

Vergleichsmessungen – ein wirksames Instrument zur Dokumentation der eigenen Leistungsfähigkeit

Getreidefeuchte-Vergleichsmessung zum Referenzverfahren nach ISO 712 zwischen PTB, 10 Eichbehörden und 2 freien Marktteilnehmern.

Regina Klüß¹, Andreas Breier², Norbert Heine², Thomas Kramp³, Klaus May⁴, Sabine Östreich-Schmidt⁵, Martin Zehetbauer⁶

Messgeräte zur Bestimmung der Feuchte von Getreide und Ölsaaten sowie der EWG-Schüttdichte unterliegen in Deutschland bei der Verwendung im geschäftlichen und amtlichen Verkehr der Eichpflicht. Die Getreidefeuchte ist ein unverzichtbares Entscheidungskriterium über eine qualitätserhaltende Lagerfähigkeit von Getreide. Im Weiteren ist diese erforderlich für alle Angaben von Inhaltsstoffen, die in Relation zur Trockenmasse stehen. Seit Jahren wird ein Zuwachs an Messgeräten im Agrarhandel festgestellt, die die genannten Qualitätsparameter zur Anzeige bringen. Die PTB prüft im Rahmen von Zulassungsverfahren die Eignung dieser Messgeräte.

Vor dem Hintergrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung ist die Rückführung der Messgeräte auf das Referenzverfahren wichtig. Eine grundlegende Voraussetzung für die Eichung von Getreidefeuchtemessgeräten ist insofern die sichere und einheitliche Handhabung des verbindlichen Routine-Referenzverfahrens. Als wesentliches Element der Qualitätssicherung dienen hierbei Vergleichsmessungen.

Das Ziel der durch den Arbeitsausschuss der Vollversammlung für das Eichwesen „Getreideanalytik“ organisierten Vergleichsmessungen bestand im turnusmäßigen Nachweis, dass die Teilnehmer die Anforderungen an die Feuchtebestimmung von Getreideproben mittels Referenzverfahren einhalten. Es wurde das Routine-Referenzverfahren gemäß Prüffregel GM-P11.2 [3], das der ISO 712 (1998) entspricht, vorgegeben. Hierin ist auch die Prüfausstattung festgelegt. Da alle Teilnehmer mit der gleichen Prüfausstattung und den vorgegebenen detaillierten Verfahrensschritten der GM-P11.2 die Proben analysierten, wurde kein Referenzlabor bestimmt.

Zur Vorbereitung gehörte die Beschaffung qualitativ geeigneter Getreideproben durch die Mitglieder des Ausschusses aus den Ländern Bayern, Rheinland-Pfalz und Niedersachsen. Probenaufbereitung, -teilung und -versand erfolgten durch die PTB.

Die Teilnehmer PTB, Mess- und Eichwesen Baden-Württemberg, Bayerisches Landesamt für

Maß und Gewicht (Landshut-Passau und Würzburg), Landesamt für Mess- und Eichwesen Berlin-Brandenburg (Kleinmachnow und Eberswalde), Landesbetrieb Mess- und Eichwesen Niedersachsen, Landesbetrieb Mess- und Eichwesen Nordrhein-Westfalen, Eichdirektion Nord, Staatsbetrieb für Mess- und Eichwesen Sachsen, Landeseichamt Sachsen-Anhalt, Landesamt für Mess- und Eichwesen Rheinland-Pfalz, Pfeuffer Mess- und Prüfgeräte GmbH in Kitzingen sowie die DLG e.V. – Testzentrum Technik und Betriebsmittel in Groß Umstadt erhielten via Postversand je drei verschiedene Weizen- und Gersteproben in Form von Ganzkornproben, die mit „Weizen 1“, „Weizen 2“, ... „Gerste 3“ gekennzeichnet waren. Hiervon war durch Doppelbestimmung mit dem Referenzverfahren je ein Getreidefeuchtemesswert zu bestimmen.

Insgesamt ergaben sich 90 Messwerte zur Auswertung, wobei von der PTB für jede Probe 2 Messwerte in die Auswertung einfließen. Diese wurden zu Beginn und zum Ende der vorgegebenen Untersuchungszeit bestimmt, um mögliche Veränderungen der Proben über die Zeit zu erkennen (Driftkontrolle).

13 der 14 Teilnehmer verwendeten für die Feuchtebestimmung das Referenzverfahren gemäß GM-P 11.2, ein Teilnehmer verwendete ein abweichendes Verfahren.

Die Auswertung der Ergebnisse wurde unter Federführung der PTB und des Landesbetriebes Mess- und Eichwesen Niedersachsen durch die Mitglieder des Arbeitsausschusses durchgeführt.

Für die Auswertung wurden die folgenden Bewertungskriterien aus dem Leitfaden für die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen [1] bzw. dem Entwurf der GM-EP [2] und der GM-P 11.2 [3] gebildet.

Ausreißerkriterium

Nach dem Leitfaden [1] liegt ein Ausreißer vor, wenn ohne Beteiligung eines Referenzlabors folgende Bedingung erfüllt wird:

$$\frac{|x_{\text{auslab}} - x_{\text{lab}}|}{s} \geq 4$$

¹ Dipl.-Ing. (FH) Regina Klüß, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, E-Mail: regina.kluess@ptb.de

² Dr. Andreas Breier, Vorsitzender des Vollversammlungsausschusses (VV-AA) „Getreideanalytik“, E-Mail: andreas.breier@men.niedersachsen.de
Dipl.-Ing. (FH) Norbert Heine, Landesbetrieb Mess- und Eichwesen Niedersachsen

³ Dipl.-Ing. Thomas Kramp, Eichdirektion Nord

⁴ Klaus May, Landesamt für Mess- und Eichwesen Rheinland-Pfalz

⁵ Sabine Östreich-Schmidt, Landesamt für Mess- und Eichwesen Berlin-Brandenburg

⁶ Dipl.-Ing. (FH) Martin Zehetbauer, Eichamt Landshut-Passau

Probe	Mittelwert aller Messwerte in % Feuchte	Standardabweichung aller Messwerte in % Feuchte	Median aller Messwerte in % Feuchte	Auswertung ohne Messwerte des abweichenden Teilnehmers		
				Standardabweichung in % Feuchte	Maximaler Messwert in % Feuchte	Minimaler Messwert in % Feuchte
Weizen 1	13,08	0,12	13,11	0,04	13,17	13,03
Weizen 2	14,73	0,07	14,74	0,05	14,85	14,67
Weizen 3	14,91	0,11	14,94	0,07	15,06	14,83
Gerste 1	13,55	0,06	13,54	0,06	13,65	13,46
Gerste 2	14,08	0,09	14,07	0,09	14,12	13,97
Gerste 3	13,97	0,10	13,96	0,07	14,18	13,93

Tabelle 1: Zusammenfassung der Messwerte der Proben

Der maximale Wert über alle Teilnehmer und Proben wurde mit 3,6 ermittelt. Damit liegt kein Ausreißer vor.

Festzustellen ist jedoch, dass Proben, deren Wert beim Ausreißerkriterium > 2 beträgt, deutlichen Einfluss auf den gebildeten Mittelwert haben. Bei Verwendung dieses Mittelwertes erhalten alle anderen Teilnehmer rechnerisch trotz deutlich beieinander liegender Messwerte eine signifikante Abweichung vom Mittelwert.

Als Konsequenz wurde der Medianwert für die Auswertung herangezogen, da er sich als der gegenüber den genannten Einflüssen robustere Wert erweist.

Genauso ist der Einfluss auf die Standardabweichung deutlich, die in den meisten Fällen deutlich geringer ausfällt, wenn nur die Teilnehmer, die das Referenzverfahren verwendeten, betrachtet werden.

Normierte Abweichung E_n

Die Berechnung der normierten Abweichung E_n unter Berücksichtigung der Messunsicherheit stellt nach GM-EP [2] eine geeignete Methode dar, um über die Qualität eines Messergebnisses zu entscheiden.

Sie wird berechnet nach der Formel:

$$E_n = \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

Das Messergebnis sollte für die Auswertung akzeptiert werden, wenn E_n kleiner oder gleich 1 ist.

Da kein Referenzlabor festgelegt wurde, gilt für x_{ref} der Mittelwert der Messwerte aller Teilnehmer.

Kein Teilnehmer hat eine gegenüber der in der GM-P11.2 [3] für das standardisierte Referenzverfahren ermittelten Messunsicherheit abweichende

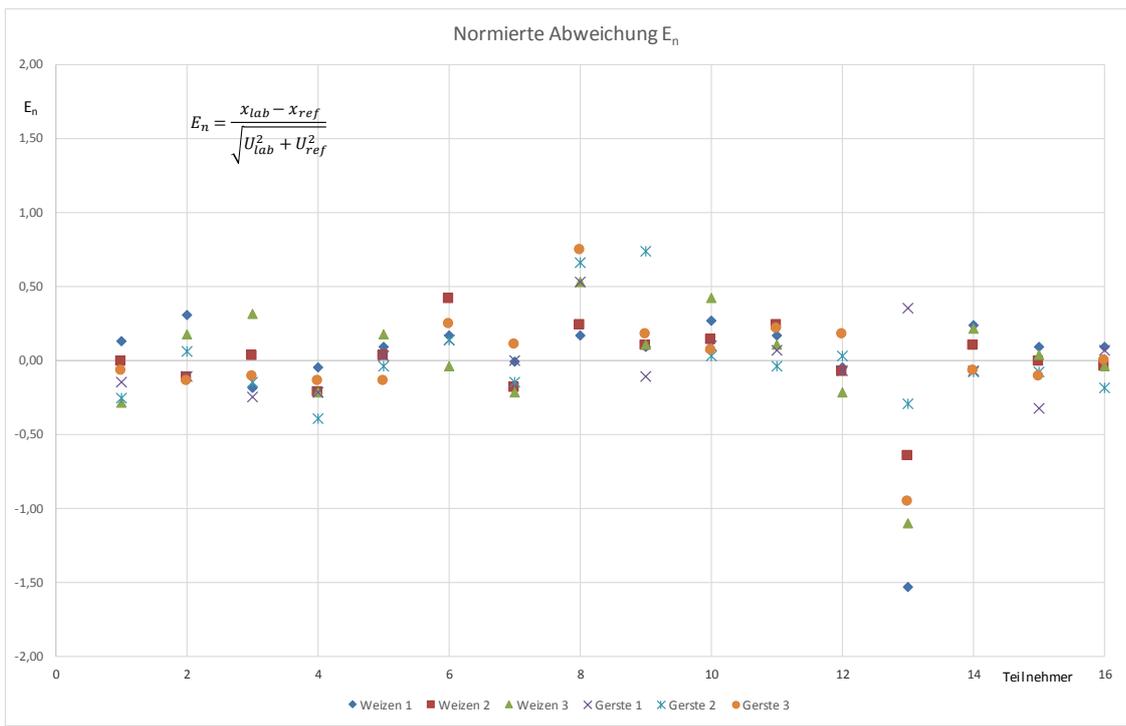


Bild 1: Normierte Abweichung der Messergebnisse vom Mittelwert

Messunsicherheit angegeben. Damit wird für $U_{\text{lab}} = U_{\text{ref}} = 0,2\%$ Feuchte angenommen.

Alle Messergebnisse, die mit dem Referenzverfahren (d. h. außer T13) ermittelt wurden, liegen signifikant unter dem Wert 1.

Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert der Doppelbestimmung

Nach [3] dürfen sich die Werte der Doppelbestimmung maximal um einen bestimmten Wert Δ_{max} unterscheiden, andernfalls ist die Bestimmung zu wiederholen. Δ_{max} wird berechnet nach:

$$\Delta_{\text{max}} = 0,013 \cdot \text{Mittelwert} - 0,06$$

Bezogen auf die Mediane; ergeben sich daraus für die erlaubten Differenzen für die Doppelbestimmung folgende Werte:

Probe	Median aller Messwerte in % Feuchte	erlaubte Differenz Δ_{max} in % Feuchte	max. ermittelte Differenz Δ der gemeldeten Messwerte in % Feuchte
Weizen 1	13,11	0,11	0,10
Weizen 2	14,74	0,13	0,10
Weizen 3	14,94	0,13	0,10
Gerste 1	13,54	0,12	0,10
Gerste 2	14,07	0,12	0,08
Gerste 3	13,96	0,12	0,20

Tabelle 2: Erlaubte und max. erzielte Differenz für die Doppelbestimmung

Eine Überschreitung der erlaubten Differenz wurde nur in einem Fall bei der Verwendung eines alternativen Verfahrens festgestellt.

Abweichung des Mittelwertes der Doppelbestimmung vom Mittelwert aller Teilnehmer ($x_{\text{lab}} - x_{\text{mittel}}$)

Anders als beim Kriterium E_n ergibt sich nach [3] (Nr.4.2.6) für das standardisierte Referenzverfahren eine maximal zulässige Abweichung vom Mittelwert aller Teilnehmer, die festgelegt ist auf:

$$x_{\text{lab}} - x_{\text{mittel}} \leq 0,15\%$$

Unter Einbeziehung aller Messwerte, d. h. ohne Vernachlässigung von stark abweichenden Werten wie beim Ausreißerkriterium beschrieben, ergeben sich die folgenden 8 Abweichungen. Alle anderen Messwerte halten das Kriterium ein. Als x_{mittel} gilt der Mittelwert der Teilnehmer, die das Referenzverfahren angewandt haben.

Weiterhin wurde untersucht, inwieweit systematische Fehler auftreten. Ein systematischer Fehler kann vermutet werden, wenn in folgender Abbildung die Abweichungen von den Mittelwerten bei allen 6 Proben in eine Richtung zeigen. Ohne Berücksichtigung des Teilnehmers, der nicht das

Referenzverfahren verwendete, können systematische Abweichungen bei den Teilnehmern T4 und T8 vermutet werden. Hierbei muss aber betont werden, dass die festgestellten Abweichungen vom Mittelwert nicht zur Überschreitung der angegebenen erweiterten Messunsicherheit führen, also die Bewertungskriterien erfüllen.

Quellen für Abweichungen und systematische Fehler

Größere Abweichungen und systematische Fehler werden erfahrungsgemäß insbesondere verursacht durch Abweichungen der Ofentemperatur von der vorgegebenen Solltemperatur und durch die Qualität der Vermahlung bzw. die Einstellung der Mühle.

Selbstverständlich erweist sich auch die Qualität der Proben als großer Einflussfaktor. Als keimfähiges Naturprodukt ist es Veränderungen unterworfen, die die Homogenität, die Drift und den Vorbereitungsprozess der Proben beeinflussen können.

Diese Faktoren sind in die Berechnung des Messunsicherheitsbudgets einbezogen worden.

Teilnehmer T8 hat bei seinen Messungen eine systematische Abweichung festgestellt, daraufhin die Ursache behoben und ausgewählte Proben einer erneuten Messung unterzogen. Mit diesen Wiederholungsmessungen konnte die Abweichung zu den Mittelwerten der Vergleichsmessungen stark verringert werden.

Zusammenfassung

Das verfolgte Ziel des Ringvergleiches wurde erreicht. Alle Messergebnisse, die unter Anwendung des standardisierten Referenzverfahrens ermittelt wurden, liegen innerhalb der in der GM-P 11.2 für dieses Verfahren abgeschätzten erweiterten Messunsicherheit.

Den Teilnehmern kann bei Verwendung des Referenzverfahrens bescheinigt werden, den Referenzwert innerhalb der abgeschätzten Messunsicherheit ermitteln zu können. Die Teilnehmer sind damit in der Lage, Referenzgetreide für die Verwendung bei der Eichung von Messgeräten zur Bestimmung von Getreidefeuchte innerhalb der vorgegebenen Fehlergrenzen bestimmen zu können. Die Grundvoraussetzung für eine qualitativ exakte Eichung ist somit gegeben. Die Vorgehensweise nach GM-P 11.2 sichert hierbei die Einheitlichkeit der Messwerte. Eine sorgsame Auswahl des als Probe zu verwendenden Getreides und eine gute Lagerung und Homogenisierung sind notwendige Voraussetzung für die Einhaltung der Grenzwerte.

Die Verwendung alternativer Bestimmungsmethoden bedarf einer kritischen Betrachtung.

Teilnehmer	Probe	$x_{lab} - x_{mittel}$	Bemerkung / mögliche Ursachen
T13	Weizen 1	-0,46 %	abweichendes Verfahren verwendet
T13	Weizen 2	-0,19 %	abweichendes Verfahren verwendet
T13	Weizen 3	-0,31 %	abweichendes Verfahren verwendet
T8	Gerste 1	+0,16 %	Bei der Wiederholung der Messung wurden die Grenzbedingungen deutlich eingehalten. Die Ursachen der Abweichung werden durch den Teilnehmer ermittelt.
T8	Gerste 2	+0,18 %	Bei der Wiederholung der Messung wurden die Grenzbedingungen deutlich eingehalten. Die Ursachen der Abweichung werden durch den Teilnehmer ermittelt.
T9	Gerste 2	+0,20 %	Der Teilnehmer stellte bei der mehrmaligen Messung erhöhte Streuungen ausschließlich bei dieser Probe fest. Insofern wird die Ursache in der Probe gesehen. Derartige Proben werden vom Teilnehmer nicht für Eichungen verwendet.
T8	Gerste 3	+0,19 %	Bei der Wiederholung der Messung wurden die Grenzbedingungen deutlich eingehalten. Die Ursachen der Abweichung werden durch den Teilnehmer ermittelt.
T13	Gerste 3	-0,16 %	abweichendes Verfahren verwendet

Tabelle 3: unzulässig große Abweichungen des Messwertes vom Mittelwert

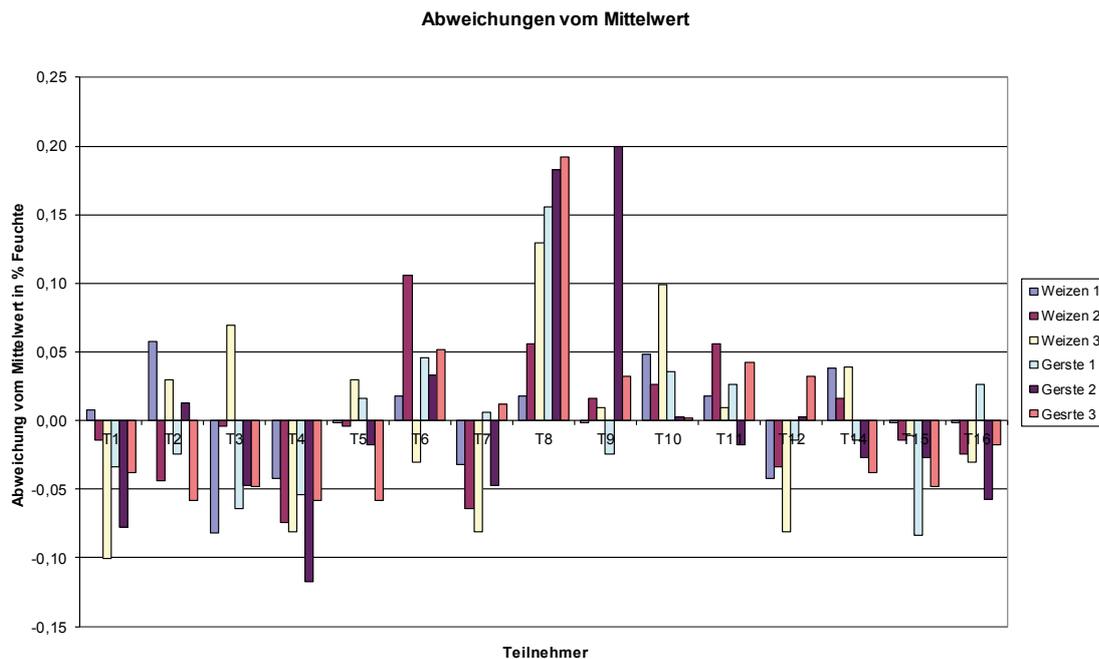


Bild 2: Abweichungen der gemeldeten Messwerte vom Mittelwert

Hier kann nicht ohne besondere Betrachtung des Verfahrens davon ausgegangen werden, dass die Fehlergrenzen und die in der GM-P 11.2 berechnete Messunsicherheit des Referenzverfahrens in allen Fällen eingehalten wird. ■

Quellen

- [1] Leitfaden für die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen, Eichbehörden der Länder, Stand 08.08.2000
- [2] Entwurf Gesetzliches Messwesen Eignungsprüfungen GM-EP, Eichbehörden der Länder, Stand 02.02.2012
- [3] Gesetzliches Messwesen Prüfregel GM-P 11.2, Eichbehörden der Länder, Stand Januar 2011

