

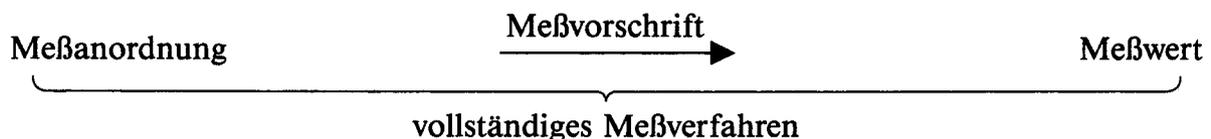
- [64] *D. Green* (Hrsg.): Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Book Company 1984.
- [65] *E. Flammenkamp, E. Ludwig* und *A. Kettrup*: Reference Material: Active Charcoal Tubes Charged with Dynamically Generated Multi Component Test Gas of the Three Analytes Benzene, Toluene and m-Xylene. In: R. H. Brown, M. Curtis, K. J. Saunders and S. Vandendriessche (Hrsg.): Clean Air at Work – New Trends in Assessment and Measurement for the 1990s. The Proceedings of an International Symposium held in Luxembourg, 9–13. Sept. 1991, Royal Society of Chemistry, London.
- [66] *K. Ishikawa, T. Hobo* und *S. Suzuki*: Generation of Trace Amounts of Alkanethiol Standard Gases Using Reaction Gas Chromatography. *Journal of Chromatography* 295, 445–452 (1984).
- [67] *P. Konieczka, J. Namiesnik* und *J. F. Biernat*: Generation of Standard Gaseous Mixtures by Thermal Decomposition of Surface Compounds. *Journal of Chromatography* 540, 449–455 (1991).
- [68] *P. F. Lindgren*: Trace Level Gaseous Hydrochloric Acid Measurement Standard Based on Sublimation of Ammonium Chloride. *Anal. Chem.* 63, 1008–1011 (1991).
- [69] *K. L. Geisling, R. R. Miksch* und *S. M. Rappaport*: Generation of Dry Formaldehyde at Trace Levels by the Vapor-Phase Depolymerization of Trioxane. *Anal. Chem.* 54, 140–142 (1982).
- [70] *W. D. Dorko* und *E. E. Hughes*: Special Calibration Systems for Reactive Gases and Other Difficult Measurements. *ASTM Spec. Tech. Publ.* 957, 132–137 (1987).
- [71] *K. Heidrich*: Prüfgasgeneratoren für Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid. *WLB Wasser, Luft und Boden* 10, 54 (1990).

Autoren: *E. Flammenkamp, U. Risse*

## 6 Bewertung von Analysenverfahren und -ergebnissen

### 6.1 Begriffsbestimmungen

Ein Meßverfahren (Analysenverfahren) ist verkörpert in einer Meßanordnung und der zugehörigen Meßvorschrift, die den Meßvorgang in allen Einzelheiten\*) festlegt.



Die Anwendung eines Meßverfahrens liefert einen Meßwert  $x$  für die gesuchte Meßgröße ( $g$ ). Ziel jeder Messung ist die Ermittlung des „wahren Wertes“ der Meßgröße.

\* Zu diesen Einzelheiten gehören Angaben zur Probenahme zur Probe und zur Probenvorbereitung, zur Apparatur und den Meßbedingungen, auch zu den Bedingungen im Laboratorium und am Arbeitsplatz, zur Arbeitsweise, Auswertung und Eichung.

Man erhält aber in dem Meßwert eine Angabe, die mehr oder weniger vom wahren Wert abweicht. Die Differenz (Meßwert – wahrer Wert) ist der Fehler.

In dem Fehler einer Messung stecken meist zwei wesentlich verschiedene Anteile: ein systematischer und ein zufälliger Fehleranteil. Infolge der systematischen Fehler zeigt das Meßverfahren „Mißweisung“, infolge der zufälligen Fehler zeigt es „Streuung“.

In vielen Fällen kann man die Größe der systematischen Fehler durch sorgfältige Kritik des Meßverfahrens ermitteln und sie dann bei jeder Messung durch eine Korrektur des Meßwertes ausschalten. Eines der wichtigsten Mittel, systematische Fehler bei jeder einzelnen Messung auszuschalten, ist die „Eichung“ des Verfahrens mit Proben bekannten Gehaltes im zu untersuchenden Bereich.

Zufällige Fehler werden hervorgerufen von während der Messung nicht erfaßbaren und nicht beeinflussbaren Änderungen der Meßgeräte, des Meßgegenstandes, der Umwelt und der Beobachter. Wiederholt derselbe Beobachter an demselben Meßgegenstand eine Messung der gleichen Meßgröße mit demselben Meßgerät unter den gleichen Bedingungen, oder vergleicht ein Beobachter dasselbe Meßgerät mit demselben Normal unter den gleichen Bedingungen mehrmals, so werden die einzelnen Meßwerte voneinander abweichen, sie „streuen“. Die zufälligen Fehler schwanken ungleich nach Betrag und Vorzeichen. Sie sind im einzelnen nicht erfaßbar und machen das Ergebnis unsicher. Sie können aber in ihrer Gesamtheit durch geeignete Rechengrößen zahlenmäßig abgeschätzt und gekennzeichnet werden und zwar um so zuverlässiger, je größer die Anzahl der ausgeführten Messungen ist.

Zur Beurteilung von Analysenverfahren unterscheidet man zwischen funktionalen und statistischen Güteziffern. Zur funktionalen Gruppe gehören Richtigkeit, Empfindlichkeit, Selektivität und Spezifität. In die statistische Gruppe gehören z. B. Genauigkeit und Nachweisgrenze.

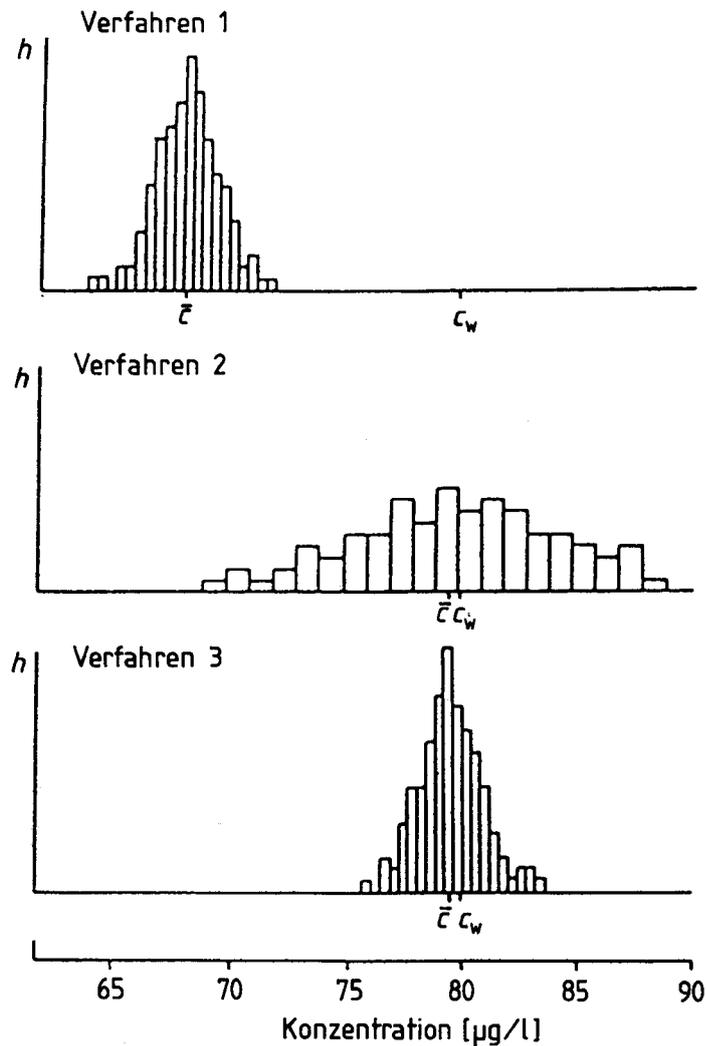
## 6.2 Funktionale Güteziffern

### 6.2.1 Richtigkeit eines Analysenverfahrens

Die Richtigkeit eines Analysenverfahrens sagt aus, daß der Mittelwert zahlreicher Analyseergebnisse an einer Probe dem wahren Wert der Konzentration in dieser Probe beliebig nahe kommt. Diese Aussage bezieht sich also auf Mittelwerte, nicht auf streuende Einzelergebnisse.

Abbildung 1 erläutert diesen Zusammenhang. Sie zeigt die Häufigkeitsverteilungen von Analyseergebnissen. Die Konzentration eines Elementes wurde in der gleichen Probe nach drei verschiedenen Verfahren jeweils 100mal bestimmt. Für die Ergebnisse jedes der drei Verfahren wurde ein Histogramm erstellt. Als Abszisse sind Konzentrationsintervalle aufgetragen, als Ordinate die Häufigkeit der in das jeweilige Konzentrationsintervall fallenden Analyseergebnisse.

Der wahre Wert  $c_w$  der Konzentration des Elementes in der Probe sei  $c_w = 80 \mu\text{g/l}$ . Verfahren 1 ist dann offenbar wenig richtig. Der Mittelwert  $\bar{c}$  und der wahre Wert  $c_w$  liegen weit auseinander. Das Verfahren ist jedoch relativ genau, da die Konzentrations-



**Abb. 1.** Häufigkeitsverteilungen der Analysenwerte bei der Konzentrationsbestimmung eines Elementes in der gleichen Probe nach drei verschiedenen Verfahren.  $\bar{c}$  = Mittelwert der Analyseergebnisse,  $c_w$  = wahrer Wert der Konzentration des Elementes in der Probe.

werte eng beieinander liegen, die Verteilung relativ schmal ist. Das Verfahren ist genau, aber wenig richtig.

Beim Verfahren 2 ist die Häufigkeitsverteilung sehr breit, aber der Mittelwert  $\bar{c}$  fällt fast mit dem wahren Wert  $c_w$  zusammen. Das Verfahren ist wenig genau, aber richtig. Das dritte Verfahren ist sowohl genau als auch richtig.

Ein „vollkommen richtiges“ Analysenverfahren müßte frei sein von systematischen Fehlern. Das ist aber meistens nicht der Fall. Es helfen hier nur zwei Regeln:

- a) Kritische Überprüfung eines jeden Einzelschrittes des Analysenverfahrens,
- b) Vergleich mit unabhängigen anderen Analysenverfahren.

### 6.2.2 Empfindlichkeit eines Analysenverfahrens

Als Empfindlichkeit ( $E$ ) eines Meßverfahrens bezeichnet man allgemein den Differentialquotienten der charakteristischen Funktion des Verfahrens.

Bei Analysenverfahren entspricht der charakteristischen Funktion die Analyseneichfunktion  $x = f(c)$ . Entsprechend ist die Empfindlichkeit definiert als  $dx/dc$  (Steigung der Eichkurve). Ein Analysenverfahren ist empfindlich, wenn eine kleine Änderung der Konzentration  $c$  eine große Änderung des zugehörigen Meßwertes  $x$  zur Folge hat. Die Empfindlichkeit braucht keine Konstante zu sein. Nur wenn die Analyseneichfunktion im gesamten Meßbereich linear ist, ist die Empfindlichkeit konstant.

### 6.2.3 Selektivität und Spezifität eines Analysenverfahrens

Ein Analysenverfahren heißt dann „vollkommen selektiv“, wenn mit ihm die verschiedenen Komponenten (Elemente) in der Analysenprobe unabhängig voneinander bestimmt werden können. In diesem strengen Sinne gibt es keine selektiven Analysenverfahren. Immer werden andere Komponenten der Probe einen Einfluß auf die Bestimmung haben (Querempfindlichkeit). Wesentlich ist jedoch, daß dieser Einfluß möglichst klein, u. U. sogar nicht nachweisbar ist.

Analysenverfahren, bei denen die Querempfindlichkeiten relativ klein sind, werden als mäßig selektiv bezeichnet.

Ein Analysenverfahren heißt dann spezifisch, wenn es jeweils nur auf eine Komponente anspricht, auch wenn in der Analysenprobe noch andere Komponenten vorhanden sind.

## 6.3 Statistische Güteziffern

### 6.3.1 Genauigkeit von Analysenverfahren

Die beiden wichtigsten statistischen Kennwerte für Analysenergebnisse sind der Mittelwert und die Standardabweichung.

Der Mittelwert wird formal folgendermaßen berechnet: Die Zahl der Messungen sei  $n$ ; die Meßwerte seien  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Der Mittelwert  $\bar{x}$  ist dann:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

Die Standardabweichung  $s$  ist definiert durch die formale Beziehung:

$$s = + \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

Dividiert man die Standardabweichung durch den Mittelwert, so erhält man die relative Standardabweichung:

$$s_{\text{rel}} = \frac{s}{\bar{x}} \tag{3}$$

Welche Aussagekraft haben Mittelwert und Standardabweichung? Beide Kennwerte sind formal gebildete Ausdrücke, durch die Einzeldaten zusammengefaßt werden. Falls sie zu statistischen Voraussagen benutzt werden sollen, muß die statistische Grundgesamtheit (Population) bekannt sein.

Da die Standardabweichung im allgemeinen aus einer Teilmenge der Grundgesamtheit bestimmt wird, kommt man nur zu einem „Schätzwert“ der Standardabweichung. Die Anzahl der Wiederholungsmessungen sollte mindestens 10, besser 20 sein, um einen einigermaßen sicheren Schätzwert zu erhalten. Je größer  $n$  ist, um so näher kommt der Schätzwert an die Standardabweichung  $\sigma$  der Grundgesamtheit heran.

Die wahre Standardabweichung  $\sigma$  ist die statistische Kennziffer für die Genauigkeit des Meß- oder Analysenverfahrens. Je kleiner die Standardabweichung ist, um so größer ist die Genauigkeit des Verfahrens. Sie sagt nichts über die Abweichung eines bestimmten Meßwertes vom Mittelwert oder vom wahren Wert aus. Daher ist auch die Angabe eines Analysenergebnisses in der Form  $(65 \pm 1,5) \mu\text{g/l}$  sinnlos. Die Standardabweichung hat definitionsgemäß immer einen positiven Wert.

Will man etwas über die Wahrscheinlichkeit sagen, daß ein bestimmtes Analyseergebnis innerhalb vorgegebener Grenzen liegt, so muß man die Häufigkeitsverteilung der Grundgesamtheit kennen. Häufig kann man annehmen, daß es sich dabei um eine Gaußsche Normalverteilung handelt. In diesem – speziellen – Fall kennzeichnet die Standardabweichung die Breite der Glockenkurve und entspricht geometrisch dem halben Abstand der Wendepunkte der beiden Flanken.

Ist man sicher, daß man es mit einer Gauß-Verteilung der Meßwerte zu tun hat, so läßt sich aus Tabellen die statistische Sicherheit entnehmen, daß ein bestimmter Meßwert innerhalb vorgegebener Grenzen liegt. Tabelle 1 zeigt die statistischen Sicherheiten für

**Tab. 1.** Statistische Sicherheit  $S$  in % für Abweichungen eines Meßwertes  $x$  vom Mittelwert  $\bar{x}$  innerhalb der Grenzen  $\pm k \cdot \sigma$ .

Abweichungen von $x$ in den Grenzen $\pm k \cdot \sigma$	statistische Sicherheit $S$
$0,50 \cdot \sigma$	38,3%
$0,60 \cdot \sigma$	50,0%
$1,00 \cdot \sigma$	68,3%
$1,50 \cdot \sigma$	86,6%
$1,64 \cdot \sigma$	90,0%
$1,96 \cdot \sigma$	95,0%
$2,58 \cdot \sigma$	99,0%
$3,00 \cdot \sigma$	99,7%

einige Grenzen. Wählt man  $k = 3$ , so kann man mit einer Sicherheit von 99,7% damit rechnen, daß der Mittelwert, der sich aus einer großen Zahl von Einzelmessungen ergeben würde, nicht mehr als  $\pm 3 \sigma$  von dem Wert einer Einzelmessung abweichen wird. Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf Verfahren mit Einzelwertmessung. Betrachtet man jedoch als Meßergebnisse nicht die Einzelmeßwerte, sondern die Mittelwerte aus je  $M$  Messungen derselben Größe, so hat dieses neue Verfahren eine kleinere Standardabweichung  $\sigma_m$ . Man berechnet diese Standardabweichung nach der Beziehung:

$$\sigma_m = \frac{1}{\sqrt{m}} \cdot \sigma \quad (4)$$

### 6.3.2 Beschaffung des statistischen Materials

Die Beschaffung des notwendigen statistischen Materials kann oft recht mühsam und zeitraubend sein, besonders wenn die Probenvorbereitung aufwendig ist. Man sollte dann prüfen, ob es nicht möglich ist, die routinemäßig in einem Laboratorium anfallenden Analyseergebnisse für eine Verfahrensprüfung durch Bestimmung der Standardabweichung auszunutzen. Das ist dann möglich, wenn Doppel- oder Mehrfachbestimmung gemacht werden.

Die Zahl der Messungen sei wieder  $n$ . Sie wurden in  $g$  Gruppen an jeweils der gleichen Probe gemacht. In jeder der  $g$  Gruppen bildet man dann den Mittelwert und die Abweichung  $\sigma$  der Meßwerte von dem zugehörigen Gruppenmittelwert. Die Quadrate sämtlicher Werte werden addiert, ohne Rücksicht darauf, daß sie aus verschiedenen Gruppen stammen. Da in diesem Fall die Zahl der Freiheitsgrade nicht  $n - 1$ , sondern  $n - g$  ist, ergibt sich für die Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sigma^2}{n - g}} \quad (5)$$

Diese Formel geht für  $g = 1$  in die bekannte Formel (2) über.

Häufig kommt es vor, daß Doppelmessungen in großer Zahl anfallen. Dann wird die Berechnung der Standardabweichung besonders einfach. In diesem Fall braucht man nur die Differenzen der Meßwertpaare  $x_i' - x_i''$  zu quadrieren und zu summieren. Die Standardabweichung ist dann

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n/2} (x_i' - x_i'')^2}{n}} \quad (6)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß die Formel (6) für  $n = 2g$  mit der Formel (5) übereinstimmt.

Natürlich muß man bei der Berechnung der Standardabweichung aus Gruppen von Messungen kritisch überlegen, ob eine solche Zusammenfassung von Meßwerten gerechtfertigt ist. Dies ist meist der Fall, wenn die Mittelwerte der Gruppen sich relativ wenig unterscheiden. Wenn man weiß, daß nicht die absolute Standardabweichung eines Analysenverfahrens, sondern die relative in einem Bereich von der Konzentration unabhängig ist, so muß man die Abweichungen in den Gruppen zunächst in relative Abweichungen ( $\delta$ ) umrechnen, bevor man die Summe ihrer Quadrate bildet. Dann ergibt sich als Ergebnis die relative Standardabweichung des Verfahrens.

### 6.3.3 Die Unsicherheit der Standardabweichung bei wenigen Meßwerten

Bei der Angabe der statistischen Sicherheit für Abweichungen eines Meßwertes  $x$  vom Mittelwert  $\bar{x}$  innerhalb vorgegebener Grenzen wurde im Abschnitt 6.3.1 (Tab. 1) von der Standardabweichung  $\sigma$  der Grundgesamtheit ausgegangen. Mit dieser Sicherheit kann man nicht mehr rechnen, wenn der Schätzwert der Standardabweichung  $s$  nur aus wenigen Messungen gewonnen wurde. Fordert man gleiche Sicherheit, muß man die Grenzen weiter setzen. An die Stelle des Faktors  $k$  tritt der Faktor  $t$ , der von der Anzahl  $n$  der Meßwerte abhängt, aus denen die Standardabweichung berechnet wurde. Werte von  $t(n)$  sind für einige statistische Sicherheiten in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2. Werte von  $t(n)$  für verschiedene statistische Sicherheiten  $S$ .

Anzahl $n$ der Meßwerte	Faktor $t(n)$		
	$S = 95\%$	$S = 99\%$	$S = 99,73\%$
2	12,71	63,66	235
3	4,30	9,92	19,2
4	3,18	5,84	9,22
5	2,78	4,60	6,62
6	2,57	4,03	5,51
7	2,45	3,71	4,90
8	2,37	3,36	4,27
10	2,26	3,25	4,09
25	2,06	2,80	3,34
50	1,96	2,58	3,00

### 6.3.4 Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit von Analysenverfahren

Die Wiederholbarkeit ist derjenige Wert  $r$ , unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen (Analysenwerten), die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial und denselben Bedingungen (Mitarbeiter, Gerät,

Labor, kurze Zeitspanne) erhalten wurden, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit (meist 95%) erwarten darf. Sie wird auch als laborinterne Varianz bezeichnet. Sie wird aus der Wiederholstandardabweichung  $s_r$  folgendermaßen berechnet:

$$r = 2,83 \cdot t(S; n - 1) \cdot s_r$$

Der Faktor  $t$  kann für eine vorgegebene Sicherheit  $S$  und  $n$  Meßwerten der Tabelle 2 entnommen werden.

Die Vergleichbarkeit ist derjenige Wert  $R$ , unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen (Analysenwerten), die man an identischem Prüfmaterial aber unter verschiedenen Bedingungen (Mitarbeiter, Gerät, Labor und/oder zu verschiedenen Zeiten) gewonnen hat, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit (meist 95%) erwarten darf. Sie wird auch als Varianz von Labor zu Labor bezeichnet.

Sie wird aus der Vergleichsstandardabweichung folgendermaßen berechnet:

$$R = 2,83 \cdot t(S; n - 1) \cdot s_R$$

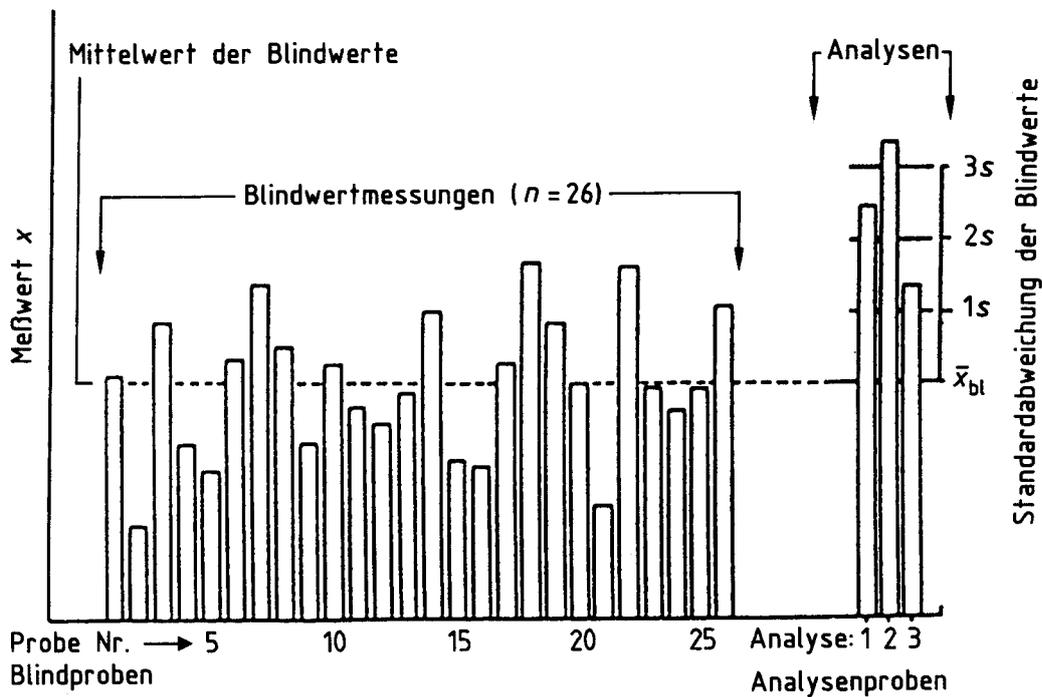
Der Faktor  $t$  kann für eine vorgegebene Sicherheit  $S$  und  $n$  Meßwerten der Tabelle 2 entnommen werden.

### 6.3.5 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze von Analyseverfahren

Für die Nachweisgrenze (NWG) eines vollständigen Analyseverfahrens kann – wie für seine Genauigkeit – ein objektiv feststellbarer und überprüfbarer Zahlenwert angegeben werden. Dieser Zahlenwert gibt an, welche Konzentration oder Menge mit dem Verfahren noch zuverlässig nachgewiesen (nicht etwa genau bestimmt) werden kann. Natürlich ist bei Messungen in der Nähe der Nachweisgrenze noch ein Risiko vorhanden. Aber dieses Risiko ist abschätzbar.

Das Problem wird an einem Beispiel in Abbildung 2 erläutert. Bei kleinen Konzentrationen ist man unsicher, ob ein beobachteter Meßwert von dem gesuchten Element (allgemein: Stoff) herrührt oder ob er durch eine Störung hervorgerufen wird. Es geht hier zunächst gar nicht um die kleinste, noch sicher nachweisbare Konzentration oder Menge, sondern um die Fragen: Welche Meßwerte dürfen als „analytisches Signal“ anerkannt werden? Welche Meßwerte müssen verworfen werden?

Um diese Frage beantworten zu können, muß man das gesamte Analyseverfahren „leer“ ablaufen lassen und aus den Blindwertmessungen den mittleren Blindwert  $\bar{x}_{bl}$  und die Standardabweichung  $s = s_{bl}$  der Blindwertmessungen bestimmen. Wesentlich ist, daß man dabei so verfährt, wie bei der Analyse selbst. Dazu gehören selbstverständlich auch alle Schritte der Probenvorbereitung, die Verwendung der gleichen, für einen eventuellen Aufschluß benötigten Chemikalien, der gleichen Gefäße usw. Der einzige Unterschied sollte sein, daß in der verwendeten „Blindprobe gleicher Art“ das Analyseelement nicht nachweisbar enthalten ist. Das kann u. U. ein schwieriges Problem sein.



**Abb. 2.** Zur Bestimmung der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens aus Blindwertmessungen. Von den Analysenwerten 1, 2, 3 darf nur der Wert 2 als reell anerkannt werden.

Sind alle diese Forderungen erfüllt, so bestimmt man den Mittelwert  $\bar{x}_{bl}$  sowie die Standardabweichung der Blindwerte. Die Zahl der Blindwertmessungen  $n$  sollte nicht kleiner als 10 sein (in Abbildung 2 ist  $n = 26$ ). Es ist wichtig zu bemerken, daß nicht die Größe der Blindwerte selbst die Beurteilung eines Meßwertes unsicher macht, sondern allein die Größe ihrer zufälligen Schwankungen.

Wie weit muß sich nun ein Meßwert von dem Mittelwert der Blindwertmessungen (nach oben) abheben, damit er als reell anerkannt werden darf? Das hängt von der geforderten statistischen Sicherheit  $S$  ab. Nach Tabelle 1 (Abschnitt 6.3) fallen in den Bereich  $+\sigma$  um den mittleren Blindwert 68,3% aller Blindwerte, in den Bereich  $+2\sigma$  95% sowie in den Bereich  $+3\sigma$  99,7%. Da Meßwerte, die kleiner als  $x_{bl}$  sind, nicht anerkannt werden („negative Konzentration“), interessiert nur das positive Vorzeichen vor dem Faktor von  $\sigma$ . Allgemein gilt für die Nachweisgrenze

$$x = \bar{x}_{bl} + k \cdot \sigma \tag{7}$$

Wählt man  $k = 2$ , so kommt es bei 1000 Messungen im Mittel 25mal zu einer Fehlentscheidung, wenn der Meßwert bei  $2\sigma$  oberhalb des Mittelwertes der Blindwertmessungen liegt und zu 1,5 Fehlentscheidungen, wenn der Meßwert  $\bar{x}_{bl} + 3\sigma$  beträgt.

Um die Nachweisgrenze  $c$  bzw.  $q$  berechnen zu können, muß die Eichfunktion  $x = g(c)$  bzw.  $x = g(q)$  im Bereich kleiner Meßwerte bekannt sein. Für die Aufstellung der Eichkurve verwendet man Proben mit bekannten, jedoch nicht zu geringen Gehalten, um nicht auf die in der Nähe der Nachweisgrenze unsicheren Meßwerte angewiesen zu

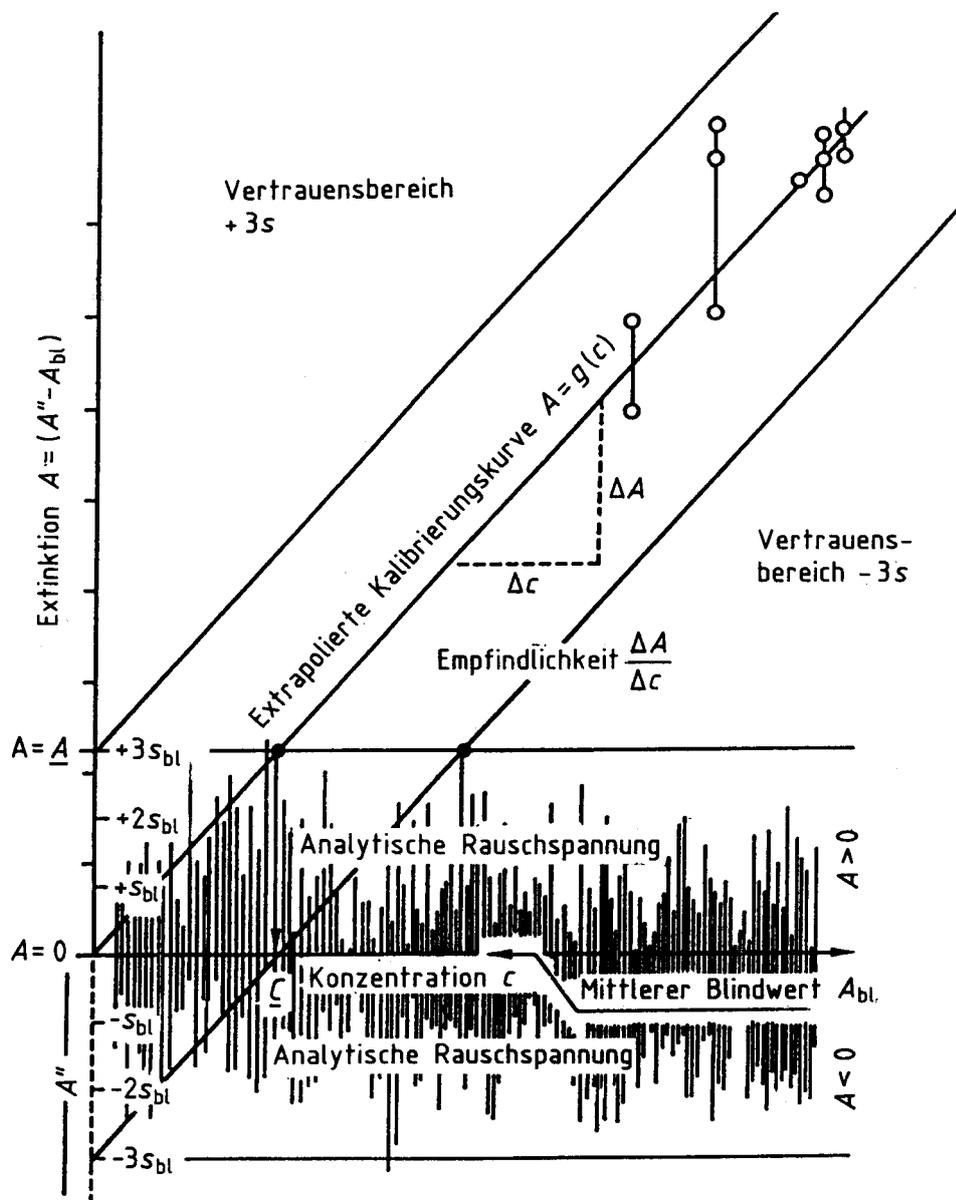


Abb. 3. Zur Kalkulierung der Nachweisgrenze  $c$  aus der Empfindlichkeit, der Standardabweichung der Blindwerte und der Bestimmungsgrenze  $c_{BG}$ .

sein. Abbildung 3 zeigt am Beispiel eines Atomabsorptionsverfahrens die auf den mittleren Blindwert der Extinktion  $A_{bl}$  extrapolierte Eichkurve  $A = (A^x - A_{bl}) = g(c)$ . Sollte im Bereich kleiner Extinktionen  $A$  keine lineare Extrapolation der Eichkurve  $A = g(c)$ , die für  $c = 0$  durch den Mittelwert  $A_{bl}$  der Blindwertmessungen geht, möglich sein, so kann man ziemlich sicher sein, daß noch ein systematischer Fehler vorliegt. Für die Nachweisgrenze  $c$  ergibt sich mit  $k = 3$  aus der Empfindlichkeit  $k\Delta A/\Delta c$  des Verfahrens

$$c = 3 \cdot \left( \frac{\Delta A}{\Delta c} \right)^{-1} \cdot \sigma_{bl} \quad (8)$$

009CA08

Entsprechend gilt für die Nachweisgrenze  $\underline{q}$  bei der Bestimmung kleiner Mengen  $g$

$$\underline{q} = 3 \cdot \left( \frac{\Delta A}{\Delta q} \right)^{-1} \cdot \sigma_{bl} \quad (9)$$

Messungen an der Nachweisgrenze sind wenig genau. Ist der Meßwert  $x$  bzw.  $A$  eine lineare Funktion der Konzentration  $c$  oder Mengen  $q$ , so ist mit  $k = 3$  die relative Standardabweichung von Bestimmungen an der Nachweisgrenze mindestens 33%.

Die Bestimmungsgrenze gibt an, welche geringste Konzentration oder Menge mit einer bestimmten vorgegebenen Standardabweichung (oder Genauigkeit) bestimmt werden kann.

Bei Konzentrationsbestimmungen in der Nähe der Nachweisgrenze sind die Schwankungen der Meßwerte sehr groß. Es kann daher vorkommen, daß ein Meßwert, der zu einer etwas über  $c$  liegenden Konzentration gehört, durch zufällige Schwankungen noch unterhalb des für die Nachweisgrenze maßgebenden Meßwertes  $x$  liegt. Er darf deshalb nicht als real anerkannt werden. Meßwerte, die zur Konzentration  $c$  gehören, liegen sogar in 50% aller Fälle unterhalb von  $x$ . Man sieht daraus, daß es falsch wäre, zu folgern, bei einem Meßwert  $x \leq \underline{x}$  sei auch die Konzentration in der Probe  $c \leq \underline{c}$ . Offenbar muß die Konzentration  $c_{BG}$ , die maximal in der Probe vorhanden sein kann, um einen bestimmten Betrag größer sein als die Konzentration  $c$  an der Nachweisgrenze.

Die so geforderte Konzentration  $c_{BG}$  ist die Bestimmungsgrenze (BG). Fordert man für sie gleiche statistische Sicherheit wie für die Nachweisgrenze, so muß der Faktor  $k$  (hier  $k = 3$ ) für die Nachweisgrenze verdoppelt werden

$$c_{BG} = 6 \cdot \left( \frac{\Delta A}{\Delta c} \right)^{-1} \cdot s_{bl} \quad (10)$$

In Abbildung 3 entspricht das dem Schnittpunkt der parallel zur Konzentrationsachse  $c$  gehenden Gerade durch  $A = \underline{A}$  mit dem unteren Band des  $3s$  Vertrauensbereiches. (Fälle, bei denen im unteren und oberen Konzentrationsbereich Abweichungen von der Geradlinigkeit des Vertrauensbereiches auftreten, d. h.  $s = \text{const.}$ , sog. trompetenförmige Vertrauensbereichsbänder seien hier nicht behandelt.)

Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze müssen also Nachweisgrenze, Empfindlichkeit und Standardabweichung ermittelt werden.

### 6.3.6 Vertrauensbereich für Mittelwerte

Wie vorher gezeigt, ist die Standardabweichung eine Verfahrenskenngröße des Analyseverfahrens und hat mit dem einzelnen Meßwert nichts zu tun. Soll der Vertrauensbereich  $\Delta \bar{x}$  eines Meßergebnisses angegeben werden, so wird dieser folgendermaßen berechnet:

$$\Delta \bar{x} = \frac{s \cdot t(S; n - 1)}{n} \quad (11)$$

Der Faktor  $t$  kann für eine vorgegebene Sicherheit  $S$  und  $n$  Meßwerte, aus denen der Mittelwert gebildet wurde, der Tabelle 2 entnommen werden.  
Das Ergebnis wird folgendermaßen angegeben:

$$\bar{x} \pm \Delta \bar{x} \text{ (für Sicherheit } S\text{)}$$

### 6.3.7 Fortpflanzung von Standardabweichungen

Bisher war von Standardabweichungen die Rede, die aus wiederholten Messungen der vom Instrument angezeigten Meßgröße gewonnen wurden. Für die Beurteilung des gesamten vollständigen Analysenverfahrens tragen aber auch Streuungen der Probenahme, Probenvorbereitung u. a. bei. Zur Ermittlung der Verfahrensstandardabweichung werden die Varianzen d. h. die Quadrate der Standardabweichungen addiert.

$$s^2_{\text{Verf}} = s^2_{\text{Probenahme}} + s^2_{\text{Probenvorb.}} + s^2_{\text{Analyse}} + \dots$$

Es ist deutlich zu sehen, daß die Verfahrensstandardabweichung überwiegend von der größten Einzel-Standardabweichung bestimmt wird. Es ist deshalb sinnlos, die Standardabweichung der Analyse verbessern zu wollen, wenn eine andere Standardabweichung wesentlich größer ist.

## 6.4 Sicherstellen von Unterschieden

Folgende Frage tritt bei analytischen Arbeiten immer wieder auf. Bedeutet ein Unterschied im Analysenergebnis für zwei Proben, daß ihre Gehalte tatsächlich verschieden sind, oder kann dieser Unterschied durch die unvermeidbaren zufälligen Fehler erklärt werden?

### 6.4.1 Prüfung von Meßergebnissen

a) Die Standardabweichung  $s$  des Verfahrens sei bekannt, die Mittelwerte seien  $\bar{x}_1$  und  $\bar{x}_2$ . Eine statistische Sicherheit  $S$  der Aussage sei gefordert. Der Unterschied der Mittelwerte ist (mit einer statistischen Sicherheit von 95%) als gesichert zu betrachten, wenn gilt:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > \frac{t(S; n - 1) \cdot s}{\sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}} \quad \text{für gleiche } s \text{ (} t\text{-Test)}$$

Der Faktor  $t$  kann für eine vorgegebene Sicherheit  $S$  und  $n$  Meßwerten der Tabelle 2 entnommen werden.

### 6.4.2 Prüfung von Standardabweichungen

Zwei Standardabweichungen sind mit einer statistischen Sicherheit von 95% signifikant verschieden, wenn gilt:

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} \geq Q(S; n_1; n_2) \quad (f\text{-Test}) \quad k \quad (13)$$

Tabelle 3 gibt die Werte von  $Q$  nur für den häufigen Fall an, daß  $n_1 = n_2 = n$  ist. Für andere Kombinationen stehen geeignete  $F$ -Werte zur Verfügung (1).

**Tab. 3.** Statistische Sicherheit  $S$ .

N	95%	99%
2	12,7	63,6
3	4,4	9,9
4	3,0	5,4
5	2,5	4,0
6	2,3	3,3
7	2,1	2,9
8	1,9	2,7
10	1,8	2,3
15	1,6	1,9
25	1,4	1,6
50	1,3	1,4
$\infty$	1,0	1,0

### 6.5 Literatur

*R. Kaiser* und *G. Gottschalk*: Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten. Bibliographisches Institut, Mannheim/Wien/Zürich 1972.

Autoren: *W. Riepe*, *A. Kettrup*