

ICS 71.040.40

Chemical analysis —

Limit of detection and limit of determination (quantitation) as processing parameters —

Estimation in an interlaboratory test under reproducibility conditions;

Terms, meaning, proceeding

Analyse chimique —

Limite d'enregistrement et limite de détermination comme paramètres des procédés —

Estimation par un essai interlaboratoire sous conditions de réproductibilité;

Terms, sens, agissements

Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuss NMP 815 „Grundlagen der analytischen Atomspektroskopie“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet. Der Entwurf E DIN 32646:1997-11 wurde noch vom Unterausschuss NMP 911.5 „Informationsverarbeitung in der chemischen Analytik“ erstellt; dieser Ausschuss wurde inzwischen geschlossen.

1 Anwendungsbereich

In dieser Norm werden die Begriffe „Erfassungsgrenze als Verfahrenskenngröße“ und „Bestimmungsgrenze als Verfahrenskenngröße“ in der chemischen Analytik definiert und Methoden zu ihrer Ermittlung im Ringversuch beschrieben. Sie dienen zur laborübergreifenden Charakterisierung eines Analysenverfahrens. Die Ermittlung der Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen im einzelnen Laboratorium wird in DIN 32645 beschrieben.

Der Ringversuch wird unter Vergleichbedingungen durchgeführt, die nach DIN 55350-13 charakterisiert sind durch:

- vorgegebenes Analysenverfahren („Arbeitsvorschrift“);
- identisches Probenmaterial (gleiche Matrixzusammensetzung und kein Einfluss der Probenahme der unterschiedlichen Laboratorien);
- verschiedene Laboratorien (Bearbeiter, Geräte, Räume).

Fortsetzung Seite 2 bis 11

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Die nach DIN ISO 5725¹⁾ bzw. nach DIN EN ISO 4259 ermittelten Vergleichstandardabweichungen dürfen hier nicht verwendet werden.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 32645, *Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung.*

DIN 55303-5, *Statistische Auswertung von Daten — Bestimmung eines statistischen Anteilsbereichs.*

DIN 55350-13, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen.*

DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren (ISO 4259:1992 + Cor 1:1993); Deutsche Fassung EN ISO 4259:1995.*

DIN ISO 5725:1988-04¹⁾, *Präzision von Messverfahren — Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision von festgelegten Messverfahren durch Ringversuche; Identisch mit ISO 5725, Ausgabe 1986.*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1
Erfassungsgrenze als Verfahrenskenngröße
kennzeichnet die Leistungsfähigkeit eines Analysenverfahrens in Bezug auf die Nachweisbarkeit eines Probenbestandteils durch den kleinsten Gehalt, der — bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift — von der Mehrzahl aller Laboratorien sicher nachgewiesen werden kann

3.2
Bestimmungsgrenze als Verfahrenskenngröße
kennzeichnet die Leistungsfähigkeit eines Analysenverfahrens in Bezug auf die Präzision bei der Bestimmung eines Probenbestandteils durch den kleinsten Gehalt, der — bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift — von der Mehrzahl der Laboratorien mit vorgegebener Präzision bestimmt werden kann

ANMERKUNG Zur Präzision siehe DIN 55350-13.

1) DIN ISO 5725 ist ersetzt durch DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1:1994)* und DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002).*

4 Allgemeines

Anhand dieser Kenngrößen (siehe 3.1 und 3.2) kann festgestellt werden, ob mit diesem Analysenverfahren ein vorgegebener Grenzwert (z. B. im Rahmen von Höchstmengenverordnungen oder für Reinheitsgarantien) überwacht werden kann bzw. ob ein interessierender Gehalt mit diesem Verfahren mit einer in einem speziellen Fall erforderlichen Präzision (z. B. Edelmetallanalyse) bestimmt werden kann.

Die Festlegung von Grenzwerten für Produktzertifizierungen erfordert die Berücksichtigung weiterer Einflussgrößen, die in diesem Ringversuch möglicherweise nicht erkannt wurden (z. B. die Unsicherheit von zertifizierten Massenanteilen in Referenzmaterialien, Probenahme).

5 Formelzeichen

Die in dieser Norm verwendeten Formelzeichen werden in Tabelle 1 erläutert.

Tabelle 1 — Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung
x_{EG}	Erfassungsgrenze nach DIN 32645
x_{BG}	Bestimmungsgrenze nach DIN 32645
n	Bei der Leerwertmethode nach DIN 32645 Anzahl der Messungen der Leerprobe Bei Anwendung der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 Anzahl der Kalibrierproben (bei Einfachmessungen) bzw. Gesamtanzahl der Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl von Wiederholungsmessungen an jeder Kalibrierprobe)
f	Freiheitsgrad
α	Signifikanzniveau für die Ermittlung von Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen nach DIN 32645
β	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art bei Ermittlung der Erfassungsgrenze unter Wiederholbedingungen nach DIN 32645
q	Anzahl der teilnehmenden Laboratorien
z	Anzahl der im Ringversuch ermittelten Erfassungs- bzw. Bestimmungsgrenzen, die durch den Cochran-Test als Ausreißer erkannt wurden
q'	q minus z ($q - z$)
s_{EG}	Standardabweichung der in q Laboratorien ermittelten Erfassungsgrenzen
s_{BG}	Standardabweichung der in q Laboratorien ermittelten Bestimmungsgrenzen
G_i	x_{EG} bzw. x_{BG} des Laboratoriums i im Ringversuch
$G_{\max}$	Größter Wert für x_{EG} bzw. x_{BG} im Ringversuch
x_{VEG}	Erfassungsgrenze als Verfahrenskenngröße
x_{VBG}	Bestimmungsgrenze als Verfahrenskenngröße
γ	Anteil aller Laboratorien, deren Erfassungs- oder Bestimmungsgrenze an oder unterhalb der im Ringversuch ermittelten Erfassungs- oder Bestimmungsgrenze liegt
α_v	Signifikanzniveau für den Nachweis von x_{VEG} bzw. die Bestimmbarkeit von x_{VBG} in mindestens γ % aller Laboratorien bei zukünftigen Analysen
k_{q', γ, α_v}	Koeffizient für einseitige statistische Anteilsbereiche bei Normalverteilung als Funktion der Parameter q' , γ und α_v bei unbekannter Varianz der Grundgesamtheit
C	Prüfgröße für den Cochran-Test
α_c	Signifikanzniveau für den Cochran-Test

6 Erfassungsgrenze als Verfahrenskenngröße

Die Erfassungsgrenze als Verfahrenskenngröße x_{VEG} dient der laborübergreifenden Charakterisierung des Nachweisvermögens von Analysenverfahren. Sie stellt den nach DIN 32645 als Erfassungsgrenze x_{EG} definierten Gehalt dar, der bei zukünftigen Analysen mit einer Wahrscheinlichkeit $1 - \alpha_V$ in mindestens $100 \cdot \gamma$ % aller Laboratorien nachgewiesen werden kann.

Mathematisch gesehen ist x_{VEG} die Grenze des einseitig abgegrenzten statistischen Anteilsbereichs (siehe Anmerkung 2), innerhalb dessen mit der Wahrscheinlichkeit $1 - \alpha_V$ mindestens der Anteil γ der Grundgesamtheit aller unter Wiederholbedingungen in verschiedenen Laboratorien ermittelten Erfassungsgrenzen liegt. Dieser wird stichprobenmäßig durch die in q' Laboratorien in einem Ringversuch ermittelten Erfassungsgrenzen repräsentiert (siehe auch Bild 1 und DIN 55303-5).

Zur Schätzung von x_{VEG} werden in einem Ringversuch die in einer Stichprobe von q' Laboratorien jeweils unter Wiederholbedingungen ermittelten laborinternen Erfassungsgrenzen x_{EG} unter Vergleichbedingungen nach Gleichung (1) ausgewertet.

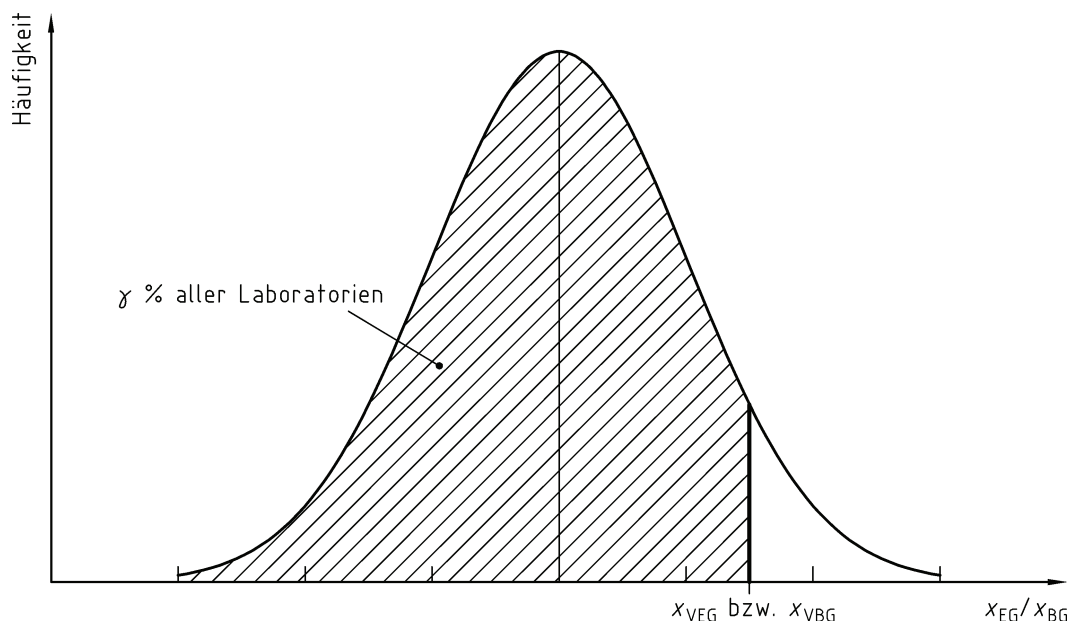


Bild 1 — Anteilsbereich der Grundgesamtheit aller Laboratorien

Die im Ringversuch erhaltenen q Erfassungsgrenzen x_{EG} folgen bei einer Mindestanzahl von 10 Laboratorien in ausreichender Näherung einer Normalverteilung mit f Freiheitsgraden. Hieraus ergibt sich die Erfassungsgrenze als Verfahrenskenngröße x_{VEG} zu (siehe DIN 55303-5):

$$x_{VEG} = \bar{x}_{EG} + k_{q', \gamma, \alpha_V} \cdot s_{EG} \quad (1)$$

ANMERKUNG 1 Ein statistischer Anteilsbereich ist eine Schätzung für einen Wertebereich, der mindestens einen festgelegten Anteil der Grundgesamtheit auf einem vorgegebenen Signifikanzniveau einschließt und aus Stichprobenergebnissen berechnet wird.

ANMERKUNG 2 Die Ermittlung des Anteilsbereichs aus den im Ringversuch unter Wiederholbedingungen ermittelten Erfassungsgrenzen (Stichprobe) bedeutet einen Schluss von der Stichprobe auf die Grundgesamtheit. Deshalb repräsentiert γ den Anteil dieser Grundgesamtheit und nicht den Anteil der Stichprobe. Die so erhaltene „Erfassungsgrenze als Verfahrenskenngröße“ x_{VEG} ist deshalb größer als die größte der im Ringversuch ermittelten Erfassungsgrenzen x_{EG} aller Laboratorien.