

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)

DIN
38 402
Teil 51

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; general information (group A); calibration of analytical methods, evaluation of analytical results and linear calibration functions for the determination of performance characteristics (A 51)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; informations générales (groupe A); étalonnage des méthodes d'analyse, évaluation des résultats d'analyse et fonctions d'étalonnage linéaires pour la détermination des caractéristiques de performance (A 51)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

In dieser Norm werden die einzelnen Schritte zur Ermittlung von statistischen Kenngrößen für die Kalibrierung von Analyseverfahren und die Auswertung von Analyseergebnissen beschrieben.

2 Zweck

Die Kalibrierung von Analyseverfahren und die Auswertung von Analyseergebnissen müssen nach einheitlichen Grundsätzen erfolgen, um Analyseergebnisse sowie verschiedene Analyseverfahren untereinander vergleichen zu können und um eine laborinterne Qualitätssicherung zu ermöglichen.

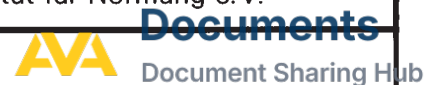
3 Begriffe**3.1 Analyseverfahren**

Ein Analyseverfahren besteht aus einer Arbeits-, einer Meß-, einer Kalibrier- und einer Auswerteanweisung.

Während die Arbeits- und Meßanweisung verfahrensspezifisch und somit Gegenstand der jeweiligen Verfahrensnormung sind, gelten die Kalibrier- und die Auswerteanweisung gleichermaßen für jedes kalibrierfähige Analyseverfahren.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.


AVA Documents
Document Sharing Hub

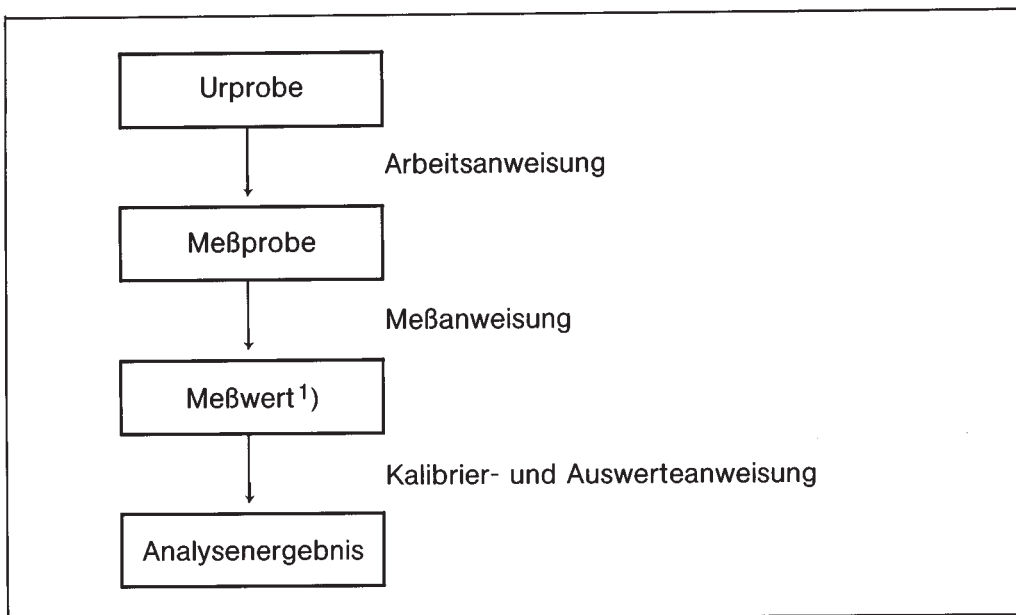


Bild 1. Das Analysenverfahren

3.2 Kalibrieranweisung

In einer Kalibrieranweisung ist die Vorgehensweise beschrieben, nach der aus vorgegebenen Standardkonzentrationen (x_i) und Meßwerten (y_i) die Kalibrierfunktion [1] bestimmt wird. Als Verfahrenskenngrößen resultieren dabei die Steigung der Kalibrierfunktion (b) als Maß für die Empfindlichkeit und die aus ihr und dem Präzisionsmaß (s_y) abgeleitete Verfahrensstandardabweichung (s_{x0}) als Maß für die Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens.

3.3 Auswerteanweisung

Die Auswerteanweisung ist eine Rechenanleitung, nach der Meßwerte über die Kalibrierfunktion in Konzentrationen umgerechnet werden. Außerdem liefert sie durch Angabe des Vertrauensbereichs eine objektive Aussage über die Präzision des Analysenergebnisses [2].

3.4 Meßwerte

Als Meßwerte werden die konzentrationsabhängigen Ausgangsdaten (z. B. Extinktion) eines Meßsystems bezeichnet.

3.5 Reststandardabweichung (s_y)

Die Reststandardabweichung ist die Standardabweichung der Differenzen von Meßwerten und Werten der zugehörigen Kalibrierkurve. Sie ist ein Präzisionsmaß für die Kalibrierung.

¹⁾ Die in der Literatur häufig benutzten Begriffe Informationswert oder Meßsignal sind diesem synonym.

3.6 Verfahrensstandardabweichung (s_{x0})

Die Verfahrensstandardabweichung (s_{x0}) ist der Quotient aus Reststandardabweichung (s_y) und Steigung der Kalibrierfunktion (b). Sie stellt ein Maß für die Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens in dem betrachteten Arbeitsbereich dar (siehe Gleichung 14).

3.7 Relative Verfahrensstandardabweichung (V_{x0})

Als relative Verfahrensstandardabweichung (V_{x0}) wird die Verfahrensstandardabweichung (s_{x0}), bezogen auf die Arbeitsbereichsmittle ($\bar{x}$) bezeichnet.

3.8 Arbeitsbereich

Der Arbeitsbereich eines Analysenverfahrens ist definiert als das durch eine Kalibrierung festgelegte Intervall zwischen niedrigster und höchster Massen- oder Stoffmengenkonzentration. Die niedrigstmögliche untere Grenze eines Arbeitsbereiches ist die Bestimmungsgrenze eines Analysenverfahrens.

3.9 Varianzhomogenität

Varianzhomogenität im Arbeitsbereich besteht dann, wenn die Wiederholstandardabweichung (von Mehrfachanalysen) unabhängig vom Gehalt der analysierten Probe, d. h. konstant innerhalb des Arbeitsbereiches, ist.

3.10 Steigung der Kalibrierfunktion (b)

Das Maß für die Empfindlichkeit eines Analysenverfahrens ist die Steigung der Kalibriergeraden des gesamten Analysenverfahrens (einschließlich aller vorbereitenden Verfahrensschritte) in dem betrachteten Arbeitsbereich.

3.11 Meßprobe

Eine Meßprobe (Reaktionsprobe) ist diejenige Probe, deren Gehalt an einem zu bestimmenden Stoff unmittelbar gemessen werden kann. Eine Meßprobe wird aus der Analysenprobe (Urprobe) gewöhnlich durch Zusatz einer Reihe von Reagenzien und/oder durch Anwendung eines physikalischen oder chemischen Aufbereitungsverfahrens erhalten. Meßprobe und Analysenprobe sind dann identisch, wenn keine Reagenzien zur Analysenprobe zugegeben werden. Die Meßprobe hat demnach alle Verfahrensschritte des Analysenverfahrens bis auf die Messung durchlaufen.

4 Formelzeichen

- x_i Konzentration der i -ten Standardprobe
- i laufende Nummer der Konzentrationsstufen (1, 2, ..., N)
- N Anzahl der gewählten Konzentrationsstufen (hier beispielhaft $N = 10$ vorgegeben)
- x_1 Konzentration der Standardprobe an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs (1. Standardprobe)
- x_N Konzentration der Standardprobe an der oberen Grenze des Arbeitsbereichs (N . Standardprobe)

y_{ij}	j -ter Meßwert für die Konzentration x_i
j	laufende Nummer der Analysen je Konzentrationsstufe x_i (1, 2, ..., n_i)
n_i	Anzahl der Analysen je Konzentrationsstufe x_i
$\bar{y}_i$	Mittelwert der Meßwerte y_{ij} von Standardproben mit der Konzentration x_i
$\hat{y}_i$	über die Kalibrierfunktion errechneter Meßwert zur Standardkonzentration x_i
s_i^2	Varianz der Meßwerte für Analysen von Standardproben mit der Konzentration x_i
f_i	Freiheitsgrad für die Berechnung der Varianz s_i^2 ($f_i = n_i - 1$)
a	„errechneter Blindwert“ (Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden)
b	Maß für die Empfindlichkeit des Verfahrens (Steigung der Kalibriergeraden; Regressionskoeffizient)
$\bar{x}$	Mittelwert der Standardkonzentration x_i aus dem Kalibrierexperiment
$\bar{y}$	Mittelwert der Meßwerte y_i aus dem Kalibrierexperiment
s_y	Reststandardabweichung
$\hat{y}$	Meßwert einer Analysenprobe
$\hat{n}$	Anzahl von Parallelanalysen für dieselbe Analysenprobe
$\hat{\bar{y}}$	Meßmittelwert von $\hat{n}$ Parallelanalysen
$\hat{x}$	über die Kalibrierfunktion berechnete Konzentration der Analysenprobe mit dem Meßwert $\hat{y}$
$\hat{\bar{x}}$	über die Kalibrierfunktion berechnete Konzentration der Analysenprobe mit dem Meßmittelwert $\hat{\bar{y}}$
PW	Prüfwert zur Durchführung des F -Testes
$t_{f1; P}$	Tabellenwert der t -Verteilung
$F_{f1, f2; P}$	Tabellenwert der F -Verteilung
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
V_{x0}	Verfahrensvariationskoeffizient
$VB(\hat{x})$	Vertrauensbereich für die Konzentration $\hat{x}$
$VB(\hat{\bar{x}})$	Vertrauensbereich für die Konzentration $\hat{\bar{x}}$
s_{y1}	Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 1. Grades
s_{y2}	Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 2. Grades
c	Regressionskoeffizient des quadratischen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades
DS^2	Differenz der Abweichungsquadratsummen
x_P	Prüfwert zur Überprüfung der niedrigsten Kalibrierkonzentration

5 Durchführung

5.1 Wahl des Arbeitsbereiches

Jede Kalibrierung beginnt mit der Wahl eines vorläufigen Arbeitsbereiches [3].

Dieser richtet sich nach:

a) dem praxisbezogenen Anwendungsziel

Er soll einen größeren Anwendungsbereich für Wasser-, Abwasser- oder Schlammuntersuchungen weitgehend abdecken. Außerdem soll die Bereichsmittle etwa gleich der häufigst zu erwartenden Probenkonzentration sein.

b) den technisch realisierbaren Möglichkeiten

Es müssen konzentrationsabhängige Meßwerte erhalten werden. Dies erfordert, daß Meßwerte an der unteren Bereichsgrenze zumindest eine Unterscheidung von den Meßwerten des Verfahrensblindwertes ergeben. Eine untere Arbeitsbereichsgrenze ist nur dann sinnvoll, wenn sie gleich oder größer der Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens ist. Außerdem sollen Verdünnungs- und Konzentrierungsschritte bequem und fehlerfrei realisierbar sein.

c) der Konzentrationsunabhängigkeit der Varianz der Meßwerte

Sie wird geprüft durch einen statistischen Test auf Homogenität der Varianzen (siehe Abschnitt 5.1.2)²⁾.

d) der Linearität des funktionalen Zusammenhanges zwischen den Meßwerten und den Konzentrationen

Dies wird geprüft durch einen statistischen Test auf Linearität (siehe Abschnitt 5.1.3)³⁾.

5.1.1 Vorbereitung der Kalibrierung

Nachdem der vorläufige Arbeitsbereich festgelegt ist, werden für möglichst zehn ($N = 10$), jedoch mindestens fünf ($N = 5$) [4] Kalibrierproben die entsprechenden Meßwerte (y_{ij}) bestimmt.

Anmerkung: In begründeten praktischen Fällen z.B. bei der Justierung eines Meßgerätes, ist dieser geforderte Aufwand ($N = 5$ bis 10) nicht unbedingt notwendig. Derartige Justierungen können mit weniger als 10 bzw. 5 Kalibrierproben durchgeführt werden.

Die Konzentrationen (x_i) dieser Kalibrierproben sollen äquidistant (d. h. in Stufen mit gleichen Abständen) über den Arbeitsbereich verteilt sein. Zur Prüfung der Varianzhomogenität werden jeweils zehn Standardproben mit der niedrigsten (x_1) und mit der höchsten Konzentration (x_N) des Arbeitsbereiches einzeln analysiert, wobei jeweils zehn Meßwerte y_{ij} erhalten werden (siehe Tabelle 1)⁴⁾.

²⁾ Eine Norm über gewichtete Regression ist in Vorbereitung.

³⁾ Eine Norm über nichtlineare Kalibrierfunktion ist in Vorbereitung.

⁴⁾ Im folgenden werden die Berechnungen beispielhaft für $N = 10$ durchgeführt.