

DIN 38402-60

ICS 13.060.50

Ersatz für
die 2010-04 zurückgezogene
Vornorm
DIN V ENV ISO 13530:1999-10

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Allgemeine Angaben (Gruppe A) –
Teil 60: Analytische Qualitätssicherung für die chemische und
physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
General information (group A) –

Part 60: Analytical quality assurance for chemical and physicochemical water
analysis (A 60)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –

Informations générales (groupe A) –

Partie 60: Contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de
l'eau (A 60)

Gesamtumfang 38 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Bezeichnung.....	10
6 Grundsätze der Qualitätssicherung in der Wasseranalytik	10
6.1 Validierung	10
6.1.1 Einleitung.....	10
6.1.2 Phasen der Validierung	10
6.2 Kalibrierung	11
6.2.1 Grundlagen der Kalibrierung und Quantifizierung.....	11
6.2.2 Strategien zur Kalibrierung.....	12
6.2.3 Verwendung interner Standards	13
6.3 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze und deren Verifizierung.....	14
6.3.1 Allgemeines	14
6.3.2 Nachweisgrenze.....	15
6.3.3 Bestimmungsgrenze	16
6.3.4 Verifizierung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze in der Matrix.....	17
6.4 Kontrolle von Richtigkeit und Präzision.....	18
6.4.1 Richtigkeitskontrolle	18
6.4.2 Präzisionskontrolle.....	18
6.5 Laborinterne Qualitätssicherung mittels Qualitätsregelkarten	19
6.5.1 Klassifizierung von Regelkarten	19
6.5.2 Regelkarten auf der Basis statistischer Kenngrößen	20
6.5.3 Zielkarten mit vorgegebenen Ausschlussgrenzen.....	27
6.6 Messunsicherheit.....	28
6.7 Plausibilitätskontrolle	28
6.8 Prüfmittelüberwachung.....	29
6.9 Qualitätssicherung für übermäßig lange sowie selten oder sporadisch durchgeführte Analysen	29
6.9.1 Qualitätssicherung für mehrstufige Analysenverfahren	29
6.9.2 Selten oder sporadisch durchgeführte Analysen	30
6.10 Ringversuche	31
6.10.1 Allgemeines	31
6.10.2 Methodenvvalidierungsringversuchen.....	31
6.10.3 Eignungsprüfungsringversuche	31
Anhang A (normativ) Verifizierung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze.....	32
A.1 Grundlegende Erwägungen	32
A.2 Beispiel für die Verifizierung der Nachweisgrenze	32
A.3 Beispiel für die Verifizierung der Bestimmungsgrenze	33
Anhang B (informativ) Vereinfachte Prüfung auf Normalverteilung	34
B.1 Allgemeines	34
B.2 Spannweitentest nach David [18], [19]	34
B.3 Kolmogorov-Smirnov-Test [20]	34
Anhang C (informativ) Beispiele zur Plausibilitätskontrolle	35
Anhang D (informativ) Überwachungsfristen für Prüfmittel	36
Literaturhinweise	37

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-06-01 AK „Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Änderungen

Gegenüber der 2010-04 zurückgezogenen Vornorm DIN V ENV ISO 13530:1999-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) statt eines allgemeinen Handbuchs über Qualitätssicherung wurde eine Norm mit klaren Handlungsanweisungen verfasst;
- b) Aufnahme weiterer Kalibrierverfahren im Abschnitt Kalibrierung;
- c) Aufnahme eines neuen Abschnitts Plausibilitätskontrolle;
- d) Aufnahme von Überwachungsfristen für Prüfmittel;
- e) folgende Abschnitte wurden gelöscht:
 - 3 „Art und Ursache analytischer Fehler“,
 - 4 „Qualitätssicherungssystem in der Wasseranalytik“,
 - 6 „Festlegungen analytischer Anforderungen in der Wasseranalytik“,
 - 7 „Auswahl des analytischen Systems“,
 - 8 „Eingangstests zur Erstellung der Kenndaten des Analysensystems“ und
 - 10 „Qualitätssicherung bei der Probenahme“;
- f) die folgenden Abschnitte wurden redaktionell überarbeitet:
 - 5 „Verfahrenskennndaten analytischer Systeme“,
 - 9 „Qualitätssicherung im Laboratorium“,
 - 11 „Qualitätssicherung durch Ringversuche“ und
 - 12 „Qualitätssicherung für überlange Analysenverfahren“;
- g) die Anhänge A bis D wurden durch vier neue Anhänge ersetzt;
- h) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN V ENV ISO 13530:1999-10

Einleitung

Ergebnisse von Wasseranalysen bilden die Grundlage für zahlreiche Entscheidungen in den Bereichen Gesundheits- und Umweltschutz. Dabei spielt die Zuverlässigkeit der Analysenergebnisse eine bedeutende Rolle. Daher muss jedes Labor im Rahmen des Qualitätsmanagements ein Qualitätssicherungssystem aufbauen, das sowohl den Einsatz interner Qualitätssicherungswerkzeuge (z. B. Methodenvvalidierung, Führen von Regelkarten) als auch externe Qualitätssicherungsmaßnahmen (z. B. Teilnahme an Ringversuchen) umfasst.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt Methoden zur Qualitätssicherung fest, die bei der Einführung und routinemäßigen Durchführung von chemischen und physikalisch-chemischen Analysenverfahren in der Wasseranalytik anzuwenden sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN 32645:2008-11, *Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen — Begriffe, Verfahren, Auswertung*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN EN ISO/IEC 17043, *Konformitätsbewertung — Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen*

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades*

DIN ISO 11352, *Wasserbeschaffenheit — Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten*

DEV A0-2, *Leitfaden zur primären Validierung von Analysenverfahren*¹⁾

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Außer-Kontroll-Situation

Serie von Kontrollwerten in einer Regelkarte, die (basierend auf statistischen oder anderweitig vorgegebenen Kriterien) Unregelmäßigkeiten oder Abweichungen des Analysenverfahrens anzeigt und besondere Maßnahmen erfordert, bevor Analysenergebnisse der aktuellen Analysenserie freigegeben werden dürfen

3.2

Nachweisgrenze

kleinste Menge oder geringste Konzentration eines Analyten in einer Probe, die mit einer festgelegten statistischen Sicherheit, z. B. $P = 99\%$, von „Null“ oder dem Blindwert unterschieden werden kann

[QUELLE: [1]]

3.3

Bestimmungsgrenze

Gehalt, bei dem die relative Ergebnisunsicherheit, definiert als Quotient aus dem halben zweiseitigen Vorhersagebereich auf einem festgelegten Vertrauensniveau $1 - \alpha$ und dem zugehörigen Gehalt, einen vorgegebenen Wert annimmt

[QUELLE: DIN 32645:2008-11, 3.10]

¹⁾ Zu beziehen bei: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin oder Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstraße 12, 69469 Weinheim

3.4**Analysenserie**

Gruppe von Messungen von Standards, Proben und Kontrolllösungen, die hinsichtlich aller Verfahren gemeinsam durchgeführt worden sind, entweder simultan oder der Reihe nach, durch denselben Analytiker, unter Verwendung derselben Reagenzien, Geräte und Kalibrierung

ANMERKUNG 1 zum Begriff: ISO/TS 13520:2009, 3.1.8, modifiziert; „Messungen“ wird hier konkretisiert durch die Angabe von Standards, Proben und Kontrolllösungen und durch dieselbe Kalibrierung erweitert.

3.5**Kontrollprobe**

Probenmaterial, dessen Analysenergebnisse zur Führung parameterbezogener Regelkarten verwendet werden, z. B. Standardlösungen, reale Proben, Blindproben

[QUELLE: [3]]

3.6**Kontrollwert**

Wert, der in die Regelkarte eingetragen wird. In Abhängigkeit vom jeweiligen Regelkartentyp:

- Informationswert (Blindwertregelkarte);
- Analysenergebnis der Kontrollprobe;
- aus einem Einzelwert oder Mittelwert mehrerer Analysenergebnisse der Kontrollprobe bzw. aus Analysenergebnissen der Kontroll- und Originalprobe nach einer Rechenvorschrift abgeleitete Größe (Wiederfindungsraten- und Spannweitenregelkarte)

[QUELLE: [3]]

3.7**Kontrollperiode**

Zeitraum, über den eine Regelkarte geführt wird

[QUELLE: [3]]

3.8**Vorperiode**

Zeitraum, in dem zur Festlegung der Warn- und Kontrollgrenzen einer Regelkarte die erforderliche Mindestanzahl an ausreißerfreien Informationswerten ermittelt wird

[QUELLE: [3]]

3.9**Informationswert**

anhand einer Messvorschrift aus der Messprobe bzw. der Messlösung erhaltene Größe, z. B. Extinktion

[QUELLE: [3]]

3.10**Analysenergebnis**

anhand einer Kalibrier- und Auswertvorschrift aus einem Informationswert abgeleiteter Gehalt (Konzentration bzw. Masse) eines Parameters in einer Probe

[QUELLE: [3]]

3.11**Warngrenze**

aus der zweifachen Standardabweichung der Kontrollwerte der Vorperiode bzw. der Kontrollperiode abgeleitete Kenngröße

[QUELLE: [3]]

3.12

Kontrollgrenze

aus der dreifachen Standardabweichung der Kontrollwerte der Vorperiode bzw. der Kontrollperiode abgeleitete Kenngröße

[QUELLE: [3]]

3.13

Ausschlussgrenze

vorgegebene Kenngröße zur Festlegung eines Qualitätsziels

[QUELLE: [3]]

4 Symbole und Ablürzungen

A	maximal zulässige Abweichung vom Sollwert in %
c_a	Konzentration bzw. Masse des aufgestockten Analyten
D	D -Faktor zur Ermittlung der Kontrollgrenze der Spannweitenregelkarte
f_V	Verdünnungsfaktor
k	Faktor, der sich aus der relativen Ergebnisunsicherheit $1/k$ ergibt
m	Anzahl der Mehrfachbestimmungen der jeweiligen Kontrollprobe
n	Anzahl von Einzelmesswerten
N	Anzahl von Kontrollwerten
R	absolute Spannweite
R_{rel}	relative Spannweite
$R_{\text{rel},j}$	relative Spannweite der Serie j
$\overline{R}_{\text{rel}}$	mittlere relative Spannweite
s	Standardabweichung der Kontrollwerte
s_{x0}	Verfahrenstandardabweichung
s_0	Standardabweichung der ausreißerfreien Ergebnisse aus matrixbehafteten Blindproben
s_η	Standardabweichung der Wiederfindungsrate
x_i	Konzentration des Kalibrierstandards i bzw. des Einzelmesswerts
$x_{i,\text{max}}$	höchster Einzelmesswert der Kontrollprobe
$x_{i,\text{min}}$	niedrigster Einzelmesswert der Kontrollprobe
$\bar{x}$	Mittelwert der Einzelmesswerte

x_a	Analysenergebnis (z. B. Konzentration) des Analyten in der aufgestockten Probe
x_O	Analysenergebnis (z. B. Konzentration) des Analyten in der Originalprobe
x_{BG}	Bestimmungsgrenze
x_{BGB}	unter Berücksichtigung des Blindwerts abgeschätzte Bestimmungsgrenze
x_{BGV}	unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors berichtete Bestimmungsgrenze
x_{NG}	Nachweisgrenze
x_{NGB}	unter Berücksichtigung des Blindwerts abgeschätzte Nachweisgrenze
$\bar{x}_{BI}$	Mittelwert der Konzentration des Blindwertes
x_{soll}	Konzentration des verwendeten (zertifizierten) Standards
y	maximale Abweichung des Sollwertes zur Berechnung der Ausschlussgrenzen, in Prozent (%)
y_i	Informationswert zum Kalibrierstandard i
y_{Ii}	Informationswert zum internen Standard I
η	Wiederfindungsrate
$\bar{\eta}$	Mittelwert der Wiederfindungsrate
η_{soll}	Sollwert der Wiederfindungsrate
ρ_i	Konzentration des laufenden Standards
ρ_{Ii}	Konzentration des internen Standards
A_O	obere Ausschlussgrenze
A_U	untere Ausschlussgrenze
K_O	obere Kontrollgrenze
K_U	untere Kontrollgrenze
W_O	obere Warngrenze
W_U	untere Warngrenze

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens für die analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60):

Verfahren DIN 38402 — A 60

6 Grundsätze der Qualitätssicherung in der Wasseranalytik

6.1 Validierung

6.1.1 Einleitung

Wenn ein Laboratorium ein Analysenverfahren in der Praxis betreibt, muss es sicherstellen, dass es das Verfahren richtig anwenden kann und die Anforderungen an den beabsichtigten Gebrauch erfüllt werden. Dieser Forderung trägt DIN EN ISO/IEC 17025 Rechnung.

Für die Validierung von Analysenverfahren bedeutet dies, dass sowohl die Qualitätsanforderungen an die Analysenverfahren festgelegt werden müssen, als auch der Nachweis der Erfüllung erbracht werden muss.

Dazu werden drei Schritte vollzogen:

- a) Feststellung der Qualitätsanforderungen aus der Aufgabenstellung;
- b) Charakterisierung des Analysenverfahrens anhand von relevanten Leistungsmerkmalen und Randbedingungen und Vergleich mit den Anforderungen;
- c) Nachweis der Erfüllung der Qualitätsanforderungen in der Routine – Festlegung der Kontrollmaßnahmen in der Routine.

6.1.2 Phasen der Validierung

Bei der Validierung von Messverfahren wird grundsätzlich nach dem sogenannten 3-Phasen-Modell (primäre, sekundäre, tertiäre Validierung) folgendermaßen vorgegangen:

Phase 1 (primäre Validierung, siehe DEV A0-2)

Phase 1 tritt bei der Entwicklung eines neuen Analysenverfahrens (Norm- bzw. Hausmethode) ein; sie entfällt, wenn das Labor ein primär validiertes Verfahren einsetzt.

Folgende Kriterien für die primäre Validierung sind zu bearbeiten bzw. zu bewerten:

- Anwendungsbereich des Verfahrens;
- Kalibrierung;
- Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze;
- Störungen;
- Abschätzung der Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision);
- Messunsicherheit;
- Robustheit;
- Eignung des Verfahrens für den vorgesehenen Zweck.

Phase 2 (sekundäre Validierung)

Phase 2 wird bei Einführung eines primär validierten Verfahrens in den Laborbetrieb durchgeführt; sie entfällt, wenn sich das Labor mit seinem Messplatz an der Normung beteiligt hat.

Genormte Verfahren sind primär validiert. Von der Untersuchungsstelle ist der Nachweis zu erbringen, dass diese vom Laboratorium beherrscht werden und für die im Prüfbereich zu untersuchenden speziellen Proben/Matrices geeignet sind. Dies umfasst die Absicherung der Arbeitsbereichsgrenzen, die Wiederholstandardabweichung muss kleiner als die Vergleichstandardabweichung aus dem Validierungsringversuch sein. Der Nachweis der Richtigkeit kann beispielsweise über die Messung von zertifizierten Referenzmaterialien erfolgen.

ANMERKUNG Spezielle Anforderungen sind z. B. in den methodenspezifischen LAWA AQS-Merkblättern und in der Trinkwasserverordnung festgelegt.

Phase 3 (tertiäre Validierung)

Phase 3 ist obligatorisch für das Labor im Routinebetrieb. Grundlage der tertiären Validierung ist die regelmäßige Durchführung von AQS-Maßnahmen (z. B. Regelkartenführung, Bestimmung von Verfahrenskennwerten, Teilnahme an Ringversuchen bzw. Laborvergleichsuntersuchungen).

Dabei sind seitens des Laboratoriums Qualitätsziele festzulegen, die sich z. B. aus gesetzlichen Anforderungen oder denen des Kunden ergeben.

6.2 Kalibrierung

6.2.1 Grundlagen der Kalibrierung und Quantifizierung

Eine Kalibrierfunktion ist bestimmt durch Informationswerte y_i , die durch Messung von Standardlösungen mit den Konzentrationen x_i gewonnen werden. Die resultierende Verfahrensstandardabweichung s_{x_0} ist ein Leistungsmerkmal der Kalibrierung, nicht aber der Quantifizierung von Proben. Die Quantifizierung des Analytgehaltes in Proben mithilfe einer Kalibrierfunktion basiert auf einer Interpolation, da nur angenommen werden kann, dass sich der Analyt in der Probe während des analytischen Prozesses genauso verhält wie im analytischen Standard. Das wichtigste Maß zur Beurteilung der Quantifizierung in Proben ist die Messunsicherheit, wobei die Kalibrierung einen Beitrag zur Messunsicherheit liefert.

In Abhängigkeit von den Anforderungen an die Quantifizierung der Analyten kann eines der folgenden Kalibriermodelle verwendet werden:

— einfache lineare Regression mit mehreren Kalibrierungspunkten (nach DIN 38402-51).

Ein-Punkt-Kalibrierung mit einem Konzentrationsniveau im oberen Arbeitsbereich und einfacher Regression unter Einschluss des Nullpunktes bei Linearität über mehrere Größenordnungen und sehr guter Präzision. Blindwerte müssen vernachlässigbar sein.

— Sind Blindwerte nicht zu vernachlässigen, mindestens ein weiteres Konzentrationsniveau nahe der unteren Grenze des Anwendungsbereichs messen und den Nullpunkt bei der Berechnung der Kalibrierfunktionen nicht mit einschließen.

— Gewichtete lineare Regression bei Linearität über mehrere Größenordnungen und höherer erforderlicher statistischer Absicherung [4].

— Regression zweiter Ordnung [DIN ISO 8466-2] oder andere Anpassungen der Kalibrierfunktion bei Nichtlinearität über einen bestimmten Konzentrationsbereich.

Auch andere Modelle, wie z. B. die multiple lineare Regression [ISO 12010] sind in speziellen Fällen anwendbar.

In jedem Fall muss die Güte der Quantifizierung anhand der Quantifizierung eines unabhängigen Standards oder eines zertifizierten Referenzmaterials geprüft werden. Zur Bewertung des Ergebnisses legt das Laboratorium Grenzen fest, innerhalb derer sich das Ergebnis befinden muss, damit die Kalibrierung zur Quantifizierung verwendet werden kann.

6.2.2 Strategien zur Kalibrierung

Die in 6.2.1 genannten Kalibriermodelle können mit unterschiedlichen Kalibrierstrategien kombiniert werden. Die Auswahl der Kalibrierstrategie ist abhängig von der Selektivität des Messsystems und damit verbunden mit der Art der Matrixeffekte, die ggf. korrigiert werden müssen, sowie mit Gesichtspunkten der effizienten Labororganisation und der geforderten Messunsicherheit.

6.2.2.1 Kalibrierung des Messsystems

Vor der Kalibrierung des Messsystems wird geprüft, ob die Kalibrierfunktion im gewählten Messbereich linear ist und damit die Voraussetzung für die Anwendung von DIN 38402-51 erfüllt ist. Zur Kalibrierung werden reine Standardlösungen ohne Matrixkomponenten und ohne Probenvorbereitung benutzt. Diese Art ist Kosten sparend und direkt für die Quantifizierung geeignet, wenn Matrixkomponenten weder den Anstieg noch den Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion signifikant verändern. Üblicherweise ist diese Kalibrierung präziser als Kalibrierungen, die die Probenvorbereitung einschließen.

ANMERKUNG In der Literatur wird die Kalibrierung des Messsystems häufig als Grundkalibrierung bezeichnet.

6.2.2.2 Kalibrierung des Messsystems mit externen Standards in der Matrix

Zur Kalibrierung werden Lösungen der Standardsubstanzen in analytfreier realer oder künstlicher Matrix verwendet, die den Gegebenheiten der Probe möglichst nahe kommen. Probenvorbereitungsschritte werden nicht durchgeführt. Diese Strategie berücksichtigt die Einflüsse der einbezogenen Matrixkomponenten auf Steigung und Achsenabschnitt der Kalibrierung. Üblicherweise ist diese Kalibrierung präziser als eine Kalibrierung, welche alle Probenvorbereitungsschritte einschließt.

ANMERKUNG Beispiele sind die Kalibrierung in Königswasser- oder Flusssäurematrix, um Aufschlüssen möglichst nahe zu kommen.

6.2.2.3 Kalibrierung des Gesamtverfahrens

Dieses Kalibrierverfahren schließt alle Probenvorbereitungsschritte ein. Die Kalibrierlösungen werden in einer repräsentativen Matrix hergestellt. Es ist häufig nicht einfach, ein geeignetes repräsentatives Matrixmaterial zu finden, da es frei von Analyten sein muss und repräsentativ für die Matrizes der zu analysierenden Proben. Diese Kalibrierung ist üblicherweise weniger präzise als die Kalibrierung des Messsystems.

Die Kalibrierung des Gesamtverfahrens ist geeignet zu zeigen, inwieweit die Probenvorbereitung und die Matrix Steigung und Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion im Vergleich zur Kalibrierung des Messsystems beeinflussen. Wenn Steigung oder Achsenabschnitt signifikant beeinflusst wird, sollte diese Kalibrierung oder eine Strategie mit Matrixberücksichtigung für die Quantifizierung genutzt werden.

6.2.2.4 Standardaddition

Die Standardaddition ist eine Art der Kalibrierung des Gesamtverfahrens und ermöglicht die Korrektur von multiplikativen Matrixeffekten in einzelnen Proben.