

Sicherstellung der Rückführung mit Ringversuchsergebnissen Geht das?

Laborleitertreffen 2008

Fachgruppe Freiberufliche Chemiker und
Inhaber freier unabhängiger Laboratorien in
der GDCh

Frankfurt, 26.2.08

Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart
Abteilung Hydrochemie
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 67809
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de



Was ist Rückführbarkeit?

- „Eigenschaft eines Messergebnisses oder des Wertes eines Normals, durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen mit angegebenen Messunsicherheiten auf geeignete Normale bezogen zu sein“ (VIM)
- Geeignete Normale sind in der Regel die Realisierung der SI-Einheiten durch die Metrologie-Institute



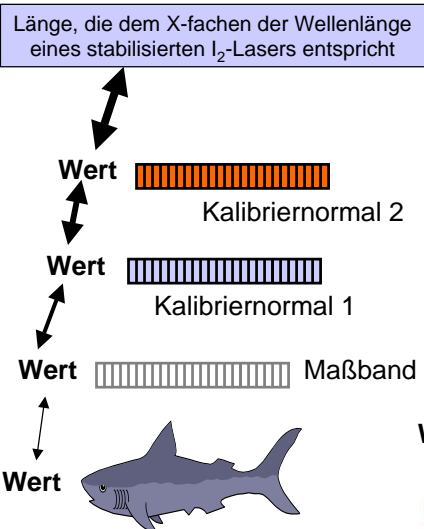
Rückführbarkeit

- stellt sicher, dass ein Gramm (oder ein mg/l oder ein ng/kg) im Labor X in Deutschland exakt gleich viel ist, wie ein Gramm (oder ein mg/l oder ein ng/kg) überall sonst auf der Welt
- nur über den Nachweis der Rückführbarkeit ist die Richtigkeit eines Wertes nachgewiesen

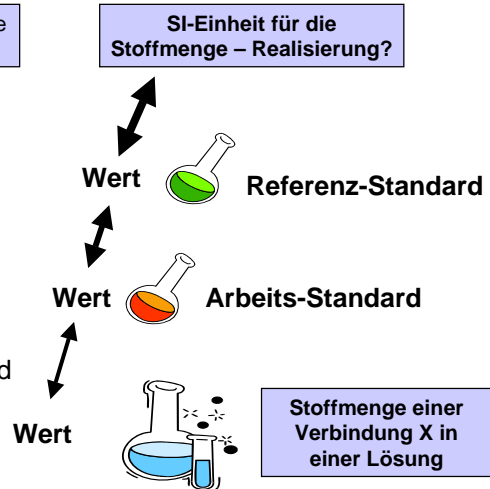


Rückführbarkeitsketten

Länge



Stoffmenge



Rückführbarkeitsstrukturen

- In vielen Bereichen gibt es feste Strukturen, z.B.
 - Massenbestimmung, Temperatur → Eichämter, Kalibrierlaboratorien
 - Klinische Chemie → Referenzlaboratorien
- In der Umweltanalytik gibt es solche Strukturen nicht

Sicherstellung der Rückführbarkeit in der Umweltanalytik und ihre Probleme

- Verwendung rückgeführter Standardlösungen
 - häufig wird die Richtigkeit der Analytik durch die Matrix stark beeinflusst
- Analytik zertifizierter Referenzmaterialien
 - passt die Matrix des Ref.-Materials zu den Routineproben?
 - gibt es überhaupt ein geeignetes Ref.-Material?
 - ist die Unsicherheit des Referenzwertes klein genug für meinen Anwendungszweck?
- Teilnahme an Ringversuchen
 - Vorgabewerte sind in der Regel nicht rückgeführt

Ermittlung rückgeführter Referenzwerte für Ringversuchsproben

- In Zusammenarbeit mit der PTB und der BAM
- Möglichkeiten:
 - Referenzmessungen durch die Metrologieinstitute mit Primärmethoden
 - sehr aufwändig und teuer, wenn überhaupt möglich
 - Ermittlung aus den Einwaagen bei der Probenherstellung
 - nur bei aufgestockten Proben möglich
 - Matrixgehalt muss (rückgeführt) bestimmt werden

Vorgehensprinzip für die Ermittlung der Einwaagen

- Die Probenherstellung erfolgt durchgehend auf gravimetrischer Basis
- Anschluss der Waagen ans SI-System über Kalibrierung mit geeichten Gewichtssätzen
- Umrechnung auf Konzentration durch gravimetrische Dichtebestimmung (Temperaturmessung mittels geeichtem Thermometer)

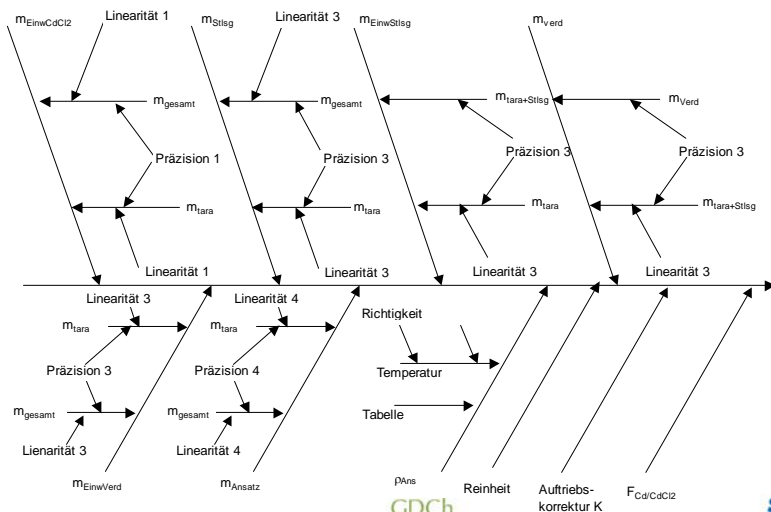
Ermittlung der Einwaagen und ihrer Unsicherheit

- Vorgehensweise (Bsp. Cd)
 - Einwaage von CdCl_2 (m_{EinwCdCl_2}) bekannter Reinheit (P) in eine Stammlösung der Gesamtmasse m_{Stlsg}
 - Umrechnung von CdCl_2 auf Cd mit Faktor $F_{\text{Cd/CdCl}_2}$
 - Einwaage von Stammlösung ($m_{\text{EinwStlsg}}$) in eine Verdünnung der Gesamtmasse m_{Verd}
 - Einwaage der Verdünnung (m_{EinwVerd}) in den Ansatz der Gesamtmasse m_{Ansatz}
 - Gravimetrische Bestimmung der Dichte des Ansatzes (ρ_{Ansatz}) mittels Pyknometer
 - Berücksichtigung der Auftriebskorrektur für alle Wägungen mittels Korrekturfaktor K
- Modellgleichung

$$C_{\text{Ansatz}} = \frac{m_{\text{EinwCdCl}_2} \cdot F_{\text{Cd/CdCl}_2} \cdot P \cdot m_{\text{EinwStlsg}} \cdot m_{\text{EinwVerd}} \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Stlsg}} \cdot m_{\text{Verd}} \cdot m_{\text{Ansatz}} \cdot K}$$

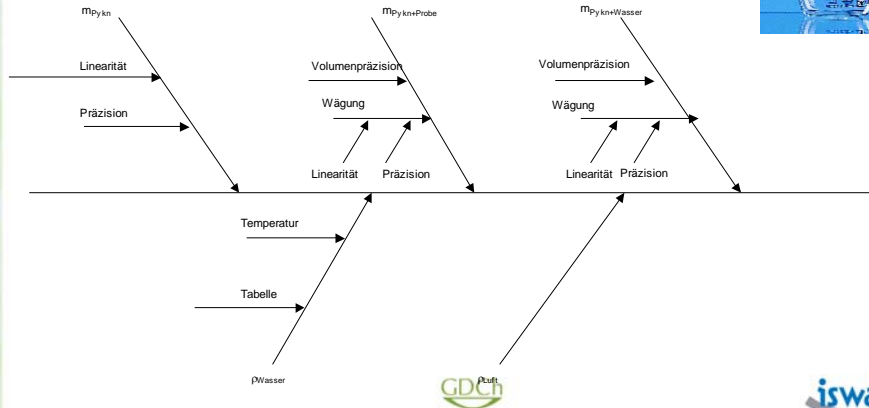


Ermittlung der Unsicherheitsquellen

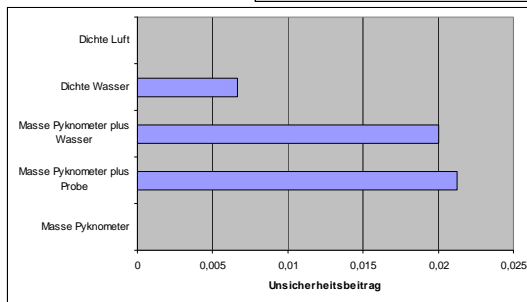
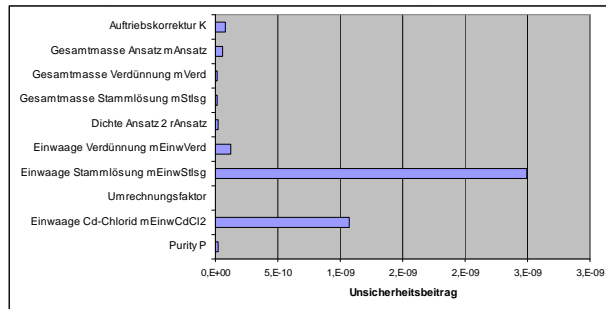


Und für die Dichte

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Pykn+Probe}} - m_{\text{Pykn}}}{m_{\text{Pykn+Wasser}} - m_{\text{Pykn}}} \cdot \rho_{\text{Wasser}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{Luft}}}{\rho_{\text{Wasser}}}\right) + \rho_{\text{Luft}}$$



Wichtigste Beiträge



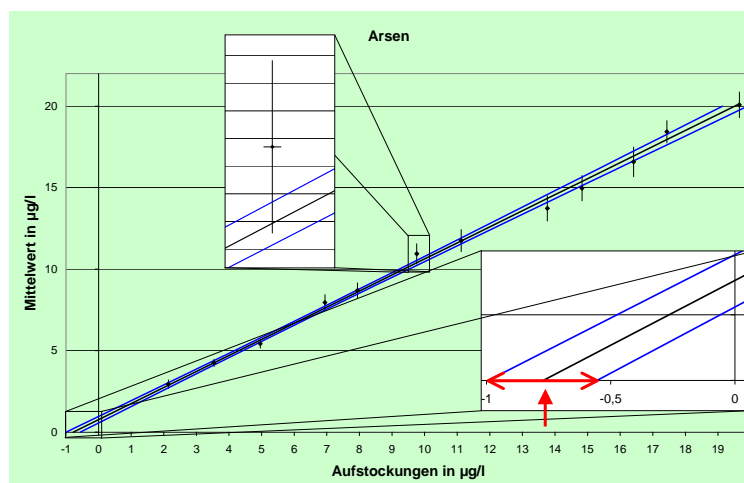
Bestimmung des Matrixgehalts

- Auftragung der Mittelwerte der Teilnehmer über die Einwaagen analog zum Standardadditionsverfahren
- Unsicherheiten in x-Richtung (Einwaagen) aus Unsicherheitsbudget
- Unsicherheit in y-Richtung (Mittelwerte) gemäß ISO 13528 aus den Daten

$$u = 1,25 \cdot \frac{S_R}{\sqrt{n}}$$



Bestimmung des Matrixgehalts



Berechnung des Matrixwertes

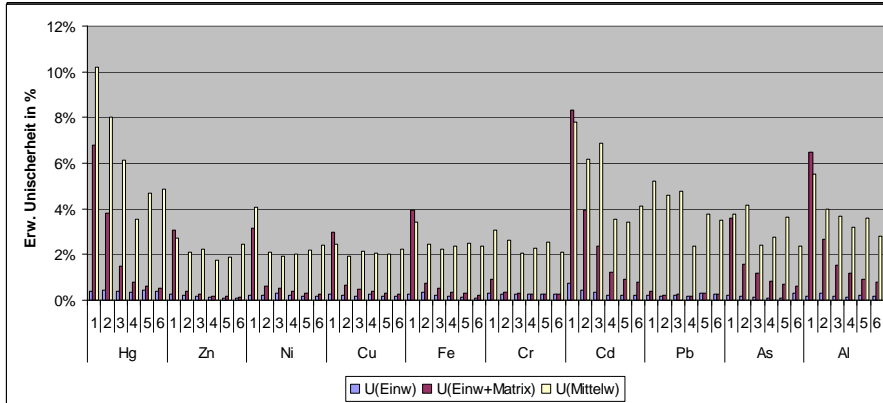
- Gewichtete lineare Regression (generalised least square regression)
- Rechenprogramm B_LEAST der BAM
- Die Regressionsrechnung berücksichtigt dabei die Unsicherheiten in x- und y-Richtung und gewichtet entsprechend
- Der negative x-Achsenabschnitt ist - wie bei der Standardaddition - der Matrixwert
- Das Programm berechnet auch dessen Unsicherheit

Referenzwert und seine Unsicherheit

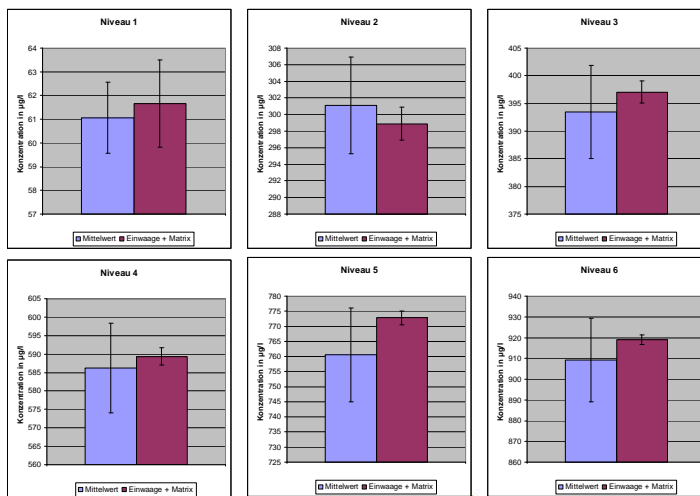
$$X_{ref} = X_{Einwaage} + X_{Matrix}$$

$$u_{ref} = \sqrt{u_{Einw}^2 + u_{Matrix}^2}$$

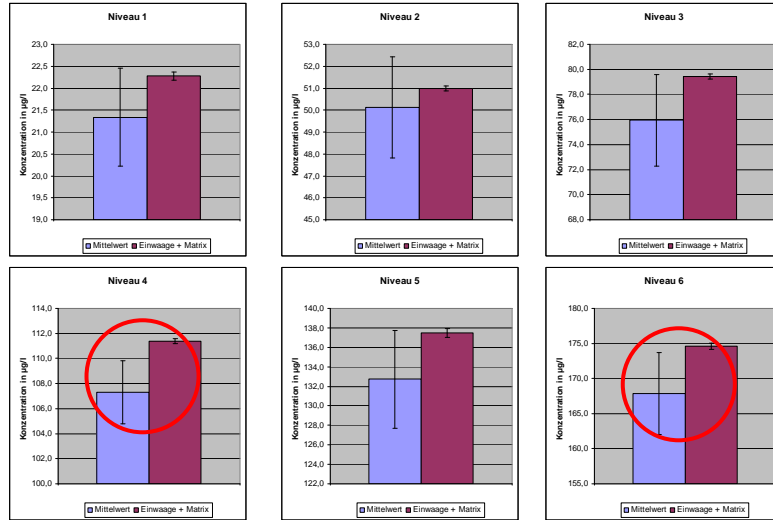
Unsicherheiten im Vergleich (Bsp.: LÜRV 17)



Vergleich: Mittelwert – Referenzwert z.B. Cu im 17. LÜRV

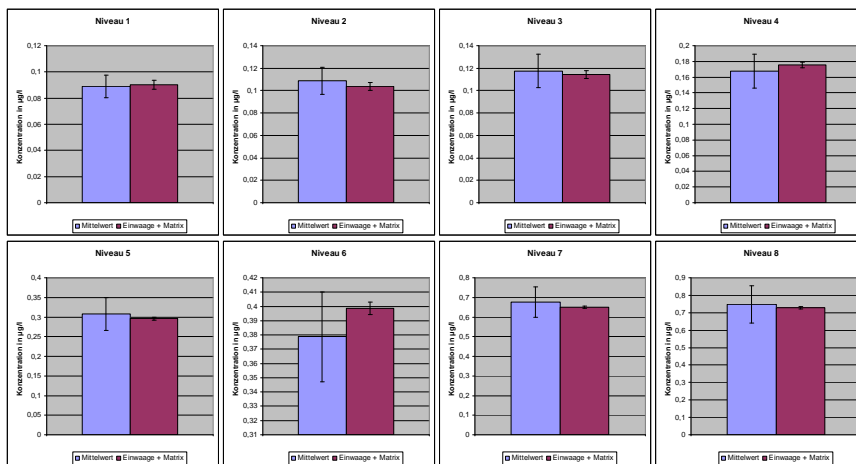


Vergleich: Mittelwert – Referenzwert z.B. Pb im 17. LÜRV



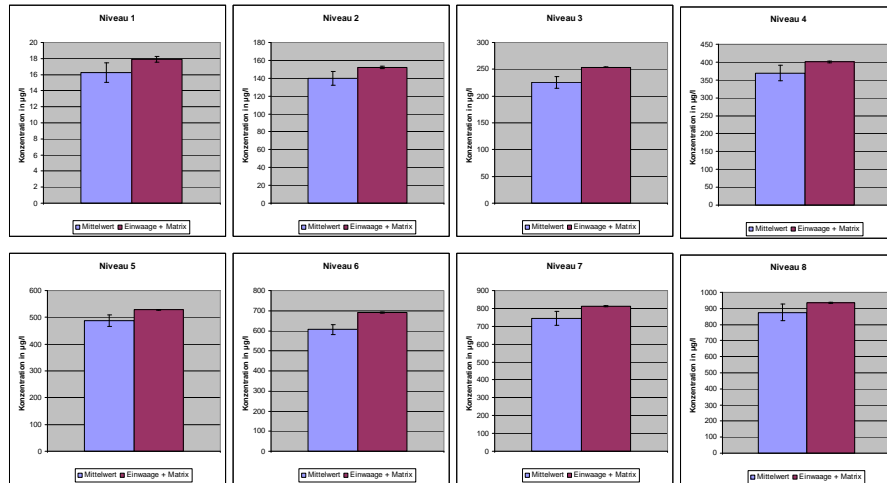
19 Koch, M. - Rückführbarkeit

Vergleich: Mittelwert – Referenzwert z.B. Bentazon im RV 2/07



20 Koch, M. - Rückführbarkeit

Vergleich: Mittelwert – Referenzwert z.B. Benzol im 18. LÜRV



21

Koch, M. - Rückführbarkeit

Wozu die Referenzwerte?

- Der übliche Vergleich mit dem Mittelwert liefert streng genommen nur die Vergleichbarkeit zwischen den Laboratorien
- Rückführbare Referenzwerte sind (hoffentlich) ein besserer Schätzwert für den wahren Wert
- Der Vergleich mit einem rückführbaren Referenzwert liefert daher eine zuverlässigere Aussage über die Richtigkeit
- Diese Richtigkeit kann zur Messunsicherheitsabschätzung (DEV-Leitfaden) und als Nachweis der Rückführbarkeit bei der Akkreditierung genutzt werden

22

Koch, M. - Rückführbarkeit

Wie geht es weiter?

- Wir werden versuchen, diese Berechnungen bei möglichst vielen Ringversuchen durchzuführen
- Organische Spurenanalytik ist dabei eine besonders große Herausforderung
- Durch unerkannte Unsicherheitsquellen (z.B. unerkannte systematische Abweichungen durch Adsorption etc.) könnte der Referenzwert falsch sein
- Bislang ungeklärt: Inwieweit kann der so ermittelte Matrixwert als rückführbar betrachtet werden?
- Wir werden versuchen, Forschungsmittel für eine Zusammenarbeit mit der BAM (für organische Stoffe) und mit der PTB (für anorganische) zu bekommen

Wie geht es in den Ringversuchen weiter?

- Bis zum Vorliegen umfangreicher Erfahrungen bleibt der Vorgabewert der Mittelwert der Laboratorien