



Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen Teil 3: Neue Entwicklungen der AQS BW

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



Konzept

- Es sollen rückführbare Referenzwerte ermittelt werden
- Ohne Referenzmessungen der PTB
- Auf der Basis der Einwaagen und des Matrixgehalts
- In Zusammenarbeit mit der PTB und der BAM





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)

3

M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3



Ermittlung der Einwaagen und ihrer Unsicherheit

- Modellgleichung (Bsp. Cd)

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

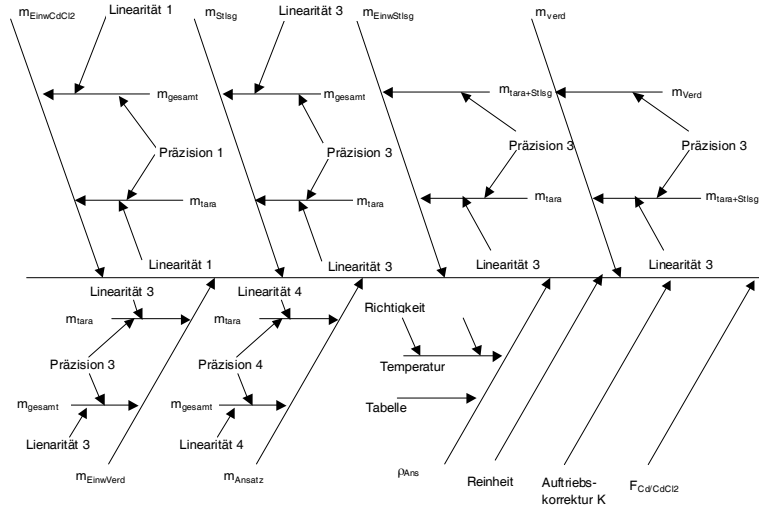
- Vorgehensweise
 - Einwaage von CdCl_2 (m_{EinwCdCl_2}) bekannter Reinheit (P) in eine Stammlösung der Gesamtmasse m_{Stlsg}
 - Umrechnung von CdCl_2 auf Cd mit Faktor $F_{\text{Cd/CdCl}_2}$
 - Einwaage von Stammlösung ($m_{\text{EinwStlsg}}$) in eine Verdünnung der Gesamtmasse m_{Verd}
 - Einwaage 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

4

M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3



Ermittlung der Unsicherheitsquellen

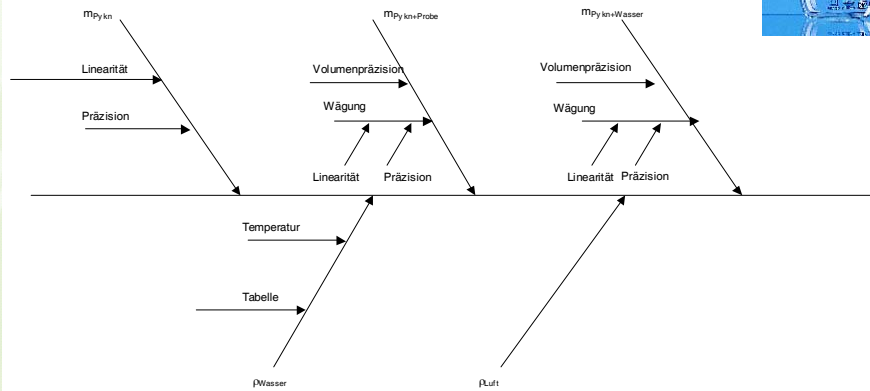


5 M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3



Und für die Dichte

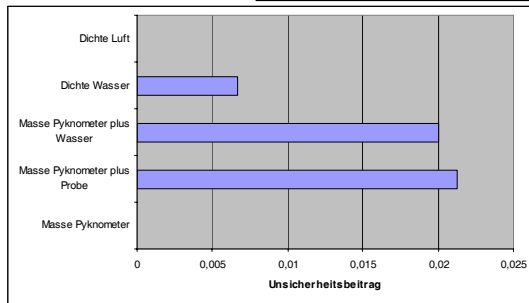
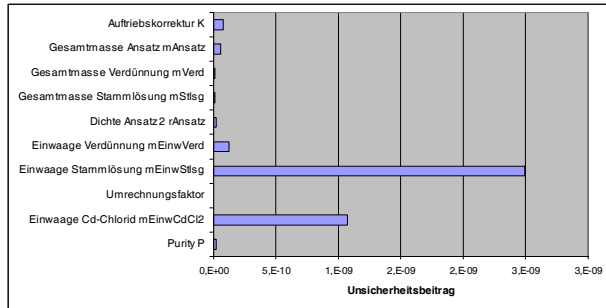
$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Pykn+Probe}} - m_{\text{Pykn}}}{m_{\text{Pykn+Wasser}} - m_{\text{Pykn}}} \cdot \rho_{\text{Wasser}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{Luft}}}{\rho_{\text{Wasser}}} \right) + \rho_{\text{Luft}}$$



6 M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3



Wichtigste Beiträge



7

M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3



Bestimmung des Matrixgehalts

- Auftragung der Mittelwerte über die Einwaagen analog zum Standard-additionsverfahren
- Unsicherheiten in x-Richtung aus Unsicherheitsbudget
- Unsicherheit in y-Richtung gemäß ISO 13528 aus den Daten

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

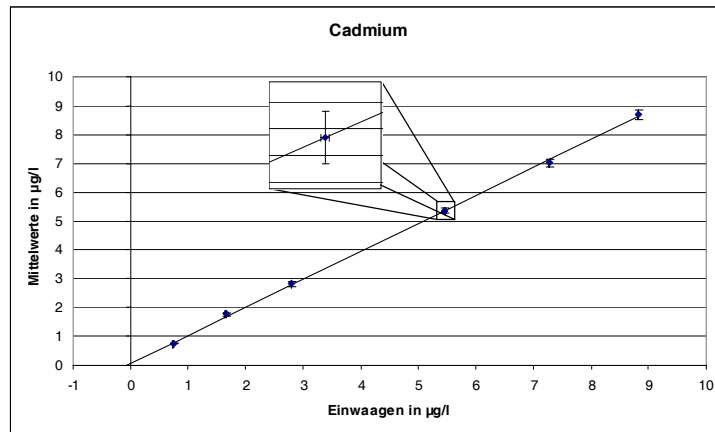
8

M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3





Bestimmung des Matrixgehalts



9

M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3



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 der Matrixwert
- Das Programm berechnet auch dessen Unsicherheit

10

M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3

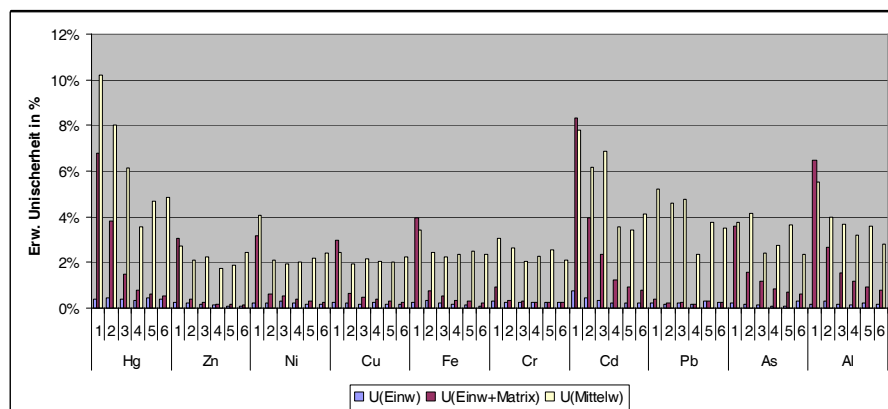


Referenzwert und seine Unsicherheit

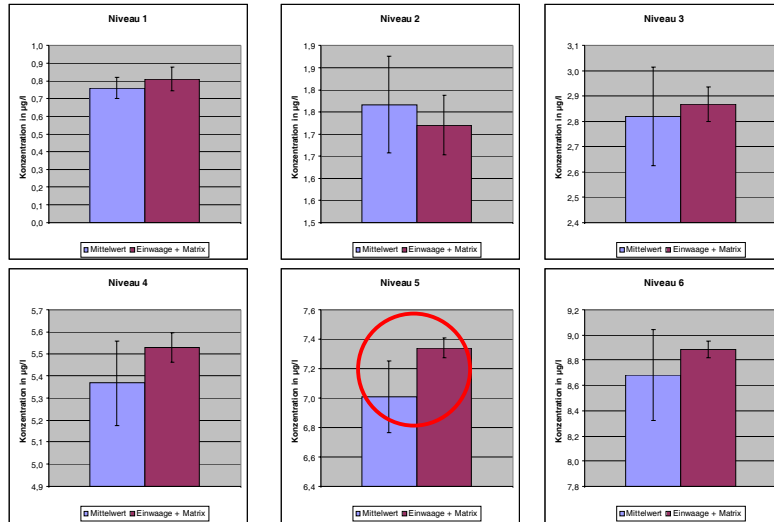
$$X_{ref} = X_{Einwaage} + X_{Matrix}$$

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

Unsicherheiten im Vergleich



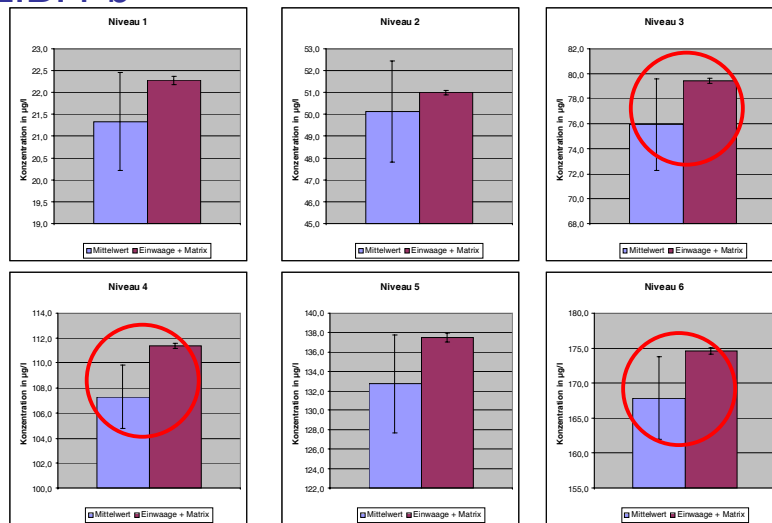
Mittelwert – Referenzwert z.B. Cd



13 M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3



Mittelwert – Referenzwert z.B. Pb



14 M. Koch: Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen - Teil 3





Wozu die Referenzwerte?

- Der übliche Vergleich mit dem Mittelwert liefert streng genommen nur die Vergleichbarkeit zwischen den Laboratorien
- Der Vergleich mit einem rückführbaren Referenzwert liefert eine Aussage über die Richtigkeit
- Diese Richtigkeit kann zur Messunsicherheitsabschätzung und als Nachweis der Rückführbarkeit bei der Akkreditierung genutzt werden



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



Herzlichen Dank

- Dr. Detlef Schiel, Dr. Olaf Rienitz
Physikalisch-Technische Bundesanstalt
- Dr. Wolfram Bremser
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
für die Hilfe bei der Entwicklung und Berechnung