

Rückführbarkeit von Ringversuchsergebnissen Teil 2: Möglichkeiten der praktischen Realisierung

Olaf Rienitz, PTB, Braunschweig

Jahrestagung 2006/2007 der Analytischen Qualitätssicherung B-W, ISWA, Stuttgart, 15.03.2007

Rückführbare Referenzwerte

1. Messung mit *primären* Methoden

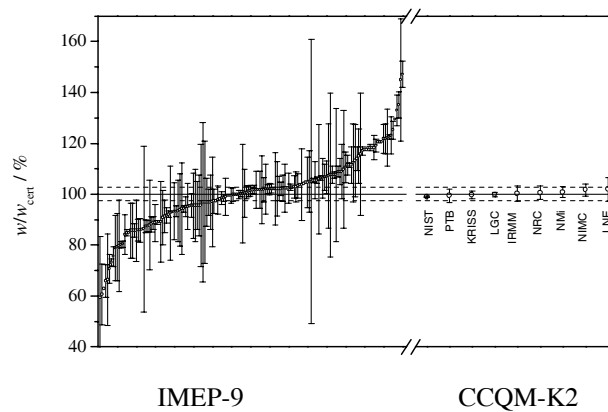
- Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (IDMS)
- Gravimetrie
- ...

2. Verwendung vorhandener Daten

- Ansatzdaten (volumetrisch und/oder gravimetrisch)
- Matrixgehalt aus
 - Ergebnissen der Teilnehmer
 - Messungen des Veranstalters

1. Messung mit primären Methoden I

Beispiel: Cadmium in Flußwasser, $w_{\text{cert}}(\text{Cd}) = (9,38 \pm 0,25) \text{ ng/g}$



Primäre Methode

Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM)

Report of the 4th meeting, 1998.

5

Definition of a primary method

A primary method of measurement is a method having the highest metrological qualities, whose operation can be completely described and understood, for which a complete uncertainty statement can be written down in terms of SI units.

1. Messung mit primären Methoden II



Ringversuch 1/2006, TW A2 – Spurenelemente in Trinkwasser

Veranstalter: AQS B-W

Analyte: Sb, Cr, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr(IV)

Gravimetrischer Ansatz: 12 Konzentrationsniveaus je Analyt

Teilnahme PTB AG 3.11 Anorganische Analytik:

- **IDMS mit MC-ICP-MS (Neptune)**
- **2 Probennahmen im Abstand von 8 Wochen**
- **Verdunstungskorrektur Lagerung**
- **Verwendung von primären Referenzmaterialien (PRM)**
- **Gravimetrische, auftriebskorrigierte Ansätze**



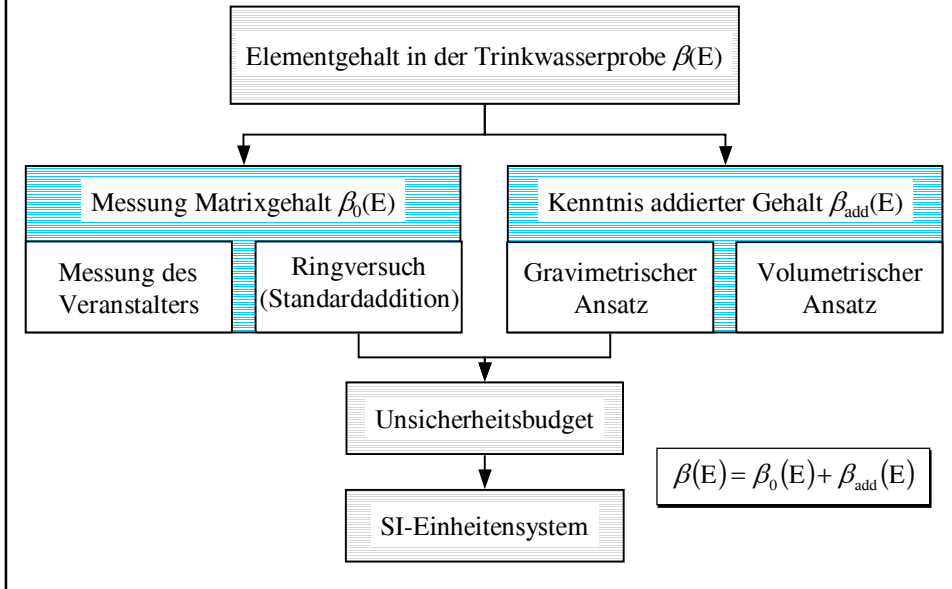
1. Messung mit primären Methoden III



MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune)



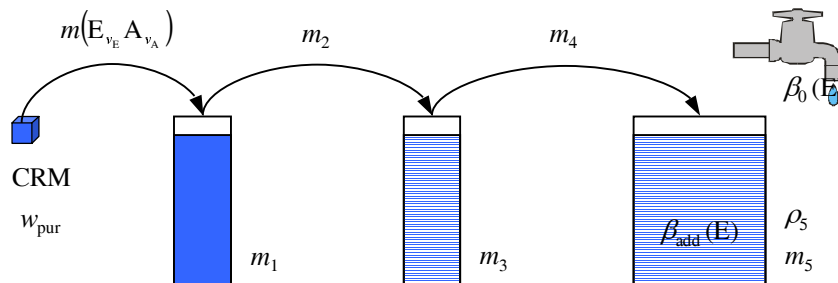
2. Verwendung vorhandener Daten I



2. Verwendung vorhandener Daten II

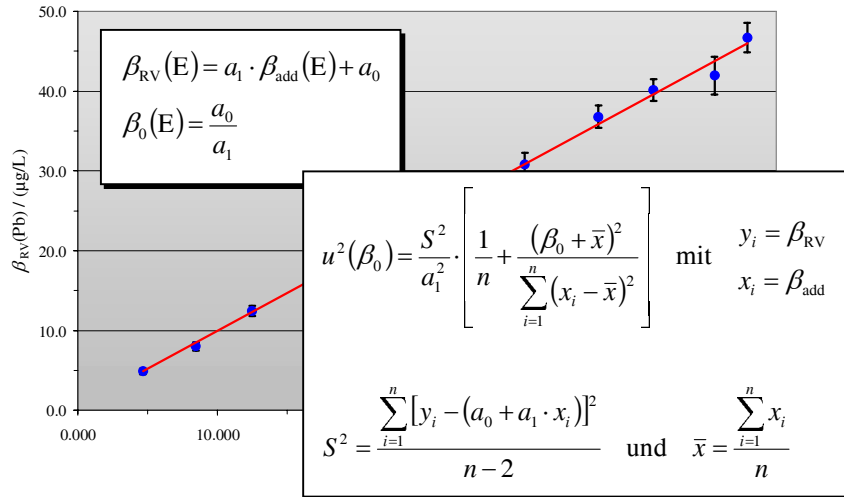
1. Addierter Gehalt aus gravimetrischem Ansatz

$$\beta_{add}(E) = \frac{w_{pur} \cdot m(E_{v_E} A_{v_A})}{K \cdot m_1} \cdot \frac{v_E \cdot M(E)}{M(E_{v_E} A_{v_A})} \cdot \frac{m_2}{m_3} \cdot \frac{m_4}{m_5} \cdot \rho_5$$

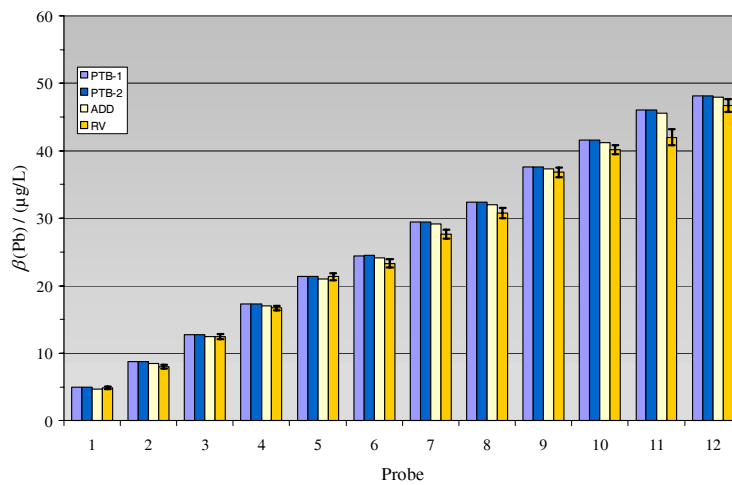


2. Verwendung vorhandener Daten III

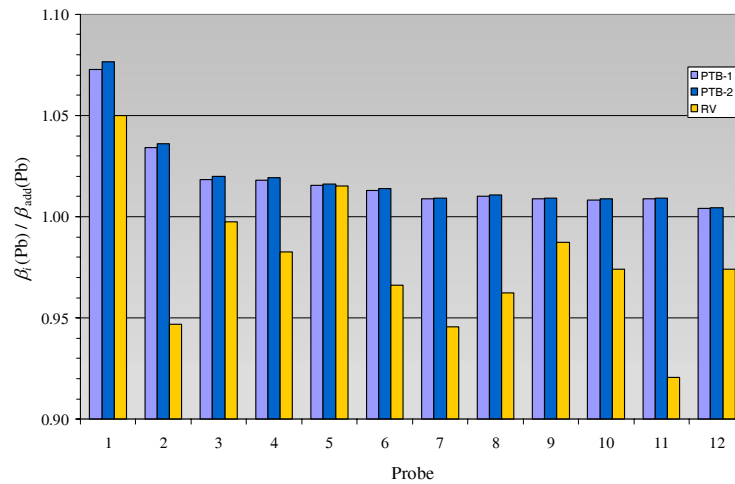
2. Matrixgehalt aus Ringversuchsergebnissen (Standardaddition)



2. Verwendung vorhandener Daten IV

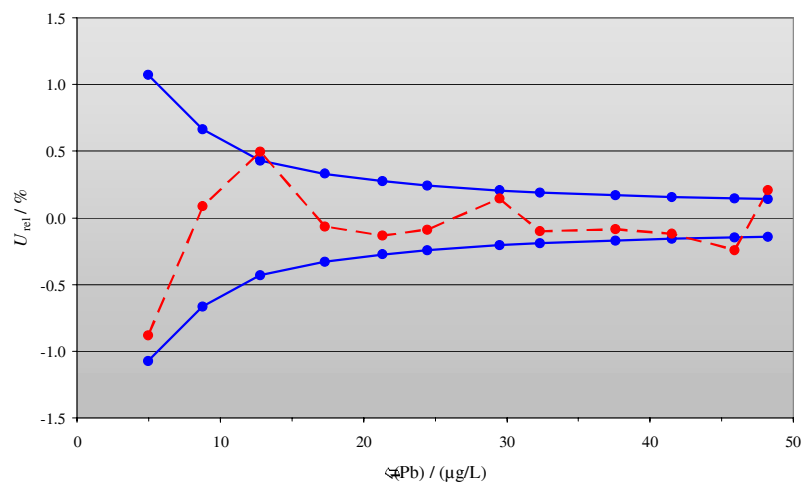


2. Verwendung vorhandener Daten V



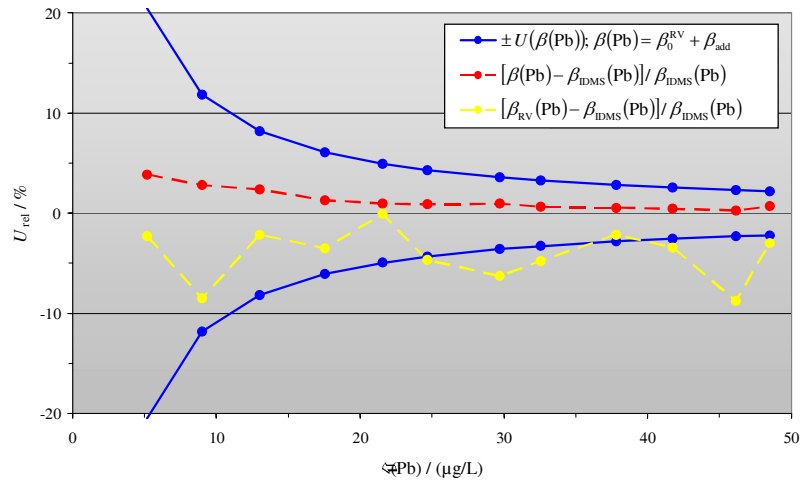
2. Verwendung vorhandener Daten VI

Referenzwert aus Ansatz und primärer Methode



2. Verwendung vorhandener Daten VII

Referenzwert aus Ansatz und Ringversuch



Zusammenfassung I

Messung mit primären Methoden

1. Ringversuchs-„Mittelwert“ zeigt bis zu 10 % Abweichung
 2. Bestimmung des Matrixgehaltes im Ansatz-Trinkwasser wichtig
 3. regelmäßige PTB-Teilnahme unmöglich
- Nutzung vorhandener Daten aus Probenansatz bessere Lösung

Zusammenfassung II



Verwendung vorhandener Daten

1. Ansatz der Proben unter Verwendung von zertifizierten (rückgeführten) Referenzmaterialien
 2. Vollständige mathematische Beschreibung der Ansatzprozedur
 3. Bestimmung des Matrixgehaltes aus Ringversuchsdaten
 4. Berechnung der Meßunsicherheit
 5. Prüfung der Vorgehensweise mit primären Methoden im Bedarfsfall
- **Rückgeführter Referenzwert** ohne direkte Messung aus vorhandenen Daten (fast) **ohne Mehraufwand**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Rückführbarkeit



*International Vocabulary of Basic and General Terms in
Metrology (VIM), 3rd Edition*

2.24

(6.10)

metrological traceability

property of a measurement result relating the result to a stated metrological reference through an unbroken chain of calibrations of a measuring system or comparisons, **each contributing to the stated measurement uncertainty**

