

Antworten zu SD IV/XA F00

- a. Kommentieren Sie die einzelnen Arbeitsschritte kritisch! Ist das Vorgehen sinnvoll? Was würden Sie verbessern?

Die Probenahme ist völlig unzulänglich. Eine Probemenge von 1 g ist viel zu wenig. Es müssten systematisch von verschiedenen Stellen des Mittelstreifens Inkremente genommen werden, die dann zu einer einzigen Probe von einigen hundert Gramm zusammengefasst werden. Durch den Einsatz eines Polylöffels aus Aluminium kann eine so kleine Probe leicht kontaminiert werden. Nach dem Aufschluss im Autoklaven ist die Flüssigkeit leicht trüb. Sie kann nicht einfach auf ein Volumen von 100 ml gebracht und ohne weitere Behandlung in das Graphitrohr eines AAS eingespritzt werden. Die Trubstoffe können sich im Messkolben setzen, was zu einer unkontrollierten Entmischung führt. Das Einspritzen von sehr kleinen Volumina eines inhomogenem Materials führt zu schlechter Präzision. Besser ist es, die Trubstoffe durch Filtration oder Zentrifugation zu entfernen. Da die Probe HF enthält, kann sie nicht einfach in ein Glasgefäss gegeben werden. Sie müsste vorher neutralisiert werden.

Beim Arbeiten mit inhomogenem Material sollte auf die Kompensation des Untergrundes nicht verzichtet werden. Ein grösseres Körnchen Trubstoff, das zufällig in die Probe gerät, kann beim Atomisieren das Licht der Bleilampe absorbieren und eine erhöhte Konzentration an Blei vortäuschen. Mit einer Untergrundkompensation liesse sich das weitgehend vermeiden.

Die Zugabe des Standards erfolgt mit einer kleinen Eppendorfpipette. Dies kann nicht sehr präzise erfolgen. Zudem wird nur ein einziges Mal Standard addiert. Man verlässt sich auf die Linearität der Kalibrationsfunktion. Das ist bei der Methode AAS/Graphitrohr kritisch, besonders wenn die Erhöhung der Konzentration sehr gross ist, wie im vorliegenden Fall.

Durch das mehrfache Einspritzen der Lösungen wird nur ein Teil des Messfehlers erfasst, da der Aufarbeitungsschritt nur einmal durchgeführt wird. Der Messfehler wird durch das Auswerten mit der linearen Regression unterschätzt, sofern bei der Berechnung des Fehlers nicht eine zusätzliche Unsicherheit berücksichtigt wurde.

Das Modell der linearen Regression setzt die Unabhängigkeit der Messfehler von der Konzentration voraus. Diese Annahme ist offensichtlich verletzt. Die Streuungen bei den beiden Konzentration sind unterschiedlich. Zudem enthält der Datensatz einen Ausreisser.

- b. Schätzen Sie die Fehler der einzelnen Arbeitsschritte ab!

Probenahme: Faktor 10.

Aufschluss mit HF und HNO₃: durch Kontamination bis zu einem Faktor 2.

Umfüllen in Messkolben: Der Becher des Aufschlussgerätes besteht vermutlich aus Teflon. Die Probe enthält 8.3 µg Blei. Vermuteter Verlust durch Adsorption an der Gefässwand sicherheitshalber 10%.

Auffüllen zur Marke: <1%.

Einspritzen von 20 µl: einige %.

Addition von Standard: 2%.

Mögliche unerkannte Krümmung in der Kalibrationskurve: 20%.

Unzulängliches Fehlermodell: 20%.

Ausreisser: 10%.

- c. Was ist mit der Angabe (99,9%, $v=38$) wohl gemeint? Ihr Kommentar?

Es wurde eine statistische Sicherheit von 99,9% gewählt. Das 20-malige Einspritzen der Lösung bei zwei Konzentrationen führt nach dem Abzug von zwei angepassten Parametern (Steigung, Achsenabschnitt) zu 38 Freiheitsgraden.

Diese Angabe ist irreführend. Es entsteht der Eindruck, dass die Varianz des gesamten Messfehlers mit 38 Freiheitsgraden geschätzt wurde. Dies gilt aber nur für jenen Teil des Messfehlers, der durch die Wiederholungen erfasst wurde. Der Fehler durch die Schritte der Aufarbeitung wurden nicht berücksichtigt.

Die angegebene statistische Sicherheit von 99,9% täuscht eine Sicherheit vor, die nicht besteht. Mindestens eine wesentliche Modellannahme über das Verhalten der Messfehler ist verletzt. Vernünftig und üblich ist die Angabe von 95%-Schranken. Die Modellannahme der Normalverteilung ist im Bereich oberhalb von 99% statistischer Sicherheit im allgemeinen verletzt.

d. Welche Störeinflüsse kann man mit einer Standardaddition korrigieren? Welche nicht?

Man kann individuelle Änderungen der Steigung der Kalibrationsgeraden erfassen, nicht aber ein individuelles zusätzliches Untergrundsignal.