

Antworten zu SD IV+XA (H94)

Betrachtet wird eine Messapparatur zur photometrischen Bestimmung von Konzentrationen. Bei der Kalibration hat man die Freiheit, die Konzentration der Kalibrationslösungen zu wählen.

a) Nennen Sie Kriterien für die Wahl der Konzentrationen!

Die Wahl der Konzentrationen richtet sich nach der Anzahl Parameter, die mit der Kalibration bestimmt werden müssen, der Notwendigkeit von Wiederholmessungen und der Grösse des abgedeckten Konzentrationsbereiches.

b) Was ist der Sinn von Wiederholmessungen?

Durch Wiederholungen lässt sich die Varianz der Messfehler schätzen, ohne Annahmen über die Form der Kalibrationsfunktion machen zu müssen. So kann auch eine Abweichung von Modellannahmen erkannt werden.

Wiederholmessungen lassen eine Abhängigkeit der Varianz von der Konzentration erkennen. Bei wenigen Messungen lassen sich Ausreisser nicht ohne weiteres erkennen. Durch Wiederholungen lässt sich das weitgehend vermeiden.

Bild 1 zeigt eine Kalibration ohne Wiederholungen. Diese Situation eignet sich vor allem, wenn die Kurvature der Kalibrationsfunktion über einen grösseren Bereich ermittelt werden soll und wenn die ungefähre Varianz der Messfehler bekannt ist. Das Vorgehen empfiehlt sich auch, wenn mehrere Parameter anzupassen sind. Bei Gültigkeit des Gesetzes von Lambert und Beer ist diese Wahl der Konzentrationen nicht zu empfehlen.

Bild 2 zeigt eine Wiederholung bei jeder Konzentration. Mit diesem Design lassen sich z.B. Abweichungen von der Linearität erkennen.

Das Vorgehen in Bild 3 ist nur geeignet, wenn man sicher sein kann, dass keine Abweichungen von der Linearität bestehen. Gilt das Gesetz von Lambert und Beer streng, ist diese Wahl die am besten geeignete. Man wählt die beiden Konzentrationen so, dass der ganze gewünschte Messbereich abgedeckt wird.

Der Hebelpunkt in Bild 4 lässt sich im allgemeinen nicht rechtfertigen. Er bestimmt die Steigung der Kalibrationsgeraden ganz wesentlich. Das Vorgehen ist sehr empfindlich auf Abweichungen von den Modellannahmen. So lässt sich z.B. nicht erkennen, ob der Hebelpunkt mit einem groben Fehler behaftet ist.

Für das Vorgehen in Bild 5 gibt es kaum eine Rechtfertigung. Denkbar ist, dass eine Konzentration, die bereits grob bekannt ist, mit möglichst grosser Präzision bestimmt werden soll. Zu diesem Zweck wählt man nur Konzentrationen in unmittelbarer Umgebung dieses Wertes. Abweichungen von den Modellannahmen werden dann unbedeutend. Das Vorgehen ist dennoch problematisch. Die Steigung der Kalibrationsgeraden lässt sich nur mit grosser Unsicherheit bestimmen. Der Gültigkeitsbereich der Kalibration ist daher auf den kleinen Konzentrationsbereich beschränkt, der experimentell abgedeckt ist. Am besten bestimmt man die Steigung mit einem zweiten Experiment (Bild 3 mit wenigen Punkten) und

hält sie auf diesem Wert fest. Ausnahmsweise könnte eine zusätzliche Messung die Steigung festlegen (Bild 4).

Mit dem Design in Bild 6 lässt sich die Steigung der Kalibrationsgeraden nicht feststellen. Das Vorgehen ist nur geeignet, wenn zusätzliche Information über den Verlauf der Geraden vorhanden ist. Weiss man, dass die Gerade durch den Nullpunkt läuft, etwa bei Fluoreszenz-Messungen, kann das Vorgehen das geeignetste sein. Man wählt die grösste Konzentration, die noch abgedeckt sein soll. Es darf allerdings keinen Zweifel an der Linearität geben. Beim Einsatz von Zweistrahlgeräten lässt sich ein Nullabgleich durchführen. Die Gerade läuft danach scheinbar durch den Nullpunkt. Sie tut es nicht wirklich, da der Nullabgleich mit der Präzision einer Einzelmessung erfolgt. Ein Vorgehen nach Bild 6 ist dann der Situation in Bild 4 ähnlich. Das am besten geeignete Design ist jenes in Bild 3, sofern man die Linearität der Kalibrationsfunktion garantieren kann.

- c) Aus Zeit- und Kostengründen kann man nur eine beschränkte Anzahl Einzelmessungen durchführen. Wie wird der Aufwand sinnvoll auf Kalibration und nachfolgende Messung an den Proben verteilt? Was sind die Kriterien?

Die Aufteilung der Messungen auf Kalibration und Proben wird wesentlich durch die Lebensdauer der Kalibration und die Komplexität der Kalibrationsfunktion bestimmt. Besonders viele Messungen für die Kalibration sind nötig, wenn sie oft wiederholt werden muss und wenn dabei mehrere Parameter anzupassen sind.

- d) Im allgemeinen kann eine Kalibration nicht beliebig lange verwendet werden. Nach einer bestimmten Zeit muss sie wiederholt werden. Nach welchen Kriterien beurteilen Sie die Länge dieser Frist? Nach welchen Ereignissen würden Sie prinzipiell neu kalibrieren?

Die Lebensdauer einer Kalibration wird wesentlich durch die Stabilität des zugrundeliegenden Messprinzips bestimmt. Eine besonders kurze Lebensdauer hat eine Kalibration z.B. in der Atomabsorptionsspektrometrie. Sowohl die Absorption in der Flamme als auch im Graphitrohr sind zeitlich wenig stabil. Im Gegensatz dazu verändert sich die Messausbeute eines γ -Szintillationszählers praktisch nicht. In der Photometrie wird oft eine Farbreaktion durchgeführt. Die Lebensdauer der Kalibration wird durch die Stabilität der Reagenzien mitbestimmt.

Eine Neukalibration ist erforderlich, nachdem eine wichtige Komponente des Messgeräts ausgetauscht wurde und nach jeder Zäsur, die das Messgerät verändert. Typische Beispiele dafür sind die Zubereitung neuer Reagenzien, der Austausch eines Graphitrohres (AAS), die Verwendung neuer Küvetten, das Abstellen des Messgeräts über Wochenende, allenfalls auch der Wechsel des Bedienungspersonals. Letzteres drängt sich auf, wenn wichtige Vorbereitungsschritte im Labor nötig sind.

- e) Erklären Sie den Begriff "statistische Sicherheit"!

Einem statistischen Test liegen Modellannahmen zugrunde. Eine davon ist die Nullhypothese, eine Annahme, deren Plausibilität mit dem Test beurteilt werden soll. Bei Gültigkeit der Nullhypothese lässt sich berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Test infolge rein

statistischer Schwankungen eine Verwerfung der Nullhypothese nahelegt (Irrtumswahrscheinlichkeit α). In den anderen Fällen führt der Test zum richtigen Ergebnis. Diese Wahrscheinlichkeit heisst "statistische Sicherheit" ($1-\alpha$).

f) Welche der drei angeführten statistischen Sicherheiten würden Sie im vorliegenden Fall wählen? Begründen Sie Ihre Aussage!

Eine der Modellannahmen des Tests ist die Form der Verteilung der Messfehler. Hier wurde die Normalverteilung angenommen. Eine der Eigenschaften dieser Verteilung ist der extrem schnelle Abfall der Dichte in den Aussenbereichen. Dieses Verhalten deckt sich kaum mit jenem der tatsächlichen Verteilung. Wählt man also 99.999% statistische Sicherheit, verletzt man dadurch eine wichtige Modellannahme. Man wähnt sich in einer Sicherheit, die nicht besteht. Oft wird 95% gewählt, weil dieser Wert als recht robust gegen Verletzungen der Annahme einer Normalverteilung angesehen wird. Wenn eine Überschreitung des gesetzlichen Höchstwertes plausibel ist, wird man geeignete Massnahmen ergreifen. Ein Wert von 95% ist dazu ausreichend. Durch die Wahl einer grossen statistischen Sicherheit verschafft man sich keine Sicherheit.