

Bestimmung von Blei in Wasser

(Beispiel: Abwasserüberwachung)

Verfahren in Anlehnung an DIN 38406-6 (AAS, Luft-Ethin-Flamme) aus:

„Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“

Absorptionslinie: 283,3 nm;

Messbereich: Massenkonzentration 0,5 mg/l bis 10 mg/l

Ziel: Ermittlung der Massenkonzentration an Blei in einer Abwasserprobe.

Bestimmung von Blei in Wasser

Durchführung:

- 40 ml Wasserprobe mit je 1 ml HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ g/ml}$) und H_2O_2 ($w = 30 \%$) aufschließen.
- In Messkolben auf 100 ml auffüllen (Messlösung).
- Messung der Extinktion (Mittelwert aus 5 Einzelmessungen).
- Ermittlung der Massenkonzentration an Blei in der Messlösung aus der vorher aufgestellten Kalibriergeraden.
- Umrechnung auf die Massenkonzentration in der Wasserprobe.
- Ermittlung der Messunsicherheit.

Bestimmung von Blei in Wasser

Messgröße: Massenkonzentration an Blei in der Wasserprobe, β_{wp} , in mg/l

Modell:
$$\beta_{\text{wp}} = \frac{\beta_{\text{m}} V_{\text{m}}}{V_{\text{wp}} R}$$

$$\beta_{\text{m}} = \frac{E_{\text{m}} - a}{b}$$

aus der Kalibriergeraden:

$$E = a + b\beta$$

oder allgemein:

$$y = a + b x$$

β_{m} : Massenkonz. Pb in Messlösung

V_{m} : Volumen der Messlösung

V_{wp} : Volumen der Wasserprobe

R : Wiederfindung (Recovery)

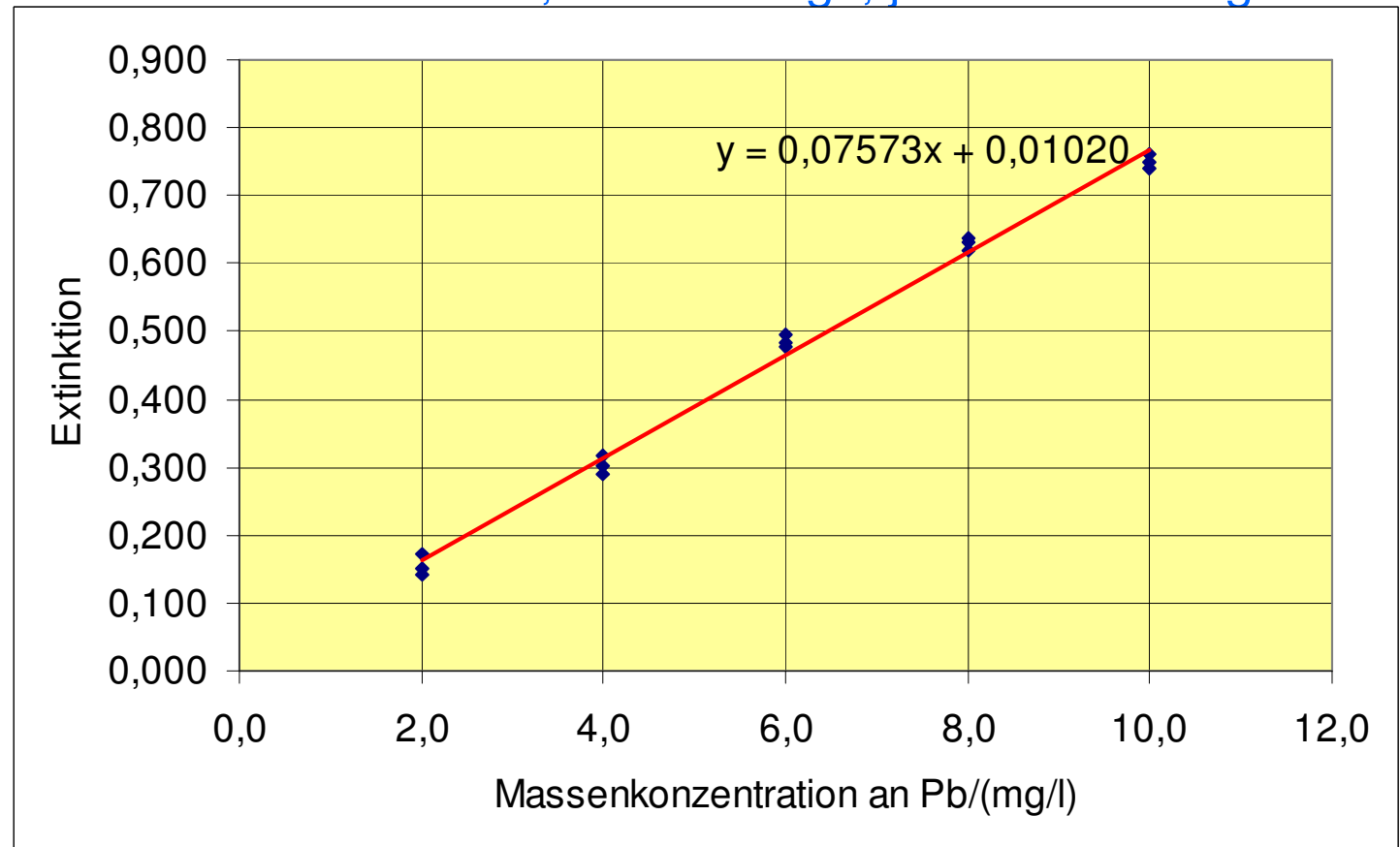
E_{m} : Extinktion der Messlösung,
ohne Blindwertabzug

a : Achsenabschnitt } der
 b : Steigung } Kalibriergeraden

Bestimmung von Blei in Wasser

Massen-Konzentration x mg/l	Extinktion y
2,000	0,151
2,000	0,142
2,000	0,173
4,000	0,318
4,000	0,291
4,000	0,302
6,000	0,483
6,000	0,478
6,000	0,495
8,000	0,636
8,000	0,618
8,000	0,631
10,000	0,741
10,000	0,762
10,000	0,748

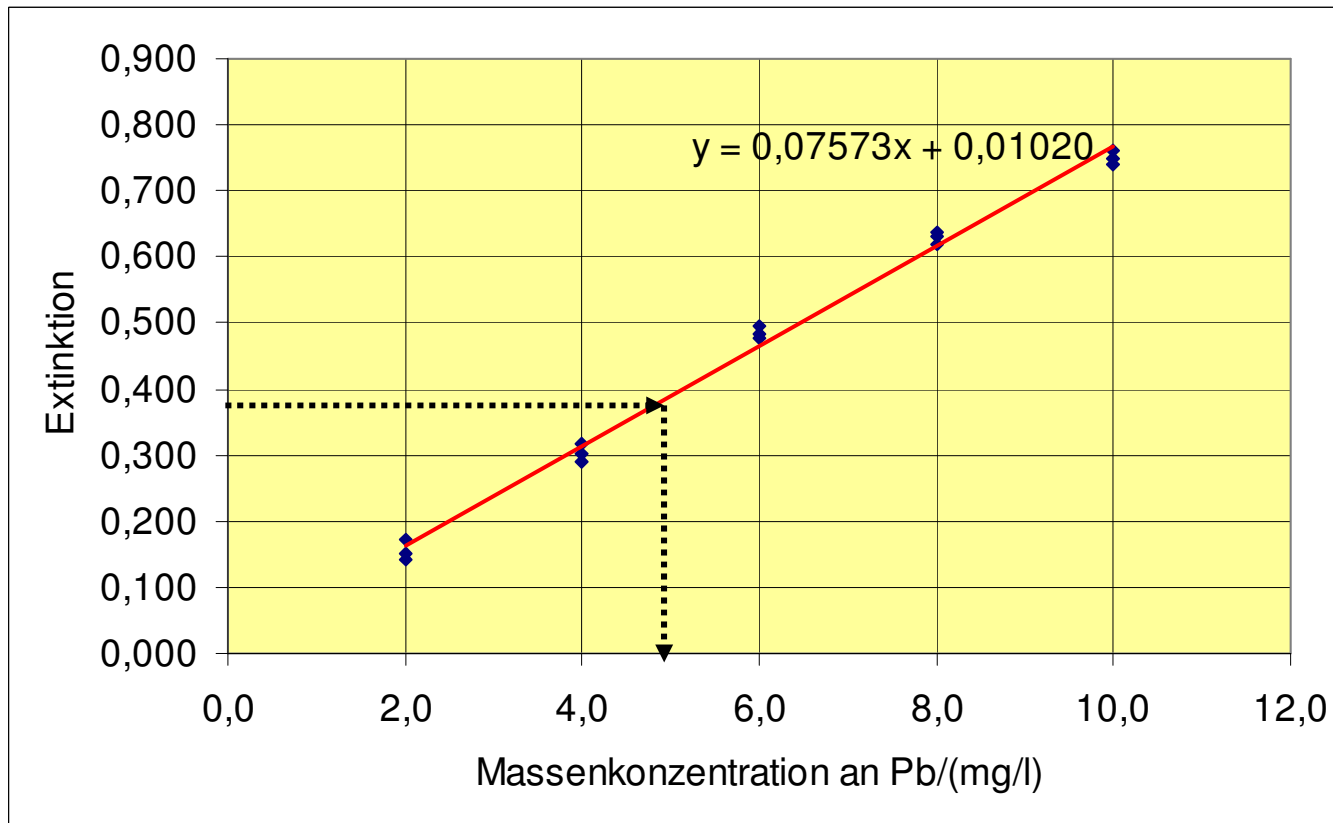
Aufstellung der Kalibriergeraden:
fünf Konzentrationen, 2 bis 10 mg/l, je drei Messungen.



Bestimmung von Blei in Wasser

Ermittlung der Extinktion der Messlösung und der dazugehörigen Massenkonzentration an Pb über die Kalibriergerade:

$\bar{E}_m = 0,3834$ (Mittelwert aus $p = 5$ Wiederholungsmessungen)



Ergebnis:

$$\beta_m = \frac{\bar{E}_m - a}{b}$$
$$= \frac{0,3833 - 0,0102}{0,07573}$$

$$\beta_m = 4,928 \text{ mg/l}$$

Bestimmung von Blei in Wasser

Endergebnis: $\beta_{\text{wp}} = \frac{\beta_{\text{m}} V_{\text{m}}}{V_{\text{wp}} R} = \frac{4,923 \cdot 100}{40 \cdot 0,98} = 12,56 \text{ mg/l}$

Relative Standardunsicherheit zum Endergebnis:

$$\frac{u(\beta_{\text{wp}})}{\beta_{\text{wp}}} = \sqrt{\left(\frac{u(\beta_{\text{m}})}{\beta_{\text{m}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{m}})}{V_{\text{m}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{wp}})}{V_{\text{wp}}}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2}$$

- Darin ist die Unsicherheit von β_{m} durch die Unsicherheit der Kalibriergeraden und die Streuung der Extinktion der Messlösung gegeben.
- Die Unsicherheiten von V_{m} und V_{wp} ergeben sich aus den Eichfehlergrenzen der Volumenmessgeräte.
- Die Wiederfindung R und die dazu gehörende Unsicherheit sind aus der Methodvalidierung bekannt: $R = 0,98$; $u_{\text{rel}}(R) = 1,6 \%$

Bestimmung von Blei in Wasser

Ermittlung von $u(\beta_m)$ aus der Unsicherheit der Kalibriergeraden und der Streuung der Extinktionswerte E_m der Messlösung:

Zur Vereinfachung der Schreibweise: $\beta_m = x$ und $E_m = y$ (s. Tabelle und Graphik)

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} \left\{ \frac{s^2(y_k)}{p} + s_R^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_n (x_i - \bar{x})^2} \right] \right\}$$

s_R : Residuen-Standardabweichung der Extinktionswerte aus der Kalibrierung

Zahl der Messungen y_k : $p = 5$

Zahl der Kalibrierpunkte x_i : $n = 15$

Voraussetzung für die Anwendung dieser Gleichung:

Die Unsicherheit der Kalibrierlösungen ist zu vernachlässigen gegenüber der Streuung der Extinktionswerte.

Bestimmung von Blei in Wasser

Lineare Regression

In vielen Fällen genügt eine lineare Funktion als Kalibrierfunktion zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Eingabe x und der Ausgabe y :

$$y = a + b x$$

Die Koeffizienten a und b werden durch eine Anpassung der Funktion an die Wertepaare (x_i, y_i) an den n Kalibrierpunkten nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadratsumme bestimmt.

Bestimmung von Blei in Wasser

Die Unsicherheiten zu den Werten der Koeffizienten a und b folgen aus der Regression, als Folge der Streuung der Messwerte y an den Stellen x_i :

Voraussetzung: die Unsicherheiten zu den Werten x_i der Kalibriernormale sind zu vernachlässigen.

$$u^2(a) = s^2(a) = s_R^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right)$$

s_R :
Residuen-Standardabweichung auf Grund der Streuung der y_i

$$u^2(b) = s^2(b) = \frac{s_R^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$u(a, b) = \text{Cov}(a, b) = - \frac{s_R^2 \bar{x}}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Die Korrelation zwischen Achsenabschnitt a und Steigung b muss berücksichtigt werden.

Bestimmung von Blei in Wasser

Nach Berechnung der Kalibrierfunktion kann sie in Umkehrung benutzt werden, um den Wert x der analytischen Zielgröße aus dem Signal y der Messeinrichtung zu ermitteln:

$$x = \frac{y - a}{b}$$

Inverse Kalibrierfunktion: Analysenfunktion

Unsicherheit (Varianz) zur analytischen Zielgröße x :

$$u^2(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)^2 u^2(y) + \left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)^2 u^2(a) + \left(\frac{\partial x}{\partial b}\right)^2 u^2(b) + 2\left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial b}\right)u(a, b)$$

Anwendung der Fortpflanzungsregel auf das Modell.

Bestimmung von Blei in Wasser

Berechnung der Ableitungen der Modellgleichung:

$$x = \frac{y - a}{b}$$

$$u^2(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)^2 u^2(y) + \left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)^2 u^2(a) + \left(\frac{\partial x}{\partial b}\right)^2 u^2(b) + 2 \left(\frac{\partial x}{\partial a}\right) \left(\frac{\partial x}{\partial b}\right) u(a, b)$$

$$\frac{\partial x}{\partial y} = \frac{1}{b}$$

$$\frac{\partial x}{\partial a} = -\frac{1}{b}$$

$$\frac{\partial x}{\partial b} = -\frac{x}{b}$$

$$\frac{\partial x}{\partial a} \frac{\partial x}{\partial b} = \frac{x}{b^2}$$

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} [u^2(y) + u^2(a) + x^2 u^2(b) + 2 x u(a, b)]$$

Bestimmung von Blei in Wasser

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} [u^2(y) + u^2(a) + x^2 u^2(b) + 2x u(a, b)]$$

$$u^2(y) = s^2(\bar{y}) = \frac{s^2(y_k)}{p}$$

$$u^2(a) = s_R^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right)$$

$$u^2(b) = \frac{s_R^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$u(a, b) = - \frac{s_R^2 \bar{x}}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Bestimmung von Blei in Wasser

$$\text{Mit } \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = S_{xx}$$

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} \left[s^2(\bar{y}) + s_R^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right) + s_R^2 \frac{x^2}{S_{xx}} - s_R^2 \frac{2x\bar{x}}{S_{xx}} \right]$$

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} \left[s^2(\bar{y}) + s_R^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} + \frac{x^2}{S_{xx}} - \frac{2x\bar{x}}{S_{xx}} \right) \right]$$

$(x - \bar{x})^2 / S_{xx}$

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} \left\{ s^2(\bar{y}) + s_R^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right] \right\}$$

Bestimmung von Blei in Wasser

mit:

$$s^2(\bar{y}) = \frac{s^2(y_k)}{p}$$

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} \left\{ \frac{s^2(y_k)}{p} + s_R^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right] \right\}$$

Häufig wird folgende Formel angegeben:

$$u^2(x) = \frac{s_R^2}{b^2} \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

Hier wird s_R aus der Kalibrierung als Standardabweichung der y - Werte verwendet:

Bestimmung von Blei in Wasser

$$u^2(x) = \frac{1}{b^2} \left\{ \frac{s^2(y_k)}{p} + s_R^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right] \right\} \quad \begin{array}{l} p = 5 \\ n = 15 \end{array}$$

Daten aus der Kalibrierung:

$$b = 0,07573$$

$$\bar{x} = 6$$

$$\sum_n (x_i - \bar{x})^2 = 120$$

$$\begin{aligned} s_R^2 &= \frac{1}{n-2} \sum (y_i - a - b x_i)^2 \\ &= 0,0003422 \end{aligned}$$

Messung an der aufbereiteten Probe:

Extinktionswerte:

0,396

0,415

0,374 Mittelwert: 0,3834

0,369

0,363

Varianz des Mittelwerts:

$$s^2(\bar{y}) = s^2(y_k) / p = 0,0000935$$

Bestimmung von Blei in Wasser

Einsetzen der Daten aus der Kalibrierung und der Messung an der Probe ergibt:

$$u^2(x) = 0,020844$$

$$u(x) = u(\beta_m) = 0,144 \quad \text{mg/l}$$

$$\frac{u(x)}{x} = \frac{u(\beta_m)}{\beta_m} = 0,0293 = 2,93\%$$

Bestimmung von Blei in Wasser

$$\frac{u(\beta_{\text{wp}})}{\beta_{\text{wp}}} = \sqrt{\left(\frac{u(\beta_{\text{m}})}{\beta_{\text{m}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{m}})}{V_{\text{m}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{wp}})}{V_{\text{wp}}}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2}$$

$$\frac{u(\beta_{\text{m}})}{\beta_{\text{m}}} = 0,0293$$

$$\frac{u(V_{\text{m}})}{V_{\text{m}}} = ?$$

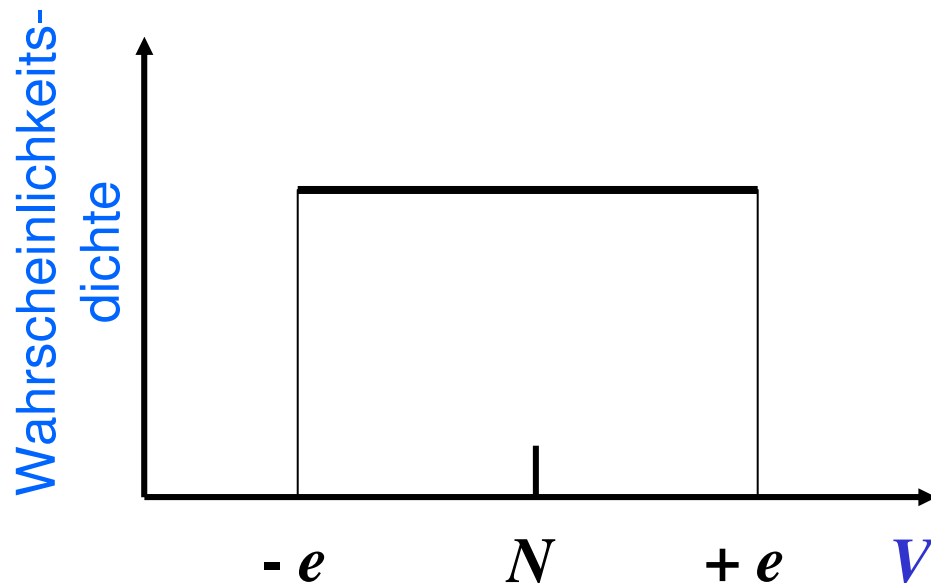
$$\frac{u(V_{\text{wp}})}{V_{\text{wp}}} = ?$$

$$\left(\frac{u(R)}{R}\right) = 0,016$$

Bestimmung von Blei in Wasser

Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion (PDF) des Volumens V einer Pipette oder eines Messkolbens, die die Anforderung der Konformitätsprüfung einhalten:

Die PDF stellt die Wahrscheinlichkeitsdichte der möglichen Werte des abgegebenen Volumens dar.



e : Eichfehlergrenze (im Text m.p.e.)

$$u(V) = \text{Breite der pdf} / (2 \sqrt{3})$$

$$u(V) = 2e / (2 \sqrt{3}) \\ = e / \sqrt{3}$$

Bestimmung von Blei in Wasser

Unsicherheiten der Volumenmessungen:

Volumen der Abwasserprobe: $V_{wp} = 40,00$ ml
gemessen mit einer Pipette, 40 ml, m.p.e. 0,05 ml.

Rechteckverteilung:

$$u(V_{wp}) = 0.05/\sqrt{3} = 0,029 \text{ ml}$$

$$u(V_{wp})/V_{wp} = 0,00072 (= 0,072 \%)$$

Volumen der Messlösung: $V_m = 100,00$ ml

Gemessen mit einem Messkolben, 100 ml, m.p.e 0,10 ml.

Rechteckverteilung:

$$u(V_m) = 0.10/\sqrt{3} = 0,058 \text{ ml}$$

$$u(V_m)/V_m = 0,00058 (= 0,058 \%)$$

Bestimmung von Blei in Wasser

Diese Unsicherheitsberechnung gilt nur unter den folgenden einschränkenden Voraussetzungen :

- Die Pipette und der Messkolben werden mit derselben Erfahrung und Korrektheit benutzt wie bei der Konformitätsprüfung bei der Eichbehörde .
- Nur dann kann die Wiederholbarkeit der Volumenmessung als schon berücksichtigt gelten.
- Die Temperatur der Lösungen wird innerhalb von ± 1 °C auf der Nenntemperatur von 20 °C gehalten, damit keine Volumenkorrektur erforderlich ist.

Bestimmung von Blei in Wasser

$$\frac{u(\beta_{\text{wp}})}{\beta_{\text{wp}}} = \sqrt{\left(\frac{u(\beta_{\text{m}})}{\beta_{\text{m}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{m}})}{V_{\text{m}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{wp}})}{V_{\text{wp}}}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2}$$

$$\frac{u(\beta_{\text{m}})}{\beta_{\text{m}}} = 0,0293$$

$$\frac{u(V_{\text{m}})}{V_{\text{m}}} = 0,00058$$

$$\frac{u(V_{\text{wp}})}{V_{\text{wp}}} = 0,00072$$

$$\left(\frac{u(R)}{R}\right) = 0,016$$

$$\frac{u(\beta_{\text{wp}})}{\beta_{\text{wp}}} = \sqrt{0,0293^2 + 0,0006^2 + 0,0007^2 + 0,016^2} = 0,0334 \cong 3,3\%$$