

**Vorträge der Arbeitstagung**  
der  
**Fachgruppe Analytische Chemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker**  
in Zusammenarbeit mit  
**den Chemikerausschüssen der**  
**Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute,**  
**des Steinkohlenbergbauvereins und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute**  
**sowie dem Arbeitskreis für Spektroskopie und der Arbeitsgruppe**  
**Massenspektroskopie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft**  
über  
**Moderne Methoden der anorganischen Analyse**  
vom 5. bis 7. Oktober 1964 in Düsseldorf

**1. Erfassen und Verwerten analytischen Zahlenmaterials**

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund

**Zum Problem der Nachweisgrenze**

Von  
**H. KAISER**

Mit 2 Textabbildungen

*(Eingegangen am 7. Januar 1965)*

**1. Einleitung**

Der Begriff der Nachweisgrenze eines chemischen Analysenverfahrens kann heute mit den Mitteln der mathematischen Statistik exakt definiert werden. Zum erstenmal hat dies wohl der Verfasser 1947 für den Sonderfall der spektrochemischen Analyse mit photographischer Intensitätsmessung getan<sup>2</sup>, später wurde in einer Arbeit gemeinsam mit H. SPECKER die Definition in einer allgemeinen Form gegeben, die auf beliebige Analysenverfahren angewendet werden kann<sup>4</sup>. Andere Autoren haben diese Gedanken aufgegriffen oder ähnliche Vorstellungen entwickelt<sup>1,3,5,7-11</sup>. Das Grundsätzliche an der Sache ist viel älter: Die Brownsche Molekularbewegung als Ursache der Meßgrenze, z.B. bei

feinen Waagen, bei empfindlichen Galvanometern, ist lange bekannt; ebenso in der Elektronik die Vorstellung vom Verhältnis des Signals zum Rauschen (signal to noise).

Trotzdem gibt es, wie die gedruckte und mündliche Erörterung des Problems der Nachweisgrenze zeigt, einige Unklarheiten und Mißverständnisse. Sie werden sich nur ausräumen lassen, wenn man sich die Mühe macht, das notwendige Begriffssystem von Anfang an aufzubauen. Dies geschieht oft nicht, weil man die Sache für zu einfach hält oder weil man formal Ergebnisse der mathematischen Statistik übernimmt, ohne sich Rechenschaft über die Voraussetzungen zu geben.

Im folgenden sollen daher einige Zusammenhänge, Begriffsbildungen und Wortprägungen erörtert werden in der Hoffnung, dadurch zur Erhellung des Problemfeldes beizutragen. Es soll das in einer auf die chemische Analyse bezogenen Form geschehen, inhaltlich gilt es aber für Meßverfahren allgemein. Das wird ein etwas mühsames Unternehmen sein und vom Leser beträchtliche Geduld erfordern. Der eine wird diesen Abschnitt, der andere jenen für selbstverständlich und deshalb für überflüssig halten. Leider ist ziemlich sicher, daß es nicht dieselben sein werden. Der Autor hat sich bemüht, keinen Satz niederzuschreiben, der nicht zur Aufklärung irgendwo aufgetretener Verständnisschwierigkeiten nötig wäre.

Eine Bemerkung soll dem Ganzen vorausgeschickt werden: „Nachweisgrenzen“ in dem hier gebrauchten Sinn sind kennzeichnende Zahlenwerte für Analysenverfahren, objektiv feststellbar und von definierter Bedeutung. Sie gehören immer zu einem bestimmten sogenannten „vollständigen Analysenverfahren“, das gegeben ist durch eine in allen Einzelheiten festgelegte Analysenvorschrift *und* durch eine bestimmte analytische Aufgabe. Es gibt keine Nachweisgrenzen allgemeiner Art, etwa solche der polarographischen, der spektrochemischen oder der Neutronen-Aktivierungs-Analyse; der Begriff ist nur auf jeweils konkrete Fälle anwendbar. Es ist daher wichtig, auch bei allgemeinen Überlegungen über Nachweisgrenzen nicht zu vergessen, daß diese sich auf mögliche, jeweils aber bestimmte vollständige Analysenverfahren beziehen.

## 2. Die Analysen-Eichfunktion

Das Ziel einer chemischen Analyse ist die Angabe der Konzentration  $c$  (oder der Menge  $q$ ) des zu bestimmenden Stoffes in der Probe. Dies ist das „Analysergebnis“. Niemals wird es unmittelbar erhalten, immer führt der Weg der Analyse über den „Meßwert“  $x$  für eine „Meßgröße“ (oder für mehrere). Solche Meßgrößen können z. B. sein: Gewichte, Volumina, Zeiten, Extinktionen, Brechzahlen, Intensitäten von Spektrallinien, elektrische Ströme, Ladungen, Spannungen, gezählte Impulse usw. Der Zusammenhang der gemessenen Größe  $x$  mit der gesuchten Konzen-

tration  $c$  wird durch die „*Analyseneichfunktion*“ beschrieben,  $c = f(x)$ \*. Oft denkt man gar nicht daran, daß auch die Analyseneichfunktion Bestandteil eines Analysenverfahrens ist. Wenn sie sehr einfach ist — z. B. durch einen stöchiometrischen Umrechnungsfaktor gegeben — wird ihre Beteiligung oft gar nicht bemerkt. Jedoch lassen sich die mit der Nachweisgrenze verbundenen Fragen nicht verstehen, wenn man vergißt, daß zwischen der Meßgröße und der Konzentration *immer* die Analyseneichfunktion steht.

### 3. Die Anzeigeschwelle

Es kann zweckmäßig sein, außer den — meist physikalischen — Meßgrößen und den Konzentrationen noch eine weitere Größenart zu unterscheiden, nämlich die „Anzeige“, das, was man abliest. Meist sind das geometrische Größen, z. B. eine Zeigerstellung, der Verlauf einer Registrierkurve, der ausgedruckte Zahlenwert eines Digitalvoltmeters usw. Dies ist deshalb wichtig, weil die zur Ablesung verwendeten Instrumente manchmal, z. B. wegen der Haftreibung in den Lagern, eine „Anzeigeschwelle“ haben, unterhalb deren man nicht mehr messen kann\*\*. Dies hat mit der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens nichts Grundsätzliches zu tun. Wenn man als Meßwert von Blindanalysen ständig Null abliest, bedeutet dies, daß irgendein Instrument eine zu hoch liegende „Anzeigeschwelle“ hat, also zu grob ist. Es wirkt dann so wie eine Diskriminator-Schaltung in der Elektronik.

### 4. Ausschluß des Wertes Null für Konzentrationen

Konzentrationen und Mengen können ihrer Natur nach nur positive Zahlenwerte haben\*\*\*. Auch der Wert Null im strengen Sinn kommt nicht vor: Wer will feststellen, ob sich noch ein einzelnes Atom oder Molekül der gesuchten Art unter vielleicht  $10^{15}$  anderen befindet? Eine Konzentration  $c = 0$  ist also analytisch wie präparativ nur angenähert, aber nicht tatsächlich zu erreichen. Meßwerte dagegen können je nach der Art der Meßgröße und des Analysenverfahrens positiv, negativ oder auch Null sein, ebenso natürlich die Anzeige. Durch die richtige Anwendung der Analyseneichfunktion, und zwar je nach den Umständen durch ihre Form, ihre Begrenzung oder ihre Deutung muß man dafür sorgen, daß keine unsinnigen, negativen Werte für Konzentrationen auftreten können †.

\* Diese Analyseneichfunktion kann auch von mehreren Meßgrößen gleichzeitig abhängen.

\*\* „Anlaufwert“ nach DIN 1319 bei elektrischen Instrumenten.

\*\*\* Von Antimaterie darf man in diesem Zusammenhang wohl absehen.

† Ein in vielen Fällen gut anwendbares Hilfsmittel — gerade im Gebiet kleiner Gehalte — ist es, eine logarithmische Skala für die Konzentration zu wählen, wodurch der Wert  $c = 0$  in unendliche Ferne rückt.

Dies ist keineswegs eine formalistische Vorschrift: Beachtet man sie nicht, steht man unter Umständen ratlos vor den Ergebnissen von Blindanalysen, die Meßwerte sind, aber durchaus nicht immer Konzentrationswerte bedeuten. Ohne scharf zwischen Meßwerten und Konzentrationen zu unterscheiden, kann man eine *allgemeine* Theorie der Nachweisgrenze nicht geben\*. Besonders gefährlich können unklare Vorstellungen über diese Zusammenhänge sein, wenn Proportionalität zwischen Anzeige und Konzentration vorliegt. Der kurze Schluß: Anzeige = 0; daher Konzentration = 0 ist *in strengem Sinn immer falsch*; eine solche Ausdrucksweise ist nur zulässig als Kurzschrift für die Auffassung: die bei der Anzeige Null möglicherweise noch vorhandenen Konzentrationen seien für das gerade vorliegende Problem ohne Bedeutung. Untersucht man Fragen der Nachweisgrenze, darf man *nie* so schließen.

### 5. Der „analytische Störpegel“

Der statistische Begriff „Nachweisgrenze“ setzt den eines „analytischen Störpegels“ voraus. Dies heißt, daß man bei kleinen Konzentrationen unsicher ist, ob und in welchem Maße ein beobachteter Meßwert tatsächlich von dem Gehalt des gesuchten Stoffes in der Probe herrührt oder ob er etwa durch nicht beherrschte, zufällige Störeinflüsse verursacht ist. Diese Unsicherheit des Urteils wird durch die statistische Definition der Nachweisgrenze gebändigt. Sie kann nicht vollständig beseitigt werden, aber mit Hilfe eines *vereinbarten Kriteriums* wird eine Entscheidung mit übersehbarem Risiko möglich gemacht.

Die zufälligen Störeinflüsse wirken sich so aus, daß schon das leer ablaufende, an einer „Blindprobe“ ausgeübte Analysenverfahren Meßwerte  $x_{bl}$  liefert, die in ihrer Größe zufällig schwanken, ohne daß man den Ursachen solcher Schwankungen im einzelnen nachgehen kann — oder will. Es ist wichtig, sich klarzumachen, daß nicht die Größe der Blindwerte selbst das Urteil über einen Analysenmeßwert unsicher macht, sondern allein die Größe ihrer zufälligen Schwankungen; ein konstanter Blindwert beliebiger Größe ließe sich immer durch eine Korrektur unschädlich machen. Das gleiche gilt bei schwankenden Blindwerten für ihren konstanten Anteil, der durch ihren statistischen Mittelwert  $\bar{x}_{bl}$  gegeben ist\*\*.

\* Die Kritik, die G. GOTTSCHALK in seinem Buche<sup>1</sup> an der von KAISER u. SPECKER<sup>4</sup> gegebenen Definition geübt hat, beruht auf einem Mißverständnis des in<sup>4</sup> verwendeten Begriffs „Meßwert“. Nach einer klärenden Diskussion im Anschluß an den Vortrag in Düsseldorf schließt sich Herr GOTTSCHALK der hier vorgelegten Interpretation des Sachverhalts an.

\*\* Dies ist für den Störpegel bei elektrischen Messungen wohl bekannt: Den Gleichstromanteil des „Rauschens“ kann man kompensieren.

## 6. Art und Bestimmung des Störpegels

Die Störeinflüsse, die zufällige Schwankungen der Blindwerte verursachen, können sehr vielfältiger Art sein. Die Verbreitung elektronischer Meßverfahren verführt leicht dazu, in erster Linie an das „Rauschen“ der elektronischen Meßgeräte zu denken, vor allem auch deshalb, weil es sich berechnen läßt. Bei den meisten chemischen Analysenverfahren sind aber ganz andere Dinge maßgebend, selbst dann, wenn zum Schluß mit elektronischen Geräten gemessen wird. Als Beispiele seien genannt: Verunreinigung von Reagentien, Verluste durch Adsorption an den Wänden der Gefäße, Meßfehler beim Wägen oder Titrieren, Nebenreaktionen, bei der spektrochemischen Analyse die Temperaturschwankungen der Lichtquelle usw. Die Größe der durch solche Störquellen bewirkten Schwankungen kann man meist nicht theoretisch voraussagen. *Praktisch aber kann man für jedes Analysenverfahren die Größe der Schwankungen zahlenmäßig ermitteln, indem man eine hinreichend große Anzahl von Blindanalysen macht und die dabei gefundenen Meßwerte  $x_{bi}$  statistisch auswertet.* Man berechnet den Mittelwert  $\bar{x}_{bi}$  und die Standardabweichung  $\sigma_{bi}$ . Solche Analysenreihen müssen mit kritischem Verstand bedacht, angelegt und ausgewertet werden, damit in ihnen wirklich alle dem Analysenverfahren innewohnenden Störeinflüsse mitspielen können. Das geht soweit, daß man sogar den jeweils gegebenen Zustand der Geräte, der Reagentien und die physikalischen Bedingungen im Laboratorium einbeziehen muß, nicht zuletzt auch die Sorgfalt (oder Nachlässigkeit) desjenigen, der die Analysen macht. Der notwendige Umfang solcher Reihen, die Variation der Bedingungen werden je nach dem Problem verschieden sein; die blinde Automatik der statistischen Formeln allein liefert noch keine brauchbaren Ergebnisse.

Wenn ein Analysenverfahren auf viele einzelne verschiedenartige Proben angewendet wird, dann kann es praktisch unmöglich sein, die statistischen Kennziffern für die Blindwerte zu bestimmen. Es gibt vielleicht nicht genug einheitliches Probenmaterial. In solchen Fällen liegt kein „vollständiges Analysenverfahren“ vor, weil die analytische Aufgabe nicht genügend definiert ist. Infolgedessen kann man auch keine Nachweisgrenzen allgemein angeben. Aber man kann sich dann manchmal so helfen, daß man Modellanalysen macht, um wenigstens das ungestört ablaufende Verfahren zu kennzeichnen. Dies muß dann aber ausdrücklich gesagt werden.

## 7. Beseitigung systematischer Einflüsse

In diesem Zusammenhang muß auf einen besonderen Umstand hingewiesen werden: Es kommt häufig vor, daß die Meßwerte der Blindanalysen einen veränderlichen Anteil enthalten, der nicht zufälliger Art

ist, der vielmehr systematisch von irgendwelchen bekannten Umständen abhängt. Dieser systematische Anteil kann meßtechnisch erfaßt und rechnerisch abgetrennt werden. Man denke z. B. daran, daß sich der Mittelwert der Blindanalysen systematisch und erfaßbar ändern könnte, wenn Reaktionslösungen mit einer neuen Chemikalienlieferung angesetzt werden. Ein anderes Beispiel ist die Kontinuumsstrahlung im Spektrum eines Lichtbogens, die durch eine Untergrundkorrektur von der Intensität der Spektrallinien abgezogen werden kann.

Solche erfaßbaren, wenn auch wechselnden Anteile in den Meßwerten tragen zum Störpegel an der Nachweisgrenze nicht bei; sie sollten abgezogen werden, ehe man Mittelwert  $\bar{x}_{bl}$  und Standardabweichung  $\sigma_{bl}$  für die Blindwerte berechnet. Die in dieser Weise bereinigte Standardabweichung  $\sigma_{bl}$  ist das Grundmaß für den analytischen Störpegel. In welcher Weise es in die Definition der Nachweisgrenze eingeht, ist noch zu behandeln.

### 8. Allgemeines Nachweiskriterium

Es ist nun das Kriterium dafür festzusetzen, welche Meßwerte als reell *anerkannt* werden sollen und welche als unsicher zu verwerfen sind, weil sie vielleicht nur zufällig hohe Blindwerte sein könnten.

Der Kern der Sache ist die Forderung: Um als reell anerkannt zu werden, muß das „analytische Signal“ ein bestimmtes Vielfaches, das  $k$ -fache des „Störpegels“ sein. Der Faktor  $k$  ist durch die geforderte

Tabelle 1

Faktor $k$	Einseitige Sicherheit $S$
3,00	99,86 %
2,32	99,00 %
2,00	97,73 %
1,65	95,00 %
1,28	90,00 %
0,85	80,00 %

statistische Sicherheit  $S$  der Aussage bestimmt. Im allgemeinen darf man für die Häufigkeitsverteilung der Meßwerte mit guten Gründen eine Gaußsche Normalverteilung annehmen<sup>4</sup>. Für deren statistische Sicherheit  $S$  (in Prozent) darf man in diesem Fall nur den einen Flügel der Gaußkurve berücksichtigen, denn nur die gegenüber dem Mittelwert

beträchtlich zu großen, nicht die zu kleinen Blindwerte könnten für reelle Meßwerte gehalten werden. Die Tab. 1 gibt die statistische Sicherheit  $S$  nach einer Seite, die zu verschiedenen Werten von  $k$  gehört.

Für die Berechnung von Nachweisgrenzen sollte man sich auf einen vernünftigen Wert von  $k$  einigen; es hat wenig Sinn, für jedes analytische Problem die Aussagesicherheit besonders festzusetzen. Der Verf. schlägt vor,  $k = 3$  zu nehmen. Dies scheint gut zu subjektiven Abschätzungen von Nachweisgrenzen zu passen. Man könnte einwenden, daß man eine derartig hohe Sicherheit in den meisten Fällen nicht brauche (Irrtumswahrscheinlichkeit = Risiko nur 1,4<sup>0/100</sup>). Aber leider hat diese Sicherheit nur formale Bedeutung; sie ist eine notwendige Reserve, um die Un-

sicherheit bei der praktischen Bestimmung der Standardabweichung aufzufangen. Dies wird in Abschnitt 12 behandelt werden. Außerdem wird man so auch noch geschützt, falls die Häufigkeitsverteilung der Meßwerte nicht normal sein sollte (Bemerkung von R. GERBATSCH)\*.

### 9. Formeln für die Nachweisgrenze

Welche Kriterien ergeben sich nun aus der allgemeinen Regel in Abschnitt 8?

Es ist zweckmäßig, die von KAISER u. SPECKER<sup>4</sup> gegebene Antwort für verschiedene Fälle zu differenzieren. Dadurch ändert sich nichts Wesentliches, aber der Sachverhalt wird durchsichtiger.

Es werde zunächst vorausgesetzt, daß eine so große Anzahl von Blindanalysen gemacht und ausgewertet sei, daß die Zahlenwerte des Mittels  $\bar{x}_{bl}$  und der Standardabweichung  $\sigma_{bl}$  genügend scharf bekannt sind. Für Meßwerte, die in der Nähe der Blindwerte liegen und nach dem gleichen Verfahren gewonnen werden, wird dann derselbe Wert von  $\sigma$  gelten\*\*.

Wir formulieren die Frage: Bei einer Spurenanalyse sei ein bestimmter Meßwert  $x = x_A$  gefunden worden. Wann kann dieser Meßwert als reell anerkannt werden, d. h. als Anzeichen für einen tatsächlich in der Probe vorhandenen Gehalt des gesuchten Stoffes?

**I. Fall.** Probenanalysen und Blindanalysen seien einander nicht paarweise zugeordnet, sondern unabhängige nebeneinander herlaufende Analysen. Es hätte also keinen Sinn, den Meßwert  $x = x_A$  mit einem bestimmten Blindwert zu verbinden. In diesem Fall muß man den Wert  $x_A$  mit  $\bar{x}_{bl}$ , dem Mittel der Blindwerte vergleichen, um das herum die einzelnen Blindwerte mit der Standardabweichung  $\sigma_{bl}$  schwanken.

Der Meßwert  $x_A$  gilt als reell, wenn

$$x_A - \bar{x}_{bl} \geq 3 \sigma_{bl}. \quad (1)$$

Der kleinste Meßwert  $\underline{x}$ , der so anerkannt werden kann, ist offenbar durch die Gleichung

$$\underline{x} = \bar{x}_{bl} + 3 \sigma_{bl} \quad (2)$$

gegeben. Noch kleinere Meßwerte werden verworfen.  $\underline{x}$  ist der Meßwert an der Nachweisgrenze. Aus der Analyseneichfunktion  $c = f(x)$  ergibt sich daraus  $\underline{c}$ , die Konzentration an der Nachweisgrenze. *Dies ist also*

---

\* MANDELSTAM, dem es aber in seiner Arbeit<sup>5</sup> nur auf die formalen Zusammenhänge ankam, hat  $k = 10$  genommen; das ist für die statistische Sicherheit unnötig hoch.

\*\* Dies kann praktisch wichtig sein, um  $\sigma_{bl}$  zu bestimmen, wenn man keine wirklichen Blindanalysen machen kann, weil auch die „reinsten“ Proben noch durch kleine Mengen des gesuchten Stoffes verunreinigt sind.

der niedrigste Konzentrationswert, den das gegebene Analysenverfahren überhaupt liefern kann.

Die Abb. 1 soll diese Zusammenhänge anschaulich machen. Die Kurve stelle irgendeine stetig aufgenommene Folge von Blindwerten dar. Es könnte die Registrierkurve von Verstärkerrauschen oder von schwankenden Verunreinigungen der Reagentien bei einer fortlaufenden Produktionskontrolle sein. Man kann diese Kurve aber auch als Vorlage für eine Versuchsreihe einzelner, unstetiger Blindanalysen nehmen, indem man nur Werte in regelmäßigen Abständen (z. B. alle 2 mm) betrachtet.

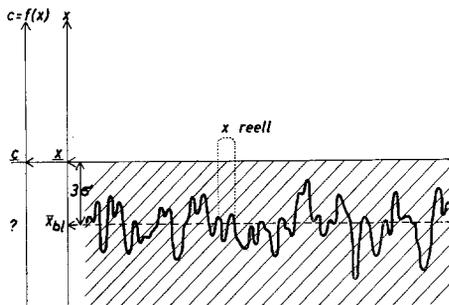


Abb. 1. Definition der Nachweisgrenze

Die gestrichelte Mittellinie durch die Kurve der Meßwerte zeigt das Mittel  $\bar{x}_{bl}$  der Blindwerte. Der  $3\sigma$ -Bereich ist nach oben eingezeichnet; die Kurve erreicht diese Grenze in diesem Abschnitt nirgendwo, nur rechts unten weicht eine Zacke um fast  $3\sigma$  nach unten aus. Der  $3\sigma$ -Grenze ist der Meßwert  $\underline{x}$  zugeordnet. Die links gezeichnete zweite Ordinatenskala ist als Funktionsleiter für die Analysen-Eichfunktion zu denken; sie liefert den Konzentrationswert  $\underline{c}$  an der Nachweisgrenze. In dem schraffierten Gebiet unterhalb von  $\underline{x}$  werden keine Meßwerte als reell anerkannt.

**II. Fall.** Probenanalysen und Blindanalysen gehören paarweise zusammen, z. B. wenn jede Probe bei der Messung mit einer *zugehörigen* Blindprobe verglichen wird\*. Dann ist die Bedingung für die Anerkennung von  $x_A$

$$x_A - x_{A,bl} \geq 3 \sqrt{2} \cdot \sigma_{bl}. \quad (3)$$

Denn es muß ausgeschlossen werden, daß keine Differenz zweier Blindwerte vorliegt; die Standardabweichung dafür ist  $\sqrt{2} \sigma_{bl}$ . Fragt man auch in diesem Fall nach dem kleinsten als reell anzuerkennenden Meßwert, so bekommt man keine so bestimmte Antwort wie im Fall I, weil nun der untere Bezugswert  $x_{A,bl}$  nicht festliegt. Man sollte aber auch in diesem Fall die Formel (2) verwenden; sie gibt einen brauchbaren Wert für das Nachweisvermögen des Analysenverfahrens; nur in etwa 80% der Fälle würde es vorkommen, daß ein noch etwas kleinerer Meßwert nach dem Kriterium (3) als reell betrachtet werden müßte.

\* Dieser Fall liegt z. B. bei der spektrochemischen Analyse vor, wenn man bei einer einzelnen Aufnahme nur feststellen will, ob eine Spektrallinie auf dem benachbarten Untergrund noch zu erkennen ist.

**III. Fall.** Probenanalysen und Blindanalysen gehören zwar paarweise zusammen, wie in Fall II, aber der zu einem bestimmten Meßwert  $x_A$  gehörige Blindwert  $x_{A,bl}$  wird nicht als Schätzwert für den mittleren Blindwert  $\bar{x}_{bl}$  verwendet, sondern nur zur Korrektur des jeweils zugehörigen Meßwerts. Dies geschieht, um systematische Fehlereinflüsse auszuschalten, die auf Analysenprobe und Blindprobe in gleicher Weise einwirken. Beispiele dafür sind viele Differenzmessungen, wie photometrische Analysen mit Doppelstrahlgeräten (IR, UV), Substitutionsverfahren, spektrochemische Emissionsanalysen mit Korrektur des spektralen Untergrunds usw.

In diesem Fall seien die unkorrigierten Werte mit  $x'$  bezeichnet; die eigentlichen Meßwerte sind dann die Differenzen  $x_A = x'_A - x'_{A,bl}$ . Ist nun  $\sigma_{bl}$  wie vorher die Standardabweichung der Blindwerte,  $\bar{x}_{bl}$  der Mittelwert der ebenfalls korrigierten Blindwerte, so ist das Kriterium für reelle Meßwerte

$$x_A - \bar{x}_{bl} \geq 3 \sqrt{2} \cdot \sigma_{bl} \quad (4)$$

und der Meßwert  $\bar{x}$  an der Nachweisgrenze

$$\bar{x} = \bar{x}_{bl} + 3 \sqrt{2} \cdot \sigma_{bl}. \quad (5)$$

Dies ist so, weil bei der Differenzbildung zwei Messungen mit gleicher Standardabweichung zusammenwirken, so daß sich die maßgebende Gesamtstandardabweichung nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung durch Multiplikation mit  $\sqrt{2}$  ergibt. Dieser Fall ist in der Arbeit von KAISER u. SPECKER<sup>4</sup> in erster Linie behandelt worden; eine Bemerkung über den Zusammenhang mit dem Fall I findet sich dort — leider etwas versteckt — auf S. 65.

**Allgemeiner Fall.** Der Fall III kann verallgemeinert werden: Es kann vorkommen, daß die an den Meßwerten  $x'_A$  anzubringenden Korrekturen durch andere Funktionen der zugehörigen Blindwerte  $x'_{A,bl}$  als durch eine einfache Differenzbildung gegeben sind. Dann muß man die bei der Analyse maßgebende Standardabweichung, die wir mit  $\sigma^*$  bezeichnen wollen, entweder nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus  $\sigma_{bl}$  berechnen oder man muß sie — falls der funktionale Zusammenhang nicht genau bekannt ist — aus statistischen Meßreihen ermitteln.

Als Beispiel sei angenommen, daß zur Korrektur eines Meßwerts  $x'_A$  das Mittel zweier Blindwerte  $x'_{A,bl}$  verwendet werde, von denen der eine vielleicht vor, der andere nach der Messung an der Probe bestimmt wurde. In diesem Fall wäre  $\sigma^* = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \sigma_{bl}$ .

Ein anderes Beispiel ist die Verwendung von Mittelwerten aus mehreren Analysen der gleichen Probe. Dann sind nämlich diese Mittelwerte die eigentlichen Analysenergebnisse, und der Vorgang selbst, die mehrfache Wiederholung der Analyse und die Berechnung des Mittels

der Analysenwerte ist ein durch die Analysenvorschrift geforderter Teil des „vollständigen“ Analysenverfahrens. Für *dieses* Analysenverfahren gilt die kleinere Standardabweichung für Mittelwerte. Es ist  $\sigma^* = \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot \sigma_{bl}$ , worin  $M$  die Anzahl der jeweils zusammengehörigen Einzelwerte bezeichnet, aus denen das Mittel gebildet wird. Man erkennt sofort, daß die Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens, dessen Ergebnisse Mittelwerte sind, niedriger sein muß als diejenige des zugehörigen einfachen Verfahrens. Das Entsprechende gilt für Verfahren, bei denen man den Störpegel herabsetzt, indem man die Meßzeit verlängert.

### 10. Allgemeine Formulierung

Mit dieser Bezeichnung  $\sigma^*$  für die *maßgebende Standardabweichung* bei Messungen in der Nähe der Nachweisgrenze, einer Bezeichnung, die nur daran erinnern soll, daß man in jedem konkreten Fall prüfen muß, ob man  $\sigma_{bl}$  oder  $\sqrt{2} \sigma_{bl}$  oder einen anderen Wert zu nehmen hat, können wir, die Gedanken dieses Abschnitts zusammenfassend, für den Meßwert  $\bar{x}$  an der Nachweisgrenze allgemein schreiben:

$$\bar{x} = \bar{x}_{bl} + 3 \sigma^*. \quad (6)$$

Dazu gehört noch die Analyseneichfunktion  $\bar{c} = f(x)$ , die die Konzentration  $\bar{c}$  an der Nachweisgrenze liefert

$$\bar{c} = f(\bar{x}). \quad (7)$$

### 11. Die Garantiegrenze für Reinheit

Analysenergebnisse in der Nähe der Nachweisgrenze sind „unsicher“, mit großer Streuung behaftet. Obwohl man bei der Analyse einen zahlenmäßig bestimmten Wert  $x_A$  erhalten und dazu aus der gegebenen Analyseneichfunktion einen ebenfalls bestimmten Zahlenwert  $c_A = f(x_A)$  entnommen hat, kann der „wahre Wert“ der Konzentration erheblich von  $c_A$  abweichen, weil ja jeder Meßwert und damit auch jedes Analysenergebnis mit einem unbekanntem zufälligen Fehler behaftet ist. Diese Tatsache zwingt zu einer sehr überraschenden Folgerung:

Wenn man bei der Analyse einer Probe mit einem bestimmten vollständigen Analysenverfahren einen Meßwert  $x_A \geq \bar{x}$  und damit ein Analysenergebnis  $c_A \geq \bar{c}$  erhalten hat, darf man (mit dem statistisch gegebenen geringen Risiko) behaupten, der gesuchte Stoff sei „sicher“ nachgewiesen. Wenn man aber nichts gefunden hat, d. h. wenn der Meßwert  $x_A < \bar{x}$  war, darf man nicht sagen, der dann möglicherweise noch vorhandene Gehalt liege „sicher“ unterhalb von  $\bar{c}$ , der Nachweisgrenze. Es kann nämlich durchaus vorkommen, daß ein Meßwert, der zu einer etwas über  $\bar{c}$  liegenden Konzentration gehört, durch eine starke zufällige Schwankung

noch unterhalb von  $\bar{x}$  liegt und deshalb nicht als reell erkannt und anerkannt werden kann.

Die Abb.2 soll dies anschaulich erläutern. Als Beispiel für eine statistische Meßreihe ist dieselbe Kurve wie in der Abb.1 genommen; nur liegt sie anders in bezug auf die Ordinatenkala. Zunächst soll nur die Skala am linken Rande gelten: Die Meßwerte schwanken um  $\bar{x}$  als Mittelwert, d. h. der wahre Gehalt der Probe ist gleich  $\underline{c}$ . Dementsprechend liegt der mittlere Blindwert  $\bar{x}_{bl}$  um  $3\sigma$  tiefer. In dem schraffierten Gebiet unterhalb von  $\bar{x}$  werden keine Meßwerte als reell anerkannt. Man sieht sofort, daß man in diesem Fall — Gehalt der Probe

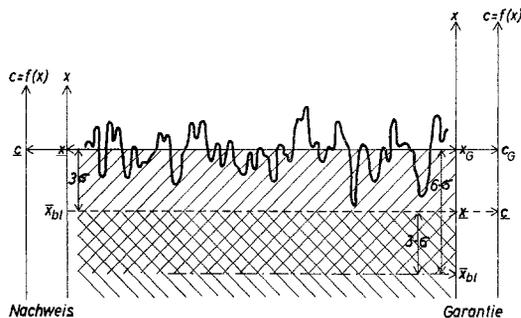


Abb. 2. Definition der Garantiegrenze

an der Nachweisgrenze — bei durchschnittlich der Hälfte aller Analysen ein positives Ergebnis erhält, bei der anderen Hälfte ein negatives. Je mehr man sich den wahren Gehalt der Probe gegenüber  $\underline{c}$  nach oben verschoben denkt, um so geringer wird der Anteil der Messungen, deren Werte in das unsichere Gebiet fallen. Wie hoch muß nun der wahre Gehalt der Probe über  $\underline{c}$  liegen, damit man mit der  $3\sigma$  entsprechenden Sicherheit ein positives Ergebnis findet? Dies ist — wie die Skalen am rechten Rande zeigen — dann der Fall, wenn der Mittelwert der Messungen, hier mit  $x_G$  bezeichnet, um  $2 \cdot 3\sigma$  über den mittleren Blindwert  $\bar{x}_{bl}$  liegt. Auch der untere Teil der Kurve liegt dann praktisch immer über dem unsicheren Gebiet (für diesen Fall in der Abbildung doppelt schraffiert). Den Konzentrationswert

$$c_G = f(\bar{x}_{bl} + 6\sigma), \quad (8)$$

kann man daher als „Garantiegrenze für Reinheit“ angeben, wenn die Analyse ein negatives Ergebnis gehabt hat, wenn also  $x < \bar{x}$  gefunden wurde.

Man braucht notwendig den hier eingeführten neuen Begriff der Garantiegrenze für die Reinheit einer Probe, neben dem älteren Begriff der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens\*. Es sind eben zwei verschiedene Fragestellungen, die verschiedene Antworten erfordern:

a) Welchen geringsten Gehalt kann man mit einem Analysenverfahren noch „sicher nachweisen“? Antwort:  $\underline{c}$ .

\* NALIMOV u. Mitarb.<sup>7</sup> haben das Problem klar formuliert; leider verwischt ihr Vorschlag, unter der Nachweisgrenze das Intervall zwischen  $\underline{c}$  und  $c_G$  zu verstehen, den eigentlichen Sachverhalt.

b) Welche Reinheit (gekennzeichnet durch eine obere Schranke für den möglicherweise doch noch vorhandenen Gehalt) kann man für eine Probe „sicher“ garantieren, wenn *kein* Nachweis des gesuchten Stoffes möglich war? Antwort:  $c_G^*$ .

Man kann nun nach dem Zusammenhang der beiden Grenzen fragen. Zunächst muß man sich vor dem naheliegenden Irrtum hüten, die Garantiegrenze liege um den Faktor 2 höher als die Nachweisgrenze. Die Entwicklung der Eichfunktion in eine Reihe liefert vielmehr

$$c = f(\bar{x}_{bl}) + \frac{df}{dx} \cdot 3\sigma + \dots$$

$$c_G = f(\bar{x}_{bl}) + \frac{df}{dx} \cdot 6\sigma + \dots$$

also

$$c_G \approx \underline{c} + \frac{df}{dx} \cdot 3\sigma. \quad (9)$$

Der Unterschied ( $c_G - \underline{c}$ ) wird meist nicht sehr erheblich sein; er ist aber nicht nur durch die Standardabweichung gegeben, sondern auch noch durch die „Empfindlichkeit“  $\frac{df}{dx}$  des Analysenverfahrens\*\*. Hier zeigt sich wieder, wie wichtig es ist, zwischen „Meßwert“ und „Analysergebnis“ zu unterscheiden: An der Garantiegrenze ist das „Signal“ zwar doppelt so groß wie an der Nachweisgrenze, nicht aber die zugehörige Konzentration.

## 12. Die Unsicherheit der Analysenwerte und die der Grenzen

Analysenwerte von Proben, deren Gehalte in der Nähe der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens liegen, sind von vornherein sehr unsicher. Diese Unsicherheit zwingt ja dazu, die Nachweisgrenze zu definieren. Die Standardabweichung für Konzentrationen in der Nähe von  $\underline{c}$  ist  $\sigma_c = \frac{df}{dx} \cdot \sigma_{bl}$ . Die Empfindlichkeit des Verfahrens geht als Übertragungsfaktor ein. Besteht aber Proportionalität zwischen Konzentration und Meßwert, dann kann man die *relative* Standardabweichung

\* Die im vorhergehenden Abschnitt anschaulich begründete Notwendigkeit, daß man zwischen Nachweisgrenze und Garantiegrenze für Reinheit unterscheiden muß, ist in der mathematischen Statistik durchaus bekannt. Sie wird meist ziemlich formal behandelt und läuft unter der etwas seltsamen — wohl im Laufe der Entwicklung dieses Gebietes eingefrorenen — Bezeichnung: Prüfung von Hypothesen; Irrtum I. und II. Art (siehe dazu<sup>7,9</sup>).

\*\* Dies ist die in der Meßtechnik allgemein gebräuchliche Definition der Empfindlichkeit. Man braucht diesen Begriff auch bei der chemischen Analyse und sollte daher nicht von der „Nachweisempfindlichkeit“ sprechen, wenn man das Nachweisvermögen eines Analysenverfahrens meint.

an der Nachweisgrenze allgemein angeben:

$$\frac{\sigma_c}{\underline{c}} = \sigma_{c,\text{rel}} = 0,33^* \quad (10)$$

Die Analysenwerte an der Nachweisgrenze sind also unsicher, die Zahlenwerte für die Nachweisgrenze selbst und auch für die Garantiegrenze sind jedoch ihrer Definition nach scharf; denn die in die Definitionsformeln eingehenden Werte von  $\bar{x}_{bl}$  und  $\sigma_{bl}$  sind die statistischen Kennziffern der als unendlich gedachten Grundgesamtheit, des Kollektivs.

Wenn man sich aber darauf beschränken muß, aus nicht sehr vielen Messungen Näherungswerte für den mittleren Blindwert und die Standardabweichung zu ermitteln, dann erhält man daraus auch nur Näherungswerte für die Nachweisgrenze und die Garantiegrenze\*\*. Für die Bereiche, innerhalb deren die wahren Werte von  $\bar{x}_{bl}$  und  $\sigma_{bl}$  liegen können, liefert die mathematische Statistik folgendes: Es sei  $s_{bl,N}$  die aus einer endlichen Anzahl ( $N$ ) von Meßwerten berechnete Standardabweichung und  $\bar{x}_{bl,N}$  der aus  $N$  Werten berechnete mittlere Blindwert. Dann gilt

$$\bar{x}_{bl,N} - t \cdot \frac{s_{bl,N}}{\sqrt{N}} < \bar{x}_{bl} < \bar{x}_{bl,N} + t \cdot \frac{s_{bl,N}}{\sqrt{N}} \quad (11)$$

und

$$h_1 \cdot s_{bl,N} < \sigma_{bl} < h_2 \cdot s_{bl,N} \quad (12)$$

Hierin kennzeichnen die Faktoren  $t$  sowie  $h_1$  und  $h_2$  die Breite der Unsicherheitsbereiche für  $\bar{x}_{bl}$  und  $\sigma_{bl}$ . Die Zahlen hängen von der Anzahl  $N$  der Meßwerte und von der geforderten statistischen Sicherheit ab\*\*\*.

Die Tab.2 und 3 geben die in den Ungleichungen (11) und (12) vorkommenden Unsicherheitsfaktoren für verschiedene Werte von  $N$  und für zwei Werte der Irrtumswahrscheinlichkeit.

\* Hier ist die relative Standardabweichung (engl. "coefficient of variation"), die ja immer die Dimension 1 hat, als Dezimalbruch geschrieben. Die sonst übliche Schreibweise in Prozent führt ständig zu Verwechslungen mit Konzentrationswerten.

\*\* In dieser Weise ist die früher geäußerte Meinung, die Nachweisgrenze kennzeichne einen „Grenzbereich“ (4, S. 59, unten) schärfer zu fassen.

\*\*\* Die Faktoren  $t$  ergeben sich nach der mathematischen Statistik aus der Studentischen  $t$ -Verteilung, die Faktoren  $h$  aus der  $\chi^2$ -Verteilung, die unsymmetrisch ist. Für die hier mit  $h$  bezeichneten Unsicherheitsfaktoren gilt:  $h = \sqrt{\frac{N-1}{\chi^2}}$ . Beim Gebrauch von Tabellen für diese Funktionen ist darauf zu achten, daß sie vielfach nicht für die Anzahl  $N$  der Messungen, sondern für sogenannte „statistische Freiheitsgrade“  $f$  tabelliert sind<sup>6</sup>. In unserem Fall ist  $f = (N - 1)$ .

Wir wollen überlegen, was dies bedeutet, wenn man — mangels besserer Werte — für die Nachweisgrenze und für die Garantiegrenze ansetzt

$$\bar{x} = \bar{x}_{bl,N} + 3s_{bl,N} \text{ und } x_G = \bar{x}_{bl,N} + 6s_{bl,N} \quad (13)$$

Zunächst sieht man sofort, daß die Unsicherheit des Blindwerts nicht so wichtig ist; entscheidend ist die der Standardabweichung, weil deren Unsicherheitsfaktoren noch mit 3 oder sogar 6 multipliziert auftreten.

Tabelle 2. *Unsicherheitsfaktoren für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von jeweils 5% nach oben und nach unten*

Anzahl $N$	$\frac{t}{\sqrt{N}}$	$h_1$	$h_2$
5	0,95	0,65	2,37
10	0,58	0,73	1,65
20	0,39	0,79	1,37
30	0,31	0,82	1,28
100	0,17	0,88	1,12

Tabelle 3. *Unsicherheitsfaktoren für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von jeweils 10% nach oben und nach unten*

Anzahl $N$	$\frac{t}{\sqrt{N}}$	$h_1$	$h_2$
5	0,69	0,72	1,95
10	0,44	0,78	1,47
20	0,30	0,84	1,27
30	0,24	0,85	1,22
100	0,13	0,91	1,09

Wir können uns daher zunächst auf die Diskussion der Standardabweichung beschränken. Gefährlich für die Sicherheit aller Aussagen über die Reinheit von Proben und das Nachweisvermögen eines Analysenverfahrens ist es, wenn die näherungsweise gefundene Standardabweichung beträchtlich kleiner ausgefallen ist, als ihr wahrer Wert für das gesamte Kollektiv.

Dann liegen die Näherungswerte für die Grenzen  $\underline{c}$  und  $c_G$  zu tief; infolgedessen kann es häufiger vorkommen als es dem Ansatz für die statistische Sicherheit ( $k = 3$ ) formal entspricht, daß man einen hohen Blindwert noch als reell ansieht oder, daß man eine Reinheit garantiert, die nicht ganz erreicht ist.

Ein Zahlenbeispiel soll dies und zugleich den Gebrauch der Tabellen erläutern: Die Standardabweichung  $s$  sei aus 20 Blindwerten bestimmt worden. Aus der Tab.3 ergibt sich, daß unter 100 derartiger Versuchsreihen immerhin 10 vorkommen, bei denen der wahre Wert  $\sigma$  größer ist als  $1,27 \cdot s$ . Der Näherungswert für die Nachweisgrenze entspricht nicht  $3\sigma$ , sondern *höchstens*  $2,36\sigma$ ; der für die Garantiegrenze  $4,72\sigma$ .

Hat man also zufällig einen um soviel zu niedrigen Wert für die Nachweisgrenze bestimmt, so kann es im Durchschnitt bei 100 Spurenanalysen einmal vorkommen, daß man einen hohen Blindwert als einen reellen Analysenwert ansieht (siehe Tab.1: für  $k = 2,32$  ist  $S = 99\%$ ).

Dasselbe — und nicht etwa ein höheres — Risiko gilt für die Reinheitsgarantie, denn der Abstand der Garantiegrenze von der zu tief angenommenen Nachweisgrenze beträgt ebenfalls  $2,36\sigma$ . Das Unglück geschieht also möglicherweise zu Anfang, indem man — zufällig — zu

niedrige Angaben für die Grenzen gemacht hat. Wollte man dieses Risiko herabsetzen, indem man die 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-Grenze für den Näherungswert der Standardabweichung nähme (Tab.2), so hülfe das nicht viel: man erhielte dann eine größere Wahrscheinlichkeit, nämlich 1,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, dafür, daß der Analysenwert doch ein hoch ausgefallener Blindwert sein könnte. Die Verlagerung des Risikos bringt also nichts; aus nur 20 Blindanalysen ist nicht mehr herauszuholen. Bei der 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-Grenze für  $\sigma$  wäre das Risiko für den Analysenwert etwa 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Wir wollen noch den umgekehrten Fall kurz betrachten: die Standardabweichung aus 20 Blindwerten sei zu groß ausgefallen. Für die Reinheitsgarantie schadet das nichts, ihre Sicherheit ist — vielleicht unnötig — groß. Die ermittelte Nachweisgrenze aber liegt zu hoch und zwar in 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Fälle bei mindestens  $3,56\sigma$  über dem mittleren Blindwert. Das Nachweiskriterium ist dann unnötig scharf.

Will man in solche Betrachtungen auch noch die Unsicherheit des Näherungswertes für den mittleren Blindwert einbeziehen, so ändert das nicht sehr viel; denn die Wahrscheinlichkeit, daß  $\bar{x}_{bL,N}$  und  $s_{bL,N}$  beide zugleich nach unten aus ihren Unsicherheitsbereichen (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>Risiko) heraustreten, ist nur 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Zusammenfassend kann man folgende Regeln aufstellen:

A. Um die Nachweisgrenze  $c$  und die Garantiegrenze für Reinheit  $c_G$  statistisch zu ermitteln, bestimme man das Mittel und die Standardabweichung der Blindwerte aus *mindestens 20 Blindanalysen*.

B. Man gebe die Zahlenwerte für  $c$  und  $c_G$  mit nur *einer signifikanten Ziffer* an und führe eine zweite Stelle höchstens zur Orientierung mit.

C. Solange man keine geringere Irrtumswahrscheinlichkeit, der mit  $c$  und  $c_G$  verbundenen Aussagen fordert als einige Prozente, braucht man sich um die statistische Unsicherheit der aus endlich vielen (mindestens 20) Versuchen bestimmten Zahlenwerte nicht zu kümmern. Der in die Definitionsgleichung (6) und (13) hineingenommene Faktor  $k = 3$  gibt die nötige Sicherheit.

### 13. Die „Präzisionsgrenze“

Für die Beurteilung eines Analysenverfahrens hinsichtlich seiner analytischen Leistung bei kleinen Konzentrationen mag nicht nur die Frage des möglichen Nachweises eines gesuchten Stoffes eine Rolle spielen, sondern auch die Frage nach der „Genauigkeit“ der Analyse im Bereiche kleiner Konzentrationen, die Frage also, wie weit man in der Konzentration heruntergehen kann, ehe der dem Analysenverfahren eigentümliche Störpegel die Standardabweichung für die Analysenwerte über einen bestimmten vorgegebenen Wert ansteigen läßt. Der Verf. hat in seiner ersten Arbeit<sup>2</sup> über die Nachweisgrenzen in der spektrochemischen Analyse die so bestimmte Grenze für eine relative Standard-

abweichung von 0,1 des Analysenwertes als „Bestimmungsgrenze“ bezeichnet. Dieser Ausdruck kann mißverstanden werden. Besser ist die Bezeichnung „Präzisionsgrenze (für . . .)“ wobei man in der Klammer — falls nötig — die geforderte Standardabweichung hinzufügen mag. Beispiele für die Berechnung von Präzisionsgrenzen finden sich in den Arbeiten<sup>2,3</sup>. Darauf kann hier verwiesen werden. Im Rahmen dieser Abhandlung über die mit der Nachweisgrenze zusammenhängenden Probleme soll nur die Frage gestellt werden, ob es nicht zweckmäßig wäre, außer der Nachweisgrenze und der Garantiegrenze für Reinheit auch noch die Präzisionsgrenze als Kennziffer für Analysenverfahren, die im Bereich kleiner Konzentrationen verwendet werden sollen, einzuführen.

### Anhang

Es gibt einen anderen eleganteren Weg zum Begriff der Garantiegrenze. Man muß daran denken, daß man eine Analyse, allgemein eine Messung, praktisch immer zu dem Zweck macht, um aus dem gefundenen Meßwert auf den unbekanntem „wahren Wert“ zu schließen. Infolgedessen ist die Häufigkeitsverteilung, auf die es dabei ankommt, die Verteilung der *möglichen* „wahren Werte“ um *ein* bestimmtes gefundenes Analysenergebnis\*. Diese Begriffsbildung ist in der neueren statistischen Theorie ziemlich unbeliebt; das ändert nichts daran, daß allein diese Verteilung den Messenden wirklich etwas angeht: Er will ja auf den unbekanntem „wahren Wert“ schließen und nicht etwa als Übungsaufgabe zur Statistik die Verteilung der verschiedenen vorkommenden Meßwerte um einen bestimmten, bereits bekannten, wahren Wert ermitteln. Unter Voraussetzungen, die bei chemischen Analysen meist zutreffen, ist diese Verteilung der möglichen „wahren Werte“ eine Gaußsche Normalverteilung um den Meßwert herum. Die Standardabweichung dieser Verteilung könnte man gar nicht unmittelbar bestimmen, weil man ja die wahren Werte nicht kennt. Aber — wieder unter meist zutreffenden Voraussetzungen — ist diese Standardabweichung gleich derjenigen einer meßtechnisch zugänglichen Verteilungsfunktion, nämlich der der Meßwerte um ihren Mittelwert bei einer Reihe von Wiederholungsmessungen an ein und derselben Probe.

Dies ist der Grund vieler Unklarheiten: zwei Häufigkeitsverteilungen mit verschiedener Bedeutung, aber mit demselben Wert der Standardabweichung, von denen die eine (die für die Verteilung der Meßwerte) benutzt wird, um die Standardabweichung für die andere, eigentlich wichtige, nämlich für die *Verteilungsfunktion der möglichen „wahren Werte“* zu ermitteln\*\*.

\* Nähere Erläuterung mit Zahlenbeispiel bei KAISER u. SPECKER<sup>4</sup>, S. 49.

\*\* Diese Betrachtungsweise war in der älteren „klassischen“ Wahrscheinlichkeitstheorie durchaus bekannt.

Mit diesen Vorstellungen wollen wir noch einmal die Abb.2 betrachten. Es gelte die linke Ordinatenkala. Die Kurve stelle jetzt — wenigstens für dieses Gedankenspiel — die Verteilung der auf irgendeinem geheimen Wege gefundenen wahren Werte dar, die zu dem einen festliegenden Analysenergebnis  $x_A = \bar{x}$  gehören können. Man sieht sofort, daß bei diesem der Nachweisgrenze entsprechenden Analysenwert erst oberhalb  $3\sigma$  über  $\bar{x}$  die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines zufällig großen wahren Wertes genügend klein geworden ist. Bei einem Meßwert gerade an der Nachweisgrenze darf man daher nur sagen: Der zugehörige wahre Wert liegt mit hoher Sicherheit unterhalb von

$$\bar{x} + 3\sigma = \bar{x}_{bl} + 6\sigma.$$

Das ist wieder der Wert für die Garantiegrenze  $x_G$ .

### Vorschlag zur Nomenklatur

Der Verf. hat bereits mit H. SPECKER zusammen vorgeschlagen<sup>4</sup>, das arg mißhandelte, aber sehr brauchbare Wort „Genauigkeit“ (engl. „precision“) durch eine scharfe Definition zu legitimieren. Als Kennziffer  $\Gamma$  für die Genauigkeit sollte man den Kehrwert der relativen Standardabweichung des Analysenverfahrens (oder allgemein des Meßverfahrens) nehmen, also

$$\Gamma = \frac{\bar{x}}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_{rel}}.$$

Entsprechend könnte man das „Nachweisvermögen“ (engl. „power of detection“) eines Analysenverfahrens durch eine Kennziffer  $II$  beschreiben. Dies könnte z. B. der Kehrwert der Konzentration an der Nachweisgrenze sein, also

$$II = \frac{1}{c}.$$

Läge die Nachweisgrenze z. B. bei  $2 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$ , so wäre  $II = 5 \cdot 10^4$ ; bei  $c = 1 \text{ ppm}$  wäre  $II = 10^6$  usw. Diese Festlegung würde sehr gut zur üblichen Definition des „Auflösungsvermögens“ von Meßgeräten, z. B. von Spektralapparaten, passen. Außerdem aber würde man so am ehesten das mißverständliche Wort „Nachweisempfindlichkeit“ vermeiden.

### Zusammenfassung

Die in der statistischen Definition der Nachweisgrenze („analytisches Signal“ =  $3 \cdot$  „analytischer Störpegel“) liegenden Voraussetzungen werden eingehend untersucht. Es ist notwendig, zwischen „Anzeige“, „Meßwert“ und „Analysenwert“ scharf zu unterscheiden. Das Nachweiskriterium wird für verschiedene Fälle diskutiert, sein Charakter als Konvention wird hervorgehoben. Um den negativen Ausfall einer Nach-

weisanalyse angemessen zu beschreiben, braucht man den neuen Begriff einer „Garantiegrenze für Reinheit“; diese liegt höher als die Nachweisgrenze. Die Wahl des Sicherheitsfaktors 3 in den Definitionen der Grenzen wird begründet.

### Summary

The statistical definition of a “limit of detection” (by: “analytical signal” =  $3 \times$  “analytical noise”) requires many foregoing considerations which are explained. It is necessary to distinguish sharply between “reading”, “measured value” and “result of analysis”. The criterion for detection is discussed for different conditions, its character as a convention is pointed out. To describe adequately the negative outcome of a trace-analysis the new concept of “limit of guarantee for purity” is introduced. This limit is always higher than the limit of detection. The (conventional) choice of the number 3 as factor for the level of confidence is shown to be justified by practical reasons.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich den Herren G. EHRlich und R. GERBATSCH (Dresden, Institut für Angewandte Physik der Reinstoffe), die mich auf die Frage der Garantiegrenze und die Notiz von Roos<sup>8</sup> hinwiesen, außerdem auf die Schwierigkeiten, die in der Vorstellung von einer „Verteilung der wahren Werte“ liegen. Ihnen, sowie den Herren K. LAQUA, H. MASSMANN und H. SPECKER (Dortmund, Institut für Spektrochemie) habe ich für geduldige Diskussionen sehr zu danken.

### Literatur

- <sup>1</sup> GOTTSCHALK, G.: Statistik in der Quantitativen Analyse. Stuttgart 1962. — <sup>2</sup> KAISER, H.: Spectrochim. Acta **3**, 40 (1947). — <sup>3</sup> KAISER, H., H. MASSMANN, u. W. D. HAGENAH: Coll. Spectr. Internat. IX (1961), Bd. III, 479. Paris 1962. — <sup>4</sup> KAISER, H., u. H. SPECKER: diese Z. **149**, 46 (1956). — <sup>5</sup> MANDELSTAM, S. L., u. V. V. NEDLER: Spectrochim. Acta **17**, 885 (1961). — <sup>6</sup> NALIMOV, V. V.: The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis (172 Literaturzitate mit Kurzreferaten). Oxford 1963. — <sup>7</sup> NALIMOV, V. V., V. V. NEDLER u. N. P. MEN'SOVA: Zavodskaja Labor. **27**, 861 (1961) — <sup>8</sup> NELSON, B. N.: Analyt. Chemistry **34**, 294 R (1962); Statistical Methods in Chemistry (Übersicht mit 182 Literaturangaben). — <sup>9</sup> Roos, J. B.: Analyst **87**, 832 (1962). — <sup>10</sup> Vorträge Exeter, July 1964: Limitations of Detection in Spectrochemical Analysis, Hilger & Watts, London 1964. — <sup>11</sup> WILSON, A. L.: Analyst **86**, 72 (1961); vgl. diese Z. **186**, 442 (1962).

Prof. Dr. HEINRICH KAISER,  
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, 46 Dortmund,  
Bunsen-Kirchhoff-Straße

---