

Validierungsprotokoll

LFP Abschlussbericht, Anlage 6

Seite: 1 von 10
Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
Methode: Headspace-GC-FID

Titel	Bestimmung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in Wasser über Headspace-Gaschromatographie-FID
-------	--

Angaben zur Methode

Kurzbezeichnung der Methode (ggf. Nr. der SOP)	StAA QMH-I.21-7.058
Anwendungsgebiet	Bestimmung von Methan, Ethen und Vinylchlorid (VC) in Wasser
Arbeitsbereich	0,1 bis 100 µg/L
Analyt	Methan, Ethen, VC
Weitere bestimmbare Analyte	C ₁ - C ₆ – Kohlenwasserstoffe, ausgewählte LHKW

Verantwortlichkeiten

Leiter der Validierung	Dorgerloh
Beteiligte Mitarbeiter	Hofmann
Bearbeitungszeitraum	November 2008 – Juni 2009
Methode gültig erklärt am	30.08.2009
Methode ungültig erklärt am	
Zusammenfassung und Bewertung	Bestimmung mit headspace-GC/FID, ggf. qualitative Absicherung der Ergebnisse mit GC-MS (VC) oder GC-PID (Ethen, VC), Methan über Probenaufstockung

Inhaltsverzeichnis

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. Prüfung der Homogenität der Varianzen | 4. Prüfung der Richtigkeit |
| 1.1. Informationswerte | 4.1. Informationswerte |
| 1.2. Normalverteilungstest | 4.2. Normalverteilungstest |
| 1.3. Ausreissertest | 4.3. Ausreissertest |
| 1.4. Trendtest | 4.4. Trendtest |
| 1.5. Varianzenhomogenitätstest | 4.5. Mittelwertstest |
| 2. Prüfung der Kalibration | 5. Prüfung der Präzision |
| 2.1. Informationswerte | 5.1. Informationswerte |
| 2.2. Linearitätstest | 5.2. Kenndaten |
| 2.3. Kenndaten nach DIN 32645 | |
| 3. Prüfung der Wiederfindung | |
| 3.1. Informationswerte | |
| 3.2. Linearität der Grundkalibrierung | |
| 3.3. Linearität der Wiederfindungsfunktion | |
| 3.4. Varianzenhomogenitätstest | |
| 3.5. Kenndaten | |

Validierungsprotokoll

LFP Abschlussbericht, Anlage 6

Seite: 2 von 10
Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
Methode: Headspace-GC-FID

1. Prüfung der Homogenität der Varianzen 1.1 Informationswerte

Messung Nr.	Methan		Ethen		VC	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
	11,8/ µg/L	296 µg/L	0,12 µg/L	50 µg/L	2 µg/L	200 µg/L
1	4,7	51,0	0,029	9,5	0,100	12,2
2	4,8	46,8	0,030	9,7	0,108	12,8
3	4,9	47,5	0,031	9,6	0,100	12,8
4	5,0	48,2	0,029	9,7	0,102	12,1
5	4,8	49,1	0,030	10,2	0,108	12,1
6	4,6	49,3	0,030	9,9	0,112	12,1
7	4,6	48,5	0,033	10,1	0,101	12,1
8	4,8	49,2	0,033	10,3	0,109	11,9
9	4,6	46,5	0,029	10,0	0,117	12,1
10			0,027		0,111	

1.2. Normalverteilungstest

	Methan		Ethen		VC	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Spannweite, R	0,4000	3,600	0,006	0,8000	0,0170	0,9000
Standardabweichung, s	0,1424	1,217	0,001853	0,2804	0,005827	0,3245
Prüfwert = R/s	2,809	2,959	3,238	2,853	2,917	2,774
Vergleichsgrösse**	2,59...3,552	2,59...3,552	2,67...3,685	2,59...3,552	2,67...3,685	2,59...3,552
Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>						
Normalverteilung anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

*aus Tabelle

1.3. Ausreissertest: Grubbs-Test

	Methan		Ethen		VC	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Verdächtiger Wert (Extremwert)	5,0	46,5	0,027	10,3	0,117	12,8
Mittelwert*, X	4,756	48,36	0,0301	9,889	0,1068	12,24
Standardabweichung*, s	0,1424	1,217	0,001853	0,2804	0,005827	0,3245
Prüfwert = $\frac{ x_{\text{prüf}} - X }{s}$	1,717	1,525	1,673	1,466	1,750	1,712
Vergleichsgrösse**	2,11	2,11	2,176	2,11	2,176	2,11
Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>						
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, **aus Tabelle in 1.1.

Validierungsprotokoll

1.4 Trendtest: Neumann-Test

	Methan		Ethen		VC	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	2,375 E-02	3,486	4,0 E-06	7,125 E-02	5,211 E-05	1,163 E-01
Varianz* = s^2	2,028 E-02	1,963	3,433 E-06	7,861 E-02	3,396 E-05	1,053 E-01
Prüfwert = Δ^2 / s^2	1,171	1,776	1,165	0,906	1,535	1,104
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	0,7088	0,7088	0,7518	0,7088	0,7518	0,1088
Trend nachweisbar? (wenn Prüfwert < Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, **aus Tabelle in 1.1.

1.6 Varianzhomogenitätstest: F-Test

	Methan	Ethen	VC
größere Varianz* s_1^2	1,963	7,861 E-02	1,053 E-01
kleinere Varianz* s_2^2	2,028 E-02	3,433 E-06	3,396 E-05
Prüfwert = s_1^2 / s_2^2	96,795	22896,44	3100,458
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 99% <input type="checkbox"/> 95% <input checked="" type="checkbox"/>	3,179	3,179	3,179
Varianzen homogen	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, ** aus Tabelle in 1.1.

2. Prüfung der Kalibration

2.1 Informationswerte (Standards in Matrix, Informationswerte mit Internem Standard)

Messung Nr.	Methan (gesamter Konzentrationsbereich)		Ethen (gesamter Konzentrationsbereich)		VC (niedriger Konzentrationsbereich)	
	Konzentration µg/l	Informationswert Peakfläche	Konzentration µg/l	Informationswert Peakfläche	Konzentration µg/l	Informationswert Peakfläche
				Dreifach- bestimmung		Doppel- bestimmung
1	1,44	4,16	0,05	0,022	0,04	0,003
2	2,88	4,45	0,101	0,029	0,08	0,005
3	7,20	4,90	0,151	0,035	0,10	0,007
4	14,4	6,10	0,202	0,045	0,20	0,015
5	28,8	8,16	0,504	0,065	0,40	0,029
6	57,6	12,61	1,008	0,135	0,60	0,045
7	72,0	14,29	1,512	0,218	1,00	0,069
8			2,016	0,324	40	2,477
9			2,52	0,402	80	4,970
10			5,04	0,787	120	7,004
11			12,06	1,985	160	9,091
12			25,2	4,173	180	10,862
13			50,4	7,959	220	12,788
14			100,8	19,091	260	15,240
15			126,0	19,779	300	17,986
16			0	0	340	19,924
17					380	21,651

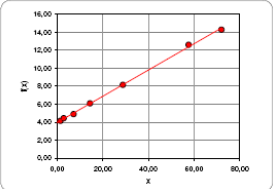
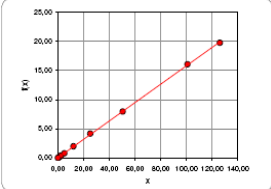
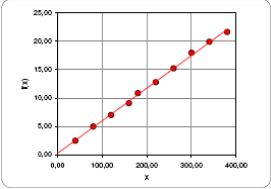
Validierungsprotokoll

Seite: 4 von 10
Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
Methode: Headspace-GC-FID

LFP Abschlussbericht, Anlage 6

2.2. Linearitätstest

	Methan (gesamter Konzentrationsbereich)	Ethen (hoher Konzentrationsbereich)	VC (hoher Konzentrationsbereich)
Visuelle Prüfung erfüllt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>
Lineare Regression $y = a x + b$ Reststandardabweichung s_L Korrelationskoeffizient R_L Steigung a Achsenabschnitt b	0,148 0,9994 0,146 3,968	0,091 0,9999 0,158 0,021	0,297 0,9990 0,058 0,232
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$ Reststandardabweichung s_Q Korrelationskoeffizient R_Q Koeffizient A Koeffizient B Achsenabschnitt C	0,148 0,9996 0,000 0,155 3,902	0,073 1,0000 0,000 0,163 -0,012	0,305 0,9991 0,000 0,060 0,002
Visuelle Residuenanalyse	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf
F-Test nach Mandel Prüfwert = $\frac{(n-2) s_l^2 - (n-3) s_q^2}{s_q^2}$	Prüfwert: 0,98 Tabellenwert: 7,70 Signifikanzniveau: 95%	Prüfwert: 6,71 Tabellenwert: 5,11 Signifikanzniveau: 95%	Prüfwert: 5,21 Tabellenwert: 5,59 Signifikanzniveau: 95%
Linearität der Kalibration anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>
Grafische Lösung			

2.3. Kenndaten nach DIN 32645

	Methan (gesamter Konzentrationsbereich)	Ethen (niedriger Konzentrationsbereich)	VC (niedriger Konzentrationsbereich)
Signifikanzniveau	95 %	95 %	95 %
Ergebnisunsicherheit	33,3 % (k=3)	33,3 % (k=3)	33,3 % (k=3)
Nachweisgrenze:	1,61 µg/L	0,035 µg/L	0,04 µg/L
Bestimmungsgrenze:	5,92 µg/L	0,090 µg/L	0,13 µg/L

Validierungsprotokoll

3. Prüfung der Wiederfindung

3.1 Informationswerte

Messung Nr.	Methan			Ethen			VC		
	Konzentration y µg/l	Informationswert in LM, x ₀ Peakfläche	Informationswert in Matrix, x Peakfläche	Konzentration y µg/l	Informationswert in LM, x ₀ Peakfläche	Informationswert in Matrix, x Peakfläche	Konzentration y µg/l	Informationswert in LM, x ₀ Peakfläche	Informationswert in Matrix, x Peakfläche
		n=2	n=2		n=2	n=2			
1	10	4,692	4,828	10	2,713	3,158	2	0,633	0,346
2	20	6,366	6,269	20	5,304	5,450	5	1,374	0,952
3	30	8,039	7,710	30	7,892	7,742	10	2,560	1,961
4	40	9,712	9,151	40	10,483	10,034	20	4,930	3,980
5	50	11,385	10,591	50	13,072	12,327	40	9,672	8,018
6	60	13,060	12,032	60	15,662	14,619			

3.2 Linearität der Kalibrierungen

	Methan (Grundkalibrierung: Luft)	Ethen (Grundkalibrierung: Luft)	VC (Grundkalibrierung: Luft)
Visuelle Prüfung erfüllt	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>
Lineare Regression $y = a x + b$ Reststandardabweichung s_L Korrelationskoeffizient R_L Steigung a Achsenabschnitt b	Grundkal. 0,360 0,9914 0,167 3,019	Grundkal. 0,292 0,9976 0,124 0,259	Grundkal. 0,408 0,9988 0,240 0,023
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$ Reststandardabweichung s_Q Korrelationskoeffizient R_Q Koeffizient A Koeffizient B Achsenabschnitt C	Grundkal. 0,249 0,9970 -0,002 0,243 2,455	Grundkal. 0,308 0,9980 -0,001 0,290 -0,108	Grundkal. 0,465 0,9989 0,000 0,233 0,084
Visuelle Residuenanalyse	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf
F-Test nach Mandel Prüfwert = $\frac{(n-2) s_L^2 - (n-3) s_Q^2}{s_Q^2}$	Prüfwert: 5,37 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: 0,95	Prüfwert: 0,58 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: 0,95	Prüfwert: 2,52 Tabellenwert: 34,11 Signifikanzniveau: 0,99
Linearität der Kalibration anzunehmen	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>

3.3 Linearität der Wiederfindungsfunktion

	Methan (Matrixkalibrierung: Wasser)	Ethen (Matrixkalibrierung: Wasser)	VC (Matrixkalibrierung: Wasser)
Visuelle Prüfung erfüllt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>
Lineare Regression $y = a x + b$ Reststandardabweichung s_L Korrelationskoeffizient R_L Steigung a Achsenabschnitt b	0,189 0,9989 0,144 3,387	0,137 0,9997 0,229 0,865	0,416 0,9968 0,202 -0,058
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$ Reststandardabweichung s_Q	0,114 0,9997	0,158 0,9998	0,304 0,9989

Validierungsprotokoll

Korrelationskoeffizient R_Q Koeffizient A Koeffizient B Achsenabschnitt C	0,000 0,169 3,072	0,000 0,228 0,876	0,001 0,147 0,372
Visuelle Residuenanalyse	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf
F-Test nach Mandel Prüfwert = $\frac{(n-2) s_d^2 - (n-3) s_q^2}{s_q^2}$	Prüfwert: 7,93 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: :0,95	Prüfwert: 0,00 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: :0,95	Prüfwert: 3,62 Tabellenwert: 98,50 Signifikanzniveau: :0,99
Linearität der Kalibration anzunehmen	Matrixkal.: Ja <input type="checkbox"/> , Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Matrixkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Matrixkal.: Ja <input type="checkbox"/> , Nein <input checked="" type="checkbox"/>

3.4 Varianzenhomogenitätstest: F-Test nach Funk

	Methan	Ethen	VC
Prüfwert = $\frac{S_0(\text{Wiederfindung})^2}{S_L(\text{Grundverfahren})}$	0,276	0,220	1,040
Vergleichsgrösse (f = n-2)** Signifikanzniveau 99% <input type="checkbox"/> 95% <input checked="" type="checkbox"/>	6,388	3,388	29,457
Varianzen homogen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, ** aus Tabelle im Anhang

3.5 Kenndaten

	Methan	Ethen	VC
Wiederfindungsrate = $(b_0/x + a_0) \cdot 100\%$ Reststandardabweichung s_L Korrelationskoeffizient R_L Steigung a_0 Achsenabschnitt b_0	0,001 0,9999 0,861 0,788	0,001 0,9999 0,885 0,756	0,011 0,9999 0,850 -0,207
Unterer Arbeitsbereich:	10 µg/L: 103 %	10 µg/L: 116 %	1 µg/L: 55 %
Oberer Arbeitsbereich:	60 µg/L: 92	60 µg/L: 93 %	33 µg/L: 83 %
Grafische Lösung	<p>Grafische Lösung</p>	<p>Grafische Lösung</p>	<p>Grafische Lösung</p>

Validierungsprotokoll

LFP Abschlussbericht, Anlage 6

Seite: 7 von 10
Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
Methode: Headspace-GC-FID

4. Prüfung der Richtigkeit 4.1 Informationswerte

	Methan	Ethen	VC
Nr.	Konzentration $X_e = 2860 \mu\text{g/L}$	Konzentration $X_e = 53,88 \mu\text{g/L}$	Konzentration $X_e = 50,0 \mu\text{g/L}$
1	2852	52,7	47,3
2	2845	55,2	47,8
3	2862	51,9	49,0
4	2895	52,6	47,8
5	2855	51,8	49,2
6	2753	49,3	49,1
7	2895	48,3	
8	2818		
9	2739		
10			

Hersteller
Referenzlösung
Chargen / Ident.-Nr.
Methan: FLUKA / 02391/ 1419715 44903P01
Ethen: FLUKA / 00489 / 1407939 43608P07
VC: ULTRA HC-290-1 CC-3298, 100 ng/ μl
Referenzwert X_{ref}
Methan: 2860 $\mu\text{g/L}$ (> 99,995% Reinheit)
Ethen: 53,88 $\mu\text{g/L}$ (Gas > 99,95% Reinheit)
VC: 50,0 $\mu\text{g/L}$
Vertrauensbereich

4.2 Normalverteilungstest R/s-Test

	Methan	Ethen	VC
Spannweite, R	156,0	6,90	1,900
Standardabweichung, s	55,84	2,289 E+00	8,262 E-01
Prüfwert = R/s	2,794	3,015	2,300
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	2,590...3,552	2,400...3,222	2,280...3,012
Normalverteilung anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

4.3. Ausreissertest: Grubbs-Test

	Methan	Ethen	VC
Verdächtiger Wert	2739	55,20	47,3
Mittelwert*, X	2835	51,69	48,37
Standardabweichung*, s	55,84	2,289	0,8262
Prüfwert = $\frac{ X_{\text{prüf}} - X }{s}$	1,717	1,536	1,291
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	2,11	1,938	1,822
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle im Anhang

Validierungsprotokoll

Seite: 8 von 10
Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
Methode: Headspace-GC-FID

4.4 Trendtest: Neumann-Test

	Methan	Ethen	VC
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	5721	4,904	1,020
Varianz* = s^2	3118	3,611	0,6827
Prüfwert = Δ^2 / s^2	1,834	1,358	1,494
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	1,0244	0,8902	0,8902
Trend nachweisbar? (wenn Prüfwert < Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle im Anhang

4.5 Mittelwertstest T-Test

	Methan	Ethen	VC
Prüfwert = $\frac{ \bar{X} - X_{ref} \cdot \sqrt{n}}{s}$	1,349	2,101	4,842
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	3,355	2,571	4,032
Richtigkeit bestätigt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle im Anhang

Validierungsprotokoll

Seite: 9 von 10
 Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
 Methode: Headspace-GC-FID

5. Prüfung der Präzision 5.1 Informationswerte

Bezugsquelle der Kontrollprobe: Referenzwert Dotierter Wert .

Parameter: Methan Konzentration: 28,6 µg/L, Auswertung über Peakfläche, _										
Messung Nr.	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Serie 7	Serie 8		
1	6,060	6,453	6,348	6,555	5,247	5,662	6,344	6,189		
2	6,164	6,390	6,531	6,394	6,424	6,402	5,877	6,437		
3	6,406	6,410	6,577	6,319	6,625	6,493	6,649	6,613		
4										
5										
6										
7										
8										
Parameter: Ethen Konzentration: 1260 µg/L										
Messung Nr.	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5					
1	1185	1272	1297	1174						
2	1084	1246	1322	1172						
3	1159	1242	1287	1227						
4	1024	1216	1297	1116						
5	1178	1217	1304	1017						
6	1209	1228	1258	1032						
7	1196	1302	1126							
8										
Parameter: VC Konzentration: 45,7 µg/L										
Messung Nr.	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5					
1	45,800	44,900	43,000	44,600	47,300					
2	45,700	44,700	46,000	45,900	49,000					
3	46,700	45,900	45,700	43,600	47,800					
4	47,000	46,300	45,800	45,600	47,100					
5	46,400	45,600	45,800	42,700	47,300					
6	47,400	46,700	46,300	40,600	47,300					
7	45,700	46,000	44,900	42,000	47,200					
8										

*Konzentration und Einheit, Ausreisser aus 4.3 sind markiert durch

Validierungsprotokoll

LFP Abschlussbericht, Anlage 6

Seite: 10 von 10
Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
Methode: Headspace-GC-FID

5.2 Kenndaten

Nach ISO 5725

	Methan (bei Verdünnung über Gasmaus, niedriger Konzentrationsbereich)	Ethen (über Direktinjektion, hoher Konzentrationsbereich)	VC (über Direktinjektion, mittlerer Konzentrationsbereich)
Standardabweichung innerhalb der Serien (within batch) $s_w = \sqrt{\left(\frac{\sum (f_{\text{Tagesserie}} \cdot s_{\text{Tag}}^2)}{f_{\text{Serien}}} \right)}$	0,3564 (Variationskoeff. 5,64 %)	64,4881 µg/L (Variationskoeff. 5,38 %)	1,1377 µg/L (Variationskoeff. 2,49 %)
Standardabweichung zwischen den Serien (between batch) $s_w = \sqrt{\left(\frac{\sum (X_{\text{Tag}} - X_{\text{gesamt}})^2}{f_{\text{Tag}}} \right)}$	0,1523 (Variationskoeff. 2,41 %)	67,2543 µg/L (Variationskoeff. 5,61 %)	1,4035 µg/L (Variationskoeff. 3,07 %)
Gesamtstandardabweichung (total) $s_w = \sqrt{\left(\frac{f_{\text{Tag}} \cdot s_b^2 + f_{\text{Messungen}} \cdot s_w^2}{f_{\text{Tag}} + f_{\text{Messungen}}} \right)}$	0,3876 (Variationskoeff. 6,14 %)	93,1765 µg/L (Variationskoeff. 7,77 %)	1,8067 µg/L (Variationskoeff. 3,95 %)

Für die Richtigkeit der Angaben

Name
OE