

# Validierungsprotokoll

LFP Abschlussbericht, Anlage 7

Seite: 1 von 6  
Gültig ab: Januar 2009

Institution: BAM I.2  
Methode: Direktinjektion-GC-PDD

Titel	Bestimmung Wasserstoff und Methan in Gasprobe über Direktinjektion – Gaschromatographie - PDD
-------	---

## Angaben zur Methode

Kurzbezeichnung der Methode (ggf. Nr. der SOP)	StAA QMH-I.21-7.057
Anwendungsgebiet	Bestimmung von Wasserstoff und Methan in Gasprobe
Arbeitsbereich	1 bis 1000 ppmV
Analyt	Wasserstoff
Weitere bestimmbare Analyte	Methan

## Verantwortlichkeiten

Leiter der Validierung	Dorgerloh
Beteiligte Mitarbeiter	
Bearbeitungszeitraum	Dezember 2008 – März 2009
Methode gültig erklärt am	30.08.2009
Methode ungültig erklärt am	
Zusammenfassung und Bewertung	

## 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

Seite: 2 von 6  
Gültig ab: Januar 2009

Institution: BAM I.2  
Methode: Direktinjektion-GC-PDD

LFP Abschlussbericht, Anlage 7

## 1. Prüfung der Homogenität der Varianzen 1.1 Informationswerte

Messung	Wasserstoff	
Nr.	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
	1 ppmV	100 ppmV
1	42	5454
2	62	5241
3	45	5508
4	43	5336
5	48	5550

## 1.2. Normalverteilungstest

	Wasserstoff	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Spannweite, R	20,00	390
Standardabweichung, s	8,155	127,4
Prüfwert = R/s	2,453	2,426
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 90% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	2,15...2,753	2,15...2,753
Normalverteilung anzunehmen	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

	Wasserstoff	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Verdächtiger Wert (Extremwert)	62	5241
Mittelwert*, X	48	5418
Standardabweichung*, s	8,155	127,4
Prüfwert = $\frac{ x_{\text{prüf}} - X }{s}$	1,717	1,388
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	1,672	1,672
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

\*ohne Ausreisser, \*\*aus Tabelle in 1.1.

## 1.4 Trendtest: Neumann-Test

	Wasserstoff	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	1,795 E+02	4,801 E+04
Varianz* = s <sup>2</sup>	66,50	1,622 E+04
Prüfwert = $\Delta^2 / s^2$	2,699	2,960
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	0,5379	0,5379
Trend nachweisbar? ( wenn Prüfwert < Vergleich ) ?	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.

## 1.5 Varianzenhomogenitätstest: F-Test

	Wasserstoff
größere Varianz* s <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1,622 E+04
kleinere Varianz* s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	66,50
Prüfwert = s <sub>1</sub> <sup>2</sup> / s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	243,9
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 99% <input type="checkbox"/> 95% <input checked="" type="checkbox"/>	15,977
Varianzen homogen	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

\*ohne Ausreisser, \*\* aus Tabelle in 1.1.

# Validierungsprotokoll

Seite: 3 von 6  
Gültig ab: Januar 2009

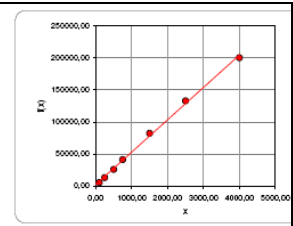
Institution: BAM I.2  
Methode: Direktinjektion-GC-PDD

## 2. Prüfung der Kalibration

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

Messung Nr.	Wasserstoff gesamter Konzentrationsbereich)	
	Konzentration µg/l	Informationswert Peakfläche
		n=2 (n=3)
1	1	48
2	3	144
3	7	331
4	10	516
5	100	5420
6	250	13166
7	500	25951
8	750	41290
9	1500	82368
10	2500	133058
11	4000	200477

### 2.2. Linearitätstest

		Wasserstoff (hoher Konzentrationsbereich)		
Visuelle Prüfung erfüllt	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	3579 0,9989 50,559 2337,7		Grafische Lösung	
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$ Reststandardabweichung $s_Q$ Korrelationskoeffizient $R_Q$ Koeffizient A Koeffizient B Achsenabschnitt C	941,9 0,9999 -0,002 58,865 -1503,6			
Visuelle Residuenanalyse	<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: 68,21 Tabellenwert: 7,70 Signifikanzniveau: 95 %			
Linearität der Kalibration anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> im Bereich < E+01 Nein <input checked="" type="checkbox"/> im Bereich > E+02			

### 2.3. Kenndaten nach DIN 32645

	Wasserstoff (niedriger Konzentrationsbereich)
Signifikanzniveau	90 %
Ergebnisunsicherheit	33,3 % (k=3)
Nachweisgrenze <sup>1</sup>	1,12 ppmV
Bestimmungsgrenze:	3,71 ppmV

# Validierungsprotokoll

Seite: 4 von 6  
Gültig ab: Januar 2009

Institution: BAM I.2  
Methode: Direktinjektion-GC-PDD

LFP Abschlussbericht, Anlage 7

## 3. Prüfung der Wiederfindung

### 3.1 Informationswerte

Messung  Nr.	Wasserstoff	
	Informationswert Peakfläche	Referenzwert Peakfläche
Konzentration	200 ppmV	212,6 ppmV
1	8693	8251
2	7649	9213
3	7567	7778
4	7462	8517
5	9022	8195
6	8605	9398
7	8975	7837
8	8784	9147
9	8821	8906

### 3.2 Berechnung Wiederfindungsrate

	Wasserstoff	
	Informationswert Peakfläche	Referenzwert Peakfläche
Mittelwert	8398	8582
Standardabweichung, s	643	608
Sollkonzentration	200 ppmV	212,6 ppmV
WFR $= \frac{(X_{ref} / MW_{ref}) * MW_{inf}}{X_{inf, soll}} * 100$	104 %	

# Validierungsprotokoll

Seite: 5 von 6  
Gültig ab: Januar 2009

Institution: BAM I.2  
Methode: Direktinjektion-GC-PDD

## 4. Prüfung der Richtigkeit und Wiederfindung

### 4.1 Informationswerte

	Wasserstoff
Nr.	Konzentration
1	204
2	206
3	192
4	206
5	238
6	224
7	210
8	212
9	205

Hersteller
BAM AG 0528
Chargen / Ident.-Nr.
BAM 080 (BAM-G022)
Referenzwert $X_{ref}$
211 ppmV
Vertrauensbereich

### 4.2 Normalverteilungstest R/s-Test

	Wasserstoff
Spannweite, R	46,0
Standardabweichung, s	13,21
Prüfwert = R/s	3,483
Vergleichsgrösse**	2,590...3,552
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Normalverteilung anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

### 4.4 Trendtest: Neumann-Test

	Wasserstoff
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	233,1
Varianz* = $s^2$	174,4
Prüfwert = $\Delta^2 / s^2$	1,336
Vergleichsgrösse**	1,0244
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Trend nachweisbar? ( wenn Prüfwert < Vergleich ) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

\*ohne Ausreisser \*\*aus Tabelle

### 4.3. Ausreissertest: Grubbs-Test

	Wasserstoff
Verdächtiger Wert	238
Mittelwert*, X	210,8
Standardabweichung*, s	13,21
Prüfwert = $\frac{ x_{prüf} - X }{s}$	2,061
Vergleichsgrösse**	2,11
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

\*ohne Ausreisser \*\*aus Tabelle

### 4.5 Mittelwertstest T-Test

	Wasserstoff
Prüfwert = $\frac{ X - X_{ref}  \cdot \sqrt{n}}{s}$	0,050
Vergleichsgrösse**	3,355
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Richtigkeit bestätigt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

\*ohne Ausreisser \*\*aus Tabelle

# Validierungsprotokoll

## 5. Prüfung der Präzision

### 5.1 Informationswerte

Bezugsquelle der Kontrollprobe: Referenzwert  Dotierter Wert .

Parameter: Wasserstoff      Konzentration: 212,6 ppmV										
Messung Nr.										
1	237,000	198,000	214,000	203,000	198,000	204,000	238,000	237,000		
2	239,000	184,000	216,000	210,000	226,000	206,000	224,000	239,000		
3	242,000	177,000	210,000	221,000	223,000	192,000	210,000	242,000		
4	232,000	200,000	213,000	234,000	204,000	206,000	212,000	232,000		
5	198,000	193,000	223,000	204,000	204,000		205,000	198,000		

\*Konzentration und Einheit, Ausreisser sind markiert durch .....keine Ausreißer (Grubbs).....

### 5.2 Kenndaten

	Wasserstoff
<b>Präzision nach ISO 5725</b> Standardabweichung innerhalb der Serien (within batch) $s_w = \sqrt{\left( \frac{\sum (f_{\text{Tagesserie}} \cdot s_{\text{Tag}}^2)}{f_{\text{Serien}}} \right)}$	12,0726 ppmV (Variationskoeff. 5,70 %)
Standardabweichung zwischen den Serien (between batch) $s_w = \sqrt{\left( \frac{\sum (X_{\text{Tag}} - X_{\text{gesamt}})^2}{f_{\text{Tag}}} \right)}$	11,2091 ppmV (Variationskoeff. 5,29 %)
Gesamtstandardabweichung (total) $s_w = \sqrt{\left( \frac{f_{\text{Tag}} \cdot s_b^2 + f_{\text{Messungen}} \cdot s_w^2}{f_{\text{Tag}} + f_{\text{Messungen}}} \right)}$	16,4740 ppmV (Variationskoeff. 7,78 %)

Für die Richtigkeit der Angaben

Name  
OE