

---

# Von der Probenahme bis zur Probenaufarbeitung: Beispiele für systematische Fehler und Gegenmaßnahmen

## Eine lose Folge von Erfahrungen

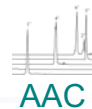
---



Prof. Dr. Michael Oehme  
Institut für Angewandte Analytische Chemie  
CH-9052 Niederteufen  
und Universität Basel, CH-4056 Basel

---

## «Non-target»-Screenings Wasserproben



2 Kontaminationsquellen (von vielen):

- Reinheit der Probenahmegefäße und der Glasgeräte im Labor
- Partikelanreicherung in Tauchpumpen (Siehe Vortrag Wasserforum Langenau 2012)

Reinigen von Glasgeräten/Probenahmegefäßen (nur Borosilikat 3.3!):

Keine aufwändigen «Voodoo»-ähnlichen Prozeduren, sondern:

- Einfache Vorreinigung (Industriegeschirrspüler)
- Ausheizen bei 420-450 °C im Entspannungsöfen für 3-4 h.  
Verlangt Borosilikatgläser 3.3 guter Qualität.

Warum funktioniert das?

- Ab ca. 400 °C reichert sich die Glasoberfläche («erstarrte» Flüssigkeit) mit  $\text{Na}_2\text{O}$  an, ist bei dieser Temperatur ein starkes Oxidationsmittel.
- Gleichzeitig werden Silanolgruppen (Hydrolyseschäden) an der Glasoberfläche durch Quervernetzung deaktiviert: «Erneuerung» der Glasoberfläche

## Wie vorgehen?

- Einen gut isolierten mit Infrarotstrahler ausgerüsteten Glas-»Fusing«-Ofen kaufen (heizt Labor nicht auf, hat Platz für ca. 30 x 1L-Flaschen oder viel Glasgerät.
- Am Abend starten, Ausheizdauer 4 h, am nächsten Morgen ist das System wieder kalt.

Kosten: Ca. € 5000.-, normaler Anschlusswert 16 A.



3

## Wichtige Kontrollmöglichkeit der Probenahme/Analytik

- Parallelprobenahme (z.B. an 8 Probenahmestellen):
- Die zweite Probe wird als «unbekannt» im Labor analysiert
- Erlaubt den Einfluss «unbekannter» Querkontamination zu entdecken
- Erlaubt die Messunsicherheit zu kontrollieren
- Ermöglicht systematische Fehler zu erkennen

4

	Original µg/l	Parallel µg/l	Original µg/l	Parallel µg/l	Original µg/l	Parallel µg/l	Original µg/l	Parallel µg/l	Original µg/l	Parallel µg/l
Anilin	< 0.10	< 0.10	2.2	2.2	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	12	12
o-Toluidin	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	1.6	1.5
p-Toluidin	< 0.10	< 0.10	0.40	0.35	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	2.1	2.2
m-Toluidin	< 0.10	< 0.10	0.10	0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	5.2	5.2
2-Chloranilin	< 0.10	< 0.10	800	827	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	48	48
3-Chloranilin	< 0.10	< 0.10	356	351	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	30	30
4-Chloranilin	< 0.10	< 0.10	260	248	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	18	16
4-Chlor-2-methylanilin	< 0.10	< 0.10	7.1	7.1	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	9.5	8.2
2,3-Dichloranilin	< 0.10	< 0.10	1'660	1'750	0.39	0.38	< 0.10	< 0.10	3.1	2.2
2,4-Dichloranilin	< 0.10	< 0.10	9.4	9.2	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	1.1	1.2
2,5-Dichloranilin	< 0.10	< 0.10	525	540	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	23	26
3,4-Dichloranilin	< 0.10	< 0.10	331	321	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	23	23
2,4,6-Trichloranilin	< 0.10	< 0.10	0.34	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.34
2,4,5-Trichloranilin	< 0.10	< 0.10	< 0.10	1.3	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
2,3,4-Trichloranilin	< 0.10	< 0.10	1.3	0.26	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.23	0.28
3,4,5-Trichloranilin	< 0.10	< 0.10	0.25	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
N,N-Dimethylanilin	< 0.10	< 0.10	< 0.10	3.7	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	3.1	2.8
2,4-Dimethylanilin	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.70	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.52	0.50
4-Chlorphenylmethylsulfon	< 0.10	< 0.10	203	198	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	37	37
Crotamiton	< 0.10	< 0.10	43	41	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	2.0	2.3
1-Chlor-2-nitrobenzol	< 0.10	< 0.10	11	11	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.36	0.49
1-Chlor-4-nitrobenzol	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.37	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
1-Chlor-3-nitrobenzol	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Surfynol	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.17
Atrazin	< 0.10	< 0.10	0.26	0.21	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Desmetryn	< 0.10	< 0.10	0.33	0.33	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
2,4-Dinitrotoluol	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.18	0.14
2,6-Dinitrotoluol	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Nitrobenzol	< 0.10	< 0.10	0.21	0.22	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.15	0.15
Naphthalin	< 0.10	< 0.10	14	11	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.98	0.89

## Kontrolle der Extraktion durch interne Standards

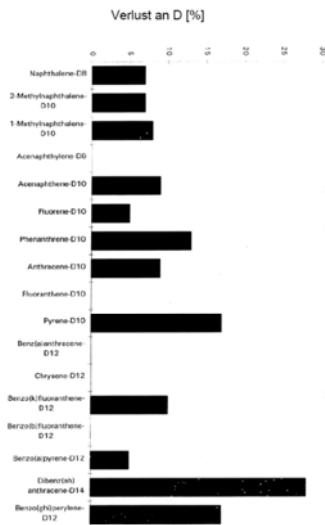
- Zusatz von isotoopenmarkierten Standards vor der Extraktion.
- Repräsentativ für aktuellen Polaritätsbereich.
- Erlauben Kontrolle der Extraktionseffizienz nach Zusatz eines Wiederfindungsstandards zum Extrakt vor Quantifizierung.
- Lassen Verluste durch Mizellenbildung erkennen («worst case»: Hohe Konzentration an Kolloiden und Festphasenextraktion).

Beispiele von internen Standards:

- N,N-Dimethylanilin-D11 («basische» Referenzverbindung)
- 3,5-Dimethyl-D6-phenol («saure» Referenzverbindung)
- Nitrobenzol-D5 (Referenz «Dipolwechselwirkungen»)
- Naphthalin <sup>13</sup>C<sub>10</sub> («robuste» Referenz)

**Achtung:**

- Am Aromaten deuterierte Substanzen können Deuteriumaustausch mit Matrix vornehmen
- Besonders kritisch bei Ultraschallextraktion, chlorierten Lösungsmittel, hoher Matrixanteil.

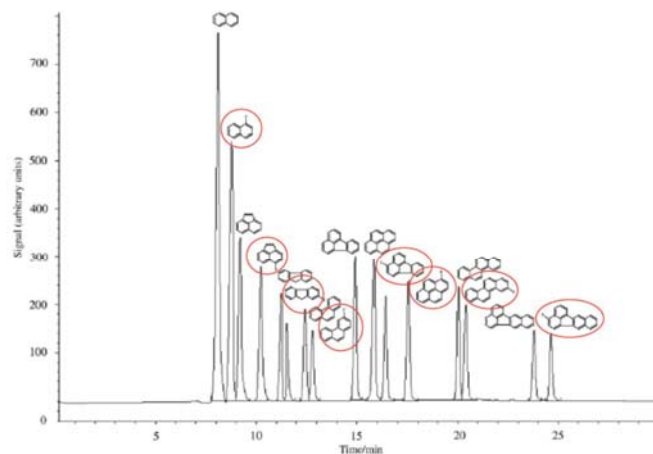


**Tabelle 2:** Abbauprodukte perdeuterierter PAH in Kontakt mit Probenmatrix (Blut; Quelle: CDC Atlanta, USA).

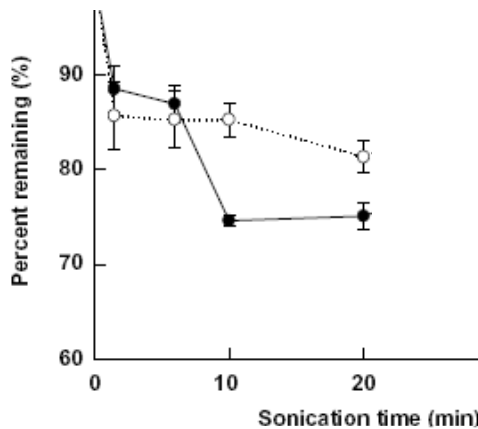
Verbindungsname	Isotopenmarkierung	Abbauprodukt
Acenaphthen	D <sub>10</sub>	D <sub>9</sub>
Acenaphthylen	D <sub>8</sub>	Kein D mehr vorhanden
Anthracen	D <sub>10</sub>	D <sub>9</sub>
Benzo(a)pyren	D <sub>12</sub>	Kein D mehr vorhanden
Benzo(k)fluoranthen	D <sub>12</sub>	D <sub>11</sub> oder D <sub>10</sub>
Benzo(ghi)perylen	D <sub>12</sub>	D <sub>11</sub>
Chrysen	D <sub>12</sub>	D <sub>11</sub>
Pyren	D <sub>10</sub>	D <sub>8</sub>

**Abbildung 2:** Verlust von perdeuterierten PAHs während der Lagerung von 70 Tagen in Toluol bei Raumtemperatur (CDC Atlanta, USA, mit freundlicher Genehmigung).

## Monofluorierte Analoge



**Abbildung 3:** HPLC-Trennung von nativen und monofluorierten PAH (rot markiert). Aus Luchte and Brinkman, Analyst 125, 1699 (2000).



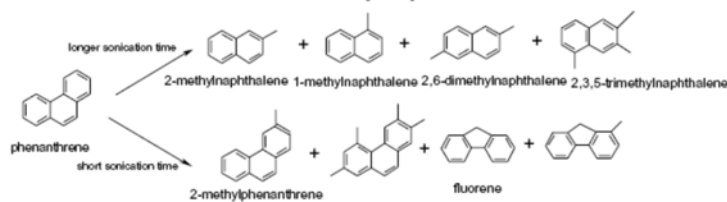
Führt partiell zu hoher Energiedichte, kann Analyten zerstören und Deuterium in isotopenmarkierten internen Standards eliminieren.

Verluste von Phenanthren bei der Ultraschallextraktion

Links: Abbau in Hexan/Aceton 1+1 (schwarze Punkte)

Unten: Gebildete Abbauprodukte

Aus: P. Sun, L.K. Weavers, Chemosphere 65, 2268-2274 (2006)



## Extrakteinengen:

Wo liegen die Probleme?

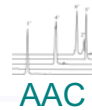
- Lösungsmittel sind nicht sauber genug (siehe Vortrag Wasserforum Langenau 2012).
- Verluste von Analyten

Methoden zur Extrakteinengung:

- Rotavapor unter reduziertem Druck
- Stickstoff aufblasen
- Kuderna-Danish-Aufsatz (zeitaufwändig für grosse Volumen, braucht viel Erfahrung)
- Vortexverfahren
- Reduzierter Druck und gekühlte Gefässwandung (Syncore-Verfahren)
- Zentrifugieren unter reduziertem Druck und vorgegebener Temperatur («Rocket»-Technologie)



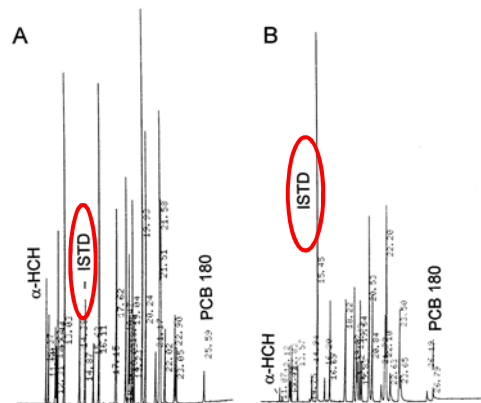
## Extrakteinengung Rotavapor



- Analyten mit hohem Dampfdruck können trotz relativ hohen Siedepunkt kritisch sein (Modellverbindung Naphthalin (Siedepunkt 220 °C). Verluste von >80% bei einer Volumenreduktion 300 ml → 3 ml sind möglich. Gilt auch für andere Verbindungsklassen,
- Verluste geschehen durch Ko-Verdampfen aus Aerosolen, die beim Einengen aus der (bewegten) Lösungsmitteloberfläche freigesetzt werden. Werden durch Vakuumsystem entfernt. Besonders kritisch ab Volumen <10 ml. Gilt auch für polare/schwerflüchtige Verbindungen.
- Problem kann durch Verwendung von Spitzkolben reduziert werden.
- Zusatz eines schwererflüchtigen Lösungsmittels («keeper»), das gleichzeitig die Oberflächenspannung reduziert, kann solche Verluste fast eliminieren. Beispiel: Zusatz von 20-50 µl iso-Oktan.

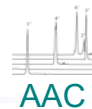
«Ich habe nie ein Problem gehabt» heisst oft: «Ich habe Proben mit einer dicken fetten Probenmatrix».

Chlorpestizide und PCB in einer Referenzlösung (1 ml) (A) und Verluste nach Verdünnen auf 100 ml und Einengen auf 1 ml mit einem Rotavapors (B).

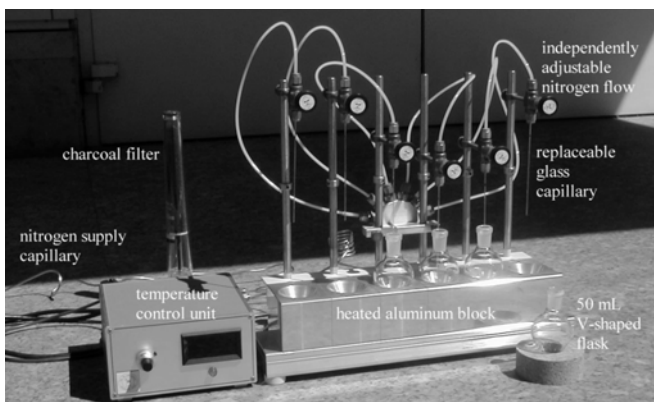


11

## Extrakteinengung Aufblasen von N<sub>2</sub>



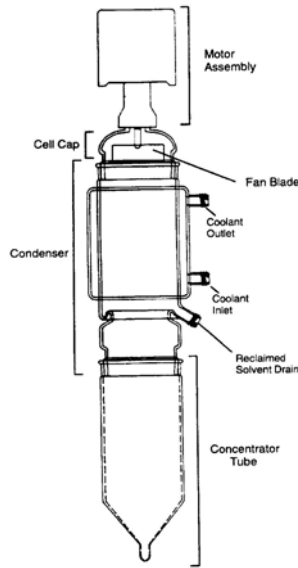
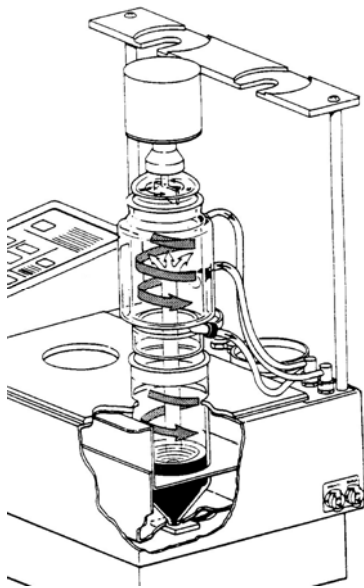
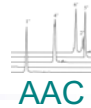
- Spitzkolben haben ein besseres Oberflächen/Volumenverhältnis (Anwenden ab ca. <50 ml).
- Aufblasen von N<sub>2</sub> (Sauer! Kein Kräuseln der Oberfläche!) auf die Extraktfläche ist eine bewährte Methode, Das Endvolumen (ca. 1 ml) muss aber eingehalten werden.
- Die Aufkonzentrierung von polaren Verbindungen in polaren Lösungsmitteln ist weniger kritisch, kann aber auch zu Verlusten führen.



Aufkonzentrieren von polaren Lösungsmitteln mit Stickstoff. Beispiel Acetonitril/Wasser (84+16) von 50 ml auf 1 ml mit V-Kolben und Stickstoffaufblasen bei 45 °C.

12

## Extrakteinengung VORTEX-Verfahren



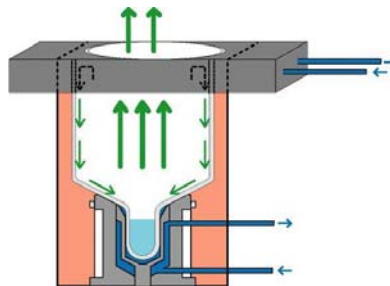
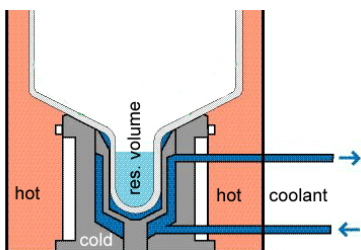
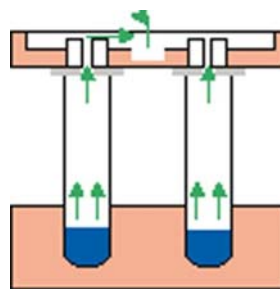
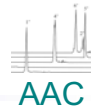
Ein Luftstrom („Vortex“), der auf die Lösungsmitteloberfläche mit einem Ventilator gedrückt wird, und sich mit Lösungsmittel sättigt, welches an wassergekühlter Wandung kondensiert,

erlaubt die Volumenreduktion von ca. 500 ml → 1 ml in einem Schritt.

(automatische Endvolumen-Kontrolle, **Vorsicht bei gefärbten Lösungen!**).

13

## Extrakteinengung SYNCORE-Verfahren



Vollautomatisches Aufkonzentrierungssystem, welches das Volumen einer grossen Anzahl Extrakte reduziert. Verlangt eine exakte Vakuumkontrolle und definierte gekühlte Zonen.

Volumenreduktion kann von 500 ml bis zu 0,3 ml vorgenommen werden.

A: Aufbau einer Einheit zum gleichzeitigen Einengen von 6 Extrakten (bis 250 ml) mit Kühleinheit (Abschluss mit Vakuumschluss entfernt).

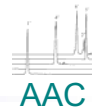
B: Schematischer Aufbau Vakuumaufsatz.

C: Konstruktionsdetails zum gekühlten Restvolumen

D: Gekühlte Kondensierzone.

14

## Extrakteinengung : Vergleich SYNCORE-Verfahren

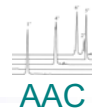


Vergleich der Wiederfindungen [%] der Extrakteinengung mit dem System Syncore und nach automatischer Extraktkonzentrierung gemäss EPA3541 (Kuderna-Danish)

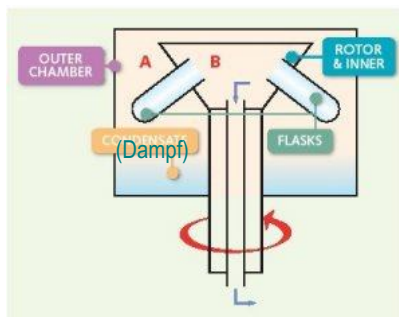
Verbindung	Syncore	EPA3541/8270
Anzahl Parallele	n = 8	n = 3
Naphthalin	94 ± 3	26 ± 15
Acenaphtylene	93 ± 3	72 ± 6
Acenapthen	101 ± 3	79 ± 4
Fluoren	96 ± 3	82 ± 3
Phenanthren	94 ± 3	84 ± 5
Anthracen	95 ± 5	96 ± 4
Fluoranthen	94 ± 2	88 ± 7
Pyren	94 ± 3	102 ± 1
Benz[a]anthracen	97 ± 2	73 ± 4
Chrysen	102 ± 2	76 ± 4
Benzo[b]fluoranthen	99 ± 2	83 ± 5
Benzo[k]fluoranthen	100 ± 2	72 ± 4
Benzo[a]pyren	99 ± 2	72 ± 4
Dibenz[a,h]anthracen	99 ± 3	67 ± 6
Indeno[1,2,3]pyren	100 ± 3	72 ± 4
Benzo[ghi]perylen	100 ± 3	64 ± 8

15

## Extrakteinengung : Vakuumzentrifugieren

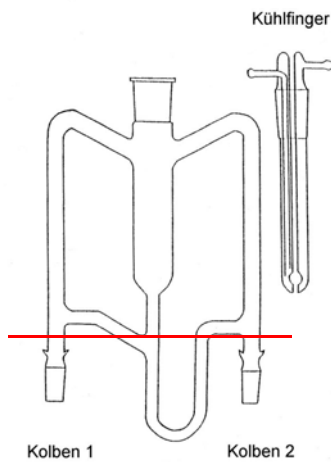


- Rotor mit Konzentriergefässen wird unter (Teil)vakuum gesetzt und mit Wasserdampf bei reduziertem Druck auf eine vorgegebene Temperatur geheizt.
- Erlaubt z.B. 6 Proben von 400 ml auf 2 ml direkt in GC-Gläschen zu konzentrieren.
- Querkontamination via Gasphase?
- Blindwerte (Screenings)?
- Mehr Informationen: <http://genevac.com>



16





Ein heikles Problem: Bestimmung der Zusammensetzung der Parfümierung von Waschmittel. Die Parfümierung kann bis zu 10 g/kg Waschmittel ausmachen. Abbaubarkeit in der Kläranlage?

Kombination aus Wasserdampf- und Flüssigextraktion.

Lösungsmittel (Kolben 1) und wässrige Probe (Kolben 2) werden getrennt verdampft und ihre kondensierten Phasen wieder getrennt.

Unterdrücken der Schaumbildung durch Zusatz von Dehydran (Henkel)

## Das Geheimnis der Duftnote "Holder Frühling" etc.

- Etwa 500 verschiedene Duftstoffe wurden in 17 pulverförmigen/flüssigen Waschmitteln gefunden .
- Davon kamen ca. 22 am häufigsten vor.
- Preiswerte Waschmittel enthielten nur 3-4 Stoffe, höherpreisige bis zu 28 Verbindungen.
- Polyzyklische Moschusverbindungen spielten kaum eine Rolle (zu teuer!)

Mengen [mg/kg] der 22 häufigsten Duftstoffe in 12 pulverförmigen Waschmitteln

Name	Mittelwert <sup>1)</sup>																						
$\alpha$ -Hexylzimaldehyd	247	1064 <sup>2)</sup>	804 <sup>2)</sup>	496	229	192	100	78	8 <sup>3)</sup>														
2-Phenylethanol	160	754 <sup>2)</sup>	306	287	194	170	144	46	8	7	3 <sup>3)</sup>												
Dihydromyrcenol	153	442	405	220	212	134	105	96	78	72	30	29	13										
2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon	146	659 <sup>2)</sup>	506 <sup>2)</sup>	218	155	145	38	32	5														
Limonen	118	986 <sup>2)</sup>	149	117	55	49	46	5	3 <sup>3)</sup>	2 <sup>3)</sup>													
Essigsäure-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5/6-indenylester	82	490	122	102	73	65	51	30	29	16	9												
Diethylphthalat	62	344	159	98	79	43	19																
$\alpha$ -iso-Methylionon	56	152	115	112	95	90	47	31	24	5	4 <sup>3)</sup>	2 <sup>3)</sup>											
Benzylalkohol	52	170	126	105	80	49	47	24	19														
4-tert-Butyl- $\alpha$ -methyl-dihydrozimaldehyd	43	469	30	13	10																		
$\beta$ -Citronellol	36	154	134	59	22	20	18	17	9														
Dihydrojasmonsäuremethylester	36	239	86	41	33	25	4 <sup>3)</sup>																
Essigsäure- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylphenylethylester	34	98	87	85	85	44	8	4 <sup>3)</sup>															
4,6,6,7,8,8-Hexamethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydrocyclopenta[g]benzopyran	33	199	99	91	10																		
Essigsäurebenzylester	25	106	96	93	11																		
4-Phenylbutan-2-on	24	106	75	45	30	11	8	6	4 <sup>3)</sup>	1 <sup>3)</sup>													
Linalooloxid-Isomer 1	16	88	51	21	12	8	6	2 <sup>3)</sup>															
Linalooloxid-Isomer 2	15	84	50	22	11	8	5	2 <sup>3)</sup>															
Linalool	15	64	40	37	30	10																	
Essigsäurephenylethylester	12	95	31	7	5	4	1 <sup>3)</sup>																
4-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin	11	135																					

## Hohe Trennleistung durch semipräparative Normalphasen-HPLC:

**Aber:**

**Hauptproblem Einfluss des Restwassergehalts auf Retention und Elutionsreihenfolge.**

**Daher:**

- Aktivierung von HPLC-SiO<sub>2</sub>-Säule (9 mm Id) mit 2,2'-Dimethoxypropan/Essig-säure (reagiert mit Wasser). Phase ist kaum noch auf Wasser (Lösungsmittel, Probenextrakt) empfindlich, trennt sehr gut nach Polarität (z.B. spezifisch in PAH, NO<sub>2</sub>-PAH, NH-PAH (Carbazole), OH-PAH, N-PAH (Aza-Arene))

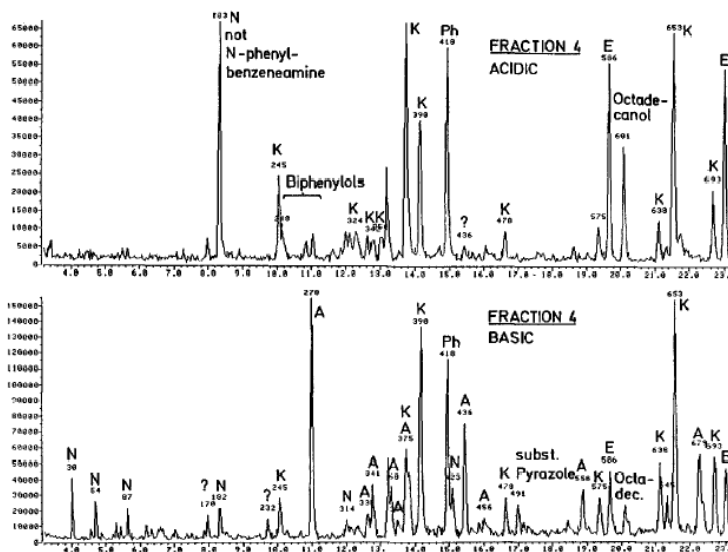
Siehe R.A. Bredweg, L.D. Rothman, C.D. Pfeiffer, Anal. Chem. 51, 2061-2063 (1979)!

- Weitere Möglichkeit: Vortrennung nach sauren/basischen Eigenschaften mit HPLC auf salzmodifizierter Oberfläche (belegt mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oder NaHSO<sub>4</sub>).

Siehe R. Schwarzenbach, J. Chromatogr. 202, 397-404 (1980)

19

## Extraktrennung auf salzmodifizierter Kieselgelsäule (HPLC):



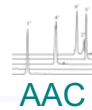
Oben: HRGC-MS der polaren Fraktion 4 auf NaHSO<sub>4</sub>-modifiziertem Kieselgel aufgearbeitet.

Unten: HRGC-MS der polaren Fraktion 4 auf Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-modifiziertem Kieselgel aufgearbeitet.

N: Aza-Arene, K: Keto-PAH

20

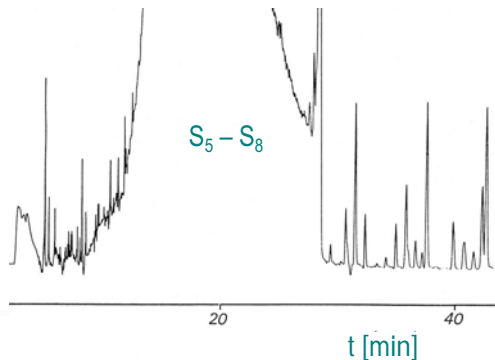
# Entfernen von elementarem Schwefel



Böden, anaerobe Sedimente, Klärschlämme enthalten grosse Mengen elementaren Schwefel. Wird mitextrahiert und stört speziell bei HRGC (überladenen Signale von S<sub>5</sub>-S<sub>8</sub>-Ringern).

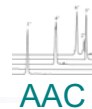
Muss vor Probenaufarbeitung entfernt werden. Möglichkeiten sind:

1. Gelpermeationschromatographie (S eluiert durch geringe Adsorption vor allen Analyten). Funktioniert sehr gut, aber ev. Lösungsmittelwechsel sowie Extrakteinengung nötig.
2. Reaktion mit metallischem Hg (Ultraschallbehandlung von unterschichtetem Extrakt). Funktioniert sehr gut, wegen Umweltbelastung nicht mehr möglich. Reaktive Verbindungen können abgebaut werden.
3. Reaktion mit aktiviertem Cu (mit verd. HNO<sub>3</sub>). Funktioniert sehr gut. Am besten mit Säule Cu/Cellit, um Kontaktzeit und somit Abbau reaktiver Verbindungen zu minimalisieren.
4. Reaktion mit Tetrabutylammoniumsulfid (z.B. EPA 3660). Funktioniert nur gut mit apolaren Lösungsmitteln, aber Verluste durch notwendige Rückextraktion möglich.

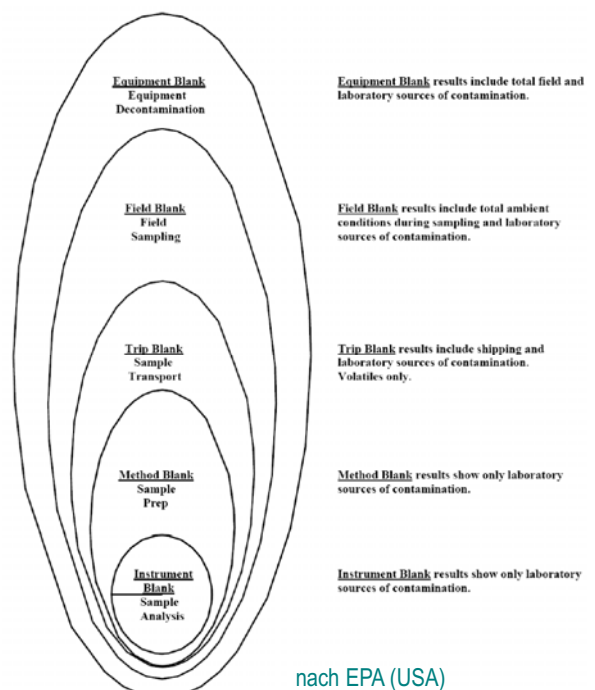


Schwefelhaltiger Extrakt einer Sedimentprobe

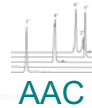
# Blindwerte und deren Relevanz



- Probennehmerblindwert: Umfasst Probennehmer, Transport, Lagerung, Analytik. Beispiel: Durchpumpen von reinem Wasser vor Wasserprobenahme.
- Feldblindwert: Umfasst Probenmatrix einer «Nullprobe», Transport, Lagerung, Analytik. Beispiel Überführen einer Reinstwasserprobe in die Probenahmeflasche im Feld.
- Transportblindwert: Umfasst Transport einer Nullprobe oder einer dotierten Probe vom Labor ins Feld und zurück sowie Analytik. Kontrolliert Kontamination und verlust während transport und Lagerung
- Methodenblindwert: Umfasst die gesamte Methode (Extraktion, Probenaufarbeitung, Trennung, Quantifizierung) mit Hilfe einer realen Nullprobe.
- Geräteblindwert: Umfasst Trenn- und Detektionsmethode. Beispiel: Injektion eines reinen Lösungsmittels.



## Was sind akzeptable Blindwerte?



- Anforderungen CEN: Die Blindwerte aller zu quantifizierenden Verbindungen entsprechen der Nachweisgrenze bei einem Signal/Rauschen von 3:1 oder die gefundenen Werte sind mindestens um einen Faktor 10 niedriger als die niedrigsten zu erwartenden (oder interessierenden) Werte in realen Proben.
- IUPAC: Als Quantifizierungsgrenze wird diejenige Konzentration  $c_L$  bezeichnet, welche mit einer vernünftigen Gewissheit bestimmt werden kann:

$$c_L = c_B + k s_B$$

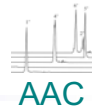
$c_B$ : Mittelwert des Methodenblindwertes  
 $s_B$ : Standardabweichung des Methodenblindwertes  
 $k$ : zu definierende Konstante

Frage: Wie gross ist  $k$  und wie oft muss der Blindwert gemessen werden?

In USA: Meist  $k=3$ ,  $c_L$  wird dann als «limit of determination» bezeichnet.

23

## Was tun mit Blindwerten?



Blindwerte schwanken oft zufallsorientiert. Deshalb niemals Blindwerte vom Messwert abziehen, sondern:

- Unkorrigierte Messdaten angeben (konservativ = «worst case»)
- Daten, welche Blindwertkriterien nicht erfüllen, entsprechend markieren.

Offene Fragen:

- Sollen Blindwerten, die der Nachweisgrenze entsprechen, in die Berechnung von «LODs» (siehe vorher) einbezogen werden?
- Was ist der relevante Blindwert bei der Sequenz Blindprobe.Messprobe 1 - Messprobe 2 - Messprobe 3 - Messprobe 4 -...- Blindprobe? Der erste, der letzte, der Durchschnitt?

24