

Richtige und reproduzierbare Ergebnisse

FRIEDHELM GORES, PSS

Problemstellung

Jede analytische Methode hat eine gewisse Messunsicherheit und die Bestimmungsgrößen unterliegen einer Fehlertoleranz. Um die erhaltenen Ergebnisse richtig einschätzen und bewerten zu können, ist die Kenntnis des experimentellen Fehlers der Methode sehr wichtig.

Frage

Wie genau ist die GPC/SEC? Wie gut ist die Genauigkeit, Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit? Welche Maßnahmen können zu deren Verbesserung getroffen werden?

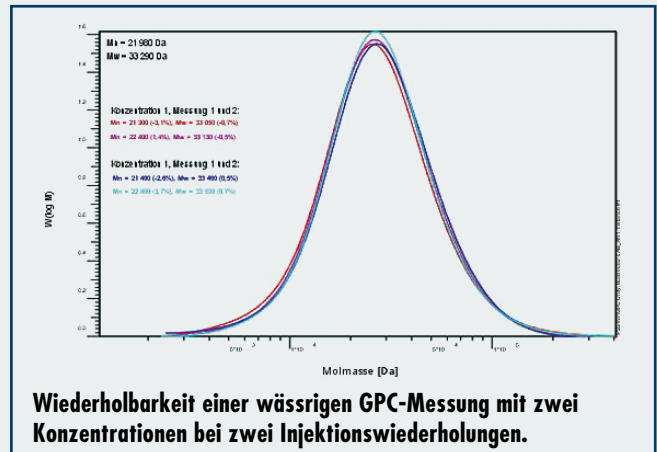
Antwort

Mit Genauigkeit (accuracy) bezeichnet man die Güte der Übereinstimmung des Messwertes zu dem korrekten oder allgemein anerkannten Sollwert einer Probe. Interessanterweise spielt für viele GPC-Fragestellungen die Genauigkeit (absolute Molmasse) oft nur eine untergeordnete Rolle. Die GPC-Genauigkeit hängt hauptsächlich von der Genauigkeit der verwendeten Parameter bei der Auswertung ab. Fehler in der Kalibration wirken sich z.B. bei der konventionellen GPC aus. Falsche Brechungsindexinkremente (dn/dc -Werte) oder Detektorkonstanten haben starken Einfluss auf die Genauigkeit von GPC-Lichtstreu- und GPC-Triple-Messungen. Hierbei sind Fehler von mehreren 100 Prozent möglich. Die Genauigkeit von GPC-Messungen lässt sich vor allem durch methodisch sauberes Arbeiten beeinflussen.

Viel interessanter für den Anwender ist die Frage nach der Präzision (precision) unter Vergleichsbedingungen: Erhält er zu jeder Zeit das gleiche Ergebnis? Unter Präzision eines analytischen Verfahrens versteht man die Streuung von Messergebnissen, die bei Mehrfachmessungen der Probe unter definierten Messbedingungen erhalten werden.

Hier unterscheidet man wiederum: Wiederholbarkeit (repeatability) und Langzeit-Wiederholbarkeit (intermediate precision). Die Wiederholbarkeit beschreibt die Varianz der Messergebnisse von Mehrfachmessungen, die für eine Probe innerhalb einer kurzen Zeitspanne erhalten werden. Durch Mehrfachinjektion einer Probe lässt sich diese mit wenig Aufwand ermitteln. Bei einer robusten GPC-Methode ist die Fehlergrenze erfahrungsgemäß kleiner als drei Prozent anzusetzen. Die Verwendung eines internen Standards zur Flusskorrektur kann die Wiederholbarkeit verbessern. Ebenso haben das unabhängige Setzen von Basislinie und Integrationsgrenzen einen Einfluss auf die Wiederholbarkeit.

Die Langzeit-Wiederholbarkeit betrachtet die Streuung der Messergebnisse einer Probe über einen längeren Zeitraum. Änderungen des instrumentellen Equipments können hier einge-



Wiederholbarkeit einer wässrigen GPC-Messung mit zwei Konzentrationen bei zwei Injektionswiederholungen.

hen. Die Performance der eingesetzten Trennsäulen hat ebenfalls einen Einfluss auf das Ergebnis. Die Fehlergrenzen liegen im Bereich von fünf Prozent. Durch eine rigide, gut dokumentierte Durchführung der Kalibrierung, Messung der Proben und gleichbleibende Auswerteparameter lassen sich diese reduzieren. Eine Check-out-Probe hilft bei der Erkennung von Problemen mit den Säulen oder der Anlage.

Die Reproduzierbarkeit (reproducibility) einer Methode lässt sich in der Regel nur über Ringversuche ermitteln. Diese haben gezeigt, dass auch bei strenger Festlegung der GPC-Trennmethode eine Fehlergrenze in der Größenordnung von mindestens 10 Prozent resultiert. Bei kritischen GPC-Applikationen, z.B. wässrige GPC oder GPC-gekoppelt mit Lichtstreuendetektoren können durchaus noch größere Abweichungen auftreten.

Fazit

■ Für viele Fragestellungen ist die absolute Genauigkeit nicht relevant oder nur untergeordnet.

■ Wiederholbarkeit und Präzision sind wichtig für den Probenvergleich und für die Produkt- und Qualitätskontrolle.

■ In der Praxis hilft: robuste Analysenmethode, Systemüberprüfung, Verwendung eines internen Standards, Festlegung der Probenkonzentration, Kalibrierung sowie das Arbeiten mit Check-out-Proben.

+49 (0) 61 31 / 9 62 39 - 0

InfoClick

231496

Die nächste Ausgabe beschreibt die Zulassung von Produkten.