

**Untersuchung zur Gleichwertigkeit des
LOVIBOND CSB „vario“ Küvettentest mit dem
Hach* CSB Küvettentest**

Inhaltsverzeichnis	Seite
Einleitung und Zielsetzung	1
Verwendete Methoden, Reagenzien und Geräte	1
Teil I	
Nachweis der Gleichwertigkeit nach DIN 38 402-71	2
I.1 Vergleich der Streuung	2
I.2 Mittelwert t-Test bei realen Proben	3
I.3 Orthogonalregression realer Proben	4
I.3.1 Überprüfung der drei Meßbereiche	5
I.3.2 Nachweis der Gleichwertigkeit realer Proben	5
Graphische Darstellung der Ergebnisse	6-8
Teil II	
Vergleich der Kalibrierungen mit der DIN 38409 H41	9
Graphische Darstellung	10
Literaturangaben	11

Einleitung und Zielsetzung

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) des Wassers gibt definitionsgemäß die volumenbezogene Masse an Sauerstoff an, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, welche unter den gegebenen Verfahrensbedingungen zur Oxidation der im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffe verbraucht wird.

Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel die LOVIBOND CSB vario Küvettentests, welche sowohl auf LOVIBOND Photometern als auch auf Hach* Photometern eingesetzt werden können, mit den entsprechenden Hach* Küvettentests und der Referenzmethode (DIN 38409) zu vergleichen.

Verwendete Methoden, Reagenzien und Geräte

Bei den untersuchten Küvettentests handelt es sich um die folgenden LOVIBOND Produkte:

- 1) Küvettentest CSB Vario 0 - 150 mg/l (Kat. Nr. 420720)
- 2) Küvettentest CSB Vario 0 - 1500 mg/l (Kat. Nr. 420721)
- 3) Küvettentest CSB Vario 0 - 15000 mg/l (Kat. Nr. 420722)

* Hach ist ein eingetragenes Warenzeichen der HACH Company, Loveland, Colorado, USA.

Und die folgenden Hach* Produkte:

- 1) Küvettentest CSB 0 - 150 mg/l (Nr. 21258)
- 2) Küvettentest CSB 0 - 1500 mg/l (Nr. 21259)
- 3) Küvettentest CSB 0 - 15000 mg/l (Nr. 24159)

Die photometrische Auswertung der beiden Küvettentests erfolgte in einem Hach* DR/2010 Photometer.

Die Durchführung der Küvettentests erfolgte gemäß des „Handbuches des Geräteherstellers“ bzw. der Anleitung des verwendeten Photometers.

Als Grundlage für den Methodenvergleich im Teil I diente die DIN 38402 – 71 [3]. Da aufgrund der "scharfen" Begrenzungen dieser Norm eine praxisnahe Ermittlung der Gleichwertigkeit oft nur sehr schwer bzw. gar nicht zu belegen ist [1], basiert der Teil II des vorliegenden Berichts auf einfacheren, allgemein anerkannten Vergleichbarkeitstests [2].

Als Standards für die Bestimmungsmethoden wurden wäßrige Lösungen von Kaliumhydrogenphthalat eingesetzt.

Bei den untersuchten realen Abwässern handelte es sich um zufällig ausgewählte kommunale und industrielle (jeweils ca. 50%) Abwasserproben (z.B. aus Zu- oder Ablauf von Kläranlagen). Vor der Messung wurden die Abwasserproben mit einem Ultra-Turrax T 50 homogenisiert.

Teil I

Nachweis der Gleichwertigkeit der Analysemethoden von Lovibond und Hach* zur Bestimmung von CSB in Abwässern nach DIN 38 402-71.

I.1 Vergleich der Streuung bei kalibrierfähigen Verfahren in matrixfreier Lösung

Zum Nachweis der Vergleichbarkeit der Streuungen wurden Einzelbestimmungen der Kalibrierstandards herangezogen. Die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgte mittels der Kalibriergeradenmethode gemäß DIN 32645.

Tabelle 1: Vergleich der Streuungen (Varianzen F-Test);
Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32 645

$$F(99\%;f_1,f_2) = 6,03$$

$$f_1 = f_2 = N-2$$

Messbereich CSB mg/L	V_{x0}	PG	Signifik. Unterschied	N	NG mg/l	BG mg/l
0-150 Lovibond	1,46		nein	10	4,2	14,2
0-150 Hach*	1,89	1,29	nein	10	5,5	18,2
0-1500 Lovibond	1,15		nein	10	33	113
0-1500 Hach*	0,96	1,20	nein	10	28	94
0-15000 Lovibond	0,88		nein	10	254	864
0-15000 Hach*	1,08	1,23	nein	10	312	1055

Legende:

$F(99\%;f_1,f_2)$	Tabellenwert der F-Verteilung
f	Anzahl der Freiheitsgrade
V_{x0}	Verfahrensvariationskoeffizient
PG	Prüfgröße; wenn PG kleiner F dann kein signifikanter Unterschied
N	Anzahl Messungen
NG	Nachweisgrenze
BG	Bestimmungsgrenze

Bewertung:

- Ein Vergleich der Streuungen ergab bei beiden Methoden keine signifikanten Unterschiede.
- Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind für die untersuchten Methoden in den drei Meßbereichen vergleichbar (siehe Teil II, Tabelle 5).

Die Gleichwertigkeit der beiden Analysenmethoden in Bezug auf die Streuung, sowie auf die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ist gegeben.

I.2 Nachweis der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen realer Proben mittels des Mittelwert-t-Testes.

Tabelle 2: Vergleich realer Proben mittels Mittelwert-t-Test.
Referenzmethode : Hach*

Meßbereich 0 – 150 mg/l	Probe 1		Probe 2	
	Lovibond	Hach*	Lovibond	Hach*
N	7	7	7	7
Mittelwert	9,9	10,1	85	84
Standardabw	1,68	1,57	2,98	3,15
relativ	17,00	15,51	3,50	3,73
Ausreißer	0	0	0	0
F-Test-signifikant		nein		nein
MW-t-Test-signifikant		nein		nein

Meßbereich 0 – 1.500 mg/l	Probe 3		Probe 4	
	Lovibond	Hach*	Lovibond	Hach*
N	6	6	6	6
Mittelwert	288	291	1.215	1.220
Standardabw	7,03	8,36	18,20	16,46
relativ	2,44	2,87	1,50	1,35
Ausreißer	0	0	0	0
F-Test-signifikant		nein		nein
MW-t-Test-signifikant		nein		nein

Meßbereich 0 – 15.000 mg/l	Probe 5		Probe 6	
	Lovibond	Hach*	Lovibond	Hach*
N	8	8	6	6
Mittelwert	3.293	3.301	13.780	13.973
Standardabw	96,62	97,02	139,86	233,30
Relativ	2,93	2,94	1,01	1,67
Ausreißer	0	0	0	0
F-Test-signifikant		nein		nein
MW-t-Test-signifikant		nein		nein

Bewertung:

1. Ausreißertest
Bei allen 6 Proben treten bei beiden Methoden keine Ausreißer auf.
2. Test auf Homogenität der Varianzen
Bei allen Proben treten keine statistisch signifikanten Unterschiede der Varianzen auf.
3. Mittelwert-t-Test
Statistisch signifikante Unterschiede der Mittelwerte wurden bei allen sechs Proben nicht nachgewiesen.

Eine Gleichwertigkeit der Methoden von Lovibond und Hach* bei realen Proben ist beim Mittelwert-t-Test gegeben.

I.3 Nachweis der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen realer Proben mittels der Orthogonalregression

Bei allen Vergleichen wurden aus den Doppelbestimmungen der realen Proben die Mittelwerte gebildet und dann die Orthogonalregression durchgeführt.

Die DIN 38 402 fordert mindestens 30 reale Proben zu analysieren, die über den untersuchten Konzentrationsbereich möglichst gleichmäßig verteilt sind. Außerdem darf sich das niedrigste und das höchste Ergebnis nicht mehr als um den Faktor 100 unterscheiden. In der Praxis sind diese beiden Forderungen mit vertretbarem Aufwand nur schwer bzw. teilweise nicht zu erfüllen [1]. In dieser Untersuchung mußte deshalb der Nachweis der Gleichwertigkeit der untersuchten Methoden auf den

Ergebnisbereich von Werten größer als die Bestimmungsgrenze (BG = 15 mg/l) bis 1.500 mg/l CSB beschränkt werden. Während der Untersuchungsperiode fehlten insbesondere Proben mit Werten zwischen 4.000 und 15.000 mg/l.

I.3.1 Gleichwertigkeit der drei Meßbereiche

Zunächst wurden die drei Meßbereiche mittels Orthogonalregression¹ auf systematische Abweichungen geprüft. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Hinweise auf systematische Abweichungen wurden nicht festgestellt. Die Ergebnisse je Meßbereich sind in den Graphiken 1 bis 3 dargestellt.

Tabelle 3 Orthogonalregression realer Proben je Meßbereich

Meßbereich 0 - 150 mg/l	Lovibond/Hach*
Steigung	1,030
Achsenabschnitt	-3,7
N	13
Ausreißer	1
prop.-syst. Abwg.	nein
konst.-syst. Abwg.	nein

Meßbereich 0 - 1.500 mg/l	Lovibond/Hach*
Steigung	0,999
Achsenabschnitt	-3,7
N	25
Ausreißer	0
prop.-syst. Abwg.	nein
konst.-syst. Abwg.	nein

Meßbereich 0 – 15.000 mg/l	Lovibond/Hach*
Steigung	1,005
Achsenabschnitt	-3,0
N	11
Ausreißer	1
prop.-syst. Abwg.	nein
konst.-syst. Abwg.	nein

I.3.2 Gleichwertigkeit der Methoden bei CSB-Bestimmung an Realproben

Zum Nachweis der Gleichwertigkeit der beiden Methoden nach DIN 38 402 wurde der Ergebnisbereich von 0 bis 1.500 mg/l CSB mit 38 Wertepaaren ausgewählt. Die zur Berechnung eingesetzten Werte wurden mit Küvetten der Meßbereiche 0 bis 150 mg/l und 0 bis 1.500 mg/l gemessen. Die Verteilung der Ergebnisse ist in den Graphiken 1

¹ Wegen zu geringer Probenzahl in den drei Meßbereichen entspricht diese Prüfung nicht exakt den Anforderungen der DIN 38 402. Hier soll lediglich geprüft werden, ob es Hinweise auf Abweichungen in den einzelnen Meßbereichen gibt.

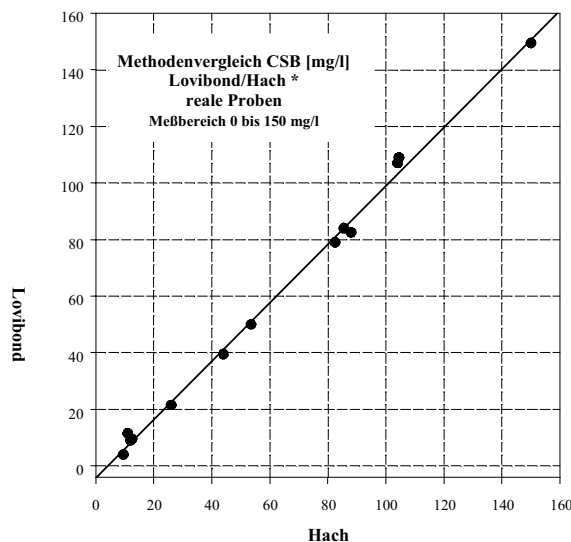
und 2 dargestellt. Vier Wertepaare wurden von der Berechnung ausgeschlossen, da die Ergebnisse unter der Bestimmungsgrenze von ca. 15 mg/l liegen (siehe Tabelle 1). Das Ergebnis ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Orthogonalregression realer Proben

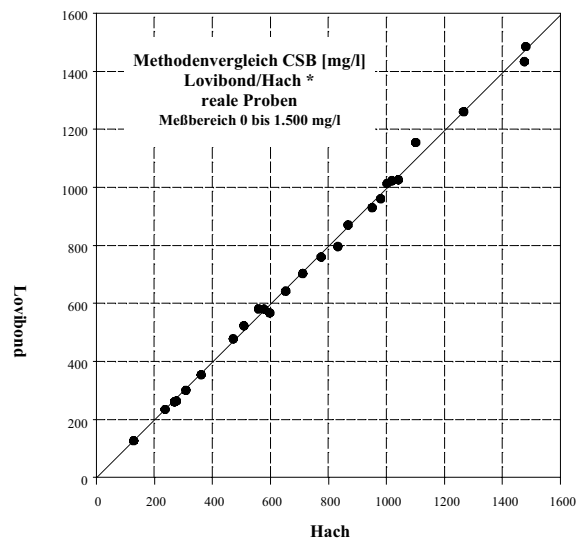
Proben 15 – 1.500 mg/l	Lovibond/Hach*
Steigung	0,997
Achsenabschnitt	-2,3
N	34
Ausreißer	1
konst.-syst. Abwg.	nein
prop.-syst. Abwg.	nein

Graphische Darstellung der Ergebnisse realer Proben

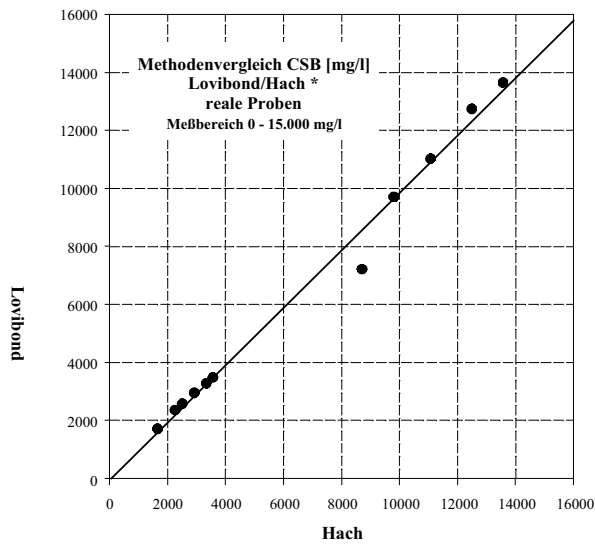
Graphik 1
Reale Proben 0 bis 150 mg/l



Graphik 2
Reale Proben 0 bis 1.500 mg/l



Graphik 3
Reale Proben 0 bis 15.000 mg/l



Bewertung:

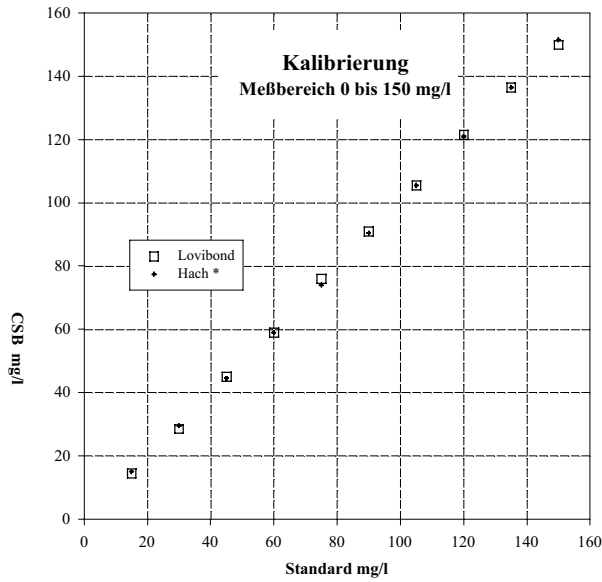
1. Es wurde ein Wertepaar-Ausreißer ermittelt
2. Eine signifikante proportional-systematische Abweichung wurde beim direkten Vergleich Lovibond/Hach* nicht nachgewiesen.
4. Eine signifikante konstant-systematische Abweichung wurde ebenfalls nicht nachgewiesen.

Beim Vergleich Lovibond gegen Hach* ist die Gleichwertigkeit der Methoden nach DIN 38 402-71 für Werte im Meßbereich 0 bis 150 und 0 bis 1.500 mg/l nachgewiesen.

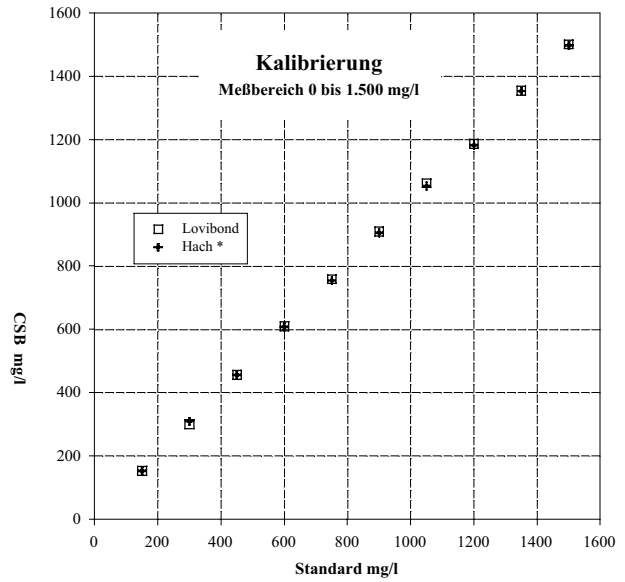
Für Werte über 1.500 bis 15.000 mg/l ist die Gleichwertigkeit sehr wahrscheinlich, jedoch konnte der statistische Nachweis mangels geeigneter Proben (siehe Graphik 3) nicht erbracht werden.

Graphische Darstellung der Kalibrierungen

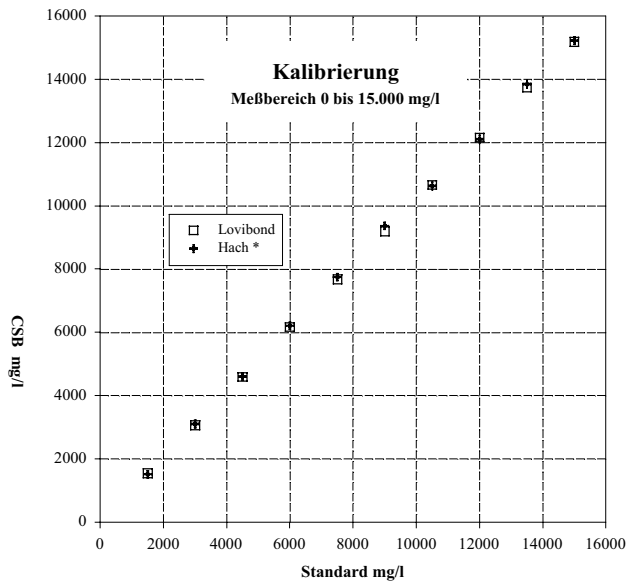
Graphik 4
Kalibrierung 0 bis 150 mg/l



Graphik 5
Kalibrierung 0 bis 1.500 mg/l



Graphik 6
Kalibrierung 0 bis 15.000 mg/l



Die Kalibrierungen der untersuchten Methoden stimmen in allen Meßbereichen sehr gut überein.

Teil II

Vergleich der Kalibrierungen von Lovibond und Hach* mit der DIN 38409 H41

Wie aus den Graphiken 4 bis 6 hervorgeht, stimmen die Kalibrierungen der untersuchten Methoden sehr gut überein. In diesem Abschnitt werden die Kalibrierungen mit der DIN-Methode verglichen. In der Tabelle 5 ist die statistische Auswertung für die drei Methoden und die einzelnen Meßbereiche dargestellt. Alle Berechnungen erfolgten mit Einzelbestimmungen.

Tabelle 5

Signifikanzniveau $P = 99\%$; $k = 3$

Methode	Lovibond	Hach*	DIN
Meßbereich	0 - 150 mg/l		
N	10	10	10
Achsenabschnitt	-0,600	-0,933	-1,133
Steigung	1,011	1,013	1,014
Reststabwg.	1,22	1,58	0,71
V_{xo}	1,46	1,89	0,63
Korrelationskoeff.	0,9997	0,9995	0,9999
x_{NG}	4,2	5,5	2,4
x_{BG}	14,2	18,2	8,4
VB BG (unten **)	9,6	12,3	5,7
VB BG (oben)	27,2	34,9	16,0

**) VB BG = Vertrauensbereich der Bestimmungsgrenze nach DIN 32 645

Meßbereich	0 - 1.500 mg/l		
N	10	10	10
Achsenabschnitt	6,87	13,7	17,6
Steigung	0,995	0,985	0,993
Reststabwg.	9,46	7,82	6,61
V_{xo}	1,15	0,96	0,60
Korrelationskoeff.	0,9998	0,9999	0,9999
x_{NG}	33	28	23
x_{BG}	113	94	80
VB BG (unten ***)	77	64	54
VB BG (oben)	216	181	153

Methode	Lovibond	Hach*	DIN
Meßbereich	0 – 15.000 mg/l		
N	10	10	10
Achsenabschnitt	127	48,0	16,7
Steigung	0,999	1,016	0,989
Reststabwg.	72,5	90,34	50,57
V_{xo}	0,88	1,08	0,62
Korrelationskoeff.	0,9999	0,9998	0,9999
x_{NG}	254	312	179
x_{BG}	864	1055	614
VB BG (unten ***)	588	717	417
VB BG oben	1659	2025	1178

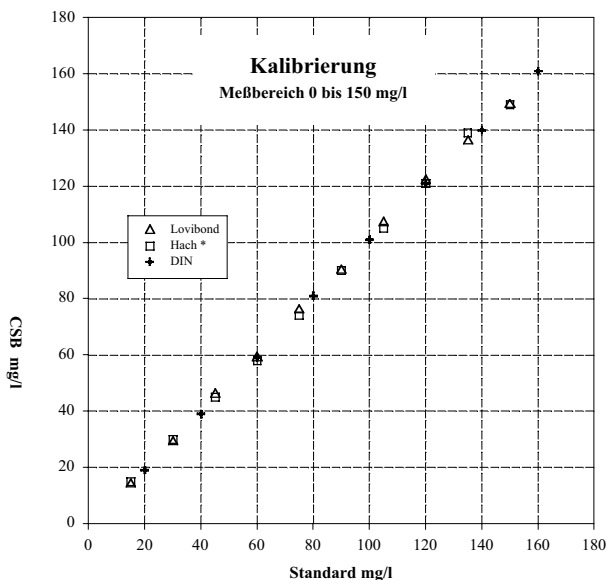
Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, liegen die Steigungen der Kalibriergeraden in allen Meßbereichen nahe am theoretischen Sollwert von 1, zwischen 0,985 und 1,016. Der Verfahrensvariationskoeffizient V_{xo} ist klein und liegt zwischen 0,60% und 1,89%. Die Korrelationskoeffizienten liegen alle über 0,9995.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind vergleichbar; die Vertrauensbereiche (VB BG) überschneiden sich bei den Meßbereichen (Ausnahme: Meßbereich 0-150 und 0-15.000 mg/l beim Vergleich Hach* mit DIN).

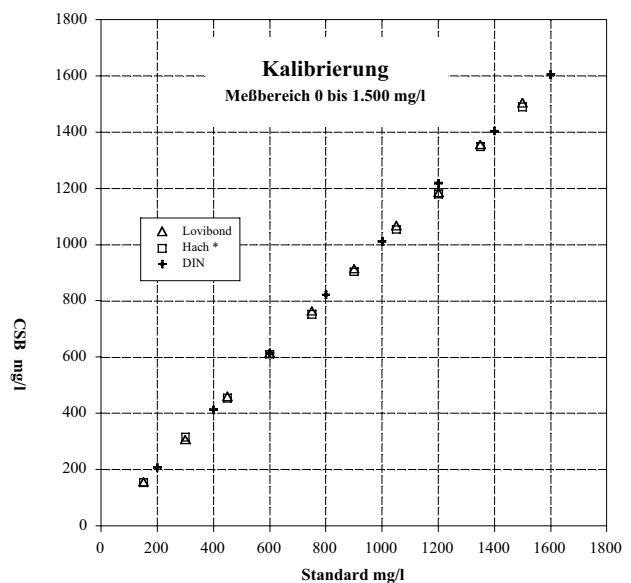
Die untersuchten Methoden sind bei der Kalibrierung hinsichtlich Streuung, Empfindlichkeit sowie der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen untereinander gut vergleichbar.

Graphische Darstellung der Kalibrierungen in den einzelnen Meßbereichen:

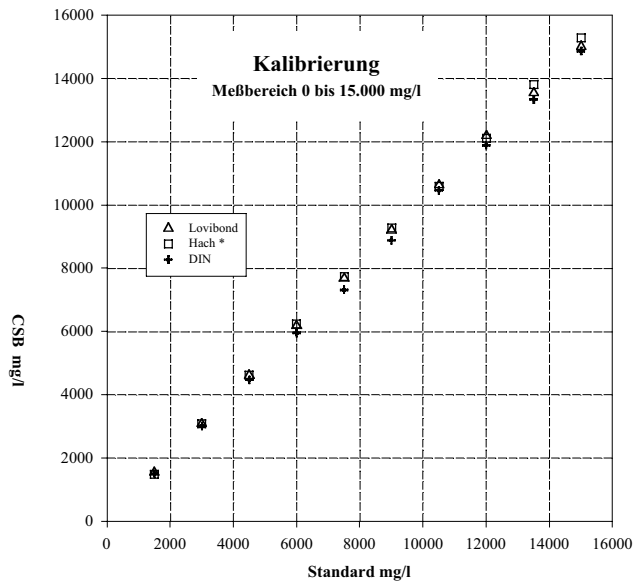
Graphik 7
Meßbereich 0 bis 150 mg/l



Graphik 8
Meßbereich 0 bis 1.500 mg/l



Graphik 9
Meßbereich 0 bis 15.000 mg/l



Literatur

- [1] Furtmann, K., Lokotsch, R. : Praxisbeispiele zur Ermittlung der Gleichwertigkeit von Analysemethoden, GIT Labor-Fachzeitschrift 11/2001
- [2] DIN 32 645; „Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze“; Mai 1986
- [3] E DIN 38402-71; „Gleichwertigkeit von zwei Analyseverfahren aufgrund des Vergleiches von Analyseergebnissen und deren statistischer Auswertung; Vorgehensweise für quantitative Merkmale mit kontinuierlichem Wertespektrum (A 71)“; 2001-10

INSTITUT FRESENIUS AG

Dr. Wolfgang Adolph

Dr. Andreas Brockmann