

Richtlinie der ZVK über die innere und äußere Kontrolle chemischer Analysen

(vom 29. Februar 1964)

Bei chemisch-analytischen Arbeiten können sogenannte grobe, systematische und zufällige Fehler begangen werden. Deshalb fordert die Zentrale Vorratskommission für mineralische Rohstoffe der DDR in ihren Instruktionen und Richtlinien, daß bei Vorratsberechnungen der Nachweis für die Zuverlässigkeit der den Berechnungen zugrunde liegenden Ergebnisse der chemischen Analysen zu erbringen ist.

Grobe Fehler entstehen durch offensichtliche Nachlässigkeit oder Unachtsamkeit (z. B. Verwechslung der Proben, sporadisches Versagen von Geräten u. a.) und können beliebige Größe, und jedes Vorzeichen annehmen. Sie werden gewöhnlich leicht entdeckt. Analysenwerte mit groben Fehlern werden verworfen. Die Bemusterung ist zu wiederholen.

Systematische Fehler beeinflussen einseitig die Analysenergebnisse, d. h. haben gleiches Vorzeichen (plus oder minus). Sie werden meist durch apparative, methodische u. a. Mängel verursacht und werden in der Regel vom gleichen Labor nicht erkannt.

Zufällige Fehler sind unregelmäßige Abweichungen der Analysenergebnisse, d. h., sie besitzen wechselnde Vorzeichen und Größen (plus und minus). Sie entstehen durch zufällig wirksame Faktoren (subjektive und Veränderlichkeiten der äußeren Umgebung) und können in der Regel vom gleichen Labor bei wiederholter Analyse erkannt werden.

Die Aufgabe des Erkundungsgeologen, der die Zuverlässigkeit der verwendeten Analysenergebnisse nachzuweisen hat, besteht darin, a) die Größen des systematischen und des zufälligen Fehlers zu bestimmen, die dem Erstlabor bei der Durchführung der Analysen unterlaufen sind, b) entweder ihre Bedeutungslosigkeit für das Ergebnis zu beweisen oder ihre schädlichen Auswirkungen zu beseitigen.

Aus dem Charakter der Fehler und der Fehlerursachen folgt, daß

a) der zufällige Fehler der Erstanalysen durch wiederholte Analyse des gleichen Materials im gleichen Labor ermittelt werden kann; diese Form der Kontrolle heißt innere Kontrolle, die von der in jedem Labor üblichen Selbstkontrolle des Chemikers (z. B. durch Doppelbestimmung) zu unterscheiden ist;

b) ein systematischer Fehler der Erstanalyse in der Regel nur durch Wiederholung der Analyse des gleichen Materials in einem anderen Labor ermittelt werden kann; diese Form der Kontrolle heißt äußere Kontrolle. In diesem Falle ist es nicht erforderlich, das gleiche Bestimmungsverfahren anzuwenden, wenn im Kontrolllabor ein besseres (d. h. genaueres) zur Verfügung steht.

Zur ordnungsgemäßen Durchführung der inneren und äußeren Kontrolle von chemischen Analysenergebnissen, die bei Vorratsberechnungen verwendet werden, wird festgelegt:

A. Allgemeine Festlegungen

1. Bei der Vorbereitung der Proben für die Untersuchung, d. h. bei ihrer ordnungsgemäßen Reduzierung auf das Gewicht der an das Labor zu übergebenden Proben (sogen. Laborproben), sind aus dem vorhandenen Material ausreichend Proben für die innere und äußere Kontrolle abzuzweigen.

2. Proben für die innere Kontrolle sind dem Erstlabor nicht sporadisch oder nach Abschluß der Arbeiten, sondern während der gesamten Untersuchungstätigkeit des Labors für das betr. Objekt zuzuleiten. Proben für die äußere Kontrolle sind in regelmäßigen Abständen, jedoch nicht seltener als einmal im Quartal (bei umfangreichen und langwierigen Arbeiten), dem Kontrolllabor zuzuleiten.

3. Bei wechselhaften Gehalten sind alle Gehaltsbereiche proportional an der Gesamtzahl der Kontrollproben zu beteiligen. Bei sehr wechselhaften Gehalten ist dafür Sorge zu tragen, daß der Umfang der Kontrollanalysen in jedem Gehaltsbereich¹⁾ nicht unter 15 liegt.

B. Die innere Kontrolle

1. Als zufälliger Fehler eines Analysenwertes gilt die halbe Differenz ($d/2$) eines Analysenwertepaares (bestehend aus Erst- und Kontrollanalyse).

2. Der vorliegende zufällige Fehler wird als Durchschnitt (ohne Beachtung des Vorzeichens) der halben Differenzen der Analysenwertepaare für die Analysenserie eines Gehaltsbereichs (s. Gehaltsbereiche der Tab.) bestimmt. Die Analysenserie eines Gehaltsbereichs muß mindestens 12–15 Werte umfassen.

3. Liegt der ermittelte durchschnittliche zufällige Fehler unter den Normativen (z. B. der Tab.), können die Erstanalysen für die Vorratsberechnung verwendet werden. Überschreitet er diese Normative, werden alle Erstanalysen der betr. Gehaltsbereiche und Arbeitsperiode des Labors verworfen, sie sind zu wiederholen.

4. Normative für den durchschnittlichen zufälligen Fehler werden in Abhängigkeit von der erreichbaren Bestimmungsgenauigkeit, der für den Verwendungszweck erforderlichen Genauigkeit und nach ökonomischen Gesichtspunkten von den (technisch-wissenschaftlichen Zentren der) VVB herausgegeben.

Als solche Normative können auch die von der StGK im Jahre 1959 herausgegebenen und im Anhang aufgeführten Tabellenwerte gelten, wenn beachtet wird, daß als „Fehler“ (in der 3. Spalte) die ganze Differenz der Analysenpaare (d. h. „d“) angegeben wird.

5. Der ermittelte durchschnittliche zufällige Fehler darf nicht zur Korrektur der Erstanalysen verwendet werden. Er dient lediglich dazu, um die Brauchbarkeit bzw. Unbrauchbarkeit der Erstanalysen im Hinblick auf den begangenen zufälligen Fehler nachzuweisen.

C. Die äußere Kontrolle

1. Als systematische Fehler einer Analysenserie werden einseitige Fehler innerhalb eines Gehaltsbereichs bezeichnet. Ihr Vorzeichen und ihre Größe können für verschiedene Gehaltsspannen wechseln. Systematische Fehler müssen daher für einzelne Gehaltsbereiche bestimmt werden.

2. Es muß zunächst der Nachweis geführt werden, daß überhaupt ein systematischer Fehler vorliegt, und dann dessen Größe bestimmt werden.

3. Dieser Nachweis und die Größenbestimmung des systematischen Fehlers sind für jedes Gehaltsbereich gesondert zu führen.

4. Für den Nachweis eines systematischen Fehlers wird folgende mathematische Analyse der Vorzeichenverteilung der Differenzen empfohlen²⁾:

a) Auf die Anzahl der positiven (m) und die Anzahl der negativen (n) Differenzen wird die Anzahl der Wertepaare ohne Differenzen proportional aufgeteilt (m' und n').

b) Das Vorliegen eines systematischen Fehlers (dessen Wahrscheinlichkeit) wird errechnet³⁾ aus der Formel:

$$t = \frac{2m' - N}{\sqrt{N}}$$

wo N die Anzahl der insgesamt vorliegenden Wertepaare bezeichnet.

Die Rechnung wird dabei für den hypothetischen Fall geführt, daß kein systematischer Fehler vorliegt. t drückt somit die Wahrscheinlichkeit dafür aus, daß m' ohne systematischen Fehler kleiner als das tatsächlich beobachtete m' ist. Ist diese Wahrscheinlichkeit sehr groß, muß geschlossen werden, daß das tatsächlich erreichte m' nur durch einen vorhandenen systematischen Fehler erklärt werden kann.

¹⁾ Darunter sind hier jene Gehaltsspannen zu verstehen, in denen die Höhe des Gehalts zu charakteristischen Fehlern führt (s. Anhang, Pkt. 1).

²⁾ S. hierzu das Rechenbeispiel im Anhang, Pkt. 2.

c) Der Beweis für das Vorliegen eines systematischen Fehlers ist erbracht, wenn t gleich oder größer als 2,33 ist. Liegt t zwischen 1,65 und 2,33, ist die Anzahl der Kontrollanalysen zu erhöhen, bis die angegebenen Grenzen über- bzw. unterschritten werden. Bei $t < 1,65$ wird der vorhandene Fehler als zufällig betrachtet.

5. Die Größe des systematischen Fehlers wird als Durchschnitt aller Differenzen bei Berücksichtigung des Vorzeichens bestimmt, d. h. nach den Formeln

$$d_m = \frac{\sum d_i}{N} \quad \text{oder} \quad d_m = M_{\text{Kontr}} - M_{\text{Erst}}$$

wo d_m — der systematische Fehler des betr. Gehaltsbereichs

d_i — die einzelnen Differenzen

N — die Anzahl der Wertepaare

M_{Kontr} — das arithmetische Mittel aus den Kontrollwerten

M_{Erst} — das arithmetische Mittel aus den Erstwerten

6. Bei gesicherter Berechnung des systematischen Fehlers (d. h. bei seiner Berechnung aus einer genügend großen, der Streuung entsprechenden Anzahl Wertepaare) kann für das betr. Gehaltsbereich ein Korrekturkoeffizient aus der Formel berechnet werden:

$$k = \frac{M_{\text{Kontr}}}{M_{\text{Erst}}}$$

7. Bei der Einführung eines Korrekturkoeffizienten muß Sicherheit über die Berechtigung seiner Einführung in der berechneten Höhe vorliegen, weil er direkt die Höhe der berechneten Vorräte beeinflußt. Dazu ist der Nachweis über die Richtigkeit der Kontrollanalysen (in der Regel durch eine dritte Kontrolle in einem dafür geeigneten Labor) zu erbringen.

Außerdem ist zu beachten, daß systematische Fehler auch zeitlich begrenzt, d. h. auf eine bestimmte Arbeitsperiode des Labors beschränkt, sein können. Bei umfangreichen, zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführten Laborarbeiten ist die Prüfung auf diesen Umstand einzustellen.

D. Abschließende Bemerkung

1. Die Analysenkontrolle ist zu dokumentieren; die Dokumente sind von den verantwortlichen Bearbeitern zu unterzeichnen.

2. Über die durchgeführte Analysenkontrolle ist in der Vorratsberechnung zu berichten, die erforderlichen Dokumente, Tabellen usw. sind beizulegen.

3. Die Berechtigung für die Einführung eines Korrekturkoeffizienten (und deren Notwendigkeit) ist nachzuweisen.

Anhang

1. Ermittlung zu beachtender Gehaltsbereiche (s. A. 3)

Die ZVK empfiehlt als einfachste Lösung die graphische Regressionsanalyse. Dazu werden die beiden Analysenwerte eines Paares als Koordinaten eines Punktes betrachtet und in ein Koordinatensystem „Erstanalyse—Kontrollanalyse“ eingetragen. (Auf der Winkelhalbierenden liegen alle Analysenpaare ohne Differenzen.) Zusammenhängende Gehaltsbereiche (-bereiche), in denen sich eine bestimmte Tendenz abzeichnet (deren Punkte somit vorwiegend auf einer Seite der Winkelhalbierenden liegen), sind als ein zu überprüfendes Gehaltsbereich zu behandeln.

Der geforderte Kontrollumfang (nicht unter 15) bezieht sich auf ein solches Bereich.

Deutet sich keine Tendenz der erwähnten Art an, kann die Analysenkontrolle ohne Gliederung nach Gehalten erfolgen.

2. Rechenbeispiel zum Nachweis eines systematischen Fehlers (zu C. 4)

N — Gesamtzahl der Analysenpaare = 60

m — Abweichungen mit positivem Vorzeichen = 43

n — Abweichungen mit negativem Vorzeichen = 13

o — ohne Abweichungen = 4

a) Berechnung von m' :

$$m' = 43 + \frac{4 \cdot 43}{43 + 13} = 43 + 3,07 = 46,07$$

b) Berechnung von n' :

$$n' = N - m' = 60 - 46,07 = 13,93$$

c) Wenn kein systematischer Fehler vorhanden ist, ist das Auftreten von positiven und negativen Abweichungen gleich wahrscheinlich, d. h. jeweils gleich 0,5.

d) Es wird die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet, daß bei Abwesenheit eines systematischen Fehlers m' kleiner sein müßte, als beobachtet wurde, d. h.:

$$p(m' < 46,03) = \varphi(t)$$

Nach der von KALLISTOW vorgeschlagenen Formel ist

$$t = \frac{2m' - N}{\sqrt{N}} = \frac{92,14 - 60}{\sqrt{60}} = \frac{32,14}{7,746} = 4,15$$

e) $t = 4,15$ ist bedeutend größer als das erforderliche 2,33 (bei dem bereits eine Wahrscheinlichkeit von 0,99 erreicht wird) und entspricht einer Wahrscheinlichkeit von 0,99999.

f) Mit einer Wahrscheinlichkeit, die gleich Sicherheit ist, müßte bei Abwesenheit eines systematischen Fehlers m' kleiner als 46,07 sein. Folglich muß ein systematischer Fehler vorliegen, wenn es tatsächlich mit 46,07 ermittelt wurde.

3. Tabelle der Höchstwerte für den durchschnittlichen zufälligen Analysenfehler (Staatliche Geologische Kommission, 1959)

Zu bestimmender Bestandteil		Gehalt d. Bestandteils in der Probe %	Differenz, relat. % v. Gehalt
Aluminiumoxyd	Al ₂ O ₃	über 20	2 — 4
		5 — 20	4 — 8
		1 — 5	8 — 20
Antimon	Sb	über 2	3 — 12
		0,5 — 2	12 — 20
Arsen	As	über 2	1 — 5
		0,5 — 2	5 — 7
		bis 0,5	10
Bariumsulfat	BaSO ₄	über 85	1 — 2
		50 — 85	2 — 3
		20 — 50	3 — 5
		bis 20	5 — 6

^{*)} s. P. I. KALLISTOW in „Anleitung zu den Erkundungs- und Vorratsberechnungsmethoden für Golderzlagertstätten“. — Verlag Techn. Inform. des NIGRISoloto, Moskau 1956 (russisch).

Zu bestimmender Bestandteil		Gehalt d. Bestandteils in der Probe %	Differenz, relat. % v. Gehalt	Zu bestimmender Bestandteil		Gehalt d. Bestandteils in der Probe %	Differenz, relat. % v. Gehalt
Blei	Pb	über 15	2-3	Molybdän	Mo	über 1	2-5
		6-15	3-6			0,25-1	5-10
		0,5-6	6-12			0,05-0,25	10-20
Calciumoxyd	CaO	bis 0,5	12	Nickel	Ni	1-5	3-7
		über 25	3-5			0,2-1	7-15
		5-25	5-10			bis 0,2	15
Chrom	Cr	1-5	10-25	Phosphor	P	über 0,3	3-7
		über 10	1-3			0,13-0,3	7-15
		1-10	3-7			über 2	4-7
Eisen	Fe	bis 1	7	Quecksilber	Hg	0,25-2	7-15
		über 30	1-2			0,06-0,25	15-30
		10-30	2-4			über 100 g/t	1-3
Eisen-II-Oxyd	FeO	5-10	4-8	Silber	Ag	30-100 g/t	3-5
		über 5	2-4			10-30 g/t	5-12
		1-5	4-7			über 20	1-2
Fluor (Calciumfluorid)	CaF ₂	über 40	2-3	Schwefel	S	1-20	2-5
		10-40	3-5			0,05-1	5-10
		bis 10	5			2-15	2-5
Gold	Au	über 50 g/t	1-3	Titansäure	TiO ₂	0,1-2	5-20
		20-50 g/t	3-5			über 0,5	3-10
		5-20 g/t	5-10			0,06-0,5	10-30
Kieselsäure	SiO ₂	30-50	2-3	Vanadium	V	über 0,6	5-15
		10-30	3-7			0,2-0,6	15-20
		3-10	7-15			über 1	3-8
Kobalt	Co	über 0,5	2-6	Wolframsäure	WO ₃	0,25-1	8-15
		bis 0,5	6			0,05-0,25	15-25
		über 3	3-7			über 25	2-3
Kupfer	Cu	0,5-3	7-10	Zink	Zn	10-25	3-6
		0,05-0,5	10-15			0,5-10	6-15
		über 5	3-10			bis 0,5	15
Magnesiumoxyd	MgO	1-5	10-20	Zinn	Sn	über 1	3-7
		über 5	2-4			0,25-1	7-15
		1-5	4-7			0,05-0,25	15-30
Mangan	Mn	über 5	7-20				
		1-5	4-7				
		0,05-1	7-20				