

Fortschrittsbericht • Progress Report

Neue Ansätze zur Quantifizierung der Robustheit als Gütekennzahl analytischer Systeme im Hinblick auf Bewertbarkeit und Vergleichbarkeit

H. Wildner und G. Wunsch

Hannover, Fachbereich Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie der Universität

Eingegangen am 20. März 1996

New Approaches to the Quantification of the Robustness as a Figure of Merit for Analytical Systems with Regard to Validation and Comparability

Abstract. Robustness and susceptibility have been introduced to characterize the effects of small variations of the system variables V on the performance S of an (analytical) system in the vicinity of a given working point. To describe the performance over the entire possible range of the parameter variations integral robustness R_{int} , roughness L_R and total robustness R_{ges} are defined as additional descriptors. Normalization of all scales to the interval 0 to 1 and appropriate definition of R and L lead to dimensionless data. These fig-

ures of merit allow to compare the effects of very different variables or of the performance of different procedures. The characterization of the system by R_{int} , L_R and R_{ges} requires the (approximate) knowledge of the functional dependence $S=f(V)$ of the system on the respective variable. This function may be obtained from models or from (factorial) experimentation. Examples are given for the validation and comparison of ICP-MS, ICP-AES and AAS.

Auch und gerade in der Chemie gilt Murphy's Gesetz: "Was schiefgehen kann, geht auch schief." Wichtig ist also, die Grenzen der Belastbarkeit zu kennen. Neben den klassischen Gütekennzahlen zur Beschreibung analytischer Systeme wie Nachweisgrenze, Empfindlichkeit und dynamischer Bereich ist es deshalb notwendig, auch den Bereich der Betriebsparameter zu spezifizieren, innerhalb dessen ein System eine angegebene Leistungsfähigkeit beibehält. Zu diesen Parametern (Variablen V) zählen neben den gerätetechnischen Einstellungen besonders die noch zulässigen Eigenschaften der Probe hinsichtlich der Probenzusammensetzung. Im Routinebetrieb sind die Einstellungen eines Gerätes über Monate nahezu konstant. Was aber, wenn durch allerlei Zwänge eine Messung abseits der normalen Einstellungen durchgeführt werden muß? Weder dem Gerätehersteller noch dem Chemiker sind in der Regel die Probleme bekannt, die ein solcher Betrieb jenseits der ausgetretenen Pfade und der Erfahrungen mit sich führt. Eine erste Abschätzung der Effekte von Betriebsparametern durch vergleichbare Kenngrößen wäre wünschenswert.

Als solche Gütekennzahlen zur Beschreibung des Systemverhaltens haben wir die Robustheit und als ihren

Kehrwert die Anfälligkeit eingeführt [1]. Sie sollen in dieser Arbeit neu betrachtet und erweitert werden. Unter Robustheit ist die Systemeigenschaft zu verstehen, auf Änderungen des Betriebszustandes ohne Änderung der Leistungsfähigkeit zu reagieren. Die Begriffe Robustheit und Anfälligkeit waren bisher in der deutschen Sprache und der chemischen Terminologie nicht klar und einheitlich definiert, und so findet sich keine Norm für die Begriffsbestimmung. Nur eine einzige Norm [2] erwähnt überhaupt den Begriff der Robustheit, ohne ihn jedoch zu definieren. Seine enge Verwandtschaft und fast vollständige Übereinstimmung mit dem im normalen Sprachgebrauch verwendeten Begriff ließ Raum für einen nachlässigen Umgang. Inhaltlich dagegen klar definiert und ähnlich der Robustheit zu verwenden ist der Begriff der Widerstandsfähigkeit. Er wird in fast 400 Normen einheitlich verwendet. Widerstandsfähig gegenüber einer bestimmten Variablen bedeutet z. B. in [3], daß das zu prüfende System für spezifizierte Anwendungen verwendet werden kann. Auch eine Definition über die Fähigkeit zur Beibehaltung der Gebrauchstauglichkeit [4] stellt die Robustheit auf eine etwas sicherere Grundlage. – Die bisherigen Überlegungen [1] hatten bei der Begriffsbildung die Robust-

heit bzw. Anfälligkeit an einem einzigen Punkt des chemisch-analytischen Systems betrachtet, d.h. praktisch am interessierenden optimalen Arbeitspunkt. Nachteil des vorgeschlagenen numerischen Ansatzes ist es, daß er den Vergleich von Robustheiten bezüglich unterschiedlicher Variablen V erschwert und nur geringe Rücksicht auf den wahren Verlauf der Systemfunktion $S=f(V)$ nimmt. Der hier vorgestellte neue Ansatz soll auch das Gesamtsystem beschreiben und nicht nur die Umgebung des Arbeitspunktes.

Normierung des Bezugsraumes

Die eindimensionale Veränderung einer einzigen Variablen V ist der einfachste Fall zur Beschreibung der Robustheit R als Kenngröße der Abhängigkeit einer Systemeigenschaft S von dieser Variablen. Um den Vergleich der Einflüsse von zwei unterschiedlichen Variablen zu ermöglichen, muß der Variationsbereich beider Variablen normiert werden, um zu numerisch vergleichbaren Werten der Robustheit zu gelangen. Gleiches gilt für die Systemeigenschaft. Die Normierung beider Größen auf das Intervall von 0 bis 1 ist zweckmäßig, denn so kann das Optimum der Systemeigenschaft erkannt werden. Voraussetzung dafür ist die direkte Proportionalität von Systemeigenschaft und der sie beschreibenden Zielgröße. So ist bei Verwendung der Nachweisgrenze als Kriterium für die Leistungsfähigkeit die Verschlechterung (z.B. als negativer dekadischer Logarithmus) relativ zu einem Optimalwert aufzutragen. Die Normierung erfolgt durch Division der Systemeigenschaft und der Variablen durch die Differenz von Maximal- und Minimalwert der jeweiligen Größe und führt dazu, daß die Zahlenangaben der Robustheit dimensionslos werden, siehe Tabelle 1. Die Gültigkeitsgrenzen der Robustheitsangabe bezüglich der Systemeigenschaft und der Variablen müssen dann durch Indizes spezifiziert werden. Die durch die Dimensionslosigkeit gegebene numerische Handlichkeit entbindet aber nicht von der Notwendigkeit, die durch die Indizes spezifizierten Gültigkeitsgrenzen der Variablen streng zu beachten. Es muß der Gefahr der Überinterpretation der Zahlenwerte entgegengewirkt werden. Als Minimal- und Ma-

ximalwerte von Variablen bietet sich bezüglich von Geräteparametern (z.B. Gasflüssen oder Verstärkungsfaktoren) der gesamte Einstellbereich am Gerät an. Bei Reagenz- oder Matrixeinflüssen auf instrumentelle Methoden kann z.B. von null bis zur herstellereitig angegebenen maximal zulässigen Konzentration auf Auswirkungen geprüft werden. Zur besseren Vergleichbarkeit von Geräten und Verfahrensweisen wäre es sinnvoll, wenn herstellereitig einheitliche Intervalle verwendet werden würden, selbst wenn im Routinebetrieb kein Einstellen der Extremwerte erforderlich ist. Daneben können auch verfahrensspezifische Intervalle einzelner Variablen berücksichtigt werden, wie z.B. häufig auftretende Temperatur- oder pH-Wert-Änderungen. Sie erschweren allerdings die Vergleichbarkeit aufgrund der sehr speziellen Zusatzangaben. Für den Vergleich sehr verschiedenartiger analytischer Systeme ist es notwendig, entweder auf den überhaupt auftretenden Maximalwert der Eigenschaft oder aber auf den systemspezifischen Maximalwert innerhalb einer Meßserie zu normieren. Ersteres wäre zwar wünschenswert, im Zuge fortschreitender Messungen und neuerer Maximalwerte müßte jedoch jeweils eine neue Normierung vollzogen werden.

Differentielle Anfälligkeit

Der nächstliegende Zugang zur Beschreibung des Systemverhaltens führte über die Quantifizierung der Anfälligkeit A anhand des Quotienten aus der Änderung der Systemeigenschaft S_i mit der Änderung der Variablen V_j [1].

$$A_{i,j} = \Delta S_i / \Delta V_j = \frac{S_{i,\max} - S_{i,\min}}{\Delta V_j}$$

Die Robustheit $R_{i,j}$ ist dementsprechend gegeben durch den Kehrwert der Anfälligkeit. Diese einfache Betrachtungsweise reicht für eine vollständige Quantifizierung nicht aus, da das System nur in einem beschränkten Intervall beiderseits eines einzigen Punktes (meist des

Tab. 1 Intervallbreiten und Umrechnungsvorschriften für die Normierung der Variablen V_j und der Systemeigenschaft S_i auf Intervalle von 0 bis 1 als Voraussetzung für die Anwendbarkeit vergleichender Rechenvorschriften.

	S	V
Unnormiertes Intervall	$[S_{\min}, S_{\max}]$	$[V_{\min}, V_{\max}]$
Rechenvorschrift	$S_{norm.} = \frac{S_{unnorm.} - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}$	$V_{norm.} = \frac{V_{unnorm.} - V_{\min}}{V_{\max} - V_{\min}}$
Normiertes Intervall	$[0, 1]$	$[0, 1]$

Arbeitspunktes) betrachtet wird. Vorteil ist, daß die Robustheit bzw. Anfälligkeit auf einen einzigen Zahlenwert reduziert wird. Der Nachteil ist freilich, daß die größtmögliche Änderung des Systemzustandes im jeweiligen Intervall als Maßstab dient, die Robustheitsaussage also sehr pessimistisch ist. Der wahre Funktionsverlauf $S=f(V)$ bleibt im übrigen außer Betracht, sowohl innerhalb wie außerhalb des Intervalls. Diese Lücke schließt jedoch die in dieser Arbeit erstmalig eingeführte Rauheit. Weiterhin ist das Auffinden der maximalen Funktionswertedifferenz in einem Intervall mathematisch aufwendig. Die Veränderung der Anfälligkeit bei einer notwendigen Verschiebung dieses Arbeitspunktes erfordert die erneute Ausmessung eines neu zu bestimmenden Variablenintervalls. Die differentielle Anfälligkeit ist sowohl mit Mängeln hinsichtlich des Zahlenwertes als auch der Einheiten behaftet. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich nach diesem Schema berechneter Anfälligkeiten unterschiedlicher Systeme oder Variablen. Beispielsweise beträgt die Veränderung der Höhe eines Signals von 250 ng/g Blei 2000 Impulse pro Sekunde bei ICP-MS, aber nur 200 Imp/s bei ICP-AES, wenn sich die Flußrate des Zerstäubergases jeweils um $\pm 0,1$ l/min ändert bei sonst vergleichbaren Meßbedingungen. Dies würde bedeuten, daß die ICP-MS um eine Dekade anfälliger ist, was eine deutliche Überbewertung darstellen würde. Zum zweiten tritt häufig der Fall auf, daß gleichgerichtete und in ihrer Wirkung vergleichbare Parameter betrachtet werden müssen, die ihrer Natur nach verschieden sind und deshalb auf unvergleichbaren Skalen gemessen werden müssen. Ein Beispiel sind einerseits die Veränderungen der Ionisationsraten von Analyten durch zu geringe Verweilzeiten (d.h. zu hohen Zerstäubergasfluß) und andererseits die Ionisationsstörungen durch Matrixkomponenten (z.B. Alkalien) im Plasma, welche beide die Empfindlichkeit ändern. Beide Effekte sind durch die gleichen Systemeigenschaften quantifizierbar. Der Bezug auf unterschiedliche Variablenintervalle (Flußrate in l/min bzw. Matrixkonzentration in g/l) jedoch verhindert einen direkten Vergleich. Weiterhin ist es durch die Normierung erst möglich, die Zahlenwerte für die differentielle Anfälligkeit und die differentielle Robustheit als den zugehörigen Kehrwert auf anschauliche Werte mit einem Optimum bei 1 zu skalieren.

Integrale Robustheit

Bei normierter Darstellung der Abhängigkeit einer positiven Systemeigenschaft S von einer Variablen V ist die Fläche zwischen dem Graphen der Funktion und der Abszisse ein direktes Maß für die Robustheit R im gesamten möglichen Variationsbereich von V . Diese Fläche ist gegeben durch das Integral über die Abhängig-

keitsfunktion $S=f(V)$. Diese Funktionen können als genäherte Abhängigkeiten gut aus Faktorenversuchsplänen gewonnen werden [5]. Da bei realen Untersuchungen nur einzelne Einstellungen kontrolliert werden können, ergibt sich die Fläche aus der Summe der Produkte von Funktionswert und Breite eines Einzelintervalls und bei konstanten Abständen der n Meßpunkte als Quotient aus normierter Funktionswertsumme und Anzahl der Meßpunkte. Die so erhaltene Summe stellt die integrale Robustheit $R_{i,j,int}$ einer Systemeigenschaft S_i gegenüber einer Variablen V_j dar.

$$R_{i,j,int} = \int_{V_{j,min, norm}=0}^{V_{j,max, norm}=1} S_{i,norm} dV_j \cong \sum_{j=1}^n \frac{S_{i,norm}}{\Delta V_j}$$

mit $0 \leq R_{i,j,int} \leq 1$

und für äquidistante Meßpunkte:

$$R_{i,j,int} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{i,norm} \quad \text{mit } 0 \leq R_{i,j,int} \leq 1$$

Durch die Normierung ergibt sich das Integral bzw. die Summe bei vollständiger Unabhängigkeit des Systems von der Variablen zu einem Wert von 1. Ist dagegen der Bereich mit optimaler Systemeigenschaft infinitesimal breit, aber steil flankiert, so geht die Fläche und mit ihr die integrale Robustheit gegen 0. Beispiele dazu folgen im Anschluß.

Rauheit

Die integrale Robustheit beschreibt die normierte Fläche unter dem Graphen mit dem Ziel, ein Robustheitsmaß für den gesamten Variationsbereich des betreffenden Parameters zu gewinnen. Unterhalb des Idealfalles $R_{int}=1$ kann eine Fläche gegebener Größe auf vielerlei Weise entstehen, s. Abbildung 1. Die integrale Robustheit sagt deshalb wenig über den Verlauf des Graphen innerhalb des Variablenintervalls aus. Zu seiner Charakterisierung bedarf es zum anderen der Definition der Rauheit L_R . Ein sehr eleganter Zugang kann über die Länge der Funktion im untersuchten Intervall erfolgen. Der zur Unterscheidung von der Robustheit gewählte Buchstabe L leitet sich dementsprechend von der Bogen-Länge ab.

$$L_{\text{Bogen}} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx$$

$$L_{\text{Rauheit}} = \int_{V_{j,\text{min,norm}}=0}^{V_{j,\text{max,norm}}=1} \sqrt{1 + \left(\frac{dS_{i,\text{norm}}}{dV_{j,\text{norm}}} \right)^2} dV_{j,\text{norm}}$$

Ist die Abhängigkeitsfunktion nicht bekannt oder kann sie nur mühevoll integriert werden, so kann die Summe der insgesamt n Wertepaare (S_i, V_j) zur Bestimmung von L verwendet werden:

$$L_{\text{Rauheit}} = \sum_{i,j=2}^n \sqrt{(v_j - v_{j-1})^2 + (s_i - s_{i-1})^2} = \sum_{i,j=2}^n \sqrt{\frac{1}{n^2} + (s_i - s_{i-1})^2}$$

Auch hier verhilft die Normierung der Intervallbreiten zu einem handlichen Wert dieser charakteristischen Größe. Allerdings ist die durch Division der Intervallbreite der Variablen normierte Bogenlänge stets größer als 1, so daß eine direkte Korrelation mit der Anfälligkeit nach [1] und nicht mit der Robustheit gegeben ist. Deshalb wurde in [6] die Bezeichnung differentielle Anfälligkeit gewählt. Bei diskreter Meßwertverteilung ist der Differentialquotient durch den Differenzenquotienten zu ersetzen.

Gesamtrobustheit und Gesamtanfälligkeit

Da weder die integrale Robustheit noch die Rauheit für sich allein in der Lage sind, die Abhängigkeit $S=f(V)$ korrekt und kurz zu beschreiben, bietet sich eine Vereinigung beider Größen durch Bildung ihres Quotienten R_{ges} an, da R_{int} einer so definierten Gesamtrobustheit R_{ges} proportional und L ihr umgekehrt proportional ist. Das Verhältnis von eingeschlossener Fläche zur Funktionslänge erlaubt nun die ausreichende Charakterisierung der Abhängigkeiten. Durch die Normierungen von R_{int} und L ergibt sich auch die Normierung der Gesamtrobustheit R_{ges} auf das Intervall von 0 bis 1.

$$R_{\text{gesamt}} = \frac{R_{\text{int}}}{L_R}$$

Je nach Problemstellung, z. B. wenn ein bestimmter Arbeitspunkt vorgegeben ist, kann die konkrete differentielle Anfälligkeit an diesem Punkt in die Systembeschreibung mit einbezogen werden. Damit wird jedoch die Beschreibung spezialisiert und die allgemeine Vergleichbarkeit eingeschränkt. Die Gesamtanfälligkeit A_{ges} ergibt sich auch hier als Kehrwert der Gesamt-

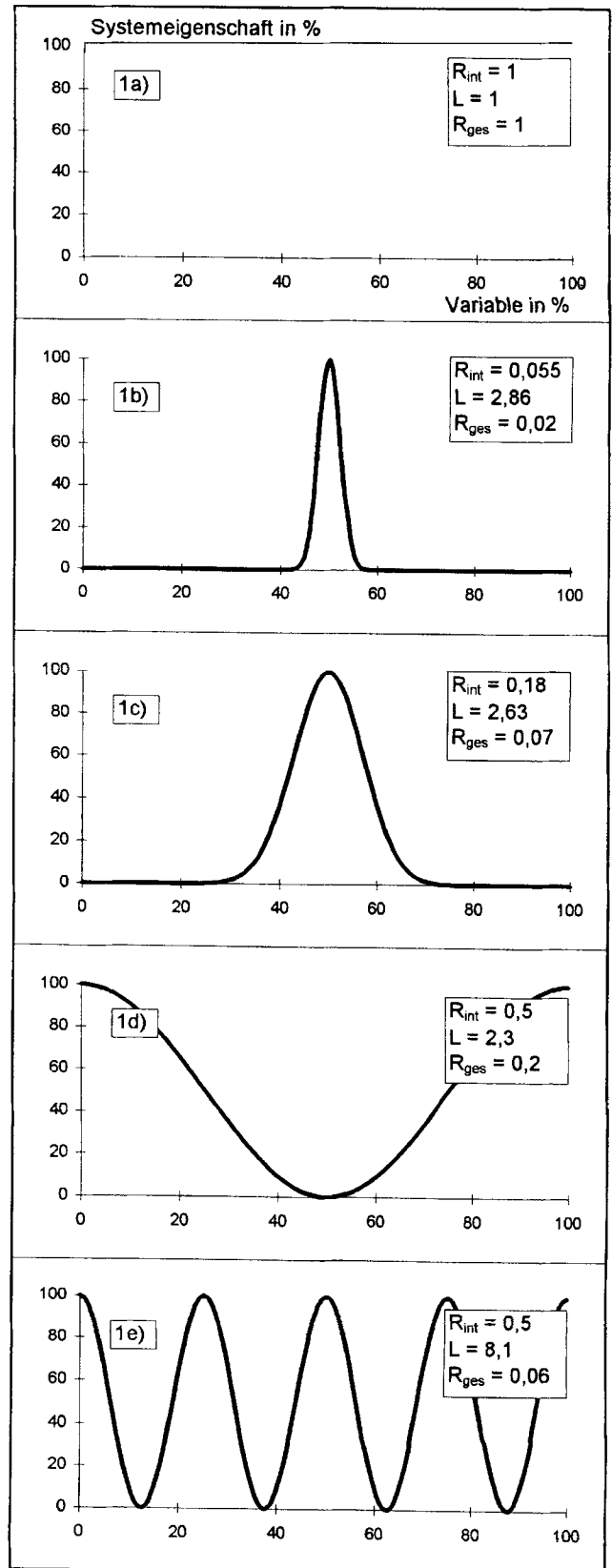


Abb. 1a-e Darstellungen verschiedener normierter Testfunktionen und die daraus berechenbaren Werte für die integrale Robustheit R_{int} , Rauheit L und gesamte Robustheit R_{ges} .

robustheit R_{ges} . Zu beachten ist, daß nach der auf den Arbeitspunkt bezogenen Definition [1] der die Anfälligkeit definierende Quotient $A = \Delta S / \Delta V$ handlicher ist als der die Robustheit definierende Quotient $R = \Delta V / \Delta S$. Bei der hier neu entwickelten Betrachtung ist es umgekehrt, da die Gesamtrobustheit normiert ist, nicht aber die Gesamtanfälligkeit.

Beispiele idealisierter Abhängigkeiten

Anhand einiger Beispielfunktionen soll nun die Aussagekraft der eingeführten Größen differentielle Anfälligkeit, integrale Robustheit und Rauheit verdeutlicht werden. Abbildung 1 zeigt dazu verschiedene Funktionen, wie sie häufig in unseren Untersuchungen anzutreffen waren. Funktion A (Abb. 1a) verdeutlicht die Veränderung der Systemeigenschaft bei Variation eines Parameters, der im untersuchten Intervall ohne Einfluß ist. Dies gilt z.B. für die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur von Probelösungen im Bereich von 5–50 °C für die Atomspektrometrie. Funktion B (Abb. 1b) ist ein Gaußprofil mit niedriger, Funktion C (Abb. 1c) eines mit hoher Halbwertsbreite. Beide Funktionen sind hinsichtlich ihrer Rauheit nahezu gleich, sie unterscheiden sich jedoch sehr wohl durch die integrale Robustheit. Die errechneten Werte der einzelnen Funktionen sind in den Abbildungen mit angegeben. Andere Verhältnisse liegen bei sinusförmigen Verläufen vor. Obwohl die Funktionen D und E (Abb. 1d, 1e) die gleiche integrale Robustheit besitzen, ist die Rauheit entsprechend der Schwingungsfrequenz erhöht. Das Zusammenspiel von Funktionslänge und Summe der Funktionswerte erlaubt eine sehr gute Einstufung der verschiedenen Funktionen. Nachteilig bei der hier eingeführten Handhabung der Begriffe wirkt sich allerdings aus, daß alle Teilintervalle gleichwertig berücksichtigt werden. Im Realfall jedoch sollte die Aufenthaltszeit eines Systems bei Parameterwerten zum Intervallbeginn und -ende hin abnehmen. In den Berechnungen könnte dieses z. B. durch die Einbeziehung der Anfälligkeit am Arbeitspunkt oder einen von dem Abstand zu diesem Punkt abhängigen Term berücksichtigt werden; siehe hierzu auch [1]. Für die Betrachtungen hier wurde von einer Gleichheit der Intervalle bezüglich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausgegangen.

Schätzung der Funktion und Fehlerbetrachtung

Die vorgestellten Definitionen zur Quantifizierung der Robustheit setzen die Kenntnis der Abhängigkeitsfunktion $S = f(V)$ voraus. Praktisch ist also die Robustheit nur näherungsweise bekannt, wobei der Fehler durch die Güte der Näherung an den wahren Funktionsverlauf gegeben ist. Neben der statistischen Unpräzision

einzelner aufgenommener Meßpunkte ist es vor allem die Dichte der Meßpunkte, die alle drei Kennzahlen beeinflusst. Je größer die Meßwertdichte und je kleiner die Breite eines Einzelintervalls, desto besser kann der wahre Verlauf der Abhängigkeit modelliert werden. Dabei können auch kleinere Extremwerte noch erkannt werden. Die Intervallbreite sollte aus Zeitgründen so groß wie möglich gewählt werden, dennoch das Maximum und das Funktionsverhalten klar widerspiegeln. Je nach individueller Anforderung sind dazu 10–50 Punkte notwendig. Für die Bestimmung der differentiellen Anfälligkeit am Arbeitspunkt nach [1] sind nur 2–3 Punkte erforderlich. Je nach der Dynamik des Gesamtsystems wird die Genauigkeit von R durch die Abweichung der wahren Funktion von ihrem interpolierten Verlauf bestimmt. Die Abbildung 2 erläutert dies und gibt einige Fehlerwerte an: Wird der Funktionsverlauf zwischen den gemessenen Werten A und C linear interpoliert und ist er tatsächlich linear, so ergibt sich am nicht gemessenen Punkt B_1 kein Fehler der Robustheit. Entspricht der wahre Funktionsverlauf jedoch dem Punkt B_2 , so erzeugt der dort um 50% falsch geschätzte Wert von S einen Fehler von 14% an der Rauheit L. Entsprechend ergibt sich ein Fehler von 62% an L, wenn der wahre Funktionswert um 100% (Punkt B_3) vom interpolierten Wert bei B_1 abweicht. Im Rahmen der hier angestellten Untersuchungen zeigte es sich, daß es keinesfalls sinnvoll ist, die Robustheit auf mehr als 2 signifikante Stellen anzugeben. Die Anzahl der Meßpunk-

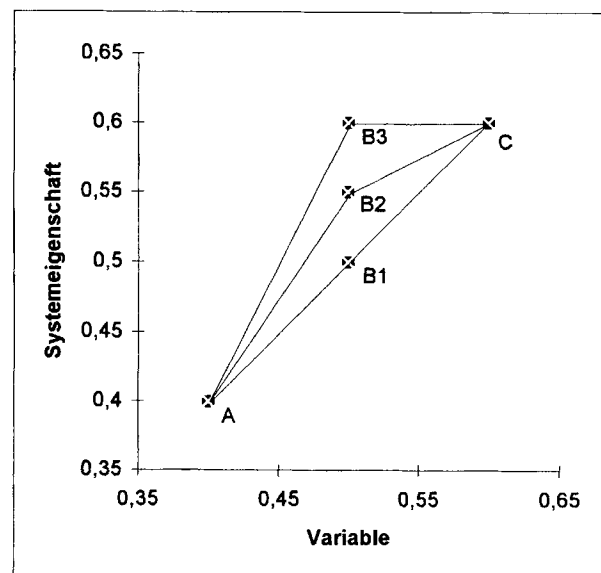


Abb.2 Darstellung möglicher Zwischenwerte B zweier bekannter Punkte A und C. Nur bei tatsächlicher Lage des Zwischenwertes auf der linearen Verbindungslinie (B_1) resultiert aus der richtigen Rauheit eine entsprechend genaue gesamte Robustheit. Bei Abweichungen (B_2 und B_3) bestimmt deren Größe den Fehler der Rauheit und Robustheit

te ist umgekehrt proportional zur erzielbaren Genauigkeit der Robustheitsangabe.

Der Nutzen für reale Abhängigkeiten

Die Anwendung der hier vorgestellten Größen zur Beschreibung und Quantifizierung der Robustheit bietet drei Hauptvorteile:

1. Die Berechnung der Robustheit kann unmittelbar aus den in Faktorenversuchsplänen oder Parameter-Optimierungen erhaltenen Werten erfolgen. Damit können alte Datenbestände verwendet und Arbeitsanweisungen übernommen werden.
2. Durch Normierung und Skalierung auf festgelegte Intervallbreiten für die Variable und die Systemeigenschaft wird die Vergleichbarkeit erst ermöglicht bzw. bei bereits vergleichbaren Intervallen erhöht.
3. Durch die Datenreduktion einer Funktion, die durch eine Linie oder eine Fläche gegeben ist, zu einem einzigen Punkt kann entweder eine kompakte Darstellung oder aber die Abhängigkeit der Robustheit eines Parameters von anderen Einflußgrößen noch übersichtlich dargestellt werden.

Ein Beispiel für den ersten und zweiten Aspekt findet sich im folgenden Abschnitt. Die aus der Datenreduktion resultierende Übersichtlichkeit von Multi-Parameter-Variationen zeigt Abbildung 3. Aufgetragen ist dort die Veränderung der Robustheit von verschiedenen Analyseergebnissen gegenüber wechselnden Matrixgehalten mit der Variation der Stickstoffzugabe [6, 7, 8, 9]. Die Matrices erzeugen auf den jeweiligen Analyten spektrale Störungen. Innerhalb eines jeden Datenpunktes wurde der Einfluß der Matrix durch Bildung von Oxiden auf die betreffenden Analyten für Konzentrationen bis 1% für Phosphor, Selen und Tellur bzw. bis 10% für Salzsäure untersucht. Je höher der Stickstoffgehalt, um so weniger ist das Analyseergebnis abhängig vom Gehalt an Matrix und um so näher liegt die Robustheit beim Idealwert 1. Durch die Zusammenfassung einer ganzen Funktion (siehe Abb. 1) zu einem einzigen Zahlenwert kann der Einfluß eines Effektes

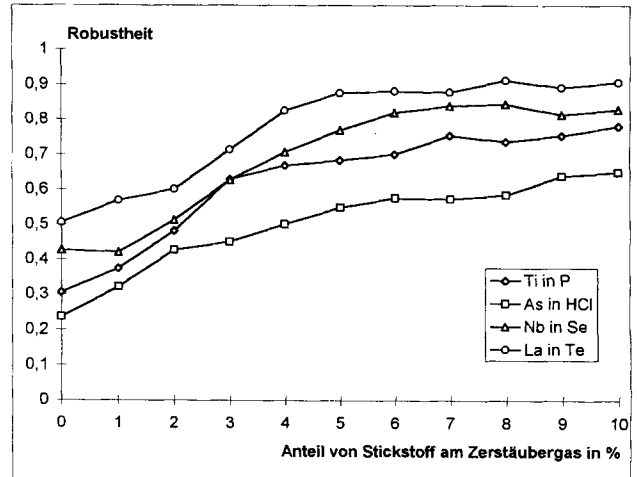


Abb.3 Abhängigkeit der Robustheit von Meßergebnissen spektral gestörter Analyten in der ICP-MS gegen Variation der Matrixkonzentration bei verschiedenen Stickstoffzugaben. Jeder Meßpunkt repräsentiert die Robustheitsfunktion bei gegebener Stickstoffzugabe aber variierender Matrixkonzentration. Durch Datenreduktion wird somit eine Dimension eingespart

auf verschiedene Analyten unmittelbar verglichen werden [6].

Vergleich von Robustheiten

Ausgehend von den vorgenommenen Definitionen ist es nun einfach, den Einfluß verschiedener Parameter auf unterschiedliche analytische Systeme zu quantifizieren, zu bewerten und zu vergleichen. Einige Beispiele für die ICP-MS wurden bereits dargestellt. Tabelle 2 zeigt darüber hinaus die Möglichkeit auf, auch verschiedene Analysenverfahren und verschiedene Parameter hinsichtlich ihrer Robustheit miteinander zu vergleichen. Es zeigt sich, daß die sonst als so anfällig verschrieene ICP-MS gegen eine Fehleinstellung des Zerstäubergasstromes nicht stärker anfällig (unrobust) ist als die sonst diesbezüglich hochgelobte ICP-AES. Auch

Tab. 2 Vergleich der die Robustheit charakterisierenden Größen integrale Robustheit, Rauheit und Gesamtr robustheit für verschiedene Analysenverfahren und verschiedene Variablen. Durch Normierung der Bezugsräume entstehen konkrete Zahlenwerte, welche die bislang nicht faßbaren Unterschiede quantifizieren

System	Variable	Einstellbereich	Systemeigenschaft	Maximum	R _{int}	L _R	R _{ges}
ICP-MS	Zerstäubergasfluß	0,5–1,5 l/min	Empfindlichkeit von Co	400 kImp/s ^a) bei 10 ng/g	0,45	2,6	0,17
ICP-AES	Zerstäubergasfluß	0,5–1,5 l/min	Empfindlichkeit von Co	5 kImp/s ^a) bei 1 µg/g	0,50	2,3	0,22
ICP-MS	Na-Gehalt der Matrix	0–0,1%	Empfindlichkeit von As	300 kImp/s ^a) bei 10 ng/g	0,70	1,4	0,50
ICP-AES	Na-Gehalt der Matrix	0–0,1%	Empfindlichkeit von As	2 kImp/s ^a) bei 1 µg/g	0,80	1,2	0,67
AAS	Na-Gehalt der Matrix	0–0,1%	Empfindlichkeit von As	0,3 Ext.bei 100 µg/g	0,85	1,2	0,71

^a) kImp/s = 1000 Impulse pro Sekunde

die oft als Hauptfehlerquelle genannte Matrixanfälligkeit atomspektrometrischer Systeme ist gering im Vergleich zu einer Fehleinstellung oder Schwankung der Gasströme: Die betreffenden Robustheiten unterscheiden sich um etwa den Faktor 3. Hingegen konnte die bekannte Matrixanfälligkeit in der Abstufung ICP-MS, ICP-AES und AAS klar bestätigt werden, denn die Robustheiten nehmen in der genannten Reihenfolge zu.

Zusammenfassung

Auf der Grundlage der Begriffe der Robustheit und der Anfälligkeit aus dem Alltagsverständnis heraus ist es möglich, anhand der hier vorgestellten Rechenvorschriften die Abhängigkeit einer Systemeigenschaft von einer Variablen durch wenige oder sogar nur durch eine einzige Kenngröße zu charakterisieren. Die Normierung aller zu vergleichenden Bezugsräume stellt dazu den ersten Schritt dar. Sodann ist die Meßwertdichte den aktuellen Gegebenheiten und der Komplexität des Systems anzupassen. Aus dem Datenmaterial von Faktorenversuchsplänen oder Parameter-Optimierungen können schließlich durch Integration oder Differentiation normierte Werte für die Robustheit im Bereich von 0 bis 1 gewonnen werden, die unter den gemachten Voraussetzungen unmittelbar miteinander verglichen werden können. Besonders für die Datenreduktion ganzer Funktionen auf einen unter dem Aspekt der Robustheit einsetzbaren einzelnen Wert sind die hier entwickelten Kenngrößen sehr leistungsstark. Alle verwendeten Rechenoperationen sind mit Tabellenkalkulationsprogrammen automatisierbar. In Zukunft ist auch daran zu denken, mehrdimensionale Abhängigkeiten zur vermessen und entsprechend auf einen einzigen Zahlenwert zu reduzieren. Dabei erhöht sich mit der Anzahl der Parameter auch die der Dimension der Kenngrößen. So wird im zweidimensionalen Fall aus der integralen Robustheit als der Fläche zwischen Funktion und Abszisse das

Volumen zwischen der Funktion und der Grundfläche bzw. aus der Rauheit als Funktionslänge die Oberfläche der Funktion. Abschließend sei betont, daß die Robustheit natürlich niemals als alleiniges Kriterium einer Optimierung einer Parametereinstellung herangezogen werden darf. So steigt z.B. die Robustheit gegenüber einigen spektralen Interferenzen mit der Zugabe von Stickstoff zum Plasma in der ICP-MS an, die Nachweisgrenzen werden jedoch gleichzeitig drastisch verschlechtert.

Die Arbeit beruht auf Teilen der Dissertation von H. Wildner. Wir danken F. Scheifler und D. Wollenweber für ihre Unterstützung bei den Messungen an der ICP-AES bzw. AAS und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] G. Wunsch, J. Prakt. Chem. **336** (1994) 319
- [2] DIN-IEC 68, Teil 2-21
- [3] DIN16888, Teil 1 und 2
- [4] DIN 66050 (1980)
- [5] A. Wölke, Diplomarbeit, Universität Hannover 1996
- [6] H. Wildner, Dissertation, Universität Hannover 1996
- [7] D. G. Weir, M. W. Blades, J. Anal. At. Spectrom. **9** (1994) 1323
- [8] D. S. Flag, J. J. Urh, Spectroscopy **3** (1988) 29
- [9] J. M. Craig, D. Beauchemin, J. Anal. At. Spectrom. **7** (1992) 937

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Gerold Wunsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstrasse 9
D-30167 Hannover