

CHROM. 6149

DIE GENAUIGKEIT DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE
VON FETTSÄUREN

F. H. DE LA COURT, N. J. P. VAN CASSEL UND J. A. M. VAN DER VALK

Verfinstituut TNO, Delft (Die Niederlande)

(Eingegangen am 21. April 1972)

SUMMARY

Accuracy in gas chromatographic analysis of fatty acids

The results of a collaborative study made by ten Dutch laboratories showed that in gas chromatographic analyses of fatty acids in three test samples systematic errors were made. The data obtained with the third sample investigated were, in general, less dispersed than those obtained with the first. Yet the systematic errors were not eliminated and deviations of 10% and more still occurred. Comparison with an American collaborative study showed no difference in the accuracy of the results. From the results it is possible to estimate the reliability of the analysis of a specific component at a certain concentration level.

EINLEITUNG

Viele Laboratorien in der Lack- und anverwandten Industrie führen regelmässig gaschromatographische (GC) Analysen von Fettsäuren durch, die als solche oder in der Form von Ölen verwendet werden. Vor einigen Jahren wurde von Seiten der niederländischen Industrie die Frage nach der Zuverlässigkeit der in den Laboratorien durchgeführten Bestimmung gestellt.

Die Faktoren welche die quantitative GC Bestimmung der Fettsäuren beeinflussen wurden schon von verschiedenen Forschern nachgegangen¹⁻³. Es gibt jedoch noch verhältnismässig wenig Veröffentlichungen über Ringversuche. Erst neuerdings wurden von HERB UND MARTIN⁴ die Resultate eines Ringversuches von 30-40 amerikanischen Laboratorien bekannt gegeben. Deshalb wurde damals von zehn niederländischen Laboratorien beschlossen einige Testgemische gemeinschaftlich zu analysieren.

Eine erste Voraussetzung zur Erzielung von statistisch wertvollen Resultaten ist eine genügend genormte Untersuchungsmethode. Dies war leider nicht möglich, da jedes Laboratorium seinen eigenen Typ Gaschromatograph, ausgestattet mit Flammionisation- oder Katharometerdetektion, hatte. Ausserdem verwenden die Laboratorien verschiedene Trennsäule und hat jedes seine eigene Analysenmethode. Eine zusammenfassende Übersicht wird in Tabelle I gegeben. Aus diesen Gründen wurde

TABELLE I

ARBEITSWEISE BEI DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE VON FETTSÄUREMETHYLESTER

Lab.	Detektor	Trennbedingungen									
		Trennsäule	Trennfüllung	Füllung/Träger (%)	Länge (cm)	Durchmesser (cm)	T Proben- eingang (°C)	T Säule (°C)	Träger- gas	Gasdurch- fluss (ml/min)	P (kg/cm ²)
4	FID	Diat. S 80-100	PEGA	5	120	0.4	215	180	N ₂	60	I.I
1	FID	Diat. S 60-80	DEGS	10	180	0.46	290	175	He	40	—
3	FID	Embacel 60-80	DEGS	15	300	0.6	300	200	N ₂	65	—
5	Wärmeleitf.	Embacel	DEGS	30	225	0.6	200	180	H ₂	83	1.05
6	Wärmeleitf.	Diat. W	DEGS	25	350	0.6	260	200	H ₂	40	—
2	FID	Chrom. W 60-80	BDS	15	200	0.5	260	200	N ₂	30	0.75
7	FID	Gesil. Supercel 22	EGS	15	170	0.4	225	195	He	30	—
9	FID	Chrom. W 60-80	DEGS	20	200	0.6	270	15-225	He	75	—
8	FID	Chrom. W 60-80	DEGS	10	250	0.6	290	200	N ₂	25	—
10	Wärmeleitf.	Chrom. W 60-80	DEGS	20	250	0.6	300	150-220	H ₂	80	—

von einer Normung abgesehen und wurden die Laboratorien gebeten die Analysen auf gewohnte Weise durchzuführen.

Es wurden von uns drei Testgemische zur Analyse angeboten und zwar (in chronologische Folge): (i) Ein Gemisch von Methylestern von Leinölfettsäuren, von uns aus Leinöl mit Hilfe von Natriummethanolat in Methanol hergestellt (Testgemisch 1). (ii) Ein Gemisch von Methylestern von Fettsäuren, von uns durch Einwaage der GC reinen Komponenten hergestellt (Testgemisch 2). (iii) Ein Öl, von uns an die zehn Laboratorien geschickt und von diesen in eigener Weise umgesetzt in das Gemisch von Fettsäuremethylester und analysiert (Testgemisch 3).

Da aus dem Gemisch der eingewogenen Methylester die meisten Schlüsse über die Genauigkeit der Analyse gezogen werden können, werden die Resultate dieser Untersuchung zuerst besprochen.

Auf die, bei der Bearbeitung der Resultate gebrauchten statistischen Methoden (u.a. Variantenanalyse und Tests nach STUDENT UND SCHEFFÉ), wird nicht eingegangen. Nur sollen die Resultate dieser Bearbeitung besprochen werden.

ANALYSERESULTATE UND DISKUSSION

Analyse vom Gemisch Fettsäuremethylester mit bekannter Zusammensetzung (Testgemisch 2)

Die Ergebnisse der GC Analyse vom Testgemisch 2 sind in Tabelle II gegeben. Aus der statistischen Bearbeitung dieser Resultate ergibt sich folgendes:

(1) Die Unterschiede zwischen den Mittelwerten der Laboratorien sind reell und nicht zufällig.

(2) Der Gesamtmittelwert von zehn Laboratorien pro Komponente unterscheidet sich wesentlich von der eingewogenen Menge.

TABELLE II

ERGEBNISSE DER ANALYSE EINES GEMISCHES EINGEWGENER FETTSÄUREMETHYLESTER (TESTGEMISCH 2)^a

Komponente ^b	Einwaage	Labor										Gesamt- mittel- wert
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
14:0	8.61	8.1	7.2	8.41	9.3	7.7	6.9	9.3	10.0	9.7	9.5	8.7
		9.0	7.3	8.65	9.0	7.6	6.9	9.6	9.8	9.6	9.6	
		9.4	7.4	8.54	8.7	7.7	6.9	9.0	10.3	9.6	9.6	
16:0	17.40	16.9	16.5	17.76	18.1	17.7	15.6	17.7	19.4	18.7	18.9	17.9
		17.5	16.6	17.96	18.1	16.8	16.5	17.5	19.5	18.8	19.3	
		17.7	16.3	17.82	17.9	17.3	16.0	17.7	20.0	18.9	19.3	
18:0	27.13	27.2	28.5	27.95	26.9	28.4	27.6	28.4	28.8	28.0	27.5	27.8
		25.6	28.1	28.04	27.0	27.7	27.2	28.6	28.5	28.0	28.1	
		25.6	28.5	28.25	27.0	28.2	26.9	28.7	28.1	28.0	27.5	
18:2	28.58	28.7	29.6	28.42	28.2	30.0	28.6	28.4	27.8	27.5	27.1	28.4
		28.8	29.5	28.38	28.8	29.3	28.4	28.5	27.5	27.4	27.5	
		28.8	29.5	28.38	28.8	29.3	28.4	28.5	27.5	27.4	27.5	
18:3	18.28	18.8	18.2	17.38	17.6	17.3	18.7	16.3	14.3	16.2	16.5	17.1
		19.2	18.4	16.94	17.7	17.9	19.2	16.0	14.4	16.0	15.9	
		18.5	18.3	17.02	17.6	17.5	18.2	16.1	14.1	16.1	16.1	

^a Gew. %.

^b 14:0 = Myristinsäure; 16:0 = Palmitinsäure; 18:0 = Stearinsäure; 18:1 = Ölsäure; 18:2 = Linol-säure; 18:3 = Linolensäure.

(3) Es ist nicht möglich, eines oder mehr Laboratorien anzuweisen, deren Ergebnisse extrem abweichen, wodurch die Folgerungen (1) und (2) erklärt werden können. Es kann deshalb auch keine kleinere Gruppe von Laboratorien gefunden werden deren Ergebnisse unbedingt übereinstimmen.

(4) Keines der Laboratorien führt die Analyse für alle Komponenten fehlerfrei aus, d.h. dass die Differenz zwischen der eingewogenen und der gefundenen Menge nicht immer aus der Streuung der Resultate innerhalb eines Laboratoriums erklärt werden kann. Sogar das "beste" Laboratorium findet für zwei Komponenten noch ein wesentlich andere Quantität als eingewogen wurde. Das "schlechteste" Laboratorium hat keine einzige Menge genau gefunden.

In analytischer Hinsicht ist dieses Resultat enttäuschend, da die Streuung der Ergebnisse offenbar keine zufälligen Ursachen hat, sondern systematisch ist. Wie aus Tabelle III hervorgeht haben die Laboratorien 1 und 4 die besten Erfolge erzielt. Weiterhin zeigt die Tabelle, dass Abweichungen von mehr als 10% keine Ausnahme sind. Man könnte denken dass die Laboratorien 1 und 4 "gute" Erfolge durch ihre Arbeitsweise erzielt haben. Aus Tabelle I kann jedoch keine Beziehung zwischen dem Ergebnis und der Arbeitsweise gefunden werden.

TABELLE III

DIE ZUVERLÄSSIGKEIT DER LABORE

Labor	Anzahl mittlerer Werte ^a innerhalb der angegebenen Grenze ^b		
	$\pm 2\frac{1}{2}\%$	$\pm 5\%$	$\pm 10\%$
1	4	5	5
2	1	4	4
3	2	4	5
4	3	5	5
5	2	4	5
6	3	3	4
7	2	2	3
8	0	2	2
9	0	2	4
10	1	1	2

^a Die Anzahl mittleren Werte (aus drei Analysen) ist über allen Komponenten summiert.

^b Relative Abweichung der eingewogenen Menge.

Die geringe Übereinstimmung zwischen den Laboratorien könnte vielleicht u.a. verursacht sein durch die Art der untersuchten Verbindungen. Ob eine Verbindung bei der Analyse im Vergleich mit anderen Verbindungen Schwierigkeiten verursachen kann, zeigt vielleicht der Variationskoeffizient.

$$\text{Variationskoeffizient} = \frac{\text{Standardabweichung}}{\text{Menge}} \times 100$$

Bei vielen quantitativen chemischen Bestimmungen zeigt sich, dass die Streuung der Ergebnisse zunimmt, wenn die Menge des zu bestimmenden Stoffes grösser wird. Der Variationskoeffizient wird dabei kleiner oder bleibt mindestens gleich. Wenn nun für die verschiedenen Komponenten die Variationskoeffizienten berechnet werden und danach den zugehörigen Konzentrationen zugeordnet werden, so ergibt sich, dass

für Linolensäure (18:3) der Variationskoeffizient höher ist als auf Grund der Konzentration erwartet werden muss. Man kann also annehmen, dass bei dieser Komponente ein extra systematischer Fehler zwischen den Laboratorien auftritt, was bei den anderen Komponenten nicht der Fall ist.

Die Analyse von Gemischen von Fettsäuremethylestern bereitet aus Ölen (Testgemische 1 und 3)

Die Resultate der Analysen der Testgemische 1 und 3 sind in den Tabellen IV und V angeführt. Aus beiden Analysen können dieselben Schlussfolgerungen gezogen werden als bei der oben beschriebenen Untersuchung vom Testgemisch 2, und zwar:

(i) Es gibt wesentliche Unterschiede zwischen den Mittelwerten der zehn Laboratorien.

(ii) Es ist unmöglich durch ausser Betracht lassen der extremen Resultate, eine kleinere Gruppe zu finden derer Mittelwerte als gleich zu betrachten sind.

Ebenso wie bei der vorigen Untersuchung kann aus dem Unterschied in der Ausführungsweise keine Anweisung für dieses schlechte Resultat gefunden werden. Auch hier wurden für beide Analysen die Variationskoeffizienten berechnet. Auch hier ergab sich dass bei der Untersuchung des Testgemisches 1, sowie des Testgemisches 2, in der Bestimmung von Linolensäure (18:3) ein extra systematischer Fehler zwischen den Laboratorien gemacht sein muss. Beim Testgemisch 3 war dies nicht der Fall. Das bessere Ergebnis könnte darauf weisen dass die Bestimmung der Linolensäure genauer durchgeführt wurde.

Eine wichtige Anweisung für die mögliche Ursache der Streuung folgt aus einer Vergleichung von Gewichtsprozentwerten und Peakfläche-Prozentwerten, wie sie am Testgemisch 1 gefunden wurden. Wenn die Laboratorien mit den richtigen Korrekturfaktoren arbeiten, dürfte man erwarten dass die Streuung zwischen den Flächen-

TABELLE IV

ERGEBNISSE DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE VON LEINÖLFETTSÄUREMETHYLESTER (TESTGEMISCH 1)^a

Komponente ^b	Labor										Gesamt- mittel- wert
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
16:0	6.3	5.75	6.4	6.5	5.6	5.2	6.8	6.5	6.6	7.2	6.3
	6.4	5.94	6.2	6.1	6.0	5.3	6.9		6.7	7.9	
	6.9	5.98	6.6	6.1	5.5	5.7	6.5		6.8	7.0	
18:0	4.5	4.60	5.1	4.4	4.0	4.0	4.7	4.2	4.4	3.4	4.2
	4.3	4.63	4.6	4.5	3.7	4.0	5.1		4.1	2.5	
	4.3	4.62	5.2	4.3	3.4	4.2	4.5		4.5	2.5	
18:1	19.2	18.67	19.1	19.2	18.1	16.8	20.2	18.5	19.3	22.8	19.2
	19.0	18.43	19.5	18.9	18.0	17.1	20.4		19.5	23.4	
	19.2	18.46	19.4	18.8	18.1	17.2	19.9		19.1	23.1	
18:2	15.1	15.85	16.1	15.3	14.8	14.2	16.0	14.9	15.1	15.1	15.4
	15.0	15.79	16.2	16.4	15.0	14.6	16.4		15.2	16.1	
	15.4	15.79	15.9	15.9	14.7	14.2	16.0		15.2	15.8	
18:3	54.8	55.13	53.2	54.7	57.5	58.2	52.4	53.6	54.6	51.5	54.4
	55.3	55.21	53.5	54.0	47.2	57.8	51.3		54.5	50.1	
	54.2	55.15	53.0	54.8	58.3	56.2	53.0		54.4	51.5	

^a Gew. %.

^b Für eine Zeichenerklärung siehe Fussnote zu Tabelle II.

TABELLE V

ERGEBNISSE DER ANALYSE VON EINEM ÖL (TESTGEMISCH 3)

Komponente ^b	Labor					
	1	2	3	4	5	6 ^a
	NaOCH ₃ in Methanol	Schwefel- säure in Benzol- Methanol (1:3)	Methano- lyse	Dimethoxy- propan/ Methanol	Verest. mit Methanol/p- toluensulfon- säure	Verest. mit Methanol + 2% Schwefel- säure
16:0	9.0 8.8 7.7	8.8 8.3 8.4	8.8 8.9 8.7	9.3 9.5 9.4	8.5 8.4 8.5	8.9 7.8 8.9
18:0	4.2 4.1 4.2	7.1 7.2 7.1	3.8 3.7 3.4	4.8 4.7 5.0	4.5 4.5 4.4	4.7 4.5 4.6
18:1	20.8 20.6 21.1	22.5 22.5 22.6	19.0 19.1 18.9	21.1 21.1 21.1	20.9 21.3 21.0	21.4 21.5 21.6
18:2	33.3 33.3 33.9	30.5 30.5 30.3	33.5 33.4 34.1	32.4 32.1 32.0	33.5 33.8 33.4	32.0 33.3 32.7
18:3	32.7 33.2 33.1	31.2 31.6 31.6	33.5 33.6 34.2	32.3 32.6 32.5	32.6 32.0 32.7	33.0 32.9 32.2

^a Dieses Labor hat zwei Veresterungsmethoden verwendet.^b Für eine Zeichenerklärung siehe Fussnote zu Tabelle II.

Prozentwerten grösser ist als zwischen den Gewichtsprozentwerten. Tabelle VI zeigt dass dies nicht der Fall ist. Das bedeutet, dass für die Umrechnung die Korrekturfaktoren gegen alle Erwartungen nicht richtig sind. Die Streuung innerhalb der einzelnen Laboratorien ist für Flächen- und Gewichtsmengen dieselbe; dies ist deutlich, weil jedes Laboratorium seine eigenen Korrekturfaktoren gebraucht.

Eine andere Quelle von systematischen Fehlern bei der Berechnung der Zusammensetzung aus dem Chromatogramm könnte die Messung der Peakfläche sein. Diese kann auf verschiedenen Weisen durchgeführt werden. Daher wurden die Peakflächen der Chromatogramme von Testgemisch 1 von fünf Personen aufs neue gemessen.

TABELLE VI

VARIANZE DER ERGEBNISSE VOR UND NACH KORREKTION (TESTGEMISCH 1)

Komponente	Varianz des Peakfläche- prozentsatzes		Varianz des Gewichts- prozentsatzes	
	Innerhalb Lab.	Zwischen Lab.	Innerhalb Lab.	Zwischen Lab.
16:0	0.05	0.02	0.05	0.03
18:0	0.05	0.07	0.05	0.07
18:2	0.09	0.16	0.09	0.17
18:3	0.59	10.4	0.59	10.6

	7	8 ^a	9	10	Gesamt- mittelwert	
Verest. mit Dimethoxy- propan	Verest. mit NaOCH ₃	Verest. mit Dimethoxy- propan	Verest. mit NaOCH ₃	Verest. mit BF ₃ / Methanol	Verest. mit Methanol + 2% Schwefel- säure	
8.7	8.10	9.05	8.98	9.3	9.1	
9.0	8.08	9.09	8.79	9.3	9.1	8.8
	8.56	8.73	8.44	9.3	9.2	
4.9	4.22	4.34	4.72	3.9	5.3	
4.5	4.51	4.57	4.36	4.1	4.7	4.6
	4.48	4.41	4.33	4.2	4.1	
19.6	21.19	20.92	21.67	20.9	21.9	
19.8	21.10	21.11	21.46	21.4	21.4	21.0
	20.73	21.37	21.61	20.7	20.9	
30.6	33.27	33.78	33.44	34.6	31.1	
31.7	34.07	33.28	33.21	33.7	32.4	32.9
	33.37	34.15	33.72	33.6	33.5	
36.2	33.23	31.90	31.18	31.3	32.6	
34.9	32.24	31.94	32.17	31.5	32.4	32.6
	32.86	31.34	31.90	32.2	32.3	

Berechnet wurde das Produkt von Höhe und Breite des Peaks in halber Höhe. Die Mittelwerte der fünf Messungen (eine Messung je Person) wurden berechnet. Diese Mittelwerte wurden als die Oberflächen des betreffenden Peaks betrachtet.

Aus der Vergleichung der Streuung der hieraus berechneten Flächenprozentwerte mit der Streuung in den Flächenprozentwerten der Laboratorien selbst kam hervor dass diese von gleicher Grössenordnung sind und dass daher die Art der Messung der Oberflächen nicht die Ursache der schlechten Übereinstimmung zwischen den Laboratorien sein kann.

Wie gross ist die Genauigkeit der erhaltenen Resultaten?

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass die festgestellten systematischen Fehler für die Beantwortung dieser Frage einen ernsthaften Handikap bedeuten. Eine verantwortete statistische Behandlung bringt uns deshalb nicht viel weiter.

Ein anderes Problem ist, dass bei der ersten und letzten Untersuchung die wirklichen Mengen nicht genau bekannt sind. Einen Anhaltspunkt gibt Tabelle VII, in der für das dritte Testgemisch angegeben ist welcher Prozentsatz der Messungen pro Komponente innerhalb bestimmten Grenzen vom Gesamtmittelwert der Laboratorien liegt. Wie aus Tabelle VII ersichtlich weichen mehrere Laboratorien für bestimmte Komponenten mehr als 10% vom Mittelwert ab. Im günstigsten Fall liegt 75% der Resultate innerhalb 2½% des Mittelwertes, was bedeutet dass auch in diesem

TABELLE VII

DIE ZUVERLÄSSIGKEIT DER ANALYSE PRO KOMPONENT (TESTGEMISCH 3)

Komponente	Gesamtmittelwert (Gew. %)	Prozentsatz der mittleren Ergebnisse ^a , innerhalb die Angegebene Grenze ^b		
		±2½%	±5%	±10%
16:0	8.8	33	83	100
18:0	4.6	33	41	75
18:1	21.0	75	75	92
18:2	32.9	75	83	100
18:3	32.6	75	92	100

^a Summiert über alle Labore.^b Relative Abweichung vom Gesamtmittelwert.

Fall zwei Ergebnisse noch 5% von einander abweichen können. Dazu ist ausserdem zu beachten, dass nicht sicher ist, ob die gefundenen Gesamtmittelwerte mit den wirklichen Mengen übereinstimmen. Über diese Frage können vielleicht die Ergebnisse der Laboratorien 1 und 4, die besten bei der Untersuchung der eingewogenen Methyl-ester, Auskünfte geben. Es zeigt sich, dass der Mittelwert der zehn Laboratorien beim dritten Testgemisch sehr nahe bei dem der Laboratorien 1 und 4 liegt, so dass nahezu sicher ist dass die Streuung um den Gesamtmittelwert derselben Grösse ist wie die um den wirklichen Gehalt. Es ist zu bemerken dass die Streuungen beim ersten und zweiten Testgemisch viel grösser waren, obwohl beim Dritten auch noch eine Umesterung durchzuführen war.

Die Ergebnisse von Tabelle VII wurden verglichen mit denen von HERB UND MARTIN, die ebenso in einem Ringversuch eine grosse Anzahl Öle und einige Methyl-estergemische bekannter Zusammensetzung analysiert haben⁴. Bei diesen Untersuchungen wurden bei den Ergebnissen annähernd gleiche Streuungen gefunden. Auch ergab sich der Eindruck, dass der Mittelwert der Laboratorien dicht beim wirklichen Gehalt liegt.

Die Frage bleibt noch wie gross die Genauigkeit einer individuellen Bestimmung ist (wie weit liegt der gefundene Wert vom wirklichen?). Dies lässt sich von der gefundenen Standardabweichung (SA) der Gesamtmittelwerte ableiten. Diese Standardabweichung hängt jedoch von der Konzentration ab. Darum wurde für jede Komponente bei den drei gemeinschaftlichen Analysen die Variationskoeffizient berechnet. Die gefundenen Werte sind in Fig. 1 gegen die Menge ausgesetzt, ungeachtet der Art der Komponente. Bei der Berechnung der Variationskoeffizienten sind statistisch abweichende Werte vernachlässigt. Die gezogene Linie zeigt den Zusammenhang zwischen Variationskoeffizient und Konzentration gefunden von HERB UND MARTIN. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Die Ergebnisse in der amerikanischen Untersuchung streuen in demselben Mass um der Linie als in unserem Fall. Die Genauigkeit der Variationskoeffizient ist also nicht sehr gross insbesondere nicht bei kleinen Mengen. Dennoch gibt die Kurve einen Eindruck über die Genauigkeit der Bestimmung. Mit dem gefundenen Gehalt kann man aus der Figur die Variationskoeffizient ablesen und hieraus lässt sich die zugehörige Standardabweichung berechnen.

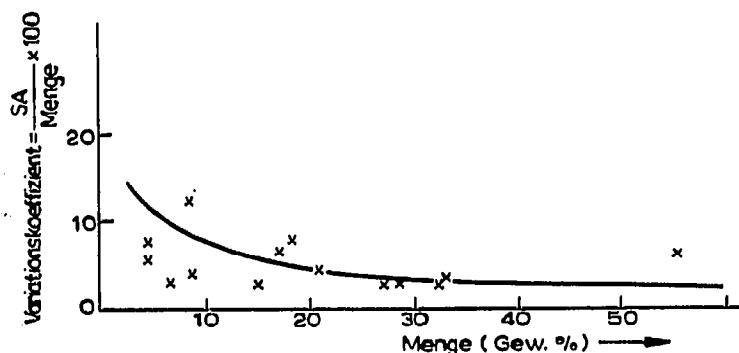


Fig. 1. Zusammenhang zwischen Variationskoeffizient und Menge.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das Ergebnis der quantitativen GC Analyse von Fettsäuremethylestern bleibt auch nach dem dritten Ringversuch noch unbefriedigend und zwar deshalb, weil die Streuungen zwischen den Laboratorien sich nicht erklären lassen aus der Streuung innerhalb der Laboratorien. Ursache können nur systematische Fehler in der Bestimmung sein.

Keine Anweisung wurde gefunden, dass in der Durchführung der Analyse Fehler gemacht werden. Ebenso wenig sind sie zurückzuführen auf die Messung der Peakflächen. Es bleibt nur die Möglichkeit dass Fehler in den Korrekturfaktoren gemacht werden. Für eine Verbesserung der Ergebnisse ist es unseres Erachtens notwendig dass grösste Sorgfalt auf die Bestimmung dieser Faktoren gelegt wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus den Ergebnissen eines Ringversuches, an dem zehn Laboratorien beteiligt waren, ergab sich, dass bei der gaschromatographischen Analyse von Fettsäuren in drei Testgemischen systematische Fehler gemacht wurden. Obwohl im Vergleich zum zuerst analysierten Testgemisch die Ergebnisse der Laboratoria untereinander beim dritten Testgemisch im allgemeinen besser übereinstimmend homogener geworden waren, verschwanden die systematischen Fehler nicht, und kamen Abweichungen von mehr als zehn Prozent vom Gesamt-Mittelwert noch vor. Aus einer Vergleichung mit einer ähnlichen amerikanischen Untersuchung stellte sich heraus, dass die Genauigkeit der Bestimmung in beiden Fällen dieselbe war. Es wird eine Möglichkeit gegeben die Genauigkeit der Analyse einer bestimmten Komponente bei einer bestimmten Konzentration zu schätzen.

DANK

Diese Untersuchung wurde durchgeführt im Rahmen eines gemeinschaftlichen Forschungsprogramms des Niederländischen Vereins für Lackforschung und unseres Instituts. Die statistischen Berechnungen sind durchgeführt vom Institut TNO für Mathematik und Informationsverarbeitung. Drs. J. H. L. ZWIERS vom Zentrallaboratorium TNO möchten wir für seinen Beitrag an der Verarbeitung der Ergebnisse bedanken.

LITERATUR

- 1 A. F. WILLIAMS UND W. J. MURRAY, *Talanta*, 10 (1963) 937.
 - 2 A. J. SHEPPARD, S. A. MEEKS UND L. W. ELLIOT, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 28.
 - 3 A. SEHER UND P. JOSEPHS, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 71 (1969) 749.
 - 4 S. F. HERB UND V. G. MARTIN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 47 (1970) 415.
5. *Chromatogr.*, 72 (1972) 249-258