

## Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten

Hilfen zur Messunsicherheitsabschätzung

Accred Qual Assur  
DOI 10.1007/s00769-012-0880-8

GENERAL PAPER

Use of characteristic functions derived from proficiency testing data to evaluate measurement uncertainties

Michael Koch · Bertil Magnusson

### Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart  
Arbeitsbereich Hydrochemie und Analytische Qualitätssicherung  
Bandtäle 2  
D-70569 Stuttgart  
Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 55444  
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de



1

## Konzentrationsabhängigkeit von Vergleichskoeffizienten

- Die relative Standardabweichungen in Ringversuchen sind konzentrationsabhängig
- *Thompson* hat gezeigt, dass man dies modellieren kann mit einer ‚charakteristischen‘ Funktion der Form

$$CV_R = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{c}\right)^2 + \beta^2} \quad \text{bzw.} \quad s_R = \sqrt{\alpha^2 + (\beta \cdot c)^2}$$

- Die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  werden durch Regressionsrechnung aus mehreren Ringversuchen ermittelt



2



## Bedeutung der ‚charakteristischen‘ Funktion

$$CV_R = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{c}\right)^2 + \beta^2} \quad s_R = \sqrt{\alpha^2 + (\beta \cdot c)^2}$$

- Die Funktion impliziert, dass
  - bei kleinen Konzentrationen die Vergleichsstandardabweichung konstant ist  $s_R = \alpha$  und
  - bei großen Konzentrationen der Variationskoeffizient  $CV_R = \beta$



3

Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten



## Verwendete Ringversuchsdaten

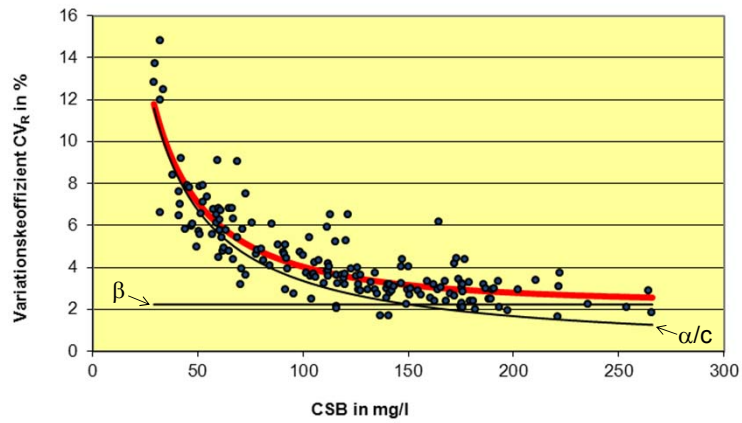
- Ungefähr 150 deutsche Wasser-Ringversuche wurden ausgewertet von folgenden Veranstaltern
  - AQS Baden-Württemberg; <http://www.aqsbw.de>
  - Institut für Hygiene und Umwelt der Freien und Hansestadt Hamburg; <http://www.hamburg.de>
  - Niedersächsisches Landesgesundheitsamt, Standort Aurich; <http://www.nlga.niedersachsen.de>
  - Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen; <http://www.lanuv.nrw.de>
  - Bayerisches Landesamt für Umwelt; <http://www.lfu.bayern.de>
  - Landesbetrieb Hessisches Landeslabor; <http://www.lhl.hessen.de>
  - Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz; <http://www.nlwkn.niedersachsen.de>
  - Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz; <http://www.saarland.de>
  - Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen; <http://www.smul.sachsen.de>
- Es wurden nur im Internet veröffentlichte Daten verwendet



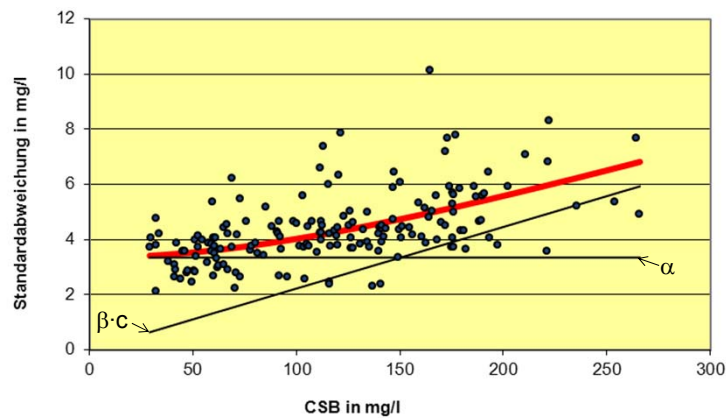
4

Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten

## Beispieldatensatz – CSB Variationskoeffizient



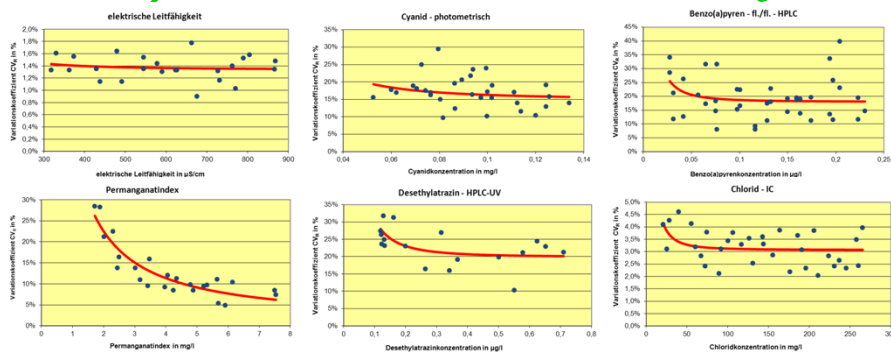
## Beispieldatensatz – CSB Vergleichstandardabweichung



## Direkte Abschätzung von Messunsicherheiten

- Nach ISO 21748, DEV-A04 und auch ISO 11352 können Vergleichsstandardabweichungen direkt zur Abschätzung vom Messunsicherheiten verwendet werden
  - wenn erkannte, systematische Effekte korrigiert wurden
- Dann ist  $U = 2 \cdot s_R$
- Daten aus Ringversuchen können verwendet werden, zumindest wenn die Auswertung methodenspezifisch erfolgt ist
- Die charakteristische Funktion kann daher direkt für diesen Zweck verwendet werden.

## Beispiele aus der Trinkwasseranalytik



- Manchmal ist die Streuung der Werte sehr klein, manchmal aber so groß, dass keine zuverlässige Funktion abgeleitet werden kann
- Gründe:
  - unsichere Schätzung der Standardabweichung
  - Matrixunterschiede
  - Unterschiedliche Qualität der Laboratorien in den verschiedenen Datensätzen
  - Robustheit der Analysenverfahren

## Abschätzung einer „typischen“ Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors

- Die „Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors“ ist ein wichtiger Teil der Messunsicherheitsabschätzung nach DEV A-04 bzw. ISO 11352
- Nehmen wir an, dass die Wiederholstandardabweichung ungefähr die Hälfte der Vergleichstandardabweichung sei  $s_r / s_R \approx 0,5$
- Dann wird die Standardabweichung für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors irgendwo dazwischen sein, z.B.  $s_{RW} / s_R \approx 0,8$
- Damit können wir über den gesamten Konzentrationsbereich eine „typische“ Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors aus der charakteristischen Funktion ableiten
- Nutzung für die MU-Abschätzung oder für die Festlegung von Zielwerten in Regelkarten



9

Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten

## $\alpha$ und $\beta$ -Werte

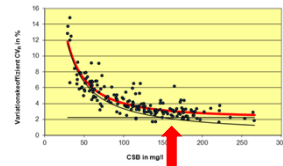
- $\alpha$  → konstante absolute Standardabweichung bei kleinen Konzentrationen
- $\beta$  → konstante relative Standardabweichung bei hohen Konzentrationen
- Bewertungsprobleme für Messergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze → Ringversuche üblicherweise bei relativ hohen Konzentrationen
- Gute Ableitbarkeit von  $\beta$ -Werten aus RV-Daten, aber häufig nicht für  $\alpha$ -Werte



10

Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten

## Der „Bruchpunkt“ – $\alpha/\beta$



- Es wird häufig empfohlen, bei kleinen Konzentrationen absolute und bei hohen Konzentrationen relative Messunsicherheiten anzugeben
- Aber wo ist die Grenze?
- Wenn angenommen wird, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors denselben Regeln folgt wie die für Vergleichbarkeit
- dann liegt der Grenze beim Schnittpunkt der beiden Asymptoten, bei  $\alpha/\beta$

$\alpha/\beta$



11

Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten

## Laborspezifischer Bruchpunkt $\alpha/\beta$

- $\alpha$ -Wert aus Ringversuchsdaten ist unsicher und nicht laborspezifisch
- $\alpha$  kann auch aus der Standardabweichung einer Regelkarte nahe der Bestimmungsgrenze abgeleitet werden,
- $\beta$  aus einer Regelkarte bei hohen Konzentrationen

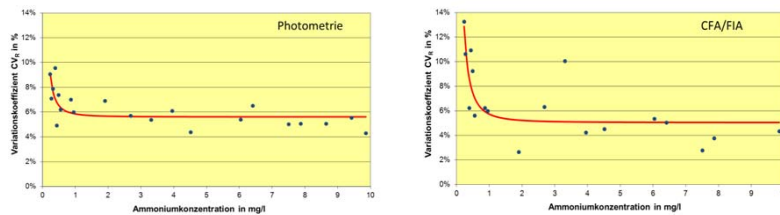


12

Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten

## Methodenvergleich mit charakteristischen Funktionen

- Methoden können über ihre spezifischen charakteristischen Funktionen verglichen werden



- $\beta$ -Wert und Bruchpunkt sind ähnlich  $\rightarrow$  keine signifikanten Unterschiede zwischen den Methoden

## Bestimmung des Stands der Technik

- Charakteristische Funktionen beschreiben den Stand der Technik für die Analytik auf einem speziellen Gebiet
- Wichtig für
  - Behörden
  - andere Kunden
  - die Festlegung von Grenzwerten
- Um festzustellen, ob es für ein „typisches“ Labor möglich ist, diese Anforderungen zu erfüllen

# Charakteristische Funktionen Datenbank im Internet

- [www.aqsbw.de](http://www.aqsbw.de) → Messunsicherheit → charakteristische Funktionen

Charakteristische Funktionen aus deutschen Ringversuchsdaten

Die Funktion

Diese Internetseite soll die Ergebnisse der Berechnung von charakteristischen Funktionen aus deutschen Messungsergebnissen zeigen. Diese deutschen Versuchsdaten von Messungsergebnissen (insbesondere AQSBW Baden-Württemberg) werden genutzt, um die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Vergleichsstandardabweichung (relativer) "Charakteristische Funktion" in Ringversuchsdaten zu beschreiben.

$$\hat{\sigma}_r = \sqrt{\frac{\sigma^2}{\mu^2} + \beta^2}$$

... wobei  $\sigma$  (bzw. die relative Standardabweichung) und  $\beta$  die Konzentration des Analyten ist.

Die Funktion wird aus mehreren, verschiedenen Datensätzen durch gewichtete Regression (lineare Fehlerquadrat) ermittelt.

Für kleine Konzentrationen impliziert diese Funktion, dass die absolute Standardabweichung konstant und gleich  $\sigma$  ist. Für hohe Konzentrationen wird die relative Standardabweichung als konstant und gleich  $\beta$  angenommen. Die Konzentration, bei der Übergang von konstanter absoluter zu konstanter relativer Standardabweichung (der Bruchpunkt) berechnet, kann aus  $\hat{\sigma}_r$  berechnet werden.

$\sigma$  und  $\beta$  werden aus Ringversuchsdaten abgeleitet. Aufgrund von Bewertungsgrößen werden Konzentrationen nahe der Bruchmenge in Ringversuchen geschätzt werden. Deshalb ist in den meisten Fällen die Abschätzung des Parameters  $\beta$  möglich, aber die Schätzung von  $\sigma$  aus Ringversuchsdaten ist oft nicht zureichend genau. In der nachfolgenden Tabelle werden  $\sigma$  direkt nur dann angegeben, wenn der Bruchpunkt über dem 1. Quantil des Datensatzes liegt, 4.9. 25% der Daten unter dem Bruchpunkt liegen. In anderen Fällen werden  $\beta$  Werte nur dann angegeben, wenn der Bruchpunkt unterhalb des 3. Quantils des Datensatzes liegt, so dass sich 25% der Daten oberhalb des Bruchpunkts befinden.

Mögliche Anwendungen der charakteristischen Funktion

Der Bruchpunkt

Für viele instrumentelle Verfahren ist es gängige Praxis, bei hohen Konzentrationen relative Messunsicherheiten anzugeben und bei niedrigen Konzentrationen absolute Unsicherheiten. Viele Laboranten fragen sich, wie die Überschneidung ausgeführt werden kann. Der aus der charakteristischen Funktion ermittelte "Bruchpunkt"

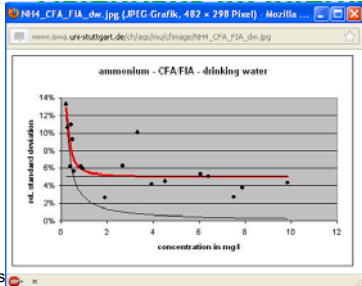


15 Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringversuchsdaten

# Charakteristische Funktionen Datenbank im Internet

- [www.aqsbw.de](http://www.aqsbw.de) → Messunsicherheit → charakteristische Funktionen

Parameter	Matrix	Methode	select												
ammonium	drinking water	any	Parameter	Matrix	Methode	Einheit	n	$c_{min}$	$c_{max}$	$\alpha$	$\beta$	Bruchpunkt	BG	$u_{BWR}$	Diagramm
ammonium	drinking water	CFA/FIA	mg/l	18	0.23	9.86	0.0272	5.04%	0.54	0.14	5%	0.098			diagram
ammonium	drinking water	all	mg/l	93	0.0841	9.86				6.2%	0.17	<	6.2%		diagram
ammonium	drinking water	photometric	mg/l	21	0.23	9.86				5.61%	0.3	<	5.6%		diagram
												0.11			



16 Koch, M.: Charakteristische Funktionen aus Ringvers...