

Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Ringversuch 1/1998

Parameter: Natrium

Fluorid

Nitrit-N

Borat-B

Biochemischer Sauerstoffbedarf

Cyanid

AQS-Leitstelle am
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Bandtäle, 70569 Stuttgart

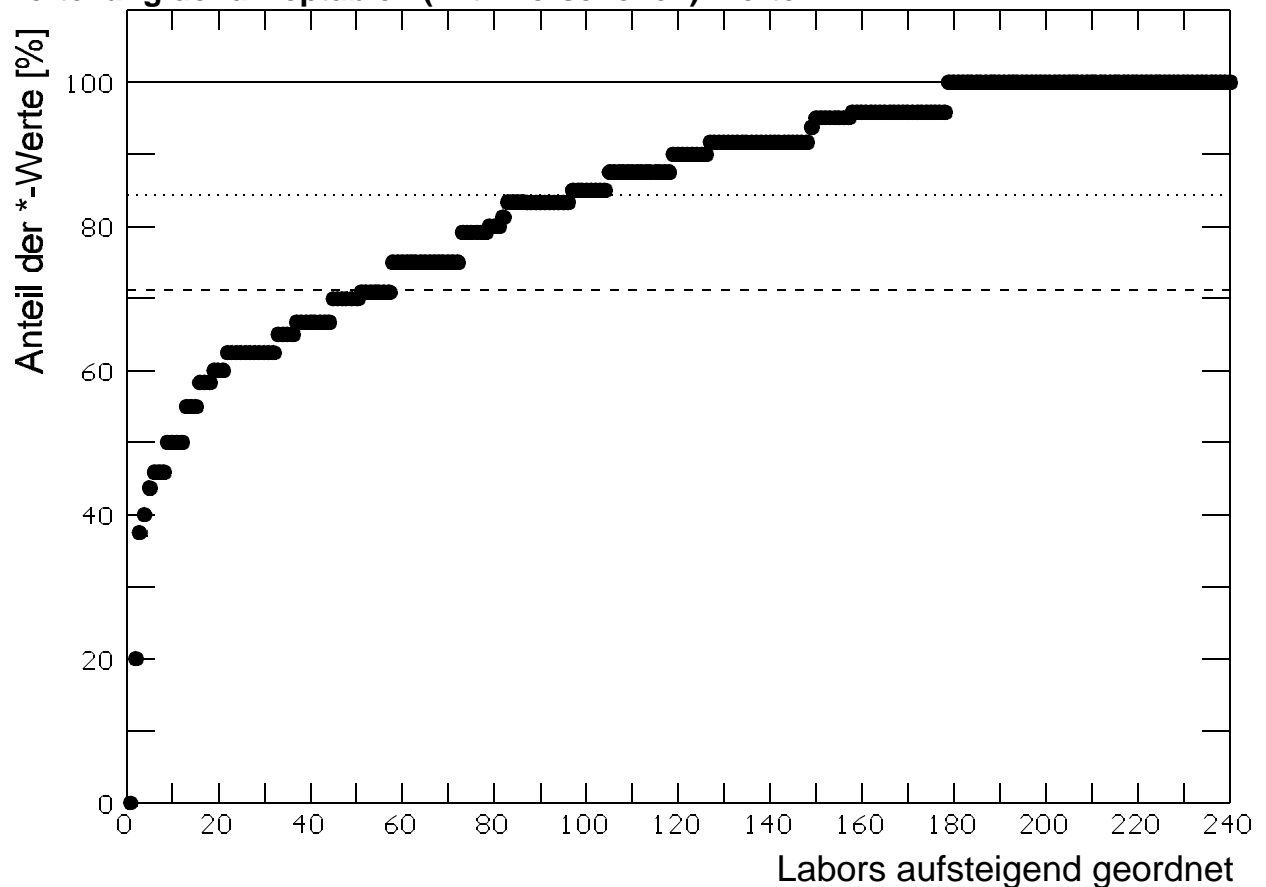
Verteilung der akzeptablen (mit * versehenen) Werte**Anteile der Stern-Werte der Labors (RV19981)**

Abb. 2: Verteilung des prozentualen Anteils der akzeptablen Analysenwerte über die beteiligten Laboratorien (aufsteigend geordnet).

241 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 240 Laboratorien Ergebnisse mit 4990 Einzelwerten eingesandt, von denen 4211 (entspr. 84,4 %) als akzeptabel bewertet werden konnten.

Bei 62 Laboratorien lagen alle gültigen, abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich, bei 6 Laboratorien waren alle Werte im Bereich der einfachen Standardabweichung (Kennzeichnung mit Ausrufezeichen). Davon hat ein Labor fünf Parameter, eines vier, eines drei und drei lediglich einen bestimmt.

Zur Bedeutung des Normierungsfaktors

Für jeden Einzelparameter wird aus den Ringversuchsergebnissen ein Normierungsfaktor abgeleitet. Dieser beschreibt die Art der Konzentrationsabhängigkeit der Streuung der Einzelwerte. Er bewegt sich im allgemeinen zwischen den Grenzen 0 und 1 mit der folgenden Bedeutung (s.a. Wagner, R.J.: Ringversuche im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung, tm - Techn. Messen 59, 167-172 (1992)):

- 0: im vorliegenden Arbeitsbereich ist der Variationskoeffizient (die relative Standardabweichung) konstant, d.h. unabhängig vom jeweiligen Konzentrationsniveau.
- 1: im vorliegenden Arbeitsbereich ist die absolute Standardabweichung unabhängig vom Konzentrationsniveau

Zahlenwerte zwischen diesen Grenzen charakterisieren entsprechend dazwischen liegende Sachverhalte. Negative Werte für den Normierungsfaktor werden gelegentlich dann beobachtet, wenn die Proben zur Bestimmung stark verdünnt werden müssen und der dabei sich ergebende Fehler den methodisch bedingten überwiegt oder die Bestimmung aus anderen Gründen bei höheren Konzentrationen ungenauer wird.

Qualitätsprüfung der Datensätze

Zur Bewertung der Qualität der mit mindestens 3 Meßwerten besetzten Datensätze der einzelnen Parameter lassen sich durch Ausgleichsrechnung (unter Minimierung der Summe der Quadrate der - entsprechend dem Normierungsfaktor - gewichteten relativen Abweichungen von den Vorgabewerten) unter Zugrundelegung einer Ursprungsgeraden die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren und die zugehörigen Korrelationskoeffizienten berechnen. Diese Ergebnisse sind - einschließlich der ermittelten Vertrauensgrenzen - bei den einzelnen Parametern jeweils in einem Standarddiagramm wiedergegeben (Korrelationskoeffizient aufgetragen über dem Proportionalitätsfaktor). Diese Standarddiagramme ermöglichen auch einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der analytischen Praxis in den vorliegenden Arbeitsbereichen untereinander: je kleiner das durch die Vertrauensgrenzen gebildete Rechteck, als um so besser "bestimmbar" kann der betreffende Parameter gelten. Ein gegebener Datensatz ist nun um so "besser", je näher der Proportionalitätsfaktor und der Korrelationskoeffizient, die neben den Vorgabewerten auch auf den Ergebnisblättern individuell ausgewiesen sind, beim Wert 1 liegen.

Ein Proportionalitätsfaktor, der bei einem "guten" Korrelationskoeffizienten außerhalb des Vertrauensbereiches liegt, kann einen Kalibrierfehler signalisieren.

Ein Korrelationskoeffizient, der die Vertrauensgrenze nicht erreicht, deutet auf stärkere und unsystematische Schwankungen der Einzelergebnisse hin.

In den Ergebnisbewertungsblättern, die jedem Labor gesondert zugehen, sind Werte, die innerhalb des Rechtecks liegen, durch ein "+" markiert.

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse

Bei der methodenbezogenen Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Parameter bedeutet "zu wenig" und "zu viel", daß diese Werte außerhalb der Ausschlußgrenzen liegen und daher nicht akzeptabel sind. Unter "richtig" sind die Werte erfaßt, die innerhalb des Vertrauensbandes der einfachen relativen Standardabweichung liegen. Werte zwischen diesem Band und der unteren bzw. oberen Ausschlußgrenze finden sich in den Spalten "wenig" bzw. "viel". In der graphischen Darstellung sind von den Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$ die prozentualen Anteile in diesen Bereichen als Balken dargestellt.

Natrium

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

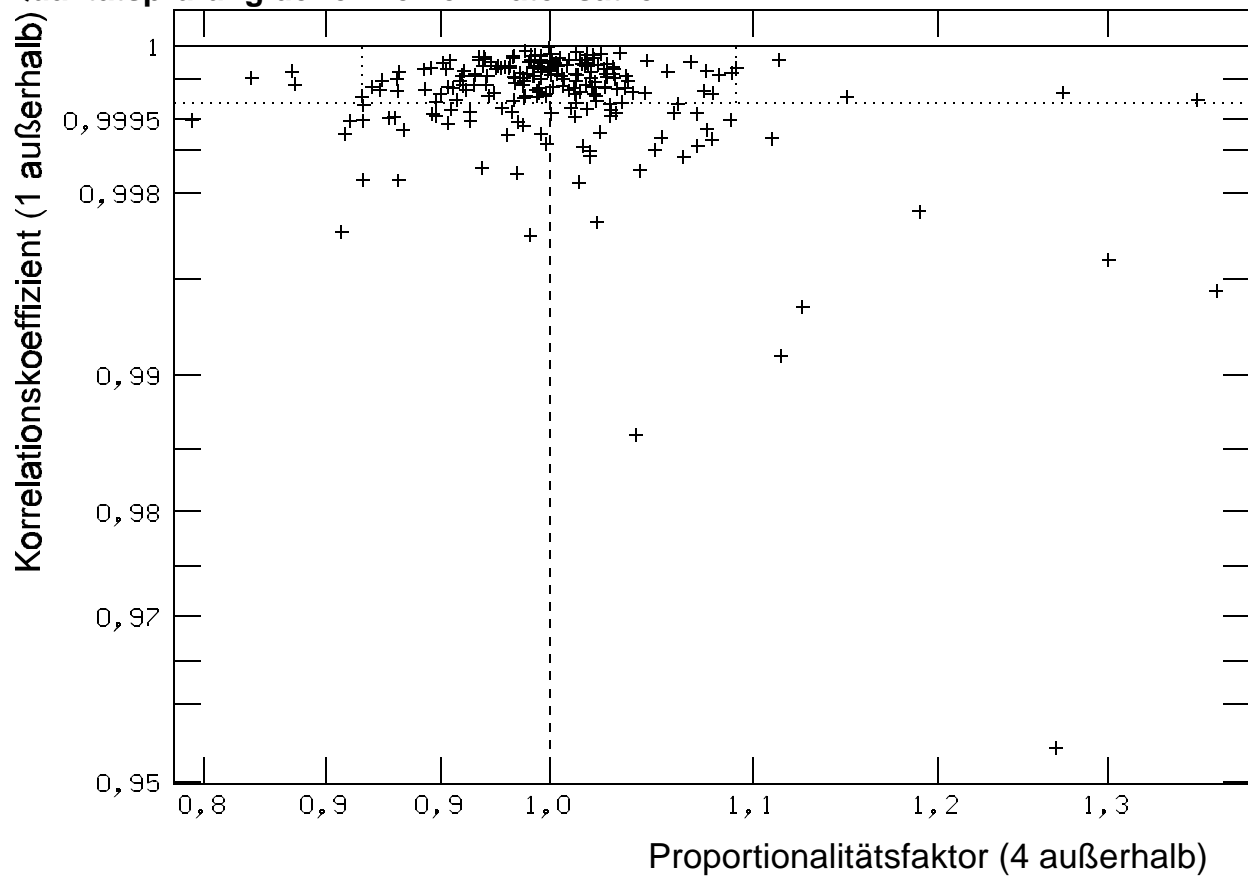
Qualität der Einzelwerte Natrium (RV19981, $b=-0,012$)

Abb. 3: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor FN: -0,012).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,9154 \leq F_p \leq 1,0916$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99970$

Natrium

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlußgrenzen

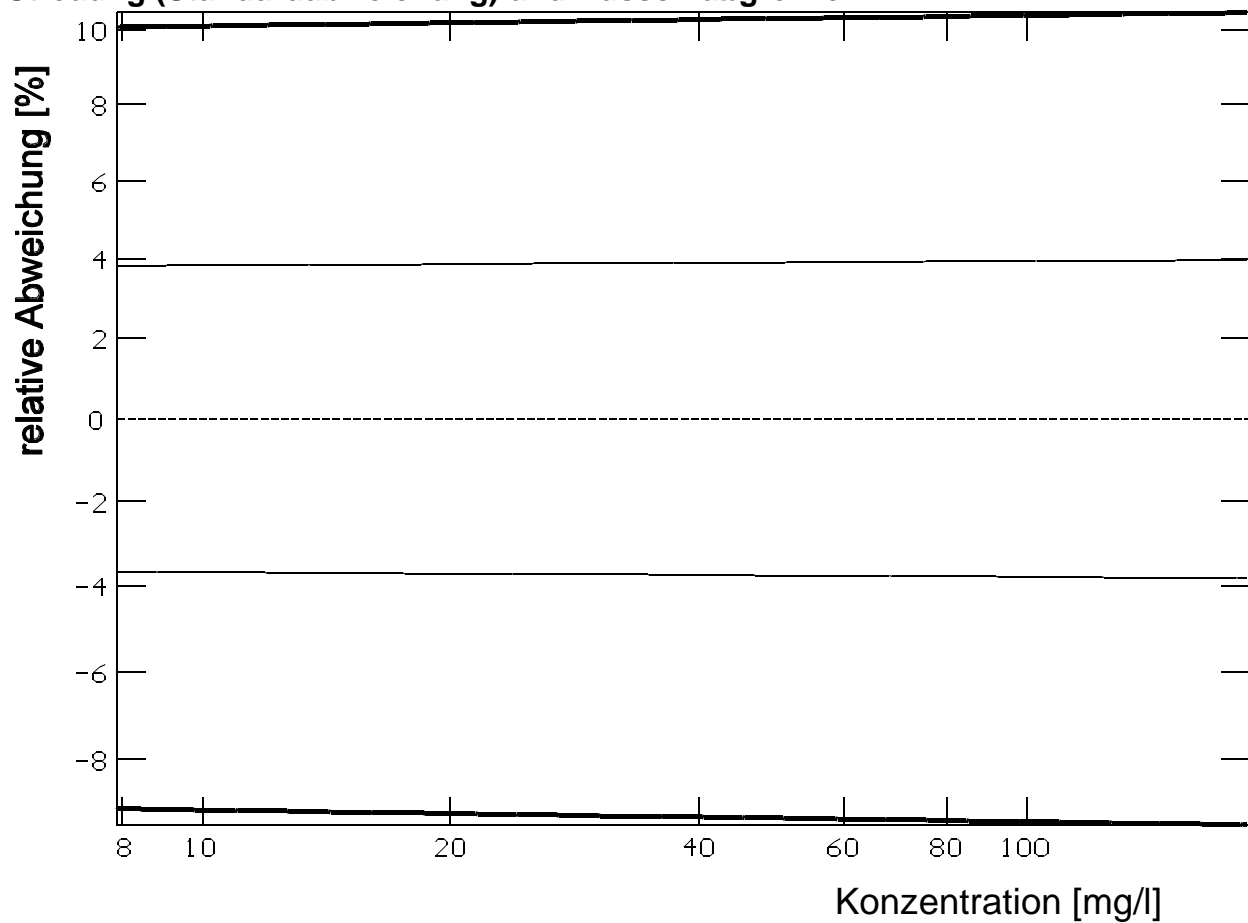
Ausschlußgrenzen Natrium, RV 19981, $b=-0,012$

Abb. 4: Ausschlußgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor FN: -0,012)

Ausgeschlossene Werte: 106 von 896, entspr. 11,8 %
davon 51 zu niedrig und 55 zu hoch.

Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit -0,17 % statistisch nur *zufällig* vom Sollwert ab.

Natrium

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse¹

Natrium	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
keine Angabe	0	2	6	0	0	
%	0,0	25,0	75,0	0,0	0,0	0,9
ICP-OES	15	37	192	63	13	
E22 %	4,7	11,6	60,0	19,7	4,1	35,7
ICP-MS	0	0	4	0	0	
%	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,4
AAS	30	70	229	51	36	
E14 %	7,2	16,8	55,0	12,3	8,7	46,4
IC	6	6	45	5	6	
%	8,8	8,8	66,2	7,4	8,8	7,6
Flammenphotom.	0	14	64	2	0	
E27 %	0,0	17,5	80,0	2,5	0,0	8,9
Summe	51	129	540	121	55	
%	5,7	14,4	60,3	13,5	6,1	

¹Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

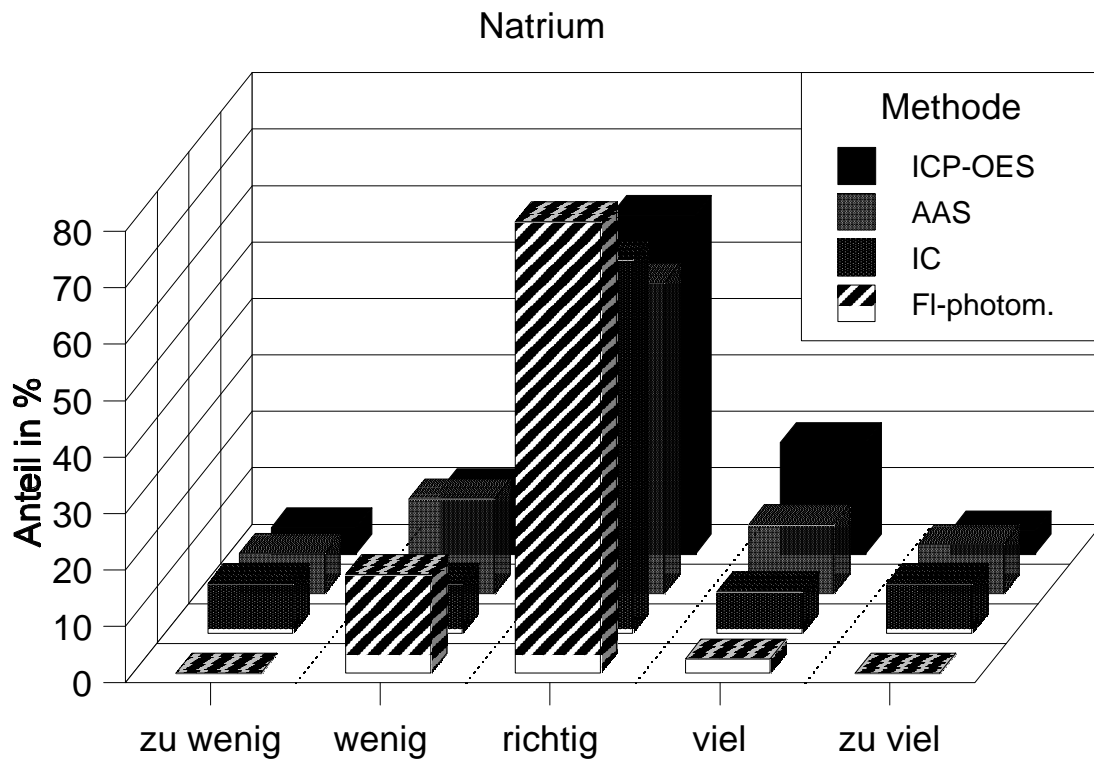


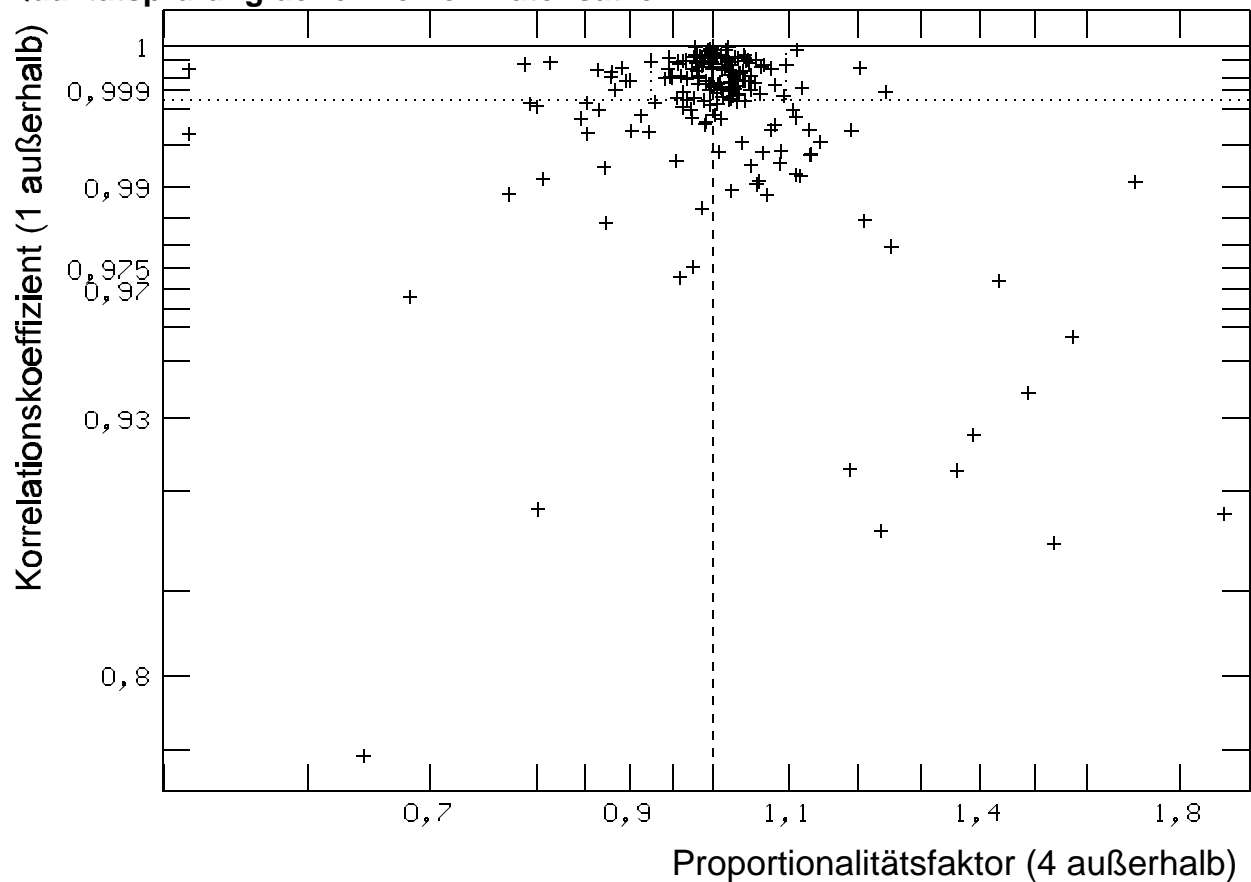
Abb. 5: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Analysenverfahren zu erkennen.

Fluorid

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Fluorid (RV19981, b=0,130)

Abb. 6: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor FN: 0,130).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,9240 \leq F_p \leq 1,0960$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99855$

Fluorid

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlußgrenzen

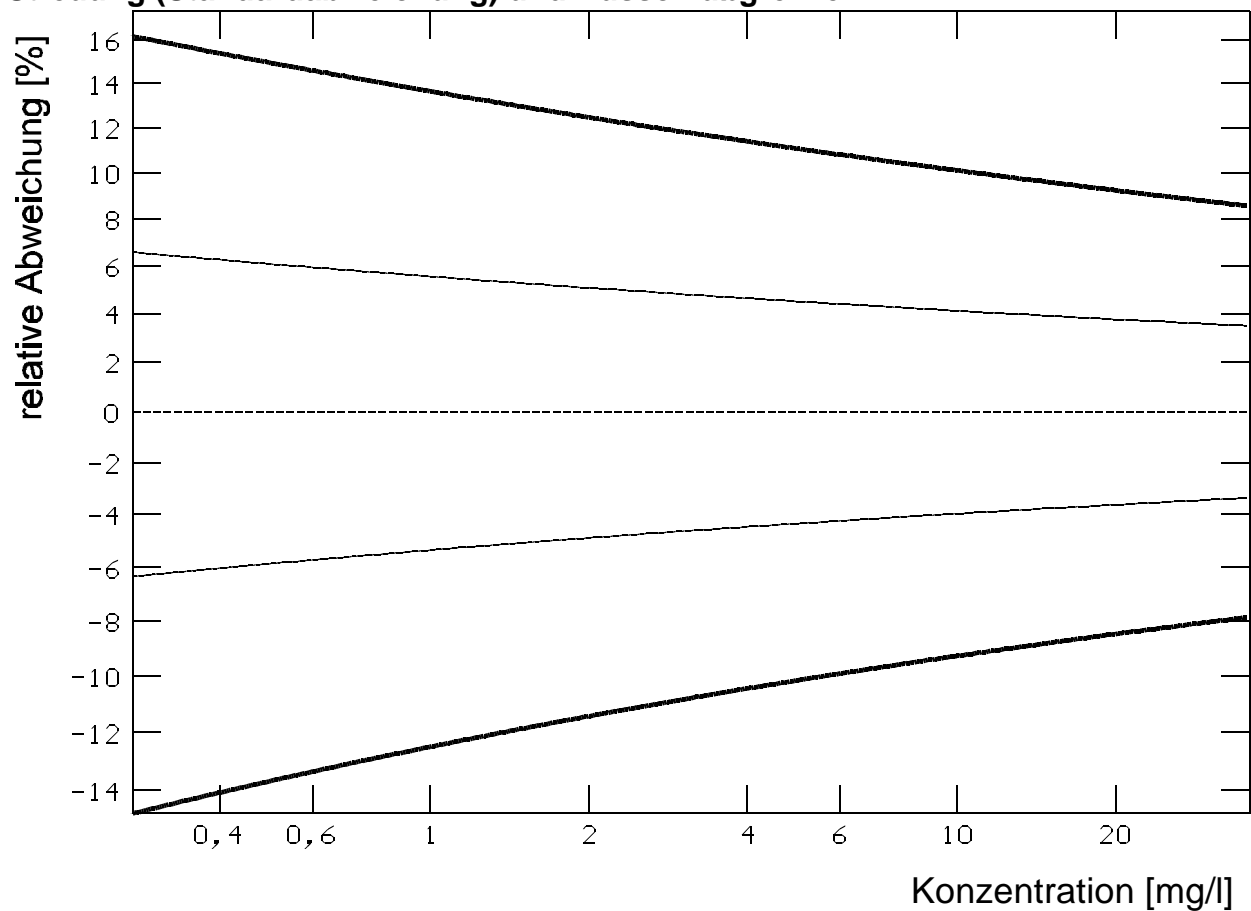
Ausschlußgrenzen Fluorid, RV19981, $b=0,130$

Abb. 7: Ausschlußgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor FN: 0,130)

Ausgeschlossene Werte: 195 von 846, entspr. 23,05 %
davon 104 zu niedrig und 91 zu hoch

Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit 0,30 % statistisch nur *wahrscheinlich* vom Sollwert ab.

Fluorid

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse²

Fluorid	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
IC	42	35	103	24	42	
D19 %	17,1	14,2	41,9	9,8	17,1	29,1
ISE	54	43	324	82	45	
D4-1 %	9,9	7,8	59,1	15,0	8,2	64,8
ISE nach Dest.	0	0	1	2	1	
D4-2 %	0,0	0,0	25,0	50,0	25,0	0,5
Photometrie	8	16	17	4	3	
%	16,7	33,3	35,4	8,3	6,3	5,7
Summe	104	94	445	112	91	
%	12,3	11,1	52,6	13,2	10,8	

²Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

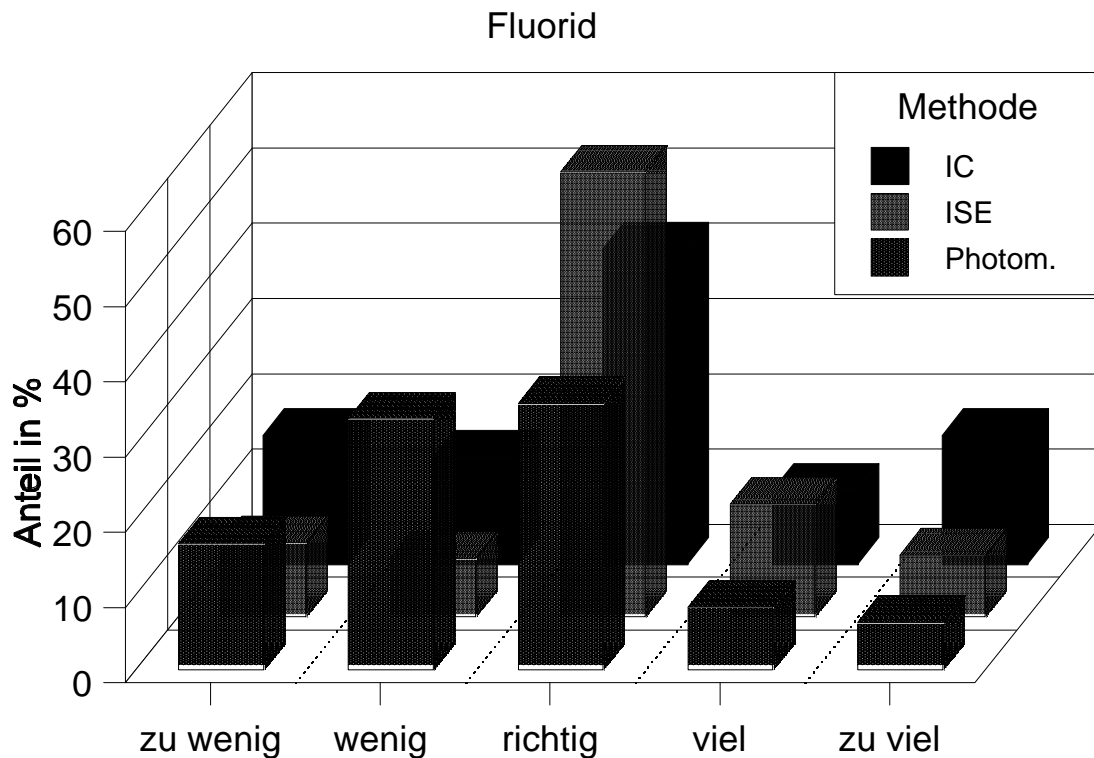


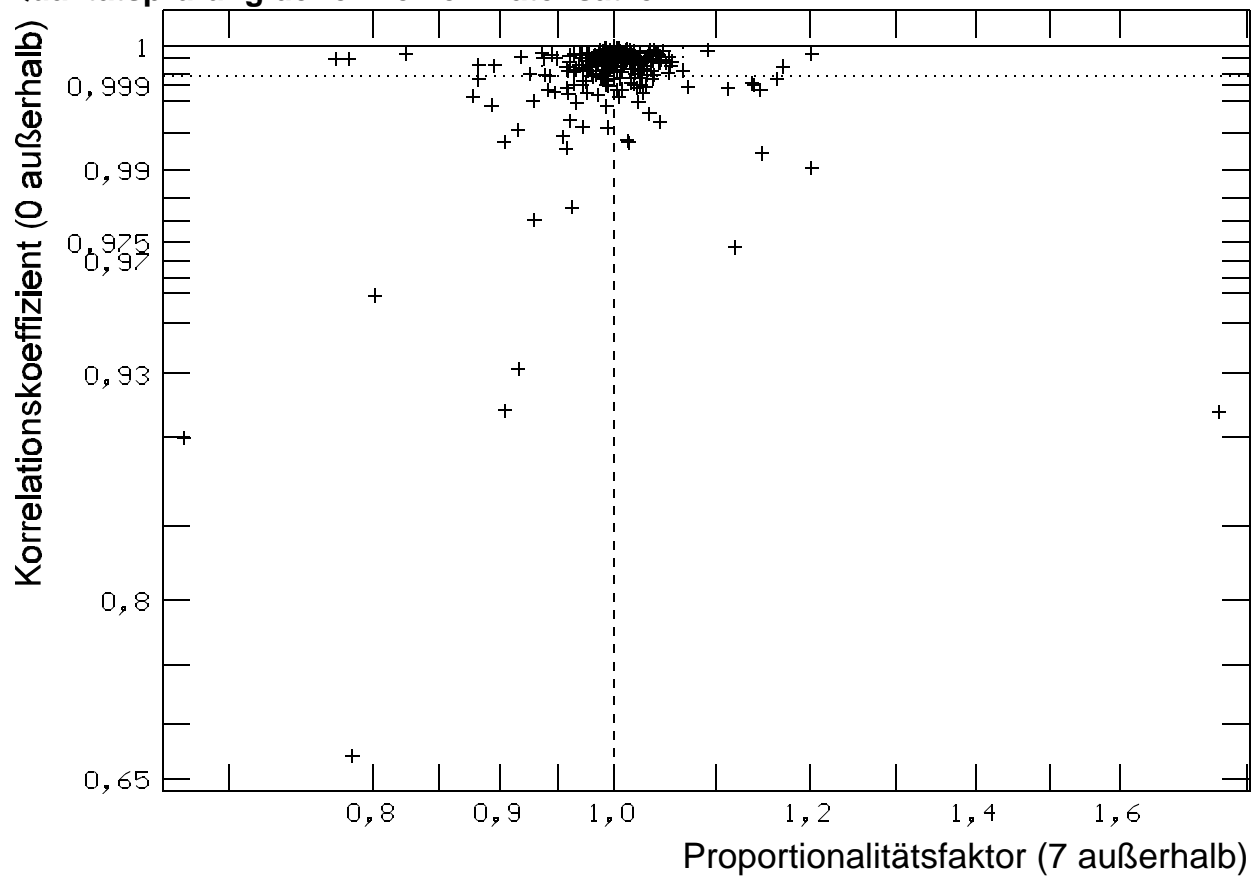
Abb. 8: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Die mit IC ermittelten Werte zeigen eine deutlich erhöhte Anzahl an Ausreißern, die photometrisch bestimmten Werte zeigen eine deutlich breitere Verteilung mit einer deutlichen Tendenz zu Minderbefunden.

Nitrit-N

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Nitrit-N (RV19981, $b=0,103$)

Abb. 9: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor FN: 0,103).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,9357 \leq F_p \leq 1,0667$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99944$

Nitrit-N

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlußgrenzen

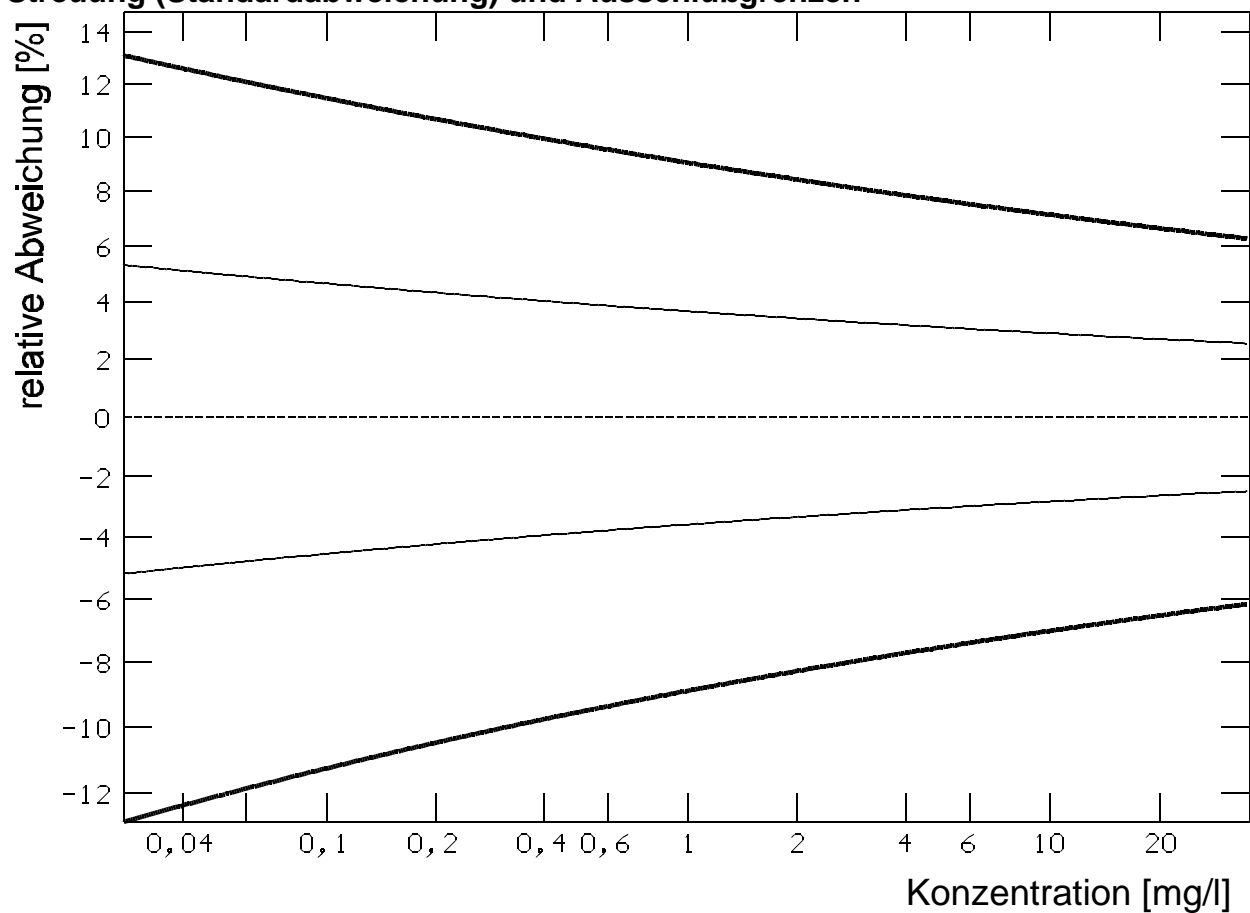
Ausschlußgrenzen Nitrit-N, RV19981, $b=0,103$

Abb. 10: Ausschlußgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor FN: 0,103)

Ausgeschlossene Werte: 151 von 932, entspr. 16,2 %
davon 74 zu niedrig und 77 zu hoch

Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit 0,07 % statistisch nur *zufällig* vom Sollwert ab.

Nitrit-N

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse³

Nitrit-N	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	3	3	3	8	3	
%	15,0	15,0	15,0	40,0	15,0	2,1
Keine Angabe	4	0	0	0	0	
%	100,0		0,0	0,0	0,0	0,4
IC	21	21	74	23	25	
D19 %	12,8	12,8	45,1	14,0	15,2	17,6
IC	6	0	15	1	14	
D20 %	16,7	0,0	41,7	2,8	38,9	3,9
IC gesamt	27	21	89	24	39	
%	13,5	10,5	44,5	12,0	19,5	21,5
Photometrie	40	103	445	85	35	
D10 %	5,7	14,5	62,9	12,0	4,9	76,0
Summe	74	527		117	77	
%	7,9	13,6	57,6	12,6	8,3	

³Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

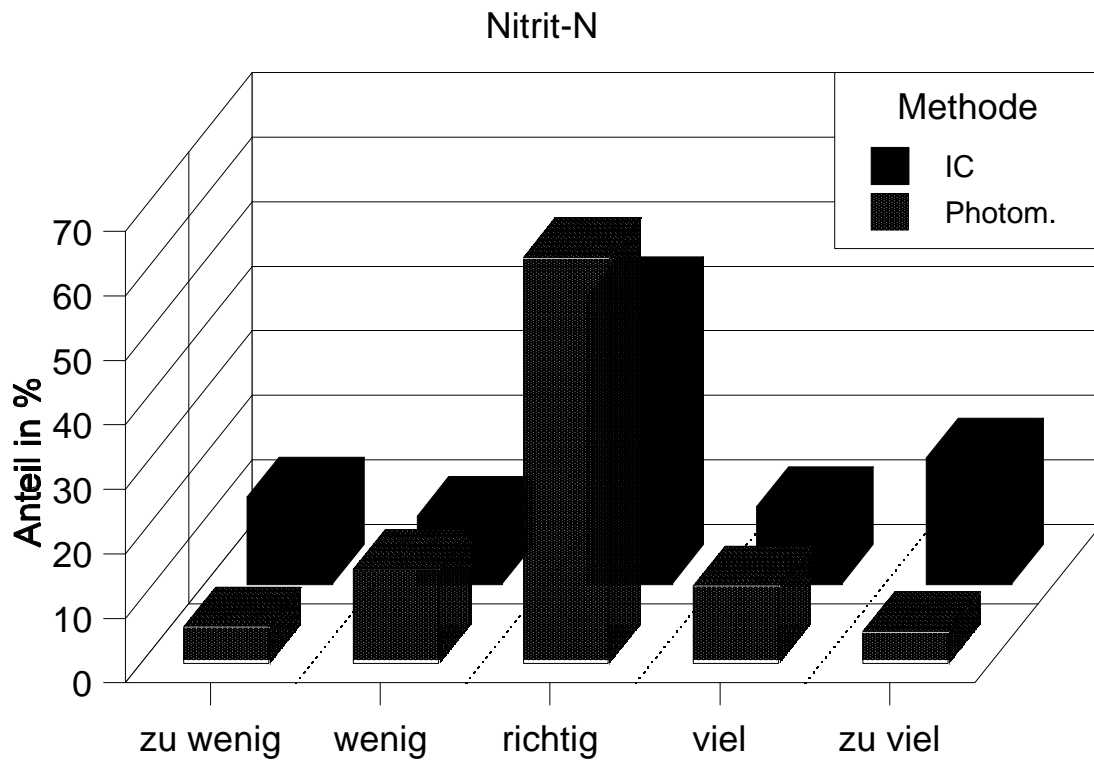


Abb. 11: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Der Datensatz der mit IC bestimmten Werte zeigt eine deutlich erhöhte Ausreißerquote sowohl bei Minder- als auch bei Mehrbefunden.

Borat-B

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

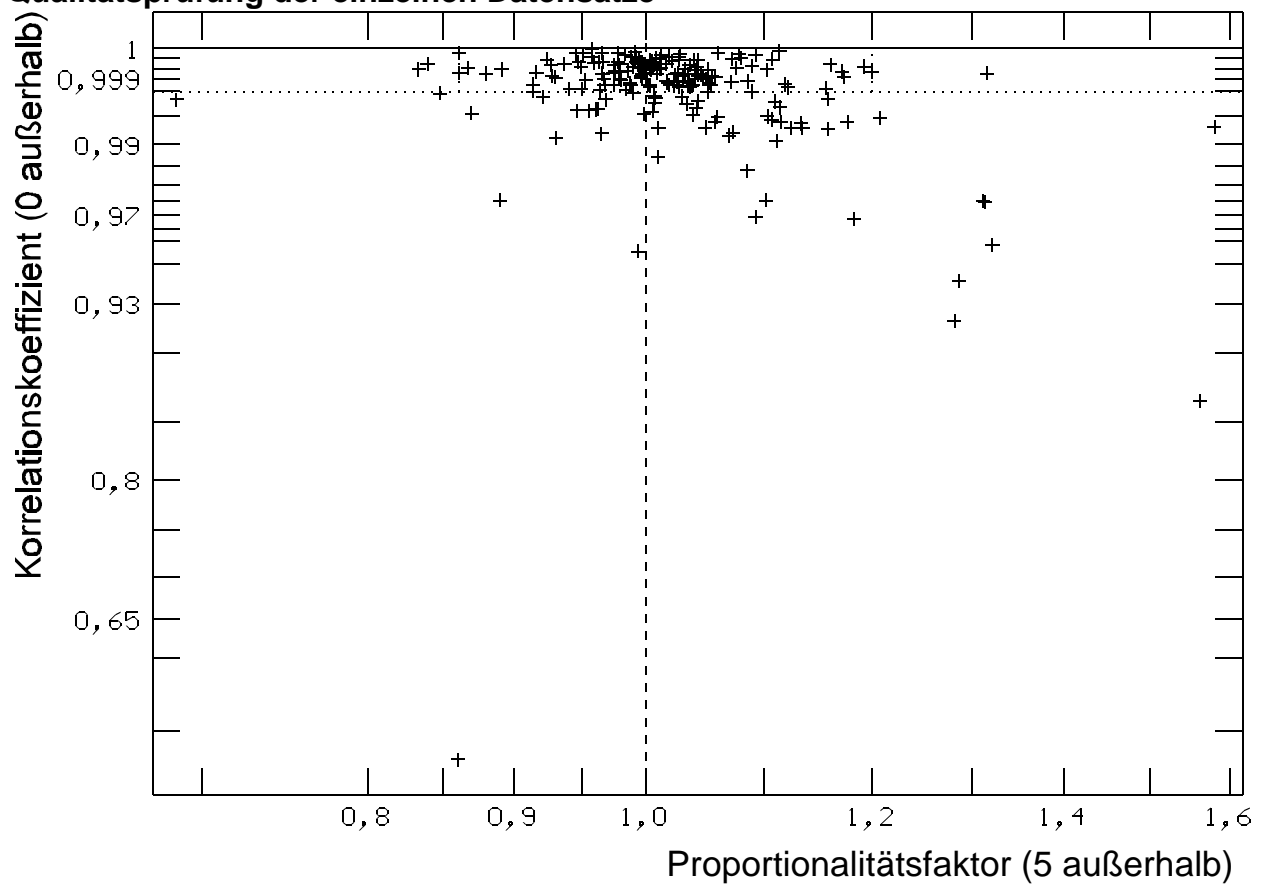
Qualität der Einzelwerte Borat-B (RV19981, $b=0,213$)

Abb. 12: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor FN: 0,213)

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,8605 \leq F_p \leq 1,1995$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99795$

Borat-B

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlußgrenzen

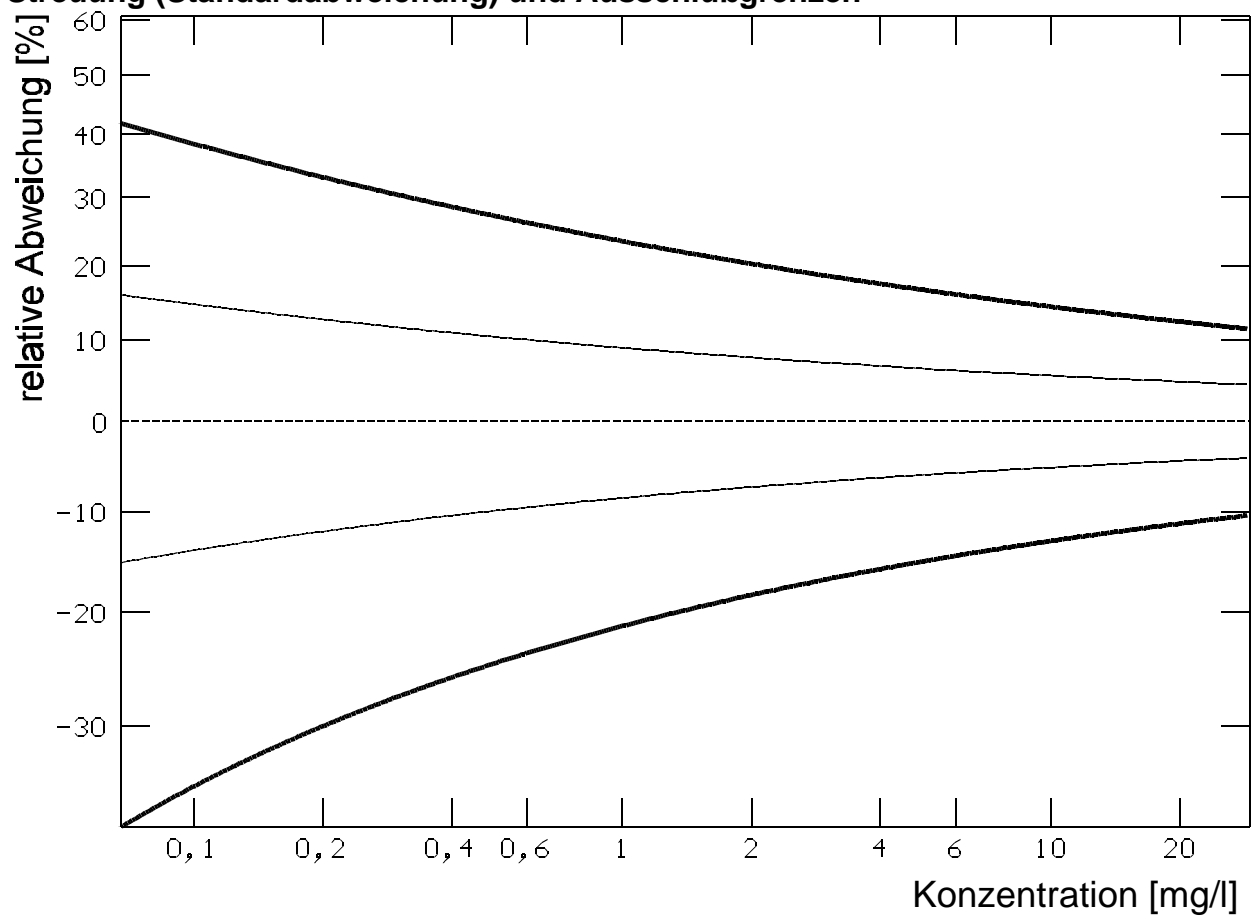
Ausschlußgrenzen Borat-B, RV19981, $b=0,213$

Abb. 13: Ausschlußgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor FN: 0,213).

Ausgeschlossene Werte: 99 von 827, entspr. 12,0 %
davon 24 zu niedrig und 75 zu hoch

Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit 0,88 % statistisch *hoch signifikant*, vom Betrag her jedoch tolerabel vom Sollwert ab.

Ein Wert wurde mit der Angabe "< ..." als falsch bewertet.

Borat-B

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁴

Borat-B	zu wenig	wenig	wichtig		zu viel	Methoden-Anteil [%]
ICP-OES	10	37	176	63	42	
E22 %	3,0	11,3	53,7	19,2	12,8	39,6
Photometrie	14	47	304	84	31	
D17 %	2,9	9,8	63,3	17,5	6,5	58,0
ICP-MS	0	1	13	2	0	
%	0,0	6,3	81,3	12,5	0,0	1,9
AAS-GR	0	0	0	1	2	
%	0,0	0,0	0,0	33,3	66,7	0,4
Summe	24	85	490		75	
%	2,9	10,3	59,6	18,1	9,1	

⁴Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

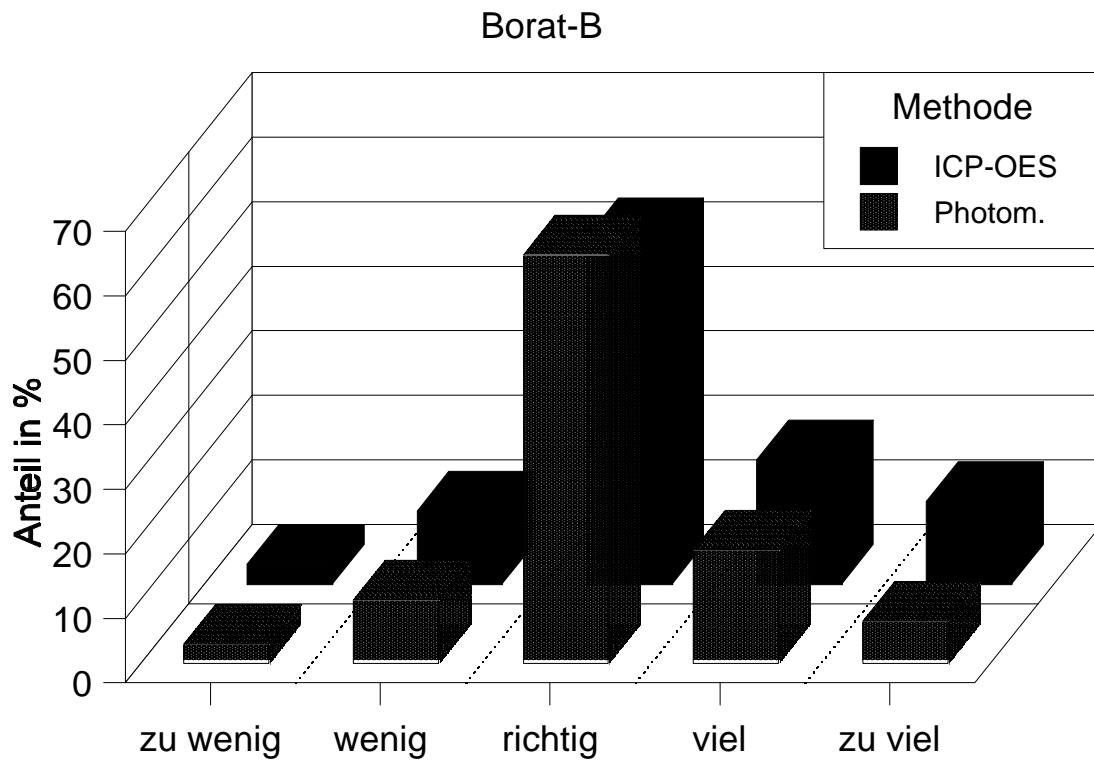
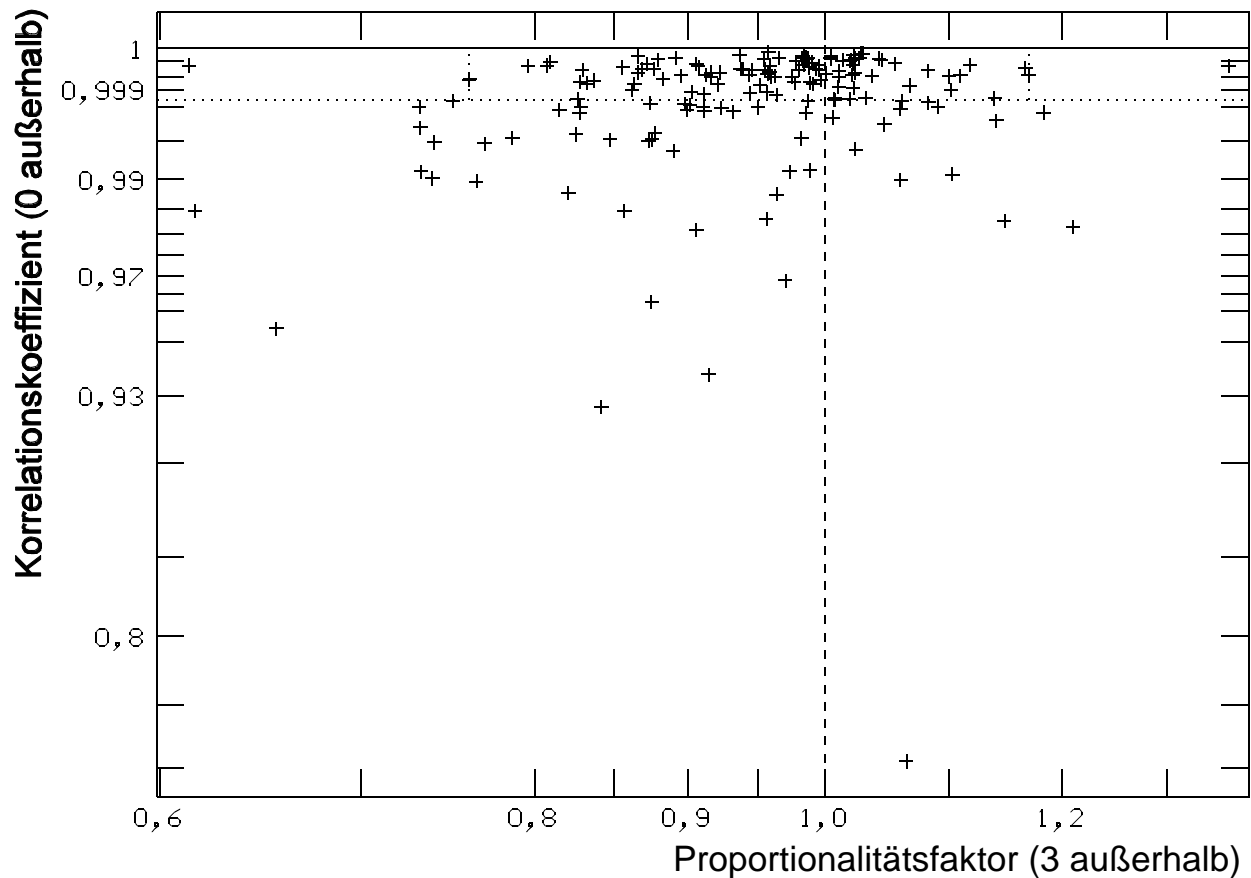


Abb. 14: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Es konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte BSB₅ (RV19981, b=0,038)

Abb. 15: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor FN: 0,038)

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,7608 \leq F_p \leq 1,1697$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99839$

BSB₅

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlußgrenzen

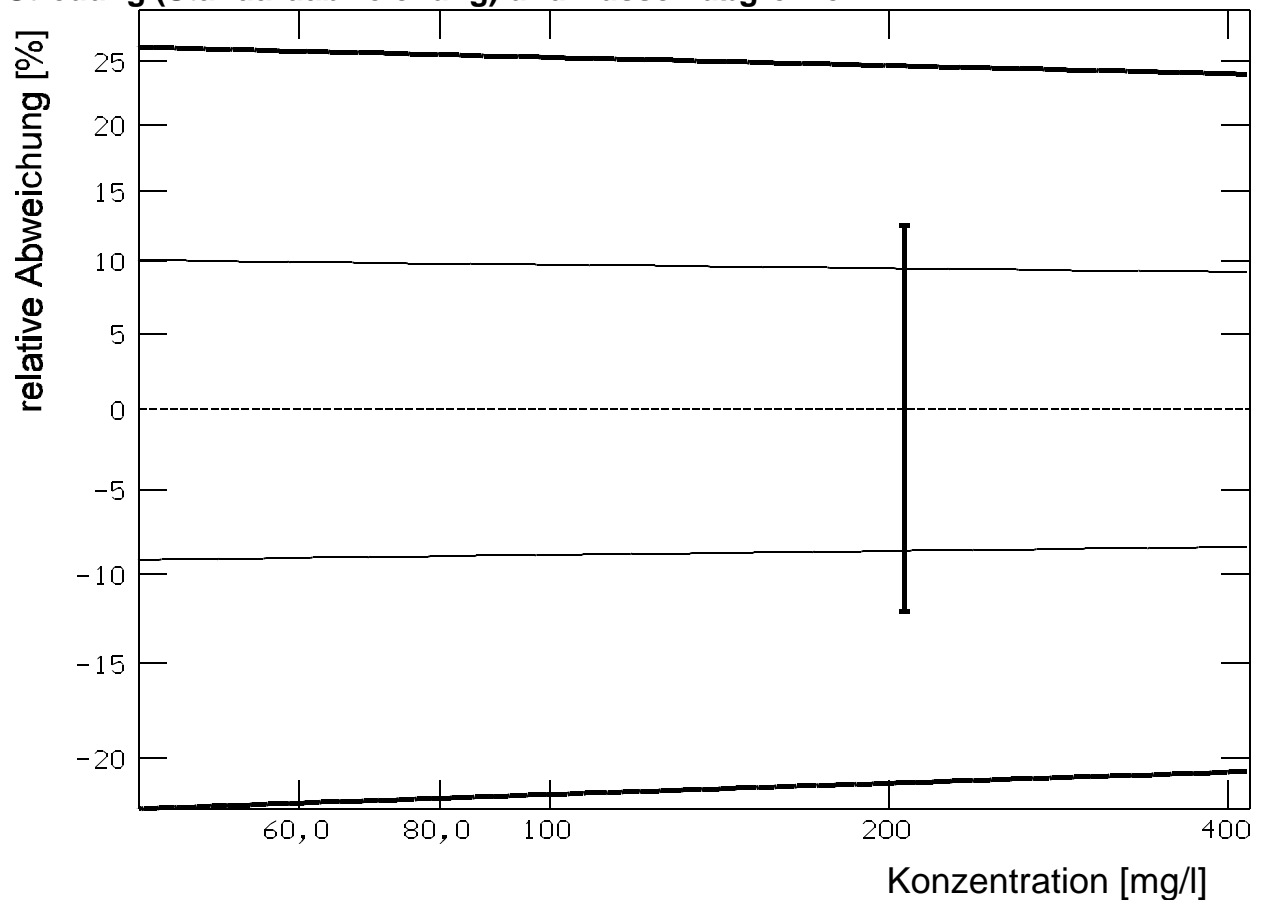
Ausschlußgrenzen BSB₅, RV19981, $b=0,038$

Abb. 16: Ausschlußgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor FN: 0,038). Der eingezeichnete Balken entspricht den in der Norm geforderten Qualitätskriterien für die Kontrollprobe.

Ausgeschlossene Werte: 86 von 664, entspr. 13,0 %
davon 75 zu niedrig und 11 zu hoch

Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit -3,50 % statistisch *hoch signifikant* vom Sollwert ab.

Die hohe Ausreißerquote bei den Minderbefunden und die Abweichung des Medians nach unten beruhen mit großer Wahrscheinlichkeit auf ungenügender Animpfung der sterilen Proben.

BSB₅**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁵**

BSB ₅	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
Andere Methode	7	1	4	0	0	
%	58,3	8,3	33,3	0,0	0,0	1,8
Keine Angabe	0	0	8	0	0	
%	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	1,2
O ₂ -Sonde	19	38	96	16	7	
H51 %	10,8	21,6	54,5	9,1	4,0	26,5
O ₂ -Sonde/Nitrif.- hemmung H51 %	32	103	232	28	1	
%	8,1	26,0	58,6	7,1	0,3	59,6
Winkler	5	7	2	0	2	
H51 %	31,3	43,8	12,5	0,0	12,5	2,4
Winkler/Nitrif.- hemmung H51 %	8	6	18	0	0	
%	25,0	18,8	56,3	0,0	0,0	4,8
Respirometer	4	6	8	5	1	
L22	16,7	25,0	33,3	20,8	4,2	3,6
Summe	75	161	368	49	11	
%	11,3	24,2	55,4	7,4	1,7	

⁵Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

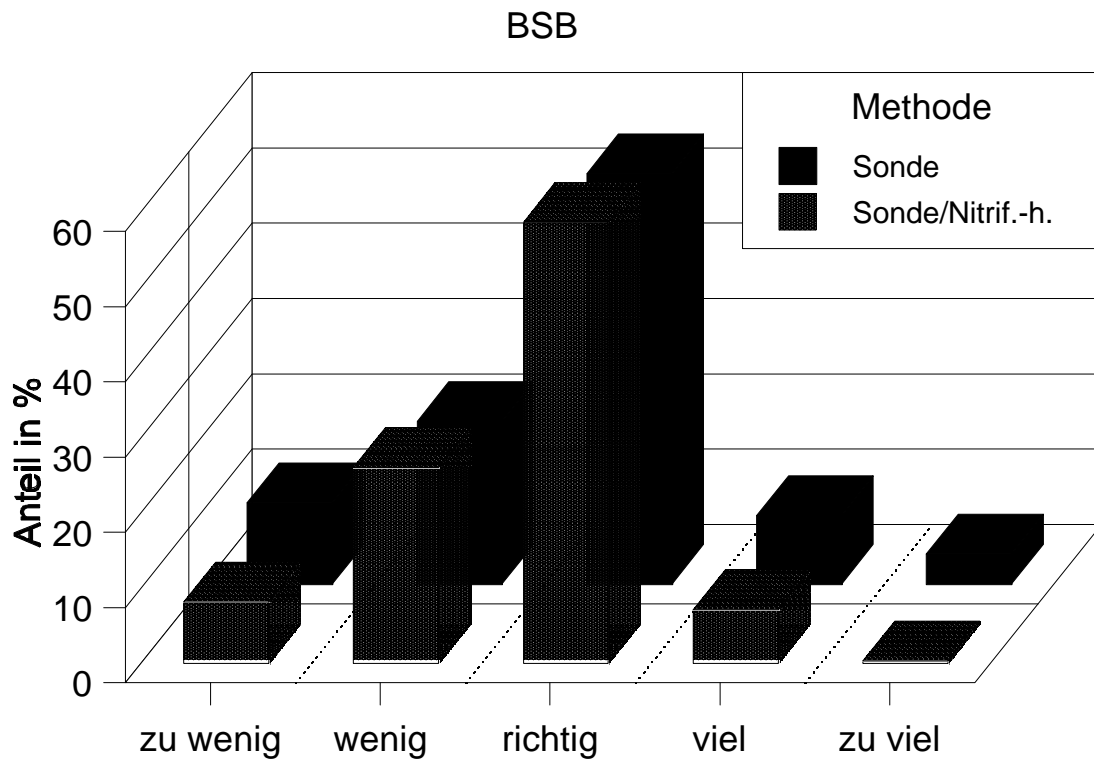


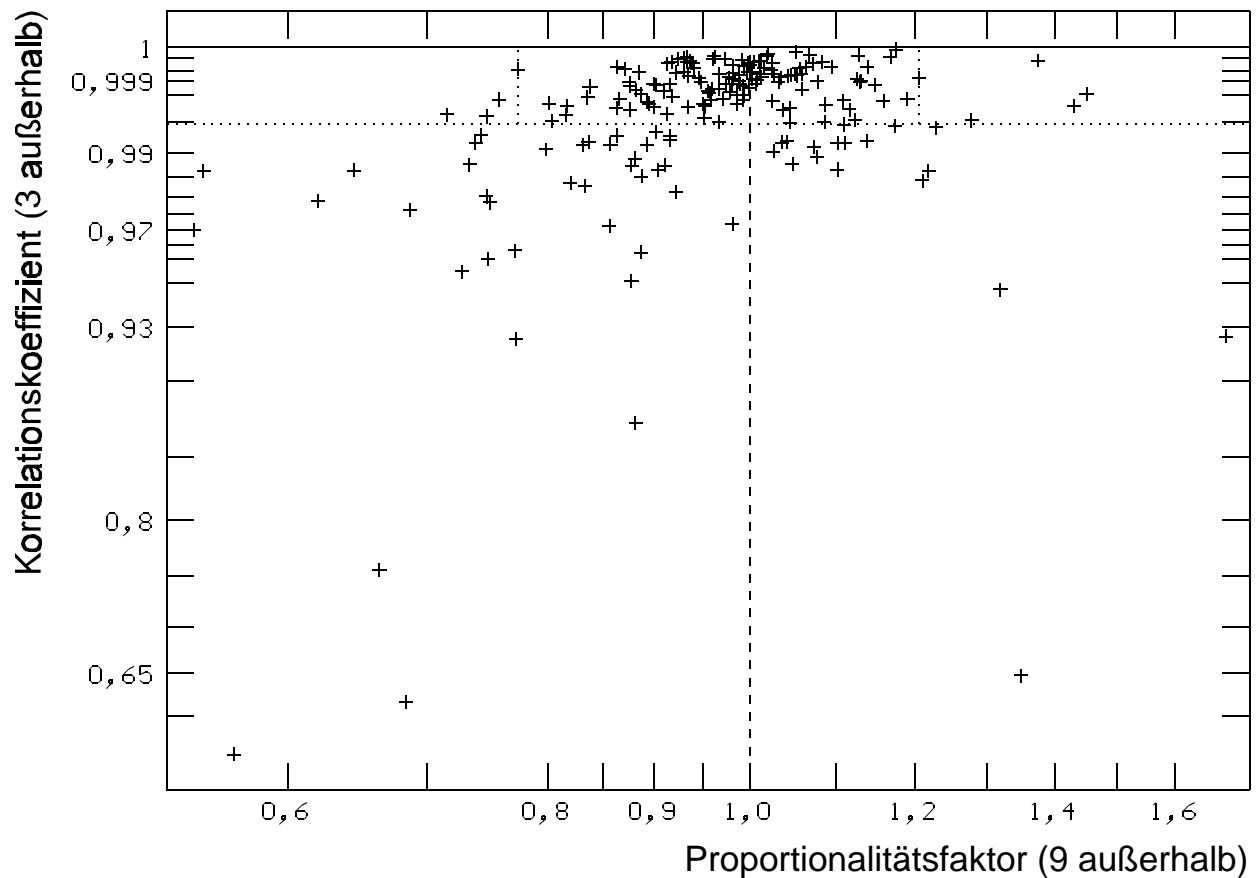
Abb. 17: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Es konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Cyanid, gesamt

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Cyanid (RV19981, b=0,081)

Abb. 18: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor FN: 0,081)

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,7739 \leq F_p \leq 1,2056$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99468$

Cyanid, gesamt

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlußgrenzen

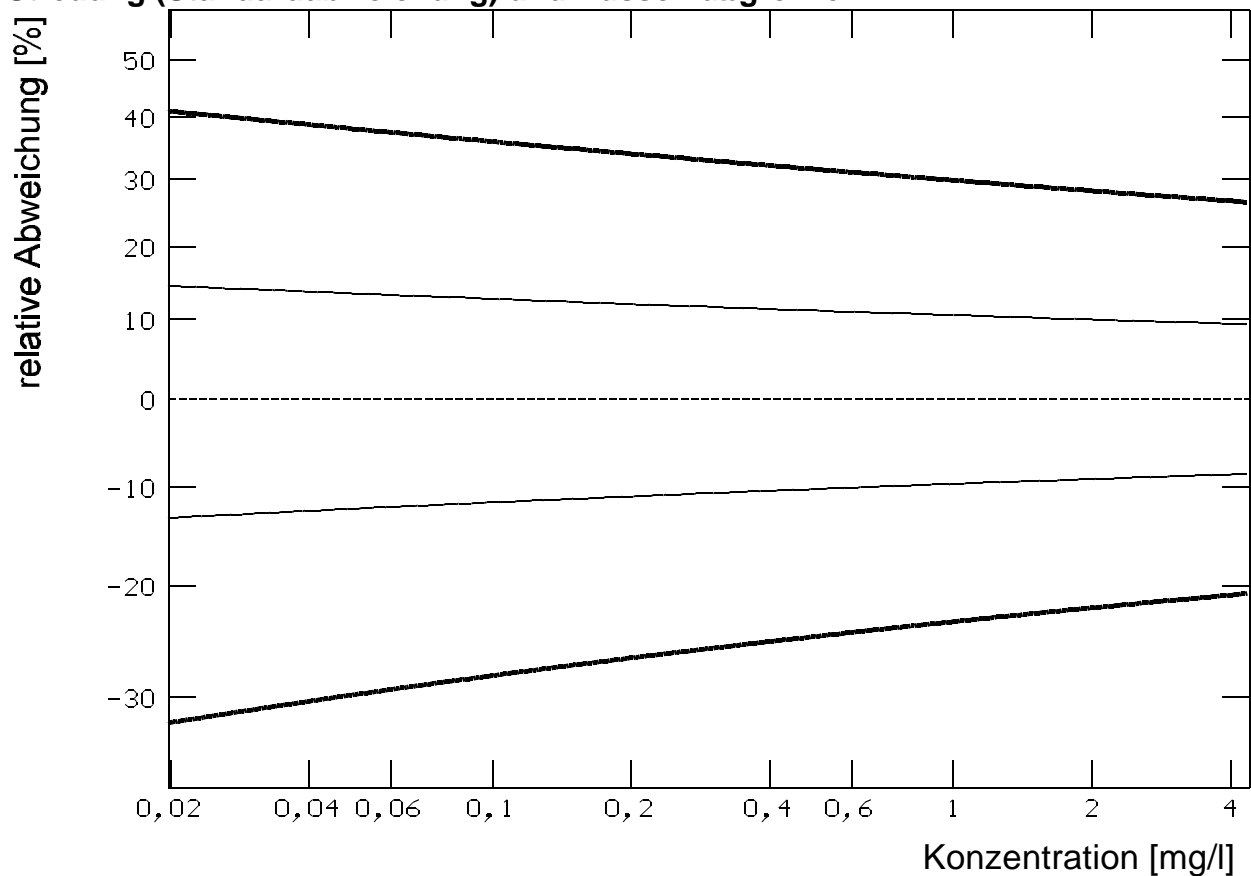
Ausschlußgrenzen Cyanid, RV19981, $b=0,081$

Abb. 19: Ausschlußgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor FN: 0,081).

Ausgeschlossene Werte: 140 von 823 entspr. 17,0 %
davon 100 zu niedrig und 40 zu hoch

Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit -1,81 % statistisch nur *hoch signifikant*, vom Betrag her jedoch tolerabel vom Sollwert ab. Ein Wert wurde mit der Angabe "< ..." als falsch bewertet. Die Aussage traf nicht zu.

Cyanid, gesamt

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁶

Cyanid, gesamt	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
Andere Methode	8	5	12	3	0	
%	28,6	17,9	42,9	10,7	0,0	3,4
Keine Angabe	2	8	9	5	4	
%	7,1	28,6	32,1	17,9	14,3	3,4
Photometrie	28	48	99	29	7	
D14-1 %	13,3	22,7	46,9	13,7	3,3	25,6
AgNO ₃ , Tyndall	1	0	8	3	0	
D13-1-1 %	8,3	0,0	66,7	25,0	0,0	1,5
Maßanalyse	3	6	17	5	5	
D13-1-2 %	8,3	16,7	47,2	13,9	13,9	4,4
Photometrie	58	70	319	37	24	
D13-1-3 %	13,8		62,8	7,3	4,7	61,7
Summe	100	137	464	82	40	
%	12,2	16,6	56,4	10,0	4,9	

⁶Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

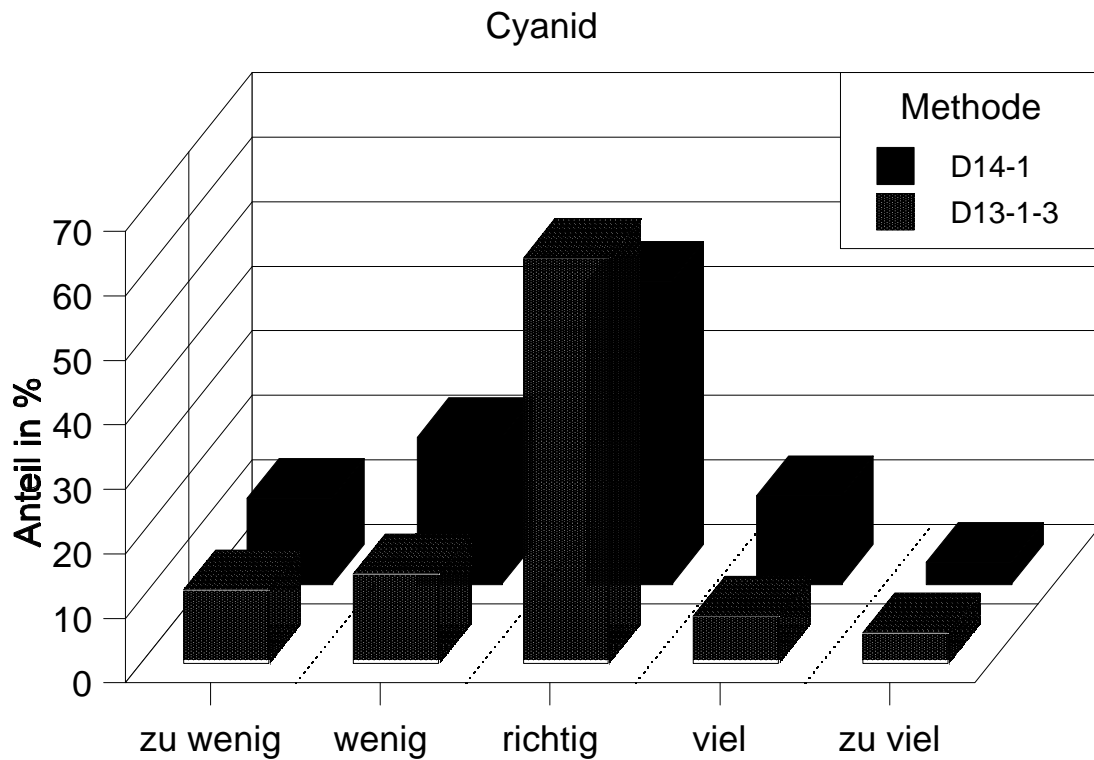


Abb. 20: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:
Es konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.