

Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Ringversuch 2/1999

Parameter: **Ammonium-N**
 Chlorid
 Nitrat-N
 Sulfat
 Phenol-Index
 Kjeldahl-N

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

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr
Baden-Württemberg

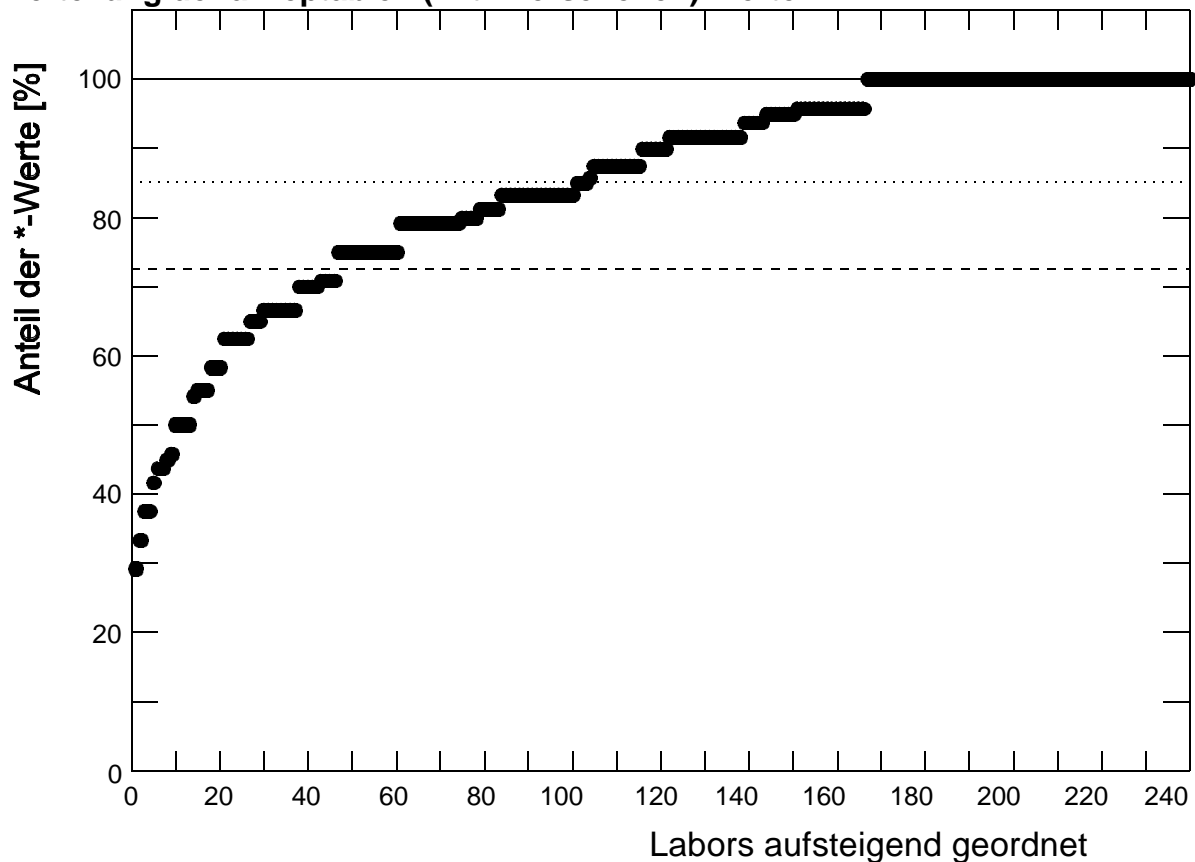
Verteilung der akzeptablen (mit * versehenen) Werte

Abb. 1: Verteilung des prozentualen Anteils der akzeptablen Analysenwerte über die beteiligten Laboratorien (aufsteigend geordnet).

243 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 240 Laboratorien Ergebnisse mit 5259 Einzelwerten eingesandt, von denen 4477 (entspr. 85,1 %) als akzeptabel bewertet werden konnten.

Bei 74 Laboratorien lagen alle gültigen, abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich, bei 6 Laboratorien waren alle Werte im Bereich der einfachen Standardabweichung (Kennzeichnung mit Ausrufezeichen). Davon haben drei Laboratorien fünf Parameter, eines vier und zwei drei Parameter 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, desto besser "bestimmbar" ist der betreffende Parameter.

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.

Berechnung der Matrix-Grundgehalte

Zur Berechnung der Vorgabewerte für aufgestockte Proben ist es notwendig, den Gehalt der zugrundegelegten Matrix zu kennen.

Da dieser Wert zunächst prinzipiell unbekannt ist, muss er durch Analysen ermittelt werden.

Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

Zunächst wurde ein Schätzwert der Matrixgehalte auf der Basis eigener Analysen festgelegt. Mit diesen Schätzwerten wurde eine erste komplette Auswertung der Ringversuchsdaten vorgenommen. Dabei ergab sich bei der Qualitätsprüfung der Datensätze eine Auswahl „guter Laboratorien“ (Proportionalitätsfaktor und Korrelationskoeffizient innerhalb der Vertrauensgrenzen).

Für jeden Parameter wurde aus den Ergebnissen dieser ausgewählten Laboratorien der Median berechnet. Trägt man für die verschiedenen Konzentrationsniveaus diese Mediane gegen die Einwaagen der Aufstockungen auf, so erhält man eine lineare Abhängigkeit. Eine Ausgleichsgerade durch diese Punkte ergibt mit ihrem Achsenabschnitt den Matrixgehalt und mit der Steigung die Wiederfindung.

Die so ermittelten Matrixgehalte wurden verwendet, um erneut vorläufige Sollwerte aus Matrixgehalt plus Aufstockung zu berechnen (ggf. unter Einbeziehung der Wiederfindung). Mit diesen wurde eine zweite komplette Auswertung durchgeführt und, wie oben beschrieben, aus den Medianen der „guten Laboratorien“ über lineare Regression nochmals Matrixgehalte ermittelt.

Mit diesen wurden dann die endgültigen Sollwerte für die abschließende dritte Auswertung festgelegt.

Da für die große Zahl der teilnehmenden Laboratorien der Vorrat an Matrix nicht ausreichte, musste während der Herstellung der Proben die Matrix gewechselt werden.

Es sind daher bei jedem Parameter zwei Matrixgehalte berechnet worden.

Ammonium-N

Matrix 1:

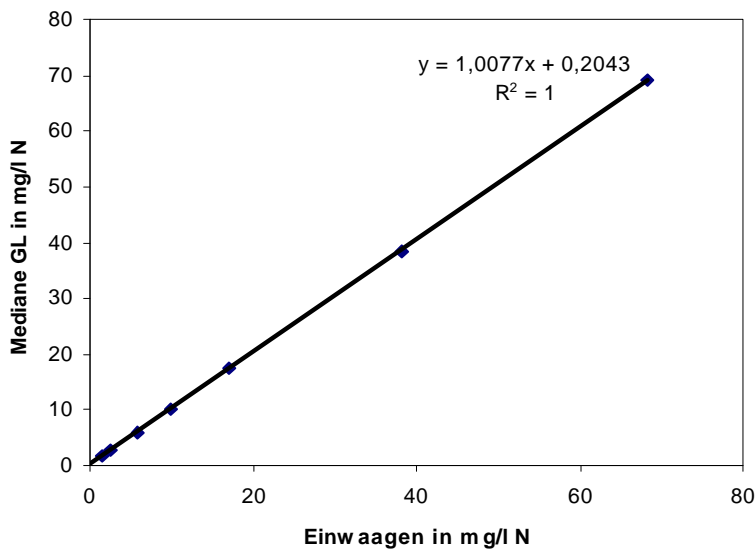


Abb. 2: Berechnung des Gehalts in Matrix 1

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 0,20 mg/l.

Matrix 2:

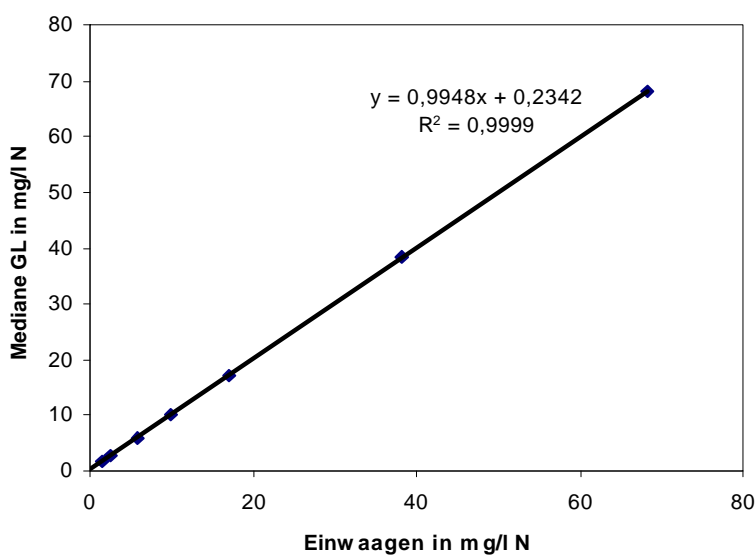


Abb. 3: Berechnung des Gehalts in Matrix 2

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 0,23 mg/l.

Ammonium-N

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

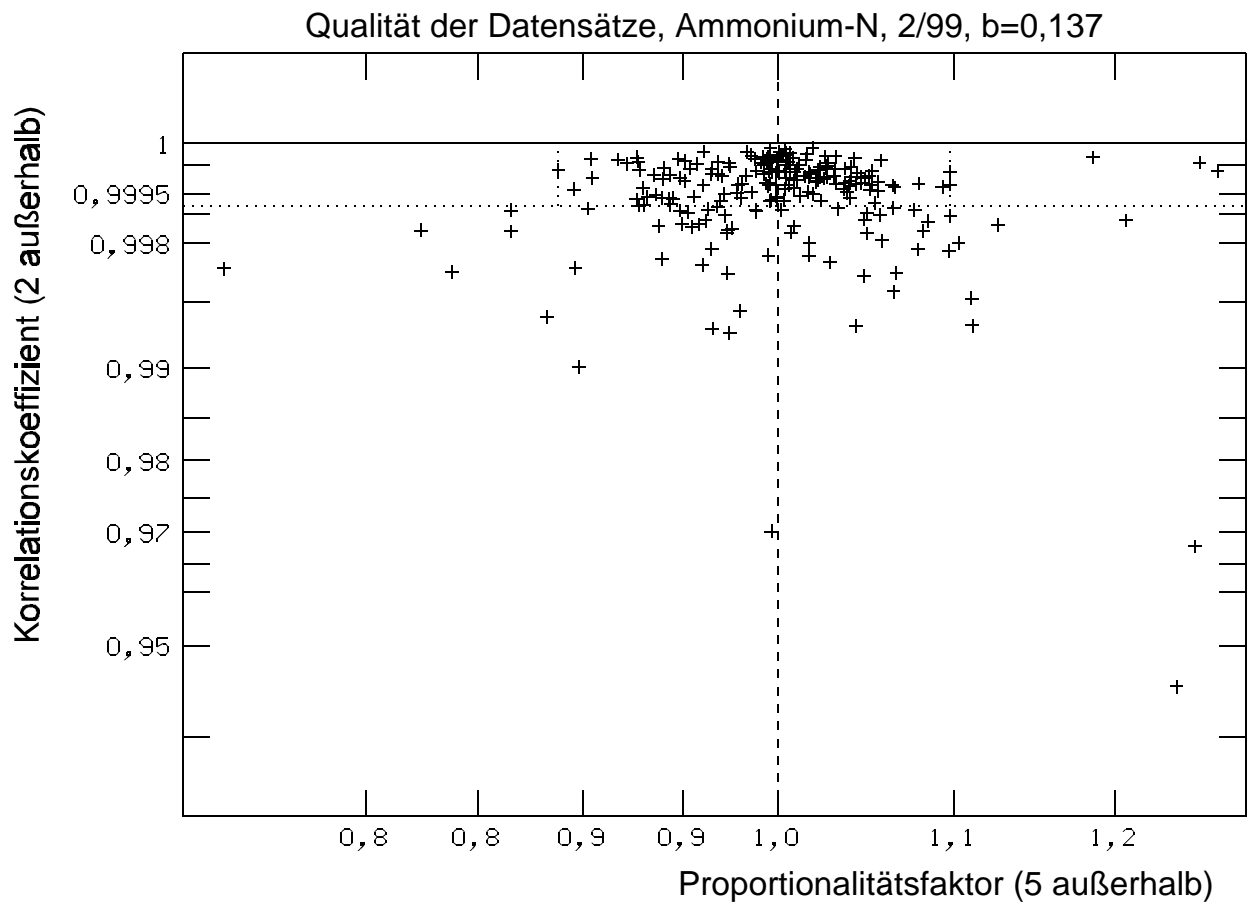


Abb. 4: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,137).

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

Proportionalitätsfaktor: $0,8877 \leq F_p \leq 1,0974$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99921$

Ammonium-N

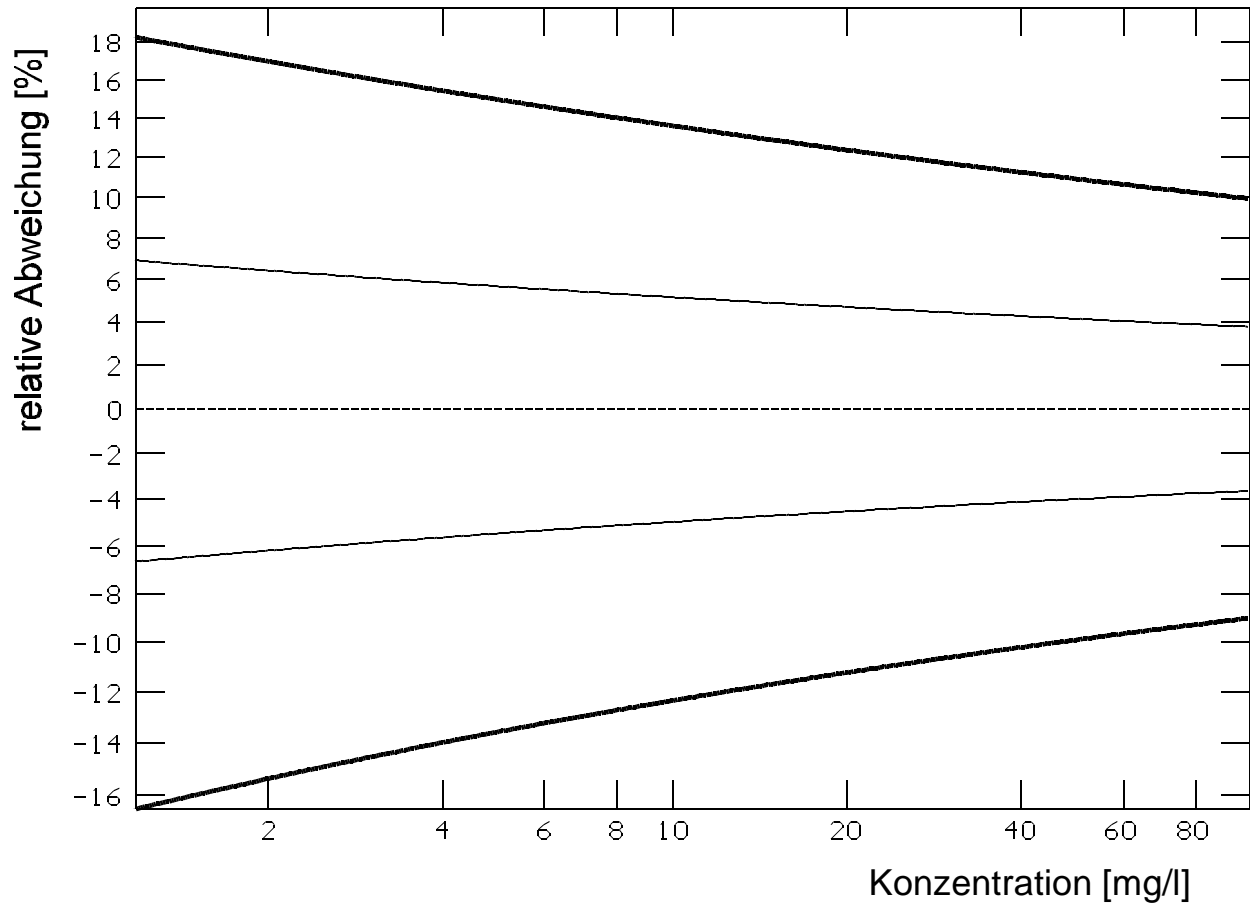
Streuung (Standardabweichung) und AusschlussgrenzenAusschlussgrenzen Ammonium-N, 2/99, $b=0,137$ 

Abb. 5: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,137)

Ausgeschlossene Werte: 95 von 941, entspr. 10,1 %
davon 52 zu niedrig und 43 zu hoch.

Ammonium-N

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse¹

Ammonium-N	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	1	6	7	3	5	
%	4,5	27,3	31,8	13,6	22,7	2,3
Keine Angabe	0	0	8	3	0	
%	0,0	0,0	72,7	27,3	0,0	1,2
Photometrie	35	94	451	77	27	
E5-1 %	5,1	13,7	65,9	11,3	3,9	72,7
Maßanalyse	7	21	62	7	7	
E5-2 %	6,7	20,2	59,6	6,7	6,7	11,1
ISE*	3	7	2	4	0	
%	18,8	43,8	12,5	25,0	0,0	1,7
IC*	3	3	23	6	1	
%	8,3	8,3	63,9	16,7	2,8	3,8
FIA*	3	1	17	13	2	
E23-1 %	8,3	2,8	47,2	36,1	5,6	3,8
CFA*	0	1	24	6	1	
E23-2 %	0,0	3,1	75,0	18,8	3,1	3,4
Summe	52	133	594	119	43	
%	5,5	14,1	63,1	12,6	4,6	

* ISE = Ionenselektive Elektrode; IC = Ionenchromatographie; FIA = flow injection analyses; CFA = continuous flow analyses

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

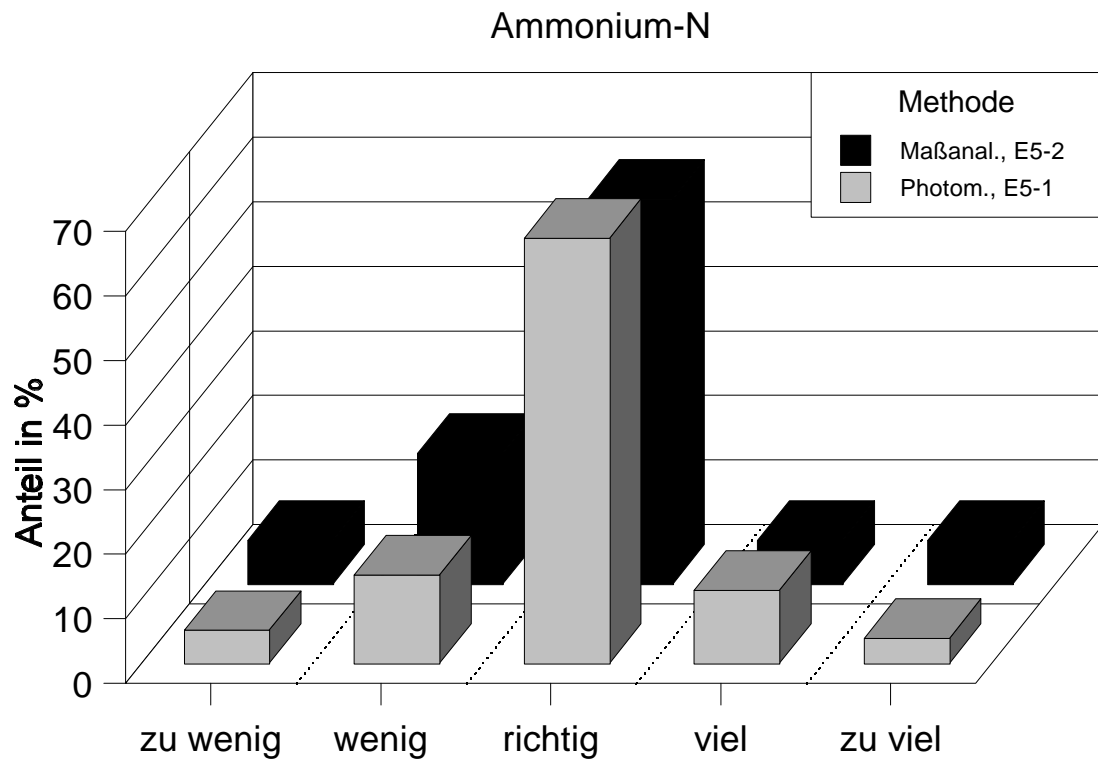
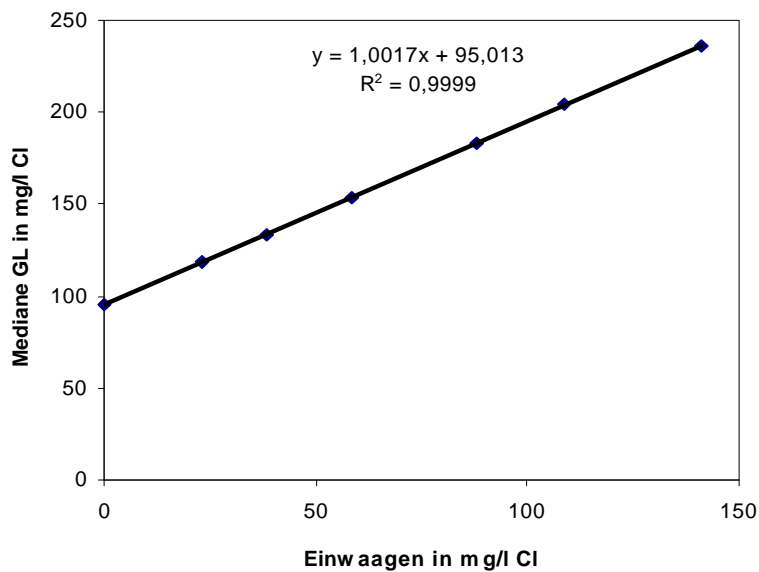


Abb. 6: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$

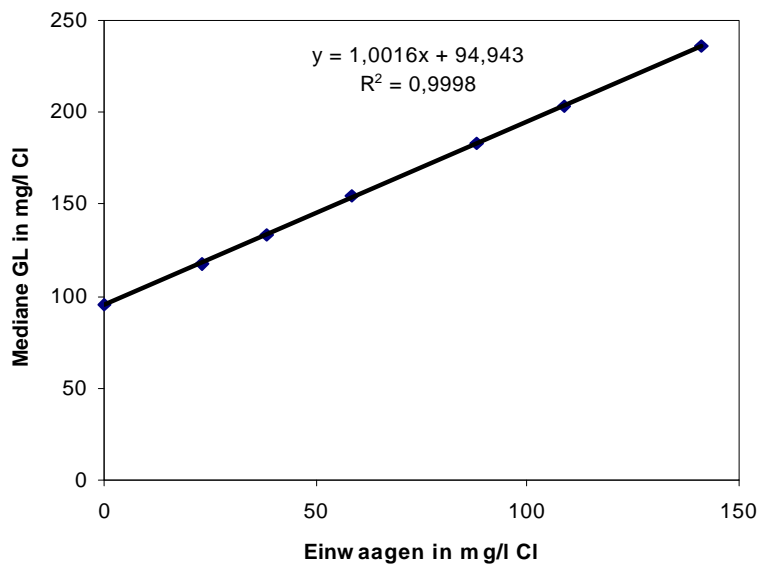
Bemerkungen:

Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.

Chlorid

Matrix 1:**Abb. 7:** Berechnung des Gehalts in Matrix 1

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 95,0 mg/l.

Matrix 2:**Abb. 8:** Berechnung des Gehalts in Matrix 2

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 94,9 mg/l.

Chlorid

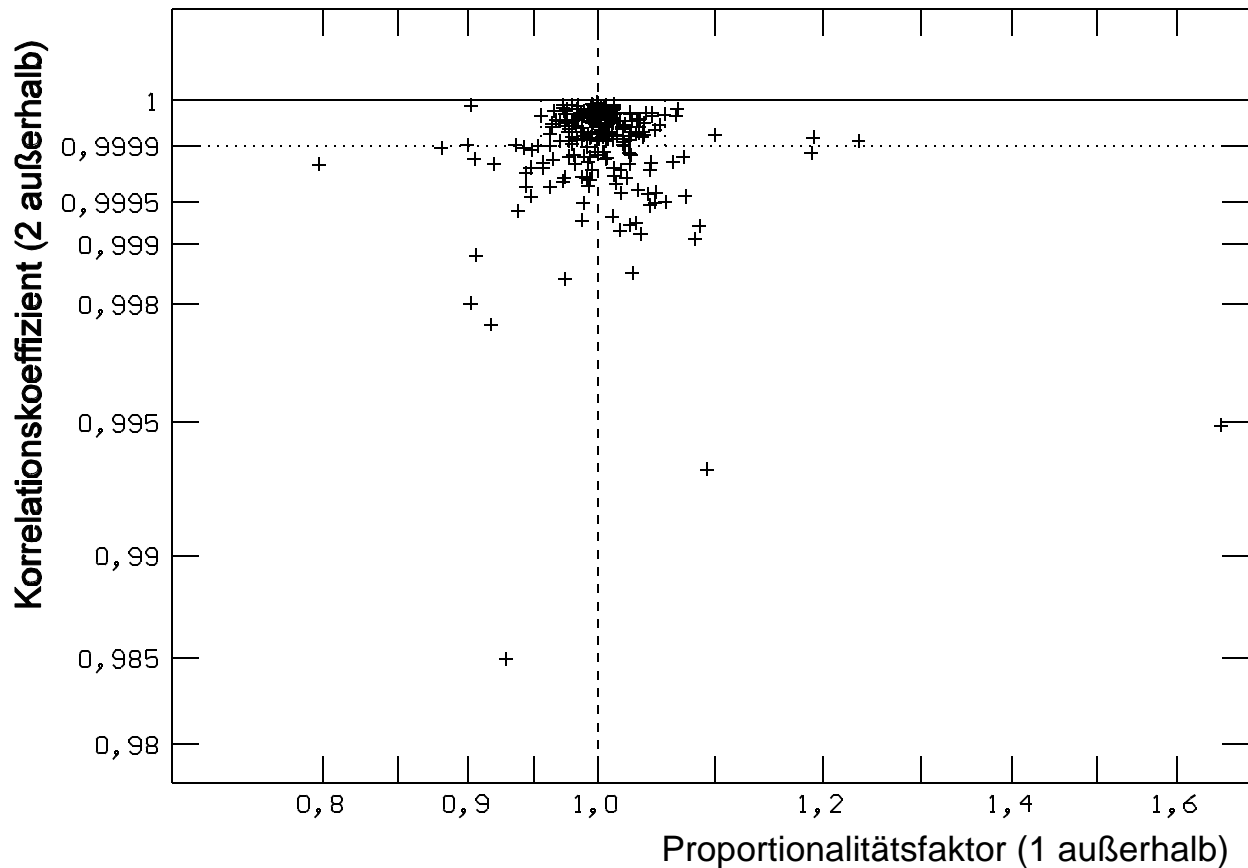
Qualitätsprüfung der einzelnen DatensätzeQualität der Datensätze, Chlorid, 2/99, $b=0,335$ 

Abb. 9: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,335).

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

Proportionalitätsfaktor: $0,9549 \leq F_p \leq 1,0560$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99990$

Chlorid

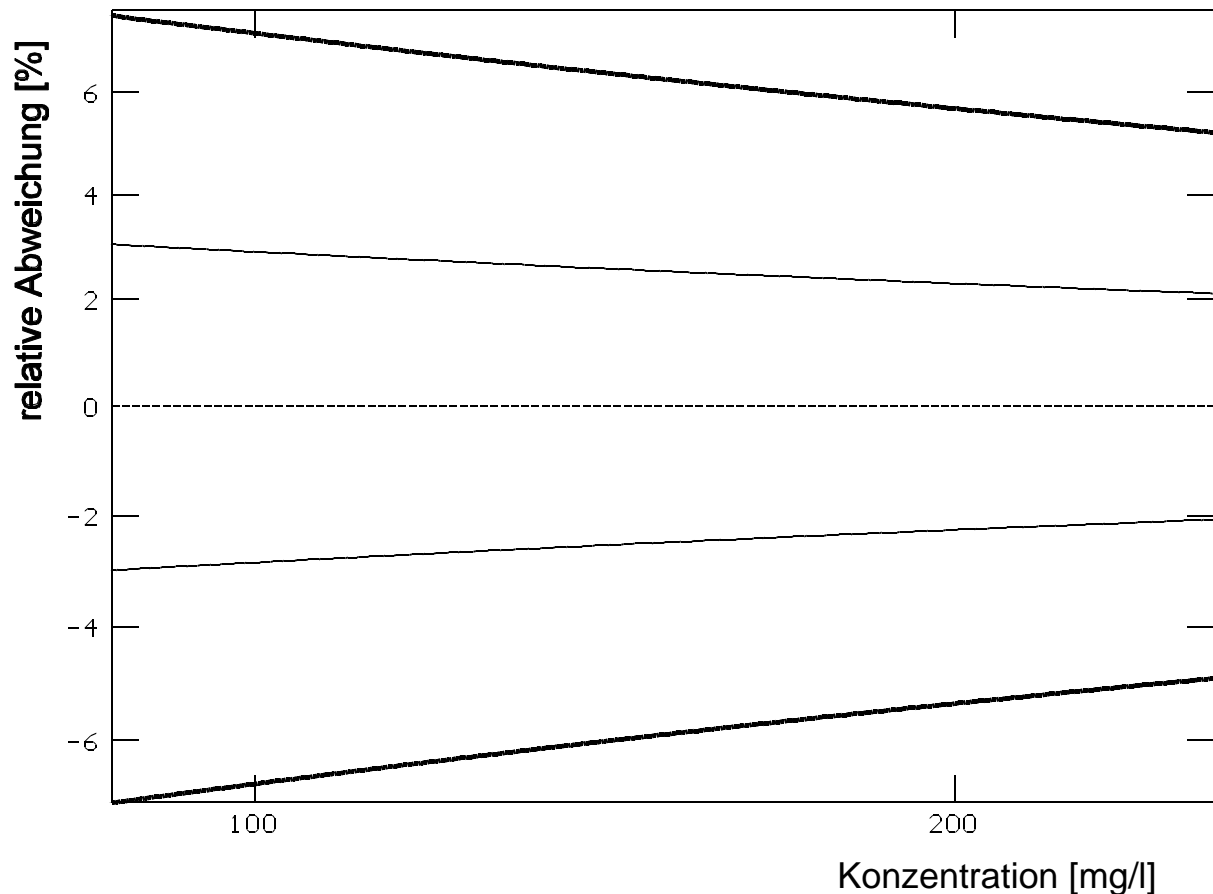
Streuung (Standardabweichung) und AusschlussgrenzenAusschlussgrenzen Chlorid, 2/99, $b=0,335$ 

Abb. 10: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,335)

Ausgeschlossene Werte: 123 von 954, entspr. 12,9 %
davon 63 zu niedrig und 60 zu hoch

Chlorid

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse²

Chlorid	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	4	1	7	9	1	
%	18,2	4,5	31,8	40,9	4,5	2,3
Keine Angabe	0	0	4	0	0	
%	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,4
IC*	47	106	374	93	48	
D20 %	7,0	15,9	56,0	13,9	7,2	70,0
n. Mohr	5	9	83	33	10	
D1-1 %	3,6	6,4	59,3	23,6	7,1	14,7
Potentiometrie	7	14	88	2	1	
D1-2 %	6,3	12,5	78,6	1,8	0,9	11,7
Coulometrie	0	1	7	0	0	
D1-3 %	0,0	12,5	87,5	0,0	0,0	0,8
Summe	63	131	563	137	60	
%	6,6	13,7	59,0	14,4	6,3	

* IC = Ionenchromatographie

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

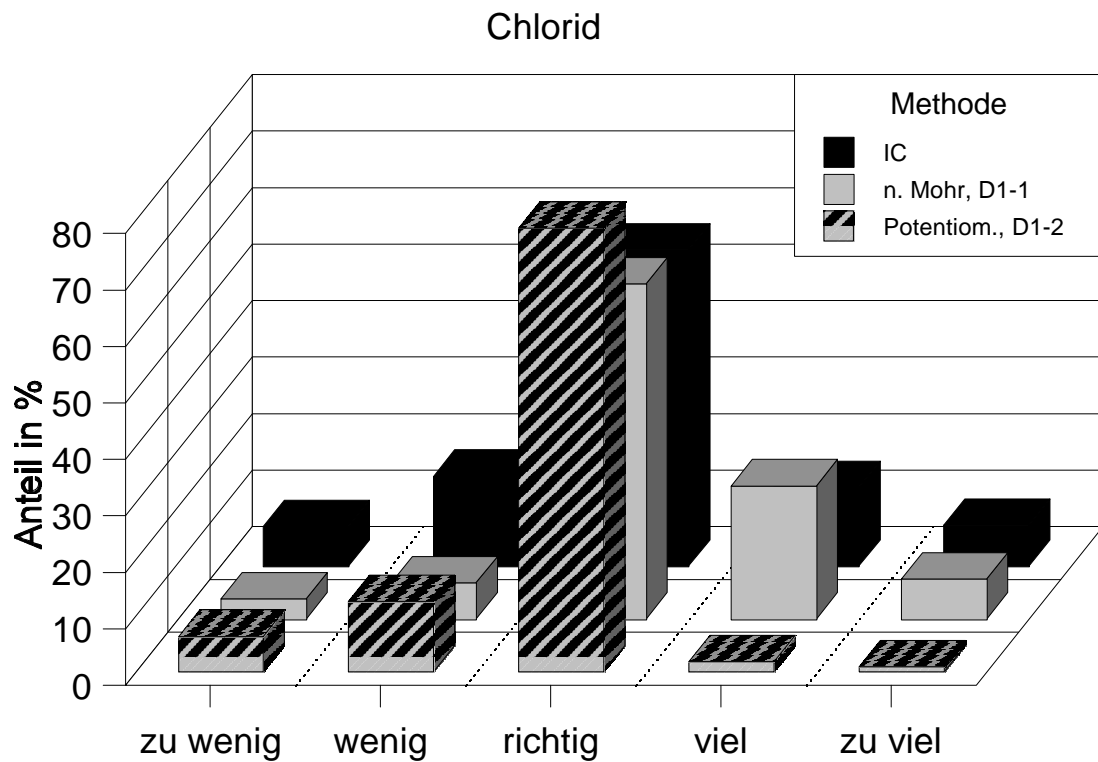
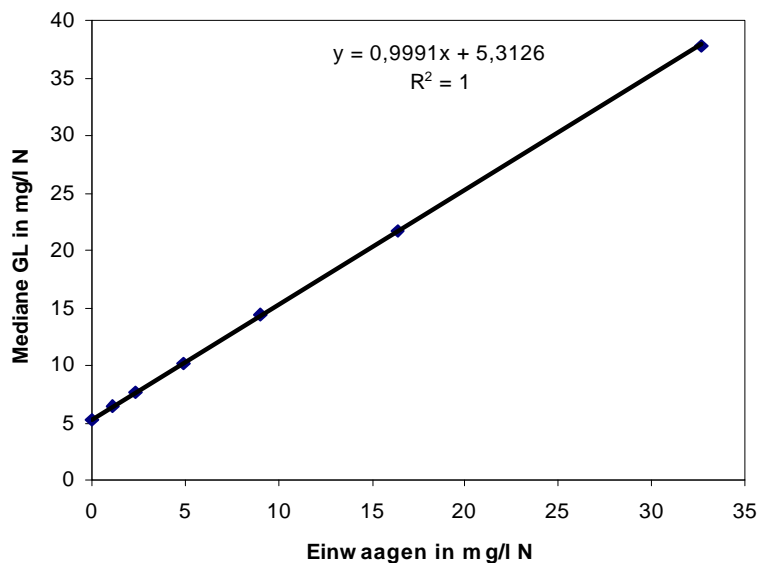


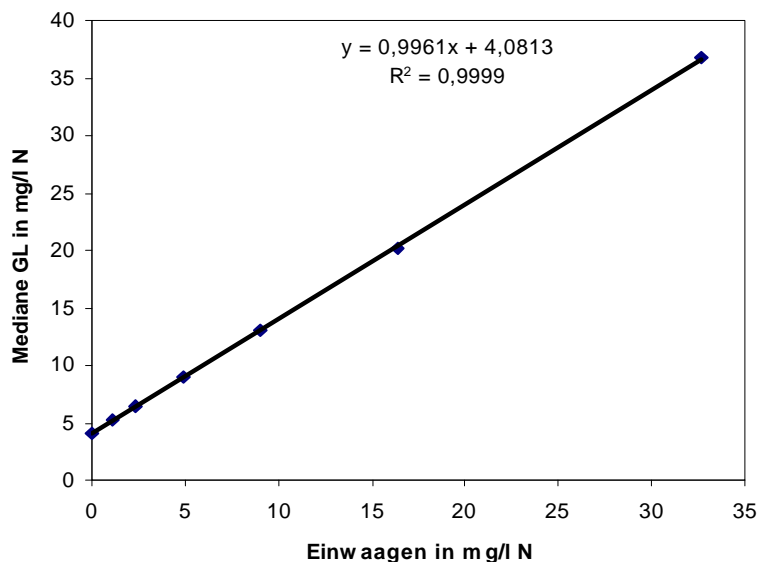
Abb. 11: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Die Werte der Bestimmungen nach Mohr zeigen eine leichte Tendenz zu Überbefunden, evtl. hervorgerufen durch die Eigenheit der Fällungstitrations.

Matrix 1:**Abb. 12:** Berechnung des Gehalts in Matrix 1

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 5,31 mg/l.

Matrix 2:**Abb. 13:** Berechnung des Gehalts in Matrix 2

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 4,08 mg/l.

Nitrat-N

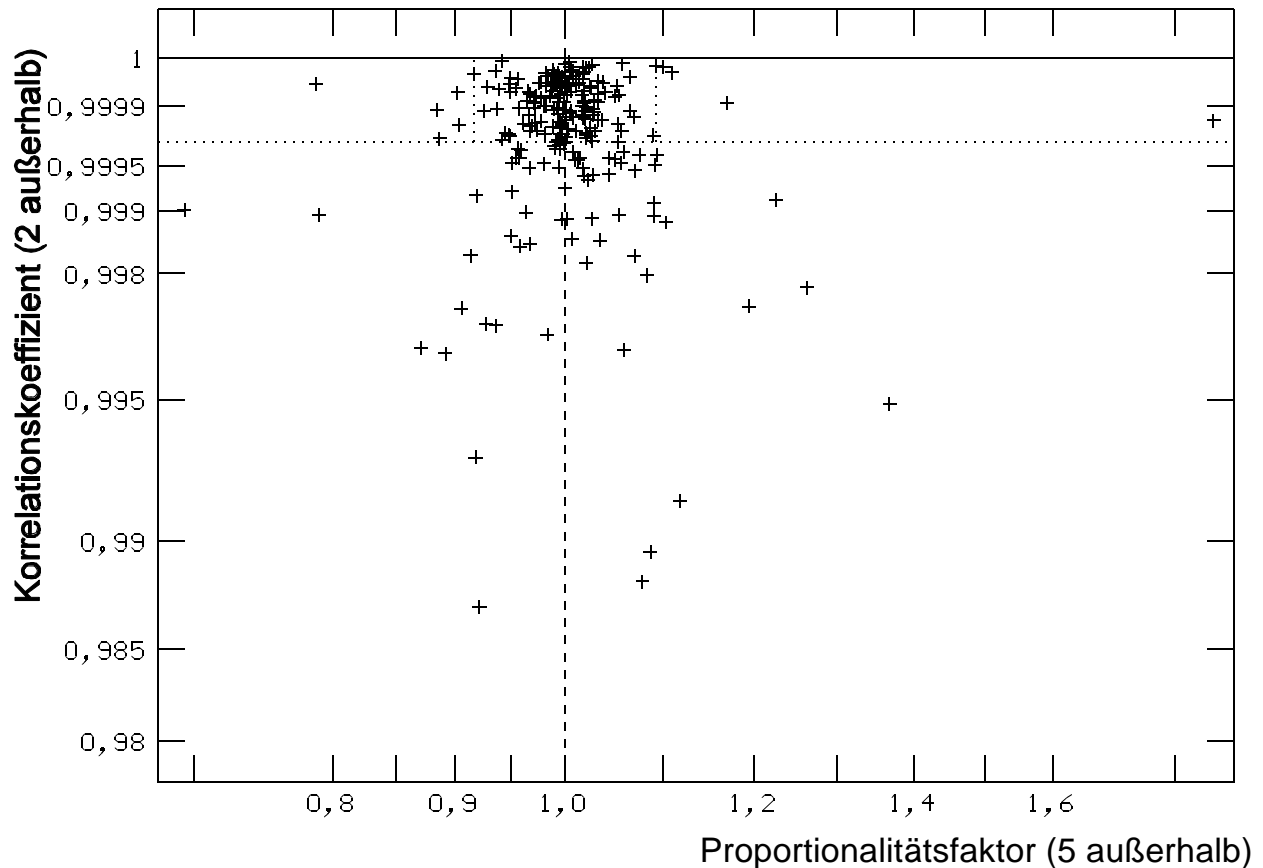
Qualitätsprüfung der einzelnen DatensätzeQualität der Datensätze, Nitrat-N, 2/99, $b=0,250$ 

Abb. 14: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,250).

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

Proportionalitätsfaktor: $0,9164 \leq F_p \leq 1,0921$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99969$

Nitrat-N

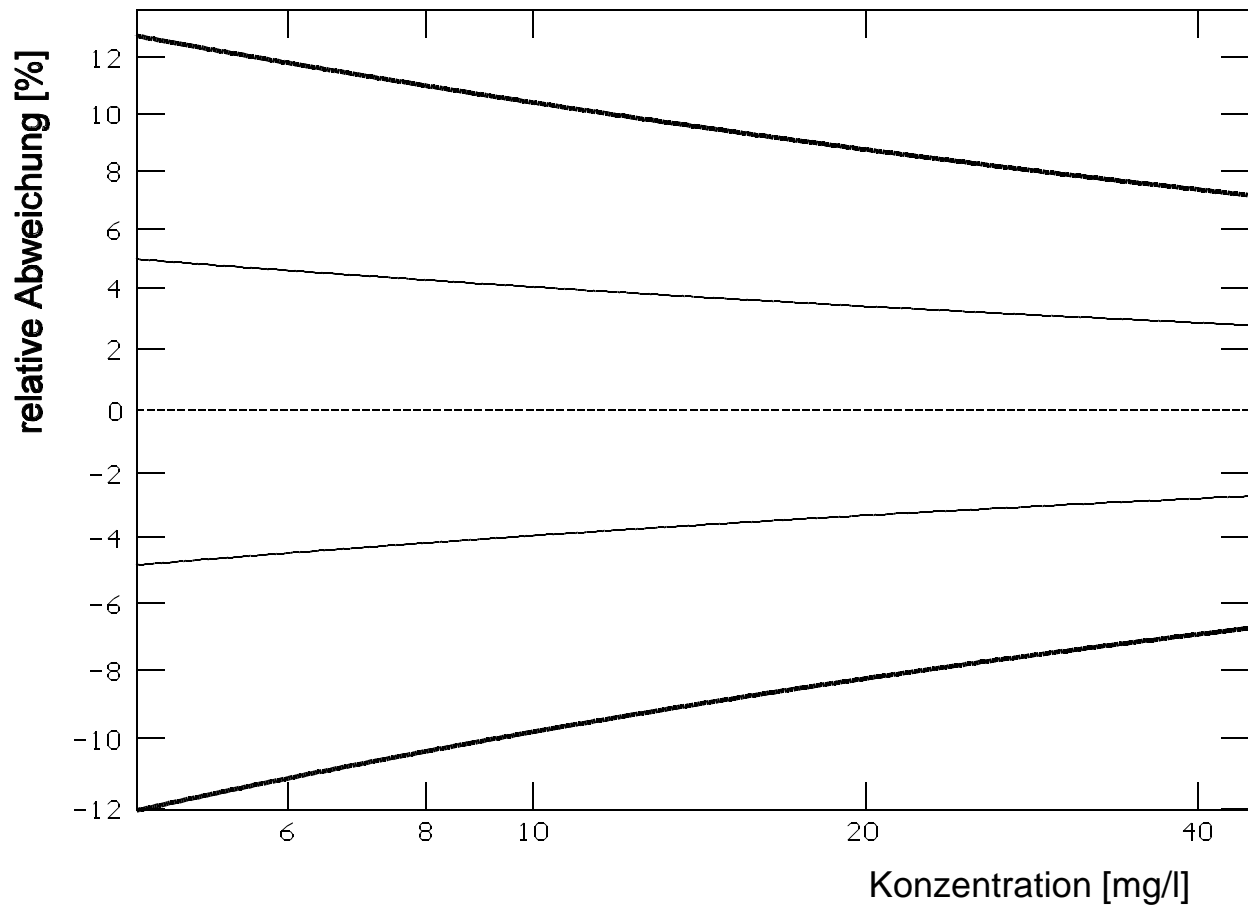
Streuung (Standardabweichung) und AusschlussgrenzenAusschlussgrenzen Nitrat-N, 2/99, $b=0,250$ 

Abb. 15: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,250)

Ausgeschlossene Werte: 126 von 954, entspr. 13,2 %
davon 59 zu niedrig und 67 zu hoch

Nitrat-N

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse³

Nitrat-N	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	1	11	36	13	13	
%	1,4	14,9	48,6	17,6	17,6	7,7
Keine Angabe	0	2	9	0	1	
%	0,0	16,7	75,0	0,0	8,3	1,3
IC*	39	98	383	48	36	
%	6,5	16,2	63,4	7,9	6,0	63,3
Photom. m. DMP*	10	20	117	56	17	
D9-2 %	4,5	9,1	53,2	25,5	7,7	23,1
Photom. m. pFP*	4	2	13	1	0	
D9-3 %	20,0	10,0	65,0	5,0	0,0	2,1
Salicylatmethode	4	0	6	2	0	
%	33,3	0,0	50,0	16,7	0,0	1,3
Sulfosalizylsäure	1	0	7	4	0	
D29 %	8,3	0,0	58,3	33,3	0,0	1,3
Summe	59	133	571	124	67	
%	6,2	13,9	59,9	13,0	7,0	

* IC = Ionenchromatographie; DMP = Dimethylphenol; pFP = p-Fluorphenol

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

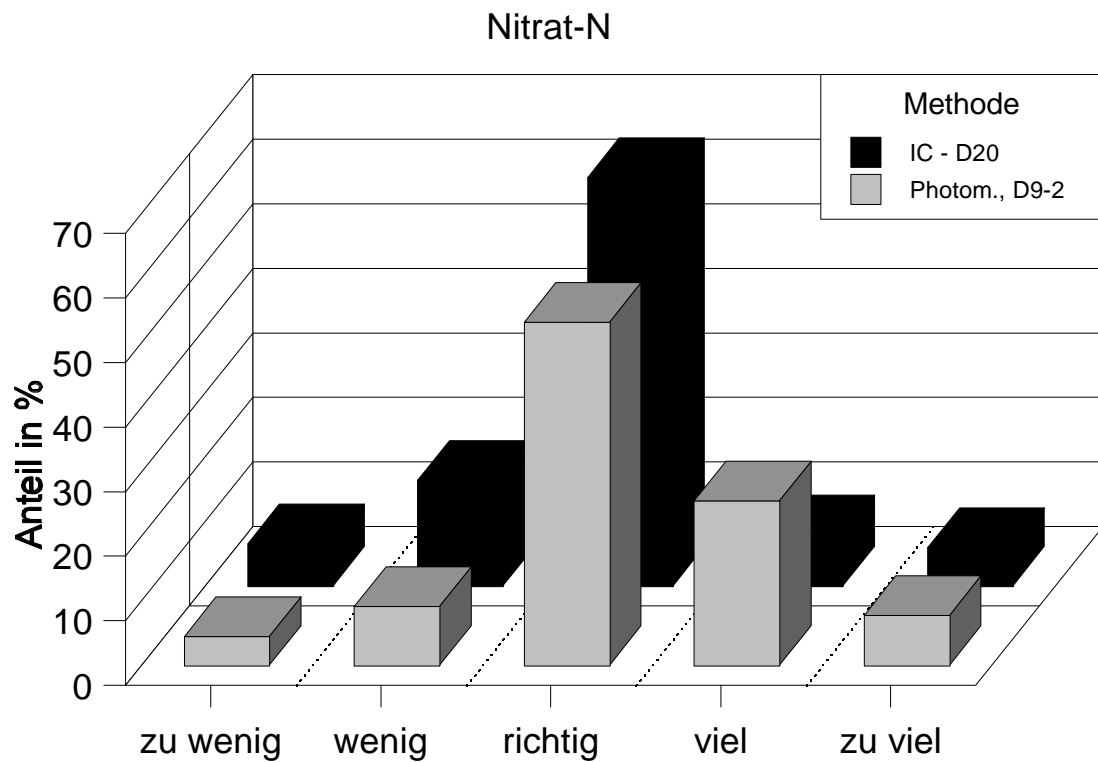
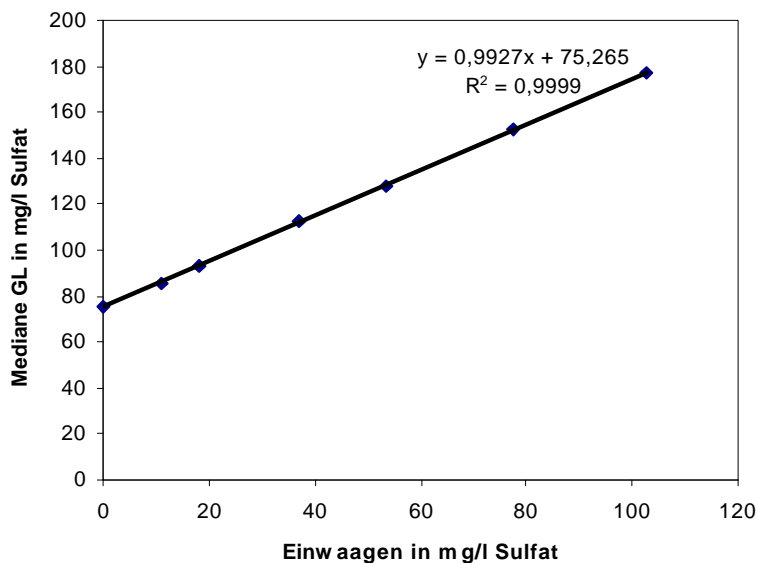


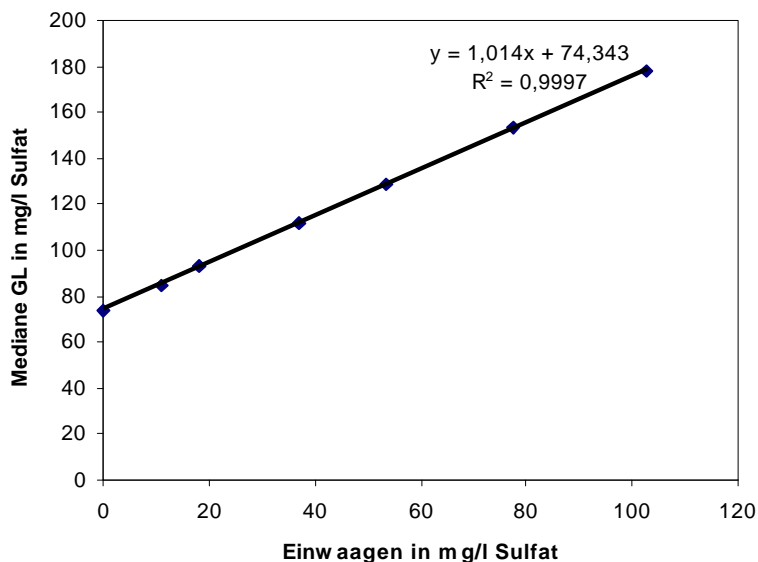
Abb. 16: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Die mit der Photometrie ermittelten Daten zeigen eine kleine Tendenz zu höheren Befunden. Weitere Unterschiede zwischen den Verfahren sind nicht signifikant.

Matrix 1:**Abb. 17:** Berechnung des Gehalts in Matrix 1

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 75,3 mg/l.

Matrix 2:**Abb. 18:** Berechnung des Gehalts in Matrix 2

Die Ausgleichsrechnung ergab eine vollständige Wiederfindung der Aufstockung und einen Matrixgehalt von 74,3 mg/l.

Sulfat

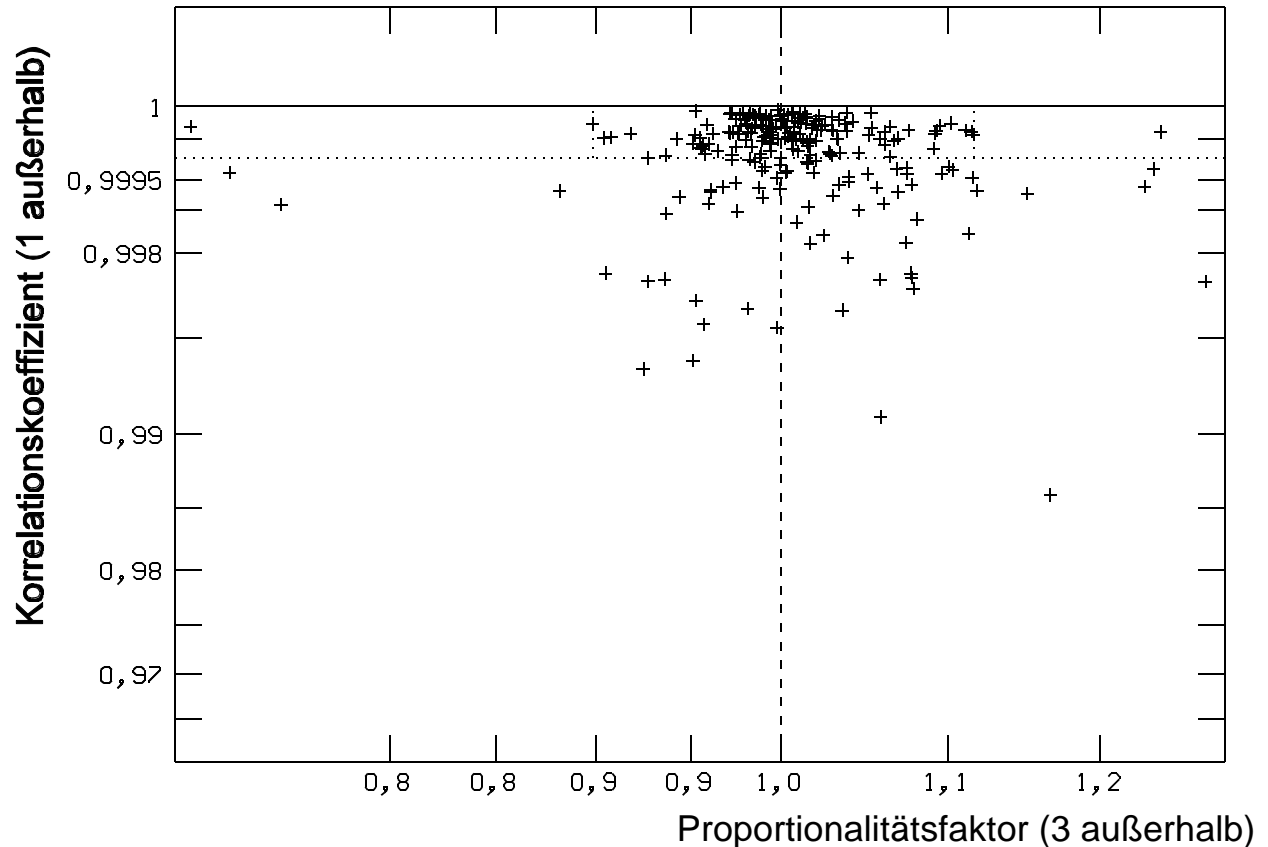
Qualitätsprüfung der einzelnen DatensätzeQualität der Datensätze, Sulfat, 2/99, $b=0,197$ 

Abb. 19: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,197)

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

Proportionalitätsfaktor: $0,8982 \leq F_p \leq 1,1161$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99975$

Sulfat

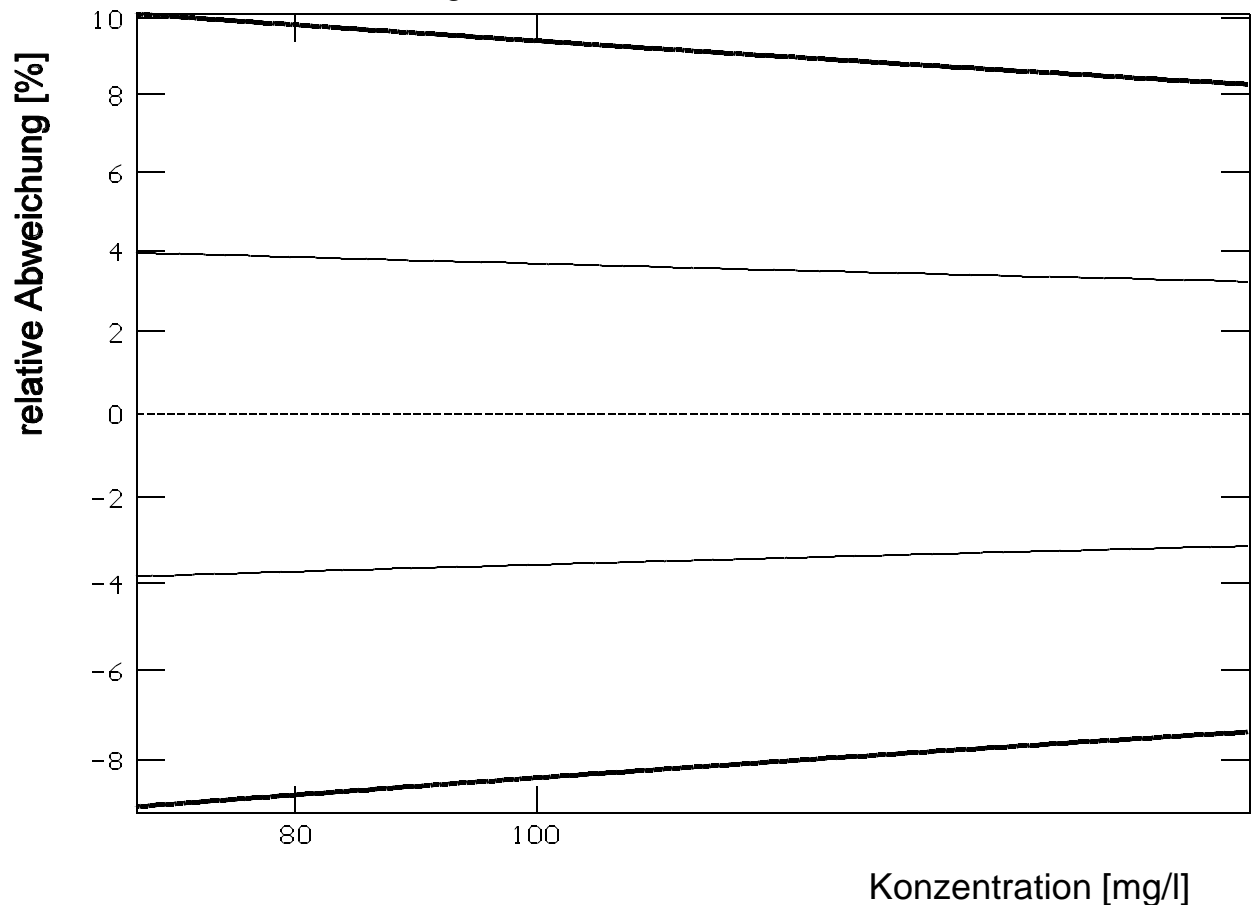
Streuung (Standardabweichung) und AusschlussgrenzenAusschlussgrenzen Sulfat, 2/99, $b=0,197$ 

Abb. 20: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,197).

Ausgeschlossene Werte: 152 von 944, entspr. 16,1 %
davon 56 zu niedrig und 96 zu hoch

Sulfat

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁴

Sulfat	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	6	4	12	4	14	
%	15,0	10,0	30,0	10,0	35,0	4,2
Keine Angabe	0	0	3	3	6	
%	0,0	0,0	25,0	25,0	50,0	1,3
ICP-OES*	0	0	4	2	2	
E22 %	0,0	0,0	50,0	25,0	25,0	0,8
IC*	36	85	466	79	46	
%	5,1	11,9	65,4	11,1	6,5	75,4
Komplexometrie	3	7	52	21	13	
D5-1 %	3,1	7,3	54,2	21,9	13,5	10,2
Gravimetrie	11	7	18	25	15	
D5-2 %	14,5	9,2	23,7	32,9	19,7	8,1
Summe	56	103	555	134	96	
%	5,9	10,9	58,8	14,2	10,2	

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

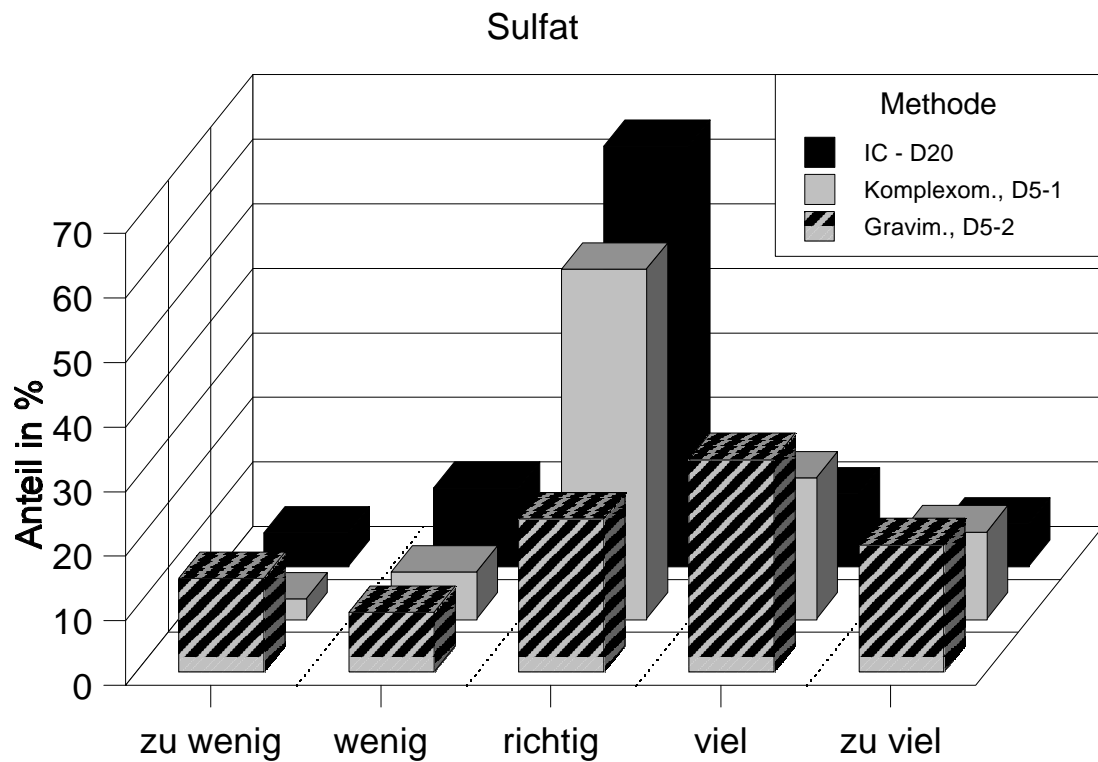
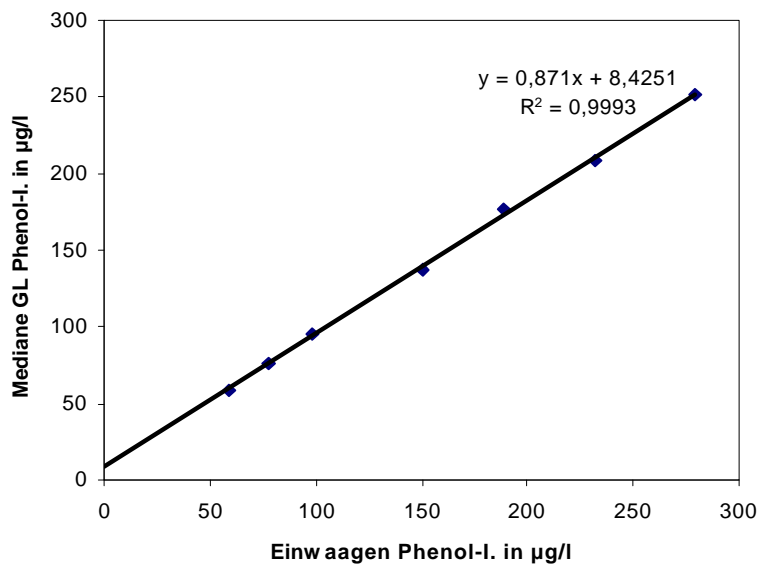


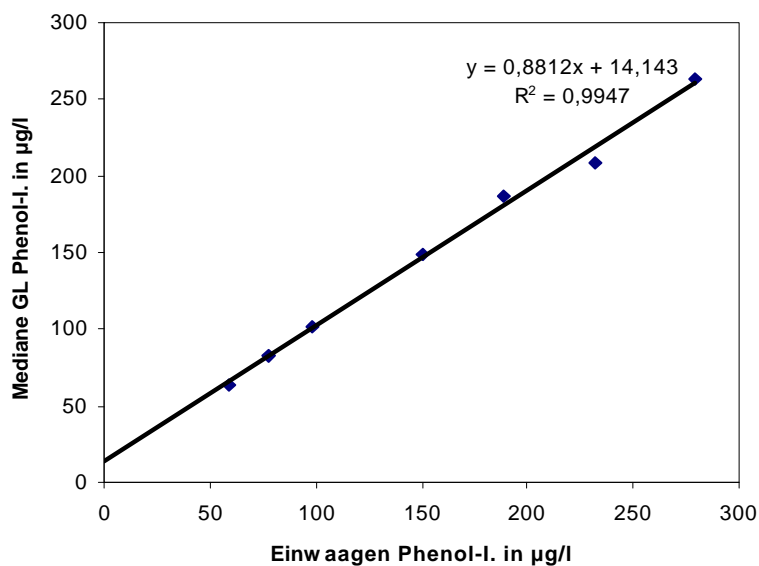
Abb. 21: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Die mit Gravimetrie ermittelten Ergebnisse zeigen eine wesentlich breitere Verteilung, eine hohe Ausreißerquote (34,2 %) und eine Tendenz zu Überbefunden.

Matrix 1:**Abb. 22:** Berechnung des Gehalts in Matrix 1

Die Ausgleichsrechnung ergab eine Wiederfindung der Aufstockung in Höhe von 87,1 % und einen Matrixgehalt von 8,43 µg/l.

Matrix 2:**Abb. 23:** Berechnung des Gehalts in Matrix 2

Die Ausgleichsrechnung ergab eine Wiederfindung der Aufstockung in Höhe von 88,1 % und einen Matrixgehalt von 14,1 µg/l.

In beiden Fällen wurde die geringere Wiederfindung in die Vorgabewerte mit einberechnet.

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

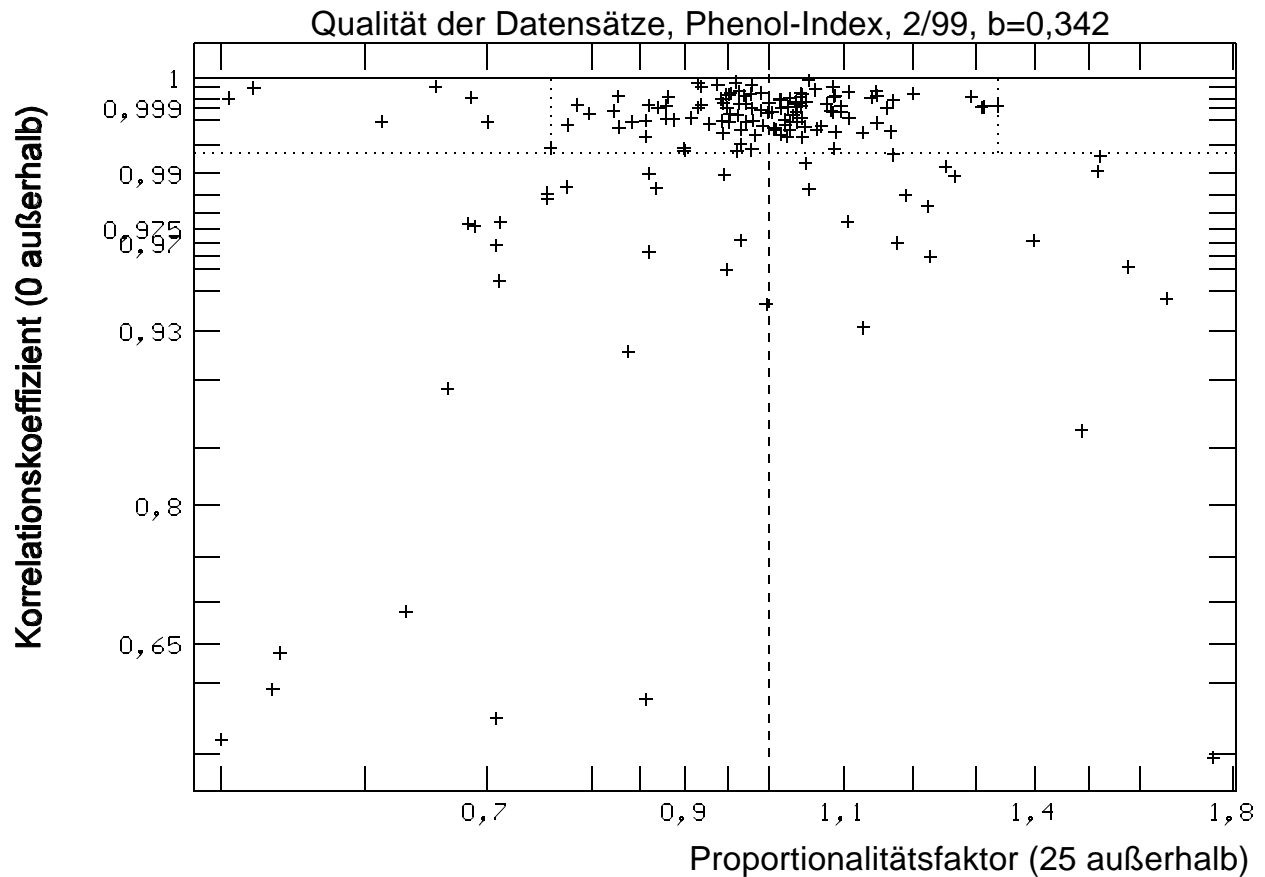


Abb. 24: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,342)

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

Proportionalitätsfaktor: $0,7591 \leq F_p \leq 1,3361$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99384$

Phenol-Index

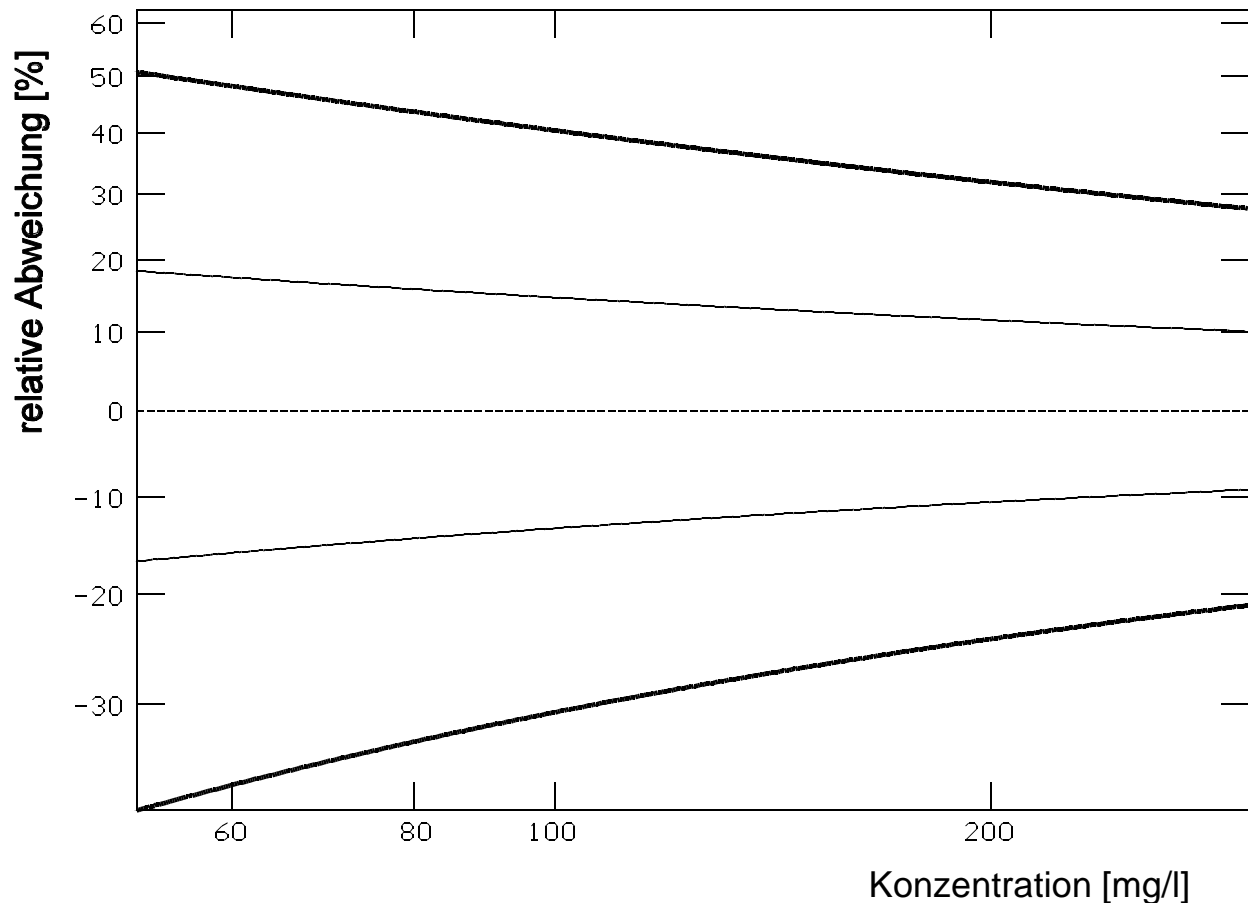
Streuung (Standardabweichung) und AusschlussgrenzenAusschlussgrenzen Phenol-Index, 2/99, $b=0,342$ 

Abb. 25: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,342).

Ausgeschlossene Werte: 195 von 752, entspr. 25,9 %
davon 133 zu niedrig und 62 zu hoch.

Bemerkungen:

Die Ausreißerquote ist sehr hoch, mit einer deutlichen Tendenz zu Minderbefunden. 7 Messwerte wurden wegen einer Angabe mit „< X“ von der Auswertung ausgeschlossen.

Phenol-Index

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁵

Phenol-Index	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	4	0	6	2	12	
%	16,7	0,0	25,0	8,3	50,0	3,2
Keine Angabe	6	2	0	0	4	
%	50,0	16,7	0,0	0,0	33,3	1,6
m. Extr.	8	6	49	12	5	
H16-1 %	10,0	7,5	61,3	15,0	6,3	10,6
m. Dest. und Extr.	111	90	288	53	26	
H16-2 %	19,5	15,8	50,7	9,3	4,6	75,5
m. Dest., o. Extr.	4	7	38	4	15	
H16-3 %	5,9	10,3	55,9	5,9	22,1	9,0
Summe	133	105	381	71	62	
%	17,7	14,0	50,7	9,4	8,2	

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

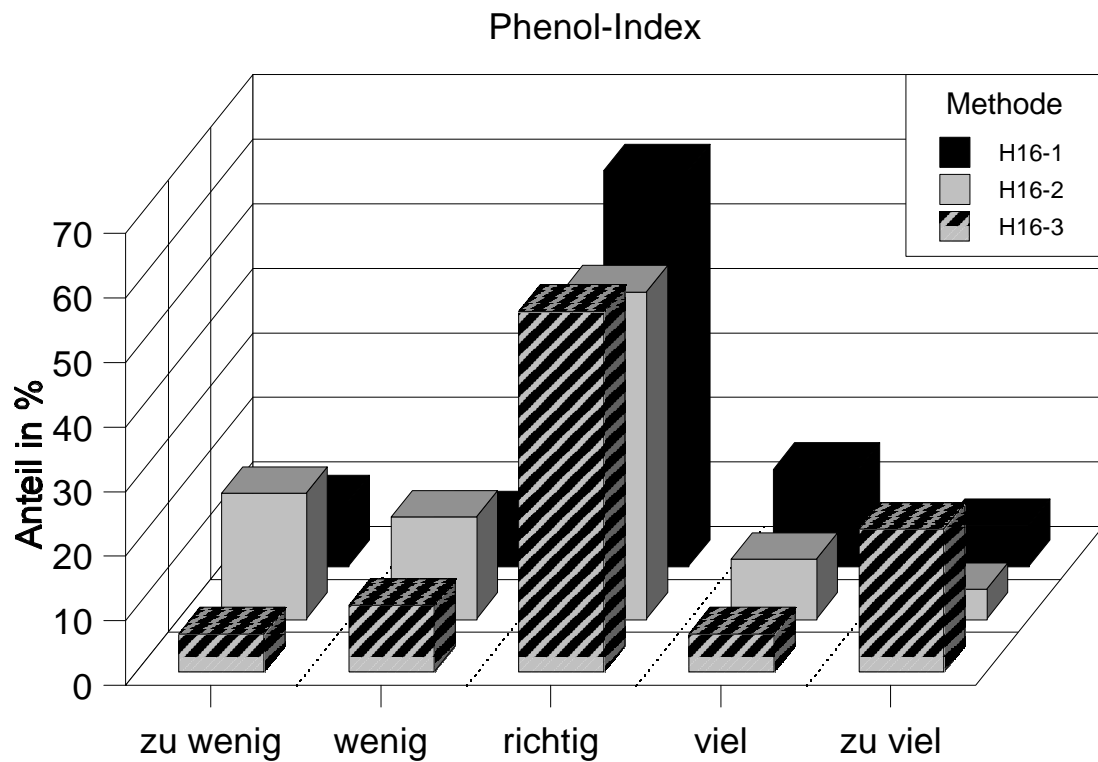
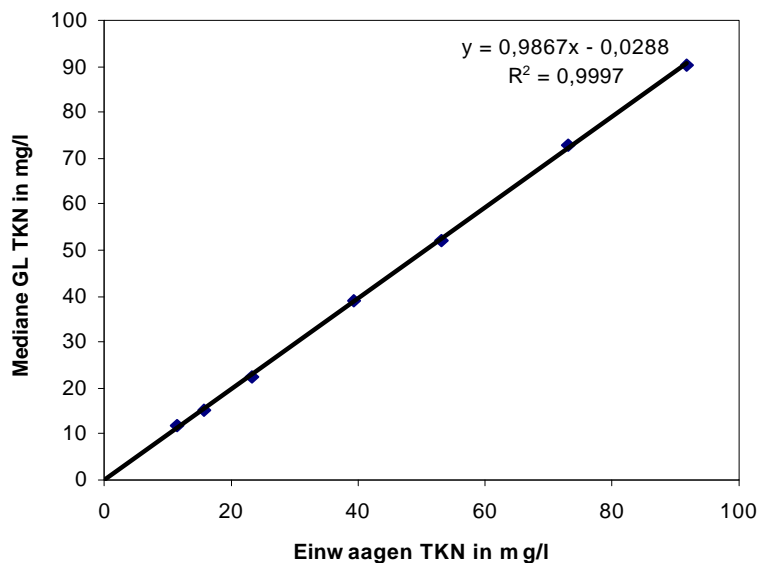


Abb. 26: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

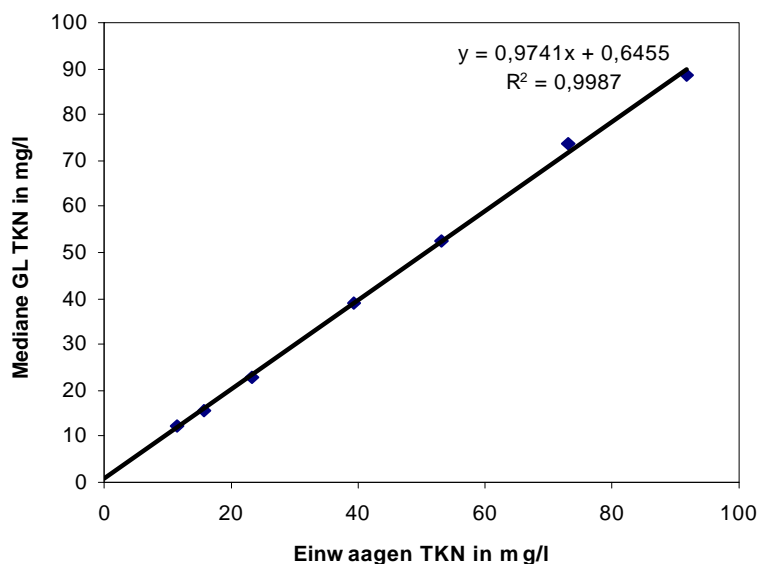
Bemerkungen:

Der Datensatz der mit H16-2 ermittelten Werte enthielt einen hohen Anteil von Ausreißern „nach unten“, der Datensatz H16-3 viele Ausreißer „nach oben“.

Kjeldahl-N

Matrix 1:**Abb. 27:** Berechnung des Gehalts in Matrix 1

Die Ausgleichsrechnung ergab eine Wiederfindung der Aufstockung in Höhe von 98,7 % und einen Matrixgehalt von 0,03 mg/l.

Matrix 2:**Abb. 28:** Berechnung des Gehalts in Matrix 2

Die Ausgleichsrechnung ergab eine Wiederfindung der Aufstockung in Höhe von 97,4 % und einen Matrixgehalt von 0,65 mg/l.

In beiden Fällen wurde die geringere Wiederfindung in die Vorgabewerte mit einberechnet.

Kjeldahl-N

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

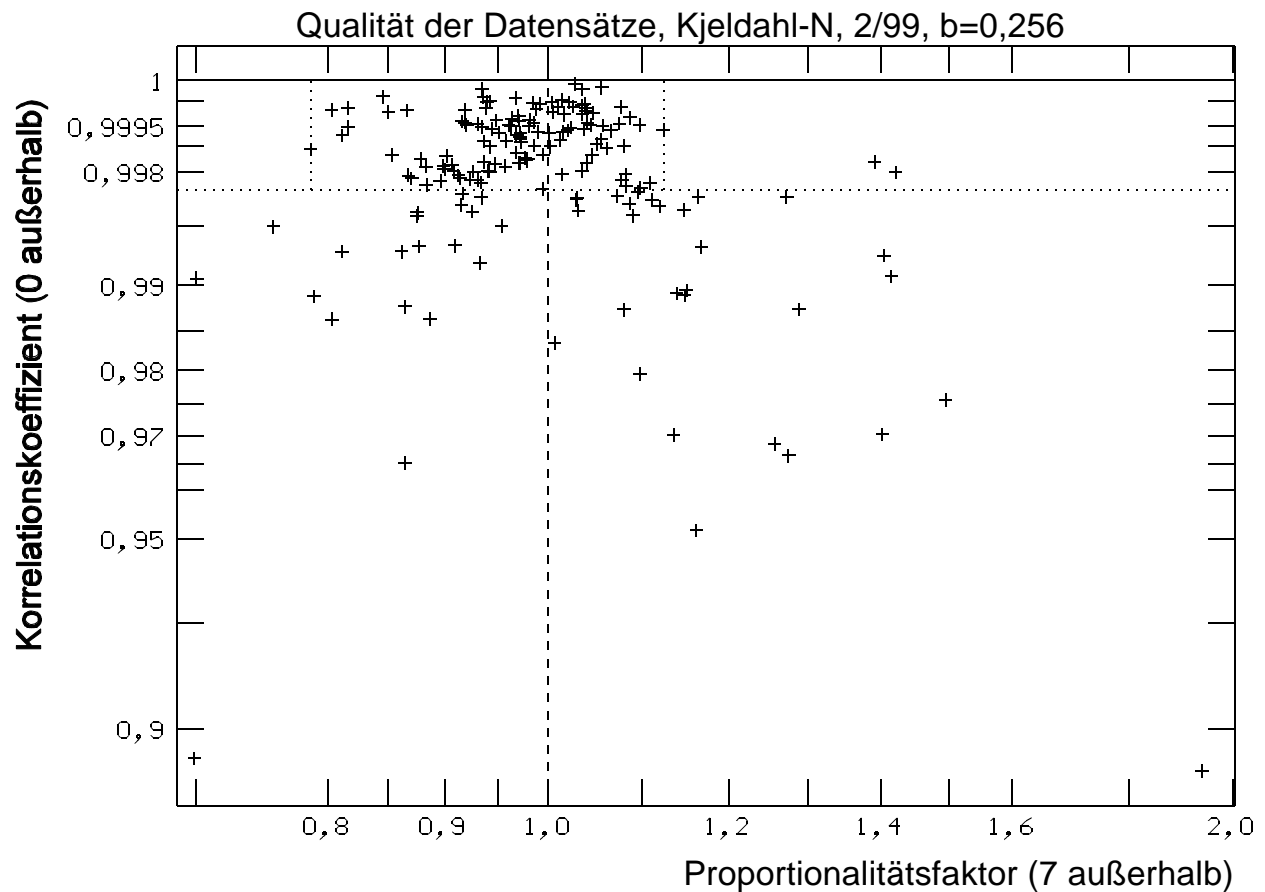


Abb. 29: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,256)

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

Proportionalitätsfaktor: $0,7861 \leq F_p \leq 1,1235$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99712$

Kjeldahl-N

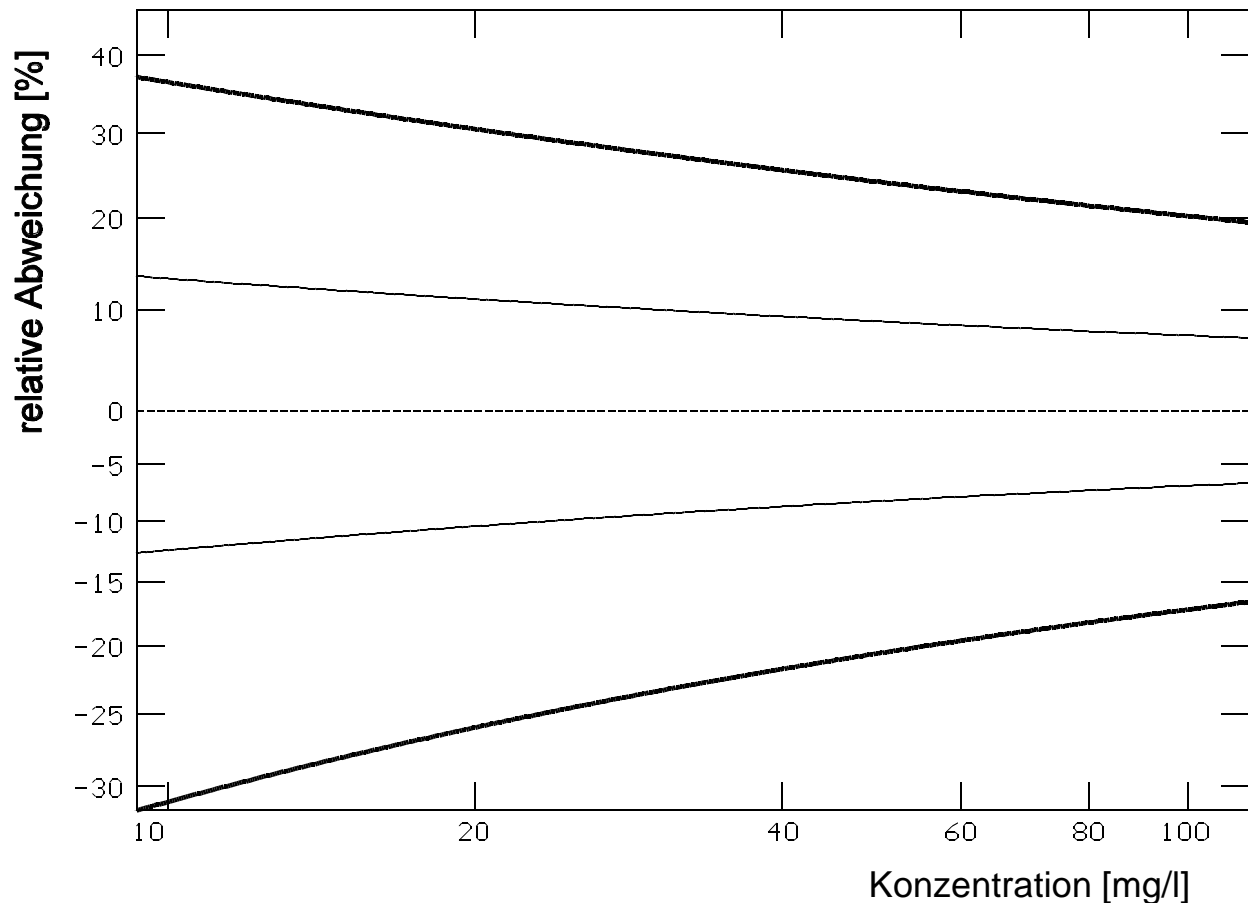
Streuung (Standardabweichung) und AusschlussgrenzenAusschlussgrenzen Kjeldahl-N, 2/99, $b=0,256$ 

Abb. 30: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,256).

Ausgeschlossene Werte: 91 von 712 entspr. 12,8 %
davon 40 zu niedrig und 51 zu hoch

Bemerkungen:

2 Werte mit der Angabe „< X“ wurden bei den Ausreißern mit erfasst.

Kjeldahl-N

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁶

Kjeldahl-N	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	4	1	18	8	19	
%	8,0	2,0	36,0	16,0	38,0	7,0
Keine Angabe	1	5	12	2	0	
%	5,0	25,0	60,0	10,0	0,0	2,8
Kjeldahl-N	35	112	400	65	32	
H11 %	5,4	17,4	62,1	10,1	5,0	90,2
Summe	40	118	430	75	51	
%	5,6	16,5	60,2	10,5	7,1	

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

Parameterübergreifende Bewertung

Normierungskoeffizienten

Für die in diesem Ringversuch zu untersuchenden Parameter wurden folgende Normierungskoeffizienten auf die übliche Weise empirisch ermittelt:

Parameter	Normierungskoeffizient
Ammonium-N	0,137
Chlorid	0,335
Nitrat-N	0,250
Sulfat	0,197
Phenol-Index	0,342
Kjeldahl-N	0,256

Bei allen Parametern zeigt sich eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Variationskoeffizienten und der Ausschlussgrenzen.

Proportionalitätsfaktoren

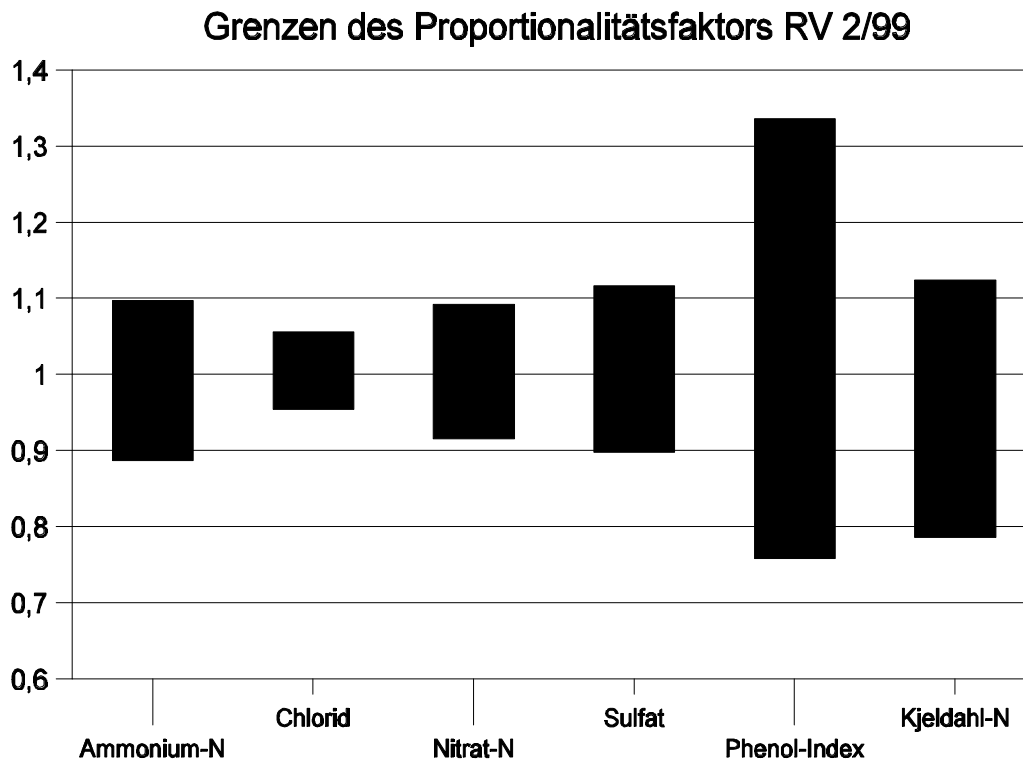


Abb. 31: Grenzen der Proportionalitätsfaktoren im Ringversuch 2/1999

Die aus den Ringversuchsdaten ermittelten Grenzen für die Proportionalitätsfaktoren, die zur Auswahl der „guten“ Laboratorien herangezogen wurden, spiegeln die Schwankungen der Richtigkeit der Analyseergebnisse der „guten Labors“ wider. Je größer die Spanne dieser Grenzen ist, desto mehr streut die mittlere Wiederfindung der zu analysierenden Parameter zwischen den Laboratorien. Bei diesem Ringversuch ergaben sich die in Abb. 31 in einer Übersicht dargestellten Werte.

Bei den Parametern Ammonium-N, Chlorid, Nitrat-N und Sulfat zeigten sich deutlich geringere Schwankungen als bei den Parametern Kjeldahl-N und insbesondere Phenol-Index.

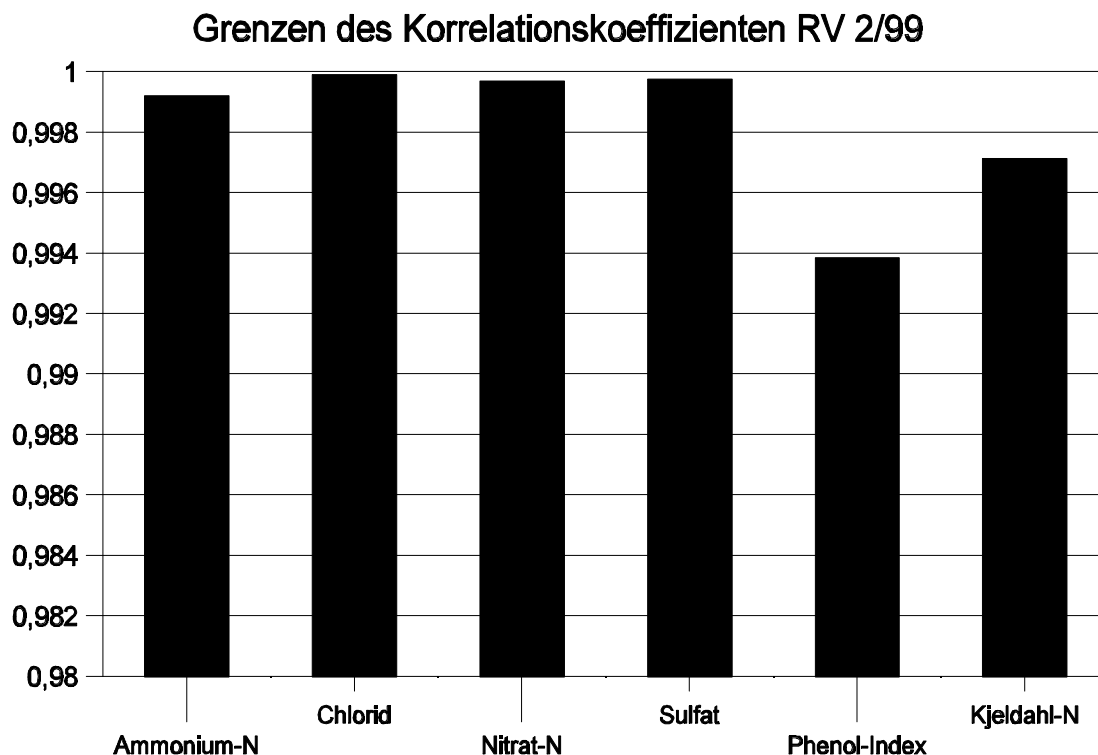
Korrelationskoeffizienten

Abb. 32: Grenzen des Korrelationskoeffizienten im Ringversuch 2/1999

Die im Ringversuch ermittelten Grenzen für die Korrelationskoeffizienten spiegeln die Präzision wider, mit der die „guten“ Laboratorien in der Lage waren, den entsprechenden Parameter zu bestimmen. In Abb. 32 sind diese Grenzen für den vorliegenden Ringversuch dargestellt.

Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass wiederum die Parameter Ammonium-N, Chlorid, Nitrat-N und Sulfat mit einer deutlich höheren Präzision bestimmbar waren als die Parameter Phenol-Index und Kjeldahl-N.

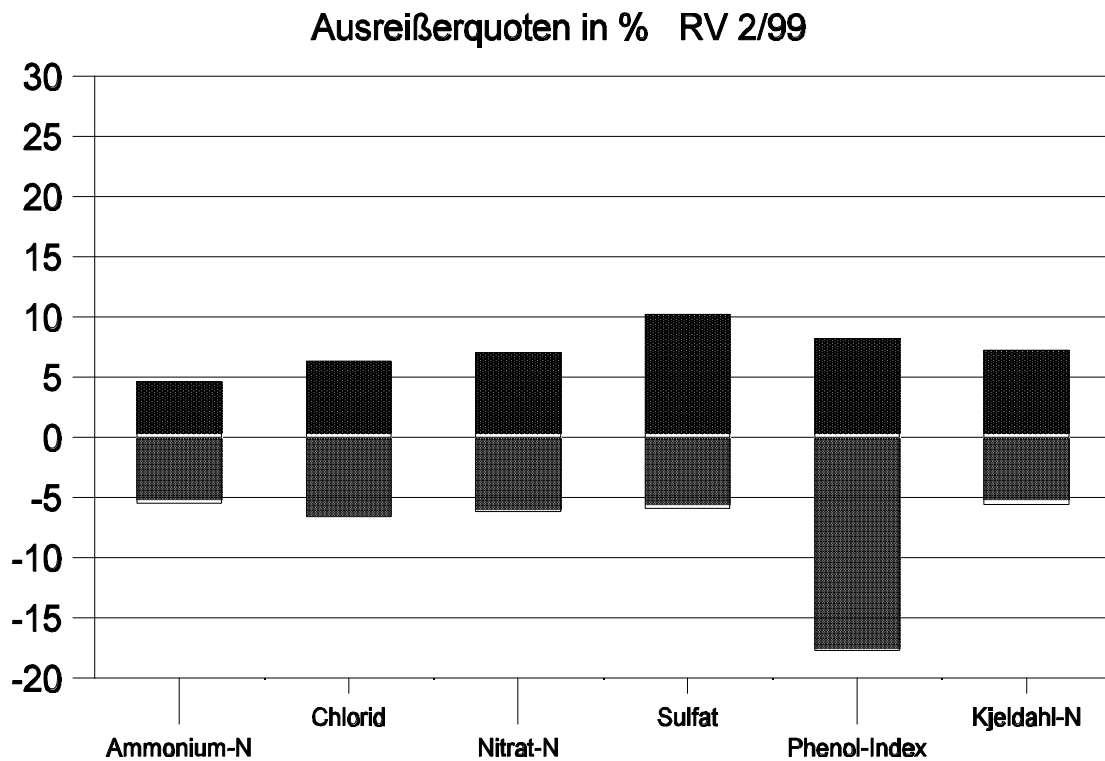
Ausreißerquoten

Abb. 33: Ausreißerquoten im Ringversuch 2/1999 im Vergleich

In Abb. 33 sind die Ausreißerquoten bei den verschiedenen Parametern dargestellt. Die hellen Balken repräsentieren Ausreißer durch Überbefunde, die dunklen die durch Minderbefunde.

Auffällig ist hier besonders der Parameter Phenol-Index mit seiner großen Ausreißerquote durch Minderbefunde.