

## Auswertung von aokin Ringversuchen

### Einleitung

Ringversuche stellen die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse verschiedener Labore und Analysemethoden sicher. Sie bieten die Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit der eigenen Methoden zu überprüfen und im Bedarfsfall zu korrigieren. Die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen ist für alle Labore empfehlenswert. Akkreditierte Labore (ISO 17025 [1]) nehmen regelmäßig an Ringversuchen teil. Labore, die amtliche Lebens- und Futtermittelkontrollen durchführen, sind ISO 17025 akkreditiert (Artikel 12 der EU Kontrollverordnung (EG) 882/2004 [2]) und somit zu regelmäßigen Teilnahme an Ringversuchen verpflichtet.

Die Ergebnisse von Ringversuchen werden den Teilnehmern anonymisiert zur Verfügung gestellt. Anhand der individuellen Labornummer kann jeder Teilnehmer seine Resultate identifizieren. Dem auf der Grundlage der Analysenergebnisse errechneten z-Wert kommt beim Vergleich der Analysenergebnisse eine entscheidende Bedeutung zu.

### Vergleich von Analysenergebnissen - der individuelle z-Wert

Ergebnisse eines typischen chemischen Versuches sind in der Regel normalverteilt. Der Großteil der Analysenergebnisse streut um den Mittelwert und wenige Resultate liegen an den Extremen der Verteilung. In einer typischen Normalverteilung liegen 95% der Messwerte zwischen den z-Werten 2 und -2. Wenn der z-Wert außerhalb  $|z| > 2$  liegt, ist die Wahrscheinlichkeit folglich 95%, dass es sich nicht um ein befriedigendes Ergebnis aus dem Extrembereich der Verteilung handelt. Deshalb wird jeder eingereichte Messwert, der innerhalb dieses Bereiches liegt, als befriedigend angesehen.

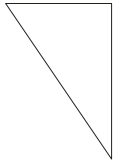
Die statistische Auswertung erfolgt entsprechend der im IUPAC/ISO/AOAC International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories [3] empfohlenen Durchführung. Alle hier beschriebenen Werte finden sie für jeden einzelnen Ringversuch von aokin in der jeweiligen Auswertung.

### Bestimmung des $\bar{x}$ Wertes

Der  $\bar{x}$  Wert ist die beste Abschätzung der wahren Konzentration und wurde als Konsensus der von den Teilnehmern eingereichten Messwerte festgesetzt [4,5]. Um diesen Konsensus zu errechnen wird wie im Folgenden beschrieben vorgegangen.

- Aussortieren ungültiger Daten, die ohne zugehörige Wiederfindung eingereicht wurden oder die semi-quantitativ angegeben wurden (z.B.  $>300 \mu\text{g/kg}$ )
- Überprüfung der Datenverteilung auf Normalität mit Hilfe des Kolmogorow-Smirnow-Testes
- Berechnung des Mittelwertes  $\bar{x}$  und der Standardabweichung  $\hat{\sigma}$  (Achtung: dies ist NICHT die Richt-Standardabweichung  $\sigma_p$ ) mit einem robusten statistischen Verfahren, so dass der Einfluss von Ausreißern minimiert wird [5]
- Berechnung der Standardmessunsicherheit des robusten Mittelwertes  $u$  wobei  $n$  die Anzahl der zur Berechnung benutzten Datenpunkte ist

$$u = \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}}$$



## Die Richt-Standardabweichung $\sigma_p$

Der Wert der Richt-Standardabweichung legt die Grenzen für eine befriedigende Leistung bei einem Ringversuch fest. Als gutes Maß für die größte Übereinstimmung, die zwischen Laboren erreicht werden kann, gilt die Standardabweichung der Wiederholbarkeit bei gemeinschaftlichen Versuchen. Wo solche Werte nicht verfügbar sind, bietet die entsprechende Form der Horwitz-Gleichung ein gutes Vorhersagemodell [6]. Diese Gleichung sagt die Standardabweichung anhand einer gegebenen Konzentration  $c$  vorher. Da  $c$  als dimensionsloses Massenverhältnis angegeben werden muss, folgt, dass die dimensionslose Standardabweichung durch das entsprechende Massenverhältnis geteilt werden muss. Im Fall von z.B. DON ergeben sich in Abhängigkeit der Analytkonzentration folgende Formeln für  $\sigma_p$ :

< 120 ppb (120 µg/kg)

≥ 120 ppb und ≤ 13,8%

> 13,8% (138 000 000 µg/kg)

$$\sigma_p = \frac{0,22c}{mr}$$

$$\sigma_p = \frac{0,02c^{0,8495}}{mr}$$

$$\sigma_p = \frac{0,01c^{0,5}}{mr}$$

Wobei in allen drei Fällen  $c$  die Konzentration (also hier  $\bar{X}$ ) und  $mr$  das Massenverhältnis ist. Beides ist als dimensionsloses Massenverhältnis angegeben ( $ppm \equiv 10^{-6}$  und  $\% \equiv 10^{-2}$ ).

## Individuelle z-Werte

Die z-Werte der Teilnehmer werden berechnet als

$$z = \frac{(x - \bar{X})}{\sigma_p}$$

Wobei  $x$  der vom Teilnehmer eingereichte Messwert ist.

In der Auswertung des Ringversuches sind alle z-Werte anonymisiert dargestellt. Jedes teilnehmende Labor erfährt nur die eigene Labornummer. Die z-Werte,  $n$ ,  $\bar{X}$ ,  $\hat{\sigma}$ ,  $\sigma_p$  und außerdem eine grafische Darstellung finden sich in der Auswertung, die für jeden Ringversuch separat verfasst wird.

## Literatur:

- 1 ISO/IEC 17025:2005, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- 2 Verordnung (EG) 882/2004 des europäischen Parlamentes und des Rates vom 29. April 2004 über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz, Amtsblatt der europäischen Union, L165, 30.04.2004.
- 3 M. Thomson, S.L.R. Ellison und R. Wood: The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, Pure Appl. Chem, Vol. 78, No. 1, 145-196, 2006.
- 4 P.J. Lowthian und M. Thomson: Bump-hunting for the proficiency tester – searching for multimodality, Analyst, 127, 1359-1364, 2002.
- 5 Analytical Methods Committee: Robust Statistics – How not to reject outliers Part1. Basic Concepts, Analyst, 114, 1693-1697, 1989.
- 6 M. Thomson: Recent trends in inter-laborytory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, Analyst, 125, 385-386, 2000.