

Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der „VDLUFA Futtermittel Enquete“

Allgemeines

Die statistische Auswertung der Enquete-Daten erfolgt auf der Grundlage der DIN ISO 5725 mit dem validierten Softwareprogramm ProLab (Fa. quo data GmbH, Dresden).

Voraussetzung für die Anwendung der DIN ISO 5725 ist eine Normalverteilung der Daten, d.h. sowohl der Laboratoriumseffekt als auch die Messwertabweichung sind zufällig. ProLab beinhaltet keine Funktion, mit der sich die These der Normalverteilung überprüfen lässt, so dass diese Prüfung vor der Auswertung der Ringanalysedaten nicht vorgenommen wird.

Die Auswertung erfolgt für jeden Parameter und jede Probe getrennt.

Auswertung

Folgender Algorithmus für die Ausreißerermittlung wird für jeden Parameter durchlaufen:

Erster Berechnungsschritt (Ermittlung der statistischen Ausgangsdaten):

Berechnung des Gesamtmittelwertes und der Toleranzgrenzen aus allen Einzelwerten.

Labormittelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen werden vom Programm gekennzeichnet, aber nicht entfernt.

Zweiter Berechnungsschritt (Ausreißerberechnung und Eliminierung):

1. Ermittlung der Ausreißer Typ A, BE, C
2. Manuelle Entfernung von Labormittelwerten, die im ersten Berechnungsschritt außerhalb der Toleranzgrenzen lagen (jetzt Ausreißer Typ DE).
3. Dieses Verfahren ist notwendig, da das Programm nach DIN ISO 5725 zur Verhinderung von Maskierungseffekten nie mehr als 2 Labormittelwerte als offensichtlich signifikante Abweichungen vom Labormittelwert erkennen kann. Der Auswertende muss daher zum Ausschluss offensichtlicher Laborausreißer (DE) diese von vornherein aus der Auswertung herausnehmen. Dieses Verfahren soll aber nicht beliebig oft wiederholt werden, da sonst die Toleranzgrenzen immer kleiner und damit unrealistisch werden.

Dritter Berechnungsschritt (Ermittlung der endgültigen statistischen Kennzahlen):

1. Erneute Berechnung der Toleranzgrenzen (ohne Ausreißer Typ A, BE und DE; Ausreißer vom Typ C werden nur dann entfernt, wenn sie gleichzeitig Ausreißer vom Typ BE oder DE sind) und des Gesamtmittelwertes.
2. Labormittelwerte, die nach dem 2. Rechengang neu außerhalb der Toleranzgrenze liegen, erhalten die Kennzeichnung E. Diese Werte sind in die Mittelwertbildung einbezogen.

- Die ausreißerbereinigten statistischen Kennzahlen (Vergleichsstandardabweichung S_R und relative Vergleichsstandardabweichung V_R) werden berechnet.

Für einen Parameter werden nie mehr als **maximal 2 Rechengänge** zur Berechnung der Toleranzgrenzen durchgeführt, um eine weitere Einengung des Toleranzbereiches zu vermeiden.

Ausreißertyp	Erklärung	Ausreißertest / Signifikanzniveau	Sym-bol	In Statistik enthalten
Einzelausreißer	Von den übrigen Einzelwerten eines Labors stark abweichender Messwert	Grubbs-Test 1 %	A	Entfernt
Abweichender Labormittelwert	Von den übrigen Labormittelwerten stark abweichender Labormittelwert	Grubbs-Test 1 %	BE	Entfernt
Überhöhte laborinterne Streuung	Gegenüber den übrigen laborinternen Standardabweichungen überhöhte Standardabweichung der Messergebnisse eines Labors	Cochran-Test 1 %	C	Nur, wenn nicht zusätzlich Ausreißer vom Typ BE oder DE
Abweichender Labormittelwert	Von den übrigen Labormittelwerten abweichender Labormittelwert – außerhalb der Toleranzgrenzen liegend	$Z_u > 2$	DE	Manuell entfernt
Abweichender Labormittelwert	Von den übrigen Labormittelwerten abweichender Labormittelwert – außerhalb der Toleranzgrenzen liegend	2. Berechnung der Toleranzgrenzen	E	enthalten

Z-Scores

Zur Qualitätsbewertung der Laboreinrichtungen werden gemäß einem von der ISO, IUPAC und AOAC gemeinsam erarbeiteten Protokoll „International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories“ [1, 2] normierte Abweichungen der Analysenwerte von einem „wahren“, konventionell richtigen Wert gebildet.

Diese Abweichungen werden mittels sogenannter Z-Scores (Z) beschrieben. Sie berechnen sich gemäß:

$$Z = (\text{Analysergebnis} - \text{Mittelwert}_{\text{ges}}) / \text{Vergleichsstandardabweichung}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass Z den Absolutwert von 2 nicht übersteigt, liegt bei 95 %.

Um bei Ergebnissen mit sehr hohen Vergleichsvariationskoeffizienten (> 25 %) Labore mit kleinen Labormittelwerten nicht höher als andere Werte zu wichten oder negative untere Toleranzgrenzen zu vermeiden, werden sogenannte Z_u -Scores genutzt, die im Bereich kleiner Analysenwerte zur Berechnung von asymmetrischen Toleranzgrenzen führen können. Diese modifizierten Z-Scores (Z_u) führen damit zu einer sachgerechteren Festlegung von Toleranzgrenzen.

Toleranzgrenzen

Auf der Basis der Z_u -Scores ($|Z_u| = 2$) werden die Toleranzgrenzen ermittelt.

$$\text{Toleranzgrenze} = \text{Mittelwert}_{\text{ges}} \pm (2 * \text{Vergleichsstandardabweichung})$$

Laborbewertung

Der Ringversuch gilt für ein Labor für einen Parameter dann als erfolgreich, wenn der Labormittelwert innerhalb der berechneten Toleranzgrenzen liegt, also kein Ausreißer vom Typ BE, DE oder E vorliegt.

Der Ringversuch ist für ein Labor für eine Probe erfolgreich, wenn von den untersuchten Parametern mindestens 80 % der Einzelparameter richtig bestimmt wurden.

Literatur

- [1] S. Uhlig, P. Henschel
Limits of tolerance and z-scores in ring tests
Fresenius Journal of Analytical Chemistry, Vol. 358, Bd. 7/8, S. 761-766; 1997
- [2] M. Thompson et. al.
The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratory,
Pure and Applied Chemistry 78, 145-196, 2006 IUPAC
- [3] S. Uhlig,
Ring 4.1 - Ein Programm zur Auswertung von Ringversuchen,
Dokumentation
Berlin, 1993-1996
- [4] S. Antoni, S. Uhlig, K. Simon, M. Schreitz
ProLab – Das Softwareprogramm für Methodenringversuche und
Laborvergleichsuntersuchungen
Dresden-Langebrück, 1998-2005