



Ringversuch 2012 - Vortrag KW-Tagung

Ziel (Warum?)

Eigenkontrolle: Durch den Ringversuch sollen die Teilnehmer die Gelegenheit haben, ihre analytischen Arbeitsmethoden zu überprüfen. Falls ein Teilnehmer bei mehreren Parametern nicht plausible Resultate erhält, muss dessen Arbeitsweise bzw. dessen Geräte überprüft werden.

Beurteilung ARA: Aufgrund der Analysenresultate der ARA wird letztendlich die Reinigungsleistung der ARA beurteilt (Jahresrapport). Das ANU muss eine Art der Qualitätssicherung durchführen.

Eine weitere Kontrolle geschieht durch die regelmässigen Kontrollanalysen (Vergleich der ARA-Analysen mit den Kontrolluntersuchungen des ALT).

Probenmaterial

Synthetische Proben

Vorteile: Homogenes Probenmaterial, für alle Teilnehmer äquivalente Proben, Proben können längere Zeit aufbewahrt werden, der Gehalt an allen Parametern ist genau bekannt

Nachteile: nur fotometrische Parameter bestimmbar (kein BSB₅ da keine praktisch keine Mikroorganismen vorhanden sind; keine GUS da keine Partikel vorhanden sind).

Beurteilte Messwerte

Alle angegebenen numerischen Messwerte wurden beurteilt.

Angaben wie < 40 wurden nur als durchgeführte Analysen registriert, aber nicht beurteilt.

In die Beurteilung floss jeweils diejenige Zahl, welche angegeben wurde, d.h. bei einer allfälligen Verdünnung musste das Endresultat durch den Teilnehmer (oder das Fotometer) berechnet werden.

Auswertungsmethoden

Ausreissertest

Dieses standardisierte Verfahren dient zur Erkennung von Messwerten, welche stärker von der Norm ("Mittelwert") abweichen. Diese Ausreiser können mit einem parametrisierbaren Testverfahren bestimmt und markiert werden. Sie werden in der weiteren Auswertung nicht mehr berücksichtigt.

Z-Score-Auswertung

Für die Z-Score Auswertung werden alle Werte ohne die Ausreisser verwendet.

Nun werden Mittelwert (m) und Standardabweichung (s) berechnet. Die Standardabweichung ist ein Mass für die Streuung der Messwerte. Der eigentliche Sollwert wird nicht benötigt (siehe unten).

Für jeden Messwert wird danach die absolute Abweichung vom Mittelwert im Verhältnis zur Standardabweichung berechnet (d). Das Ergebnis wird direkt für die Beurteilung verwendet, welche differenziert gemacht werden kann:

- d < 1 sehr gut
- 1 < d < 2 gut
- 2 < d < 3 ungenügend 1
- 3 < d < 4 ungenügend 2
- d > 4 ungenügend 3

Die relevante Beurteilung des Ringversuchs erfolgte mit der Z-Score Methode.

Aus der Auswertung ergeben sich die Toleranzgrenzen für die Beurteilung "sehr gut" und "gut" (siehe auch Resultat). Die Toleranzgrenzen sind die minimalen und maximalen Werte für die Beurteilung "sehr gut" bzw. "gut".

Ausgehend vom Mittelwert können die Toleranzgrenzen auch prozentual (prozentuale Abweichung vom Mittelwert) ausgedrückt werden.

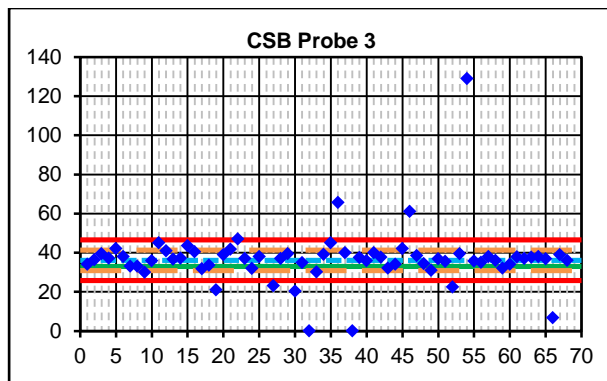
Student t-Verteilung

Lediglich zu Vergleichszwecken wurden die Messwerte zusätzlich mit einer anderen Methode, der Student t-Verteilung ausgewertet. Die Student t-Verteilung liefert als Ergebnis nur die Bewertung "erfüllt" oder "nicht erfüllt".

Die Ergebnisse wurden den Teilnehmer ebenfalls zugestellt. Es ist möglich, dass einzelne Werte mit der einen Methode als "gut" und mit der anderen Methode als "ungenügend" beurteilt werden.

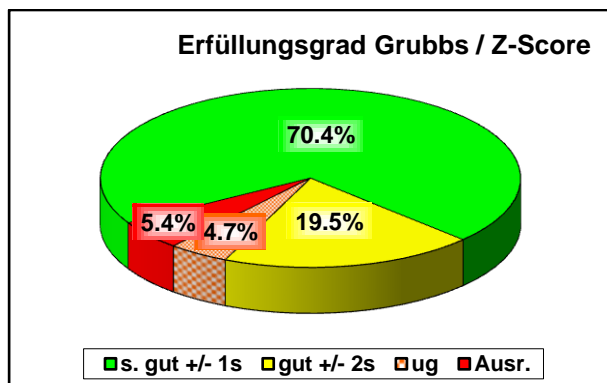
Im Prinzip erfolgt die Student t-Verteilung ähnlich wie die Z-Score-Auswertung. Statt eines Ausreissertests wird eine zweistufige Auswertung, ähnlich wie bei Z-Score, gemacht.

Grafische Auswertung



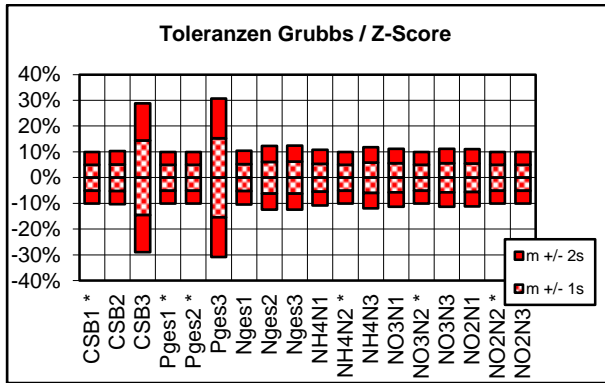
- nicht bewertete Angaben
- Ausreisser
- Mittelwert inkl. Ausreisser
- Sollwert (nicht benötigt)
- Beurteilungen "sehr gut", "gut", "ungenügend"
- StdAbw entspricht 1/2 des grünen Bandes bzw. des orangenen Bandes

Resultat



Da statistische Methoden angewendet wurden, sind die Gesamtübersichten aller Ringversuche immer ähnlich: rund 70% sind "sehr gut", knapp 20% sind "gut", je ca. 5% sind "ungenügend" bzw. "Ausreisser".

Toleranzgrenzen



Es hat sich gezeigt, dass bis auf zwei Parameter (CSB Probe 3 und P_{ges} Probe 3) die Toleranzgrenzen um 10% lagen.

Bei einigen Parametern hätten sich sogar noch engere Grenzen ergeben, sie wurden aber auf 10% für "sehr gut" bzw. 5% für "gut" erweitert (mit * markiert).

Augenfällig ist auch, dass im Vergleich mit früheren Ringversuchen die Toleranzgrenzen enger wurden.

Es kam vor, dass ein Teilnehmer sehr knapp eine Beurteilungsstufe verpasst hat, nur um 1/1000. (Pech).

Individuelle Beurteilung

| Parameter | Einheit | Messwert | Sollwert | Mittelwert | StAbw | Toleranz "sehr gut" | Toleranz "gut" | Beurteilung Z-Score |
|----------------------|---------|----------------|----------|------------|-------|---------------------|----------------|---------------------|
| | | x _i | | m | s | +/- 1s | +/- 2s | |
| CSB 1 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| CSB 2 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| CSB 3 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| P _{ges} 1 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| P _{ges} 2 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| P _{ges} 3 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| N _{ges} 1 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| N _{ges} 2 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| N _{ges} 3 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NH ₄ -N 1 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NH ₄ -N 2 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NH ₄ -N 3 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NO ₃ -N 1 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NO ₃ -N 2 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NO ₃ -N 3 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NO ₂ -N 1 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NO ₂ -N 2 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| NO ₂ -N 3 | mg/l | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

Die Resultate mit allen Beilagen (grafische und tabellarische Auswertungen, statistische Tabellen, Legende) wurden den Teilnehmern bereits schriftlich zugestellt.

Der Messwert des Teilnehmers wird mit dem Mittelwert (aller Teilnehmer) verglichen. Die Abweichung des Messwerts vom Mittelwert um weniger als die einfache Standardabweichung ergibt die Beurteilung "sehr gut". Wenn die Abweichung weniger als die doppelte Standardabweichung beträgt, ergibt sich die Beurteilung "gut", höhere Abweichungen ergeben "ungenügend".

In der rechten Spalte steht die Beurteilung für jeden Parameter. Zusätzlich aufgeführt sind die statistischen Größen (Standardabweichung, Mittelwert), sowie die Toleranzgrenzen pro Parameter.

WICHTIG: Relevant für die Beurteilung ist der Mittelwert. Der Sollwert dient nur zu Vergleichszwecken. Wenn Soll- und Mittelwert stark voneinander abweichen, deutet dies auf eine Methode hin, welche nicht geeignet ist.

| Beurteilung | Anzahl | Anteil [%] |
|--------------------------|--------|------------|
| Maximale Anzahl Analysen | 18 | |

| | | |
|---------------------------------|----|-------|
| Durchgeführte Analysen | 15 | |
| Beurteilte Analysen | 15 | 100 % |
| Analysen "erfüllt" | 13 | 87 % |
| davon "sehr gut" | 11 | 73 % |
| "gut" | 2 | 13 % |
| Analysen "nicht erfüllt" | 2 | 13 % |
| davon "ungenügend" | 2 | 13 % |
| "Ausreisser" | 0 | 0 % |

Eine zweite Tabelle enthält die Zusammenfassung aller Parameter pro Teilnehmer (Anzahl Parameter, %-Anteil erfüllt usw.).

ARA Wasserklar: Laufnummer 351

Ebenfalls aufgeführt ist eine Laufnummer. Anhand dieser Nummer kann der Teilnehmer seine Werte in Grafiken und Tabellen identifizieren.

Beurteilung Übersicht

| Nr | CSB | | | P-ges | | | N-ges | | | NH4-N | | | NO3-N | | | NO2-N | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | |
| 1 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | -- | -- | -- | gut | s. gut | ug1 | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | ug1 |
| 2 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | ug1 | gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 3 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | ug1 | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 4 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | ug1 | gut | Ausr. | Ausr. | s. gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut |
| 5 | s. gut | s. gut | gut | gut | gut | -- | -- | -- | -- | s. gut | s. gut | -- | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | Ausr. | s. gut |
| 6 | s. gut | s. gut | s. gut | ug1 | ug1 | s. gut | gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 7 | ug1 | ug1 | s. gut | s. gut | gut | s. gut | -- | -- | -- | s. gut | s. gut | s. gut | gut | gut | ug1 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 8 | s. gut | s. gut | s. gut | Ausr. | Ausr. | Ausr. | -- | -- | -- | Ausr. | gut | s. gut | ug1 | gut | Ausr. | gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 9 | gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 10 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | -- | -- | -- | gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut |
| 11 | s. gut | s. gut | gut | gut | Ausr. | gut | -- | -- | -- | gut | s. gut | Ausr. | s. gut | ug1 | Ausr. | s. gut | Ausr. | gut | s. gut |
| 12 | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | ug1 | s. gut | s. gut | s. gut |
| 13 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | -- | -- | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 14 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | -- | -- | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 15 | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | -- | -- | ug1 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | ug1 | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 16 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | -- | -- | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 17 | gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 18 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 19 | ug1 | Ausr. | ug1 | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 20 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | gut | gut | gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 21 | s. gut | s. gut | gut | gut | gut | s. gut | -- | -- | -- | s. gut | s. gut | Ausr. | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut |
| 22 | s. gut | s. gut | ug1 | gut | gut | gut | gut | gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | gut |
| 23 | gut | gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | ug1 |
| 24 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | -- | -- | -- | gut | gut | gut | gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut |
| 25 | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | s. gut | gut | gut | s. gut | s. gut |

Die Übersicht enthält die Beurteilungen aller Teilnehmer, textlich und farblich gekennzeichnet. Sie dient der Übersicht und zum Vergleich.

Spezielles

Wie erwähnt wurden Toleranzgrenzen auf min. 10% erweitert. Somit lagen die Toleranzgrenzen bei 16 von 18 Proben um 10%.

Auffällig sind die viel weiteren Toleranzen beim CSB und beim P_{ges} in der Probe 3. Bei den erwähnten Parametern waren die Streuungen der Messwerte deutlich grösser, somit ergaben sich Toleranzgrenzen von ca. 30%.

Hier wurden verhältnismässig oft Küvettentests eingesetzt, deren Messbereiche nicht für diese Proben geeignet waren, d.h. es wurden Resultate ausserhalb des Messbereichs angegeben. Einige Teilnehmer besaßen keine geeigneten Küvettentests.

CSB und P_{ges} müssen aufgeschlossen (erhitzt) werden. Einige Hersteller bieten Methoden an, die nicht der Standardmethode (CEN-Norm) entsprechen. Dabei werden die Proben bei höheren Temperaturen, dafür aber weniger lang aufgeschlossen. Für gewisse Abwasserinhaltsstoffe könnte die verkürzte Aufschlusszeit nicht ausreichend sein. Dies sollte mit mehreren eigenen Abwasserproben untersucht werden.

Verdünnungen und Aufstockungen

Verschiedentlich wird Mühe bekundet, verdünnte Proben zu messen. Die Hersteller der Küvettentests bieten Tests für alle möglichen Messbereiche an. Für die eigenen Abwasserproben sollten alle Küvettentests erworben werden, die ein Arbeiten ohne Verdünnung ermöglichen.

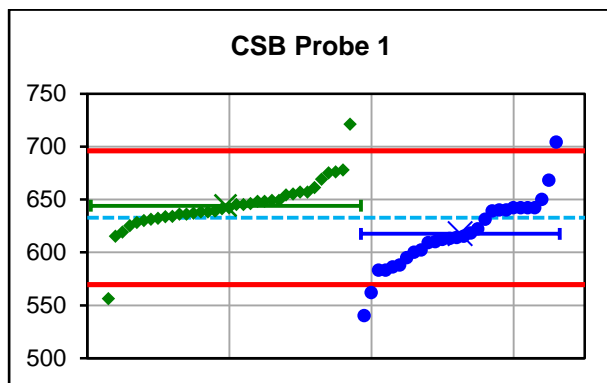
Wenn jedoch Verdünnungen gemacht werden müssen, ist die direkte Verdünnung in der Küvette vorzuziehen (Voraussetzung: ausreichend grosses Pipettiervolumen).

Beispiel 1: benötigtes Einmass: 2 ml, in Küvette wird direkt pipettiert:
0.2 ml Probe (10% des Einmasses bzw. 1/10)
1.8 ml Wasser (destilliert oder entionisiert)
Das angezeigte Resultat ist mit 10 zu multiplizieren

Beispiel 2: benötigtes Einmass: 0.2 ml, meist sind die minimalen Volumina der Pipetten zu gering, um Verdünnungen zu machen. Deshalb wird in einem separaten Gefäss verdünnt:
5 ml Probe (10%)
45 ml Wasser (90%)
Die Mischung wird gemischt und davon 0.2 ml in die Küvette pipettiert. Das Resultat ist mit 10 zu multiplizieren.

Mit Aufstockungen können Proben gemessen werden, deren Gehalte geringer sind als der Messbereich eines bestimmten Küvettentests. Diese Praxis wird in der Regel nicht benötigt, weshalb an dieser Stellen nicht näher darauf eingegangen wird.

Vergleich Fotometer



Im Wesentlichen sind keine grossen Unterschiede zwischen den Geräten der verschiedenen Hersteller auszumachen. Beim CSB in den höheren Messbereichen (Probe 1 und 2) lag Hach-Lange etwas höher als Macherey Nagel. Beim Nitrat lag Macherey Nagel etwas höher als Hach-Lange.

Fazit

Mehrheitlich wurde sehr gut gearbeitet (geringe Toleranzgrenzen).

Die eigene Arbeit sollte immer wieder überprüft werden durch das Messen von Standardlösungen, Teilnahme an Ringversuchen, Vergleiche mit anderen

Die verwendeten Gerätschaften sind regelmässig zu prüfen (Pipetten, Temperatur Aufschlussblock, Timer, Fotometer).

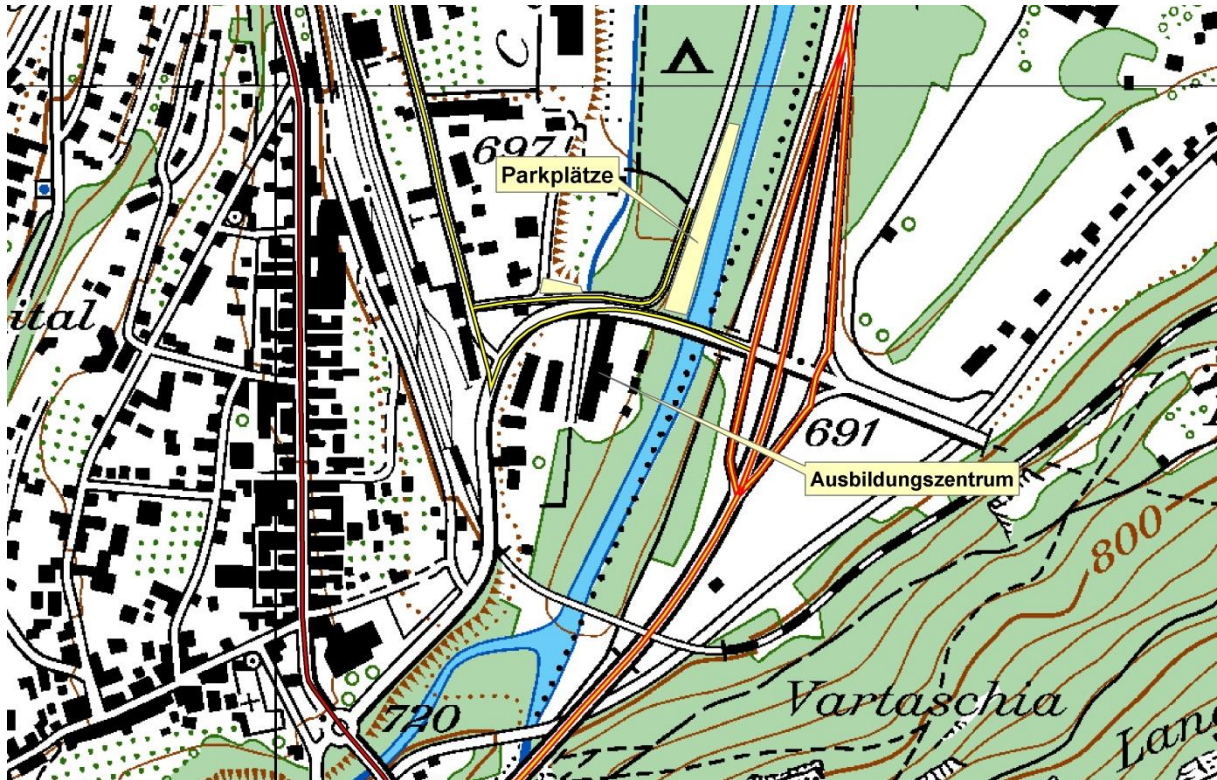
Die Messvorschriften der Küvettentests sind genau zu befolgen (Temperaturen, Zeiten, Mengen, Verfalldatum usw.)

Mittagessen und Nachmittagsprogramm

Zeitplanänderung (gegenüber Einladung):

Apero 12:00 Uhr

Mittagessen 12:30 Uhr



Abfahrt nach Thusis: 14:00 Uhr

Nachmittag: Anfahrt am besten via Autobahn (Richtung Süd) Ausfahrt Thusis süd), danach 3 Mal rechts abbiegen.
Bitte mit möglichst wenigen Autos fahren, da Parkplätze in Pantnun begrenzt sind. Parkieren entlang des Baches (gratis) oder auf öffentlichem Parkplatz (gebührenpflichtig).

Programm:

14:30 Uhr Einführung durch Hansueli Roth (Feuerwehrinspektor)

14:40 - 15:05 Gruppe 1

15:10 - 15:35 Gruppe 2

15:40 - 16:05 Gruppe 3