Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 75 (1984)

Heft: 2

Artikel: Allgemeine statistische Überlegungen zur Aussagekraft von Analysenresultaten = Some general statistical considerations concerning the quality of analytical results

Autor: Roth, H.R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982702

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 75, 157–166 (1984)

Allgemeine statistische Überlegungen zur Aussagekraft von Analysenresultaten

Some General Statistical Considerations Concerning the Quality of Analytical Results

H. R. Roth
Institut für Tierproduktion, ETH, Zürich

Einleitung

Wir stoßen laufend auf die Darstellung von Analysenresultaten in der Form

$$22{,}661 \pm 0{,}385 \quad (n = 6)$$

wobei 22,661 offenbar den Mittelwert aus $n = 6$ Messungen darstellt und 0,385 dem Leser eine Vorstellung über die Genauigkeit geben soll. Ich will nun die Behauptung wagen, daß in der Praxis eine Darstellung in obiger Form sehr oft irreführend ist. In meinem Vortrag möchte ich aufzeigen, unter welchen Voraussetzungen eine vernünftige Aussage über die Vertrauenswürdigkeit von Analysenresultaten gemacht werden kann.

Absolut nötig ist das Verfolgen des gesamten Werdeganges eines Analysenresultats. Am Anfang steht ein Los, über dessen Qualität etwas ausgesagt werden muß. Daß sich einzelne Lose in ihrer Dimension, ihrem Material und in ihrer Qualitätseigenschaft stark unterscheiden können, geht aus der folgenden Aufstellung hervor:

Los	«Qualität»
Schiffsladung mit Kohle	Verbrennungswert, Aschegehalt
Lastwagen mit Obst	Cu-Rückstand
200 Düngersäcke	N-Gehalt
Honigdosen im Verkaufsregal	Nettogewicht
Brote in Bäckerei	Rohfasergehalt
Wasser in einem Teich	Keimzahl, Temperatur
Luft in der Bahnhofstraße	SO_2-Gehalt
1 t Saatgut	Anzahl Unkrautsamen pro 100 g

Das Material kann aus eindeutig erkennbaren Einzelteilen bestehen oder eine unstrukturierte Masse bilden. In beiden Fällen kann eine bereits erfolgte Gruppierung des Materials, zum Beispiel in Form einer Verpackung, vorliegen.

Das interessierende Merkmal kann eine qualitative Eigenschaft des Materials betreffen, welche eindeutig bestimmbar ist. Die Vertrauenswürdigkeit eines entsprechenden Befundes kann in dieser Situation relativ einfach beurteilt werden. Die entsprechende statistische Literatur ist sehr umfassend.

Im folgenden wollen wir uns der wesentlich komplexeren Situation zuwenden, wo das interessierende Merkmal eine quantitative Eigenschaft des Materials betrifft, welche mit einem Meßverfahren mehr oder weniger genau erfaßt werden kann.

Meist sind wir an der mittleren Qualität eines Loses interessiert und nicht direkt an der Variabilität innerhalb des Loses. Sobald wir jedoch eine Aussage über die Vertrauenswürdigkeit eines Analysenresultates haben möchten, sind wir auf die Kenntnis der Art und des Ausmaßes der Streuungsursachen angewiesen. Nur so lassen sich Qualitätskontrollen mit vorgegebenem Produzenten- und Konsumentenrisiko durchführen oder gemessene Abweichungen von einem Sollwert objektiv beurteilen (1–3).

Das einfachste statistische Modell eines Analysenresultats

Wird dem Los eine Probe entnommen und im Laboratorium analysiert, dann setzt sich der Meßwert aus drei Komponenten zusammen:

$$y = Y + \lambda + m$$

wobei y = Meßwert
Y = unbekannte durchschnittliche Qualität des Loses
λ = unbekannte zufällige Abweichung der Laborprobe von Y
m = unbekannte zufällige Abweichung des Meßwertes vom richtigen Wert der Laborprobe.

Der Betrag von λ hängt von der Inhomogenität des Loses ab, welche durch die Varianz σ_I^2 charakterisiert werden kann. Die Varianz von λ muß bei zufälliger Probenahme mit σ_I^2 übereinstimmen.

Den Meßfehler m wollen wir vorläufig nicht in einzelne Komponenten zerlegen. Die Varianz von m bezeichnen wir mit σ_M^2. Sofern der Meßfehler unabhängig ist vom wahren Wert der Laborprobe, so setzt sich die Varianz des Meßwertes y additiv aus den Komponenten σ_I^2 und σ_M^2 zusammen:

$$\sigma_y^2 = \sigma_I^2 + \sigma_M^2.$$

Der Meßwert y kann unter Umständen eine riesige Variabilität (Unsicherheit) aufweisen und ist somit kaum repräsentativ für die Qualität des Loses. Leider gibt uns die eine Messung überhaupt keinen Anhaltspunkt über die Größenordnung der Varianzen σ_y^2, σ_I^2 und σ_M^2.

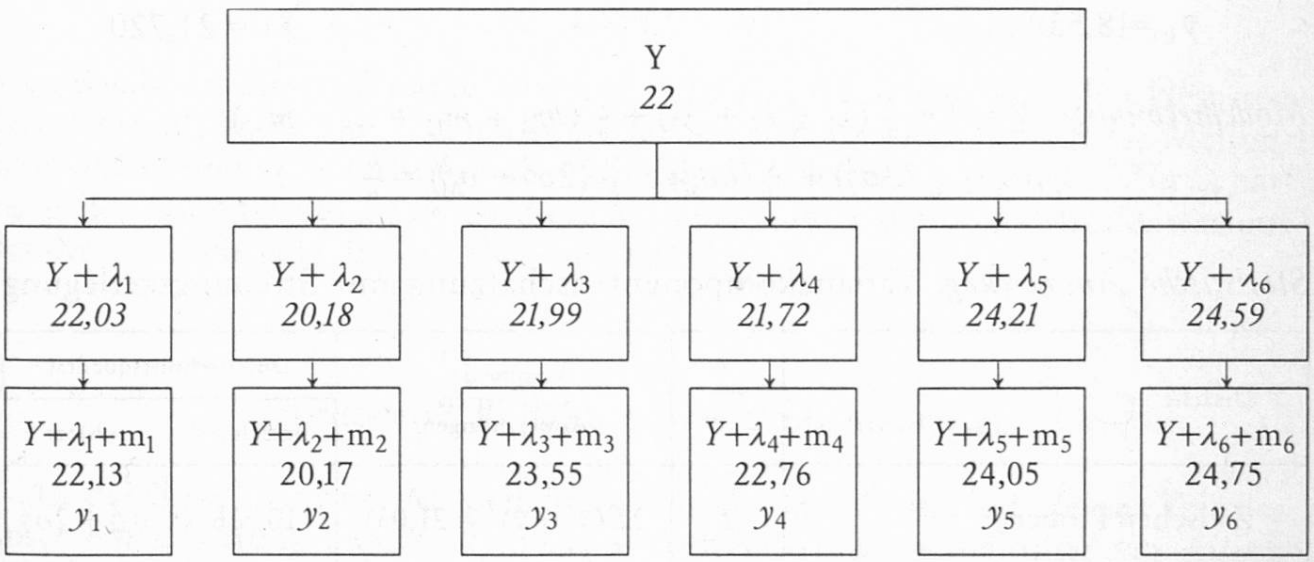
Die folgenden Maßnahmen können zur Steigerung der Aussagefähigkeit des Analysenresultates beitragen:

1. Reduktion von σ_I^2 durch Mischen innerhalb des Loses. Dies ist nicht immer durchführbar und auch nicht immer sinnvoll. Fragwürdig ist ein Mischen dann, wenn innerhalb des Loses eine deutliche Unterteilung in Schichten erkennbar ist, zum Beispiel hervorgerufen durch verschiedene Herkunft einzelner Teile oder durch ein Material, welches selbst zur Schichtbildung neigt. Weisen nämlich die einzelnen Schichten unterschiedliche Qualität oder eine unterschiedliche Heterogenität auf, dann sollte man ein Mischen unterlassen, dafür aber einen entsprechenden Stichprobenplan anwenden.
2. Reduktion von σ_M^2 durch Verbesserung der Meßmethode.
3. Die Zahl der Laborproben erhöhen.
4. Mehrere Analysen pro Laborprobe durchführen.

Die Maßnahmen 3 und 4 führen zu mehreren Meßwerten, welche zu einem Mittelwert $\bar{y}$ zusammenzufassen sind.

Welche Auswirkungen das Stichprobenverfahren auf die Unsicherheit eines berechneten Mittelwertes haben kann, soll anhand von drei möglichen Varianten demonstriert werden. Obwohl in allen Varianten der analytische Aufwand identisch ist, ergeben sich Unterschiede. Die Modellrechnung gibt jeweils ein genaues Bild über die zu erwartende Varianz $\sigma_{\bar{y}}^2$ des Mittelwertes. Die aus den Meßwerten berechnete Größe $s_{\bar{y}}$ heißt Standardfehler. Das Quadrat $(s_{\bar{y}})^2$ ist ein Schätzwert für $\sigma_{\bar{y}}^2$. Simulierte Zahlenwerte sollen zum besseren Verständnis der statistischen Auswertung beitragen. Kursiv gedruckte Zahlen sind hypothetische, für den Analysator aber unbekannte Werte.

Simuliertes Beispiel, Variante A mit 6 einfach analysierten Laborproben ($\sigma_I^2 = 4,\ \sigma_M^2 = 1$)



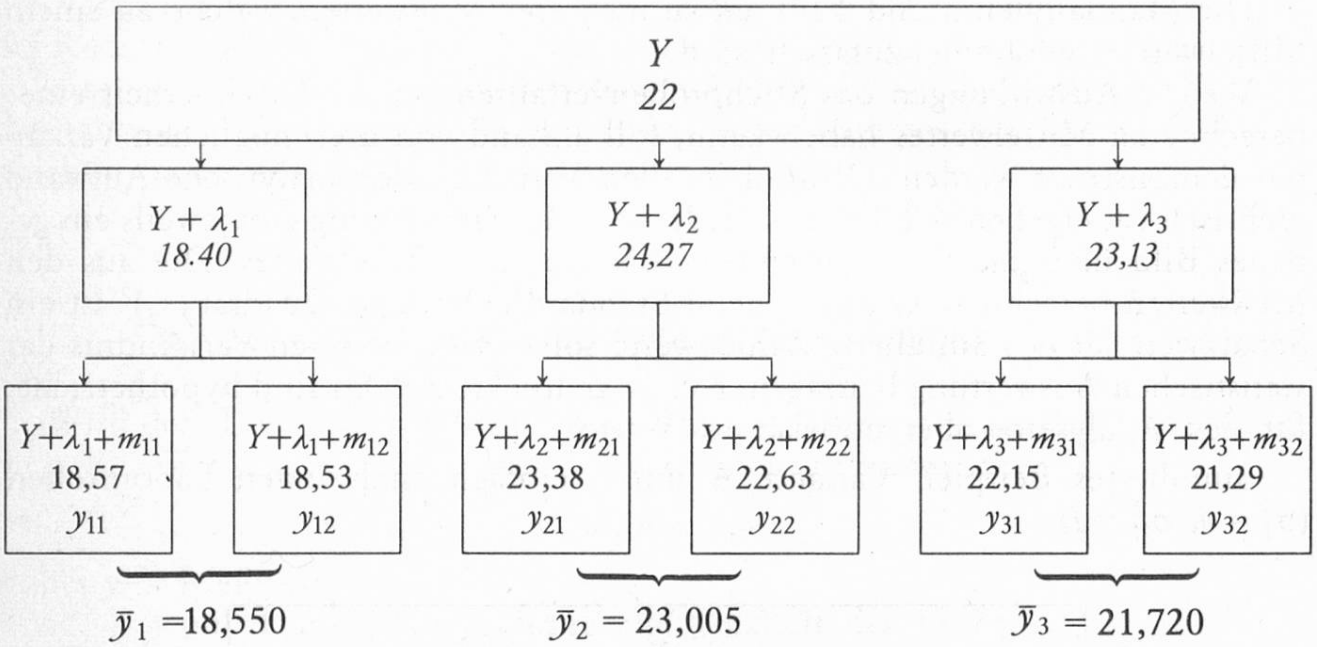
Modellrechnung: $\bar{y} = Y + \frac{1}{6}(\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_6) + \frac{1}{6}(m_1 + m_2 + \ldots + m_6)$

$$\sigma_{\bar{y}}^2 = \frac{1}{36}(6\sigma_I^2) + \frac{1}{36}(6\sigma_M^2) = \frac{1}{6}(\sigma_I^2 + \sigma_M^2) = \frac{5}{6}$$

Statistische Auswertung: $\bar{y} = 22{,}902$
$s = 1{,}627$
$s_{\bar{y}} = s/\sqrt{6} = 0{,}664$
$\Big\}$ $Y = 22{,}902 \pm 0{,}664$

Kommentar: Es gibt hier keine Möglichkeit für die Schätzung der einzelnen Varianzkomponenten σ_I^2 und σ_M^2. Nur die Summe $\sigma_I^2 + \sigma_M^2$ kann mit der berechneten Streuung s^2 geschätzt werden oder $\sqrt{\sigma_I^2 + \sigma_M^2}$ mit der Standardabweichung s. Dafür liefert diese Variante den Mittelwert $\bar{y}$ mit der kleinst möglichen Streuung $\sigma_{\bar{y}}^2$. In der folgenden Variante lassen sich die einzelnen Varianzkomponenten schätzen. Der Mittelwert $\bar{y}$ wird jedoch eine größere Unsicherheit aufweisen.

Simuliertes Beispiel, Variante B mit 3 doppelt analysierten Laborproben ($\sigma_I^2 = 4$, $\sigma_M^2 = 1$).



Modellrechnung: $\bar{y} = Y + \frac{2}{6}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + \frac{1}{6}(m_{11} + m_{12} + \ldots + m_{32})$

$$\sigma_{\bar{y}}^2 = \tfrac{4}{36}(3\sigma_I^2) + \tfrac{1}{36}(6\sigma_M^2) = \tfrac{1}{6}(2\sigma_I^2 + \sigma_M^2) = \tfrac{9}{6}$$

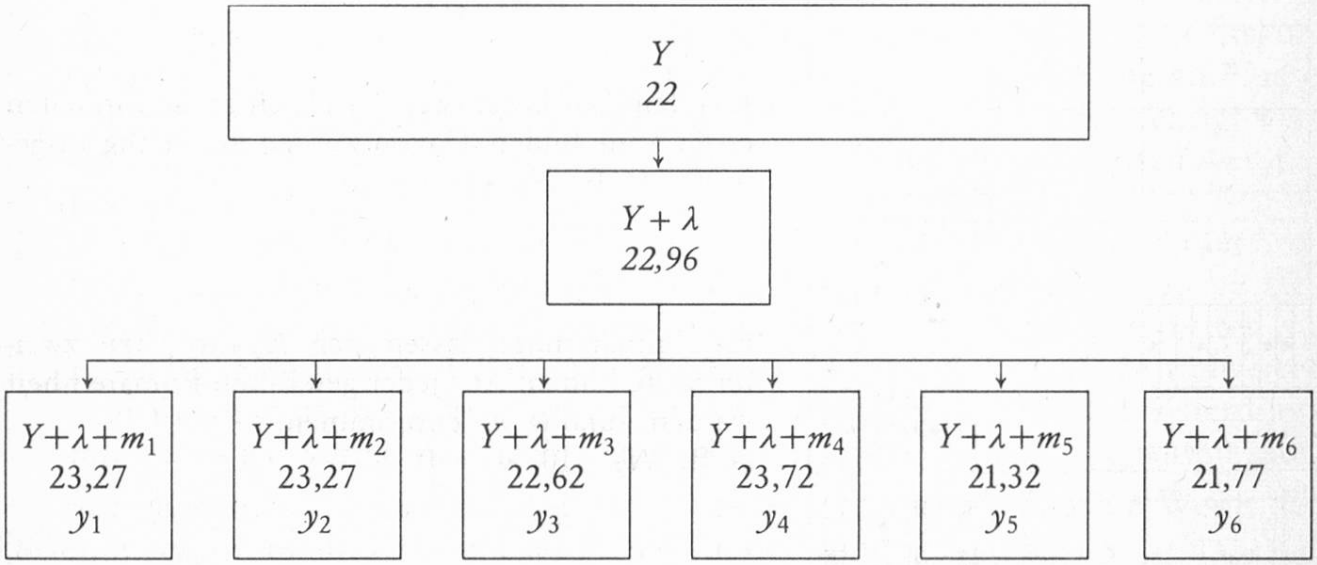
Statistische Auswertung: Varianzkomponentenschätzung mit Streuungszerlegung

Ursache	FG	Summe der quadrierten Abweichungen	Durchschnittsquadrat	
			berechnet	schätzt
Zwischen Proben	2	$2\sum_i(\bar{y}_i - \bar{y})^2 = 21{,}031$	10,516	$\sigma_M^2 + 2\sigma_I^2$
Innerhalb Proben	3	$\sum_i\sum_j(y_{ij} - \bar{y}_i)^2 = 0{,}652$	0,217	σ_M^2
Total	5	$\sum_i\sum_j(y_{ij} - \bar{y})^2 = 21{,}683$		

$\bar{y} = 21{,}092$
$s_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{1}{6}(2\hat{\sigma}_I^2 + \hat{\sigma}_M^2)} = \sqrt{\frac{1}{6}(10{,}516)} = 1{,}324$ } $Y = 21{,}092 \pm 1{,}324$

geschätzte Varianzkomponenten: $\hat{\sigma}_M^2 = 0{,}217 \cdot \hat{\sigma}_I^2 = 5{,}150$

Simuliertes Beispiel, Variante C mit einer 6fach analysierten Laborprobe ($\sigma_I^2 = 4$, $\sigma_M^2 = 1$)



Modellrechnung: $\bar{y} = Y + \lambda + \frac{1}{6}(m_1 + m_2 + \ldots + m_6)$

$$\sigma_{\bar{y}}^2 = \sigma_I^2 + \frac{1}{36}(6\sigma_M^2) = \sigma_I^2 + \frac{1}{6}\sigma_M^2 = \frac{25}{6}$$

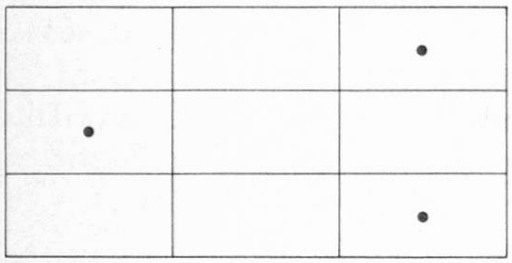
Statistische Auswertung: $\bar{y} = 22{,}661$
$s = 0{,}944$
$s_{\bar{y}} = 0{,}385$ } $Y = 22{,}661 \pm 0{,}385$

Kommentar: In dieser Variante haben wir auf rechnerischem Weg den kleinsten Standardfehler $s_{\bar{y}}$ ermittelt. Diese Zahl bezieht sich aber hier nur auf die Meßungenauigkeit und verleitet somit zu völlig falschen Schlußfolgerungen. Zur Schätzung der Qualität des Loses ist diese Variante immer die ungünstigste, was aus der Modellrechnung für $\sigma_{\bar{y}}^2$ klar hervorgeht.

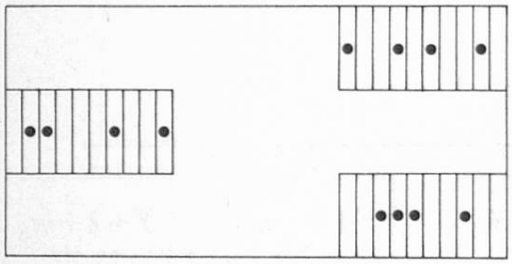
Schrittweise Reduktion des Probenmaterials

In der Regel wird bei Massengütern nur ein verschwindend kleiner Teil des Loses einer Prüfung unterzogen. Wer sich diese Größenverhältnisse vor Augen hält, stellt unwillkürlich die Frage nach der Aussagefähigkeit eines Analysenresultats. Auf keinen Fall darf man sich von der im Laboratorium erreichbaren hohen Analysengenaugkeit blenden lassen, denn die Art der Probengewinnung, die Anzahl und die Größe der Proben und ihre Reduktion sind ebenfalls wichtig.

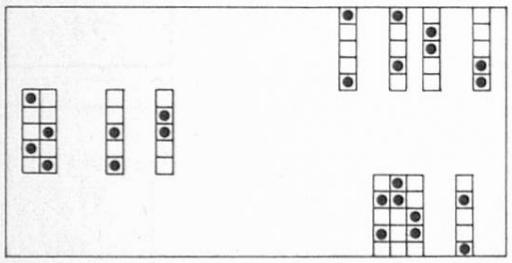
Die Reduktion des Materials erfolgt meist in mehreren Stufen eventuell parallel mit einem Zerkleinerungsprozeß. Für jede Stufe gilt es Entscheidungen zu treffen, welche von der Variabilität des Materials in der jeweiligen Stufe, von den Kosten und von der geforderten statistischen «Sicherheit» der Aussage abhängen. Bei der stufenweisen Reduktion wählt man zweckmäßigerweise ein systematisches Vorgehen, wie es in Abbildung 1 angedeutet wird.



Aus dem Los lassen sich N_1 gleich große Einheiten erster Stufe bilden. Davon werden n_1 zufällig ausgewählt. (z. B. $N_1 = 9, n_1 = 3$)



Pro Primäreinheit lassen sich N_2-Einheiten zweiter Stufe bilden. Aus jeder gewählten Primäreinheit werden zufällig n_2 entnommen.
(z. B. $N_2 = 10,\ n_2 = 4$)



Pro Sekundäreinheit lassen sich N_3 Einheiten dritter Stufe bilden. Aus jeder gewählten Sekundäreinheit werden zufällig n_3 entnommen.
(z. B. $N_3 = 5,\ n_3 = 2$)

Abb. 1. Vorgehen bei der stufenweisen Reduktion des Probenmaterials

Die Aufteilung kann analog bis zu einer beliebigen Stufenzahl fortgesetzt werden. Wir wollen jedoch annehmen, daß die eigentlichen Messungen an den Einheiten der dritten Stufe durchgeführt werden.

Stufe	Anzahl der vorhandenen Einheiten	Davon ausgewählt	Streuung zwischen den Einheiten
0	1	1	–
1	N_1	n_1	σ_1^2
2	N_1N_2	n_1n_2	σ_2^2
3	$N_1N_2N_3$	$n = n_1n_2n_3$	σ_3^2

Mit y_{ijk} bezeichnen wir den Meßwert an der k-ten Einheit dritter Stufe innerhalb der j-ten Sekundäreinheit innerhalb der i-ten Primäreinheit. Die Herkunft jeder Probe muß also festgehalten werden. Die mittlere Qualität des Loses schätzen wir mit dem Mittelwert aller Meßwerte

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} \sum_{k=1}^{n_3} y_{ijk}$$

Nach *Stange* (4, 5) gehört zu diesem Schätzwert die Varianz

$$\sigma_{\bar{y}}^2 = \frac{1}{n_1}\left(1 - \frac{n_1}{N_1}\right)\sigma_1^2 + \frac{1}{n_1 n_2}\left(1 - \frac{n_2}{N_2}\right)\sigma_2^2 + \frac{1}{n_1 n_2 n_3}\left(1 - \frac{n_3}{N_3}\right)\sigma_3^2$$

Wir wollen aus dieser Formel einige wichtige Schlußfolgerungen ableiten:

1. Die in Klammern gesetzten Ausdrücke bezeichnet man als Endlichkeitskorrekturen. Sie geben den nicht geprüften Anteil der jeweiligen Stufe an. Diese Faktoren müssen in der Praxis meist nur für die erste Stufe berücksichtigt werden, da in den höheren Stufen die Zahl der vorhandenen Einheiten wesentlich größer ist als die Zahl der ausgewählten Einheiten.
2. Die Streuung jeder Stufe wird im Verhältnis zur Gesamtzahl der in dieser Stufe durchgeführten Beobachtungen herabgesetzt. Es lohnt sich also, die Gesamtzahl der Beobachtungen $n = n_1 n_2 n_3$ so in die einzelnen Häufigkeiten n_1, n_2 und n_3 aufzuteilen, daß die zu erwartende Ungenauigkeit des Mittelwertes $\bar{y}$ in Relation zum erforderlichen Aufwand möglichst klein wird. Allerdings muß dazu das Verhältnis der einzelnen Streuungen σ_1^2, σ_2^2 und σ_3^2 bekannt sein.

Sofern man es nicht mit Routineproblemen zu tun hat, sind die Werte der Streuungen σ_1^2, σ_2^2 und σ_3^2 unbekannt, so daß der Wert $\sigma_{\bar{y}}^2$ zu schätzen ist. Die Berechnung der Streuung der Einzelwerte nach der Formel

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y})^2$$

hilft uns dabei sehr wenig. Wir berechnen zuerst die Mittelwerte auf allen Stufen. Zuerst die $n_1 n_2$ Mittelwerte auf der zweiten Stufe

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_3} \sum_{k=1}^{n_3} y_{ijk}$$

und daraus die n_1 Mittelwerte erster Stufe

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} \bar{y}_{ij}$$

Die Summen der quadrierten Abweichungen

$$S_1 = n_2 n_3 \sum_{i=1}^{n_1} (\bar{y}_i - \bar{y})^2$$

$$S_2 = n_3 \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

$$S_3 = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} \sum_{k=1}^{n_3} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$$

$$S = S_1 + S_2 + S_3 = \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y})^2$$

werden in der bekannten Art zusammengestellt:

Stufe	Summe der Quadrate	Anzahl Freiheitsgrade	Quotient	Der Quotient ist ein Schätzwert für
1	S_1	$n_1 - 1$	$S_1/(n_1 - 1)$	$\sigma_3^2 + n_3\sigma_2^2 + n_3 n_2 \sigma_1^2$
2	S_2	$n_1 (n_2 - 1)$	$S_2/[n_1 (n_2 - 1)]$	$\sigma_3^2 + n_3\sigma_2^2$
3	S_3	$n_1 n_2 (n_3 - 1)$	$S_3/[n_1 n_2 (n_3 - 1)]$	σ_3^2
Total	S	$n_1 n_2 n_3 - 1$	–	–

Sofern die Endlichkeitskorrekturen vernachläßigt werden können, vereinfacht sich die Formel für $\sigma_{\bar{y}}^2$ erheblich. In diesem Fall liefert der Quotient $S_1/[(n_1 - 1)\, n_1 n_2 n_3]$ eine erwartungstreue Schätzung für die Varianz $\sigma_{\bar{y}}^2$ des Mittelwertes $\bar{y}$ mit $n_1 - 1$ Freiheitsgraden.

Aus der Zahl der Freiheitsgrade kann entnommen werden, daß mindestens 2 Untereinheiten pro Obereinheit gewählt werden müssen, damit alle Streuungskomponenten geschätzt werden können. Bei mehr als drei Stufen, was in der Praxis sehr bald benötigt wird, steigt der Analysenaufwand ganz erheblich an. Kann hier die Bildung von Mischproben eine vernünftige Abhilfe schaffen?

Die Bildung von Mischproben

Der Analysenaufwand läßt sich unter Umständen stark einschränken, wenn mehrere Proben derselben Stufe zu einer Mischprobe zusammengefaßt werden. Sofern der Mischvorgang zu homogenen Mischproben führt, genügen dann einige Laborproben (welche eventuell mehrfach analysiert werden) für eine Schätzung der mittleren Qualität. Während diese Technik unbestreitbare Vorteile aufweist, verführt sie doch oft zu Genauigkeitsaussagen, welche als zu optimistisch bezeichnet werden müssen.

Der besonders häufige Fall, wo nur eine Mischprobe hergestellt wird, ist aus statistischer Sicht oft problematisch. Das Analysenresultat kann durchaus sehr

genau sein, aber eine Abschätzung der Genauigkeit ist nur möglich, wenn die einzelnen Streuungskomponenten bereits aus früheren Untersuchungen bekannt sind. Die Information über die Variabilität innerhalb des Loses geht nämlich verloren. Wir können mit anderen Worten nicht entscheiden, ob die Mischprobe repräsentativ ist oder nicht. Dieses Verfahren ist deshalb nur bei Routineüberwachungen mit bekannten Streuungskomponenten zu empfehlen.

Wenn man eine Aussage über die Variabilität eines Analysenresultats haben möchte und über keine Vorinformation verfügt, dann muß man mindestens 2 gleichwertige Mischproben herstellen. Andernfalls wird die Aussage immer nur für die Mischprobe Gültigkeit haben und nicht für das Los.

Die theoretische Ableitung der Eigenschaft von Schätzwerten, welche aus Mischproben bstimmt worden sind, ist recht aufwendig. Der klassische Ansatz wird von *Cameron* (6) und *Duncan* (7, 8) aufgezeigt. Untersuchungen von *Elder* et al. (9) basieren auf komplizierteren Modellen, bringen aber für die Praxis keine wesentlich neuen Entscheidungshilfen.

Die Berechnung von Vertrauensintervallen

Ein Vertrauensintervall wird so konstruiert, daß es den unbekannten Wert Y mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-\alpha$ einschließt. Bei einer vorgegebenen statistischen Sicherheit $1-\alpha$ ist man natürlich an möglichst kurzen Intervallen interessiert. Für normalverteilte Mittelwerte $\bar{y}$ berechnet man die Grenzen nach der Formel

$$\bar{y} \pm t_{\alpha/2;\nu} \cdot s_{\bar{y}}$$

wobei $s_{\bar{y}}$ der aus den Messungen berechnete Standardfehler des Mittelwertes $\bar{y}$ ist. Der Zahlenfaktor $t_{\alpha/2;\nu}$ berücksichtigt neben der geforderten Sicherheit die Tatsache, daß $s_{\bar{y}}$ nur mehr oder weniger gut mit dem wahren Wert $\sigma_{\bar{y}}$ übereinstimmt. Die Zahl ν ist der Freiheitsgrad, welcher zum Standardfehler $s_{\bar{y}}$ gehört und beim soeben betrachteten hierarchischen Modell den Wert $n_1 - 1$ aufweist.

Die Länge des Intervalls richtet sich somit nach dem Standardfehler $s_{\bar{y}}$ und nach dem t-Wert, welcher bei kleinem Freiheitsgrad $\nu = n_1 - 1$ stark ins Gewicht fallen kann. Aufgrund dieser Überlegungen sollten mindestens drei Primäreinheiten dem Los entnommen oder mindestens drei Mischproben hergestellt werden.

Zum simulierten Beispiel berechnen wir nun noch die 95% Vertrauensintervalle.

Variante A: $Y = \bar{y} \pm t_{0,025;5} \cdot s_{\bar{y}} = 22{,}902 \pm 2{,}571 \cdot 0{,}664 \rightleftarrows \begin{matrix} 24{,}609 \\ 21{,}195 \end{matrix}$

Variante B: $Y = \bar{y} \pm t_{0,025;2} \cdot s_{\bar{y}} = 21{,}092 \pm 4{,}303 \cdot 1{,}324 \rightleftarrows \begin{matrix} 26{,}789 \\ 15{,}395 \end{matrix}$

Variante C: Keine Aussage möglich

Zusammenfassung

Anhand von fiktiven Beispielen wird aufgezeigt, daß die Aussagekraft von Analysenresultaten nicht nur von der im Laboratorium erzielbaren Meßgenauigkeit, sondern oft er-

heblich von der Art der Probengewinnung abhängt. Probleme bei der Verwendung von Mischproben werden kurz diskutiert.

Résumé

A l'aide d'exemples fictifs nous démontrons que la qualité de résultats d'analyses ne peut être attribuée uniquement à la précision des mesures effectuées dans les laboratoires. Souvent nous constatons que celle-ci dépend considérablement de la manière dont les échantillons ont été récoltés. Une brève discussion touche aux problèmes posés par l'utilisation d'échantillons moyens (mélanges).

Summary

The discussion of some fictive examples shows that the quality of analytical results is not only dependent on the precision reached in the laboratories, but is sometimes considerably influenced by the sampling process. A short discussion is given on the problems arising when composite samples are used.

Literatur

1. *Bingham, R. S., Jr.:* Bulk Sampling – A common sense viewpoint. Tappi **46**, 288–296 (1963).
2. *Kolthoff, I. M.* and *Elving, P. J.*, (eds.): Treatise on analytical chemistry. Part I, Vol. 1, 2nd ed. Wiley, New York 1978. Chapter 4 by *Currie, L. A.:* Sources of error and the approach to accuracy in analytical chemistry, pp. 95–242. Chapter 5 by *Mandel, J.:* Accuracy and precision: Evaluation and interpretation of analytical results, pp. 243–298. Chapter 6 by *Bicking, C. A.:* Principles and methods of sampling, pp. 299–359.
3. *Youden, W. J.:* The sample, the procedure, and the laboratory. Anal. Chem. **32** (13), 23A–36A (1960).
4. *Stange, K.:* Stichprobenverfahren bei der Beurteilung von Massengütern, insbesondere von Kohle. Mitteilungsblatt für mathematische Statistik **6**, 204–220 (1954).
5. *Stange, K.:* Statistische Methoden für den Verfahrens-Ingenieur. Chemie-Ingenieur-Technik **32**, 143–154 (1960).
6. *Cameron, J. M.:* The use of components of variance in preparing schedules for sampling of baled wool. Biometrics **7**, 83–96 (1951).
7. *Duncan, A. J.:* Bulk sampling: Problems and lines of attack. Technometrics **4**, 319–344 (1962).
8. *Duncan, A. J.:* Bulk Sampling. In: *Juran, J. M., Gryna, F. M.* and *Bingham, R. S.* (eds.): Quality control handbook, 3rd ed. pp. 25A1–25A13. McGraw-Hill, New York 1974.
9. *Elder, R. S., Thompson, W. O.* and *Myers, R. H.:* Properties of composite sampling procedures. Technometrics **22**, 179–186 (1980).

Dr. H. R. Roth
Institut für Tierproduktion
Gruppe Biometrie und
theoretische Populationsgenetik
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich