Universität Stuttgart

Comparison of different evaluation and assessment procedures

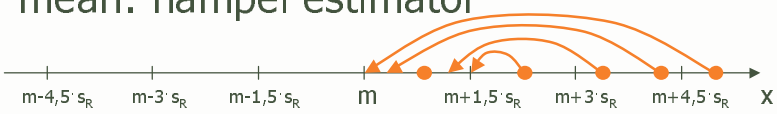
Dr.-Ing. Michael Koch

Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Universität Stuttgart
Dep. Hydrochemistry
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart
Tel.: +49 711/685-5444 Fax: +49 711/685-7809
E-mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de
http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch

1

Method 1 – Hampel estimator / q-method Z_U-scores

- from DIN 38402 –A45
- robust method used in Germany
- mean: hampel estimator



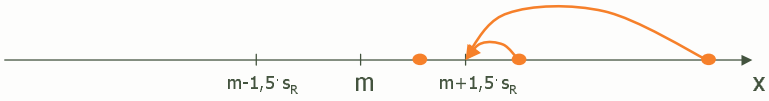
- std: q-method
  - from 1st quartile of the absolute differences
- modified, unsymmetrical Z-scores

Method 2 – Median / normalized IQR

- method used by Umgeni for the evaluation
- mean: median (central value)
- std: normalized IQR
  - difference between 1st and 3rd quartile, normalized to a standard deviation with a factor 0.7413
- Z-scores

Method 3 – Algorithm A

- recommended by ISO/DIS 13528
- mean: Huber estimator



- std:

$$s = 1.134\sqrt{\frac{\left(x_i^* - m^*\right)^2}{n-1}}$$

x_i^*: transformed values

- Z-scores

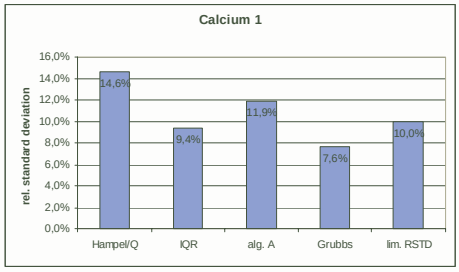
Method 4 – mean/std with Grubbs-test

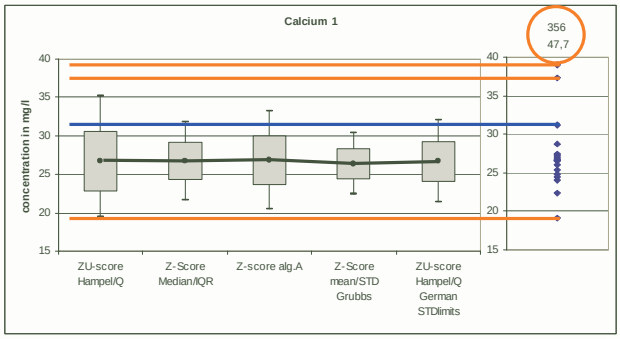
- Conventional statistics after elimination of outliers with the Grubbs-test
- Z-scores

Method 5 – limited std

- identical with method 1, but with limitation of the standard deviation based on experience from previous PTs
  - sulphate: 8%
  - chloride: 9%
  - Ca, Mg, Na, nitrate: 10%
  - K, Fe, fluoride: 12%
  - Mn: 15%
  - Al: 30%

Calcium - 1



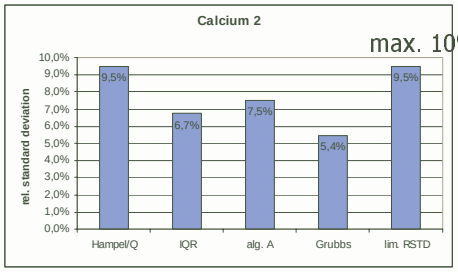


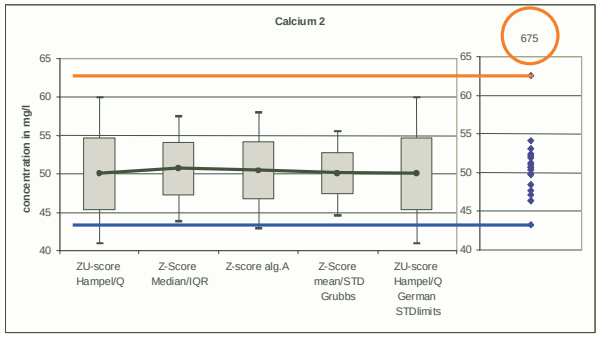
Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Universität Stuttgart

7

Calcium - 2

max. 10%

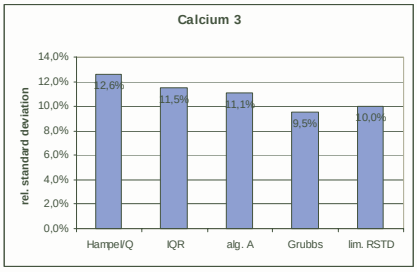


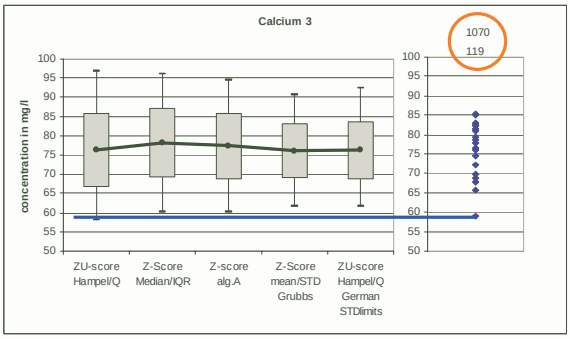


Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Universität Stuttgart

8

Calcium - 3



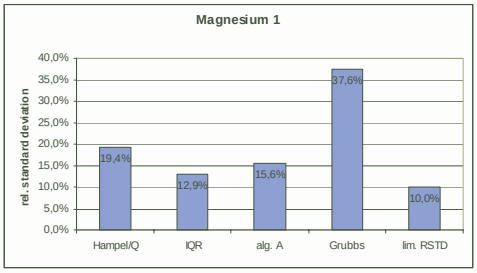


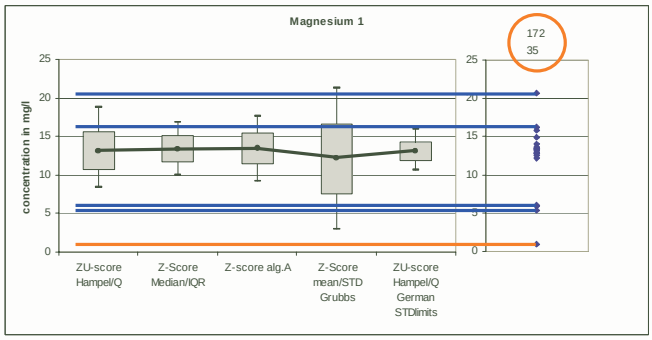
Calcium

- convention: 2 wrong values → not successful
- 5 labs completely out of range
- no difference in the assessment of labs between the 5 methods

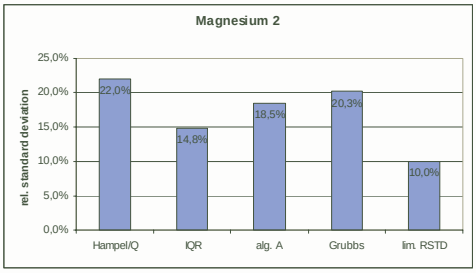
	calcium success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y N N	Y N N	Y N N	Y N N	Y N N
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
6	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y	Y Y Y
7	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
8	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
9	N N Y	N N Y	N N Y	N N Y	N N Y
10	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
11					
12	Y Y Y	Y N Y	Y Y Y	Y N Y	Y Y Y
13	N N Y	N N N	N N N	N N N	N N N
14	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
15					
16					
17	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
18	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
19	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
20	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
21	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
22	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
25	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

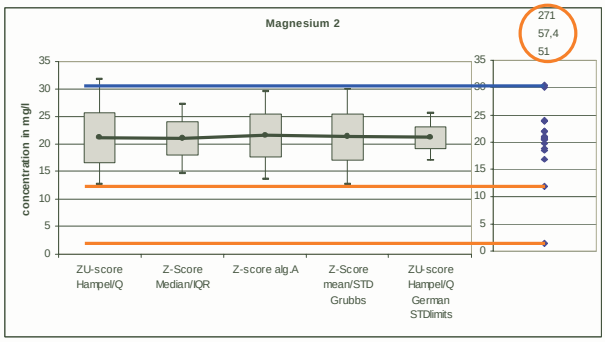
Magnesium - 1



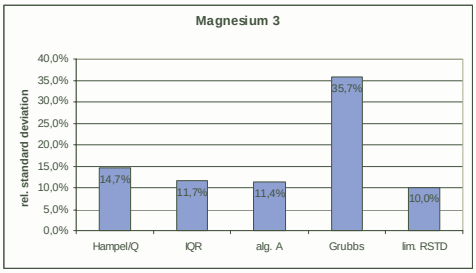


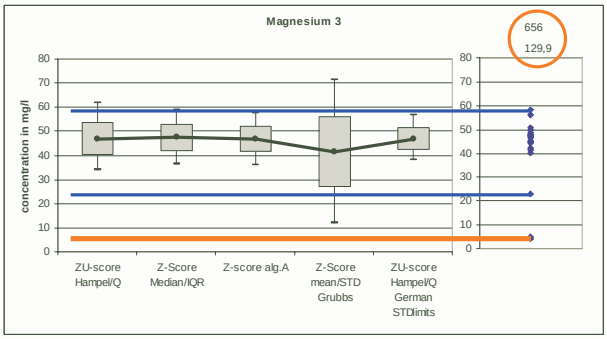
Magnesium - 2





Magnesium - 3



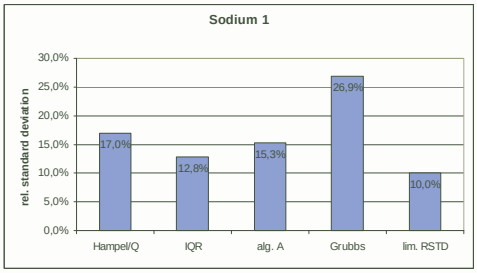


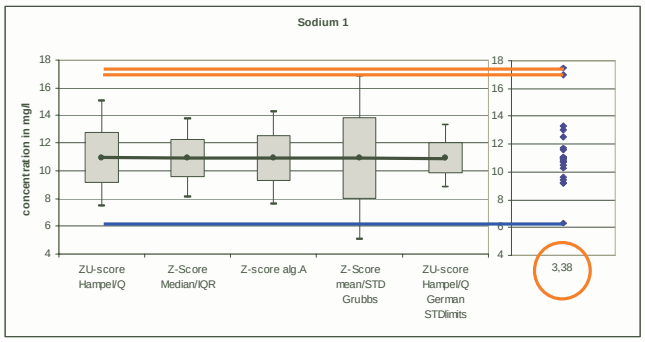
Magnesium

- 5(4) labs completely out of range
- 1 additional lab failed when using median/IQR, algorithm A or limited std (10%)
- 2 additional labs failed when using limited std (10%)

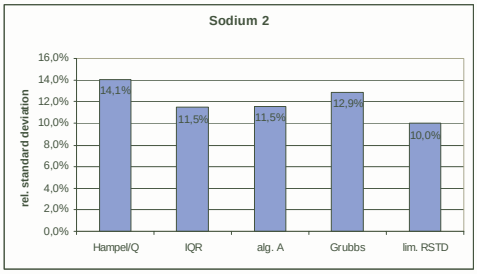
	magnesium success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y N Y	N N Y
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
6	N Y Y	N Y Y	N Y Y	Y Y Y	N N Y
7	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
8	N N N	N N N	N N N	Y N N	N N N
9	N N N	N N N	N N N	Y N Y	N N N
10	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
11					
12	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
13	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
14	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
15					
16					
17	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
18	N Y Y	N N Y	N N N	Y N Y	N N N
19					
20	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
21	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
22	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
25	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

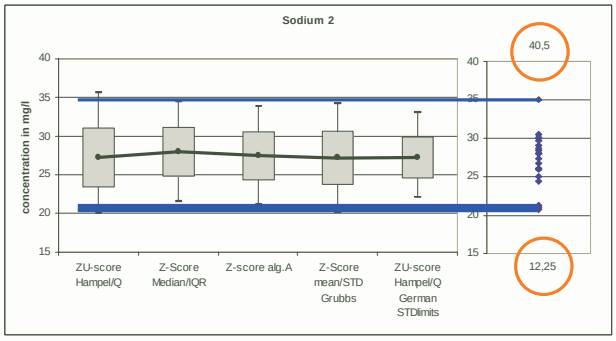
Sodium - 1



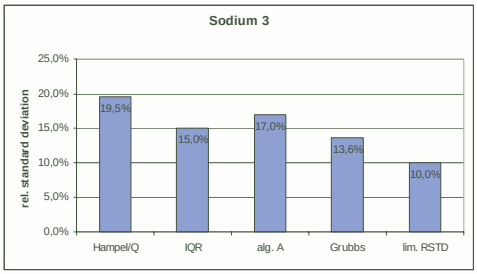


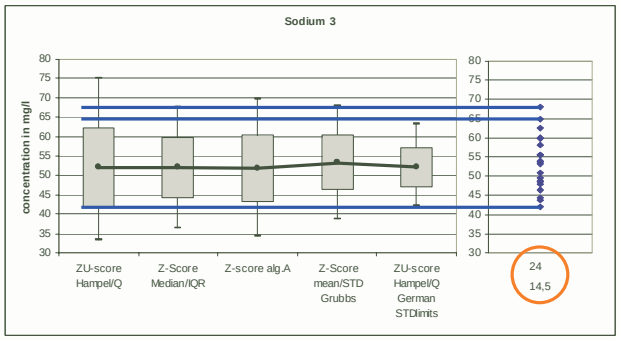
Sodium - 2





Sodium - 3



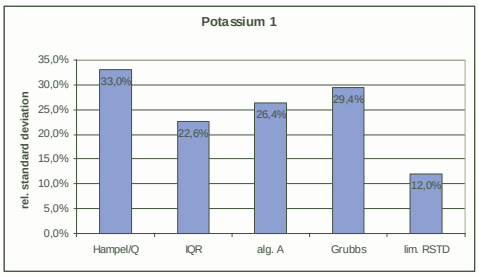


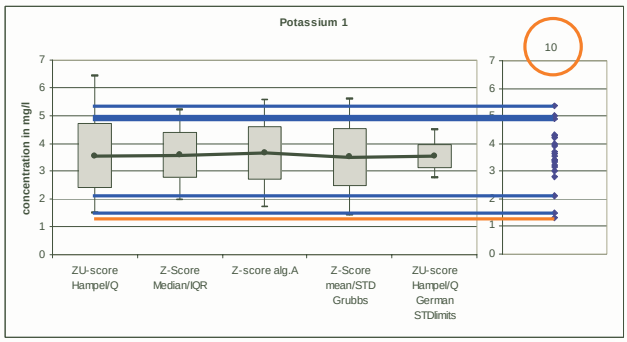
Sodium

- 2 labs completely out of range
- 1 additional lab failed when using median/IQR or limited std (10%)
- 2 additional labs failed when using limited std (10%)

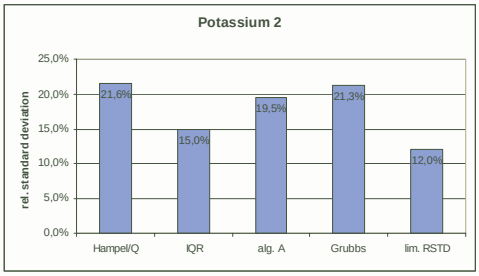
	sodium success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y Y N	Y Y N	Y Y N	Y Y N	Y Y N
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y N
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
6	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y Y Y	Y N N
7	N N Y	N N N	N N Y	N N N	N N N
8					
9	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
10	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
11	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
12	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
13	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y Y Y	Y N Y
14	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
15					
16					
17	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y N Y	Y N Y
18	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
19	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
20	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
21	N Y Y	N N Y	N Y Y	Y Y N	N N Y
22	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y N	Y Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

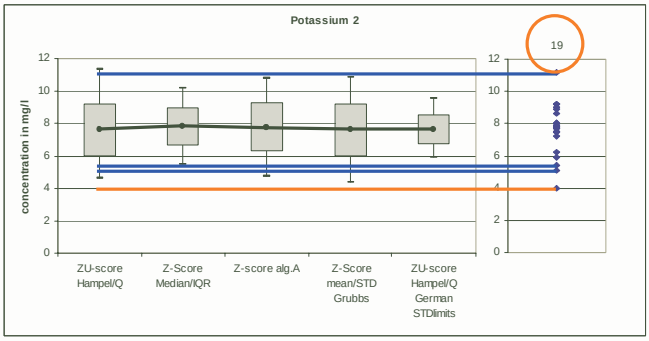
Potassium - 1



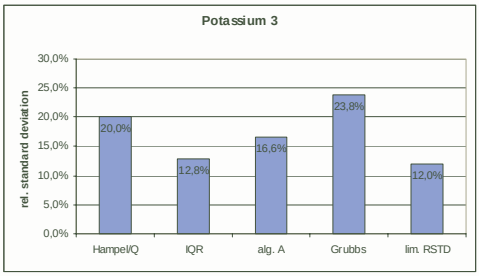


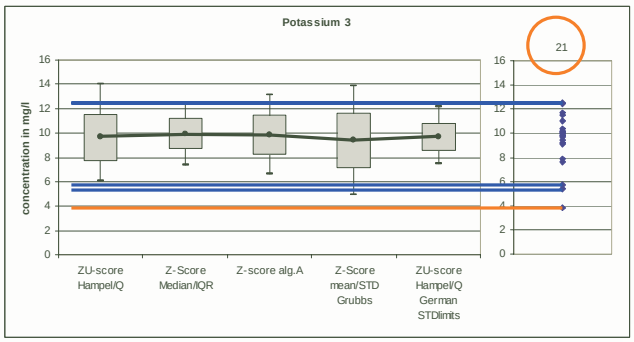
Potassium - 2





Potassium - 3



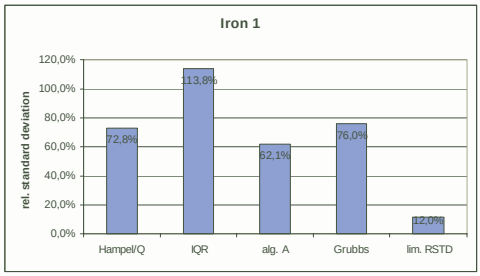


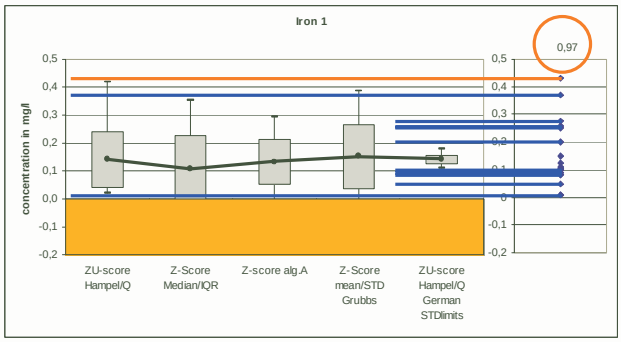
Potassium

- 2 labs completely out of range
- 2 additional labs out of range except for mean/std with Grubbs-test
- 1 additional lab failed when using median/IQR or limited std (12%)
- 1 additional lab failed when using limited std (12%)

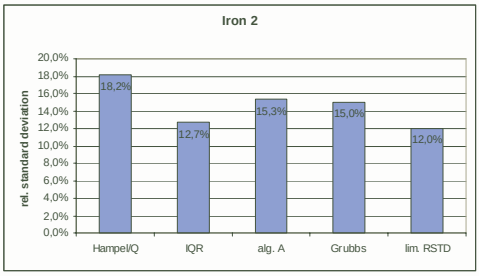
	potassium success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	~~Y N N~~	~~Y N N~~	~~Y N N~~	~~Y N N~~	~~N N N~~
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
6	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
7	~~N N N~~	~~N N N~~	~~N N N~~	Y N Y	~~N N N~~
8					
9	~~N Y N~~	~~N Y N~~	~~N Y N~~	~~N Y N~~	~~N Y N~~
10	Y Y Y	Y N Y	Y Y Y	Y Y Y	Y N Y
11	~~N Y N~~	~~N Y N~~	~~N Y N~~	N Y Y	~~N Y N~~
12	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
13	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
14	Y Y Y	N Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
15					
16					
17	Y Y Y	~~Y N N~~	Y N Y	Y N Y	~~N N N~~
18	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y N
19	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
20	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
21	Y Y Y	Y N Y	Y Y Y	Y Y Y	~~N N Y~~
22	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

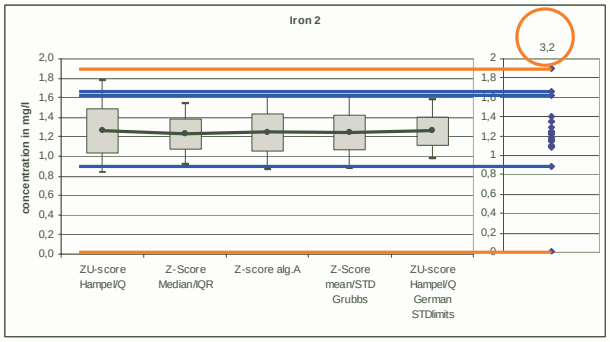
Iron - 1


Iron 1
rel. standard deviation
120,0%
100,0%
80,0%
60,0%
40,0%
20,0%
0,0%
72,8%
113,8%
62,1%
76,0%
12,0%
Hampel/Q
IQR
alg. A
Grubbs
lim. RSTD

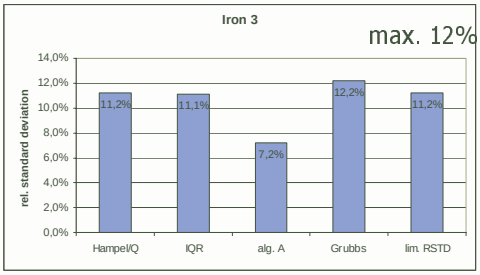

Iron 1
concentration in mg/l
0,97
ZU-score Hampel/Q
Z-Score Median/IQR
Z-score alg.A
Z-Score mean/STD Grubbs
ZU-score Hampel/Q German STDlimits

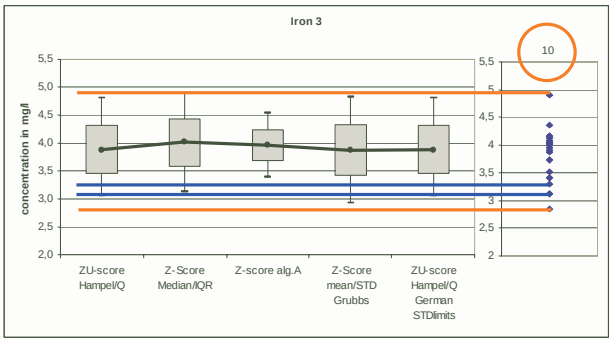
Iron - 2


Iron 2
rel. standard deviation
20,0%
18,0%
16,0%
14,0%
12,0%
10,0%
8,0%
6,0%
4,0%
2,0%
0,0%
18,2%
12,7%
15,3%
15,0%
12,0%
Hampel/Q
IQR
alg. A
Grubbs
lim. RSTD


Iron 2
concentration in mg/l
3,2
ZU-score Hampel/Q
Z-Score Median/IQR
Z-score alg.A
Z-Score mean/STD Grubbs
ZU-score Hampel/Q German STDlimits

Iron - 3



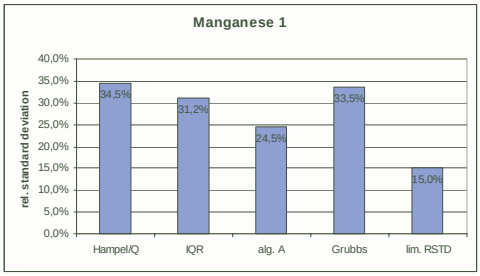


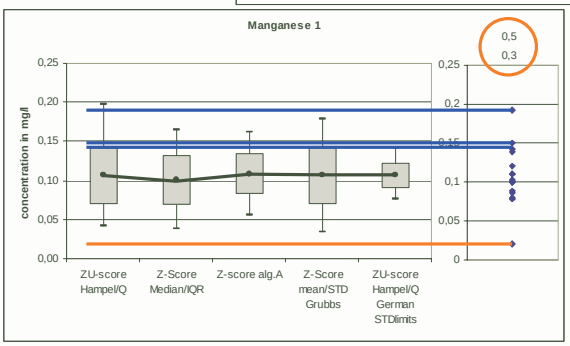
Iron

- 2 labs completely out of range
- 1 additional lab out of range except for Hampel/Z_U
- 1 additional lab failed when using Hampel/Z_U or limited std (12%)
- 2 additional labs failed when using limited std (12%)

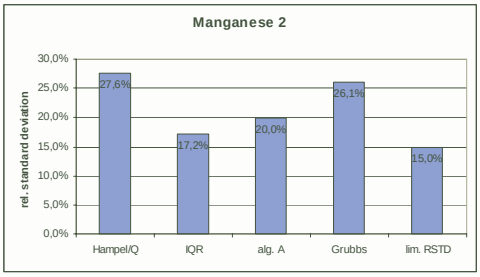
	iron success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y Y N	N N N	N N N	Y N N	N N N
4	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
6	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
7	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
8	Y Y Y	Y Y N	Y Y N	Y Y Y	N Y Y
9	N N Y	Y N Y	Y N Y	Y N Y	N N Y
10	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
11	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
12	N Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
13	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
14	Y Y N	Y N N	Y Y N	Y Y N	Y N N
15					
16	Y Y Y	Y N Y	Y Y N	Y N Y	N N Y
17	Y N N	Y N N	Y N N	Y N N	N N N
18	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
19					
20					
21	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
22	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
25					
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y

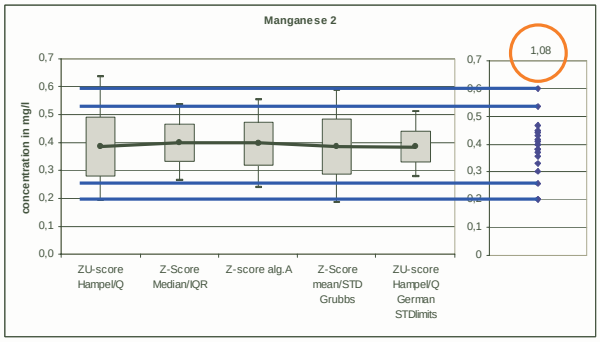
Manganese - 1



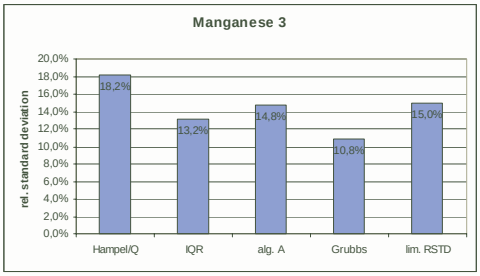


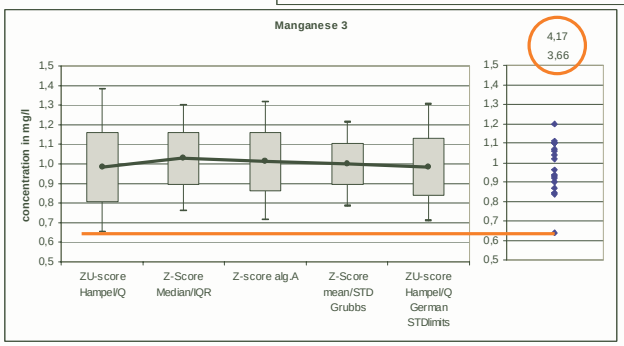
Manganese - 2





Manganese - 3





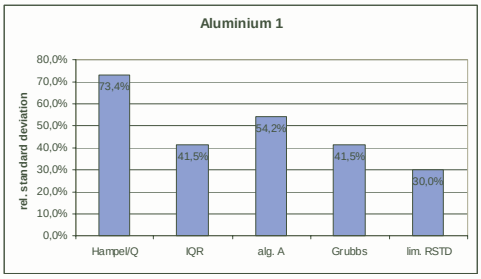
Manganese

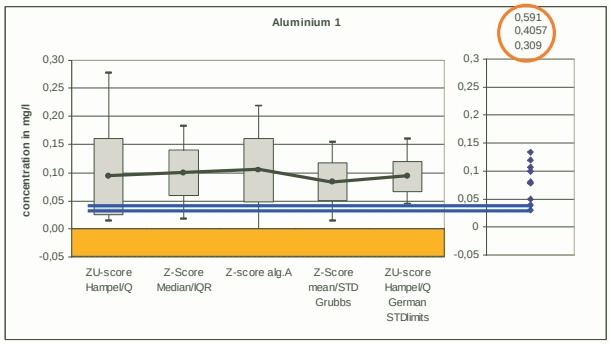
- 1 lab completely out of range
- 1 additional labs out of range except for Hampel/Z_U
- 1 additional lab out of range except for Hampel/Z_U and mean/std with Grubbs-test
- 1 additional lab failed when using median/IQR or limited std (15%)

manganese success

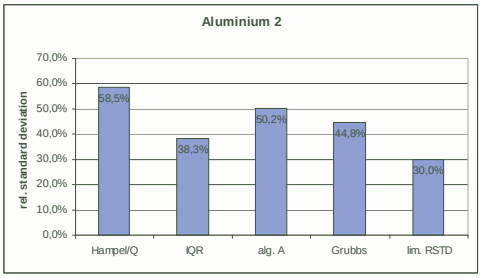
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
6	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
7	Y Y N	Y Y N	Y Y N	Y Y N	Y Y N
8	N Y Y	N N Y	N N Y	N N Y	N N Y
9					
10	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y Y Y	Y N Y
11	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
12					
13	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
14	Y Y N	Y N N	Y Y N	Y Y N	Y N N
15					
16	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
17	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
18	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
19					
20	Y N N	Y N N	Y N N	Y N N	Y N N
21	N Y Y	N N Y	N N Y	N Y Y	N N Y
22	Y Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N N Y
23					
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

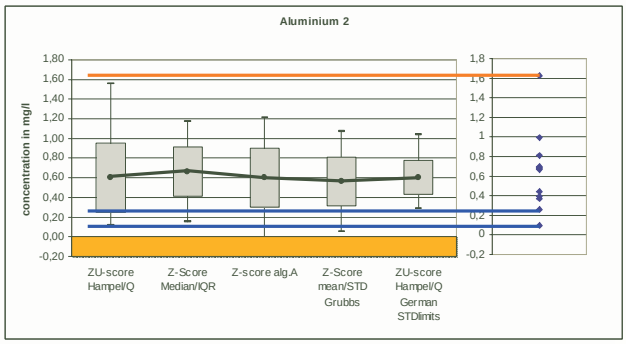
Aluminium - 1



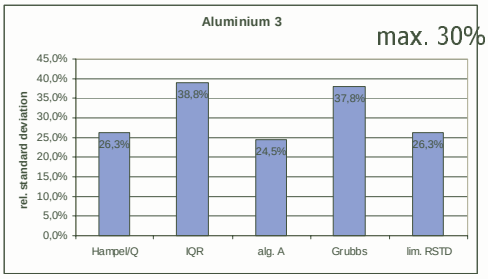


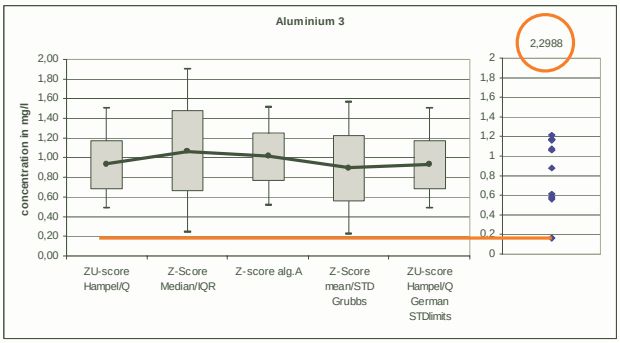
Aluminium - 2





Aluminium - 3



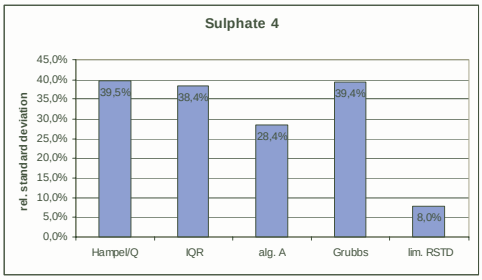


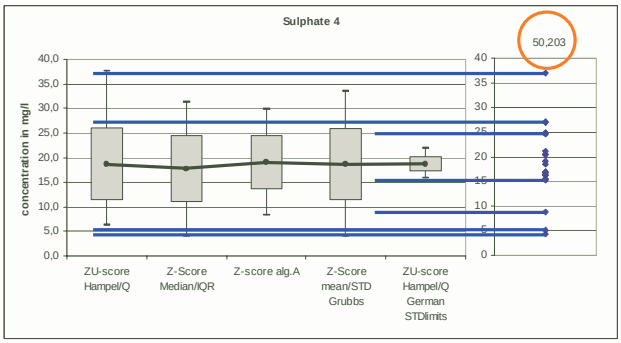
Aluminium

- 1 lab completely out of range
- 1 additional lab out of range except for algorithm A and mean/std with Grubbs-test
- 1 additional lab failed when using limited std (30%)

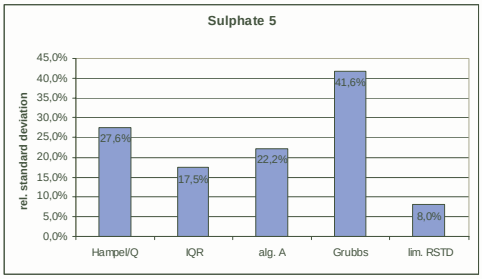
	success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3					
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
6	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N N Y
7					
8	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
9					
10					
11					
12					
13	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
14					
15					
16					
17	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
18					
19					
20	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
21	Y N N	Y N N	Y Y N	Y Y N	N N N
22	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
23					
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

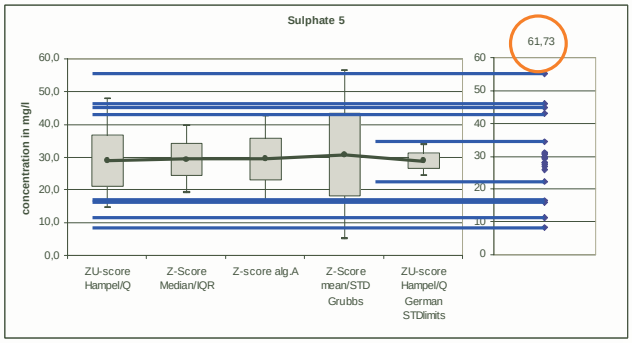
Sulphate - 4



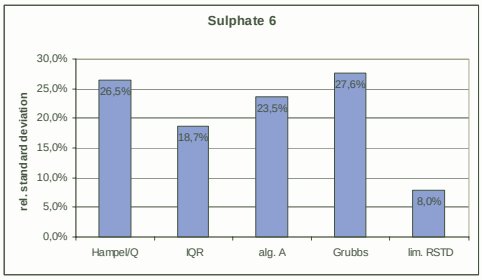


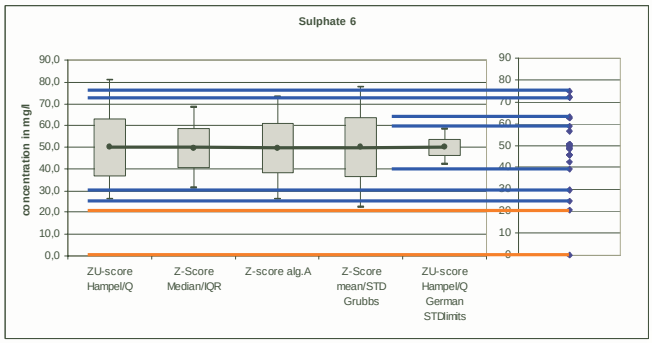
Sulphate - 5





Sulphate - 6



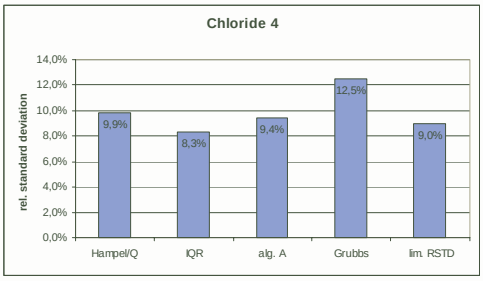


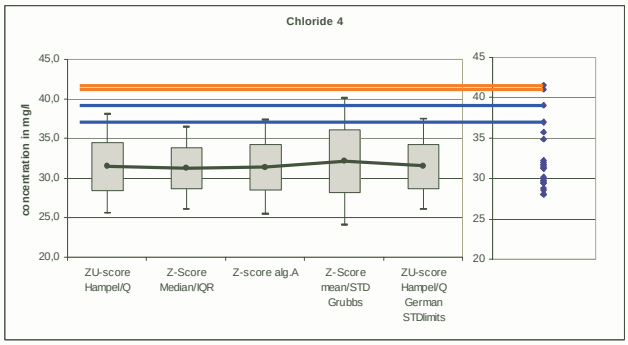
Sulphate

- 2 labs completely out of range
- 2 additional labs out of range except for mean/std with Grubbs-test
- 2 additional labs out of range except for Hampel/Z_U and mean/std with Grubbs-test
- 1 additional lab failed when using median/IQR or limited std (8%)
- 5 additional labs failed when using limited std (8%)

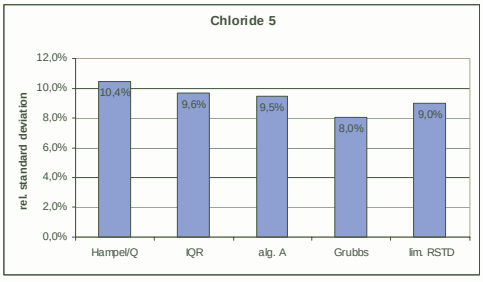
	sulphate success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
6	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
7	N Y Y	Y N N	N N Y	Y Y Y	N N N
8	Y N Y	N N N	N N Y	N Y Y	N N N
9	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
10	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y N
11	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
12	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y Y Y	N N N
13	N N Y	N N N	N N N	N N Y	N N N
14	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y Y Y	N N N
15					
16	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
17	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y N N
18	Y Y Y	Y N Y	Y Y Y	Y Y Y	N N Y
19	N N N	Y N N	N N N	Y Y N	N N N
20	Y N N	Y N N	Y N N	Y Y Y	Y N N
21	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
22	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y N N	Y N Y	Y Y Y	N N N
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y N Y
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

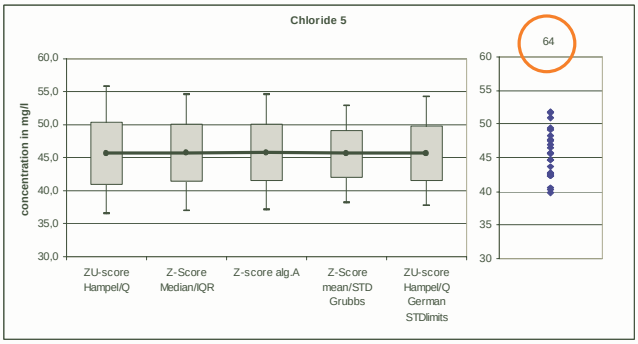
Chloride - 4



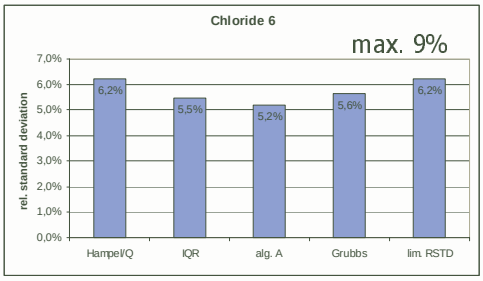


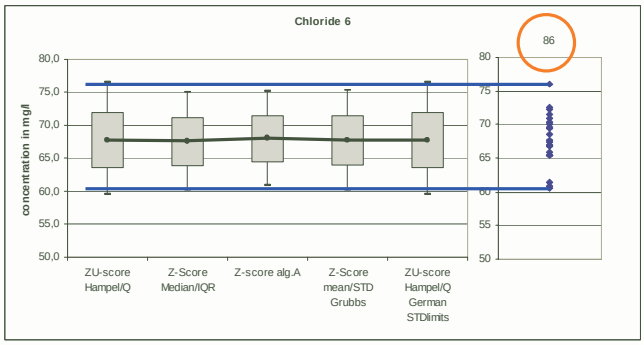
Chloride - 5





Chloride - 6



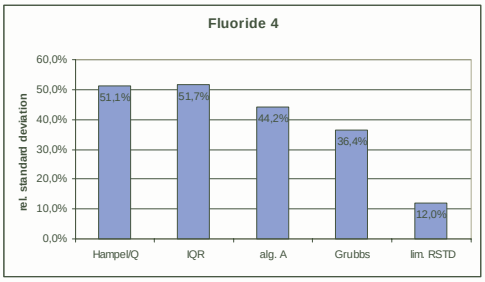


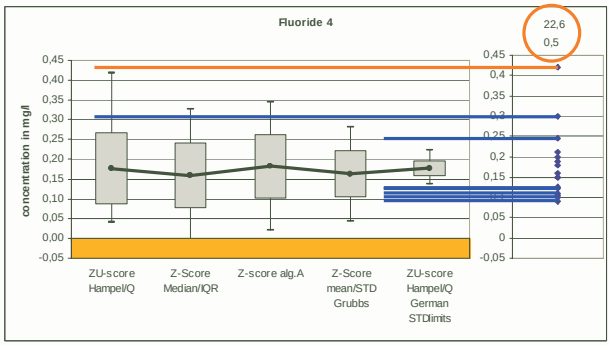
Chloride

- 1 lab completely out of range

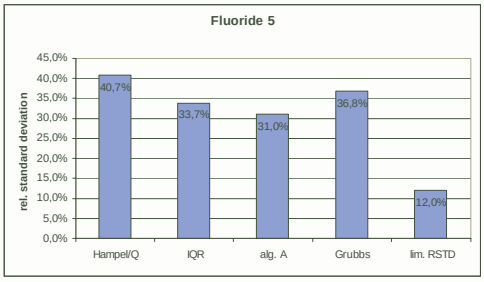
	chloride success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y Y Y	Y Y N	Y Y N	Y Y N	Y Y Y
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
6	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
7	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
8	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
9	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
10	Y Y Y	Y Y Y	Y Y N	Y Y Y	Y Y Y
11	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
12	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
13	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
14	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
15					
16	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
17	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
18	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
19	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
20	Y Y Y	N Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
21	N Y Y	N Y Y	N Y Y	Y Y Y	N Y Y
22	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

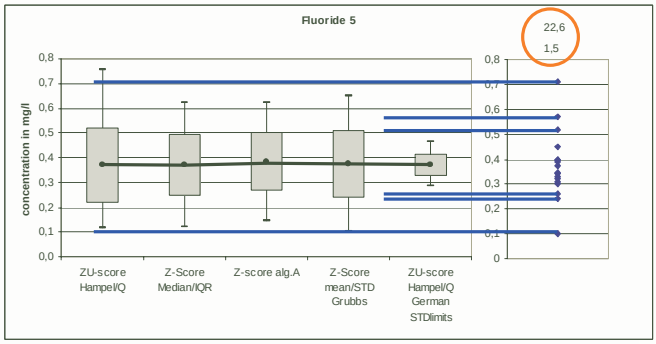
Fluoride - 4



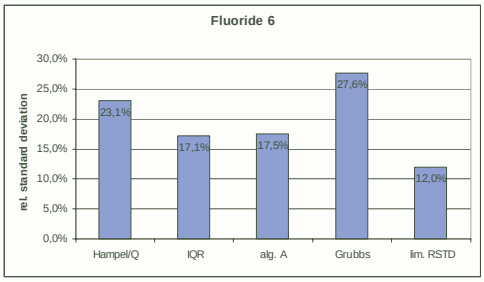


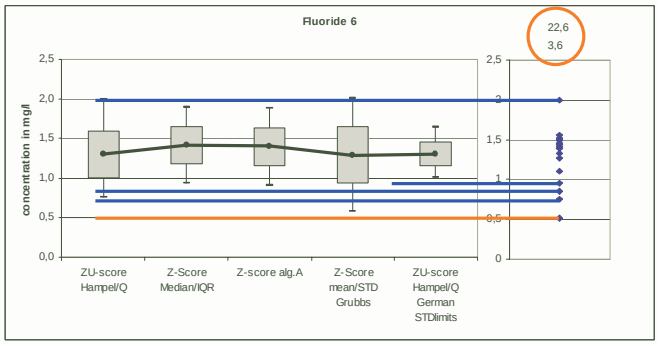
Fluoride - 5





Fluoride - 6



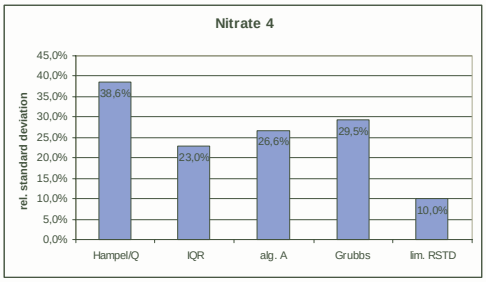


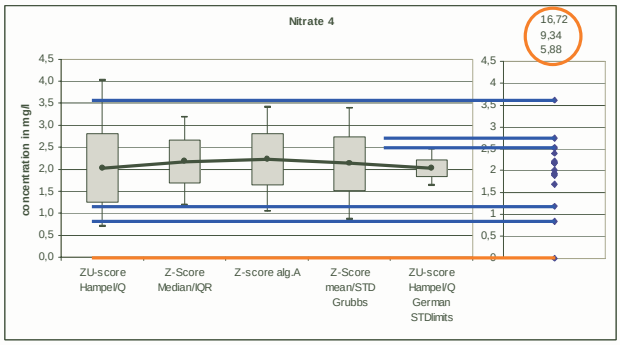
Fluoride

- 3 labs completely out of range
- 1 additional lab out of range except for mean/std with Grubbs-test
- 3 additional labs failed when using limited std (12%)

	fluoride success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y N Y
5	Y Y Y	Y Y N	Y Y N	Y Y Y	N N N
6	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
7	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
8	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
9	Y N Y	Y N Y	Y N Y	N Y Y	N N Y
10					
11					
12	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y N Y
13	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
14	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
15					
16	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
17	Y Y Y	Y Y N	Y Y N	Y Y Y	Y N N
18	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N N N
19					
20	Y N N	Y N N	Y N N	Y N Y	Y N N
21					
22					
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y

Nitrate - 4

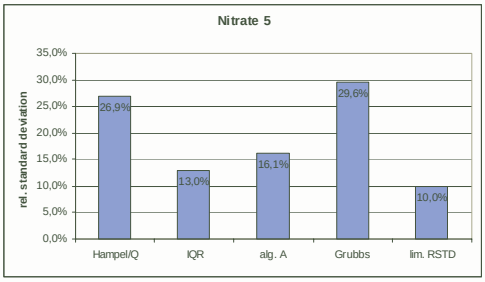


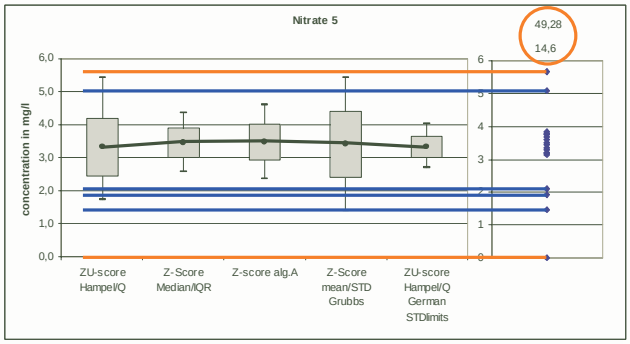


Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Universität Stuttgart

47

Nitrate - 5

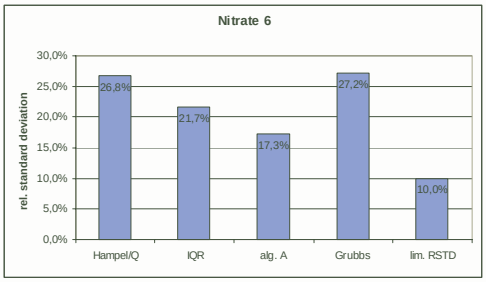


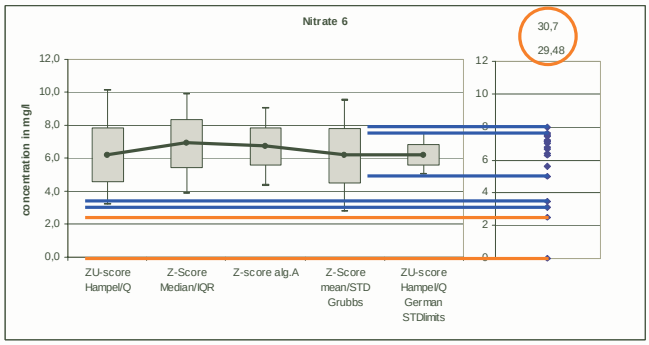


Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Universität Stuttgart

48

Nitrate - 6



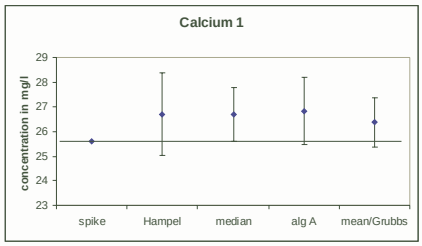


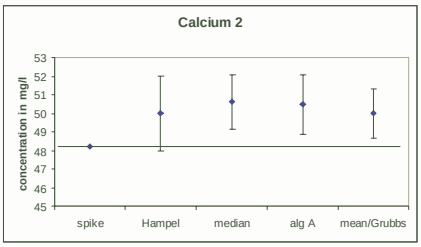
Nitrate

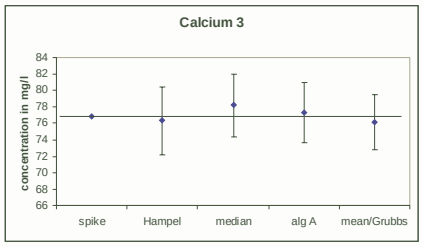
- 3 labs completely out of range
- 1 additional lab out of range except for mean/std with Grubbs-test
- 1 additional lab out of range except for Hampel/Z_U
- 2 additional labs out of range except for Hampel/Z_U and mean/std with Grubbs-test
- 2 additional labs failed when using limited std (10%)

	nitrate success				
	ZU-score Hampel/Q	Z-Score Median/IQR	Z-score alg.A	Z-Score mean/STD Grubbs	ZU-score Hampel/Q German STDlimits
1					
2					
3	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
4	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
5	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N Y Y
6					
7	Y Y Y	N N N	Y N N	Y Y Y	N N N
8	Y Y N	Y N N	Y N N	Y Y N	Y N N
9	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
10					
11					
12	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
13					
14	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
15					
16	N N N	N N N	N N N	N N N	N N N
17	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
18	Y N N	N N N	N N N	N Y Y	N N N
19	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
20	Y Y Y	Y N Y	Y N Y	Y Y Y	N N N
21	Y N Y	N N Y	N N Y	N N Y	N N Y
22	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y	N Y Y
23	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
24	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	N N N
25	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y N
26	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y
27	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y	Y Y Y

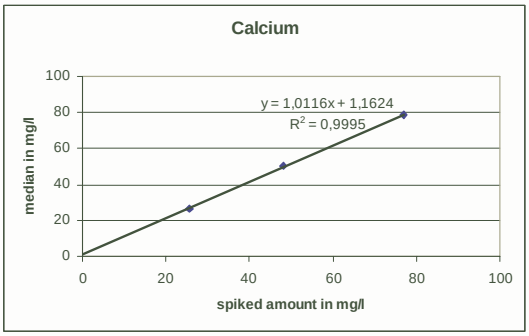
Calcium





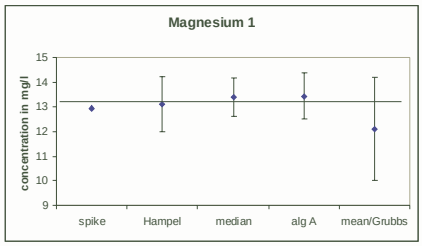


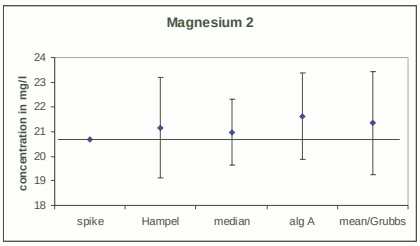
Calcium
Median vs. spiked amount

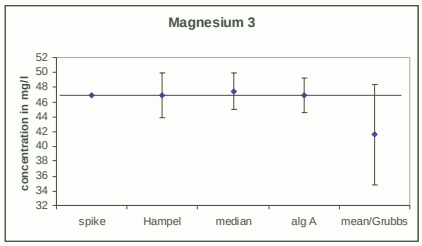


- recovery rate: 101.2 %
- constant bias: 1.2 mg/l (4.54% of the lowest value)

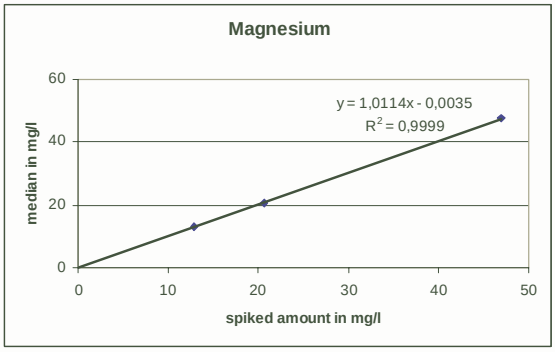
Magnesium





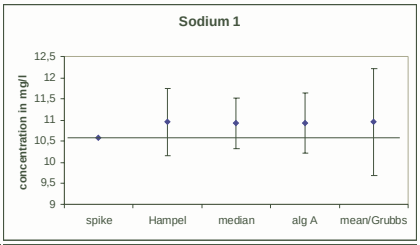


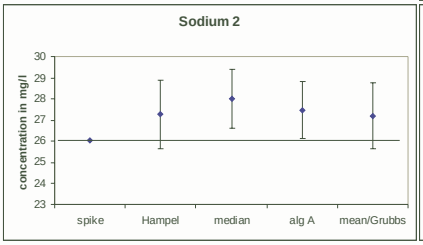
Magnesium
Median vs. spiked amount

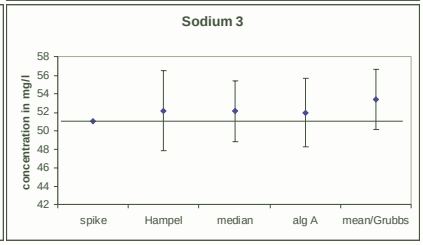


- recovery rate: 101.1 %
- constant bias: -0.004 mg/l (-0.03% of the lowest value)

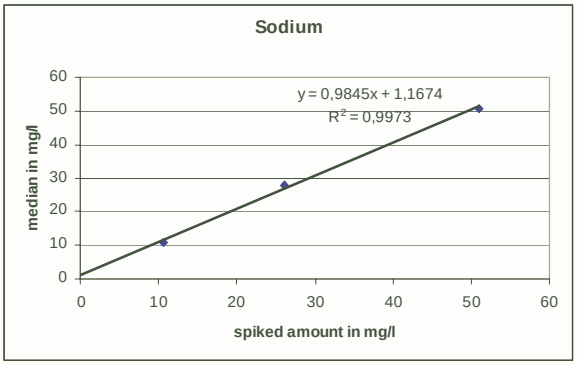
Sodium





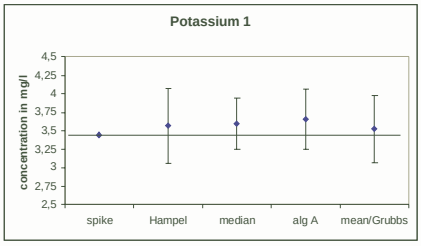


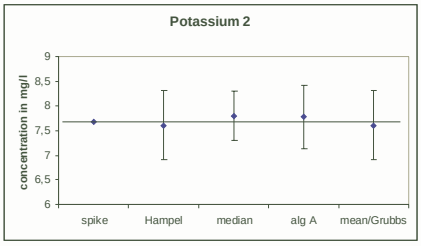
Sodium
Median vs. spiked amount

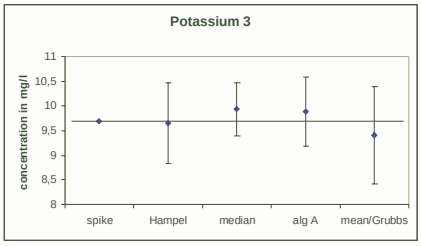


- recovery rate: 98.5%
- constant bias: 1.2mg/l (11.03% of the lowest value)

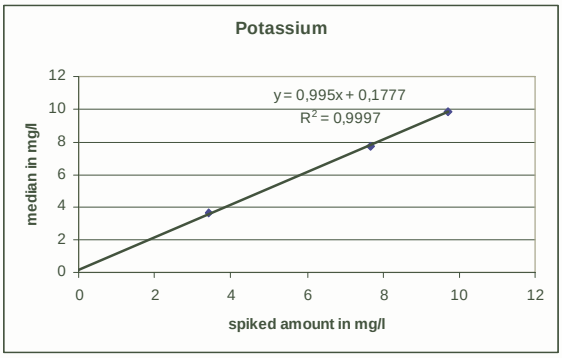
Potassium





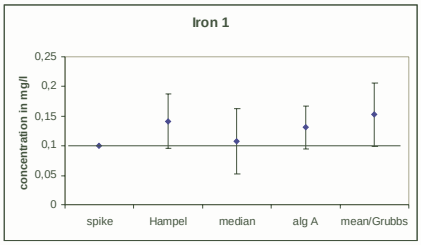


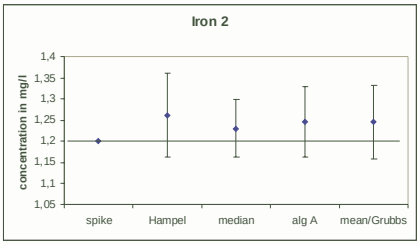
Potassium
Median vs. spiked amount

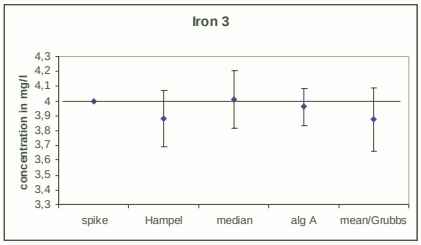


- recovery rate: 99.5%
- constant bias: 0.18mg/l (5.17% of the lowest value)

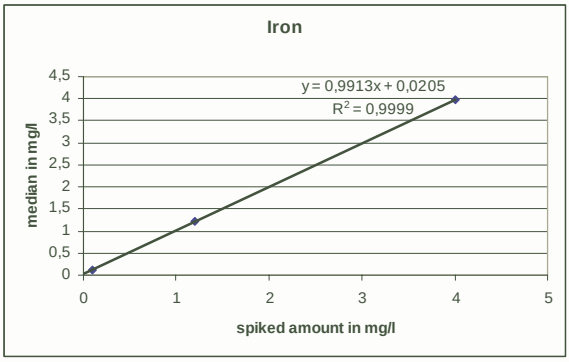
Iron





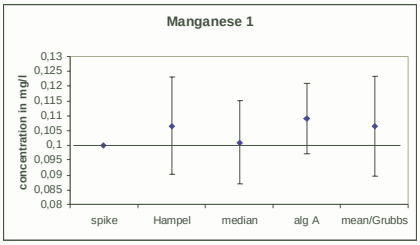


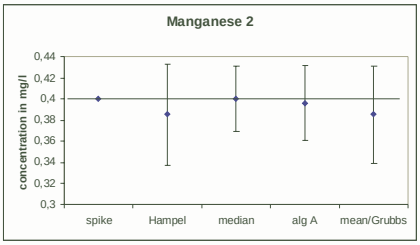
Iron
Median vs. spiked amount

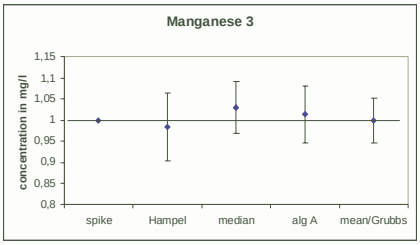


- recovery rate: 99.1%
- constant bias: 0.02mg/l (20% of the lowest value, 1.67% of the second value)

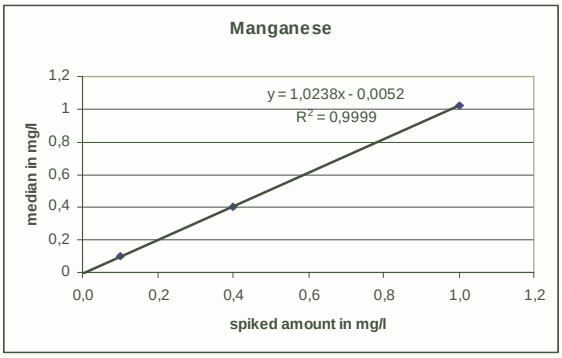
Manganese





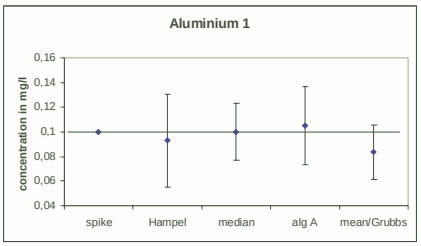


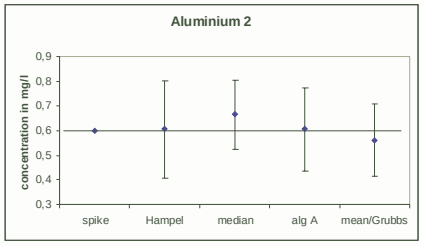
Manganese
Median vs. spiked amount

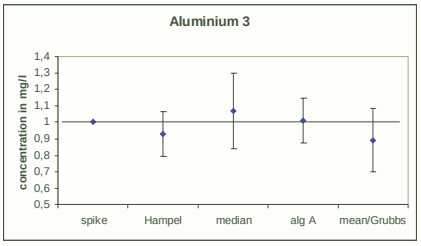


- recovery rate: 102.4%
- constant bias: -0.005mg/l (-5.2% of the lowest value, -1,3% of the second value)

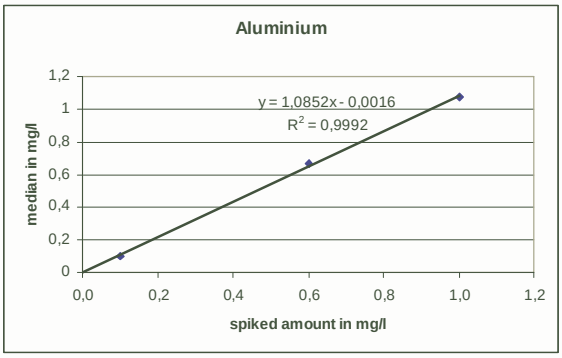
Aluminium





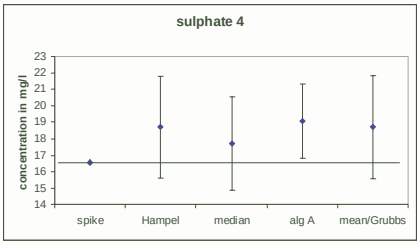


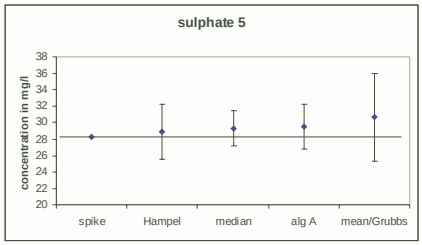
Aluminium
Median vs. spiked amount

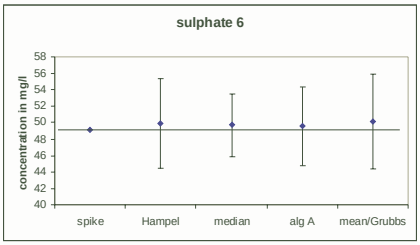


- recovery rate: 108.5%
- constant bias: -0.002mg/l (-1.6% of the lowest value)

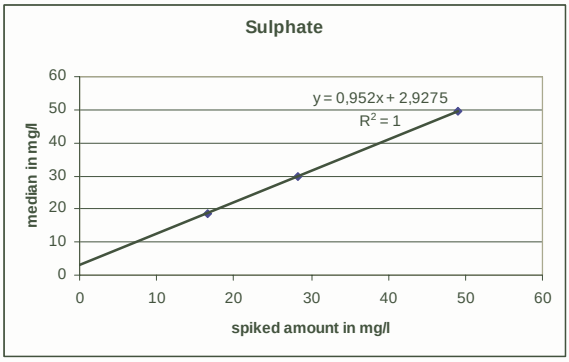
Sulphate





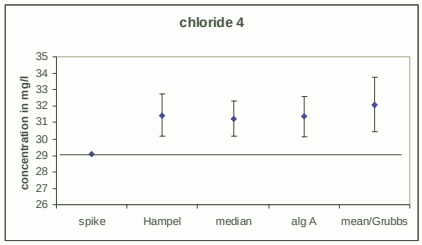


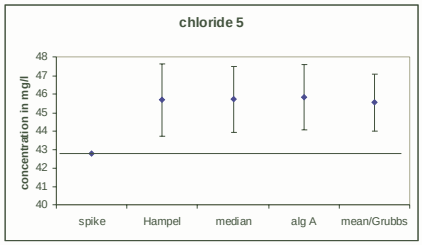
Sulphate
Median vs. spiked amount

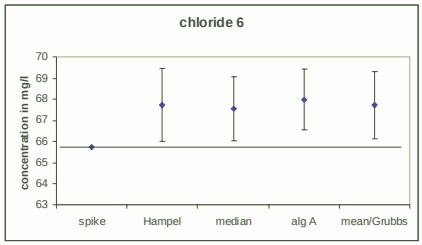


- recovery rate: 95.2%
- constant bias: 2.9mg/l (17.66% of the lowest value)

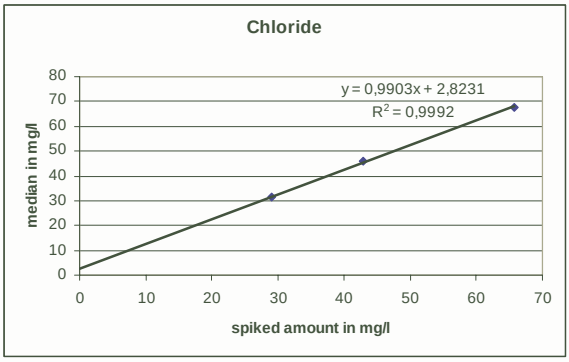
Chloride





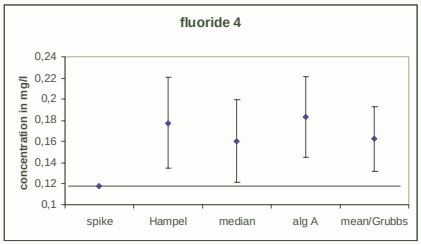


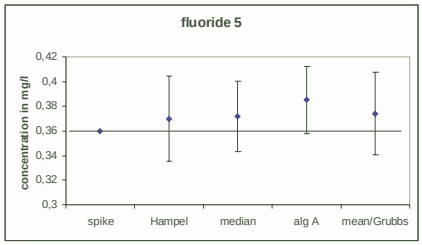
Chloride
Median vs. spiked amount

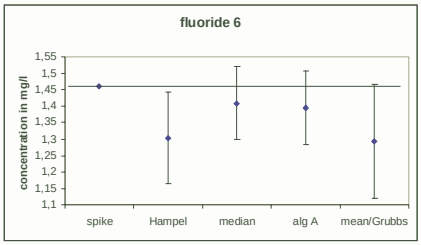


- recovery rate: 99.0%
- constant bias: 2.8mg/l (9.7% of the lowest value)

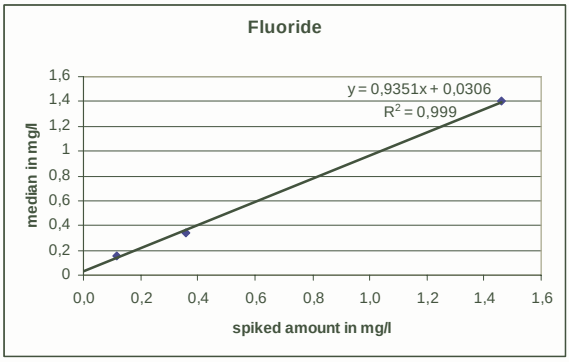
Fluoride





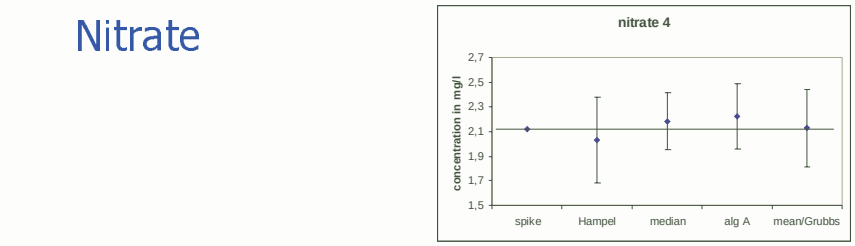


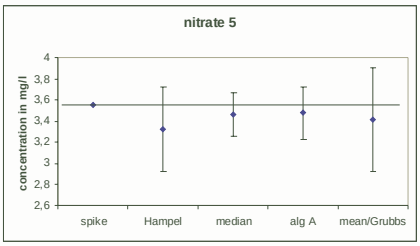
Fluoride
Median vs. spiked amount

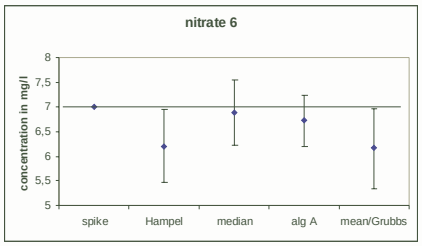


- recovery rate: 93.5%
- constant bias: 0.03mg/l (25.9% of the lowest value)
  (might be an artefact due to the low value for sample 6)

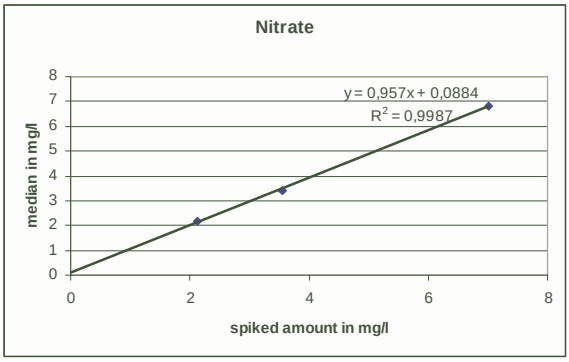
Nitrate







Nitrate
Median vs. spiked amount



- recovery rate: 95.7%
- constant bias: 0.09mg/l (4,17% of the lowest value)
  (might be an artefact due to the high value for sample 4)

Method 1
Hampel estimator / q-method
Z_U-scores

Hampel / Q-method

Lab-No.	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	SO4	Cl	F	NO3				
1															
2															
3	-	+	+	-	+	+		+	+	+	-	7	of	10	70%
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		9	of	10	90%
7	+	+	-	-	+	+		+	+	+	+	8	of	10	80%
8	+	-			+	+	+	+	+	+	+	8	of	9	89%
9	-	-	+	-	-			+	-	+	-	3	of	9	33%
10	-	-	+	+	-	+		+	+			5	of	8	63%
11			-	-	+	+		-	+			3	of	6	50%
12	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
13	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-		6	of	10	60%
14	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	10	of	10	100%
15															
16					+	+		+	+	-	-	4	of	6	67%
17	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	10	of	11	91%
18	+	+	+	+	+	+		+	+	+	-	9	of	10	90%
19	+		+	+				-	+		+	5	of	6	83%
20	+	-	+	+		-	+	-	+	-	+	6	of	10	60%
21	+	+	+	+	+	+	-	+	+		+	9	of	10	90%
22	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	10	of	10	100%
23	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
24	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
25	-	-	+	+		+	+	+	+	+	+	8	of	10	80%
26	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
27	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
												7	below		80%
												9	with		100%

Method 2
Median / norm. IQR Z-scores

Median / IQR

Lab-No.	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	SO4	Cl	F	NO3				
1															
2															
3	-	+	+	-	-	+		+	+	+	-	6	of	10	60%
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		9	of	10	90%
7	+	+	-	-	+	+		-	+	+	-	6	of	10	60%
8	+	-			+	-	+	-	+	+	-	5	of	9	56%
9	-	-	+	-	+			+	-	+	-	4	of	9	44%
10	-	-	+	+	-	+		+	+			5	of	8	63%
11			-	-	+	+		-	+			3	of	6	50%
12	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
13	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-		6	of	10	60%
14	+	+	+	+	-	-		+	+	+	+	8	of	10	80%
15															
16					+	+		+	+	-	-	4	of	6	67%
17	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	9	of	11	82%
18	+	-	+	+	+	+		+	+	+	-	8	of	10	80%
19	+		+	+				-	+		+	5	of	6	83%
20	+	-	+	+		-	+	-	+	-	+	6	of	10	60%
21	+	+	-	+	+	-	-	+	+		-	6	of	10	60%
22	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	10	of	10	100%
23	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
24	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	10	of	11	91%
25	-	-	+	+		+	+	+	+	+	+	8	of	10	80%
26	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
27	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
												10	below		80%
												7	with		100%

Method 3
Algorithm A
Z-scores

Algorithm A

Lab-No.	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	SO4	Cl	F	NO3				
1															
2															
3	-	+	+	-	-	+		+	+	+	-	6	of	10	60%
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		9	of	10	90%
7	+	+	-	-	+	+		-	+	+	-	6	of	10	60%
8	+	-			+	-	+	-	+	+	-	5	of	9	56%
9	-	-	+	-	+			+	-	+	-	4	of	9	44%
10	-	-	+	+	-	+		+	+			5	of	8	63%
11			-	-	+	+		-	+			3	of	6	50%
12	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
13	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-		6	of	10	60%
14	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	10	of	10	100%
15															
16					+	+		+	+	-	-	4	of	6	67%
17	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	10	of	11	91%
18	+	-	+	+	+	+		+	+	+	-	8	of	10	80%
19	+		+	+				-	+		+	5	of	6	83%
20	+	-	+	+		-	+	-	+	-	+	6	of	10	60%
21	+	+	+	+	+	-	+	+	+		-	8	of	10	80%
22	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	10	of	10	100%
23	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
24	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
25	-	-	+	+		+	+	+	+	+	+	8	of	10	80%
26	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
27	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
												9	below		80%
												9	with		100%

Method 4
Arithm. Mean / Std. after Grubbs outlier test
Z-scores

Arithm. mean / Std after Grubbs test

Lab-No.	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	SO4	Cl	F	NO3				
1															
2															
3	-	+	+	-	-	+		+	+	+	-	6	of	10	60%
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		9	of	10	90%
7	+	+	-	+	+	+		+	+	+	+	9	of	10	90%
8	+	-			+	-	+	+	+	+	+	7	of	9	78%
9	-	+	+	-	+			+	-	+	-	5	of	9	56%
10	-	-	+	+	-	+		+	+			5	of	8	63%
11			-	+	+	+		-	+			4	of	6	67%
12	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
13	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-		6	of	10	60%
14	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	10	of	10	100%
15															
16					+	+		+	+	-	-	4	of	6	67%
17	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	10	of	11	91%
18	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	10	of	10	100%
19	+		+	+				+	+		+	6	of	6	100%
20	+	-	+	+		-	+	+	+	+	+	8	of	10	80%
21	+	+	+	+	+	+	+	+	+		-	9	of	10	90%
22	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	10	of	10	100%
23	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
24	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
25	-	-	+	+		+	+	+	+	+	+	8	of	10	80%
26	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
27	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
												7	below		80%
												11	with		100%

Method 1 Hampel estimator / q-method with lim. std Z_U-scores

Hampel / Q-methode with limitations

Lab-No.	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	SO4	Cl	F	NO3				
1															
2															
3	-	-	+	-	-	+		+	+	+	-	5	of	10	50%
4	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	10	of	11	91%
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	10	of	11	91%
6	+	-	-	+	+	+	-	+	+	-		6	of	10	60%
7	+	+	-	-	+	+		-	+	+	-	6	of	10	60%
8	+	-			+	-	+	-	+	+	-	5	of	9	56%
9	-	-	+	-	-			+	-	-	-	2	of	9	22%
10	-	-	+	+	-	+		-	+			4	of	8	50%
11			-	-	+	+		-	+			3	of	6	50%
12	+	+	+	+	+			-	+	+	+	8	of	9	89%
13	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-		6	of	10	60%
14	+	+	+	+	-	-		-	+	+	+	7	of	10	70%
15															
16					-	+		+	+	-	-	3	of	6	50%
17	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	7	of	11	64%
18	+	-	+	+	+	+		-	+	-	-	6	of	10	60%
19	+		+	+				-	+		+	5	of	6	83%
20	+	-	+	+		-	+	-	+	-	-	5	of	10	50%
21	+	+	-	-	+	-	-	+	+		-	5	of	10	50%
22	+	+	+	+	+	-	+	+	+		+	9	of	10	90%
23	+	+	+	+	+			+	+	+	+	9	of	9	100%
24	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	-	9	of	11	82%
25	-	-	+	+		+	+	+	+	+	+	8	of	10	80%
26	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
27	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11	of	11	100%
												14	below		80%
												3	with		100%

Conclusions

- 4 different statistical procedures showed:
  - mean values laying close together
  - sometimes big differences in the standard deviation
- but all methods are widely accepted by the scientific community
- statistics always are to some extend arbitrary
- the standard deviations in many cases are too high, not fit for the purpose
- if the calculated standard deviations are used for the assessment, this gives a falsely good impression about the quality of the analyses
- for some parameters the means of the participants are strongly biased
- a reference values should be preferred in these cases