

Chemische Trinkwasser- Ringversuche des NLGA

- › Rückblick 2012 / Ausblick 2013
- › Homogenität und Stabilität von Ringversuchsproben

Niedersächsisches Landesgesundheitsamt
Bereich: Wasserhygiene
- Standort Aurich –
Dr. Sven Gebhardt

14. Ringversuchs-Jahrestagung, Osnabrück, 27. Februar 2013



Roesebeckstr. 4-6
30449 Hannover
Tel. 0511/4505-0
Fax 0511/4505-140



Lüchtenburger Weg 24
26603 Aurich
Tel. 04941/9171-0
Fax 04941/9171-10

www.nlga.niedersachsen.de

Rückblick - Ringversuche 2012

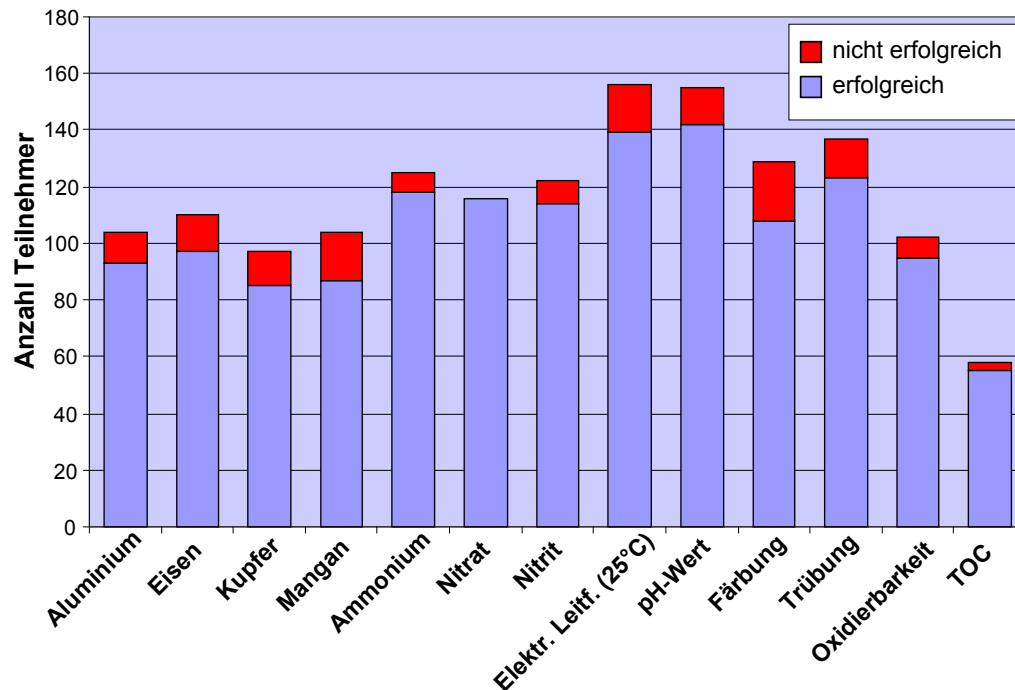
3 Termine

23.01.2012	RV 1-2012
16.04.2012	RV 2-2012
24.09.2012	RV 4-2012

13 Parameter:

NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Fe, Mn, Al, Cu, pH-Wert, Leitf., SAK436, Trübung, Oxidierbarkeit, TOC

→ Zu jedem Termin wird für jeden Parameter **1 Probe** versendet.



Konzentrationsniveaus:	9
Anzahl Teilnehmer:	174 (247)
(Anteil § 15(4) TrinkwV:	ca. 60%)
Akzeptable Werte:	90,6 %

Qualitätskontrollen der chemischen Ringversuchspräparate

DIN EN ISO 17043 (Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen):

Kap. 4.4.3 Homogenität und Stabilität

4.4.3.1 Die Kriterien für geeignete Homogenität und Stabilität müssen festgelegt werden, und sie müssen auf dem [Einfluss](#) basieren, den Inhomogenität und Instabilität [auf die Bewertung der Leistung der Teilnehmer haben werden](#).

ANMERKUNG 1 Die Anforderungen in diesem Unterabschnitt sind dazu vorgesehen, [dass jeder Teilnehmer vergleichbare Prüfgegenstände erhält und dass diese Prüfgegenstände während der gesamten Eignungsprüfung stabil bleiben](#).

ANMERKUNG 2 ...

ANMERKUNG 3 ...

ANMERKUNG 4 Überlegungen zur Homogenität und Stabilität werden in ISO Guide 34, ISO Guide 35 und [ISO 13528](#) weitergehend diskutiert.

4.4.3.2 Die Verfahren zur Prüfung der Homogenität und Stabilität müssen dokumentiert und, wo anwendbar, in Übereinstimmung [mit geeigneten statistischen Modellen](#) durchgeführt werden. ...

...

Aus den Ringversuchs-Präparaten für die Teilnehmer werden:

- Homogenitätsmessung: 10 Rückstellproben je 2 Teilproben → Doppelbestimmung
- Stabilitätsmessung: 5 Rückstellproben je 2 Teilproben → Doppelbestimmung

DIN EN ISO 13528 (Statist. Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche):

Homogenität:

s_s ... Standardabweichung zwischen den Proben der Qualitätskontrolle

σ ... Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch

Homogenitätskriterium:

$$s_s \leq 0,3 \cdot \sigma$$

Stabilität:

x ... Mittelwert Homogenitätstest

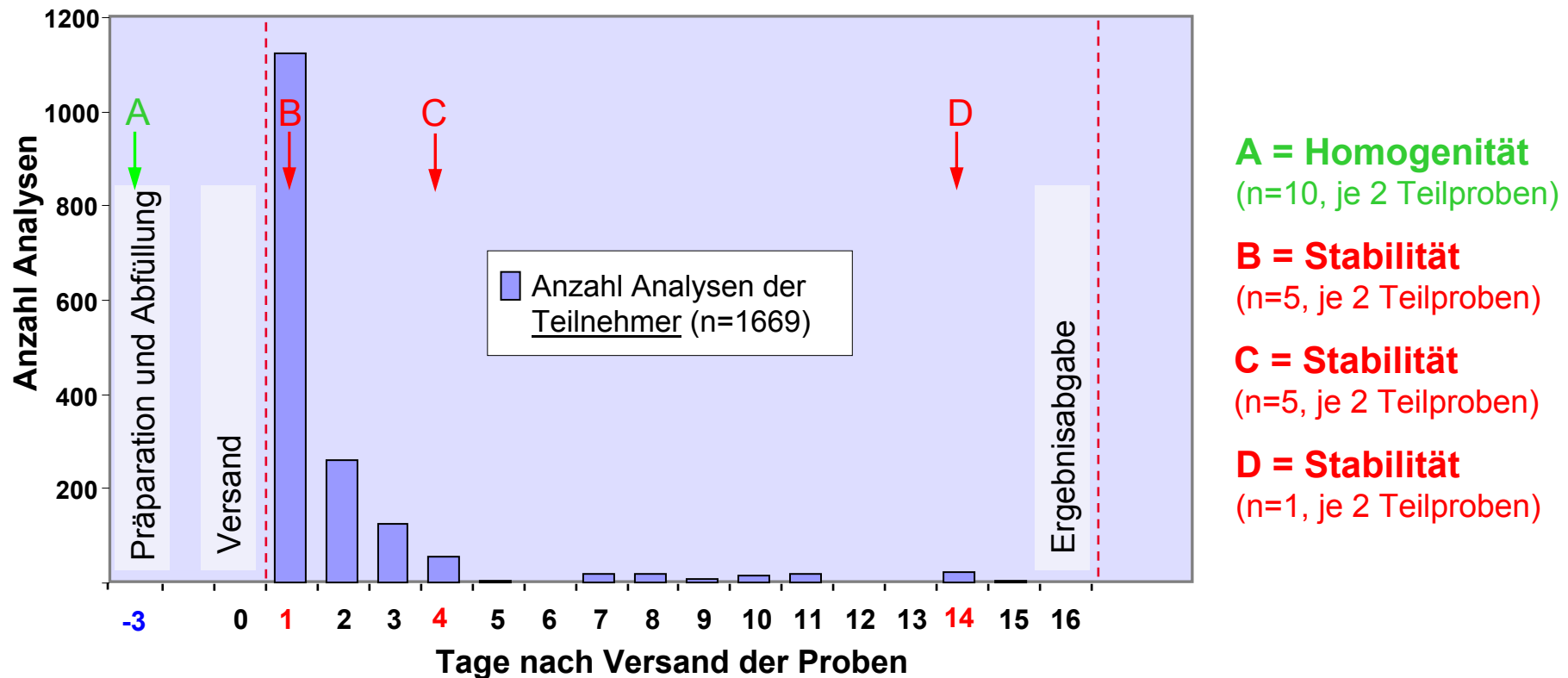
y ... Mittelwert Stabilitätstest

Stabilitätskriterium:

$$|x - y| \leq 0,3 \cdot \sigma$$

Qualitätskontrollen der chemischen Ringversuchspräparate

Messung Rückstellproben pro Parameter und Niveau RV 1-2013

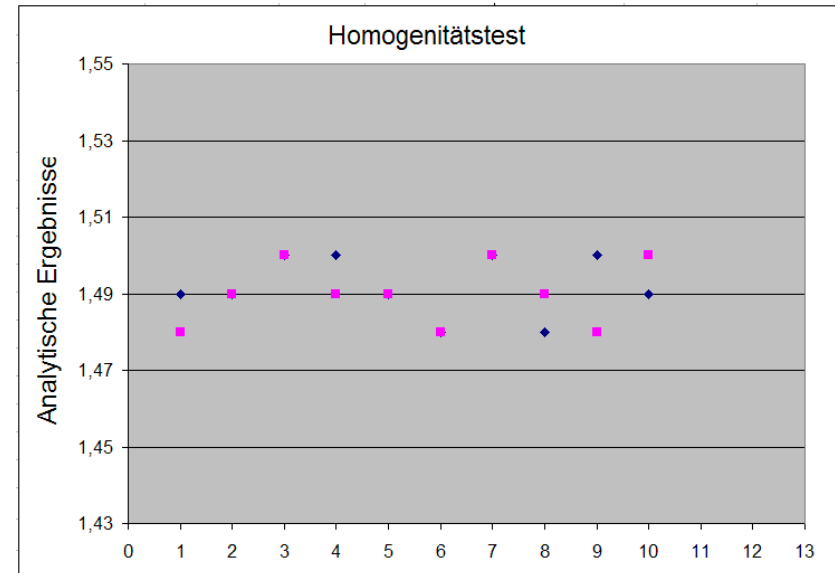


12 Parameter mit jeweils 3 Niveaus
 → 1512 Einzelmessungen

Qualitätskontrollen der chemischen Ringversuchspräparate

Beispiel: Trübung (Gruppe C) – RV 1-2013

Test nach ISO 13528								
Gruppe C								
Homogenitätstest				Stabilitätstest				
Messdatum:		18.01.13		Messdatum:		22.01.13		
	Wert 1	Wert 2	Probenmittelwert x_t	Spannweite w_t	Wert 1	Wert 2		
Probe 1	1,49	1,48	1,485	0,01	1,46	1,47	1,465	
Probe 2	1,49	1,49	1,49	0	1,46	1,46	1,46	
Probe 3	1,5	1,5	1,5	0	1,46	1,46	1,46	
Probe 4	1,5	1,49	1,495	0,01	1,46	1,45	1,455	
Probe 5	1,49	1,49	1,49	0	1,45	1,47	1,46	
Probe 6	1,48	1,48	1,48	0	1,45	1,44	1,445	
Probe 7	1,5	1,5	1,5	0				
Probe 8	1,48	1,49	1,485	0,01				
Probe 9	1,5	1,48	1,49	0,02				
Probe 10	1,49	1,5	1,495	0,01				
Probe 11								
Probe 12								
Anzahl der Proben			10		Allgemeiner Mittelwert $y_{..}$			1,457
Allgemeiner Mittelwert $x_{..}$			1,491		$x_{..} - y_{..}$			0,034 2,3 %
Standardabw. der Probenmittelwerte s_x			0,006583					
Standardabw. innerh. der Proben s_w			0,006325					
Standardabw. zwischen den Proben s_s			0,004830					0,3 %
Kenndaten im Ringversuch								
Mittelwert nach Hampel			1,427					
Vergleichsstandardabweichung σ			0,176 NTU					
Beurteilungskriterium Homogenität			0,0528		Beurteilungskriterium Stabilität			0,0528
$(s_s \leq 0,3\sigma)$								
Beurteilung: $(x_{..} - y_{..} \leq 0,3\sigma)$								
Beurteilung: ✓								
Die Proben sind			hinreichend homogen.		Die Proben sind			hinreichend stabil.



Homogenitätskriterium:

$$s_s \leq 0,3 \cdot \sigma$$

Stabilitätskriterium:

$$|x - y| \leq 0,3 \cdot \sigma$$

$$s_x = \sqrt{\sum (x_{t_i} - \bar{x}_{..})^2 / (g - 1)}$$

$$s_s = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)}$$

$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)}$$

Ergebnisübersicht der Homogenitäts- und Stabilitätstests im RV 1-2013

Homogenitätskriterium:

$$s_s \leq 0,3 \cdot \sigma$$

Stabilitätskriterium:

$$|x - y| \leq 0,3 \cdot \sigma$$

Parameter	Gruppe	Homogenität (nach ISO 13528)	Stabilität (nach ISO 13528)
Ringversuch:	1-2013		
Versandtermin:	21.1.2013		
Aluminium	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Eisen	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Mangan	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Kupfer	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Nitrat	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	nicht hinreichend stabil.
Nitrit	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	nicht hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Ammonium	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
pH-Wert	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Leitfähigkeit	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Färbung	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Trübung	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
Oxidierbarkeit	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
pH-Wert	A	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	B	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.
	C	hinreichend homogen.	hinreichend stabil.



Beispiel für Instabilität nach Statistik ISO 13528: Nitrit (Gruppe B) – RV 1-2013

„Problem 1“: Die Teilnehmer messen zu gut

<u>RV-Kenndaten</u>			
	mg/l		
Einwaage	0,31		
Hampel	0,307		
Vergl.-stdabw. σ	0,01233	(4,01%)	
AU	0,277	Limit.	
AO	0,339	auf 5%	
Mittelwert Homogenität			
x =	0,3116		
Mittelwerte Stabilität			
		 x - y_i 	
y ₁ =	0,3077	0,0039	(+1 Tag)
y ₂ =	0,3162	0,0046	(+4 Tage)
y ₃ =	0,3070	0,0046	(+14 Tage)
Stabilitätskriterium:	0,0037	(0,3 • σ)	

Die abs. Abweichung der Mittelwerte darf nicht größer als 1,2% (0,3 * 4,01%) betragen (\triangleq 0,00372 mg/l).

$$|x - y| \leq 0,3 \cdot \sigma$$

→ nicht erfüllt !

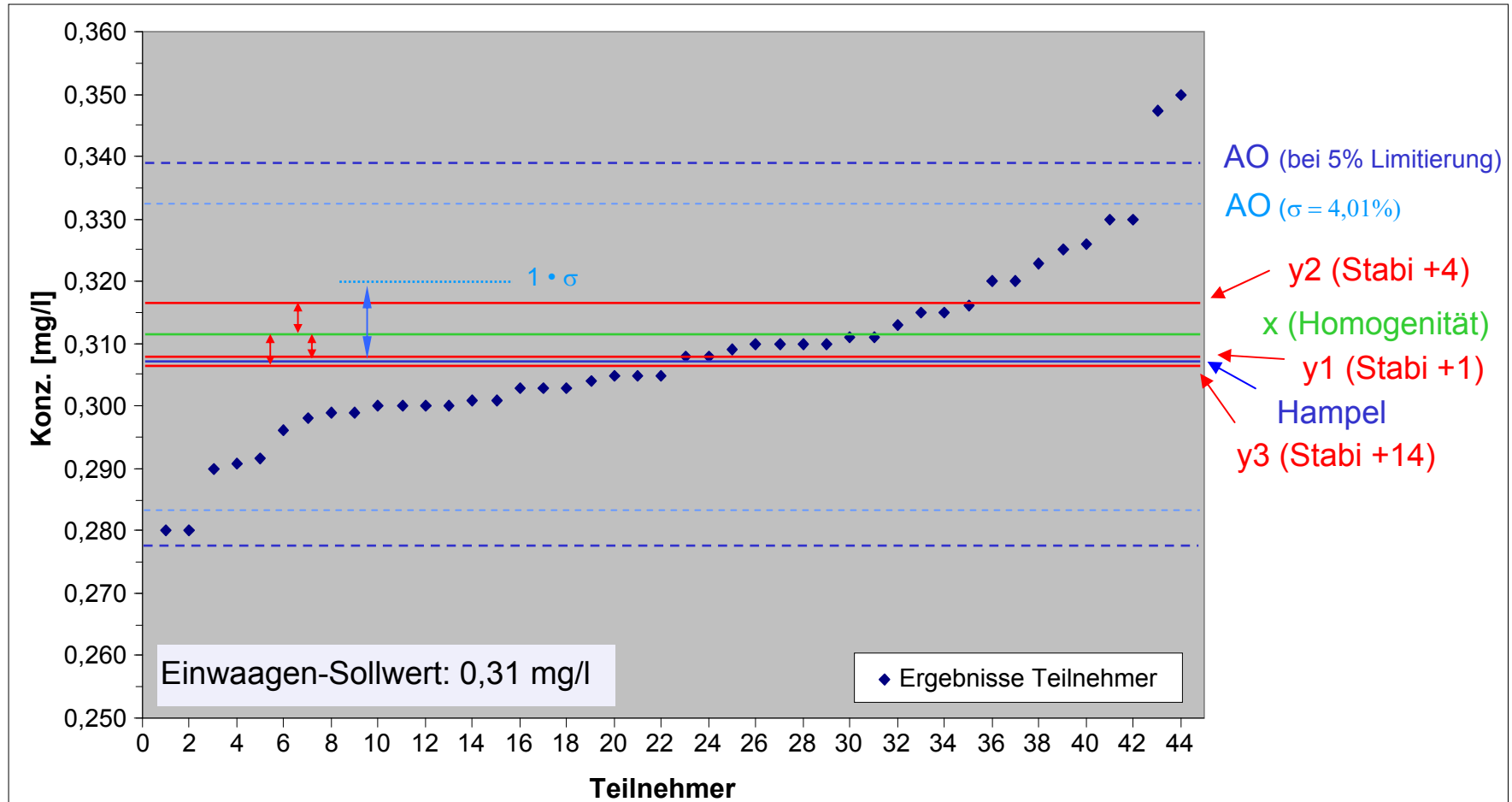
Problem 2: Der RV-Ausrichter ist Geisel der Statistik

RV 1-2013, Nitrit (Gruppe B)

Hampel: 0,307 mg/l

σ : 0,0123 mg/l (4,01%)

Ausschlussgrenzen: $Z(u) = \pm 2$



$|x - y_i| \notin 0,3 \cdot \sigma$
 → Instabilität ??

→ ISO 17043: „ ... auf dem Einfluss basieren, den Inhomogenität und Instabilität auf die Bewertung der Leistung der Teilnehmer haben werden.“

Ausblick - 2013

3 Termine

21.01.2013 RV 1-2013 (ausgewertet)

15.04.2013 RV 2-2013

23.09.2013 RV 4-2013

Neu

- Limitierung pH-Wert entfällt
- Teilnahmebescheinigung

bisher:

Teilnahmebescheinigung



für chemische Trinkwasserringversuche

Das Niedersächsische Landesgesundheitsamt - Standort Aurich - bescheinigt hiermit, dass das Untersuchungslabor

Niedersächsisches Landesgesundheitsamt
- Standort Aurich -

Lüchtenburger Weg 24
26603 Aurich

unter der Code-Nummer: 4-0133
am Ringversuch 4-2012
teilgenommen hat.

Folgende Parameter waren mit 1 Niveau zu bestimmen:

Hinweis:
Für ein Zertifikat über einen Ringversuch gemäß DIN 38402-A45 müssen 2 von den jährlich 3 angebotenen Niveaus richtig bestimmt werden.

Aluminium	mit Erfolg teilgenommen
Ammonium	mit Erfolg teilgenommen
Eisen	mit Erfolg teilgenommen
Elektr. Leitf. (25°C)	mit Erfolg teilgenommen
Färbung	mit Erfolg teilgenommen
Kupfer	mit Erfolg teilgenommen
Mangan	mit Erfolg teilgenommen
Nitrat	mit Erfolg teilgenommen
Nitrit	mit Erfolg teilgenommen
Oxidierbarkeit	mit Erfolg teilgenommen
pH-Wert	mit Erfolg teilgenommen
Trübung	mit Erfolg teilgenommen

ab 2013:

Teilnahmebescheinigung



für chemische Trinkwasserringversuche

Das Niedersächsische Landesgesundheitsamt - Standort Aurich - bescheinigt hiermit, dass das Untersuchungslabor

Niedersächsisches Landesgesundheitsamt
- Standort Aurich -

Lüchtenburger Weg 24
26603 Aurich

unter der Code-Nummer: 1-0001
am (Teil-)Ringversuch 1-2013
teilgenommen hat.

Folgende Parameter wurden mit 1 Konzentrationsniveau bestimmt:

Hinweis:
Ein Zertifikat über eine erfolgreiche Teilnahme gemäß Empfehlung des Umweltbundesamtes (2003) für einen Parameter wird dem Teilnehmer am Jahresende ausgestellt, wenn von den pro Jahr angebotenen 3 Konzentrationsniveaus (verteilt auf drei Teilringversuche) mindestens 2 innerhalb des Toleranzbereichs bestimmt wurden.

Parameter	Z(u)-score	Im Toleranzbereich *
Aluminium	-0,8557	ja
Ammonium	-0,4057	ja
Eisen	-0,5370	ja
Elektr. Leitf. (25°C)	-1,4758	ja
Färbung	0,4984	ja
Kupfer	1,0459	ja
Mangan	-0,4435	ja
Nitrat	0,4753	ja
Nitrit	0,1921	ja
Oxidierbarkeit	0,2646	ja

Ein Zertifikat über eine erfolgreiche Teilnahme gemäß Empfehlung des UBA (2003) wird dem Teilnehmer am Jahresende ausgestellt, wenn von den pro Jahr angebotenen 3 Konzentrationsniveaus (verteilt auf drei Teilringversuche) mindestens 2 innerhalb des Toleranzbereichs bestimmt wurden.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

Kontakt:

Niedersächsisches Landesgesundheitsamtes

Standort Aurich

- Ringversuche -

Tel.: 04941-9171-0

E-Mail: ringversuch.aurich@nlga.niedersachsen.de