

ICS 13.060.45

Ersatz für  
DIN 38402-45:2003-04

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge  
— General information (group A) — Part 45: Interlaboratory comparisons for  
proficiency testing of laboratories (A 45)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux rési-  
duaires et des boues — Informations générales (groupe A) — Partie 45: Essais  
interlaboratoires pour le contrôle externe des laboratoires (A 45)

## Inhalt

|                                                              | Seite |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Vorwort</b> .....                                         | 3     |
| <b>Einleitung</b> .....                                      | 3     |
| <b>1 Anwendungsbereich</b> .....                             | 4     |
| <b>2 Normative Verweisungen</b> .....                        | 4     |
| <b>3 Begriffe</b> .....                                      | 5     |
| <b>4 Formelzeichen</b> .....                                 | 5     |
| <b>5 Bezeichnung</b> .....                                   | 7     |
| <b>6 Anforderungen an den Ringversuchsveranstalter</b> ..... | 7     |
| 6.1 Allgemeines .....                                        | 7     |
| 6.2 Durchführende Organisation .....                         | 7     |
| 6.3 Ringversuchsleiter .....                                 | 7     |
| 6.4 Sonstiges Personal .....                                 | 7     |
| 6.5 Vertraulichkeit .....                                    | 8     |
| 6.6 Apparative Ausstattung .....                             | 8     |
| 6.7 Dokumentation des Qualitätsmanagementsystems .....       | 8     |
| 6.8 Organisations- und Bewertungsgruppe .....                | 9     |
| <b>7 Anforderungen an die Ringversuchsteilnehmer</b> .....   | 10    |

Fortsetzung Seite 2 bis 36

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

|                                                                                                                           | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>8 Planung von Ringversuchen</b>                                                                                        | 10    |
| 8.1 Ringversuchsplan                                                                                                      | 10    |
| 8.2 Probenauswahl                                                                                                         | 11    |
| 8.3 Parameterauswahl                                                                                                      | 11    |
| 8.4 Aufstockungen                                                                                                         | 11    |
| 8.5 Anzahl der Teilnehmer                                                                                                 | 11    |
| 8.6 Anzahl der Proben                                                                                                     | 11    |
| 8.7 Mehrfachbestimmungen und Probenmenge                                                                                  | 12    |
| <b>9 Durchführung von Ringversuchen</b>                                                                                   | 12    |
| 9.1 Allgemeines                                                                                                           | 12    |
| 9.2 Herstellung der Proben                                                                                                | 12    |
| 9.3 Stabilitäts- und Homogenitätsprüfung                                                                                  | 13    |
| 9.4 Maßnahmen zur Vermeidung von Absprachen<br>zwischen den Teilnehmern                                                   | 13    |
| 9.5 Analysenverfahren                                                                                                     | 13    |
| 9.6 Festlegung des konventionell richtigen Wertes (Sollwert)                                                              | 13    |
| 9.7 Probenverteilung                                                                                                      | 14    |
| 9.8 Kommunikation mit den Teilnehmern                                                                                     | 14    |
| <b>10 Auswertung von Ringversuchen</b>                                                                                    | 15    |
| 10.1 Allgemeine Anforderungen an das statistische<br>Auswertungsverfahren                                                 | 15    |
| 10.2 Allgemeine Vorgehensweise bei der statistischen Auswertung                                                           | 16    |
| 10.3 Robuste Auswertungsverfahren                                                                                         | 18    |
| 10.4 Varianzfunktion                                                                                                      | 20    |
| 10.5 z-Scores                                                                                                             | 24    |
| <b>11 Darstellung der Ergebnisse</b>                                                                                      | 25    |
| <b>12 Archivierung und Verwaltung der Ergebnisse</b>                                                                      | 25    |
| <b>Anhang A</b> (informativ) <b>Beispiel für das Schätzprinzip<br/>der Q-Methode</b>                                      | 26    |
| <b>Anhang B</b> (informativ) <b>Beispiel für die Anwendung der im<br/>Abschnitt 10 dargestellten Auswertungsverfahren</b> | 28    |
| <b>Anhang C</b> (informativ) <b>Beispiel für die Berechnung<br/>der Varianzfunktion (siehe 10.4)</b>                      | 30    |
| <b>Anhang D</b> (informativ) <b>Erläuterungen</b>                                                                         | 34    |
| <b>Literaturhinweise</b>                                                                                                  | 36    |

## Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang D).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist. Zu DIN 38402 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang D.

Die Anhänge A bis D sind informativ.

## Änderungen

Gegenüber DIN 38402-45:2003-04 wurden folgende Berichtigungen vorgenommen:

- a) Der Titel wurde berichtigt;
- b) Korrekturen im Abschnitt 4 „Formelzeichen“ und in den Gleichungen (1), (2), (5), (6), (8), (10), (12), (16), (25) und (26) wurden vorgenommen.

## Frühere Ausgaben

DIN 38402-45: 2003-04

## Einleitung

Die Teilnahme an Ringversuchen in verschiedenen Prüfbereichen bietet einem Prüflabor die Möglichkeit, seine Leistungsfähigkeit objektiv darzustellen. Ringversuche zur Qualitätskontrolle von Prüflaboratorien als externe Qualitätssicherungsmaßnahme dienen sowohl den Labors selbst als auch einer nachfragenden Stelle als vertrauensbildende Maßnahme.

Es sind einheitliche Vorgehensweisen bei der Durchführung und Bewertung von Eignungsprüfungen einzuhalten, um möglichst gleiche Qualitätskriterien bei der Bewertung von Laboratorien zugrunde legen zu können. In diesem Zusammenhang werden in dieser Norm die organisatorischen, personellen, räumlichen, messtechnischen und bewertenden Rahmenbedingungen der Ringversuchsveranstalter von Eignungsprüfungen charakterisiert.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt die Kriterien für die Durchführung von Ringversuchen zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien fest. Damit unterscheidet sich diese Norm in ihrer Zweckbestimmung von den Normen DIN 38402-41 und DIN 38402-42, die zur Gewinnung quantitativer Aussagen über die Zuverlässigkeit von Analysenverfahren dienen.

In der Norm werden insbesondere die Anforderungen an Ringversuchsveranstalter sowie die Planung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien festgelegt.

Diese Norm darf dann angewendet werden, wenn die im Ringversuch zu bestimmenden Parameter mindestens näherungsweise als stetig messbar angesehen werden können. Dies ist in der Regel bei chemischen und physikalisch-chemischen Parametern der Fall, wogegen bei biologischen und/oder bei mikrobiologischen Parametern die Stetigkeit nicht immer gegeben ist.

## 2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 38402-41, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Ringversuche, Planung und Organisation (A 41)*.

DIN 38402-42, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Ringversuche, Auswertung (A 42)*.

DIN V 55394-1, *Eignungsprüfung durch Vergleiche zwischen Laboratorien — Teil 1: Entwicklung und Durchführung von Programmen für die Eignungsprüfung (ISO/IEC Guide 43-1:1997)*.

DIN V 55394-2, *Eignungsprüfung durch Vergleiche zwischen Laboratorien — Teil 2: Auswahl und Anwendung von Programmen zur Eignungsprüfung durch Stellen, die Laboratorien akkreditieren (ISO/IEC Guide 43-2:1997)*.

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999); Dreisprachige Fassung EN ISO IEC 17025:2000*.

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1:1994)*.

DIN ISO 5725-1, *Berichtigung 1, Berichtigungen zu DIN ISO 5725-1:1997-11 (ISO 5725-1:1994/Cor. 1:1998)*.

E DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994).*

ISO 3534-1, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms.*

### 3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die in ISO 3534-1, DIN ISO 5725-1, E DIN ISO 5725-2, DIN V 55394-1 und DIN V 55394-2 angegebenen und die folgenden Begriffe.

#### 3.1

##### Bruchpunkt

kleinster prozentualer Anteil von Ausreißerlaboratorien, ab dem das Schätzverfahren gänzlich versagen kann

#### 3.2

##### Effizienz

Verhältnis der Varianz des unter Normalverteilung optimalen Schätzverfahrens zur Varianz des betrachteten Schätzverfahrens, jeweils unter der Annahme der Normalverteilung (in %)

#### 3.3

##### Probe

die Gesamtheit eines homogenen Untersuchungsguts mit identischer Zusammensetzung bzw. Beschaffenheit (begrifflich ähnlich wie Charge verwendet)

#### 3.4

##### Einzelprobe

ein definierter, durch geeignete Probenteilung gewonnener sowie von der Zusammensetzung her identischer Anteil einer Probe

### 4 Formelzeichen

|            |                                                                                                        |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $d_i$      | Absolutdifferenz zwischen log-linearer Varianzfunktion und logarithmierter Vergleichstandardabweichung |
| $G_1(x_i)$ | verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Inter-Labor-Differenzen mit Stetigkeitskorrektur ( $s_R$ )    |
| $G_2(x_i)$ | verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Intra-Labor-Differenzen mit Stetigkeitskorrektur ( $s_I$ )    |
| $g$        | Qualitätsgrenze                                                                                        |
| $H_1(x_i)$ | verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Inter-Labor-Differenzen ( $s_R$ )                             |
| $H_2(x_i)$ | verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Intra-Labor-Differenzen ( $s_I$ )                             |

|                      |                                                                                                                   |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $i$                  | laufende Nummer der Proben $p$                                                                                    |
| $J_i$                | Anzahl der Teilnehmer bei Probe $i$                                                                               |
| $j$                  | laufende Nummer der Teilnehmerlabors $J$                                                                          |
| $k_1, k_2$           | Korrekturfaktoren zur Berechnung des $z_U$ -Scores                                                                |
| $m$                  | Gesamtmittelwert                                                                                                  |
| $m_i$                | Gesamtmittelwert der $i$ -ten Probe                                                                               |
| $m_{\text{soll}}$    | Sollwert                                                                                                          |
| $n_j$                | Anzahl der Messwerte von Labor $j$                                                                                |
| $q$                  | Quantilparameter                                                                                                  |
| $p$                  | Anzahl der Proben (Niveaus)                                                                                       |
| $PG_0, PG_1$         | Prüfgrößen zur Prüfung der Varianzfunktion                                                                        |
| $s_R$                | Vergleichstandardabweichung                                                                                       |
| $s_{R_i}$            | Vergleichstandardabweichung der $i$ -ten Probe                                                                    |
| $\hat{s}_{R_i}$      | mit Hilfe einer Varianzfunktion angepasste Vergleichstandardabweichung für Probe $i$                              |
| $s_r$                | Wiederholstandardabweichung                                                                                       |
| $s_{\text{soll}}$    | Sollstandardabweichung                                                                                            |
| $W$                  | Gewichtungsmatrix                                                                                                 |
| $X$                  | Designmatrix                                                                                                      |
| $X^T$                | transponierte Designmatrix                                                                                        |
| $x_i$                | Sprungstelle                                                                                                      |
| $y$                  | arithmetisches Mittel der Messergebnisse eines nicht spezifizierten Labors                                        |
| $y_{ji}$             | Messergebnis der $i$ -ten Messung von Labor $j$                                                                   |
| $y_j$                | arithmetisches Mittel der Messergebnisse von Labor $j$                                                            |
| $z$                  | $z$ -Score: standardisierte Abweichung des Laborergebnisses vom Sollwert                                          |
| $z_U$                | korrigierter $z$ -Score                                                                                           |
| $\Psi$               | Funktion zur Bestimmung des HAMPEL-Schätzers                                                                      |
| $\chi^2_{p-2;0,95}$  | 95 %-Chi-Quadrat-Quantil für $p - 2$ Freiheitsgrade                                                               |
| $\Phi$               | Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung                                                                  |
| $\alpha$             | Signifikanzniveau                                                                                                 |
| $\nu$                | relative Vergleichstandardabweichung                                                                              |
| $\gamma$             | Vektor der logarithmierten Standardabweichungen                                                                   |
| $\theta_0, \theta_1$ | Parameter der log-linearen Varianzfunktion                                                                        |
| $\tilde{\theta}_0$   | Schätzung für die logarithmierte relative Vergleichstandardabweichung bei Unabhängigkeit vom Konzentrationsniveau |

## 5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Durchführung von Ringversuchen zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A 45):

Verfahren DIN 38402 — A 45

## 6 Anforderungen an den Ringversuchsveranstalter

### 6.1 Allgemeines

Die Durchführung von Ringversuchen zur Laborprüfung muss in der Hand von Fachleuten liegen, die sowohl mit den Anforderungen an die Planung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen, als auch mit den zu prüfenden Analysenverfahren vertraut sind und ihre Fachkenntnis nachgewiesen haben.

Vor diesem Hintergrund ist es erforderlich, dass der Ringversuchsveranstalter regelmäßig Ringversuche in dem jeweiligen Prüfgebiet anbietet. Mindestens sollte er einmal im Jahr einen Ringversuch veranstalten.

Der Ringversuchsveranstalter muss ein ausreichend dokumentiertes System zum Qualitätsmanagement unterhalten, das alle notwendigen Rahmenbedingungen, Verantwortlichkeiten und Standardarbeitsanweisungen abdeckt.

Bei Unterauftragsvergabe an Dritte, die Teilbereiche z. B. der Probenherstellung, Sollwertermittlung oder Datenauswertung abdecken, gelten für die Unterauftragnehmer die gleichen Anforderungen. Auch bei einer Unterauftragsvergabe bleibt die Gesamtverantwortung für den Ringversuch beim Ausrichter.

### 6.2 Durchführende Organisation

Die ausführende Stelle muss unabhängig, unparteiisch und rechtlich eindeutig identifizierbar sein. Sie muss frei von kommerziellen, finanziellen und sonstigen Interessen Dritter sein, welche die Bewertungsergebnisse von Laboratorien beeinflussen könnten.

Die Laborstruktur muss hinsichtlich der Räumlichkeiten, der personellen und der gerätetechnischen Ausstattungen den Anforderungen der Prüfbereiche entsprechen, die im Ringversuch geprüft werden.

### 6.3 Ringversuchsleiter

Für die Ringversuche müssen ein Ringversuchsleiter und ein Stellvertreter benannt sein, welche die Gesamtverantwortung tragen. Sie müssen über die notwendige fachliche Qualifikation für die Planung, Ausführung und Bewertung von Ringversuchen verfügen und ausreichende Erfahrung bei der Anwendung und Bewertung der zur Prüfung anstehenden Analysenverfahren nachweisen können.

### 6.4 Sonstiges Personal

Das an der Durchführung beteiligte Personal muss ausreichende fachliche Berufsqualifikationen nachweisen und mit den Anforderungen an die Planung, Ausführung und Bewertung von Ringversuchen vertraut sein. Ferner muss eine

ausreichende Erfahrung bei der Anwendung und Bewertung der zur Prüfung anstehenden Analysenverfahren nachgewiesen werden.

Für die notwendige regelmäßige Weiterbildung und die fachliche Einweisung sowie deren Dokumentation trägt der Ringversuchsleiter die Verantwortung. Jeder Person müssen die Grenzen ihrer Verantwortlichkeit bekannt sein.

Eine ausreichende Personalausstattung, mit einem ausgewogenen Verhältnis von leitendem zu nachgeordnetem Personal, muss sichergestellt sein.

## **6.5 Vertraulichkeit**

Ringversuche im Rahmen von Eignungsprüfungen erfordern vom Ausrichter ein besonders hohes Maß an Vertraulichkeit. Deshalb müssen alle Beteiligten regelmäßig besonders auf die notwendige Geheimhaltung aller Daten und Informationen aus der Durchführung von Ringversuchen hingewiesen werden.

## **6.6 Apparative Ausstattung**

Der Ringversuchsveranstalter muss über eine ausreichende räumliche und apparative Ausstattung verfügen, um sicherstellen zu können, dass bei der Durchführung von Ringversuchen alle in dieser Norm festgelegten Vorgaben eingehalten werden können.

Die gerätetechnische Ausstattung zur Präparation von Ringversuchsproben, zur messtechnischen Ermittlung von Sollwerten einschließlich der Messunsicherheiten sowie die EDV-Ausstattung muss den jeweiligen Anforderungen des Prüfgebietes entsprechen.

Der Ringversuchsveranstalter muss — soweit möglich — in der Lage sein, die Richtigkeit der Sollwerte hinsichtlich der Rückführbarkeit von Messergebnissen auf nationale und internationale Normen und die Ermittlung von Messunsicherheiten demonstrieren zu können.

## **6.7 Dokumentation des Qualitätsmanagementsystems**

Ein Qualitätsmanagementhandbuch (QMH) nach den Kriterien der DIN EN ISO/IEC 17025 wird erstellt und ständig aktualisiert. Mindestens die folgenden Punkte müssen dokumentiert werden:

- a) Name und Adresse des Ringversuchsveranstalters sowie gegebenenfalls beteiligter Organisationen einschließlich Organigramm;
- b) Kompetenz für die Art der Ringversuche hinsichtlich der Matrizes und der Analysenparameter in unterschiedlichen Prüfgebieten;
- c) Name des Gesamtverantwortlichen und dessen Stellvertreters sowie des QM-Beauftragten;
- d) Aussagen zur Qualitätspolitik und zu Qualitätszielen sowie zu Standardarbeitsanweisungen für Einzelschritte der Ringversuchsdurchführung und zu Qualitätssicherungsmaßnahmen;
- e) Aussagen zur Sicherstellung der Unparteilichkeit des Ringversuchsveranstalters und zur Gleichbehandlung aller Ringversuchsteilnehmer sowie zur Vertraulichkeit gegenüber Dritten;

- f) Art und Zielsetzung der Ringversuche;
- g) Zuständigkeiten und Verantwortlichkeiten des beteiligten Personals sowie Beschreibung der Qualifikation und Weiterbildung;
- h) Beschreibung der einzelnen Phasen der Planung, Durchführung und Auswertung eines Ringversuchs (in Standardarbeitsanweisungen);
- i) Beschreibung der allgemeinen Abläufe der Qualitätssicherung, die für alle Ringversuche gültig sind (in Standardarbeitsanweisungen);
- j) Beschreibung der speziellen Abläufe der Qualitätssicherung, die für einzelne Ringversuche Gültigkeit haben (in Standardarbeitsanweisungen);
- k) Verfahren zur Ermittlung des konventionell richtigen Werts (Sollwerts);
- l) Verfahren zur Stabilitäts- und Homogenitätsprüfung;
- m) Organisation des Transportes von Einzelproben (Versand);
- n) Beschreibung der Datenerfassung und der statistischen Aus- und Bewertung der Ringversuchsdaten;
- o) Verfahren zur Validierung der Auswertesoftware;
- p) Festlegung der Erfolgskriterien;
- q) Berichterstattung an die Teilnehmer und Festlegungen zum regelmäßigen Erfahrungsaustausch;
- r) System zur Dokumentation, Dokumentlenkung und Archivierung der Daten;
- s) Korrekturmaßnahmen beim Auftreten von Einzelprobenverwechslungen, Probeninstabilitäten und objektiv falschen Zielgrößen;
- t) Verfahren zur Behandlung von Beschwerden, insbesondere zu Fragen der nachträglichen Korrektur von Messdaten und Überschreitungen von Terminvereinbarungen;
- u) Entscheidungen zur Annahme oder Verweigerung von Laborergebnissen bei Überschreitung der Abgabezeit oder Änderungswünschen zu bereits übermittelten Laborergebnissen;
- v) Verfahren zur Durchführung von internen Audits, Reviews;
- w) Teilnahme des Ringversuchsveranstalters an Ringversuchen anderer Anbieter zur objektiven Bewertung der eigenen Laborqualität;
- x) Verfahren bei Unterauftragsvergabe;
- y) Zusammensetzung einer technisch-wissenschaftlichen Organisations- und Bewertungsgruppe.

## 6.8 Organisations- und Bewertungsgruppe

Um die jeweiligen Ringversuchssysteme dem Stand der Technik anpassen zu können und um alle fachlichen Anforderungen an die Ringversuche angemessen berücksichtigen zu können, muss eine Organisations- und Bewertungsgruppe eingesetzt werden, die regelmäßig zusammentritt und mit Fachleuten aus allen betroffenen Fachgebieten besetzt ist. Über die Beschlüsse der Gruppe müssen schriftliche Aufzeichnungen geführt werden.

## **7 Anforderungen an die Ringversuchsteilnehmer**

An einem Ringversuch können nur Laboratorien teilnehmen, die über die notwendige personelle und apparative Ausstattung für die anstehenden Untersuchungen verfügen. Von jedem teilnehmenden Labor muss ein Mitarbeiter benannt werden, der für den Kontakt mit dem Ringversuchsleiter und die ordnungsgemäße Durchführung der Analysen nach den Anweisungen des Ringversuchsleiters verantwortlich ist.

## **8 Planung von Ringversuchen**

### **8.1 Ringversuchsplan**

Bei der Vorbereitung eines Ringversuchs wird ein Plan erstellt, der mindestens enthält:

- a) Bezeichnung und Ziel des Ringversuchs;
- b) Benennung des Ringversuchsleiters und eines Stellvertreters;
- c) Probenmatrix (Art und Herkunft, Vorgehensweise zur Gewinnung, Transport);
- d) zu analysierende Parameter, gegebenenfalls Angaben zu verbindlichen Analysenverfahren sowie im Ringversuch abzudeckende Konzentrationsbereiche;
- e) Verfahren zur Festlegung des konventionell richtigen Wertes (Sollwert);
- f) Anzahl der Proben;
- g) erwartete Zahl von Teilnehmern;
- h) bei aufgestockten und synthetischen Proben:
  - 1) Nachweis der Rückführbarkeit der Reinheit der eingesetzten Substanzen,
  - 2) zur Herstellung der Proben verwendete Stoffe mit Angabe des Herstellers/Lieferanten, der Artikelnummer, der Reinheit sowie eventuell notwendiger Vorbehandlungen,
  - 3) Verfahren zur Herstellung der Stammlösungen,
  - 4) detaillierte Beschreibung des Aufstockverfahrens;
- i) Art der Proben- bzw. Einzelprobenbehälter und notwendige Vorreinigung/Konditionierung;
- j) notwendige Voruntersuchungen zur Klärung von Unverträglichkeiten und Störungen;
- k) Konservierung der Proben;
- l) Homogenisierungsverfahren und Homogenitätskontrolle;
- m) Zeitplan für alle Phasen des Ringversuchs und Sicherstellung der Einhaltung der Fristen;
- n) Informationen, die potenzielle Teilnehmer vor der Anmeldung erhalten;
- o) Informationen, die mit den Einzelproben versandt werden;
- p) Maßnahmen, die zur Vermeidung von Absprachen ergriffen werden;
- q) Vorgehensweise bei der Auswertung und Bewertung;
- r) Informationen, die Teilnehmer nach der Auswertung erhalten.

## 8.2 Probenauswahl

Bei der Auswahl des Probenmaterials sind die Ziele des Ringversuchs, die angestrebten Konzentrationsniveaus, die notwendige Homogenität und Stabilität der Proben sowie die Möglichkeiten von Transport und Lagerung zu beachten. Im Allgemeinen sollte realen Proben oder aufgestockten realen Proben der Vorzug gegenüber synthetischen Proben gegeben werden.

## 8.3 Parameterauswahl

Die jeweilige Auswahl und Anzahl der Parameter muss genau auf die Zielgruppe der Teilnehmer bzw. auf den Anlass des Ringversuchs abgestimmt sein.

Bei der Auswahl der in einem Ringversuch zu bestimmenden Parameter muss zusätzlich darauf geachtet werden, dass die angewandte Probenkonservierung, die Proben- bzw. Einzelprobenbehälter und gegebenenfalls zur Aufstockung verwandte Substanzen sowie Hilfsstoffe (z. B. Lösevermittler) für alle Parameter uneingeschränkt geeignet sind und die jeweiligen Analysenverfahren nicht stören. Durch Vorversuche muss geprüft werden, ob entsprechende Konservierungs- und/oder Stabilisierungsmaßnahmen der Proben uneingeschränkt geeignet sind.

## 8.4 Aufstockungen

Das Aufstocken einer Probe kann ein geeignetes Mittel sein, gewünschte Konzentrationskombinationen der einzelnen zu bestimmenden Parameter in den Proben einzustellen. Aufstockungen sind nicht in allen Fällen möglich bzw. sinnvoll, insbesondere dann, wenn die Bindungsform des Analyten in der natürlichen Matrix von der in den aufgestockten Lösungen signifikant verschieden ist und die Durchführung der Analysenverfahren dadurch in ihrem Schwierigkeitsgrad verändert wird.

## 8.5 Anzahl der Teilnehmer

Je größer die Anzahl der teilnehmenden Laboratorien ist, desto sicherer werden statistische Aussagen. Es ist daher anzustreben, dass eine ausreichend große Anzahl von Laboratorien, mindestens aber 12, an den Ringversuchen teilnimmt.

## 8.6 Anzahl der Proben

Die Untersuchung mehrerer Einzelproben auf die gleichen Parameter ergibt ein zuverlässigeres Bild über die Leistungsfähigkeit eines Labors.

Es ist daher anzustreben, dass von den Teilnehmern mehrere Einzelproben mit unterschiedlichen Konzentrationsniveaus der einzelnen Parameter analysiert werden.

Werden in einem Ringversuch Proben mit unterschiedlichen Konzentrationsniveaus ausgegeben, so sollten die Einzelproben nach einem Schema verteilt werden, das eine zufällige Zuteilung der unterschiedlichen Niveaus auf die Teilnehmer sicherstellt. Häufungen von Einzelproben mit hohen (bzw. niedrigen) Konzentrationsniveaus bei einem Teilnehmer sind im Sinne einer Gleichbehandlung zu vermeiden.