

DIN 38402-45

ICS 13.060.45

Ersatz für
DIN 38402-45:2003-09

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Allgemeine Angaben (Gruppe A) –
Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45)**

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 résiduaires et des
boues –

Informations générales (groupe A) –

Partie 45: Comparisons interlaboratoires pour les essais d'aptitude des
laboratoires (A 45)

Gesamtumfang 31 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	4
Einleitung.....	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen.....	7
3 Begriffe	7
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Bezeichnung.....	9
6 Anforderungen an den Ringversuchsveranstalter.....	9
7 Anforderungen an die Ringversuchsteilnehmer	9
8 Planung von Ringversuchen	10
8.1 Ringversuchsplan.....	10
8.2 Probenauswahl	10
8.3 Parameterauswahl	10
8.4 Dotierung	10
8.5 Anzahl der Teilnehmer	10
8.6 Anzahl der Proben	10
8.7 Mehrfachbestimmungen und Probenmenge	10
9 Durchführung von Ringversuchen	11
9.1 Herstellung der Proben	11
9.2 Nachweis von Stabilität und Homogenität.....	11
9.3 Maßnahmen zur Vermeidung von Absprachen zwischen den Teilnehmern	11
9.4 Analysenverfahren.....	11
9.5 Probenverteilung	12
9.6 Kommunikation mit den Teilnehmern	12
10 Auswertung von Ringversuchen und Bewertung der Ergebnisse der Teilnehmer	13
10.1 Allgemeine Vorgehensweise	13
10.2 Festlegung des zugewiesenen Werts.....	13
10.3 Festlegung der Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung σ_{pt}	14
10.4 Berechnung von Leistungskenngrößen für die Ergebnisse der Teilnehmer zu deren Bewertung	15
10.4.1 Allgemeines.....	15
10.4.2 z-Scores	15
10.4.3 z_U -Scores.....	16
10.5 Auswertbarkeit von Ringversuchen	16
11 Darstellung der Ergebnisse	17
12 Archivierung und Verwaltung der Ergebnisse	17
13 Einsatz von Software.....	17
Anhang A (informativ) Allgemeine Anforderungen an ein statistisches Auswertungsverfahren.....	18
Anhang B (normativ) HAMPEL-Schätzer zur Bestimmung des Mittelwerts m	19
Anhang C (normativ) Q-Methode zur Schätzung von Standardabweichungen.....	20
C.1 Allgemeines.....	20
C.2 Bestimmung der Vergleichstandardabweichung s_R	20
C.3 Bestimmung der Wiederholstandardabweichung s_r	21
C.4 Beispiel für das Schätzprinzip der Q-Methode	21

Anhang D (normativ) Varianzfunktion	23
D.1 Allgemeines	23
D.2 Ermittlung grober Ausreißer (Proben) (Schritt 1)	23
D.3 Bestimmung der Varianzfunktion (Schritt 2)	24
D.4 Prüfung der ermittelten Varianzfunktion auf hinreichende Exaktheit (Schritt 3).....	24
D.5 Prüfung auf Signifikanz der Konzentrationsabhängigkeit (Schritt 4)	25
D.6 Beispiel für die Berechnung der Varianzfunktion	26
Anhang E (informativ) Beispiel für die Anwendung der in den Anhängen B und C dargestellten Auswertungsverfahren und der Bewertung mittels z- und z_U-Scores	29
Literaturhinweise	31

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-06-04 AK „Ringversuche zur Eignungsprüfung“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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 von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Änderungen

Gegenüber DIN 38402-45:2003-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Titel wurde geändert;
- b) die Norm wurde vollständig überarbeitet und neu strukturiert;
- c) es wurde auf Kompatibilität mit DIN EN ISO/IEC 17043 und DIN ISO 13528 geachtet, deshalb wurden alle Anforderungen an das Qualitätsmanagement gestrichen und die Formelzeichen angeglichen;
- d) die Auswertung von Ringversuchen (Abschnitt 10) wurde umgestaltet, die statistischen Verfahren in normative Anhänge verschoben;
- e) die Bewertung der Ring Versuchsergebnisse wurde den in c) zitierten Internationalen Normen angepasst;
- f) ein Abschnitt zur Auswertbarkeit von Ringversuchen wurde aufgenommen.

Frühere Ausgaben

DIN 38402-45: 2003-04, 2003-09

Einleitung

Die Teilnahme an Ringversuchen in verschiedenen Prüfbereichen bietet einem Prüflaboratorium die Möglichkeit, seine Leistungsfähigkeit objektiv darzustellen. Ringversuche zur Qualitätskontrolle von Prüflaboratorien als externe Qualitätssicherungsmaßnahme dienen sowohl den Laboratorien 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 Anforderungen an Ringversuchsveranstalter von Eignungsprüfungen in der Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung charakterisiert, soweit sie nicht bereits in anderen Normen festgelegt sind.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt die Kriterien für die Durchführung von Ringversuchen zur Eignungsprüfung von Laboratorien in der Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung 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 Analyseverfahren dienen.

In dieser Norm werden insbesondere die Anforderungen an die Durchführung von Ringversuchen zur Eignungsprüfung von Laboratorien in der Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung festgelegt, soweit sie über die Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17043 hinausgehen. Die Anforderungen der DIN ISO 13528 hinsichtlich der anzuwendenden Statistik werden für den Anwendungsbereich dieser Norm präzisiert.

Diese Norm darf dann angewendet werden, wenn die im Ringversuch zu bestimmenden Parameter mindestens näherungsweise als stetig quantifizierbar angesehen werden können. Dies ist in der Regel u. a. bei chemischen, physikalischen und physikalisch-chemischen Parametern der Fall.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN EN ISO/IEC 17043:2010-05, *Konformitätsbewertung — Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen*

DIN ISO 13528, *Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche*

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)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die in DIN EN ISO/IEC 17043 und DIN ISO 13528 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 Prozent)

3.3

Probe

Gesamtheit eines homogenen Untersuchungsguts mit identischer Zusammensetzung bzw. Beschaffenheit

Anmerkung 1 zum Begriff: Begrifflich ähnlich wie Charge verwendet.

3.4

Einzelprobe

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

4 Symbole und Abkürzungen

d_i	Absolutdifferenz zwischen log-linearer Varianzfunktion und logarithmierter Vergleichstandardabweichung
$G_1(y_i)$	Verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Inter-Labor-Differenzen mit Stetigkeitskorrektur (s_R)
$G_2(y_i)$	Verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Intra-Labor-Differenzen mit Stetigkeitskorrektur (s_r)
g	Qualitätsgrenze
$H_1(y_i)$	Verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Inter-Labor-Differenzen (s_R)
$H_2(y_i)$	Verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Intra-Labor-Differenzen (s_r)
i	laufende Nummer der Proben p
J_i	Anzahl der Teilnehmer bei Probe i
j	laufende Nummer der Teilnehmerlaboratorien J
k_1, k_2	Korrekturfaktoren zur Berechnung des z_U -Scores
m	Gesamtmittelwert
m_i	Gesamtmittelwert der i -ten Probe
n_j	Anzahl der Messwerte von Laboratorium 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
W	Gewichtungsmatrix
X	Designmatrix
X^T	transponierte Designmatrix
x	arithmetisches Mittel der Messergebnisse eines nicht spezifizierten Laboratoriums
x_{ji}	Messergebnis der i -ten Messung von Laboratorium j

x_j	arithmetisches Mittel der Messergebnisse von Laboratorium j
x_{pt}	zugewiesener Wert
y_i	Sprungstelle
z	z -Score: standardisierte Abweichung des Laborergebnisses vom Sollwert
z_U	korrigierter z -Score
Ψ	Funktion zur Bestimmung des HAMPEL-Schätzers
$\chi^2_{p-2;0,95}$	95 %-Chi-Quadrat-Quantil für $p-2$ Freiheitsgrade
Φ	Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung
α	Signifikanzniveau
ν	relative Vergleichstandardabweichung
σ_{pt}	Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung
γ	Vektor der logarithmierten Standardabweichungen
θ_0, θ_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 Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45):

Verfahren DIN 38402 — A 45

6 Anforderungen an den Ringversuchsveranstalter

Die organisatorischen und fachlichen Anforderungen an den Ringversuchsveranstalter sind in DIN EN ISO/IEC 17043 geregelt und gelten hier entsprechend.

7 Anforderungen an die Ringversuchsteilnehmer

An einem Ringversuch kann nur teilnehmen, wer selbst über die notwendige personelle und apparative Ausstattung für die Untersuchungen verfügt und die Untersuchungen auch selbst durchführt. Von jedem teilnehmenden Laboratorium sollte ein Mitarbeiter benannt werden, der für den Kontakt mit dem Ringversuchsveranstalter zuständig ist.

8 Planung von Ringversuchen

8.1 Ringversuchsplan

Es ist ein Ringversuchsplan nach DIN EN ISO/IEC 17043:2010-08 (4.4.1) zu erstellen.

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 dotierten realen Proben der Vorzug gegenüber synthetischen Proben gegeben werden.

8.3 Parameterauswahl

Die jeweilige Auswahl und Anzahl der Parameter muss 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 Dotierung verwendeten Substanzen sowie Hilfsstoffe (z. B. Lösevermittler) für alle Parameter geeignet sind und die jeweiligen Analysenverfahren nicht stören.

Wenn keine ausreichenden Erfahrungen vorliegen, muss durch Vorversuche geprüft werden, ob entsprechende Konservierungs- und/oder Stabilisierungsmaßnahmen der Proben geeignet sind.

8.4 Dotierung

Das Dotieren einer Probe kann ein geeignetes Mittel sein, gewünschte Konzentrationskombinationen der einzelnen zu bestimmenden Parameter in den Proben einzustellen. Dotierungen sind nicht in allen Fällen möglich bzw. sinnvoll, insbesondere dann, wenn die Bindungsform des Analyten in der natürlichen Matrix von der in den dotierten 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 an den Ringversuchen teilnimmt (siehe auch 10.2 und 10.3).

8.6 Anzahl der Proben

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

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

8.7 Mehrfachbestimmungen und Probenmenge

Im Interesse der Durchführung der Ringversuche unter Bedingungen, die dem Routinebetrieb möglichst nahe kommen, werden die Teilnehmer aufgefordert, die Zahl der Mehrfachbestimmungen analog zu ihren Routinemessungen festzulegen. Wenn die Anzahl von Parallelbestimmungen durch Vorschriften oder durch den Ringversuchsveranstalter festgelegt ist, muss darauf hingewiesen werden.

Um die Möglichkeit von Mehrfachbestimmungen einzuschränken, die nicht der Routine entsprechen oder über die im Ringversuch vorgeschriebene Anzahl hinausgehen, sollte die Einzelprobenmenge vom Ringversuchsveranstalter entsprechend der Messaufgaben limitiert werden, falls dies praktikabel ist.

Konzentrate, die von den Teilnehmern vor der Untersuchung verdünnt werden müssen, sind zu vermeiden, wenn dies fachlich möglich ist.