

## Neue Entwicklungen im Bereich der Qualitätssicherung in der Wasseranalytik

Referentin: Gerhild Donnevert

## Einführung

---

### Struktur des DIN Normenausschusses NA 119-01-03 AA Wasseruntersuchung

- UA 1 Allgemeine und Anorganische Analytik
- UA 2 Organische Analytik
- UA 3 Mikrobiologie
- UA 4 Schlamm und Sedimente
- UA 5 Biologische Verfahren
- **UA 6 Qualitätssicherung**
- UA 7 Suborganismische Testverfahren

## UA 6 Qualitätssicherung

---

### Derzeit aktive Arbeitskreise im UA 6:

- AK 1 Analytische Qualitätssicherung für die physikalisch-chemische und chemische Wasseranalytik

Projekt: DIN 38402-60

- AK 3 Messunsicherheit  
Projekt: DIN ISO 11352

- AK 4 Ringversuche  
Projekt: DIN 38402-45

- AK 5 Kalibrierung  
Projekt: DIN 38402-51

## Arbeitskreis 1

---

### AK 1 Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseranalytik

Leiter des AK: Prof. Dr. R. Kaus, Hochschule Niederrhein, Krefeld

Neue Norm:

DIN 38402-60

## DIN 38402-60 – Historie

---

- DIN ENV ISO 13530 Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (Blaudruck DEV A 60, Oktober 1999), Übersetzung von ISO TR 13530 (1997)
- Überarbeitung von ISO TR 13530 ⇒ März 2009  
ISO TS 13530 Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis
- Beschluss (122. Sitzung des NA 119-01-03, 13. 3.2009):  
ISO TS 13530 wird nicht übernommen, stattdessen  
Norm aus Teilen von ISO TS 13530
- Gründungssitzung des AK 1 am 15. Oktober 2009 in Hamburg, 15 Mitglieder

## DIN 38402-60

---

- Arbeitstitel der Norm „Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung“
- Vornorm DEV A 60 wurde im April 2010 zurückgezogen
- 7. Sitzung des AK 1 (17.01.2012)  
Normvorlage voraussichtlich im April 2012

## DIN 38402-60 – ISO TS 13530

---

### Aus ISO TS 13530 übernommene Teile:

- Kalibrierung (4.3)
  - Nachweis- und Bestimmungsgrenze und deren Verifizierung (4.4)
  - Laborinterne Qualitätssicherung (6)
  - Qualitätssicherung für übermäßig lange, sowie selten oder sporadisch durchgeführte Analysen (9)
- ⇒ Anpassung an DIN Normen und LAWA-AQS-Merkblätter, fehlende Aspekte wurden ergänzt

## DIN 38402-60 – Gliederung

---

1. Anwendungsbereich
2. Normative Verweisungen
3. Begriffe
4. Formelzeichen
5. Grundsätze der Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (Schwerpunkt Regelkarten)

Anhänge A bis D

Literatur

## DIN 38402-60 – Abschnitt 5

---

**5.1 Validierung:** primäre, sekundäre, tertiäre Validierung

**5.2 Kalibrierung:** kurzer Text, angepasst an überarbeitete DIN 38402-51 (siehe AK 5)

**5.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze und deren Verifizierung:** nur Schnellschätzung, besonders wichtig ist Verifizierung (Beispiel im Anhang A)

**5.4 Kontrolle von Richtigkeit und Präzision:** Analyse von Referenzmaterial, Ermittlung der Wiederfindung

**5.5 Laborinterne QS mittels Qualitätsregelkarten:** Kontrollkarten und Zielkarten

## DIN 38402-60 – Inhalt

---

**5.6 Messunsicherheit:** kurzer Text, Verweisung auf DIN ISO 11352 (siehe AK 3)

**5.7 Plausibilitätskontrolle:** auf der Basis vorliegender Hintergrundinformationen (Beispiele im Anhang C)

**5.8 Prüfmittelüberwachung:** kurzer Text, Beispiele für Überwachungsfristen im Anhang D

**5.9 Qualitätssicherung für übermäßig lange sowie selten oder sporadisch durchgeführte Analysen:** sinnvolle Auswahl von Qualitätssicherungsmaßnahmen

**5.10 Ringversuche:** kurzer Text, Verweisung auf relevante Normen

## DIN 38402-60 – Zeitplan

---

- Diskussion der **Normvorlage** im Hauptausschuss: April 2012
- **Normentwurf** voraussichtlich Juli 2012
- **Norm** frühestens Ende 2012

## Arbeitskreis 3

---

### DIN ISO 11352

### Schätzung der Messunsicherheit

Leiterin des Arbeitskreises: Gerhild Donnevert,  
TH Mittelhessen

**ISO 11352 erarbeitet von ISO TC 147/SC 2/WG 48**

Arbeiten kurz vor dem Abschluss

## DIN ISO 11352

---

Voraussichtlich im März 2012 Publikation von  
**ISO/FDIS 11352** Estimation of measurement uncertainty  
based on validation and quality control data

Deutsche Übersetzung: **E DIN ISO 11352** Bestimmung  
der Messunsicherheit basierend auf Validierungsdaten  
(erschienen am 14. März 2011)

- Erscheinungstermin der DIN ISO 11352 voraussichtlich im Herbst 2012
- Ersatz für Leitfaden DEV A0-4

## DIN ISO 11352

---

- Basiert auf Nordtest Report TR 537
- DEV A0-4 und NEN 7779 als Basis für die Erstellung der Norm verwendet

⇒ **große Übereinstimmung** mit DEV A0-4

⇒ bekannte Vorgehensweise bei Schätzung der MU

**Unterschiede zu DEV A0-4:**

- neue Gliederung
- neue Symbole

## DIN ISO 11352 - Gliederung

1. Anwendungsbereich
  2. Normative Verweisungen
  3. Begriffe
  4. Symbole und Abkürzungen
  5. Grundlage des Verfahrens
  6. Durchführung
  7. Vorbereitende Betrachtungen für die Schätzung der Messunsicherheit
  8. Auswertung verfügbarer Präzisions- und Biasdaten
  9. Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit
  10. Berechnung der erweiterten Unsicherheit
  11. Abschätzung der Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung
  12. Unsicherheitsangabe
- Anhang A, Anhang B Beispiele

## Neue Symbole in DIN ISO 11352

DEV A0-4	DIN ISO 11352	DEV A0-4	DIN ISO 11352
bias	$b$	$U_{\text{Aufst}}$	$U_{\text{add}}$
$RMS_{\text{bias}}$	$b_{\text{rms}}$	$\text{bias}_i$ (RV)	$D_i$
$S_{\text{bias}}$	$s_b$	$RMS_{\text{bias}}$ (RV)	$D_{\text{rms}}$
$U_{\text{bias}}$	$U_b$	$n_R$	$n_{\text{ilc}}$
$U_{\text{Rw,Spannweite}}$	$U_{\text{r,range}}$	$n_{T,i}$	$n_{p,i}$
$U_{\text{Rw,Serie}}$	$U_{\text{Rw,bat}}$	$n_W$	$n_{\eta}$
$U_{\text{Vol,bias}}$	$U_{V,b}$	max. Abw.	$\epsilon_{V,\text{max}}$
$U_{\text{Vol,Wdh}}$	$U_{V,\text{rep}}$	$U$	$U_c$



## DIN ISO 11352, Abschnitt 7

### 7. Vorbereitende Betrachtungen für die Schätzung der Messunsicherheit

#### 7.1 Spezifikation der Messung

- Parameter und Analysenverfahren
- Anwendungsbereich (Matrizes, Konzentrationsbereiche)

#### 7.2 Spezifikation der parametrischen Form, in der die Messunsicherheit angegeben wird

- in der Nähe der Bestimmungsgrenze - **absoluter** Unsicherheitswert
- deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze - **relativer** Unsicherheitswert

## Weitere Änderungen gegenüber DEV A0-4

- **Begriffe** aus VIM, deutsche Übersetzung 2010
- **Mindestanzahl** Messungen für  $u_{RW}$  aus Kontrollkarten jeweils 8, für  $u_b$  aus Referenzmaterialien, Ringversuchen und Wiederfindungsexperimenten jeweils 6
- Schätzung des Methoden- und Laborbias auch für **mehrere Referenzmaterialien**:

$$u_b = \sqrt{u_{C_{ref}}^2 + RMS_b^2} \quad \text{mit} \quad RMS_b = \sqrt{\frac{b_i^2}{n_r}}$$

- Berechnung von  $u_{C_{ref},i}$  mit oder ohne Faktor 1,25

## Weitere Änderungen gegenüber DEV A0-4

- Die Unsicherheitskomponente für den Bias kann vernachlässigt werden, wenn sie  $< u_{RW}/3$  ist
- Berechnung der kombinierten Unsicherheit für alle ( $J$ ) Quellen, wenn nicht nur  $u_{RW}$  und  $u_b$  vorliegen

$$u_c = \sqrt{\sum_{j=1}^J u_j^2} \quad \text{bzw.} \quad u_{c,rel} = \sqrt{\sum_{j=1}^J u_{j,rel}^2}$$

- Bei Abschätzung der Messunsicherheit aus der Vergleichstandardabweichung wird die erfolgreiche Teilnahme am Eignungstest nicht mehr gefordert

## Arbeitskreis 4

### Ringversuche zur Eignungsprüfung

Leiter des AK: Dr.-Ing. Michael Koch, Universität Stuttgart

### Überarbeitung der DIN 38402-45

Gründungssitzung am 7. Februar 2012, 19 Mitglieder

## DIN 38402-45

---

### Gründe für die Überarbeitung:

- Neuausgabe von DIN ISO/IEC 17043
- Neuausgabe von DIN ISO 13528
- ⇒ Festlegungen sind teilweise überholt
- ⇒ Text kann gekürzt werden

## DIN 38402-45

---

### Geplante Änderungen:

- Herausnehmen der Abschnitte, die Managementaspekte behandeln
- Ergänzung bisher nicht behandelter Themen (z.B. Werte  $< x_{BG}$ , Leistungsbeurteilung)
- wasserspezifische Punkte konkretisieren

### Was bleibt?

Statistische Auswertung (Q-Methode, Hampel-Schätzer)

## DIN 38402-45 – Zeitplan

---

Maximal 3 Jahre bis zum Abschluss

- Normvorlage im Herbst 2013
- Normentwurf Anfang 2014
- Neue Norm voraussichtlich Ende 2014

## Arbeitskreis 5

---

### Kalibrierung

Leiter des AK: Prof. Dr. R. Kaus, Hochschule  
Niederrhein, Krefeld

### Überarbeitung von DIN 38402-51 (DEV A 51)

Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von  
Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen  
für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen

## Kalibriernorm DIN 38402-51

---

DIN 38402-51 (DEV A 51) vom Mai 1986

war Vorlage für:

ISO 8466-1 Water quality: Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics; part 1: statistical evaluation of the linear calibration function (1990-03)

## Überarbeitung von DIN 38402-51

---

Erfahrung mit der alten Norm:

- **Varianzhomogenität** liegt fast nie vor, oft noch nicht einmal bei einer Dekade
  - Kalibrierung über **eine Dekade** schränkt zu sehr ein, linearer Bereich oft viel größer
  - Norm ist nicht praxisgerecht
- ⇒ **Auftrag zur Überarbeitung der Norm**
- Gründungssitzung des **AK 5** am 12. Februar 2009 in Stuttgart (17 Mitglieder)
  - 9. Sitzung am 07.12.2011 in Koblenz

## Varianzhomogenität

---

- Nicht mehr generell gefordert
- Nur wichtig bei Schätzung der Messunsicherheit aus der Kalibrierfunktion
- Notwendig bei Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645
- Wenn nicht berücksichtigt, wird die Unsicherheit im unteren Kalibrierbereich größer
- Prüfung bei einer Dekade verzichtbar
- Gewichtete Regression zu aufwändig

## Linearität

---

- Linearer Bereich oft größer als eine Dekade
- Mandel-Test nicht optimal, Äquidistanz gefordert
- Alternativer Linearitätstest: Steigung jeweils zwischen zwei benachbarten Kalibrierpunkten berechnen
- Graphische Darstellung der Steigungen und visuelle Prüfung der Linearität
- Excel-Arbeitsblatt zum Linearitätstest soll zum Download bereit gestellt werden
- Grenzen für die Schwankung der Steigung für jedes Analysenverfahren individuell festlegen

## Gliederung der neuen DIN 38402-51

---

### Vorläufige Gliederung

1. Anwendungsbereich
2. Normative Verweisungen
3. Begriffe
4. Formelzeichen
5. Ermittlung des linearen Messbereichs und Festlegung des Kalibrierbereichs
  - vorläufige Wahl des Arbeitsbereichs
  - Abschätzung des linearen Arbeitsbereichs
  - Berechnung der Kalibrierfunktion

## Gliederung der neuen DIN 38402-51 (Forts.)

---

6. Kalibrierstrategien
  - 6.1 Allgemeines
  - 6.2 Kalibrierung des Messsystems mit externem Standard, mit Bestimmung der Wiederfindungsrate
  - 6.3 Kalibrierung des Messsystems mit internem Standard, mit Bestimmung der Wiederfindungsrate der IS
  - 6.4 Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit externem Standard
  - 6.5 Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internen Standards
  - 6.6 Standardaddition

## Gliederung der neuen DIN 38402-51 (Forts.)

---

7. Prüfung der Gültigkeit der Kalibrierung

8. Auswertung

9. Literatur

Anhänge: Beispiele

Verfahrenskennndaten

für Validierungszwecke:

Verfahrensstandardabweichung  $s_{x0}$

Verfahrensvariationskoeffizient  $V_{x0}$

## Zeitplan

---

Normvorlage: Herbst 2012

Normentwurf: Ende 2012

Norm: Sommer 2013



---

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!