

# 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](http://www.nlga.niedersachsen.de)

# Rückblick - Ringversuche 2012

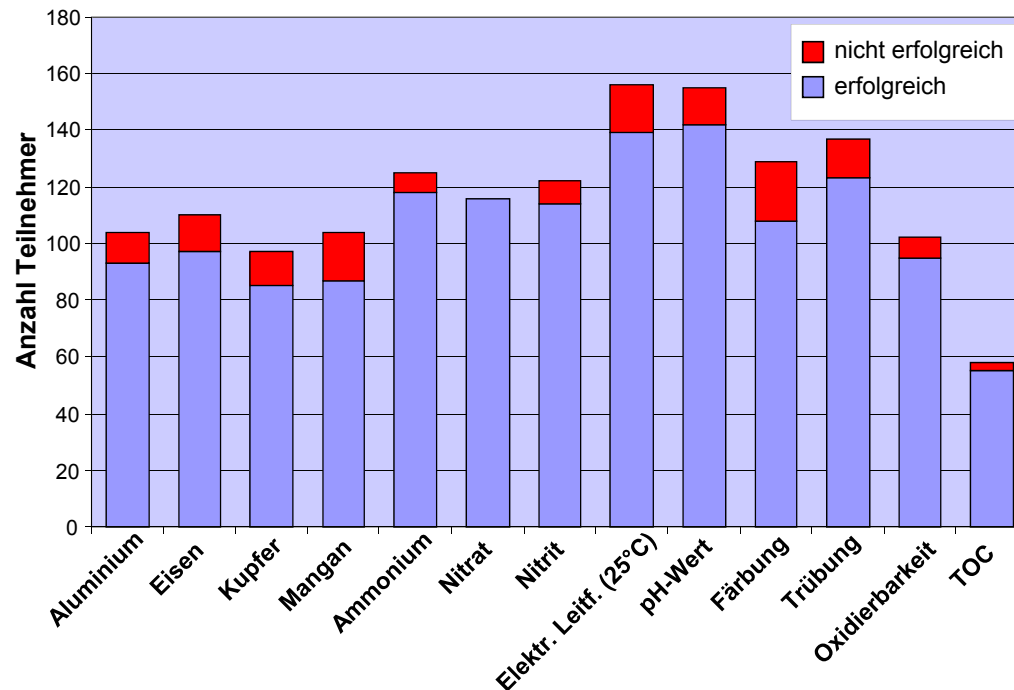
## 3 Termine

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

## 13 Parameter:

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , 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

$\sigma$  ... Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch

**Homogenitätskriterium:**

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

## Stabilität:

$x$  ... Mittelwert Homogenitätstest

$y$  ... Mittelwert Stabilitätstest

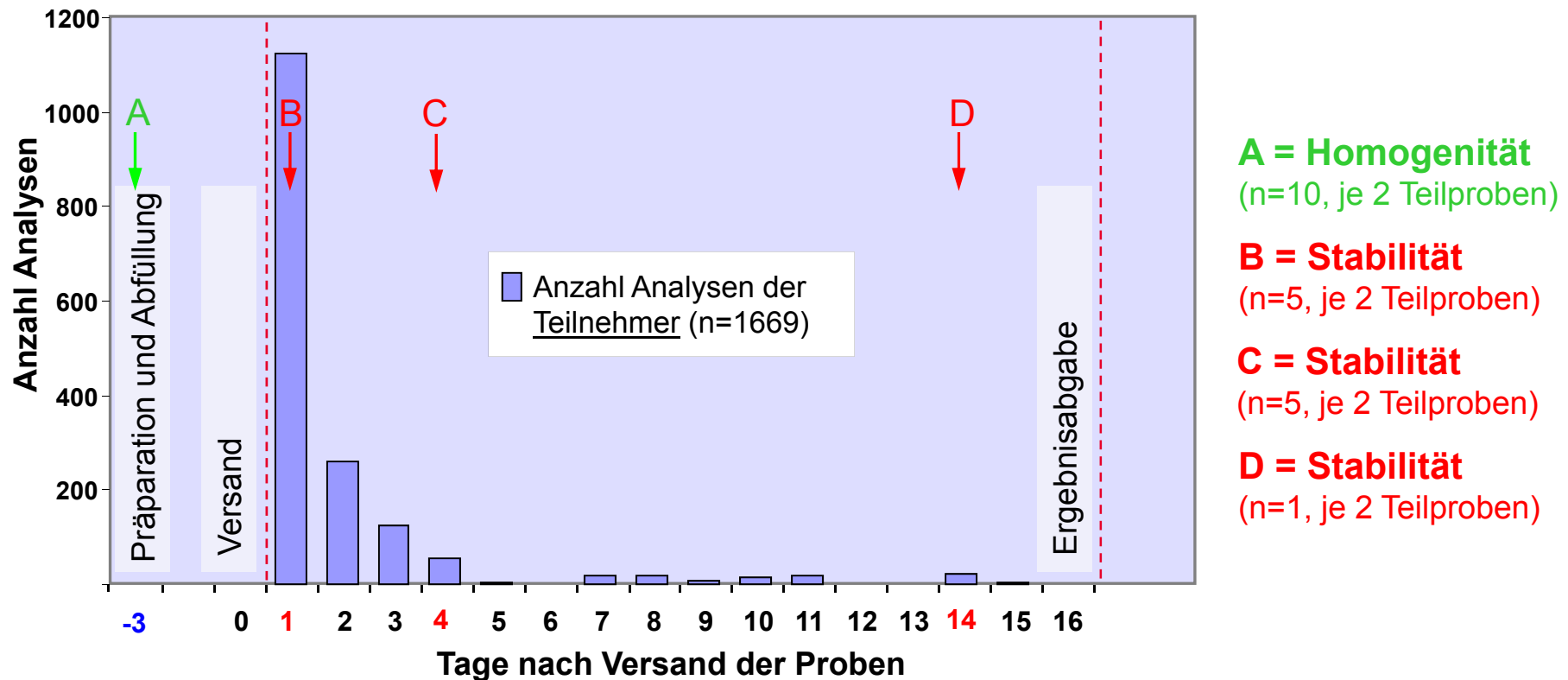
**Stabilitätskriterium:**

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



## Qualitätskontrollen der chemischen Ringversuchspräparate

### Messung Rückstellproben pro Parameter und Niveau RV 1-2013

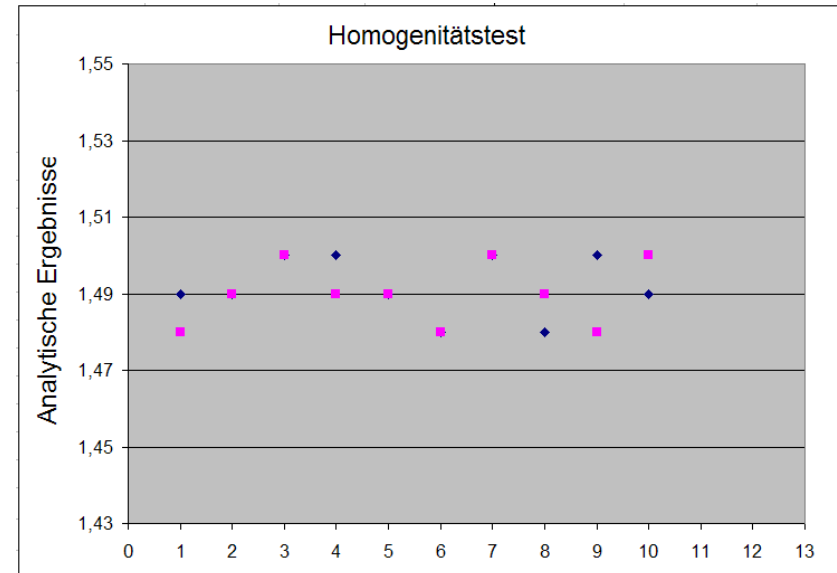


12 Parameter mit jeweils 3 Niveaus  
→ 1512 Einzelmessungen

# 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 $\bar{x}_t$	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	✓			
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	✓			
Probe 5	✓	1,49	1,49	1,49	0	✓	1,46	1,45	1,455
Probe 6	✓	1,48	1,48	1,48	0	✓			
Probe 7	✓	1,5	1,5	1,5	0	✓	1,45	1,47	1,46
Probe 8	✓	1,48	1,49	1,485	0,01	✓			
Probe 9	✓	1,5	1,48	1,49	0,02	✓	1,45	1,44	1,445
Probe 10	✓	1,49	1,5	1,495	0,01	✓			
Probe 11	✓					✓			
Probe 12	✓					✓			
Anzahl der Proben		10							
Allgemeiner Mittelwert $\bar{x}_{..}$		1,491			Allgemeiner Mittelwert $\bar{y}_{..}$		1,457		
Standardabw. der Probenmittelwerte $s_x$		0,006583			$\bar{x}_{..} - \bar{y}_{..}$		0,034		
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 $\sigma$		0,176 NTU							
Beurteilungskriterium Homogenität		0,0528			Beurteilungskriterium Stabilität		0,0528		
$(s_s \leq 0.3\sigma)$					$( \bar{x}_{..} - \bar{y}_{..}  \leq 0,3\sigma)$				
Beurteilung:					Beurteilung:		✓		
Die Proben sind		hinreichend homogen.			Die Proben sind		hinreichend stabil.		



Homogenitätskriterium:

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

Stabilitätskriterium:

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

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

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

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

## Ergebnisübersicht der Homogenitäts- und Stabilitätstests im RV 1-2013

Homogenitätskriterium:

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

Stabilitätskriterium:

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

Ringversuch:	1-2013		
Versandtermin:	21.1.2013		
Parameter	Gruppe	Homogenität (nach ISO 13528)	Stabilität (nach ISO 13528)
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

#### RV-Kenndaten

	mg/l	
Einwaage	0,31	
Hampel	0,307	
Vergl.-stdabw. $\sigma$	0,01233	(4,01%)
AU	0,277	Limit.
AO	0,339	auf 5%

#### Mittelwert Homogenität

$\bar{x} = 0,3116$

#### Mittelwerte Stabilität

		$ x - y_i $	
$y_1 =$	0,3077	<b>0,0039</b>	(+1 Tag)
$y_2 =$	0,3162	<b>0,0046</b>	(+4 Tage)
$y_3 =$	0,3070	<b>0,0046</b>	(+14 Tage)

Stabilitätskriterium: **0,0037** ( $0,3 \cdot \sigma$ )

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

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

→ nicht erfüllt !

### Problem 2: Der RV-Ausrichter ist Geisel der Statistik

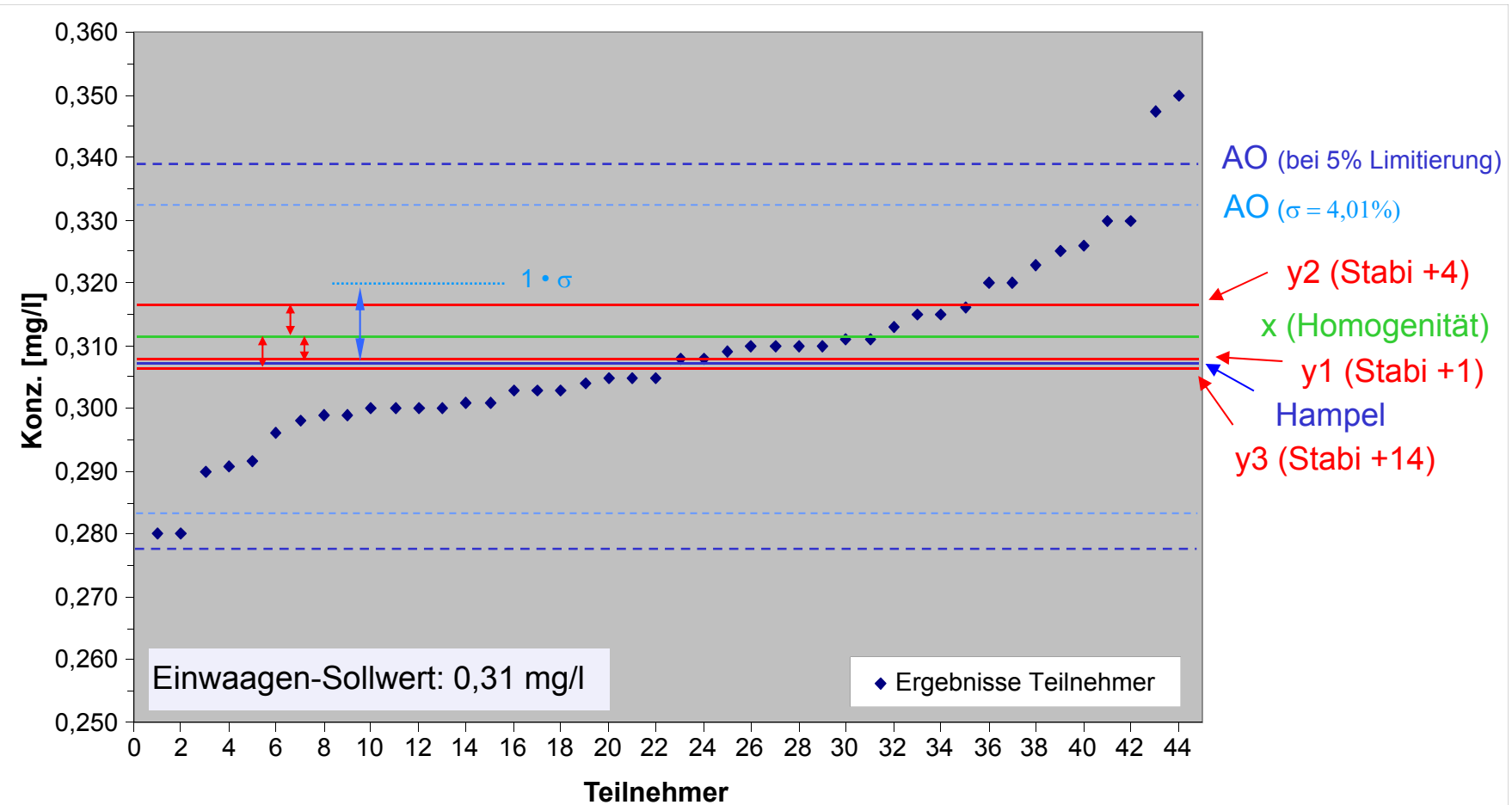


## RV 1-2013, Nitrit (Gruppe B)

Hampel: 0,307 mg/l

$\sigma$ : 0,0123 mg/l (4,01%)

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



$|x - y_i| \leq 0,3 \cdot \sigma$   
→ 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](mailto:ringversuch.aurich@nlga.niedersachsen.de)