



## Wasser-Ringversuche 2005 Planung 2006

### Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart  
Abteilung Hydrochemie  
Bandtäle 2  
D-70569 Stuttgart  
Tel.: 0711 685 5444 / Fax: 0711 685 7809  
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de



## Themen

- Ringversuche 2005
  - Trinkwasser
  - Laborvergleichsuntersuchung GW-Messnetz
  - Länderübergreifende Ringversuche
- Messunsicherheitsabfragen
- Planung 2006
- Ringversuche und Rückführbarkeit
- Unsicherheiten im Ringversuch - Informationen ab 2006
- Informationen als Hilfe zur Fehleranalyse ab 2006
- Umfrage zur Kundenzufriedenheit - Beschwerden



## Trinkwasser-Ringversuche 2005

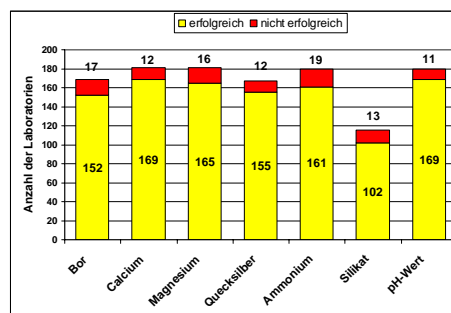
- A5 - Kationen II: B, Ca, Mg, Hg, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Silikat, pH-Wert
  - 183 Teilnehmer, akzeptable Werte: 90,5%
- O5 – Spezielle organ.Parameter: Glyphosat, AMPA, Epichlorhydrin
  - 37 Teilnehmer, akzeptable Werte: 76,5%
- A1 – Anionen und Trübung: BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, P<sub>ges.</sub>, CN<sub>ges.</sub><sup>-</sup>, Trübung
  - 213 Teilnehmer, akzeptable Werte: 87,1%
- O1 - PBSM 1: Triazine, Phenylharnstoff-herbizide (durch BWG Hamburg)

3

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 1/05 TW A5

- Weniger Teilnehmer für Silikat



4

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

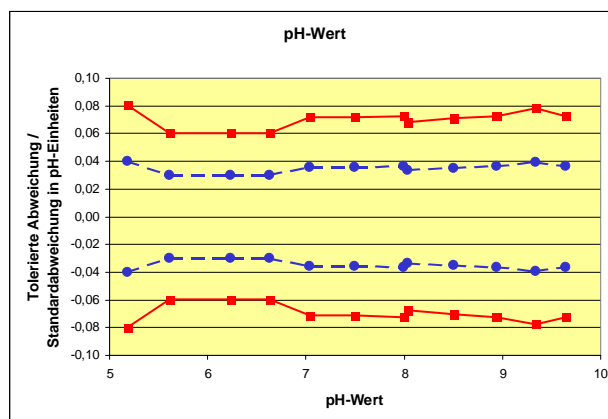
## Ringversuch 1/05 TW A5 Silikat

- Silikat ist als Aufbereitungsstoff in der Liste des Umweltbundesamtes mit einem Grenzwert versehen (15 mg/l SiO<sub>2</sub>).
- Bisher keine Erfahrung mit Silikat im RV
- Unsere Vorversuche ergaben Probleme mit der Photometrie
  - daher Ankündigung, dass ICP-Werte zur Festlegung des Vorgabewertes verwendet werden
  - letztlich aber kein Problem

5

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 1/05 TW A5 pH-Wert

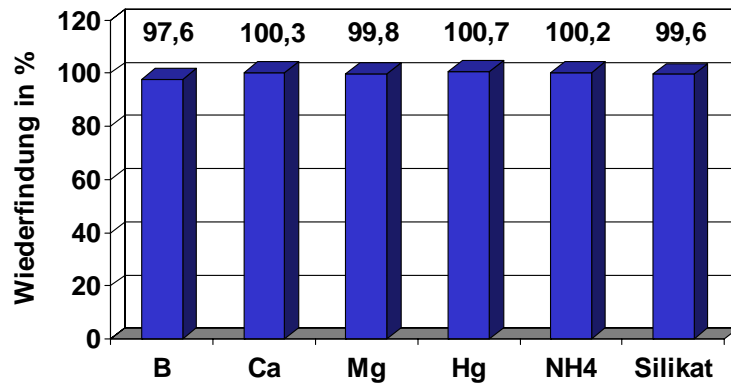


- Tolerierte Abweichung: 0,06 – 0,08

6

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 1/05 TW A5 Wiederfindung der Aufstockungen

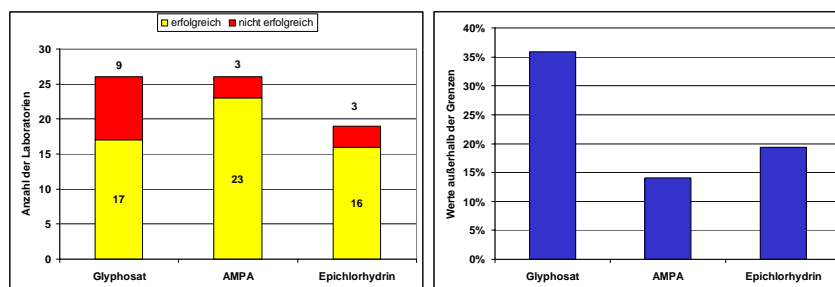


7

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 2/05 TW O5

- Insgesamt sehr wenig Teilnehmer
- Mehr Probleme beim Glyphosat als beim AMPA
- Berechnete Standardabweichung beim Glyphosat um 60%

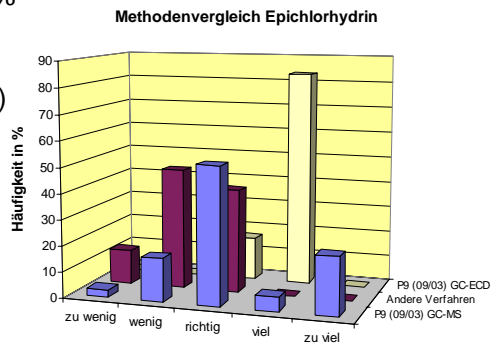


8

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 2/05 TW O5 Epichlorhydrin

- Mittlere Wiederfindung: 86,25%
- GC-MS-Werte eher niedriger, GC-ECD-Werte eher höher (angesichts der Wdf. richtiger!)
- Andere Verfahren
  - SPME und Purge&Trap
  - Fast alle niedrigen und zu niedrigen Werte: SPME

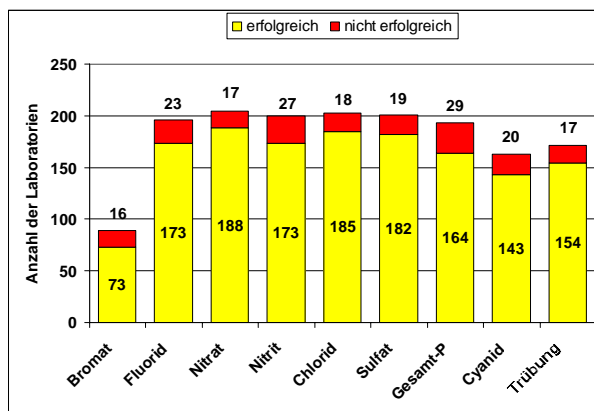


9

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 4/05 TW A1

- Weniger Teilnehmer für Cyanid und Trübung
- Deutlich weniger für Bromat

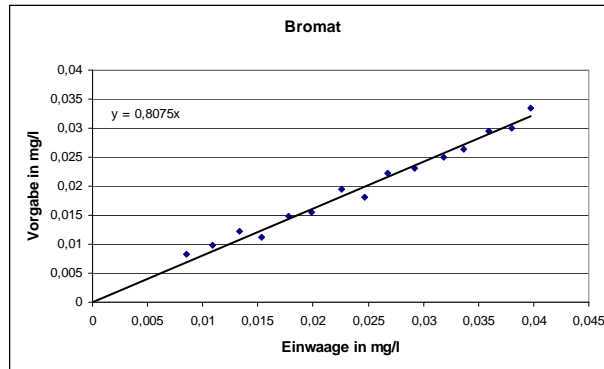


10

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

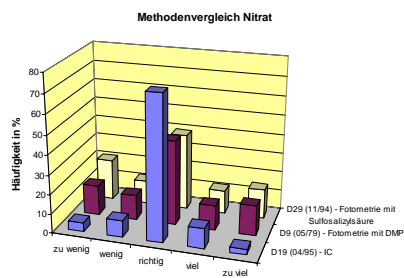
## Ringversuch 4/05 TW A1 Bromat

- Wiederfindung niedrig, aber konstant
- Ursachen unklar; Verluste durch Reaktion mit Huminstoffen aus der Matrix?

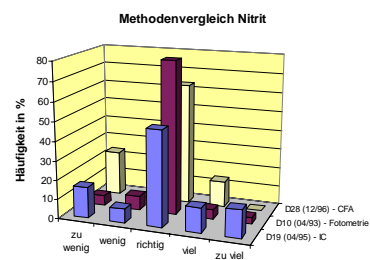


11 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 4/05 TW A1 Methodenvergleiche Nitrat und Nitrit



- Fotometrie breitere Verteilung als IC
- Großer Ausreißeranteil bei D29-Werten



- Fotometrie engere Verteilung als IC
- Großer Ausreißeranteil nach unten bei CFA

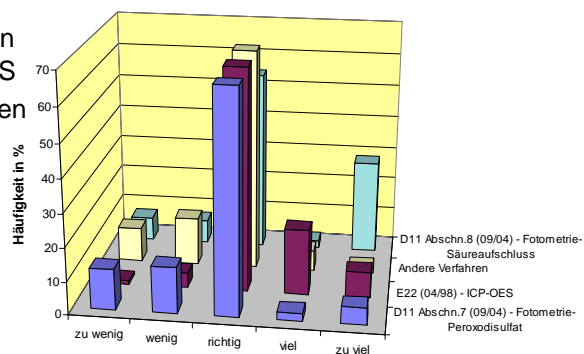
12 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Ringversuch 4/05 TW A1 Gesamt-Phosphor

- Für Phosphor gibt es einen Grenzwert in der Liste der Aufbereitungsstoffe des Umweltbundesamtes
- Diese Grenzwerte sind in P, nicht in Phosphat angegeben (2,2 mg/l P)
- Es gibt keine Grenzwerte mehr für Phosphat

## Ringversuch 4/05 TW A1 Gesamt-Phosphor - Methodenvergleich

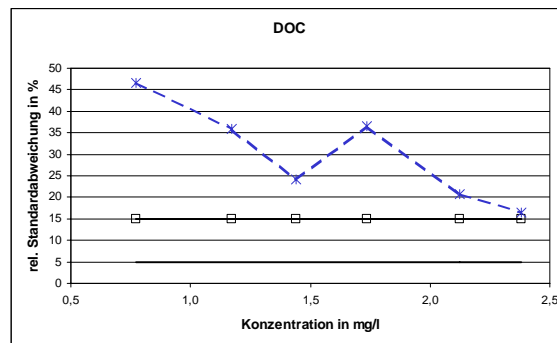
- Viele Ausreißer nach oben bei Aufschluss mit Säure nach Abschn. 8
- Tendenz zu höheren Werten bei ICP-OES
- Tendenz zu niedrigen Werten bei Peroxodisulfat-Aufschluss





## Laborvergleichsuntersuchung GW-Messnetz

- Sulfat, Nitrat, DOC, Trübung, SAK<sub>254</sub>, SAK<sub>436</sub>
- 80 Teilnehmer
- Beim DOC hohe Standardabweichungen; 27,4 % der Werte außerhalb der Grenzen



15

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006



## 14. Länderübergreifender Ringversuch Ionen in Abwasser

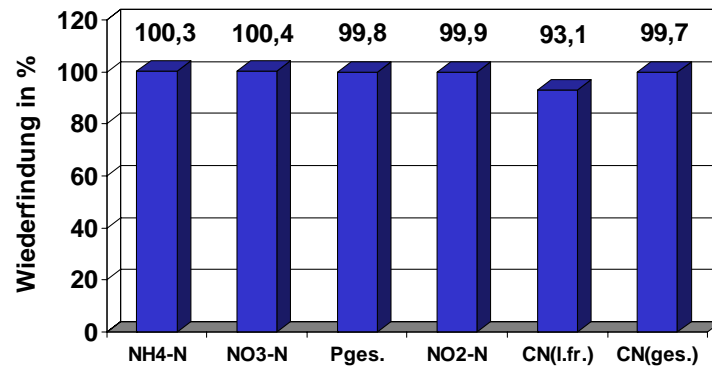
- $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{P}_{\text{gesamt}}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{CN}^-_{\text{l.fr.}}$ ,  $\text{CN}^-_{\text{gesamt}}$
- 209 Teilnehmer aus BW, BY, NW und aus dem Ausland
- Weitere Ringversuchsveranstalter in Hessen und Saarland
- Wie immer vorgeschriebene Verfahren
- Keine Probleme mit Stabilität

16

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006



## 14. Länderübergreifender Ringversuch Wiederfindung der Aufstockungen



bei den CN-Parametern zusätzlich konstant-systematische Minderbefunde:

CN(l.fr.): 0,028mg/l

CN(ges.): 0,014mg/l

17

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## 15. Länderübergreifender Ringversuch Summenparameter in Abwasser

- AOX, BSB<sub>5</sub>, CSB, TN<sub>b</sub>, TOC
- 165 Teilnehmer aus BW, BY, HE, ST TH und aus dem Ausland
- Weitere Ringversuchsveranstalter in Hamburg, Saarland und Sachsen
- Keine Probleme im Ringversuch
- Details in der Auswertebroschüre

18

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Messunsicherheitsabfragen

- Wie im Vorjahr Abfrage der Messunsicherheit auf freiwilliger Basis
- Gefragt wurde nach erweiterter Messunsicherheit und nach der verwendeten Methodik
- In der Auswertebroschüre
  - Darstellung aller abgegebenen Werte und Angaben
  - Vergleich mit der Standardabweichung aus dem Ringversuch
  - Vergleich mit plausiblen Bereich

## Messunsicherheitsabfragen Ergebnisse

- 20 – 40 % der Werte mit Messunsicherheit
- Oft zu niedrig
- Positive Entwicklung innerhalb der letzten Jahre erkennbar
- Details in Broschüren

TW A5	B	realistische Größenordnung	
	Ca	realistische Größenordnung	
	Mg	realistische Größenordnung	
	Hg	meist zu niedrig	
TW O5	NH <sub>4</sub>	realistische Größenordnung	
	Siikat	meist zu niedrig	
	Glyphosat	meist zu niedrig	
TW O6	AMPA	realistische Größenordnung	
	Epichlorhydrin	meist zu niedrig	
	BrO <sub>3</sub>	meist zu niedrig	
TW A1	F <sup>-</sup>	ehrer niedrig	
	NO <sub>3</sub>	realistische Größenordnung	
	NO <sub>2</sub>	realistische Größenordnung	
	Cl <sup>-</sup>	realistische Größenordnung	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	realistische Größenordnung	
	P	meist zu niedrig	
	CN	meist zu niedrig	
	Trübung	meist zu niedrig	
	LVU	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	realistische Größenordnung
		NO <sub>3</sub>	realistische Größenordnung
DOC		realistische Größenordnung	
Trübung		meist zu niedrig	
SAK <sub>254</sub>		meist zu niedrig	
LURV14	SAK <sub>136</sub>	meist zu niedrig	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	realistische Größenordnung	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	realistische Größenordnung	
	P <sub>ges.</sub>	realistische Größenordnung	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	realistische Größenordnung	
	CN <sub>fr.</sub>	meist zu niedrig	
LURV15	CN <sub>ges.</sub>	meist zu niedrig	
	AOX	meist zu niedrig	
	BSB <sub>5</sub>	meist zu niedrig	
	CSB	realistische Größenordnung	
	ITN	meist zu niedrig	
TOC	meist zu niedrig		



## Planung 2006

- **Trinkwasser**
  - TW A2 – Sb, Cr, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr(VI)
    - Auswertung bereits abgeschlossen
    - Bewertungsblätter, Zertifikate und zusätzliche Infos kommen in den nächsten Tagen
  - TW O2 – 1,2-Dichlorethan, Tri, Per, Haloforme, Benzol
    - Zusatzproben für Schraubdeckelflaschen
    - Probleme mit einigen Schraubdeckelflaschen
    - kleines Problem mit Dateneingabeprogramm
  - TW A3 – Al, Fe, Mn, Na, K, SAK<sub>436</sub> in Hamburg
  - TW O3 – 5 PAK nach TrinkwV



## Planung 2006

- **LVU im Grundwassermessnetz zu Pflanzenschutzmittelwirkstoffen**
  - Aalachlor
  - Isoproturon
  - Chloridazon
  - Linuron
  - Chlortoluron
  - Metamitron
  - Cyanazin
  - Methabenzthiazuron
  - Diflufenican
  - Metribuzin
  - Dimethenamid
  - Penconazol
  - Diuron
  - Picloram
  - Epoxiconazol
  - Propiconazol
  - Ethofumesat
  - Quinmerac
  - Flufenacet
  - Triallat



## Planung 2006

- Länderübergreifende Ringversuche
  - 16. LÜRV – PBSM in Grund- und Rohwasser (nur HPLC!)
    - Atrazin, Bromacil, Chloridazon, Chlortoluron, Desethylatrazin, Diuron, Isoproturon, Metamitron, Metazachlor, Simazin, Terbutylazin
  - 17. LÜRV – Elemente in Abwasser
    - Al, As, Pb, B, Cd, Ca, Cr, Fe, Cu, Mg, Ni, Hg, Zn



## Ringversuche und Rückführbarkeit

- Beim Ringversuch 1/06 TW A2  
Zusammenarbeit mit der Physikalisch-  
Technischen Bundesanstalt,  
Fachbereich „Metrologie in der Chemie“



## Aufgabe der PTB

- Im Bereich "Metrologie in der Chemie" ist die Aufgabe der PTB:  
*"Entwicklung und Bereitstellung der nationalen Normale für die chemische Analytik, einschließlich Elektrochemie, in Zusammenarbeit mit der Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (BAM) und dem Umweltbundesamt (UBA)"*



## Bereitstellung der nationalen Normale

- Funktioniert in anderen Bereichen über Referenzlaboratorien, die über Vergleichsmessungen messtechnisch an die Rückführung der PTB angeschlossen sind
- Dies ist im Wasserbereich nicht praktikabel
- Daher messtechnische Rückführung von Ringversuchsproben, zunächst für Schwermetalle



## Praktische Umsetzung

- Die PTB bestimmt im Ringversuch 1/06 der AQS-BW alle Proben für die Parameter Chrom, Kupfer, Blei, Cadmium, Nickel mittels Isotopenverdünnungs-ICP-MS und liefert Referenzwerte mit Angabe der Unsicherheit
- Die Auswertung erfolgt wie bisher unter Verwendung der Mittelwerte der Teilnehmer als Vorgabewert
- Die Referenzwerte werden später zur Verfügung gestellt und können den Teilnehmern als Nachweis der Rückführung ihrer Messungen dienen

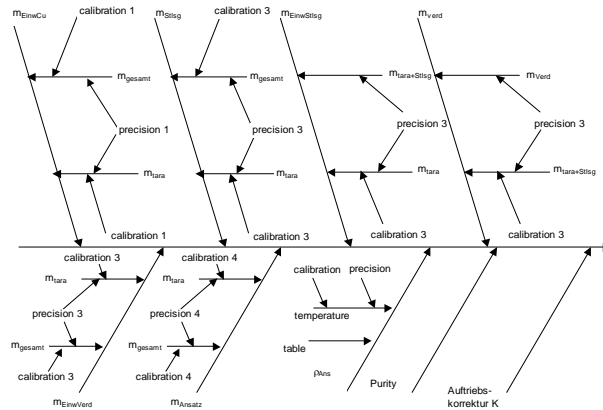


## Alternative

- Die Proben zu diesem Ringversuch werden durch Aufstocken einer Trinkwassermatrix hergestellt.
- Für die Aufstockungen wird ein Unsicherheitsbudget aufgestellt, das aufgrund der ausschließlichen Verwendung gravimetrischer Messungen relativ klein ausfällt
- Aus Matrixgehalt plus Aufstockungen kann ein weiterer Referenzwert errechnet werden
- Problem: Matrixwert und dessen Unsicherheit

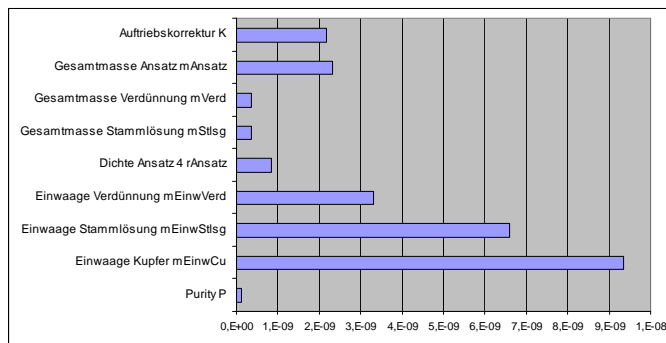
## Unsicherheitsbudget der Aufstockung

$$C_{\text{Ansatz}} = \frac{m_{\text{EinwCu}} \cdot P \cdot m_{\text{EinwStlsg}} \cdot m_{\text{EinwVerd}} \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Stlsg}} \cdot m_{\text{Verd}} \cdot m_{\text{Ansatz}} \cdot K}$$



## Beispiel Unsicherheitsbudget Cu - Niveau 1

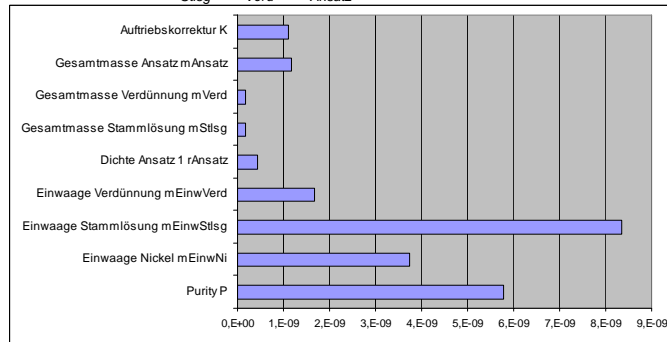
$$C_{\text{Ansatz}} = \frac{m_{\text{EinwCu}} \cdot P \cdot m_{\text{EinwStlsg}} \cdot m_{\text{EinwVerd}} \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Stlsg}} \cdot m_{\text{Verd}} \cdot m_{\text{Ansatz}} \cdot K}$$



Ergebnis in µg/l	19,789
Standardunsicherheit in µg/l	0,012
rel. Unsicherheit	0,06%
erw. Unsicherheit (k=2)	0,025
erw. rel. Unsicherheit (k=2)	0,13%

## Beispiel Unsicherheitsbudget Ni - Niveau 1

$$c_{\text{Ansatz}} = \frac{m_{\text{EinwNi}} \cdot P \cdot m_{\text{EinwStlsg}} \cdot m_{\text{EinwVerd}} \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Stlsg}} \cdot m_{\text{Verd}} \cdot m_{\text{Ansatz}} \cdot K}$$



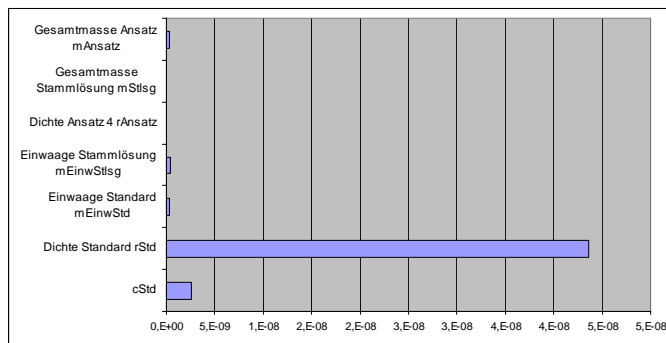
Ergebnis in µg/l	10.013
Standardunsicherheit in µg/l	0.011
rel Unsicherheit	0,11%
erw. Unsicherheit (k=2)	0,22
erw. rel. Unsicherheit (k=2)	0,22%

31 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006



## Beispiel Unsicherheitsbudget Sb - Niveau 1

$$c_{\text{Ansatz}} = \frac{c_{\text{Std}} \cdot m_{\text{EinwStd}} \cdot m_{\text{EinwStlsg}} \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{\rho_{\text{Std}} \cdot m_{\text{Stlsg}} \cdot m_{\text{Ansatz}}}$$



Ergebnis in µg/l	2.230
Standardunsicherheit in µg/l	0.044
rel Unsicherheit	1,96%
erw. Unsicherheit (k=2)	0,087
erw. rel. Unsicherheit (k=2)	3,92%

Dichteangabe des Herstellers: 1 L = 1,033 kg

Momentaner Zwischenstand!

Wir werden die Dichte des Standards noch messen

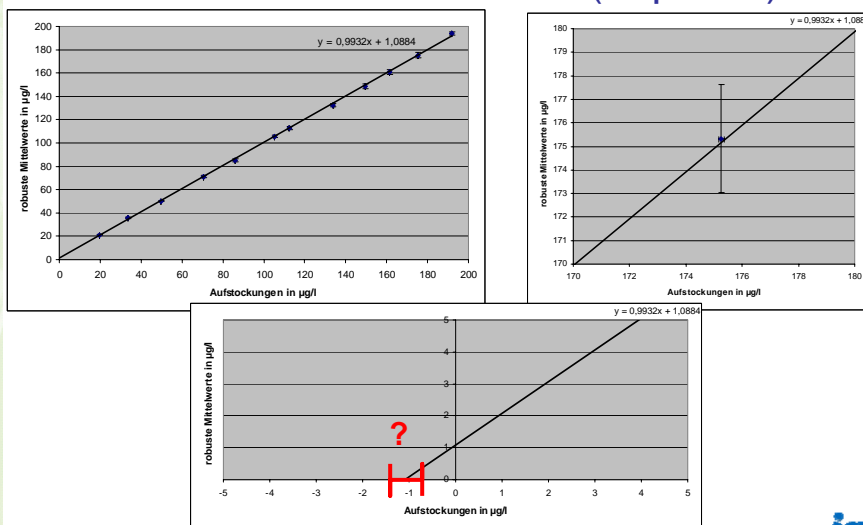
32 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006



## Bestimmung des Matrixwertes und seiner Unsicherheit

- 3 Möglichkeiten
  - Referenzmessungen der PTB
  - Aus den Referenzwerten der PTB zu den aufgestockten Proben und den Aufstockungen mit der Methode der Standardaddition
  - Aus den Mittelwerten der Teilnehmer und den Aufstockungen mit der Methode der Standardaddition

## Bestimmung des Matrixwertes mit Standardadditionsverfahren (Bsp.: Cu)





## Bestimmung des Matrixwertes mit Standardadditionsverfahren

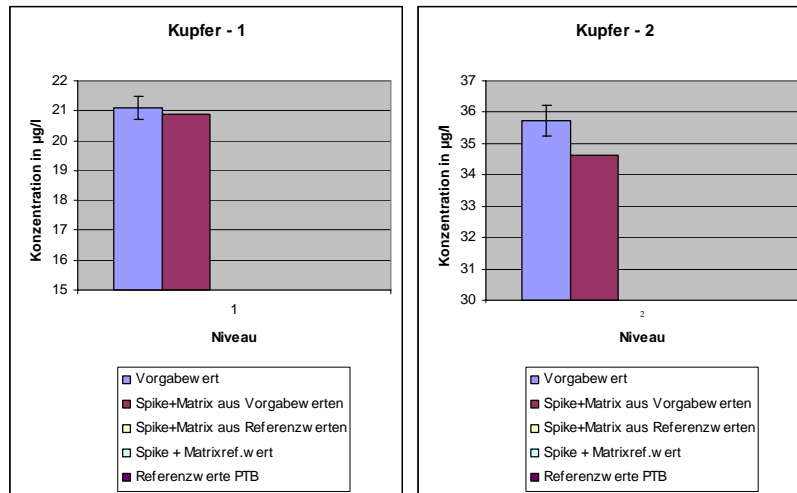
- Bei der Standardaddition geht man normalerweise davon aus, dass die Werte in x-Richtung keine Unsicherheit haben.
- Zu dem hier beabsichtigten Zweck soll diese Unsicherheit der Aufstockungen aber mit berücksichtigt werden
- Hierzu hat die PTB und die BAM Hilfe zugesagt



## Resultat

- Nach Abschluss der Messungen und Berechnungen wird es bis zu fünf Vorgabe- bzw. Referenzwerte mit Unsicherheiten geben
  - robuster Mittelwert der Teilnehmer (Unsicherheit aus Standardabweichung) - **das ist und bleibt der Vorgabewert für den Ringversuch**
  - Referenzwerte der PTB (Messunsicherheit der PTB)
  - Aufstockungen plus Matrixwertmessung der PTB (Unsicherheit der Aufstockungen plus Messunsicherheit PTB)
  - Aufstockungen plus Matrixwert aus Standardaddition mit Referenzwerten PTB (Unsicherheit der Aufstockungen plus Messunsicherheit PTB)
  - Aufstockungen plus Matrixwert aus Standardaddition mit Teilnehmermittelwerten (Unsicherheit der Aufstockungen plus Unsicherheit der Mittelwerte)
- Wir sind auf den Vergleich sehr gespannt

## Wie weit sind wir?



37

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Was haben die Teilnehmer davon?

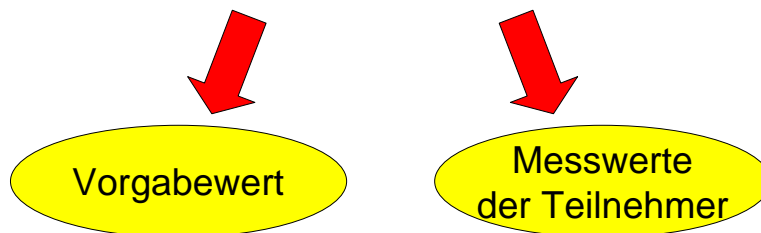
- Im Rahmen der Akkreditierung wird die messtechnische Rückführung der Messwerte gefordert
- Mit den Referenzwerten der PTB ist dies über die Ringversuchsteilnahme gewährleistet
- Dies muss in der Zukunft aber noch deutlich ausgebaut werden
- Die Kosten trägt die PTB

38

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2005 - Planung 2006

## Unsicherheiten im Ringversuch – Informationen ab 2006

Welche Werte im Ringversuch haben  
Unsicherheiten?



## Wie quantifiziert man die Unsicherheit des Vorgabewerts?

- Hängt von der Art der Festlegung ab!
  - zertifiziertes RM → Unsicherheit des zertifizierten Werts
  - Messung eines Referenzlabors → Messunsicherheit des Referenzlabors
  - Mittelwert von Ergebnissen verschiedener Laboratorien (Referenzlaboratorien bzw. Teilnehmer) → Standardunsicherheit = Standardabweichung des Mittelwerts

## Standardabweichung von Mittelwerten

- für Normalverteilung bei Verwendung der klassischen Statistik

$$s_{mean} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

- bei Verwendung des Medians (und nach ISO 13528 auch bei Verwendung robuster Mittelwerte)

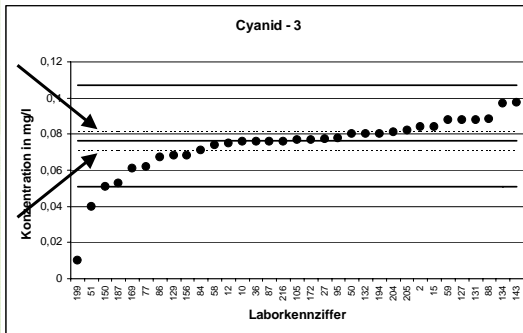
$$s_{mean} = 1,25 \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

## Erweiterte Unsicherheit (k=2) eines Vorgabewertes, ermittelt aus einem Mittelwert

$$U_{mean} = 2 \cdot 1,25 \cdot \frac{s_R}{\sqrt{n}}$$

## Wie geht die AQS-BW damit um?

- Angabe im Diagramm und in der Tabelle



Demo		Cyanid - 3			
Mittelwert [mg/l]		0,0766	± 0,0052586		
Tol.-grenze oben [mg/l]		0,1078			
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,05076			
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	±	t-score	Z-score	Bewertung
2	0,084			0,49	+
10	0,07561			-0,07	+
12	0,075			-0,11	+
15	0,084			0,49	+
27	0,0773			0,06	+
36	0,076			-0,04	+
50	0,08			0,23	+
51	0,04	0,02	-3,53	-2,84	+
58	0,074			-0,19	+
59	0,088			0,75	+
77	0,0618			-1,14	+
84	0,071	0,003	-1,80	-0,42	+
86	0,067			-0,74	+
87	0,076	0,0076	-0,10	-0,04	+
88	0,0884			0,78	+
95	0,078			0,1	+
105	0,077			0,04	+
127	0,088			0,75	+
129	0,068			-0,66	+
131	0,088			0,75	+
132	0,08			0,23	+
134	0,097			1,34	+
143	0,0975			1,37	+
150	0,051			-1,98	+
156	0,068			-0,66	+
169	0,061			-1,2	+
172	0,077			0,04	+
187	0,053			-1,83	+
194	0,08	0,005	0,98	0,23	+
199	0,01			-5,18	+
204	0,081			0,3	+
205	0,082			0,36	+
216	0,076			-0,04	+

\* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k=2$ , entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

## Was nützt einem Teilnehmer diese Angabe?

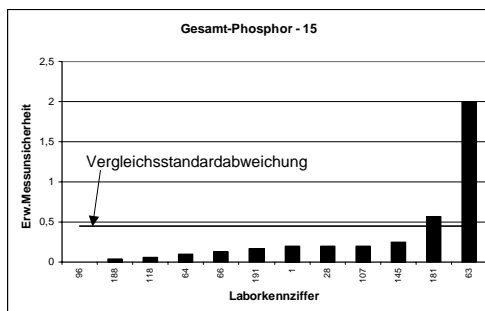
- Werden Ringversuchsergebnisse zur Abschätzung der Richtigkeitskomponente der Messunsicherheit verwendet (z.B. nach NORDTEST-Handbook oder DEV A0-4), muss die Unsicherheit des Vorgabewerts eingerechnet werden.

## Messunsicherheiten der RV-Teilnehmer

- Alle Messwerte sind mit Unsicherheiten behaftet
- Zumindest alle akkreditierten Laboratorien müssen diese Messunsicherheiten kennen und unter bestimmten Umständen auch angeben

## Wie gehen wir im Ringversuch mit Messunsicherheiten um?

- Abfrage auf freiwilliger Basis als erweiterte Messunsicherheit mit  $k=2$
- Darstellung für jede Probe in Tabelle und Graphik

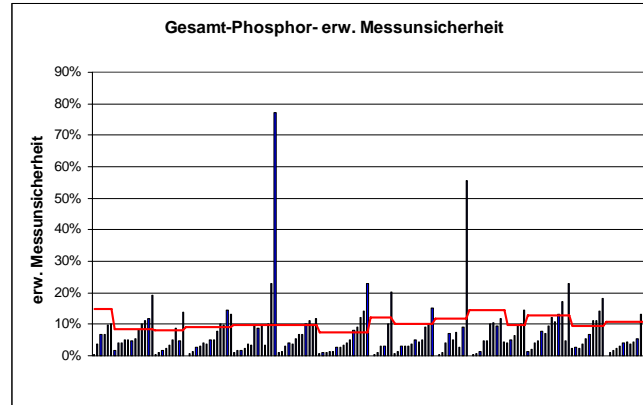


Demo		Gesamt-Phosphor - 15			
Mittelwert [mg/l]*		4,251 ± 181811			
Tol.-grenze oben [mg/l]		5,148			
Tol.-grenze unten [mg/l]		3,459			
Laborkode	Ergebnis [mg/l]	±	z-score	Bewertung	
1	4,61	0,2	2,66	0,8	+
3	4,312			0,14	+
10	1,761			-8,13	-
16	4,55			0,75	+
22	4,366			0,26	+
28	5,24	0,2	7,32	2,2	
35	4,01			-0,58	+
41	3,64			-1,51	+
54	4,57			0,71	+
59	4,27			0,04	+
63	4,42	2	0,17	0,38	+
64	4,245	0,1	-0,06	-0,02	+
66	4,42	0,132	1,50	0,38	+
78	4,35			0,22	+
86	11,735			16,69	-
88	4,713			1,03	+
91	2,23			-4,83	-
92	3,195			-2,6	-
95	4,362			0,25	+
96	4,17	0,0028	-0,89	-0,2	+
97	3,72			-1,13	+
102	4,61			0,8	+
104	4,42			0,38	+
107	4,42	0,2	1,25	0,38	+
118	3,428	0,06	-8,62	-2,93	-
121	1,774			-6,1	-
128	3,8			-1,11	+
134	12,15			17,61	-
143	4,2			-0,13	+
145	4,574	0,25	2,09	0,72	+
148	4,252			0	+
162	4,21			-0,1	+
168	13,1			19,73	-
178	4,575			0,72	+
181	4,353	0,566	0,34	0,23	+
188	4,37	0,038	1,28	0,26	+
191	4,146	0,17	-0,85	-0,25	+
193	4,001			-0,64	+
204	3,6			-1,6	-

\* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k=2$ , entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

## Wie gehen wir im Ringversuch mit Messunsicherheiten um?

- Darstellung über die Konzentration



## Wie gehen wir im Ringversuch mit Messunsicherheiten um?

- Berechnung von  $\zeta$ -scores

$$\zeta = \frac{x - \bar{x}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}$$

- Bedeutung von  $\zeta$ -scores

- wenn  $|\zeta| > 2$ , dann ist die Abweichung vom Vorgabewert zu groß für die angegebenen Unsicherheiten

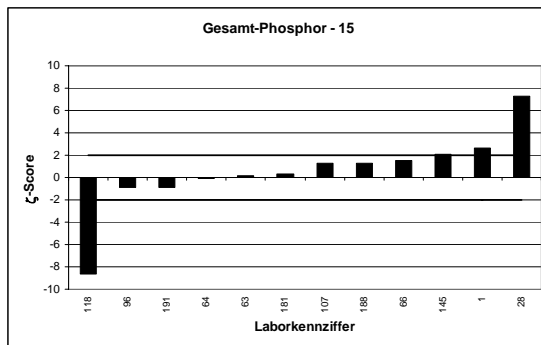
## Was sagen die $\zeta$ -scores aus?

$$\zeta = \frac{x - \bar{x}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}$$

- $\zeta$ -scores werden nicht zur Bewertung der Teilnehmer herangezogen!
- Mit Hilfe der  $\zeta$ -scores können die Messunsicherheitsangaben auf Plausibilität geprüft werden.
- Wer große Messunsicherheiten angibt, bekommt einen kleinen  $\zeta$ -score
- Wer kleine Messunsicherheiten angibt, bekommt einen großen  $\zeta$ -score
- Liegen die Z- (bzw.  $Z_u$ -scores) gut und die  $\zeta$ -scores schlecht, ist die Messunsicherheit zu klein angegeben
- $\zeta$ -scores taugen nur zur Bewertung, wenn auch geprüft wird, ob die Messunsicherheit zu den Anforderungen an die Analytik passt.
- $\zeta$ -scores sind aber gut dafür geeignet, die Messunsicherheitsangaben auf Plausibilität zu prüfen

## Wie wird das dargestellt?

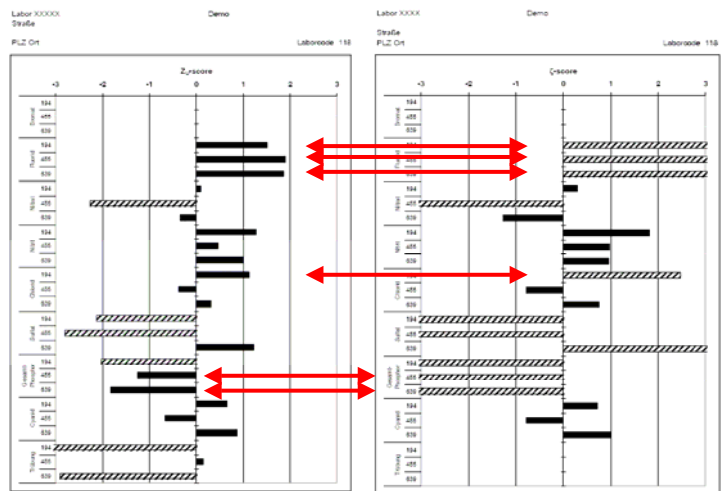
- Tabelle und Diagramm für alle Proben



Demo		Gesamt-Phosphor - 15			
Mittelwert [mg/l]*		4,251 ± 181811			
Tol.-grenze oben [mg/l]		5,148			
Tol.-grenze unten [mg/l]		3,459			
Laborkode	Ergebnis [mg/l]	±	$\zeta$ -score	$Z_u$ -score	Bewertung
1	4,61	0,2	2,66		0,8 +
3	4,312			0,14	+
10	1,761			-8,13	+
16	4,59			0,76	+
22	4,366			0,26	+
28	5,24	0,2	7,32	2,2	
39	4,01			-0,58	+
41	3,64			-1,51	+
54	4,57			0,71	+
59	4,27			0,04	+
63	4,42	2	0,17	0,38	+
64	4,245	0,1	-0,06	-0,02	+
66	4,42	0,132	1,50	0,38	+
78	4,35			0,22	+
86	11,735			16,69	
88	4,713			1,03	
91	2,29			-4,83	
92	3,195			-2,6	
95	4,362			0,25	+
96	4,17	0,0028	-0,89	-0,2	+
97	3,72			-1,13	+
102	4,61			0,8	+
104	4,42			0,38	+
107	4,42	0,2	1,25	0,38	+
118	3,426	0,06	-8,82	-2,93	
121	1,774			-6,1	
128	3,8			-1,11	+
134	12,15			17,61	
143	4,2			-0,13	+
145	4,574	0,25	2,09	0,72	+
148	4,252			0	+
162	4,21			-0,1	+
169	13,1			19,73	
178	4,575			0,72	+
181	4,353	0,566	0,34	0,23	+
188	4,37	0,038	1,28	0,26	+
191	4,146	0,17	-0,85	-0,25	+
193	4,001			-0,62	+
204	3,6			-1,6	+

\* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k=2$ , entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

## Informationen für den Teilnehmer



## Was haben die Teilnehmer davon?

- Mit dieser neuen Vorgehensweise (ab 2006) möchten wir den Laboratorien größtmögliche Hilfestellung beim Umgang mit der Messunsicherheit geben

## Wie kann man eine Fehleranalyse mit Ringversuchsdaten machen?

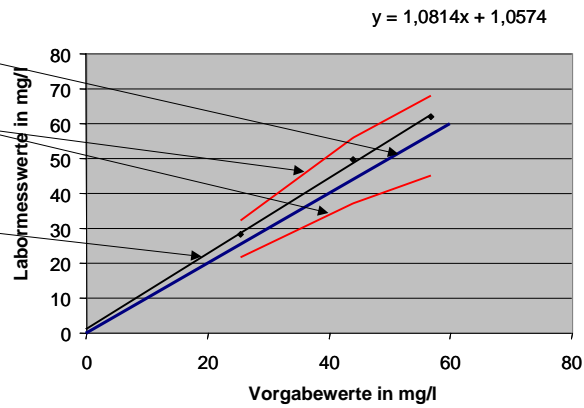
- Graphische Darstellung der Messwerte gegen die Vorgabewerte

100 % Wiederf.

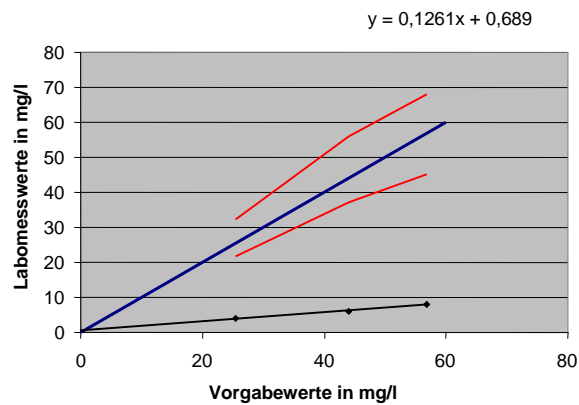
Toleranzgrenzen

Lineare Regression

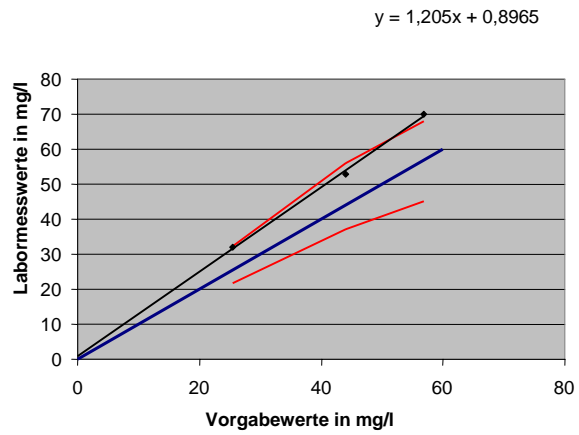
Gute Werte!  
Keine signifikanten Fehler



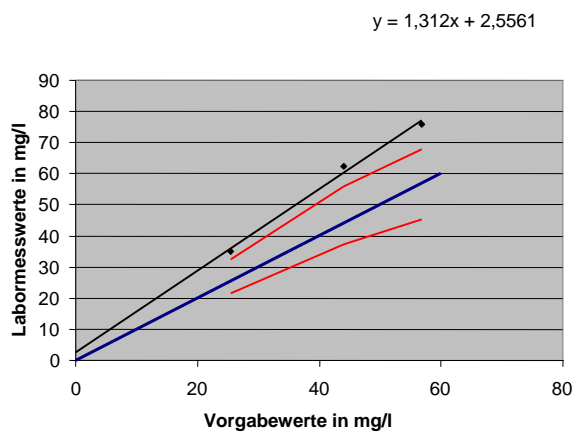
Proportional-systematischer Fehler!  
Verdünnungs- oder grober Kalibrierfehler



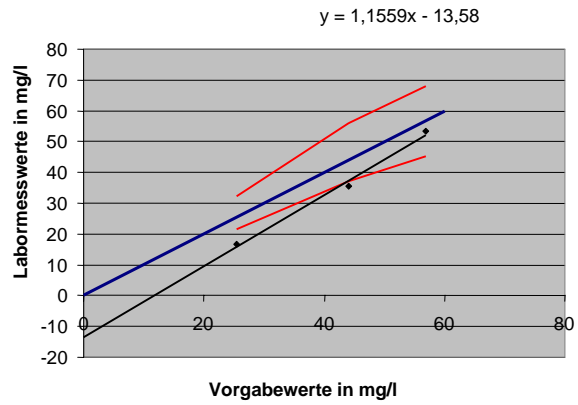
Proportional-systematischer Fehler!  
Kalibrierfehler(?),  
der zu Werten an  
der Grenze führt



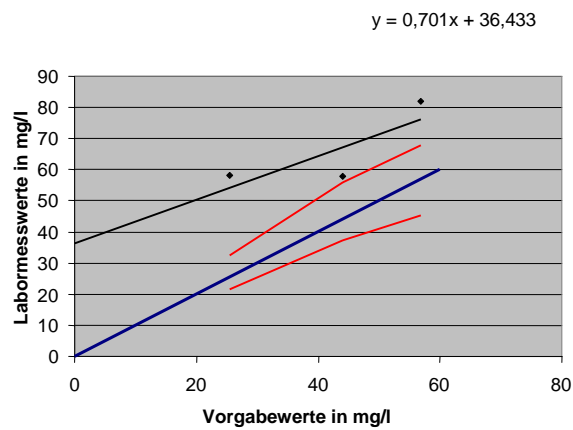
Proportional-systematischer Fehler!  
Kalibrierfehler(?),  
der zu Werten  
jenseits der  
Grenze führt



Konstant-systematischer Fehler? oder Proportional-systematischer Fehler bei den beiden kleineren Werten



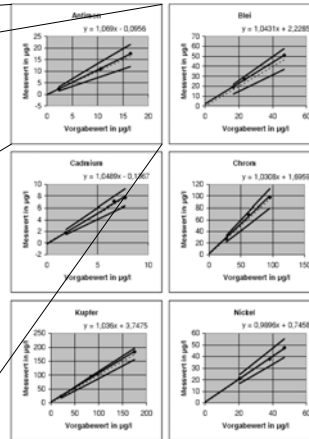
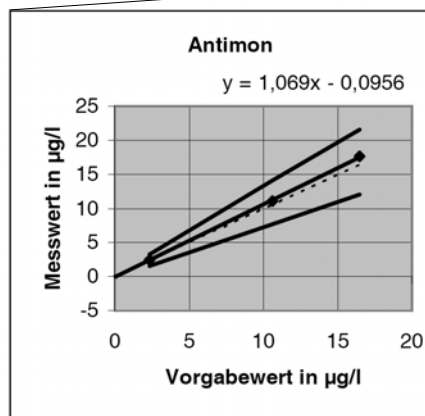
undefinierbarer, grober Fehler





## Was erhalten die Teilnehmer?

RV 1406  
TW A2 - Spurenelemente in Trinkwasser  
Laborcode



## Fazit

- Wir sind bemüht, unser Ringversuchssystem ständig weiter zu entwickeln
- Im Vordergrund soll der Nutzen für die Teilnehmer stehen
- Es ist uns wichtig, dass unsere Kunden mit unserer Leistung zufrieden sind

