

Aktuelle Normungsprojekte im Bereich 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

Arbeitskreise des UA 6

Derzeit aktive Arbeitskreise im UA 6:

- AK 1 Analytische Qualitätssicherung für die physikalisch-chemische und chemische Wasseranalytik
(Federführender: Prof. Dr. Kaus)
Projekt: **DIN 38402-60**
- AK 3 Messunsicherheit (Federführende: Donnevert)
Projekt: **DIN ISO 11352**
- AK 5 Kalibrierung (Federführender: Prof. Dr. Kaus)
Projekt: **DIN 38402-51**

Arbeitskreis 1

Neue Norm:

DIN 38402-60

Anleitung zur analytischen Qualitätssicherung
für die Wasseruntersuchung

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 in der 122. Sitzung des NA 119-01-03 am 13. März 2009, ISO TS 13530 nicht zu übernehmen, stattdessen Norm auf der Grundlage von ISO TS 13530
- Vornorm DEV A 60 im April 2010 zurückgezogen

DIN 38402-60 – Historie

- Arbeitstitel für die Norm „Anleitung zur analytischen Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung“
- Norm soll als DIN 38402-60 veröffentlicht werden
- Ausschreibung des AK 1 im Juli 2009
- Gründungssitzung des AK 1 am 15. Oktober 2009 in Hamburg, 15 Mitglieder
- Stand nach der 4. Sitzung des AK 1 (26.01.2011)

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)
- ⇒ Anpassen an **DIN Normen** und **LAWA-AQS-Merkblätter**,
fehlende Aspekte ergänzen

DIN 38402-60 – Gliederung

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

Anhänge: Beispiele und Literatur

DIN 38402-60 – Abschnitt 5

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

5.2 **Kalibrierung**: kurzer Text, Verweisung auf neue DIN 38402-51

5.3 **Nachweis- und Bestimmungsgrenze**: nur Schnellschätzung, Verifizierung wichtigster Aspekt

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

5.5 **Qualitätsregelkarten**: Kontrollkarten auf der Basis statistisch ermittelter Grenzen und Zielkarten

DIN 38402-60 – Inhalt

5.6 **Messunsicherheit**: kurzer Text, Verweisung auf DIN ISO 11352

5.7 **Plausibilitätskontrolle**: auf der Basis vorliegender Hintergrundinformationen

5.8 **Prüfmittelkontrolle**: Beispiele für Überwachungsfristen

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

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

DIN 38402-60 – Zeitplan

- Normvorlage geplant für Dezember 2011
- Normentwurf voraussichtlich Frühjahr 2012
- Norm voraussichtlich Ende 2012

Arbeitskreis 5

Überarbeitung von DIN 38402-51 (DEV A 51)

Lineare Kalibrierung

Kalibriernorm DIN 38402-51

DIN 38402-51 (1986-05) Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (**DEV A 51**)

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 an UA 6**
- Gründungssitzung des **AK 5** am 12. Februar 2009 in Stuttgart (17 Mitglieder)
 - 7. Sitzung am 10.03.2011 in Düsseldorf

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
- Bei mehreren Dekaden kann gewichtete Regression angewandt werden (nicht normativ)

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, wie weit Steigung schwanken darf, sind je nach Analysenverfahren festzulegen

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
6. Kalibrierstrategien
- 6.1 Allgemeines

Gliederung der neuen DIN 38402-51 (Forts.)

- 6.2 Kalibrierung mit externem Standard nicht über das Gesamtverfahren, mit Bestimmung der Wiederfindung
- 6.3 Kalibrierung mit internem Standard nicht über das Gesamtverfahren, mit Bestimmung der Wiederfindung
- 6.4 Kalibrierung mit externem Standard über das Gesamtverfahren
- 6.5 Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren
- 6.6 Kalibrierung mittels Standardaddition
7. Arbeitskalibrierung / Prüfung der Gültigkeit

Verfahrenskennndaten

Für Validierungszwecke

- Verfahrensstandardabweichung s_{x0}
- Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0}

nur im Anhang

Arbeitskreis 3

DIN ISO 11352

Schätzung der Messunsicherheit

DIN ISO 11352

Voraussichtlich im Mai 2011 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)

- voraussichtlich Anfang 2012 wird die DIN ISO Norm vorliegen
- 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

Neue Symbole in DIN ISO 11352

DEV A0-4	DIN ISO 11352	DEV A0-4	DIN ISO 11352
bias	b	U_{Aufst}	U_{add}
RMS_{bias}	RMS_b	bias _{<i>i</i>} (RV)	D_i
S_{bias}	S_b	RMS_{bias} (RV)	RMS_D
U_{bias}	U_b	n_R	n_{flc}
$U_{\text{Rw, Spannweite}}$	$U_{\text{r, range}}$	$n_{\text{T, i}}$	$n_{\text{p, i}}$
$U_{\text{Rw, Serie}}$	$U_{\text{Rw, batches}}$	n_W	n_{η}
$U_{\text{vol, bias}}$	$U_{\text{vol, b}}$	max. Abw.	max. dev.
$U_{\text{vol, Wdh}}$	$U_{\text{vol, rep}}$	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 Vergleichsstandardabweichung wird die erfolgreiche Teilnahme am Eignungstest nicht mehr gefordert

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!