

## Konsens- oder Referenzwerte in Ringversuchen

### Möglichkeiten und Grenzen

#### Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart  
Arbeitsbereich Hydrochemie und Analytische Qualitätssicherung  
Bandtäle 2  
D-70569 Stuttgart  
Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 55444  
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de

## Vorgaben der DIN ISO 13528

„Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche“

- Die DIN ISO 13528 beschreibt fünf Möglichkeiten zur Bestimmung des „zugewiesenen Werts“
  - Bekannte Werte aus der Probenherstellung
  - Zertifizierte Referenzwerte
  - Referenzwerte
  - Konsenswerte von Expertenlaboratorien
  - Konsenswert der Teilnehmer



## Möglichkeit 1 Bekannte Werte aus der Probenherstellung

- Nur für synthetische Proben
- Aus den Einwaagen werden die Gehalte errechnet
- Probleme:
  - notwendig: kein Matrixhintergrund oder genau bekannte Matrixgehalte
  - Bindungsform muss ähnlich zu Routineproben sein
- Unsicherheit:
  - Aus Unsicherheitsbudget
  - Unsicherheit des Matrixwerts?



## Möglichkeit 2 Zertifizierte Referenzwerte

- Zertifizierte Referenzmaterialien müssen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen
- Problem:
  - Verfügbarkeit
  - Kosten
- Unsicherheit:
  - aus dem Zertifikat



### Möglichkeit 3 Referenzmaterialien

- Der „zugewiesene Wert“ des Ringversuchsprobenmaterials wird von einer Kalibrierung gegen ein zertifiziertes Referenzmaterial abgeleitet (Messung unter Wiederholbedingungen)
- Probleme:
  - Aufwand
  - Alles hängt an der Messung gegen das ZRM
- Unsicherheit:
  - Unsicherheit des ZRM plus Unsicherheit der Messung



### Möglichkeit 4 Konsenswerte von Expertenlaboratorien

- Messung der Proben durch eine Gruppe von „Experten“
- Berechnung des „zugewiesenen Werts“ aus dem Konsenswert der Experten
- Probleme:
  - Wer sind die „Experten“? Wer definiert das?
  - Gibt es einen Konsens zwischen den „Experten“?
  - Bei Abweichungen vom Gesamtmittelwert ggf. Akzeptanzprobleme
- Unsicherheit:
  - Aus der Kombination der Messunsicherheiten der „Experten“

$$u_x = \frac{1,25}{p} \times \sqrt{\sum_{i=1}^p u_i^2}$$



## Möglichkeit 5 Konsenswerte der Teilnehmer

- (Robuster) Mittelwert der Teilnehmerdaten
- Probleme:
  - setzt voraus, dass tatsächlich ein Konsens vorhanden ist
  - es wird nicht die „Richtigkeit“, sondern nur die Vergleichbarkeit geprüft
- Unsicherheit:
  - Standardabweichung des Mittelwerts (setzt voraus, dass es keine systematische Abweichung gibt)
- ISO 17043 (4.4.5.4):
  - „Wenn ein Konsenswert als zugewiesener Wert verwendet wird, so muss der Anbieter von Eignungsprüfungen den Grund für dessen Auswahl dokumentieren...“

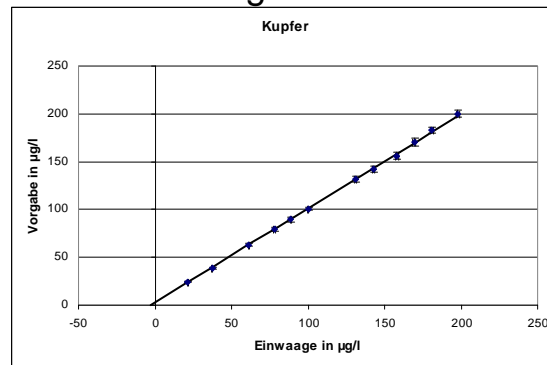


## Bisheriges Vorgehen in unseren Ringversuchen

- Berechnung des Konsensmittelwerts mittels Hampel-Schätzer
- Seit einiger Zeit in den meisten Fällen auch Referenzwerte aus Matrixgehalt plus Aufstockung
- aber nicht als zugewiesener Wert

## Ermittlung der Referenzwerte

- Matrixwerte aus „Standardaddition“
- Aufstockungen aus Einwaagen mit Unsicherheitsbudget



Koch, M.: Konsens- oder Referenzwerte?, AQS-Jahrestagung 2010/11

## Problemfälle Beispiel Cyanid, gesamt

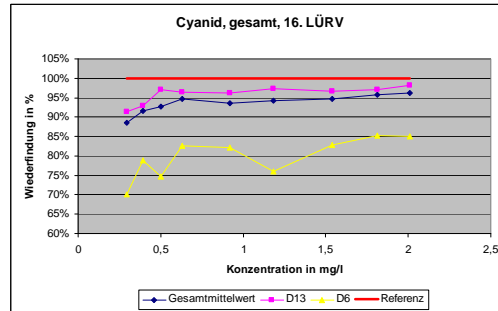
- Bestimmung im Abwasser
  - gemäß AbwV nach DIN 38405-D13-1:1981
  - damit müsste der „richtige“ Wert derjenige sein, der sich nach D13-1 ergibt
  - gemäß LAWA-Merkblatt A-11(2008) sind aber auch DIN 38405-D14-2:1988 und DIN EN ISO 14403-D6:2002 (Fließanalytik) als vergleichbar anerkannt
- Bestimmung im Trinkwasser
  - gemäß TrinkwV mit jedem Verfahren, das eine Präzision von 10% und eine Richtigkeit von 10% erfüllt
  - damit ist der richtige Wert nicht über das Verfahren definiert, sondern über den tatsächlichen Gehalt

Koch, M.: Konsens- oder Referenzwerte?, AQS-Jahrestagung 2010/11



## Problemfälle Beispiel Cyanid, gesamt

- Abwasser
  - Die Abweichungen zwischen den Verfahren sind signifikant
  - Die Gesamt-Wdf wird durch die Fließanalytikergebnisse nach unten gezogen
  - Eigentlich müssten die D13-Ergebnisse als Vorgabewert verwendet werden

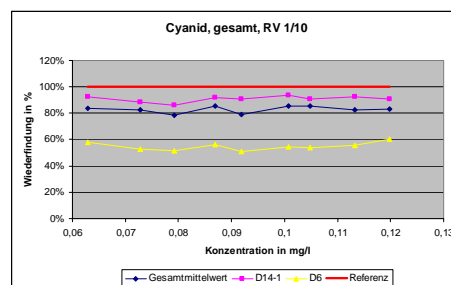


Koch, M.: Konsens- oder Referenzwerte?, AQS-Jahrestagung 2010/11



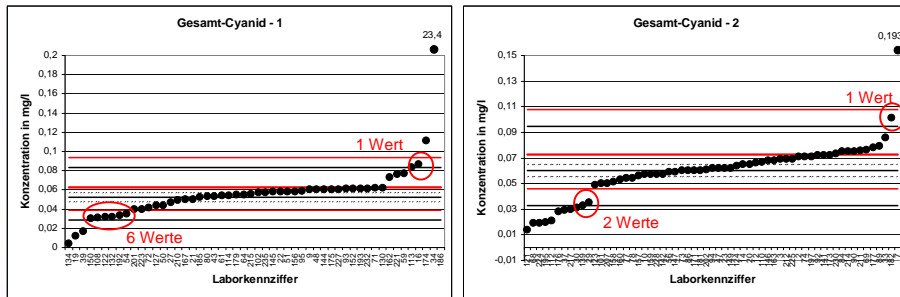
## Problemfälle Beispiel Cyanid, gesamt

- Trinkwasser
  - Ähnliches Bild
  - aber gemäß TrinkwV müssten hier eigentlich die Referenzwerte verwendet werden.



Koch, M.: Konsens- oder Referenzwerte?, AQS-Jahrestagung 2010/11

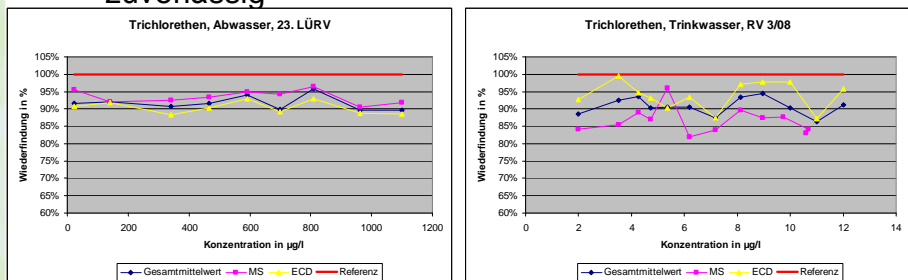
## Konsequenzen für die Bewertung Beispiel: Trinkwasser, Niv. 1 und 2



Koch, M.: Konsens- oder Referenzwerte?, AQS-Jahrestagung 2010/11

## Problemfälle Leichtflüchtige Stoffe

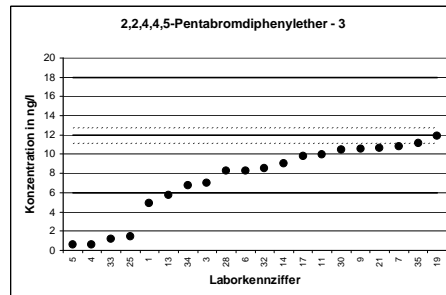
- Wir können nicht vollständig ausschließen, dass es bei der Herstellung der Proben geringe Verluste gibt
- Daher sind die Referenzwerte hier nicht so zuverlässig



Koch, M.: Konsens- oder Referenzwerte?, AQS-Jahrestagung 2010/11



## Problemfälle PBDE – BDE 99



- Kein Konsens zwischen den Teilnehmern
- Daher werden Referenzwerte verwendet



## Wir denken darüber nach...

- in Trink- und Oberflächenwasser-Ringversuchen künftig Referenzwerte zu benutzen, wenn wir sie für zuverlässig halten
- Die DIN 38402-A45 und die UBA-Empfehlung schließen das **nicht** aus
- Wir möchten das zur Diskussion stellen
  - hier auf der AQS-Jahrestagung
  - schriftlich mit der nächsten Ausschreibung
- ggf. Einführung im Jahr 2012
- Aufgrund der bestehenden Rechtslage sehen wir diese Möglichkeit für das Abwasser nicht!





## Wir freuen uns...

- auf Ihre Diskussionsbeiträge