

Leitfaden

zur Planung und Durchführung von Ringversuchen (RV)

FAM LF 002

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Zielsetzung	3
3	Methodenentwurf	3
4	Pilotstudien	4
5	Planung eines vollständigen Ringversuchs	4
	5.1 Allgemeines	4
	5.2 Proben	5
	5.3 Labore	6
	5.4 Ringversuchsprotokoll	6
	5.5 Ergebnisblatt	7
6	Durchführung des Ringversuchs	7
	1) Teilnehmerinformation	7
	2) Methodenentwurf	8
	3) Vorbereitung/Herstellung der Proben	8
	4) Kennzeichnung der Proben	8
	5) Probenversand	9
	6) Messung	10
	7) Auswertung	10
	8) Programm-Manager	11
	9) Dank und Würdigung	11
7	Ringversuchsbericht	11
	Liste der Mindestanforderungen für den Bericht	12

1 Einleitung

Diese Richtlinien wurden vom Arbeitsausschuss Statistik des DIN FAM ausgearbeitet und basieren auf dem CEN-Dokument XXX. Sie sollen Arbeitsausschüsse und Normarbeitskreise bei der Planung und Durchführung von Ringversuchen unterstützen, die zur Ermittlung der Präzision genormter Prüfmethoden dienen. Dieser Leitfaden gibt Hinweise auf vorbereitende Maßnahmen, notwendige Dokumente, Probenauswahl und –codierung, Durchführung der Messungen und Berichtserstellung, die die ordnungsgemäße Durchführung eines Ringversuchs auf Grundlage der statistischen Anforderungen gewährleisten. Sie zielen darauf ab, die Methoden und ihre Ergebnisse vergleichbar zu machen und die Arbeitsgruppen in die Lage zu versetzen, derartige Studien optimal und statistisch abgesichert zu planen und umzusetzen.

2 Zielsetzung

Dieser Leitfaden stellt Richtlinien für die Planung und Durchführung von Ringversuchen zur Ermittlung von Präzisionsangaben von Prüfmethoden zur Verfügung. Er basiert auf DIN EN ISO 4259-1 *Mineralölerzeugnisse — Präzision von Messverfahren und Ergebnissen - Teil 1: Bestimmung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*. Zusätzlich enthält er Anleitungen für die Erstellung von Ringversuchsberichten.

3 Methodenentwurf

Der Entwurf einer Prüfmethode muss bereits alle wesentlichen Merkmale der endgültigen Prüfmethode, wie z.B. Geräteanforderungen, Reagenzien, Messprinzip, Durchführung der Messung und Messparameter enthalten, um die an der Methodenerarbeitung beteiligten Ringversuche in die Lage zu versetzen, unter Vergleichsbedingungen zu arbeiten.

Bei neuen und unerprobten Prüfverfahren sowie bei wesentlichen Änderungen an einer bestehenden Methode wird empfohlen, vor der Planung eines vollständigen Ringversuchs Studien mit dem Methodenentwurf durchzuführen; hierzu sollte eine sorgfältige Versuchsplanung (Design of Experiments) herangezogen werden, um die Haupteinflussfaktoren zu bestimmen. Idealerweise führen zwei oder drei Labore Messungen mit dem Methodenentwurf durch, wobei der vorgesehene Anwendungsbereich (physikalische und chemische Eigenschaften) abgedeckt werden sollte. Sind gerätespezifische Einflussfaktoren zu erwarten, sollte dies bei der Auswahl der teilnehmenden Labore

berücksichtigt werden, um bereits an dieser Stelle entsprechende Informationen zu erhalten und dies bei der endgültigen Planung berücksichtigen zu können.

Der Methodenentwurf muss dabei alle kritischen Aspekte der Methode, wie zum Beispiel Entnahmezeitpunkt, Probenvorbereitung, Temperatur, Reagenzienkonzentrationen, und Spektrallängen berücksichtigen, und sie müssen im Rahmen dieser Vorstudie systematisch variiert werden, um optimale Messparameter zu ermitteln

4 Pilotstudien

Liegt ein belastbarer Methodenentwurf vor oder soll für eine bewährte Methode aufgrund einer Änderung des Anwendungsbereichs eine neue Präzisionsangabe ermittelt werden, wird ausdrücklich empfohlen, mit drei oder vier Laboren Pilotstudien durchzuführen. Diese Pilotstudie dient zur Abschätzung des Prüfbereichs der Methode und kann bereits Hinweise auf die zu erwartende Präzision liefern. Aus den Ergebnissen der Pilotstudie lassen sich zudem Schlüsse auf Vollständigkeit und Genauigkeit der Beschreibung der Methode ziehen.

Ein weiteres wichtiges Ziel der Durchführung einer Pilotstudie ist die Abschätzung der zu erwartenden Abweichungen zwischen den Laboren. Diese Abweichungen beeinflussen direkt die erforderliche Gesamtzahl von Laboren und Proben für den Ringversuch, die notwendig sind, um die mindestens erforderlichen 30 Freiheitsgrade zu erreichen. Wird dies nicht erreicht, kann der Ringversuch nicht als gültig gewertet werden.

Tritt ein solcher Fall auf, wird die Präzision überwiegend von den Unterschieden zwischen den Ringversuchsteilnehmern bestimmt. Meist ist dies ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Methode bzw. die Beschreibung verbessert werden müssen, um eine weitgehend identische Durchführung zu gewährleisten.

5 Planung eines vollständigen Ringversuchs

5.1 Allgemeines

Für die ordnungsgemäße Durchführung eines Ringversuchs und die statistisch abgesicherte Ermittlung der Präzision sind einige Mindestanforderungen zu erfüllen. Um Planungsfehler zu vermeiden und sicherzustellen, dass die statistischen Anforderungen erfüllt sind, sollten Experten des NA 062-06-16 AA bzw. die FAM-Geschäftsstelle in die Planung einbezogen werden. Es wird dringend empfohlen, dass insbesondere der Probensatz und das Ringversuchsprotokoll unter Anleitung eines mit der EN ISO 4259 vertrauten Experten erstellt werden.

Eine der wichtigsten Forderungen der EN ISO 4259 ist die ausreichende Anzahl von Freiheitsgraden, die 30 betragen soll. Die Anzahl der Freiheitsgrade lässt sich vorab durch Multiplikation der Anzahl der Labore mit der Anzahl der Proben abschätzen. Gemäß EN ISO 4259-1 müssen mindestens sechs Labore an einem Ringversuch teilnehmen; um das erforderliche Minimum von 30 Freiheitsgraden für Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit zu erzielen, würden theoretisch also fünf Proben ausreichen ($5 \times 6 = 30$). Die erforderliche Anzahl an Proben beträgt jedoch sieben, denn es ist zu bedenken, dass etliche Faktoren zum Verlust von Freiheitsgraden führen können, wie z. B. Ausreißer oder systematische Fehler, so dass nicht zu empfehlen ist, den Ringversuch mit der theoretischen Minimalforderung durchzuführen.

Sollte sich im Rahmen der Pilotstudie zeigen, dass die vorläufige Präzision von der Höhe des Messwertes abhängt, sollte eine größere Anzahl an Proben verwendet werden. Ein weiterer Grund für die Erhöhung der Probenanzahl ergibt sich, wenn innerhalb des Anwendungsbereichs der Methode unterschiedliches Verhalten bestimmter Produktgruppen zu erwarten ist; als Beispiel seien hier Ethanol und Ottokraftstoffe bzw. FAME und Dieselmotorkraftstoffe genannt. Für jede der unterschiedlichen Produktgruppen muss die notwendige Anzahl statistisch verwertbarer Ergebnisse vorliegen, u.U. sind sogar separate Ringversuche anzuraten.

5.2 Proben

Die Probenmatrix soll den Anwendungsbereich der Methode abdecken, und zwar sowohl hinsichtlich des Bereiches der zu prüfenden Eigenschaft (z.B. Konzentration, Temperatur) als auch der im Anwendungsbereich vorgesehenen Produkte. Die Proben sollen die zu prüfende Eigenschaft dabei über den gesamten vorgesehenen Bereich beinhalten, und zwar nach Möglichkeit gleichmäßig verteilt. Dabei ist sicherzustellen, dass die Anforderungen der EN ISO 4259-1 eingehalten werden, insbesondere auch im Hinblick auf existierende oder festzulegende Spezifikationsgrenzwerte. Es wird empfohlen, hierzu gegebenenfalls den Kontakt mit dem für die betroffene Spezifikation zuständigen Arbeitsausschuss zu suchen.

Die Arbeitsgruppe, die die jeweilige Prüfmethode bearbeitet, bleibt verantwortlich für die Festlegung der Matrix; im Falle von Prüfmethoden, die zur Grenzwertsetzung vorgesehen sind, ist aber der Austausch mit der entsprechenden Spezifikationsgruppe unbedingt notwendig, um Missverständnisse zu vermeiden und den Anwendungsbereich auf die Erfordernisse abzustimmen.

Falls erforderlich, ist auch die Reihenfolge festzulegen, in der die Proben gemessen werden sollen (s. 6.6). In besonderen Fällen, z. B. wenn Memory-Effekte erwartet werden, sollte die Reihenfolge der Prüfungen für jedes Labor willkürlich und unterschiedlich festgelegt werden.

5.3 Labore

Die teilnehmenden Labore müssen aufgrund ihrer täglichen Arbeit hinreichende analytische Erfahrung mit den zu untersuchenden Produkten und der Methode bzw. verwandten Verfahren besitzen. Das Personal, das den Ringversuch durchführt, muss für diese Art der Analytik kompetent und entsprechend ausgebildet sein.

Weiterhin ist darauf zu achten, dass eine möglichst branchenübergreifende Verteilung der Labore gegeben ist, z.B. Gerätehersteller, Labordienstleister, QC-Labore und Anwender. Falls gerätespezifische Einflüsse zu erwarten sind, ist darauf zu achten, dass Instrumente unterschiedlicher Hersteller/Baureihen vertreten sind.

5.4 Ringversuchsprotokoll

Für jeden Ringversuch ist ein Ringversuchsprotokoll zu entwerfen und den Teilnehmern zur Verfügung zu stellen. Dieses Ringversuchsprotokoll enthält:

- Hinweise zur Organisation (z.B. Ergebnisabgabe, Ansprechpartner)
- Zeitraum der Messungen
 - o Beginn (falls definiert)
 - o Letzter Abgabetermin
- Vorgaben zur Ergebnisangabe (Einheit, Dezimalstellen, Rundung etc.)
- zusätzliche Anweisungen zur Durchführung, die über die Prüfmethode hinausgehen (z.B. Reihenfolge der Messung, Probenlagerung)
- Fragebogen zur Abfrage zusätzlicher Informationen, z.B.
 - o Leckage oder Bruch eines Behälters beim Empfang,
 - o Datum und Zeitpunkt der Tests,
 - o Standardsubstanzen, Reagenzien
 - o Besonderheiten in der Prüfmethode, z.B. Kalibrierung, Validierung, Qualitätssicherungsanforderungen, etc.,
 - o Beobachtungen während der Messung
 - o Auswertungsmethode,
 - o Gerätehersteller,
 - o Modellnummer,
 - o Software-Version

Diese Informationen können für zukünftige Betrachtungen in den Abschlussbericht zum Ringversuch aufgenommen werden.

Es wird dringend empfohlen, dass der Probensatz und das Ringversuchsprotokoll unter Anleitung eines mit der EN ISO 4259 vertrauten Experten erstellt werden.

5.5 Ergebnisblatt

Grundsätzlich soll die Abgabe der Ringversuchsergebnisse durch die Teilnehmer elektronisch über das FAM-Ringversuchssystem erfolgen; die Randbedingungen sind hierzu in Zusammenarbeit mit der FAM-Geschäftsstelle festzulegen. Ist dies nicht möglich, muss den Teilnehmern ein entsprechendes Format, z.B. eine Excel-Tabelle, zur Verfügung gestellt werden. Es wird dringend empfohlen, keine handschriftliche Ergebnisabgabe zu erlauben.

Das Ergebnisblatt muss alle für die Messung relevanten Angaben enthalten:

- Labornummer
- Proben-ID
- Format
- Anzahl der signifikanten Stellen (üblicherweise eine Stelle mehr als in der Methode gefordert)
- Einheit

6 Durchführung des Ringversuchs

Wenn beabsichtigt wird, einen Ringversuch innerhalb der Verantwortlichkeit des FAM durchzuführen, ist dies der FAM-Geschäftsstelle mitzuteilen. Die Geschäftsstelle teilt eine Ringversuchsnummer nach dem Muster „Jahr – XXXX“ zu, die während des gesamten Ringversuchsprozesses als Referenz dient.

Die Durchführung des Ringversuchs sollte von einem Programm-Manager überwacht werden, der üblicherweise Mitglied der zuständigen Arbeitsgruppe ist und der die Verantwortung für das gesamte Programm trägt. Der Programm-Manager soll Fachleute in die Auswahl, Vorbereitung und Verteilung der Proben und die abschließende Auswertung und Interpretation der Ergebnisse einbinden.

Zur Durchführung sollen die nachfolgenden Schritte befolgt werden:

1) Teilnehmerinformation

Die ausgewählten Teilnehmer sind über die Zielsetzung des Ringversuchs zu informieren. Für die Durchführung wird jedem Labor eine individuelle Labornummer zugeteilt. (Im Falle der

elektronischen Datenerfassung erfolgt die Vergabe der Labor-Nr. bei Anmeldung automatisch.) Labore, die an der Pilotstudie teilgenommen haben, können auch am vollständigen Ringversuch teilnehmen.

Hinweis: Die Labornummer ist nur dem jeweiligen Teilnehmer und dem Programm-Manager bekannt, um die Vertraulichkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

2) *Methodenentwurf*

Der Entwurf der Prüfmethode soll vorab an die Teilnehmer verteilt werden, um etwaige Nachfragen zu ermöglichen.

Es wird empfohlen, dass Labore, für die die Testmethode neu ist, diese anhand eigener Proben einüben. Wenn es sich um die Überarbeitung einer Prüfmethode handelt, müssen die Unterschiede klar herausgestellt werden.

3) *Vorbereitung/Herstellung der Proben*

Es ist sicherzustellen, dass die Proben die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung besitzen, die dem Anwendungsbereich der Methode entsprechen. In manchen Fällen wird es notwendig sein, Proben durch das Mischen von zwei oder mehr Komponenten herzustellen. Die Proben sollen in diesem Fall bezüglich der zu prüfenden Eigenschaft unabhängig voneinander sein, d. h. sie sollen nicht durch Verdünnung einer Basisprobe gewonnen werden. Falls nötig, sollte zur Klärung von Fragen bezüglich der Präzision Kontakt mit den Experten des NA 062-06-16 AA oder einem Statistiker aufgenommen werden, der mit der Durchführung von Ringversuchen vertraut ist.

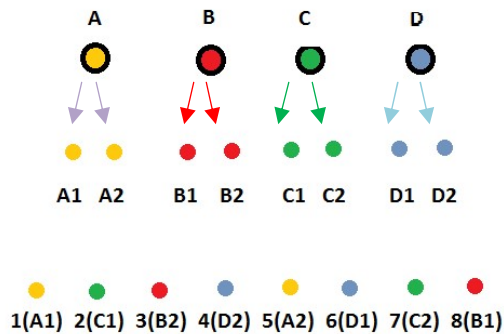
Die geeignete Stabilität und Homogenität der Proben ist sicherzustellen und vor dem Versand zu überprüfen.

Es ist zu gewährleisten, dass eine angemessene Anzahl von Unterproben für weiterführende Analysen oder für den Fall von Beschädigung oder Verlust von Proben vorrätig ist. Wenn möglich, ist es ratsam, auch eine gewisse Anzahl kompletter Probensätze herzustellen und zu lagern.

4) *Kennzeichnung der Proben*

Aus statistischer Sicht wird gefordert, dass zwei Ergebnisse unabhängig voneinander ermittelt werden müssen; das zweite Ergebnis soll aufgrund der Kenntnis des ersten Ergebnisses nicht beeinflusst werden können. Zu diesem Zweck sind die Proben in zwei Probensätze auf-

zuteilen, und jede Unterprobe ist mit einer individuellen Bezeichnung zu versehen, die nach dem Zufallsprinzip vergeben wird. Die notwendige Doppelbestimmung erfolgt damit an zwei getrennten Proben und ist damit für den Ausführenden nicht als solche zu erkennen; auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Messungen unabhängig voneinander erfolgen.



Für jede Probe ist bei dieser Aufteilung nur ein einziges Ergebnis zu ermitteln.

In Sonderfällen kann es notwendig sein, die Wiederholproben ein- und demselben Behälter zu entnehmen. In diesem Fall darf der Probenbehälter nur die Menge an Probenmaterial enthalten, die zur Durchführung von zwei Prüfungen benötigt wird. So soll verhindert werden, dass das Ergebnis durch Mehrfachmessungen beeinflusst bzw. korrigiert wird.

Für den Fall, dass Doppelbestimmung nicht an separaten Proben durchgeführt wird, sei an dieser Stelle auf EN ISO 4259-1 verwiesen.

5) Probenversand

Die an die Teilnehmer versandte Probenmenge sollte ausreichen, um die erforderliche Anzahl an Tests durchzuführen.

Die Proben sind mit einer Anleitung zu versenden, die Handhabung und Lagerung sowohl vor als auch während der Messungen beschreibt (bei manchen Normen können diese Anweisungen auch in der Methode enthalten sein), falls dies nicht aus dem Ringversuchsprotokoll eindeutig hervorgeht. Die Teilnehmer sollen dem Programm-Manager eine Rückmeldung über das Eintreffen und den Zustand der Proben zukommen lassen, bevor mit den Messungen begonnen wird.

Der endgültige Text des Methodenentwurfs ist beizulegen.

Das Ringversuchsprotokoll (s. 5.4) ist beizulegen.

Andernfalls sind entsprechende elektronische Formulare bzw. die Anleitung zur Ergebnisabgabe im Vorfeld an die Teilnehmer zu versenden. Falls eine schriftliche Ergebnisabgabe vorgesehen ist, sind die Berichtsbögen beizulegen (s. 5.5).

6) *Messung*

Die im Ringversuch verwendeten Apparaturen sind bei Bedarf zu kalibrieren, und es ist sicherzustellen, dass sie der Prüfmethode entsprechen, bevor mit dem Ringversuch begonnen wird.

Die Prüfmethode ist für die Durchführung der Messungen genau einzuhalten; gegebenenfalls sind auch die zusätzlichen Vorgaben des Ringversuchsprotokolls zu befolgen.

Wiederholungsmessungen sollen jeweils von derselben Person durchgeführt werden¹. Die Messung von Ringversuchsproben durch unterschiedliche Personen ist zulässig, vorausgesetzt, dass Wiederholungsmessungen von derselben Person durchgeführt werden.

Bei Prüfmethode, die durch die Laborumgebung beeinträchtigt werden (wie z.B. Dampfdruck), sollen die Ergebnispaaare im gleichen Zeitraum ausgeführt werden, d.h. maximal innerhalb eines Tages. Um die Testreihenfolge entsprechend anzupassen, muss in diesem Fall vom Programm-Manager eine entsprechende Vorgabe gemacht werden.

7) *Auswertung*

Die Berichtsbögen der einzelnen Labore sind vom Programm-Manager hinsichtlich der Einhaltung der Prüfbedingungen, der Kalibrierung, der Validierungswerte etc. durchzusehen, um die Übereinstimmung mit der Methode sicherzustellen. Bei Unklarheiten ist Rücksprache mit dem Labor zu nehmen.

Der Programm-Manager dekodiert die Probennummern und überführt die Messwerte gemäß den Vorgaben des Statistikers in eine Tabelle. (Entfällt bei elektronischer Datenerfassung)

¹ Dies ist normalerweise nicht einfach, da die Proben nach dem Zufallsprinzip nummeriert sein sollen; daher sollen der Ringversuchsentwurf und die Versuchsreihenfolge dies ermöglichen. Es wird empfohlen, den gesamten Probensatz an einem Tag abzuschließen; falls dies nicht möglich ist, ist sicherzustellen, dass die Wiederholungsmessungen für eine Probe nicht auf unterschiedliche Tage verteilt werden.

Der Programm-Manager prüft die Daten auf offensichtliche Fehler. Werden solche Fehler gefunden, sollte versucht werden, gemeinsam mit dem Labor die Ursache zu ergründen. Liegt ein plausibler Grund vor wie z.B. die Verwechslung von Proben oder ein Eingabe- bzw. Schreibfehler, ist der Datenpunkt zu korrigieren oder zu verwerfen. Sollte keine Ursache gefunden werden, so ist der Datenpunkt im Original-Datensatz zu belassen. Alle verworfenen bzw. korrigierten Datenpunkte sind zu dokumentieren.

Der Datensatz ist an einen mit dem Thema „EN ISO 4259“ vertrauten Experten zu senden, der Erfahrung mit der Durchführung der erforderlichen statistischen Analyse zur Verarbeitung der Daten hat. Üblicherweise führt die FAM-Geschäftsstelle die Auswertung durch.

- 8) *Die Auswertung wird dem Programm-Manager zur Verfügung gestellt.* Der Programm-Manager vervollständigt den Ringversuchsbericht gemäß der Vorgabe unter 7. und verteilt den Bericht an die teilnehmenden Laboratorien.
- 9) *Dank und Würdigung* sind allen teilnehmenden Laboren auszusprechen; die Teilnehmer erhalten den Ringversuchsbericht.

7 Ringversuchsbericht

Der Programm-Manager verfasst den Ringversuchsbericht, der alle relevanten Daten zusammenfasst, die zur Abschätzung der Präzision führen. Der Ringversuchsbericht ist im zuständigen Arbeitsausschuss zu verteilen; die FAM-Geschäftsstelle und der NA 062-06-16 AA erhalten eine elektronische Kopie. Alle Informationen aus dem Ringversuch sind zu archivieren. (Zu diesem Zweck wird beim FAM eine Datenbank geschaffen.)

Hat der zuständige Ausschuss den Ringversuchsbericht angenommen, soll in der zu erstellenden Norm unter Angabe der Ringversuchsnummer und des Titels auf diesen Bericht verwiesen werden.

Die nachfolgende Liste umfasst die Mindestanforderungen für den Bericht; Zusätze sind zulässig, wenn sie als wichtig für die Auswertungen erachtet werden.

Thema	Bemerkung
Berichtsnummer	Individuelle Nummer, generiert von der FAM-Geschäftsstelle
Titel	Ein eindeutiger und prägnanter Titel zur Art der Studie, z. B. „Bestimmung von Kupfer in Ethanol: Präzisionsermittlung Studie 2006“
Verfasser des Berichts	z. B. Programm-Manager des Ringversuchs, inklusive der Kontaktdaten
Einführung	Hintergrund und Zielsetzung des Ringversuchs
Untersuchte Prüfmethode(n)	Datierte Version(en) (Titel und Bezeichnung)
Teilnehmende Labore	Vollständiger Name der Labore/ Identifikationsdaten
Verwendete Instrumente	Vollständiger Name des Herstellers und Modellbezeichnung/-name sowie Modellnummern der Ausrüstung
Probenbeschreibung	Einzelheiten der relevanten chemischen und physikalischen Eigenschaften jeder einzelnen Probe
Ringversuchsprotokoll	Eine Kopie des Ringversuchsprotokolls, wie im Ringversuch verwendet
Beispiel eines Datenberichtsblatts	Kopie des Berichtsblatts, des Tabellenblatts oder der Eingabemaske
Statistische Auswertung	Mittelwerte, Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit, Freiheitsgrade, Präzisionsgleichung, Anzahl der Labore für jede für die Präzisionsvorgabe verwendete Probe, absoluter Anteil der zurückgewiesenen Ausreißer in %, P- und Q-Werte
Kurzfassung/Ergebnisse	Zusammenfassung der Ergebnisse, ihre Bedeutung und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen