

Anlage zum Zertifikat

Vergleichsuntersuchung Vor-Ort-Parameter

Datum der Auswertung: 01.04.2026

Teilnehmer-Code: Teilnehmer 5

1. Zusammenfassung der Messergebnisse

Die folgende Tabelle zeigt die ermittelten Mittelwerte (MW) sowie die statistische Abweichung (Z-Score) im Vergleich zum Gesamtfeld über alle drei untersuchten Proben.

Probe	Parameter	Messwert	Einheit	MW	Z-Score	Bewertung
P1	Temperatur	20,7	°C	20,7	0,57	zufriedenstellend
	pH-Wert	7,57	-	7,55	0,47	zufriedenstellend
	Leitfähigkeit	637	µS/cm	650	-1,1	zufriedenstellend
	O2-Konz.	9,08	mg/L	8,8	0,68	zufriedenstellend
	Redoxpotential	387	mV	409	-0,47	zufriedenstellend
P2	Temperatur	18,2	°C	18,4	0,08	zufriedenstellend
	pH-Wert	7,91	-	7,92	-0,04	zufriedenstellend
	Leitfähigkeit	969	µS/cm	988	-1,1	zufriedenstellend
	O2-Konz.	10,41	mg/L	10,0	0,75	zufriedenstellend
	Redoxpotential	370	mV	401	-0,83	zufriedenstellend
P3	Temperatur	18,0	°C	18,2	0,14	zufriedenstellend
	pH-Wert	7,64	-	7,67	-0,17	zufriedenstellend
	Leitfähigkeit	899	µS/cm	915	-1,36	zufriedenstellend
	O2-Konz.	10,76	mg/L	10,4	0,51	zufriedenstellend
	Redoxpotential	383	mV	411	-0,78	zufriedenstellend

2. Statistische Bewertung (Z-Score Profil)

Der Z-Score normiert die Abweichung vom Gesamt-Mittelwert auf die Standardabweichung der Vergleichsgruppe.

- $|z| \leq 2,0$ Das Ergebnis ist **zufriedenstellend** (erfolgreiche Teilnahme).
- $2,0 \leq |z| \leq 3,0$ Das Ergebnis ist **fragwürdig** (Warnsignal).
- $|z| \geq 3,0$ Das Ergebnis ist **unzufriedenstellend** (Handlungsbedarf).

Individuelle Analyse für Teilnehmer

Die Ergebnisse des Teilnehmers 5 zeigen eine exzellente Übereinstimmung bei pH-Wert und Sauerstoff. Bei der Leitfähigkeit und der RedOx-Spannung sind negative Abweichungen erkennbar, die jedoch sicher innerhalb der Qualitätsanforderungen liegen.

3. Abschlussbeurteilung

Die **externe Validierung** der Verfahren ist hiermit **bestätigt**.

Die Temperatur-Messwerte dienen dem **Nachweis der Messtechnischen Rückführung** des T°-Loggers am Vor-Ort-Messgerät.

Inhalt

1	Veranlassung und Aufgabenstellung.....	4
1.1	Verwendete Unterlagen.....	4
2	Probenmaterial und Versuchsdurchführung.....	4
2.1	Verwendete Proben.....	4
2.2	Durchführung und organisatorischer Ablauf.....	4
3	Statistische Auswertungsmethodik.....	4
3.1	Identifikation von Ausreißern.....	4
3.2	Leistungsbewertung mittels Z-Score.....	5
4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	5
4.1	Kontrolle der Messsysteme (Referenzlösungen).....	5
4.2	Auswertung der Vergleichsproben (Oberflächenwasser).....	6
4.3	Ursachenanalyse und Validierung.....	7
4.4	Validierung der Messtechnik (Temperatur).....	7
5	Leistungsbewertung und Maßnahmenempfehlungen.....	7
6	Grafische Darstellung der Z-Score.....	10
6.1	Z-Score nach Parameter.....	10
6.2	Z-Score nach Teilnehmer.....	11

1 Veranlassung und Aufgabenstellung

Der vorliegende Vergleichsversuch dient der externen Qualitätssicherung der beteiligten Prüflaboratorien gemäß **DIN EN ISO/IEC 17025**. Ziel ist der Nachweis der fachlichen Kompetenz, der Messgenauigkeit sowie der messtechnischen Rückführung für die untersuchten Vor-Ort-Parameter innerhalb der laufenden Überwachungsperiode.

1.1 Verwendete Unterlagen

Die Grundlage für die vorliegende statistische Auswertung bildeten die von den Teilnehmern während der Vergleichsmessungen handschriftlich ausgefüllten und unterzeichneten Messprotokolle. Diese Originalbelege dienen als Primärdaten für die Verifizierung der Ergebnisse und dokumentieren die Durchführung gemäß den vorgegebenen Prüfbedingungen.

2 Probenmaterial und Versuchsdurchführung

An der vorliegenden Vergleichsuntersuchung nahmen insgesamt **sechs unabhängige Prüflaboratorien** teil. Um die Vertraulichkeit gemäß den Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 zu wahren, erfolgt die Darstellung der Ergebnisse in diesem Bericht in **anonymisierter Form** (Kennzeichnung als Lab 1 bis Lab 6). Jeder Teilnehmer erhält ausschließlich Kenntnis über seine eigene Labor-Kennnummer.

2.1 Verwendete Proben

Als Probenmaterial dienten drei natürliche Oberflächenwässer. Diese wurden im Vorfeld erfolgreich auf Homogenität und Stabilität geprüft.

2.2 Durchführung und organisatorischer Ablauf

Um systematische Fehler frühzeitig zu identifizieren und die Leistungsfähigkeit der Teilnehmer unter gleichen Rahmenbedingungen zu bewerten, wurde die Untersuchung in folgende Phasen unterteilt:

- **Vorbereitung:** Ankunft der Teilnehmer mit laborintern kalibrierter Feld-Messtechnik gemäß eigenen Standard-Arbeitsanweisungen (SOPs).
- **Referenzmessung & Kontrolle:** Messung einer vom DGFZ bereitgestellten, zertifizierten Referenzlösung.
- **Probenmessung:** Durchführung einer Dreifachbestimmung an den drei bereitgestellten Wasserproben (Oberflächenwasser) zur statistischen Absicherung der Präzision.
- **Datenerfassung:** Dokumentation aller Messwerte in den vorgesehenen Protokollen und anschließende Abgabe der Originalbelege beim DGFZ.
- **Auswertung:** Statistische Analyse der Ergebnisse durch das Grundwasserzentrum sowie abschließende Bescheinigung der Teilnehmerergebnisse (Zertifikat).

3 Statistische Auswertungsmethodik

Die statistische Analyse erfolgte nach **DIN ISO 13528:2020-09**. Zur Bewertung der Laborleistung wurde ein kombiniertes Verfahren angewandt.

3.1 Identifikation von Ausreißern

Cochran-Test (DIN ISO 5725-2): Prüfung der laborinternen Präzision (Wiederholstandardabweichung). Er identifiziert Teilnehmer, deren Messwertstreuung signifikant von der Gesamtgruppe abweicht, was auf instabile Messbedingungen oder Ablesefehler hindeutet.

Grubbs-Test (DIN ISO 5725-2): Prüfung der Richtigkeit (systematische Abweichung). Er ermittelt, ob der Mittelwert eines Labors im Vergleich zur Gesamtgruppe als statistischer Ausreißer zu betrachten ist, was auf Fehler in der Methodik oder Kalibrierung hinweist.

3.2 Leistungsbewertung mittels Z-Score

Nach der Ausreißerprüfung wurde für jeden Messwert der Z-Score berechnet. Während Grubbs/Cochran die statistische Struktur der Gruppe prüfen, bewertet der Z-Score die individuelle Messqualität im Verhältnis zur Standardabweichung (s):

$$z = \frac{x - \bar{x}}{s}$$

- x - zu prüfender Einzelwert / Labormittelwert
- \bar{x} - Mittelwert der Grundgesamtheit (Konsenswert)
- s - Standardabweichung der Grundgesamtheit

Der Z-Score bewertet die individuelle Abweichung vom Gesamtmittelwert und gibt an, um wie viele Standardabweichungen ein Labor vom Mittelwert aller Labore abweicht.

Die Bewertung erfolgt nach international üblichen Kriterien:

- $|z| < 2,0$ - Zufriedenstellend
- $2,0 < |z| < 3,0$ - Fragwürdig (Warnsignal)
- $|z| > 3,0$ - Unbefriedigend (Ausreißer)

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

4.1 Kontrolle der Messsysteme (Referenzlösungen)

Vor Beginn der Messungen an den Realproben wurde die Richtigkeit der eingesetzten Messsysteme überprüft. Diese Kontrolle dient der Verifizierung der Eigenkalibrierung und stellt sicher, dass keine systematischen Gerätefehler vorliegen.

Ergebnisse der Referenzmessung

Die nachfolgende Tabelle fasst die Messwerte und die daraus ermittelten Z-Scores auf Basis der zertifizierten Soll-Werte (bzw. des Konsenswertes bei O₂) zusammen:

Labor	pH	Z-Score	Leitfähigkeit	Z-Score	Redox	Z-Score	O ₂ -Konz.	Z-Score
Soll-Wert	5,00	-	1419	-	225	-	9,1*	-
Lab 1	4,98	-0,59	1427	0,75	227	0,27	8,75	-1,03
Lab 2	4,95	-1,47	1424	0,47	242	2,27	8,89	-0,62
Lab 3	5,03	0,88	1423	0,37	223	-0,28	9,03	-0,21
Lab 4	5,03	0,88	1402	-1,58	226	0,13	9,11	0,03
Lab 5	5,00	0,00	1404	-1,40	223	-0,27	9,08	-0,06
Lab 6	5,04	1,18	1423	0,37	222	-0,4	9,72	1,82

* Konsenswert (Mittelwert der Teilnehmer)

- **pH-Wert & Leitfähigkeit:** Alle Teilnehmer zeigten exzellente Übereinstimmungen mit den zertifizierten Soll-Werten ($z < 2$). Die maximalen Abweichungen lagen beim pH-Wert bei lediglich 1,0 % (Lab 2) und bei der Leitfähigkeit bei ca. 1,2 % (Lab 4). Dies belegt eine sehr hohe methodische Zuverlässigkeit der eingesetzten Feld-Messtechnik.
- **Redox-Potential:** Während fünf Teilnehmer Ergebnisse nahe am Soll-Wert (225 mV) lieferten, wurde für Labor 2 mit 242 mV eine signifikante Abweichung identifiziert. Mit einem Z-Score von 2,27 liegt dieser Wert im fragwürdigen Bereich (Warnsignal), was auf eine beginnende Alterung der Elektrode oder ein Problem bei der Kalibrierprüfung hindeutet.
- **Gelöster Sauerstoff (O₂):** Da für diesen Parameter keine zertifizierten Referenzlösungen kommerziell verfügbar sind, wurde die statistische Auswertung auf Basis des Gruppenmittelwertes (Konsenswert) durchgeführt. Eine Ausreißerprüfung mittels Grubbs-Test ergab, dass der auffällige Wert von Labor 6 (9,72 mg/L) statistisch noch kein Ausreißer ist, sich jedoch mit einem Z-Score von 1,82 bereits nahe der Grenze zum Warnbereich bewegt.

Zusammenfassend konnte für die Mehrheit der Labore eine hohe Richtigkeit der Messsysteme nachgewiesen werden. Lediglich für Labor 2 (Redox) und Labor 6 (O₂) sind die Ergebnisse im Hinblick auf potenzielle systematische Abweichungen kritisch zu beobachten.

4.2 Auswertung der Vergleichsproben (Oberflächenwasser)

Die Messqualität der Realproben ist insgesamt als sehr gut einzustufen. Die Übereinstimmung der Ergebnisse bei der Mehrheit der Teilnehmer belegt eine hohe methodische Stabilität. Dennoch wurden bei einzelnen Parametern signifikante Abweichungen identifiziert, die im Folgenden näher analysiert werden. Die nachfolgende Tabelle fasst die ermittelten Einzelwerte (Mittelwerte der Dreifachbestimmungen) zusammen:

Probe	Parameter	Einheit	Lab1	Lab2	Lab3	Lab4	Lab5	Lab6
P1	pH-Wert	-	7,55	7,55	7,41	7,67	7,57	7,52
P1	Lfh	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	653	656	648	642	637	665
P1	O ₂	[mg/L]	8,91	8,85	8,98	8,94	9,08	7,89
P1	Redox	[mV]	333,3	490	396,7	436,7	386,7	-
P2	pH-Wert	-	7,87	7,89	7,83	8,02	7,91	8,00
P2	Lfh	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	991	989	988	979	969	1009
P2	O ₂	[mg/L]	10,25	9,90	10,33	10,32	10,41	8,51
P2	Redox	[mV]	363	470	380	420	370	-
P3	pH-Wert	-	7,61	7,65	7,55	7,79	7,64	7,78
P3	Lfh	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	917	917	916	907	899	935
P3	O ₂	[mg/L]	10,76	10,25	10,87	10,83	10,76	8,76
P3	Redox	[mV]	390	480	370	430	383	-

4.3 Ursachenanalyse und Validierung

Der direkte Vergleich zwischen Referenz- und Probenmessung erlaubt eine präzise Ursachenanalyse der Abweichungen:

- **Systematischer Gerätefehler (Labor 2):** Da die signifikante Redox-Abweichung bereits in der matrixfreien Referenzlösung auftrat, liegt ein gerätetechnisches Problem vor (z. B. fehlerhafter Kalibrier-Offset oder gealterte Bezugselektrode).
- **Verfahrenstechnischer Einfluss (Labor 6):** Bei der Referenzmessung zeigte Teilnehmer 6 eine Tendenz zu überhöhten Werten (z-Score 1,82). Demgegenüber stehen die Ergebnisse der Realproben, bei denen signifikante Minderbefunde (beispielsweise 7,89 mg/L in P1) auftreten. Da das Gerät in der Referenzlösung eher zu hohe Werte anzeigte, sind die niedrigen Messwerte in den Realproben nicht auf ein einfaches Geräte-Offset zurückzuführen. Die Ursache liegt sehr wahrscheinlich in einem für diese Sonde unzureichenden Probenhandling.

4.4 Validierung der Messtechnik (Temperatur)

Da alle untersuchten Vor-Ort-Parameter stark temperaturabhängig sind, wurden die Messdaten der Temperatur gesondert ausgewertet. Die exzellente Übereinstimmung der Werte ($\pm 0,2$ °C) bestätigt die korrekte Kalibrierung der Temperaturfühler über alle beteiligten Geräte hinweg.

Diese Präzision ist essentiell, da die Temperatur die Basis für die interne rechnerische Kompensation der Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit und gelöster Sauerstoff bildet.

5 Leistungsbewertung und Maßnahmenempfehlungen

Die vorliegende Tabelle fasst die individuellen Leistungsbewertungen der teilnehmenden Laboratorien für alle drei Proben und die vier Hauptparameter zusammen. Die Ergebnisse sind als Z-Scores (standardisierte Abweichungen) angegeben, wobei ein Wert von „0“ die exakte Übereinstimmung mit dem Gesamtmittelwert (Konsenswert) darstellt.

Das Feld „**fehlt**“ bei Labor 6 (Parameter Redox) weist darauf hin, dass für diesen Messpunkt keine Daten geliefert wurden.

Probe	Labor	Z-Score für Parameter:				
		pH-Wert	Leitfähigkeit	O2-Konz.	Redox	Temperatur
Probe 1	1	0,21	0,41	0,29	-1,45	-0,41
	2	0,21	0,78	0,16	1,41	0,08
	3	-1,58	-0,01	0,45	-0,29	-1,39
	4	1,74	-0,6	0,36	0,44	1,55
	5	0,47	-1,1	0,68	-0,47	0,57
	6	-0,16	1,67	-2,02	<i>fehlt</i>	-0,41
Probe 2	1	-0,55	0,81	0,54	-0,98	-0,41
	2	-0,21	0,64	0,11	1,43	0,57
	3	-1,06	0,55	0,65	-0,61	-1,39
	4	1,55	-0,23	0,63	0,3	1,55
	5	-0,04	-1,1	0,75	-0,83	0,08
	6	1,04	2,56	-2,14	<i>fehlt</i>	-0,41
Probe 3	1	-0,55	0,32	0,51	-0,6	-0,29
	2	-0,04	0,32	-0,21	1,68	0,57
	3	-1,33	0,23	0,66	-1,1	-1,57
	4	1,76	-0,61	0,61	0,42	1,43
	5	-0,17	-1,36	0,51	-0,78	0,14
	6	1,63	2,03	-3,46	<i>fehlt</i>	-0,29

Die Auswertung der Z-Score-Tabelle verdeutlicht ein differenziertes Leistungsbild der beteiligten Laboratorien über die drei Versuchsproben:

- **Hohe Datenkonsistenz:** Die Laboratorien 1, 3, 4 und 5 zeigen über alle Parameter und Proben hinweg stabile Ergebnisse im Bereich $|z| < 2$. Dies belegt eine exzellente Beherrschung der Messverfahren und eine hohe Vergleichbarkeit der Ergebnisse innerhalb dieser Gruppe.
- **Systematische Tendenzen:** Bei **Labor 2** zeigt sich beim Redoxpotential ein konstant positiver Bias (bis +1,68). Auch **Labor 4** liegt beim pH-Wert mit Werten zwischen +1,5 und +1,8 permanent im oberen Toleranzbereich. Diese Gleichmäßigkeit deutet auf systematische Abweichungen (z. B. Kalibrier-Offsets) hin.
- **Signifikante Abweichungen:** **Labor 6** weist die instabilste Performance auf. Während der pH-Wert unauffällig bleibt, zeigen die Z-Scores für die Leitfähigkeit (bis +2,56) und insbesondere für die Sauerstoffkonzentration eine deutliche Verschlechterung über den Versuchszeitraum. Der Sprung in Probe 3 ($z = -3,46$) in den Bereich „unbefriedigend“ kennzeichnet einen unbefriedigenden Wert, der auf ein akutes technisches Problem in der Messkette hindeutet.
- **Temperatur – messtechnische Rückführung:**
Die konsistenten Ergebnisse ($\pm 0,2$) dienen als **Nachweis für die messtechnische Rückführung der eingesetzten Sensorik**. Sie bestätigen, dass die verwendeten Sonden über korrekt kalibrierte Temperaturfühler verfügen und somit eine solide Datenbasis für alle temperaturabhängigen Parameter gewährleistet ist.

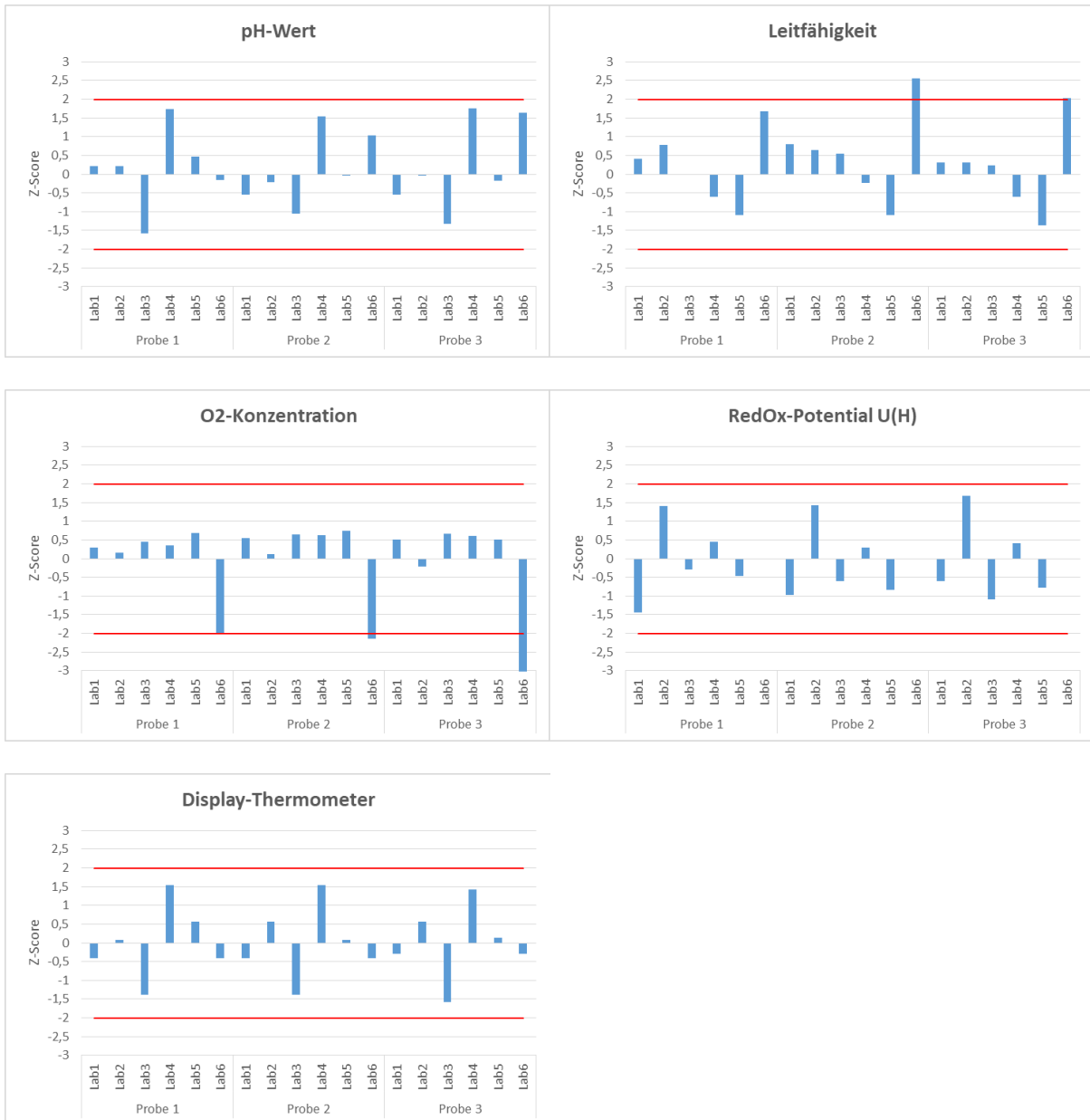
- **Zusammenfassend** lässt sich konstatieren, dass die Vergleichbarkeit für die Mehrheit der Teilnehmer gegeben ist, jedoch bei einzelnen Parametern (insb. O₂ und Redox) laborabhängige Abweichungsmuster erkennbar sind, die über die zufällige Streuung hinausgehen.

Auf Basis der statistischen Auswertung werden folgende **Maßnahmen empfohlen**:

- **Labor 6**: Der Z-Score für Sauerstoff verschlechtert sich von -2,02 (Warnsignal) auf -3,46 (echter Ausreißer) in Probe 3. Hier besteht dringender Handlungsbedarf bei der Sensorik - technische Überprüfung der Sauerstoff-Messkette (Sonde, Membran, Elektrolyt) sowie eine Neukalibrierung
- **Labor 2**: Zeigt bei der Redox-Spannung über alle Proben hinweg konstant positive Z-Scores (> 1,4), was auf eine systematische Messabweichung nach oben hindeutet. Empfohlen: Überprüfung der verwendeten Redox-Bezugselektrode gegen einen Primärstandard, um die konstante positive Abweichung (systematischer Offset) zu validieren.
- **Labor 4**: Liegt beim pH-Wert konstant an der oberen Grenze (Z-Scores um +1,6 bis +1,8), ist aber formal noch innerhalb der statistischen Toleranz. Eine kritische Prüfung der verwendeten Pufferlösungen wird empfohlen.

6 Grafische Darstellung der Z-Score

6.1 Z-Score nach Parameter



6.2 Z-Score nach Teilnehmer

