Ringversuch mit dem Fallhammer gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr 2011

Kurzbericht

Dr. Peter Lüth

Dipl.-Ing. Lutz Kurth

berichtet von
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Berlin, 04.07.2013

Autoren

Dr. Peter Lüth
Dipl.-Ing. Lutz Kurth

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Impressum

Ringversuch mit dem Fallhammer gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr 2011

Kurzbericht

Herausgeber:
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
Internet: www.bam.de

Copyright © 2013 by
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

ISBN 978-3-9815748-6-9

Organisationsgremium

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Dr. Peter Lüth,
Dipl.-Ing. Lutz Kurth
mit Unterstützung durch das
Center for quality assurance for testing of dangerous goods and hazardous substances
und in Zusammenarbeit mit verschiedenen, nationalen Prüflaboratorien

Durchführung und Administration

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Dr. Peter Lüth
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin
Phone: +49 (0)30-81041201
Fax: +49 (0)30-81041207
Email: peter.lueth@bam.de

Statistisches Design, Analyse und Bewertung

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Dr. Peter Lüth
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin

Bericht

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Dr. Peter Lüth, Dipl.-Ing. Lutz Kurth
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1
2 Untersuchungsziel 1
3 Prüfmaterial 2
3.1 Ringversuchsproben 2
3.1.1 Herstellung der flüssigen RV-Probe A 2
3.1.2 Herstellung der festen RV-Proben B, C und D 2
3.1.3 Homogenität und Stabilität der Ringversuchsproben 5
4 Durchführung des Ringversuchs 6
4.1 Organisation 6
4.2 Teilnehmer 6
4.3 Zeitlicher Ablauf 7
4.4 Prüfmethode 7
4.5 RV-Instruktion und RV-Dateneingabeblatt 9
5 Auswertung 10
5.1 Grundlage 10
5.2 Anzahl der Untersuchungsergebnisse 11
5.3 Identifikation der Ringversuchsteilnehmer 11
5.4 Datenprüfung vor Beginn der statistischen Auswertung 11
5.5 Ergebnisse 12
5.6 Häufigkeitsverteilung der Testserien in Abhängigkeit von der Anzahl positiver Ergebnisse der Einzelversuche und Kerndichteschätzung 16
5.7 Leistungsfähigkeit der Methode A.14, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) 18
5.7.1 Präzisionsparameter: Mittelwerte, Gesamtmittelwert, Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung 18
5.7.2 Z-Scores und Kombinationsscores 22
5.8 Einflussfaktoren 27
5.8.1 Erfahrung des Teilnehmers - Anzahl der Prüfjahre 27
5.8.2 Erfahrung des Teilnehmers - Anzahl der durchgeführten Prüfungen pro Jahr 29
5.8.3 Erfahrung des Teilnehmers - Kombination aus der Anzahl der Prüfjahre und der Anzahl der durchgeführten Prüfungen pro Jahr 31
5.8.4 Hersteller des Fallhammers 32
5.8.5 Prüfgewicht 34
5.8.6 Angaben in den Freitextfeldern des Dateneingabeblattes 36
6 Hinweise / Meinungen der RV-Teilnehmer zum Ringversuch 37
7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 38
7.1 Einflussfaktoren 39
7.2 Leistungsfähigkeit der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) 40
7.3 Empfehlungen für die Teilnehmer des Ringversuchs zu Verbesserung der Anwendung der Methode 41
7.4 Allgemeine Empfehlungen zur Methodenverbesserung 41
8 Literatur 43

1 Einleitung

Ringversuche sind ein probates Mittel zur Bewertung der praktischen Anwendung einer Prüfmethode und der Leistungsfähigkeit von Prüflaboratorien.
Bei der in diesem Ringversuch untersuchten Methode A.14 Explosionsgefahr handelt es sich um ein Prüfschema, um festzustellen, ob feste oder pastenförmige Stoffe bei Flammenzündung (thermische Empfindlichkeit) oder bei Einwirkung von Schlag oder Reibung (mechanische Empfindlichkeit) und ob Flüssigkeiten bei Flammenzündung oder bei Einwirkung von Schlag eine Explosionsgefahr im Sinne des nationalen und europäischen Chemikalienrechts (z.B. SprengG, REACH-VO, CLP-VO) darstellen.
Der hier beschriebene Ringversuch behandelt die Prüfung mit dem Fallhammer gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr.

Angeregt wurde dieser Ringversuch von verschiedenen, nationalen Prüflaboratorien. Ein spezieller Auslöser war z.B. die Frage, ob vergleichbare Ergebnisse zwischen einer in einem Labor selbstgebauten Fallhammer-Apparatur und Geräten von kommerziellen Herstellern erzielt werden können. Es bestand die Frage nach einer entsprechenden Qualitätssicherung.

Die praktischen Untersuchungen des hier vorgestellten Ringversuchs wurden im Zeitraum von September 2011 bis Januar 2012 durchgeführt. Die Auswertungsergebnisse und Schlussfolgerungen sind von der BAM auf einem Symposium mit Beteiligung der Ringversuchsteilnehmer vorgestellt und diskutiert worden. Der jetzt vorliegende Bericht berücksichtigt die Ergebnisse der Diskussion auf diesem Symposium.

2 Untersuchungsziel

Gemäß der Absprache zwischen den Vertretern der BAM und verschiedenen, nationalen Prüflaboratorien vom 09.09.2010 ist das Ziel dieses Ringversuchs, den aktuellen Stand (2011) bei der praktischen Anwendung der Methode mit dem Fallhammer gemäß der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) durch die verschiedenen Teilnehmer (Prüfer) in den nationalen Prüflaboratorien und der BAM zu ermitteln und - wenn möglich - Verbesserungsvorschläge zu erarbeiten.
Der Ringversuch wurde ohne spezielle Vorgaben für die Versuchsdurchführung („Instruktionen für die RV-Durchführung“) durchgeführt. Die entsprechenden RV-Prüfungen sollten von den jeweiligen Teilnehmern (Prüfer) „*so durchgeführt werden, wie sie sonst normalerweise auch durchgeführt werden*“ (→ Kap. 4.5).
Zielstellung war, dass möglichst alle Prüfer, die in den jeweiligen Laboratorien die Prüfung mit dem Fallhammer durchführen, an dem Ringversuch teilnehmen.

3 Prüfmaterial

3.1 Ringversuchsproben

Als RV-Proben wurden ein flüssiger Stoff und drei feste, pulverförmige Gemische ausgewählt.

Tabelle 1: Ringversuchsproben

Bezeichnung der RV-Probe	Aggregat-zustand	chem. Zusammensetzung	Geplante Probenmenge pro RV-Teilnehmer
A	flüssig	Nitromethan	2,5 ml
B	fest (Pulver)	Gemisch mit Natriumdichlorisocyanurat - (Industriechemikalie)	2 g
C	fest (Pulver)	pyrotechnischer Satz mit einer typischen Rahmenzusammensetzung, Mischung aus: 210 g Kaliumperchlorat 90 g Stärke	2 g
D	fest (Pulver)	pyrotechnischer Satz mit einer typischen Rahmenzusammensetzung, Mischung aus: 154 g Kaliumperchlorat 70 g Bariumnitrat 63 g Aluminium (Pulver) 28 g Stärke 35 g Hexachlorethan	20 g

3.1.1 Herstellung der flüssigen RV-Probe A

Mittels Pipette wurden ca. 2,5 ml aus dem Originalbehälter (Volumen: 1 Liter) entnommen und in die RV-Probenfläschchen abgefüllt. Insgesamt wurden 64 flüssige RV-Proben hergestellt.

3.1.2 Herstellung der festen RV-Proben B, C und D

Nach Herstellung und Vormischung im Taumelmischer wurde die jeweilige Probenstammmenge im Juli / August 2011 in 64 homogene RV-Proben aufgeteilt. Die Probenteilung erfolgte mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers PT 100 der Firma Retsch GmbH, Haan (→ **Abbildung 1**) nach dem Cross Riffling Verfahren (→ **Abbildung 2**) [1], [2], [9].

Abbildung 1: Teilung der Probenstammmenge mittels Rotationsprobenteiler PT 100 (Fa. Retsch GmbH)
Rechtes Bild: pulverförmige Probe fließt auf der Vibrationsrinne in den Trichter und von dort in die rotierenden Auffangbehälter (8 Glasbehälter)

	Probenstammmenge								
1. Stufe	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	8 Sub-Proben (1-8)
2. Stufe	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	
									Cross Riffling
	1-1	2-2	3-3	4-4	5-5	6-6	7-7	8-8	⇨**A**
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-1	⇨**B**
	1-3	2-4	3-5	4-6	5-7	6-8	7-1	8-2	⇨**C**
	1-4	2-5	3-6	4-7	5-8	6-1	7-2	8-3	⇨**D**
	1-5	2-6	3-7	4-8	5-1	6-2	7-3	8-4	⇨**E**
	1-6	2-7	3-8	4-1	5-2	6-3	7-4	8-5	⇨**F**
	1-7	2-8	3-1	4-2	5-3	6-4	7-5	8-6	⇨**G**
	1-8	2-1	3-2	4-3	5-4	6-5	7-6	8-7	⇨**H**
	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**	8 Sub-Proben (A-H)
3. Stufe	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	
	A-1	B-2	C-3	D-4	E-5	F-6	G-7	H-8	(Rekombination *)
	A-2	B-3	C-4	D-5	E-6	F-7	G-8	H-1	
	A-3	B-4	C-5	D-6	E-7	F-8	G-1	H-2	
	A-4	B-5	C-6	D-7	E-8	F-1	G-2	H-3	
	A-5	B-6	C-7	D-8	E-1	F-2	G-3	H-4	
	A-6	B-7	C-8	D-1	E-2	F-3	G-4	H-5	
	A-7	B-8	C-1	D-2	E-3	F-4	G-5	H-6	
	A-8	B-1	C-2	D-3	E-4	F-5	G-6	H-7	

Abbildung 2: Arbeitsschritte bei der Teilung des Stammmenge in 64 RV-Proben nach dem Cross Riffling Verfahren [2]
(*… Eine Rekombination gemäß [2] entfällt bei den mittels Rotationsprobenteiler PT 100 der Fa. Retsch GmbH herzustellenden 64 RV-Proben.)

Die Zuordnung der 64 RV-Proben für die unterschiedlichen Verwendungszwecke (Verwendung für RV-Teilnehmer, Homogenitätsuntersuchung, Stabilitätsuntersuchung, Reserveprobe) erfolge randomisiert mit Hilfe eines Zufallsgenerators.

Die für die RV-Teilnehmer vorgesehenen RV-Proben wurden in Transportkartons verpackt und am 30.08.2011 an die RV-Teilnehmer versendet.

3.1.3 Homogenität und Stabilität der Ringversuchsproben

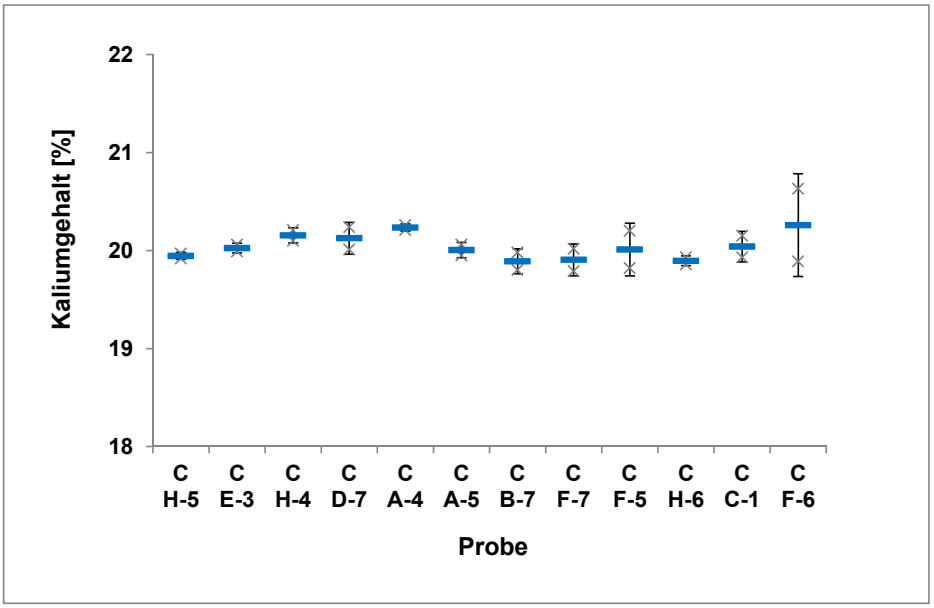
Homogenität

Die flüssigen RV-Proben A sind als homogen einzuschätzen. Die festen RV-Proben B, C und D sind auf Grund des verwendeten, besonderen Herstellungsverfahrens (→ Kapitel 3.1.2, Cross Riffling Verfahren, [2]) ebenfalls als ausreichend homogen für die Zwecke des Ringversuchs einzuschätzen.

Stabilität

Auf Grund der Erfahrung der BAM im Umgang mit den in den RV-Proben vorhandenen Chemikalien bzw. mit zu den RV-Proben vergleichbaren Mischungen schätzt die BAM alle vier RV-Proben A, B, C und D als ausreichend stabil hinsichtlich der im Ringversuch geprüften Eigenschaft während der praktischen Untersuchungsphase des Ringversuches (August 2011 bis Januar 2012) ein.

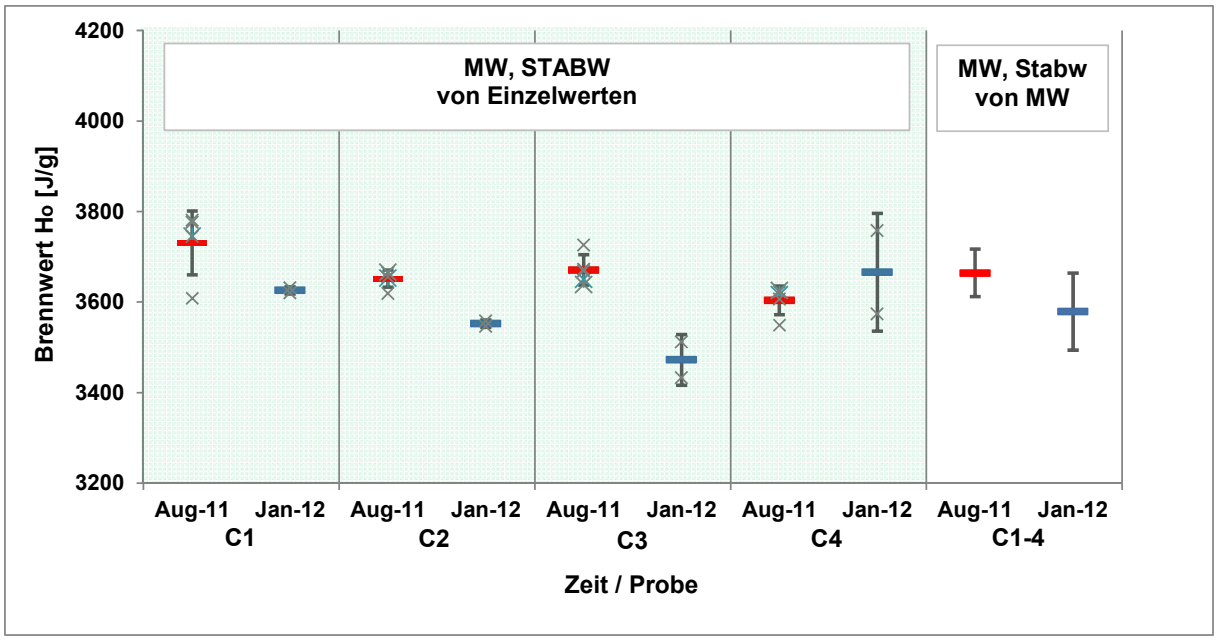
Zusätzlich[1] wurden am Beispiel an der Probe C Homogenitätsuntersuchungen (Parameter: Kaliumgehalt bestimmt mittels Ionenchromatographie unmittelbar vor Probenversand (August 2011), → **Abbildung 3**) und Stabilitätsuntersuchungen (Parameter: Brennwert H_o nach DIN 51900, Teil 3, bestimmt unmittelbar vor Probenversand (August 2011) und nach Ende der Untersuchungsphase (Januar 2012), → **Abbildung 4**) durchgeführt.



X..... Einzelwerte
Querstrich .... Mittelwert
„Whisker“..... Standardabweichung

Abbildung 3: Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung anhand der Bestimmung des Kaliumgehaltes in zwölf zufällig ausgewählten RV-Proben C unmittelbar vor Probenversand (August 2011)

[1] Gemäß DIN ISO 13528 wird empfohlen, Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen mit dem im Ringversuch vorgesehenen Messverfahren durchzuführen. Bei diesem Ringversuch wurden die Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen Untersuchungen mit anderen, alternativen Messverfahren / Parametern durchgeführt. Aus Sicht der BAM sind diese Parameter ebenfalls geeignet, die Homogenität und Stabilität der RV-Probe bezüglich des im RV verwendeten Prüfverfahrens einzuschätzen.



x.....Einzelwerte
roter bzw. blauer Querstrich .....Mittelwert von Einzelwerten bzw. von Mittelwerten
„Whisker“ .....Standardabweichung von Einzelwerten bzw. von Mittelwerten

Abbildung 4: Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung anhand des Brennwertes H_o von vier zufällig ausgewählten RV-Proben C unmittelbar vor Probenversand (August 2011) und nach Ende der Untersuchungsphase (Januar 2012)

Schlussfolgerung: Die in **Abbildung 3** und **Abbildung 4** dargestellten Ergebnisse der beispielhaft untersuchten RV-Proben C bestätigen die erwartete Homogenität und die Stabilität der RV-Proben.

4 Durchführung des Ringversuchs

4.1 Organisation

Der Ringversuch wurde organisiert durch die BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung mit Unterstützung durch das Center for Quality Assurance for Testing of Dangerous Goods and Hazardous Substances und in Zusammenarbeit mit verschiedenen, nationalen Prüflaboratorien.

4.2 Teilnehmer

Die Prüfer, die in den jeweiligen Laboratorien die Prüfung mit dem Fallhammer durchführen, waren am Ringversuch beteiligt. Wenn mehrere Prüfer aus einem Laboratorium am RV mit dem Fallhammer teilnahmen, sind für jeden einzelnen Ringversuchsteilnehmer (Prüfer) jeweils separate RV-Probensets geliefert worden.

Die vier Ringversuchsproben (A, B, C, D) wurden zusammen mit der Instruktion zur Durchführung des Ringversuchs und mit der Dateneingabemaske an 19 RV-Teilnehmer versendet.

4.3 Zeitlicher Ablauf

In der **Tabelle 2** ist der zeitliche Ablauf des Ringversuchs dargestellt-

Tabelle 2: Ablauf des Ringversuchs

Ringversuchsschritt	Zeit / Periode
Ankündigung des Ringversuchs	25. Mai 2011
Anmeldetermin	24. Juni 2011
Versand der Ringversuchsproben	30. August 2011
Untersuchungsperiode	September bis November 2011 (9. Januar 2012 *)
Statistische Auswertung	10. Januar bis 08. Mai.2012

* ..... Die Untersuchungsperiode wurde verlängert bis zum 9. Januar 2012.

4.4 Prüfmethode

Die Methode A.14 (→ **Tabelle 3**) dient der Feststellung, ob feste, flüssige oder pastöse Stoffe bei Erwärmung unter Einschluss (thermische Empfindlichkeit) oder bei Einwirkung von Schlag oder Reibung (mechanische Empfindlichkeit) eine Explosionsgefahr im Sinne des nationalen und europäischen Chemikalienrechts (z.B. SprengG, REACH-VO, CLP-VO) darstellen.

Tabelle 3: Prüfmethode

Bezeichnung der Prüfmethode	Quelle
Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag)	Europäische Rechtsprechung: Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 [10]

Die Methode A.14 besteht aus drei Teilen:

a) Prüfung der thermischen Empfindlichkeit,

b) Prüfung der mechanischen Empfindlichkeit bei Schlagbeanspruchung,

c) Prüfung der mechanischen Empfindlichkeit bei Reibbeanspruchung.

Der Ringversuch mit dem Fallhammer wurde nach der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) durchgeführt. Die Prüfung der thermischen Empfindlichkeit und die Prüfung der mechanischen Empfindlichkeit bei Reibbeanspruchung nach der Methode A.14 waren nicht Gegenstand dieses Ringversuches.

Gemäß Methode A.14 besteht die Prüfung der mechanischen Empfindlichkeit (Schlag) darin, die Prüfsubstanz mittels eines Fallhammers (→ **Abbildung 5**) dem Schlag eines festgelegten Fallgewichtes aus einer festgelegten Höhe auszusetzen.

Abbildung 5: Fallhammer gemäß der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) mit 10 kg Fallgewicht und Stempelvorrichtung (rechtes Bild), Ort: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Gemäß Methode A.14, Abs. 1.6.2.3.[2] werden 6 Einzelversuche unter Verwendung des Fallgewichts von 10 kg und Anwendung einer Fallhöhe von 0,40 m (40 J) ausgeführt. Die weiteren in Abs. 1.6.2.3 genannten Untersuchungen sind nicht Gegenstand dieses Ringversuchs.

[2] Methode A14, Abs. 1.6.2.3. Versuchsausführung:
Es werden sechs Einzelversuche unter Verwendung des Fallgewichts von 10 kg und Anwendung einer Fallhöhe von 0,40 m (40 J) ausgeführt. Wenn es während der sechs Versuche bei 40 J zu einer Explosion kommt, sind weitere sechs Einzelversuche mit einem Fallgewicht von 5 kg und einer Fallhöhe von 0,15 m (7,5 J) auszuführen. Bei Verwendung einer anderen Apparatur wird die Probe mit der gewählten Referenzsubstanz unter Benutzung einer anerkannten Auswertungsmethode (z.B. Up-and-down-Technik usw.) verglichen.

Gemäß Methode A.14, Abs. 1.6.2.4. wird das Prüfergebnis als positiv eingestuft, wenn es mit der beschriebenen Apparatur zumindest in einem der genannten Versuche zu einer Explosion (eine Entflammung und/oder ein Knall steht einer Explosion gleich) kommt oder wenn bei Verwendung einer alternativen Apparatur die Probe empfindlicher ist als 1,3-Dinitrobenzol oder Hexogen (RDX).

4.5 RV-Instruktion und RV-Dateneingabeblatt

Die Instruktion zur Durchführung des Ringversuchs mit dem Fallhammer und das Dateneingabeblatt wurden zusammen mit den RV-Proben an die RV-Teilnehmer versendet.
Die Ringversuchsinstruktion enthält folgende Informationen:

- Die Untersuchungen mit dem Fallhammer gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr sind mit allen vier RV-Proben A, B, C und D durchzuführen.
- Alle Untersuchungen sollten so durchgeführt werden, wie sie normalerweise der Fall wären.
- Während der gesamten Phase der Untersuchung sollte kein RV-Prüfer weder über die Ergebnisse der anderen Prüfer informiert sein, noch diese über seine eigenen informieren. Insofern durfte während der gesamten Phase der Untersuchung kein Austausch zwischen den am RV beteiligten Prüfern über die jeweiligen Erfahrungen und Ergebnisse bei den RV-Prüfungen erfolgen. Insbesondere, wenn mehrere Kollegen aus einem Labor am RV teilnehmen, empfahlen wir dem am RV beteiligten Personal, seine Kollegen vor Beginn der Untersuchung darauf hinzuweisen.
- Alle Versuche an ein und derselben RV-Probe sollten von ein und demselben Prüfer durchgeführt werden.
- Alle Versuche an ein und derselben RV-Probe sollten an ein und demselben Fallhammergerät durchgeführt werden.
- Alle Versuche an ein und derselben RV-Probe sollten mit ein und demselben 10 kg Gewicht aus einer Fallhöhe von 40 cm durchgeführt werden.
- Eine Gerätewartung sollte während der gesamten Phase der Untersuchungen nicht durchgeführt werden.
- Die jeweilige Probe sollte über die Dauer der gesamten Untersuchungen in dem von uns versandten Behälter aufbewahrt und nur aus diesem direkt zur Prüfung entnommen werden.
- Die Versuche während einer Testserie (bestehend aus 6 Einzelversuchen) sollten nicht bereits bei Erreichen eines positiven Ergebnisses abgebrochen werden, d.h. es waren jeweils vollständige Testserien (n=6) angestrebt.
- Die einzelne Testserie an einer bestimmten Probe sollte vom jeweiligen Prüfer jeweils innerhalb eines Arbeitstages komplett durchgeführt werden.
- Wiederholung der Testserie: Pro RV-Probe sollten zwei vollständige Testserien (1. Testserie und 2. Testserie (Wiederholung)) durchgeführt werden.

- Wenn der Prüfer eine vollständige Testserie an einer bestimmten RV-Probe an einem bestimmten Tag durchgeführt hat, so war zur Vermeidung von Ermüdungseffekten die Wiederholung der Testserie der jeweiligen RV-Probe nicht mehr an diesem sondern an einem anderen Tag durchzuführen.
- Bei der Bewertung von Einzelversuchen konnten im Zweifelsfall zusätzliche Blindversuche mit einer geeigneten Inertsubstanz vorgenommen werden. Ob ein Blindversuch durchgeführt wurde, war im Datenblatt unter „Besonderheiten / Bemerkungen“ zu vermerken.

Labor- und prüferspezifische Parameter, Untersuchungsbedingungen, Angaben zu Probenvorbereitung, Beobachtungen, Besonderheiten etc. sowie die Untersuchungsergebnisse sind mit Hilfe des Dateneingabeblattes erfragt worden.

5 Auswertung

5.1 Grundlage

Zur orientierenden Darstellung der zentralen Tendenzen erfolgte eine statistische Auswertung nach der robusten Methode gemäß DIN 38402-45 [2]. Bei der Auswahl der statistischen Auswertemethode wurden die Messwertverteilung bzw. die resultierende Kurvenverlaufsform der Kerndichteschätzungen (→ Kap. 5.6) der Ergebnisse der Einzelversuche berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung bezüglich der Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie (Kerndichteschätzung) zeigte bei allen Proben einen mehr oder weniger starken nicht normalverteilten Verlauf (bimodal und schief). Die Ergebnisse der statistischen Auswertung nach der bei diesem Ringversuch eingesetzten Methode gemäß DIN 38402-45 [2] haben deswegen nur orientierenden Charakter (siehe auch nachfolgenden Hinweis zur eingeschränkten Verwendbarkeit der Ergebnisse). Die Methode nach DIN 38402-45 ist eine robuste Methode, bei der eine Bestimmung der statistischen Ausreißer nicht erforderlich ist.

Hinweis zur eingeschränkten Verwendbarkeit der Ergebnisse der Auswertung nach der statistischen Methode gemäß DIN 38402-45:
Die bei diesem Ringversuch mittels orientierender Auswertung nach Methode DIN 38402-45 gewonnenen Ergebnisse können nicht ohne weiteres mit anderen Ringversuchen verglichen werden. Der Grund hierfür ist, dass bei qualitativen Prüfmethoden - wie z.B. in diesem Ringversuch bei Methode A.14 – die intra- und interindividuelle Streuung der Untersuchungsergebnisse stark von den im jeweiligen RV eingesetzten RV-Proben abhängt. Bei qualitativen Prüfmethoden trifft dies auch auf die statistische Konzepte / Auswertemethoden anderer Normen zu (z.B. DIN ISO 5725 (Uhlig et al. [8])).
Wegen der Abhängigkeit von der RV-Probe kann derzeit eine allgemeingültige (probenunabhängige) Messunsicherheit nicht ohne weiteres aus der Vergleichsstandardabweichung (z.B. nach dem Verfahren gemäß ISO/TS 21748:2004 [4]) abgeleitet werden
Auf Grund dieser Einschränkungen erfolgte die Auswertung der Ringversuchsergebnisse hauptsächlich deskriptiv mit Hilfe von MS Excel 2010 sowie des Softwarepaketes ProLab Plus 2012 [6].

5.2 Anzahl der Untersuchungsergebnisse

Von ursprünglich 19 angemeldeten Teilnehmern (Prüfer) haben 18 Teilnehmer aus 12 Laboratorien Untersuchungsergebnisse gesendet.

Schlussfolgerung: Auf Grund der hohen Teilnehmeranzahl sind die Ergebnisse der statistischen Auswertung und die Schlussfolgerungen als repräsentativ zu bewerten.

5.3 Identifikation der Ringversuchsteilnehmer

Alle Daten wurden anonymisiert ausgewertet. Die bei der Auswertung verwendete Teilnehmercodierung (Prüfer-Lab-Code) besteht aus einer Kombination aus einer dreistelligen Ziffernfolge als Code für den jeweiligen RV-Teilnehmer (Prüfer) und einer zweistelligen Zifferfolge als Code für das jeweilige Laboratorium (z.B. Prüfer-Lab-Code 936_01 bedeutet Prüfer „936“ aus Labor „01“).

5.4 Datenprüfung vor Beginn der statistischen Auswertung

Alle Untersuchungsergebnisse (aus den Datenfeldern und aus den Freitextfeldern) wurden unmittelbar nach Eingang der von den RV-Teilnehmern ausgefüllten Dateneingabeblätter (d.h. vor Beginn der Auswertung) von der BAM geprüft und zwar hinsichtlich:

- Vollständigkeit der Daten,
  - z.B. fehlende Werte (missing data),
- Plausibilität der Werte der Daten,
  - z.B. „Zahlendreher“ (distorted data),
- Konformität der Daten, irreguläre Abweichungen von den Anforderungen gemäß der
  - Instruktion zur Durchführung des Ringversuchs,
  - Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag).

13 von 18 Teilnehmern mussten ihre Angaben in den Eingabefeldern „Anzahl (ca.) Ihrer Prüfungen mit Fallhammer pro Jahr [n/a]?“, „Hersteller (Firma / Eigenbau)“ „Vorbereiten der Prüfsubstanz“, „Beobachtung“ korrigieren / ergänzen oder die Reihenfolge der RV-Proben im Messdatenblatt überprüfen bzw. korrigieren.

Abweichung von den Anforderungen der Instruktion zur Durchführung des Ringversuchs

Ein Teilnehmer (Prüfer-Lab-Code: 936_01) konnte die Untersuchung nicht mit dem gemäß RV-Instruktion geforderten 10 kg Fallgewicht durchführen und verwendete stattdessen ein 5 kg Fallgewicht (bei 80 cm Fallhöhe).

Ein weiterer Teilnehmer (Prüfer-Lab-Code: 949_11) hat die Stempelvorrichtung bei der Untersuchung der flüssigen Probe A nicht korrekt nach den Vorschriften der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) zusammengebaut.

Schlussfolgerung: Abweichungen der Teilnehmer von den Anforderungen der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) bzw. von der Instruktion zur Durchführung des Ringversuchs, welche ggf. zu einer nicht richtigen statistischen Bewertung führen würden, wurden identifiziert. Diese sind bei der weiteren statistischen Bearbeitung berücksichtigt worden.
Die geprüften Daten sind als geeignet für die statistische Auswertung und für die Ableitung zuverlässiger Schlussfolgerungen bewertet worden.

5.5 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Einzelversuche bei den Untersuchungen der Proben A, B, C und D am 1. und 2 Tag (Wiederholung) gemäß der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) sind in **Tabelle 4** dargestellt. Die in den Datenfeldern angegebenen Ergebnisse der Einzelversuche (Testserie in Gruppen aus 6 Einzelversuchen) entsprechen dem chronologischen Ablauf innerhalb einer Testserie (d.h. beginnend von links: erstes Feld = 1. Einzelversuch, dann das nächste rechte Feld = 2. Einzelversuch usw. bis zum 6. Feld = 6. Einzelversuch).

Tabelle 4: Ergebnisse der Untersuchung gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr, Bewertung der Einzelversuche (1.-6.) pro RV-Probe und Untersuchungstag (Bewertung [1=positiv (rot), 0=negativ (blau)] im Sinne der Methode A.14)

Prüfer-Lab-Code	Bewertung des jeweiligen 1. - 6. Einzelversuchs [1=positiv (rot) / 0=negativ (blau)]																																															
	Probe A												Probe B												Probe C												Probe D											
	1. Tag						2. Tag						1. Tag						2. Tag						1. Tag						2. Tag						1. Tag						2. Tag					
936_01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0	0	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
937_02	1	0	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0
940_05	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
941_06	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	1	0	0	1	1	1	0	1	0
942_07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1
943_08	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
944_09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1
946_11	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
947_11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
948_11	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
949_11	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
950_12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1
951_13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	0	1	0	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0
953_15	0	0	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	1	0	1	0	0	1	1	1	0
954_15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	1	0	1	1
955_16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0
957_16	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
958_16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0

Die Anzahl bzw. der relative Anteil der positiven Einzelversuche innerhalb einer Testserie ist pro Teilnehmer in **Abbildung 6** bzw. **Abbildung 7** dargestellt.

Prüfer-Lab-Code	Anzahl und rel. Anteil positiver Einzelversuche pro Testserie (roter Balken) [n]							
	Probe A		Probe B		Probe C		Probe D	
	1. Tag	2. Tag	1. Tag	2. Tag	1. Tag	2. Tag	1. Tag	2. Tag
936_01	0	0	0	0	5	1	6	6
937_02	5	5	0	0	5	4	5	0
940_05	1	0	2	1	1	3	2	1
941_06	3	2	3	2	6	4	3	4
942_07	0	0	3	2	3	4	4	6
943_08	6	6	6	4	2	1	0	0
944_09	0	0	0	0	6	6	5	4
946_11	4	6	0	0	3	5	6	6
947_11	0	0	0	0	6	4	0	1
948_11	5	0	0	0	5	6	1	1
949_11	4	6	0	0	5	6	0	2
950_12	0	0	0	0	5	4	6	2
951_13	0	0	3	2	4	4	5	3
953_15	4	5	0	0	4	3	5	3
954_15	6	6	0	0	1	5	3	4
955_16	0	0	5	4	0	1	2	1
957_16	2	2	3	2	1	1	0	0
958_16	0	0	3	0	3	2	1	2

Abbildung 6: Anzahl und relativer Anteil positiver Einzelversuche innerhalb einer Testserie (Gesamtbreite des Feldes = Anzahl der Einzelversuche (n=6), Länge des roten Balkens = Anzahl der positiven Einzelversuche, Länge des blauen Balkens = Anzahl der negativen Einzelversuche)

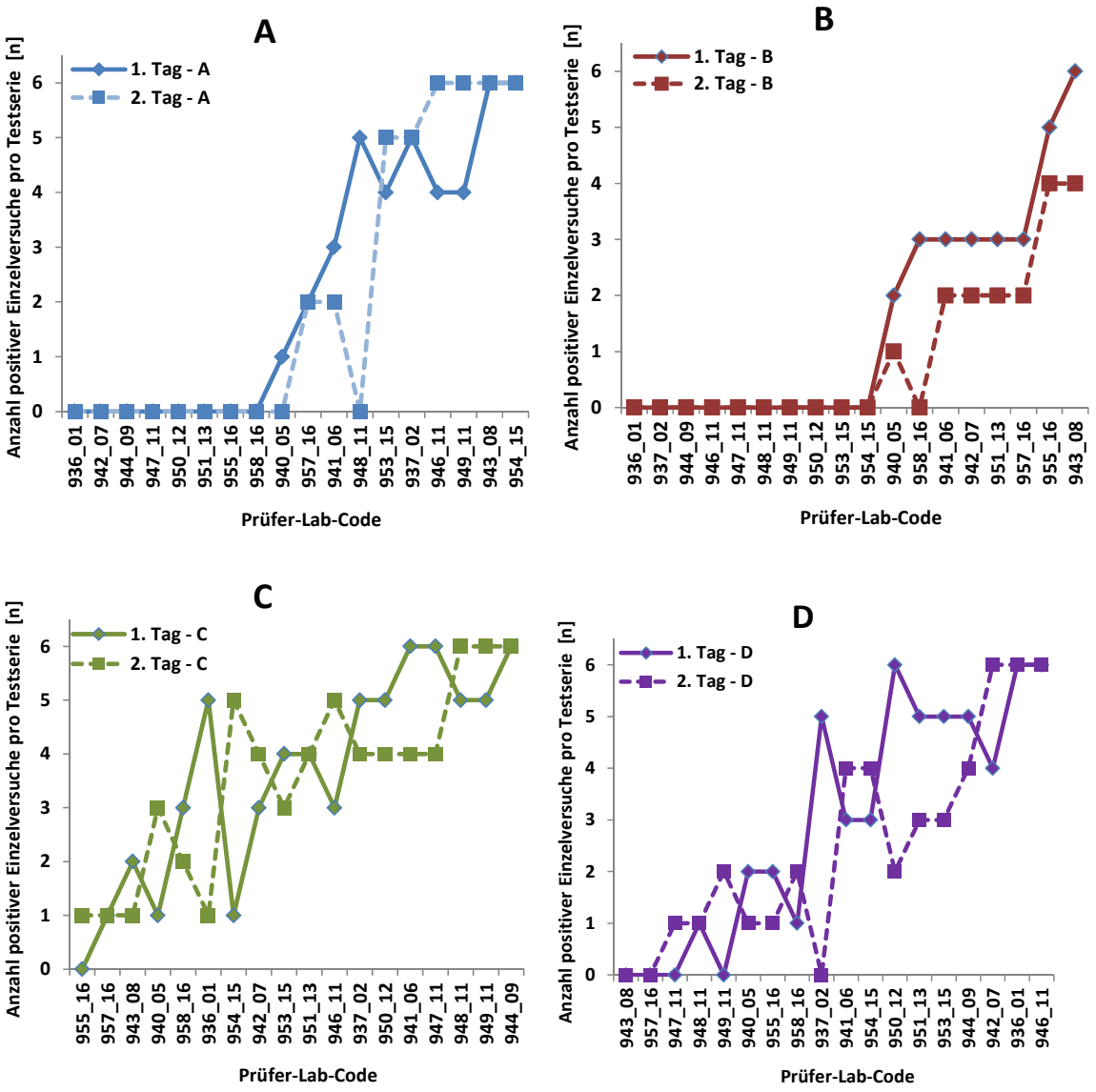


Abbildung 7: Anzahl positiver Einzelversuche innerhalb einer Testserie bei der Untersuchung von RV-Probe A, B, C und D (Prüfer-Lab-Code-Reihenfolge ist aufsteigend nach der Anzahl positiver Einzelversuche sortiert)

Im Rahmen des Ringversuchs und in Anlehnung an Methode A.14, Abs. 1.6.2.4.[3] wird das Prüfergebnis der Untersuchung der jeweiligen Probe hinsichtlich der Explosionsgefahr als positiv eingestuft, wenn es mit der beschriebenen Apparatur (Fallhammer) zumindest in einem der genannten 6 Einzelversuche zu einer Explosion (eine Entflammung und/oder ein Knall steht einer Explosion gleich) kommt. Die unter den Bedingungen des Ringversuchs ermittelten Prüfergebnisse der Ringversuchsteilnehmer sind in **Tabelle 5** dargestellt.

[3] Methode A.14, Abs.1.6.2.4. Auswertung: Das Prüfergebnis wird als positiv eingestuft, wenn es mit der beschriebenen Apparatur zumindest in einem der genannten Versuche zu einer Explosion (eine Entflammung und/oder ein Knall steht einer Explosion gleich) kommt oder wenn bei Verwendung einer alternativen Apparatur die Probe empfindlicher ist als 1,3-Dinitrobenzol oder Hexogen (RDX).

Tabelle 5: Bewertung der Testserie (pro RV-Probe und Untersuchungstag) gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr Untersuchungstag (Bewertung [1=positiv (rot), 0=negativ (blau)] im Sinne der Methode A.14)

Prüfer-Lab-Code	Bewertung der jeweiligen Testserie aus n=6 Einzelversuchen [1=positiv (rot) / 0=negativ (blau)]							
	Probe A		Probe B		Probe C		Probe D	
	1. Tag	2. Tag	1. Tag	2. Tag	1. Tag	2. Tag	1. Tag	2. Tag
936_01	0	0	0	0	1	1	1	1
937_02	1	1	0	0	1	1	1	0
940_05	1	0	1	1	1	1	1	1
941_06	1	1	1	1	1	1	1	1
942_07	0	0	1	1	1	1	1	1
943_08	1	1	1	1	1	1	0	0
944_09	0	0	0	0	1	1	1	1
946_11	1	1	0	0	1	1	1	1
947_11	0	0	0	0	1	1	0	1
948_11	1	0	0	0	1	1	1	1
949_11	1	1	0	0	1	1	0	1
950_12	0	0	0	0	1	1	1	1
951_13	0	0	1	1	1	1	1	1
953_15	1	1	0	0	1	1	1	1
954_15	1	1	0	0	1	1	1	1
955_16	0	0	1	1	0	1	1	1
957_16	1	1	1	1	1	1	0	0
958_16	0	0	1	0	1	1	1	1

Für die RV-Proben A, B, C und D ist die Gesamtanzahl der Testserien (1. und 2. Tag) ohne und mit 1 bis 6 positiven Einzelversuchen pro Testserie pro Probe auf der Basis der Untersuchungen von allen Teilnehmern in **Abbildung 8** dargestellt.

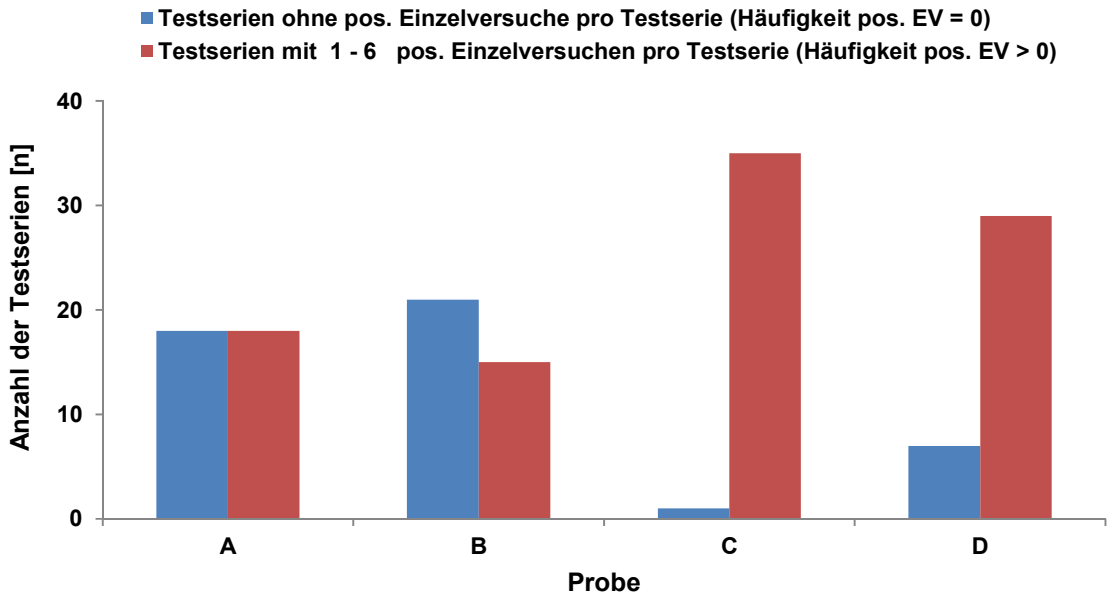


Abbildung 8: Gesamtanzahl der Testserien (1. und 2. Tag) ohne und mit positiven Einzelversuchen auf der Basis der Untersuchungen von allen Teilnehmern für die Proben A, B, C und D

Schlussfolgerung: Die Untersuchungsergebnisse gemäß Methode A.14, Abs. 1.6.2.4 belegen eine unterschiedliche Schlagempfindlichkeit der verschiedenen RV-Proben, wobei die Teilnehmer zu unterschiedlichen Einstufungsergebnissen im Sinne der Methode A.14 kamen. Die in Abbildung 8 ermittelten „Verteilungsmuster“ hinsichtlich der Schlagempfindlichkeit können durch zufällige als auch durch systematische Fehler begründet sein. Die weitere statistische Untersuchung zielt deshalb darauf ab, die Validität der ermittelten Schlagempfindlichkeit der Proben bzw. der „Verteilungsmuster“ in Abbildung 8 zu klären.

5.6 Häufigkeitsverteilung der Testserien in Abhängigkeit von der Anzahl positiver Ergebnisse der Einzelversuche und Kerndichteschätzung

Die Anzahl (Häufigkeit) der Testserien (1. und 2. Tag) in Anhängigkeit von der Anzahl der positiven Einzelversuche innerhalb einer Testserie pro Probe auf der Basis der Untersuchungen von allen Teilnehmern ist in **Abbildung 9** dargestellt.

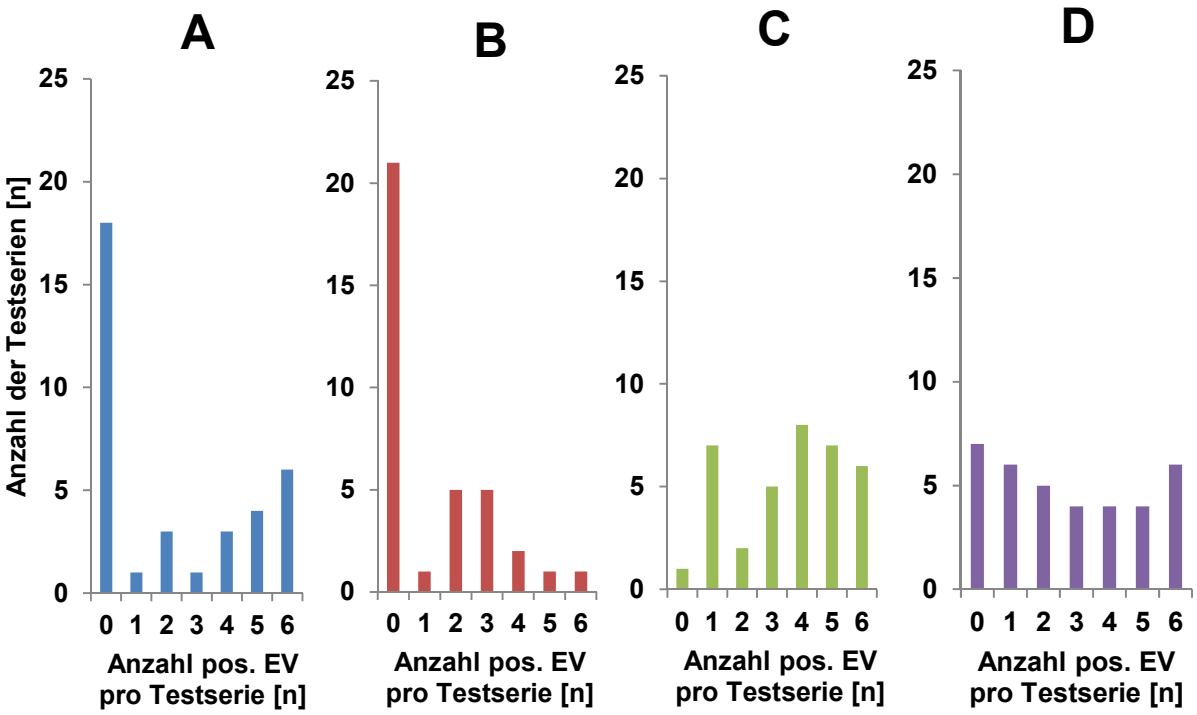


Abbildung 9: Anzahl der Testserien (1. und 2. Tag) in Anhängigkeit von der Anzahl der positiven Einzelversuche innerhalb einer Testserie pro Probe (Histogramm)

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Testserien in Anhängigkeit von der Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie wurde mit Hilfe der Kerndichteschätzung[4] analysiert.

Die Kerndichteschätzung der Häufigkeit der Testserien (1. und 2. Tag) in Anhängigkeit von der Anzahl der positiven Einzelversuche innerhalb einer Testserie pro Probe auf der Basis der Untersuchungen

[4] Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem nicht stetigen Histogramm ist die stetige Schätzung der zu Grunde liegenden Verteilung.

von alle Teilnehmern ist in **Abbildung 10** dargestellt. Die y-Achse der Kerndichteschätzung zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines entsprechenden Wertes auf der x-Achse. Von Bedeutung ist hierbei insbesondere die resultierende Form der Kurve (z.B. eingipfelig, mehrgipfelig, schief usw.).

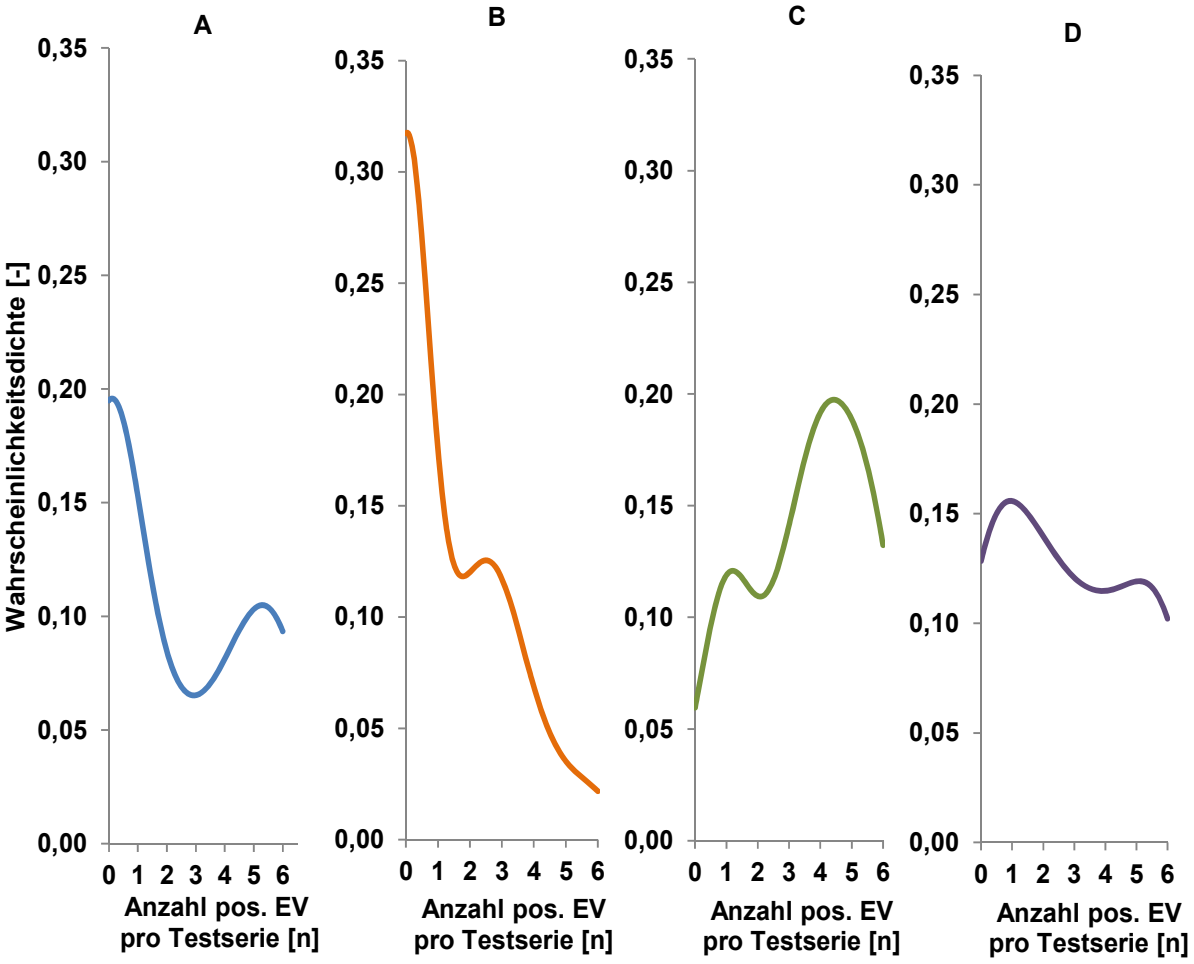


Abbildung 10: Kerndichteschätzung der Häufigkeit der Testserien (1. und 2. Tag) in Anhängigkeit von der Anzahl positiver Einzelversuche innerhalb einer Testserie für die RV-Proben A, B, C und D

Schlussfolgerung: Die Kurven der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung bezüglich der Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie (Kerndichteschätzung) zeigen bei allen Proben einen mehr oder weniger stark nicht normalverteilten Verlauf (bimodal und schief). Dieses weist auf mögliche systematische (und nicht nur zufallsbedingte) Unterschiede bei den Untersuchungen durch die verschiedenen Prüfer hin. Die nichtnormale Verteilung der Anzahl positiver Testserien wurde bei der statistischen Auswertung und den Schlussfolgerungen berücksichtigt (→ Kapitel 5.1).

5.7 Leistungsfähigkeit der Methode A.14, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag)

5.7.1 Präzisionsparameter: Mittelwerte, Gesamtmittelwert, Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung

Die auf der Basis der Untersuchung der RV-Proben A, B, C und D ermittelten Präzisionsparameter (Mittelwert, Gesamtmittelwert, Wiederholstandardabweichung s_r, Vergleichsstandardabweichung s_R) der Methode A.14, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) sind in **Tabelle 6** und **Tabelle 7** angegeben.

Tabelle 6: Mittelwerte der Anzahl positiver Einzelversuche der RV-Proben A, B, C und D der Testserien vom 1. und 2. Tag

Teilnehmer [Prüfer-Lab-Code]	Mittelwert der Anzahl positiver Einzelversuche der Testserien vom 1. und 2. Tag [n]			
	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D
936_01	0,0	0,0	3,0	6,0
937_02	5,0	0,0	4,5	2,5
940_05	0,5	1,5	2,0	1,5
941_06	2,5	2,5	5,0	3,5
942_07	0,0	2,5	3,5	5,0
943_08	6,0	5,0	1,5	0,0
944_09	0,0	0,0	6,0	4,5
946_11	5,0	0,0	4,0	6,0
947_11	0,0	0,0	5,0	0,5
948_11	2,5	0,0	5,5	1,0
949_11	5,0	0,0	5,5	1,0
950_12	0,0	0,0	4,5	4,0
951_13	0,0	2,5	4,0	4,0
953_15	4,5	0,0	3,5	4,0
954_15	6,0	0,0	3,0	3,5
955_16	0,0	4,5	0,5	1,5
957_16	2,0	2,5	1,0	0,0
958_16	0,0	1,5	2,5	1,5

Tabelle 7: Präzisionsparameter der Methode A.14, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) auf Basis der Untersuchung der RV-Proben A, B, C und D (Orientierende Auswertung[5] gemäß DIN 38402-45)

Parameter	Anzahl positiver Einzelversuche der Testserien vom 1. und 2. Tag [n]			
	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D
Gesamtmittelwert (robust)	2,1	1,2	3,6	2,8
Vergleichsstandardabweichung s_R	2,3	1,8	2,4	2,6
Wiederholstandardabweichung s_r	0,8	0,7	1,2	1,3
relative Vergleichsstandardabweichung	110%	158%	67%	95%
relative Wiederholstandardabweichung	36%	65%	34%	48%

[5] Es sind die Hinweise zur einschränkten Verwendbarkeit in Kap. 5.1 zu beachten.

Schlussfolgerung: Die orientierende Auswertung gemäß DIN 38402-45 zeigt ein klares Bild von der praktischen Anwendung der Prüfmethode mit dem Fallhammer gemäß der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag). Das Ziel des Ringversuchs, den aktuellen Stand der praktischen Anwendung der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) durch die verschieden Teilnehmer in den nationalen Laboratorien zu ermitteln, wurde erreicht.

Anhand der Untersuchungsergebnisse konnte ein deutlicher Unterschied zwischen der Vergleichsstandardabweichung s_R und der Wiederholstandardabweichung s_r festgestellt werden. Die Unterschiede treten bei verschiedenen Proben unterschiedlich stark auf. Besonders stark ist dieser Unterschied bei Probe A (flüssig), bei der s_R ca. 3fach größer ist als s_r. Dieses weist auf mögliche systematische (und nicht nur zufallsbedingte) Unterschiede bei der Untersuchung durch die verschiedenen Teilnehmer hin.

Die bei diesem Ringversuch mittels Methode DIN 38402-45 gewonnenen Präzisionskenndaten können nur eingeschränkt für die Bewertung der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) verwendet werden. Der Grund hierfür ist, dass Präzisionskenndaten bei dieser qualitativen Methode A.14 stark von der jeweiligen RV-Probe abhängen. Wegen dieser Probenabhängigkeit kann aus der in diesem Ringversuch ermittelten Vergleichsstandardabweichung keine allgemeingültige (probenunabhängige) Messunsicherheit (z.B. nach dem Verfahren gemäß ISO/TS 21748:2004 [4]) abgeleitet werden.

Die Messwerte der einzelnen Testserien vom 1. und 2. Tag, die Mittelwerte und die Vergleichs- bzw. Wiederholstandardabweichung auf Basis der orientierenden Auswertung nach DIN 38402-45 sind in **Abbildung 11**, **Abbildung 12**, **Abbildung 13** und in **Abbildung 14** dargestellt.

In den Abbildungen stellen die Boxen oberhalb der Teilnehmer jeweils die relative Wiederholstandardabweichung der Teilnehmer dar. Die horizontale Linie in der Box charakterisiert den Mittelwert der Anzahl positiver Einzelversuche der Testserien vom 1. Tag und 2. Tag (Wiederholung) des Teilnehmers. In den Abbildungen sind ebenfalls der jeweilige robuste Gesamtmittelwert (über alle Teilnehmer) gemäß DIN 38402-45 sowie die Toleranzgrenzen (rote Linie, Erweiterungsfaktor k=2 gemäß [5]) und das Konfidenzband (grüner Streifen, Erweiterungsfaktor k=2) des Gesamtmittelwertes gemäß DIN 38402-45 dargestellt[6].

[6] Es sind die Hinweise zur einschränkten Verwendbarkeit in Kap. 5.1 zu beachten.

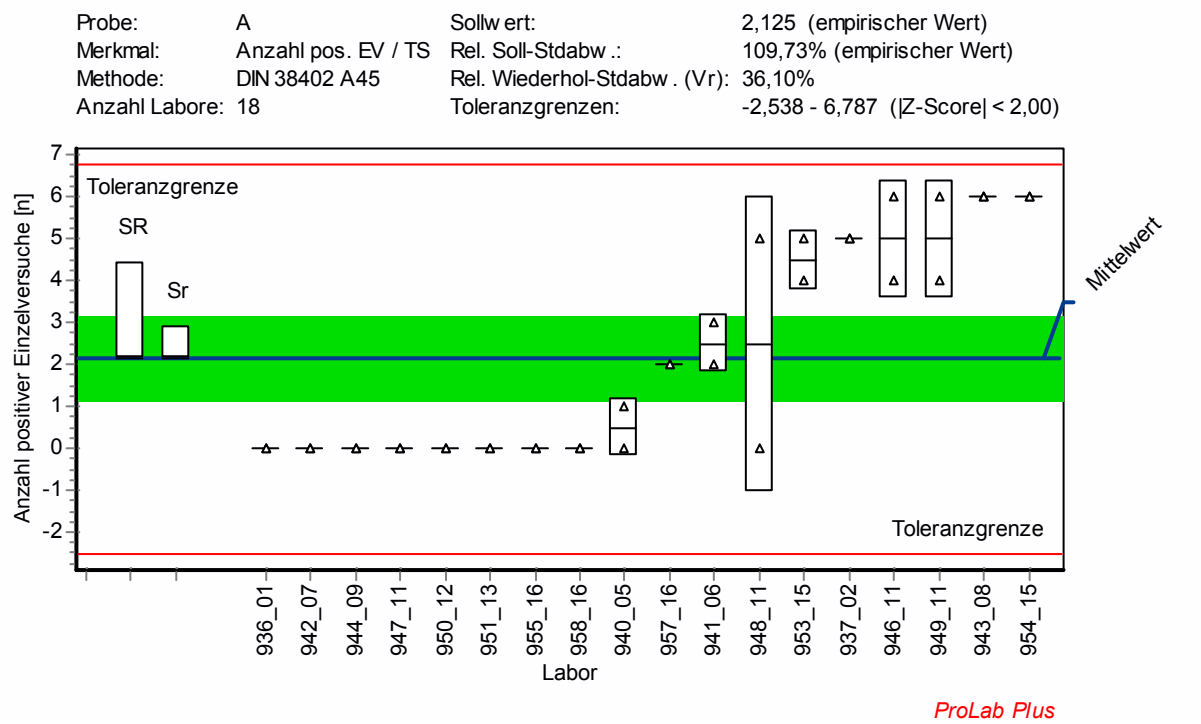


Abbildung 11: Probe A - Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie mit Toleranzgrenzen, Vergleichsstandardabweichung s_R und Wiederholstandardabweichung s_r („Mittelwert“ = Gesamtmittelwert, Labor = Prüfer-Lab-Code)

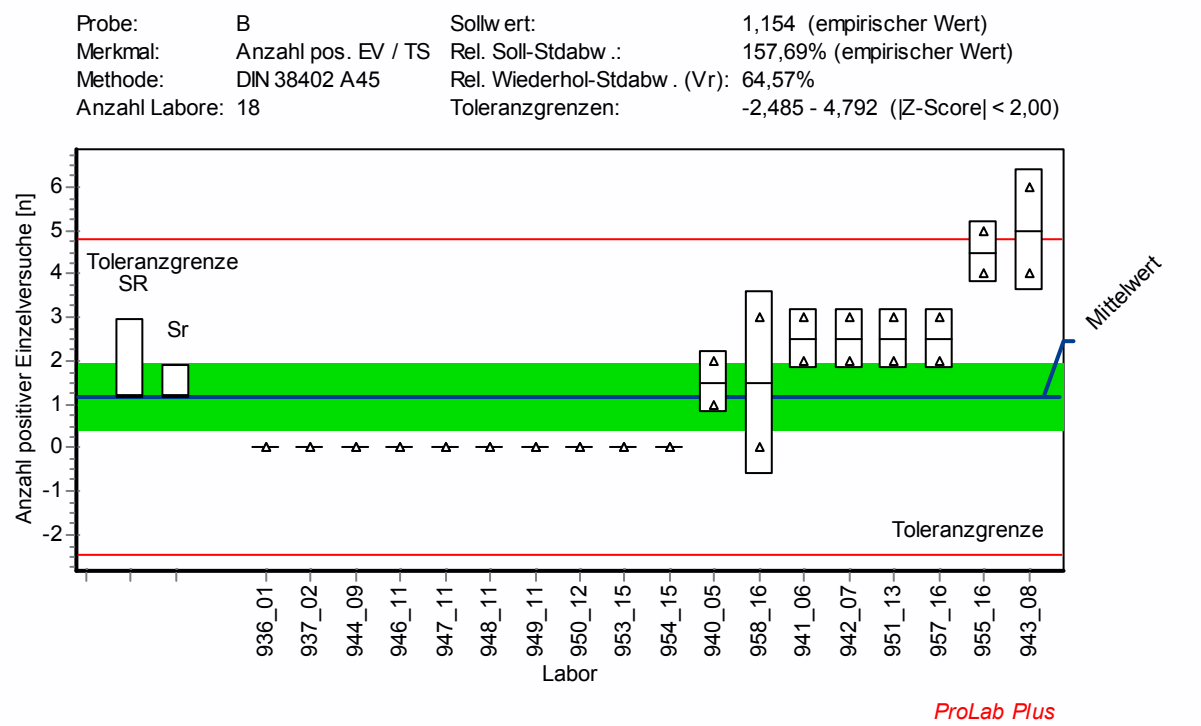


Abbildung 12: Probe B - Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie mit Toleranzgrenzen, Vergleichsstandardabweichung s_R und Wiederholstandardabweichung s_r („Mittelwert“ = Gesamtmittelwert, Labor = Prüfer-Lab-Code)

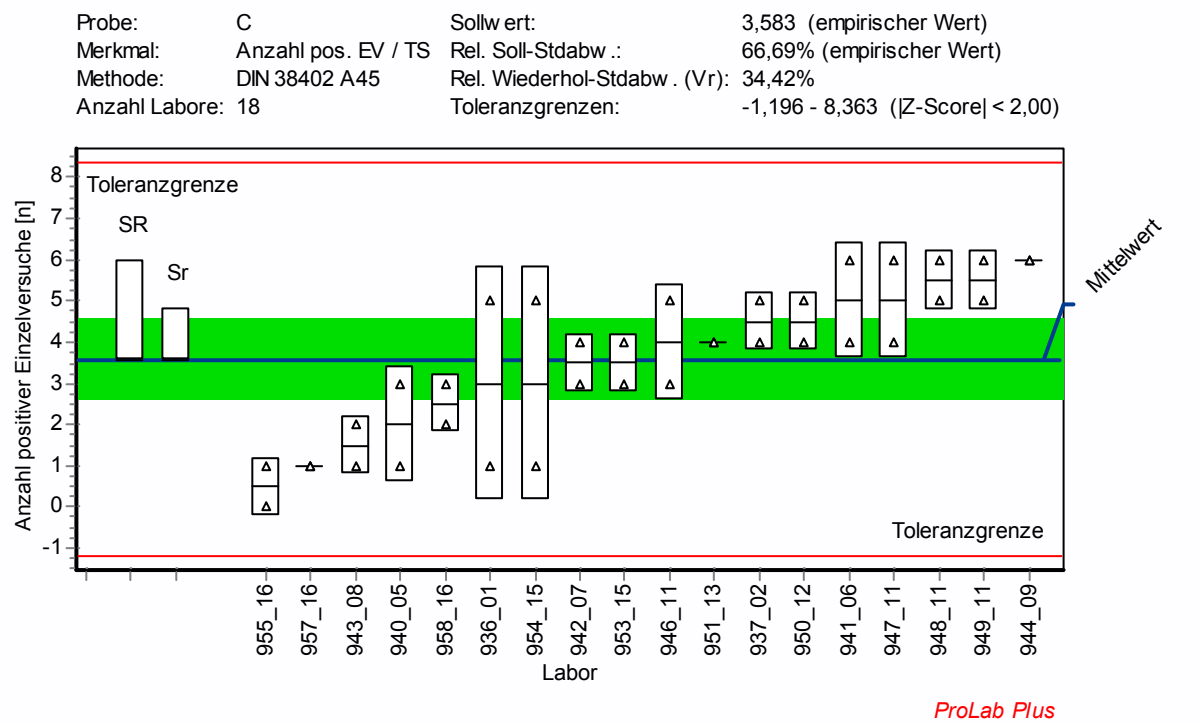


Abbildung 13: Probe C - Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie mit Toleranzgrenzen, Vergleichsstandardabweichung s_R und Wiederholstandardabweichung s_r („Mittelwert“ = Gesamtmittelwert, Labor = Prüfer-Lab-Code)

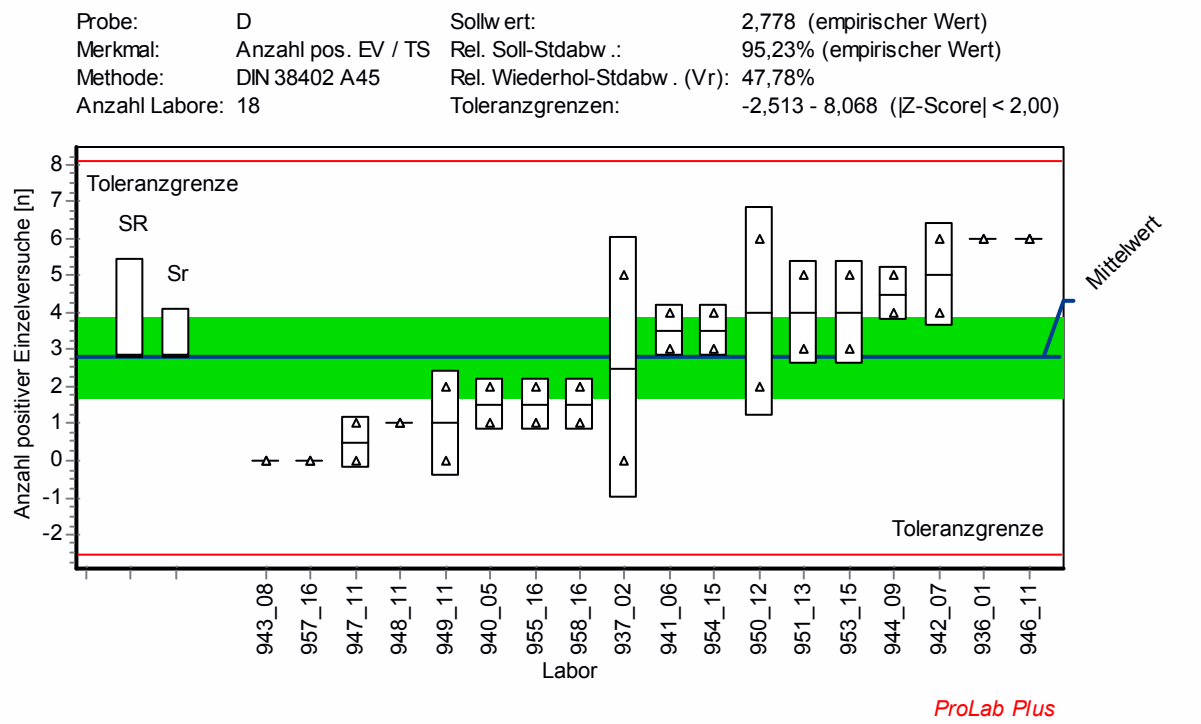


Abbildung 14: Probe D - Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie mit Toleranzgrenzen, Vergleichsstandardabweichung s_R und Wiederholstandardabweichung s_r („Mittelwert“ = Gesamtmittelwert, Labor = Prüfer-Lab-Code)

Schlussfolgerung: Die Abbildungen zeigen, dass die Präzisionsparameter stark von den verschiedenen Proben abhängen. Es ist festzustellen, dass bei einigen Proben die Vergleichbarkeit zwischen den Untersuchungsergebnissen der verschiedenen Prüfer besser ist als bei anderen Proben. Derzeit gibt es jedoch keine etablierte Regel, anhand derer vorhergesagt werden kann, bei welcher Art von Proben besser vergleichbare Ergebnisse gewonnen werden können. Somit kann der einzelne Prüfer bei einem Prüfauftrag nicht vorab zwischen „gut prüfbaren“ oder „weniger gut prüfbaren“ Proben unterscheiden. Die praktische Anwendung der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) ist daher als noch nicht ausreichend akzeptabel zu bewerten.

5.7.2 Z-Scores und Kombinationsscores

Z-Scores

Zur orientierenden Bewertung[7] der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Teilnehmer wurden die Z-Scores auf Basis von DIN 38402-45 [2] bzw. DIN EN ISO/IEC 17043 [3] ermittelt.

Die Z-Scores beschreiben die standardisierte Abweichung des Mittelwertes des jeweiligen Teilnehmers (→ **Tabelle 6)** vom Gesamtmittelwert aller Teilnehmer (Soll-Mittelwerte = Gesamtmittelwert aus **Tabelle 7**) unter Berücksichtigung der Standardabweichung (Soll-Standardabweichung = Vergleichsstandardabweichung aus **Tabelle 7**). Unter Voraussetzung der Normalverteilung liegen die Z-Scores mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% im Bereich von -2 bis +2. Bei einem |Z-Score| > 2 gilt das Qualitätskriterium als nicht erfüllt. Dementsprechend zeigt ein Teilnehmer eine:

- zufriedenstellende Leistung, wenn .....|Z Score| ≤ 2;
- fragwürdige Leistung, wenn .....2 < |Z Score| < 3;
- nicht zufriedenstellende Leistung, wenn .....|Z Score| ≥ 3.

Hinweis: Die Z-Scores hängen stark von der Soll-Standardabweichung ab. Die Interpretation „zufriedenstellend“, „fragwürdig“, „nicht zufriedenstellend“ ist daher kritisch zu bewerten und nicht in jedem Fall sinnvoll.

Die auf der Basis von Methode DIN 38402-45 berechneten Z-Scores sind in **Tabelle 8** bzw. **Abbildung 15** dargestellt.

[7] Es sind die Hinweise zur einschränkten Verwendbarkeit in Kap. 5.1 zu beachten.

Tabelle 8: Z-Scores auf der Basis der Auswertung nach Methode DIN 38402-45 / ISO/IEC 17043 bezüglich der Ergebnisse der Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie pro Teilnehmer und RV-Probe

Teilnehmer	Z-Score			
[Prüfer-Lab-Code]	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D
936_01	-0,91	-0,64	-0,31	1,35
937_02	1,23	-0,64	0,47	-0,12
940_05	-0,70	0,19	-0,82	-0,54
941_06	0,16	0,74	0,73	0,30
942_07	-0,91	0,74	-0,05	0,93
943_08	1,66	**2,12**	-1,08	-1,16
944_09	-0,91	-0,64	1,24	0,72
946_11	1,23	-0,64	0,21	1,35
947_11	-0,91	-0,64	0,73	-0,95
948_11	0,16	-0,64	0,98	-0,74
949_11	1,23	-0,64	0,98	-0,74
950_12	-0,91	-0,64	0,47	0,51
951_13	-0,91	0,74	0,21	0,51
953_15	1,02	-0,64	-0,05	0,51
954_15	1,66	-0,64	-0,31	0,30
955_16	-0,91	1,85	-1,60	-0,54
957_16	-0,05	0,74	-1,34	-1,16
958_16	-0,91	0,19	-0,56	-0,54

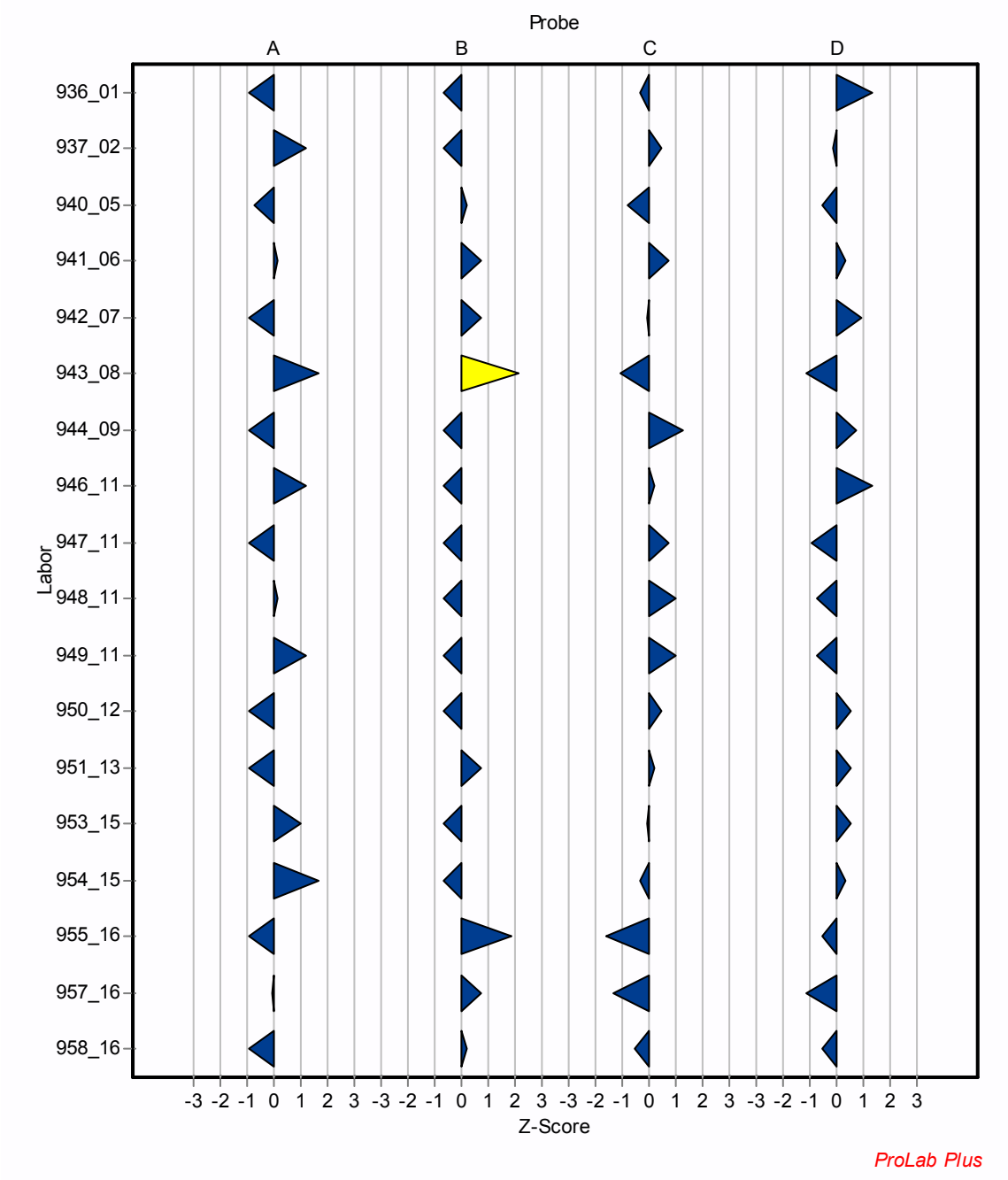


Abbildung 15: Z-Scores der Ergebnisse (Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie der Teilnehmer bei den Proben A, B, C und D) berechnet auf der Basis von Methode DIN 38402-45 (Labor = Prüfer-Lab-Code)

Schlussfolgerungen: Die Z-Scores wurden zur orientierenden Bewertung der Leitungsfähigkeit der verschiedenen Teilnehmer berechnet. Die Interpretation „zufriedenstellend“, „fragwürdig“, „nicht zufriedenstellend“ wird als nicht in jedem Fall sinnvoll eingeschätzt. Hierbei ist zu beachten, dass die Z-Scores stark von der Soll-Standardabweichung (= Vergleichsstandardabweichung s_R) abhängen. Die Vergleichsstandardabweichung s_R schwankt im Bereich von 1,8 (Probe B) bis 2,6 (Probe D) (→ **Tabelle 7**). Anhand berechneten Z-Scores lassen sich probenabhängige Unterschiede in der Leistungsfähigkeit zwischen den Teilnehmern erkennen.

Kombinationsscores

Zur Beantwortung der Frage, ob sich anhand der ermittelten Z-Scores probenübergreifende Gemeinsamkeiten oder gemeinsame Trends zwischen den einzelnen Teilnehmern bzw. zwischen Gruppen von Teilnehmern erkennen lassen, wurden orientierend die sogenannten Kombinationsscores berechnet und in der RLP- und RSZ-Grafik dargestellt [6].

RSZ (rescaled sum of *Z*-Scores*)* basiert auf einer standardisierten Summe aller Z-Scores. Diese Standardisierung stellt sicher, dass der RSZ in der gleichen Weise interpretiert werden kann wie ein einzelner Z-Score. Der Unterschied zu letzterem besteht darin, dass anstelle einer Einzelbewertung z.B. auch eine proben- bzw. merkmalsübergreifende Bewertung vorgenommen wird. Solange der RSZ innerhalb des Toleranzbereiches (z.B. ± 2) liegt, bedeutet dies, dass für das betreffende Labor bei probenübergreifender Betrachtung keine signifikanten systematischen Abweichungen der Messwerte festgestellt werden konnten. Ist der RSZ größer als die obere Toleranzgrenze (z.B. 2), weist das Labor im Durchschnitt über alle betrachteten Proben einen signifikanten systematischen Überbefund gegenüber dem Sollwert auf. Ist der RSZ kleiner als die untere Toleranzgrenze (z.B. -2), weist das Labor im Durchschnitt über alle betrachteten Proben bzw. Merkmale bzw. Ringversuche einen signifikanten systematischen Unterbefund gegenüber dem Sollwert auf.

RLP (relative laboratory performance) [7] basiert auf dem quadratischen Mittelwert der Z-Scores der von dem Labor untersuchten, verschiedenen Proben bzw. Merkmale. Liegt der RLP nahe 1, weist das Labor eine durchschnittliche Leistung auf. Ein kleiner RLP-Wert steht für eine hohe Laborleistung, während ein hoher RLP-Wert einer geringen Laborleistung entspricht. Liegt der RLP bei 0,5, so liegen die Abweichungen des Labors nur noch bei 50% eines durchschnittlichen Labors. Eine grobe Einteilung der RLP-Werte ist:

RLP < 0.67: Das Labor weist relativ geringe Messabweichungen auf.

RLP ≈ 1: Das Labor weist eine durchschnittliche Leistungsfähigkeit auf.

RLP > 1.5: Das Labor weist sehr hohe Messabweichungen auf.

Die Lage der Teilnehmer in der RLP- und RSZ-Grafik auf Basis der für die Proben A, B, C und D ermittelten Z-Scores ist in **Abbildung 16** dargestellt. Der grün markierte Bereich in der Abbildung zeigt den Toleranzbereich (zwischen -2 und +2 für RSZ und zwischen 0 und 1,5 für RLP).

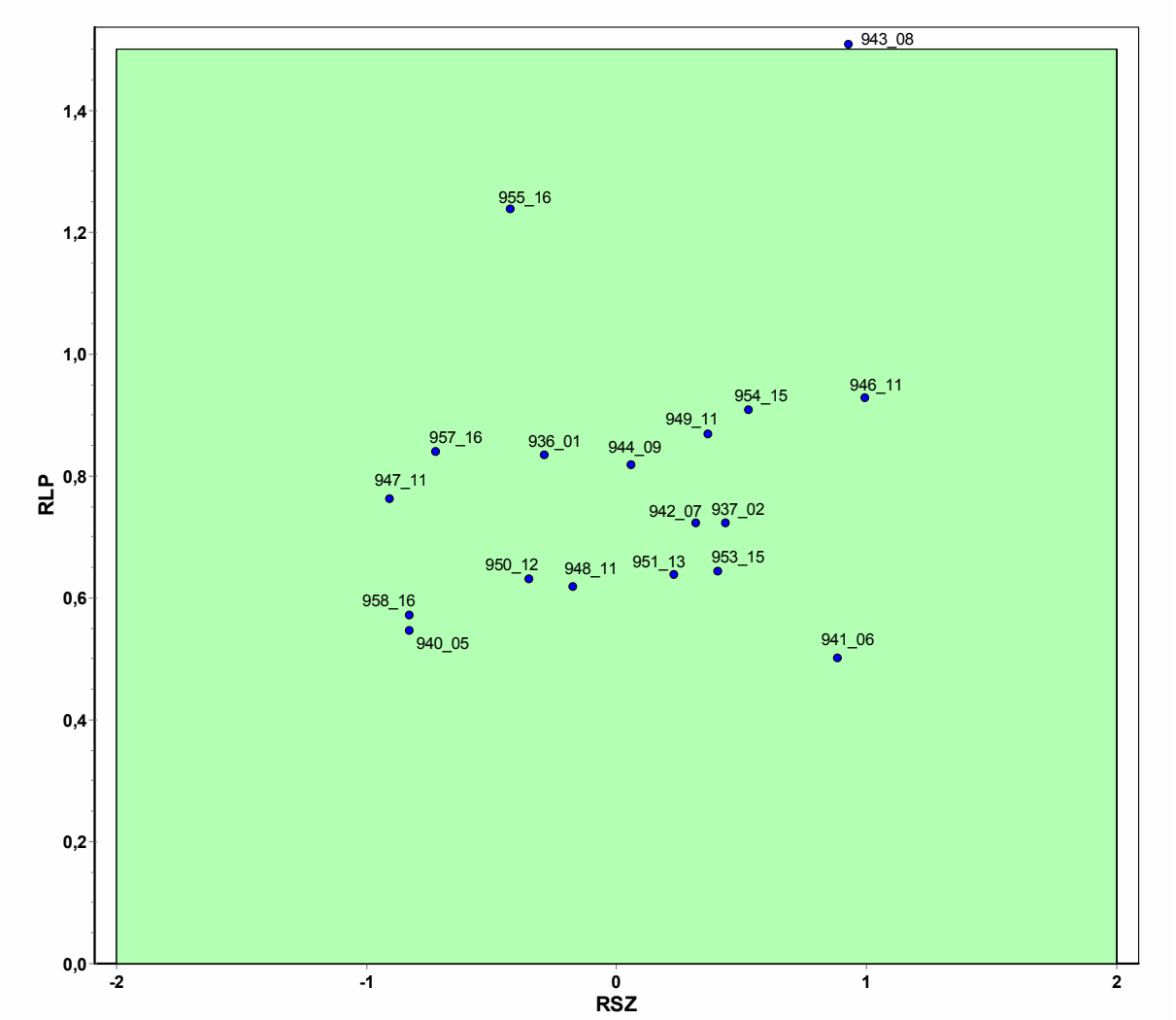


Abbildung 16: Lage der Teilnehmer in der RLP- und RSZ-Grafik auf Basis der für die Proben A, B, C und D nach Methode DIN 38402-45 ermittelten Z-Scores

Schlussfolgerungen: Die Kombinationscores wurden berechnet, um ggf. vorhandene probenübergreifende Gemeinsamkeiten oder gemeinsame Trends zwischen den einzelnen Teilnehmern bzw. zwischen Gruppen von Teilnehmern zu ermitteln. Über alle Proben betrachtet zeigen die Teilnehmer tendenziell eine relativ vergleichbare Leistung, d.h. alle Teilnehmer sind mehr oder weniger als „gleich gut“ bzw. als „gleich schlecht“ leistungsfähig einzuschätzen. Es sind keine deutlichen signifikanten Abweichungen bzw. keine deutliche Gruppenbildung hinsichtlich der Leistung zu erkennen. Das bedeutet allerdings auch, dass momentan keine Referenzgruppe (z.B. Referenzprüfer oder Referenzlaboratorien) definiert werden kann.

5.8 Einflussfaktoren

Im Rahmen dieses Ringversuchs wurden Faktoren, die möglicherweise Einfluss auf das Prüfergebnis haben könnten, ausgewertet.

5.8.1 Erfahrung des Teilnehmers - Anzahl der Prüfjahre

Alle Teilnehmer des Ringversuchs haben Angaben zur Frage gemacht, seit wie viel Jahren sie selbst Prüfungen mit dem Fallhammer durchführen (Frage: „Seit wie viel Jahren prüfen Sie selbst mit dem Fallhammer? [a]“ / nachfolgend „Prüfjahre“ genannt, → **Abbildung 17**).

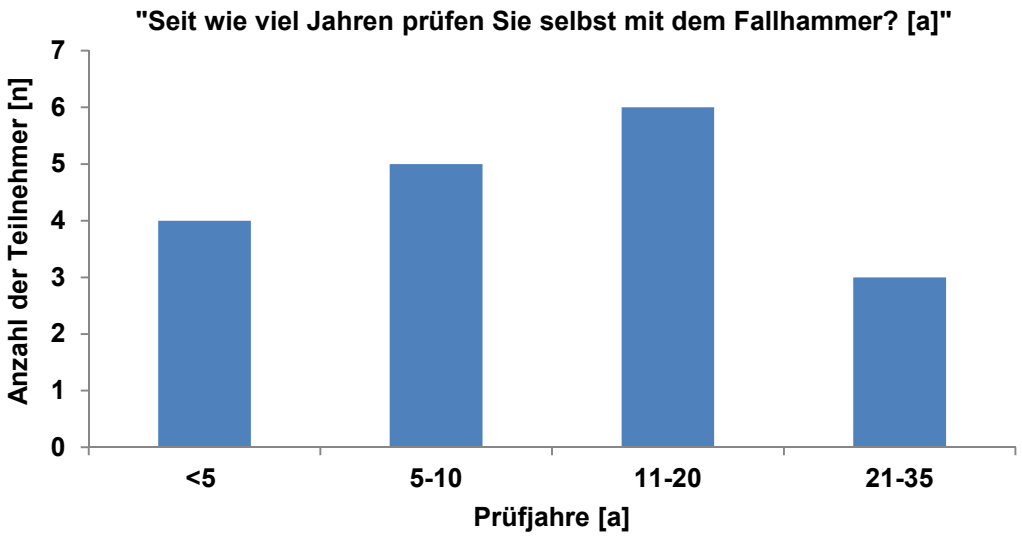


Abbildung 17: Anzahl der RV-Teilnehmer mit verschiedenen Prüfjahren (Histogramm)

Der Einfluss der Erfahrung anhand der Anzahl der Prüfjahre des Teilnehmers auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie ist in **Abbildung 18** dargestellt.

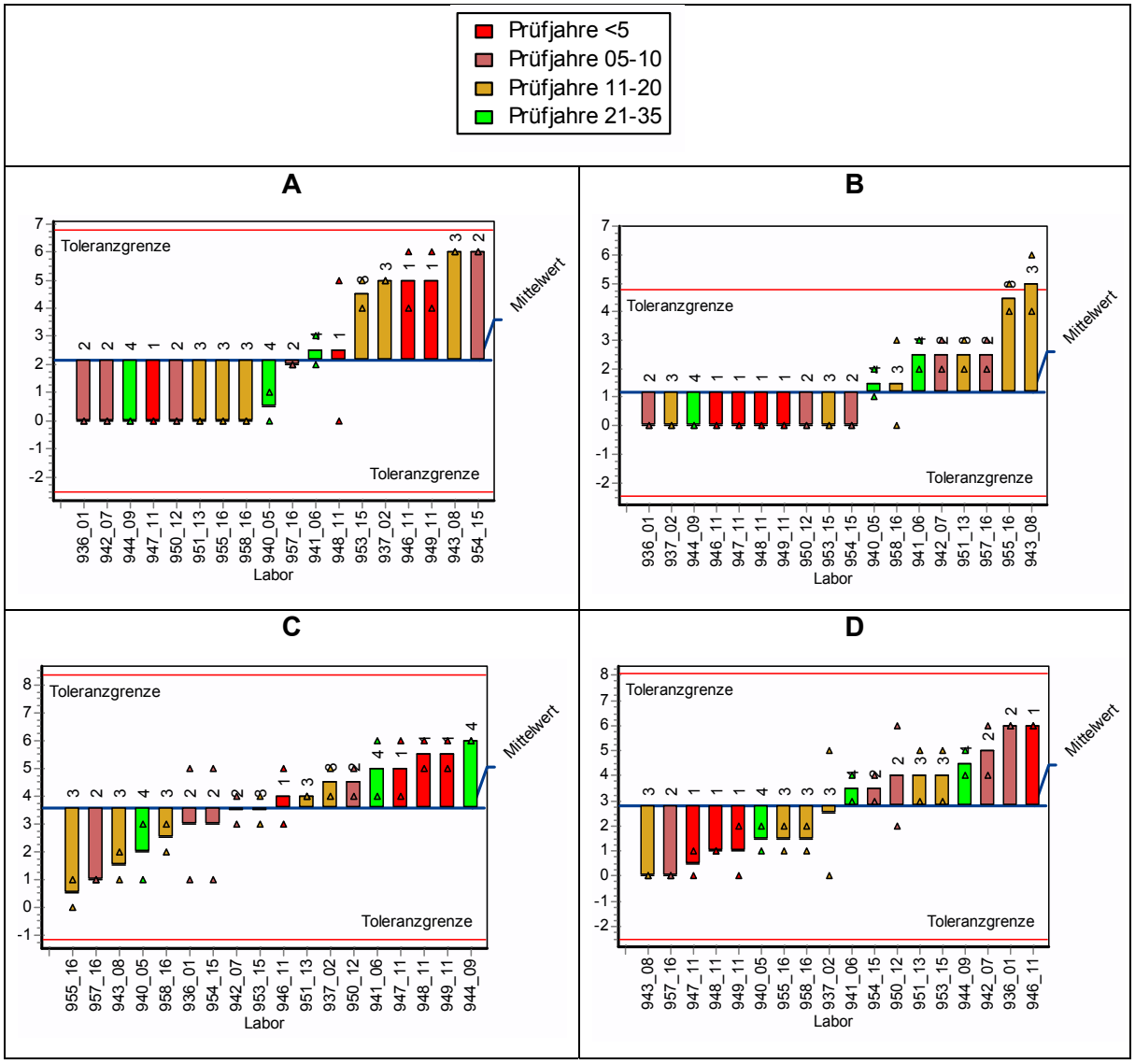


Abbildung 18: Einfluss der Anzahl der Prüfjahre des Teilnehmers auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie bei den Proben A, B, C und D (Labor = Prüfer-Lab-Code)

Schlussfolgerungen: Unterschiede bezüglich der Prüfjahre sind zwischen Teilnehmern vorhanden. Anhand des derzeitigen RV kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass die Prüfjahre Einfluss auf das Prüfergebnis haben. Möglicherweise ist ein ggf. vorhandener Einfluss durch andere Effekte maskiert.

5.8.2 Erfahrung des Teilnehmers - Anzahl der durchgeführten Prüfungen pro Jahr

Alle Teilnehmer des Ringversuchs haben Angaben zur Frage gemacht, wie viel Prüfungen sie mit dem Fallhammer pro Jahr durchführen (Frage: „Anzahl (ca.) Ihrer Prüfungen mit Fallhammer pro Jahr [n/a]?“ / nachfolgend „Jahresprüfungsanzahl“ genannt, →**Abbildung 19**).

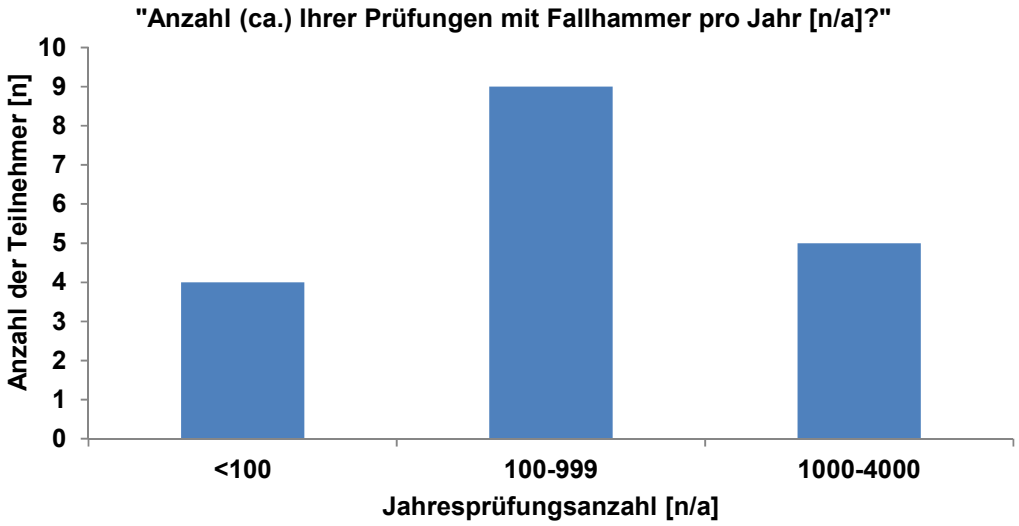


Abbildung 19: Anzahl der RV-Teilnehmer mit unterschiedlicher Anzahl von Prüfungen mit dem Fallhammer pro Jahr (Histogramm)

Der Einfluss der Erfahrung anhand Anzahl der durchgeführten Prüfungen pro Jahr auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie der Teilnehmer ist in **Abbildung 20** dargestellt.

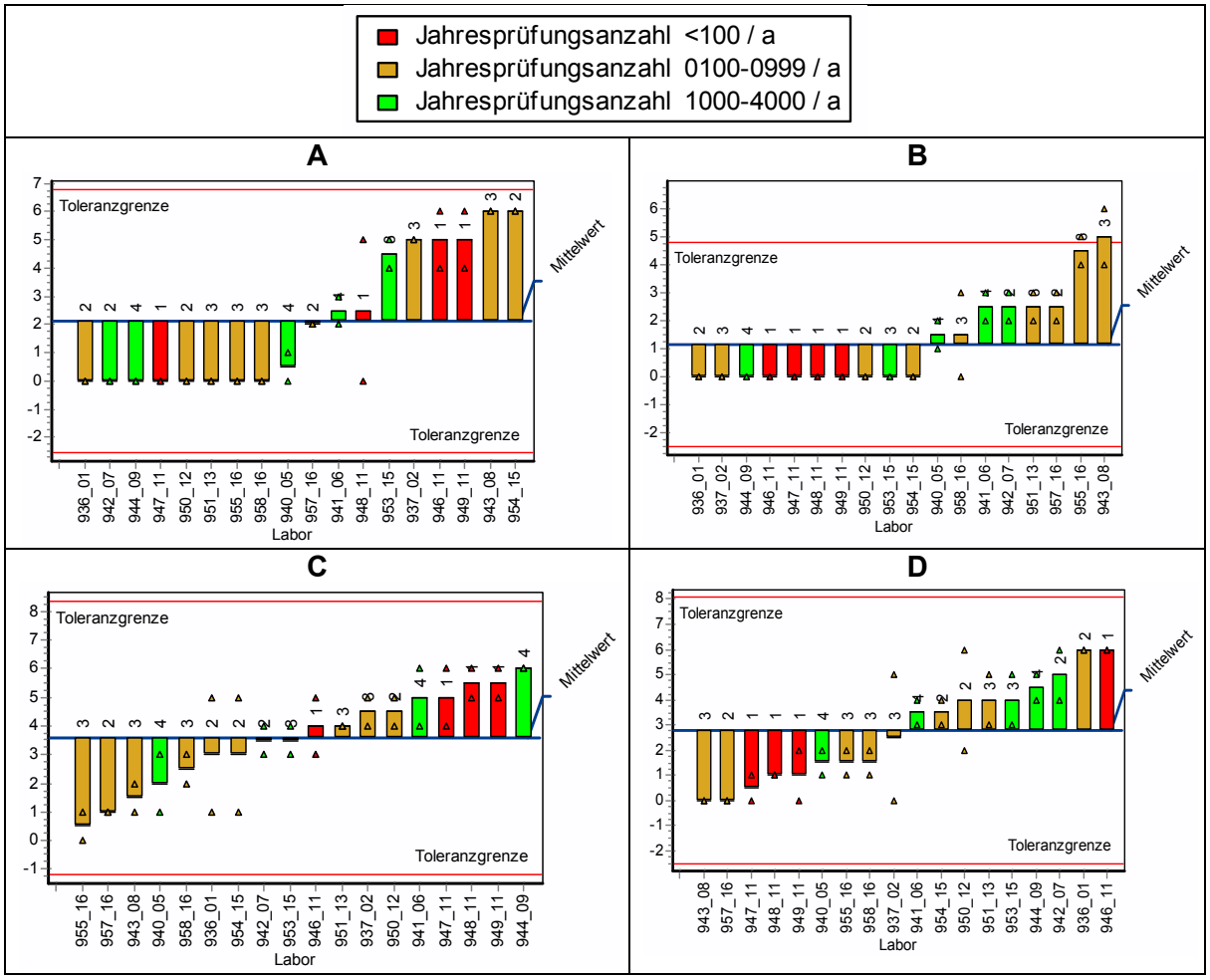


Abbildung 20: Einfluss der Anzahl der durchgeführten Prüfungen pro Jahr des Teilnehmers auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie bei den Proben A, B, C und D (Labor = Prüfer-Lab-Code)

Schlussfolgerungen: Unterschiede bezüglich der Jahresprüfungsanzahl sind zwischen den Teilnehmern vorhanden. Anhand des derzeitigen RV kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass die Jahresprüfungsanzahl Einfluss auf das Prüfergebnis hat. Möglicherweise ist ein ggf. vorhandener Einfluss durch andere Effekte maskiert.

5.8.3 Erfahrung des Teilnehmers - Kombination aus der Anzahl der Prüfjahre und der Anzahl der durchgeführten Prüfungen pro Jahr

Der Einfluss der Erfahrung anhand der Kombination aus der Anzahl der Prüfjahre und der Anzahl der durchgeführten Prüfungen des Teilnehmers pro Jahr auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie ist in **Abbildung 21** dargestellt.

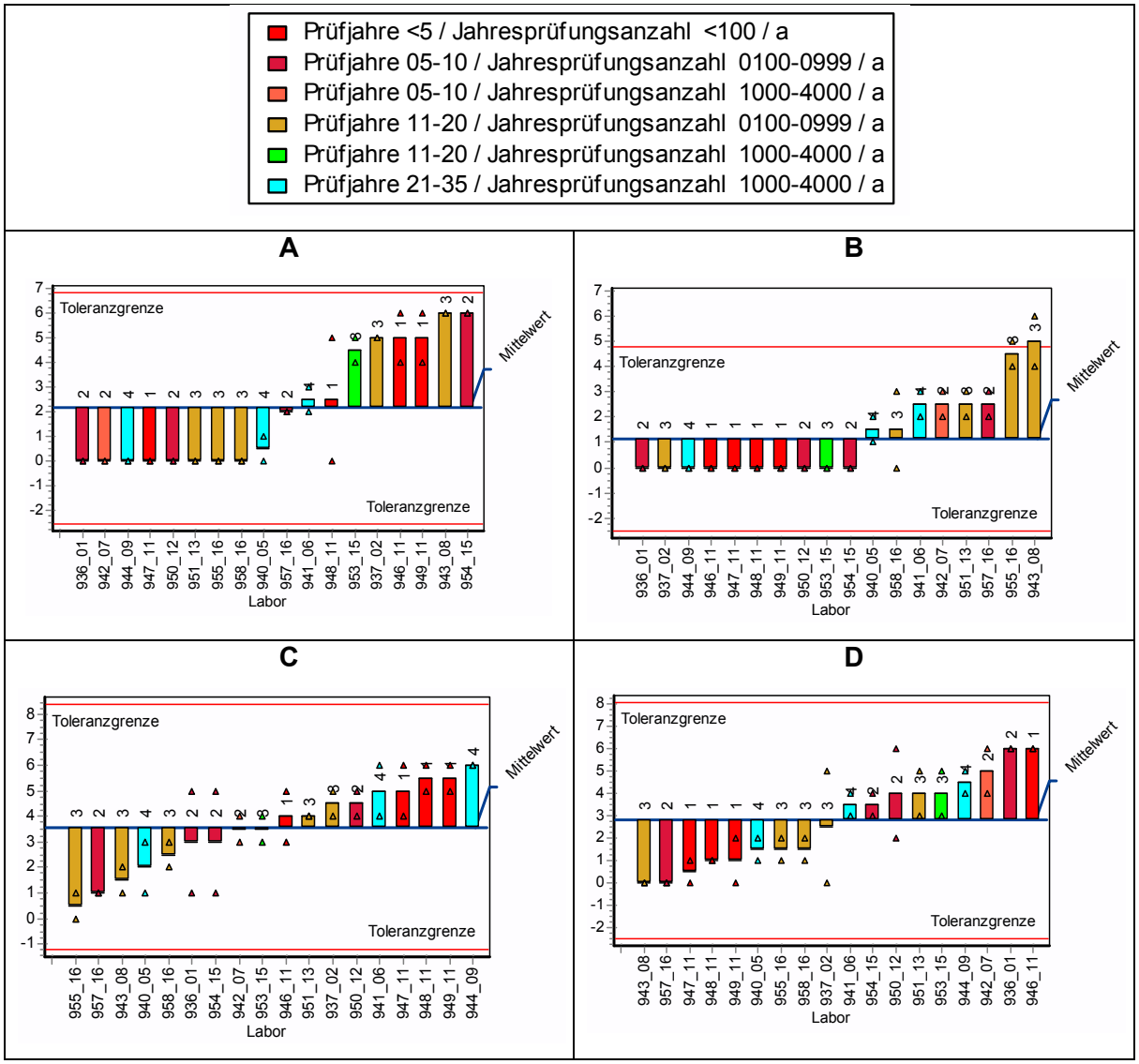


Abbildung 21: Einfluss des Kombinationsfaktors aus der Anzahl der Prüfjahre und der Anzahl der durchgeführten Prüfungen des Teilnehmers pro Jahr auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie bei den Proben A, B, C und D (Labor = Prüfer-Lab-Code)

Schlussfolgerungen: Unterschiede bezüglich der Kombination aus den Prüfjahren und der Jahresprüfungsanzahl sind zwischen den Teilnehmern vorhanden. Anhand des derzeitigen RV kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass die Kombination aus den Prüfjahren und der Jahresprüfungsanzahl Einfluss auf das Prüfergebnis hat. Möglicherweise ist ein ggf. vorhandener Einfluss durch andere Effekte maskiert.

5.8.4 Hersteller des Fallhammers

Alle Teilnehmer des Ringversuchs haben Angaben zum Hersteller des Fallhammers gemacht (Frage: „Hersteller (Firma / Eigenbau)“ / nachfolgend „Hersteller“ genannt, → **Abbildung 22**).

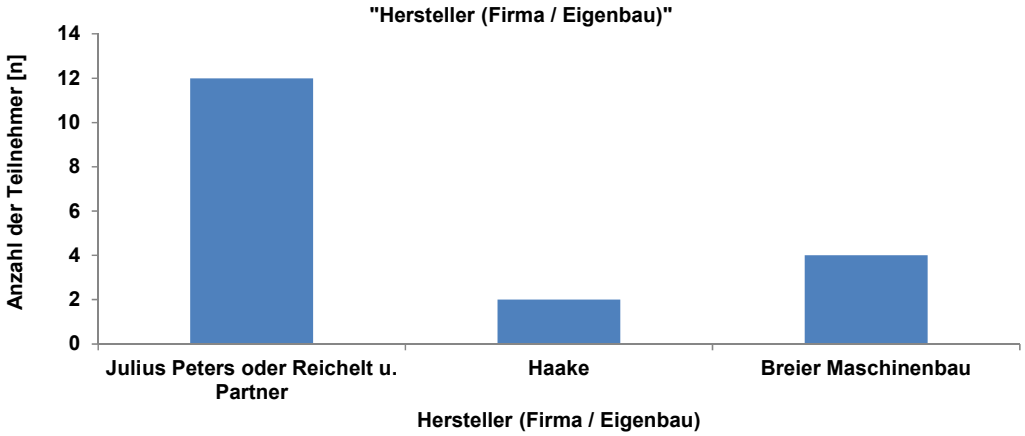


Abbildung 22: Anzahl der RV-Teilnehmer mit Fallhammer-Apparaten verschiedener Hersteller (Breier Maschinenbau = Eigenbau eines RV-Teilnehmers) (Histogramm)

Der Einfluss des Herstellers des Fallhammers auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie ist in **Abbildung 23** dargestellt.

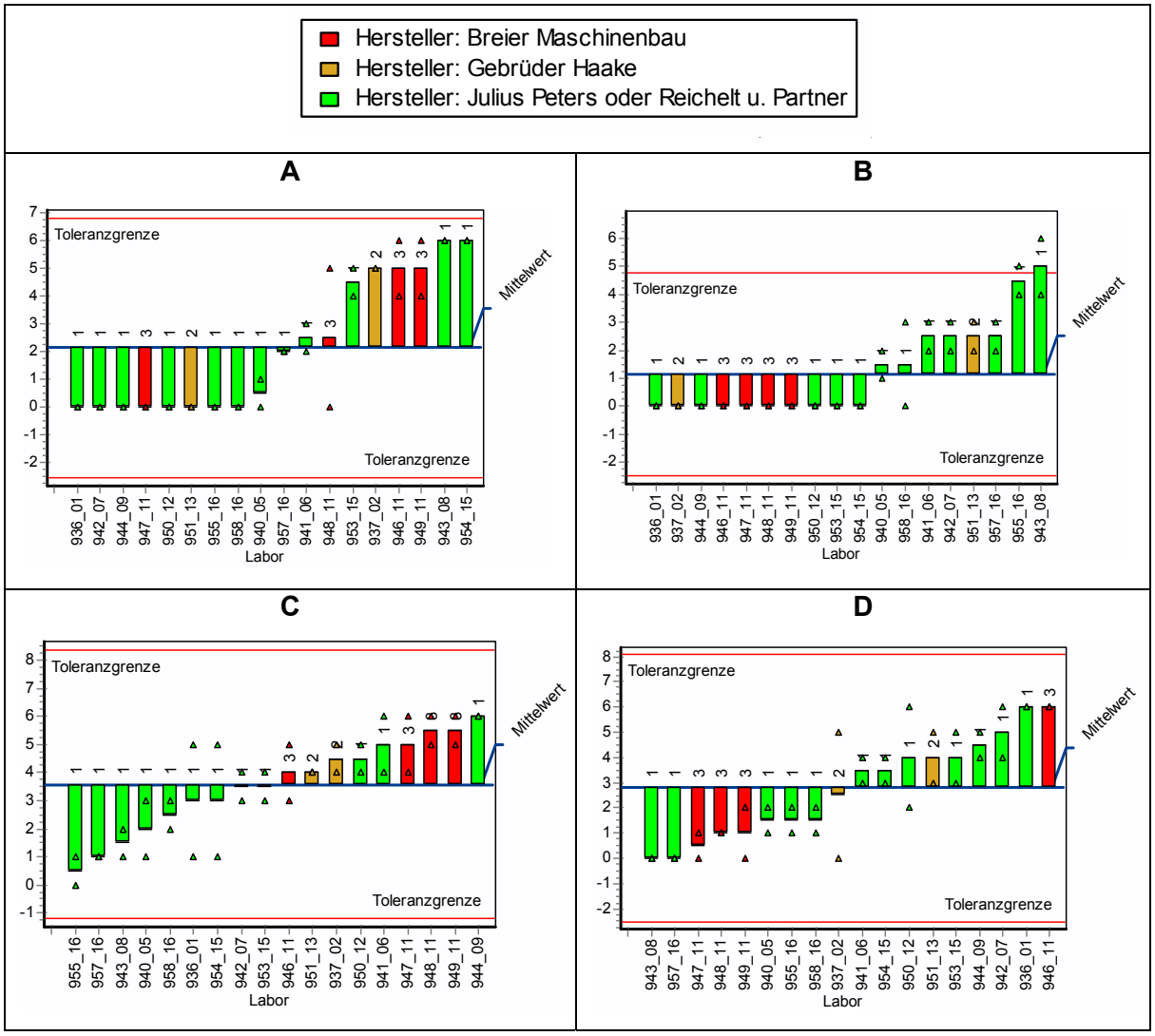


Abbildung 23: Einfluss des Herstellers des Fallhammers auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie bei den Proben A, B, C und D (Labor = Prüfer-Lab-Code)

Schlussfolgerungen: Unterschiede bezüglich der Hersteller des Fallhammers sind zwischen den Teilnehmern vorhanden. Anhand des derzeitigen RV kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass der Hersteller des Fallhammers Einfluss auf das Prüfergebnis hat. Möglicherweise ist ein ggf. vorhandener Einfluss durch andere Effekte maskiert.

5.8.5 Prüfgewicht

Ein Teilnehmer des Ringversuchs hat die Untersuchungen statt mit dem geforderten 10 kg Prüfgewicht mit einem 5 kg Prüfgewicht durchgeführt (→ **Abbildung 24**).

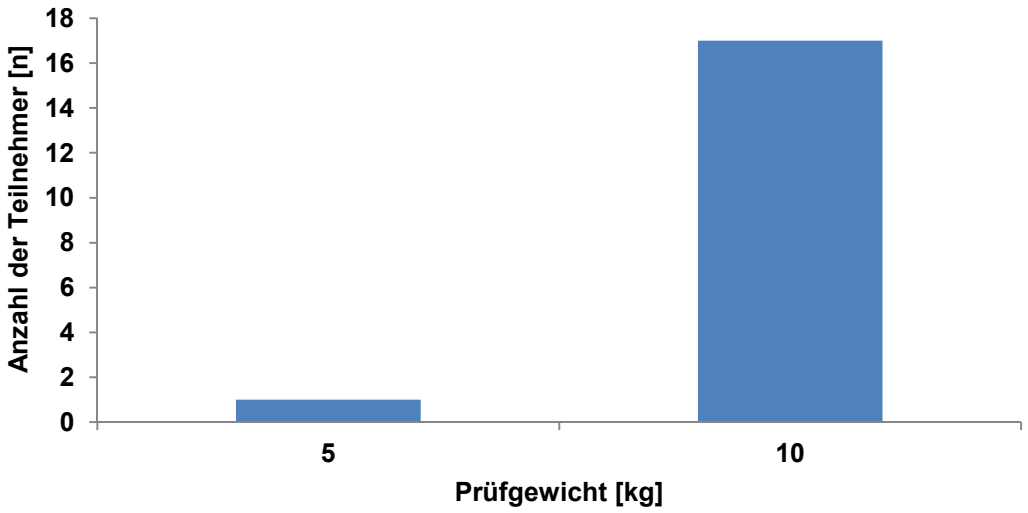


Abbildung 24: Anzahl der RV-Teilnehmer mit verschiedenen Prüfgewichten (Histogramm)

Der Einfluss des Prüfgewichtes auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie ist in **Abbildung 25** dargestellt.

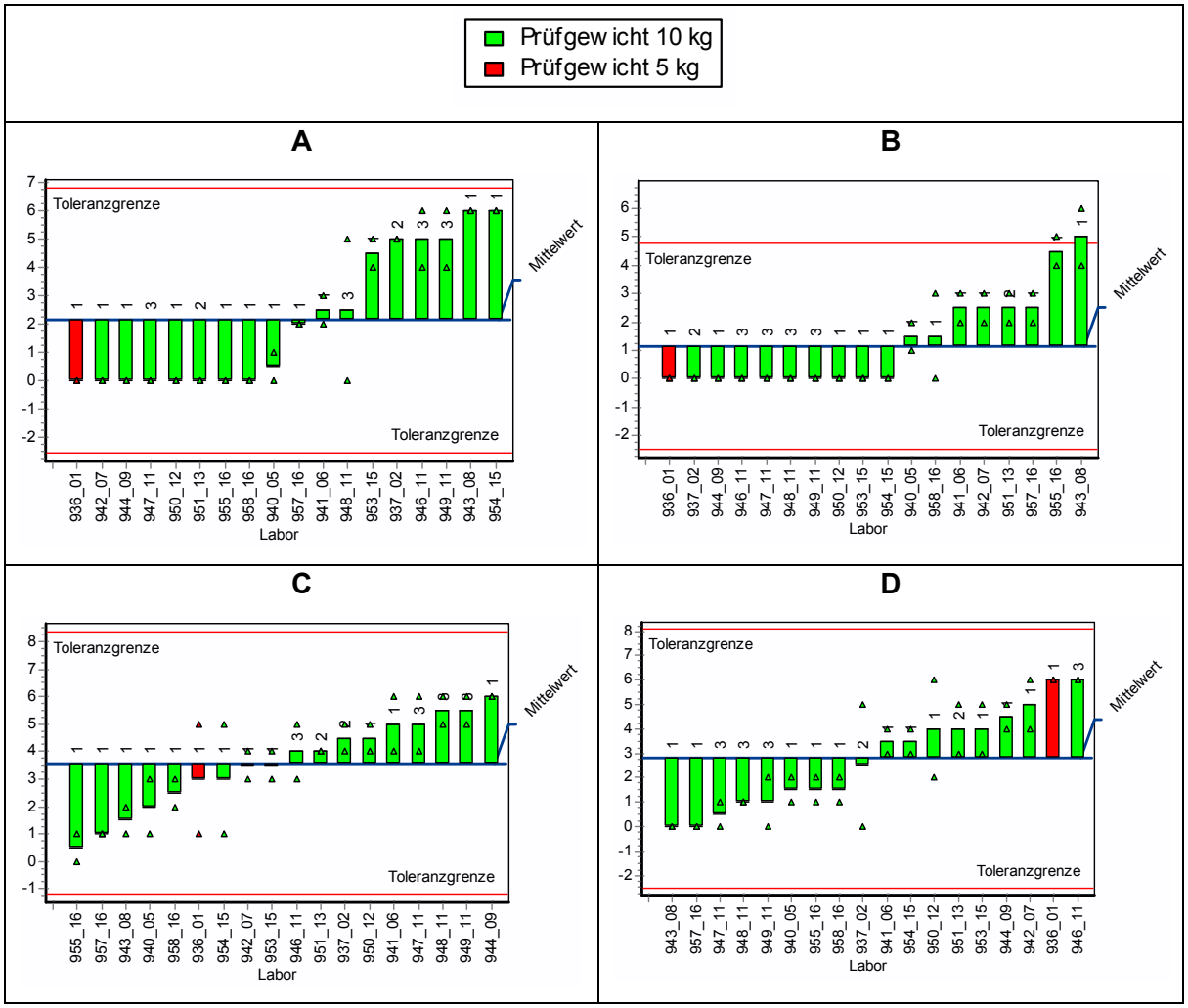


Abbildung 25: Einfluss des Prüfgewichtes auf die Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie bei den Proben A, B, C und D (Labor = Prüfer-Lab-Code)

Schlussfolgerungen: Unterschiede bezüglich der verwendeten Prüfgewichte sind zwischen den Teilnehmern vorhanden. Anhand des derzeitigen RV kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass das Prüfgewicht Einfluss auf das Prüfergebnis hat. Möglicherweise ist ein ggf. vorhandener Einfluss durch andere Effekte maskiert.

5.8.6 Angaben in den Freitextfeldern des Dateneingabeblattes

In Freitextfeldern des Dateneingabeblattes wurden von den Teilnehmern Angaben zur Vorbereitung der RV-Probe und zusätzliche Bemerkungen zur Untersuchung gemacht.

Es gibt Hinweise, dass einige der im Freitext angegebenen Parameter / Verhaltensweisen Einfluss auf das Versuchsergebnis haben könnten.

Beispiel: Spaltabstand

Teilnehmer 957_16 hat bei der Untersuchung der flüssigen Probe A einen 2 mm Spalt (anstatt wie gefordert 1 mm) eingestellt und ein positives Ergebnis bei der Probe A angeben. Dahingegen haben die Teilnehmer 955_16 und 958_16 (aus dem gleichen Labor L16) keine positiven Einzelversuche bei Probe A erzielt. Zwar haben die beiden letztgenannten Teilnehmer keine Angaben zur Spaltgröße gemacht, jedoch wurde bei Nachfrage der BAM von diesen beiden Teilnehmern mitgeteilt, dass ein Spalt von 1 mm eingestellt worden ist und Angaben nur deshalb nicht gemacht wurden, weil dieses in der Methode so vorgeschrieben ist. Somit war möglicherweise der größere 2 mm Spalt Ursache für das Auftreten positiver Einzelversuche bei Teilnehmer 957_16 im Vergleich zu den nicht aufgetreten positiven Einzelversuchen bei Teilnehmer 955_16 und 958_16.

Beispiel: O-Ring (Gummiring)

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten (Probe A) dienen die O-Ringe (Gummiringe) dem Fixieren des oberen Stahlstempels zur Einstellung des geforderten 1 mm Spaltes gemäß Methode A.14, Anhang, Abbildung 4d „Stempelvorrichtung für Flüssigkeiten“.

Teilnehmer 949_11 teilte mit, dass der O-Ring als „Dichtungsring“ dient und hat den O-Ring anstatt am oberen Stahlstempel am unteren Stahlstempel angebracht. Teilnehmer 949_11 teilte mit, dass nach Entfernung des O-Ringes positive Einzelversuche aufgezeichnet wurden.

Schlussfolgerung: Insgesamt zeigen die Angaben in den Freitextfeldern, dass zwischen den RV-Teilnehmer deutliche Unterschiede bei der Vorbereitung der Proben (z.B. Homogenisierung, Abfüllung (Volumen)…) bzw. in der Handhabung der Untersuchungsmethode bestehen, die, wie oben dargestellt, teilweise Einfluss auf das Untersuchungsergebnis haben bzw. haben könnten (z.B. Einstellung des Spaltabstandes und Verwendung des O-Rings). Eine statistische Auswertung dieser Angaben ist auf Grund der nicht standardisierten Erfassung der Daten derzeit allerdings nicht möglich.

Die jetzt verfügbaren Angaben in den Freitextfeldern können jedoch als solide Basis für die Planung ggf. zukünftiger Ringversuche und - je nach RV-Zielstellung – für die Entwicklung von hierfür geeigneten RV-Konzepten, RV-Instruktion(en) und Datenblättern eingeschätzt werden.

6 Hinweise / Meinungen der RV-Teilnehmer zum Ringversuch

Die Teilnehmer des Ringversuchs konnten in einem Freitextfeld des Dateneingabeblattes zusätzliche Bemerkungen / Hinweise / Meinungen zum Ringversuch (z.B. zum Zeitablauf, Verbesserungsvorschläge...) machen.

Schlussfolgerungen: Die Auswertung der im Freitextfeld gemachten Angaben zeigt, dass aus Sicht der Teilnehmer keine grundsätzlichen Mängel am Konzept bzw. an der Durchfügung des Ringversuchs vorhanden sind.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das Ziel des Ringversuchs, den aktuellen Stand bei der praktischen Anwendung der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) durch die verschieden Teilnehmer in den nationalen Laboratorien zu ermitteln, wurde erreicht. Unterschiede zwischen Teilnehmern sind vorhanden bezüglich

- der Probenvorbereitung und praktischen Durchführung der Prüfung und
- der Ergebnisse (insbesondere bei der flüssigen Probe A).

Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur zufällige sondern auch systematische Fehler Ursache für unterschiedliche Ergebnisse der Teilnehmer sind.

Die praktische Anwendung der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) ist als noch nicht ausreichend akzeptabel zu bewerten.

Maßnahmen sind notwendig zur Verbesserung der

- Methode A.14 (z.B. bessere Beschreibung) und der
- praktischen Handhabung der Methode A.14 im Labor.

Die derzeitigen Maßnahmen zur Qualitätssicherung sind kritisch zu bewerten und ggf. zu verbessern und zwar für die Bereiche:

- innerhalb der Laboratorien und
- zwischen den Laboratorien.

Von ursprünglich 19 angemeldeten Teilnehmern haben 18 Teilnehmer aus 12 Laboratorien Untersuchungsergebnisse gesendet. Auf Grund der hohen Teilnehmeranzahl sind die Ergebnisse der statistischen Auswertung und die Schlussfolgerungen als repräsentativ zu bewerten (→ Kapitel 5.2).

Als RV-Proben wurden ein flüssiger Stoff und drei feste, pulverförmige Gemische ausgewählt. Die am Beispiel der RV-Proben C durchgeführten Untersuchungen bestätigen die erwartete Homogenität und die Stabilität der vier RV-Proben A, B, C und D (→ Kapitel 3.1.3).

Alle Untersuchungsergebnisse in den Datenfeldern als auch in den Freitextfeldern wurden unmittelbar nach Eingang der Messdatenblätter (d.h. vor Beginn der Auswertung) geprüft. Abweichungen der Teilnehmer von den Anforderungen der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) bzw. von der Instruktion zur Durchführung des Ringversuchs, welche ggf. zu einer nicht richtigen statistischen Bewertung führen würden, wurden identifiziert und bei der weiteren statistischen Bearbeitung berücksichtigt. Die geprüften Daten sind als geeignet für die statistische Auswertung und für die Ableitung zuverlässiger Schlussfolgerungen zu bewerten (→ Kapitel 5.4).

Die Untersuchungsergebnisse gemäß Methode A.14, Abs. 1.6.2.4 belegen eine unterschiedliche Schlagempfindlichkeit der verschiedenen RV-Proben, wobei die Teilnehmer zu unterschiedlichen Einstufungsergebnissen im Sinne der Methode A.14 kamen. Die hinsichtlich der Schlagempfindlichkeit ermittelten „Verteilungsmuster“ der einzelnen Proben (→ Kapitel 5.5, Abbildung 8) können durch zufällige als auch durch systematische Fehler begründet sein. Die statistische Untersuchung zielte deshalb

besonders darauf ab, die Validität dieser „Verteilungsmuster“ der Proben in zu klären (→ Kapitel 5.5, Abbildung 8). So zeigten die Kurven der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung bezüglich der Anzahl positiver Einzelversuche pro Testserie (Kerndichteschätzung) bei allen Proben einen mehr oder weniger stark nicht normalverteilten Verlauf (bimodal und schief). Dieses weist auf mögliche systematische (und nicht nur zufallsbedingte) Unterschiede bei den Untersuchungen durch die verschiedenen Prüfer hin. Die nichtnormale Verteilung der Anzahl positiver Testserien war bei der weiteren statischen Auswertung und den Schlussfolgerungen zu berücksichtigen (→ Kapitel 5.6).

7.1 Einflussfaktoren

Im Rahmen dieses Ringversuchs wurden einige spezielle Faktoren, die möglicherweise Einfluss auf das Prüfergebnis haben könnten, ausgewertet. Unterschiede bezüglich

- der Erfahrung anhand Anzahl der „Prüfjahre“ des Teilnehmers,
- der Erfahrung anhand Anzahl der durchgeführten Prüfungen pro Jahr („Jahresprüfungsanzahl“),
- der Erfahrung anhand der Kombination aus der Anzahl der Prüfjahre und der Anzahl der durchgeführten Prüfungen des Teilnehmers pro Jahr,
- des Herstellers des Fallhammers,
- der verwendeten Prüfgewichte (10 kg bzw. 5 kg Prüfgewicht)

sind zwischen Teilnehmern vorhanden.
Anhand des derzeitigen Ringversuchs kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass diese Unterschiede (Faktoren) Einfluss auf das Prüfergebnis haben. Möglicherweise ist ein ggf. vorhandener Einfluss durch andere Effekte maskiert (→ Kapitel 5.8.1 bis 5.8.5).

Ebenfalls ausgewertet wurden die von den Teilnehmern in den Freitextfeldern des Datenblattes gemachten Angaben zur Vorbereitung der RV-Probe und die zusätzlichen Bemerkungen zur Untersuchung. Insgesamt zeigen diese Angaben, dass zwischen den RV-Teilnehmer deutliche Unterschiede bei der Vorbereitung der Proben (z.B. Homogenisierung, Abfüllung) bzw. in der Handhabung der Untersuchungsmethode bestehen, die teilweise Einfluss auf das Untersuchungsergebnis haben bzw. haben könnten (z.B. Einstellung des Spaltabstandes und Verwendung des O-Rings). Eine statistische Auswertung dieser Angaben ist auf Grund der nicht standardisierten Erfassung der Daten derzeit allerdings nicht möglich.
Die jetzt verfügbaren Angaben in den Freitextfeldern können jedoch als solide Basis für die Planung ggf. zukünftiger Ringversuche und - je nach RV-Zielstellung - für die Entwicklung von hierfür geeigneten RV-Konzepten, RV-Instruktion(en) und Datenblättern eingeschätzt werden (→ Kapitel 5.8.6).

7.2 Leistungsfähigkeit der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag)

Bei der statistischen Auswertung wurden die Messwerthäufigkeitsverteilung bzw. die resultierende bimodale und schiefe Kurvenverlaufsform der Kerndichteschätzungen (→ Kapitel 5.6) der Ergebnisse der Einzelversuche berücksichtigt. Die Ergebnisse der bei diesem Ringversuch zur Auswertung eingesetzten statistischen Methode gemäß DIN 38402-45 [2] haben nur orientierenden Charakter (→ Hinweis zur eingeschränkten Verwendbarkeit der Ergebnisse in Kapitel 5.1).

Anhand der orientierenden Auswertung gemäß DIN 38402-45 zeigt sich ein klares Bild von der praktischen Anwendung der Prüfmethode mit dem Fallhammer gemäß der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag). Es kann ein deutlicher Unterschied zwischen der Vergleichsstandardabweichung s_R und der Wiederholstandardabweichung s_r festgestellt werden. Die Unterschiede traten bei verschiedenen Proben unterschiedlich stark auf. Besonders stark ist dieser Unterschied bei der Probe A (flüssig), bei der s_R ca. 3fach größer ist als s_r. Dieses weist auf mögliche systematische (und nicht nur zufallsbedingte) Unterschiede bei der Untersuchung durch die verschiedenen Teilnehmer hin (→ Kapitel 5.7.1).

Die bei diesem Ringversuch mittels Methode DIN 38402-45 gewonnenen Präzisionskenndaten können nur eingeschränkt für die Bewertung der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) verwendet werden. Der Grund hierfür ist, dass die Präzisionskenndaten stark von der jeweiligen RV-Probe abhängen. Wegen dieser Probenabhängigkeit kann aus der in diesem Ringversuch ermittelten Vergleichsstandardabweichung keine allgemeingültige (probenunabhängige) Messunsicherheit (z.B. nach dem Verfahren gemäß ISO/TS 21748:2004 [4]) abgeleitet werden.

Es ist festzustellen, dass bei einigen Proben die Vergleichbarkeit zwischen den Untersuchungsergebnissen der verschiedenen Prüfer besser war als bei anderen Proben. Derzeit gibt es jedoch keine etablierte Regel, anhand derer vorhergesagt werden kann, bei welcher Art von Proben besser vergleichbare Ergebnisse gewonnen werden können. Der einzelne Prüfer kann somit, z.B. bei einem Prüfauftrag, nicht vorab zwischen „gut prüfbaren“ oder „weniger gut prüfbaren“ Proben unterscheiden. Die praktische Anwendung der Methode A.14 Explosionsgefahr, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) ist daher als noch nicht ausreichend akzeptabel zu bewerten.

Zur orientierenden Bewertung der Leitungsfähigkeit der verschiedenen Teilnehmer wurden die Z-Scores auf Basis von DIN 38402-45 [2] bzw. DIN EN ISO/IEC 17043 [3] ermittelt. Anhand der Z-Scores lassen sich probenabhängige Unterschiede in der Leistungsfähigkeit zwischen den Teilnehmern erkennen (→ Kapitel 5.7.2).

Zur Beantwortung der Frage, ob sich anhand der Z-Scores probenübergreifende Gemeinsamkeiten bzw. gemeinsame Trends zwischen den einzelnen Teilnehmern bzw. zwischen Gruppen von Teilnehmern erkennen lassen, wurden orientierend die sogenannten Kombinationsscores berechnet und

in der RLP- und RSZ-Grafik dargestellt. Über alle Proben betrachtet zeigen die Teilnehmer tendenziell eine relativ vergleichbare Leistung, d.h. alle Teilnehmer sind mehr oder weniger als „gleich gut“ bzw. als „gleich schlecht“ leistungsfähig einzuschätzen. Es sind keine deutlichen signifikanten Abweichungen bzw. keine deutliche Gruppenbildung hinsichtlich der Leistung zu erkennen. Das bedeutet allerdings auch, dass momentan keine Referenzgruppe (z.B. Referenzprüfer oder Referenzlaboratorien) definiert werden kann (→ Kapitel 5.7.2).

7.3 Empfehlungen für die Teilnehmer des Ringversuchs zu Verbesserung der Anwendung der Methode

Auf der Basis der Ergebnisse des Ringversuchs konnten Empfehlungen an die Teilnehmer zur Verbesserung der Anwendung der Methode gegeben werden und zwar für:

Teilnehmer 936_01: zur Verwendung eines normkonformen Fallgewichtes (10 kg),

Teilnehmer 949_11: zum korrekten Zusammenbau der bei der Untersuchung von Flüssigkeiten vorgeschriebenen Stempelvorrichtung (Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten dienen die O-Ringe (Gummiringe) dem Fixieren des oberen Stahlstempels zur Einstellung des geforderten 1 mm Spaltes gemäß Methode A.14, Anhang, Abbildung 4d „Stempelvorrichtung für Flüssigkeiten“.),

Teilnehmer 957_16: zur Verwendung des bei der Untersuchung von Flüssigkeiten geforderten O-Ringes (Gummiring) und Einhaltung des geforderten Spaltes (1 mm).

7.4 Allgemeine Empfehlungen zur Methodenverbesserung

Anhand der Ergebnisse des Ringversuchs sind folgende Maßnahmen zur Verbesserung der Methode A.14, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) und der praktischen Handhabung im Labor zu empfehlen:

- Verbesserung der Beschreibung der Methode A.14, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) (z.B. Genauigkeit des Spaltes, Verwendung der O-Ringe (Gummiringe) …),
- Aufbau und Durchführung eines gemeinsames Trainingsprogrammes für die Prüfer mit
    - Training an einem Ort / an einem Fallhammer,
    - mit verschiedenen Trainingsstufen (z.B. „Vorübung“, „gemeinsames Training“, „Kontrollübung“),
    - „Zertifikat über die Teilnahme am Training“ für die Prüfer und
    - regelmäßig z.B. im 2-Jahres-Rhythmus,
- Durchführung eines Ringversuchsprogramms speziell für die Methode A.14, Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) und zwar
    - mit Ringversuchen in regelmäßigen Zeitabständen wobei
    - RV-Instruktionen, Dateneingabeblätter auf Basis der jetzigen Angaben in Freitextfeldern weiterzuentwickeln sind und bei denen
    - besser geeignete RV-Konzepte und statistische Auswerteverfahren (d.h. speziell für qualitative Testmethoden) zu entwickeln und anzuwenden sind,

- Bestimmung einer Gruppe von Referenzlaboratorien / Referenzprüfer,
- Entwicklung von zertifizierten Referenzmaterialien (CRM),
- Entwicklung von alternativen, gleichwertigen (Referenz-) Prüfmethoden, die
    - objektiv und weitgehend unabhängig vom Faktor Mensch funktionieren und als
    - Alternative für momentan nicht benennbare Referenzlaboratorien / Referenzprüfer / Referenzmaterialien eingesetzt werden können.

8 Literatur

[1] Antoni S, Kunath K, Lüth P, Schlage R, Simon K, Uhlig, S, Wildner W, Zimmermann C (2011) Evaluation of the interlaboratory test on the method UN test O.1 "Test for oxidizing solids" with sodium perborate monohydrate 2005/06. (2011), BAM Berlin, ISBN 978-3-9814281-2-4 http://www.bam.de/en/service/publikationen/onlinepublikationen.htm.

[2] DIN 38402-45: German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — General information (group A) — Part 45: Interlaboratory comparisons for proficiency testing of laboratories (A 45), September 2003.

[3] DIN EN ISO/IEC 17043: Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen, Mai 2009

[4] ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation

[5] Joint Committee for Guides in Metrology (2008) Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections) BIPM, http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html

[6] ProLab Plus 2.18 – The software package for method interlaboratory tests and proficiency tests; specially modified version of the software package, QuoData GmbH, Dresden.

[7] Uhlig S, Lischer P (1998) Statistically-based performance characteristics in laboratory performance studies; Analyst, 123, 167-172.

[8] Uhlig S, Niehwöhner L, Gowik P (2011) Can the usual validation standard series for quantitative methods, ISO 5725, be also applied for qualitative methods?; Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement, Volume 16, Number 11, 533-537

[9] van der Veen AMH, Nater DAG (1993) Sample preparation from bulk samples – an overview; Fuel Processing Technology 36, 1-7

[10] Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethoden gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), Amtsblatt der Europäischen Union, L 142, 31.5.2008.