

Vergleichsuntersuchung zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts auf Rohrinneisen von Kupferrohren

Kinzel, A. (1)

Die Materialprüfanstalt für Werkstoffe und Produktionstechnik (MPA Hannover) hat in Zusammenarbeit mit der Gütegemeinschaft Kupferrohr e.V., Düsseldorf, im Jahr 2008 eine Vergleichsuntersuchung bzgl. der Messung des Kohlenstoffgehalts auf den Innenseiten von Kupferrohren durchgeführt.

Insgesamt haben an dieser Vergleichsuntersuchung 13 Labore von Herstellern und neutralen Prüfstellenteilgenommen, davon wurden 11 Prüfungen in werkseigenen Laboren und 2 Prüfungen durch Vergabe an externe Labore durchgeführt. Vier Labore waren für diese Prüfung zum Zeitpunkt der Vergleichsuntersuchung gem. ISO 17025 akkreditiert.

Verfahrensbeschreibung

Grundlage für die Durchführung der Prüfungen waren die maßgeblichen technischen Regelwerke. Diese waren zum Zeitpunkt der Vergleichsuntersuchung:

- RAL RG 641-1 (2004-07)
„Güte- und Prüfbestimmungen für das Gütezeichen Kupferrohr der Gütegemeinschaft Kupferrohr e.V.“
- DVGW GW 392 (2002-06)
„Nahtlosgezogene Rohre aus Kupfer für Gas- und Trinkwasser-Installationen und nahtlosgezogene, innenverzinnte Rohre aus Kupfer für Trinkwasser-Installationen; Anforderungen und Prüfungen“
- DIN EN 1057 (2006-08)
„Kupfer und Kupferlegierungen – Nahtlose Rundrohre aus Kupfer für Wasser- und Gasleitungen für Sanitärinstallationen und Heizungsanlagen“
- DIN EN 723 (1996-10)
„Kupfer und Kupferlegierungen – Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf der Innenoberfläche von Kupferrohren oder Fittings durch Verbrennen“
- prEN 723 (2007-10)

„Kupfer und Kupferlegierungen – Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf der Innenoberfläche von Kupferrohren oder Fittings durch Verbrennen“

Zwischenzeitlich sind die DIN EN 723 als Ausgabe 2009-07, die RAL RG 641-1 als Ausgabe 2009-08 und das DVGW GW 392 als Ausgabe 2009-07 erschienen.

Für diese Vergleichsuntersuchung wurden drei Probenserien verwendet (Werkstoffzustand R220 in Dimension 15 x 1, R 250 in 18 x 1 und R 290 ebenfalls in 18 x 1). Jede dieser Probenserien bestand aus sechs Einzelproben, wovon jeweils fünf geprüft wurden und die sechste Probe als Rückstellprobe eingelagert wurde. Die Proben wurden hierzu aus der laufenden Produktion eines einzigen Herstellers entnommen und entstammen einem Ring bzw. einem Schuss, so dass eine notwendige Probenhomogenität als gegeben angenommen wurde. In 10 der 13 Labore wurde die Prüfung mittels Infrarot - Absorption gemessen, in zwei Laboren mittels des coulometrischen Verfahrens und in einem Labor mittels einer anderen Prüfmethode gem. EN 723.

Jedes Labor hat je Probenserie alle Einzelergebnisse mit vier Stellen hinter dem Komma in der Einheit [mgC/dm²] angegeben. In den Darstellungen werden aber nur die Maximal- und Minimalwerte, der aus diesen fünf Werten gebildete arithmetische Mittelwert sowie die aus der errechneten Standardabweichung ermittelte Messunsicherheit des Labors angegeben. Aus allen Mittelwerten des Kohlenstoffgehalts wurde wiederum ein Gesamtmit-

telwert gebildet, der im Weiteren als „Wahrer Wert“ angenommen wurde. Die Mittelwertbetrachtungen wurden auf diesen Wert bezogen.

Die Berechnung der Standardabweichung (SD) der jeweiligen fünf Einzelwerte erfolgte mittels Formel (1). Die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit erfolgte dann durch Erweiterung der Standardabweichung mit dem Faktor $k = 2$, so dass sich $U = 2 \times SD$ ergibt. Ebenfalls wurde aus den erweiterten Messunsicherheiten ein Mittelwert aller Messunsicherheiten berechnet und die laborbezogene Messunsicherheit auf diesen Mittelwert bezogen dargestellt. Gem. der EN 723 beträgt die zu erwartende Messunsicherheit für alle Verfahren $U = 0,01 \text{ mgC/dm}^2$.

$$SD = \sqrt{\frac{1}{5-1} \sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung

Die Ergebnisse der Labore können den Tabellen 1 bis 3 entnommen werden. Insgesamt ergaben sich bei den Rohren im Werkstoffzustand R220 in Dimension 15 x 1,0 der Minimalwert aller Labore zu 0,0095 mgC/dm², der Maximalwert zu 0,1240 mgC/dm² und der Mittelwert zu 0,0319 mgC/dm² (= „Wahrer Wert“ für R220) bei einer durchschnittlichen Messunsicherheit von 0,0080 mgC/dm². Bei den Rohren R250 in 18 x 1,0 ergaben sich der Minimalwert zu 0,0227 mgC/dm², der Maximalwert zu 0,1420 mgC/dm² und der Mittelwert zu 0,0454 mgC/dm² (= „Wahrer Wert“ für R250) bei einer durchschnittlichen Messunsicherheit von 0,0081 mgC/dm². Bei den Rohren R290 in 18 x 1,0 ergaben sich der Minimalwert zu 0,0308 mgC/dm², der

Maximalwert zu 0,1680 mgC/dm² und der Mittelwert zu 0,0762 mgC/dm² (= „Wahrer Wert“ für R290) bei einer durchschnittlichen Messunsicherheit von 0,0110 mgC/dm².

Bewertung der ermittelten Ergebnisse

Von Bedeutung ist, ob die Laborergebnisse im Vergleich zum „Wahren Wert“ bedeutsame Abweichungen zeigen und ob die Messunsicherheit der Laborergebnisse als „angemessen“ angesehen werden kann. Hierzu wurden sowohl die Abweichung des Labormittelwertes vom „Wahren Wert“ berechnet, als auch die Abweichung der Messunsicherheit des Labors vom Mittelwert der Messunsicherheiten. Als bedeutsame Abweichungen werden angesehen, wenn die Abweichung des Labormittelwertes vom „Wahren Wert“ das Doppelte der durchschnittlichen Abweichung übersteigt bzw. die Messunsicherheit des Labors das Doppelte der durchschnittlichen Messunsicherheiten übersteigt (unabhängig von der gemäß EN 723 zu erwartenden Messunsicherheit von 0,01 mgC/dm²).

Ergebnisse mit diesen bedeutsamen Abweichungen bei der Ermittlung des Kohlenstoffgehalts sind als „fragwürdig“ zu bezeichnen. Dabei wird bei den fragwürdigen Ergebnissen zwischen folgenden Gruppen unterschieden:

- „Fragwürdige Ergebnisse“:
Einzelne Ergebnisse sind außerhalb der zulässigen Abweichungen
- „Sehr fragwürdige Ergebnisse“:
Der Mittelwert liegt außerhalb der zulässigen Abweichungen, aber einzelne Ergebnisse liegen noch innerhalb der zulässigen Abweichungen
- „Äußerst fragwürdige Ergebnisse“:
Alle Ergebnisse liegen außerhalb der zulässigen Abweichungen

Bei den Rohren der Gruppe R220 betrug die durchschnittliche Abweichung (DA_{mR220}) vom „Wahren Wert“ 0,0118 mgC/dm², daher wurde die zulässige Abweichung zu $2 \times DA_{mR220} = 0,0236$ mgC/dm² definiert. Die durchschnittliche Messunsicherheit (U_{mR220}) betrug 0,0080 mgC/dm², daher wurde die zulässige Messunsicherheit zu $2 \times U_{mR220} \leq 0,0160$ mgC/dm²

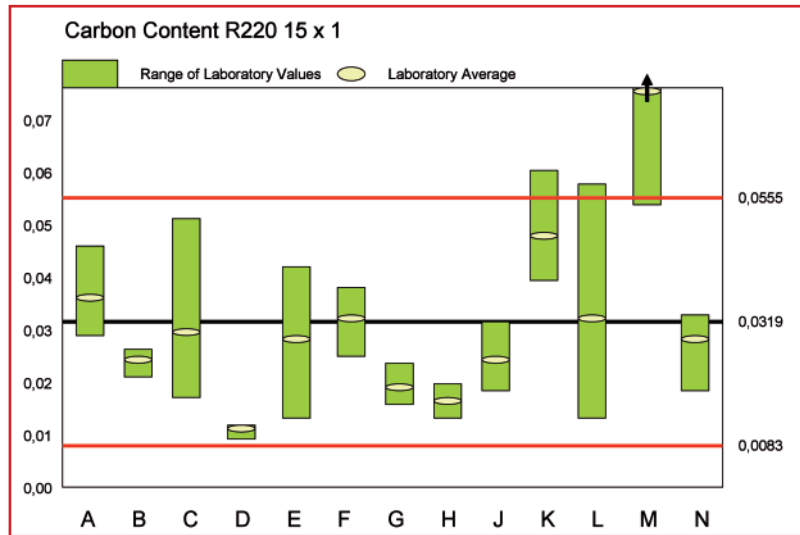


Bild 1: Graphische Auswertung der Ergebnisse R220

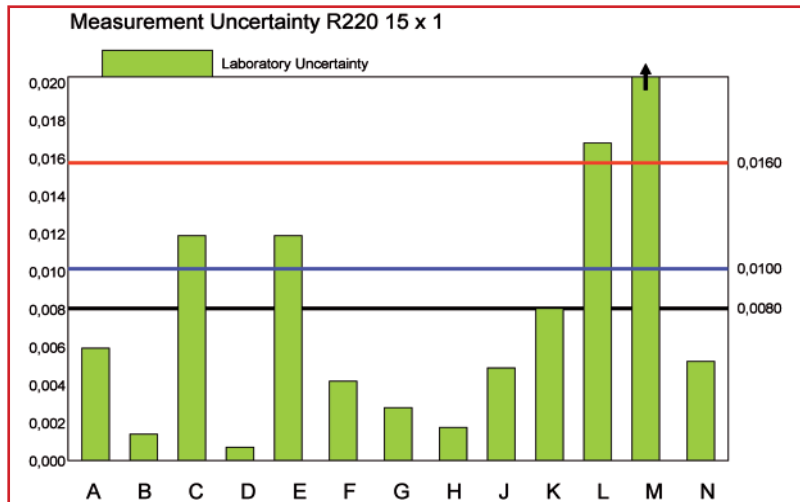


Bild 2: Graphische Auswertung der Messunsicherheit R220

Labor	C Min	C Max	Labor Aver	Labor U
A	0,0299	0,0463	0,0365	0,0059
B	0,0229	0,0267	0,0245	0,0016
C	0,0170	0,0519	0,0300	0,0120
D	0,0095	0,0115	0,0106	0,0007
E	0,0125	0,0436	0,0278	0,0120
F	0,0241	0,0370	0,0316	0,0042
G	0,0166	0,0234	0,0192	0,0027
H	0,0127	0,0183	0,0152	0,0019
J	0,0183	0,0321	0,0239	0,0050
K	0,0400	0,0600	0,0460	0,0080
L	0,0140	0,0589	0,0325	0,0167
M	0,0545	0,1240	0,0895	0,0279
N	0,0184	0,0334	0,0276	0,0053
Durchschnitt	0,0095	0,1240	0,0319	0,0080

Tabelle 1: Einzelwerte für R220 in 15 x 1,0

- C Min = Minimaler Wert des Kohlenstoffgehalts in [mgC/dm²]**
- C Max = Maximaler Wert des Kohlenstoffgehalts in [mgC/dm²]**
- Labor Aver = Labormittelwert des Kohlenstoffgehalts in [mgC/dm²]**
- Labor U = Messunsicherheit des Labors in [mgC/dm²]**

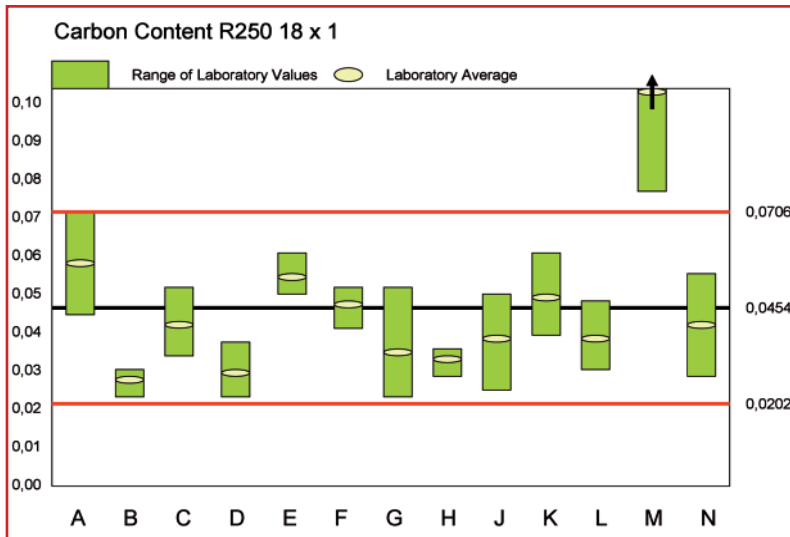


Bild 3: Graphische Auswertung der Ergebnisse R250

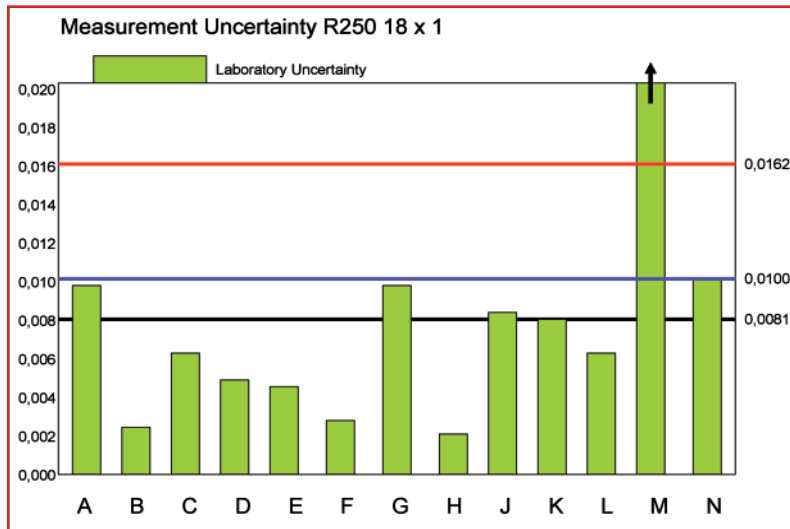


Bild 4: Graphische Auswertung der Messunsicherheit R250

Labor	C Min	C Max	Labor Aver	Labor U
A	0,0455	0,0704	0,0583	0,0097
B	0,0233	0,0294	0,0267	0,0026
C	0,0334	0,0518	0,0407	0,0063
D	0,0240	0,0372	0,0288	0,0049
E	0,0488	0,0601	0,0536	0,0043
F	0,0416	0,0503	0,0460	0,0032
G	0,0227	0,0512	0,0349	0,0097
H	0,0301	0,0350	0,0333	0,0017
J	0,0258	0,0481	0,0363	0,0086
K	0,0400	0,0600	0,0460	0,0080
L	0,0306	0,0477	0,0389	0,0061
M	0,0760	0,1420	0,1049	0,0292
N	0,0296	0,0543	0,0414	0,0104
Durchschnitt	0,0227	0,1420	0,0454	0,0081

Tabelle 2: Einzelwerte für R 250 in 18 x 1,0

dm² definiert. Die gem. EN 723 zu erwartende Messunsicherheit beträgt

U=0,01 mgC/dm². Die ermittelte Messunsicherheit ist damit zwar kleiner als

die gemäß Norm zu erwartende, aber die für diese Vergleichsuntersuchung zulässige Messunsicherheit ist deutlich größer als die gemäß Norm zu erwartende Messunsicherheit. Des Weiteren sind 3 von 13 Prüfungen (23,1 %) als „fragwürdig“ und die Messunsicherheit von 2 Laboren (15,3 %) als „nicht angemessen“ zu bezeichnen (siehe Bilder 1 und 2). So sind die Ergebnisse der Laboratorien „K“ und „L“ als „fragwürdig“ und die des Laboratoriums „M“ als „sehr fragwürdig“ einzustufen. Die Messunsicherheit der Laboratorien „L“ und „M“ ist als „nicht angemessen“ einzustufen und die Messunsicherheit der Laboratorien „C“, „E“, „L“ und „M“ ist größer als gemäß der EN 723 zu erwarten wäre.

Bei den Rohren der Gruppe R250 betrug die durchschnittliche Abweichung (DA_{mR250}) vom „Wahren Wert“ 0,0126 mgC/dm², daher wurde die zulässige Abweichung zu $2 \times DA_{mR250} = 0,0252$ mgC/dm² definiert. Die durchschnittliche Messunsicherheit (U_{mR250}) betrug 0,0081 mgC/dm², daher wurde die zulässige Messunsicherheit zu $2 \times U_{mR250} \leq 0,0162$ mgC/dm² definiert. Bzgl. des Vergleichs der Messunsicherheiten mit der EN 723 gilt für die Gruppe R250 das Gleiche wie für die Gruppe R290. Insgesamt war jedoch hier nur 1 von 13 Prüfungen (7,7 %) als „fragwürdig“ und die Messunsicherheit als „nicht angemessen“ zu bezeichnen (siehe Bilder 3 und 4). Dabei ist das Ergebnis des Labors „M“ als „äußerst fragwürdig“ einzustufen. Ebenfalls ist bei dem Labor „M“ die Messunsicherheit als „nicht angemessen“ einzustufen und größer als gemäß der EN 723 zu erwarten. Bei dem Labor „N“ ist die Messunsicherheit geringfügig größer (0,0104 mgC/dm² > 0,0100 mgC/dm²) als gem. EN 723 zu erwarten und daher als grenzgängig zu bezeichnen.

Bei den Rohren der Gruppe R290 betrug die durchschnittliche Abweichung (DA_{mR290}) vom „Wahren Wert“ 0,0174 mgC/dm², daher wurde die zulässige Abweichung zu $2 \times DA_{mR290} = 0,0348$ mgC/dm² definiert. Die durchschnittliche Messunsicherheit (U_{mR290}) betrug 0,0110 mgC/dm², daher wurde die zulässige Messunsicherheit zu $2 \times U_{mR290} \leq 0,0220$ mgC/dm² definiert. Weiterhin sind nunmehr 5 von 13

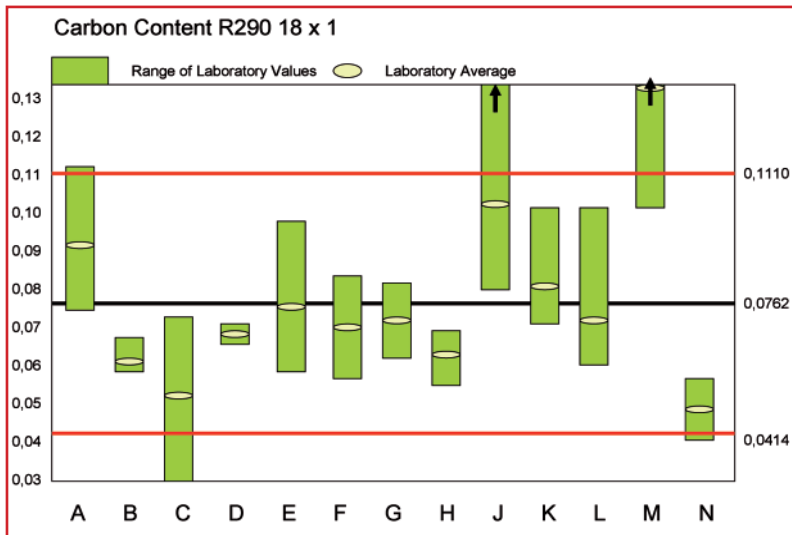


Bild 5: Graphische Auswertung der Ergebnisse R290

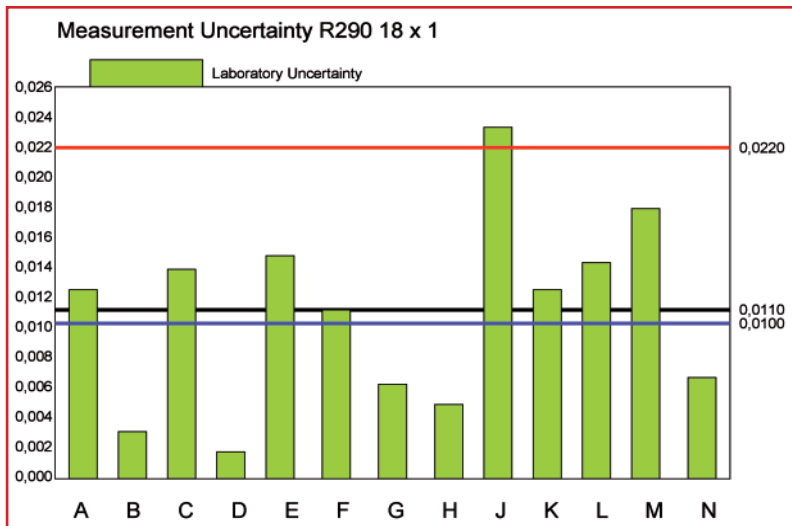


Bild 2: Graphische Auswertung der Messunsicherheit R220

Labor	C Min	C Max	Labor Aver	Labor U
A	0,0738	0,1114	0,0935	0,0125
B	0,0583	0,0660	0,0624	0,0032
C	0,0308	0,0718	0,0512	0,0138
D	0,0647	0,0696	0,0673	0,0017
E	0,0573	0,0966	0,0745	0,0146
F	0,0559	0,0836	0,0680	0,0110
G	0,0636	0,0800	0,0699	0,0058
H	0,0556	0,0687	0,0621	0,0048
J	0,0785	0,1450	0,1016	0,0233
K	0,0700	0,1000	0,0800	0,0126
L	0,0598	0,0989	0,0702	0,0148
M	0,1020	0,1680	0,1430	0,0184
N	0,0398	0,0546	0,0475	0,0065
Durchschnitt	0,0308	0,1680	0,0762	0,0110

Tabelle 3: Einzelwerte für R290 in 18 x 1,0

Prüfungen (38,5 %) als „fragwürdig“ und die Messunsicherheit eines Labors (7,7 %) als „nicht angemessen“ zu bezeichnen (siehe Bilder 5 und 6).

So sind die Ergebnisse der Labore „A“, „C“, „J“, und „N“ als „fragwürdig“ und die Ergebnisse des Labors „M“ als „sehr fragwürdig“ einzustufen. Bei der Messunsicherheit ist festzustellen, dass zwar nur 1 Labor keine angemessene Messunsicherheit im Sinne dieses Ringversuches aufweist (Labor „J“), jedoch bereits der Mittelwert der Messunsicherheit größer ist, als gemäß EN 723 zu erwarten wäre. Legt man den Grenzwert der EN 723 zu Grunde, dann sind die Messunsicherheiten von immerhin 8 Laboren (61,5 %) als nicht angemessen einzustufen.

Auffällig ist ferner, dass die in dieser Vergleichsuntersuchung ermittelte zulässige Messspanne bei Rohren aller Gruppen die durchschnittlichen Messunsicherheiten übersteigt. So beträgt die zulässige Messspanne bei Rohren der Gruppe R220 bezogen auf den Mittelwert 147 % und bezogen auf den Maximalwert 38 %. Bei den Rohren der Gruppe R250 (bez. auf Mittelwert 111 %, auf Maximalwert 35 %) und R290 (bez. auf Mittelwert 91 %, auf Maximalwert 41 %) ist das Bild ähnlich. Diese Streuungen sind daher nicht alleine durch die Messungen erklärbar, so dass doch von deutlicheren Inhomogenität der Kohlenstoffbelegung auf der Rohrinneenseite ausgegangen werden muss.

Von den insgesamt 13 teilnehmenden Laboren waren 4 Labore für die Prüfung gem. ISO 17025 akkreditiert. Daher ist auch ein Vergleich der Ergebnisse der nicht-akkreditierten Labore mit den Ergebnissen der akkreditierten Labore interessant. Vergleicht man die jeweiligen Mittelwerte bzgl. des Kohlenstoffgehalts der beiden Laborgruppen, so kann man keine signifikanten Unterschiede feststellen. Es ist aber festzuhalten, dass bei den akkreditierten Laboren die Anzahl „fragwürdiger Ergebnisse“ geringer ist (Quote: 16,7 %) als bei den nicht-akkreditierten Laboren (25,9 %). Weiterhin muss festgehalten werden, dass bei den akkreditierten Laboren keine „sehr fragwürdigen“ oder „äußerst fragwürdigen Ergebnisse“ festgestellt werden mussten.

Vergleicht man die jeweiligen Messunsicherheiten dieser beiden Laborgruppen, so kann man feststellen, dass

die durchschnittliche Messunsicherheit bei den akkreditierten Laboren deutlich geringer ist als bei den nicht-akkreditierten Laboren. Ebenfalls ist die Anzahl der „nicht angemessenen Messunsicherheit“ bei den akkreditierten Laboren geringer (Quote: 8,3 %) als bei den nicht-akkreditierten Laboren (11,1 %). Bezogen auf die gemäß EN 723 zu erwartende Messunsicherheit zeigt sich auch hier, dass die zu erwartende Messunsicherheit bei den akkreditierten Laboren eher eingehalten (Einhaltungsquote: 75 %) wird als von den nicht-akkreditierten Laboren (63 %).

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

An der gemeinsam von der MPA Hannover und der Gütegemeinschaft Kupferrohr e.V. durchgeführten Vergleichsuntersuchung haben insgesamt 13 Labore von Herstellern und neutralen Prüfstellen teilgenommen. Die Prüfungen wurden praxisnah an drei verschiedenen Probemustern durchgeführt.

Die Ermittlung des Kohlenstoffgehalts kann insgesamt als „Zufrieden stellend“, aber nicht als „gut“ bezeichnet werden. Dies ist darin begründet, dass knapp ein Viertel aller Ergebnisse (23,1 %) als „fragwürdig“ angesehen werden müssen. Dabei waren 22,2 % aller „fragwürdigen Ergebnisse“ als „sehr fragwürdig“ und 11,1 % als „äußerst fragwürdig“ einzustufen. Dies bedeutet, dass ein Drittel aller „fragwürdigen Ergebnisse“ und insgesamt immerhin 7,7 % aller Ergebnisse als bedenklich einzustufen sind.

Die ermittelten Messunsicherheiten können insgesamt auch nur als „Zufrieden stellend“, aber nicht als „gut“ bezeichnet werden. So musste zwar nur bei 10,3 % aller Messergebnisse die Messunsicherheit als „nicht angemessen“ bezeichnet werden, jedoch waren in 33,3 % der Messunsicherheiten größer als gemäß der EN 723 zu erwarten wäre.

Bei einem Vergleich von akkreditierten und der nicht-akkreditierten Labore muss festgestellt werden, dass bei den quantitativen Kohlenstoffwerte keine signifikanten Unterschiede fest-

zustellen waren, jedoch bei den akkreditierten Laboren keine „sehr fragwürdigen“ oder „äußerst fragwürdigen“ Ergebnisse festgestellt wurden und die Messunsicherheiten bei den akkreditierten Laboren zumeist kleiner sind und diese Labore die zu erwartende Messunsicherheit gemäß EN 723 besser einhalten als die nicht-akkreditierten Labore.

Letztlich ist jedoch die Frage aufzuwerfen, ob eine einzige Messung des Kohlenstoffgehaltes für eine Zertifizierung eines Rohres unter Berücksichtigung der im Ringversuch ermittelten zulässigen Messstreuungen von bis zu 0,07 mgC/dm² (und damit teilweise 50 % des zulässigen Grenzwertes) beim selben Material genügt? Es sollte daher in den Fachkreisen diskutiert werden, ob mehrere Bestimmungen des C-Gehaltes (bspw. 3 bis 5) an einem einzelnen Rohr zielführend wären.

(1) Dr.-Ing. Andreas Kinzel / MPA Hannover