

Auswertung des 55. Länderübergreifenden Ringversuches

- Anlagen:
- Parameterangaben (Toleranzgrenzen und Sollwerte)
 - Grafische Darstellung der Vergleichsstandardabweichungen
 - Zusammenfassung der Labormittelwerte
 - Grafische Darstellung der Ergebnisse (Einzeldarstellungen je Parameter und Niveau)
 - Grafiken der z_u -Scores aller Teilnehmer
 - Methodenspezifische Auswertung TN_b

Der Ringversuch wurde vom LAWA-Arbeitskreis als länderübergreifender Ringversuch konzipiert und dient der Notifizierung nach Fachmodul Wasser [1]. Somit gelten für alle ausrichtenden Bundesländer Baden-Württemberg, Niedersachsen und Sachsen einheitliche Bedingungen zur Probenherstellung, Auswertung und Bewertung.

Zu analysieren waren die Parameter AOX, BSB_5 , CSB, TN_b und TOC.

Für alle Parameter ist als Matrix gereinigtes Abwasser einer kommunalen Kläranlage verwendet worden, das über 5 μm filtriert wurde. Zusätzlich wurde das filtrierte Abwasser für den Parameter BSB_5 gammabestrahlt, um jegliche mikrobielle Aktivität zu verhindern.

Für die Parameter AOX, BSB_5 und CSB wurde das filtrierte Abwasser mit Standardlösungen aufgestockt. Für die Parameter TOC und TN_b erfolgte die Herstellung der verschiedenen Konzentrationsniveaus durch Zusatz von Standardlösungen und homogenisiertem Belebtschlamm mit einer Korngröße kleiner 0,08 mm. Alle Proben wurden entsprechend der Normen konserviert und sofort nach Herstellung kühl gelagert.

Die Auswertung ist unter Anwendung des LAWA-Merkblattes A-3 nach der robusten Q-Methode unter Einbeziehung des Hampel-Schätzers durchgeführt worden [2] [3].

Mittels Q-Methode wurden die Vergleichsstandardabweichungen berechnet.

Der Hampel-Schätzer dient zur Berechnung des Mittelwertes (zugewiesener Wert).

Für die Berechnung des Mittelwertes und der Vergleichsstandardabweichung wurden nur die Ergebnisse berücksichtigt, die auf Grundlage der für den Ringversuch zugelassenen genormten Analysenverfahren ermittelt worden waren. Dieser berechnete Mittelwert wurde als Sollwert definiert.

Tabelle Zugelassene Analysenmethoden:

AOX	DIN EN ISO 9562:2005-02 (H 14) (Säulenverfahren)
BSB_5	DIN EN 1899-1 (H51)
CSB	DIN 38409-H41:1980-12
TN_b	DIN EN 12260: 2003-12 (H 34) DIN EN ISO 11905-1: 1998-08 (H 36)
TOC	DIN EN 1484: 1997-08 (H 3)

Alle nach anderen Verfahren ermittelten Ergebnisse wurden für die statistischen Berechnungen nicht berücksichtigt.

Zwischen den berechneten Vergleichsstandardabweichungen der Konzentrationsniveaus treten immer zufällige Unterschiede auf. Um zu vermeiden, dass diese Unterschiede zu einer unterschiedlich strengen Bewertung der Labore führen, wurde für die Auswertung mit Ausnahme des Parameters TOC das Verfahren mit Varianzfunktion nach DIN 38402-45 Abschnitt 10.3 genutzt (Zusammenhang zwischen Konzentration und Vergleichsstandardabweichung aller Konzentrationsniveaus). In der Anlage „Grafische Darstellung der Vergleichsstandardabweichungen“ wird die robust berechnete relative Vergleichsstandardabweichung und deren Limitierung je Parameter und Probe dargestellt. Für die Parameter BSB_5 und CSB ist die Varianzfunktion konzentrationsunabhängig und somit gilt für alle Niveaus die gleiche Soll-Standardabweichung.

Für die jeweils berechneten Vergleichsstandardabweichungen (Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung σ_{pt}) wurden Ober- und Untergrenzen festgelegt, um zu große oder zu kleine Toleranzgrenzen zu vermeiden und um eine gleiche Bewertung der Labore zwischen den verschiedenen Ausrichtern zu gewährleisten. War die berechnete Vergleichsstandardabweichung größer als die festgelegte Obergrenze, wurde die Vergleichsstandardabweichung auf die Obergrenze limitiert (d. h. der Toleranzbereich wurde kleiner). Dies traf beim jeweils niedrigsten Niveau für AOX und TOC zu.

War die berechnete Vergleichsstandardabweichung kleiner als die festgelegte Untergrenze, wurde die Vergleichsstandardabweichung auf die Untergrenze limitiert (d. h. der Toleranzbereich wurde größer). Dies trat beim höchsten Niveau des Parameters AOX und jeweils bei den beiden höheren Konzentrationsniveaus von TN_b und TOC auf. Lag die berechnete Vergleichsstandardabweichung innerhalb der festgelegten Ober- und Untergrenze, wurde die berechnete Vergleichsstandardabweichung zur Ermittlung der Toleranzgrenzen verwendet.

Durch den Zusatz von Belebtschlamm hat sich bei TN_b im Gegensatz zum Parameter TOC die Standardabweichung nicht wesentlich erhöht.

In der Anlage „Parameterangaben“ werden die Daten zusammengefasst dargestellt:

- die festgelegten Ober- und Untergrenzen der Vergleichsstandardabweichung (RSTMax, RSTMin)
- die berechnete Vergleichsstandardabweichung (rel. STD)
- die zur Auswertung verwendete Vergleichsstandardabweichung (Rel. Soll-STD).

Zur Bewertung der Laboratorien wurden die Toleranzgrenzen mit Hilfe der z_u -Scores ermittelt. In diese Berechnung gehen der Mittelwert und die Vergleichsstandardabweichung ein.

Werte mit $z_u > |2|$ wurden als falsch bewertet.

Für den Parameter TN_b wurde eine methodenspezifische Auswertung vorgenommen (Anlage). Hierbei wurden die z_u -Scores folgendermaßen bewertet:

z_u -Score $> 13,01$ zu wenig bzw. zu viel

z_u -Score $13,01$ bis $12,01$ wenig bzw. viel

z_u -Score $\leq 12,01$ richtig, d. h. innerhalb der Toleranzgrenzen.

Methodische Auffälligkeiten wurden nicht festgestellt.

Die erfolgreiche Teilnahme wird für einen Parameter bestätigt, wenn zwei von drei Werten innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und die Vorgaben der Rahmenbedingungen eingehalten worden sind. Es erfolgt keine Gesamtbewertung des Ringversuchs.

Für alle anderen Werte wurden die z_u -Scores auf Grundlage des berechneten Sollwertes und der Soll-Standardabweichung ermittelt. Mit Hilfe der Einzeldarstellungen aller z_u -Scores in der Anlage zum Zertifikat kann der Leistungsumfang für die analysierten Parameter unabhängig von der Einhaltung der LÜRV-Rahmenbedingungen nachgewiesen werden.

Da nach Sächsischer Eigenkontrollverordnung keine Vorgaben zur Anwendung der Analysenverfahren gemacht werden, kann die Anlage zum Zertifikat auch zur Bestätigung nach Sächsischer Eigenkontrollverordnung genutzt werden.



A. Simon

Literatur

[1] FACHMODUL Wasser „Kompetenznachweis und Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen (Untersuchungsstellen) im wasserrechtlich geregelten Umweltbereich“ (Stand 13.11.2015) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

[2] DIN 38402-45; 2014-06: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45)

[3] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Merkblatt A 3

Herausg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser,

<https://www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html>