

## Rahmenbedingungen zum 39. Länderübergreifenden Ringversuch – Tri-bis Hexachlorbenzole in Abwasser – 09/2015

### Parameter

- 1,2,3-Trichlorbenzol
- 1,2,4-Trichlorbenzol
- 1,3,5-Trichlorbenzol
- 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol
- Pentachlorbenzol
- Hexachlorbenzol
- Summe der Trichlorbenzole

### Matrix

kommunales Abwasser, abgesetzt, filtriert, mit UV-Licht bestrahlt.

### Termine

Anmeldung bis: **10. Juli 2015**  
 an das: LANUV NRW  
 FG 61.1-D  
 Leibnizstr. 10  
 45659 Recklinghausen

Fax: 0211/1590-2415

Probenversand: **09. September 2015** (Versand per Expressdienst)  
 Probenankunft: **10. September 2015** (bis 12:00 Uhr)  
 Analytik bis: **24. September 2015**

**Ergebnisabgabe: bis 02. Oktober 2015, 24:00 Uhr, schriftlich (Post, Fax)  
 beim Veranstalter  
 Achtung! Ausschlussfrist, Eingangsdatum entscheidet!  
 Später eingehende Werte werden nicht akzeptiert!**

### Probendetails

3 x 2 1000-ml-Braunglasflaschen mit Schliffstopfen. Die Konservierung erfolgt durch Kühlung und Zugabe von Natriumazid.

### Zugelassene Analyseverfahren

Parameter	Methode	Verfahren	Bemerkungen
Tri- bis Hexa- chlorbenzole	GC FM Tb. 6	DIN EN ISO 6468: 1997-02 (F1)* DIN 38407-F 2: 1993-02* DIN 38407-F37: 2013-11	* eine massenspektrometri- sche Detektion ist zugelassen

**Die Wahl der Analyseverfahren kann ggf. durch länderspezifische Regelungen weiter eingeschränkt sein (s. u.).**

Andere Analyseverfahren sind nicht zugelassen und ihre Anwendung führt zu einer negativen Bewertung.

### Arbeitsbereich

Bei der Auswahl der Verfahren ist sicherzustellen, dass folgende untere Grenzen des Arbeitsbereichs erreicht werden können:

Parameter	untere Grenze des Arbeitsbereiches
1,2,3-Trichlorbenzol	5 ng/l
1,2,4-Trichlorbenzol	5 ng/l
1,3,5-Trichlorbenzol	5 ng/l
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	5 ng/l
Pentachlorbenzol	5 ng/l
Hexachlorbenzol	5 ng/l
$\Sigma$ Trichlorbenzole	-

### Konzentrationen

In den Ringversuchsproben können Konzentrationen enthalten sein, die deutlich über den Konzentrationen in Routineproben liegen. Gemäß DIN EN ISO/IEC 17043 muss der Ringversuchsveranstalter angemessene Vorsichtsmaßnahmen zu Verhinderung der Fälschung von Ergebnissen treffen. Dazu muss das Verhältnis aus gesamtem Konzentrationsbereich über alle Niveaus und den einzelnen Toleranzbereichen ausreichend groß sein.

### Durchführung der Analytik

Die Proben sind vom Teilnehmerlabor vollständig selbst wie Routineproben zu untersuchen (im eigenen Labor mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik ist nicht zulässig. Die Dokumentation der Rohdaten ist vorzuhalten.

**Die Proben sind in der Zeit vom 10. September 2015 bis zum 24. September 2015 zu untersuchen.**

### Angabe des Ergebnisses

Es sind je Probe zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen. Anzugeben ist der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in ng/l mit drei signifikanten Stellen.

### Auswertemethodik

Die statistische Auswertung der Daten dieses Ringversuchs erfolgt nach DIN 38402 - A 45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“ mit Hilfe des kombinierten Schätzverfahrens Hampel/Q-Methode, ein Verfahren der robusten Statistik. Als zugewiesener Wert  $x_{pt}$  wird der robuste Gesamtmittelwert mittels Hampel-Schätzer aus den Teilnehmerdaten zugrunde gelegt, da es sich um matrixbehaftetes Material handelt und daher keine ausreichend rückführbaren Referenzwerte zur Verfügung stehen.

Die mit der Q-Methode berechneten Vergleichsstandardabweichungen  $s_R$  werden zunächst als Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  festgelegt und zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen.

Um Ungerechtigkeiten bei der Bewertung unterschiedlicher Konzentrationsniveaus zu vermeiden, wird ggf. geprüft, in wieweit dies mit der Anwendung der Varianzfunktion vermieden werden kann. Diese Entscheidung erfolgt nach Vorlage aller Daten.

Folgende Ober- und Untergrenzen werden zur Limitierung von  $\sigma_{pt}$  festgelegt:

Untergrenze: 10%

Obergrenze: 30%

Aus zugewiesenem Wert  $x_{pt}$  und Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  wird für jeden Messwert  $x$  nach folgender Formel ein z-Score berechnet:

$$z - \text{Score} = \frac{(x - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

Dieser z-Score wird gemäß den Vorgaben des LAWA-Merkblatts A-3 mittels Korrekturfaktoren zu  $z_U$ -Scores modifiziert.

Als Toleranzgrenze wird  $|z_U| = 2,0$  festgelegt.

### **Gesamtbewertung**

Es erfolgt keine Bewertung des gesamten Ringversuchs durch den Ringversuchsveranstalter, sondern nur der einzelnen Parameter inkl. der Summe der Trichlorbenzole. Ein Parameter ist dann erfolgreich bestimmt, wenn mindestens 2 von 3 Werten eines Parameters innerhalb der Toleranzgrenzen liegen.

Als nicht erfolgreich analysiert gelten:

- 1) Nicht bestimmte Werte
- 2) Werte, die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs“ angegeben werden,
- 3) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren,
- 4) Werte, die mit einem von den vorgegebenen Analysenverfahren abweichenden Verfahren ermittelt werden,
- 5) Werte, die nicht innerhalb des vorgegebenen Analysenzeitraumes ermittelt werden und
- 6) Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintreffen.

Falls Ihr Labor eine Notifizierung besitzt, kann sich Ihre für Sie zuständige notifizierende Stelle eine zusätzliche Gesamtbewertung des Ringversuchs bzw. ausgewählter Parameter vorbehalten.

### **Ausfall von Proben oder Parametern**

Bei Ausfällen von Proben oder Parametern durch einen Fehler des Veranstalters muss der Ringversuch seitens des Ringversuchsveranstalters nicht wiederholt werden, sofern folgende Bedingungen eingehalten werden:

- Gleichbehandlung aller Teilnehmer
- Kein Nachteil für einzelne Teilnehmer durch reduzierten Proben-Parameter-Satz.

### **Kosten**

Die Gebühr für diesen Ringversuch richtet sich nach dem LAWA-Merkblatt A-3 und beträgt **€412,50**.

## **Länderspezifische Hinweise zum 39. Länderübergreifenden Ringversuch –Tri- bis Hexachlorbenzol in Abwasser –**

Die Ergebnisse dieses Ringversuchs werden in allen Bundesländern anerkannt. Somit entfällt für die Untersuchungsstellen eine unnötige Mehrfachbeteiligung an gleichen Ringversuchen in mehreren Bundesländern. Hierzu sind jedoch die ggf. vorhandenen länderspezifischen Regelungen zu beachten.

### **Baden-Württemberg**

Untersuchungsstellen, die nach der "Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über sachverständige Stellen in der Wasserwirtschaft" vom 2. Mai 2001 anerkannt sind, sind verpflichtet, mit den anerkannten Parametern und Verfahren an diesem Ringversuch teilzunehmen.

### **Bayern**

Untersuchungsstellen mit einer entsprechenden Zulassung nach LaborV und VSU Boden und Altlasten (Untersuchungsbereich 4 c) sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen.

### **Berlin**

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Akkreditierungen/Zulassungen nach der Berliner IndV und für Abwasseruntersuchungen nach § 68 Abs. 1 BWG.

### **Brandenburg:**

Untersuchungsstellen, die eine Zulassung für Parameter dieses Ringversuches nach der Untersuchungsstellen-Zulassungsverordnung (UstZulV) vom 17.12.1997 (zuletzt geändert durch Gesetz vom 19.12.2011) zur Untersuchung von Abwasser gemäß § 73 Abs. 1 des Brandenburgischen Wassergesetzes (BbgWG), zur Untersuchung von Indirekteinleitungen gemäß § 74 Satz 1 letzter Halbsatz BbgWG oder zur Untersuchung für die amtlichen Überwachung von Abwassereinleitungen gemäß § 110 des BbgWG besitzen, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch verpflichtet. Untersuchungsstellen, die eine solche Zulassung beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen.“

### **Bremen**

- keine -

### **Hamburg:**

Gemäß der "Verordnung über Anforderungen an Wasser- und Abwasseruntersuchungsstellen und deren Zulassung" vom 14.08.2001 werden alle Untersuchungsstellen, die eine Zulassung für den Teilbereich 6 besitzen, verpflichtet, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Es sind die im "Merkblatt zur Zulassung von Messstellen im Wasser- und Abwasserbereich im Bundesland Hamburg" angegebenen Analyseverfahren anzuwenden.

### **Hessen**

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Laboratorien, die nach § 5 EKVO (i.d. Fassung vom 21.01.2000) und § 9 EKVO (i.d. Fassung vom 21.01.2000) in Hessen zugelassen sind. Im Rahmen des EKVO-Anerkennungsverfahrens in Hessen haben Sie sich verpflichtet: "Regelmäßig an den von der HLUG veranlassten Ringversuchen bzw. Vergleichsmessungen zwischen den Untersuchungsstellen teilzunehmen". Eine Teilnahmepflicht besteht bei diesem Ringversuch für alle Parameter, für die Sie anerkannt sind. Darüber hinaus ist eine freiwillige Teilnahme mit nicht anerkannten Parametern möglich. Laboratorien, die sich im Anerkennungsverfahren gem. EKVO befinden, wird die Teilnahme an diesem Ringversuch dringend nahe gelegt. Nach EKVO staatlich anerkannte Laboratorien müssen die Analysenverfahren, für die sie zugelassen sind anwenden. Abweichende Verfahren können nicht anerkannt werden.

### **Mecklenburg-Vorpommern:**

Untersuchungsstellen, die mit der behördlichen Überwachung von Abwassereinleitungen beauftragt sind, sollen, sofern sie hierfür Parameter dieses Ringversuches bestimmen, an dem Länderübergreifenden Ringversuch teilnehmen. Den übrigen Untersuchungsstellen, die eine Zulassung aufgrund der Verordnung über die Anerkennung als sachverständige Stelle für Abwasseruntersuchungen (AsSA-VO) vom 14. Dezember 2005 (GVOBl. M-V S. 667) besitzen oder beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen. Der erfolgreiche Abschluss wird als Nachweis der externen Qualitätssicherung gemäß § 8 Abs. 3 der Verordnung anerkannt.

### **Niedersachsen:**

Staatlich anerkannte Untersuchungsstellen der wasser- und abfallrechtlichen Überwachung nach § 125 NWG und § 44 NAbfG sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen, sofern sie für die in diesem Ringversuch geprüften Parameter anerkannt sind. Hierbei ist das Verfahren anzuwenden, für das die Anerkennung erteilt wurde. Das Bestehen des Ringversuchs ist für Laboratorien, die sich im Anerkennungsverfahren befinden, noch keine hinreichende Voraussetzung für die Erlangung der Anerkennung.

### **Nordrhein-Westfalen**

Untersuchungsstellen mit einer Zulassung nach § 17 LBodSchG (Untersuchungsbereich 4) werden verpflichtet, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Dabei ist das im jeweiligen Zulassungsbescheid angegebene Analysenverfahren anzuwenden. Darüber hinaus dient dieser Ringversuch zur Hilfestellung bei der Auswahl geeigneter Untersuchungsstellen für die Selbstüberwachung von Abwassereingleitungen nach §§ 60 bzw. 60a LWG.

### **Rheinland-Pfalz:**

Laut Wassergesetz für das Land Rheinland-Pfalz (Landeswassergesetz - LWG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 22. Januar 2004 (GVBl. 2004, S.54), Stand: 23.11.2011 (GVBl. 2011, S. 402) benötigt der Beauftragte nach §57 „Eigenüberwachung“ keine besondere Zulassung. Die Eignungsprüfung ist eine zivilrechtliche Angelegenheit zwischen Auftraggeber und Auftragnehmer. Daher bietet sich an, dass die Laboratorien sich notifizieren / akkreditieren lassen, um beim Vertragsabschluß diese Unterlagen vorzuweisen. Eine Notifizierung ist in Rheinland-Pfalz nicht vorgesehen.

### **Saarland:**

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der externen Analytischen Qualitätssicherung für Laboratorien, die nach § 5 der Eigenkontrollverordnung - EKVO des Saarlandes zugelassen sind. Für Laboratorien mit einer entsprechenden Zulassung besteht laut Zulassungsbestimmungen die Pflicht zur Teilnahme am Ringversuch. Die Teilnahme wird nur berücksichtigt, wenn der gesamte Parameterumfang analysiert wird bzw. alle mit dem Zulassungsbescheid übereinstimmenden Parameter analysiert werden.

### **Sachsen**

Auftragsanalytik für behördliche Stellen nach § 112 SächsWG vom 12. Juli 2013, rechtsbereinigt mit Stand vom 1. Mai 2014, setzt die erfolgreiche Ringversuchsteilnahme für die im Auftrag benannten Parameter voraus.

### **Sachsen-Anhalt**

Die Teilnahme am Ringversuch bewirkt keinerlei Zulassung oder Auftrag für Wasseruntersuchungen zur behördlichen Überwachung in Sachsen-Anhalt.

### **Schleswig-Holstein**

Untersuchungsstellen (Laboratorien) mit einer Zulassung nach der Landesverordnung über die Zulassung von Wasseruntersuchungsstellen (ZWVO) für den entsprechenden Teilbereich bzw. für die entsprechenden Parameter – sind verpflichtet, sich an diesem Ringversuch zu beteiligen. Die Ergebnisse des Länderübergreifenden Ringversuchs werden als wiederkehrende AQS-Maßnahme für die Zulassung nach ZWVO verwendet.

Untersuchungsstellen die eine entsprechende Zulassung beantragt haben oder beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen

### **Thüringen**

Die erfolgreiche Teilnahme am 32. Länderübergreifenden Ringversuch ist Voraussetzung für folgende Zulassungen:

1. Thüringer Abwassereigenkontrollverordnung – ThürAbwEKVO vom 23. August 2004 i.V. mit der Ersten Verordnung zur Änderung der Thüringer Abwassereigenkontrollverordnung vom 10. September 2009
2. Thüringer Deponieeigenkontrollverordnung – ThürDepEKVO vom 08. August 1994

Zur erfolgreichen Teilnahme an diesem Ringversuch sind weiterhin alle Laboratorien verpflichtet, die Auftragsanalytik im zu bewertenden Parameterspektrum für die Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie durchführen bzw. sich dafür bewerben.

**Für Sie gelten die länderspezifischen Regelungen des Bundeslandes, in dem Ihr Labor eine Anerkennung (Zulassung) hat.**