

Rahmenbedingungen zum 27. Länderübergreifenden Ringversuch - Elemente in Abwasser, 11/2011 -

Parameter

Aluminium, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Zink

Matrix

Kommunales Abwasser, abgesetzt, filtriert

Termine

Anmeldung bis: 12.08.2011

Probenversand: 07.11.2011

Analytik bis: 18.11.2011

**Ergebnisabgabe: bis 25. November 2011, 24:00 Uhr,
schriftlich beim Veranstalter,
Achtung! Ausschlussfrist,
Eingangsdatum entscheidet!
Später eingehende Werte werden nicht
akzeptiert!**

Probenverteilung

Versand per Post bzw. Expressdienst.

Sollte bei Anmeldung zum LÜRV 27 bis eine Woche vor Probenausgabe (s. o.) kein weiteres Schreiben mit weiteren Ringversuchsdetails eingegangen sein, sind diese telefonisch anzufordern.

Probendetails

- 3 Proben je 500 ml (PE-Flasche) zur Bestimmung der Parameter Aluminium, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel, Zink. Konservierung mit HNO_3 (pH 2,1)

Hinweis: Im Normalfall ist dieses Volumen zur Bestimmung der o. g. Elemente ausreichend. Allerdings kann es vereinzelt den Fall geben, dass ein Laboratorium für die Analytik mehrere Verfahren anwendet, die alle den Einsatz größerer Volumina erfordern, so dass dann 500 ml tatsächlich zu wenig sind. Diese Labore werden deshalb aufgefordert, sich im Vorfeld der Probenverteilung zu melden. Sie bekommen dann 1000 ml Probevolumen.

- 3 Proben je 250 ml (Glasflasche) zur Bestimmung des Parameters Quecksilber. Konservierung mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HNO}_3$ (pH 2,1).

Zugelassene Analyseverfahren

Andere als die in Tabelle 1: Zugelassene Analyseverfahren aufgeführten Verfahren sind nicht zugelassen und ihre Anwendung führt zu einer negativen Bewertung. Das Gleiche gilt wenn ein vorgeschriebener Probenaufschluss nicht durchgeführt wird.

Tabelle 1: Zugelassene Analyseverfahren

Parameter	Analysenmethode	Ausgabe
Al	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 12020 DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 2000-05 (E 25) 2005-02 1999-05 2004-02 (E 4)
As	DIN EN ISO 11969 DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN EN ISO 15586	1996-11 (D 18) 1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 2005-02 1999-05 2004-02 (E 4)
Pb	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN 38406-E 6 DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 1998-07 2005-02 1999-05 2004-02 (E 4)
Cd	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 5961 (3)* DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 1995-05 (E 19) 2005-02 1999-05 2004-02 (E 4)
Cr	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN EN 1233 DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 1996-08 (E 10) 2005-02 1999-05 2004-02 (E 4)
Fe	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN 38406-E 1 DIN 38406-E 32 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 1983-05 2000-05 2004-02 (E 4)
Cu	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN 38406-E 7 DIN 38406-E 16 DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 1991-09 1990-03 2005-02 1999-05 2004-02 (E 4)
Ni	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN 38406-E 11 DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN 38406-E 16 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E22) 2009-09 (E 22) 1991-09 2005-02 1999-05 1990-03 2004-02 (E 4)
Hg	DIN EN 1483 DIN EN 1483 DIN EN 12338 DIN EN 13506	1997-08 (E 12) 2007-07 (E 12) 1998-10 (E 31) 2002-04 (E 35)
Zn	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 11885 DIN 38406-E 8-1 DIN 38406-E 16 DIN EN ISO 17294-2 (E 29) DIN 38406-E-29 DIN EN ISO 15586	1998-04 (E 22) 2009-09 (E 22) 2004-10 1990-03 2005-02 1999-05 2004-02 (E 4)

*: Einschränkung der E19 auf Graphitrohr-AAS

Folgende **Aufschlussverfahren** sind anzuwenden:

Für alle Parameter ist ein Aufschluss gem. Nr. 506 der Anlage zu § 4 AbwV vom 19.10.2007 (HNO₃/H₂O₂) durchzuführen mit folgenden **Ausnahmen**, bei denen das in der jeweiligen Norm vorgeschriebene Aufschlussverfahren durchzuführen ist:

As gem. DIN EN ISO 11969 (D 18): 1996-11,

Fe gem. DIN 38406-E 1: 1983-05,

Cu, Ni, Zn gem. DIN 38406-E 16: 1990-03,

Hg gem. DIN EN 13506 (E 35) (2002-04), DIN EN 1483 (E 12) (2007-07), DIN EN 12338 : 1998-10 (E 31) (1998-10).

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

Arbeitsbereich

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

Parameter	Untere Grenze des Arbeitsbereichs in [µg/l]
Aluminium	100
Arsen	10
Blei	10
Cadmium	0,5
Chrom	20
Eisen	50
Kupfer	20
Nickel	20
Quecksilber	0,1
Zink	20

Durchführung der Analytik

Die Proben sind vom Teilnehmerlabor vollständig selbst **wie Routineproben** zu untersuchen (im eigenen Labor mit eigenem Personal und eigenen Geräten).

Angabe des Ergebnisses

Es sind je Probe zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen. Anzugeben ist der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in [µg/l] mit 3 signifikanten Stellen.

Auswertemethodik

Die statistische Auswertung der Daten erfolgt auf der Basis von Methoden der robusten Statistik (Hampel-Schätzer, Q-Methode; s. a. DIN 38402-A45).

Bewertung der Einzelwerte

Als Vorgabewert m_{soll} wird der Hampel-Schätzer verwendet, 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 Sollstandardabweichungen s_{soll} , die zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen werden, festgelegt. Für die Sollstandardabweichung werden folgende Ober- und Untergrenzen festgelegt (Tabelle 2):

Tabelle 2:

Parameter	Grenzen für s_{soll} in %	
	Untergrenze	Obergrenze
Aluminium	10	25
Arsen	10	20
Blei	5	25

Fortsetzung Tabelle 2:

Parameter	Grenzen für s_{soll} in %	
	Untergrenze	Obergrenze
Cadmium	15 (< 2 µg/l, low level), 10 (> 2 µg/l, high level)	30 (< 2 µg/l, low level), 20 (> 2 µg/l, high level)
Chrom	5	15
Eisen	5	15
Kupfer	5	15
Nickel	5	15
Quecksilber	15 (< 1 µg/l, low level) 10 (> 1 µg/l, high level)	35 (< 1 µg/l, low level) 25 (> 1 µg/l, high level)
Zink	5	15

Aus Vorgabwert m_{soll} und Sollstandardabweichung s_{soll} wird für jeden Messwert nach folgender Formel ein z-Score berechnet:

$$Z - \text{Score} = \frac{(\text{Messwert} - m_{\text{soll}})}{s_{\text{soll}}}$$

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

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

Gesamtbewertung

Gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-3 müssen für eine erfolgreiche Teilnahme mindestens 80% der Werte (hier: 24 von 30) eines Labors innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und mindestens 80% der Parameter (hier: 8 von 10) erfolgreich bestimmt sein (mindestens 2 von 3 abgegebenen Werten eines Parameters müssen im Toleranzbereich 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/Aufschluss ermittelt werden und
- 5) Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintreffen, gelten als nicht erfolgreich analysiert

Kosten

Die Gebühr für diesen Ringversuch richtet sich nach dem LAWA-Merkblatt A-3 und beträgt € 415,-- (ggf. zzgl. Umsatzsteuer), unabhängig von der Zahl der bestimmten Parameter.

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 des betreffenden Ausrichters,
- die Teilnehmer der anderen Ausrichter dürfen keine gravierenden Nachteile haben,
- der entsprechende Parameter muss noch auswertbar sein (also noch mindestens 2 von 3 Niveaus auswertbar),
- kein Nachteil für einzelne Teilnehmer des betreffenden Ausrichters durch reduzierten Proben-Parameter-Satz.

Länderspezifische Hinweise zum 27. Länderübergreifenden Ringversuch

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:

Laboratorien, die nach der "Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über sachverständige Stellen in der Wasserwirtschaft" vom 2. Mai 2001 anerkannt sind, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch entsprechend ihrem Anerkennungsumfang verpflichtet. Es sind die in der Anlage zum Bescheid genannten Analyseverfahren zu verwenden.

Bayern:

Die Ergebnisse des Länderübergreifenden Ringversuchs werden als wiederkehrende AQS - Maßnahme für die Zulassung nach EÜV und der VSU Boden und Altlasten (Untersuchungsbereich 4 b) verwendet. VSU-Untersuchungsstellen, mit einer entsprechenden Zulassung sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen. Von EÜV-Untersuchungsstellen werden von der AQS-Stelle nur die Parameter, für die sie zugelassen sind, bewertet.

Berlin:

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Akkreditierungen/Zulassungen nach der Berliner IndV und für Oberflächen- und Grundwasseruntersuchungen.

Brandenburg:

Untersuchungsstellen, die eine Zulassung nach der Untersuchungsstellen-Zulassungsverordnung (UstZulV) vom 17.12.1997 zur Untersuchung von Abwasser gemäß § 73 Abs. 1 des Brandenburgischen Wassergesetzes (BbgWG), zur Untersuchung von Indirekteinleitungen gemäß § 74 Satz 1 BbgWG oder Untersuchungen gemäß § 110 BbgWG besitzen, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch entsprechend ihres Zulassungsumfanges verpflichtet. Untersuchungsstellen, die eine solche Zulassung beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen

Bremen:

- Keine -

Hamburg:

Die Laboratorien, die mit der FHH den Rahmenvertrag abgeschlossen haben und diese Parametergruppe zur Untersuchung anbieten, werden entsprechend § 9 (1) aufgefordert, an diesem Ringversuch teilzunehmen.

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 3 besitzen bzw. anstreben, aufgefordert, 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 Analyseverfahren, 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 (AsSAVO) 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 sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen, sofern sie für die in diesem Ringversuch geprüften Parameter anerkannt sind. Das Bestehen des Ringversuchs ist für Laboratorien, die sich im Anerkennungsverfahren befinden, noch keine hinreichende Voraussetzung für die Erlangung der Anerkennung.

Es sind die in der Abwasserverordnung (Stand 17.06.2004) vorgeschriebenen Referenzverfahren anzuwenden. Die Bestimmung mittels gleichwertiger Verfahren gem. Erlaß des MU v. 28.03.2001 - Az. 25-62411 ist zulässig ebenso die Bestimmung mittels gleichwertiger Verfahren gemäß LAWA AQS-Merkblatt A-11 „Verzeichnis gleichwertiger Analysenverfahren zur Abwasserverordnung“ (Stand April 2008). Staatlich anerkannte Untersuchungsstellen müssen hierbei das Verfahren anwenden, für das die Anerkennung erteilt wurde.

Nordrhein-Westfalen:

Untersuchungsstellen mit einer entsprechenden Zulassung nach **§ 25 LAbfG** sowie nach **§ 17 LBodSchG** (Untersuchungsbereich 4) werden verpflichtet, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Die Verpflichtung besteht nur für Parameter, für die sie zugelassen sind. Hierbei sind die in den jeweiligen Zulassungsbescheiden angegebenen Analysenverfahren anzuwenden. Darüber hinaus dient dieser Ringversuch zur Hilfestellung bei der Auswahl geeigneter Untersuchungsstellen für die Selbstüberwachung von Abwassereinleitungen nach §§ 60, 60a LWG.

Rheinland-Pfalz:

Laut Landeswassergesetz Rheinland-Pfalz –(LWG RhPf / Januar 2004) 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:

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis zur Bestätigung von Laboren, die im Rahmen der Eigenkontrolle gemäß § 2 Abs. 2 Satz 2 der Eigenkontrollverordnung vom 7. Oktober 1994 (zuletzt geändert am 28. Dezember 2009) Abwasser untersuchen wollen. Vorzugsweise sind die in der Anlage zu § 4 der Abwasserverordnung vom 17. Juni 2004 (zuletzt geändert am 31. Juli 2009) aufgeführten Analysen- und Messverfahren anzuwenden. Abweichend davon können andere geeignete DIN-Verfahren oder Schnellverfahren angewendet werden, wenn durch den die Abwassereinleitung zulassenden Bescheid nichts anderes bestimmt ist.

Von Prüflaboratorien, die Auftragsanalytik im zu bewertenden Parameterspektrum für behördliche Stellen durchführen bzw. sich dafür bewerben, wird die erfolgreiche Teilnahme an diesem Ringversuch vorausgesetzt. In diesem Fall sind ausschließlich die in der Anlage zu § 4 der Abwasserverordnung in der oben genannten gültigen Fassung aufgeführten Analysen- und Messverfahren anzuwenden.

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), deren Zulassung den entsprechenden Teilbereich bzw. die entsprechenden Parameter umfasst - 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 27. 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.