

Auswertung des 74. Länderübergreifenden Ringversuches

Summenparameter II in Abwasser

- 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 Phenolindex

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

Beim 74. LÜRIV Summenparameter II waren die Parameter BSB₅ und Phenol-Index zu analysieren.

Für alle Parameter ist als Matrix gereinigtes Abwasser einer kommunalen Kläranlage verwendet worden. Dieses wurde für BSB₅ über 5 µm filtriert und gammabestrahlt sowie für Phenol-Index über 1 µm filtriert und anschließend mit Standardlösungen aufgestockt. 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 Analyseverfahren ermittelt worden waren.

Tabelle Zugelassene Analysemethoden:

BSB ₅	DIN EN ISO 5815-1 (H50) DIN EN 1899-1 (H51)
Phenol-Index	DIN 38409-H 16-2 mit Destillation DIN EN ISO 14402 (H37) Verfahren nach Abschn. 4

Der aus den zugelassenen Ergebnissen berechnete Mittelwert wurde als Sollwert definiert.

Zwischen den berechneten Vergleichsstandardabweichungen der Konzentrationsniveaus treten immer zufällige Unterschiede auf. Damit diese nicht zu einer unterschiedlich strengen Bewertung der Labore führen, wurde für die Auswertung das Verfahren mit Varianzfunktion nach DIN 38402-45 Abschnitt 10.3. genutzt (Zusammenhang zwischen Konzentration und Vergleichsstandardabweichung aller Konzentrationsniveaus).

Für die mittels Varianzfunktion berechnete Vergleichsstandardabweichung (Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung σ_{pt}) wurden Ober- und Untergrenzen festgelegt, um zu große oder zu kleine Toleranzgrenzen zu vermeiden und eine gleiche Bewertung der Labore zwischen den verschiedenen Ausrichtern zu gewährleisten. Bei diesem Ringversuch lagen alle berechneten Vergleichsstandardabweichungen innerhalb der festgelegten Ober- und Untergrenzen und wurden somit zur Ermittlung der Toleranzgrenzen verwendet.

In der Anlage „Parameterangaben“ werden folgende Daten tabellarisch dargestellt:

- die festgelegten Ober- und Untergrenzen der Vergleichsstandardabweichung (RSTMax, RSTMin)
- die mittels Q-Methode berechnete Vergleichsstandardabweichung (rel. STD robust)
- die mittels Varianzfunktion berechnete Vergleichsstandardabweichung (rel. STD Varianzfkt.)
- die zur Auswertung verwendete Vergleichsstandardabweichung (Rel. Soll-STD).

Zur Bewertung der Laboratorien wurden die Toleranzgrenzen mit z_u -Score 2 berechnet. Dabei gehen der Mittelwert und die Vergleichsstandardabweichung ein.

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

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.

Auch für alle mit nicht zugelassenen Verfahren ermittelten Ergebnisse sowie Ergebnisse, die nicht fristgerecht eingingen, 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.

Für beide Parameter 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.

Beim Verfahren DIN 38409-H 16-2: 1984-06 für die Bestimmung des Parameters Phenol-Index lagen 13% der Werte außerhalb des Toleranzbereiches. Bei der Analyse mittels Verfahren DIN EN ISO 14402: 1999-12 (H 37) lagen unabhängig davon, ob die Messung mit CFA oder FIA durchgeführt wurde, alle Messwerte innerhalb der Toleranzgrenzen.



A. Simon

Literatur

[1] FACHMODUL Wasser „Kompetenznachweis und Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen (Untersuchungsstellen) im wasserrechtlich geregelten Umweltbereich“ (Stand 18.10.2018) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

[2] DIN 38402-45; 2024-09: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45)

[3] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Merkblatt A 3
Herausg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser,

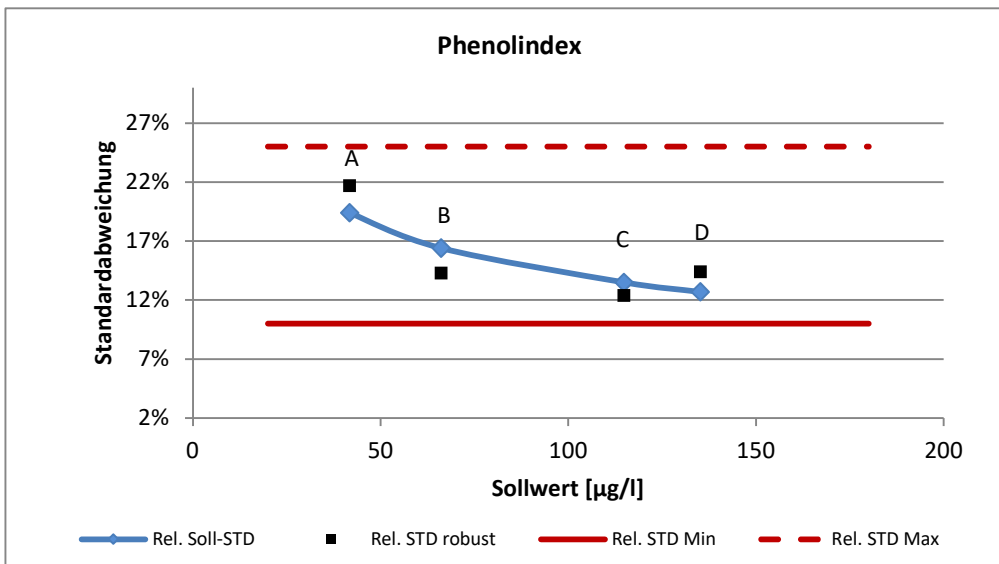
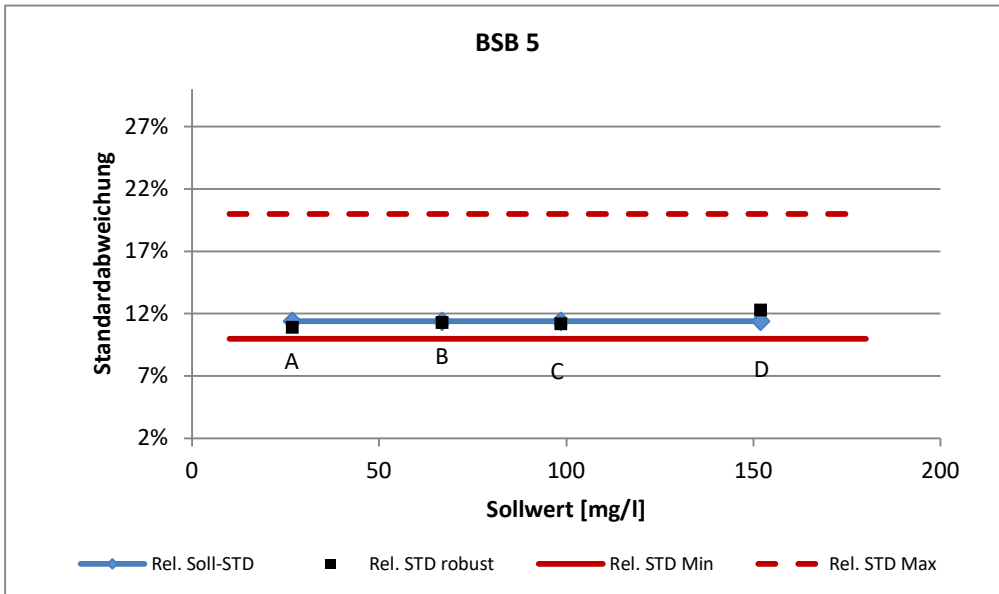
<https://www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html>

74. LÜRV Summenparameter II in Abwasser

Parameterangaben

Probe	Parameter	Einheit	Sollwert	Toleranz unten	Toleranz oben	Rel. STD Min [%]	Rel. STD Max [%]	Rel. STD robust [%]	Rel. STD Varianzfkt [%]	Rel. Soll-STD [%]
A	BSB5	mg/l	26,7	20,8	33,3	10	20	10,9	11,4	11,4
B	BSB5	mg/l	66,8	52,0	83,4	10	20	11,3	11,4	11,4
C	BSB5	mg/l	98,5	76,6	122,9	10	20	11,2	11,4	11,4
D	BSB5	mg/l	151,9	118,2	189,7	10	20	12,3	11,4	11,4
A	Phenol-Index	µg/l	41,7	26,4	60,2	10	25	21,7	19,4	19,4
B	Phenol-Index	µg/l	66,1	45,4	90,6	10	25	14,3	16,4	16,4
C	Phenol-Index	µg/l	114,8	84,9	149,0	10	25	12,4	13,5	13,5
D	Phenol-Index	µg/l	135,1	101,8	172,9	10	25	14,4	12,7	12,7

Grafische Darstellung der Vergleichsstandardabweichungen



Zusammenfassung der Labormessergebnisse

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

	A	B	C	D
Einheit	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
003		72,1	103,0	162
011	26,3		93,8	148
012	25,7	65,3	97,7	
015	28,6	76,8		164
016	26,9		91,2	133
018		65,9	96,4	146
020	27,1	68,6		160
021	22,0	55,0	81,4	
029	26,9	62,4		157
031		70,2	110,0	158
033	30,0		96,7	143
036	29,0		108,0	170
039	20,0 E	52,4		122
043		69,2	104,0	172
048	27,0	74,0	107,0	
051	27,9	69,0	105,2	
069		69,0	87,0	161
072	32,4	84,3 E	116,0	
083	30,0	67,5	92,5	
085	26,4	64,5		148
086	25,6		93,6	141
087		67,8	100,1	156
089	23,8	51,6 E	100,0	
092	20,0 E		31,5 E	29 E
093		58,6	87,7	135
097		65,5	95,2	159
100		68,5	96,0	134
110	27,0	65,4		148
120	23,4		90,8	145
122		73,7	110,0	164
133	1,0 E	4,3 E		9 E
138	28,2		103,0	161
142	26,6	48,0 E		97 E
150		61,3	86,1	136
151	26,5	72,9	102,0	
156	22,4	71,5	150,0 E	
158	30,0	69,0		150
162		68,0	120,0	156
163	20,0 E	51,3 E	84,5	
169	29,0		98,5	173
183	26,3		93,5	140
186	28,4	69,5	99,2	
187	29,2	79,8		177
211	28,5		106,0	170
212	27,2	64,3		147
--	--	--	--	--
Statistische Methode	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45
Bewertung	Zu <=2,0	Zu <=2,0	Zu <=2,0	Zu <=2,0
Sollwert	26,7	66,8	98,5	152
Rel. Soll-Stdabw.	11,406 %	11,406 %	11,406 %	11,406 %
unt. Toleranzgr.	20,8	52,0	76,6	118
ob. Toleranzgr.	33,3	83,4	122,9	190
Anzahl Einzelwerte	33	34	34	34

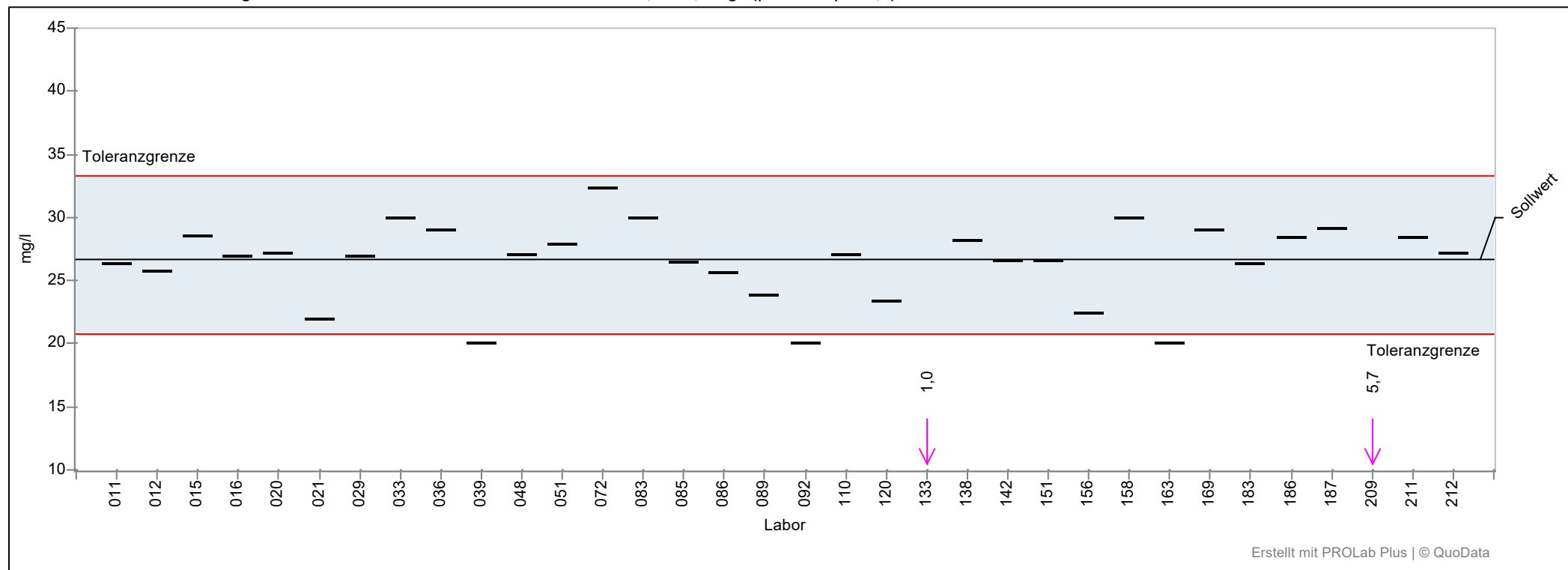
Zusammenfassung der Labormessergebnisse

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

	A	B	C	D
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
003		59,3	97	136
011	35,2		101	123
012	52,5	86,3	145	
015	31,0	55,0		134
016	52,7		131	158
017		75,4	129	158
018		80,0	130	160
020	41,0	77,3		162
029	34,8	61,0		127
031		62,8	108	130
033	62,0 E		165 E	196 E
036	34,0		103	125
039	43,5	65,5		126
043		63,1	106	126
048	49,0	77,2	129	
083	48,4	60,0	107	
085	46,7	75,6		148
087		68,7	108	131
088		73,7	119	137
089	48,4	73,4	118	
092	30,9		88	116
093		60,7	109	125
097	45,0	73,0	118	
100		55,1	92	124
120	43,5		110	131
121		69,7	120	142
122		69,5	112	137
130		66,9	111	141
133	41,0	63,2		116
138	42,0		120	143
142	37,0	57,0		1 E
151	41,0	68,0	118	
158	32,3	45,3 E		83 E
162		66,5	114	139
163	37,0	67,0	121	
169	39,3		111	148
186	47,0	61,0	117	
211	53,0		125	152
212	24,0 E	51,0		87 E
214	36,2	59,9		120
--	--	--	--	--
Statistische Methode	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45
Bewertung	Zu ≤2,0	Zu ≤2,0	Zu ≤2,0	Zu ≤2,0
Sollwert	41,7	66,1	115	135
Rel. Soll-Stdabw.	19,396 %	16,444 %	13,496 %	12,731 %
unt. Toleranzgr.	26,4	45,4	85	102
ob. Toleranzgr.	60,2	90,6	149	173
Anzahl Einzelwerte	27	31	30	32

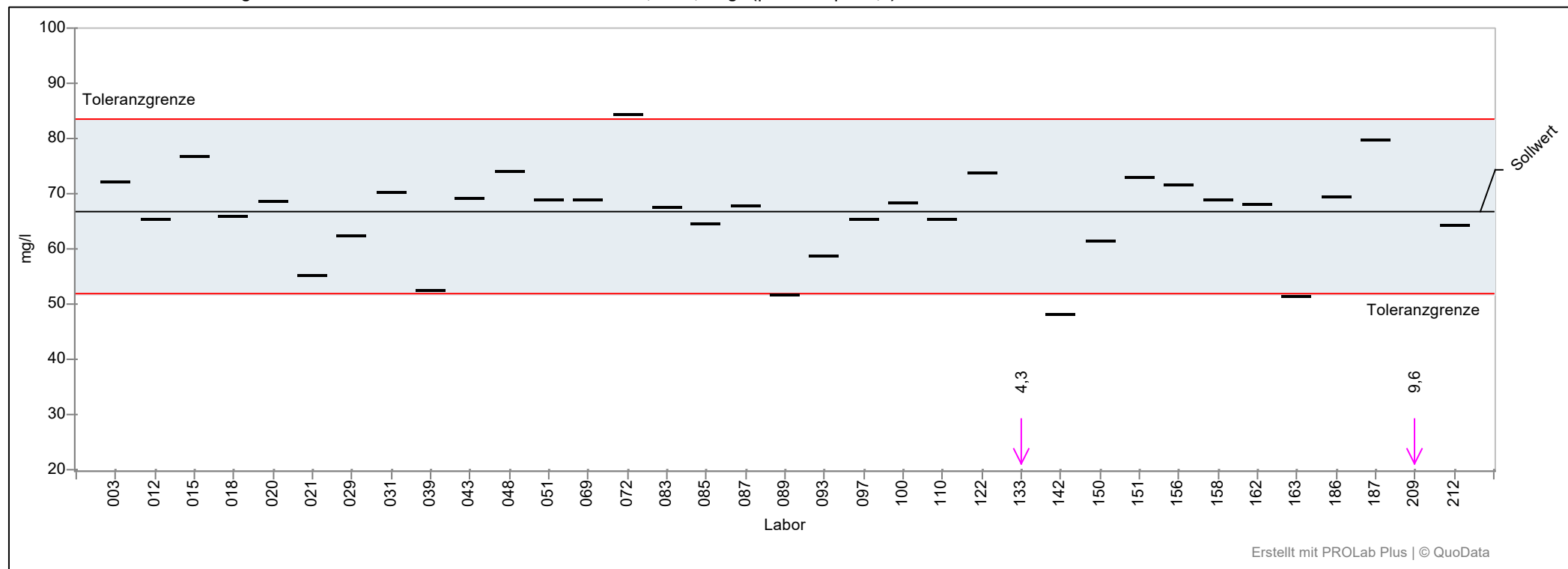
Einzeldarstellung

Probe: Probe A **Sollwert:** 26,7 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: BSB5 **Rel. Soll-Stdabw.:** 11,406% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 33 **Toleranzbereich:** 20,8 - 33,3 mg/l ($|Zu\text{-Score}| \leq 2,0$)



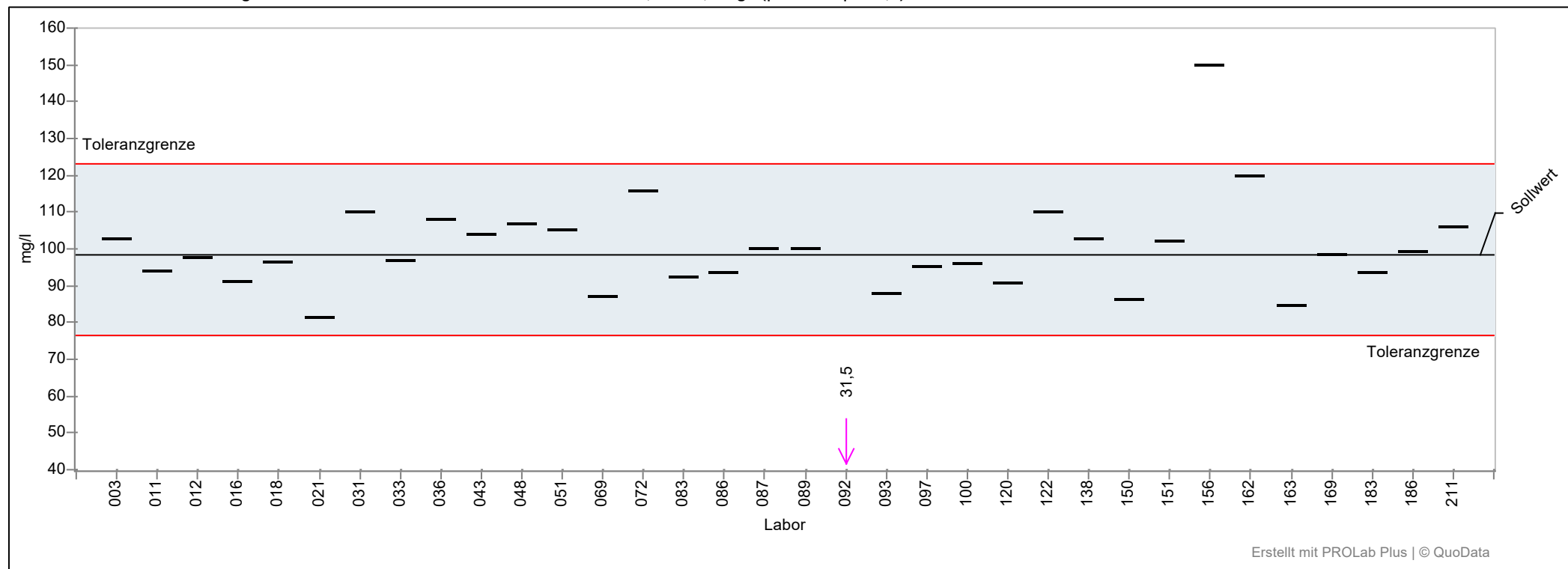
Einzeldarstellung

Probe: Probe B **Sollwert:** 66,8 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: BSB5 **Rel. Soll-Stdabw.:** 11,406% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 34 **Toleranzbereich:** 52,0 - 83,4 mg/l ($|Zu-Score| \leq 2,0$)



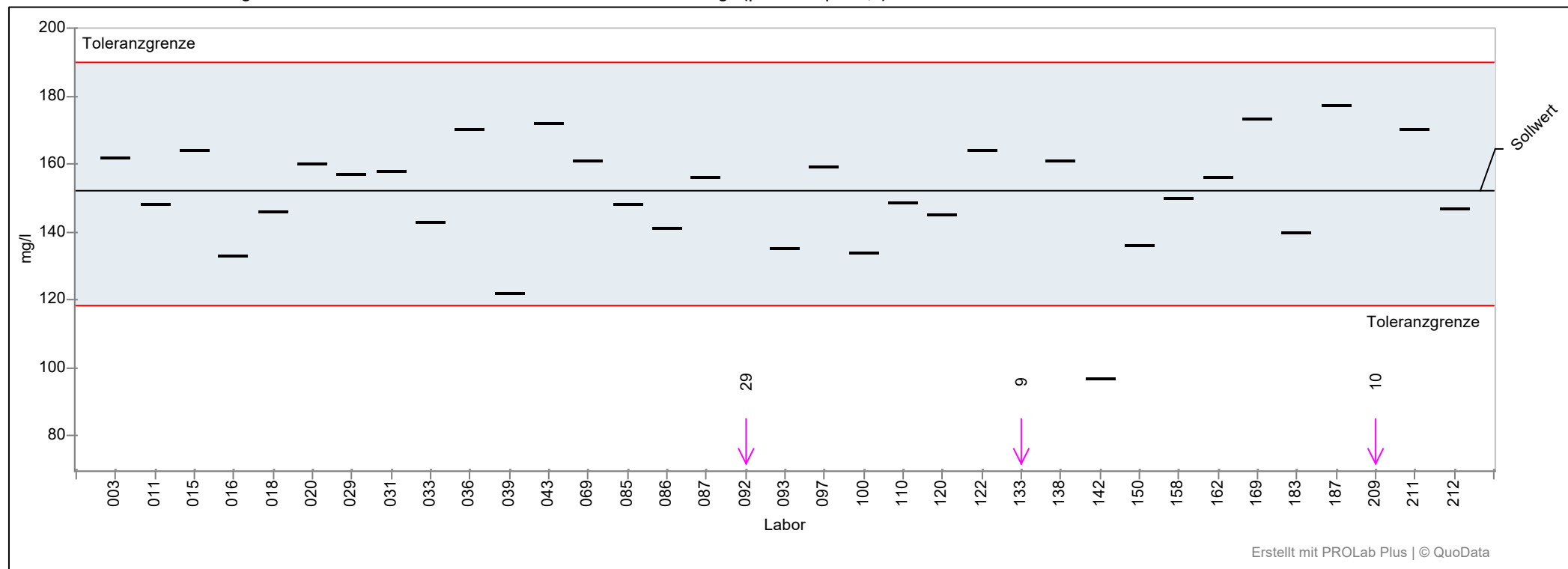
Einzeldarstellung

Probe: Probe C **Sollwert:** 98,5 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: BSB5 **Rel. Soll-Stdabw.:** 11,406% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 34 **Toleranzbereich:** 76,6 - 122,9 mg/l ($|Zu\text{-Score}| \leq 2,0$)



Einzeldarstellung

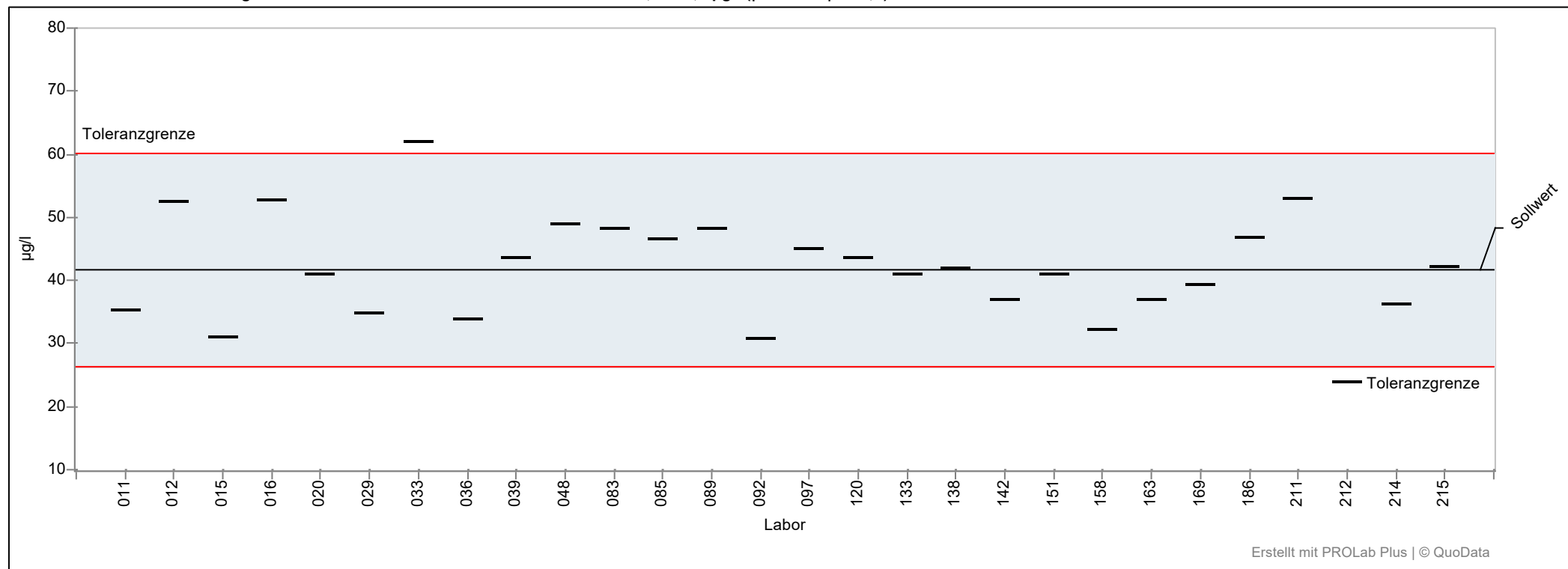
Probe: Probe D **Sollwert:** 152 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: BSB5 **Rel. Soll-Stdabw.:** 11,406% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 34 **Toleranzbereich:** 118 - 190 mg/l ($|Z\text{-Score}| \leq 2,0$)



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

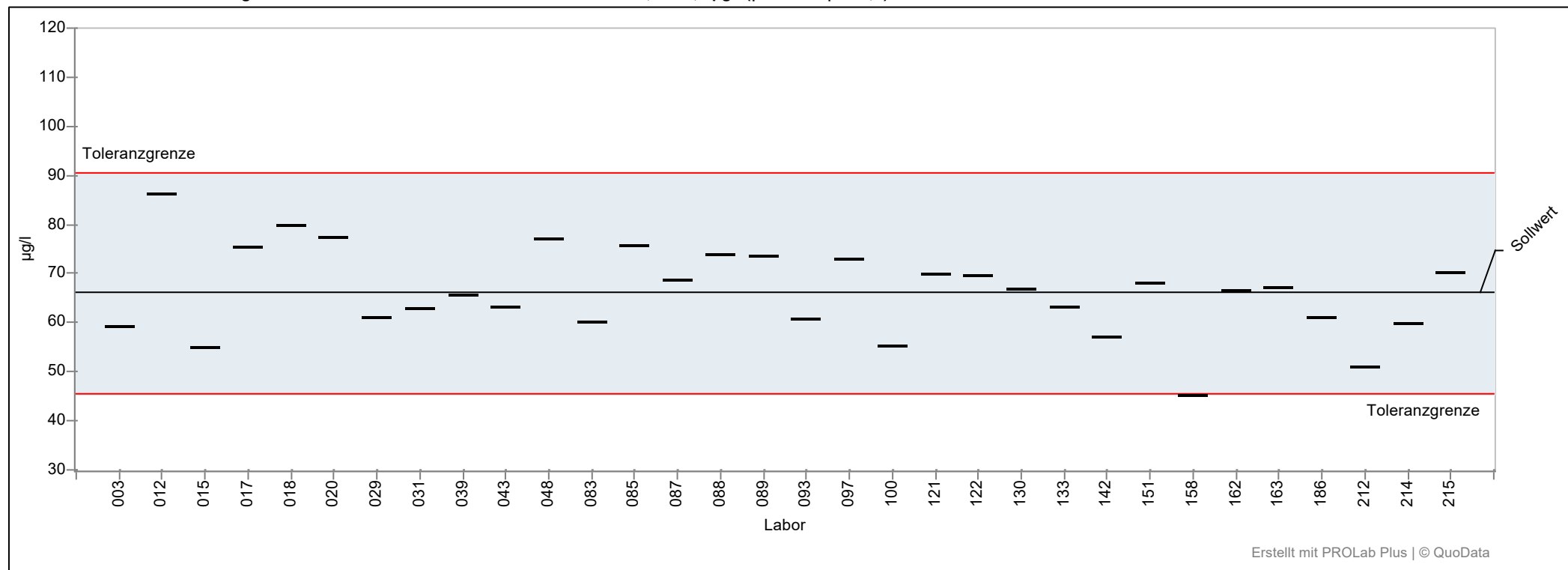
Einzeldarstellung

Probe: Probe A **Sollwert:** 41,7 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal: Phenol-Index **Rel. Soll-Stdabw.:** 19,396% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 27 **Toleranzbereich:** 26,4 - 60,2 µg/l (|Zu-Score| ≤ 2,0)



Einzeldarstellung

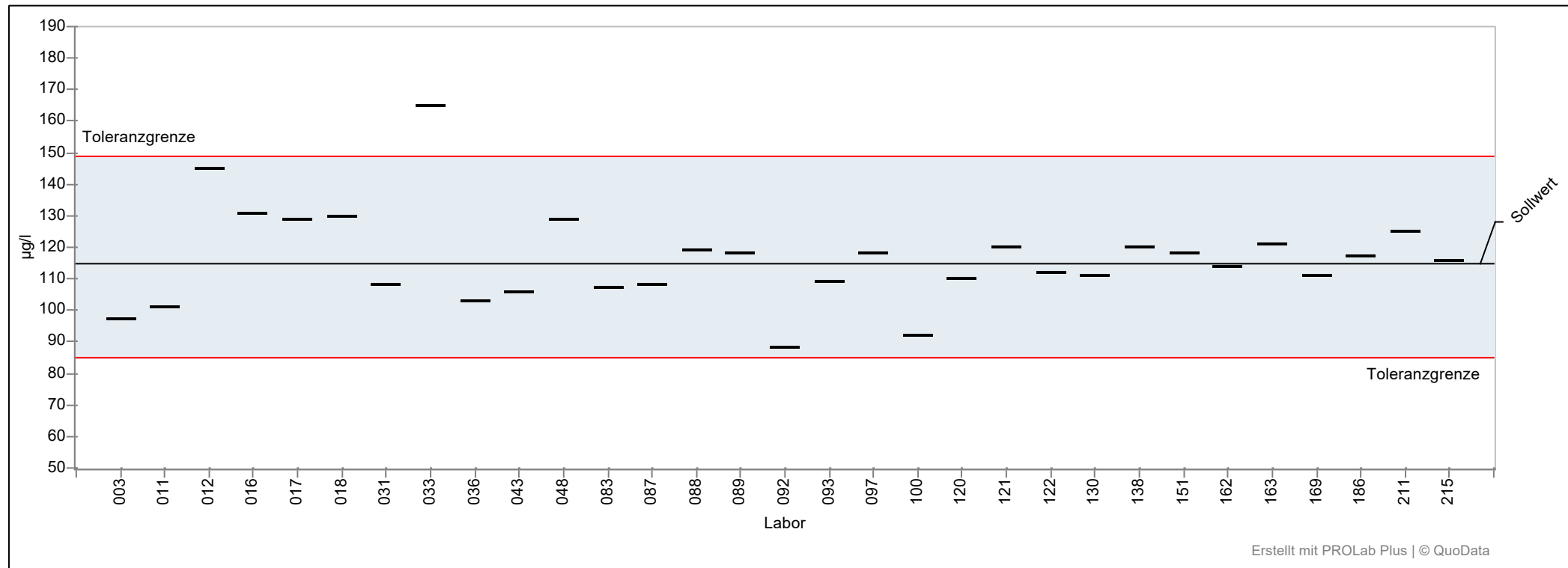
Probe: Probe B **Sollwert:** 66,1 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal: Phenol-Index **Rel. Soll-Stdabw.:** 16,444% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 31 **Toleranzbereich:** 45,4 - 90,6 µg/l (|Zu-Score| ≤ 2,0)



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

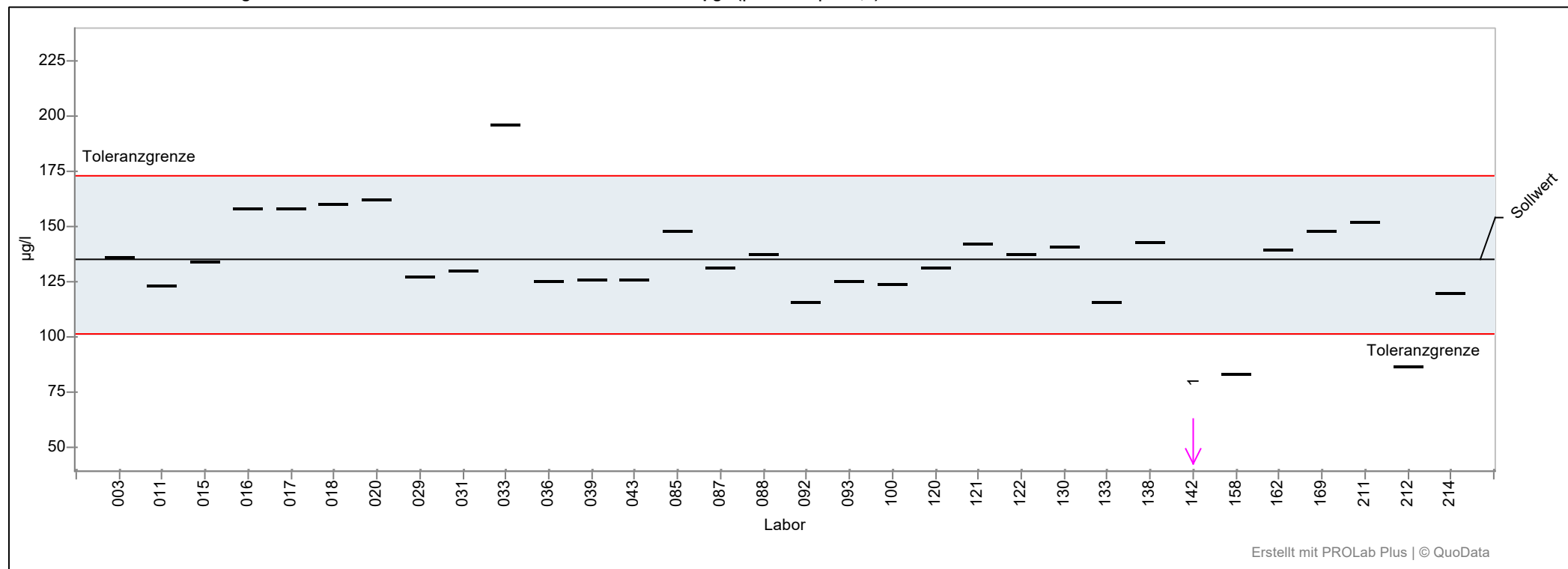
Einzeldarstellung

Probe: Probe C **Sollwert:** 115 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal: Phenol-Index **Rel. Soll-Stdabw.:** 13,496% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 30 **Toleranzbereich:** 85 - 149 µg/l (|Zu-Score| ≤ 2,0)



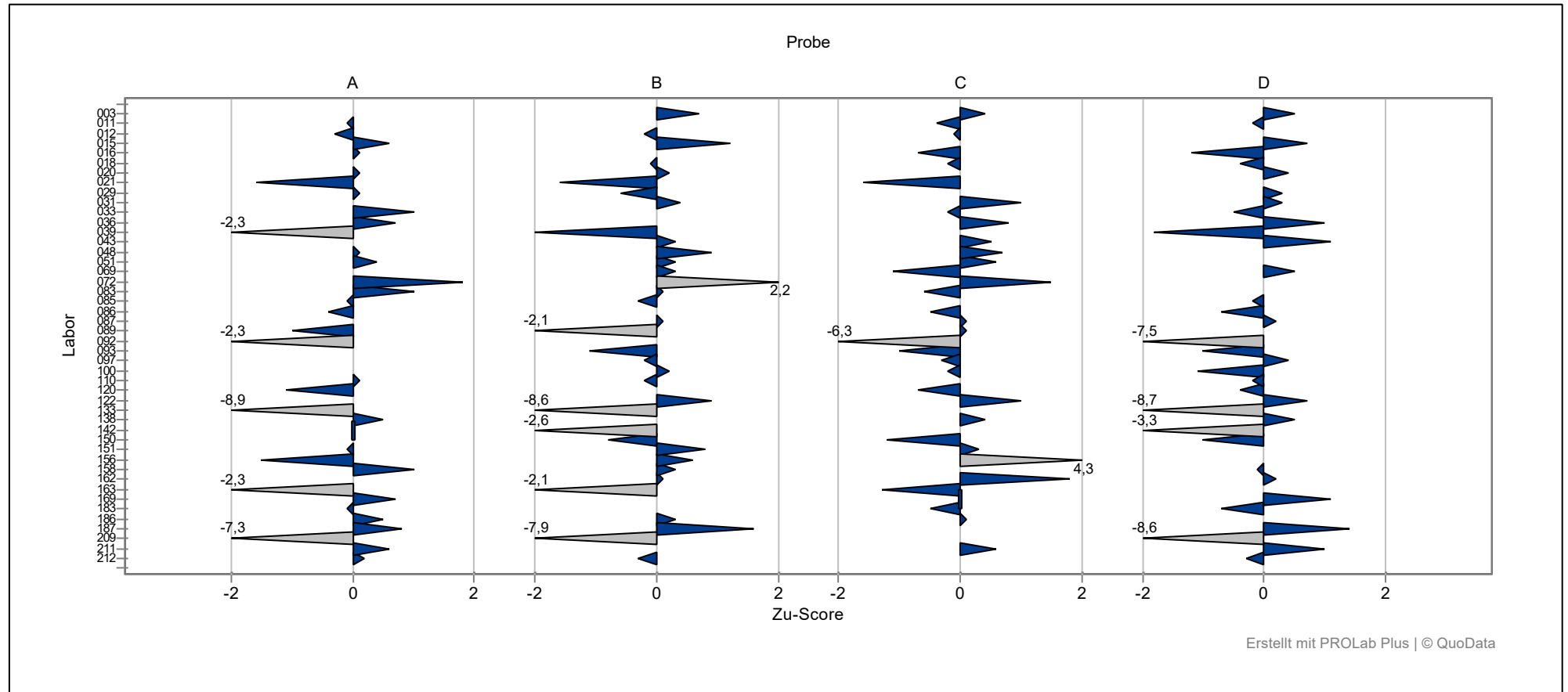
Einzeldarstellung

Probe: Probe D **Sollwert:** 135 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal: Phenol-Index **Rel. Soll-Stdabw.:** 12,731% (Varianzfunktion)
Anzahl Labore in Berechnung: 32 **Toleranzbereich:** 102 - 173 µg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



Übersicht Zu-Scores

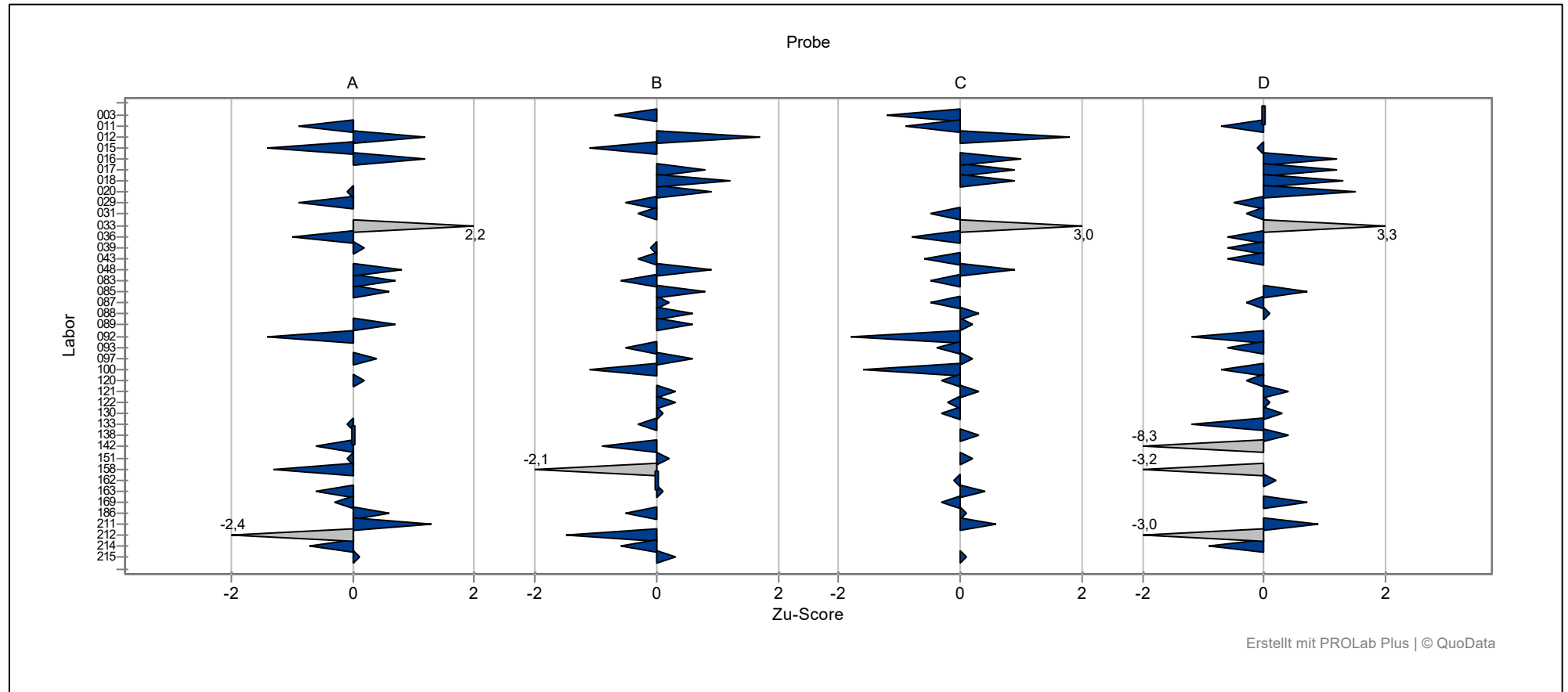
Merkmal: BSB5



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

Übersicht Zu-Scores

Merkmal: Phenol-Index



Methodenspezifische Auswertung

