



Wasser-Ringversuche 2006 Planung 2007

Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart
Abteilung Hydrochemie
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 67809
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de



Themen

- Ringversuche 2006
 - Trinkwasser
 - Laborvergleichsuntersuchung GW-Messnetz
 - Länderübergreifende Ringversuche
- Übersicht über die Auswertung – was findet man wo?
- Planung 2007
- Neues und Zukünftiges
 - Rückführbare Referenzwerte → später
 - Neue Verpackungstechnik
 - Temperaturloggerversuche
 - Neue Limitierung der Standardabweichung im Trinkwasserbereich
 - Dateneingabe übers Internet
- Beschwerden der Teilnehmer
- Unsere Beschwerden



Trinkwasser-Ringversuche 2006

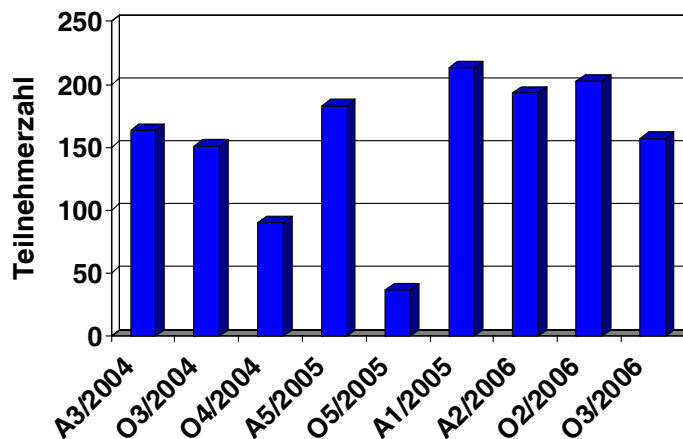
- **A2 - Spurenelemente:** Sb, Cr, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr(VI)
 - 193 Teilnehmer, akzeptable Werte: 88,3%
- **O2 – LHKW/Benzol:** 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethen, Trichlorethen, Trichlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Tribrommethan, Benzol
 - 202 Teilnehmer, akzeptable Werte: 90,3%
- **O3 – PAK:** Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren
 - 157 Teilnehmer, akzeptable Werte: 89,8%

3

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



TW-Ringversuche - Teilnehmerzahlen

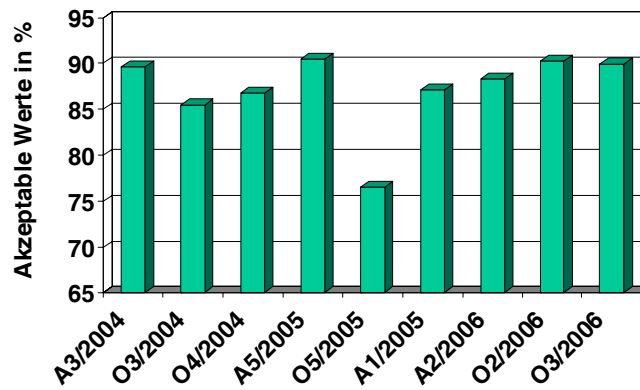


4

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



TW-Ringversuche – akzeptable Werte

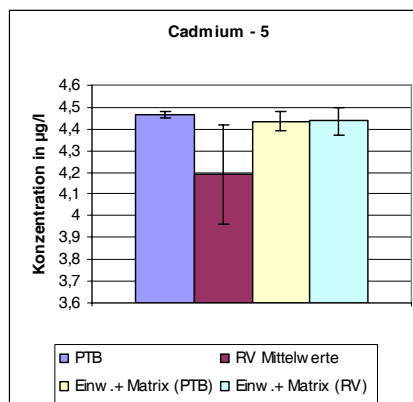


5

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007

TW A2 - Spurenelemente

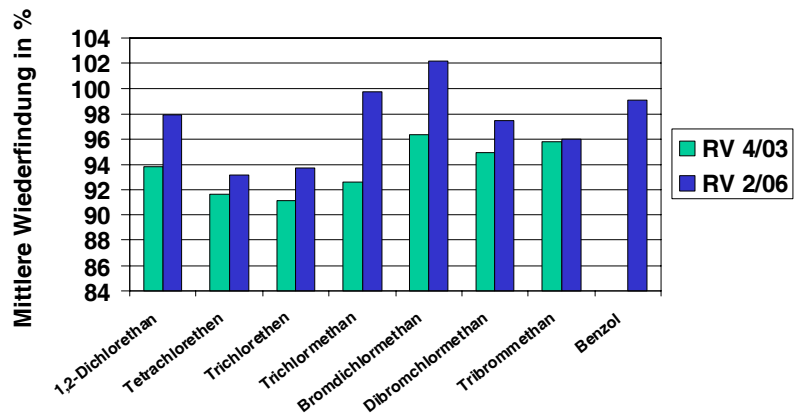
- Referenzmessungen durch die PTB
- Beispiel:



6

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007

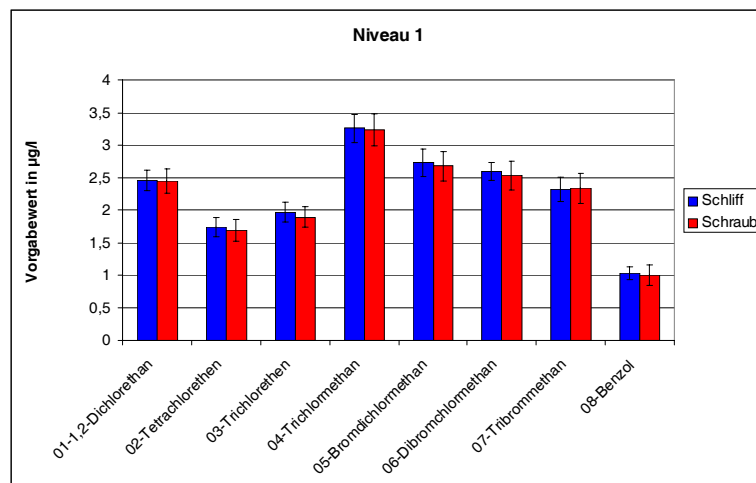
TW O2 – LHKW/Benzol



7

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007

TW O2 – LHKW/Benzol

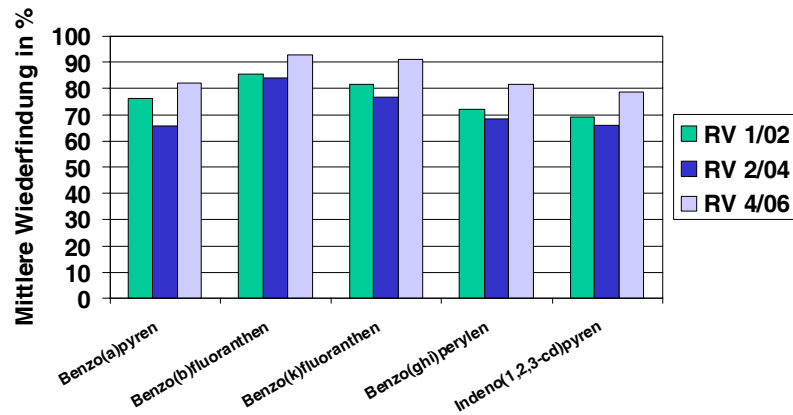


8

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



TW O3 - PAK



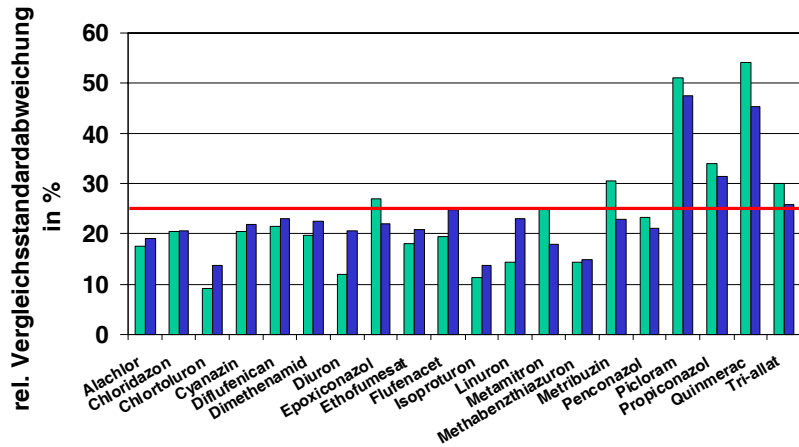
zur Zeit Diplomarbeit mit dem Ziel der Verbesserung der Wiederfindung



Laborvergleichsuntersuchung GW-Messnetz 2006

- Spezielle PBSM: Alachlor, Chloridazon, Chlortoluron, Cyanazin, Diflufenican, Dimethenamid, Diuron, Epoxiconazol, Ethofumesat, Flufenacet, Isoproturon, Linuron, Metamitron, Methabenzthiazuron, Metribuzin, Penconazol, Picloram, Propiconazol, Quinmerac, Tri-allat
 - 49 Teilnehmer, akzeptable Werte: 90,96%
 - Jeder Parameter war nur in 2 von 3 Proben enthalten → In der dritten Probe war der Parameter als nicht nachweisbar zu erkennen

Laborvergleichsuntersuchung GW-Messnetz 2006

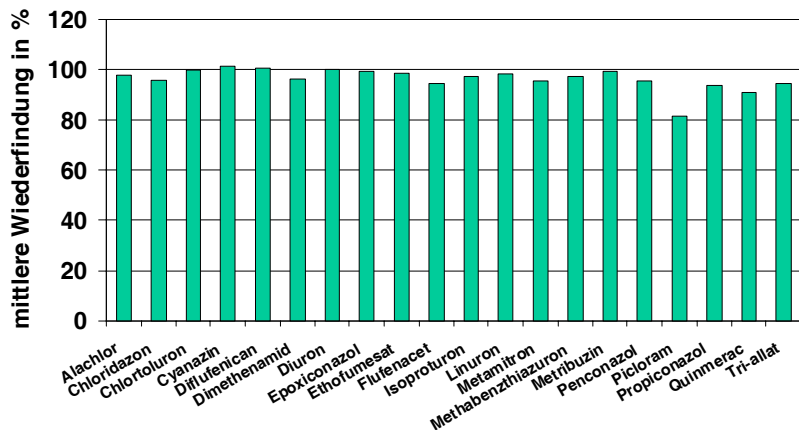


11

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



Laborvergleichsuntersuchung GW-Messnetz 2006



12

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007





Länderübergreifende Ringversuche 2006

- 16. LÜRV – PBSM in Grundwasser:
Atrazin, Bromacil, Chloridazon, Chlortoluron,
Desethylatrazin, Diuron, Isoproturon,
Metamitron, Metazachlor, Simazin,
Terbutylazin
 - 62 Teilnehmer, akzeptable Werte: 87,9%
- 17. LÜRV – Elemente in Abwasser:
Aluminium, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom,
Eisen, Kupfer, Nickel, Zink, Quecksilber
 - 87 Teilnehmer, akzeptable Werte: 91,8%



17. LÜRV

- Erstmalig Ermittlung von
Referenzwerten aus Aufstockungen und
Matrixgehalt
- Näheres später

Was findet man wo in der Auswertung?

- Ergebnisbewertungsblatt
 - Alle laborspezifischen Daten auf einen Blick

AQS Baden-Württemberg am ISWA der Universität Stuttgart

Ergebnisbewertungsblatt

17. Länderübergreifender Ringversuch
- Elemente in Abwasser -

Teilnehmer: Ausgabekopf: 8. November 2006

Laborkontrollen

| Parameter/Erreicht Probe/Nr./Vorgabe | Messwert | Σ | Bewertung | Referenzwert |
|--------------------------------------|----------|--------|-----------|--------------|
| Ammonium-N | 59 | 108 | 110 | 0,54 |
| | 112 | 101,9 | 176 | 0,97 |
| | 182 | 100,7 | 176 | 0,97 |
| Ammonium-N | 59 | 30,45 | 33,5 | 0 |
| | 112 | 28,54 | 33,7 | 0,54 |
| | 182 | 13,9 | 134 | 0,30 |
| Blei | 59 | 127,3 | 115 | 1,18 |
| | 112 | 125,12 | 117,6 | 0,97 |
| | 182 | 117,9 | 162 | 0,88 |
| Chlorid | 59 | 5,263 | 5,7 | 0,59 |
| | 112 | 5,19 | 122 | 1,91 |
| | 182 | 7,73 | 5 | 1,54 |
| Cyanid | 59 | 436,2 | 512 | 0,84 |
| | 112 | 511,4 | 260 | 0,38 |
| | 182 | 910,9 | 896 | 1,23 |
| Eisen | 59 | 1012 | 1200 | 1,09 |
| | 112 | 950,9 | 249 | 1,13 |
| | 182 | 3247 | 2350 | 2,11 |
| Kupfer | 59 | 162,2 | 834 | 1,61 |
| | 112 | 161,9 | 122 | 1,91 |
| | 182 | 762,9 | 832 | 1,71 |
| Nickel | 59 | 432,6 | 512 | 1,41 |
| | 112 | 412,6 | 482 | 0,92 |
| | 182 | 4712,7 | 745 | 1,74 |

Seite 1 von 2

AQS Baden-Württemberg am ISWA der Universität Stuttgart

Ergebnisbewertungsblatt

17. Länderübergreifender Ringversuch
- Elemente in Abwasser -

Teilnehmer: Ausgabekopf: 8. November 2006

Laborkontrollen

| Parameter/Erreicht Probe/Nr./Vorgabe | Messwert | Σ | Bewertung | Referenzwert |
|--------------------------------------|----------|--------|-----------|--------------|
| Zink | 59 | 2264 | 3270 | 1,4 |
| | 112 | 1437 | 1740 | 1,31 |
| | 182 | 4331 | 4970 | 1,41 |
| Zink | 59 | 2,427 | 1,9 | 1,12 |
| | 112 | 2,4354 | 0,28 | 0,28 |
| | 182 | 6,812 | 0,19 | 0,19 |

Bewertung

Bezieht auf alle angegebenen Parameter/Probe-Kombinationen waren 93,3 % der Ergebnisse innerhalb der Toleranzgrenzen.

Der Ringversuch wird nach dem Kriterium der LQ(95), mindestens 95 % der Werte über 24 von 50 innerhalb der Toleranzgrenzen und mindestens 90 % der Parameter über 8 von 10 erfolgreich - eingestuft als bestanden gewertet.

Stuttgart, den 12. Dezember 2006

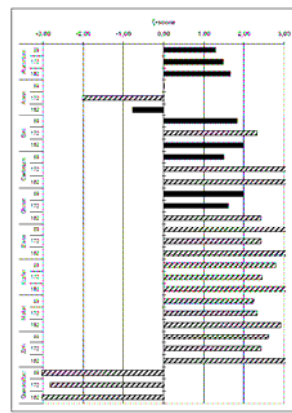
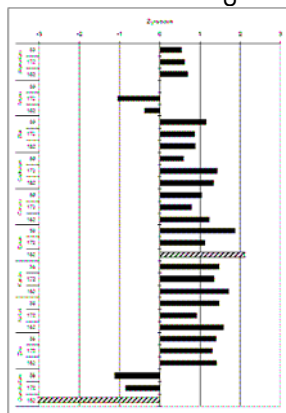
Dr.-Ing. Michael Koch
Projektleiter AQS

Dr.-Ing. Frank Baumert
Ringversuchleiter

Seite 2 von 2

Was findet man wo in der Auswertung?

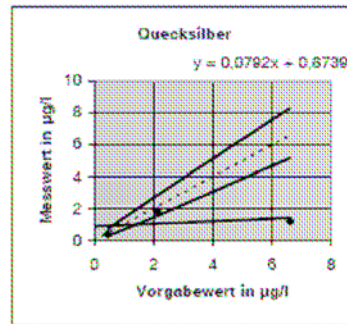
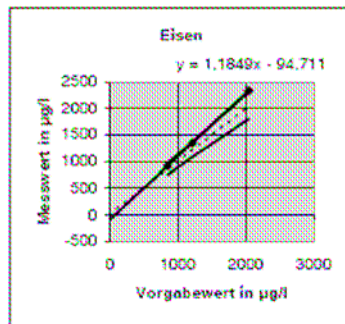
- Z_U-score-Graphik
 - schneller Überblick über alle Z_U-scores
- ζ-score-Graphik
 - Plausibilität der Messunsicherheit



$$\zeta = \frac{x - \bar{x}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}$$

Was findet man wo in der Auswertung?

- Graphiken zur Fehlerdiagnose



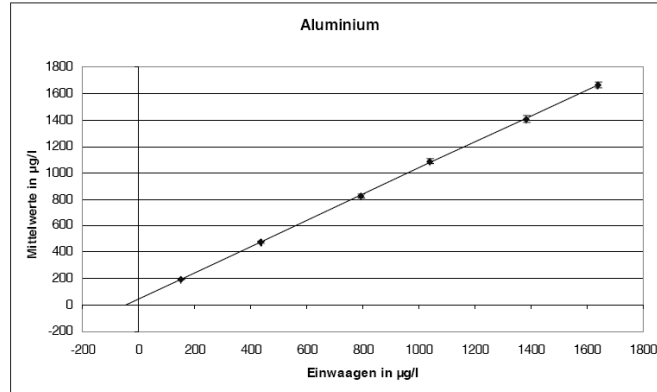
Was findet man wo in der Auswertung?

| Niveau | Vorgabe [µg/l] | Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%] | Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l] | Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [µg/l] et. Soll-Standardabweichung [%] | Ausschlussgrenze oben [µg/l] | Ausschlussgrenze unten [µg/l] | Ausschlussgrenze oben [%] | Ausschlussgrenze unten [%] | Anzahl Werte außerhalb unten | außerhalb oben | außerhalb [%] | |
|--------|----------------|---|---|---|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------|---------------|------|
| 1 | 197,767 | 5,51 | 27,5559 | 13,93 | 257,273 | 145,978 | 30,08 | -26,19 | 40 | 1 | 10,0 | |
| 2 | 476,619 | 3,99 | 46,6971 | 47,6619 | 10,00 | 577,194 | 395,584 | 21,10 | -19,10 | 38 | 1 | 10,5 |
| 3 | 827,444 | 3,67 | 76,8629 | 82,7444 | 10,00 | 1002,040 | 639,417 | 21,10 | -19,10 | 40 | 0 | 7,5 |
| 4 | 1088,050 | 3,21 | 86,2228 | 108,8050 | 10,00 | 1317,857 | 880,260 | 21,10 | -19,10 | 38 | 1 | 2,6 |
| 5 | 1407,672 | 3,58 | 125,7414 | 140,7672 | 10,00 | 1704,714 | 1138,833 | 21,10 | -19,10 | 39 | 2 | 10,3 |
| 6 | 1867,204 | 2,52 | 117,2840 | 166,7204 | 10,00 | 2019,012 | 1348,799 | 21,10 | -19,10 | 39 | 0 | 0,0 |
| Summe | | | | | | | | | 234 | 5 | 11 | 6,8 |

Mittelwert aus robuster Statistik $U = 2 \cdot 1,25 \cdot \frac{s_p}{\sqrt{n}}$
 berechnet
 ggf. limitiert
 Standardabweichung

Was findet man wo in der Auswertung?

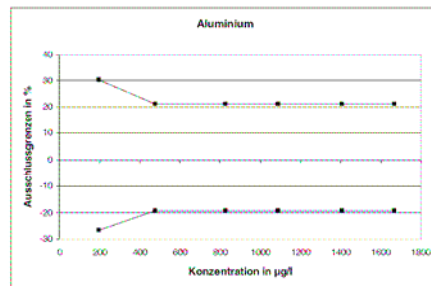
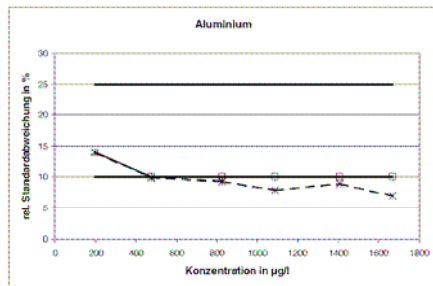
Wiederfindung und Matrixgehalt:



Steigung der Geraden: 0,98987, Wiederfindung 98,99 %
 neg. x-Achsenabschnitt gleich Matrixgehalt: 47,318 µg/l
 erweiterte Unsicherheit des Matrixgehalts: 12.960 µg/l = 27,4%

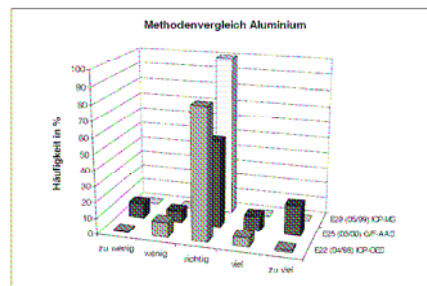
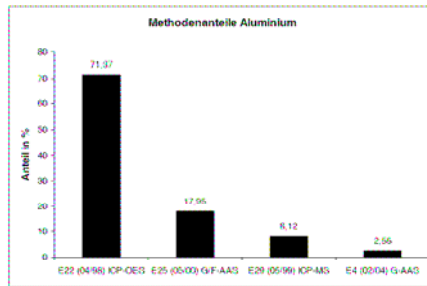
Was findet man wo in der Auswertung?

Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



Was findet man wo in der Auswertung?

Methodenspezifische Auswertung:

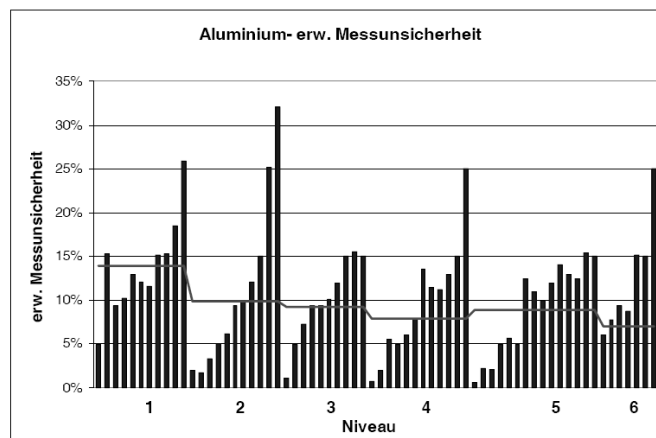


21

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007

Was findet man wo in der Auswertung?

Messunsicherheit



22

Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



Was wird sich ändern?

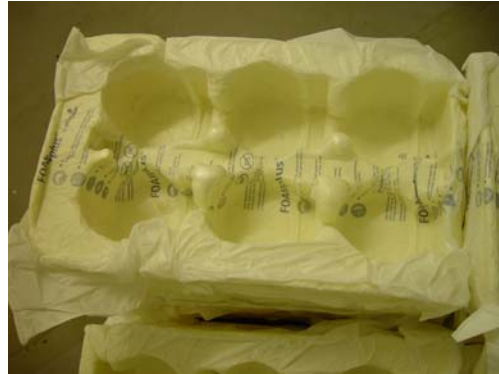
- Rückführbare Referenzwerte – zunächst nur zur Info
- Neue Verpackung
- Neue Regelung zur Limitierung der Standardabweichung im Trinkwasserbereich
- Dateneingabe übers Internet



Neue Verpackung

- Eigene Herstellung von Polyurethanschaumteilen
- reduziert Lagerhaltung von Verpackungsmaterial
- bruch sichere Verpackung, insbesondere für Schliffflaschen

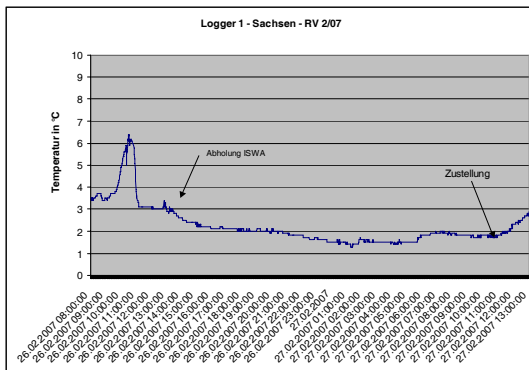
PU-Formteile



25 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



Temperaturlogger-Versuche



26 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007





Limitierung der Standardabweichung im Trinkwasserbereich

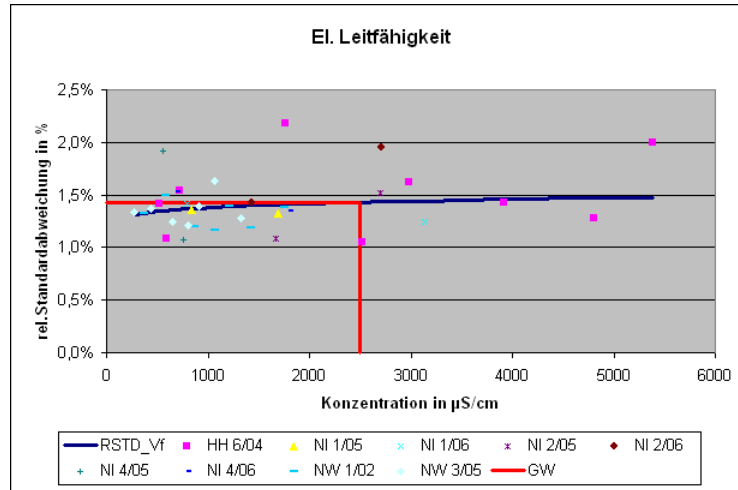
- bisher:
 - parameterspezifisch festgelegte Werte, die den Stand der Analysenqualität abbilden
- künftig:
 - Untergrenze: 5%
 - Obergrenze: 25%



Warum Limitierung?

- Historisch
 - Minimierung der Schwankungen
 - diese Aufgabe wird heute durch die Varianzfunktion erfüllt
- aber
 - manche Analytik ist präziser als sie sein muss
 - manche auch zu unpräzise

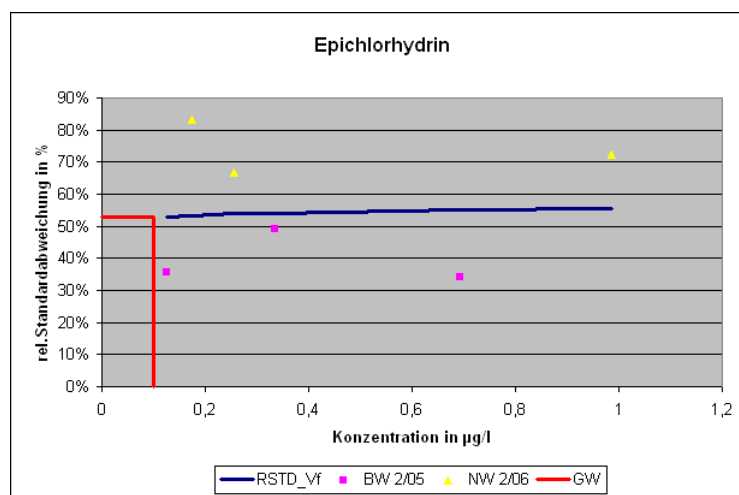
Beispiel für zu präzise Analytik



29 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



Beispiel für zu unpräzise Analytik



30 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007





Neue Regelung im Trinkwasserbereich

- in Abstimmung mit allen anderen Trinkwasser-Ringversuchsveranstaltern:
 - keine Analytik muss besser sein als 5% (Standardabweichung) → Toleranzgrenze ca. $\pm 10\%$
 - keine Analytik darf schlechter sein als 25% (Standardabweichung) → Toleranzgrenze ca. $\pm 50\%$

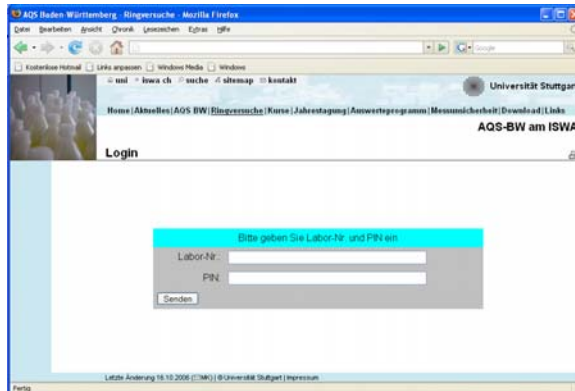


Dateneingabe

- zur Zeit 2 Möglichkeiten:
 - von Hand ausgefüllte Papierformulare
 - Diskette mit EXCEL-Makro
- Probleme
 - Papierformulare
 - oft schlecht leserlich und unvollständig ausgefüllt
 - Gefahr von Übertragungsfehlern, daher großer Kontrollaufwand
 - Diskette
 - Disketten häufig defekt
 - in einigen Laboratorien dürfen aus Sicherheitsgründen keine Makros ausgeführt werden
 - da gelegentlich Daten auf der Diskette vom Ausdruck abweichen, ist eine Kontrolle notwendig

Geplante Dateneingabe übers Internet

- mit den Ringversuchsproben wird Labor-Nr. und PIN mitgeteilt

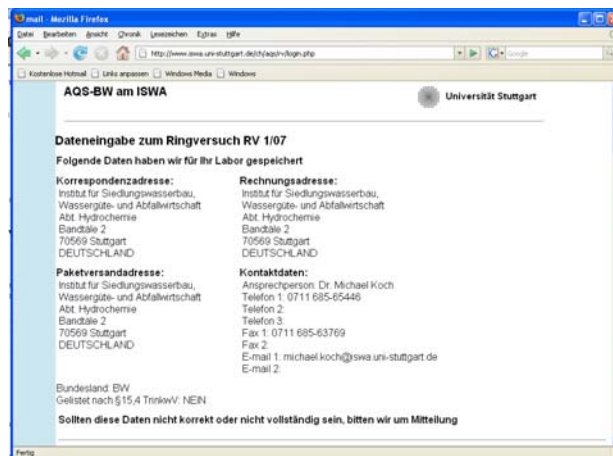


33 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



Geplante Dateneingabe übers Internet

- Kontrolle der Adress-Daten



34 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



Geplante Dateneingabe übers Internet

- Eingabeformular

35 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007



Geplante Dateneingabe übers Internet

- Nach Abschicken der Daten wird eine Seite generiert, die ausgedruckt, unterschrieben und an uns gefaxt werden muss

| Elektr. Leitfähigkeit in µS/cm | | | | | | | |
|--------------------------------|----------|--------------------|--------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Proben-Nr. | Ergebnis | Datum der Analytik | Verfahren | Untere Grenze des Anwendungsbereichs | erw. Messunsicherheit | akkreditiert | Bemerkungen |
| 111 | 356 | 17.02.2007 | DIN EN 27988 | 10 | 2 | Nein | |
| 222 | 245 | 17.02.2007 | DIN EN 27988 | 10 | 2 | Nein | |
| 333 | 1304 | 17.02.2007 | DIN EN 27988 | 10 | 2 | Nein | |

| Oxidierbarkeit in mg/l O2 | | | | | | | |
|---------------------------|----------|--------------------|-----------|--------------------------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Proben-Nr. | Ergebnis | Datum der Analytik | Verfahren | Untere Grenze des Anwendungsbereichs | erw. Messunsicherheit | akkreditiert | Bemerkungen |
| 111 | 15 | 17.02.2007 | H5 (Mh) | 0.5 | 1 | Nein | |
| 222 | 66 | 17.02.2007 | H5 (Mh) | 0.5 | 1 | Nein | |
| 333 | 256 | 17.02.2007 | H5 (Mh) | 0.5 | 1 | Nein | |

36 Koch, M.: Wasser-Ringversuche 2006 - Planung 2007





Internetdateneingabe Was passiert mit den Daten?

- Die Daten werden in eine Datenbank geschrieben und wir werden per E-Mail über die Eintragung benachrichtigt
- Bis zur Abgabefrist können Sie noch geändert werden
- Wir prüfen, ob Zeitpunkt der Eintragung in der Datenbank mit dem Zeitpunkt der Generierung des Datenblatts übereinstimmt – eine weitere Prüfung ist dann nicht erforderlich
- dann werden die Daten in unser Auswerteprogramm übernommen



Neue Kurse

- Neben dem Probennahmelehrgang Abwasser ab Herbst vermutlich Kurs zum Thema „Qualitätsregelkarten“
- Näheres im Sommer



Beschwerden

- nur Kleinigkeiten
- die von 2005 noch anhängige Klage beim Verwaltungsgericht Stuttgart wurde durch einen Vergleich beigelegt, der einer Abweisung der Klage gleichkommt



Worüber wir uns beschweren wollen

- Unvollständig ausgefüllte Formulare
- Verwechslung von Proben- und Flaschennummern
- Späte Anmeldung, insbesondere zur Jahrestagung
- Häufig Probleme mit E-Mail-Adressen



Ringversuche 2007

- **Trinkwasser**
 - TW A4 - Leitfähigkeit, Oxidierbarkeit, TOC, As, Sb, Se
 - TW O4 – Phenoxyalkancarbonsäuren
 - TW A5 - B, Ca, Mg, Hg, NH_4^+ , pH
- **keine LVU für das GW-Messnetz**
- **Abwasser**
 - 18. LÜRV: BTXE/LHKW
 - 19. LÜRV: $\text{NH}_4^+\text{-N}$, Cr(VI), $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{P}_{\text{ges.}}$, $\text{CN}_{\text{l.f.}}^-$, $\text{CN}_{\text{ges.}}^-$



Dank

- an alle Ringversuchsteilnehmer für die gute Zusammenarbeit
- an das AQS-Team
- Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit