

Spezielle Aspekte

Methodenvergleich AOX
Messunsicherheit
Zukunft der Akkreditierung in D
ISO/IEC 17043 - Neue Norm für Ringversuche

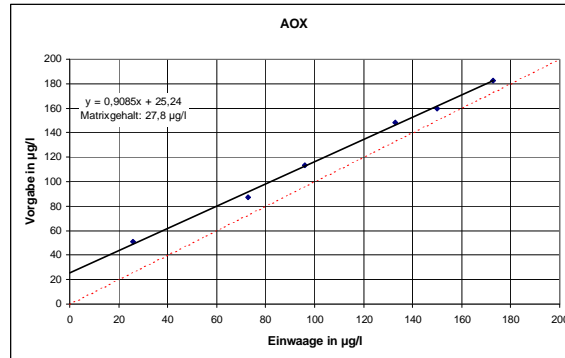
Dr.-Ing. Michael Koch

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

AOX im 21. LÜRV Methodenspezifische Auswertung



AOX im 21. LÜRV Wiederfindung und Matrixgehalt



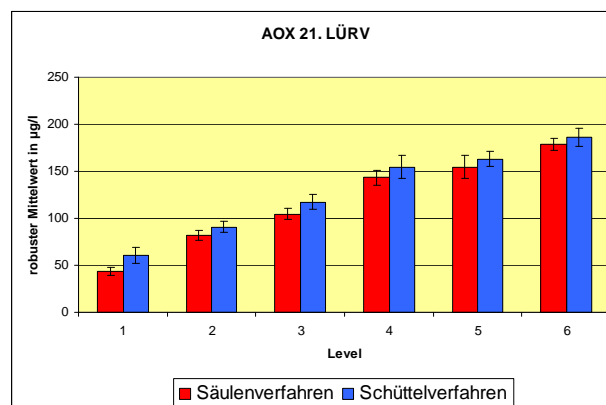
Einen Matrixgehalt von ca. 28 µg/l konnten wir in der Matrix nicht finden – das hat uns stutzig gemacht

Der x-Achsenabschnitt enthält hier nicht nur den AOX-Gehalt in der Matrix, sondern wird auch durch den Chloridfehler beeinflusst (Cl⁻ hier 117 mg/l)

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09



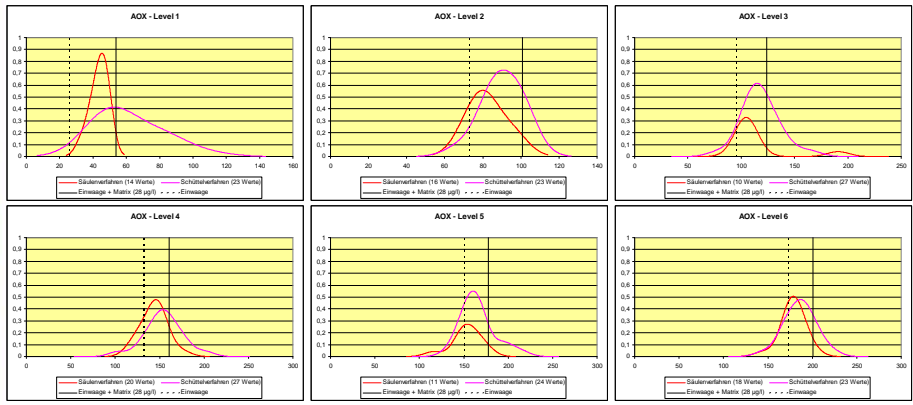
Separate Mittelwerte für Schüttel- und Säulenverfahren



Die Werte aus dem Schüttelverfahren sind stets höher

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

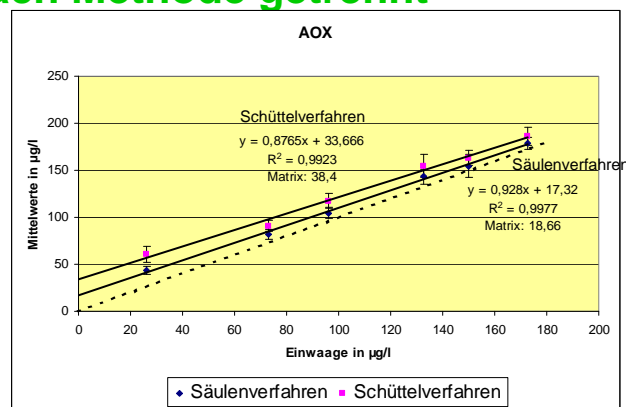
Kerndichteverteilungen



Die Werte aus dem Schüttelverfahren sind nicht nur im Mittel höher, sondern streuen auch stärker (insbesondere bei den niedrigen Niveaus)

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

Wiederfindung und „Matrixgehalt“ nach Methode getrennt



Schlussfolgerung: Das Säulenverfahren hat sowohl eine höhere Wiederfindung, als auch einen geringeren Chloridfehler

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09


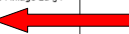
AOX in der Abwasserverordnung Anlage II - Analysenverfahren

302	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in der Originalprobe, angegeben als Chlorid ⁰⁴	Bis zu einem Chloridgehalt von 5 g/l in der Originalprobe: DIN EN 1485 (Ausgabe November 1996) mit folgender Maßgabe: Adsorption nach Abschnitt 8.2.2 und nach Nummer 501 dieser Anlage. Bei einem Chloridgehalt von mehr als 5 g/l in der Originalprobe: DIN 38409-H 22 (Ausgabe Februar 2001)
-----	--	---

- DIN EN 1485: Vorläufer zur aktuellen Norm
- Abschn. 8.2.2: Säulenverfahren
- Nummer 501 dieser Anlage: Weitere Festlegungen zur Verfahrensweise

Gleichwertigkeit?

Stand: Juli 2008	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	A-11
Verzeichnis gleichwertiger Analysenverfahren zur Abwasserverordnung (AbwV)		

302	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in der Originalprobe, angegeben als Chlorid	Bis zu einem Chloridgehalt von 5 g/l in der Originalprobe: DIN EN 1485 (H 14) Ausgabe 11/1996 mit folgender Maßgabe: Adsorption nach Abschnitt 8.2.2 und nach Nummer 501 der Anlage zu §4 der AbwV (Säulenmethode)	Bis zu einem Chloridgehalt von 5 g/l in der Originalprobe: DIN EN 1485 (H 14) Ausgabe 11/1996 mit folgender Maßgabe: Adsorption nach Abschnitt 8.2.1 und nach Nummer 501 der Anlage zu §4 der AbwV (Schüttelmethode)	Enthält die Testprobe nach der Verdünnung > 500 mg/l Chlorid, so wird die Säulenmethode empfohlen. Bei einigen Proben führt die Schüttelmethode zu Minderbefunden.
				
	Bei einem Chloridgehalt von mehr als 5 g/l in der Originalprobe: DIN 38 409-H 22 Ausgabe 2/2001 (SPE-AOX)		Bei einem Chloridgehalt von mehr als 5 g/l in der Originalprobe: DIN 38 409-H 22 Ausgabe 2/2001 (SPE-AOX)	

- Nach den Befunden aus diesem Ringversuch sollte man dieses Gleichwertigkeits-Statement noch einmal überdenken

Messunsicherheitsangaben im Ringversuch

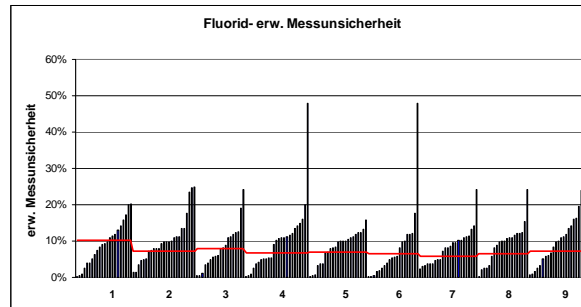
Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

Messunsicherheitsabfrage

- seit Anfang 2003 fragen wir auf freiwilliger Basis nach Messunsicherheiten
- das Ziel ist nicht, diese Unsicherheiten in die Bewertung der Labors einzubeziehen
- die Darstellung dieser Unsicherheiten soll den Laboratorien bei der Plausibilitätsbetrachtung ihrer Unsicherheiten helfen
- zweierlei Darstellungen sind in den Auswertungen enthalten

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

Messunsicherheitsübersicht



- Vergleich mit den Angaben der anderen Teilnehmer
- Vergleich mit der Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch
 - nach DEV A0-4 ist die doppelte Vergl-Stabw. ein grobes Maß für die erw. Uns.

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

ζ-Scores

- werden für jeden Wert mit Messunsicherheitsangabe berechnet

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

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

aus unserer Auswertebroschüre

- Da ζ -Scores wesentlich von der vom Labor angegebenen Messunsicherheit abhängen, sind sie in der Regel **für eine Bewertung der Laboregebnisse nicht geeignet**, es sei denn, es würde gleichzeitig geprüft, ob die angegebene Messunsicherheit für den vorgesehenen Zweck angemessen ist.
- Wir ziehen die ζ -Scores daher nicht zur Bewertung der abgegebenen Messwerte heran. **Hervorragend geeignet sind die ζ -Scores jedoch für die Plausibilitätsprüfung der Messunsicherheiten:**
 - Liegt für einen Messwert der Z_U -Score im tolerierten Bereich, und der ζ -Score außerhalb, so wurde die Messunsicherheit für die tatsächliche Abweichung zu klein angegeben.
 - Liegt der Z_U -Score außerhalb des Toleranzbereiches und der Betrag des ζ -Scores ist dennoch kleiner 2, dann sind die Anforderungen des Ringversuchs strenger als die angegebene Messunsicherheit. Es sollte daher eine kleinere Messunsicherheit angestrebt werden.

Kritik eines Labors (gerichtet an das LANUV NRW)

Die Frage nach den Messunsicherheiten zieht in der letzten Zeit immer häufiger eine **einseitige Negativkritik des Ringversuchsveranstalters** (Iögd-RV, AQS-BW-RV, LÜRV usw.) nach sich. Grundsätzlich werden Messunsicherheiten **im unteren Bereich als zweifelhaft dargestellt**. Messunsicherheiten von **über 35% werden dagegen vom Ringversuchsveranstalter überhaupt nicht kommentiert**, möglicherweise gar nicht detektiert. Es ist also möglich, durch Angabe einer beliebig hohen Messunsicherheit gezielt "schöne" zeta-Scores zu produzieren.

Im RV AQS-BW-2007-2-04 wurden 86 Messunsicherheiten zwischen 35 und 50% und 26 Messunsicherheiten über 50% (bis hin zu 120%) angegeben! Immerhin beginnt man ab einer Messunsicherheit von 35% unterhalb der Bestimmungsgrenze zu arbeiten!

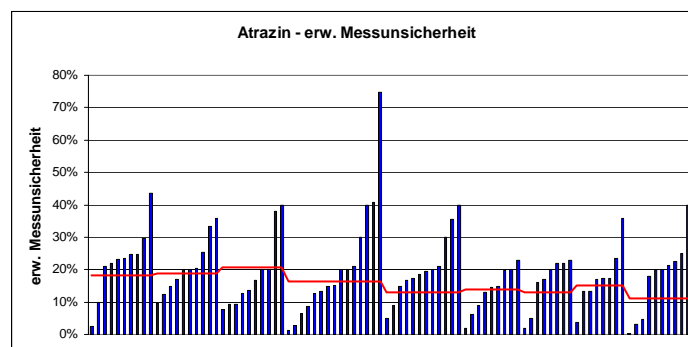
Solange der Ringversuchsveranstalter hier nicht nachbessert, ist die Diskussion der zeta-Scores nicht ernstzunehmen. In der vom Ringversuchsveranstalter zitierten ISO 13528 wird sogar visioniert, den z-Score durch den zeta-Score abzulösen. Das kann bei einer nach oben offenen Messunsicherheitsskala nicht funktionieren.

Folge dieser Kritik

- Beschluss des LAWA-Expertenkreises AQS: "Messunsicherheiten werden vorerst im Rahmen der LÜRVe nicht mehr abgefragt"
- Dieser Beschluss ist für uns unverständlich

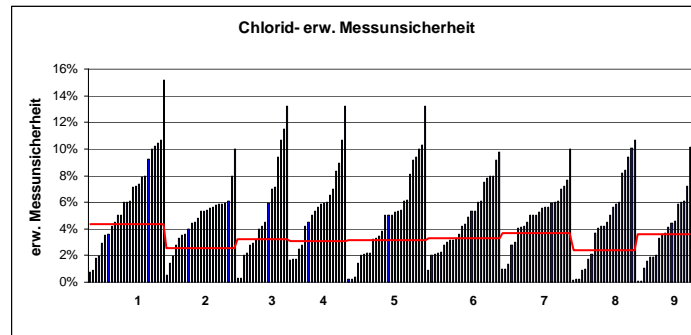
Dennoch - einige Messunsicherheiten aus den Ringversuchen 2008

- RV 1/08 – PBSM in Trinkwasser



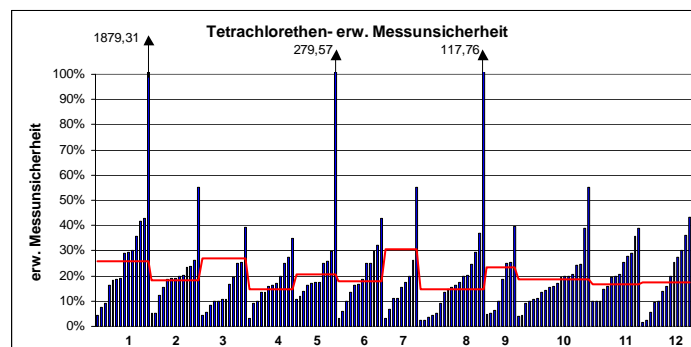
- < 10%: sicher zu niedrig, insbesondere bei kleinen Konz.
- > 35%: vermutlich zu hoch

• RV 2/08 – Anionen in Trinkwasser



- gelegentlich zu niedrig
- oft auch zu hoch

• RV 3/08 – LHKW/Benzol in Trinkwasser



- einige zu niedrig
- gelegentlich auch zu hoch

Wie geht es weiter?

- Trinkwasser-Ringversuche
 - weiterhin Abfrage der Messunsicherheiten auf freiwilliger Basis
- Länderübergreifende Ringversuche
 - wir werden uns dafür einsetzen, dass wir auch hier wieder abfragen dürfen
- Bitte sagen Sie uns Ihre Meinung dazu!

Messunsicherheit in der Normung

- Am 2.4.09 tagt der NA 119-01-03-06-03 AK „Messunsicherheit“ zur Beratung der Einsprüche zum ISO/CD 11352
„Water quality - Determination of measurement uncertainty of chemical and physicochemical methods based on validation and analytical quality control data“
- Der Inhalt dieser geplanten zukünftigen Norm ist weitgehend identisch mit dem DEV-Leitfaden A0-4

Was wird aus der Akkreditierung in Deutschland ab 2010?

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

Sie erinnern sich?

Das Akkreditierungssystem in Deutschland im Umbruch

Ingo Ruthemeier
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
Referat VIIA3
Normung, Konformitätsbewertung, Messwesen,
Fachaufsicht BAM, PTB

Vortrag auf der AQS-Jahrestagung 2008

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

Was bisher geschah?

- Die EU erlässt eine Verordnung

L 218/30	DE	Amtsblatt der Europäischen Union	13.8.2008
<p>VERORDNUNG (EG) Nr. 765/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 9. Juli 2008 über die Vorschriften für die Akkreditierung und Marktüberwachung im Zusammenhang mit der Vermarktung von Produkten und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 339/93 des Rates (Text von Bedeutung für den EWR)</p>			

Was steht in der Verordnung?

- KAPITEL II - AKKREDITIERUNG
 - Artikel 3 - Geltungsbereich
 - Dieses Kapitel gilt bei obligatorischen oder freiwilligen Akkreditierungen in Bezug auf die Bewertung der Konformität, und zwar unabhängig davon, ob diese Bewertung obligatorisch ist oder nicht und unabhängig vom Rechtsstatus der akkreditierenden Stelle.
 - Artikel 4 - Allgemeine Grundsätze
 - (1) Jeder Mitgliedstaat benennt eine einzige nationale Akkreditierungsstelle. (*Anm.: bis 1.1.2010!*)
 - ...

Was geschah in Deutschland?

- Das BMWi errichtet einen Akkreditierungsbeirat AKB (1. Sitzung 31.8.2006) mit Vertretern von Bund, Ländern, Verbrauchern, Konformitätsbewertungsstellen, Akkreditierungsstellen, Wirtschaft zur Ausarbeitung eines Konzepts für die Akkreditierungsstruktur in Deutschland
- Große Uneinigkeit im AKB
 - Das BMWi und die Wirtschaft wollen eine privatwirtschaftlich organisierte Stelle, die vom Staat beliehen wird
 - Die Länder und einige andere Bundesressorts möchten eine behördliche Lösung

und dann?

ENTWURF

- Ein Gesetzentwurf des BMWi Stand: 07. Juli 2008
 Gesetz über die Errichtung einer nationalen Akkreditierungsstelle
 – Akkreditierungsstelleerrichtungsgesetz (AkkStelleErG) –
- Abschn. 3: Akkreditierungsstelle - § 10 Beleihung
 - Als **nationale Akkreditierungsstelle** im Sinne von Artikel 4 der Verordnung (EG) Nr. XX/2008 kann das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie im Einvernehmen mit dem Bundesministerium der Finanzen, dem Bundesministerium des Innern, dem Bundesministerium für Arbeit und Soziales, dem Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, dem Bundesministerium für Gesundheit und dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz durch Rechtsverordnung, die nicht der Zustimmung des Bundesrates bedarf, **eine juristische Person des Privatrechts beliehen**, ...



aber

- Bundesressorts und Länder werden sich weiter nicht einig
- Es geschieht nichts
- Inzwischen ist es unwahrscheinlich, dass ein Gesetzgebungsverfahren noch vor der Auflösung des Bundestags im Sommer durchgezogen werden kann



Und was passiert am 1.1.2010?





ISO/IEC 17043

Stand der neuen Internationalen Norm für Eignungsprüfungen

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09



DIN EN ISO/IEC 17043

- Konformitätserklärung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen
 - Entwurf Januar 2009
 - Einspruchsfrist zur Deutschen Fassung: 12.3.09
 - Abstimmung über den ISO-Entwurf (DIS) bis zum 13.4.09
 - Nächstes (letztes?) Meeting von ISO CASCO WG 28: Juli 2009 in Milwaukee
 - Abstimmung zum FDIS Sept-Okt 2009
 - Veröffentlichung als Norm: Anfang 2010

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09



DIN EN ISO/IEC 17043 - Zweck

- ersetzt den ISO Guide 43-1 (DIN V 55394-1)
 - Eignungsprüfung durch Vergleiche zwischen Laboratorien – Teil 1: Entwicklung und Durchführung von Programmen für die Eignungsprüfung
- *Diese Internationale Norm legt allgemeine Anforderungen an die Kompetenz der Anbieter von Eignungsprüfungsprogrammen sowie an die Entwicklung und Durchführung von Eignungsprüfungsprogrammen fest. Diese Anforderungen sind allgemein gehalten für alle Arten von Eignungsprüfungsprogrammen. Sie können als Grundlage für spezifische technische Anforderungen in bestimmten Anwendungsgebieten genutzt werden.*



DIN EN ISO/IEC 17043 – Inhalt - 1

- Vorwort
- Einleitung
- 1 Anwendungsbereich
- 2 Normative Verweisungen
- 3 Begriffe

DIN EN ISO/IEC 17043 – Inhalt - 2

- 4 Technische Anforderungen
 - 4.1 Allgemeines
 - 4.2 Personal
 - 4.3 Einrichtungen, Räumlichkeiten und Umgebung
 - 4.4 Gestaltung von Programmen für Eignungsprüfungen
 - 4.4.1 Planung
 - 4.4.2 Vorbereitung der Prüfgegenstände
 - 4.4.3 Homogenität und Stabilität
 - 4.4.4 Statistisches Modell
 - 4.4.5 Zugewiesene Werte
 - 4.5 Wahl der Methode oder des Verfahrens
 - 4.6 Durchführung von Eignungsprüfungsprogrammen
 - 4.6.1 Anweisungen für die Teilnehmer
 - 4.6.2 Handhabung und Lagerung der Prüfgegenstände
 - 4.6.3 Verpackung, Etikettierung und Verteilung der Prüfgegenstände
 - 4.7 Datenauswertung und Bewertung der Eignungsprüfungsergebnisse
 - 4.7.1 Datenauswertung und -aufzeichnungen
 - 4.7.2 Leistungsbewertung
 - 4.8 Berichte
 - 4.9 Kommunikation mit den Teilnehmern
 - 4.10 Vertraulichkeit

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09

DIN EN ISO/IEC 17043 – Inhalt - 3

- 5 Anforderungen an das Management
 - 5.1 Organisation
 - 5.2 Managementsystem
 - 5.3 Lenkung der Dokumente
 - 5.3.1 Allgemeines
 - 5.3.2 Genehmigung und Herausgabe von Dokumenten
 - 5.3.3 Änderung von Dokumenten
 - 5.4 Prüfung von Anfragen, Angeboten und Verträgen
 - 5.5 Dienstleistungen im Unterauftrag
 - 5.6 Beschaffung von Dienstleistungen und Ausrüstungen
 - 5.7 Dienstleistung für den Kunden
 - 5.8 Beschwerden
 - 5.9 Lenkung bei fehlerhaften Tätigkeiten
 - 5.10 Verbesserungen
 - 5.11 Korrekturmaßnahmen
 - 5.11.1 Allgemeines
 - 5.11.2 Ursachenanalyse
 - 5.11.3 Auswahl und Umsetzung von Korrekturmaßnahmen
 - 5.11.4 Überwachung von Korrekturmaßnahmen
 - 5.11.5 Zusätzliche Audits
 - 5.12 Vorbeugende Maßnahmen
 - 5.13 Lenkung von Aufzeichnungen
 - 5.13.1 Allgemeines
 - 5.13.2 Technische Aufzeichnungen
 - 5.14 Interne Audits
 - 5.15 Management-Bewertungen

Koch, M.: Spezielle Aspekte – AQS-Jahrestagung 2008/09



DIN EN ISO/IEC 17043 – Inhalt - 4

- Anhang A (informativ)
Arten von Eignungsprüfungsprogrammen
- Anhang B (informativ)
Statistische Verfahren zur Eignungsprüfung
- Anhang C (informativ)
Auswahl und Anwendung von
Eignungsprüfungen



DIN EN ISO/IEC 17043 und Akkreditierung

- Die ISO 17043 beschreibt die Anforderungen an die Kompetenz von Ringversuchsveranstaltern, aber auch die Anforderungen an die Ringversuche selbst
- Die Norm ist nicht explizit für die Akkreditierung von Ringversuchsveranstaltern geschrieben worden, kann aber natürlich dafür genutzt werden

**Herzlichen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit**