

Rahmenbedingungen für Trinkwasserringversuche des LANUV NRW

Stand: November 2021

Parameter	RV	Flaschen / Volumen / Konser- vierung	Zu erwartender Konzentrationsbereich			
Bromat	A1	PE / 250 ml	0,005	bis	0,05	mg/l
Chlorid	A1	PE / 500 ml	5	bis	275	mg/l
Fluorid	A1		0,3	bis	3	mg/l
Nitrat	A1		5	bis	70	mg/l
Nitrit	A1		0,05	bis	0,7	mg/l
Sulfat	A1		10	bis	300	mg/l
Phosphor	A1		nach Ankunft im Labor/ H2SO4	0,07	bis	3
Atrazin	O1	Glas / 1000 ml	0,05	bis	0,5	µg/l
Bromacil	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Desethylatrazin	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Dichlorbenzamid	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Diuron	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Desethylterbutylazin	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Metolachlor	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Ethofumesat	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Flufenacet	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Hexazinon	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Isoproturon	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Methabenzthiazuron	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Metalaxyl	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Metamitron	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Metribuzin	O1		0,05	bis	0,5	µg/l
Tebuconazol	O1	0,05	bis	0,5	µg/l	
Terbutylazin	O1	0,05	bis	0,5	µg/l	
Blei	A2	PE / 250 ml mit HNO3 ≤ pH 2	0,005	bis	0,05	mg/l
Cadmium	A2		0,0010	bis	0,01	mg/l
Chrom	A2		0,005	bis	0,08	mg/l
Kupfer	A2		0,02	bis	2,5	mg/l
Nickel	A2		0,005	bis	0,05	mg/l
Uran	A2		0,0005	bis	0,02	mg/l
Antimon	A2		0,002	bis	0,02	mg/l
Arsen	A2		0,002	bis	0,05	mg/l
Selen	A2		0,003	bis	0,03	mg/l
Quecksilber	A2		Glas/ 250 ml / HCL angesäuert	0,0005	bis	0,01

Parameter	RV	Flaschen / Volumen / Konser- vierung	Zu erwartender Konzentrationsbereich				
1,2-Dichlorethan	O2	Glas / 2x250 ml	0,4	bis	20	µg/l	
Benzol	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Bromdichlormethan	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Dibromchlormethan	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Tetrachlorethen	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Tribrommethan	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Trichlorethen	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Trichlormethan	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Vinylchlorid	O2		0,4	bis	20	µg/l	
Bor	A3	PE / 500 ml mit HNO ₃ , ≤ pH 2	0,05	bis	1,5	mg/l	
Calcium	A3		10	bis	200	mg/l	
Magnesium	A3		3	bis	80	mg/l	
Aluminium	A3		0,05	bis	0,5	mg/l	
Eisen	A3		0,02	bis	1	mg/l	
Mangan	A3		0,01	bis	0,5	mg/l	
Natrium	A3		5	bis	250	mg/l	
Kalium	A3		1	bis	50	mg/l	
Silikat SiO ₂	A3		PE / 100 ml / leicht sauer, HNO ₃	2	bis	30	mg/l
Acenaphthen*	O3	Glas / 2x1000 ml	0,005	bis	0,2	µg/l	
Anthracen*	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Benzo(a)anthracen*	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Benzo-(a)-pyren	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Benzo-(b)-fluoranthen	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Benzo-(k)-fluoranthen	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Benzo-(ghi)-perylen	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Chrysen*	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Dibenz(ah)anthracen*	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Fluoranthen*	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Fluoren*	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Naphthalin*	O3		0,005	bis	0,2	µg/l	
Phenanthren*	O3		fett: PAK der TrinkwV	0,005	bis	0,2	µg/l
Pyren*	O3		*nach TrinkwV nicht erforderlich	0,005	bis	0,2	µg/l
Elektr. Leitfähigkeit	A4	PE / 100 ml	200	bis	3000	µS/cm	
pH-Wert	A4	PE / 100 ml	4	bis	9		
Färbung (SAK436)	A4	PE / 250 ml / Kühlen / Messen nach Ankunft Labor innerh. 2 d	0,25	bis	2	m ⁻¹	
Trübung, quantitativ	A4	PE / 250 ml / Kühlen / Messen nach Ankunft Labor innerh. 2 d	0,20	bis	5	NTU	

Parameter	RV	Flaschen / Volumen / Konser- vierung	Zu erwartender Konzentrationsbereich			
Bentazon	O4	} Glas / 2x1000 ml	0,05	bis	0,8	µg/l
Bromoxynil	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
Dichlorprop	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
MCPA	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
MCPB	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
Mecoprop (MCP)	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
Quinmerac	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
2,4-D	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
2,4,5-T	O4		0,05	bis	0,8	µg/l
Oxidierbarkeit	A5	} PE / 250 ml/ H2SO4 < pH 2	1	bis	10	mg/l
TOC	A5		1	bis	7,5	mg/l
Cyanid, gesamt	A5	PE / 500 ml / alkalisch, pH>9	0,005	bis	0,1	mg/l
Ammonium	A5	PE / 250 ml	0,05	bis	2	mg/l
AMPA	O5	} Glas / 1000 ml	0,05	bis	0,7	µg/l
Desphenylchloridazon	O5		0,05	bis	0,7	µg/l
Glyphosat	O5		0,05	bis	0,7	µg/l
Metazachlorsäure	O5		0,05	bis	0,7	µg/l
Metazachlorsulfonsäure	O5		0,05	bis	0,7	µg/l
Methyl- Desphenylchloridazon	O5		0,05	bis	0,7	µg/l
N,N-Dimethylsulfamid	O5		0,05	bis	0,7	µg/l
Metolachlorsäure	O5		0,05	bis	0,7	µg/l
Metolachlorsulfonsäure	O5		0,05	bis	0,7	µg/l

Aus aktuellem Anlass können auch zusätzliche Parameter angeboten werden. Dies wird rechtzeitig vorher angekündigt.

Sollten für einzelne Parameter nicht genügend Teilnehmer für eine sichere statistische Auswertung angemeldet sein, wird eine Stornierung seitens des LANUV NRW vorbehalten. In diesem Fall werden die angemeldeten Teilnehmer rechtzeitig vorher benachrichtigt.

Jeder Teilnehmer erhält für einen Ringversuch (RV) 3 unterschiedliche Proben im vorgeannten Konzentrationsbereich. Eine Probe kann aus mehreren Teilproben bestehen.

In der Regel werden mehr unterschiedliche Chargen (Konzentrationsmuster) hergestellt, als ein Teilnehmer für die Bestimmung erhält, wobei die Konzentrationsniveaus für die einzelnen Parameter innerhalb einer Probe unterschiedlich sein können.

Die jeweiligen Ringversuchs- und Anmeldetermine entnehmen Sie bitte der Internetseite: <https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/umweltanalytik/ringversuche/uebersicht-ringversuche/>

Die Anmeldung zu einem Ringversuch erfolgt per Email an das Email-Postfach trinkwasserringversuche@lanuv.nrw.de

Der jeweilige Anmeldeschluss ist zu beachten, Anmeldungen nach dem Anmeldeschluss werden nicht berücksichtigt.

Anmeldebestätigungen werden ca. 1 Woche nach Anmeldeschluss per Mail versandt. Bei Nichterhalt der Anmeldebestätigung eine Woche nach Anmeldeschluss bitten wir baldmöglichste um Rückmeldung.

Probendetails

- A1:** 3 Proben à 250 ml (Kunststoff) Bromat
3 Proben à 500 ml (Kunststoff) restliche Parameter
- O1:** 3 Proben à 1000 ml (Glas) Pestizide
- A2:** 3 Proben à 250 ml (Glas) Hg
3 Proben à 250 ml (Kunststoff) restliche Parameter
- O2:** 3 x 2 Proben à 250 ml (Glas) LHKW/Benzol
- A3:** 3 Proben à 100 ml (Kunststoff) Silikat
3 Proben à 500 ml (Kunststoff) restliche Parameter
- O3:** 3 x 2 Proben à 1000 ml (Glas) für PAK,
in Kombination mit dem LÜRIV nach Fachmodul Wasser für 15 PAK
(entsprechend abgestimmte Rahmenbedingungen für den LÜRIV sind zu beachten)
- A4:** 3 Proben à 250 ml (Kunststoff) Trübung
3 Proben à 100 ml (Kunststoff) Leitfähigkeit
3 Proben à 100 ml (Kunststoff) pH-Wert
3 Proben à 250 ml (Kunststoff) Färbung
- O4:** 3 x 2 Proben à 1000 ml (Glas) Pestizide
- A5:** 3 Proben à 250 ml (Kunststoff) Oxidierbarkeit und TOC
3 Proben à 500 ml (Kunststoff) Cyanid
3 Proben à 250 ml (Kunststoff) Ammonium
- O5:** 3 Proben à 1000 ml (Glas) Pestizide und Metabolite

Bei den Volumina handelt sich um Angaben, die den gängigen analytischen Normen entsprechen. Die Flaschen für die Organik (außer PAK) werden luftblasenfrei gefüllt. Andere Füllstände können bei der Abfüllung von Hand leicht schwanken. Falls die Probendetails aus aktuellem Anlass geändert werden, wird dies den Teilnehmern rechtzeitig mitgeteilt.

Probenverteilung

Probenversand erfolgt per Paket- oder Kurierdienst an die angegebene Lieferadresse, in der Regel per Expressversand mit definiertem, vorgegebenen Zeitfenster. Wenn möglich wird den Teilnehmern die Sendungsverfolgungsnummer vorab übermittelt.

Analysenverfahren

Es sollen die für die Trinkwasseruntersuchung akkreditierten und zugelassenen Verfahren mit einer sicheren Quantifizierung der unteren Anwendungsgrenze angewandt werden. Die in der TrinkwV angegebenen Verfahrenskennwerte müssen mit den angewandten Verfahren erreichbar sein.

Durchführung der Analytik

Die Proben sind vom angemeldeten Teilnehmerlabor vollständig selbst zu untersuchen (im eigenen Labor mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik ist nicht zulässig und führt zu einer nicht erfolgreichen Bewertung.

Ergebnisabgabe

Ergebnisdateien und Informationen zum Ringversuch sind vom Teilnehmer von der Homepage des LANUV herunterzuladen:

<https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/umweltanalytik/ringversuche/trinkwasserringversuche/la-bordateien-download>

Innerhalb einer vorgegebenen Frist wird die ausgefüllte LA2- und LAB-Datei an das Postfach trinkwasserringversuche@lanuv.nrw.de zusammen mit dem zuvor ausgedruckten, unterzeichneten und eingescannten Protokollausdruck zurückgeschickt.

Später eingehende Ergebnisse werden nicht berücksichtigt.

Teilnehmerergebnisse

Als Ergebnis ist der Mittelwert aus zwei Bestimmungen anzugeben. Die Anzahl der signifikanten Stellen wird in der Regel mit dem Probenbegleitschreiben mitgeteilt. Im Zweifel bitte eine Stelle mehr als nach Norm gefordert, angeben.

Da die dotierten Proben Konzentrationen im o.g. Messbereich enthalten, gehen <-Werte unterhalb des angegebenen Konzentrationsbereiches nicht in die Berechnung ein und werden als nicht erfolgreich bewertet.

Berechnung und Bewertung

Bei der Aus- und Bewertung sind die Empfehlungen für die Durchführung von chemischen Ringversuchen des UBA berücksichtigt. Die Kenndaten des Ringversuchs werden mit der Auswertesoftware „ProLab plus“ der Fa. Quo-data nach DIN 38402 - A 45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“ berechnet. Dabei wird das kombinierte Schätzverfahren Hampel/Q-Methode, ein Verfahren der robusten Statistik, angewandt.

Als zugewiesener Wert x_{PT} wird der mittels Hampel-Schätzer berechnete Konsenswert verwendet. Dabei werden eventuelle Einflüsse auf den zugewiesenen Wert ausgeglichen, da das Teilnehmerkollektiv für die Auswertung zugrunde gelegt wird.

Die mit der Q-Methode berechneten Vergleichsstandardabweichungen σ_{pt} werden als Sollstandardabweichungen zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen.

Aus zugewiesenem Wert und Sollstandardabweichung wird für jeden Messwert nachfolgender Formel ein Z-Score berechnet:

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

Dieser Z-Score wird mittels Korrekturfaktoren zu Z_U -Scores modifiziert, womit insbesondere der untere Toleranzbereich leicht verschoben wird, um eine Bevorzugung von Teilnehmern mit niedrigen Wiederfindungsraten auszugleichen.

Als Toleranzgrenze wird $|Z_U|=2$ vorgegeben.

Damit Konzentrationseinflüsse bei unterschiedlichen Niveaus auf die Berechnung der Kenndaten ausgeschlossen werden können, kann die Varianzfunktion zur Bewertung herangezogen werden. Hierfür sind mindestens 4 Konzentrationsniveaus (Chargen) erforderlich. Die jeweils angewandte Berechnung wird in der Auswertung beschrieben.

Um zu verhindern, dass die ermittelten Toleranzgrenzen für die überprüfte Untersuchungsmethodik zu weit oder zu eng liegen, wird für die relative Standardabweichung eine Unter-

sowie eine Obergrenze festgelegt. Als Konvention wurden bis auf weiteres folgende Grenzen festgelegt:

Untergrenze 5%, Obergrenze 25%.

Diese gelten für alle Parameter mit Ausnahme von pH-Wert und Leitfähigkeit. Hierfür gilt:

Leitfähigkeit: Untergrenze $\pm 1\%$, Obergrenze entfällt, pH-Wert: beide Grenzen entfallen.

Jeder Teilnehmer erhält ein Zertifikat für die Teilnahme. Dieses weist in der Regel die angebotenen, die angemeldeten und die erfolgreich analysierten Parameter aus. Dabei gelten folgende Erfolgskriterien:

- Bewertung der Messwerte durch z_u -Scores (erfolgreiche Teilnahme: $|z_u| \leq 2$)
- Einzelbewertung der Parameter: für einen erfolgreich analysierten Parameter müssen die Ergebnisse von 2 der 3 zu analysierenden Proben im jeweiligen Toleranzbereich liegen

Darüber hinaus werden Ergebnisse nicht erfolgreich bewertet, die mit „<“untere Anwendungsgrenze angegeben werden, sowie Werte, die nach Einsendeschluss beim Veranstalter eingehen.

Kosten

Für die Teilnahme werden folgende Kosten erhoben:

425,- € für die anorganischen A1, A2, A3, A4, A5,

450,- € für die organischen O1, O2, O4, O5 Trinkwasser-Ringversuche,

597,50 € für den TW-RV O3/LÜR (unabhängig von der Zahl der Parameter). Durch die Zusammenfassung von zwei Ringversuchen (aus dem Trinkwasser- und Umweltbereich) entsteht ein höherer Verwaltungsaufwand (u.a. Ausstellung eines gesonderten Zertifikates für Trinkwasser).

Ein geminderter Kostensatz von 210,- € ist nur möglich, wenn ein Parameter allein in einer Flasche angeboten und bestellt wird.

Für Teilnehmer im Ausland fallen höhere Transportkosten an, die zusätzlich in Rechnung gestellt werden.

Bei einer Abmeldung nach Anmeldeschluß sind 50% der Gebühr zu entrichten, ab dem Tag des Probenversands ist eine Abmeldung nicht mehr möglich.