

## Die Überprüfung der Qualität externer Laboratorien – Durchführung von Ringversuchen durch das HLUG –

GEORG WENZEL

W6

Das HLUG führt kostenpflichtige Ringversuche als externe Qualitätssicherungsmaßnahmen auf der Grundlage der Hessischen Eigenkontrollverordnung (EKVO) für Laboratorien, die im gesetzlich geregelten Bereich der Abwasseruntersuchung tätig sind, durch. Für die nach EKVO Hessen notifizierte Laboratorien ist die Teilnahme an diesen durch das HLUG veranstalteten Ringversuchen Pflicht. Für Laboratorien, die keine staatliche Zulassung besitzen, besteht die Möglichkeit der Teilnahme auf freiwilliger Basis.

Die Planung und Durchführung dieser Ringversuche erfolgt seit 1998 im Rahmen der Bestrebungen zur länderübergreifenden Harmonisierung und Zusammenarbeit bei der Notifizierung von Stellen für Untersuchungen im wasserrechtlich geregelten Bereich durch den LAWA-AK „Analytische Qualitätssicherung“. Das HLUG ist in diesem Arbeitskreis vertreten und beteiligt sich dadurch an der Planung und Durchführung der betreffenden länderübergreifenden Ringversuche.

Die „länderübergreifenden Ringversuche“ (LÜRVe) werden für die Matrices Grund- und Rohwasser, Oberflächenwasser und Abwasser durchgeführt; der Parameterumfang der Ringversuche wird entsprechend den einzelnen Teilbereichen des „Fachmoduls Wasser“ festgelegt, wobei innerhalb von 2,5 Jahren alle Teilbereiche des betreffenden Fachmoduls abgedeckt werden.

Die Ringversuche werden auf der Grundlage der DIN 38402-A41 „Ringversuche, Planung und Organisation“ und des LAWA-AQS-Merkblatts A3 „Ringversuchsdurchführung“ geplant, organisiert und durchgeführt. Die Detailplanung der Ringversuche erfolgt hierbei durch die als Ringversuchsausrichter

beteiligten Bundesländer unter der Leitung eines aus dem Kreis der Veranstalter benannten hauptverantwortlichen Ringversuchsleiters.

Im Rahmen der Detailplanung werden für die durchzuführenden Ringversuche die folgenden Eckpunkte festgelegt:

1. die Untersuchungsmatrix und deren Aufbereitung,
2. die Untersuchungsparameter,
3. die für die Parameter anzuwendenden Konservierungsmaßnahmen,
4. der Konzentrationsbereiche der Untersuchungsparameter,
5. die für die Untersuchung zugelassenen Untersuchungsvorschriften,
6. eine parameterbezogene untere Grenze des Arbeitsbereiches,
7. untere und obere Grenzen der bei der Auswertung zulässigen Vergleichsstandardabweichung,
8. das zur Auswertung anzuwendende Auswertungsverfahren,
9. die zur Auswertung anzuwendenden Bewertungskriterien,
10. den exakten Zeitplan zur Ringversuchsdurchführung,
11. die bei den Teilnehmern zu erhebenden Gebühren.

Nach Festlegung der Ringversuchsdetails fordern die jeweiligen Bundesländer die in der bundesweit geführten NORA-Datenbank (NORA: „Notifizierung, Ringversuche, Audits“) verzeichneten Laboratorien ihres Bundeslandes durch ein erstes Anschreiben zur Ringversuchsteilnahme auf. Die Laboratorien, die sich aufgrund dieses Anschreibens verbindlich für den betreffenden Ringversuch

angemeldet haben, werden anschließend unter Beteiligung des HLUG durch den LAWA-AK auf die ausrichtenden Ringversuchsveranstalter aufgeteilt und bis zum Abschluss des Ringversuchs durch diesen betreut. Das HLUG tritt in diesem Rahmen regelmäßig als Ringversuchsleiter sowie Ringversuchsveranstalter auf.

Die durch das HLUG zu betreuenden Laboratorien – dies sind zu einem Großteil auch Laboratorien aus anderen Bundesländern – werden durch das HLUG in einem zweiten Anschreiben nochmals über die Rahmenbedingungen, die für den jeweiligen Ringversuch gültig sind, über den für sie zuständigen Ringversuchsveranstalter, die Details über Zeitpunkt und Modalitäten der Probenausgabe sowie zu berücksichtigende Ausschlussfristen für die Ergebnisabgabe unterrichtet.

Das HLUG erstellt für die bei ihm teilnehmenden Laboratorien auf der Basis der Vorgaben der Ringversuchskriterien ein detailliertes Konzept, auf dessen Basis es den betreffenden Ringversuch durchführt; hierin werden die folgenden Festlegungen getroffen:

1. Erfassung aller im Rahmen des geplanten Ringversuchs durchzuführenden Arbeiten,
2. Festlegung eines Zeitplans für die durchzuführenden Arbeiten,
3. Festlegung des Umfangs der Stabilitätsuntersuchungen,
4. Festlegung der Anzahl herzustellender Parameterkollektive/Parameter nach den Vorgaben der bundesweit geltenden Ringversuchskriterien,
5. Festlegung der Anzahl Konzentrationsniveaus,
6. Festlegung der pro Konzentrationsniveau herzustellenden Anzahl Proben,
7. Festlegung der Konzentration der einzelnen Parameter nach den Vorgaben der bundesweit geltenden Ringversuchskriterien,
8. Festlegung, wie viel Proben ein Labor erhält und aus welchem Niveau die Proben stammen sollen, jeweils unter Berücksichtigung zusätzlicher Anforderungen der bundesweit geltenden Ringversuchskriterien,
9. Festlegung des Zeitplans für die Herstellung der Ringversuchsproben.

Im Rahmen dieses Organisationsplans führt das HLUG zunächst an vorab hergestellten Proben Sta-

bilitätsuntersuchungen im Langzeittest über einen Zeitraum von 4–6 Wochen durch. Diese Untersuchungen sollen die ausreichende Stabilität der herzustellenden Ringversuchsproben über das gesamte Zeitfenster zwischen Probenherstellung und Ende der Analytik sicherstellen. Die Tests erfolgen hierbei exakt unter den geplanten Ringversuchsbedingungen, also unter Verwendung der für den Ringversuch zu verwendenden Matrix, der zur Aufstockung zu verwendenden Chemikalien, der anzuwendenden Konservierungsmaßnahmen sowie des zu verwendenden Flaschenmaterials.

Zeitgleich zu den Vortests zur Probenstabilität organisiert das HLUG die Beschaffung und Bereitstellung der zur Durchführung des Ringversuchs benötigten Ressourcen: Probenmatrix in ausreichender Menge, Flaschenmaterial, Chemikalien zur Probenaufstockung und Vorreinigung der Probenflaschen sowie benötigtes Verpackungsmaterial und erstellt einen Personalplan für die zur Probenherstellung einzusetzenden qualifizierten Mitarbeiter.

Nach Beschaffung aller für den Ringversuch notwendigen Materialien erfolgt mit Hilfe des eingeteilten Fachpersonals die Herstellung der Niveaus/Proben im Batchansatz oder mittels Dotierung direkt in die in den Flaschen vorgelegte Matrix (Abb. 1 und 2).

Für die Herstellung von Ringversuchsproben unterhält das HLUG ein eigens hierfür eingerichtetes Ringversuchslabor. Dieses ist mit entsprechenden Geräten ausgerüstet, um Ringversuche für mehr als



**Abb. 1:** Abfüllung von RV-Proben.



**Abb. 2:** Herstellung von RV-Proben durch Direktdotierung in die Probenflasche.

100 Laboratorien durchzuführen. In diesem Ringversuchslabor besteht die Möglichkeit, Matrixvolumina bis zu 1200 Liter aufzubereiten, im Batchansatz Probenvolumina bis zu 350 Liter zu verarbeiten sowie täglich bis zu 300 Proben mittels direkter Dotierung in der Probenflasche herzustellen (Abb. 3). Die Herstellung der Ringversuchspro-



**Abb. 3:** Herstellung eines Niveaus im Batchansatz.

ben erfolgt unter der Leitung des mit der Durchführung von Ringversuchen betrauten qualifizierten Sachbearbeiters unter Mithilfe des Fachpersonals des Dezernats W6 nach Vorgaben und Zeitplan des Durchführungskonzeptes für den betreffenden Ringversuch.

Die für den jeweiligen Ringversuch hergestellten Proben werden direkt nach der Herstellung in einer eigens zu diesem Zweck durch das HLUG implementierten Datenbank erfasst; jede Probe erhält hierbei zur eindeutigen Identifizierbarkeit zwei voneinander unabhängige Probencodes, um eine spätere Verwechslungsgefahr weitestgehend auszuschließen.

Nach Abschluss der Probenherstellung werden die Proben gemäß dem Ringversuchsplan für die teilnehmenden Laboratorien konfektioniert; die für die Laboratorien abgepackten Proben werden hierbei jeweils für das betreffende Labor mit beiden Probencodes auf einem Konfektionierungs-Formblatt und zusätzlich in der Ringversuchsdatenbank erfasst (Abb. 4). Die Daten beider Erfassungsarten werden nach Abschluss der Konfektionierung und vor dem Versand der Proben bzw. der Probenausgabe auf Konsistenz überprüft.

Nach Feststellung der Datenkonsistenz werden die Probencodes im Ringversuchs-Auswerteprogramm PROLAB für die spätere elektronische Datenübernahme codiert und für jedes teilnehmende Laboratorium eine individuelle Datenerfassungsdiskette



**Abb. 4:** Erfassung von RV-Proben mittels Ringversuchs-Datenbank.

erstellt. Diese wird mit einem Begleitschreiben, das auch die Formulare für den Bericht der Ergebnisse beinhaltet, den für das jeweilige Labor konfektionierten Proben beige packt.

Abschließend werden die laborweise verpackten Proben durch das HLUG entweder per Post versandt oder an zuvor eingerichteten Ausgabestellen, die durch das HLUG als Veranstalter beliefert werden, an die Teilnehmer ausgegeben.

Nach Rücklauf der Ringversuchsergebnisse werden diese durch das Fachpersonal des Dezernats W6 in das Ringversuchsauswerteprogramm unter Berücksichtigung der Ringversuchsdetails, die vom LAWA-AK „Analytische Qualitätssicherung“ unter Beteiligung des HLUG erarbeitet wurden, elektronisch aus den Erfassungsdisketten oder durch manuelle Eingabe übertragen. Die übertragenen Analyseergebnisse werden anschließend zweifach für alle teilnehmenden Laboratorien auf Datenkonsistenz geprüft. Nach Abschluss der Prüfung auf Konsistenz der erfassten Daten erfolgt die Auswertung der gesamten Ringversuchsergebnisse im Auswerteprogramm (Abb. 5). Nach Abschluss der Ringversuchsauswertung erstellt der im HLUG mit der Durchführung betraute Ringversuchsausrichter laborweise die Teilnahmezertifikate nebst Anlagen, die die detaillierten Ringversuchsergebnisse und -bewertungen enthalten, sowie eine Gesamtauswertung, die in anonymisierter Form die Ergebnisse aller teilgenommenen Laboratorien bewertet. Die Anonymisierung erfolgt hierbei durch Zuweisung von sog. Laborcodes. Das jeweilige Labor erhält nach Abschluss der Auswertung ein Exemplar der Gesamtauswertung des vom HLUG veranstalteten

Ringversuchs sowie das Teilnahmezertifikat incl. Anlagen mit der Bewertung seiner Ringversuchsergebnisse und dem für das Labor im Rahmen dieses Ringversuchs geltenden Laborcodes.

Bei nicht erfolgreiche Teilnahme ergeben sich für in Hessen notifizierte Laboratorien Konsequenzen für deren Zulassung nach EKVO: hat ein in Hessen notifiziertes Laboratorium für einen Parameter wiederholt nicht erfolgreich teilgenommen, kann der betreffende Parameter aus der Anerkennung gestrichen werden; handelt es sich bei dem betreffenden Parameter um einen Pflichtparameter, die ein Labor beherrschen muss, ist gegebenenfalls die Zulassung zu entziehen.

Entsprechend dem voranstehend beschriebenen Verfahren zur Ringversuchsdurchführung hat sich das HLUG im Jahre 2003 an zwei länderübergreifenden Ringversuchen als Ringversuchsausrichter beteiligt (Tab. 1):

1. 9. Länderübergreifender Ringversuch „Ionen im Abwasser“

Im Rahmen dieses Ringversuchs wurden die Parameter Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff, Chlorid, Sulfat und Gesamtphosphor untersucht. Durch das HLUG als Ringversuchsveranstalter wurden 104 teilnehmende Laboratorien der Bundesländer Berlin, Brandenburg, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt und Saarland betreut. Hierzu wurden 1 400 Liter Matrix-Abwasser verarbeitet, aus denen 1 278 Ringversuchsproben hergestellt wurden. Die Herstellung der erforderlichen Anzahl Proben erfolgte im Batchansatz für drei Parametergruppen getrennt, wobei pro Parametergruppe jeweils neun unterschiedliche Konzentrationsniveaus hergestellt und abgefüllt wurden. Die laborweise konfektionierten Proben wurden per Postversand an die Teilnehmer verteilt. Von den Teilnehmern wurden insgesamt 1 860 Ergebnisse berichtet, von denen 1 851 Werte nach den vorgegebenen Kriterien des Ringversuchs für die Bewertung akzeptiert wurden. Von den 104 Laboratorien, die an diesem Ringversuch teilgenommen haben, waren gemäß den vorgegebenen Auswertungskriterien 95 Laboratorien erfolgreich.

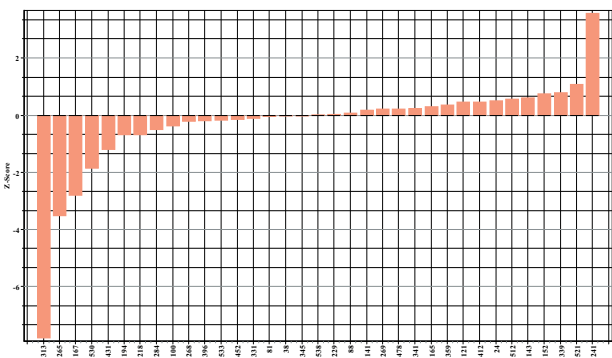


Abb. 5: Bewertungsbeispiel der RV-Ergebnisse (laborweise) gemäß vorgegebenen Bewertungskriterien.

2. 11. Länderübergreifender Ringversuch „Summenparameter im Abwasser“

Im Rahmen des 11. LÜRV wurden die Parameter AOX, CSB, Kohlenwasserstoff-Index, Phenolindex und TOC zur Untersuchung angeboten. Beim Ringversuchsveranstalter HLUG haben 84 Laboratorien aus den Bundesländern Hessen, Rheinland-Pfalz, Sachsen-Anhalt, Thüringen und Saarland teilgenommen. Für die Durchführung des Ringversuchs waren durch das HLUG 630 Liter Abwasser als Matrix aufzuarbeiten und daraus 1728 Proben herzustellen. Die Herstellung der Proben erfolgte im Rahmen dieses Ringversuchs getrennt für jeden einzelnen Parameter, wobei bei vier der fünf angebotenen Parameter jeweils sechs unterschiedliche Konzentrationsniveaus im Batchansatz hergestellt wurden. Für den verbleibenden Parameter wurden die Proben durch exaktes Einwiegen der Untersuchungsmatrix in die Probenflasche und anschließende direkte Dotierung der Aufstocksubstanz in die Probenflasche wiederum für sechs unterschiedliche Konzentrationsniveaus

hergestellt. Die Verteilung der Proben an die teilnehmenden Laboratorien erfolgte durch Belieferung eingerichteter Ausgabestellen durch das HLUG. Die Auswertung des 11. Länderübergreifenden Ringversuchs hat nach Eingang der Ergebnisse der teilnehmenden Laboratorien begonnen und ist z. Z. noch nicht abgeschlossen.

Tab. 1: : Seit 2002 durchgeführte Ringversuche

Ringversuch	Jahr	Parameter
8. LÜRV	2002	Benzol, Toluol, o-Xylol, m/p-Xylol, Ethylbenzol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Dichlormethan
9. LÜRV	2003	Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff, Chlorid, Sulfat, Gesamtphosphor
10. LÜRV	2003	Naphtalin, Acenaphten, Fluoren, Phenantren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Benzo(GHI)perylen, Indeno(1,2,3.cd)pyren
11. LÜRV	2003	AOX, CSB, Kohlenwasserstoff-Index, Phenolindex, TOC

