



Microcystin in Trinkwasser Ringversuch 2024

Abschlussbericht

Bei Rückfragen wenden Sie sich bitte an:

Landesamt für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen
(LANUV NRW)

Postanschrift:
Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz NRW, 40208 Düsseldorf

Christiane Lange
Tel.: 02361/305 2334
christiane.lange@lanuv.nrw.de

Nancy Rieke
Tel.: 02361-305 6054
nancy.rieke@lanuv.nrw.de

Analytik:

Uwe Bieling
Tel.: 02361-305 2138
uwe.bieling@lanuv.nrw.de

freigegeben am 26.11.2024 durch

Sibylle Fütterer
(Ringversuchskoordinatorin)
Tel.: 02361/305 2333
sibylle.fuetterer@lanuv.nrw.de

Auswertung

- Zweck:** Der Ringversuch diente als Kompetenznachweis für Labore, die Parameter im Rahmen der Akkreditierung und Zulassung nach TrinkwV untersuchen und für interessierte Untersuchungsstellen als externe Qualitätssicherungsmaßnahme.
- Parameter:** Zu bestimmen war ausschließlich Microcystin-LR.
- Teilnehmerzahl gesamt:** 22 Probenpakete wurden versandt, 22 Teilnehmer sandten Ergebnisse zurück.
- Matrix und Probenherstellung:** Die Herstellung der Proben erfolgte durch Aufstockung von Trinkwasser mit unterschiedlich konzentrierten Standardlösungen, die verschiedene Microcystine (-LR, -RR, -YR) enthielten. Die Konservierung erfolgte durch Zugabe von Natriumthiosulfat.
Es wurden zwei Proben (Probe 1 und 2) hergestellt. Die Teilnehmer erhielten jeweils eine Probe à 1000 ml für eine Doppelbestimmung.
- Probenversand:** Die gekühlten Proben wurden mittels Paketdienst am 26.08.2024, mit einer garantierten Auslieferung bis zum 27.08.2024, 12 Uhr versandt. Zwei Pakete kamen nach 12 Uhr an. Eine negative Auswirkung auf die Ringversuchsteilnahme konnte nicht festgestellt werden.
- Homogenität und Stabilität:** Die Homogenität der Einzelproben wurde durch Begleitanalytik von in regelmäßigen Abständen abgefüllten Rückstellproben überprüft und bestätigt. Die Messungen fanden verteilt über den Analysenzeitraum statt, so dass auch die Stabilität der Proben bestätigt werden konnte.
- Analysenverfahren:** Anzuwenden waren die für Trinkwasseruntersuchungen akkreditierten Verfahren.
Folgende Angaben wurden hierzu von den Teilnehmern gemacht:
- | Verfahren | Anzahl Labore |
|------------------------------|---------------|
| ISO 22104 (in Anlehnung) | 3 |
| DIN 38407-36 | 9 |
| DIN ISO 20179 (in Anlehnung) | 4 |
| DIN 38407-47 | 2 |
| Sonstige | 4 |
- Ergebnisabgabe:** 16.09.2024, 24 Uhr
Alle Ergebnisse gingen fristgerecht ein.

Angabe des Ergebnisses:	Pro Probe sollten zwei unabhängige Untersuchungen durchgeführt werden. Anzugeben war der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in µg/l mit drei signifikanten Stellen.
Statistische Auswertung:	<p>Die statistische Berechnung erfolgte nach DIN 38402 A45 (Juni 2014) mit der Software PROLab Plus Version 2023.8.2.0, Fa. QuoData, Dresden.</p> <p>Als zugewiesener Wert x_{pt} wurde der robuste Gesamtmittelwert mittels Hampel-Schätzer aus den Teilnehmerdaten verwendet (Konsenswert). Die Berechnung der Vergleichsstandardabweichung σ_{pt}, auf deren Grundlage die Toleranzgrenzen ermittelt wurden, erfolgte nach der Q-Methode.</p>
Messunsicherheit des zugewiesenen Wertes:	<p>Die Messunsicherheit des mittels robuster Statistik berechneten Gesamtmittelwertes wurde nach DIN ISO 13528:2020-09 mit Hilfe der folgenden Formel abgeschätzt,</p> $u_x = 1,25 \times \sigma_{pt} / \sqrt{p}$ <p>wobei σ_{pt} die robuste Standardabweichung und p die Anzahl der Teilnehmer des Ringversuchs ist. Sie ist in den nachfolgenden Kenndatentabellen als <i>MU zugewiesener Wert</i> aufgeführt.</p>
Rückführbarkeit:	Da keine ausreichend rückführbaren Referenzwerte zur Verfügung standen, wurde als zugewiesener Wert der mittels Hampel-Schätzer berechnete Gesamtmittelwert der Teilnehmerergebnisse genutzt. Dieser ist auf die Werte des Teilnehmerkollektivs zurückzuführen.
Limitierung der Standardabweichung:	<p>Zur Eignungsbeurteilung wurde die Vergleichsstandardabweichung herangezogen, auf deren Grundlage die Toleranzgrenzen ermittelt wurden. Damit diese weder zu weit noch zu eng berechnet wurden, galten folgende Grenzen der relativen Vergleichsstandardabweichung:</p> <p style="text-align: center;">untere Grenze 5%, obere Grenze 25%</p> <p>Weder die untere noch die obere Grenze wurde angewandt. Die Vergleichsstandardabweichung lag in beiden Proben bei 17,3%.</p>
Bewertung eines Parameters:	<p>Die Bewertung erfolgte über z_u –Scores mit der Toleranzgrenze</p> $ z_u = 2,0$ <p>wobei der z-Score mittels Korrekturfaktoren modifiziert wird. Dadurch wird die untere Toleranzgrenze zu höheren Werten leicht verschoben, um bei geringer Standardabweichung eine ungerechte Bevorzugung von Teilnehmern mit niedrigen Messergebnissen zu vermeiden.</p>

$$z - \text{Score} = \frac{(x - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

Der Score wird mittels der Korrekturfaktoren k_1 und k_2 modifiziert, um insbesondere bei geringen Konzentrationen eine schiefe Verteilung auszugleichen und eine ungerechte Bevorzugung von Teilnehmern mit niedrigen Wiederfindungsraten zu vermeiden.

$$z - \text{Score} * \frac{2}{k_1} \quad \text{bzw.} \quad z - \text{Score} * \frac{2}{k_2} \quad \text{falls } z \geq 0$$

Für eine erfolgreiche Bewertung des Parameters, musste 1 von 2 Ergebnissen im jeweiligen Toleranzbereich liegen, d.h.: $|z_u| \leq 2$.

Erfolgskriterien für die Teilnehmer:

Folgende Kriterien waren für eine nicht erfolgreiche Bewertung festgelegt worden:

1. Werte außerhalb des Toleranzbereichs,
2. nicht bestimmte Werte,
3. Werte, die mit der Angabe „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs“,
4. Werte aus Untervergaben an ein Fremdlabor,
5. Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintreffen.

Ergebnisse:

22 Labore (100 % der Teilnehmer) konnten den Parameterumfang und damit den Ringversuch erfolgreich analysieren.

Alle weiteren Ergebnisse sind den anliegenden Tabellen und Grafiken zu entnehmen.

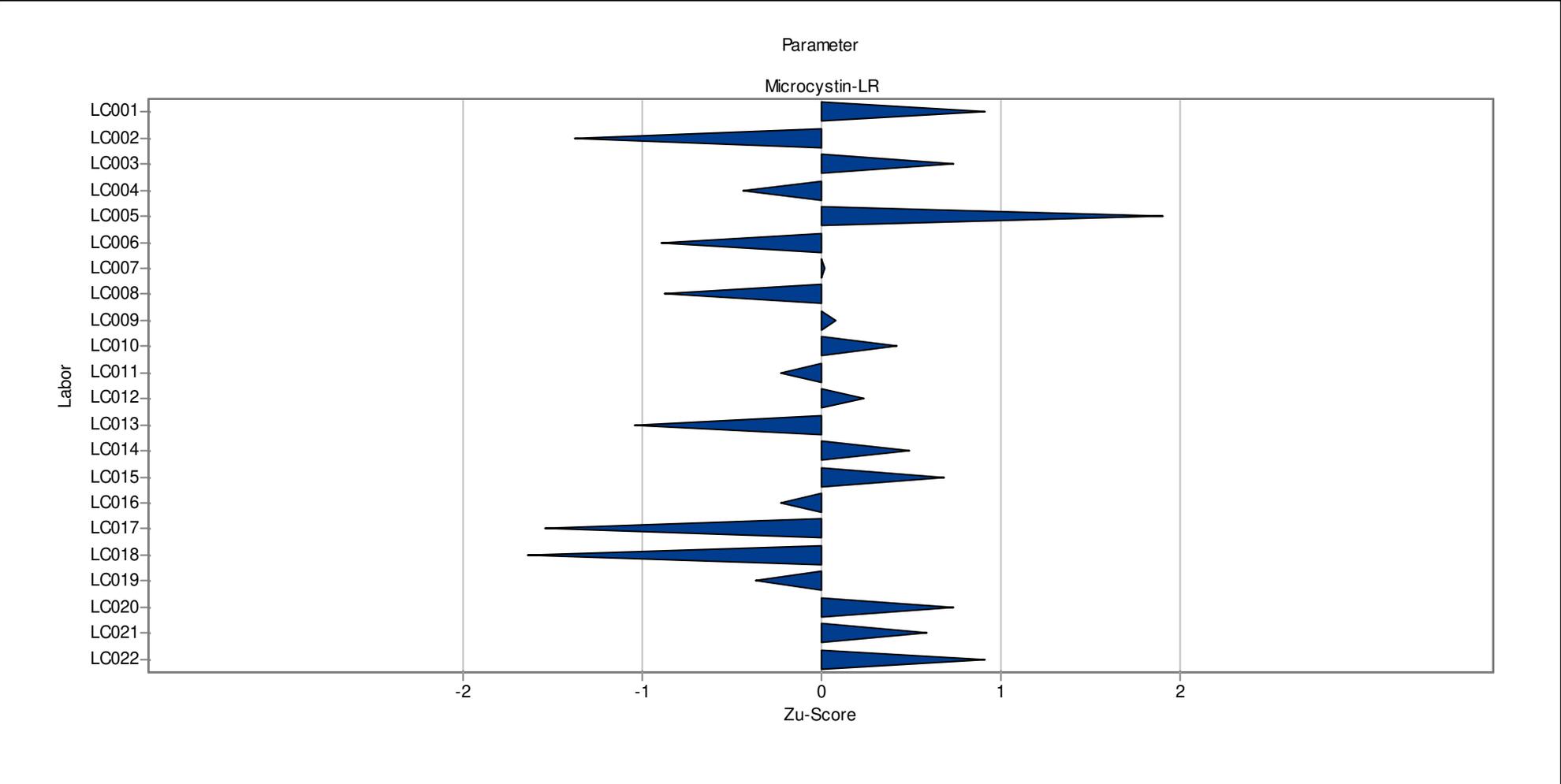
Probe 1

Ringversuchskennwerte Probe 1

	Einheit	zugewiesener Wert	Soll-Stdabw.	Vergleich-Stdabw. (SR)	Rel. Soll-Stdabw.	Rel. Vergleich-Stdabw.	untere Toleranzgrenzen	obere Toleranzgrenzen	MU zugewiesener Wert	Anzahl Labore
Microcystin-LR	µg/l	0,876	0,151	0,151	17,30%	17,30%	0,596	1,21	0,065	22

Übersicht Zu-Scores

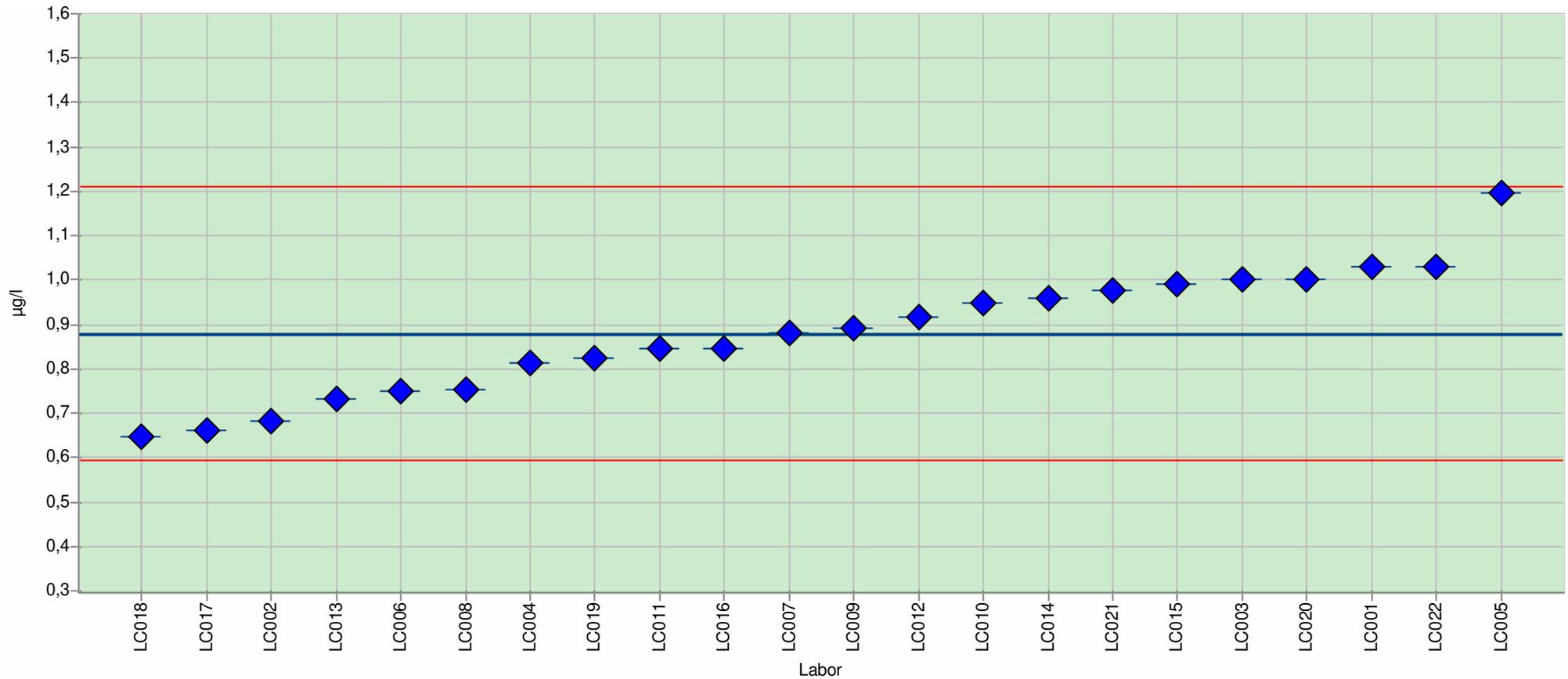
Probe: Probe 1



Einzeldarstellung der Parameter (Grafik und Tabelle)

Einzeldarstellung

Probe:	Probe 1	Parameter:	Microcystin-LR
zugewiesener Wert:	0,876 µg/l	Toleranzbereich:	0,596 - 1,210 µg/l (Zu-Score <= 2,0)
Soll-Stdabw.:	0,151 µg/l (Limited)	Rel. Soll-Stdabw.:	17,3% (Limited)
Vergleich-Stdabw. (SR):	0,151 µg/l	Rel. Vergleich-Stdabw. (VR):	17,3%
Anzahl Labore in Berechnung:	22	Statistische Methode:	DIN 38402 A45



PROLab Plus



Microcystin-Ringversuch 2024

Einzeldarstellung Tabelle

Probe:	Probe 1	Parameter:	Microcystin-LR
zugewiesener Wert:	0,876 µg/l	Toleranzbereich:	0,596 - 1,210 µg/l (Zu-Score <= 2,0)
Soll-Stdabw.:	0,151 µg/l (Limited)	Rel. Soll-Stdabw.:	17,3% (Limited)
Vergleich-Stdabw. (SR):	0,151 µg/l	Rel. Vergleich-Stdabw. (VR):	17,3%
Anzahl Labore in Berechnung:22		Statistische Methode:	DIN 38402 A45

Laborcode	Messwert	Zu-Score
LC001	1,030	0,9
LC002	0,684	-1,4
LC003	1,000	0,7
LC004	0,815	-0,4
LC005	1,196	1,9
LC006	0,751	-0,9
LC007	0,880	0,0
LC008	0,754	-0,9
LC009	0,890	0,1
LC010	0,947	0,4
LC011	0,845	-0,2
LC012	0,916	0,2
LC013	0,731	-1,0
LC014	0,959	0,5
LC015	0,992	0,7
LC016	0,845	-0,2
LC017	0,660	-1,5
LC018	0,647	-1,6
LC019	0,825	-0,4
LC020	1,000	0,7
LC021	0,975	0,6
LC022	1,030	0,9



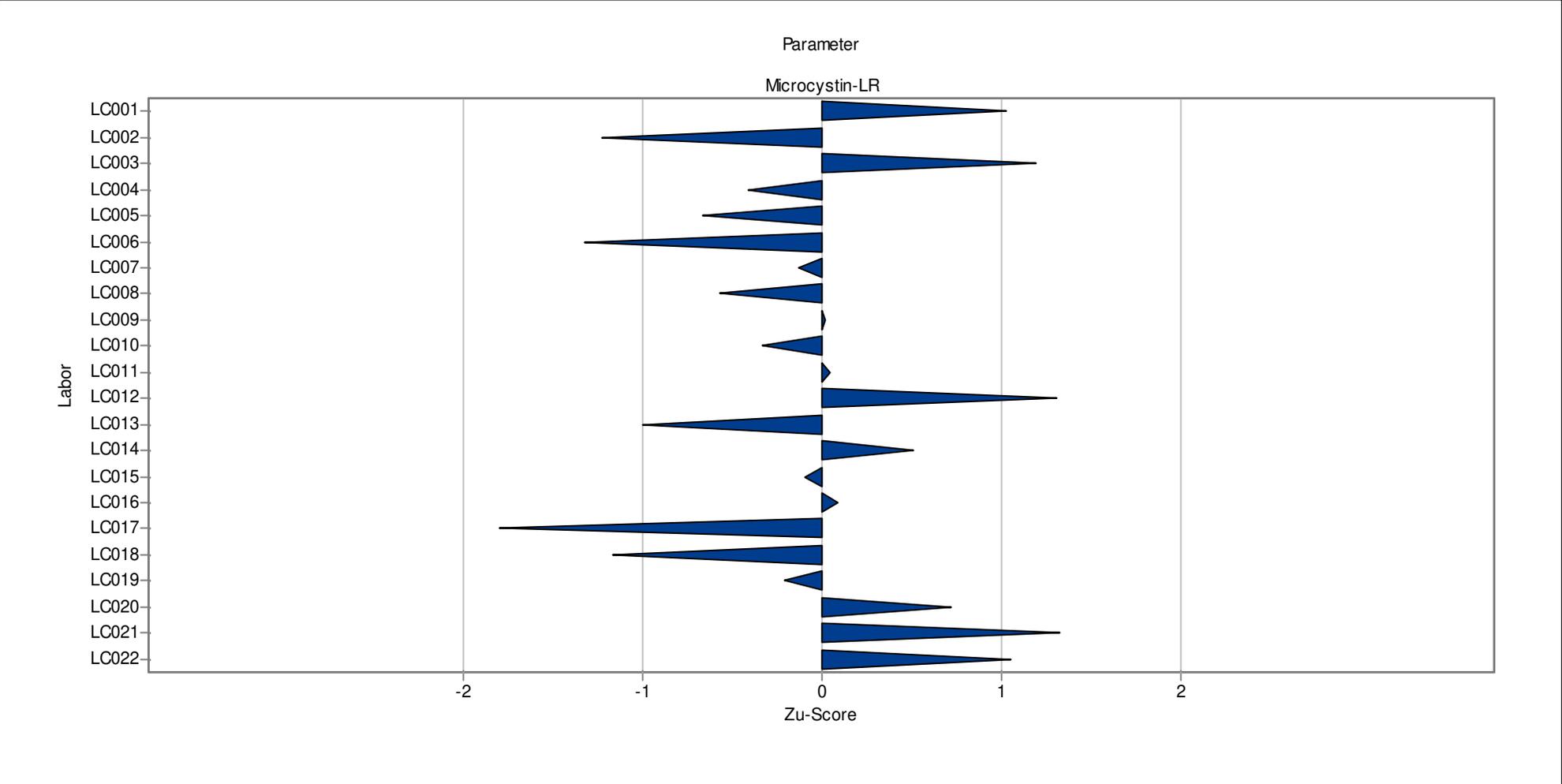
Probe 2

Ringversuchskennndaten Probe 2

	Einheit	zugewiesener Wert	Soll-Stdabw.	Vergleich-Stdabw. (SR)	Rel. Soll-Stdabw.	Rel. Vergleich-Stdabw.	untere Toleranzgrenzen	obere Toleranzgrenzen	MU zugewiesener Wert	Anzahl Labore
Microcystin-LR	µg/l	1,572	0,272	0,272	17,30%	17,30%	1,068	2,172	0,116	22

Übersicht Zu-Scores

Probe: Probe 2

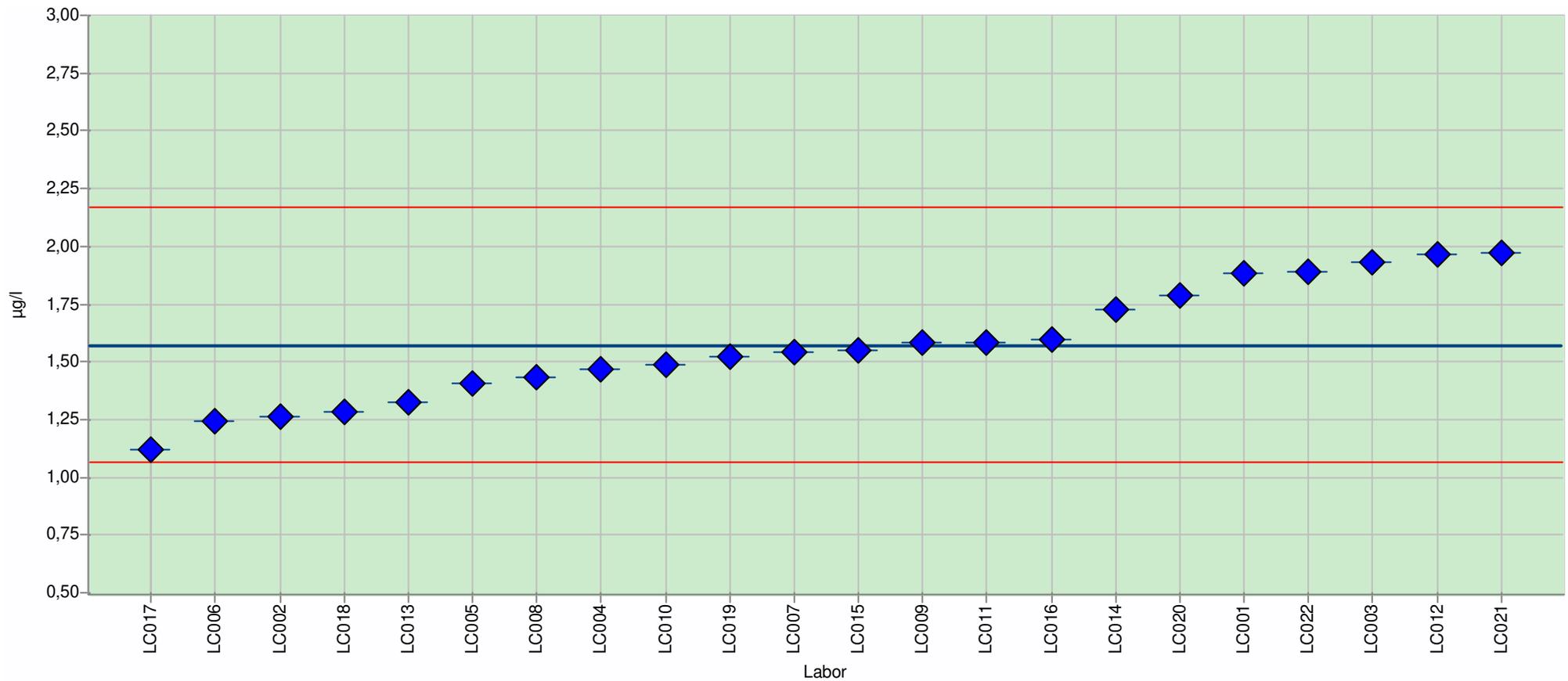


Einzeldarstellung der Parameter (Grafik und Tabelle)

Microcystin-Ringversuch 2024

Einzeldarstellung

Probe:	Probe 2	Parameter:	Microcystin-LR
zugewiesener Wert:	1,572 µg/l	Toleranzbereich:	1,068 - 2,172 µg/l (Zu-Score <= 2,0)
Soll-Stdabw.:	0,272 µg/l (Limited)	Rel. Soll-Stdabw.:	17,3% (Limited)
Vergleich-Stdabw. (SR):	0,272 µg/l	Rel. Vergleich-Stdabw. (VR):	17,3%
Anzahl Labore in Berechnung:	22	Statistische Methode:	DIN 38402 A45



PROLab Plus



Microcystin-Ringversuch 2024

Einzeldarstellung Tabelle

Probe:	Probe 2	Parameter:	Microcystin-LR
zugewiesener Wert:	1,572 µg/l	Toleranzbereich:	1,068 - 2,172 µg/l (Zu-Score <= 2,0)
Soll-Stdabw.:	0,272 µg/l (Limited)	Rel. Soll-Stdabw.:	17,3% (Limited)
Vergleich-Stdabw. (SR):	0,272 µg/l	Rel. Vergleich-Stdabw. (VR):	17,3%
Anzahl Labore in Berechnung:22		Statistische Methode:	DIN 38402 A45

Laborcode	Messwert	Zu-Score
LC001	1,880	1,0
LC002	1,263	-1,2
LC003	1,930	1,2
LC004	1,470	-0,4
LC005	1,406	-0,7
LC006	1,240	-1,3
LC007	1,540	-0,1
LC008	1,430	-0,6
LC009	1,580	0,0
LC010	1,489	-0,3
LC011	1,586	0,0
LC012	1,964	1,3
LC013	1,321	-1,0
LC014	1,725	0,5
LC015	1,550	-0,1
LC016	1,600	0,1
LC017	1,120	-1,8
LC018	1,280	-1,2
LC019	1,520	-0,2
LC020	1,790	0,7
LC021	1,970	1,3
LC022	1,890	1,1

