

Auswertung des 40. Länderübergreifenden Ringversuches

- Anlagen: - Parameterangaben (Toleranzgrenzen und Sollwerte)
- Zusammenfassung der Labormittelwerte
- Grafische Darstellung der Ergebnisse (Einzeldarstellungen je Parameter und Niveau)
- Grafiken der z_u -Scores aller Teilnehmer

Der Ringversuch wurde vom LAWA-Arbeitskreis als länderübergreifender Ringversuch konzipiert. Somit gelten für alle ausrichtenden Bundesländer Baden-Württemberg, Hessen und Sachsen einheitliche Bedingungen zur Probenherstellung, Auswertung und Bewertung.

Zu analysieren waren die Parameter AOX, BSB₅, CSB, TN_b und TOC.

Für alle Parameter ist als Matrix Ablauf einer kommunalen Kläranlage verwendet worden. Das Abwasser der Kläranlage wurde über 5 µm filtriert und mit Standardlösungen bekannten Gehalts aufgestockt. Alle Proben wurden entsprechend der Normen konserviert und sofort nach Herstellung kühl gelagert.

Die Auswertung ist unter Anwendung des LAWA-Merkblattes A-3 nach der robusten Q-Methode unter Einbeziehung des Hampel-Schätzers durchgeführt worden. [1] [2]

Die Q-Methode ist ein robustes Verfahren zur Bestimmung der Vergleichsstandardabweichung. Der Hampel-Schätzer dient zur Berechnung des Mittelwertes.

In die Berechnung des Mittelwertes gingen nur die Ergebnisse ein, die auf Grundlage der für den Ringversuch zugelassenen genormten Analysenverfahren ermittelt worden waren.

Tabelle Zugelassene Analysemethoden:

AOX	DIN EN 1485: 1996-11 (H 14) (Säulenverfahren) DIN EN 1485: 1996-11 (H 14) (Schüttelverfahren) DIN EN ISO 9562:2005-02 (H 14) (Säulenverfahren) DIN EN ISO 9562:2005-02 (H 14) (Schüttelverfahren) DIN EN ISO 9562:2005-02 (H 14) (Rührverfahren)
BSB ₅	DIN EN 1899-1 (H51)
CSB	DIN 38409-H41:1980-12 DIN 38409-H44:1992-05 DIN ISO 15705: 2003-01 (H 45)
TN _b	DIN ENV 12260: 1996-06 (H 34)* DIN EN 12260: 2003-12 (H 34)* DIN EN ISO 11905-1: 1998-08 (H 36)
TOC	DIN EN 1484: 1997-08 (H 3)

*) TN_b nach H 34. Kalibrierung entsprechend der DIN-Normen, weil bei den oxidativen Verfahren Ammonium-N nicht vollständig erfasst wird.

Alle nach anderen Verfahren und Probenvorbereitungen ermittelten Ergebnisse wurden für die statistischen Berechnungen nicht berücksichtigt. Dies war nur beim Parameter TN_b notwendig.

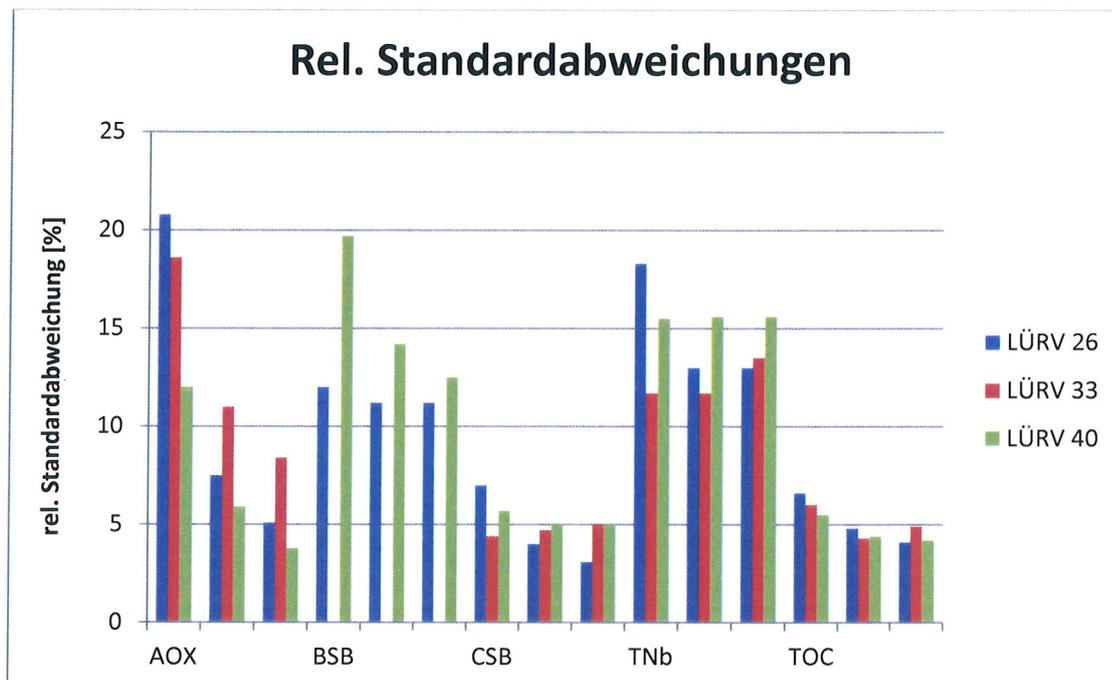
Der aus den zugelassenen Analysemethoden berechnete Mittelwert wurde als Sollwert definiert.

Zur Bewertung der Laboratorien wurden die Toleranzgrenzen mit Hilfe der z_u -Scores ermittelt. In diese Berechnung gehen der Mittelwert und die Vergleichsstandardabweichung ein.

Um eine gleiche Bewertung der Labore zwischen den verschiedenen Ausrichtern zu gewährleisten, wurden für die Vergleichsstandardabweichung Ober- und Untergrenzen festgelegt. War die berechnete Vergleichsstandardabweichung größer als die festgelegte Obergrenze, wurde die Vergleichsstandardabweichung auf die Obergrenze limitiert (d. h. der Toleranzbereich wurde kleiner). Dieser Fall trat beim Parameter TN_b bei allen drei Proben ein. War die berechnete Vergleichsstandardabweichung kleiner als die festgelegte Untergrenze, wurde die Vergleichsstandardabweichung auf die Untergrenze limitiert (d. h. der Toleranzbereich wurde größer). Dies traf für die Parameter TOC und AOX bei Probe C zu.

Lag die berechnete Vergleichsstandardabweichung innerhalb der festgelegten Ober- und Untergrenze, wurde die berechnete Vergleichsstandardabweichung zur Ermittlung der Toleranzgrenzen verwendet.

Entwicklung der berechneten relativen Standardabweichungen für die Summenparameter von 2011 (LÜRV 26) bis 2015 (LÜRV 40):



Die zugelassenen Methoden sind bis auf den Parameter TN_b (DIN 38409-H 27 vom DIN zurückgezogen) gleich geblieben.

Bei AOX ist eine starke Verringerung der relativen Standardabweichungen zu verzeichnen.

Beim Parameter BSB_5 streuen die Laborwerte im Vergleich zu 2011 stärker.

Die relativen Standardabweichungen für die Parameter CSB, TOC und TN_b liegen bei den Ringversuchen in ähnlichen Bereichen.

In der Anlage Parameterangaben werden diese Daten zusammengefasst dargestellt:

- die festgelegten Ober- und Untergrenzen der Vergleichsstandardabweichung (RSTMax, RSTMin)
- die berechnete Vergleichsstandardabweichung (rel. STD)
- die zur Auswertung verwendete Vergleichsstandardabweichung (Rel. Soll-STD).

Werte mit $z_u > |2|$ wurden als falsch bewertet.

Entsprechend der aktuellen Ausgabe des Fachmoduls Wasser muss für eine erfolgreiche Notifizierung eines Teilbereiches die Kompetenz für mindestens 2/3 der aufgeführten Parameter des jeweiligen Teilbereiches nachgewiesen werden. [3]

Deshalb erfolgt keine Gesamtbewertung des Ringversuches, sondern eine Einzelbewertung der Parameter. Die erfolgreiche Teilnahme wird für einen Parameter bestätigt, wenn zwei von drei Werten innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und die Vorgaben der Rahmenbedingungen eingehalten worden sind.

Für alle anderen Werte wurden die z_u -Scores auf Grundlage des berechneten Sollwertes und der Soll-Standardabweichung ermittelt. Mit Hilfe der Einzeldarstellungen aller z_u -Scores in der Anlage zum Zertifikat kann der Leistungsumfang für die analysierten Parameter unabhängig von der Einhaltung der LÜRIV-Rahmenbedingungen nachgewiesen werden.

Da nach Sächsischer Eigenkontrollverordnung keine Vorgaben zur Anwendung der Analyseverfahren gemacht werden, kann die Anlage zum Zertifikat auch zur Bestätigung nach Sächsischer Eigenkontrollverordnung genutzt werden.



A. Simon

Literatur

[1] DIN 38402-45; 2014-06: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45)

[2] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Merkblatt A 3
Herausg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 19. Lieferung, 2013

[3] FACHMODUL Wasser „Kompetenznachweis und Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen (Untersuchungsstellen) im wasserrechtlich geregelten Umweltbereich“ (Stand 23.03.2012)
Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

LÜRV 40 - Summenparameter in Abwasser

Parameterangaben

Probe	Parameter	Einheit	Sollwert	Toleranz unten	Toleranz oben	RSTDMIN [%]	RSTDMAX [%]	rel. STD [%]	Rel. Soll-STD [%]
PROBE_A	AOX	µg/l	67,3	51,7	84,9	10	25	12,0	12,0
PROBE_A	BSB5	mg/l	20	12,6	29	10	20	19,7	19,7
PROBE_A	CSB	mg/l	48,8	43,3	54,7	4	10	5,7	5,7
PROBE_A	TNb	mg/l	32,7	23,3	43,6	7,5	15	15,5	15,0
PROBE_A	TOC	mg/l	30,8	27,4	34,4	5	10	5,5	5,5
PROBE_B	AOX	µg/l	241,8	213,2	272,1	5	15	5,9	5,9
PROBE_B	BSB5	mg/l	65,7	47,7	86,3	10	20	14,2	14,2
PROBE_B	CSB	mg/l	105,9	95,3	117,1	4	10	5,0	5,0
PROBE_B	TNb	mg/l	82,6	58,8	110,2	7,5	15	15,6	15,0
PROBE_B	TOC	mg/l	101,3	91,2	112	5	10	4,4	5,0
PROBE_C	AOX	µg/l	767,2	690,4	847,9	5	15	3,8	5,0
PROBE_C	BSB5	mg/l	135,2	102,4	172,4	10	20	12,5	12,5
PROBE_C	CSB	mg/l	165	148,6	182,3	4	10	5,0	5,0
PROBE_C	TNb	mg/l	142,1	101,2	189,6	7,5	15	15,6	15,0
PROBE_C	TOC	mg/l	223,5	201,1	247	5	10	4,2	5,0

Zusammenfassung Labormittelwerte

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

Labor	AOX	BSB5	CSB	TNB	TOC
Einheit	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
010	65,0	18,3	52,3	35,0	31,9
015	74,3	21,7	49,7		31,2
017			20,3 E		
034	82,6	25,4	42,4 E	34,0	34,6 E
038	70,0	24,0	52,0		32,0
041	61,2	9,9 E	58,9 E	27,0	31,4
046	52,1		40,0 E	43,1	29,0
056	68,7		48,0		31,4
089	66,2	22,7	49,4	34,2	32,2
094	56,4	24,0	48,0	37,0	30,1
097			44,2		31,8
098			49,4		
104	72,1	20,9	52,2	36,9	32,4
106	59,7	13,2	50,9	34,6	30,6
112	86,2 E	15,2	49,9	21,0 E	26,0 E
118	59,1	58,8 E	109,0 E	80,7 E	101,0 E
119	72,5	21,0	49,0	32,1	32,0
123	70,1		49,0	32,6	
140	61,1	12,7	50,4	30,2	30,2
147		15,6	50,0	33,6	29,1
167	64,0	20,4	38,0 E	36,3	30,8
169	66,1	226,0 E	710,0 E	26,1	30,0
171	68,0	16,3	48,8	31,7	31,4
174			48,9		
179	57,5	22,9	49,6	23,0 E	28,9
196	89,1 E	22,4	47,7	29,2	31,5
197	70,3	17,0	49,0	31,9	30,5
203	62,2	16,1	49,8	31,1	28,8
214	94,0 E	22,5	50,0	32,2	32,5
232	71,7	24,4	51,6	34,3	31,6
234	65,6	21,1	45,9	38,5	30,4
260	64,6	20,3	44,5	37,0	30,0
267	65,5		51,0	38,7	32,8
272	92,5 E	20,2	44,6	28,8	28,0
275	63,0	21,0	48,0		
290	64,3		51,2		
295	71,8	21,2	49,1	29,8	31,8
305			48,3		
306	62,2	20,2	49,5	32,5	30,0
312			45,0		
327	66,4	22,8	50,4		30,5
-	--	--	--	--	--
Bewertung	Zu <=2,0				
Sollwert	67,3	20,0	48,8	32,7	30,8
Rel.Soll-Stdabw.	11,97 %	19,69 %	5,71 %	15,00 %	5,53 %
unt. Toleranzgr.	51,7	12,6	43,3	23,3	27,4
ob. Toleranzgr.	84,9	29,0	54,7	43,6	34,4
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	4	3	7	3	3

Erläuterung der Ausreißertypen

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

Zusammenfassung Labormittelwerte

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

Labor	AOX	BSB5	CSB	TNB	TOC
Einheit	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
010	252,0	75,1	109,0	92,1	107,0
015	236,0	67,4	108,0		99,4
017			67,3 E		
034	235,2	68,0	104,6	85,4	116,1 E
038	226,0	82,0	96,0		107,0
041	231,0	58,0	118,0 E	74,9	104,0
046	172,0 E		106,0	86,9	130,0 E
056	247,0		99,9		102,0
089	252,0	70,6	108,0	90,6	103,0
094	187,0 E	58,7	107,2	90,0	101,7
097			104,0		104,0
098			107,7		
104	243,0	66,1	109,0	98,0	102,0
106	236,0	63,1	116,0	87,1	100,0
112	222,0	50,5	100,3	42,0 E	34,6 E
118	232,0	134,0 E	170,0 E	141,0 E	224,0 E
119	258,0	70,0	101,0	84,5	103,0
123	250,0		104,0	68,0	
140	230,0	47,9	110,0	72,6	102,0
147		71,2	104,0	87,7	95,5
167	251,0	67,3	113,0	94,4	98,1
169	16,0 E	58,0	116,0	70,9	100,0
171	249,0	56,2	101,0	73,7	99,8
174			102,5		
179	229,0	71,8	106,0	56,8 E	95,2
196	247,0	62,3	103,0	70,7	103,0
197	221,0	62,0	105,0	79,8	97,5
203	242,0	62,3	106,0	80,5	95,7
214	247,0	63,0	99,1	81,8	99,9
232	242,0	74,1	107,0	90,8	105,0
234	258,0	74,4	105,0	96,1	100,0
260	240,2	61,5	107,0	93,3	97,8
267	244,0		103,0	99,1	104,0
272	253,0	101,0 E	113,0	77,7	99,4
275	241,0	70,0	105,0		
290	253,0		110,0		
295	263,0	69,6	107,0	77,6	105,0
305			101,0		
306	235,0	62,5	107,0	80,3	99,0
312			101,0		
327	240,0	65,5	107,0		103,0
-	--	--	--	--	--
Bewertung	Zu ≤2,0				
Sollwert	241,8	65,7	105,9	82,6	101,3
Rel.Soll-Stdabw.	5,93 %	14,18 %	5,02 %	15,00 %	5,00 %
unt. Toleranzgr.	213,2	47,7	95,3	58,8	91,2
ob. Toleranzgr.	272,1	86,3	117,1	110,2	112,0
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	3	2	3	3	4

Erläuterung der Ausreißertypen

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

Zusammenfassung Labormittelwerte

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

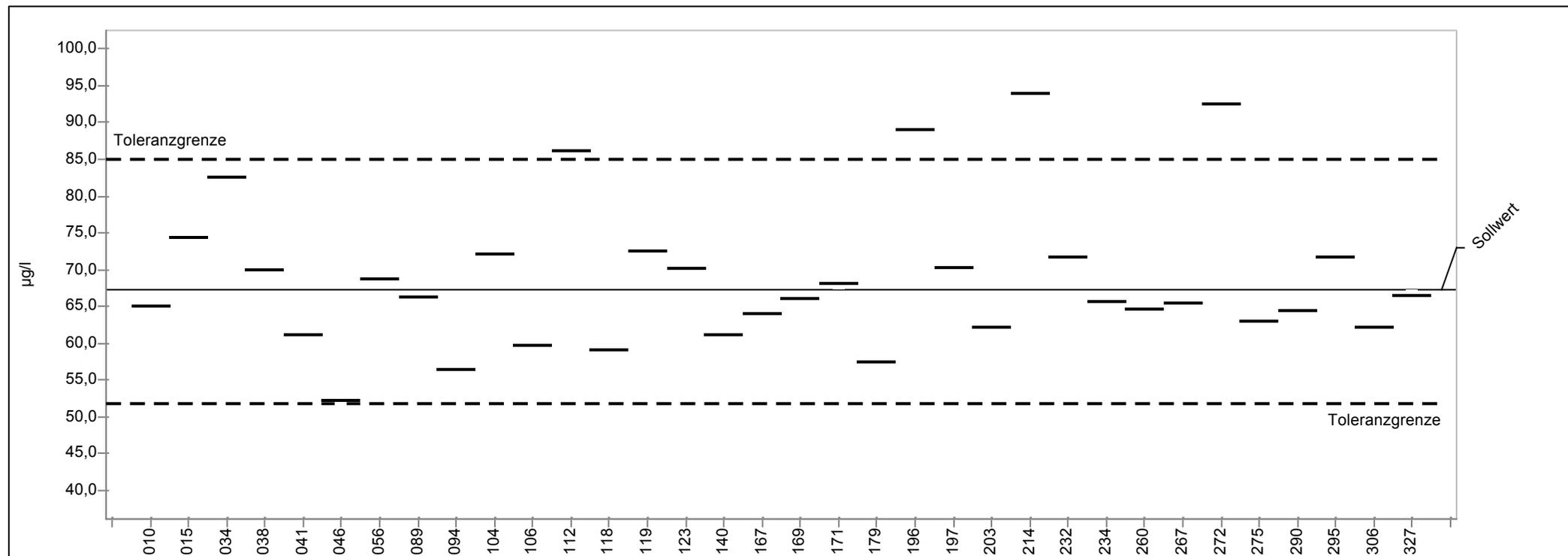
Labor	AOX	BSB5	CSB	TNB	TOC
Einheit	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
010	768,0	138,0	172,0	160,0	233,0
015	781,0	135,0	168,0		223,0
017			115,0 E		
034	761,0	145,1	158,9	148,1	253,3 E
038	763,0	160,0	155,0		232,0
041	755,0	138,0	175,0	130,0	223,0
046	694,0		166,0	149,0	210,0
056	796,0		162,0		228,0
089	814,0	140,0	168,0	154,0	224,0
094	512,0 E	118,0	173,8	156,5	222,0
097			162,0		235,0
098			170,3		
104	788,0	133,0	170,0	158,0	225,0
106	754,0	131,0	172,0	149,0	221,0
112	780,7	133,4	154,3	61,3 E	202,3
118	738,0	13,8 E	52,6 E	30,9 E	30,3 E
119	782,0	132,0	160,0	149,0	233,0
123	794,0		164,0	100,0 E	
140	754,0	104,0	166,0	122,0	228,0
147		150,0	169,0	155,0	218,0
167	782,0	128,5	189,0 E	166,0	219,0
169	51,0 E	103,0	157,0	120,0	200,0 E
171	790,0	118,5	181,0	118,0	222,0
174			169,1		
179	747,0	152,0	160,0	102,0	210,0
196	785,0	145,0	158,0	120,0	223,0
197	698,0	122,0	157,0	136,0	215,0
203	796,0	122,0	161,0	143,0	219,0
214	724,0	120,0	158,0	142,0	230,0
232	763,0	157,0	164,0	154,0	231,0
234	780,0	155,0	168,0	170,0	224,0
260	763,4	130,3	170,0	161,6	220,4
267	750,0		153,0	163,0	223,0
272	775,0	165,0	170,0	133,0	219,0
275	715,0	138,0	164,0		
290	788,0		167,0		
295	770,0	139,0	165,0	138,0	237,0
305			165,5		
306	762,0	123,0	169,0	143,0	218,0
312			153,0		
327	778,0	137,0	167,0		231,0
-	--	--	--	--	--
Bewertung	Zu <=2,0				
Sollwert	767,2	135,2	165,0	142,1	223,5
Rel. Soll-Stdabw.	5,00 %	12,53 %	4,96 %	15,00 %	5,00 %
unt. Toleranzgr.	690,4	102,4	148,6	101,2	201,1
ob. Toleranzgr.	847,9	172,4	182,3	189,6	247,0
Anzahl Einzelwerte außerhalb der Toleranzgrenzen	2	1	3	3	3

Erläuterung der Ausreißertypen

E: Mittelwert außerhalb Tol.-Bereich

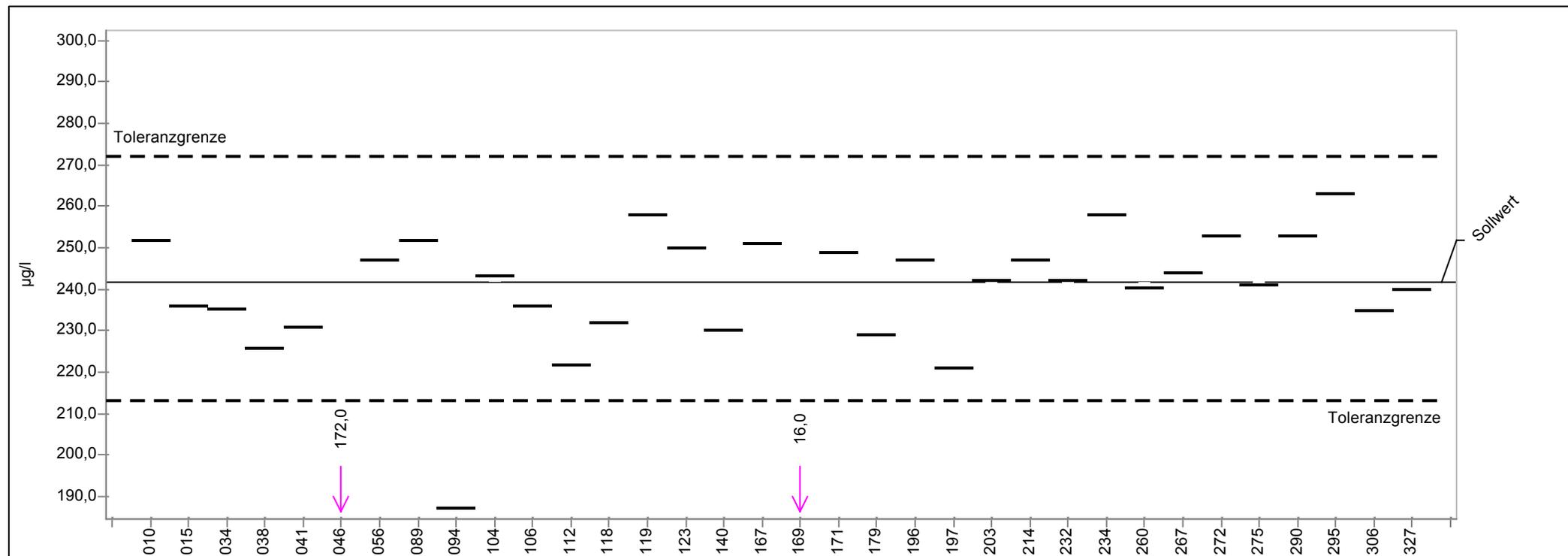
Einzeldarstellung

Probe: Probe A (niedriges Niveau) Sollwert: 67,3 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal: AOX Rel. Soll-Stdabw.: 11,97% (Limited)
Anzahl Labore: 34 Toleranzbereich: 51,7 - 84,9 µg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



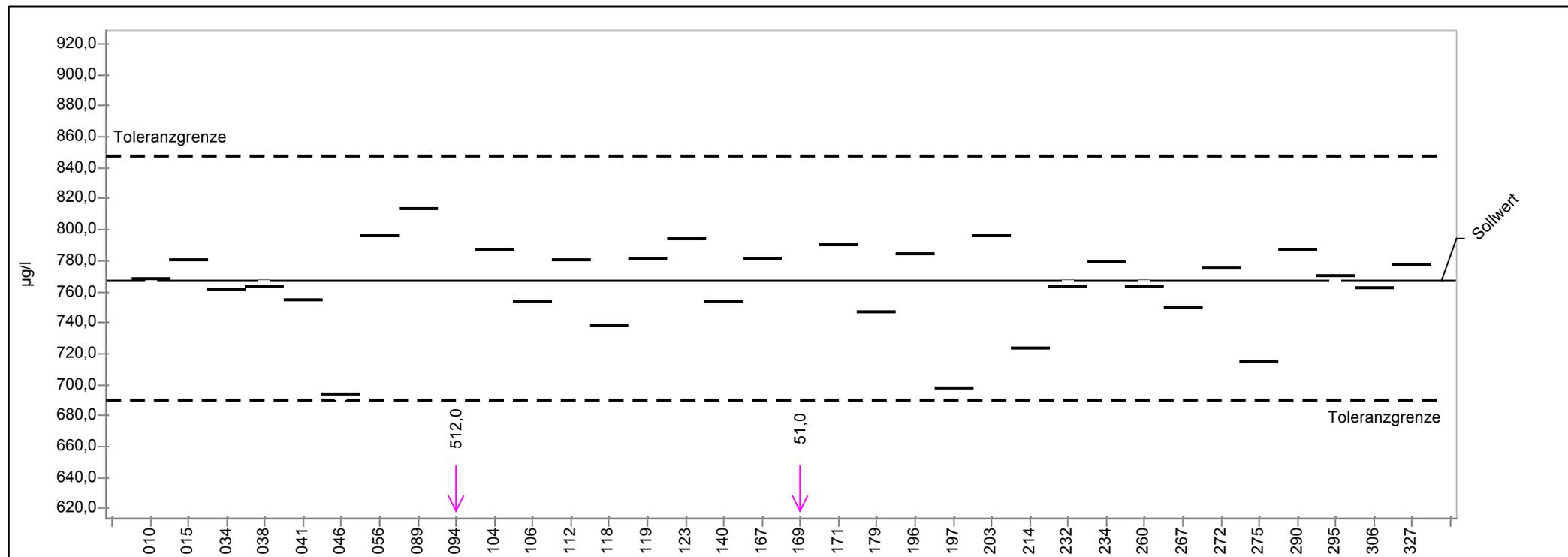
Einzeldarstellung

Probe: Probe B (mittleres Niveau) Sollwert: 241,8 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal: AOX Rel. Soll-Stdabw.: 5,93% (Limited)
Anzahl Labore: 34 Toleranzbereich: 213,2 - 272,1 µg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



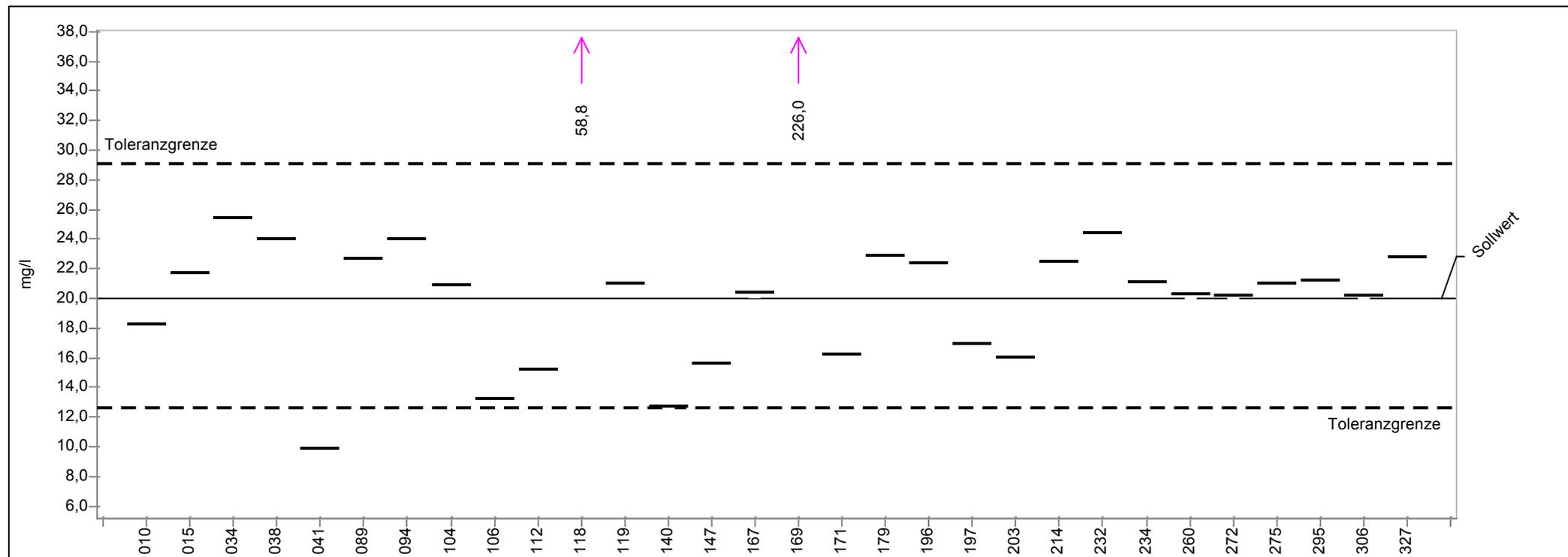
Einzeldarstellung

Probe: Probe C (hohes Niveau) Sollwert: 767,2 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal: AOX Rel. Soll-Stdabw.: 5,00% (Limited)
Anzahl Labore: 34 Toleranzbereich: 690,4 - 847,9 µg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



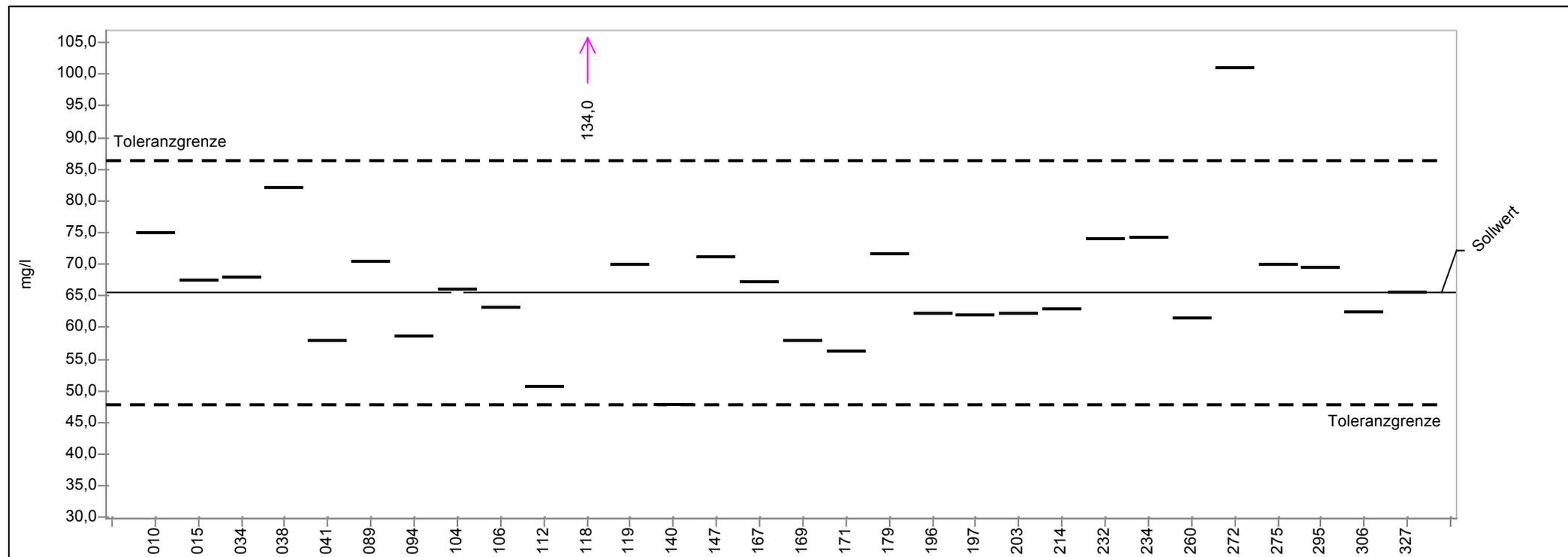
Einzeldarstellung

Probe: Probe A (niedriges Niveau) Sollwert: 20,0 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: BSB5 Rel. Soll-Stdabw.: 19,69% (Limited)
Anzahl Labore: 30 Toleranzbereich: 12,6 - 29,0 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



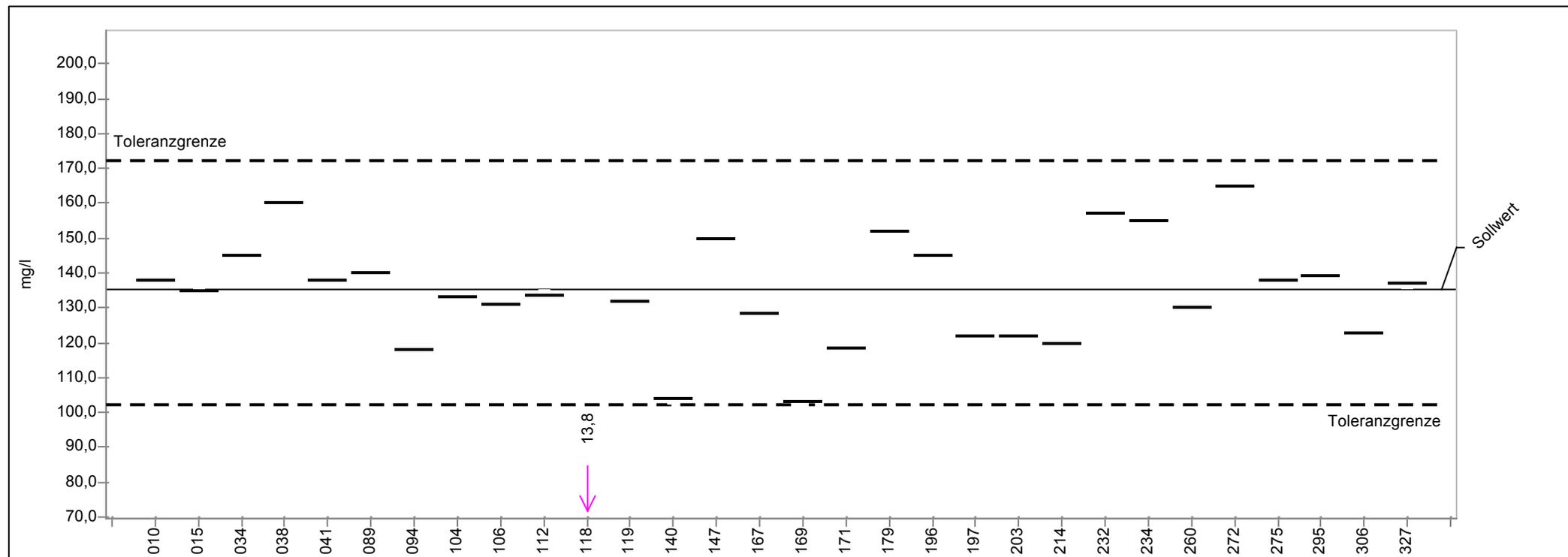
Einzeldarstellung

Probe: Probe B (mittleres Niveau) Sollwert: 65,7 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: BSB5 Rel. Soll-Stdabw.: 14,18% (Limited)
Anzahl Labore: 30 Toleranzbereich: 47,7 - 86,3 mg/l ($|\text{Zu-Score}| \leq 2,0$)



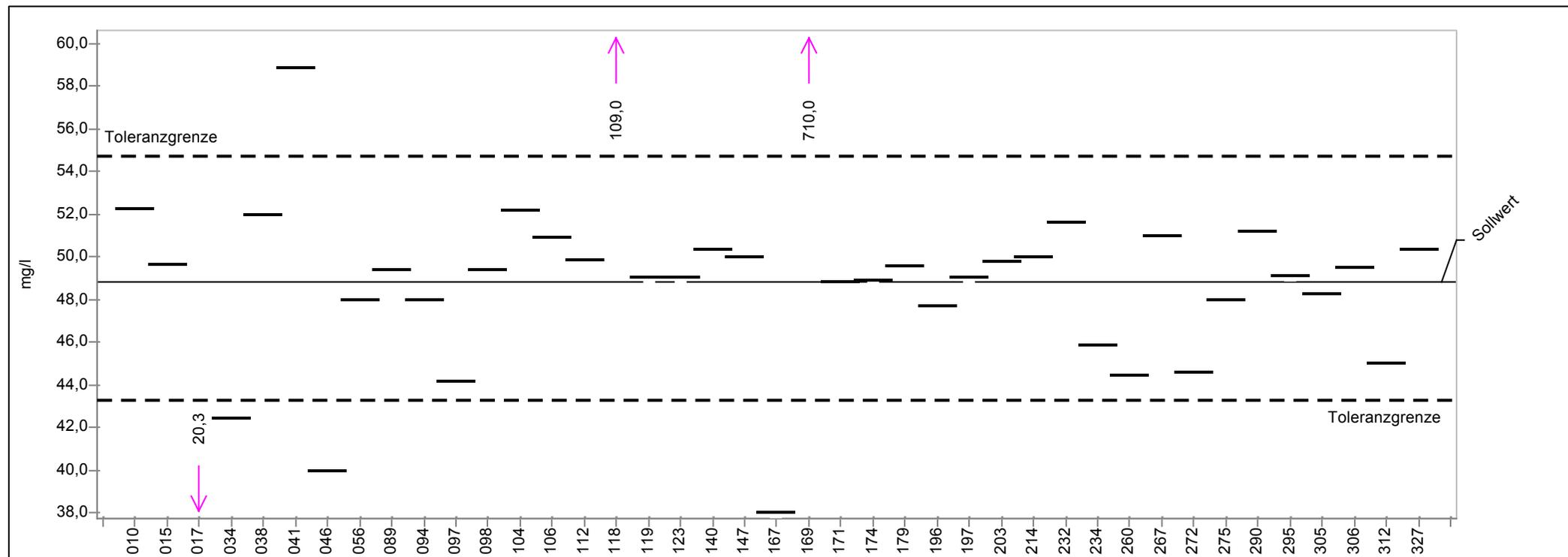
Einzeldarstellung

Probe: Probe C (hohes Niveau) Sollwert: 135,2 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: BSB5 Rel. Soll-Stdabw.: 12,53% (Limited)
Anzahl Labore: 30 Toleranzbereich: 102,4 - 172,4 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



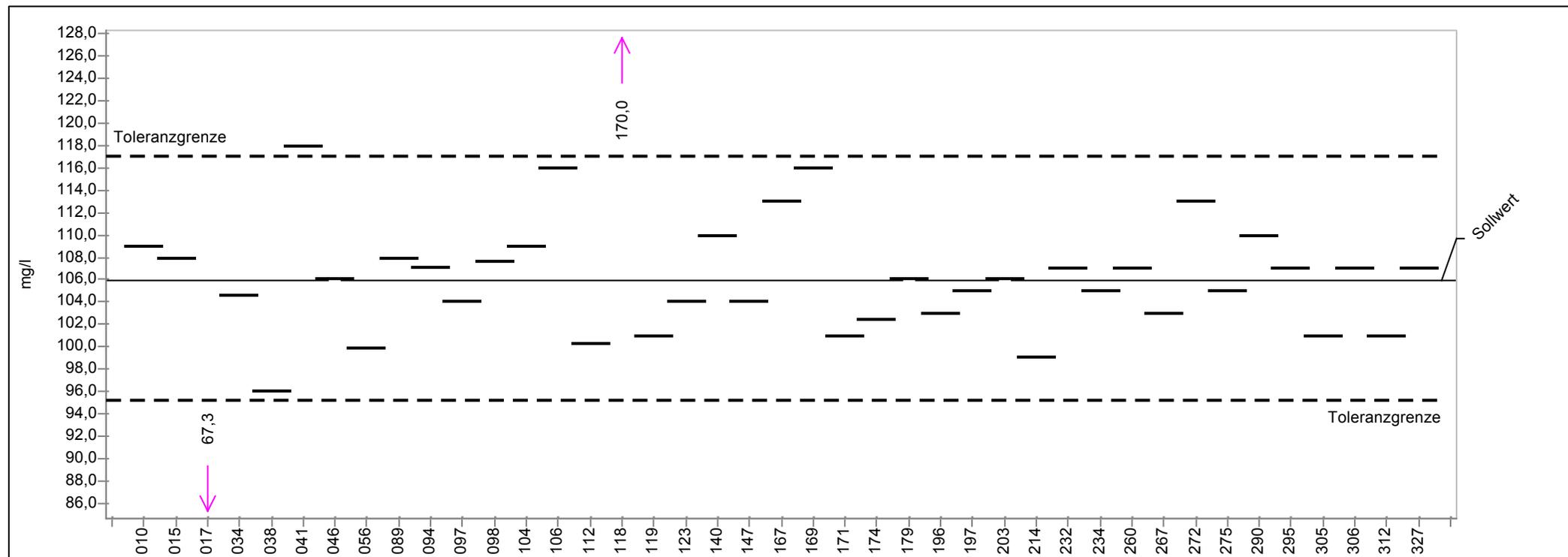
Einzeldarstellung

Probe: Probe A (niedriges Niveau) **Sollwert:** 48,8 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: CSB **Rel. Soll-Stdabw.:** 5,71% (Limited)
Anzahl Labore: 41 **Toleranzbereich:** 43,3 - 54,7 mg/l ($|\text{Zu-Score}| \leq 2,0$)



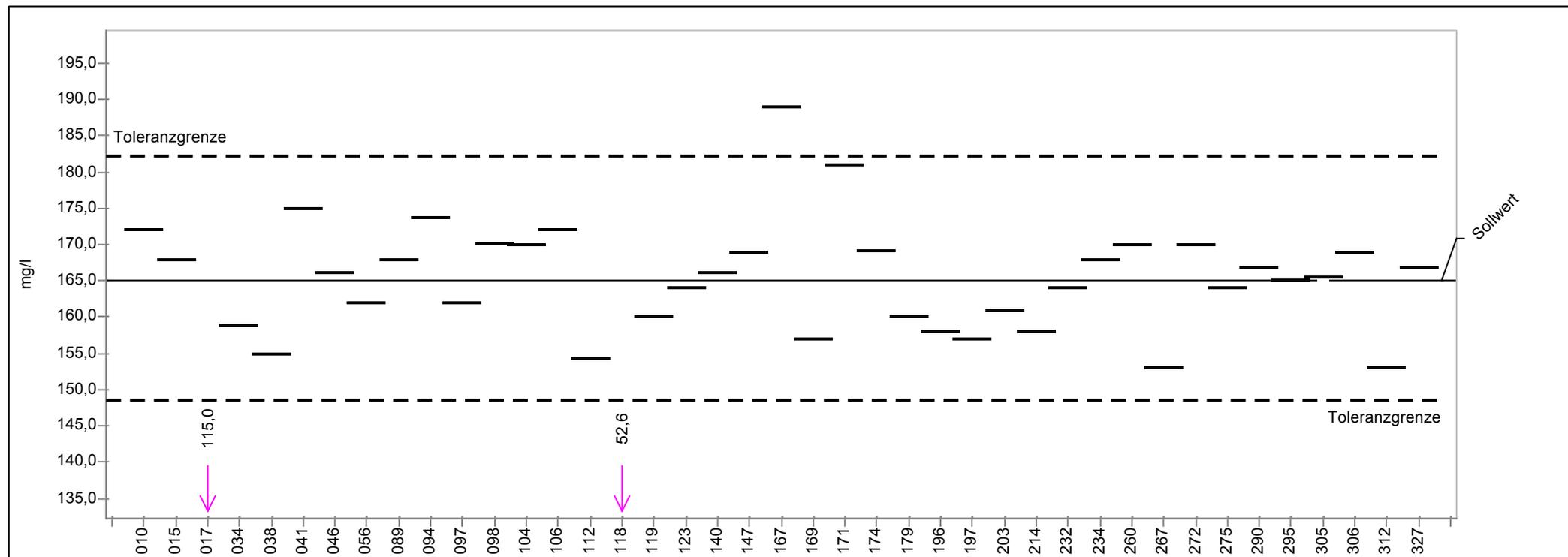
Einzeldarstellung

Probe: Probe B (mittleres Niveau) **Sollwert:** 105,9 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: CSB **Rel. Soll-Stdabw.:** 5,02% (Limited)
Anzahl Labore: 41 **Toleranzbereich:** 95,3 - 117,1 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



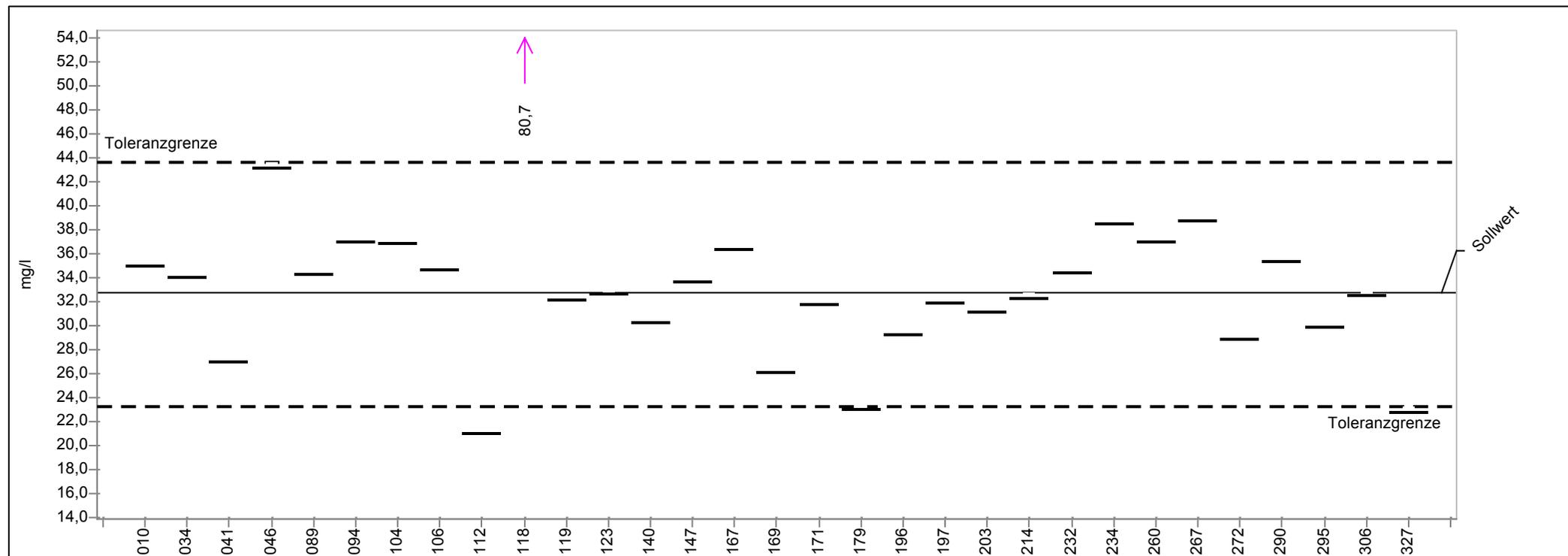
Einzeldarstellung

Probe: Probe C (hohes Niveau) **Sollwert:** 165,0 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: CSB **Rel. Soll-Stdabw.:** 4,96% (Limited)
Anzahl Labore: 41 **Toleranzbereich:** 148,6 - 182,3 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



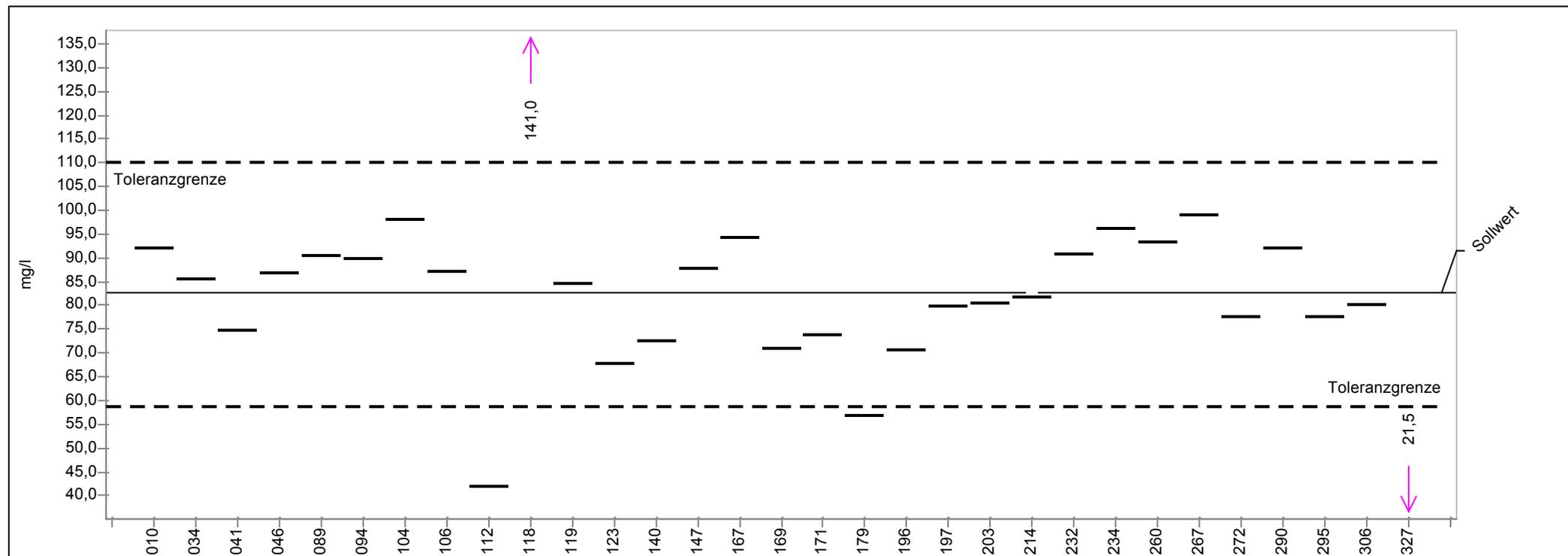
Einzeldarstellung

Probe: Probe A (niedriges Niveau) Sollwert: 32,7 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 15,00% (Limited)
Anzahl Labore: 29 Toleranzbereich: 23,3 - 43,6 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



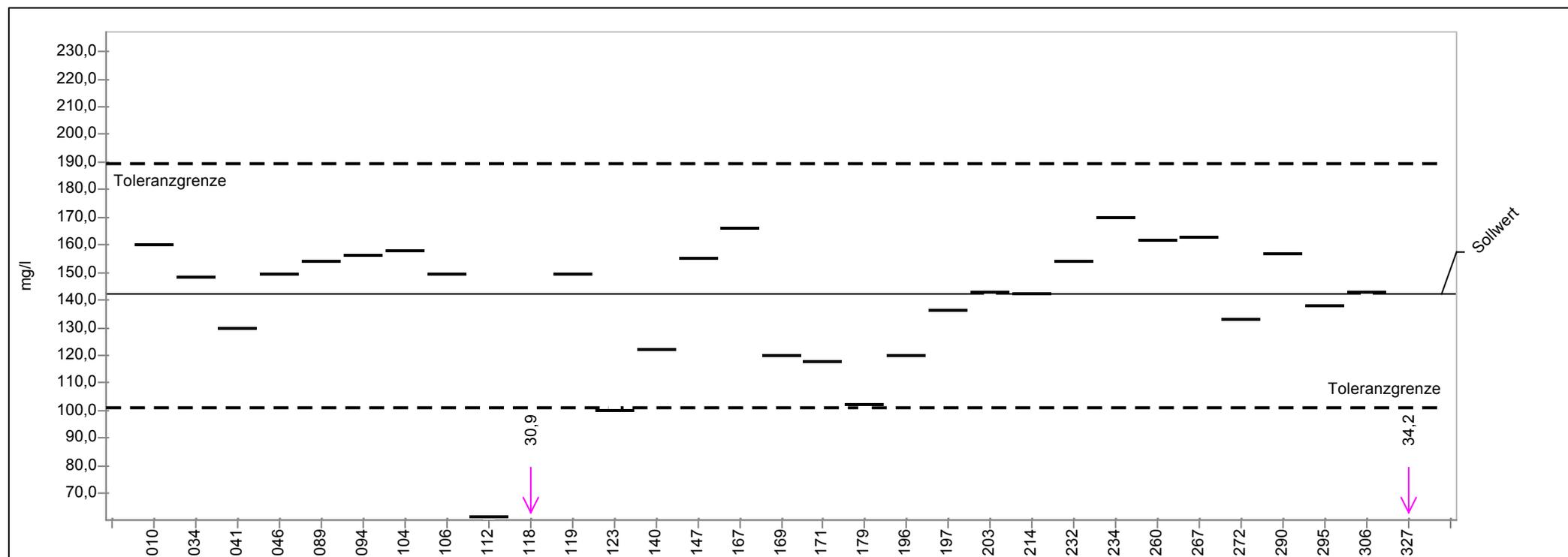
Einzeldarstellung

Probe: Probe B (mittleres Niveau) Sollwert: 82,6 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 15,00% (Limited)
Anzahl Labore: 29 Toleranzbereich: 58,8 - 110,2 mg/l ($|Zu-Score| \leq 2,0$)



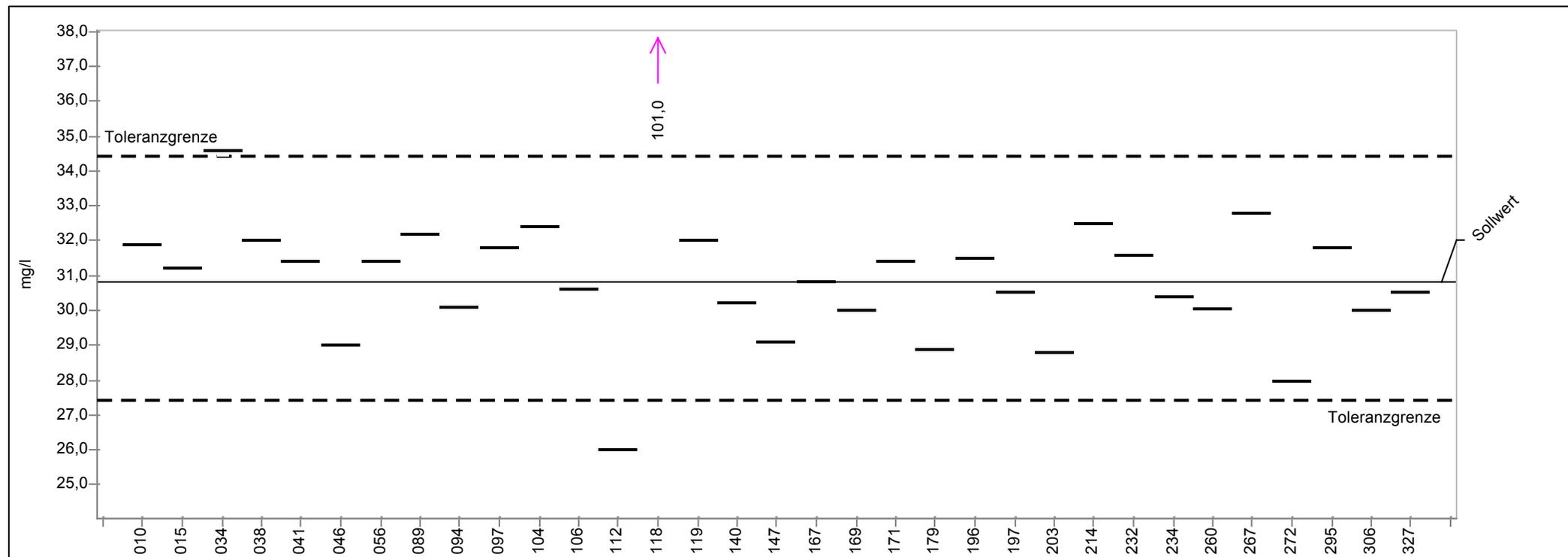
Einzeldarstellung

Probe: Probe C (hohes Niveau) Sollwert: 142,1 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 15,00% (Limited)
Anzahl Labore: 29 Toleranzbereich: 101,2 - 189,6 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



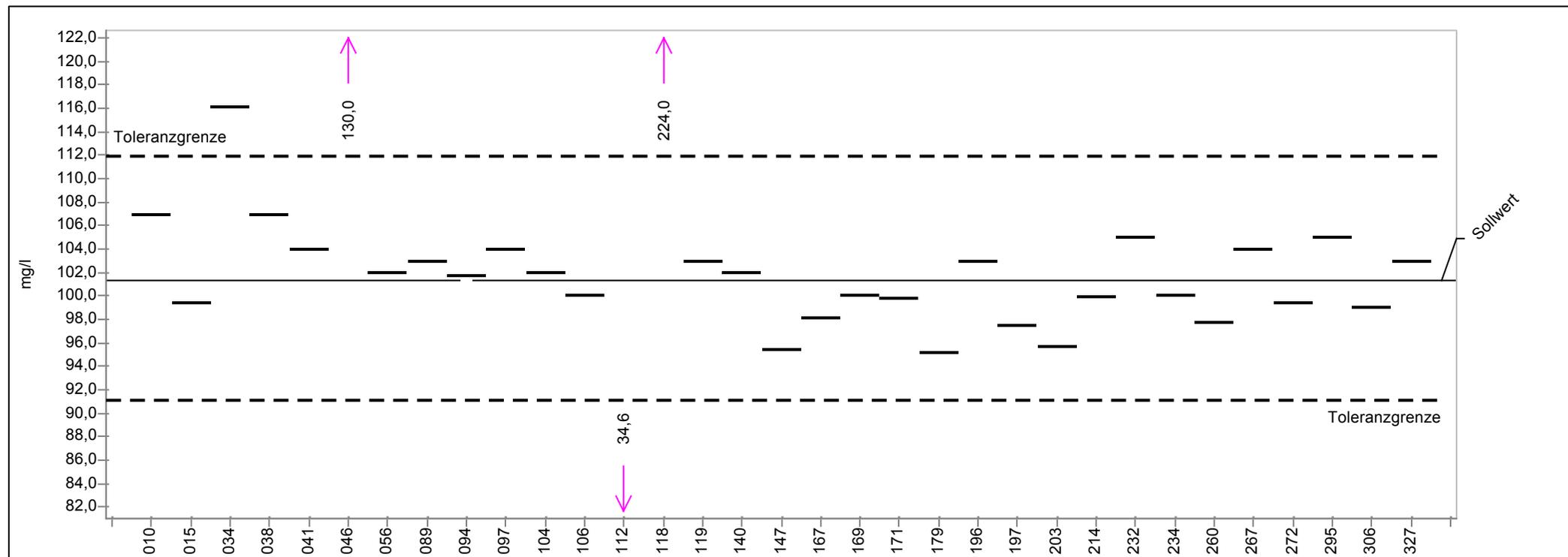
Einzeldarstellung

Probe: Probe A (niedriges Niveau) Sollwert: 30,8 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 5,53% (Limited)
Anzahl Labore: 33 Toleranzbereich: 27,4 - 34,4 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



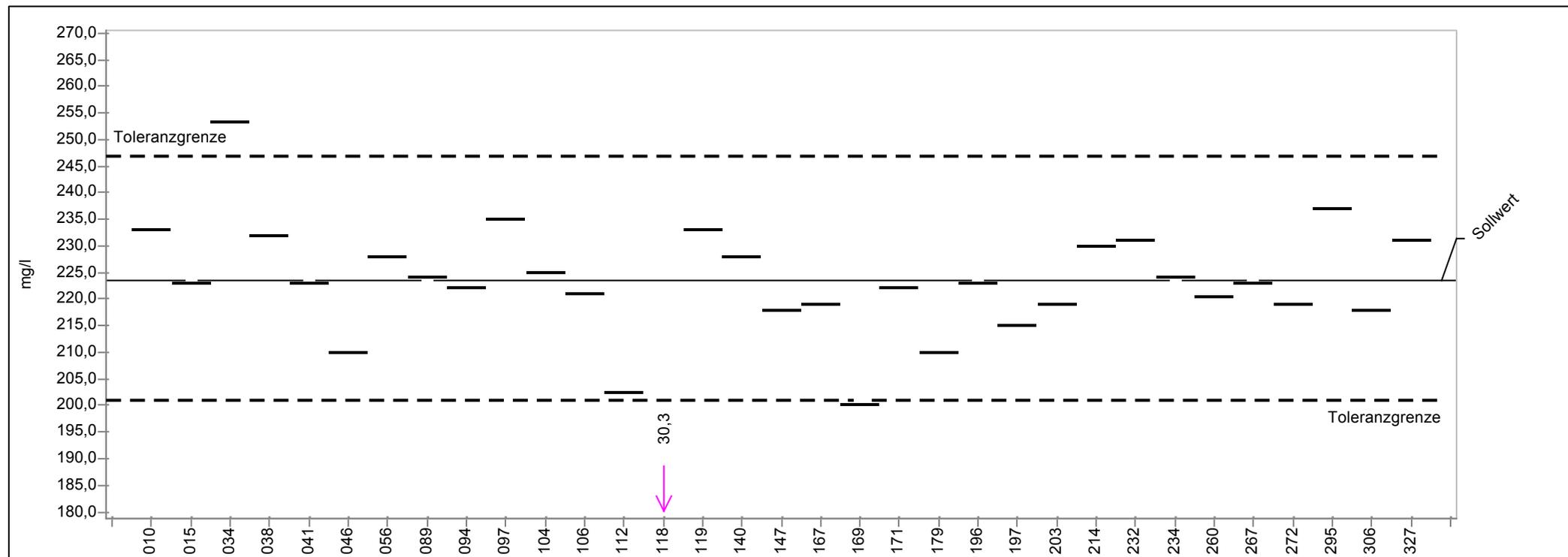
Einzeldarstellung

Probe: Probe B (mittleres Niveau) **Sollwert:** 101,3 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: TOC **Rel. Soll-Stdabw.:** 5,00% (Limited)
Anzahl Labore: 33 **Toleranzbereich:** 91,2 - 112,0 mg/l (|Zu-Score| <= 2,0)



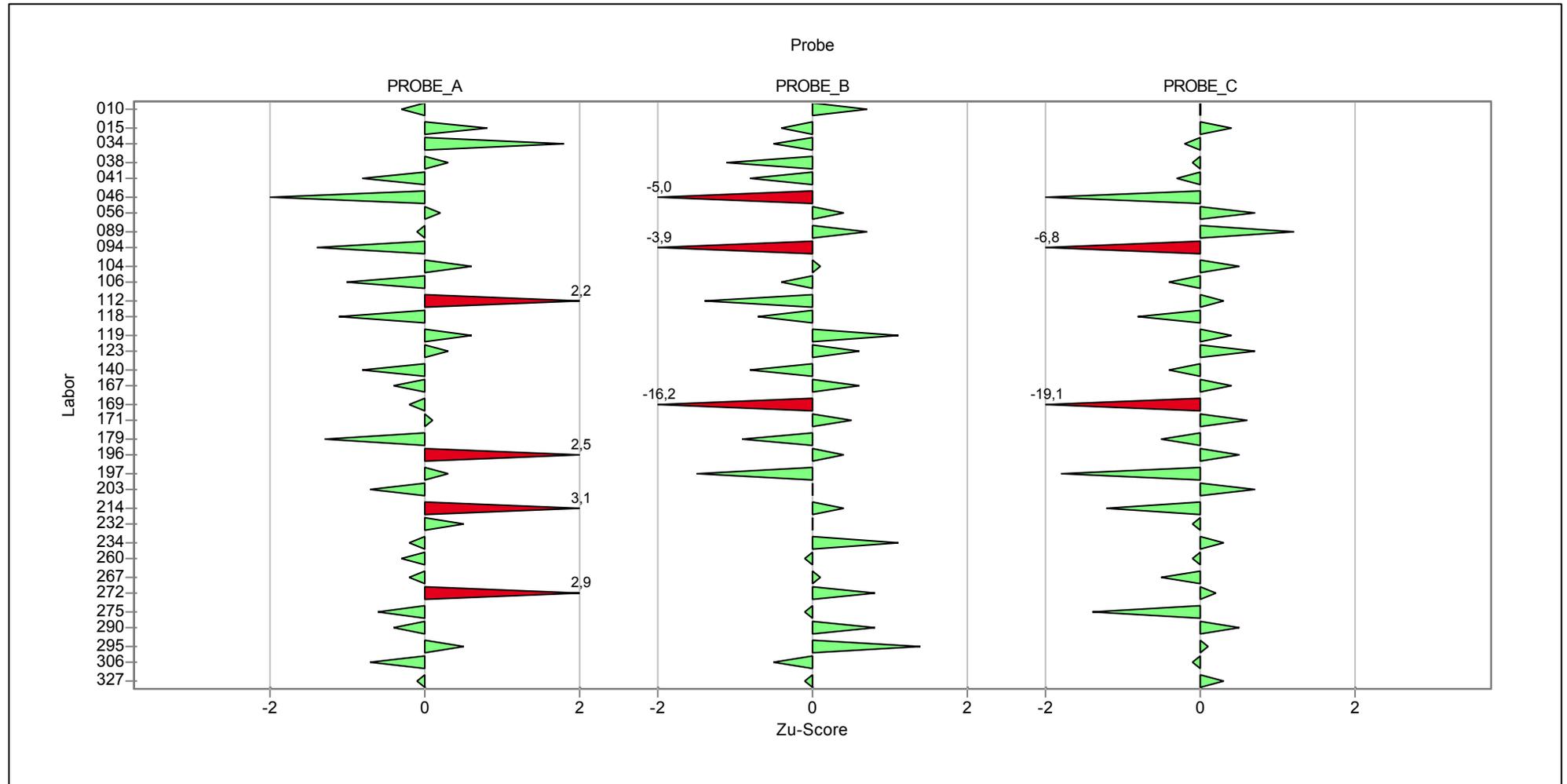
Einzeldarstellung

Probe: Probe C (hohes Niveau) Sollwert: 223,5 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 5,00% (Limited)
Anzahl Labore: 33 Toleranzbereich: 201,1 - 247,0 mg/l ($|Zu-Score| \leq 2,0$)



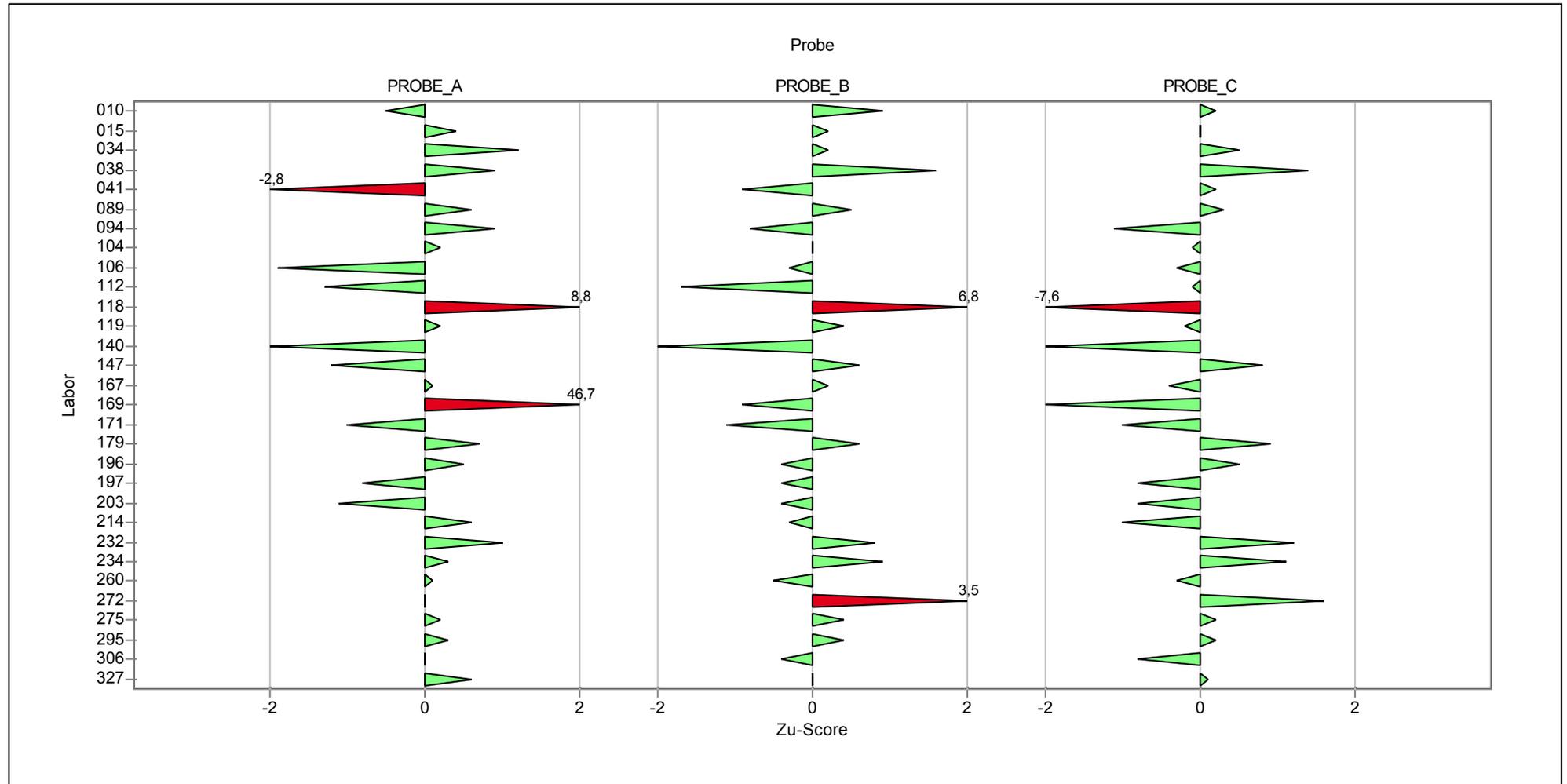
Übersicht Zu-Scores

Merkmal: AOX



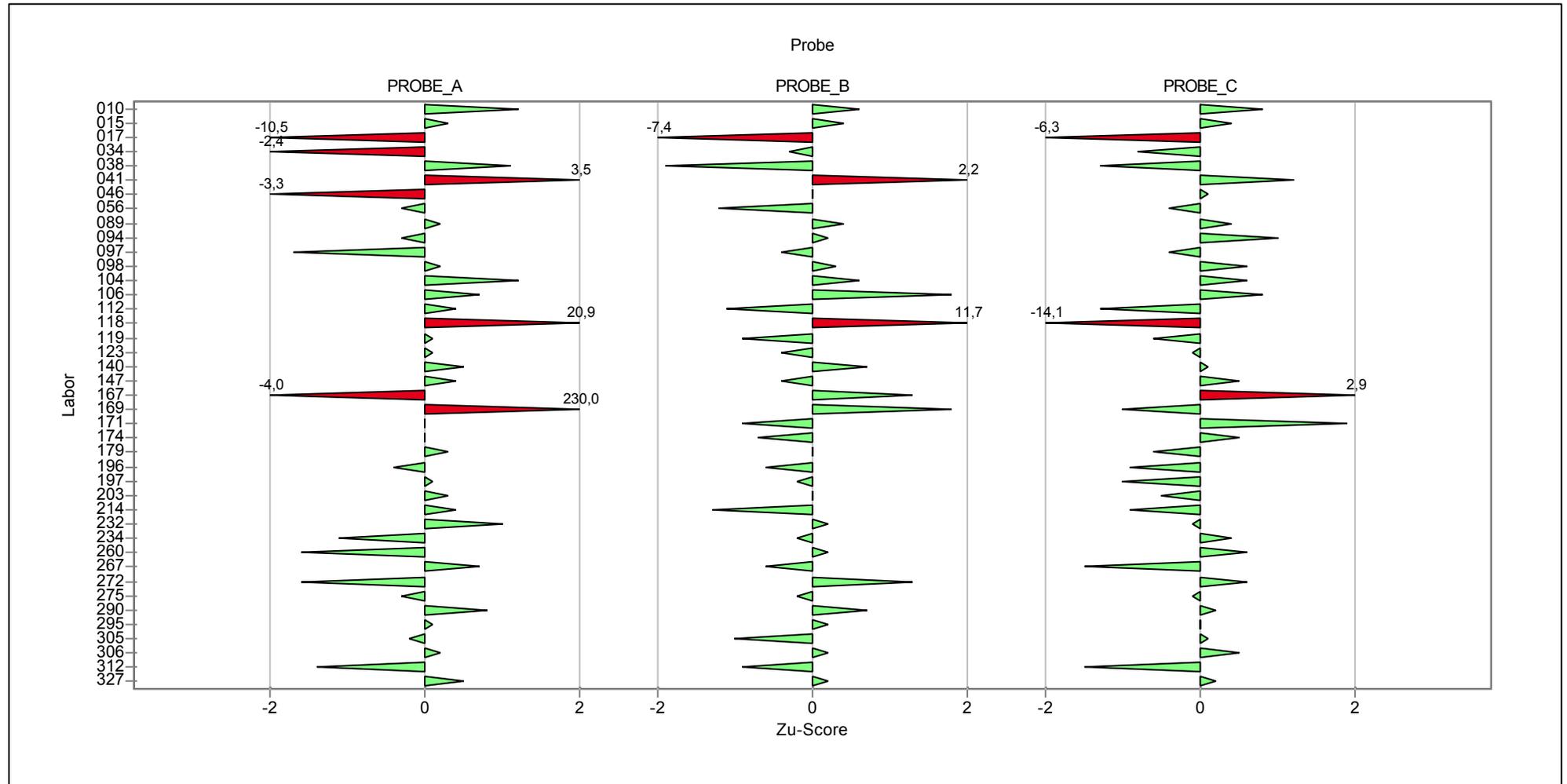
Übersicht Zu-Scores

Merkmal: BSB5



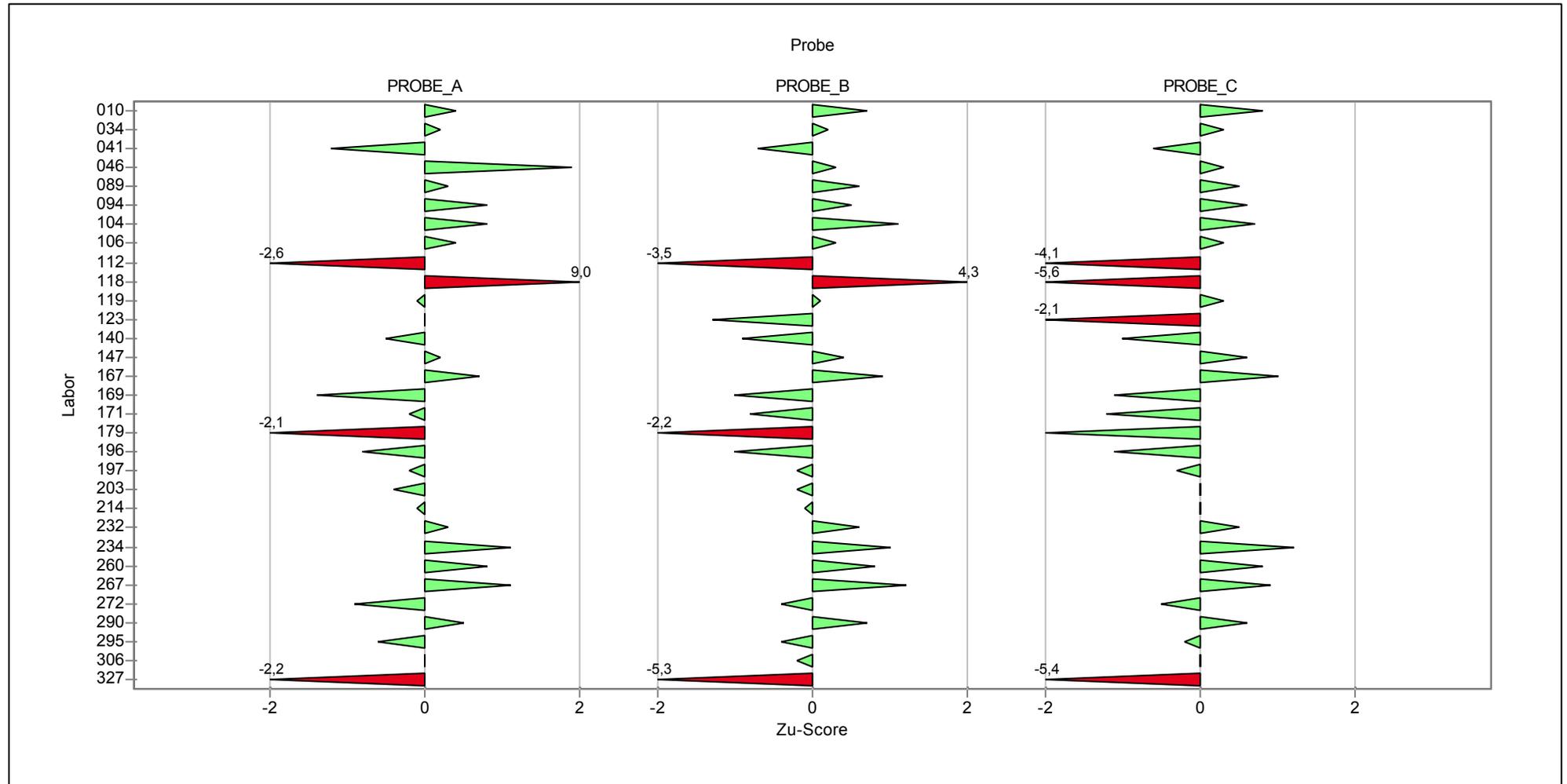
Übersicht Zu-Scores

Merkmal: CSB



Übersicht Zu-Scores

Merkmal: TNb



Übersicht Zu-Scores

Merkmal: TOC

