

## **Auswertung des 80. Länderübergreifenden Ringversuches**

Summenparameter I in Abwasser

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

Der Ringversuch wurde vom LAWA-Arbeitskreis als länderübergreifender Ringversuch konzipiert und dient der Notifizierung nach Fachmodul Wasser [1]. Somit gelten für alle ausrichtenden Bundesländer Baden-Württemberg, Niedersachsen und Sachsen einheitliche Bedingungen zur Probenherstellung, Auswertung und Bewertung.

Beim 80. LÜRV Summenparameter I waren die Parameter AOX, CSB,  $TN_b$  und TOC zu analysieren.

Für alle Parameter ist als Matrix gereinigtes Abwasser einer kommunalen Kläranlage verwendet worden, das über 5 µm filtriert wurde.

Für die Parameter AOX und CSB wurde das filtrierte Abwasser mit Standardlösungen aufgestockt. Für die Parameter TOC und  $TN_b$  erfolgte die Herstellung der verschiedenen Konzentrationsniveaus durch Zusatz von Standardlösungen und homogenisiertem Belebtschlamm mit einer Korngröße kleiner 0,08 mm. 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. [2] [3]

Mittels Q-Methode wurden die Vergleichsstandardabweichungen berechnet.

Der Hampel-Schätzer dient zur Berechnung des Mittelwertes (zugewiesener Wert).

Für die Berechnung des Mittelwertes und der Vergleichsstandardabweichung wurden nur die Ergebnisse berücksichtigt, die auf Grundlage der für den Ringversuch zugelassenen genormten Analysenverfahren ermittelt worden waren.

Tabelle Zugelassene Analysenmethoden:

AOX	DIN EN ISO 9562:2005-02 (H 14) (Säulenverfahren)
CSB	DIN 38409-H41:1980-12
$TN_b$	DIN EN 12260: 2003-12 (H 34) DIN EN ISO 11905-1: 1998-08 (H 36) DIN EN ISO 20236: 2023-04 (H62) DIN EN ISO 20236: 2025-05 (H62)
TOC	DIN EN 1484: 1997-08 (H 3) DIN EN 1484: 2019-04 (H3) DIN EN ISO 20236: 2023-04 (H62) DIN EN ISO 20236: 2025-05 (H62)

Der aus den zugelassenen Ergebnissen (d. h. Einhaltung der Rahmenbedingungen) berechnete Mittelwert wurde als Sollwert definiert.

Für die robust berechnete Vergleichsstandardabweichung (Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$ ) wurden Ober- und Untergrenzen festgelegt, um zu große oder zu kleine Toleranzgrenzen zu vermeiden und eine gleiche Bewertung der Labore zwischen den verschiedenen Ausrichtern zu gewährleisten.

War die berechnete Vergleichsstandardabweichung kleiner als die festgelegte Untergrenze, wurde die Vergleichsstandardabweichung auf die Untergrenze limitiert (d. h. der Toleranzbereich wurde größer). Dies trat jeweils beim höchsten Niveau der Parameter AOX und TOC sowie bei drei Niveaus des Parameters TN<sub>b</sub> auf.

Die restlichen berechneten Vergleichsstandardabweichungen lagen innerhalb der Grenzen und wurden zur Ermittlung der Toleranzgrenzen verwendet.

In der Anlage „Parameterangaben“ werden folgende Daten tabellarisch dargestellt:

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

Zur Bewertung der Laboratorien wurden die Toleranzgrenzen mit  $z_u$ -Score 2 berechnet. Dabei gehen der Mittelwert und die Vergleichsstandardabweichung ein.

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

Die erfolgreiche Teilnahme wird für einen Parameter bestätigt, wenn zwei von drei Werten innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und die Vorgaben der Rahmenbedingungen wie Analysenzeitraum, Ergebnisabgabe, zugelassene Analysenmethoden eingehalten worden sind. Es erfolgt keine Gesamtbewertung des Ringversuchs.

Unabhängig von der Einhaltung der Rahmenbedingungen wurden für alle Ergebnisse 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 nachgewiesen werden.

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

Für die Parameter TN<sub>b</sub> und TOC wurde eine methodenspezifische Auswertung vorgenommen (Anlage). Hierbei wurden die  $z_u$ -Scores folgendermaßen bewertet:

$z_u$ -Score > 13,01 zu wenig bzw. zu viel

$z_u$ -Score 13,01 bis 12,01 wenig bzw. viel

$z_u$ -Score ≤ 12,01 richtig, d. h. innerhalb der Toleranzgrenzen.

Methodische Auffälligkeiten wurden nicht festgestellt.



A. Simon

#### Literatur

[1] FACHMODUL Wasser „Kompetenznachweis und Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen (Untersuchungsstellen) im wasserrechtlich geregelten Umweltbereich“ (Stand 18.10.2018) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

[2] DIN 38402-45; 2024-09: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45)

[3] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Merkblatt A 3 Herausg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser,  
<https://www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html>

## 80. LÜRV Summenparameter I in Abwasser

### Parameterangaben

Probe	Parameter	Einheit	Sollwert	Toleranz unten	Toleranz oben	RSTDMin [%]	RSTDMax [%]	rel. STD [%]	Rel. Soll-STD [%]
A	AOX	µg/l	92,74	70,75	117,59	10	20	12,2	12,2
B	AOX	µg/l	294,01	258,55	331,68	5	15	6,1	6,1
C	AOX	µg/l	510,69	450,13	574,97	5	15	6,0	6,0
D	AOX	µg/l	782,02	703,77	864,28	5	15	3,1	5,0
A	CSB	mg/l	63,60	55,38	72,37	4	10	6,5	6,5
B	CSB	mg/l	98,97	85,56	113,31	4	10	6,8	6,8
C	CSB	mg/l	131,46	115,06	148,92	4	10	6,3	6,3
D	CSB	mg/l	175,94	159,51	193,15	4	10	4,7	4,7
A	TNb	mg/l	39,23	31,55	47,72	10	20	9,2	10,0
B	TNb	mg/l	76,24	61,31	92,73	10	20	7,5	10,0
C	TNb	mg/l	121,28	97,54	147,52	10	20	8,6	10,0
D	TNb	mg/l	172,72	137,58	211,70	10	20	10,4	10,4
A	TOC	mg/l	36,83	27,14	47,94	7,5	15	13,6	13,6
B	TOC	mg/l	92,62	75,75	111,12	7,5	15	9,3	9,3
C	TOC	mg/l	182,29	153,07	213,98	7,5	15	8,1	8,1
D	TOC	mg/l	259,63	221,10	301,16	7,5	15	5,0	7,5

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

	A	B	C	D
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
002	86	292,3	562,4	
009	83,8	294,7		799,5
015	106	326	559	
016		303	524	791
031	93,4		529	809
032	81,9	276	492	
034	89,7	310		798
035	94,2		516	777
040	79,9	271		729
042	79,2	279		742
045	93,7	289		781
047		292	506	769
053		316	540	806
054		280,7	475,2	747,5
057		288	513	766
060	99,9	316	526	
061	103	292	510	
066		292	515	795
070		321	539	751
071	89	287	489	
082	96,7	303		802
086	94,4	293		774
094	95,8	281		775
101		314	516	796
107	83	112,7 E	431,6 E	
110	97,5	315		896 E
111	88,3	274	478	
120		277	498	758
125	109		525	799
128	83,5	275	487	

## 80. LÜRV Summenparameter I in Abwasser

## Merkmale AOX

	A	B	C	D
152	70 E		519	789
166	98		520	796
175	100,3	291		771
180	92	279	498	
182	104		522	782
196	92,4	316	545	
200	101	289	468	
203	98,9		488	773
210	92,7	308	507	
221	104	307		793
223	77,1	301		764
224	163 E		567	786
226	104		523	782
233		269	483	720
238	87,2	293	451	
239	106,5		509,3	782
241	85,7	290		775
243	80,4	274	480	
245	99,3		530	801
250		347 E	587 E	807
253		280	516	854
254		289	510	792
255	74,8		458	741
258		295,5	519	791,9
260	107		645 E	850
-	--	--	--	--
Statistische Methode	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45
Bewertung	$ Zu  \leq 2,0$			
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	41	42	42	40
Sollwert	92,7	294	510,7	782
Rel. Soll-Stdabw.	12,23 %	6,06 %	5,95 %	5,00 %
unt. Toleranzgr.	70,8	258,5	450,1	703,8
ob. Toleranzgr.	117,6	331,7	575	864,3

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

	A	B	C	D
Einheit	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
009	63,35	103,75		177,85
016		93,8	130	180
031	65,8		136	182
032	61,6	96,2	126	
035	66,7		129	188
047		113	143	190
053		106	140	180
054		99,2	129,1	174,6
060	60,3	97,7	128	
061	64,1	107	140	
066		86,5	110 E	152 E
070		94,4	123	157 E
071	68	106	146	
082	65	103		178
101		101	132	177
107	59	95,25	125	
110	63,3	98,7		166
111	65,9	98,7	131	
120		99,7	132	175
122	59,5	91,3	144	
123	60,2		127	174
125	63,3		132	179
128	58,3	104	125	
141		97,5	121	171
152	65		124	177
164	95 E	132 E		210 E
166	65,8		136	181
173			163 E	206 E
175	63	84,7 E		159,5 E
182	62		131	174

## 80. LÜRV Summenparameter I in Abwasser

Merkmale CSB

	A	B	C	D
186	58,5	97,5		175
196	61,8	102	126	
203	70		143	170
221	62	102		185
223	64	101		182
224	55,7		117	162
226	66		134	184
233		96,8	136	176
238	69,8	106	138	
241	63,8	101		174
243	60	91,2	128	
244	78,4 E	90,4	124	
245	65,4		135	180
246	64,4		134	180
253		103	133	178
254		101	129	180
255	72,7 E		139	173
258		94	130,3	170,3
260	62,2		126	163
-	--	--	--	--
Statistische Methode	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45
Bewertung	$ Zu  \leq 2,0$			
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	35	34	40	37
Sollwert	63,6	98,97	131,46	175,94
Rel. Soll-Stdabw.	6,50 %	6,82 %	6,27 %	4,66 %
unt. Toleranzgr.	55,38	85,56	115,06	159,51
ob. Toleranzgr.	72,37	113,31	148,92	193,15

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

	A	B	C	D
Einheit	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
015	34,8	73,9	119	
016		72,5	121	173
031	30,7 E		119	154
035	43,3		135	193
042	41,7	75		179
045	39,6	75,9		171
047		92,1	185 E	264 E
053		69,4	104	143
057		75,4	121	171
060	41,7	78,6	131	
061	36,1	62	87 E	
066		75,6	120	175
071	41	80	130	
082	44	83,6		176
094	36,6	76,8		178
101		59,4 E	91,9 E	135 E
110	36,3	64,3		158
111	41,73	84,57	129,38	
120		75,5	97 E	174
122	31,5 E	75,9	120	
123	37		127	179
125	43,1		130	186
128	41,8	81,9	125	
136	24,9 E	44,3 E		95,7 E
147	35,8	76,9	124	
166	45,1		139	191
175	37,5	67,1		135,7 E
180	38,7	77,6	123	
182	40,2		130	181
184		65,1	106	154

## 80. LÜRV Summenparameter I in Abwasser

Merkmale TNb

	A	B	C	D
186	48,3 E	91		205
196	40,2	76,1	121,9	
203	34,8		108	156
210	43,2	82,1	136	
221	37	87		198
223	36,3	70,1		158
224	40,1		112	163
226	42		130	178
238	38,3	73,8	112	
241	40,3	78,6		166
243	36,4	74,7	118	
244	36,9	73,2	115,4	
245	41,9		127	182
250		76,5	125	180
252	41,3	83,3		189
253		80,5	126	175
254		75,3	119	176
255	39,5		123	175
258		74,54	133,3	195,3
260	36,2		111	155
997	39,8	74,6	118,3	
998	39,3	78,7	121,5	
999	39,9	75,6	121,5	
-	--	--	--	--
Statistische Methode	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45
Bewertung	$ Zu  \leq 2,0$			
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	41	41	41	36
Sollwert	39,23	76,24	121,28	172,72
Rel. Soll-Stdabw.	10,00 %	10,00 %	10,00 %	10,41 %
unt. Toleranzgr.	31,55	61,31	97,54	137,58
ob. Toleranzgr.	47,72	92,73	147,52	211,7

## Zusammenfassung der Labormessergebnisse

(gültige Werte entsprechend Rahmenbedingungen)

	A	B	C	D
Einheit	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
009	37,01	95,58		258,15
015	49,5 E	110	200	
016		81	169	248
031	30,9		174	264
032	44,2	105	205	
035	33,5		89,9 E	262
040	26,8 E	78,3		249
042	35,1	93,5		273
045	38,4	93,8		279
047		78,1	121 E	174 E
053		105	206	288
054		94,93	182,2	266,9
057		85	174	255
060	38	96,7	189	
061	39,1	100	193	
066		94,1	183	262
068		77,3	167	249
070		71,2 E	160	240
071	38	94	178	
082	40,5	104		292
086	38,2	93		264
094	37,3	94,9		266
100	30,3		172	244
101		91,7	175	254
107	34,25	92,02	184,49	
110	35,2	93,5		258
111	30,6	83,37	172,8	
120		93,9	194	274
123	40,7		192	272
125	25,6 E		183	261

## 80. LÜRV Summenparameter I in Abwasser

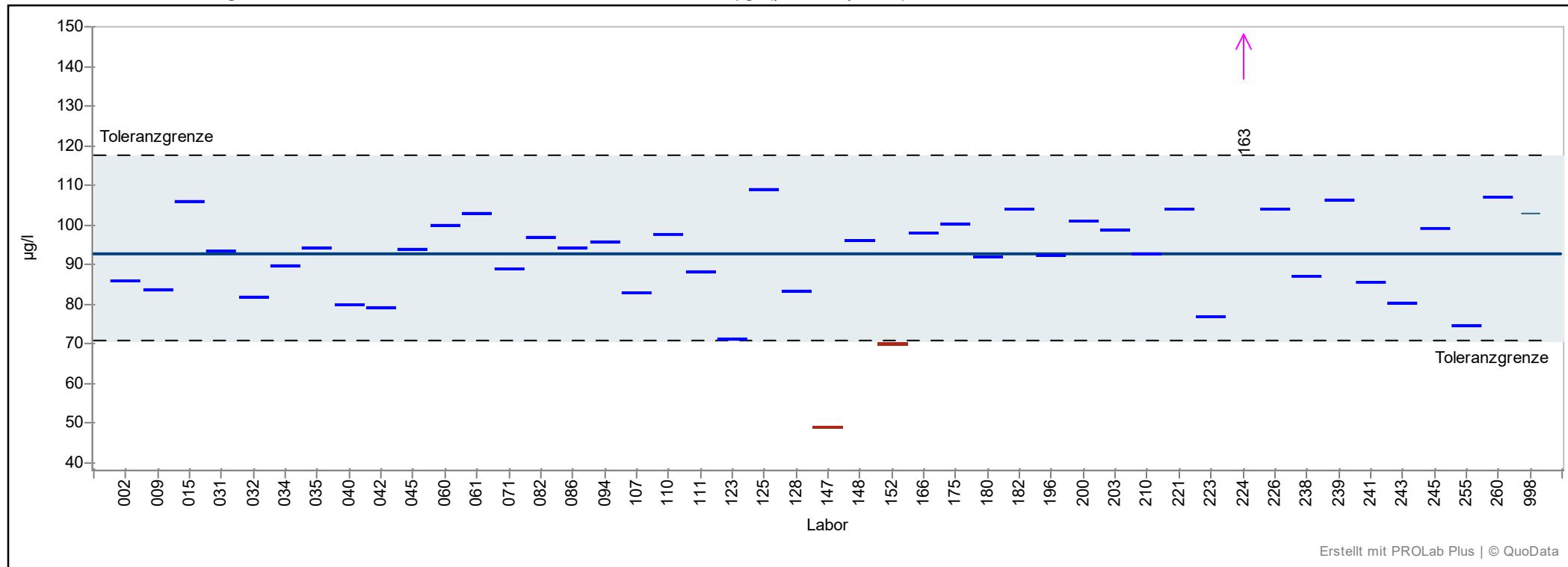
## Merkmale TOC

	A	B	C	D
128	42,5	103	199	
136	34,5	89,3		249
147	31,5	88,7	194	
166	34,9		180	254
175	41,2	93,4		255,7
180	43,1	98	193	
182	40,2		197	289
184		67,9 E	157	223
186	39,2	99,6		267
196	33,9	90,4	178	
200	38,1	84,7	177	
203	35,5		172	261
210	31,6	89,4	176	
221	34	84,2		253
223	32,5	89,6		258
224	42,6		190	271
226	39,3		187	263
238	42,1	102	199	
239	33,1		185	264
241	39,9	98,8		245
243	36,8	91,4	181	
244	51,3 E	115 E	266 E	
245	36,1		183	260
250		93,3	182	250
252	39,3	97,2		265
253		96,3	168	253
254		90,7	179	256
255	38,8		191	278
258		75,28 E	160,3	240,7
260	25,5 E		170	244
997	37,8	100,2	193,7	
998	38	94,5	185	
999	33,4	89,1	176,7	
-	--	--	--	--

	A	B	C	D
Statistische Methode	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45	DIN38402 A45
Bewertung	$ Zu  \leq 2,0$			
Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben	48	49	48	44
Sollwert	36,83	92,62	182,29	259,63
Rel. Soll-Stdabw.	13,65 %	9,28 %	8,12 %	7,50 %
unt. Toleranzgr.	27,14	75,75	153,07	221,1
ob. Toleranzgr.	47,94	111,12	213,98	301,16

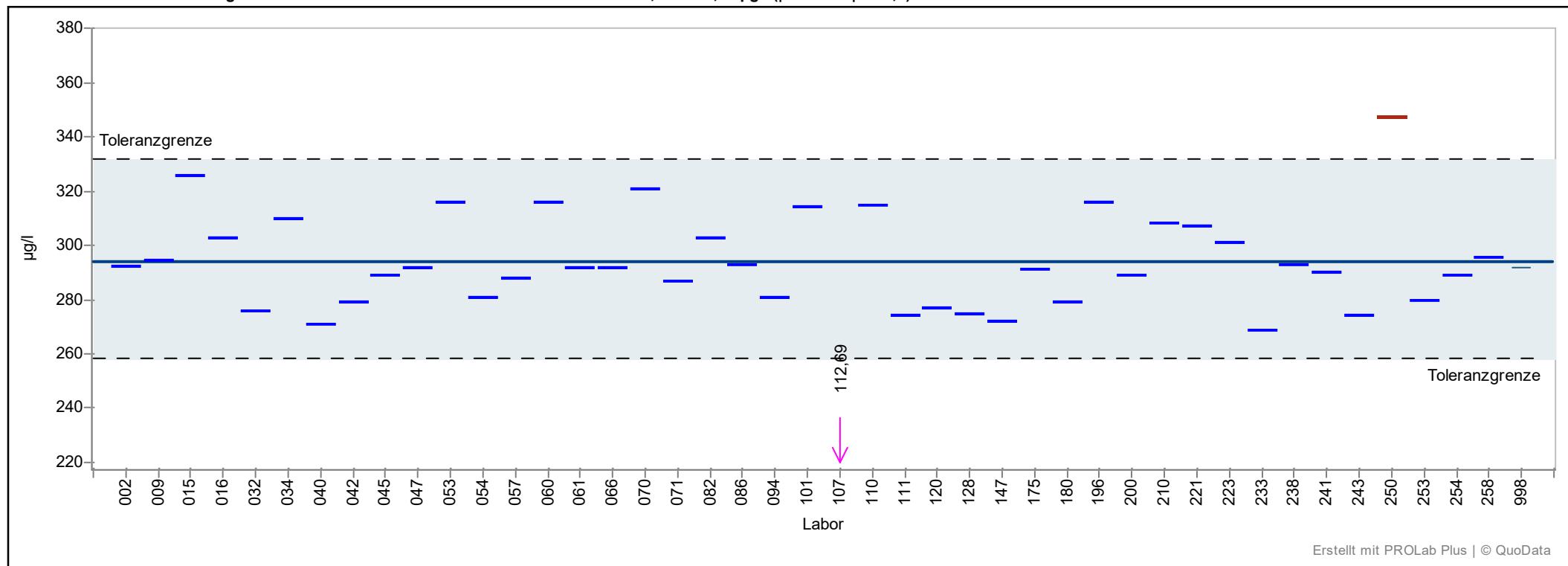
## Einzeldarstellung

Probe: A Sollwert: 92,74 µg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: AOX Rel. Soll-Stdabw.: 12,23% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 41 Toleranzbereich: 70,75 - 117,59 µg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



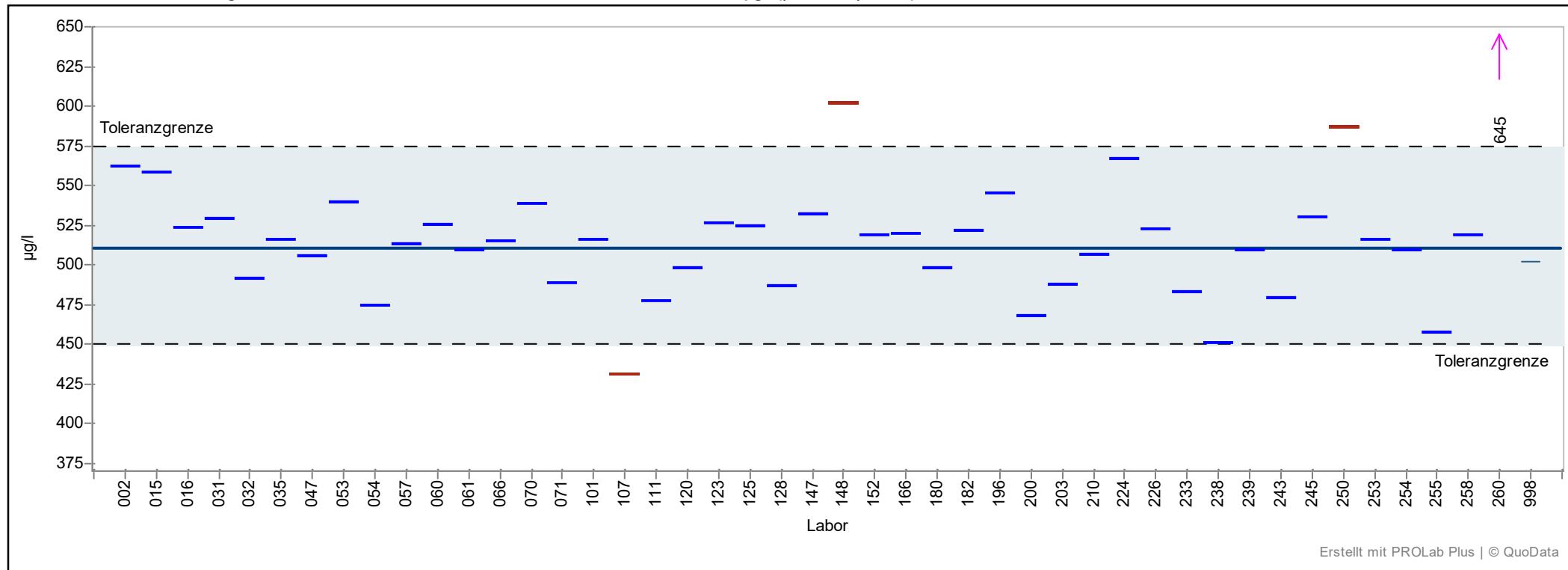
## Einzeldarstellung

Probe: B Sollwert: 294,01 µg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: AOX Rel. Soll-Stdabw.: 6,06% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 42 Toleranzbereich: 258,55 - 331,68 µg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



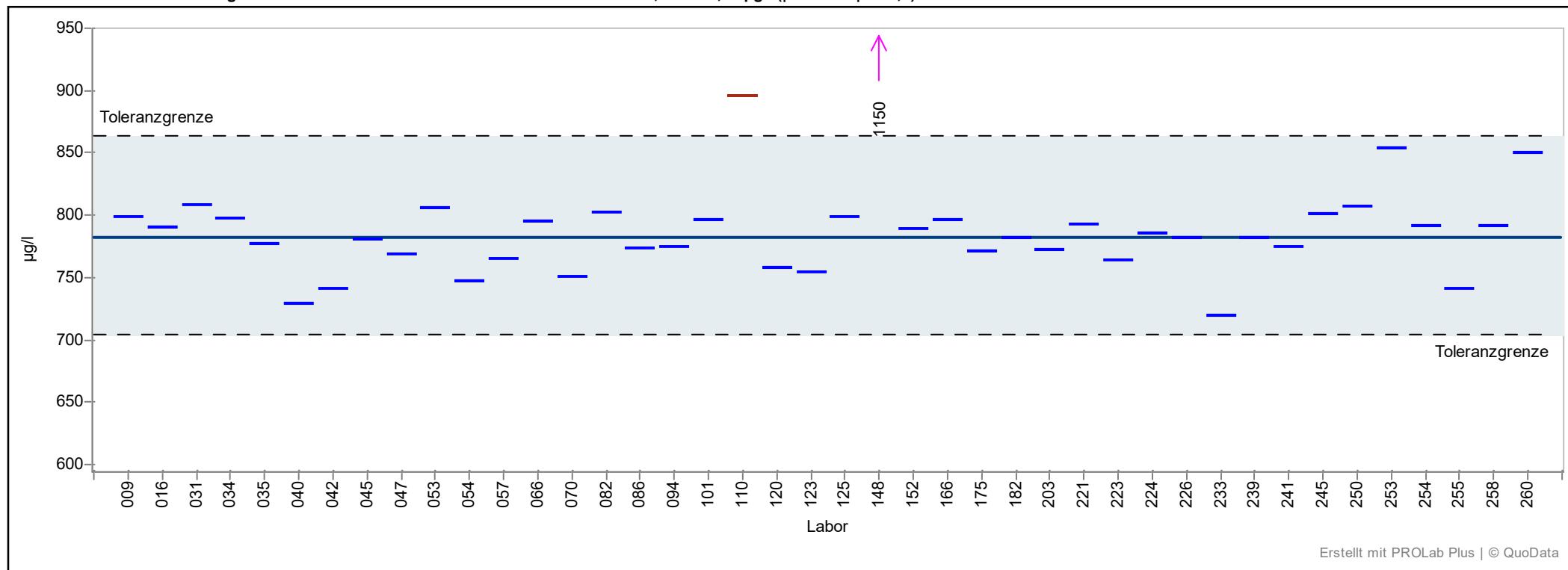
## ***Einzeldarstellung***

Probe:	C	Sollwert:	510,69 µg/l (empirischer Wert)
Merkmal:	AOX	Rel. Soll-Stdbw.:	5,95% (Limited)
Anzahl Labore in Berechnung:	42	Toleranzbereich:	450,13 - 574,97 µg/l ( Zu-Score  <= 2,0)



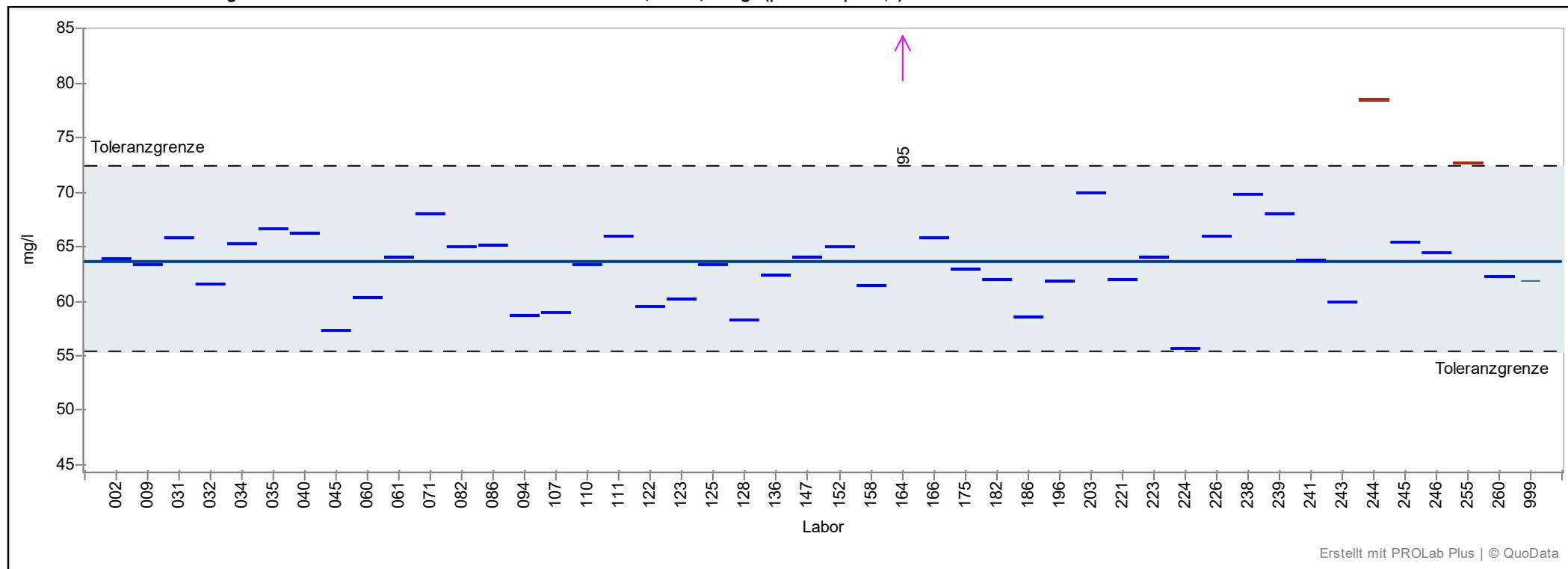
## Einzeldarstellung

Probe: D Sollwert: 782,02 µg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: AOX Rel. Soll-Stdabw.: 5,00% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 40 Toleranzbereich: 703,77 - 864,28 µg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



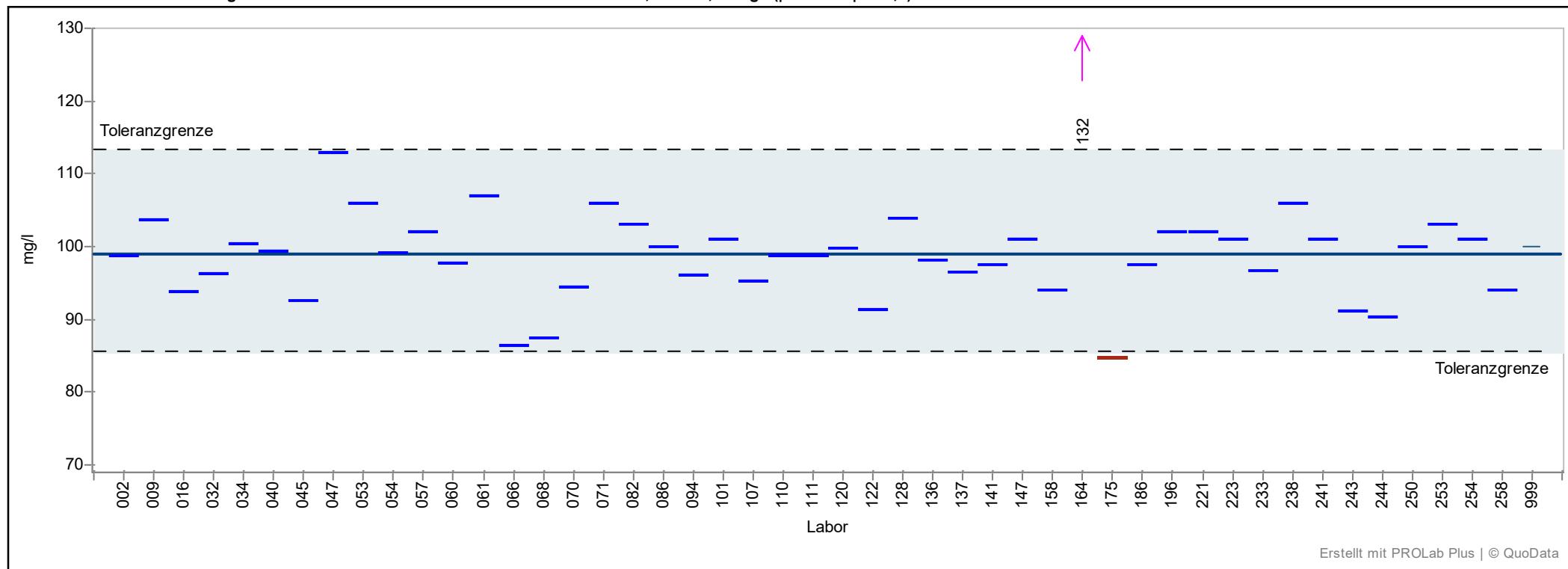
## Einzeldarstellung

Probe: A Sollwert: 63,6 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: CSB Rel. Soll-Stdabw.: 6,50% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 35 Toleranzbereich: 55,38 - 72,37 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



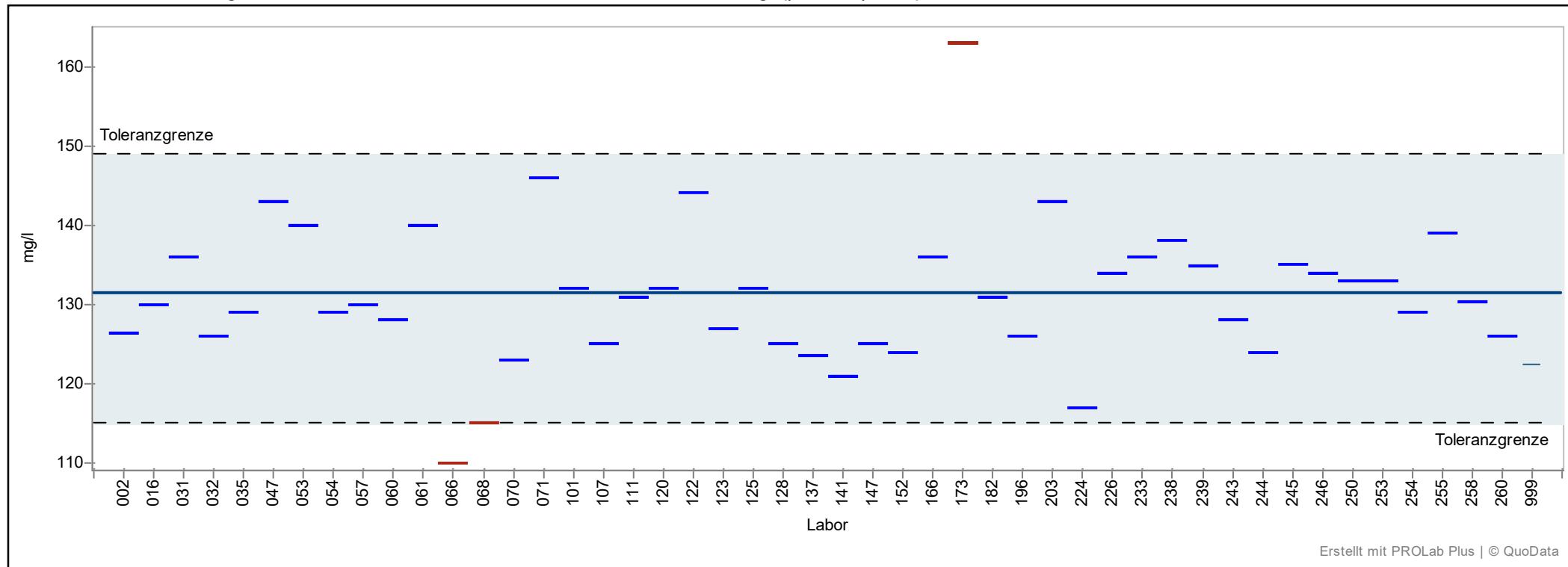
## Einzeldarstellung

Probe: B Sollwert: 98,97 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: CSB Rel. Soll-Stdabw.: 6,82% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 34 Toleranzbereich: 85,56 - 113,31 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



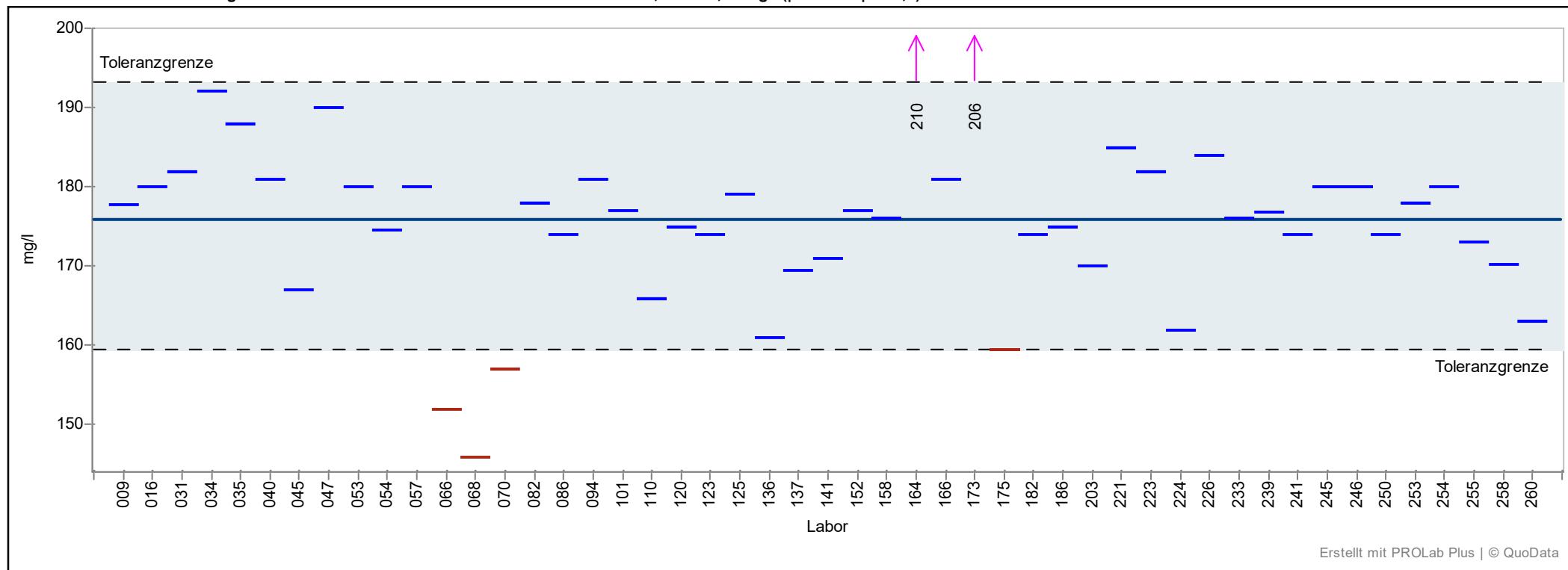
## Einzeldarstellung

Probe: C Sollwert: 131,46 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: CSB Rel. Soll-Stdabw.: 6,27% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 40 Toleranzbereich: 115,06 - 148,92 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



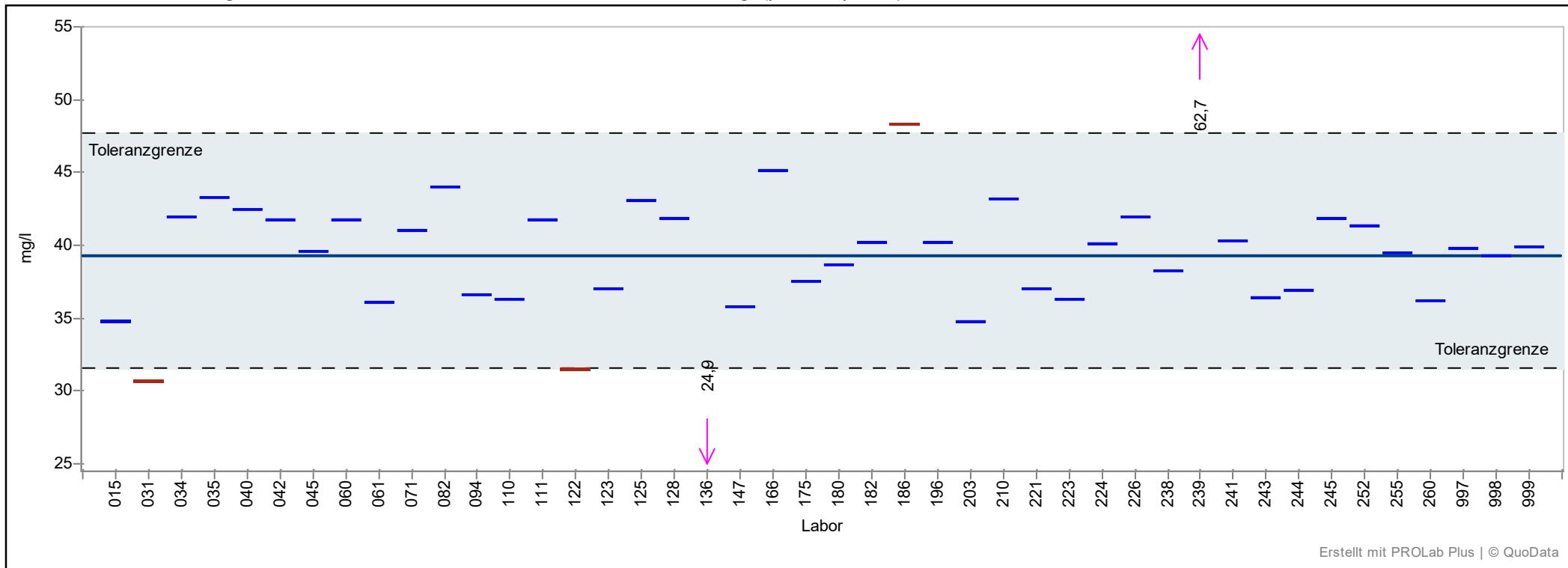
## Einzeldarstellung

Probe: D Sollwert: 175,94 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: CSB Rel. Soll-Stdabw.: 4,66% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 37 Toleranzbereich: 159,51 - 193,15 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



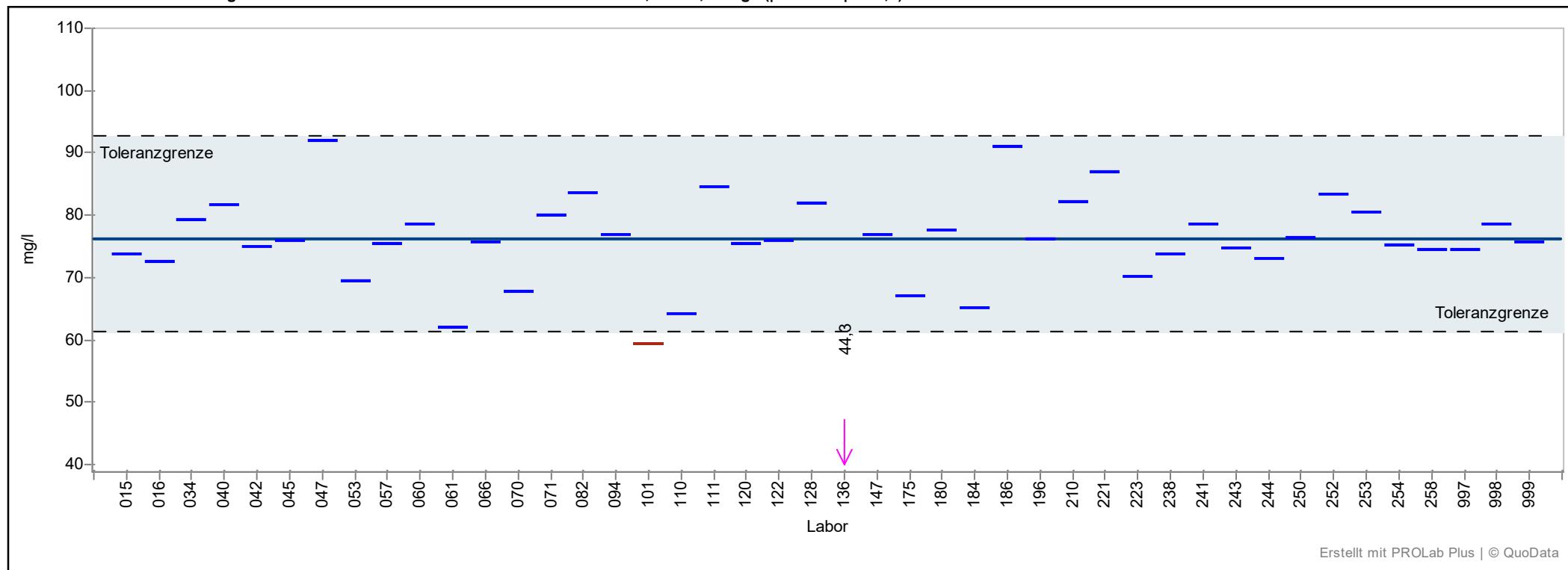
## Einzeldarstellung

Probe: A Sollwert: 39,23 mg/l (empirischer Wert)  
 Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 10,00% (Limited)  
 Anzahl Labore in Berechnung: 41 Toleranzbereich: 31,55 - 47,72 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



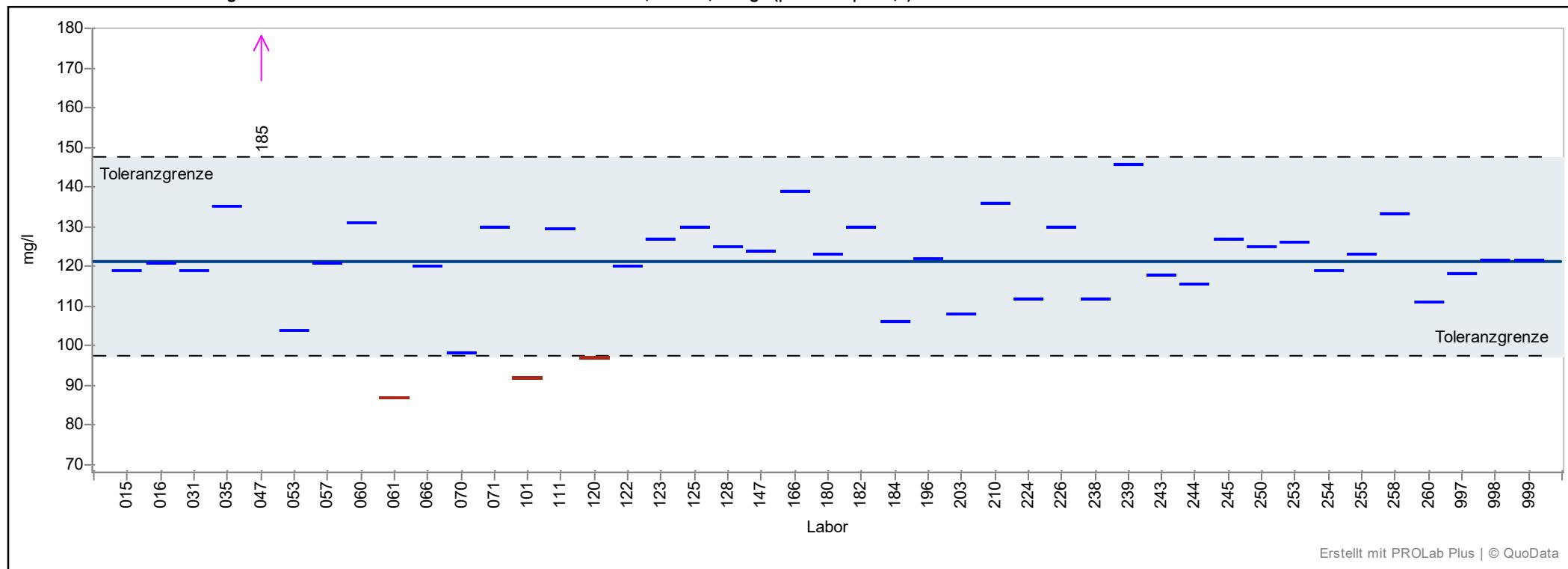
## Einzeldarstellung

Probe: B Sollwert: 76,24 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 10,00% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 41 Toleranzbereich: 61,31 - 92,73 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



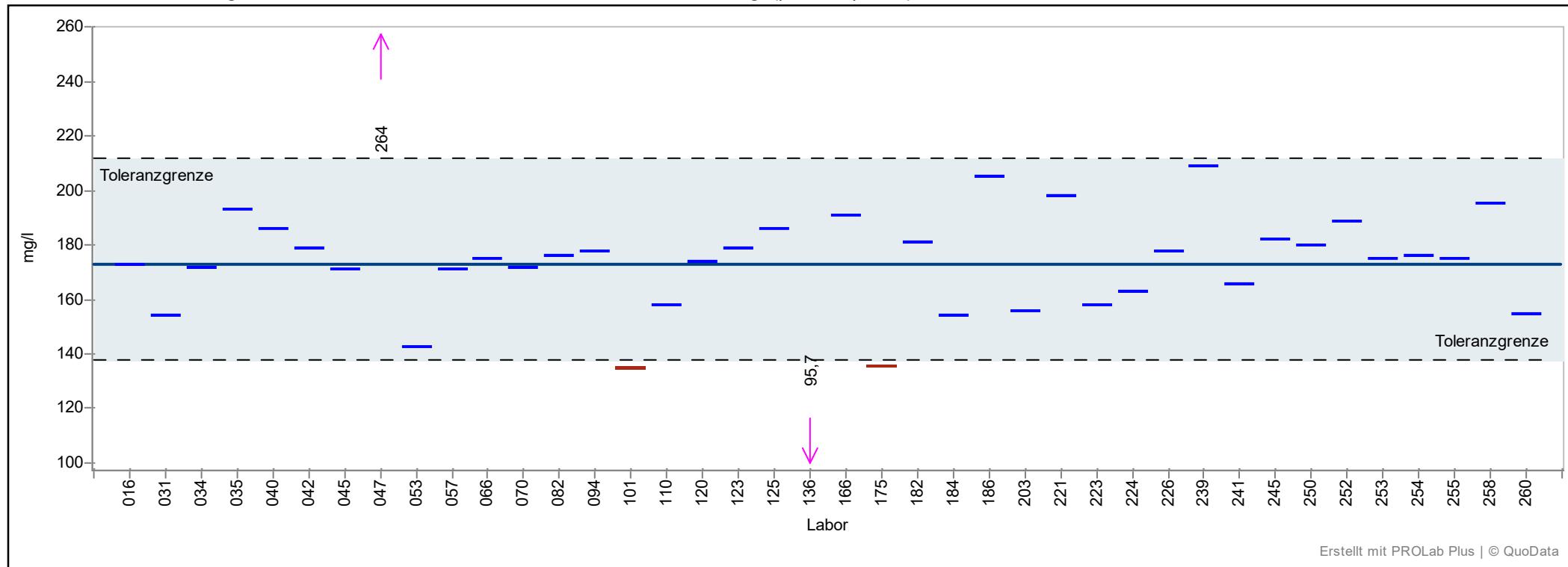
## Einzeldarstellung

Probe: C Sollwert: 121,28 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 10,00% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 41 Toleranzbereich: 97,54 - 147,52 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



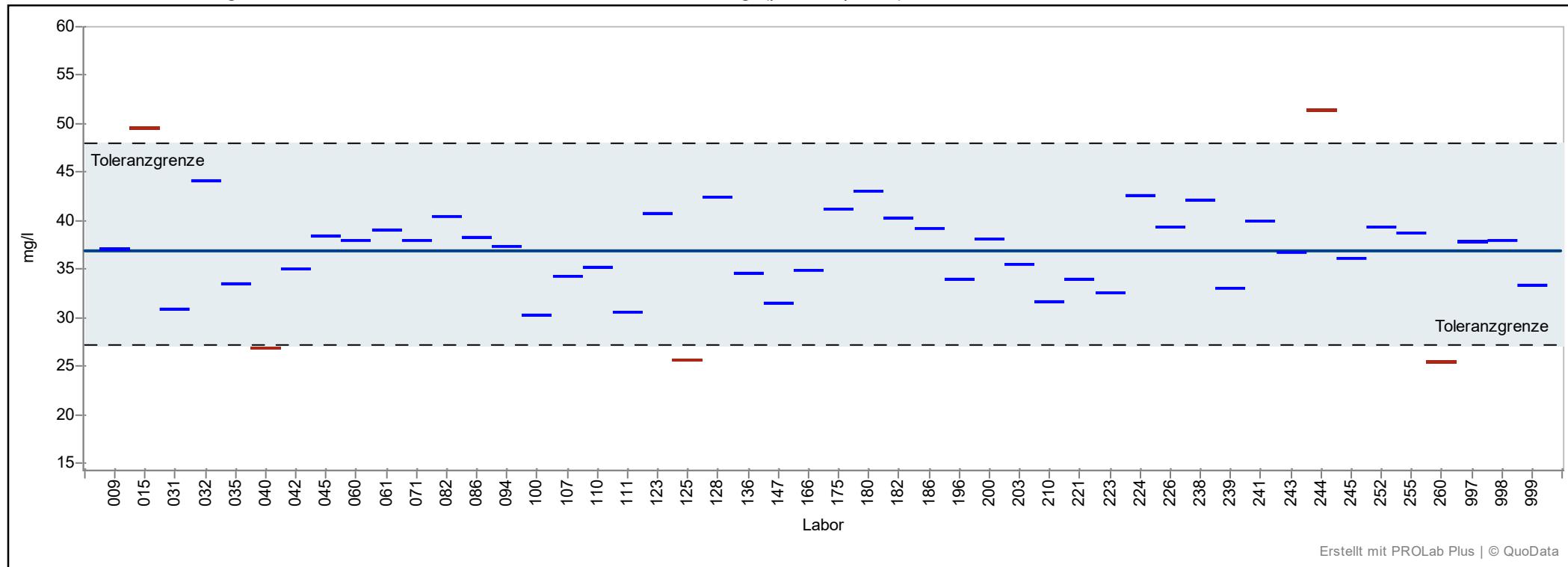
## Einzeldarstellung

Probe: D Sollwert: 172,72 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 10,41% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 36 Toleranzbereich: 137,58 - 211,7 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



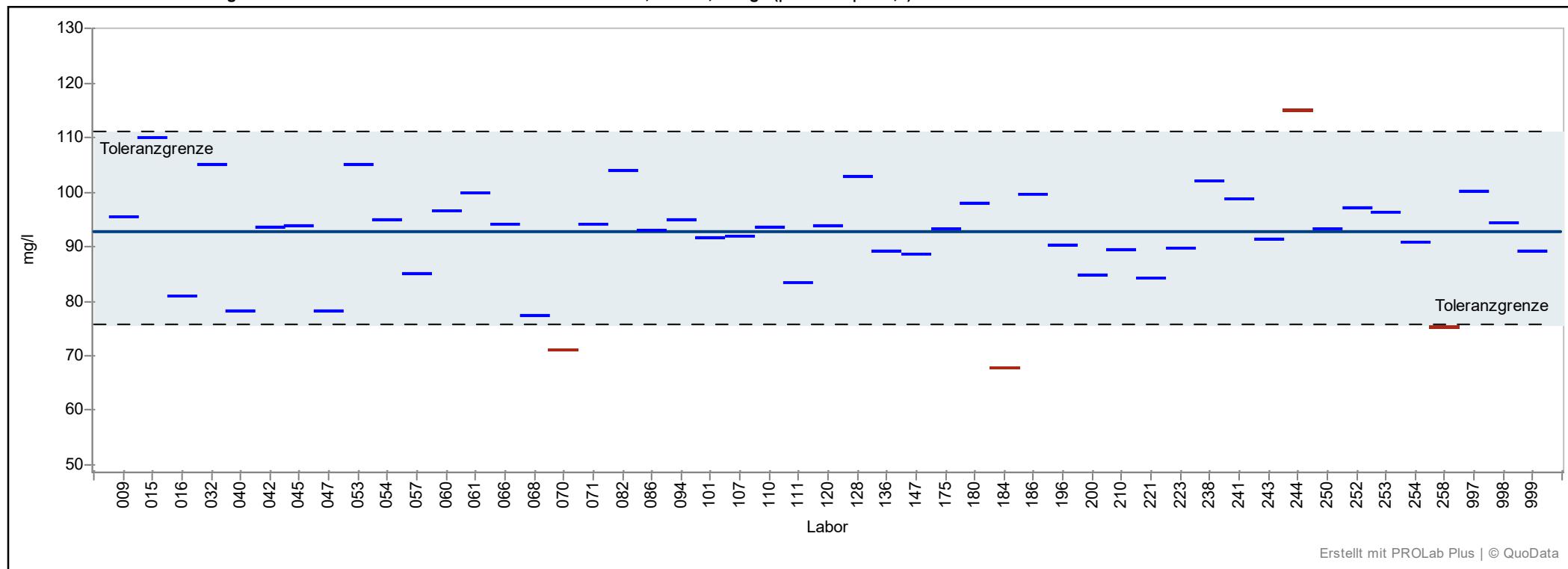
## Einzeldarstellung

Probe: A Sollwert: 36,83 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 13,65% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 48 Toleranzbereich: 27,14 - 47,94 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



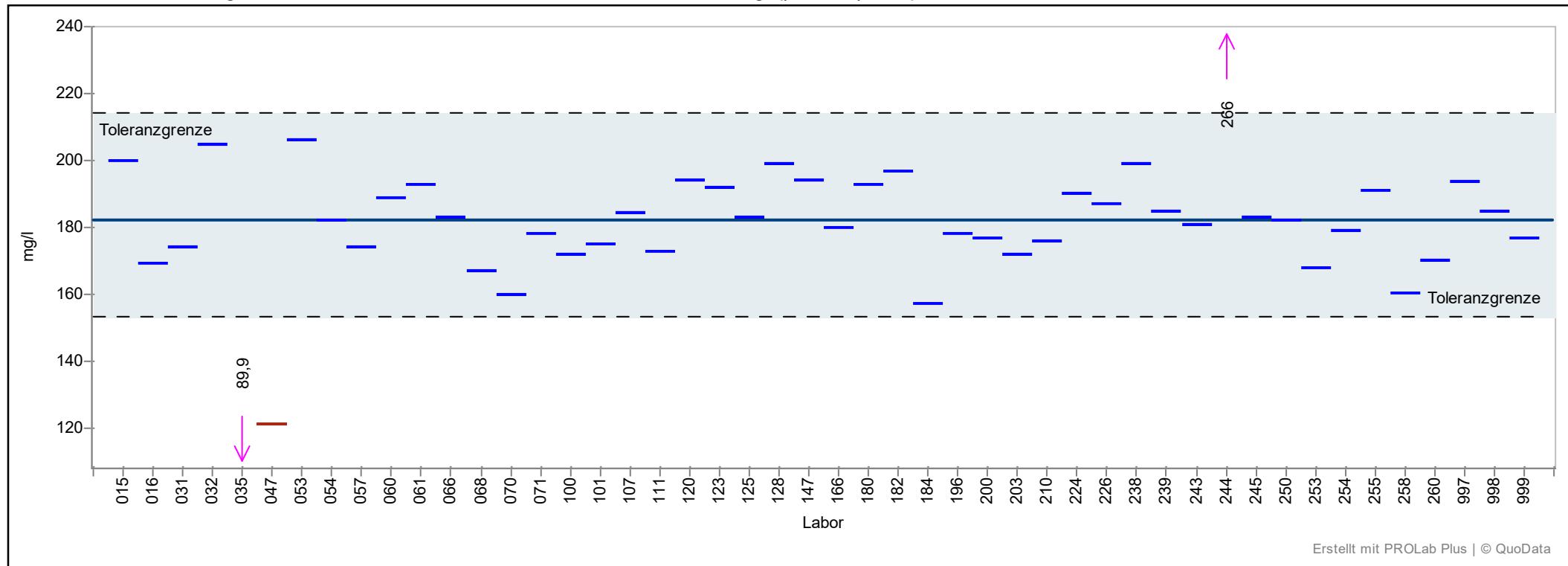
## Einzeldarstellung

Probe: B Sollwert: 92,62 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 9,28% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 49 Toleranzbereich: 75,75 - 111,12 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



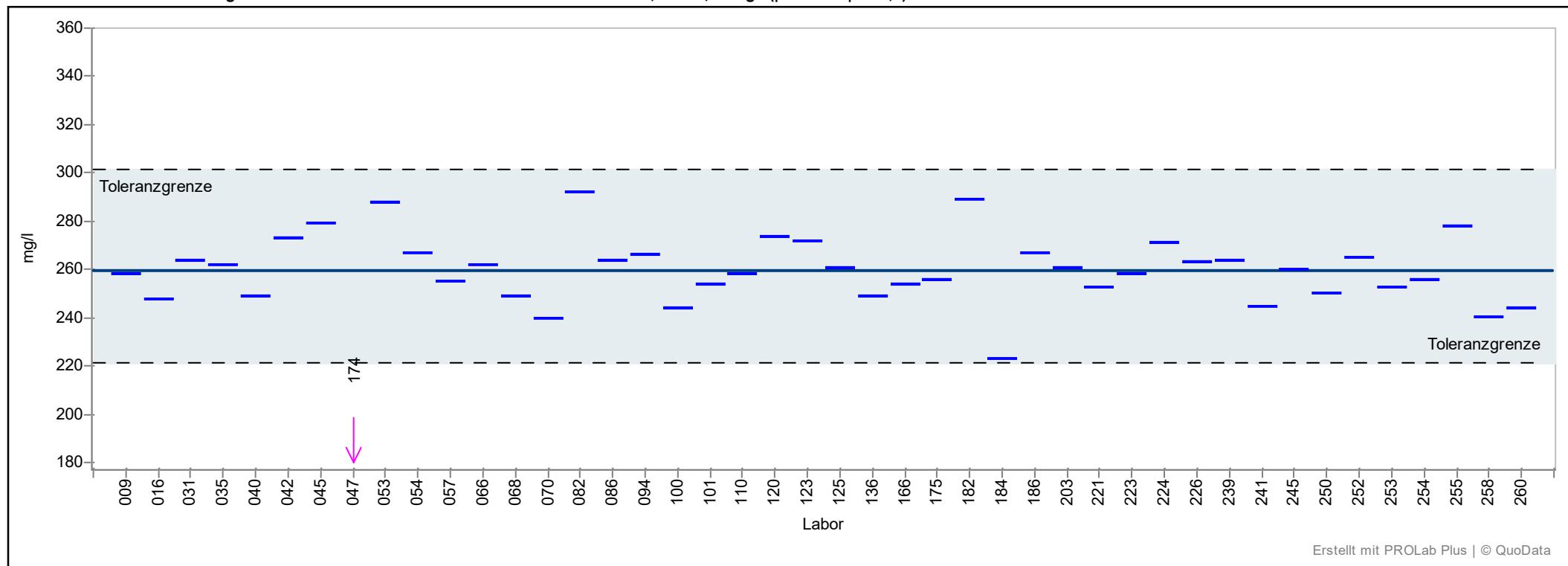
## Einzeldarstellung

Probe: C Sollwert: 182,29 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 8,12% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 48 Toleranzbereich: 153,07 - 213,98 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



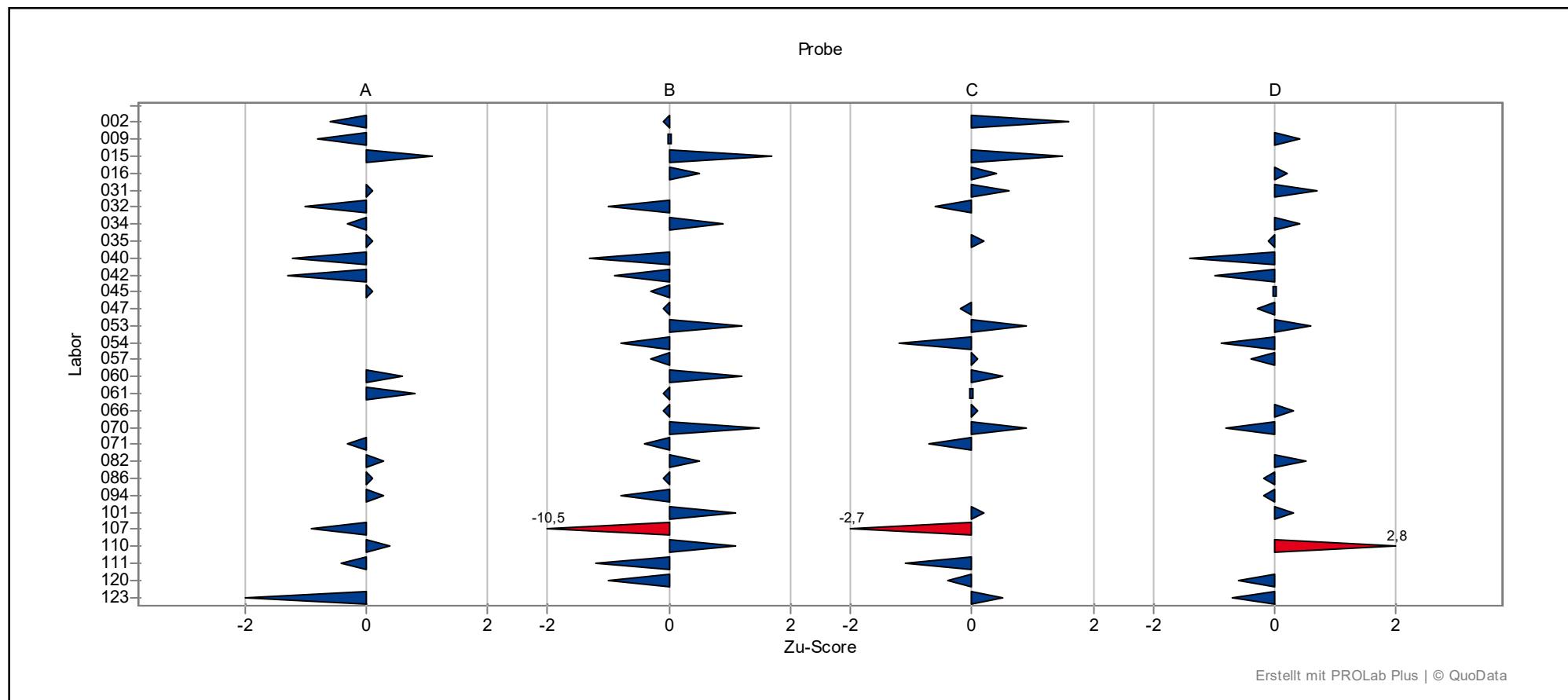
## Einzeldarstellung

Probe: D Sollwert: 259,63 mg/l (empirischer Wert)  
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 7,50% (Limited)  
Anzahl Labore in Berechnung: 44 Toleranzbereich: 221,1 - 301,16 mg/l ( $|Zu-Score| \leq 2,0$ )



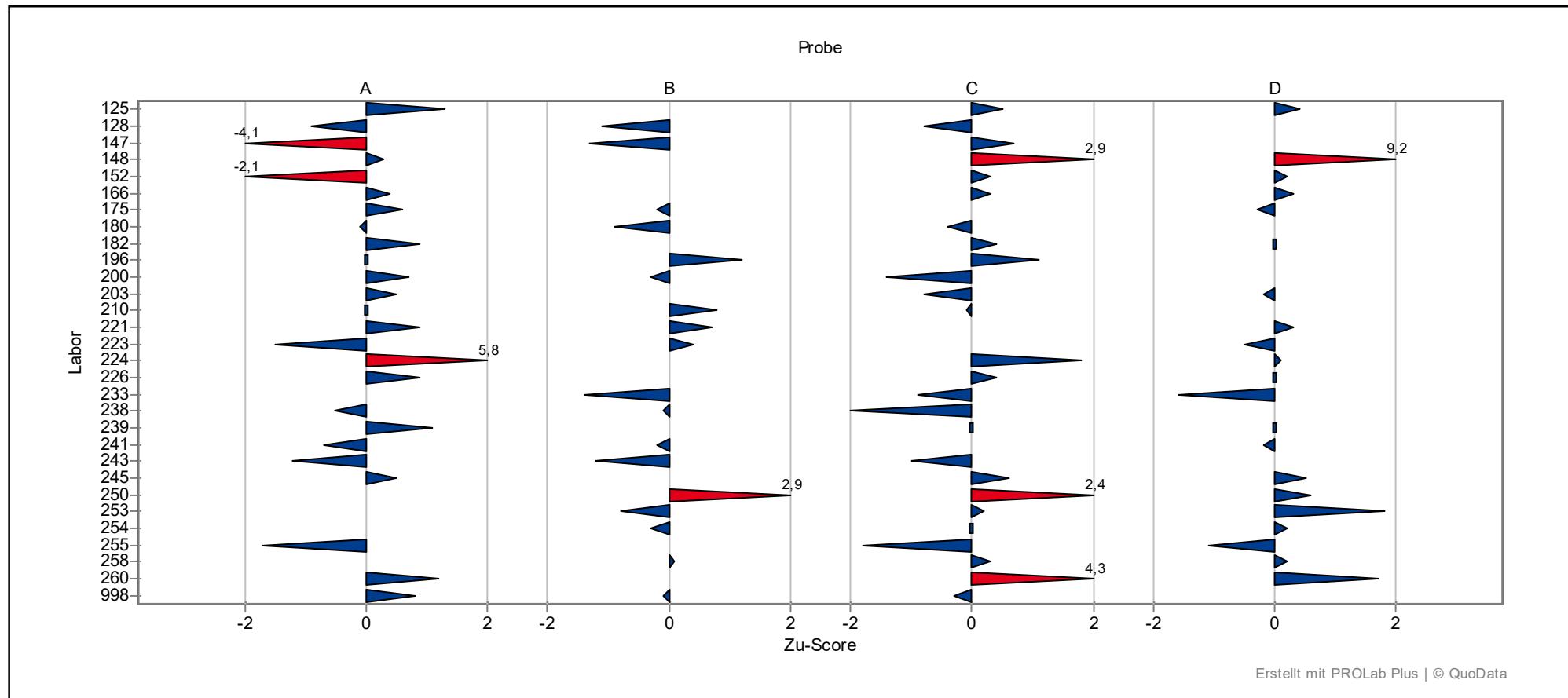
## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: AOX



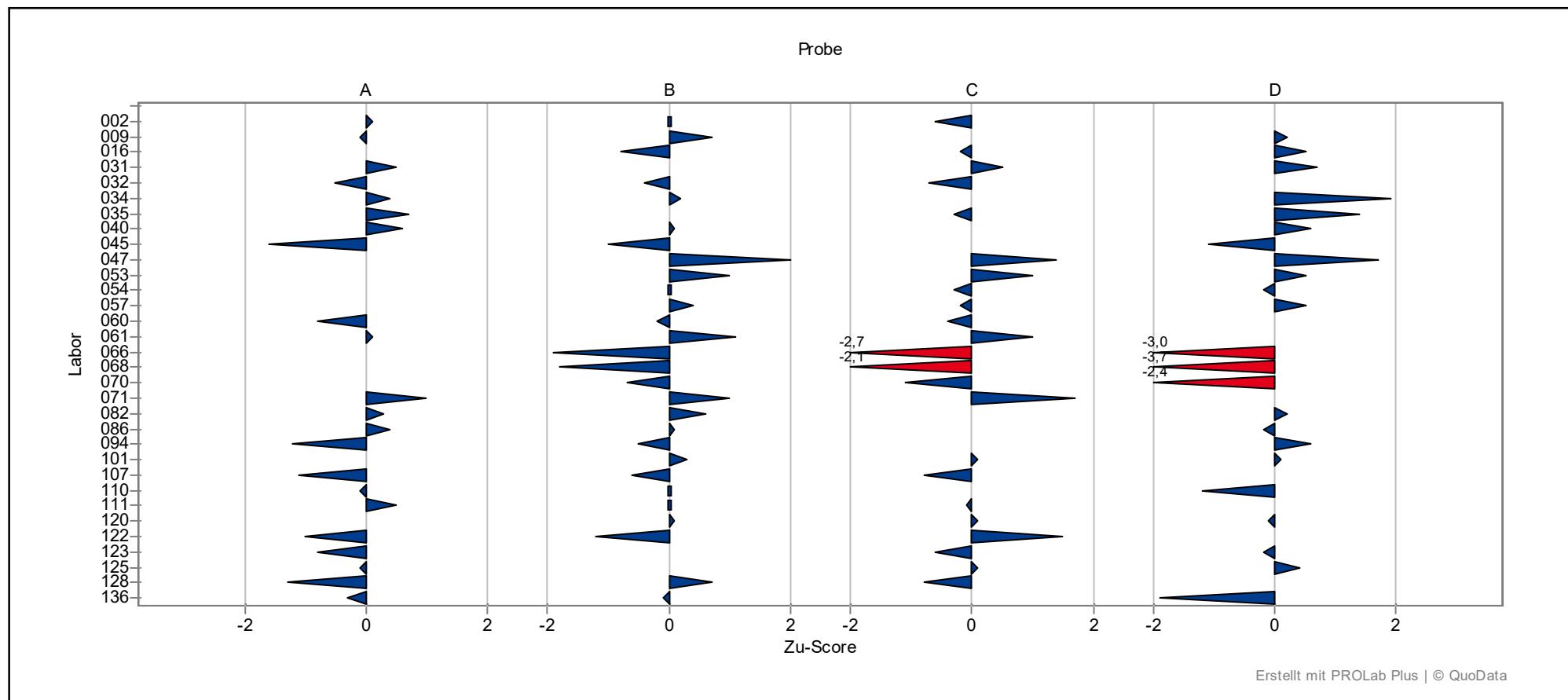
## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: AOX



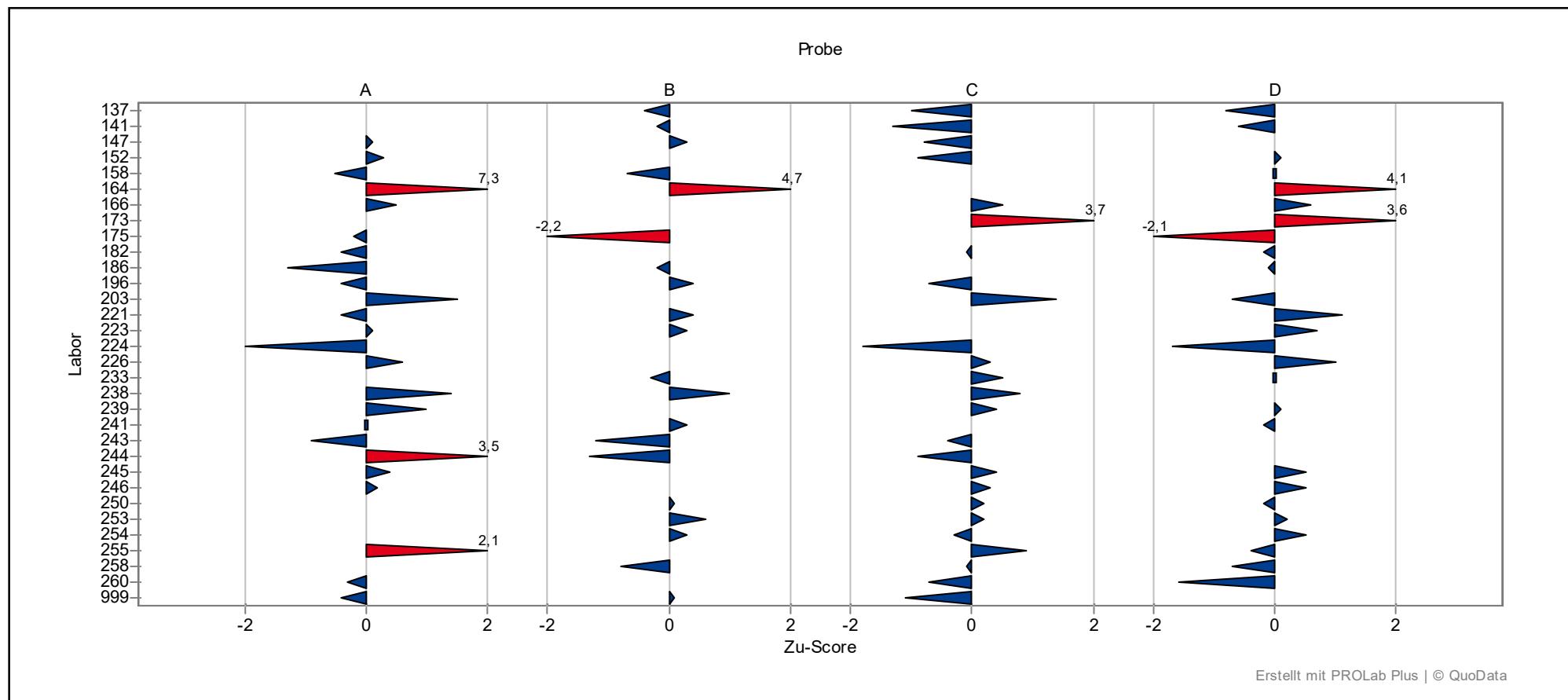
## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: CSB



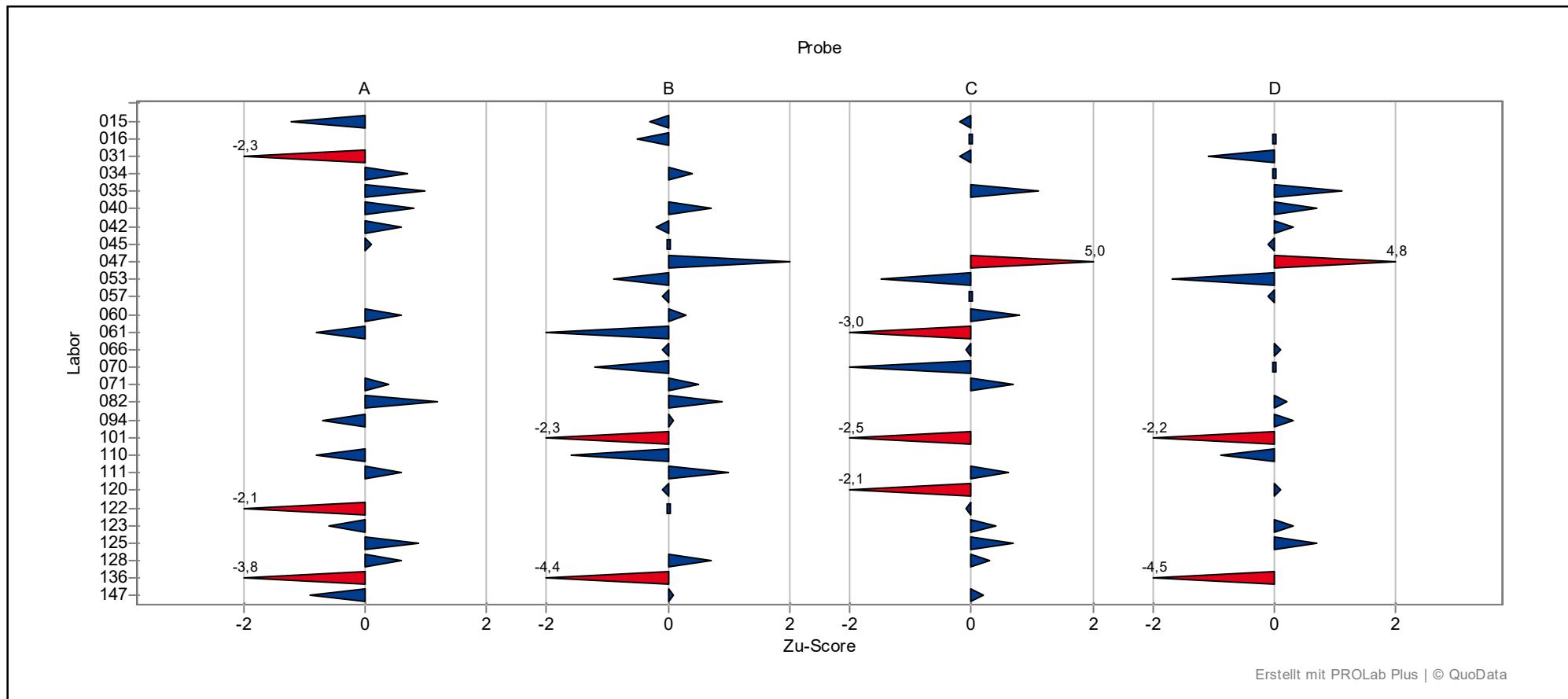
## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: CSB



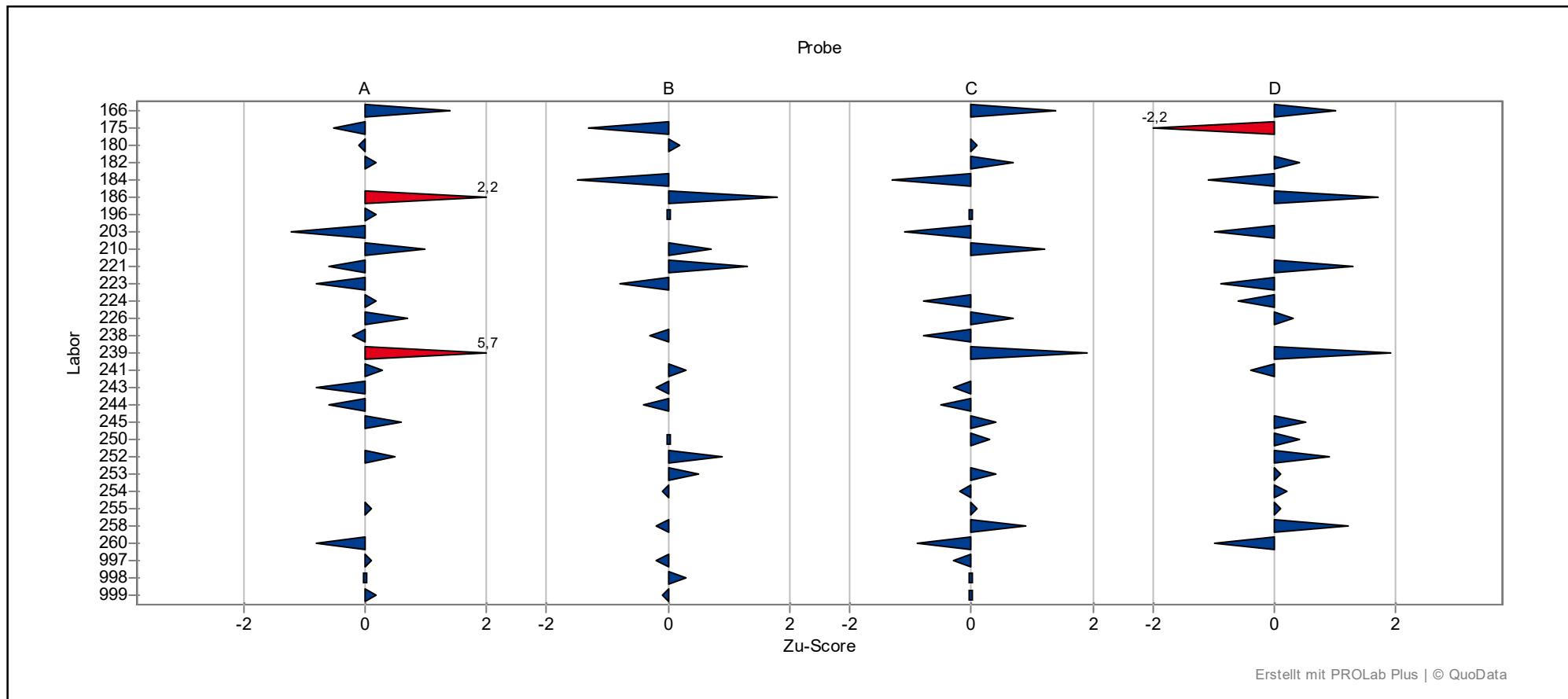
## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: TNb



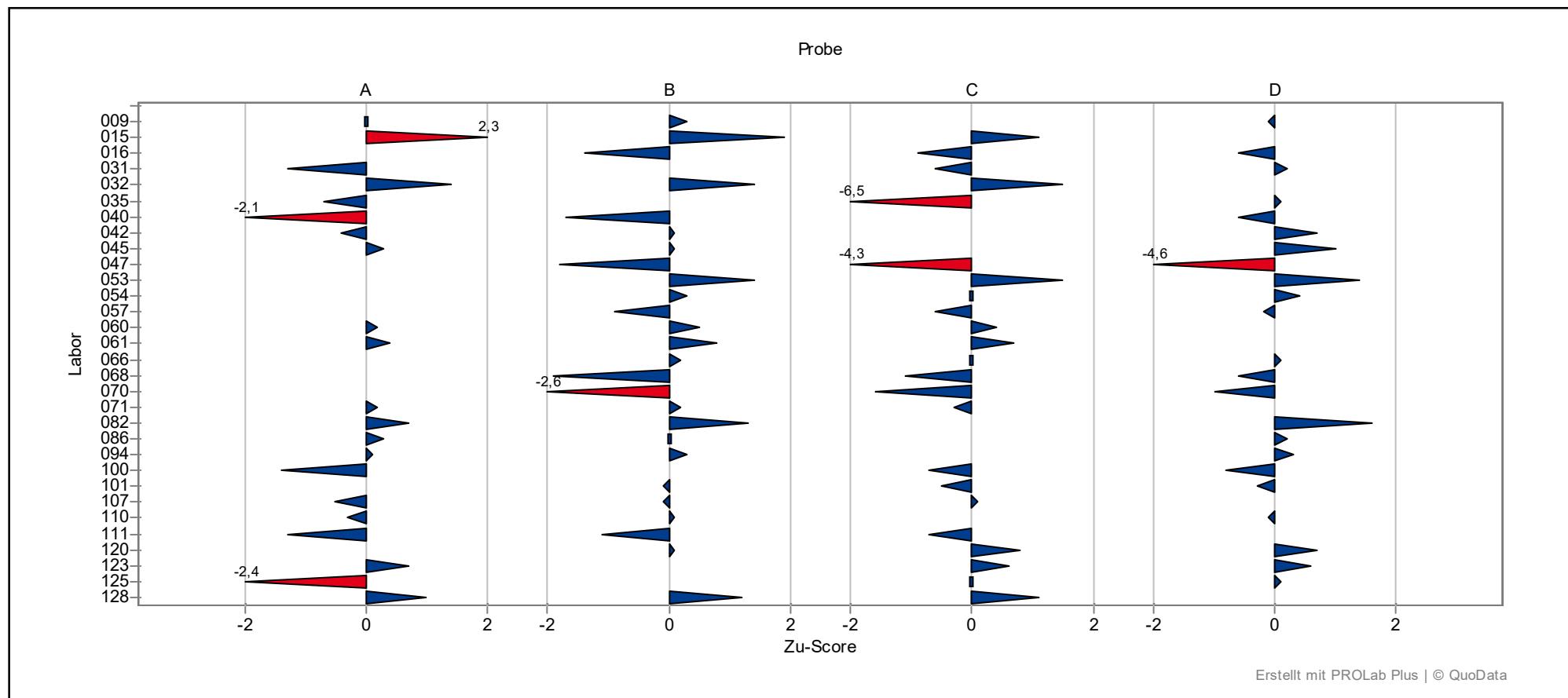
## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: TNb



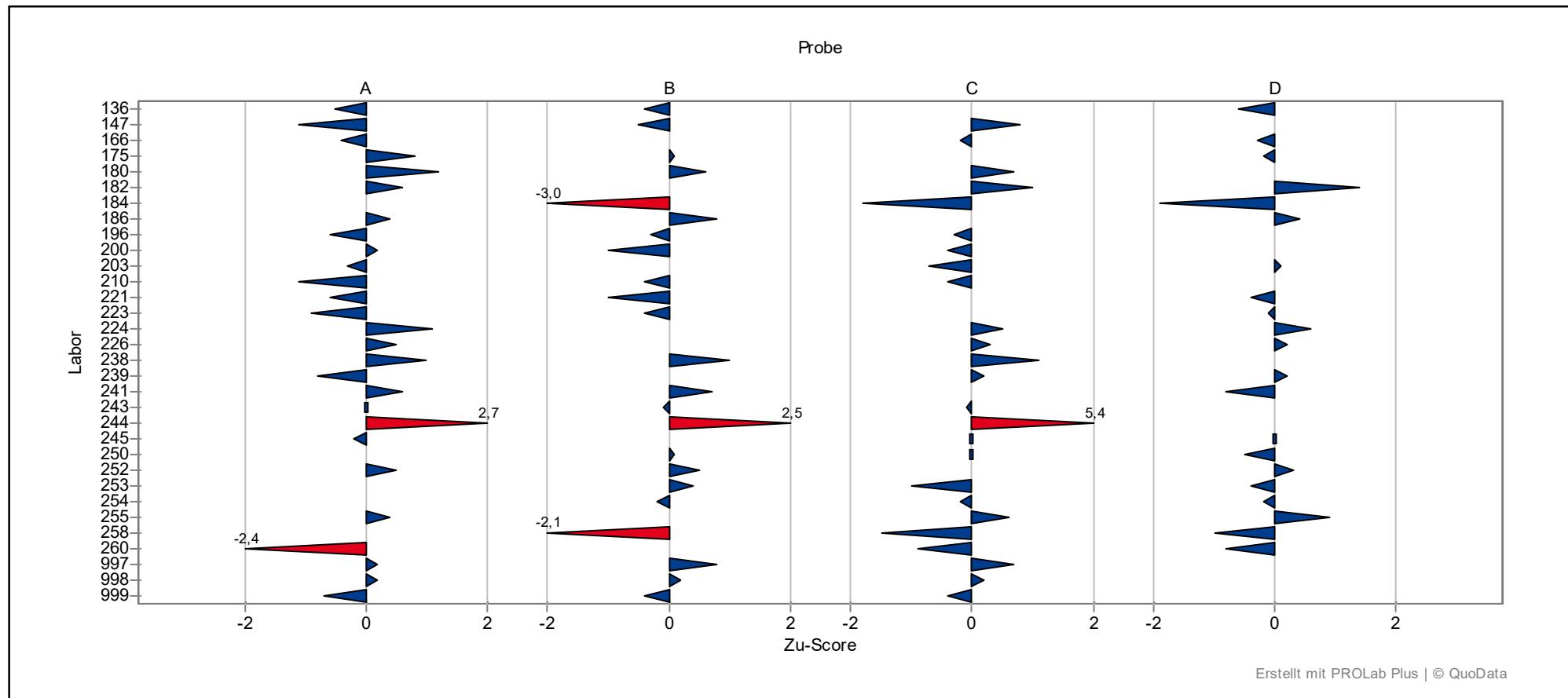
## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: TOC



## Übersicht Zu-Scores

Merkmal: TOC



## Methodenspezifische Auswertung

