

### Auswertung des 33. 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, CSB, Phenol-Index, TN<sub>b</sub> und TOC.

Für alle Parameter ist als Matrix Ablauf einer kommunalen Kläranlage verwendet worden. Das Abwasser der Kläranlage wurde über 1 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]

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 Analyseverfahren 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)
CSB	DIN 38409-H41:1980-12 DIN 38409-H44:1992-05 DIN ISO 15705: 2003-01 (H 45)
Phenolindex	DIN 38409-H 16-2: 1984-06 mit Destillation DIN EN ISO 14402 (H37): 1999-12, Abschnitt 4
TN <sub>b</sub>	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<sub>b</sub> 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 Ringversuch nicht auf. 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 den Parameter TOC zu. Lag die berechnete Vergleichsstandardabweichung innerhalb der festgelegten Ober- und Untergrenze, wurde die berechnete Vergleichsstandardabweichung zur Ermittlung der Toleranzgrenzen verwendet.

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.

Die Bewertung des Ringversuches wurde an die aktualisierte Ausgabe des Fachmoduls Wasser vom März 2012 angepasst. Für eine erfolgreiche Notifizierung eines Teilbereiches muss die Kompetenz für mindestens 2/3 der aufgeführten Parameter des jeweiligen Teilbereiches nachgewiesen werden. [2]

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 zu Analyseverfahren 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 LÜR-V-Rahmenbedingungen nachgewiesen werden.

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

A. Simon

#### Literatur

[1] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Merkblatt A 3  
Herausg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 10. Lieferung, 2001

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

## Parameterangaben

Probe	Parameter	Einheit	Sollwert	Toleranz unten	Toleranz oben	RSTDMIN [%]	RSTDMAX [%]	rel. STD [%]	Rel. Soll-STD [%]
A	AOX	µg/l	62,333	40,9	88,2	10	25	18,6	18,6
A	CSB	mg/l	51,518	47,1	56,2	4	10	4,4	4,4
A	Phenol-Index	µg/l	53,139	34,4	75,8	10	25	19,1	19,1
A	TNb	mg/l	41,808	32,6	52,2	7,5	15	11,7	11,7
A	TOC	mg/l	20,563	18,2	23,1	5	10	6,0	6,0
B	AOX	µg/l	344,713	272,9	424,8	5	15	11,0	11,0
B	CSB	mg/l	117,196	106,3	128,6	4	10	4,7	4,7
B	Phenol-Index	µg/l	102,328	81,3	125,8	10	25	10,8	10,8
B	TNb	mg/l	114,044	88,8	142,4	7,5	15	11,7	11,7
B	TOC	mg/l	120,46	108,7	132,8	5	10	4,3	5,0
C	AOX	µg/l	848,784	711,3	998,3	5	15	8,4	8,4
C	CSB	mg/l	161,908	146,2	178,4	4	10	5,0	5,0
C	Phenol-Index	µg/l	147,506	118,2	180	10	25	10,4	10,4
C	TNb	mg/l	168,868	126	217,9	7,5	15	13,5	13,5
C	TOC	mg/l	210,821	190,2	232,5	5	10	4,9	5,0

## Zusammenfassung Labormittelwerte

	AOX	CSB	Phenol-Index	TN <sub>b</sub>	TOC
Einheit	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l
009	129,0 E	43,2 E	53,4		20,5
019	60,0	50,5	60,8	43,4	19,8
020	66,0	52,6	53,0	37,6	21,2
031		55,0	47,0	39,1	18,3
034	55,0	54,0	43,0		
035	52,8	53,8	47,0		20,9
037	75,8	51,4	39,5	43,2	20,7
038		52,0	57,0	45,2	20,8
045	60,7	51,4	60,0	43,9	20,0
046	67,4	50,9	50,8	34,9	19,5
056	78,2	49,7	75,0	46,2	24,5 E
061		51,0			
066	73,1	53,2	47,8	40,7	20,7
067	52,2	51,3	88,5 E	40,4	20,2
068	56,0	51,7	50,9	45,3	19,2
085	75,0	47,0 E		50,7	18,8
087	55,9	50,3	46,4	44,8	20,5
101	54,8	52,8	45,0	32,4 E	21,8
106	70,7	50,6	57,0	37,5	20,4
108	58,4	54,2	50,0	46,1	23,0
128		51,9			
140	76,5				
145	52,4	52,9	57,0	42,6	19,9
151	56,0	52,0	63,0	36,7	21,0
158		45,9 E	60,1		
167	134,0 E	54,4	76,0 E	38,5	22,4
183	106,0 E	47,0 E	115,0 E	39,5	20,3
199		51,0	39,6	43,9	22,9
205	50,8	53,0	44,0	42,5	21,3
208	57,2	53,0			
217	65,5	50,9	135,0 E	31,3 E	
222	57,6	52,5	60,8	33,6	20,3
229		51,0			
235	66,0	55,2	50,0	41,0	18,8
248	68,0	51,2		41,1	21,0
250	44,4	53,0	51,0	43,4	20,4
255	70,4	53,7		52,8 E	21,6
256	59,5	46,3 E	44,3		21,9
260	50,6	51,6	50,0	44,0	20,2
269	66,5	50,0	61,5	48,0	
296	67,5	46,7 E			19,0
304		51,2			
319		49,0			
320	54,0	54,0	60,0	44,8	19,5
324	104,0 E	49,1	50,4		20,9
-	--	--	--	--	--
Bewertung	Zu ≤2,000	Zu ≤2,000	Zu ≤2,000	Zu ≤2,000	Zu ≤2,000
Sollwert	62,3	51,5	53,1	41,8	20,6
Rel.Soll-Stdabw.	18,64 %	4,41 %	19,09 %	11,66 %	5,97 %
unt. Toleranzgr.	40,9	47,1	34,4	32,6	18,2
ob. Toleranzgr.	88,2	56,2	75,8	52,2	23,1

Erläuterung der Ausreißertypen

E: Score außerhalb Tol.-Bereich

## Zusammenfassung Labormittelwerte

	AOX	CSB	Phenol-Index	TNb	TOC
Einheit	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l
009	480,0 E	101,0 E	112,0		117,0
019	210,0 E	115,0	113,0	126,0	121,0
020	320,0	115,0	103,0	122,0	119,7
031		105,5 E	92,3	109,2	107,5 E
034	330,0	119,0	88,0		
035	316,0	117,0	102,0		120,0
037	337,0	122,0	79,0 E	116,0	118,0
038		118,0	102,0	121,0	123,0
045	311,0	119,0	102,0	114,0	121,0
046	322,0	117,0	105,0	93,2	122,0
056	436,0 E	111,0	111,0	132,7	132,7
061		114,0			
066	411,0	114,0	98,7	103,0	129,0
067	327,0	115,0	162,0 E	114,0	117,0
068	317,0	129,0 E	101,0	124,0	119,0
085	360,0	122,0		132,0	118,0
087	369,0	120,0	107,0	121,0	119,0
101	333,0	115,0	95,5	73,6 E	131,0
106	428,0 E	123,5	105,0	104,0	118,0
108	350,0	122,0	100,0	127,0	123,0
128		136,0 E			
140	361,0				
145	314,0	113,0	104,0	112,0	116,0
151	380,0	116,0	112,0	103,0	118,0
158		115,0	111,0		
167	373,5	121,2	129,5 E	105,4	124,6
183	494,0 E	117,0	240,0 E	105,5	118,0
199		108,0	81,3	131,0	124,0
205	324,0	123,0	87,0	120,0	133,0 E
208	344,0	126,0			
217	333,0	121,0	182,0 E	92,8	
222	370,0	117,0	104,0	97,1	118,0
229		111,0			
235	352,0	112,0	102,0	102,0	133,0 E
248	360,0	115,0		115,0	121,0
250	251,0 E	118,0	112,0	108,0	113,0
255	320,0	116,0		134,0	124,0
256	208,0 E	118,0	91,3		124,0
260	319,0	115,0	100,0	115,6	119,9
269	328,0	117,0	106,0	118,0	
296	319,0	122,0			117,0
304		120,9			
319		117,0			
320	361,0	120,0	104,0	120,0	110,0
324	403,0	112,0	111,0		116,0
-	--	--	--	--	--
Bewertung	Zu <=2,000	Zu <=2,000	Zu <=2,000	Zu <=2,000	Zu <=2,000
Sollwert	344,7	117,2	102,3	114,0	120,5
Rel.Soll-Stdabw.	10,95 %	4,74 %	10,82 %	11,65 %	5,00 %
unt. Toleranzgr.	272,9	106,3	81,3	88,8	108,7
ob. Toleranzgr.	424,8	128,6	125,8	142,4	132,8

Erläuterung der Ausreißertypen

E: Score außerhalb Tol.-Bereich

## Zusammenfassung Labormittelwerte

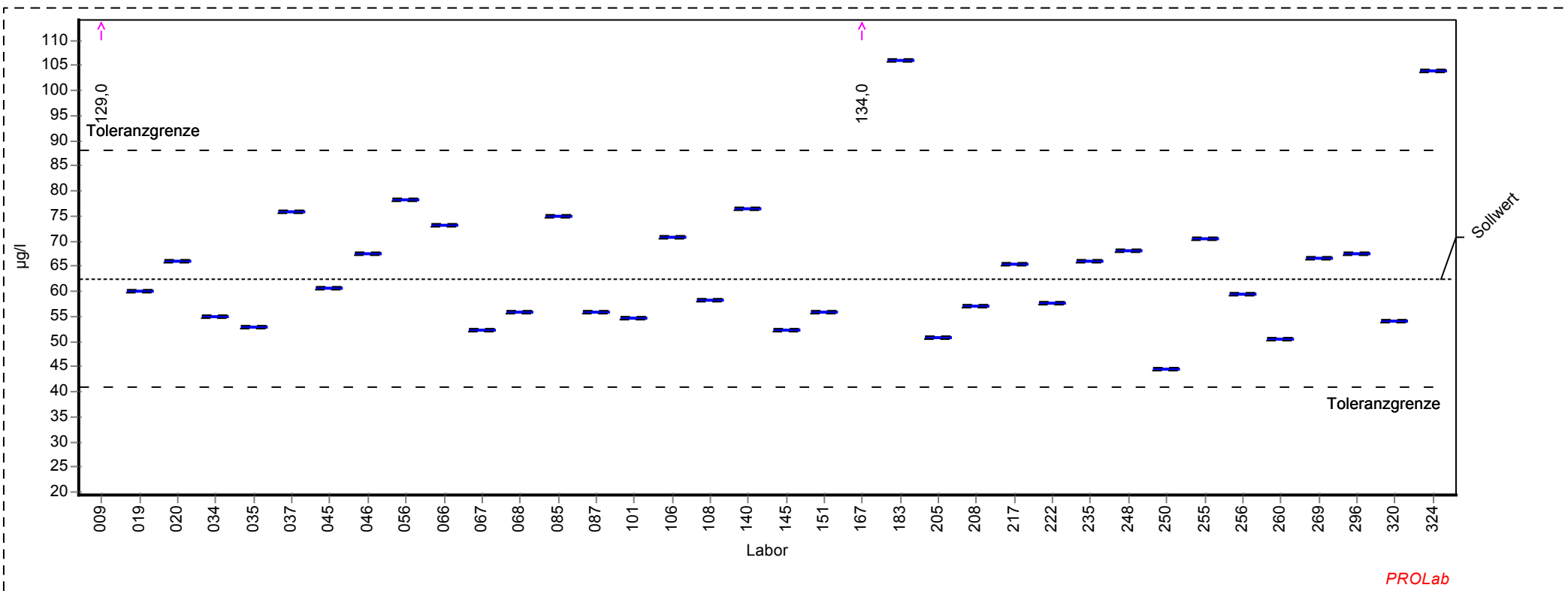
	AOX	CSB	Phenol-Index	TNb	TOC
Einheit	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l
009	1238,0 E	145,0 E	155,0		215,0
019	670,0 E	165,0	159,0	204,0	203,0
020	795,0	161,0	150,0	158,0	206,5
031		138,0 E	130,6	164,9	190,2 E
034	875,0	164,0	134,0		
035	811,0	162,0	141,0		204,0
037	863,0	161,0	112,0 E	177,0	210,0
038		167,0	140,0	179,0	217,0
045	906,0	166,0	160,0	161,0	210,0
046	807,0	160,0	155,0	152,0	205,0
056	818,0	159,8	152,0	188,2	240,7 E
061		153,0			
066	872,0	153,0	147,0	150,0	217,0
067	843,0	156,0	228,0 E	174,0	204,0
068	817,0	168,0	150,0	180,0	210,0
085	875,0	177,0		198,0	206,0
087	863,0	171,0	157,0	177,0	214,0
101	806,0	158,0	143,0	128,0	228,0
106	1050,0 E	170,5	155,0	164,0	210,0
108	847,0	166,0	150,0	192,0	211,0
128		185,0 E			
140	939,0				
145	860,0	180,0 E	148,0	174,0	200,0
151	890,0	161,0	159,0	156,0	203,0
158		163,0	159,0		
167	955,5	161,4	195,0 E	168,0	226,3
183	974,0	160,0	310,0 E	164,1	206,0
199		154,0	120,4	194,0	218,0
205	823,0	166,0	130,0	190,0	228,0
208	884,0	171,0			
217	781,0	170,0	217,0 E	136,0	
222	903,0	163,0	155,0	143,0	209,0
229		148,0			
235	845,0	154,0	134,0	150,0	223,0
248	885,0	167,0		174,0	209,0
250	618,0 E	164,0	140,0	142,0	197,0
255	845,0	150,0		202,0	219,0
256	740,0	157,0	128,0		217,0
260	750,0	164,0	148,0	176,0	212,8
269	861,0	160,0	154,0	171,0	
296	781,0	160,0			204,0
304		163,8			
319		160,0			
320	850,0	169,0	152,0	142,0	191,0
324	904,0	153,0	169,0		212,0
-	--	--	--	--	--
Bewertung	Zu <=2,000	Zu <=2,000	Zu <=2,000	Zu <=2,000	Zu <=2,000
Sollwert	848,8	161,9	147,5	168,9	210,8
Rel.Soll-Stdabw.	8,42 %	4,97 %	10,43 %	13,49 %	5,00 %
unt. Toleranzgr.	711,3	146,2	118,2	126,0	190,2
ob. Toleranzgr.	998,3	178,4	180,0	217,9	232,5

Erläuterung der Ausreißertypen

E: Score außerhalb Tol.-Bereich

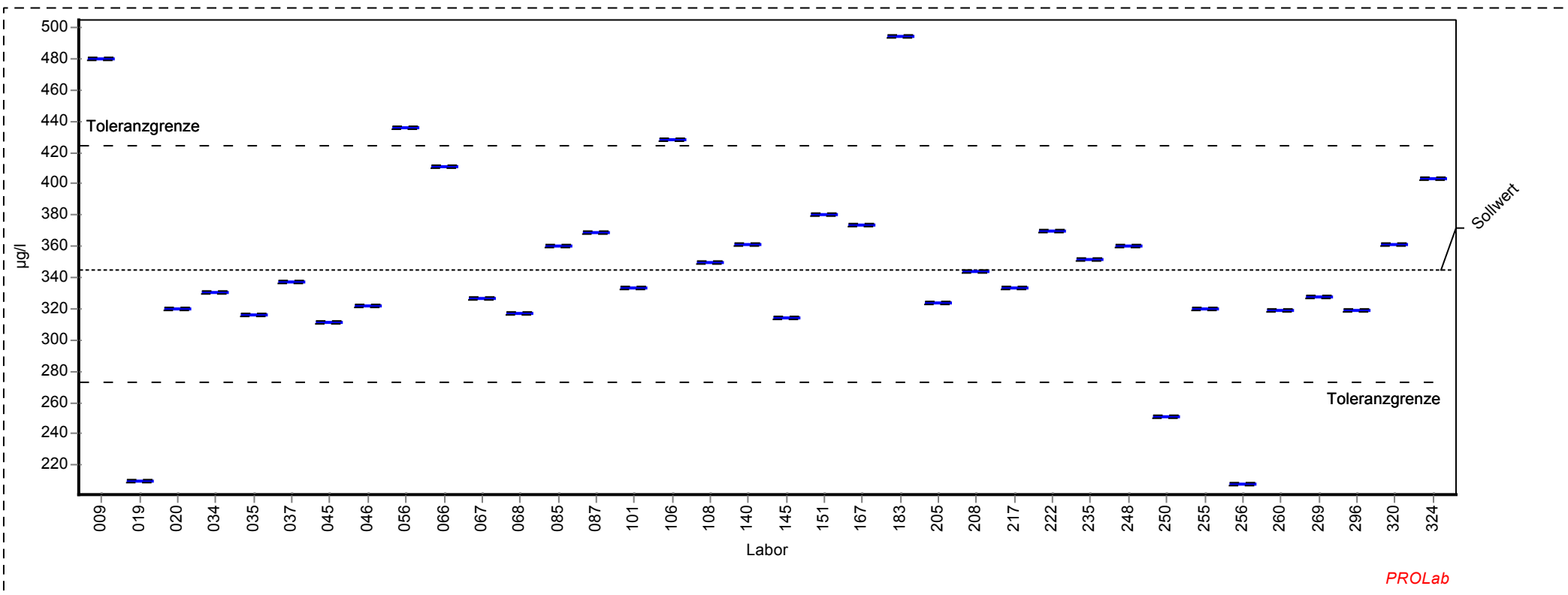
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe A (niedriges Niveau)      **Sollwert:** 62,3 µg/l  
**Merkmal:** AOX      **Rel. Soll-Stdabw.:** 18,64% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 36      **Toleranzbereich:** 40,9 - 88,2 µg/l (|Zu-Score| ≤ 2,00)



## Einzeldarstellung

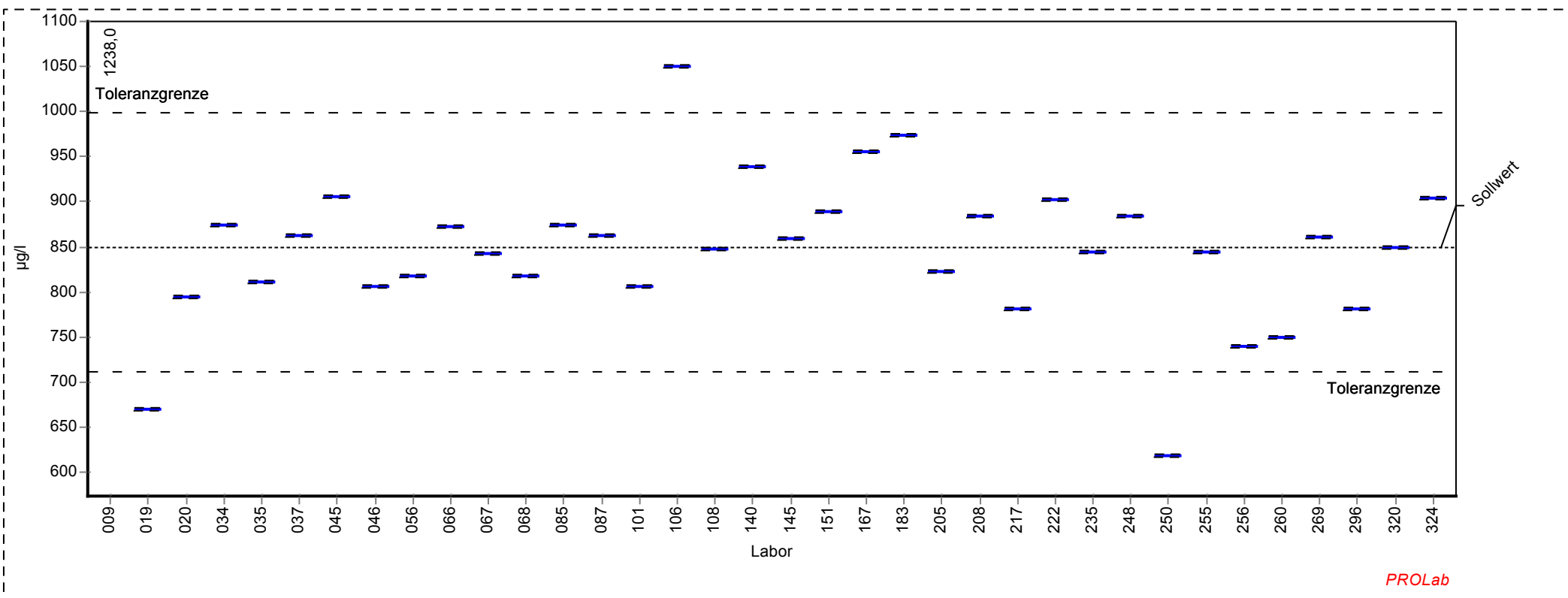
**Probe:** Probe B (mittleres Niveau)      **Sollwert:** 344,7 µg/l  
**Merkmal:** AOX      **Rel. Soll-Stdabw.:** 10,95% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 36      **Toleranzbereich:** 272,9 - 424,8 µg/l (|Zu-Score| ≤ 2,00)





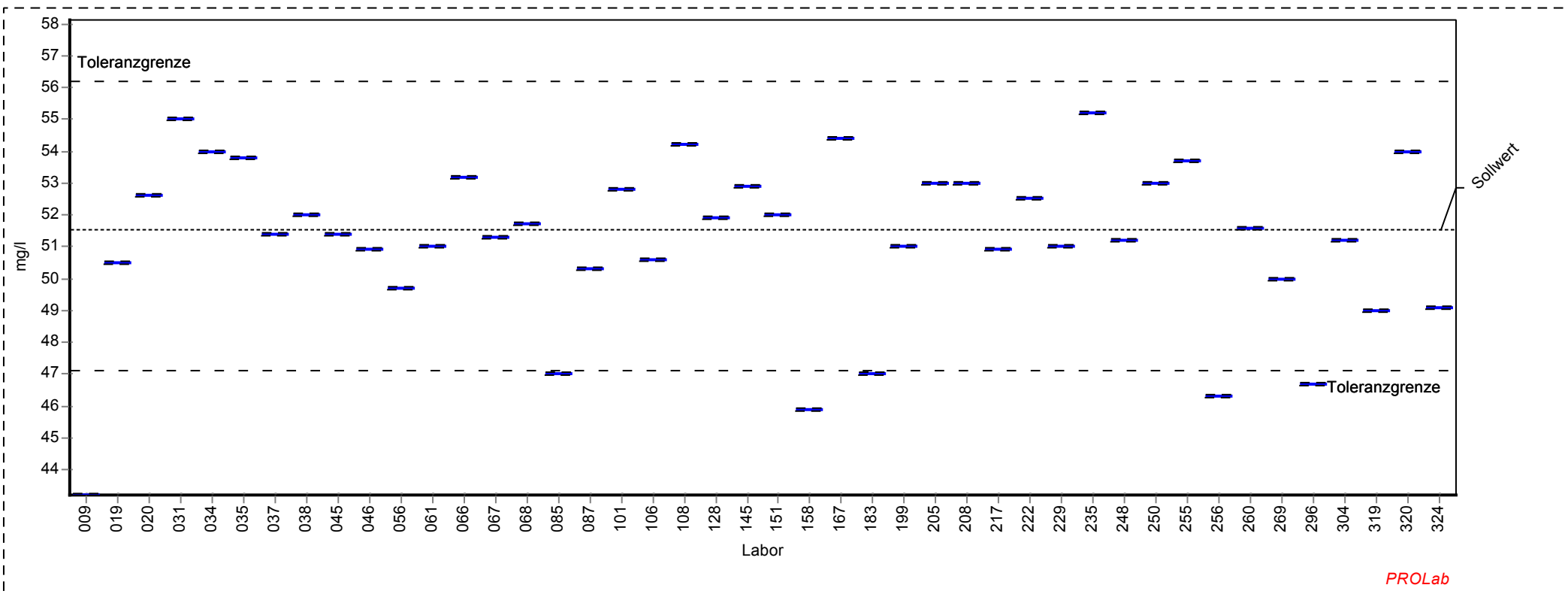
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe C (hohes Niveau)      **Sollwert:** 848,8 µg/l  
**Merkmal:** AOX      **Rel. Soll-Stdabw.:** 8,42% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 36      **Toleranzbereich:** 711,3 - 998,3 µg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



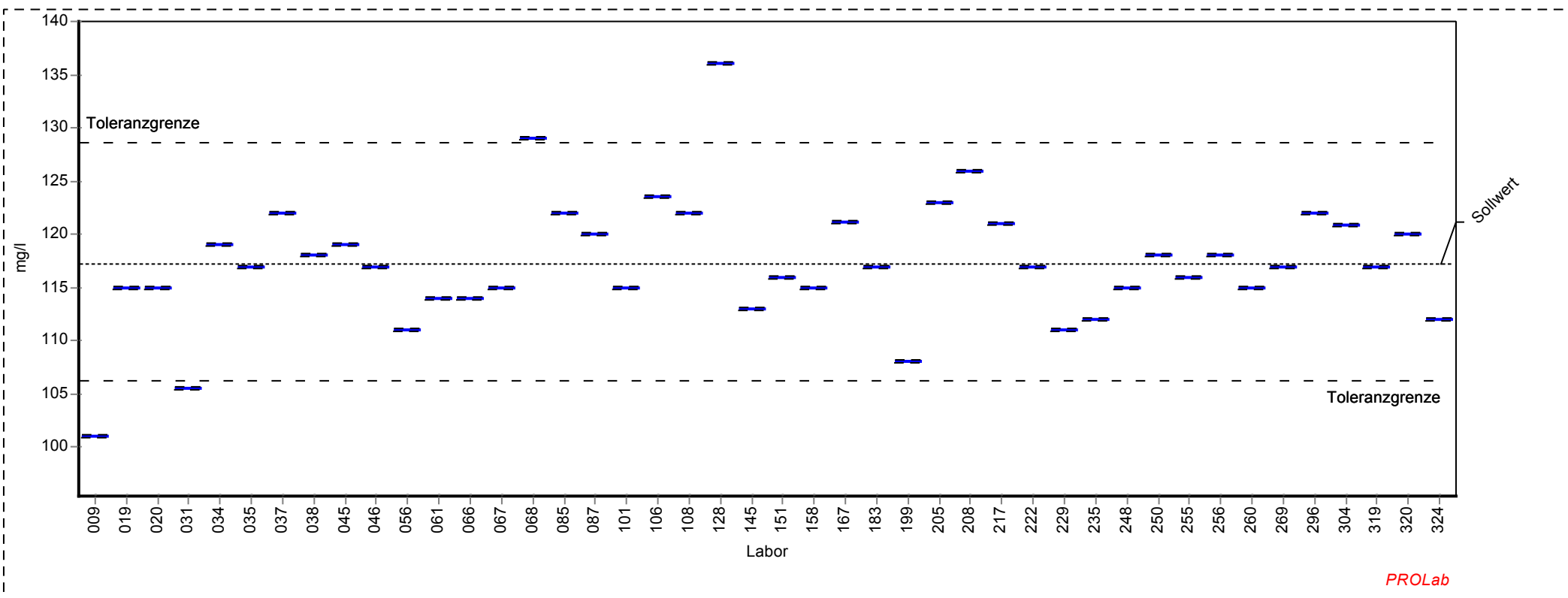
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe A (niedriges Niveau)      **Sollwert:** 51,5 mg/l  
**Merkmal:** CSB      **Rel. Soll-Stdabw.:** 4,41% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 44      **Toleranzbereich:** 47,1 - 56,2 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



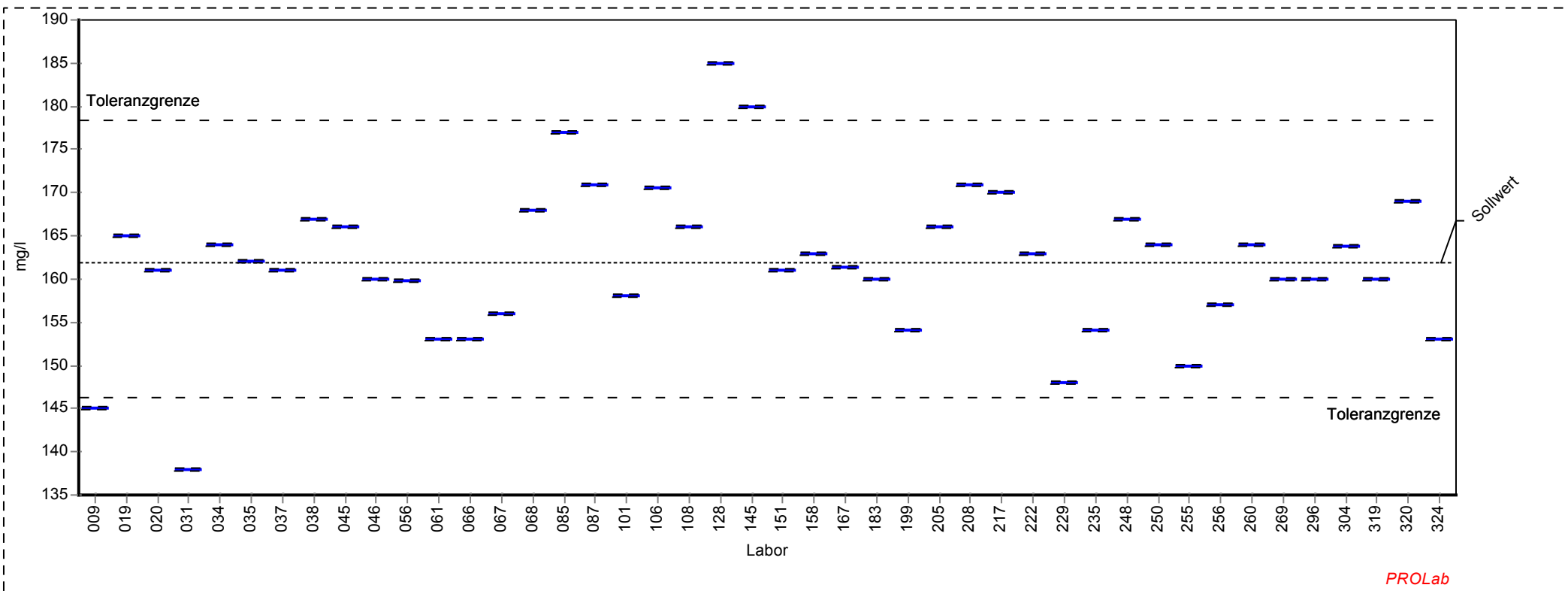
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe B (mittleres Niveau)      **Sollwert:** 117,2 mg/l  
**Merkmal:** CSB      **Rel. Soll-Stdabw.:** 4,74%  
**Anzahl Labore:** 44      **Toleranzbereich:** 106,3 - 128,6 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



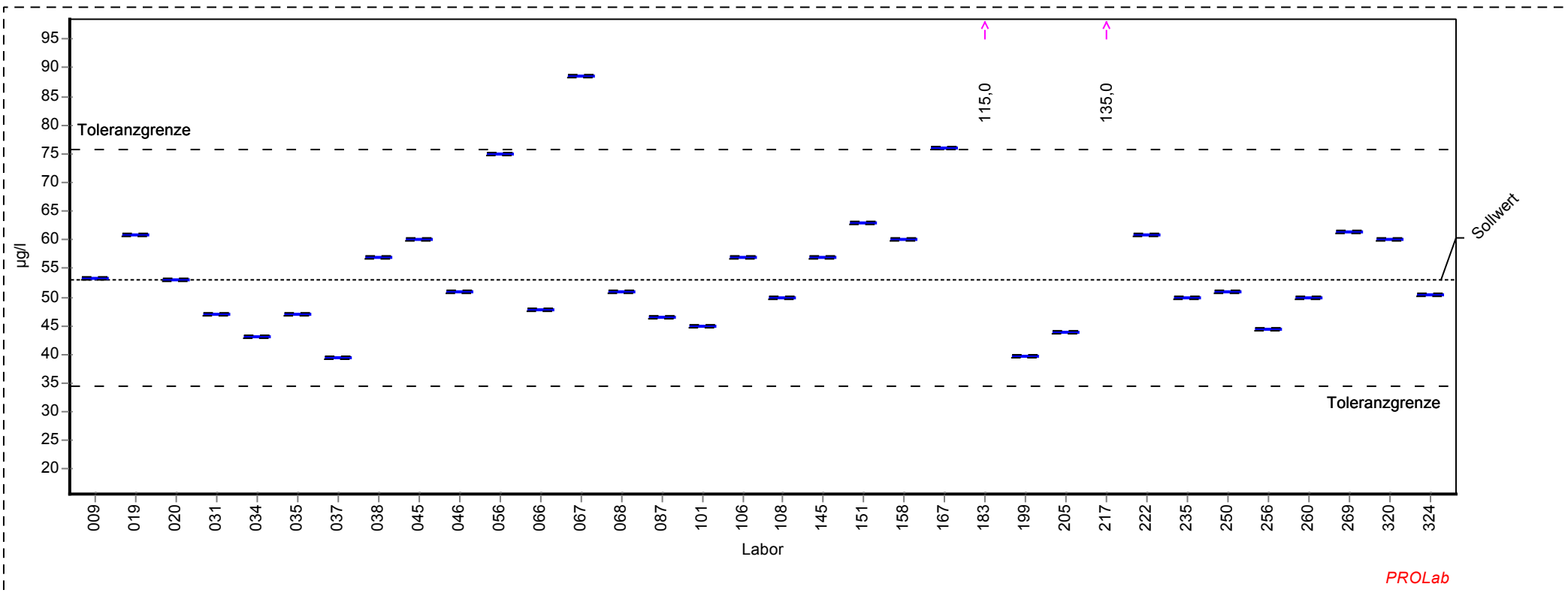
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe C (hohes Niveau)      **Sollwert:** 161,9 mg/l  
**Merkmal:** CSB      **Rel. Soll-Stdabw.:** 4,97% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 44      **Toleranzbereich:** 146,2 - 178,4 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



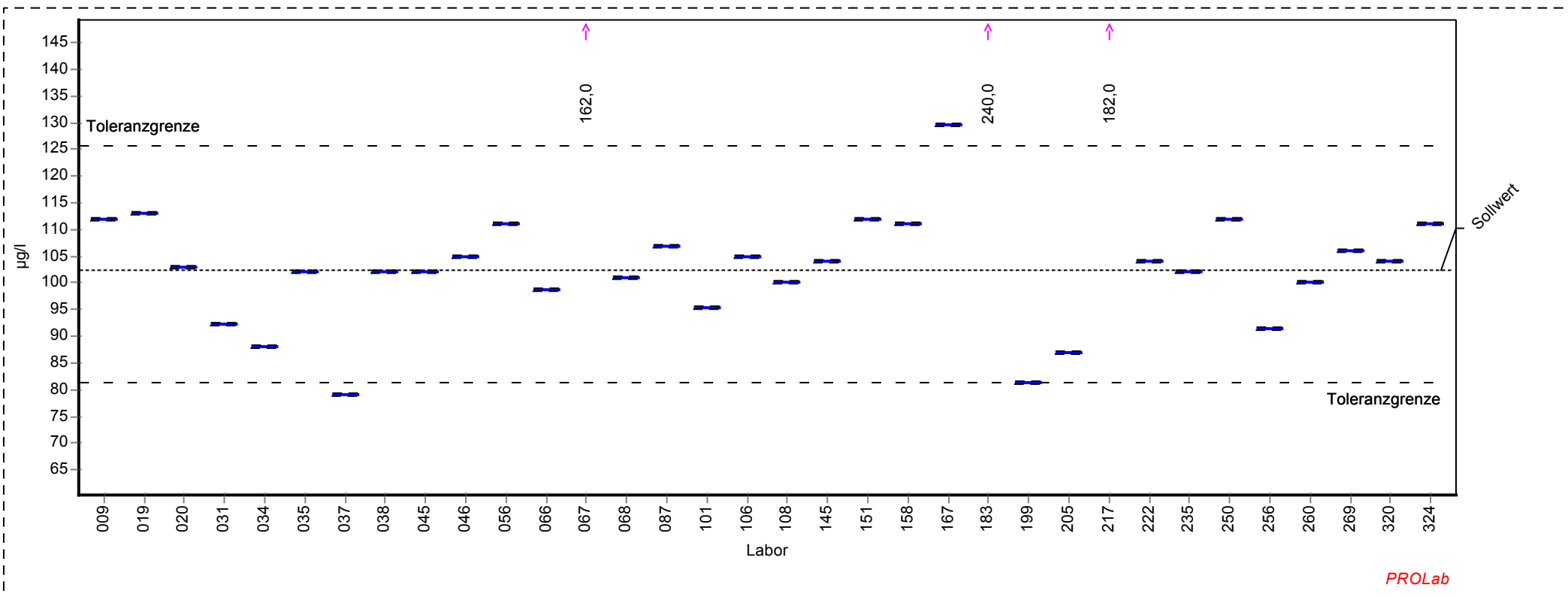
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe A (niedriges Niveau)      **Sollwert:** 53,1 µg/l  
**Merkmal:** Phenol-Index                    **Rel. Soll-Stdabw.:** 19,09% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 34                            **Toleranzbereich:** 34,4 - 75,8 µg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



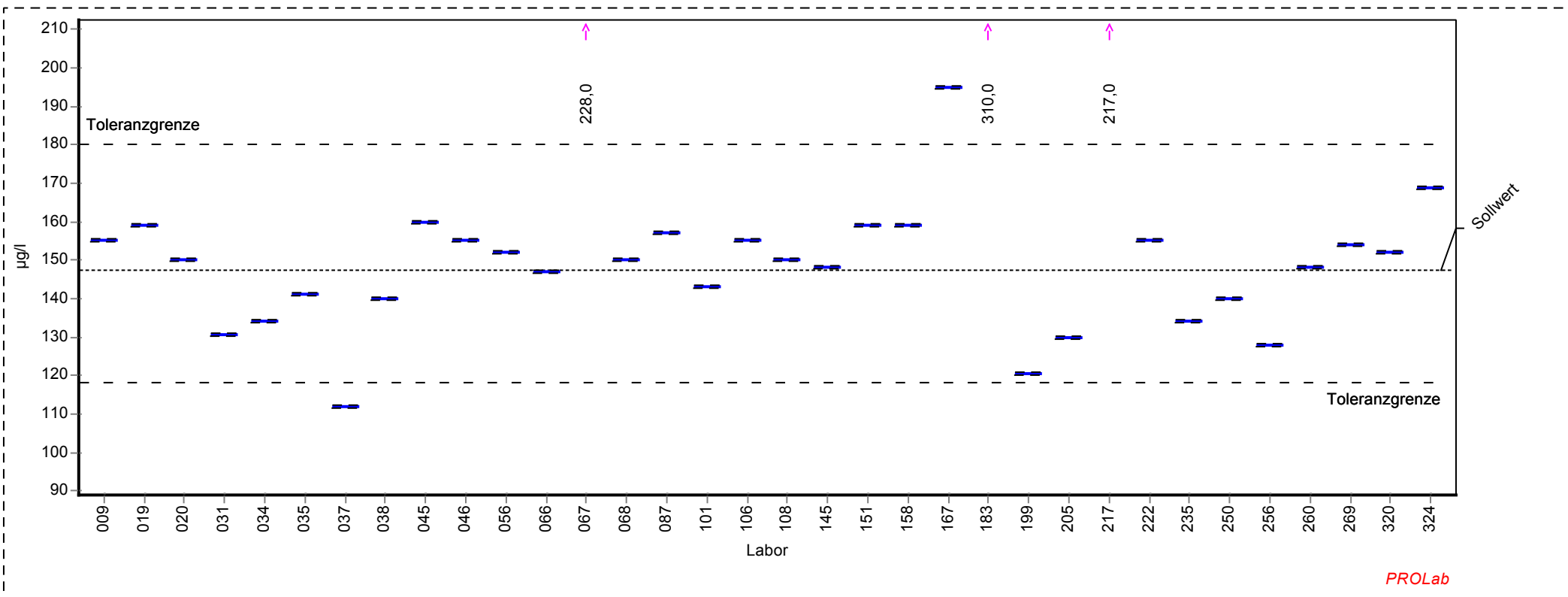
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe B (mittleres Niveau)      **Sollwert:** 102,3 µg/l  
**Merkmal:** Phenol-Index                      **Rel. Soll-Stdabw.:** 10,82% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 34                              **Toleranzbereich:** 81,3 - 125,8 µg/l (|Zu-Score| ≤ 2,00)



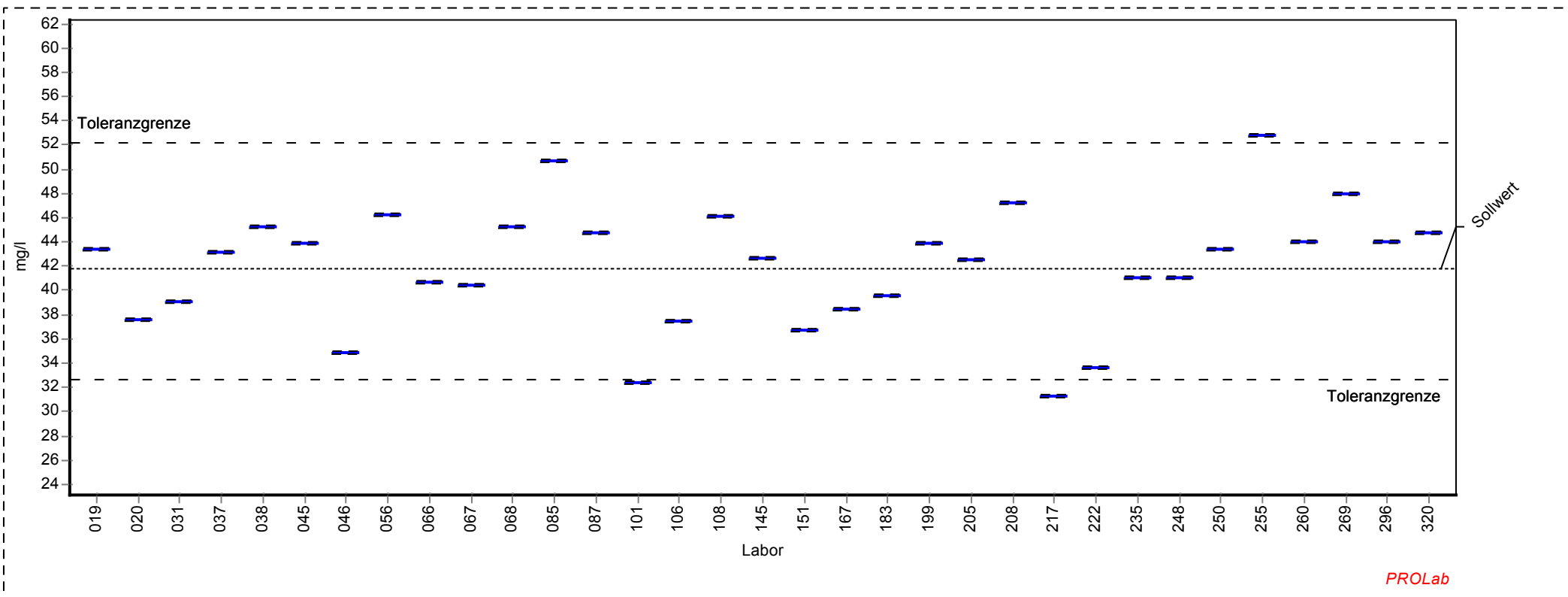
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe C (hohes Niveau) **Sollwert:** 147,5 µg/l  
**Merkmal:** Phenol-Index **Rel. Soll-Stdabw.:** 10,43% (Limited)  
**Anzahl Labore:** 34 **Toleranzbereich:** 118,2 - 180,0 µg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



# Einzeldarstellung

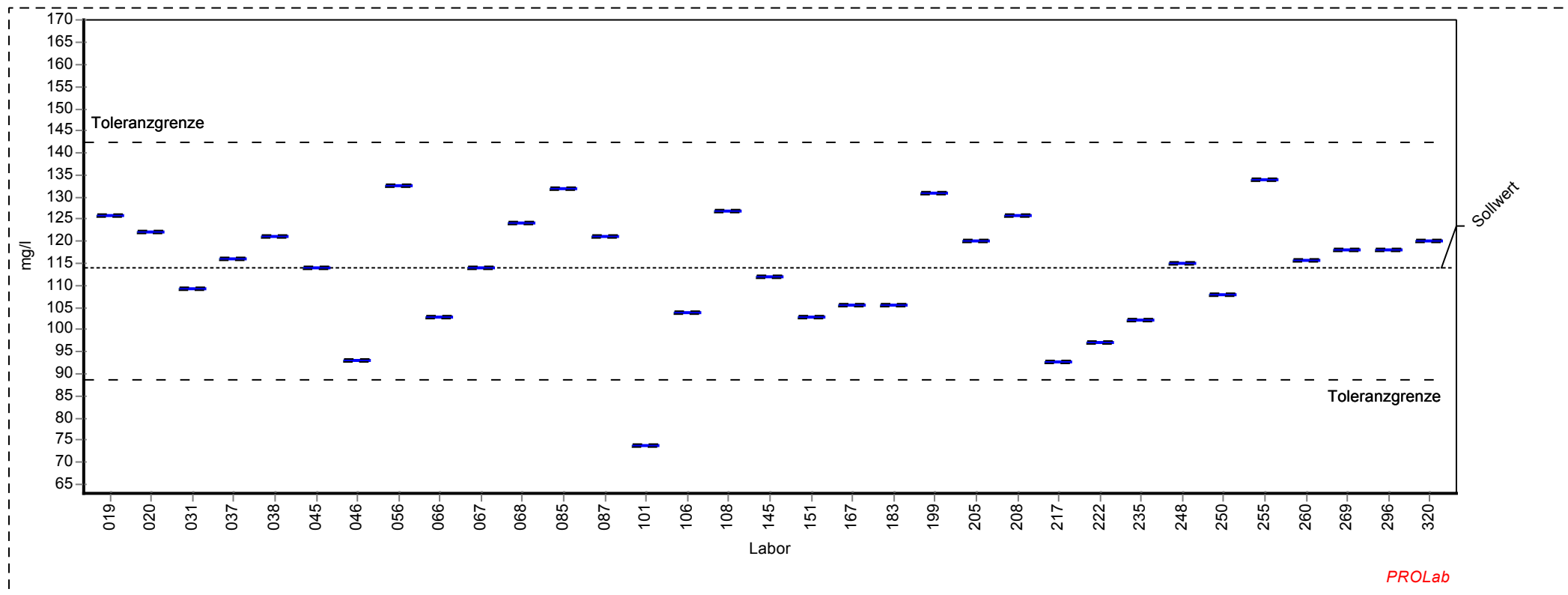
**Probe:** Probe A (niedriges Niveau)      **Sollwert:** 41,8 mg/l  
**Merkmal:** TNb      **Rel. Soll-Stdabw.:** 11,66%  
**Anzahl Labore:** 33      **Toleranzbereich:** 32,6 - 52,2 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)





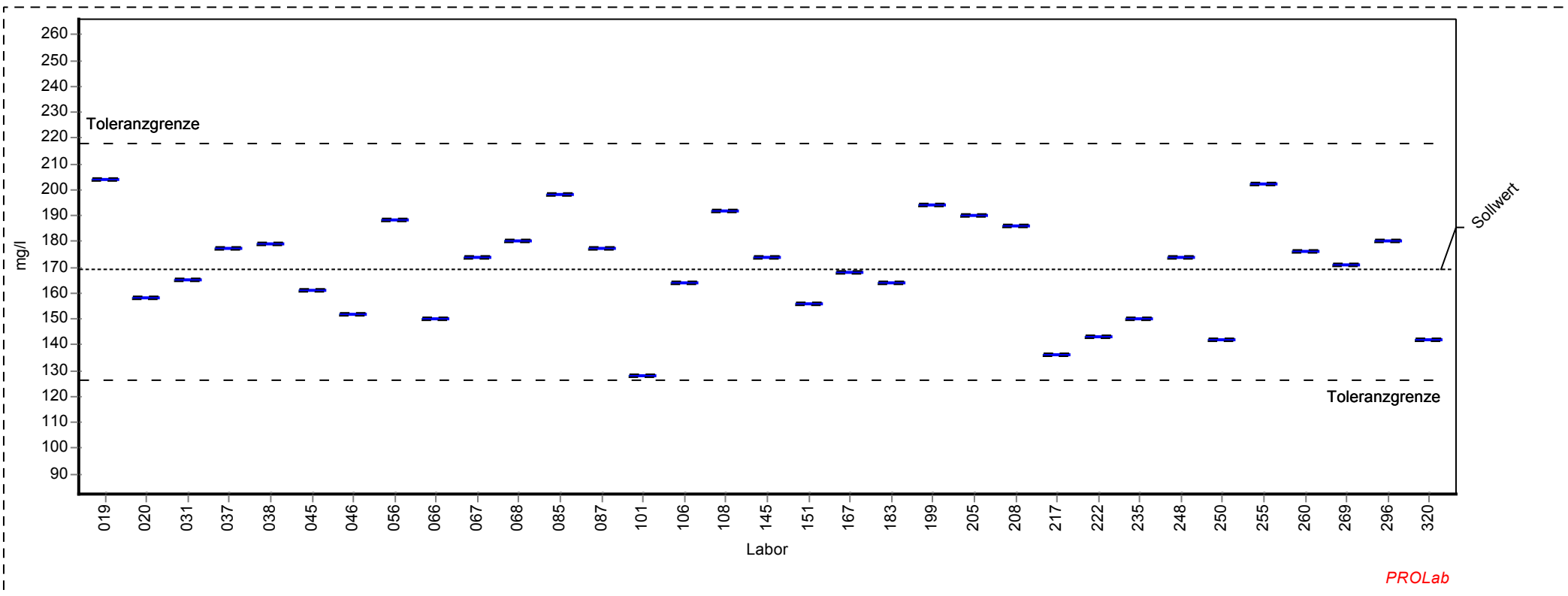
## Einzeldarstellung

Probe: Probe B (mittleres Niveau) Sollwert: 114,0 mg/l  
 Merkmal: TNb Rel. Soll-Stdabw.: 11,65%  
 Anzahl Labore: 33 Toleranzbereich: 88,8 - 142,4 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



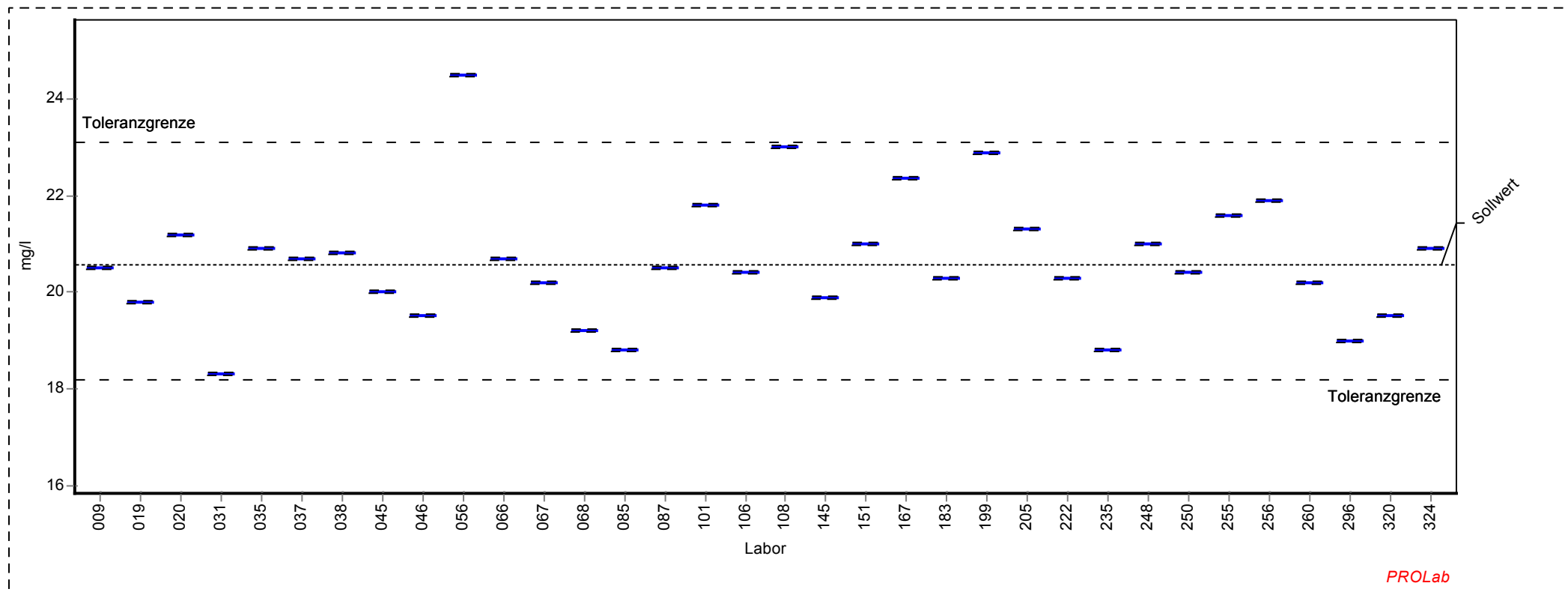
# Einzeldarstellung

**Probe:** Probe C (hohes Niveau)      **Sollwert:** 168,9 mg/l  
**Merkmal:** TNb      **Rel. Soll-Stdabw.:** 13,49%  
**Anzahl Labore:** 33      **Toleranzbereich:** 126,0 - 217,9 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



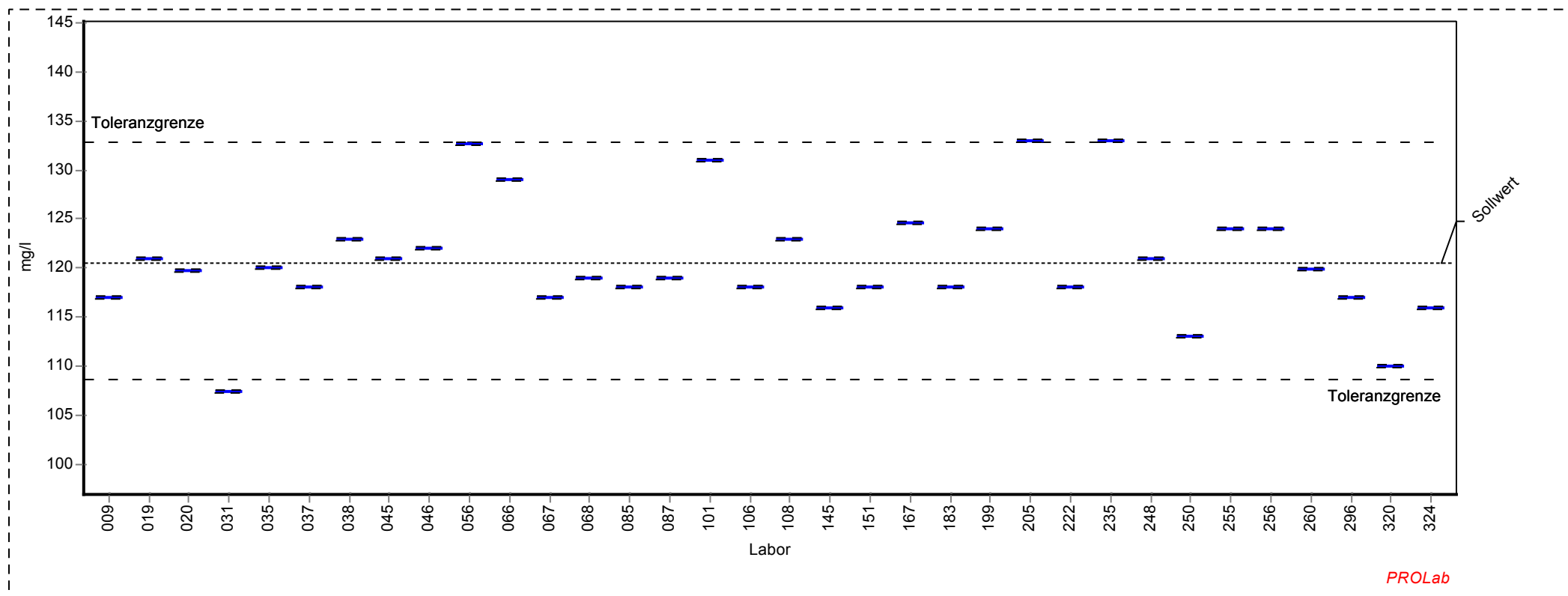
## Einzeldarstellung

Probe: Probe A (niedriges Niveau) Sollwert: 20,6 mg/l  
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 5,97% (Limited)  
Anzahl Labore: 34 Toleranzbereich: 18,2 - 23,1 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



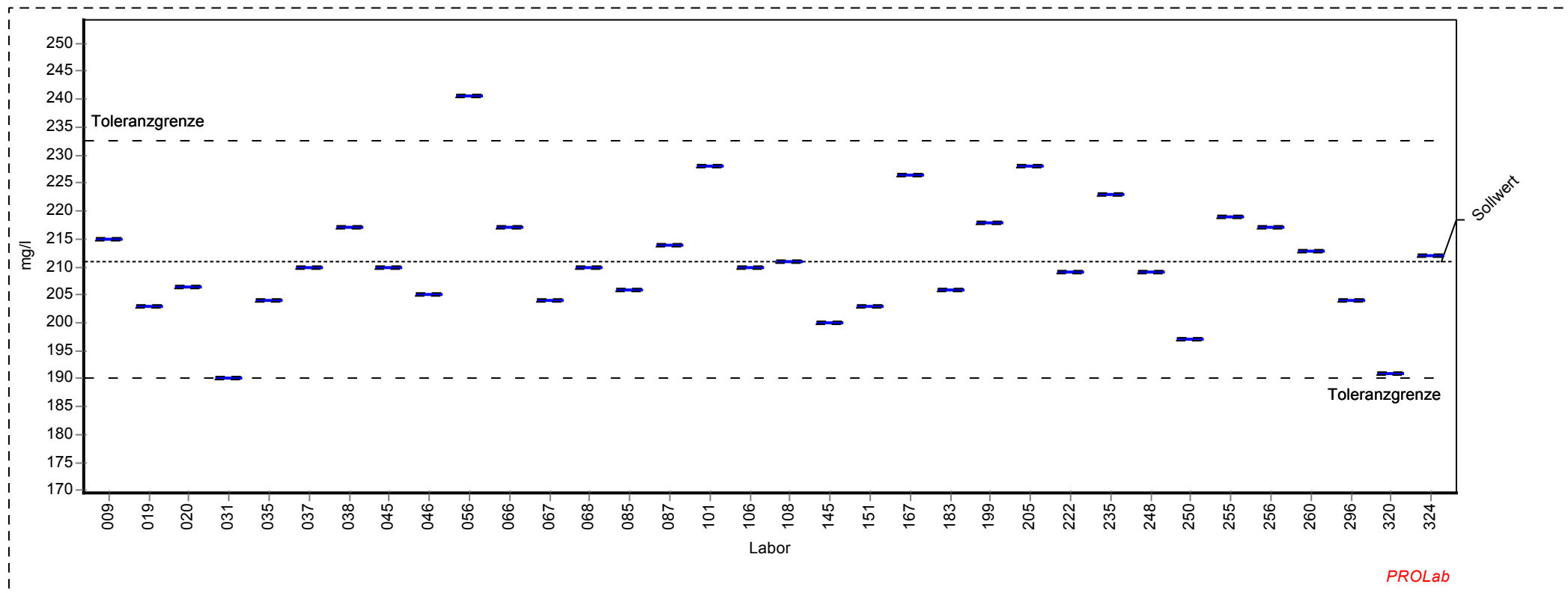
## Einzeldarstellung

Probe: Probe B (mittleres Niveau) Sollwert: 120,5 mg/l  
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 5,00% (Limited)  
Anzahl Labore: 34 Toleranzbereich: 108,7 - 132,8 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



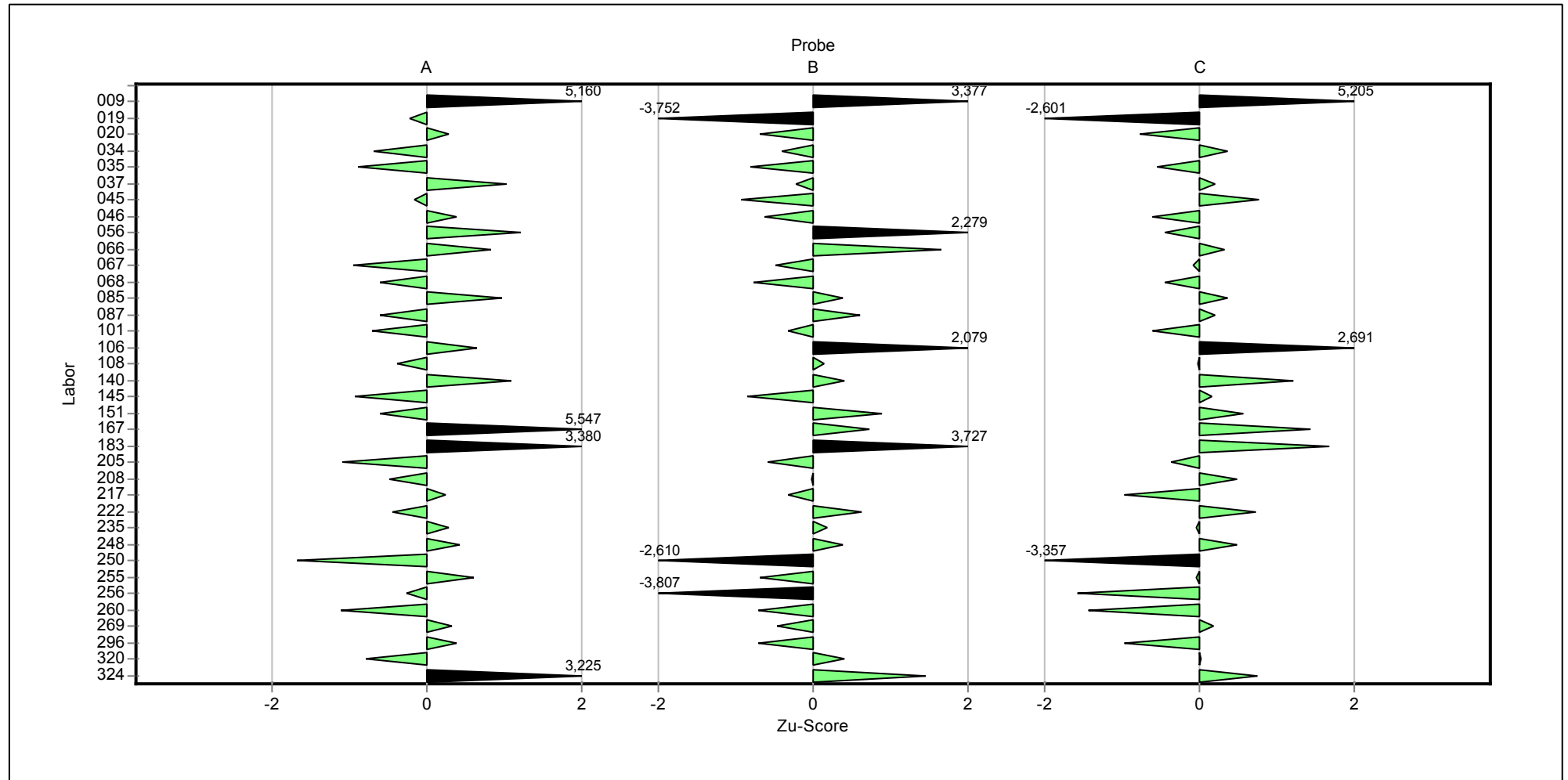
## Einzeldarstellung

Probe: Probe C (hohes Niveau) Sollwert: 210,8 mg/l  
Merkmal: TOC Rel. Soll-Stdabw.: 5,00% (Limited)  
Anzahl Labore: 34 Toleranzbereich: 190,2 - 232,5 mg/l (|Zu-Score| <= 2,00)



# Übersicht Zu-Scores

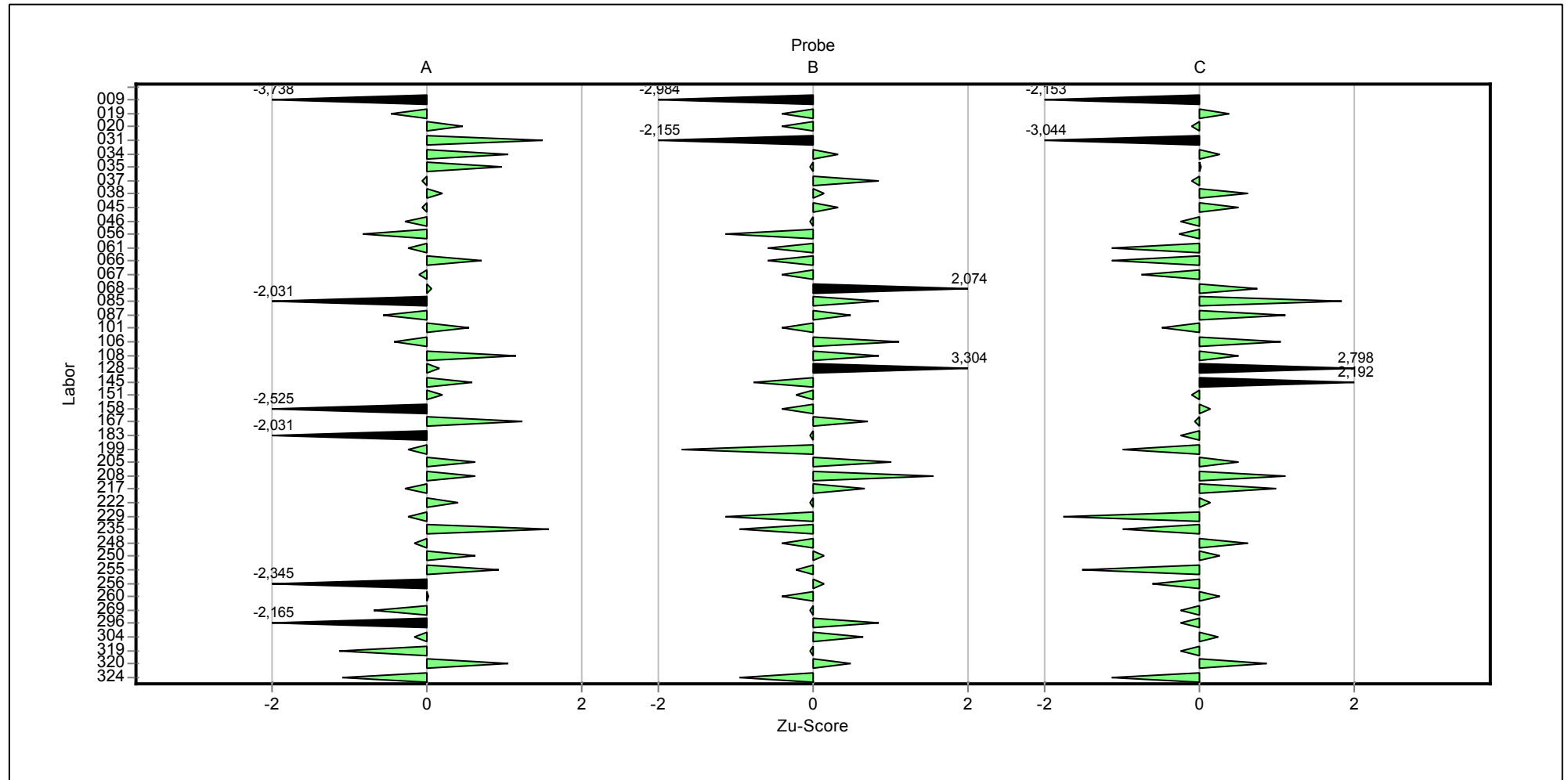
Merkmal: AOX



03.12.2013

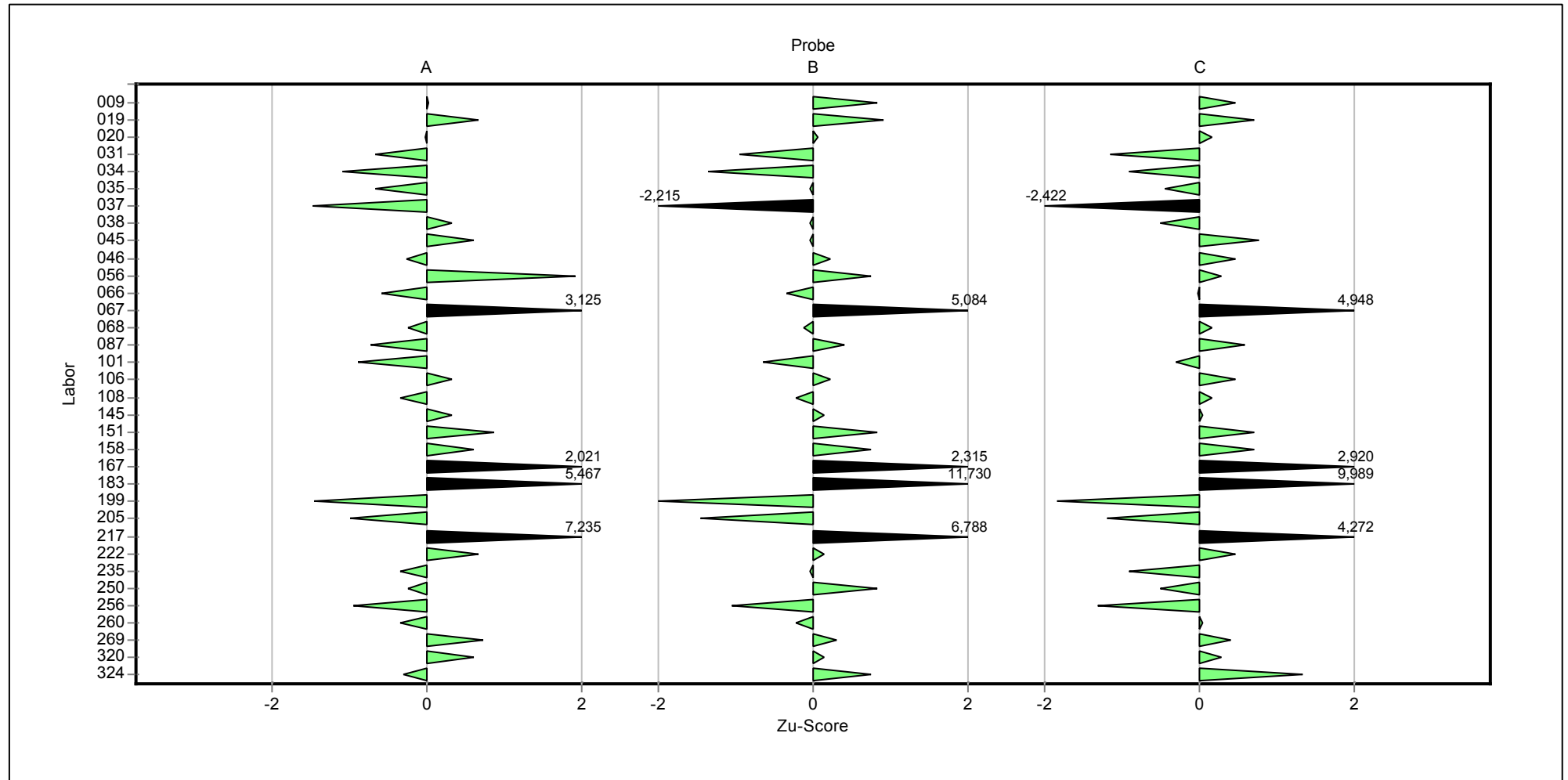
# Übersicht Zu-Scores

Merkmal: CSB



# Übersicht Zu-Scores

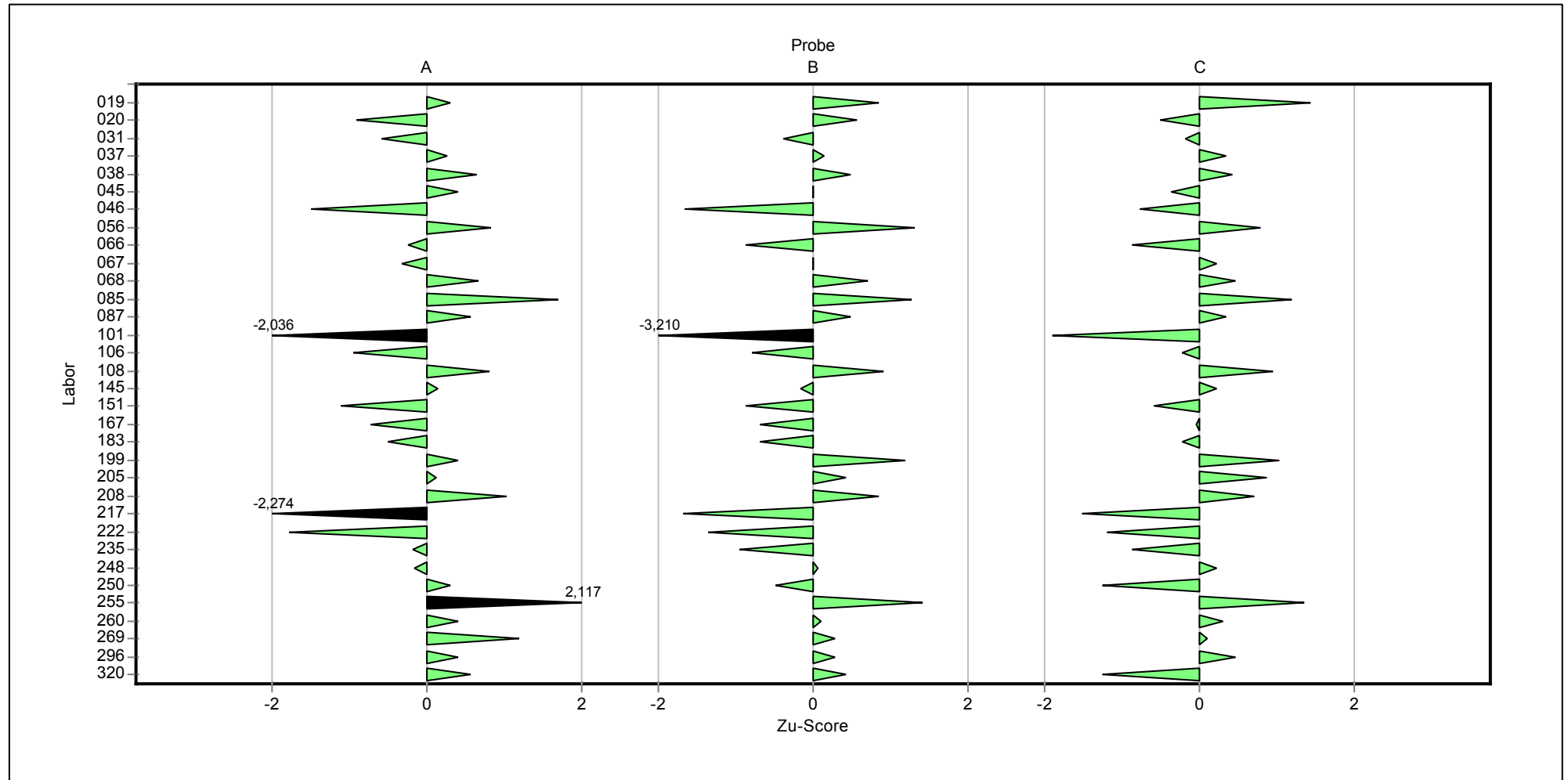
Merkmal: Phenol-Index





# Übersicht Zu-Scores

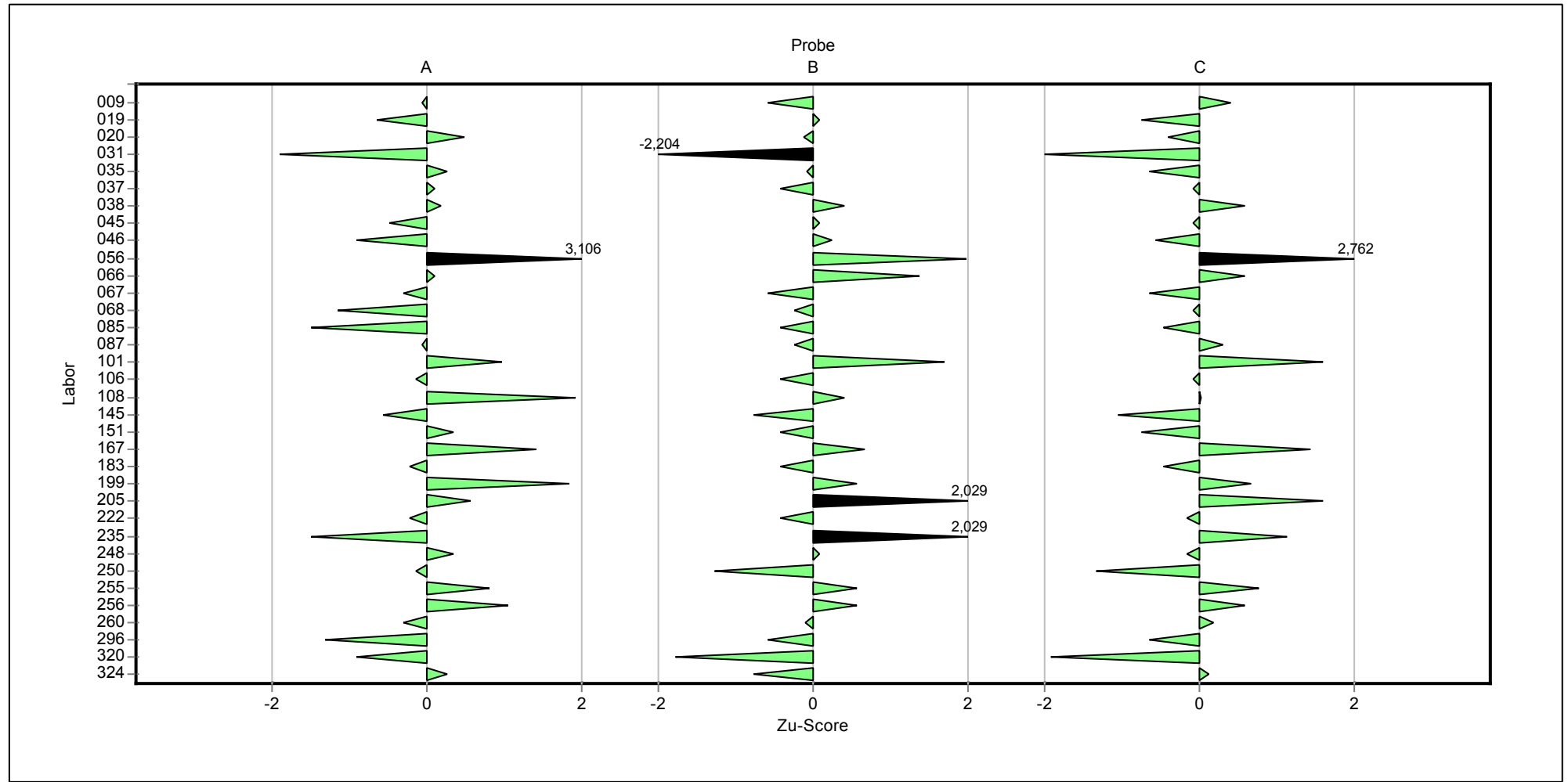
Merkmal: TNb



03.12.2013

# Übersicht Zu-Scores

Merkmal: TOC



03.12.2013