

Stand: **26.07.2016**

## **Rahmenbedingungen zum 43. Länderübergreifenden Ringversuch – Ionen in Abwasser, 11/2016**

### **Parameter**

- Ammonium-Stickstoff
- Nitrat-Stickstoff
- Nitrit-Stickstoff
- Gesamt-Phosphor
- Cyanid, gesamt
- Cyanid, leicht freisetzbar
- Chrom (VI)

### **Matrix**

Kommunales Abwasser, abgesetzt, filtriert

### **Zuständiger Ringversuchsveranstalter**

Der Ringversuch wird vom Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg (Federführung), der AQS Baden-Württemberg und dem NLWKN Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Hildesheim, durchgeführt. Eine Aufteilung der Teilnehmer erfolgt nach Vorliegen sämtlicher Anmeldungen. Über Ihren zuständigen Veranstalter werden Sie zeitnah informiert.

### **Termine**

Anmeldung bis: **26. August 2016**

Die Anmeldungen erfolgen zentral beim

**Institut für Hygiene und Umwelt  
Marckmannstraße 129 b  
20539 Hamburg**

Bei Rückfragen wenden Sie sich bitte an:  
Frau Dr. Karla Ludwig-Baxter  
Tel.: 040-42845-3645  
Fax: 040-4273-10891  
E-Mail: karla.ludwig-baxter@hu.hamburg.de

Nach der Anmeldung erhalten Sie ein gestempeltes FAX zur Bestätigung des Einganges Ihrer verbindlichen Registrierung. Von dem für Sie zuständigen Veranstalter werden Sie ca. 4 Wochen nach Anmeldeschluss eine zusätzliche Bestätigung Ihrer Anmeldung erhalten. Erst dadurch kommt mit dem jeweiligen Veranstalter ein rechtsgültiger Vertrag zustande. Bitte senden Sie diesem Veranstalter eine ggf. notwendige förmliche Bestellung zu.

Sollte nach Anmeldung zum 43. LÜRv bis 5 Wochen vor Probenverteilung (s. u.) kein weiteres Schreiben mit weiteren Ringversuchsdetails bei Ihnen eingegangen sein, sind diese telefonisch anzufordern.

Probenverteilung: **07. November 2016**  
Versand per Paketdienst/Expressdienst  
Probenankunft: **08. November 2016**  
Eintreffen der Proben im Labor spätestens **12:00 Uhr**  
Analytik bis: **18. November 2016**

**Ergebnisabgabe: bis 25. November 2016, 24:00 Uhr, schriftlich (Post, Fax) beim Ver-anstalter, Achtung! Ausschlussfrist, Eingangsdatum entscheidet! Später eingehende Werte werden nicht akzeptiert!**

**Probendetails**

- 3 Proben zur Bestimmung von  $NH_4-N$ ,  $NO_3-N$  in 1000 ml Glasflaschen mit Schraubverschluss;  
Konservierung: Kühlung (4°C)
- 3 Proben zur Bestimmung von  $NO_2-N$  in 100 ml Glasflaschen mit Schraubverschluss  
Konservierung: Kühlung (4°C)
- 3 Proben zur Bestimmung von  $P_{gesamt}$  in 500 ml Kunststoffflaschen mit Schraubverschluss  
Konservierung:  $HNO_3$  (pH ca. 2,1), Kühlung (4°C)
- 3 Proben zur Bestimmung von  $CN_{leicht\ freisetzbar}$ ,  $CN_{gesamt}$  in 500 ml Glasflaschen mit Schraubverschluss;  
Konservierung: NaOH (pH 11,4); Kühlung (4°C)
- 3 Proben zur Bestimmung von Chrom (VI) in 250 ml Kunststoffflaschen mit Schraubverschluss  
Konservierung: NaOH (pH 9), Kühlung (4°C)

**Zugelassene Analysenverfahren**

Parameter	Analysenmethode
$NH_4-N$	<b>DIN EN ISO 11732 : 2005-05 (E23)</b> DIN EN ISO 11732 : 1997-09 (E23) DIN 38406-E 5 : 1983-10 DIN ISO 15923-1 : 2014-07 (D49)
$NO_3-N$	<b>DIN EN ISO 10304-1 : 2009-07 (D20)</b> DIN EN ISO 10304-2 : 1996-11 (D20) DIN EN ISO 13395 : 1996-12 (D28) DIN 38405-D 9 : 2011-09 DIN 38405-D 9-2 / 9-3 : 1979-05 DIN ISO 15923-1 : 2014-07
$NO_2-N$	<b>DIN EN 26777 : 1993-04 (D10)</b> DIN EN ISO 10304-2 : 1996-11 (D20) DIN EN ISO 10304-1 : 2009-07 (D20) DIN EN ISO 13395 : 1996-12 (D28) DIN EN ISO 15923-1 : 2014-07 (D49)
$P_{gesamt}$	<b>DIN EN ISO 6878 : 2004-09 (D11)</b> DIN EN ISO 11885 : 1998-04 (E22) DIN EN ISO 11885 : 2009-09 (E22) DIN EN ISO 17294-2 : 2005-02 (E29) DIN EN 1189: 1996-12, Ziffer 6 (D11) DIN EN 1189: 1996-12, Ziffer 7 (D11) DIN EN ISO 15681-1 : 2005-05 (D45) DIN EN ISO 15681-2 : 2005-05 (D46)
$CN_{leicht\ freisetzbar}$	<b>DIN 38405-D13-2 : 1981-02</b> DIN EN ISO 14403 : 2002-07 (D6) DIN EN ISO 14403-1 : 2012-10 (D2) DIN EN ISO 14403-2 : 2012-10 (D3)
$CN_{gesamt}$	<b>DIN 38405-D13-1 : 1981-02</b> DIN EN ISO 14403 : 2002-07 (D6) DIN EN ISO 14403-1 : 2012-10 (D2) DIN EN ISO 14403-2 : 2012-10 (D3)
Cr (VI)	<b>DIN 38405-D 24 : 1987-05</b> DIN EN ISO 10304-3 : 1997-11 (D22), Abschn. 6 (gelöstes Chromat) DIN EN ISO 23913 : 2009-09 (D41)

Stand: **26.07.2016**

Die Ausrichter behalten sich vor, die Anwendung der vorgeschriebenen Normen stichprobenhaft durch Nachforderung der Rohdaten zu überprüfen. Die Dokumentation der Rohdaten ist daher mindestens bis zur Vorlage des Abschlussberichtes aufzubewahren, um ggf. die Einhaltung der vorgeschriebenen Normen überprüfen zu können.

**Die Wahl der Analysenverfahren kann ggf. durch länderspezifische Regelungen weiter eingeschränkt sein (s. u.).**

Andere Analysenverfahren sind nicht zugelassen und ihre Anwendung führt zu einer negativen Bewertung.

### **Arbeitsbereich**

Bei der Auswahl der Verfahren ist sicherzustellen, dass folgende untere Grenzen des Arbeitsbereichs erreicht werden können:

<b>Parameter</b>	<b>Untere Grenze des Arbeitsbereichs in [mg/l]</b>
Ammonium-Stickstoff	1,0
Nitrat-Stickstoff	2,0
Nitrit-Stickstoff	0,05
Phosphor, gesamt	0,25
Cyanid, gesamt	0,1
Cyanid, leicht freisetzbar	0,05
Chrom (VI)	0,05

### **Konzentrationen**

In den Ringversuchsproben können Konzentrationen enthalten sein, die deutlich über den Konzentrationen in Routineproben liegen. Gemäß DIN EN ISO/IEC 17043 muss der Ringversuchsveranstalter angemessene Vorsichtsmaßnahmen zu Verhinderung der Fälschung von Ergebnissen treffen. Dazu muss das Verhältnis aus dem gesamten Konzentrationsbereich und den Toleranzbereichen ausreichend groß sein.

### **Durchführung der Analytik**

Die Proben sind vom Teilnehmerlabor vollständig selbst **wie Routineproben** zu untersuchen (im eigenen Labor mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik ist nicht zulässig. Die Dokumentation der Rohdaten ist vorzuhalten.

**Die Proben sind in der Zeit vom 08.11. bis zum 18.11.2016 zu untersuchen.**

### **Angabe des Ergebnisses**

Es sind je Probe zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen. Anzugeben ist der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in **mg/l** mit **3** signifikanten Stellen.

### **Auswertemethodik**

Die statistische Auswertung der Daten dieses Ringversuchs erfolgt nach DIN 38402 - A 45 „Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien“ mit Hilfe des kombinierten Schätzverfahrens Hampel/Q-Methode, ein Verfahren der robusten Statistik.

Als zugewiesener Wert  $x_{pt}$  (früher  $m_{soil}$ ) wird der Hampel-Schätzer verwendet, weil keine ausreichend rückführbaren Referenzwerte zur Verfügung stehen. Die mit der Q-Methode berechneten Vergleichsstandardabweichungen  $s_R$  werden zunächst als Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  (früher  $s_{soil}$ ), die zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen werden, festgelegt.

Alternativ kann zur Festlegung der Standardabweichung, die für die Berechnung der  $z_u$ -Scores verwendet wird, die in Abschnitt 10.3 der DIN 38402 - A45:2014-06 beschriebene Varianzfunktion verwendet werden. Die Entscheidung über die Anwendung erfolgt nach Vorlage aller Daten durch den Ringversuchsveranstalter.

Für die Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung werden folgende Ober- und Untergrenzen festgelegt:

Parameter	Grenzen für $\sigma_{pt}$ in %	
	Untergrenze	Obergrenze
NH <sub>4</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N, NO <sub>2</sub> -N, P <sub>gesamt</sub>	5	10
Cyanid, leicht freisetzbar	15	30
Cyanid, gesamt	10	25
Chrom VI	5	15

Aus zugewiesenem Wert  $x_{pt}$  und Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  wird für jeden Messwert  $x$  nach folgender Formel ein z-Score berechnet:

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

Dieser z-Score wird gemäß den Vorgaben des LAWA-Merkblatts A-3 mittels Korrekturfaktoren zu  $z_U$ -Scores modifiziert.

Als Toleranzgrenze wird  $|z_U|=2,0$  festgelegt.

### ***Bewertung der Parameter***

Ein Parameter ist dann erfolgreich bestimmt, wenn mindestens 2 von 3 Werten eines Parameters innerhalb der Toleranzgrenzen liegen.

Als nicht erfolgreich analysiert gelten:

- 1) Werte, die nicht im Toleranzbereich liegen,
- 2) Nicht bestimmte Werte,
- 3) Werte, die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs“ angegeben werden,
- 4) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren,
- 5) Werte, die mit einem von den vorgegebenen Analysenverfahren abweichenden Verfahren/Aufschluss ermittelt werden und
- 6) Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintreffen.

Falls Ihr Labor eine Notifizierung besitzt, kann sich Ihre für Sie zuständige notifizierende Stelle eine zusätzliche Gesamtbewertung des Ringversuchs vorbehalten.

### ***Ausfall von Proben oder Parametern***

Bei Ausfällen von Proben oder Parametern durch einen Fehler des Veranstalters muss der Ringversuch seitens des Ringversuchsveranstalters nicht wiederholt werden, sofern folgende Bedingungen eingehalten werden:

- Gleichbehandlung aller Teilnehmer des betreffenden Ausrichters
- die Teilnehmer der anderen Ausrichter dürfen keine gravierenden Nachteile haben
- der entsprechende Parameter muss noch auswertbar sein (also noch mindestens 2 von 3 Niveaus auswertbar)
- Kein Nachteil für einzelne Teilnehmer des betreffenden Ausrichters durch reduzierten Proben-Parameter-Satz.

### ***Kosten***

Die Gebühr für diesen Ringversuch richtet sich nach dem LAWA-Merkblatt A-3 und beträgt **€ 632,50 (ggf. zzgl. Umsatzsteuer)**, unabhängig von der Zahl der bestimmten Parameter.

Stand: **26.07.2016**

Beim Versenden der Proben in das Ausland, sind wir auf Grund der hohen Kosten gezwungen, die Lieferung mit einem Expressdienst zusätzlich in Rechnung zu stellen.

## **Länderspezifische Hinweise zum 43. Länderübergreifenden Ringversuch -Ionen in Abwasser, 11/2016-**

### **Länderspezifische Texte**

#### **Baden-Württemberg**

Laboratorien, die nach der "Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über sachverständige Stellen in der Wasserwirtschaft" vom 2. Mai 2001 anerkannt sind, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch entsprechend ihrem Anerkennungsumfang verpflichtet. Es sind die in der Anlage zum Bescheid aufgeführten Analyseverfahren anzuwenden.

#### **Bayern**

Untersuchungsstellen mit einer entsprechenden Zulassung nach LaborV und VSU Boden und Altlasten (Untersuchungsbereich 4 b) sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen.

#### **Berlin**

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Akkreditierungen/Zulassungen nach der Berliner IndV und für Abwasseruntersuchungen nach § 68 Abs. 1 BWG.

#### **Brandenburg**

Untersuchungsstellen, die eine Zulassung nach der Untersuchungsstellen-Zulassungsverordnung (UstZulV) vom 17.12.1997 zur Untersuchung von Abwasser gemäß § 73 Abs. 1 des Brandenburgischen Wassergesetzes (BbgWG), zur Untersuchung von Indirekteinleitungen gemäß § 74 Satz 1 BbgWG oder Untersuchungen gemäß § 110 BbgWG besitzen, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch entsprechend ihres Zulassungsumfanges verpflichtet. Untersuchungsstellen, die eine solche Zulassung beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen.

#### **Bremen**

- keine -

#### **Hamburg**

Gemäß der "Verordnung über Anforderungen an Wasser- und Abwasseruntersuchungsstellen und deren Zulassung" vom 14.08.2001, zuletzt geändert am 14.07.2015, werden alle Untersuchungsstellen, die eine Zulassung für den Teilbereich 2 besitzen, verpflichtet, an diesem Ringversuch teilzunehmen.

#### **Hessen:**

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Laboratorien, die nach § 10(1) 1. EKVO (vom 23. Juli 2010 (GVBl. I S. 257), zuletzt geändert durch Verordnung vom 3. November 2015 (GVBl. S. 392) in Hessen zugelassen sind. Im Rahmen des EKVO-Anerkennungsverfahrens in Hessen haben Sie sich verpflichtet: "Regelmäßig an den von der HLUG veranlassten Ringversuchen bzw. Vergleichsmessungen zwischen den Untersuchungsstellen teilzunehmen". Eine Teilnahmepflicht besteht bei diesem Ringversuch für alle Parameter, für die Sie anerkannt sind. Darüber hinaus ist eine freiwillige Teilnahme mit nicht anerkannten Parametern möglich. Laboratorien, die sich im Anerkennungsverfahren gem. EKVO befinden, wird die Teilnahme an diesem Ringversuch dringend nahe gelegt. Nach EKVO staatlich anerkannte Laboratorien müssen die Analyseverfahren, für die sie zugelassen sind anwenden. Abweichende Verfahren können nicht anerkannt werden.

#### **Mecklenburg-Vorpommern:**

Untersuchungsstellen, die mit der behördlichen Überwachung von Abwassereinleitungen beauftragt sind, sollen, sofern sie hierfür Parameter dieses Ringversuches bestimmen, an dem Länderübergreifenden Ringversuch teilnehmen. Den übrigen Untersuchungsstellen, die eine Zulassung aufgrund der Verordnung über die Anerkennung als sachverständige Stelle für Abwasseruntersuchungen (AsSAVO) vom 14. Dezember 2005 (GVOBl. M-V S. 667) besitzen oder beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen. Der erfolgreiche Abschluss wird als Nachweis der externen Qualitätssicherung gemäß § 8 Abs. 3 der Verordnung anerkannt.

#### **Niedersachsen**

Staatlich anerkannte Untersuchungsstellen der wasser- und abfallrechtlichen Überwachung nach § 125 NWG und § 44 NAbfG sind verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen, sofern sie für die in diesem Ringversuch geprüften Parameter anerkannt sind. Staatlich anerkannte Untersuchungsstellen und Untersuchungsstellen, deren ausreichende Qualität der Eigenkontrolle gemäß § 5 Abs. 6 der Verordnung zur Behandlung von kommunalem Abwasser (KommAbwV) festgestellt wurde, müssen hierbei das Verfahren anwenden, für das die Anerkennung erteilt wurde. Das Bestehen des Ringversuchs ist für Laboratorien, die sich im Anerkennungsverfahren befinden, noch keine hinreichende Voraussetzung für die Erlangung der Anerkennung.

#### **Nordrhein-Westfalen**

Untersuchungsstellen mit Zulassungen nach **§ 25 LABfG (RdErl. von 2002) Teilbereich 3** sowie **nach § 25 LABfG (RdErl. von 2015) Teilbereich B2** und **nach § 18 BBodSchG und §17 LBodSchG Untersuchungsbereich 4** werden verpflichtet, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Die Verpflichtung besteht nur für Parameter,

Stand: **26.07.2016**

für die sie zugelassen sind. Hierbei sind die in den jeweiligen Zulassungsbescheiden angegebenen Analysenverfahren anzuwenden. Darüber hinaus dient dieser Ringversuch zur Hilfestellung bei der Auswahl geeigneter Untersuchungsstellen für die Selbstüberwachung von Abwassereinleitungen nach §§ 60, 60a LWG.

#### **Rheinland-Pfalz:**

Laut Wassergesetz für das Land Rheinland-Pfalz (Landeswassergesetz - LWG) in der Fassung vom 14. Juli 2015 benötigt der Beauftragte nach § 63 „Selbstüberwachung bei Abwassereinleitung und Abwasseranlagen“ keine besondere Zulassung. Die Eignungsprüfung ist eine zivilrechtliche Angelegenheit zwischen Auftraggeber und Auftragnehmer. Daher bietet sich an, dass die Laboratorien sich notifizieren / akkreditieren lassen, um beim Vertragsabschluß diese Unterlagen vorzuweisen.

Eine Notifizierung ist in Rheinland-Pfalz nicht vorgesehen.

#### **Saarland:**

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der externen analytischen Qualitätssicherung für Laboratorien, die nach § 5 der Eigenkontrollverordnung - EKVO des Saarlandes zugelassen sind. Für Laboratorien mit einer entsprechenden Zulassung besteht laut Zulassungsbestimmungen die Pflicht zur Teilnahme am Ringversuch. Die Teilnahme wird nur berücksichtigt, wenn der gesamte Parameterumfang analysiert wird bzw. alle mit dem Zulassungsbescheid übereinstimmenden Parameter analysiert werden.

#### **Sachsen**

Auftragsanalytik für behördliche Stellen nach § 112 SächsWG vom 12. Juli 2013, rechtsbereinigt mit Stand vom 1. Mai 2014, setzt die erfolgreiche Ringversuchsteilnahme für die im Auftrag benannten Parameter voraus.

Im Rahmen der behördlichen Abwasseruntersuchung der Landesdirektion Sachsen sind ausschließlich die in der aktuell gültigen Abwasserverordnung-AbwV (Anlage zu § 4) aufgeführten Analysen- und Messverfahren anzuwenden.

#### **Sachsen-Anhalt:**

Die Teilnahme am Ringversuch bewirkt keinerlei Zulassung oder Auftrag für Wasseruntersuchungen zur behördlichen Überwachung in Sachsen-Anhalt.

#### **Schleswig-Holstein**

Untersuchungsstellen (Laboratorien) mit einer Zulassung nach der Landesverordnung über die Zulassung von Wasseruntersuchungsstellen (ZWVO) für den entsprechenden Teilbereich bzw. für die entsprechenden Parameter, sind verpflichtet, sich an diesem Ringversuch zu beteiligen. Die Ergebnisse des Länderübergreifenden Ringversuchs werden als wiederkehrende AQS-Maßnahme für die Zulassung nach ZWVO verwendet.

#### **Thüringen**

Die erfolgreiche Teilnahme an diesem Länderübergreifenden Ringversuch ist Voraussetzung für folgende Zulassungen:

1. Thüringer Abwassereigenkontrollverordnung – ThürAbwEKVO vom 23. August 2004 i.V. mit der Ersten Verordnung zur Änderung der Thüringer Abwassereigenkontrollverordnung vom 10. September 2009
2. Thüringer Deponieeigenkontrollverordnung – ThürDepEKVO vom 08. August 1994

Zur erfolgreichen Teilnahme an diesem Ringversuch sind weiterhin alle Laboratorien verpflichtet, die Auftragsanalytik im zu bewertenden Parameterspektrum für die Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie durchführen bzw. sich dafür bewerben.

**Für Sie gelten die länderspezifischen Regelungen des Bundeslandes, in dem Ihr Labor eine Anerkennung (Zulassung) hat.**