

Rahmenbedingungen zum 36. Länderübergreifenden Ringversuch – Ionen in Abwasser – November 2014

Parameter

- Ammonium-Stickstoff (NH_4^+ -N)
- Nitrat-Stickstoff (NO_3^- -N)
- Nitrit-Stickstoff (NO_2^- -N)
- Chlorid
- Sulfat
- Fluorid gelöst (optional)
- Gesamt-Phosphor (P_{ges})

Die Bestimmung des Parameters Fluorid gelöst ist freiwillig, denn die aktuelle AbwV nennt lediglich den Parameter Fluorid gesamt.

Im Entwurf der neuen AbwV ist Fluorid gelöst mit dem Verfahren DIN EN ISO 10304-1 (D20) explizit aufgenommen worden.

Da in dem aktuellen Fachmodul Wasser auch das Verfahren nach DIN 38405-D4-1 (1985-07) für die Matrix Abwasser genannt ist, werden für diesen RV beide Methoden zugelassen.

Matrix

Kommunales Abwasser, abgesetzt, filtriert

Termine

Anmeldung bis: **15. August 2014**

Sollte nach Anmeldung zum 36. LÜRV bis 5 Wochen vor Probenverteilung (s. u.) kein weiteres Schreiben mit weiteren Ringversuchsdetails bei Ihnen eingegangen sein, sind diese telefonisch anzufordern.

Bitte benutzen Sie für die Anmeldung das diesem Schreiben beigefügte Formular oder melden sich online über folgende Internetseite (<http://www.aqsbw.de>) an.

Die Anmeldungen erfolgen zentral an:

AQS Baden-Württemberg

Bandtäle 2

70569 Stuttgart

Bei Rückfragen wenden Sie sich bitte an:

Frau Heidi Sanwald, Herr Dr. Michael Koch, Herr Dr. Frank Baumeister

Tel.: 0711 685 65446

E-Mail: info@aqsbw.de

Probenversand: Versand per Expressdienst am **03. November 2014**

Probenankunft: Eintreffen der Proben im Labor am

04. November 2014 bis 12 Uhr

Analytik bis: 14. November 2014

Ergebnisabgabe: bis 24. November 2014, 24:00 Uhr, schriftlich (Post, Fax) beim Veranstalter,

Achtung! Ausschlussfrist, Eingangsdatum entscheidet!

Später eingehende Werte werden nicht akzeptiert!

Probendetails

- 3 Proben zur Bestimmung von Ammonium-Stickstoff und Nitrat-Stickstoff in 1000-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss. Probenkonservierung durch Kühlung.
- 3 Proben zur Bestimmung von Nitrit-Stickstoff in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss. Probenkonservierung durch Kühlung.
- 3 Proben zur Bestimmung von Chlorid, Sulfat und Fluorid (gelöst) (**optional**) in 1000-ml-Kunststoffflaschen. Probenkonservierung durch Kühlung.
- 3 Proben zur Bestimmung von Gesamt-Phosphor in 500-ml-Kunststoffflaschen. Probenkonservierung durch Ansäuern mit Salpetersäure (pH ca. 2,1) und durch Kühlung.

Zugelassene Analysenverfahren

Parameter	Analysenverfahren
Ammonium-Stickstoff	DIN EN ISO 11732 (E23): 1997-09 DIN EN ISO 11732 (E23): 2005-05 DIN 38406-E 5-1: 1983-10 DIN 38406-E 5-2: 1983-10
Nitrat-Stickstoff	DIN EN ISO 10304-2 (D20): 1996-11 DIN EN ISO 10304-1 (D20): 2009-07 DIN EN ISO 13395 (D28): 1996-12 DIN 38405-D9: 2011-09 DIN 38405-D 9-2: 1979-05 DIN 38405-D 9-3: 1979-05 DIN 38405-D 29: 1994-11
Nitrit-Stickstoff	DIN EN 26777 (D10): 1993-04 DIN EN ISO 10304-2 (D20):1996-11 DIN EN ISO 10304-1(D20): 2009-07 DIN EN ISO 13395 (D 28): 1996-12
Chlorid	DIN EN ISO 10304-2: 1996-11 (D20) DIN 38405-D1-1: 1985-12 DIN 38405-D1-2: 1985-12 DIN 38405-D1-3:1985-12 DIN EN ISO 10304-1: 2009-07 (D20) DIN EN ISO 15682 (D31): 2002-01
Sulfat	DIN EN ISO 10304-2: 1996-11 (D20) DIN EN ISO 10304-1 (D20): 2009-07 DIN 38405-D5-1: 1985-01 DIN 38405-D5-2: 1985-01
Fluorid gelöst	DIN 38405-D4-1: 1985-07 DIN EN ISO 10304-1 (D20): 2009-07
Gesamt-Phosphor	DIN EN 1189 (D 11), Ziffer 6: 1996-12 DIN EN ISO 11885 (E22): 1998-4 DIN EN ISO 11885 (E22): 2009-09 DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2005-05 DIN EN 1189 (D11), Ziffer 7: 1996-12 DIN EN ISO 6878 Ziffer 7 (D11): 2004-09 DIN EN ISO 6878 Ziffer 8 (D11): 2004-09 DIN EN ISO 15681-1 (D45): 2005-05 DIN EN ISO 15681-2 (D46): 2005-05

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

Die Proben sind zwingend dem in den jeweiligen Normverfahren vorgeschriebenen Aufschluss zu unterziehen.

Stand: 11.07.2014

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:

Parameter	Untere Grenze des Arbeitsbereichs in mg/l
Ammonium-Stickstoff	1,0
Nitrat-Stickstoff	2,0
Nitrit-Stickstoff	0,05
Chlorid	25
Sulfat	20
Fluorid gelöst	0,2
Gesamt-Phosphor	0,25

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 04.11.14 bis zum 14.11.14 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 externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“ mit Hilfe des kombinierten Schätzverfahrens Hampel/Q-Methode, ein Verfahren der robusten Statistik.

Bewertung der Einzelwerte

Als Vorgabewert m_{soll} wird der Hampel-Schätzer verwendet. Die mit der Q-Methode berechneten Vergleichsstandardabweichungen s_R werden zunächst als Sollstandardabweichungen s_{soll} , die zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen werden, festgelegt.

Für die Sollstandardabweichung werden folgende Ober- und Untergrenzen festgelegt:

Parameter	Grenzen für s_{soll} in %	
	Untergrenze	Obergrenze
Ammonium-Stickstoff	5	10
Nitrat-Stickstoff	5	10
Nitrit-Stickstoff	5	10
Chlorid	2	8
Sulfat	2	8
Fluorid gelöst	5	10
Gesamt-Phosphor	5	10

Stand: 11.07.2014

Aus Vorgabewert m_{soll} und Sollstandardabweichung s_{soll} wird für jeden Messwert nach folgender Formel ein z-Score berechnet:

$$z - \text{Score} = \frac{(\text{Messwert} - m_{\text{soll}})}{s_{\text{soll}}}$$

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

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

Gesamtbewertung

Aufgrund der Änderungen im Fachmodul Wasser erfolgt keine Bewertung des gesamten Ringversuchs durch den Ringversuchsveranstalter, sondern nur einzelner 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,
- 6) (Optional) Werte, die nicht innerhalb des vorgegebenen Analysenzeitraumes ermittelt werden und
- 7) 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 € 562,50 (ohne Umsatzsteuer), unabhängig von der Zahl der bestimmten Parameter. Für die Lieferung von Proben in das Ausland sind wir aufgrund der hohen Kosten gezwungen, die für den Versand per Expressdienst anfallenden Kosten zusätzlich in Rechnung zu stellen (Preis richtet sich nach Gewicht und Land).

Länderspezifische Hinweise zum 36. Länderübergreifenden Ringversuch – Ionen in Abwasser>> –

Die Ergebnisse dieses Ringversuchs werden in allen Bundesländern anerkannt. Somit entfällt für die Untersuchungsstellen eine unnötige Mehrfachbeteiligung an gleichen Ringversuchen in mehreren Bundesländern. Hierzu sind jedoch die ggf. vorhandenen länderspezifischen Regelungen zu beachten.

Baden-Württemberg

Für alle Untersuchungsstellen, die nach der „Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über sachverständige Stellen in der Wasserwirtschaft“ vom 02. Mai 2001 für den Teilbereich 2 (Fotometrie, Ionenchromatographie, Maßanalyse) anerkannt sind, ist eine Teilnahme am Ringversuch entsprechend ihrem Anerkennungsumfang verpflichtend. Es sind die anerkannten Verfahren anzuwenden. Für Untersuchungsstellen mit mehreren Standorten erstreckt sich die Teilnahmepflicht auf jeden einzelnen Standort der Multistandortnotifizierung. Die Bewertung erfolgt entsprechend dem Anerkennungsumfang und kann von der Bewertung des Ringversuchsveranstalters abweichen.

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:

Die Laboratorien, die mit der FHH den Rahmenvertrag abgeschlossen haben und Untersuchungen dieser Parameter anbieten, werden entsprechend § 9 (1) aufgefordert, an diesem Ringversuch teilzunehmen.

Gemäß der "Verordnung über Anforderungen an Wasser- und Abwasseruntersuchungsstellen und deren Zulassung" vom 14.08.2001 werden alle Untersuchungsstellen, die eine Zulassung für den Teilbereich 2 besitzen oder anstreben, aufgefordert, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Es sind die im "Merkblatt zur Zulassung von Messstellen im Wasser- und Abwasserbereich im Bundesland Hamburg" angegebenen Analyseverfahren anzuwenden.

Hessen

Dieser Ringversuch gilt als Nachweis der Eignung für Laboratorien, die nach § 5 EKVO (i.d. Fassung vom 21.01.2000) und § 9 EKVO (i.d. Fassung vom 21.01.2000) 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

Stand: **11.07.2014**

Verordnung über die Anerkennung als sachverständige Stelle für Abwasseruntersuchungen (AsSA-VO) vom 14. Dezember 2005 (GVBl. 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 ausreichenden Qualität der Eigenkontrolle festgestellt wurde müssen hierbei das Verfahren anwenden, für das die Anerkennung erteilt wurde. Die Ausführungen in dem Absatz „Parameter“ der Rahmenbedingungen sind zu beachten. 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 TB 3** sowie nach **§ 18 BodSchG und §17 LBodSchG UB 4** werden verpflichtet, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Die Verpflichtung besteht nur für Parameter, für die sie zugelassen sind. Hierbei sind die in den jeweiligen Zulassungsbescheiden angegebenen Analyseverfahren 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 der Bekanntmachung vom 22.Januar 2004 (GVBl. 2004, S.54), Stand: 23.11.2011 (GVBl. 2011, S. 402) benötigt der Beauftragte nach §57 „Eigenüberwachung“ 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

Von Prüflaboren, die Auftragsanalytik im zu bewertenden Parameterspektrum für behördliche Stellen durchführen bzw. sich dafür bewerben, wird erwartet, dass diese erfolgreich an diesem Ringversuch teilnehmen.

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.

Untersuchungsstellen die eine entsprechende Zulassung beantragt haben oder beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen

Thüringen

Die erfolgreiche Teilnahme an diesem 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

Stand: **11.07.2014**

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.