

## **Rahmenbedingungen zum 50. Länderübergreifenden Ringversuch – Nährstoffe und Ionen in Abwasser – September 2018**

### **Parameter**

- Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4^+$  -N)
- Nitrat-Stickstoff ( $\text{NO}_3^-$  -N)
- Nitrit-Stickstoff ( $\text{NO}_2^-$  -N)
- Chlorid
- Sulfat
- Fluorid gelöst
- Gesamt-Phosphor ( $\text{P}_{\text{ges}}$ )

### **Matrix**

Kommunales Abwasser

### **Zuständiger Ringversuchsveranstalter**

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

### **Termine**

Anmeldung bis: **29.06.2018**

an den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), An der Scharlake 39, 31135 Hildesheim

per E-Mail **E-Mail: [ringversuch@nlwkn-hi.niedersachsen.de](mailto:ringversuch@nlwkn-hi.niedersachsen.de)**

oder per FAX **FAX-Nr.: 05121/ 509 196**

Nach dem Eingang der Anmeldung erhalten Sie eine Bestätigung des Einganges Ihrer verbindlichen Registrierung **per E-Mail**. Sollten Sie keine Bestätigung erhalten, ist Ihre Anmeldung nicht eingegangen.

Von dem für Sie zuständigen Veranstalter werden Sie ca. 4 Wochen nach Anmeldeschluss ein Schreiben erhalten. Erst dadurch kommt mit dem jeweiligen Veranstalter ein rechtsgültiger Vertrag zustande.

Sollte nach Anmeldung zum 50. LÜRV bis 4 Wochen vor Probenverteilung (s. u.) kein weiteres Schreiben oder keine weitere E-Mail bei Ihnen eingegangen sein, melden Sie sich bitte beim NLWKN.

Probenverteilung: 10.09.2018  
Versand per Paketdienst/Expressdienst

**Probenankunft: 11.09.2018**  
**Eintreffen der Proben im Labor spätestens 12:00 Uhr**

Analytik bis: 21.09.2018

**Ergebnisabgabe: bis 05.10.2018, 24:00 Uhr, schriftlich (Post oder 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 oder PE-Flaschen; Konservierung durch Kühlung
- 3 Proben zur Bestimmung von Nitrit-Stickstoff in 100 ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss oder PE-Flaschen; Konservierung durch Kühlung
- 3 Proben zur Bestimmung von Chlorid, Sulfat und Fluorid (gelöst) in 500 ml-PE-Flaschen; Konservierung durch Kühlung. **Achtung: Teilnehmer, die Chlorid nach DIN 38405-D 1 bzw. -D 2: 1985-12 bestimmen UND Sulfat nach DIN 38405-D 5-1: 1985, kündigen dies bitte bei der Anmeldung an. Sie erhalten dann 1000 ml Probe statt 500 ml.**
- 3 Proben zur Bestimmung von Gesamt-Phosphor in 250 ml PE-Flaschen; Konservierung durch Ansäuern mit Salpetersäure (pH etwa 2,1) und Kühlung

**Zugelassene Analyseverfahren**

Parameter	Analysenverfahren	Ausgabe
<b>Ammonium-Stickstoff</b>	<b>DIN EN ISO 11732 (E 23)</b> DIN 38406-E 5 DIN ISO 15923-1 (D 49)	<b>2005-05</b> 1983-10 2014-07
<b>Nitrat-Stickstoff</b>	<b>DIN EN ISO 10304-1 (D 20)</b> DIN EN ISO 13395 (D 28) DIN 38405-D 9 DIN EN ISO 15923-1 (D 49)	<b>2009-07</b> 1996-12 2011-09 2014-07
<b>Nitrit-Stickstoff</b>	<b>DIN EN 26777 (D 10)</b> DIN EN ISO 10304-1 (D 20) DIN EN ISO 13395 (D 28) DIN EN ISO 15923-1 (D 49)	<b>1993-04</b> 2009-07 1996-12 2014-07
<b>Chlorid</b>	<b>DIN EN ISO 10304-1 (D 20)</b> DIN EN ISO 15682 (D 31) DIN EN ISO 15923-1 (D 49) DIN 38405-D 1	<b>2009-07</b> 2002-01 2014-07 1985-12
<b>Sulfat</b>	<b>DIN EN ISO 10304-1 (D 20)</b> DIN 38405-D 5 DIN EN ISO 15923-1 (D 49)	<b>2009-07</b> 1985-01 2014-07
<b>Fluorid gelöst</b>	<b>DIN EN ISO 10304-1 (D 20)</b> DIN 38405-D 4-1	<b>2009-07</b> 1985-07
<b>Gesamt-Phosphor</b>	<b>DIN EN ISO 6878 (D 11)</b> <b>Aufschluss nach Abschnitt 7.4</b> DIN EN ISO 15681-1 (D 45) DIN EN ISO 15681-2 (D 46) DIN EN ISO 11885 (E 22) DIN EN ISO 17294 (E 29)	<b>2004-09</b>  2005-05 2005-05 2009-09 2005-02

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

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

Andere Analyseverfahren 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

**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 zur Verhinderung der Fälschung von Ergebnissen treffen. Dazu muss das Verhältnis aus gesamtem 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 11. September bis zum 21. September 2018 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  $x_{pt}$  wird der robuste Gesamtmittelwert mittels Hampel-Schätzer aus den Teilnehmerdaten zugrunde gelegt.

Die Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  wird mit der Q-Methode berechnet. Diese kann als Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  und damit zur Bewertung der Einzelwerte festgelegt werden. Alternativ kann zur Festlegung der Standardabweichung  $\sigma_{pt}$  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  $\sigma_{pt}$  werden folgende Ober- und Untergrenzen festgelegt:

Parameter	Grenzen für $\sigma_{pt}$ in %	
	Untergrenze	Obergrenze
Ammonium-Stickstoff	5	10
Nitrat-Stickstoff	5	10
Nitrit-Stickstoff	5	10
Chlorid	2	8
Sulfat	2	8

Stand: 25.05.2018

Fluorid gelöst	5	10
Gesamt-Phosphor	5	10

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 Analyseverfahren abweichenden Verfahren ermittelt werden,
- 6) 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 € 567,50 (**ggf. zzgl. Umsatzsteuer**), unabhängig von der Zahl der bestimmten Parameter. 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 50. Länderübergreifenden Ringversuch – Nährstoffe und 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**

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 Analysenverfahren anzuwenden.

### **Bayern**

Untersuchungsstellen mit einer entsprechenden Zulassung nach LaborV und VSU (Teilbereich 2.2) 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 für Parameter dieses Ringversuches nach der Untersuchungsstellen-Zulassungsverordnung (UstZuIV) vom 17.12.1997 (zuletzt geändert durch Gesetz vom 19.12. 2011) zur Untersuchung von Abwasser gemäß § 73 Abs. 1 des Brandenburgischen Wassergesetzes (BbgWG), zur Untersuchung von Indirekteinleitungen gemäß § 74 Satz 1 letzter Halbsatz BbgWG oder zur Untersuchung für die amtlichen Überwachung von Abwassereinleitungen gemäß § 110 des BbgWG besitzen, sind zur Teilnahme an diesem Ringversuch 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 4/5 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 § 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 Analysenverfahren, 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 (AsSA

Stand: 25.05.2018

VO) 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 einer Zulassung nach § 25 LAbfG Teilbereich B2/C2 werden verpflichtet an diesem Ringversuch teilzunehmen. 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

Stand: 25.05.2018

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.**