

TGZ AQS Baden-Württemberg
Bandtäle 2
70569 Stuttgart
Tel.: +49 (0)711 685 65446
Fax: +49 (0)711 685 63769
E-Mail: info@aqsbw.de
<http://www.aqsbw.de>

Referenzmaterial des KARV 2011

Die AQS Baden-Württemberg verfügt über Rückstellproben des KARV 2011 – 12. Ringversuch zu Betriebsanalytik auf Kläranlagen – und bietet diese als Referenzmaterialien zum Kauf an.

Folgende Rückstellproben stehen zur Verfügung:

- **CSB** in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und mit Schwefelsäure (pH ca. 2,1).
- **Gesamt-Stickstoff** (N_{ges} ; Summe aus anorg. und org. Stickstoff) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und mit Phosphorsäure (pH 3-5).
- **Ammonium-Stickstoff** (NH_4^+ -N), **Nitrat-Stickstoff** (NO_3^- -N) und **Gesamt-Phosphor** (P_{ges}) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und Schwefelsäure (pH 3-5).
- **TOC** in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und mit Salzsäure (pH ca. 2,1).

Die Referenzmaterialien sind zur Überprüfung Ihrer Methoden zur Betriebsanalytik geeignet.

Der Preis je Flasche beträgt 15 € (zzgl. Transportkosten und Umsatzsteuer). Verwenden Sie bitte zur Bestellung beigefügtes Bestellformular und senden dieses per Fax (+49 711 685 63769), per Post an die AQS-BW oder nutzen Sie das online Bestellformular auf unserer Internetseite. Das Angebot gilt, solange der Vorrat reicht.

Liste der Referenzmaterialien

Parameter CSB:

Probencode	Mittelwert [mg/l]*	Referenzwert [mg/l]*
KARV11-CSB-1	23,24 ± 0,74	22,77 ± 0,52
KARV11-CSB-2	31,79 ± 1,06	30,75 ± 0,52
KARV11-CSB-4	60,70 ± 1,38	59,76 ± 0,52
KARV11-CSB-5	72,34 ± 0,98	71,62 ± 0,53
KARV11-CSB-6	86,39 ± 1,77	84,64 ± 0,53
KARV11-CSB-7	106,3 ± 1,90	104,6 ± 0,54
KARV11-CSB-8	131,6 ± 1,74	129,6 ± 0,55
KARV11-CSB-9	161,3 ± 2,81	154,4 ± 0,56
KARV11-CSB-10	361,5 ± 3,39	354,0 ± 0,73
KARV11-CSB-11	449,4 ± 3,90	441,7 ± 0,83
KARV11-CSB-12	551,0 ± 4,73	540,5 ± 0,95

Parameter N_{ges}:

Probencode	Mittelwert [mg/l]*	Referenzwert [mg/l]*
KARV11-Nges-1	5,133 ± 0,236	5,081 ± 0,221
KARV11-Nges-3	16,63 ± 0,34	17,03 ± 0,22
KARV11-Nges-4	20,53 ± 0,34	21,02 ± 0,22
KARV11-Nges-5	24,59 ± 0,36	25,02 ± 0,22
KARV11-Nges-6	27,71 ± 0,48	27,99 ± 0,22
KARV11-Nges-7	31,10 ± 0,49	31,98 ± 0,22
KARV11-Nges-8	34,65 ± 0,49	34,96 ± 0,22
KARV11-Nges-9	38,75 ± 0,87	38,95 ± 0,22
KARV11-Nges-10	43,70 ± 0,84	43,93 ± 0,23
KARV11-Nges-11	47,20 ± 0,85	47,92 ± 0,23
KARV11-Nges-12	52,49 ± 1,01	52,89 ± 0,23

Parameter TOC:

Probencode	Mittelwert [mg/l]*	Referenzwert [mg/l]*
KARV11-TOC-1	21,68 ± 0,51	22,51 ± 0,84
KARV10-TOC-2	36,22 ± 1,24	37,03 ± 0,84
KARV10-TOC-3	120,5 ± 2,4	125,0 ± 0,9

Parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, P_{ges} :

	$\text{NH}_4^+\text{-N}$:	
Probencode	Mittelwert [mg/l]*	Referenzwert [mg/l]*
KARV11-NNP-1	4,631 ± 0,068	4,773 ± 0,051
KARV11-NNP-3	6,132 ± 0,074	6,384 ± 0,051
KARV11-NNP-4	3,742 ± 0,074	3,877 ± 0,050
KARV11-NNP-5	7,314 ± 0,133	7,577 ± 0,051
KARV11-NNP-6	11,58 ± 0,20	12,03 ± 0,05
KARV11-NNP-7	8,574 ± 0,114	8,870 ± 0,052
KARV11-NNP-8	9,76 ± 0,13	10,05 ± 0,05
KARV11-NNP-9	24,23 ± 0,32	24,86 ± 0,06
KARV11-NNP-10	15,51 ± 0,20	16,01 ± 0,06
KARV11-NNP-11	42,61 ± 0,67	44,41 ± 0,08
KARV11-NNP-12	32,00 ± 0,41	32,68 ± 0,07

	$\text{NO}_3^-\text{-N}$:	
Probencode	Mittelwert [mg/l]*	Referenzwert [mg/l]*
KARV11-NNP-1	19,83 ± 0,20	20,26 ± 0,05
KARV11-NNP-3	10,15 ± 0,09	10,41 ± 0,04
KARV11-NNP-4	5,311 ± 0,059	5,431 ± 0,042
KARV11-NNP-5	34,08 ± 0,31	34,85 ± 0,06
KARV11-NNP-6	26,53 ± 0,27	27,07 ± 0,05
KARV11-NNP-7	30,10 ± 0,27	30,94 ± 0,06
KARV11-NNP-8	22,81 ± 0,20	23,20 ± 0,05
KARV11-NNP-9	3,862 ± 0,039	3,933 ± 0,042
KARV11-NNP-10	7,855 ± 0,065	8,117 ± 0,042
KARV11-NNP-11	5,915 ± 0,054	6,047 ± 0,042
KARV11-NNP-12	2,718 ± 0,041	2,714 ± 0,042

	P_{ges} :	
Probencode	Mittelwert [mg/l]*	Referenzwert [mg/l]*
KARV11-NNP-1	0,7739 ± 0,0197	0,7546 ± 0,0135
KARV11-NNP-3	0,4215 ± 0,0169	0,4120 ± 0,0134
KARV11-NNP-4	1,183 ± 0,034	1,137 ± 0,014
KARV11-NNP-5	3,477 ± 0,054	3,338 ± 0,016
KARV11-NNP-6	2,433 ± 0,055	2,338 ± 0,015
KARV11-NNP-7	3,955 ± 0,065	3,834 ± 0,017
KARV11-NNP-8	2,932 ± 0,047	2,836 ± 0,015
KARV11-NNP-9	5,016 ± 0,070	4,844 ± 0,019
KARV11-NNP-10	6,842 ± 0,068	6,645 ± 0,023
KARV11-NNP-11	9,734 ± 0,112	9,491 ± 0,030
KARV11-NNP-12	12,37 ± 0,13	12,03 ± 0,04

* Mittelwert und Referenzwert ± erweiterte Unsicherheit (Erweiterungsfaktor $k = 2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95 %)

Hinweis zur Ermittlung des Mittelwertes

Die Ermittlung des Mittelwertes erfolgte anhand der statistischen Auswertung des Ringversuchs nach DIN 38402 - A 45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“. Dazu wurden aus den vorliegenden Ringversuchsdaten des KARV 2011 für alle Parameter und für jedes Niveau mit Hilfe der Q-Methode eine Vergleichsstandardabweichung s_R und mit Hilfe des Hampel-Schätzers ein robuster Mittelwert berechnet.

Die erweiterte Unsicherheit des Mittelwertes in mg/l errechnet sich gemäß ISO 13528 aus:

$$2 \times 1,25 \times \frac{\text{Vergleichsstandardabweichung}}{\sqrt{\text{Teilnehmerzahl}}}$$

Hinweis zur Ermittlung des Referenzwertes

Da die Proben ausnahmslos aus einer aufgestockten, realen Abwassermatrix bestehen, können Referenzwerte aus der Summe der Aufstockung und des Matrixgehalts ermittelt werden. Für beide Summanden müssen dabei rückgeführte Werte und deren Unsicherheit ermittelt werden. Vorausgesetzt wird dabei, dass keine unerkannten systematischen Abweichungen während Probenpräparation und Versand auftreten und alle Unsicherheitskomponenten als solche erkannt werden.

Ermittlung der Aufstockungen und Ihrer Unsicherheit

Die Aufstockungen unserer Proben werden ausschließlich gravimetrisch vorgenommen. Die Umrechnung auf Konzentrationen erfolgt über eine Messung der Dichte der resultierenden Proben mit Hilfe eines Pyknometers.

Diese Vorgehensweise ermöglicht uns die Aufstellung eines vollständigen Messunsicherheitsbudgets, dessen Zustandekommen nachfolgend aufgezeigt werden soll:

Der erste Schritt ist die Spezifikation der Größe mit Hilfe einer Formel. Dies stellt die Zusammenhänge zwischen den Einflussgrößen dar.

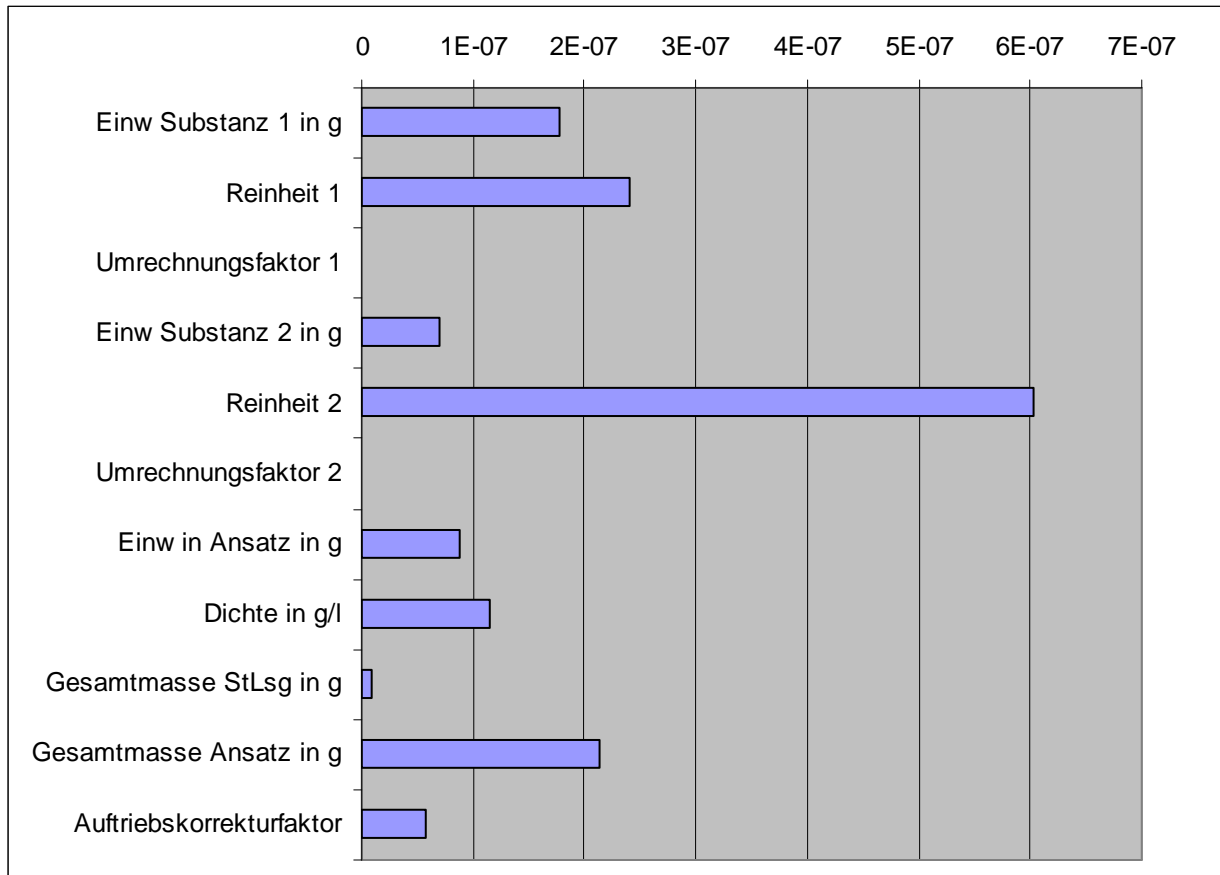
$$C_{\text{Ansatz}} = \frac{(m_{\text{EinwSubst1}} \cdot P_1 \cdot F_1 + m_{\text{EinwSubst2}} \cdot P_2 \cdot F_2) \cdot m_{\text{EinwAnsatz}} \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Stlsg}} \cdot m_{\text{Ansatz}} \cdot K}$$

Dabei ist:

$m_{\text{EinwSubst1}}$	die Einwaage an Substanz 1 in die Stammlösung
m_{Stlsg}	die Gesamtmasse der Stammlösung
m_{Ansatz}	die Gesamtmasse des Ansatzes
$m_{\text{EinwAnsatz}}$	die Einwaage an Verdünnungslösung B oder A in den Gesamtansatz
ρ_{Ansatz}	die Dichte des Ansatzes
P_1	die Reinheit der verwendeten Substanz 1
P_2	die Reinheit der verwendeten Substanz 2
F_1	Faktor zur Umrechnung der Molmasse von Substanz 1
F_2	Faktor zur Umrechnung der Molmasse von Substanz 2
K	Auftriebskorrektur

Alle Massen werden hier in g angegeben, die Dichte in g/l.

Auf der Basis dieser Formel lässt sich das Unsicherheitsbudget aufstellen und die einzelnen Beiträge quantifizieren. Die folgende Abbildung zeigt eine typische Verteilung dieser Beiträge für den Parameter Gesamt-Phosphor. Der Hauptbeitrag kommt hier von der Unsicherheit der Reinheit der Chemikalien.



Alle Wägungen werden als Differenzwägungen durchgeführt. Die Präzision dieser Wägungen wurde in Versuchen durch Mehrfachmessungen (20fach) von Massestücken ähnlicher Massen als Typ-A-Unsicherheit ermittelt. Die Richtigkeit der Wägungen, die zweimal in jede Massebestimmung mit eingeht, wurde dem Kalibrierschein der Waagen entnommen.

Bei der Messung der Dichte finden wiederum Massebestimmungen statt, für die das o.g. in gleicher Weise gilt. Zur Temperaturmessung verwendeten wir ein geeichtes Thermometer.

Die Reinheit der verwendeten Chemikalien entnehmen wir dem Zertifikat des Herstellers. Die Unsicherheit nahmen wir zu 0,1 % (Substanz 1) bzw. zu 1 % (Substanz 2) als Rechteckverteilung an. Für die Auftriebskorrektur verwendeten wir den Faktor 1,00103, der sich aus Erfahrungswerten der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt für mittlere Laborbedingungen für die Einwaagen verdünnter wässriger Lösungen ergibt. Die Unsicherheit dieses Wertes beträgt unter üblichen Laborbedingungen $\pm 0,00011$.

Mit diesen einzelnen Unsicherheitskomponenten konnte dann die kombinierte Unsicherheit der Chemikalieneinwaagen, im EURACHEM/CITAC-Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ beschrieben, unter der Verwendung der Sensitivitätskoeffizienten (partielle Ableitungen der Formel nach den einzelnen Einflussgrößen) ermittelt werden. Die Rückführung dieser Werte wurde durch die

Verwendung der rückgeführten Massestücke bei der Kontrolle der Waage und des geeichten Thermometers sichergestellt.

Ermittlung des Matrixgehalts

Da stets dieselbe Matrix für die Aufstockungen verwendet wurde, konnte der Matrixgehalt analog dem Standardadditionsverfahren aus den Mittelwerten der Ringversuchsteilnehmer und den Einwaagen zur Aufstockung berechnet werden [1,2]. Für die Einwaagen waren die Unsicherheiten aus dem oben beschriebenen Unsicherheitsbudget bekannt. Für die Mittelwerte der Ringversuchsteilnehmer wurde die Unsicherheit gemäß ISO 13528 (Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons) aus

$$u_{MW} = 1,25 \cdot \frac{s_R}{\sqrt{n}}$$

berechnet. Dabei ist s_R die Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch, n die Teilnehmerzahl für dieses Niveau und 1,25 ein Korrekturfaktor für die Verwendung robuster statistischer Verfahren.

Zur Berechnung des x-Achsenabschnitts als Wert für den Matrixgehalt und seine Unsicherheit wurde, da für alle Messwerte eine Unsicherheit sowohl in x- als auch in y-Richtung bekannt war, eine gewichtete lineare Regression (generalised least square regression) verwendet, wie sie in DIN EN ISO 6143 beschrieben ist. Dazu wurde das Rechenprogramm B_LEAST der BAM verwendet.

Mit dieser Methode erhält man also einen Wert für die Matrix und seine Unsicherheit.

Welchen Nutzen haben Sie von diesen Referenzwerten?

Der Vergleich der Ergebnisse eines Labors mit den aus Teilnehmermittelwerten ermittelten Vorgabewerten liefert streng genommen immer nur Aussagen zur Vergleichbarkeit der Laboratorien untereinander. Will man die Richtigkeit beurteilen, muss ein Vergleich mit einem rückgeführten Wert erfolgen. Wir werden Ihnen in Zukunft solche rückgeführten Werte soweit wie möglich zur Verfügung zu stellen. Sie können dann Ihre Werte mit den Referenzwerten vergleichen und diesen Vergleich – ähnlich wie bei der Analytik zertifizierter Referenzmaterialien – für den Nachweis der Rückführbarkeit Ihrer Analytik nutzen.

Literatur:

- [1] Rienitz, O., Schiel, D., Güttler, B., Koch, M., Borchers, U.: A convenient and economic approach to achieve SI-traceable reference values to be used in drinking-water interlaboratory comparisons. *Accred Qual Assur* (2007) 12: 615-622.
- [2] Koch, M., Baumeister, F.: Traceable reference values for routine drinking water proficiency testing: first experiences. *Accred Qual Assur* (2008) 13: 77-82.

Bestellung von Referenzmaterial KARV 2011

TGZ AQS Baden-Württemberg
Bandtäle 2
70569 Stuttgart

FAX: +49 (0)711 685 63769

Deutschland

Bitte gut lesbar ausfüllen !	
Lieferanschrift:	
Straße:	
PLZ, Ort:	
Rechnungsadresse, wenn anders als Lieferanschrift	
Bundesland:	
Telefon / FAX:	
E-Mail:	
Ansprechpartner:	

Referenzmaterial	Anzahl	Referenzmaterial	Anzahl	Referenzmaterial	Anzahl
KARV11-CSB-1		KARV11-Nges-1		KARV11-NNP-1	
KARV11-CSB-2		KARV11-Nges-3		KARV11-NNP-3	
KARV11-CSB-4		KARV11-Nges-4		KARV11-NNP-4	
KARV11-CSB-5		KARV11-Nges-5		KARV11-NNP-5	
KARV11-CSB-6		KARV11-Nges-6		KARV11-NNP-6	
KARV11-CSB-7		KARV11-Nges-7		KARV11-NNP-7	
KARV11-CSB-8		KARV11-Nges-8		KARV11-NNP-8	
KARV11-CSB-9		KARV11-Nges-9		KARV11-NNP-9	
KARV11-CSB-10		KARV11-Nges-10		KARV11-NNP-10	
KARV11-CSB-11		KARV11-Nges-11		KARV11-NNP-11	
KARV11-CSB-12		KARV11-Nges-12		KARV11-NNP-12	
KARV11-TOC-1					
KARV11-TOC-2					
KARV11-TOC-3					

Hiermit bestelle ich verbindlich o.g. Referenzmaterial zum Preis von € 15,- je Flasche (zzgl. Transportkosten und 19 % Umsatzsteuer). Die allgemeinen Geschäftsbedingungen habe ich zur Kenntnis genommen.

Datum

rechtsverbindliche Unterschrift

Transferzentrum
AQS Baden-Württemberg

AQS Baden-
Württemberg



TGZ AQS Baden-Württemberg
am Institut für Siedlungswasserbau
Bandtäle 2
70569 Stuttgart

ALLGEMEINE GESCHÄFTSBEDINGUNGEN

Allgemeine Vorschriften:

Das TGZ erbringt seine Leistungen ausschließlich gemäß den nachfolgend allgemeinen Geschäftsbedingungen, soweit nicht in einem schriftlichen Vertrag etwas anderes vereinbart ist. Anderslautenden Bedingungen des Auftraggebers wird hiermit widersprochen.

Auftragserteilung:

Die Erteilung eines Auftrags an das TGZ sowie jede Form des Vertragsschlusses bedarf der Schriftform.

Ergänzungen oder Änderungen jeder Art eines Angebots des TGZ oder eines bereits bestehenden Vertrages bedürfen der Schriftform. Mündlich oder fernmündlich erteilte Auskünfte und Zusagen sind unverbindlich.

Vergütung:

Die jeweils vertraglich vereinbarten Zahlungen müssen innerhalb von 30 Tagen nach Eingang der Rechnung des TGZ's beim Auftraggeber oder entsprechend der vertraglich vereinbarten Zahlungstermine auf das Konto der TTI GmbH eingezahlt werden.

Arbeitsergebnisse/Erfindungen:

Es gilt die im Angebot oder im Vertrag vereinbarte Regelung. Sollte dort keine gesonderte Regelung enthalten sein, gilt Folgendes: Der Auftraggeber erhält an den entstandenen Ergebnissen ein unwiderrufliches nichtausschließliches Nutzungsrecht. Von den Kosten für die Anmeldung, Aufrechterhaltung und Verteidigung von Schutzrechten, die im Rahmen des Vertrages entstanden sind, erstattet der Auftraggeber dem TGZ ein noch zu vereinbarendes Entgelt. Sollte der Auftraggeber das Schutzrecht benutzen, so ist er auch zur Erstattung der Arbeitnehmererfindervergütung verpflichtet.

Geheimhaltung/Veröffentlichung:

Das TGZ wird alle vom Auftraggeber aufgrund dieses Vertrages erhaltenen Informationen technischer und geschäftlicher Art Dritten gegenüber geheim halten, und zwar auch über die Dauer dieses Vertrages hinaus, solange und soweit diese Informationen nicht auf andere Weise allgemein bekannt geworden sind oder der Auftraggeber schriftlich auf die Geheimhaltung verzichtet hat.

Das TGZ ist berechtigt, die im Rahmen dieses Vertrages erzielten Arbeitsergebnisse in wissenschaftlich üblicher Form nach vorheriger Abstimmung mit dem Auftraggeber zu veröffentlichen.

Der Auftraggeber ist ebenfalls zur Veröffentlichung nach Abstimmung mit dem TGZ berechtigt. Dabei kann eine beabsichtigte Veröffentlichung die erforderliche Zeit zurückgestellt werden, wenn Dissertationen, Diplomarbeiten oder Schutzrechtsanmeldungen betroffen sein können.

Diese Regelung gilt bis 2 Jahre nach Ende des Projekts.

Haftung/Gewährleistung:

Die Haftung des TGZ, ihrer gesetzlichen Vertreter und Erfüllungsgehilfen aus Vertragsverletzungen oder aus Delikt wird beschränkt auf Fälle von Vorsatz, grober Fahrlässigkeit, Fehlen einer zugesicherten Eigenschaft und Verletzung einer Pflicht, bei deren Nichteinhaltung der Vertragszweck gefährdet wäre. Die Haftung wird für nachgewiesene Schäden aufgrund grob fahrlässiger Verhaltensweisen auf die Höhe der Vertragsvergütung beschränkt, für Folgeschäden wird keine Haftung übernommen.

Das TGZ gewährleistet die Anwendung wissenschaftlicher Sorgfalt sowie die Einhaltung der anerkannten Regeln der Technik, nicht aber das tatsächliche Erreichen des Forschungs- und Entwicklungszieles.

Das TGZ wird geeignete Mitarbeiter mit der Durchführung von Arbeiten im Rahmen dieses Vertrages betrauen und wird diese, soweit rechtlich zulässig, zur Einhaltung der Bestimmungen dieses Vertrages verpflichten.

Das TGZ ist berechtigt, auftretende Mängel nachzubessern. Bei Fehlschlägen der Nachbesserung ist der Auftraggeber berechtigt, nach seiner Wahl Herabsetzung der Vergütung oder Rückgängigmachung des Vertrages zu verlangen. Weitergehende Gewährleistungsansprüche sind ausgeschlossen.

Die Gewährleistung wird begrenzt auf sechs Monate nach Übergabe des Forschungs- und Entwicklungsergebnisses. Dies gilt auch für Gewährleistungsansprüche, die nicht den gesetzlichen Gewährleistungspflichten unterliegen.

Schutzrechte Dritter:

Sollten einem mit der Durchführung der Arbeiten eingesetzten Mitarbeiter Schutzrechte bekannt sein oder werden, die im Zusammenhang mit den Arbeiten im Rahmen dieses Vertrages von Bedeutung sein könnten, so wird der diesen Mitarbeiter beschäftigende Vertragspartner dies dem anderen Vertragspartner unverzüglich mitteilen. Eine Verpflichtung zur Durchführung von Recherchen besteht nicht.

Kündigung:

Der auf diesen AGB abgeschlossene Vertrag kann vorzeitig mit einer Frist von 3 Monaten gekündigt werden,

- wenn erkennbar wird, dass das erwartete Ergebnis nicht oder nicht ohne wesentliche Überschreitung der vorgesehenen Kosten oder Bearbeitungsdauer erreicht wird, oder
- wenn außergewöhnliche Umstände eintreten, aufgrund deren die Fortführung dieses Vertrages nicht zugemutet werden kann.

Bei einer vorzeitigen Vertragsbeendigung werden sich die Vertragspartner über eine etwa noch erforderliche Restabwicklung abstimmen. Die bis zu diesem Zeitpunkt bei dem TGZ bereits angefallenen Kosten wird der Auftraggeber entsprechend Ziffer 3 zahlen.

Sonstiges:

Nebenabreden, Änderungen und Ergänzungen bedürfen der Schriftform.

Erfüllungsort ist Stuttgart. Als Gerichtsstand wird – soweit rechtlich zulässig – Stuttgart vereinbart.

Es gilt das Recht der Bundesrepublik Deutschland.