



An alle Anwender von Betriebsanalytik im Abwasserbereich

**Ansprechpartner/in**

Dr. Frank Baumeister, Dr. Michael Koch,  
Biljana Marić, Mirela Kordic

**Kontakt**

Bandtäle 2  
70569 Stuttgart  
T 0711 685-65446  
F 0711 685-53769  
info@aqsbw.de  
www.aqsbw.de

**25. Ringversuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen (KARV 2024)**

08.04.2024

Sehr geehrte Damen und Herren,

im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung Baden-Württemberg führen wir im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg erneut einen Ringversuch für die Betriebsanalytik (Analytik mit Küvettentests) auf kommunalen Kläranlagen mit den Parametern CSB, Gesamt-Stickstoff, Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff und Gesamt-Phosphor durch. Wie bereits in den letzten Jahren, werden wir auch dieses Jahr optional wieder Proben zum Parameter TOC anbieten. Sofern Sie daran Interesse haben, können Sie dies bei der Anmeldung angeben. Nur dann werden Sie mit diesen Proben zusätzlich beliefert.

Die Details zu diesem Ringversuch entnehmen Sie bitte den beiliegenden Rahmenbedingungen.

**Im März 2003 sind Handlungsempfehlungen des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg zur Einführung einer „Qualitätsgesicherten Eigenkontrolle zur Unterstützung der amtlichen Überwachung auf kommunalen Kläranlagen“ erschienen. Danach kann der Betreiber einer Kläranlage in Baden-Württemberg „die Anerkennung der Gleichwertigkeit seiner Eigenkontrolle bezüglich der amtlichen Überwachung bei der zuständigen Wasserbehörde beantragen“. Voraussetzung für die Bestätigung durch die zuständige Wasserbehörde ist unter anderem die erfolgreiche Teilnahme an zwei unserer Ringversuche innerhalb von drei Jahren.**

Selbstverständlich steht dieser Ringversuch auch allen anderen offen, die Betriebsanalytik im Abwasser durchführen und die Qualität ihrer Messungen absichern wollen.

**Bank**

Baden-Württembergische  
Bank Stuttgart – BW-Bank

**IBAN**

DE51 6005 0101 7871 5216 87

**SWIFT/BIC**

SOLADEST600

**Umsatzsteuer-IdNr.**

DE147794196



Die Ringversuche zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen sind auch im Sinne des DWA Landesverbandes Baden-Württemberg. Er empfiehlt seinen Mitgliedern daher die Teilnahme an den Ringversuchen. Der Ringversuch kann auch als Teil eines Qualitätsmanagementsystems nach DWA-A 704, dem Arbeitsblatt der DWA bzw. als Kompetenznachweis, z. B. gegenüber Behörden, genutzt werden.

Zur weiteren Planung bitten wir Sie, **sich online bis** spätestens **03.05.2024** ausschließlich über das Ringversuchsportal der AQS Baden-Württemberg anzumelden. Sie finden den Zugang zu diesem Portal unter [www.aqsbw.de](http://www.aqsbw.de). Bei der erstmaligen Nutzung dieses Portals müssen Sie dort einen neuen Benutzer registrieren, der dann verifiziert werden muss. Bitte planen Sie dafür Zeit ein.

Nach der Anmeldung erhalten Sie eine E-Mail zur Bestätigung des Einganges Ihrer Registrierung. Mit einer zweiten E-Mail wird Ihnen dann die verbindliche Anmeldung zum Ringversuch bestätigt. Sollten Sie die E-Mails nicht erhalten, ist Ihre Anmeldung nicht bei uns eingegangen.

**Anmeldeschluss für den KARV 2024: 03.05.2024**

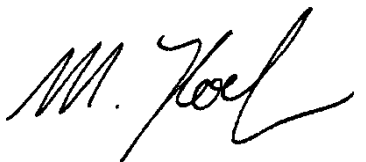
**Versanddatum für den KARV 2024: 01.07.2024**

Für die Durchführung dieses Ringversuchs gelten - soweit hier nichts Anderes festgelegt wurde - die Allgemeinen Geschäftsbedingungen der Universität Stuttgart, die Sie auf unserer Internetseite unter <http://www.aqsbw.de/pdf/agb.pdf> einsehen und herunterladen können.

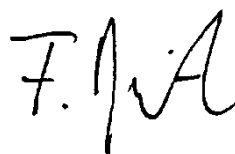
Die Herstellung von Ringversuchen in dieser Größenordnung ist ein immenser logistischer Aufwand. Bitte beachten Sie daher die Einhaltung der Anmeldefrist, nur fristgerechte Anmeldungen können berücksichtigt werden.

Weitere detaillierte Informationen erhalten Sie mit dem Probenbegleitschreiben. Für Rückfragen stehen wir gerne unter 0711 / 685-65446, Frau Kordić, Frau Marić, Dr. Baumeister und Dr. Koch zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen



Dr.-Ing. Michael Koch  
Wissenschaftlicher Leiter AQS



Dr.-Ing. Frank Baumeister  
Ringversuchsleiter

Anlage:

Rahmenbedingungen für den Ringversuch

**Wichtig: Bitte leiten Sie alle Informationen auch immer an die ringversuchsdurchführenden Personen im Kläranlagenbetriebslabor weiter.**

## Rahmenbedingungen zum 25. Ringversuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen (KARV 2024) – Juli 2023

### Parameter

- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
- Gesamt-Stickstoff (TN<sub>b</sub>; Summe aus anorg. und org. Stickstoff)
- Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)
- Nitrat-Stickstoff (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)
- Gesamt-Phosphor (P<sub>ges</sub>)
- TOC (nur auf ausdrücklichen Wunsch)

### Matrix

Kommunales Abwasser

### Termine

**Anmeldung bis: 03.05.2024, ausschließlich über das Ringversuchsportal der AQS Baden-Württemberg**

Achten Sie bei Ihrer Anmeldung auf vollständige Adressangaben.

**Probenversand: 01.07.2024**

Sofern Sie keine Proben am 02.07.2024 bis 12 Uhr erhalten, bitten wir Sie um unverzügliche Mitteilung.

**Ergebnisabgabe: bis 29.07.2024, 24:00 Uhr, müssen die Ergebnisse online abgegeben sein. Achtung ! Ausschlussfrist, später eingehende Werte werden nicht akzeptiert !**

### Probenverteilung

Versand per Expressdienst

### Probendetails

- 3 Proben zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und mit Schwefelsäure (pH 2,1).
- 3 Proben zur Bestimmung von Gesamt-Stickstoff (TN<sub>b</sub> ; Summe aus anorg. und org. Stickstoff) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und mit Phosphorsäure (pH 3-5).
- 3 Proben zur Bestimmung von Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), Nitrat-Stickstoff (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) und Gesamt-Phosphor (P<sub>ges</sub>) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und mit Schwefelsäure (pH 3-5).
- optional: 3 Proben zur Bestimmung des TOC in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss; Konservierung durch Autoklavieren und mit Salpetersäure (pH 2,1).

Für eine teilweise notwendige Neutralisation der Proben vor der Analytik werden wir wieder Natronlauge mit detaillierter Anweisung beilegen.

## Zugelassene Analyseverfahren

Vorzugsweise Methoden für die Betriebsanalytik (Küvetten-Schnelltests).

### Konzentrationsbereiche

Die Proben werden auf einer realen Abwassermatrix basieren. Zwei dieser Proben werden im Konzentrationsbereich des **Ablaufs** einer kommunalen Kläranlage liegen. Diese Proben werden als „Ablaufprobe“ gekennzeichnet sein. Eine weitere Probe wird im Konzentrationsbereich des **Zulaufs** einer kommunalen Kläranlage liegen. Diese Probe wird als „Zulaufprobe“ gekennzeichnet sein. Bei den Konzentrationsniveaus der Proben werden insbesondere die Anforderungen nach Anhang 1 der Abwasserverordnung aller fünf Größenklassen von Abwasserbehandlungsanlagen zugrunde gelegt. Es soll geprüft werden, ob Überschreitungen der in der AbwV geforderten Konzentrationswerte sicher erfasst werden können. Damit werden die Konzentrationen nicht unbedingt im typischen Bereich für den normalen Kläranlagenbetrieb liegen, sondern möglicherweise deutlich erhöht. Da eine Verteilung der Proben entsprechend der Größenklasse der Kläranlage nicht möglich ist, sind in der Tabelle die angestrebten Konzentrationsbereiche der Parameter für die Zu- und Ablaufproben angegeben.

	CSB	TN <sub>b</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	P <sub>ges</sub>	TOC
<b>Ablaufproben [mg/l]</b>	<b>10 - 100</b>	<b>5 - 40</b>	<b>1 - 15</b>	<b>1 - 30</b>	<b>0,1 - 2</b>	<b>3 - 30</b>
<b>Zulaufproben [mg/l]</b>	<b>100 - 600</b>	<b>30 - 60</b>	<b>10 - 50</b>	<b>1 - 10</b>	<b>2 - 15</b>	<b>30 - 200</b>

### Durchführung der Analytik

Die Proben sind vom Teilnehmerlabor vollständig selbst zu untersuchen (im eigenen Labor, mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik ist nicht zulässig.

### Auswertemethodik

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

### Bewertung der Einzelwerte

Als zugewiesener Wert  $x_{pt}$  wird, sofern möglich, ein Referenzwert verwendet, der sich aus den Einwaagen zur Aufstockung einer Abwasserprobe und dem ursprünglichen Gehalt dieses Abwassers errechnet<sup>1,2</sup>. Ist die Nutzung eines Referenzwertes nicht möglich, wird der mit dem Hampel-Schätzer berechnete robuste Mittelwert verwendet werden. Da der CSB und der TOC Konventionsparameter sind, wird bei diesen beiden Parametern in jedem Fall der robuste Mittelwert verwendet.

Nach Möglichkeit wird zur Festlegung der Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$ , die zur Berechnung der  $z_U$ -Scores verwendet wird, die in Abschnitt 10.4 der DIN 38402 - A45 beschriebene Varianzfunktion angewandt. Zur Einhaltung der hier zu fordernden Qualitätsziele wird  $\sigma_{pt}$  wie folgt limitiert:

Parameter	Grenzen für $\sigma_{pt}$ in %	
	Untergrenze	Obergrenze
CSB	5	10
TN <sub>b</sub>	5	10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	5	10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	5	10
P <sub>ges</sub>	5	10
TOC	5	10

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Koch, M., Baumeister, F.: Traceable reference values for routine drinking water proficiency testing: first experiences. Accred Qual Assur (2008) 13: 77-82.

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

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

Dieser z-Score wird mittels Korrekturfaktoren zu  $z_U$ -Scores modifiziert. Als Toleranzgrenze wird  $|z_U|=2$  festgelegt.

### **Bewertung**

Es gibt keine Gesamtbewertung des Ringversuchs, sondern es wird jeder Parameter separat für sich bewertet. Ein Parameter ist dann erfolgreich bestimmt, wenn mindestens 2 von 3 Werten eines Parameters akzeptabel sind.

Als nicht erfolgreich analysiert gelten folgende Werte:

- 1) Einzelne nicht bestimmte Werte bei einem Parameter,
- 2) Werte, die mit „< x“, „> x“, „0“ angegeben werden,
- 3) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren und
- 4) Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintreffen.

Jeder Teilnehmer erhält eine Auswertung des Ringversuchs, eine Bewertung seiner Ergebnisse und ein Zertifikat.

Selbstverständlich wird die Bewertung der Analysenergebnisse nur dem betreffenden Teilnehmer mitgeteilt. Alle weiteren Auswertungen werden strikt anonymisiert. **Eine Weitergabe der Bewertung an Dritte erfolgt nicht.**

### **Kosten**

Die Teilnahmegebühr für diesen Ringversuch beträgt € 350,- (Preis ohne Umsatzsteuer). 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. Der Preis richtet sich nach Gewicht und Land.