



Freie und Hansestadt Hamburg

Institut für Hygiene und Umwelt

75. Länderübergreifender Ringversuch

- Abfiltrierbare Stoffe in Abwasser -

November 2024

Abschlussbericht

Version 01
Hamburg, 24.04.2025



Revisionstabelle

Version-Nr.	Ausgabedatum	Beschreibung
1	24.04.2025	Erstausgabe

Version 1 ist die aktuelle Version.

Verantwortlich:

Behörde für Umwelt, Klima, Energie und Agrarwirtschaft
(BUKEA)

Institut für Hygiene und Umwelt

Bereich Umweltuntersuchungen

Frau Dr. Elke Beintner

Marckmannstraße 129 b

D-20539 Hamburg

Telefon: 040/428453645

E-Mail: ringversuche@hu.hamburg.de

<http://www.hamburg.de/hu/ringversuche>

Ringversuchsleiterin, Stellvertretende Ringversuchsleiterin

Kristine Cordsen, Dr. Elke Beintner

Erstellen des Berichts

Dr. Elke Beintner

Prüfen des Berichts

Dr. Ines Holz

Freigabe des Berichts durch

Dr. Elke Beintner

Hinweise zur Nutzung: Eine Nutzung durch Einzelpersonen und Organisatoren zu anderen Zwecken als für die eigenen Unterlagen, ganz oder in Auszügen, bedarf der vorherigen Genehmigung durch die Ringversuchsleitung des Instituts für Hygiene und Umwelt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeines	4
2.	Teilnehmerzahlen	4
3.	Ringversuchsdesign.....	4
4.	Proben	4
5.	Probenverteilung.....	4
6.	Homogenität und Stabilität.....	4
7.	Analysenverfahren	5
8.	Arbeitsbereich	5
9.	Ergebnisabgabe	5
10.	Angabe der Ergebnisse	5
11.	Statistische Auswertung	5
11.3.	Varianzfunktion	6
11.4.	Limitierung der Standardabweichung.....	6
12.	Bewertungsgrundlagen.....	6
13.	Messunsicherheit des zugewiesenen Wertes	7
14.	Rückführbarkeit	7
15.	Ergebnisse.....	7
15.1.	Anteil erfolgreicher Bestimmungen	7
16.	Bemerkungen	7
17.	Diskussion – Auswertung der angewendeten Analysenverfahren	7
18.	Verfügbarkeit des Berichts	8
19.	Länderspezifische Hinweise zum Länderübergreifenden Ringversuch LÜRV 75.....	9
Anhang A Statistische Auswertung		11
Kennwerte – Abfiltrierbare Stoffe		12
Übersicht zu-U-Scores		13
Einzeldarstellung der Mittelwerte der Teilnehmer.....		15
Anhang B		28
Auswertung der angewendeten Analysenverfahren - Parameterweise		28
Bestimmung der Wiederfindung.....		29

1. Allgemeines

Im 75. Länderübergreifenden Ringversuch (LÜRV) waren die Abfiltrierbaren Stoffe in Abwasserproben zu untersuchen. Dieser Ringversuch deckt Teile des Teilbereichs 3 des Fachmoduls Wasser ab.

Im Zuge der Harmonisierungsbestrebungen für die Notifizierung von Laboratorien im gesetzlich geregelten Umweltbereich wurde dieser Ringversuch länderübergreifend organisiert und von der AQS Baden-Württemberg (AQS-BW) und vom Institut für Hygiene und Umwelt in Hamburg (HU) zeitgleich ausgerichtet. Die Aufteilung der Teilnehmer auf die Ausrichter erfolgte nach Bundesländern:

Ausrichter Hamburg (HU): Bremen, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Saarland, Sachsen.

Ausrichter Baden-Württemberg (AQS-BW): Baden-Württemberg, Bayern, Brandenburg, Berlin, Hessen, Hamburg, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz Schleswig-Holstein, Sachsen-Anhalt, Thüringen, Ausland

Die Art und Weise der Durchführung und der Aus- und Bewertung wurde, nach den Richtlinien des LAWA-Merkblatts A3¹, in einer Arbeitsgruppe der LAWA verbindlich festgelegt. Alle Bundesländer haben die Anerkennung der Ergebnisse dieses Ringversuchs zugesagt.

2. Teilnehmerzahlen

Vom Institut für Hygiene und Umwelt wurden 62 Teilnehmer mit Proben versorgt, alle Labore haben Ergebnisse abgegeben.

3. Ringversuchsdesign

Jeder Ringversuchsteilnehmer erhielt zur Durchführung einer Doppelbestimmung 3 x 2 250-ml-Klarglasflaschen mit Schraubverschluss. Die Konservierung erfolgte durch Kühlung.

Die Probenmenge war so berechnet, dass die Labore eine Doppelbestimmung durchführen konnten; für die Auswertung sollte jeweils der Mittelwert abgegeben werden. Es wurden 6 verschiedene Konzentrationsniveaus hergestellt. Die Verteilung der Niveaus erfolgte zufällig, wobei darauf geachtet wurde, dass jeder Teilnehmer je eine Probe mit niedriger, mittlerer und höherer Konzentration erhielt.

4. Proben

Zu untersuchender Parameter

Abfiltrierbare Stoffe

Matrix

Von der AQS Baden-Württemberg zur Verfügung gestelltes kommunales Abwasser wurde, um sämtliche Partikel zu entfernen, über 5 µm und 1 µm Filterkartuschen filtriert, und zur Verminderung etwaiger Keimbelastungen bei 80°C in einem Edelstahltank über Nacht pasteurisiert.

Probenherstellung

Zur Herstellung der Proben wurde die Matrix mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, aufgestockt. Die mit den Analyten aufgestockten Proben deckten abwasserrelevante Konzentrationsbereiche ab. Für jedes Niveau wurde ein Ansatz hergestellt. Alle Proben wurden vom Zeitpunkt der Abfüllung bis zur Abgabe an die Teilnehmerlabore kontinuierlich gekühlt.

5. Probenverteilung

Der Versand der gekühlten Proben erfolgte mittels Versanddienstleister GO! am 06.11.2024 mit einer garantierten Lieferung bis 07.11.2024 um 12 Uhr.

6. Homogenität und Stabilität

Die Homogenität der Proben wurde für alle Niveaus direkt nach der Herstellung durch Entnahme mehrerer Proben geprüft. Die Stabilität der Proben wurde begleitend über einen Zeitraum von insgesamt 7

¹Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html.

Tagen ab dem Tag der Herstellung der Proben untersucht. Beide Tests ergaben zufriedenstellende Ergebnisse.

7. Analysenverfahren

Die zugelassenen Methoden richteten sich nach dem „FACHMODUL WASSER zur Verwaltungsvereinbarung der Länder über den Kompetenznachweis und die Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen im gesetzlich geregelten Umweltbereich“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser vom 18.10.2018.

Tabelle 1: Zugelassene Analysenverfahren im LÜRV 75

Parameter	Analysenmethode
Abfiltrierbare Stoffe	DIN EN 872: 2005-04 (H 33) – Abtrennung mittels Glasfaserfilter

Im Rahmen dieses Ringversuches durfte nur das aufgeführte Analysenverfahren angewandt werden. Andere Analysenverfahren waren nicht zugelassen und ihre Anwendung führte zu einer negativen Bewertung.

Die Wahl des Analysenverfahrens konnte ggf. durch länderspezifische Regelungen weiter eingeschränkt sein. Für diesen Ringversuch galten die länderspezifischen Regelungen ab Seite 9 f.

8. Arbeitsbereich

Eine untere Grenze des Arbeitsbereichs entfällt.

9. Analysenzeitraum und Ergebnisabgabe

Die Teilnehmer wurden in den Rahmenbedingungen darauf hingewiesen, die Proben aufgrund der eingeschränkten Haltbarkeit in der Zeit vom 07.11.2024 bis zum 08.11.2024 zu untersuchen. Die Ergebnisse der Analysen mussten bis zum 27.11.2024 beim Veranstalter vorliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

10. Angabe der Ergebnisse

Die Proben waren jeweils zweifach über das Gesamtverfahren zu analysieren. Anzugeben war der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in mg/l mit drei signifikanten Stellen.

11. Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Daten dieses Ringversuchs erfolgte nach DIN 38402 - A 45:2024-09 und der DIN ISO 13528:2020-09 mit der Software PROLab Plus, Fa. QuoData, Dresden unter Anwendung robuster Schätzverfahren.

Erläuterungen zur Auswertung und zu unseren Ringversuchen erhalten Sie in dem auf unserer Homepage www.hamburg.de/hu/ringversuche zur Verfügung gestellten Dokument „Erläuterungen zur Ringversuchen des HU“.

11.1. Zugewiesener Wert und Vergleichsstandardabweichung

Als zugewiesener Wert x_{pt} wurde der Hampel-Schätzer als robuster Gesamtmittelwert aus den Teilnehmerwerten berechnet. Er erfordert zunächst die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung. Die Vergleichsstandardabweichung wurde als robuste Standardabweichung σ_{pt} mittels der Q-Methode berechnet. Dies erfolgt auf Basis der paarweisen absoluten Differenzen. Aus der Vergleichsstandardabweichung σ_{pt} wurden die Toleranzgrenzen bestimmt.

11.2. Bewertung der Messergebnisse

Die Bewertung erfolgt auf Grundlage der in der DIN 38402-45 :2024-09 beschriebenen z_U -Scores.

Berechnung des z-Scores

Aus zugewiesenem Wert x_{pt} und Vergleichsstandardabweichung σ_{pt} wurde für jeden Messwert x nach folgender Formel (1) ein z-Score berechnet:

$$z - Score = \frac{(x - x_{pt})}{\sigma_{pt}} \quad (1)$$

x = Messwert

x_{pt} = Zugewiesener Wert

σ_{pt} = Vergleichsstandardabweichung

Berechnung des z_U -Scores

Laut DIN 38402-45:2024-09 wird bei Parametern, die grundsätzlich keine negativen Werte annehmen können, und bei Messungen nahe der Bestimmungsgrenze empfohlen, als Qualitätskriterium z_U -Scores heranzuziehen, um eine Bevorzugung von zu kleinen Ergebnissen zu vermeiden. Als Toleranzgrenze wurde $|z_U| = 2,0$ festgelegt.

Die z -Scores wurden folgendermaßen zu z_U -Scores modifiziert:

$$z_U = \left\{ \frac{2}{k_1} \cdot z \text{ falls } z < 0 \right.$$

$$z_U = \left\{ \frac{2}{k_2} \cdot z \text{ falls } z > 0 \right.$$

Das Verfahren zur iterativen Bestimmung von k_1 und k_2 wird in der DIN 38402-45:2024-09 näher beschrieben.

11.3. Varianzfunktion

Um Ungerechtigkeiten bei der Bewertung unterschiedlicher Konzentrationsniveaus zu vermeiden, wurde geprüft, in wieweit dies mit der Anwendung der Varianzfunktion vermieden werden kann. Die Entscheidung für die Anwendung der Varianzfunktion erfolgte nach Vorlage aller Daten.

Es lag eine signifikante Konzentrationsabhängigkeit der Vergleichsstandardabweichung vor. Die Varianzfunktion wurde für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe angewendet.

11.4. Limitierung der Standardabweichung

Zur Beurteilung wurde die Vergleichsstandardabweichung herangezogen, auf deren Grundlage die Toleranzgrenzen ermittelt wurden. Damit diese weder zu weit noch zu eng berechnet wurden, galt folgende Limitierung der relativen Vergleichsstandardabweichung σ_{pt} :

Tabelle 2: Grenzen für die Limitierung der Standardabweichung

Parameter	Grenzen für σ_{pt} [%]	
	Untergrenze	Obergrenze
Abfiltrierbare Stoffe	5	20

11.5. Sollstandardabweichung

Bei der ausgewiesenen Sollstandardabweichung des zugewiesenen Wertes handelt es sich um die gegebenenfalls aus der Vergleichsstandardabweichung ermittelten Standardabweichung nach Anwendung der Varianzfunktion und Berücksichtigung der Limitierung. Kommt weder die Varianzfunktion noch die Limitierung zum Einsatz handelt es sich um Vergleichsstandardabweichung.

12. Bewertungsgrundlagen

Die Bewertung erfolgte parameterspezifisch. Der Parameter wurde als erfolgreich bestimmt anerkannt, wenn mindestens 2 von 3 Werten innerhalb der Toleranzgrenzen lagen.

Als nicht erfolgreich analysiert galten:

- Nicht bestimmte Werte,
- Werte, die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs“ angegeben wurden,
- Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultierten,
- Werte, die mit einem von den vorgegebenen Analysenverfahren abweichenden Verfahren ermittelt wurden,

- Werte, die nicht innerhalb des vorgegebenen Analysenzeitraumes ermittelt wurden und
- Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintrafen.

13. Messunsicherheit des zugewiesenen Wertes

Die Messunsicherheit U_x des mittels robuster Statistik berechneten Gesamtmittelwertes wurde nach DIN ISO 13528:2020-09 folgendermaßen abgeschätzt.

$$U_x = 1,25 \cdot \frac{\sigma_{pt}}{p^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

U_x = Messunsicherheit des Gesamtmittelwertes

σ_{pt} = Robuste Standardabweichung

p = Anzahl der Teilnehmer des Ringversuchs

Sie wird im Folgenden als „MU zugewiesener Wert“ aufgeführt.

14. Rückführbarkeit

Da in der verwendeten Matrix keine ausreichend rückführbaren Referenzwerte zur Verfügung standen, wurde als zugewiesener Wert der mittels Hampel-Schätzer berechnete Gesamtmittelwert der Teilnehmerergebnisse genutzt. Dieser ist auf die Werte des Teilnehmerkollektivs zurückzuführen.

15. Ergebnisse

62 von 62 Laboren haben Ergebnisse zu diesem Ringversuch abgegeben.

15.1. Anteil erfolgreicher Bestimmungen

Die ermittelten statistischen Kennwerte, eine Übersicht über die erzielten z_U -Scores sowie eine graphische und tabellarische Darstellung mit den Einzelwerten der Labore ist in **Anhang A** (siehe Seite 11ff.) zu finden.

In der nachfolgenden **Tabelle** wurden nur gültige Werte, die unter Einhaltung des Analysenzeitraums, der Abgabefrist sowie unter Verwendung zugelassener Analysenverfahren ermittelt wurden, berücksichtigt.

Tabelle 3: Anzahl erfolgreicher und nicht erfolgreicher Bestimmungen. Berücksichtigt werden ausschließlich den Rahmenbedingungen entsprechend gültige Werte.

Parameter	Anzahl Bestimmungen	Erfolgreiche Bestimmungen	Nicht erfolgreiche Bestimmungen	Anteil erfolgreiche Bestimmungen [%]
Abfiltrierbare Stoffe	174	161	13	93%

16. Bemerkungen

Die Teilnahmebescheinigungen wurden den Teilnehmern über das Ringversuchsportal zum Download zur Verfügung gestellt. Der Link zum Ringversuchsportal und Hinweise zur Nutzung sind auf der Seite www.hamburg.de/hu/ringversuche hinterlegt.

17. Diskussion – Auswertung der angewendeten Analysenverfahren

Die z_U -Scores werden für die graphische Darstellung folgendermaßen zusammengefasst und bewertet:

z_U -Score	< -3,0	zu wenig
z_U -Score	-3,0 ≤ bis < -2,0	wenig
z_U -Score	-2,0 ≤ bis ≤ +2,0	richtig
z_U -Score	+2,0 < bis ≤ +3,0	viel
z_U -Score	> +3,0	zu viel

Für die Bestimmung der Abfiltrierbaren Stoffe liegt der Anteil der richtig ermittelten Werte bei 93%. Etwa 94% der Bestimmungen erfolgte mit dem zugelassenen Verfahren DIN EN 872:2005-04 (H33),

6% der Bestimmungen wurde mit einem anderen Verfahren durchgeführt. Insgesamt liegen 4% der Werte niedrig bis zu niedrig und 3% der Werte hoch bis zu hoch (siehe auch Anhang B).

Die aus den Zielkonzentrationen und den zugewiesenen Werten bestimmte Wiederfindung (siehe auch Anhang B) liegt zwischen 89 und 97% und damit im erwarteten Bereich.

Graphische Darstellungen der erzielten Ergebnisse sind ebenfalls in **Anhang B** (siehe Seite 288 ff.) zu finden.

18. Verfügbarkeit des Berichts

Der Bericht ist im Internet verfügbar unter [Abschlussberichte zu Ringversuchen](#). Darüber hinaus wird der Bericht den Teilnehmern im Ringversuchsportal zur Verfügung gestellt.

19. Länderspezifische Hinweise zum Länderübergreifenden Ringversuch LÜRV 75

– Abfiltrierbare Stoffe 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

„Untersuchungsstellen, die nach der "Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über sachverständige Stellen in der Wasserwirtschaft" vom 2. Mai 2001, zuletzt geändert durch Artikel 17 des Gesetzes zur Neuordnung des Wasserrechts in Baden-Württemberg vom 03. Dezember 2013, 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 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 (UstZulV) vom 17.12.1997 (zuletzt geändert durch Gesetz vom 05.03.2024) 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 amtliche 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 14.07.2015 werden alle Untersuchungsstellen, die eine Zulassung für den Teilbereich 4/5 besitzen bzw. anstreben, aufgefordert, an diesem Ringversuch teilzunehmen. Es sind die im "Merkblatt zur Zulassung von Messstellen im Wasser- und Abwasserbereich im Bundesland Hamburg" angegebenen Analysenverfahren 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 Artikel 1 der Verordnung vom 22. November 2017 (GVBl. S. 383) in Hessen zugelassen sind. Im Rahmen des EKVO-Anerkennungsverfahrens in Hessen haben Sie sich verpflichtet: "Regelmäßig an den von der Anerkennungsbehörde oder deren Beauftragte veranlassenen Ringversuchen 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 nahegelegt. Nach EKVO staatlich anerkannte Laboratorien müssen die Analysenverfahren, für die sie zugelassen sind, anwenden. Die Teilnahme mit abweichenden Verfahren kann nicht berücksichtigt 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) besitzen oder beantragen wollen, wird die Teilnahme empfohlen. Der erfolgreiche Abschluss wird als Nachweis der externen Qualitätssicherung 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 den in diesem Ringversuch geprüften Parameter anerkannt sind. Staatlich anerkannte Untersuchungsstellen 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:

Die Teilnahme an diesem Ringversuch wird Laboratorien empfohlen, die im Rahmen der Selbstüberwachung von Abwassereinleitungen nach § 59 LWG (Stand 08.07.2016 vorher §§ 60 bzw. 60a LWG) tätig sind.

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 (SächsGVBl. S. 503), das zuletzt durch Artikel 3 des Gesetzes vom 19. Juni 2024 (SächsGVBl. S. 636) geändert worden ist, setzt die erfolgreiche Ringversuchsteilnahme für die im Auftrag benannten Parameter voraus.

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, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 28. Mai 2019 (GVBl. S. 74, 122)
2. Thüringer Deponieeigenkontrollverordnung – ThürDepEKVO vom 08. August 1994, zuletzt geändert durch Artikel 19 der Verordnung vom 18. Dezember 2018, GVBl. S. 731, 746)

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

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

Anhang A

Statistische Auswertung

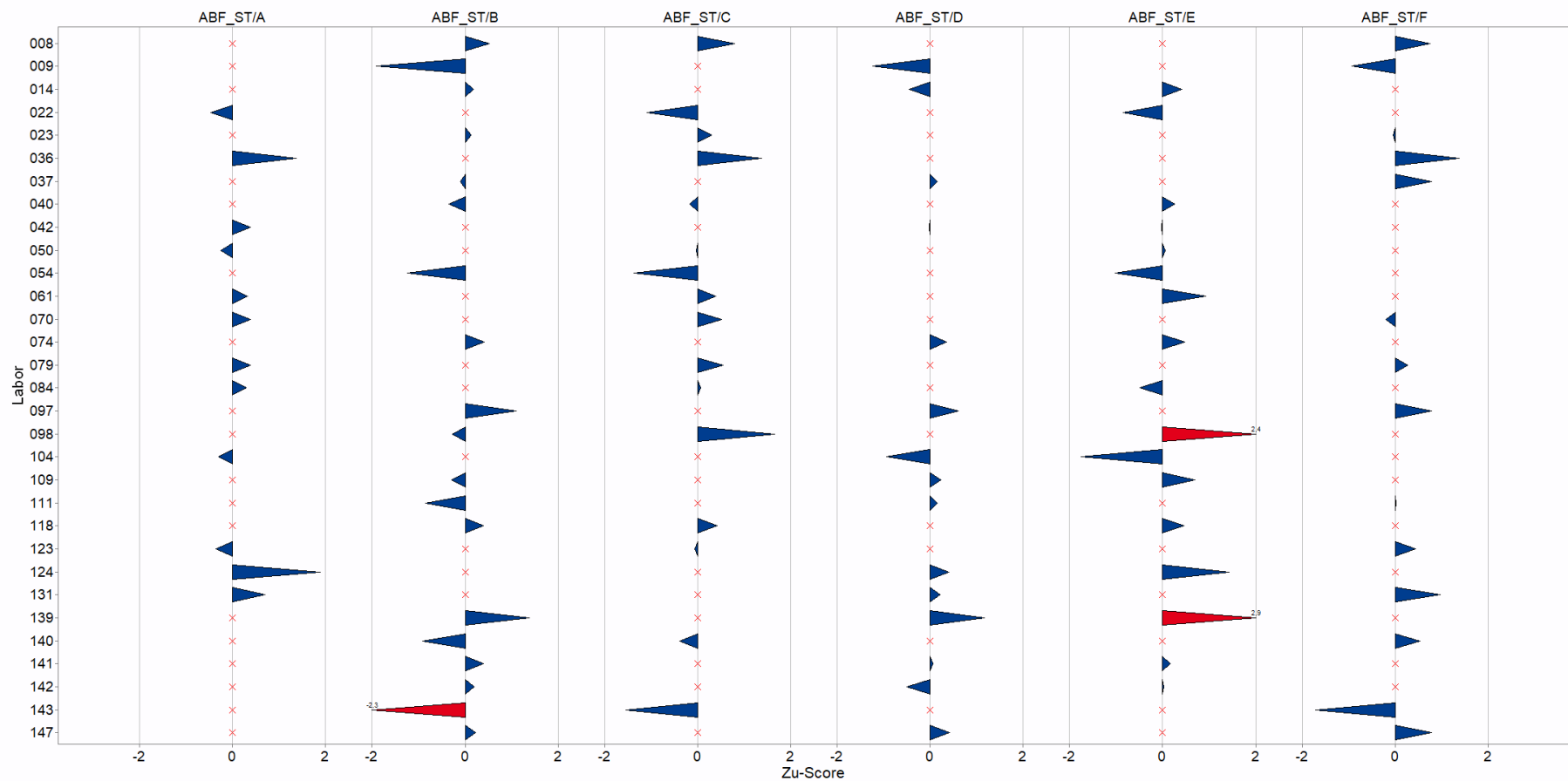
- Abfiltrierbare Stoffe -

Kennwerte – Abfiltrierbare Stoffe

Tabelle 4: Statistische Kennwerte Abfiltrierbare Stoffe **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.**

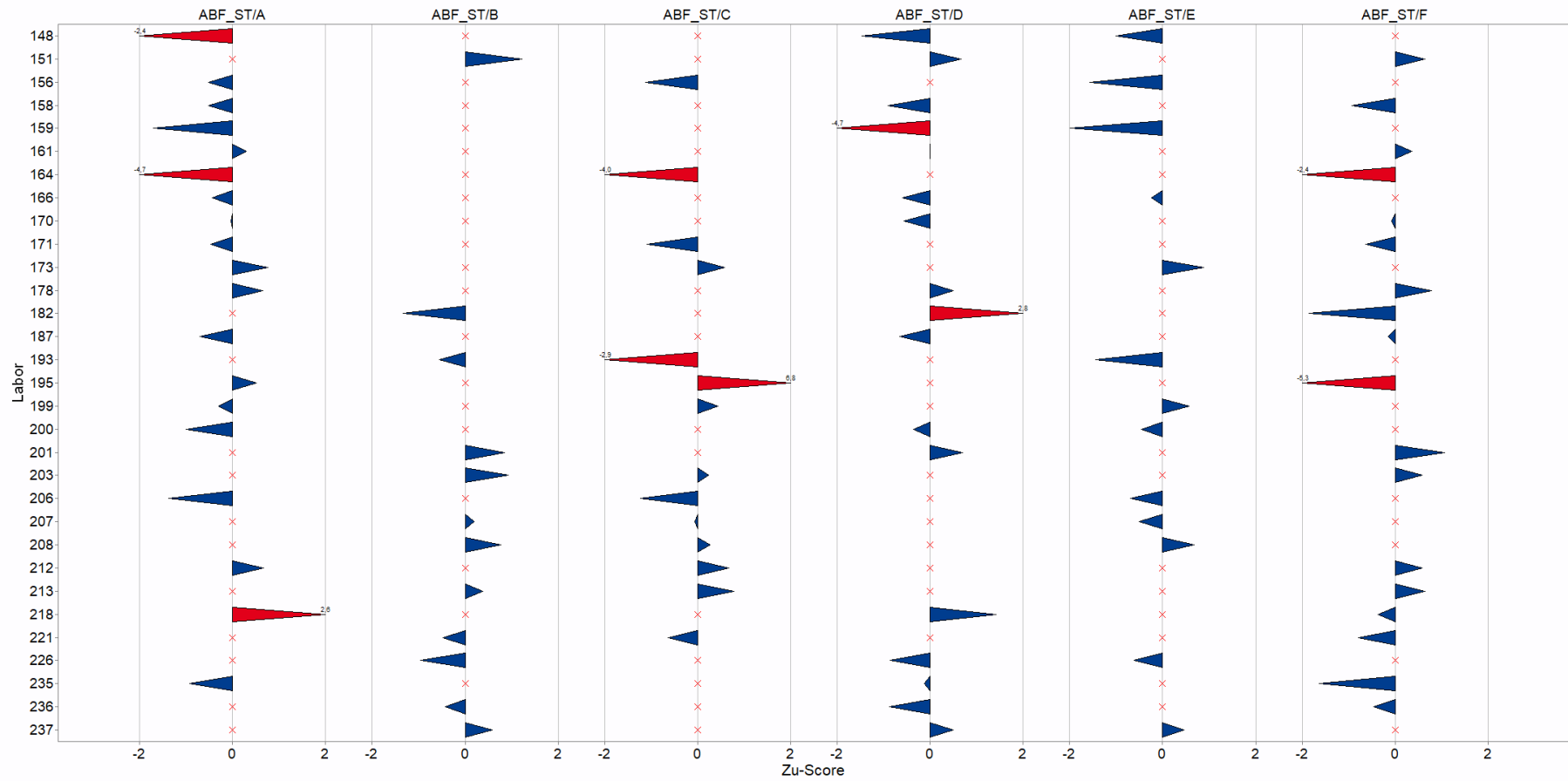
Übersicht z_U-Scores

Abbildung 1: z_U-Scores der Teilnehmer Teil 1



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

Abbildung 2: zu-Scores der Teilnehmer Teil 2



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

Einzeldarstellung der Mittelwerte der Teilnehmer

Grafik und Tabelle

Abbildung 4: Mittelwerte + Stdabw. für A, Abfiltrierbare Stoffe

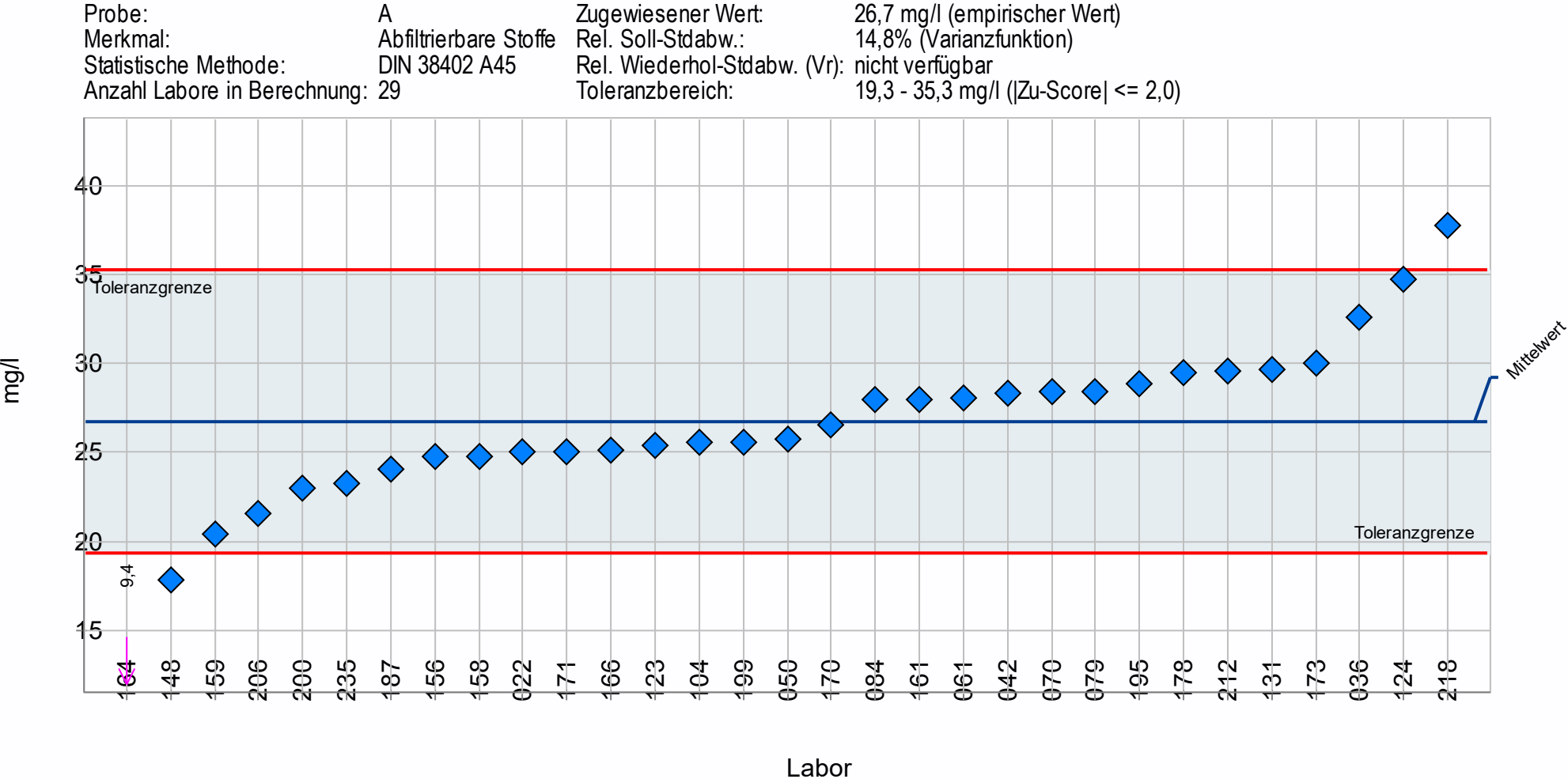


Abbildung 5: Mittelwerte + Stdabw. für B, Abfiltrierbare Stoffe

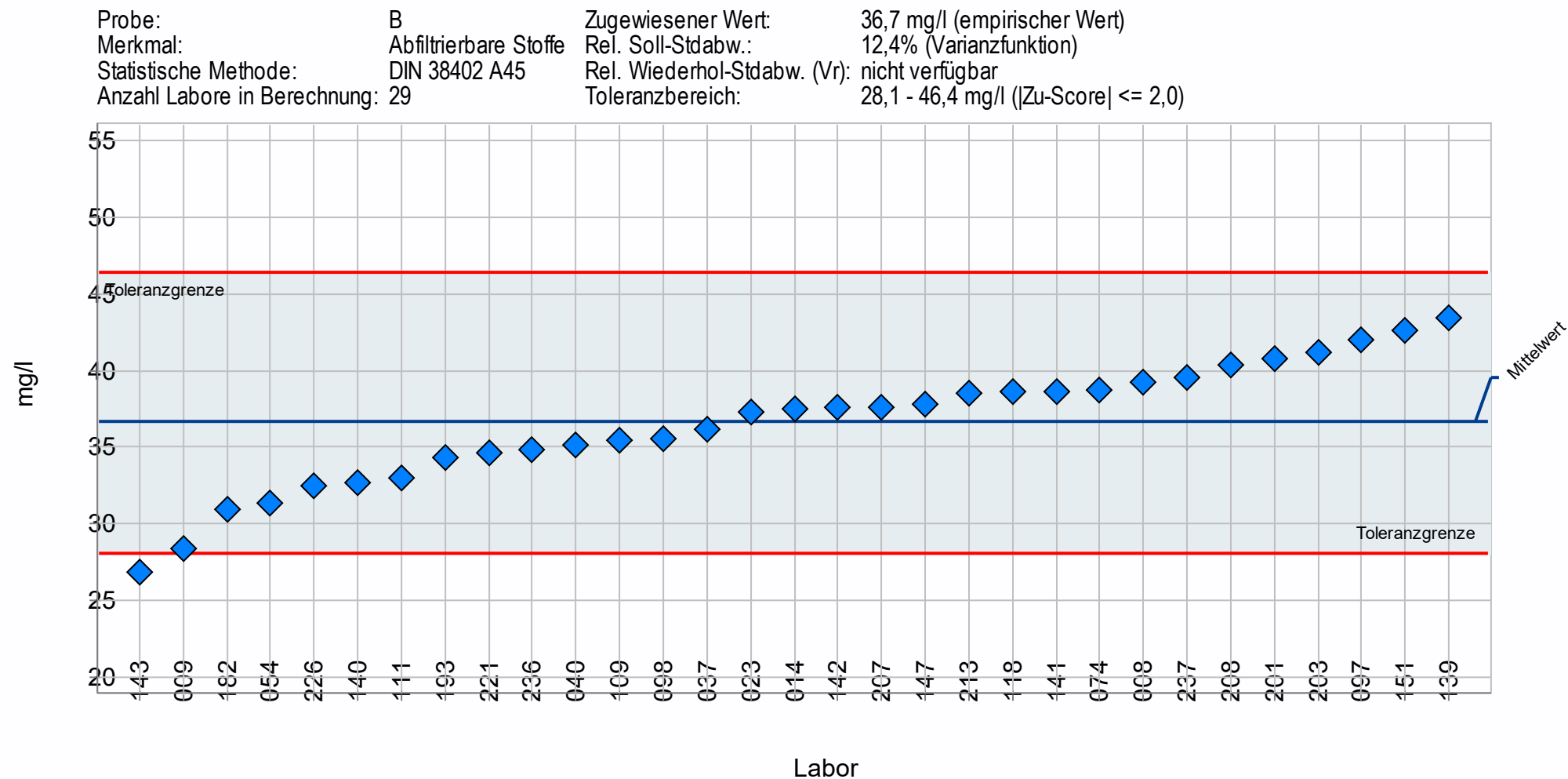
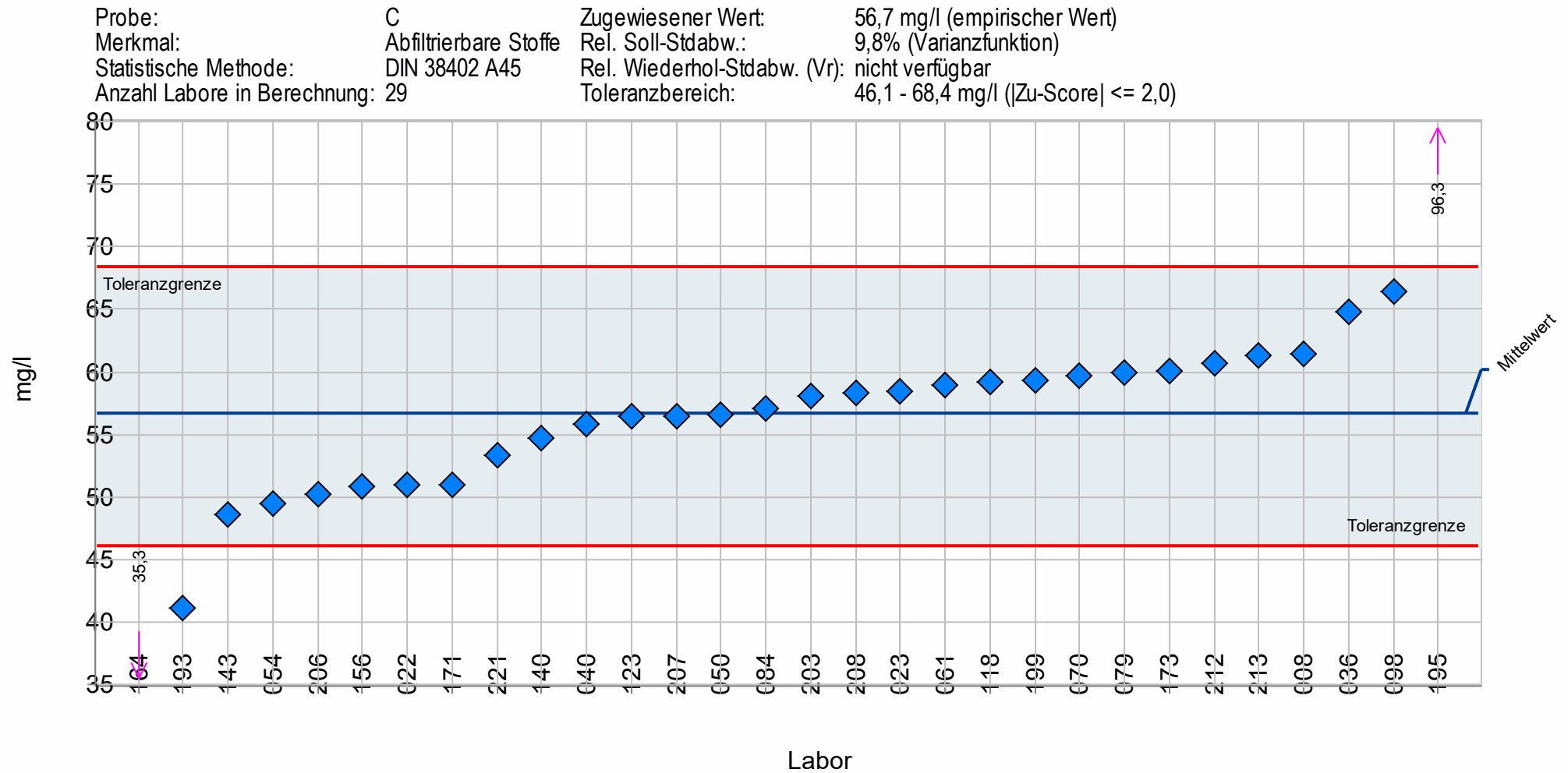


Abbildung 6: Mittelwerte + Stdabw. für C, Abfiltrierbare Stoffe



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

Abbildung 7: Mittelwerte + Stdabw. für D, Abfiltrierbare Stoffe

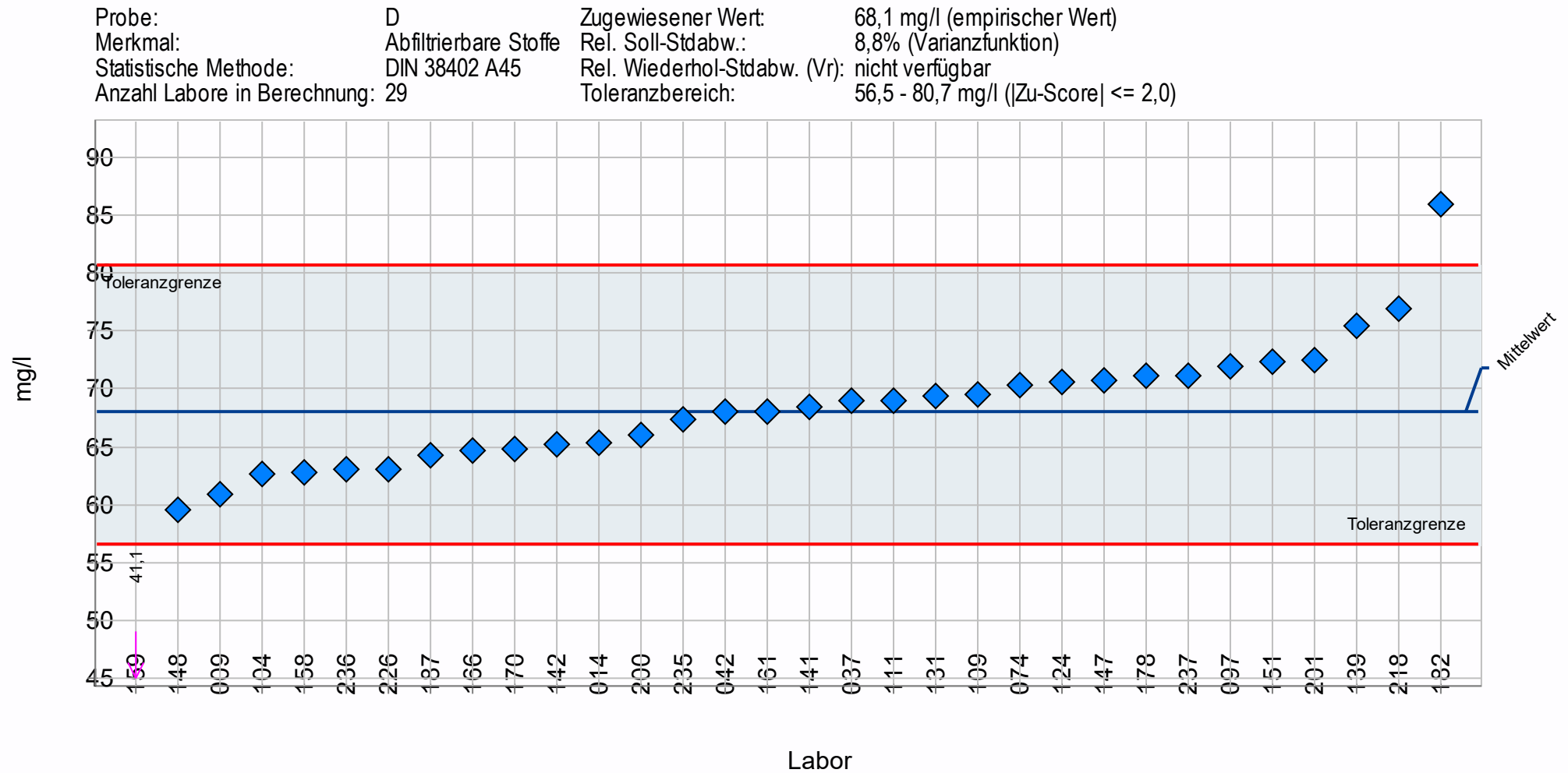
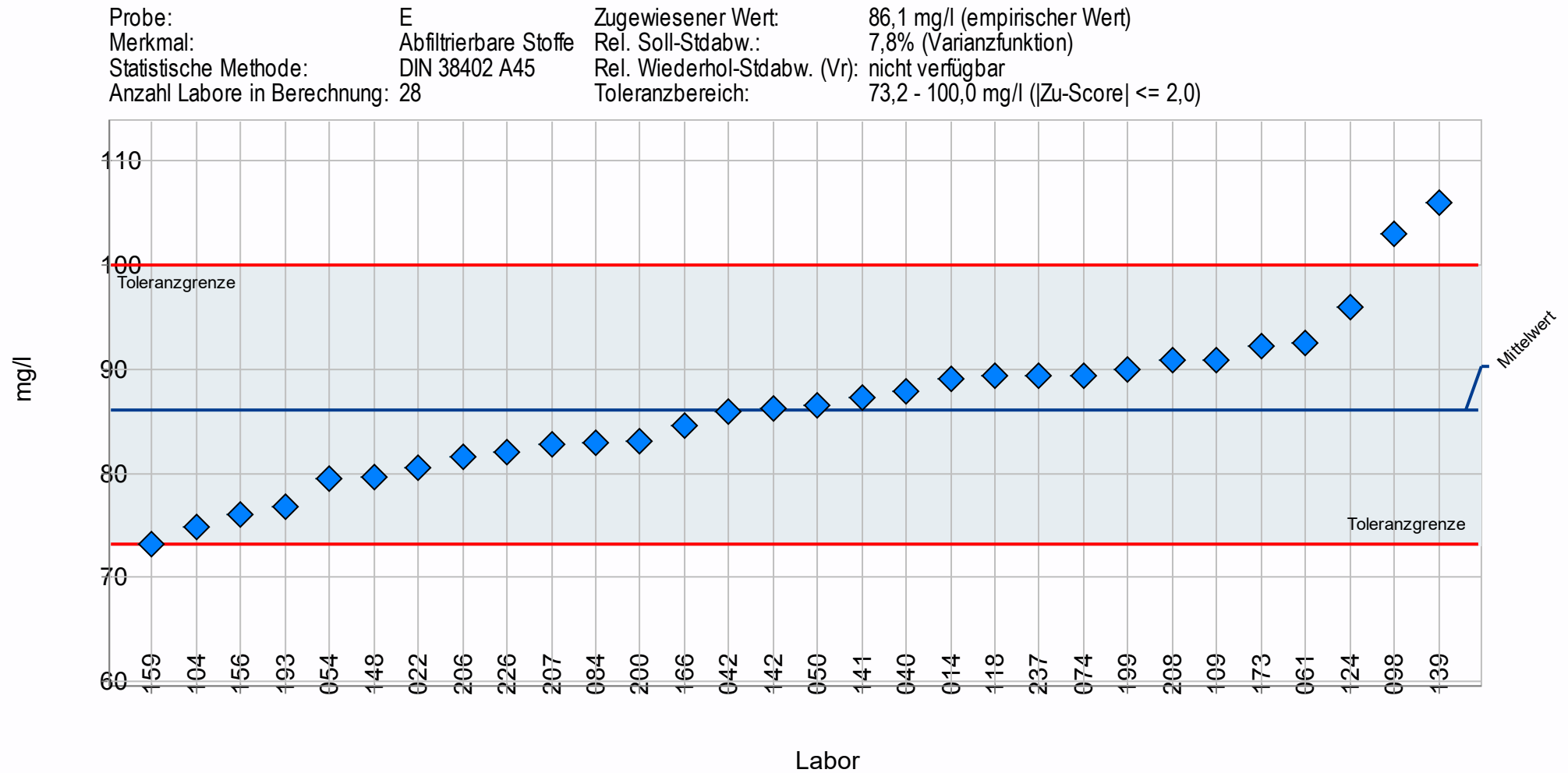
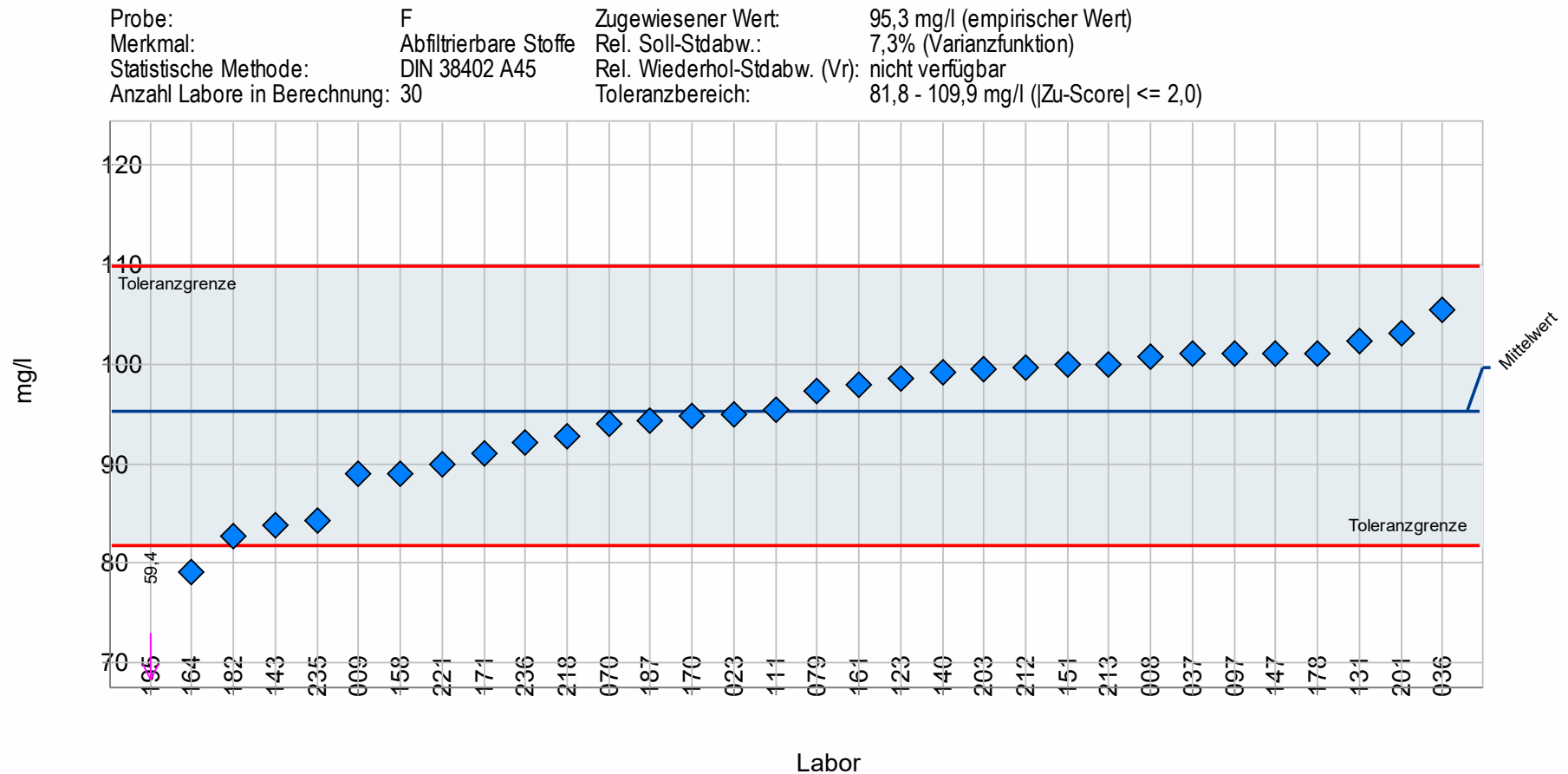


Abbildung 8: Mittelwerte + Stdabw. für E, Abfiltrierbare Stoffe



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

Abbildung 9: Mittelwerte + Stdabw. für F, Abfiltrierbare Stoffe



Erstellt mit PROLab Plus | © QuoData

LÜRV 75: Abfiltrierbare Stoffe in Abwasser

Einzeldarstellung Tabelle

Probe:	A	Zugewiesener Wert:	26,7 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal:	Abfiltrierbare Stoffe	Rel. Soll-Stdabw.:	14,8% (Varianzfunktion)
Statistische Methode:	DIN 38402 A45	Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr):	nicht verfügbar
Anzahl Labore in Berechnung:	29	Toleranzbereich:	19,3 - 35,3 mg/l (Zu-Score <= 2,0)

Laborcode	Labormittelwert	Stdabw.	Zu-Score	Wert
022	25,0		-0,5	25,0
036	32,6		1,4	32,6
042	28,4		0,4	28,4
050	25,8		-0,2	25,8
061	28,1		0,3	28,1
070	28,4		0,4	28,4
079	28,4		0,4	28,4
084	28,0		0,3	28,0
104	25,6		-0,3	25,6
123	25,4		-0,4	25,4
124	34,8		1,9	34,8
131	29,7		0,7	29,7
148	17,8		-2,4	17,8
156	24,8		-0,5	24,8
158	24,8		-0,5	24,8
159	20,4		-1,7	20,4
161	28,0		0,3	28,0
164	9,4		-4,7	9,4
166	25,1		-0,4	25,1
170	26,6		0,0	26,6
171	25,0		-0,5	25,0
173	30,0		0,8	30,0
178	29,5		0,6	29,5
187	24,1		-0,7	24,1
195	28,9		0,5	28,9
199	25,6		-0,3	25,6
200	23,0		-1,0	23,0
206	21,6		-1,4	21,6
212	29,6		0,7	29,6
218	37,8		2,6	37,8
235	23,3		-0,9	23,3

LÜRV 75: Abfiltrierbare Stoffe in Abwasser

Probe:	B	Zugewiesener Wert:	36,7 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal:	Abfiltrierbare Stoffe	Rel. Soll-Stdabw.:	12,4% (Varianzfunktion)
Statistische Methode:	DIN 38402 A45	Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr):	nicht verfügbar
Anzahl Labore in Berechnung:	29	Toleranzbereich:	28,1 - 46,4 mg/l (Zu-Score <= 2,0)

Laborcode	Labormittelwert	Stdabw.	Zu-Score	Wert
008	39,2		0,5	39,2
009	28,4		-1,9	28,4
014	37,5		0,2	37,5
023	37,3		0,1	37,3
037	36,2		-0,1	36,2
040	35,1		-0,4	35,1
054	31,3		-1,2	31,3
074	38,7		0,4	38,7
097	42,0		1,1	42,0
098	35,5		-0,3	35,5
109	35,4		-0,3	35,4
111	33,0		-0,9	33,0
118	38,6		0,4	38,6
139	43,4		1,4	43,4
140	32,7		-0,9	32,7
141	38,6		0,4	38,6
142	37,6		0,2	37,6
143	26,8		-2,3	26,8
147	37,8		0,2	37,8
151	42,6		1,2	42,6
182	30,9		-1,3	30,9
193	34,3		-0,5	34,3
201	40,8		0,8	40,8
203	41,1		0,9	41,1
207	37,6		0,2	37,6
208	40,4		0,8	40,4
213	38,5		0,4	38,5
221	34,6		-0,5	34,6
226	32,5		-1,0	32,5
236	34,8		-0,4	34,8
237	39,5		0,6	39,5

LÜRV 75: Abfiltrierbare Stoffe in Abwasser

Probe:	C	Zugewiesener Wert:	56,7 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal:	Abfiltrierbare Stoffe	Rel. Soll-Stdabw.:	9,8% (Varianzfunktion)
Statistische Methode:	DIN 38402 A45	Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr):	nicht verfügbar
Anzahl Labore in Berechnung:	29	Toleranzbereich:	46,1 - 68,4 mg/l (Zu-Score <= 2,0)

Laborcode	Labormittelwert	Stdabw.	Zu-Score	Wert
008	61,4		0,8	61,4
022	51,0		-1,1	51,0
023	58,5		0,3	58,5
036	64,8		1,4	64,8
040	55,8		-0,2	55,8
050	56,6		0,0	56,6
054	49,5		-1,4	49,5
061	59,0		0,4	59,0
070	59,7		0,5	59,7
079	59,9		0,5	59,9
084	57,1		0,1	57,1
098	66,4		1,7	66,4
118	59,2		0,4	59,2
123	56,4		-0,1	56,4
140	54,7		-0,4	54,7
143	48,6		-1,5	48,6
156	50,8		-1,1	50,8
164	35,3		-4,0	35,3
171	51,0		-1,1	51,0
173	60,1		0,6	60,1
193	41,2		-2,9	41,2
195	96,3		6,8	96,3
199	59,3		0,4	59,3
203	58,1		0,2	58,1
206	50,2		-1,2	50,2
207	56,4		-0,1	56,4
208	58,3		0,3	58,3
212	60,7		0,7	60,7
213	61,3		0,8	61,3
221	53,4		-0,6	53,4

LÜRV 75: Abfiltrierbare Stoffe in Abwasser

Probe:	D	Zugewiesener Wert:	68,1 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal:	Abfiltrierbare Stoffe	Rel. Soll-Stdabw.:	8,8% (Varianzfunktion)
Statistische Methode:	DIN 38402 A45	Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr):	nicht verfügbar
Anzahl Labore in Berechnung:	29	Toleranzbereich:	56,5 - 80,7 mg/l (Zu-Score <= 2,0)

Laborcode	Labormittelwert	Stdabw.	Zu-Score	Wert
009	60,9		-1,2	60,9
014	65,4		-0,5	65,4
037	69,0		0,2	69,0
042	68,0		0,0	68,0
074	70,3		0,4	70,3
097	71,9		0,6	71,9
104	62,6		-0,9	62,6
109	69,5		0,2	69,5
111	69,0		0,2	69,0
124	70,6		0,4	70,6
131	69,4		0,2	69,4
139	75,4		1,2	75,4
141	68,4		0,1	68,4
142	65,2		-0,5	65,2
147	70,7		0,4	70,7
148	59,6		-1,5	59,6
151	72,3		0,7	72,3
158	62,8		-0,9	62,8
159	41,1		-4,7	41,1
161	68,0		0,0	68,0
166	64,6		-0,6	64,6
170	64,8		-0,6	64,8
178	71,2		0,5	71,2
182	86,0		2,8	86,0
187	64,3		-0,7	64,3
200	66,0		-0,4	66,0
201	72,5		0,7	72,5
218	77,0		1,4	77,0
226	63,1		-0,9	63,1
235	67,3		-0,1	67,3
236	63,0		-0,9	63,0
237	71,2		0,5	71,2

LÜRV 75: Abfiltrierbare Stoffe in Abwasser

Probe:	E	Zugewiesener Wert:	86,1 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal:	Abfiltrierbare Stoffe	Rel. Soll-Stdabw.:	7,8% (Varianzfunktion)
Statistische Methode:	DIN 38402 A45	Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr):	nicht verfügbar
Anzahl Labore in Berechnung:	28	Toleranzbereich:	73,2 - 100,0 mg/l ($ Zu-Score \leq 2,0$)

Laborcode	Labormittelwert	Stdabw.	Zu-Score	Wert
014	89,0		0,4	89,0
022	80,6		-0,9	80,6
040	87,9		0,3	87,9
042	86,0		0,0	86,0
050	86,5		0,1	86,5
054	79,5		-1,0	79,5
061	92,5		0,9	92,5
074	89,4		0,5	89,4
084	82,9		-0,5	82,9
098	103,0		2,4	103,0
104	74,8		-1,8	74,8
109	90,9		0,7	90,9
118	89,3		0,5	89,3
124	96,0		1,4	96,0
139	106,0		2,9	106,0
141	87,2		0,2	87,2
142	86,2		0,0	86,2
148	79,6		-1,0	79,6
156	76,0		-1,6	76,0
159	73,3		-2,0	73,3
166	84,5		-0,2	84,5
173	92,2		0,9	92,2
193	76,8		-1,4	76,8
199	90,0		0,6	90,0
200	83,1		-0,5	83,1
206	81,6		-0,7	81,6
207	82,8		-0,5	82,8
208	90,8		0,7	90,8
226	82,1		-0,6	82,1
237	89,3		0,5	89,3

LÜRV 75: Abfiltrierbare Stoffe in Abwasser

Probe:	F	Zugewiesener Wert:	95,3 mg/l (empirischer Wert)
Merkmal:	Abfiltrierbare Stoffe	Rel. Soll-Stdabw.:	7,3% (Varianzfunktion)
Statistische Methode:	DIN 38402 A45	Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr):	nicht verfügbar
Anzahl Labore in Berechnung:	30	Toleranzbereich:	81,8 - 109,9 mg/l ($ Zu-Score \leq 2,0$)

Laborcode	Labormittelwert	Stdabw.	Zu-Score	Wert
008	100,8		0,8	100,8
009	89,0		-0,9	89,0
023	95,0		-0,1	95,0
036	105,4		1,4	105,4
037	101,0		0,8	101,0
070	94,0		-0,2	94,0
079	97,3		0,3	97,3
097	101,0		0,8	101,0
111	95,5		0,0	95,5
123	98,5		0,4	98,5
131	102,4		1,0	102,4
140	99,2		0,5	99,2
143	83,8		-1,7	83,8
147	101,0		0,8	101,0
151	100,0		0,6	100,0
158	89,0		-0,9	89,0
161	98,0		0,4	98,0
164	79,1		-2,4	79,1
170	94,8		-0,1	94,8
171	91,0		-0,6	91,0
178	101,0		0,8	101,0
182	82,8		-1,9	82,8
187	94,3		-0,2	94,3
195	59,4		-5,3	59,4
201	103,1		1,1	103,1
203	99,5		0,6	99,5
212	99,6		0,6	99,6
213	100,0		0,6	100,0
218	92,8		-0,4	92,8
221	90,0		-0,8	90,0
235	84,3		-1,6	84,3
236	92,2		-0,5	92,2

Anhang B

Auswertung der angewendeten Analysenverfahren - Parameterweise

Für die Methodenanteile wurden alle zugelassenen Werte eines Parameters berücksichtigt, für den Methodenvergleich nur Methoden, deren Anteil mindestens 5% beträgt.

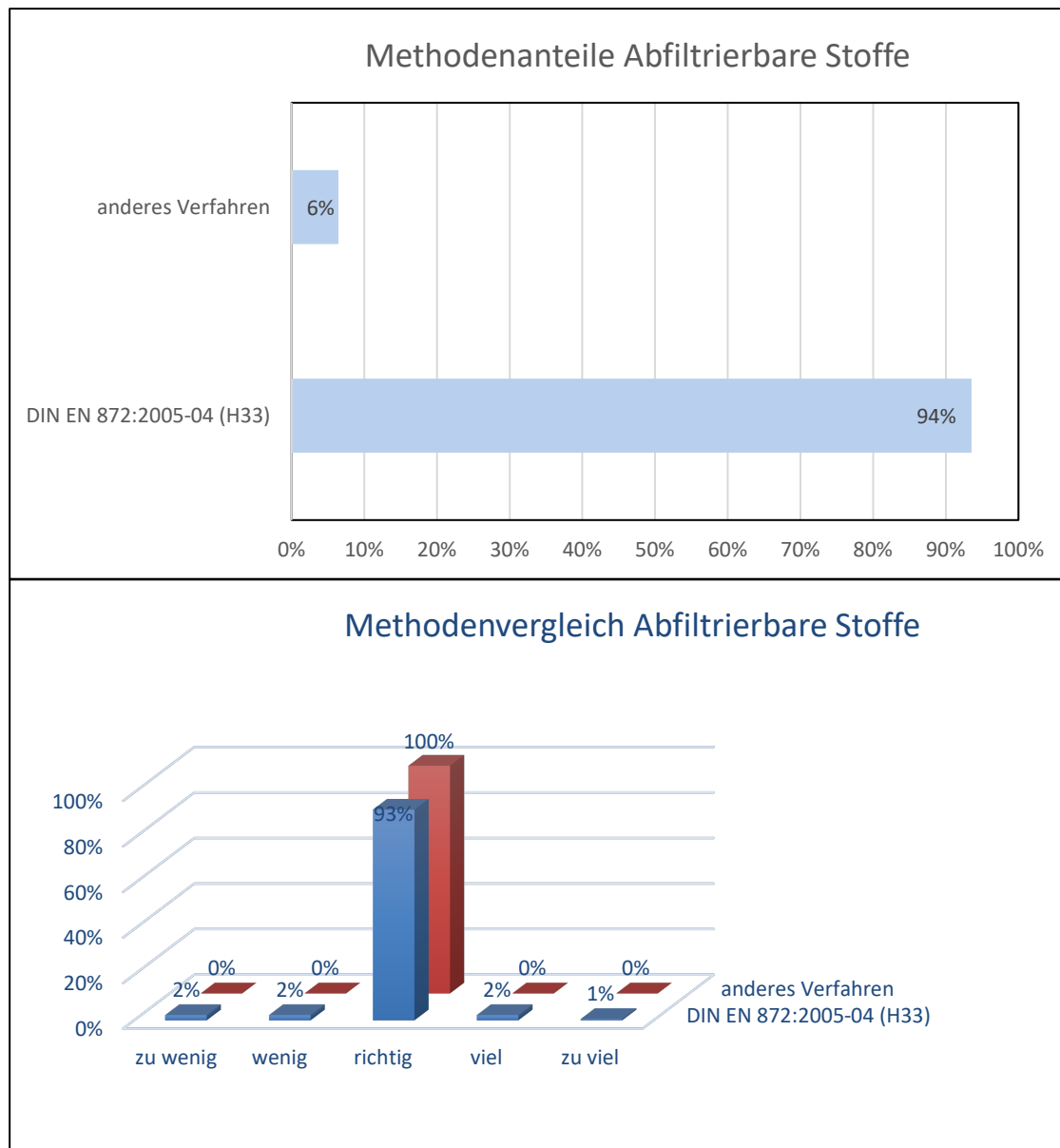


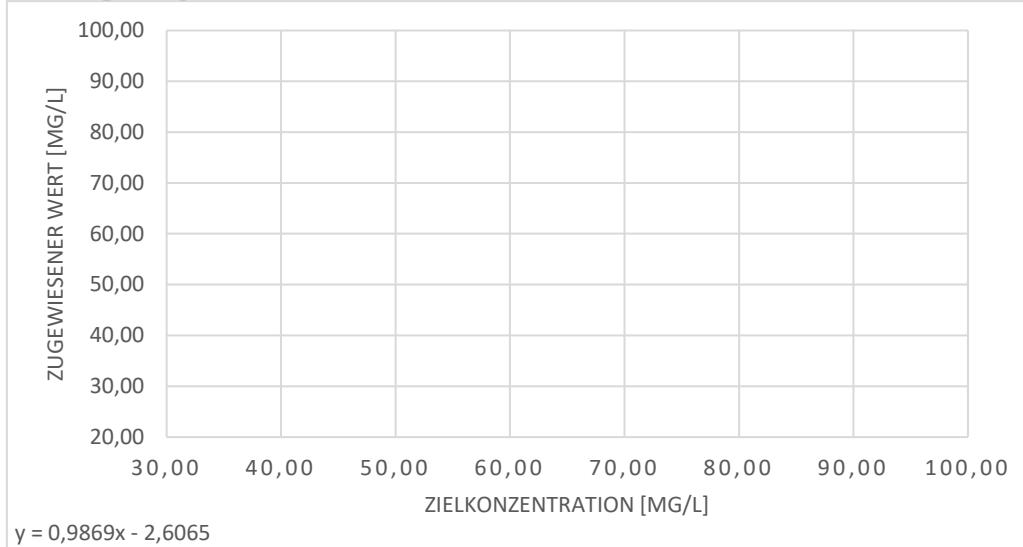
Abbildung 3: Anteile und Vergleich der angewendeten Analysenverfahren

Für die Bestimmung der Abfiltrierbaren Stoffe liegt der Anteil der richtig ermittelten Werte bei 93%. Etwa 94% der Bestimmungen erfolgte mit dem zugelassenen Verfahren DI EN 872:2005-04 (H33), 6% der Bestimmungen wurde mit einem anderen Verfahren durchgeführt. Insgesamt liegen 4% der Werte niedrig bis zu niedrig und 3% der Werte hoch bis zu hoch.

Bestimmung der Wiederfindung

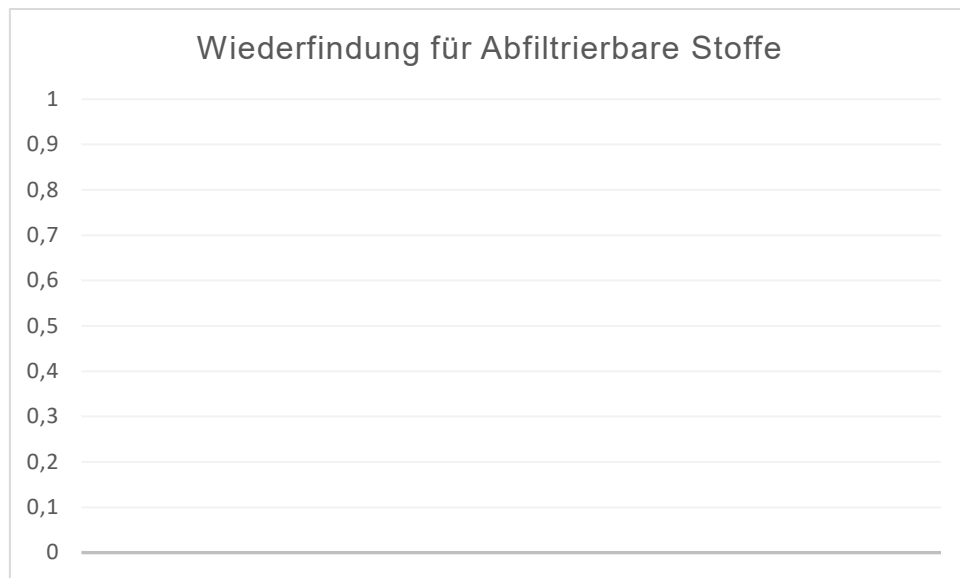
Aus der Zielkonzentration und den ermittelten Mittelwerten der Teilnehmer (zugewiesener Wert) lässt sich die Wiederfindung bestimmen.

Abbildung 4: Zugewiesener Wert versus Zielkonzentration für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe.



Die Steigung der Geraden beträgt 0,09869, jedoch führt die Gerade nicht durch den Nullpunkt. Die Bestimmung der Wiederfindung erfolgte daher probenweise (siehe Abbildung 12).

Abbildung 52: Wiederfindung für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe, probenweise.



Die Wiederfindung für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe liegt für die einzelnen Proben zwischen 89 und 97%.