



Universität Stuttgart




# Wasserringversuche 2011 Planung 2012


**Dr.-Ing. Frank Baumeister**  
TGZ AQS-BW  
Am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft  
Universität Stuttgart  
Bandtäle 2  
70569 Stuttgart  
GERMANY  
Tel.: +49 711 685 65442 / Fax: +49 711 685 55442  
E-Mail: frank.baumeister@aqsbw.de



AQS Baden-Württemberg iswa




Universität Stuttgart



## Themen

- Ringversuche 2011
  - Trinkwasser
  - Länderübergreifende Ringversuche
  - Oberflächenwasser
- Planung 2012
- Änderungen bei der AQS-BW
- Schulungen



AQS Baden-Württemberg iswa


Baumeister: Ringversuche 2011/2012



**Ringversuche 2011**

- **Trinkwasser**
  - RV 1/11 – TW A2 – Spurenelemente
  - RV 2/11 – TW O2 – LHKW/Benzol
  - RV 4/11 – TW A3 – Kationen, Teil 1
  - TW O3 – PAK (Institut für Hygiene, BGV Hamburg)
- **Abwasser**
  - RV 3/11 – 26. LÜRv - Summenparameter
- **Oberflächenwasser**
  - RV 5/11 – WRRL – Prioritäre Pestizide
- **Betriebsanalytik: Abwasser**
  - 12. Ringversuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen


Baumeister: Ringversuche 2011/2012

**RV 1/11 – TW A2 - Spurenelemente**

- Parameter:
  - Chrom, Kupfer, Blei, Cadmium, Nickel, Chrom(VI), Silikat
- Konzentrationsniveaus: 12
- Teilnehmerzahl: 191
- Akzeptable Werte: 90,68 %

Baumeister: Ringversuche 2011/2012



Universität Stuttgart

## RV 2/11 – TW O2 – LHKW/Benzol

- Parameter:
  - 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethen, Trichlorethen, Trichlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Tribrommethan, Benzol
- Konzentrationsniveaus: 12
- Teilnehmerzahl: 174
- Akzeptable Werte: 91,04 %

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

## RV 2/11 – TW O2 – LHKW/Benzol

### Wiederfindung - Einzelniveaus

Compound	Recovery Rate Range (%)
1,2-Dichlorethan	~90 - 100
Tetrachlorethen	~90 - 100
Trichlorethen	~90 - 100
Trichlormethan	~90 - 100
Bromdichlormethan	~90 - 100
Dibromchlormethan	~90 - 100
Dibromchlormethan	~90 - 100
Tribrommethan	~90 - 100
Benzol	~90 - 100

- Wiederfindung
  - unabhängig vom Konzentrationsniveau
  - durchschnittlich > 90 %

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

## RV 3/11 – 26. LÜRV – Summenparameter in Abwasser

- Parameter:
  - AOX, TOC, BSB<sub>5</sub>, CSB, TN<sub>b</sub>
- Konzentrationsniveaus: 9
- Teilnehmerzahl der AQS-BW: 158
  - Bundesweit: 348
  - Weitere Ausrichter: NI, SN, SH
- Akzeptable Werte: 89,4 %

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

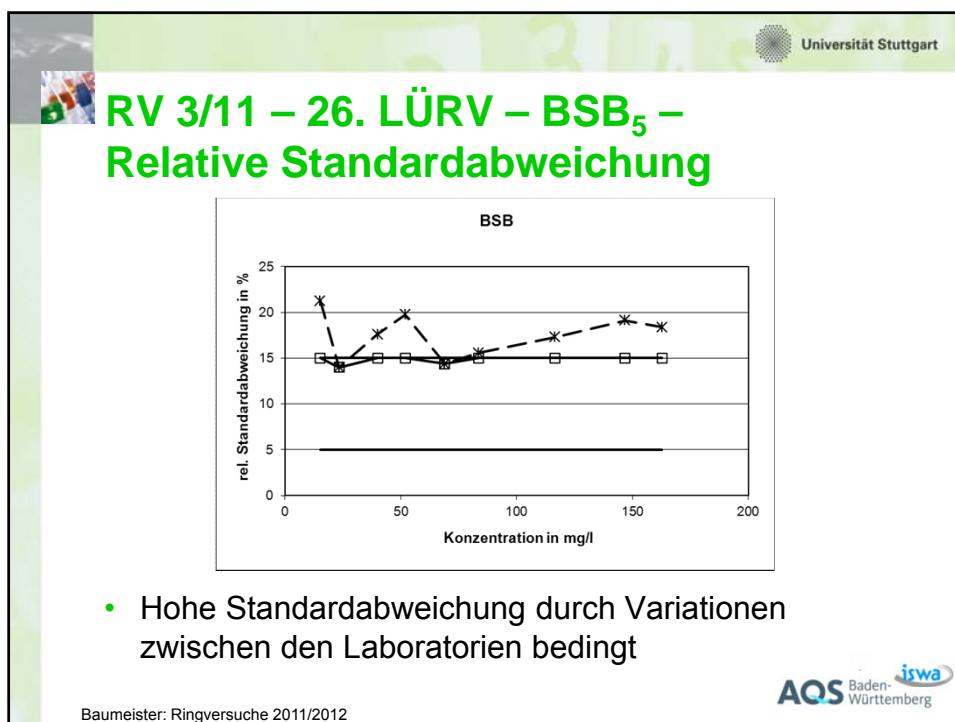
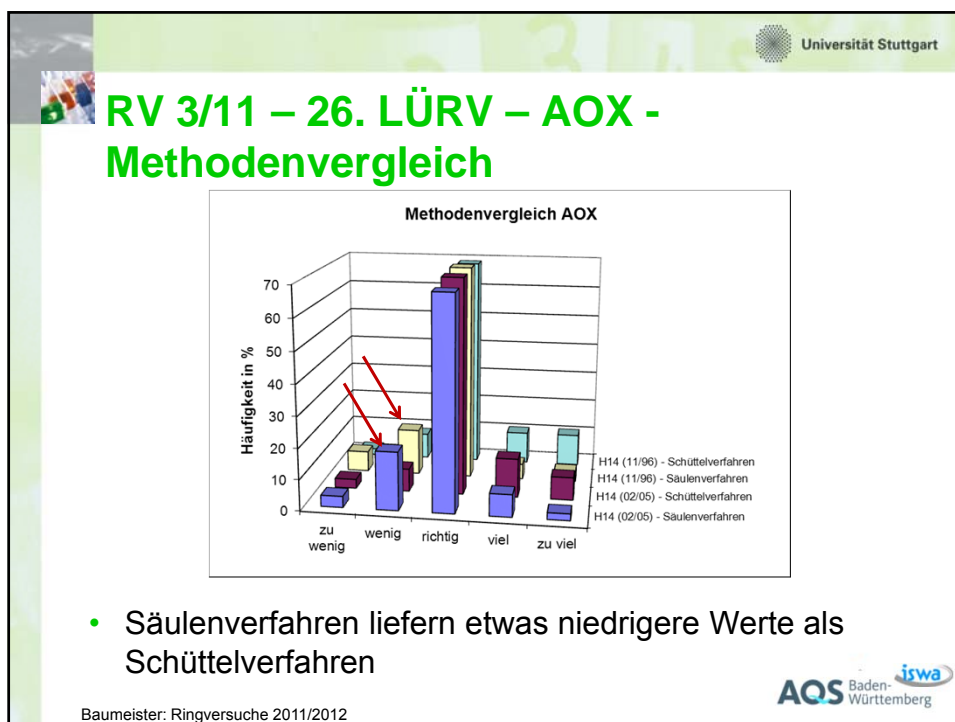
## RV 3/11 – 26. LÜRV – AOX - Methodenanteile


Methodenanteile AOX

Methodenname	Anteil in %
H14 (02/05) - Säulenverfahren	35,94
H14 (02/05) - Schüttelverfahren	35,16
H14 (11/96) - Säulenverfahren	15,63
H14 (11/96) - Schüttelverfahren	12,50
H14 (02/05) - Rührverfahren	0,78


AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012






Universität Stuttgart




## RV 4/11 – TW A3 – Kationen, Teil 1


- Parameter:
  - Aluminium, Eisen, Mangan, Natrium, Kalium, Färbung (SAK<sub>436</sub>)
- Konzentrationsniveaus: 9
- Teilnehmerzahl: 198
- Akzeptable Werte: 88,3 %



Baumeister: Ringversuche 2011/2012




Universität Stuttgart

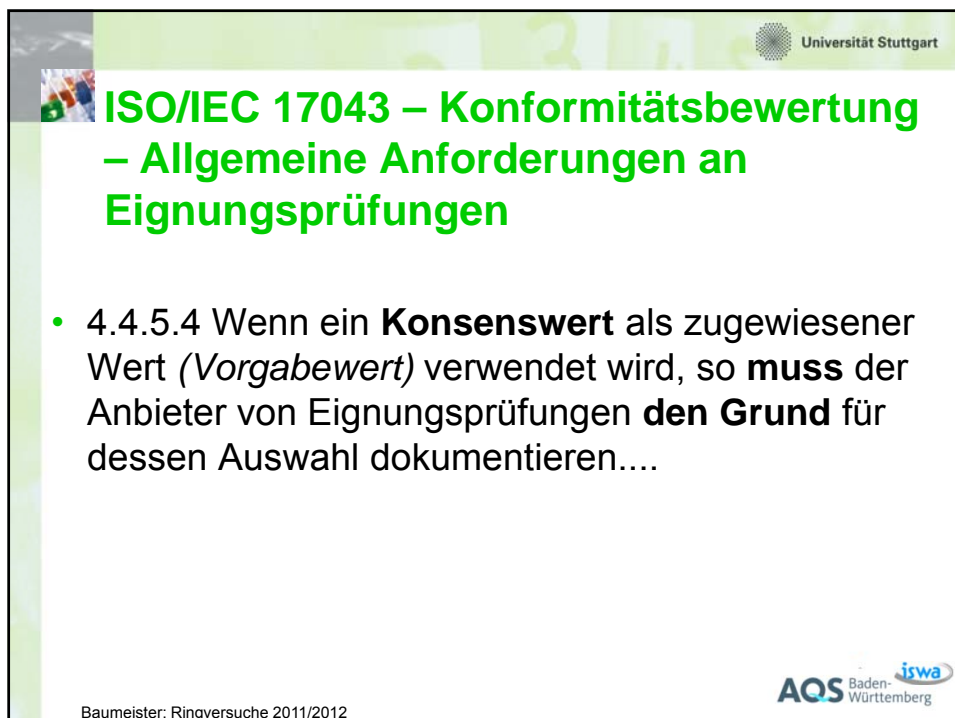
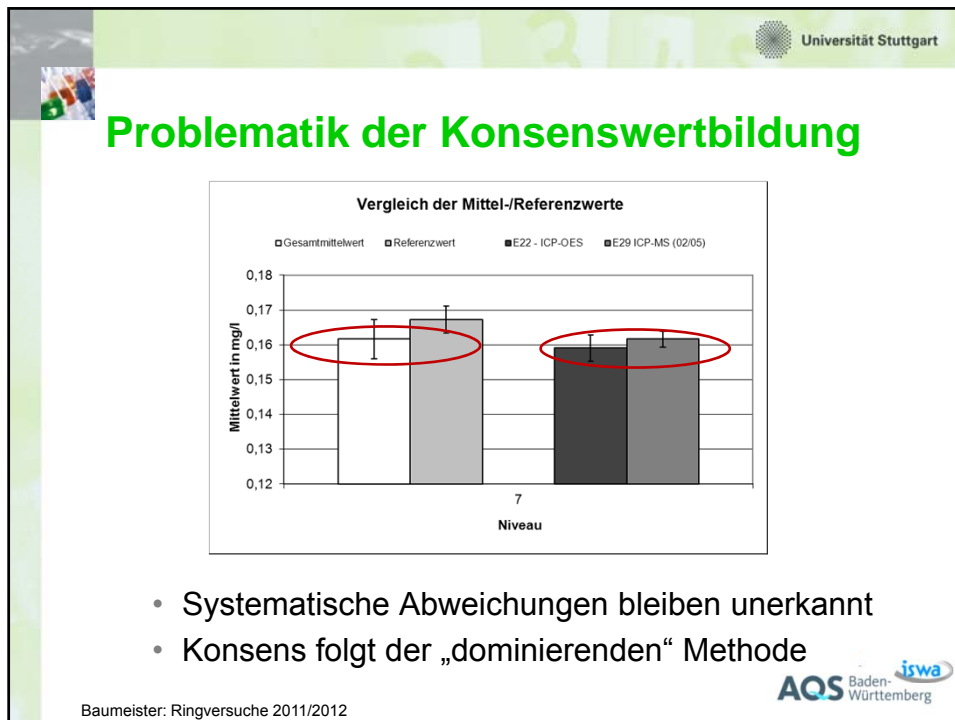


## RV 4/11 – TW A3 – Kationen, Teil 1 - Auswertung – bisherige Situation

- **Vorgabewert:**
  - Konsenswert aus den Teilnehmerdaten ermittelt mit robuster Statistik (Hampel-Schätzer)
- **Soll-Standardabweichung:**
  - Q-Methode, ggf. Varianzfunktion, ggf. Einbeziehung von Ober- und Untergrenzen
- **Problematik der Konsenswertbildung:**
  - Es gibt keinen Konsens zwischen den Teilnehmern
  - Koch, Baumeister: On the use of consensus means as assigned values. Accred Qual Assur (2012), published (online).



Baumeister: Ringversuche 2011/2012



Universität Stuttgart

## Auswahl von Verfahren

- **Trinkwasser (Anlage 5 zur TrinkwVO):**
  - ....das das verwendete Verfahren mindestens geeignet ist, dem Grenzwert entsprechende Konzentration mit den genannten Spezifikationen für **Richtigkeit**, Präzision und Nachweisgrenzen zu messen
- **Abwasser (AbwasserVO):**
  - Zwingende Anwendung „vorgegebener“ Verfahren
  - Forderung der Vergleichbarkeit
  - Es wird davon ausgegangen, dass die Verfahren den „richtigen“ Wert liefern

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

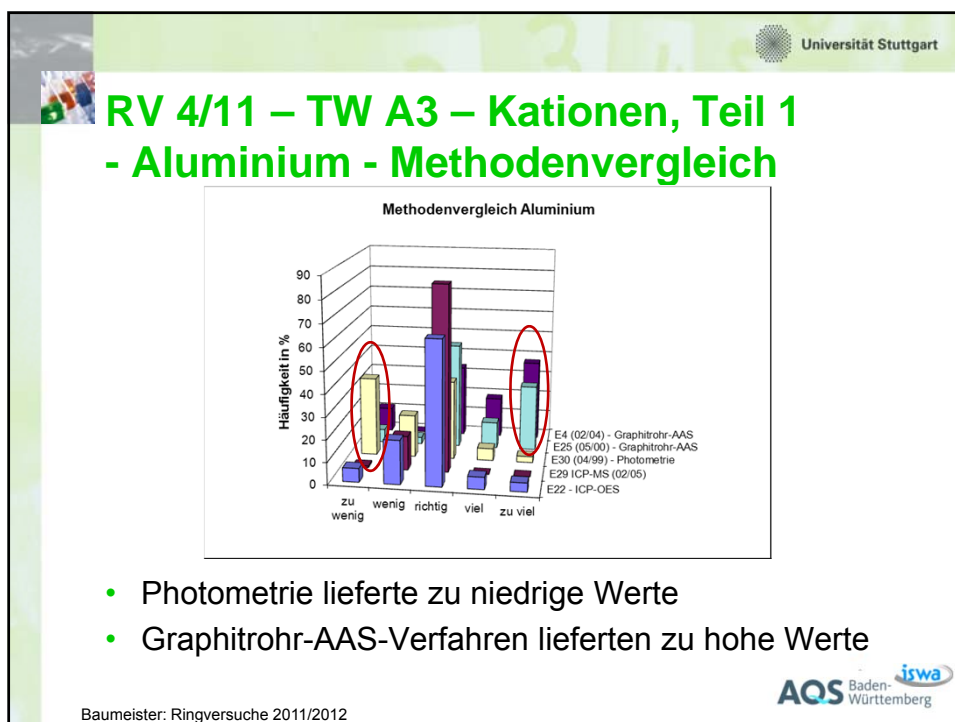
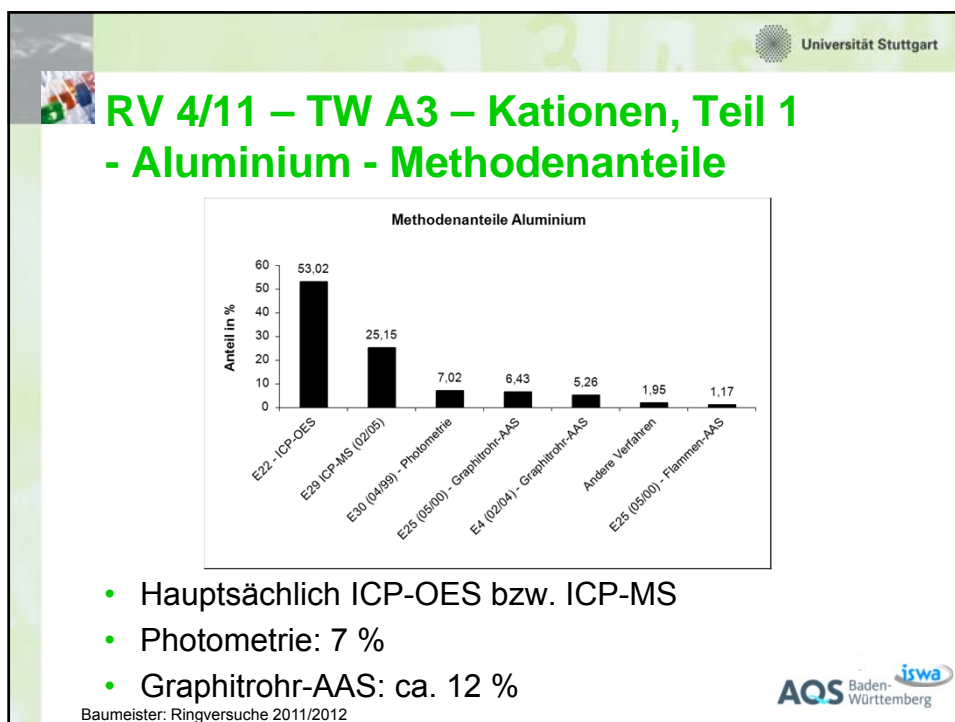
## RV 4/11 – TW A3 – Kationen, Teil 1 - Auswertung – neue Situation

- **Vorgabewert:**
  - Im Trinkwasserwasser, falls möglich: Rückführbarer Referenzwert ermittelt aus Aufstockung und Matrixgehalt mit Messunsicherheitsbudget
  - Rienitz, O., Schiel, D., Güttler, B., Koch, M., Borchert, 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
  - Koch, M., Baumeister, F.: Traceable reference values for routine drinking water proficiency testing: first experiences. *Accred Qual Assur* (2008) 13: 77-82
  - Falls nicht möglich (z.B. bei Konventionsparameter) und generell bei LÜRVen: Hampel-Schätzer
- **Soll-Standardabweichung:**
  - Q-Methode, ggf. Varianzfunktion, ggf. Einbeziehung von Ober- und Untergrenzen

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012





Universität Stuttgart

**RV 4/11 – TW A3 – Kationen, Teil 1**  
**- Färbung (SAK<sub>436</sub>)**

- Bestimmung nach DIN EN ISO 7887 (12/94)  
– DEV-Verfahren C1
- Einleitung: Die wahre Färbung (*Eisen-, Tonpartikel, Huminstoffe*) wird als diejenige beschrieben, die von gelösten Stoffen herrührt (das sind alle Stoffe, die ein 0,45 µm-Filter passieren)
- Abschnitt 1.1.3: Filtration der Wasserprobe durch einen Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

**RV 4/11 – TW A3 – Kationen, Teil 1**  
**- Färbung (SAK<sub>436</sub>)**

- Problematik:
  - Huminstoffe werden von manchen Filtertypen zurückgehalten
- Verfahrensvalidierung:
  - Überprüfung vorab, ob Filtermaterial für den Untersuchungszweck geeignet

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

## RV 5/11 – WRRL – Prioritäre Pestizide in Oberflächenwasser - Parameter

Parameter	(vorgeschlagene) Jahresdurchschnitt- UQN [ $\mu\text{g/l}$ ]
Aclonifen	(0,120)
Alachlor	0,3
Atrazin	0,6
Bifenox	(0,0125)
Chlorfenvinphos	0,1
Chlorpyrifos (chlorpyrifos-Ethyl)	0,03
Cybutryn	(0,0016)
Diuron	0,2
Isoproturon	0,3
Quinoxifen	(0,15)
Simazin	1
Terbutryn	(0,065)
Trifluralin	0,03

PT-WFD

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

## RV 5/11 – WRRL – Prioritäre Pestizide in Oberflächenwasser - Partner

- Ringversuchskoordinator
  - AQS Baden-Württemberg, Germany
- Kooperationspartner
  - Kemijski inštitut, Slovenia
  - QualityConsult, Italy
  - VITUKI Nonprofit Ltd, Hungary
  - SYKE, Finland


PT-WFD

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

## RV 5/11 – WRRL – Prioritäre Pestizide - Anmeldungen - Ergebnisabgabe




- Deutschland: 29 / 28
- Slowenien: 0
- Italien: 2 / 2
- Ungarn: 1 / 1
- Finland: 1 / 1

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012

Universität Stuttgart

## RV 5/11 – WRRL – Prioritäre Pestizide - Auswertemodalitäten

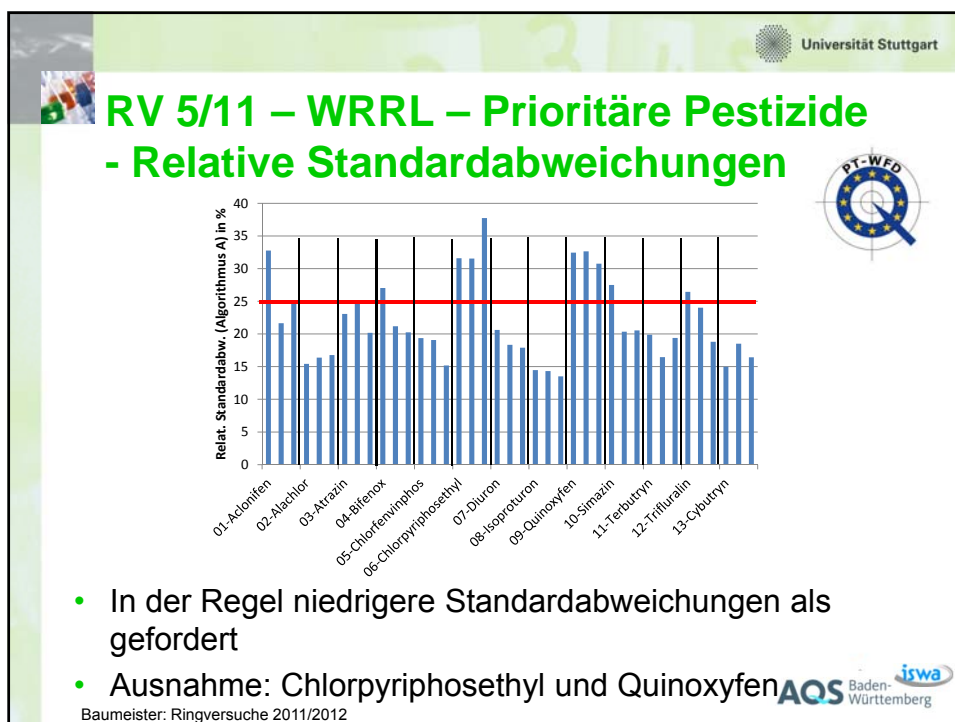
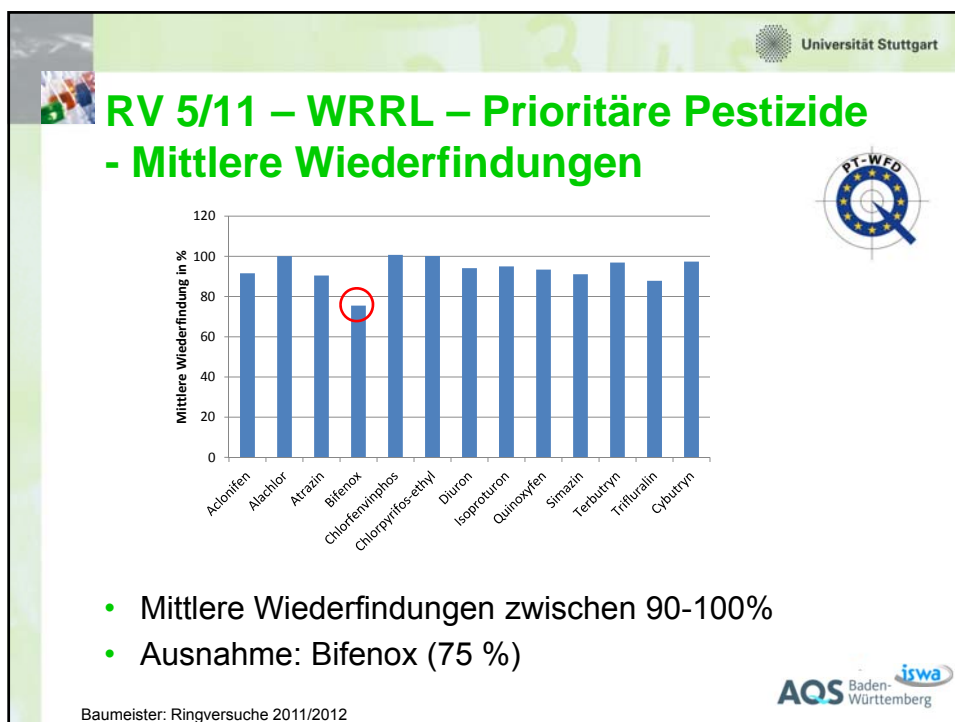


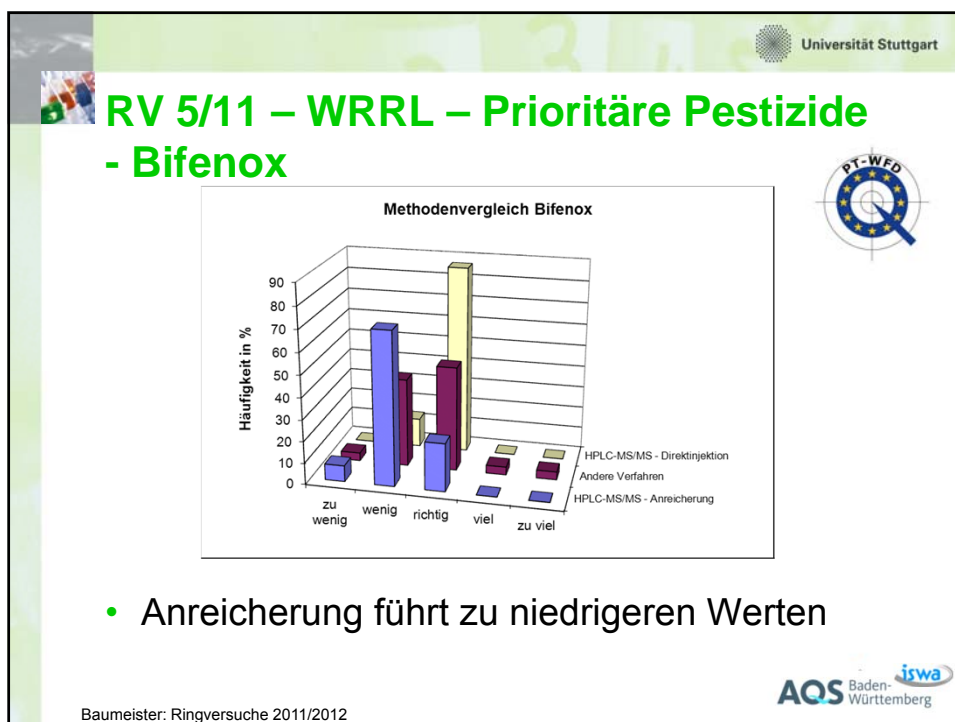
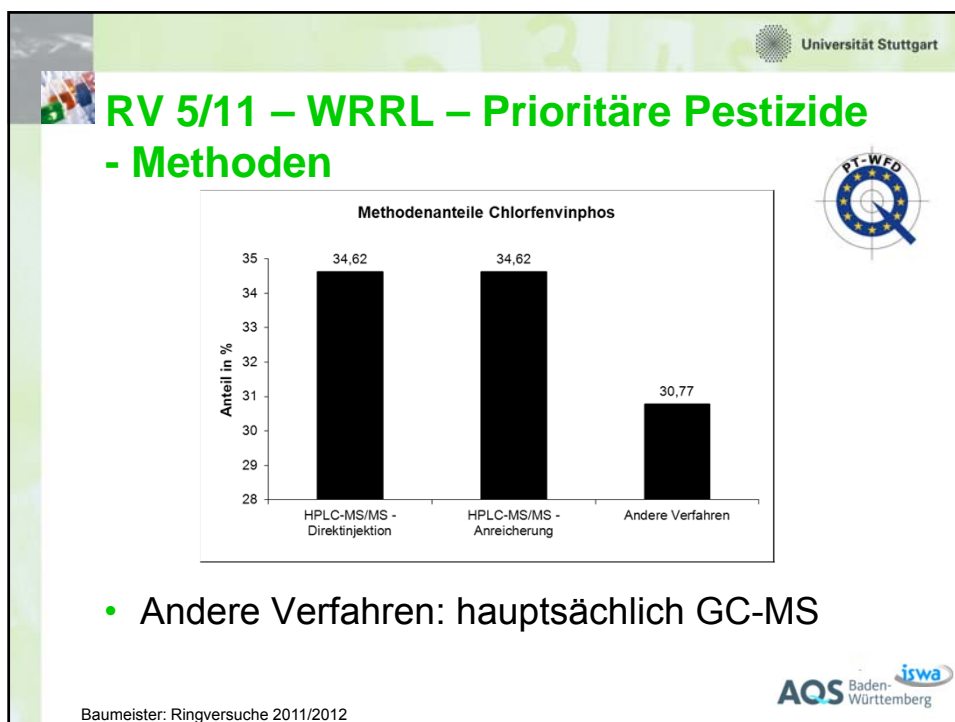
- Auswertung nach den Vorgaben des PT-WFD-Netzwerks:
  - Vorgabewert X: Referenzwert (Einwaagewert)
  - Soll-Standardabweichung:  $0,25 \cdot X$
- Bewertung nach ISO/IEC 17043:
 

$ z\text{-score} $	$\leq$	2.0	erfolgreich
2.0 <	$ z\text{-score} $	<	3.0 fragwürdig
$ z\text{-score} $	$\geq$	3.0	nicht erfolgreich

AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012







Universität Stuttgart




## Planung 2012 - I

- RV 1/12 – TW O4 – PBSM 2
  - Phenoxyalkancarbonsäure (nach DEV F14 und F20)
- Status: in Auswertung




AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012




Universität Stuttgart




## Planung 2012 - II

- RV 2/12 – 28. LÜRV – PAK in Grund- und Rohwasser
  - Naphthalin, Acenaphten, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren
- Status: versandt



AQS Baden-Württemberg iswa

Baumeister: Ringversuche 2011/2012





Universität Stuttgart

## Planung 2012 - III

- RV 3/12 – TW A5 – Kationen, Teil 2
  - Bor, Calcium, Magnesium, Quecksilber, Ammonium, pH-Wert
- Versand: 23.04.2012
  - Einsendeschluss: 14.05.2012

Baumeister: Ringversuche 2011/2012



AQS Baden-Württemberg iswa



Universität Stuttgart

## Planung 2012 - IV

- RV 4/12 – 29. LÜRV – BTX/LHKW mit GC
  - Voraussichtlich: Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, Ethylbenzol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Dichlormethan
- Versand: September 2012

Baumeister: Ringversuche 2011/2012



AQS Baden-Württemberg iswa





Universität Stuttgart



## Planung 2012 - V

- RV 5/12 – TW O5 – Spezielle organische Parameter
  - Acrylamid, Epichlorhydrin
- Versand: 24.09.2012
  - Einsendeschluss: 15.10.2012

Baumeister: Ringversuche 2011/2012



AQS Baden-Württemberg





Universität Stuttgart

## Planung 2012 - VI

- RV 6/12 – WRRL – Prioritäre Pestizide
  - Aclonifen, Alachlor, Atrazin, Bifenox, Chlorvenphinos, Chlorpyrifos, Cybutryn, Diuron, Isoproturon, Quinoxifen, Simazin, Terbutryn, Trifluralin
- Versand: 09.10.2012
  - Einsendeschluss: 29.10.2012
- Nähere Infos zu den Ringversuchen des PT-WFD-Netzwerks unter:
  - <http://www.pt-wfd.eu>

Baumeister: Ringversuche 2011/2012





AQS Baden-Württemberg



**Planung 2012 - VII**

- RV 7/12 – 30. LÜRV – Nährstoffe und Ionen
  - Voraussichtlich: Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff, Chlorid, Sulfat, Chromat
- Versand: November 2012



Baumeister: Ringversuche 2011/2012





**Änderungen bei der AQS-BW**

- Erhöhung der Preise bei den Trinkwasserringversuchen aufgrund drastisch gesteigener Verwaltungsabgabe an die Universität Stuttgart
  - TW A-Ringversuche: 370 € (netto)
  - TW O-Ringversuche: 390 € (netto)
- Ergebnisabgabe nur noch über das Internet
  - In Ausnahmefällen können die Formulare per E-Mail zugesandt werden

Baumeister: Ringversuche 2011/2012








**Schulungen**

- **Abwasser-Probennahme**
  - Nächster Termin: 27. März 2012
  - Noch freie Plätze vorhanden
- **Qualitätsregelkarten**
  - Nächster Termin: 17. April 2012
  - Noch freie Plätze vorhanden
- **Messunsicherheit**
  - Nächster Termin: 18. April 2012
  - Noch freie Plätze vorhanden


Infos unter: <http://www.agsbw.de>



Baumeister: Ringversuche 2011/2012



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit und  
für ein angenehmes Jahr 2011



Baumeister: Ringversuche 2011/2012