



Wasserringversuche 2012 Planung 2013

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



Themen

- Ringversuche 2012
 - Trinkwasser
 - Länderübergreifende Ringversuche
 - Oberflächenwasser
- Planung 2013
- Neuigkeiten
- Schulungen





Ringversuche 2012

- **Trinkwasser**
 - RV 1/12 – TW O4 – PBSM 2
 - RV 3/12 – TW A5 – Kationen, Teil 2
 - RV 5/12 – TW O5 – Spezielle organische Parameter
 - TW A4 – Sonstige organische Parameter (Institut für Hygiene, BGV Hamburg)
- **Grund- und Rohwasser**
 - RV 2/12 - 28. LÜRV - PAK
- **Oberflächenwasser**
 - RV 6/12 – WRRL – Prioritäre Pestizide

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Ringversuche 2012

- **Abwasser**
 - RV 4/12 – 29. LÜRV – BTXE/LHKW mit GC
 - RV 7/12 – 30. LÜRV – Ionen
- **Betriebsanalytik: Abwasser**
 - 13. Ringversuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



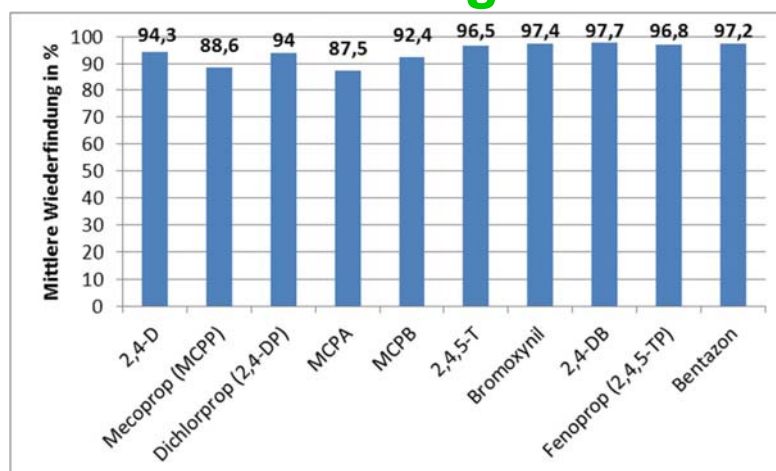
RV 1/12 – TW O4 – PBSM 2: Phenoxyalkancarbonsäuren

- Parameter:
 - 2,4-D, Mecoprop, Dichlorprop, MCPA, MCPB, 2,4,5-TP, Bentazon, Bromoxynil, 2,4-DB, Fenoprop
- Teilnehmerzahl: 95
- Konzentrationsniveaus: 9
- Akzeptable Werte: 87,9%

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 1/12 – TW O4 – PBSM 2: Phenoxyalkancarbonsäuren – Mittlere Wiederfindung

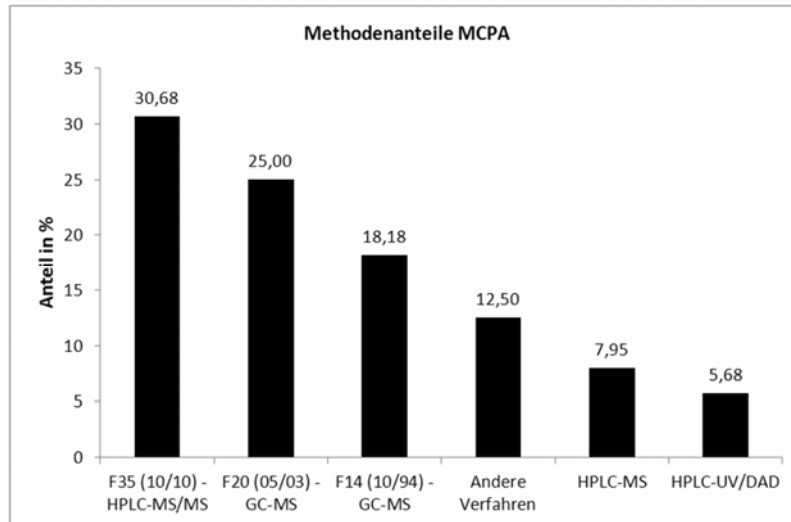


- Mittlere Wiederfindung > 90 %
- Ausnahme: MCP, MCPA

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



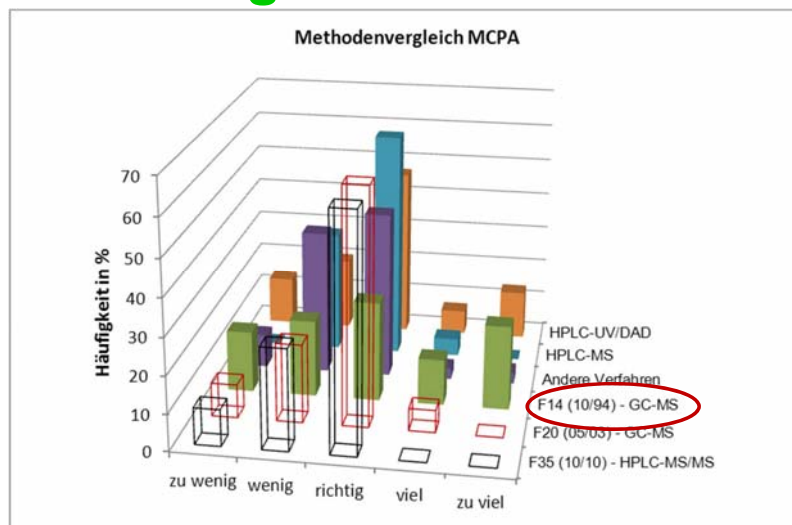
RV 1/12 – TW O4 – PBSM 2: Phenoxyalkancarbonsäuren – Methodenanteile



Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 1/12 – TW O4 – PBSM 2 – Methodenvergleich



- Breiteste statistische Verteilung bei Anwendung der F14
- F14: Derivatisierung mit Methanol/Schwefelsäure
- F20: Derivatisierung mit Diazomethan

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



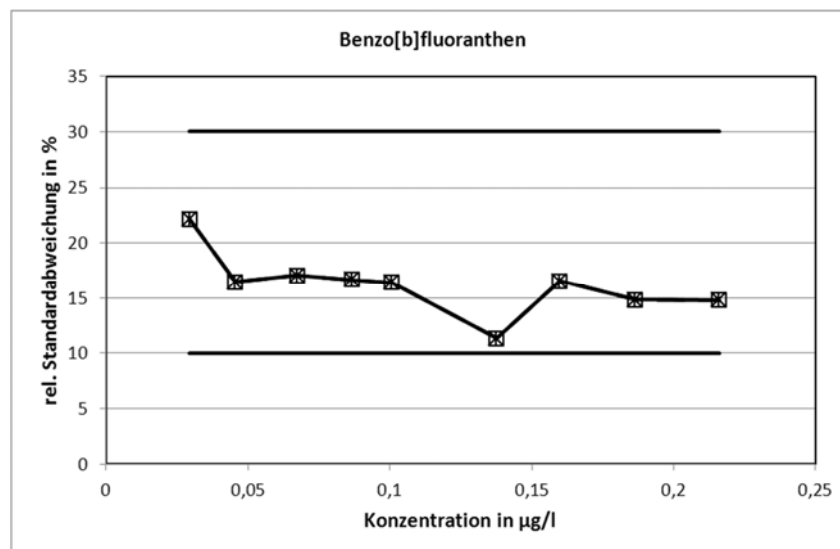
RV 2/12 – 28. LÜRV – PAK in Grund- und Rohwasser

- Ausrichter: BGV Hamburg, AQS-BW
- Parameter:
 - Naphtalin, Acenapthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Dibenz[ah]anthracen, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren
- Teilnehmerzahl (AQS-BW): 124
 - erfolgreich nach LAWA-Merkblatt: 101
- Konzentrationsniveaus: 9
- Akzeptable Werte: 81,5%

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 2/12 – 28. LÜRV – PAK in Grund- und Rohwasser – Standardabweichung

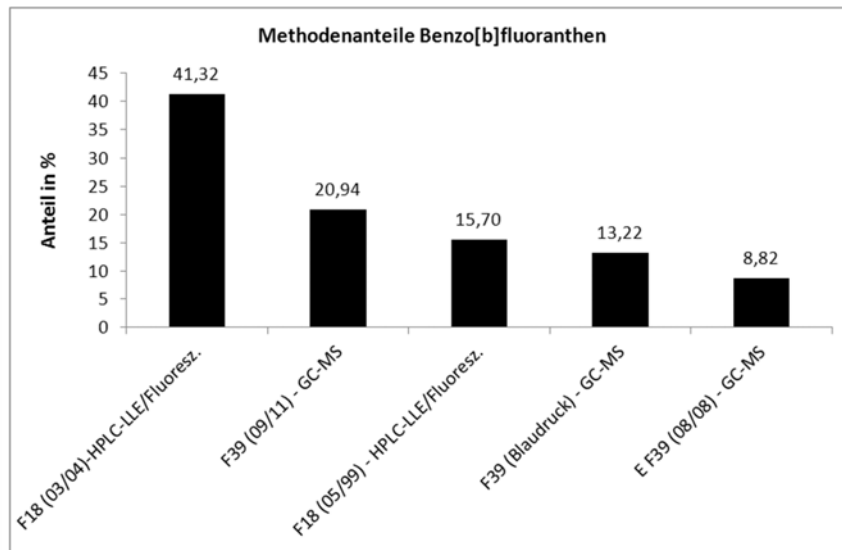


- Rel. Standardabweichungen waren innerhalb der Toleranzgrenzen

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 2/12 – 28. LÜRV – PAK in Grund- und Rohwasser – Methodenanteile



- HPLC-LLE/Fluoreszenzdetektion: 60-65%
- GC-MS: 35-40%

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



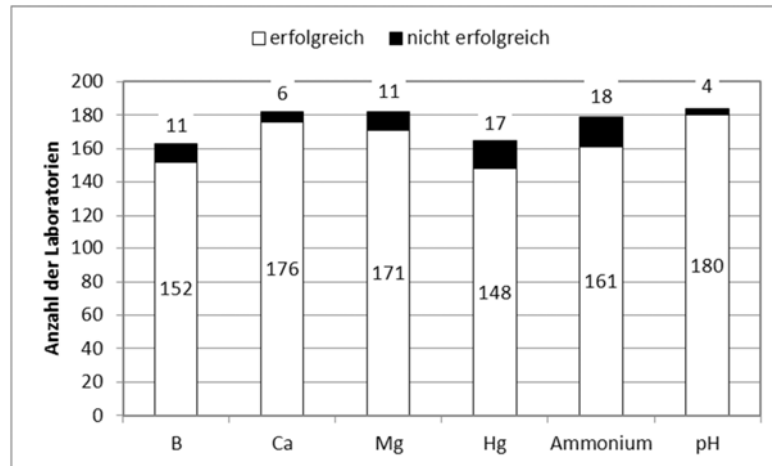
RV 3/12 – TW A5 – Kationen, Teil 2

- Parameter:
 - Bor, Calcium, Magnesium, Quecksilber, Ammonium, pH-Wert
- Teilnehmerzahl: 201
- Konzentrationsniveaus: 9
- Akzeptable Werte: 92,5%

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 3/12 – TW A5 – Kationen, Teil 2 - Erfolgsquoten



Baumeister: Ringversuche 2012/2013



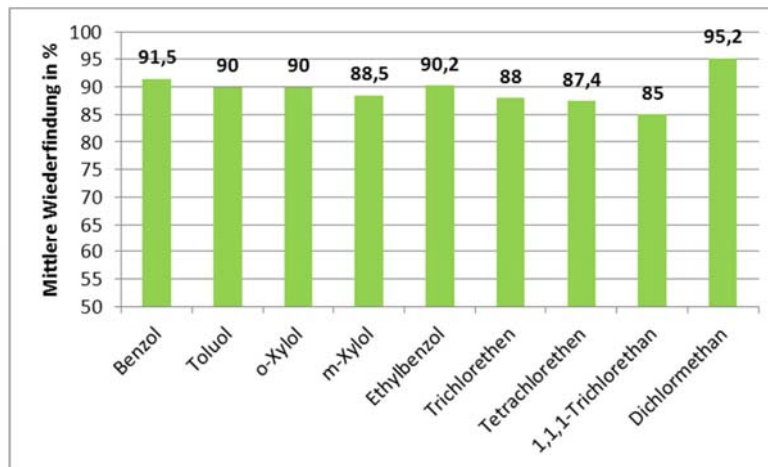
RV 4/12 – 29. LÜRV – BTXE/LHKW

- Ausrichter: AQS-BW
- Parameter:
 - Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, Ethylbenzol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Dichlormethan
- Teilnehmerzahl: 231
- Konzentrationsniveaus: 9
- Akzeptable Werte: 91,9%

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 4/12 – 29. LÜRV – BTXE/LHKW – Mittlere Wiederfindungen



- Mittlere Wiederfindung durchschnittlich ca. 90%
- Vermutlich treten die größten Verluste bei der Analytik auf
- Verluste bei der Probenherstellung können nicht ausgeschlossen werden
- Referenzwerte gelten daher nur unter Vorbehalt

Baumeister: Ringversuche 2012/2013

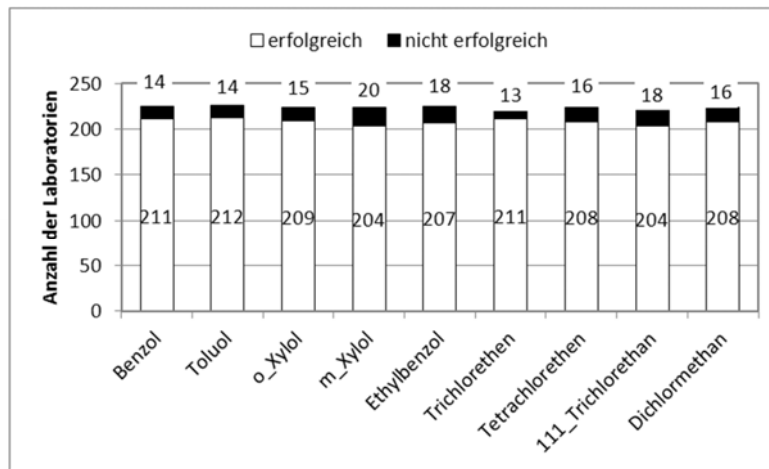


RV 4/12 – 29. LÜRV – BTXE/LHKW - NEUE Bewertungsmodalitäten

- ***Bislang: Ringversuch war bestanden, wenn 80% Werte innerhalb der Toleranzgrenzen lagen und 80 % der Parameter erfolgreich***
- **Neues Fachmodul Wasser (23.03.2012):**
 - nur noch 2/3 der Parameter eines Teilbereichs müssen beherrscht werden
- **Konsequenz für die Bewertung der LÜRVe:**
 - Gesamtbewertung entfällt
 - Jeder Parameter wird einzeln bewertet (Parameter ist dann erfolgreich bestimmt, wenn 2 von 3 Werten innerhalb der Toleranzgrenzen liegen)

Baumeister: Ringversuche 2012/2013

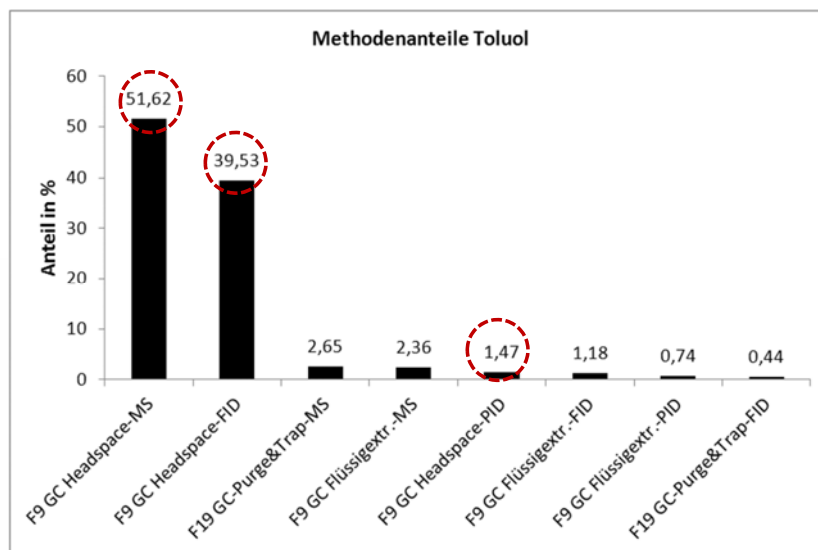
RV 4/12 – 29. LÜRV – BTXE/LHKW - Erfolgsquoten



- Durchweg hohe Erfolgsquote

Baumeister: Ringversuche 2012/2013

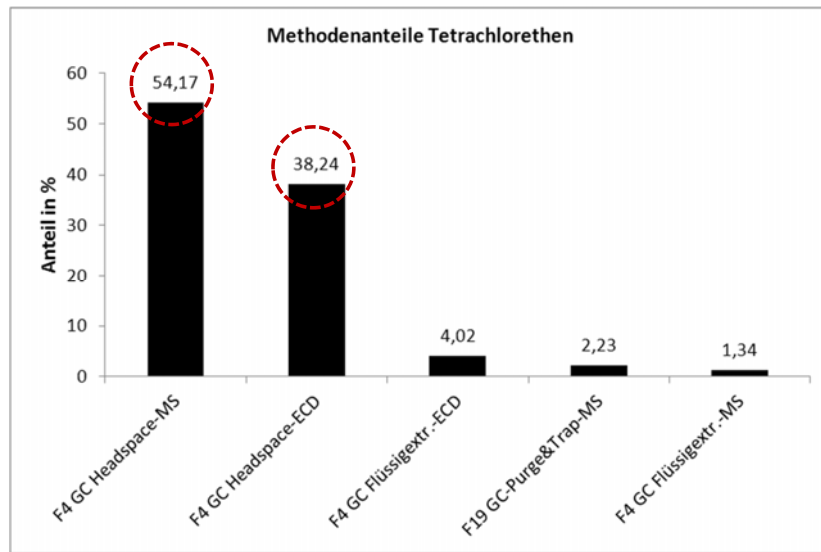
RV 4/12 – 29. LÜRV – BTXE/LHKW - Methoden BTXE



- Anwendung der Headspace-Technik bei über 90 % der Laboratorien

Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 4/12 – 29. LÜRV – BTXE/LHKW - Methoden LHKW



- Anwendung der Headspace-Technik bei über 90 % der Laboratorien

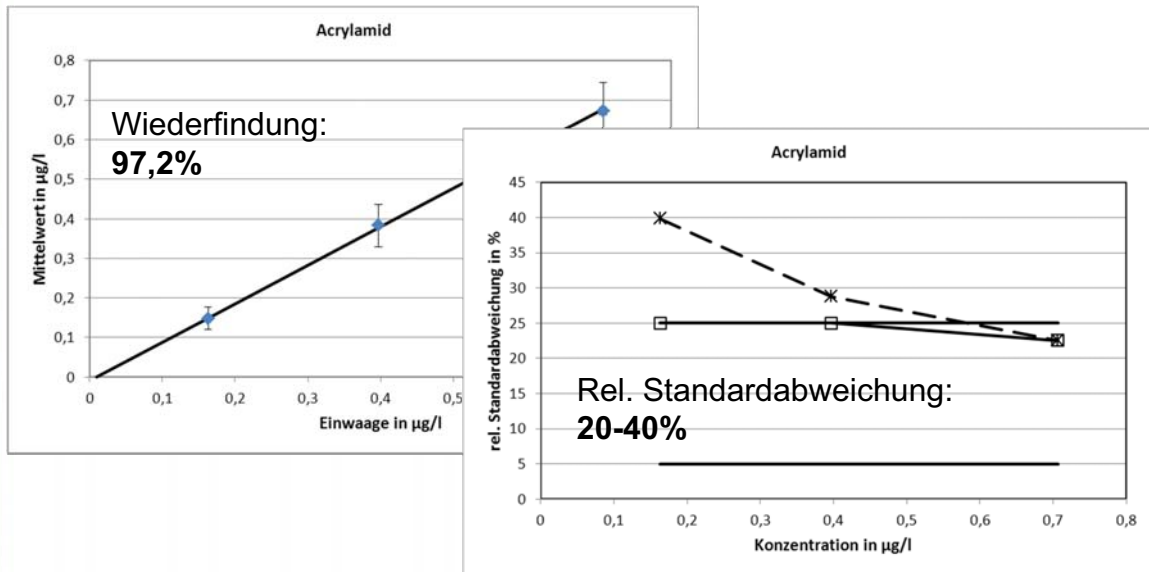
Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 5/12 – TW O5 – Spezielle organische Parameter

- Parameter:
 - Acrylamid, Epichlorhydrin
- Teilnehmerzahl: 41
- Konzentrationsniveaus: 3
- Akzeptable Werte: 77,8%

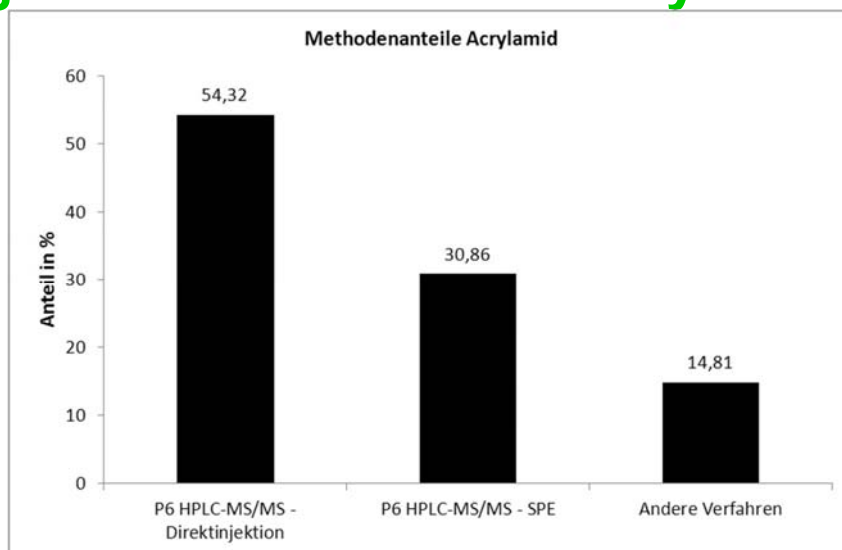
Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 5/12 – TW O5 – Spezielle organische Parameter - Acrylamid



Baumeister: Ringversuche 2012/2013

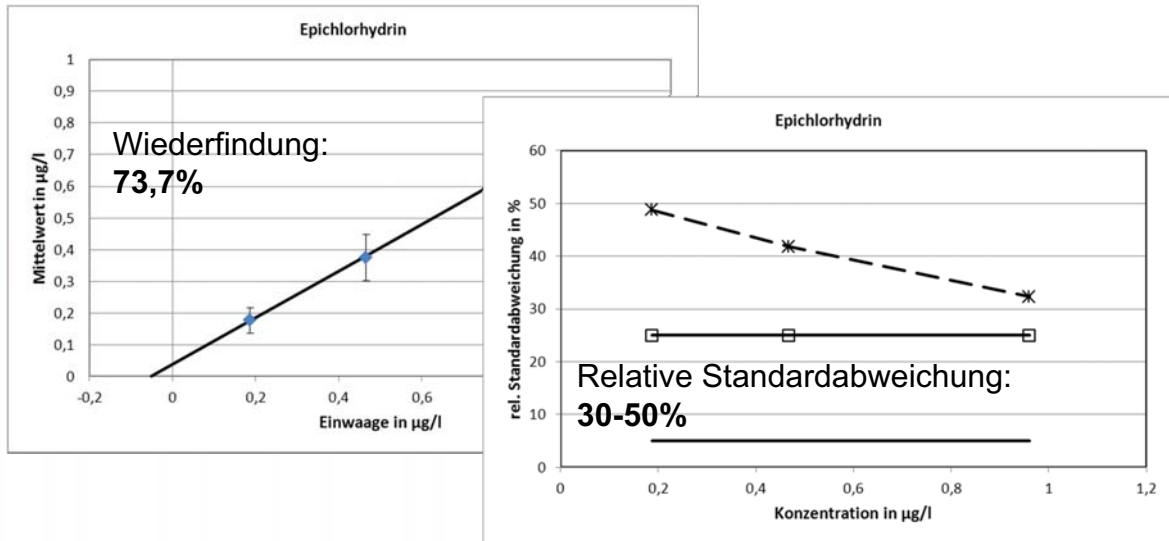
RV 5/12 – TW O5 – Spezielle organische Parameter - Acrylamid



- HPLC-MS/MS-Anwendung: ca. 85% der Laboratorien

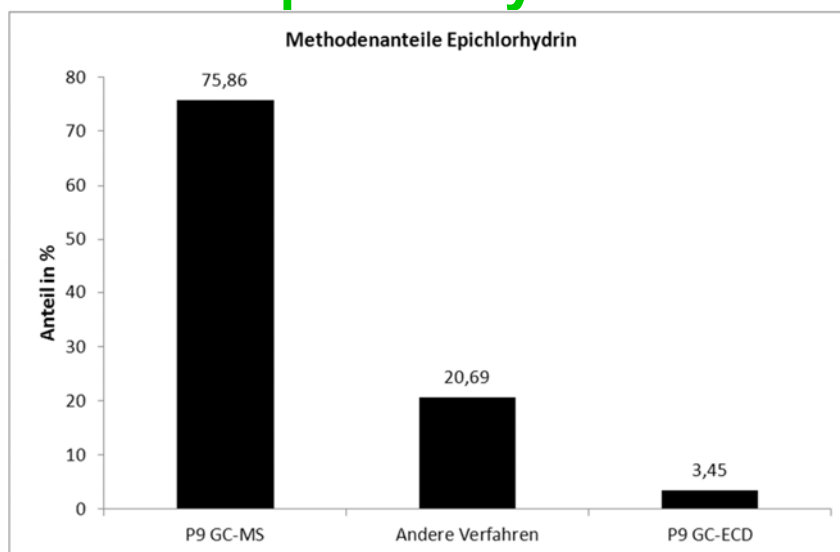
Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 5/12 – TW O5 – Spezielle organische Parameter - Epichlorhydrin



Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 5/12 – TW O5 – Spezielle organische Parameter - Epichlorhydrin



- Schwierigkeiten: geringe Wiederfindung wegen Extraktionsprobleme (SPE) ?

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 6/12 – WRRL – Prioritäre Pestizide - Parameterauswahl



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

- Gleiches Parameterspektrum wie 2011

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 6/12 – WRRL – Prioritäre Pestizide - Partner



- Ringversuchskoordinator
 - AQS Baden-Württemberg, Germany
- Kooperationspartner
 - Kemijski inštitut, Slowenien
 - QualityConsult, Italien
 - SYKE, Finnland

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 6/12 – WRRL – Prioritäre Pestizide - Teilnehmer

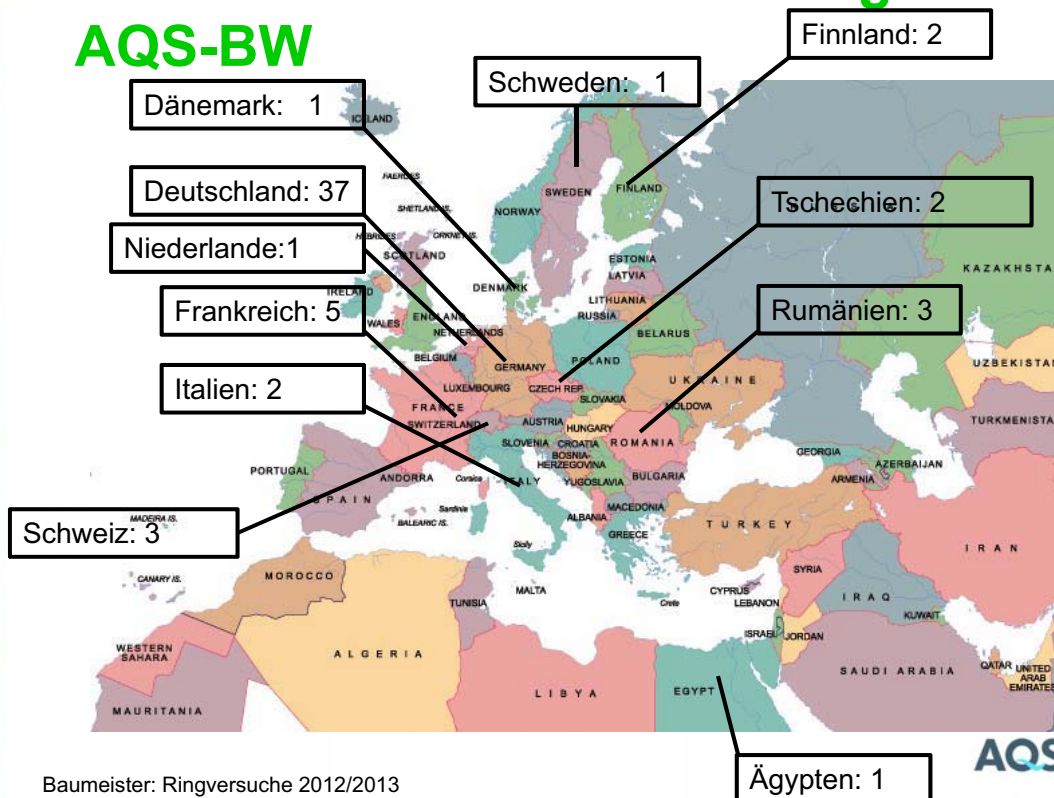


	2011	2012
AQS-BW	29	59
KI	0	1
QualityConsult	2	2
VITUKI	1	-
SYKE	1	1

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 6/12 – WRRL – Anmeldungen bei AQS-BW



Baumeister: Ringversuche 2012/2013



RV 6/12 – WRRL – EA/ILC

- Ringversuch wurde unterstützt durch EA
- Ziel: Überprüfung des MLA („multilateral agreement“) durch Nutzung von Daten von internationalen Ringversuchen

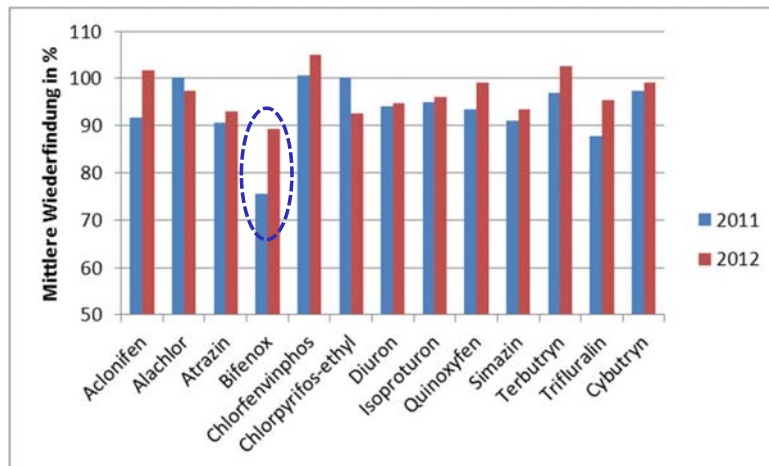


RV 6/12 – WRRL – Auswertemodalitäten

- 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

RV 6/12 – WRRL – Prioritäre Pestizide – Mittlere Wiederfindung



- Mittlere Wiederfindungen zwischen 90-105%
- Ausnahme: Bifenox (2011: 75%; 2012: 89,2%)
 - Extraktion

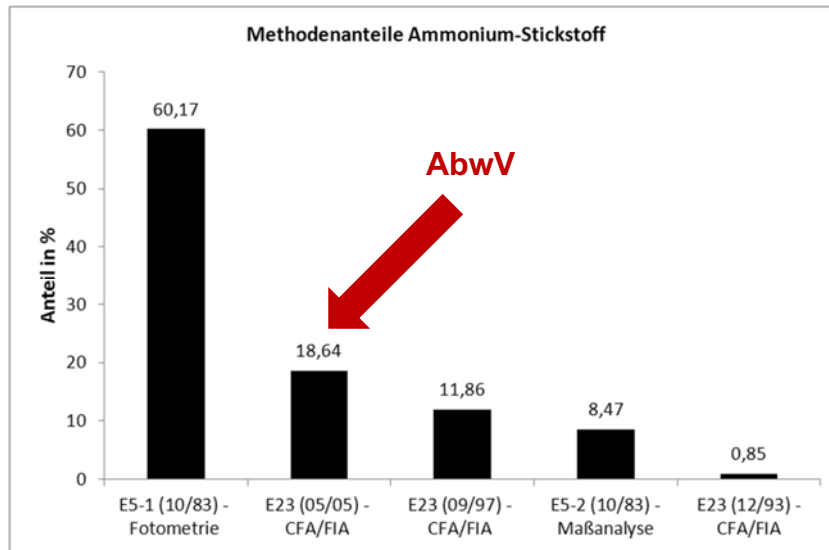
Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 7/12 – 30. LÜRV – Ionen in Abwasser

- Ausrichter: AQS-BW, LHL (Hessen), NLWKN (Niedersachsen)
- Parameter:
 - Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff, Gesamt-Phosphor, Gesamt-Cyanid, Cyanid (leicht freisetzbar), Chrom(VI)
- Teilnehmerzahl: 125
- Konzentrationsniveaus: 6
- Akzeptable Werte: 86,9%

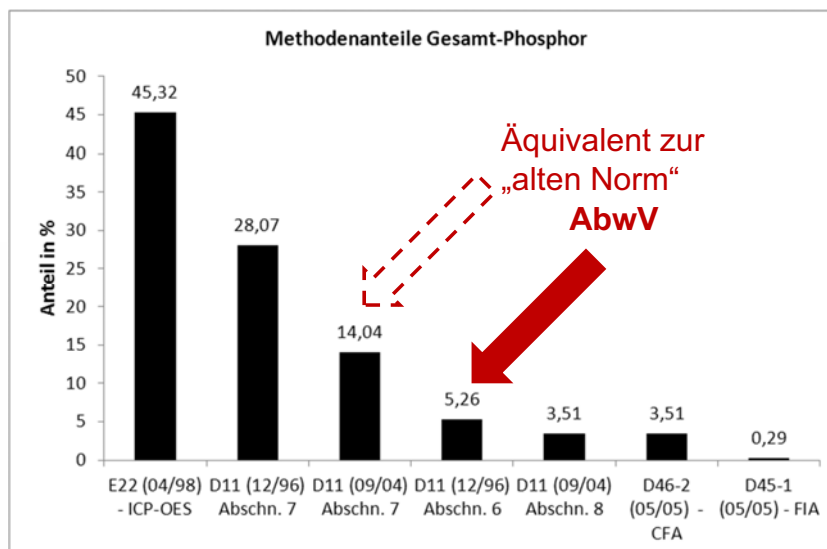
Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 7/12 – 30. LÜRV – Ammonium-Stickstoff - Methodenanteile



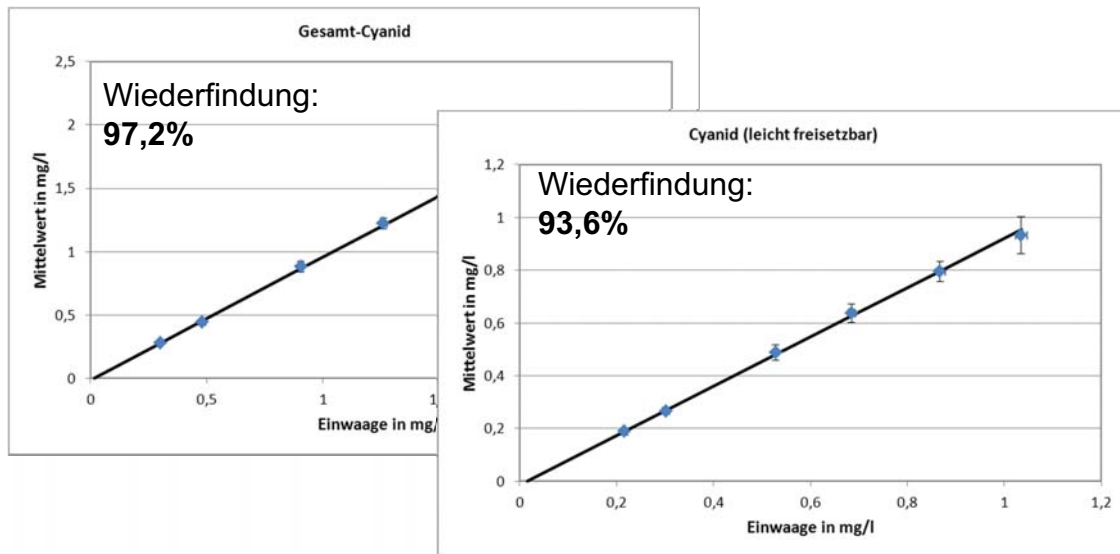
Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 7/12 – 30. LÜRV – Gesamt-Phosphor - Methodenanteile



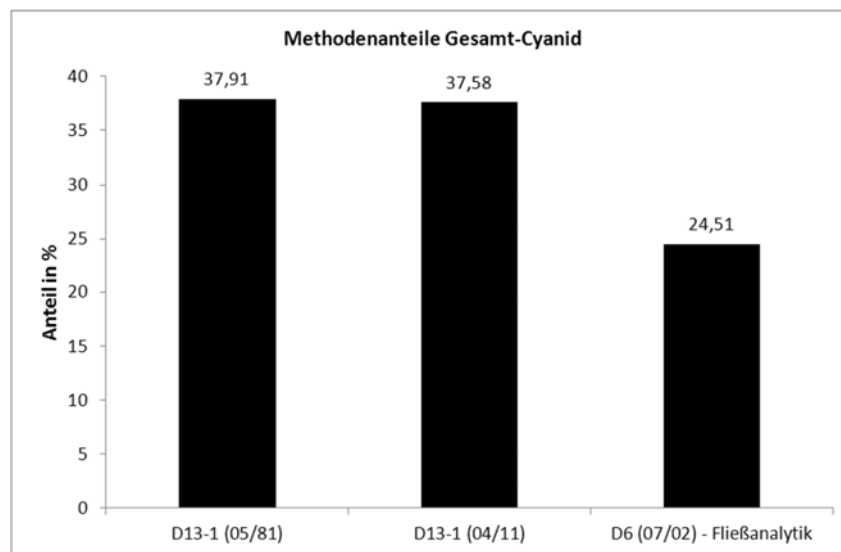
Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 7/12 – 30. LÜRV – Cyanide - Wiederfindungen



Baumeister: Ringversuche 2012/2013

RV 7/12 – 30. LÜRV – Cyanide - Methodenanteile



Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Planung 2013 - I

- **RV 1/13 – TW S1 – Süßstoffe/Benzotriazole**
 - Acesulfam, Cyclamat, Saccharin, Sucralose, 1H-Benzotriazol, 4-Methyl-1H-Benzotriazol, 5-Methyl-1H-Benzotriazol
- **Ringversuch wird in Kooperation mit dem IWW in Mülheim a.d.R durchgeführt**
 - Probenherstellung/Versand durch IWW
 - Korrespondenz und Auswertung durch AQS-BW
- **Teilnehmerzahl: 36**
- **Status: in Auswertung**
 - Einsendeschluss: 28.02.2013

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Planung 2013 - II

- **RV 2/13 – TW A1 – Anionen**
 - Bromat, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Phosphor, Cyanid, Trübung
- **Teilnehmerzahl: 201**
- **Status: versandt am 25.02.2013**
 - Einsendeschluss: 18.08.2013

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Planung 2013 - III

- RV 3/13 – TW O2 – LHKW/Benzol
 - 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethen, Trichlorethen, Trichlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Tribrommethan, Benzol
- Anmeldungen: 145
- Versand: 15.04.2013
 - Einsendeschluss: 06.05.2013

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Planung 2013 - IV

- RV 4/13 – TW A2 – Spurenelemente
 - Chrom, Kupfer, Blei, Cadmium, Nickel, Chrom(VI), Silikat, Uran
- Versand: 15.07.2013
 - Einsendeschluss: 05.08.2013

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Planung 2013 - V

- **RV 5/13 – 32. LÜRV –**
 - voraussichtlich: KW-Index, Tri- bis Hexachlorbenzol
- **Ausrichter: AQS-BW, BGV Hamburg**
- **Versand: 09.09.2013**
 - **Einsendeschluss: 07.10.2013**



Planung 2013 - VI

- **RV 6/13 – WRRL – Prioritäre Pestizide**
 - Aclonifen, Alachlor, Atrazin, Bifenox, Chlorvenphinos, Chlorpyrifos, Cybutryn, Diuron, Isoproturon, Quinoxifen, Simazin, Terbutryn, Trifluralin
- **Versand: 07.10.2013**
 - **Einsendeschluss: 28.10.2013**
- **Nähere Infos zu den Ringversuchen des PT-WFD-Netzwerks unter:**
 - <http://www.pt-wfd.eu>



Planung 2013 - VII

- RV 7/13 – 33. LÜRV –
Summenparameter
 - CSB, AOX, Phenol-Index, TOC, TNb
- Versand: November 2012

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Planung 2013 - VIII Update zum Probennahmeringversuch

- Konzipierung des Ringversuchs durch Vertreter von:
 - Notifizierungsstellen
 - DAkKS
 - AQS-BW
- Diplomarbeit bis Frühjahr 2013
- Durchführung frühestens ab Frühjahr 2013

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Mobile Ringversuchsanlage

AQS Baden-Württemberg, Länder und DAkKS planen Ringversuch zur Probenahme von Abwasser mit mobiler Anlage.

Die Qualitätsüberwachung der Abwasserentwertung gehört zu den Bereichen der Umwelttechnik, die in der Regel ein vielfaches (zwei- bis zehnfaches) und abwärts liegendes Untersuchungsmaß durchzuführen werden. Ein Ausblick ins Jahr 2013 zeigt die Qualitätsüberwachung im Abwasserbereich war im August Gegenstand eines Arbeitstreffens, zu dem sich Vertreter der leitenden räumlichen der Länder, der AQS Baden-Württemberg und der Deutschen Abwärtungsstelle im Institut für Umweltsystemwissenschaften, Wasser- und Abfalltechnik in Stuttgart trafen. Unter der Bezeichnung „AQS Baden-Württemberg“ und als Ableitung der Kriterien für Umwelt, Naturschutz und Verkehr sowie für Ländliche Raum, Bildung und Verbraucherschutz in Baden-Württemberg zur Qualitätsüberwachung von Laboratorien für chemische Analysen zusammengefasst.



Bild: Baumeister, Anlage der AQS Baden-Württemberg

Nach Ansicht der Teilnehmer des Treffens gibt es bei der Prüfung der Qualität der Abwasserentsorgung einen erheblichen Informationsbedarf. Die AQS Baden-Württemberg plant daher in Kooperation mit den Notifizierungsstellen der Länder einen Ringversuch zur Probenahme von Abwasser und hat sich mit dem anderen Abwasser auf die Bildung eines Arbeitskreises zu diesem Thema geeinigt. Ein nächster Ringversuch ist auf dem Gebiet der Abwasserentsorgung nicht nur wissenschaftlich, sondern für Notifizierer und akkreditierte Untersuchungsstellen angesichts der DIN EN ISO 15189, Punkt 5.1.8 „Sicherung der Qualität von Prüfl. und Kalibrierempfangen“, auch erforderlich.

Erste Ringversuche für 2013 geplant
Erste Ringversuche sehen vor, neben der Probenahme auch die chemische Analyse empfindlicher Parameter im Ringversuch zu vergleichen. Dazu wird ein Referenzlabor parallel mobilisiert. Bei der Probenahme soll ein Fachgutachter für das Fachstudium Wasser anwesend sein, der die Probenahme entsprechend den Vorgaben des AQS-Abwärtungsstelle „Probennahme Abwasser“ P-AQS und des Regelwerkes der DAkKS begleitet. Dieser Ringversuch findet gleichmäßig als Anlagenversuch.

Mobile Ringversuchsanlage statt zentraler Ort
Da für die Bewältigung des Ringversuchs ein zentraler Ort in Deutschland als nicht zentraler anzusehen ist, haben die Wissenschaftler vom Institut für Umweltsystemwissenschaften, Wasser- und Abfalltechnik der Universität Stuttgart eine mobile Anlage entwickelt. Diese können flexibel an einem Veranstaltungsort mit Geräte- und Personaltransport, wobei ein Abwasser im Vorfeld der Ringversuchsanlage des Abwasser dient.

Die Teilnehmer des Arbeitstreffens vortrugen die Ringversuchsanlage zur Probenahme von Abwasser und diskutierten technische Details. Bis zur Durchführung des Ringversuchs sind noch einige Vorversuche erforderlich. Die ersten Ringversuche zur Abwasserprobenahme werden voraussichtlich im Frühjahr 2013 stattfinden.

Diese Anlage kann für einen Ringversuch weitestgehend zentral und an geeigneter Probenahmestellen genutzt werden und liefert die verschiedenen Parameter standardisiert aufbereitend. Dabei lassen sich unterschiedliche Probenahmegeräte einsetzen und Probenahmestellen integrieren. Auf diesem Wege erfolgt die genaue Probenahme unter kontrollierten Bedingungen, einschließlich der Homogenisierung, Mängel der Proben und der Messung der Vor-Ort-Parameter.

Dr. Frank Köhler
Deutscher Abwärtungsstelle Baden-Württemberg
AQS Baden-Württemberg
Dr.-Ing. Michael Koch und Dr. Frank Baumeister
www.aqs-bw.de/ringversuch/aktuell/

DAkKS/010 11023 11





Planung 2013 - IX



- Kooperation mit QualityConsult (Italien)
 - AQS-BW fungiert als Kooperationspartner
- Ringversuch zu PAKs, Pestiziden und PCBs in Flusssediment
- Versand 28.06.2013
- Informationen auf www.pt-wfd.eu und ab Mitte März auf www.aqsbw.de

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Neuigkeiten bei der AQS-BW

- **Kooperation mit dem Deutschen Referenzbüro für Lebensmittel-Ringversuche und Referenzmaterialien (DRRR GmbH) in Kempten**
 - Vertrieb von Rückstellproben aus Ringversuchen als Referenzmaterial
 - Informationen und Produktkataloge unter www.drrr.de
- **Broschüre zu den Ringversuchen zukünftig nur noch auf unserer Internetseite verfügbar**

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Schulungen

- **Abwasser-Probennahme**
 - Nächster Termin: 21. März 2013
 - Noch wenige Plätze vorhanden
- **Qualitätsregelkarten**
 - Nächster Termin: steht noch nicht fest
 - Voraussichtlich Oktober 2013
- **Messunsicherheit**
 - Nächster Termin: steht noch nicht fest
 - Voraussichtlich Oktober 2013
- **Alle Kurse werden auch als Inhouse-Schulungen angeboten**

Infos unter: www.aqsbw.de

Baumeister: Ringversuche 2012/2013



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit und
für die gute Zusammenarbeit
im Jahr 2012

Baumeister: Ringversuche 2012/2013

