




Universität Stuttgart

## Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen


**Dr.-Ing. Michael Koch, Dr.-Ing. Frank Baumeister**  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart  
Arbeitsbereich Hydrochemie und Analytische Qualitätssicherung  
Bandtäle 2  
D-70569 Stuttgart  
Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 55444  
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de



Universität Stuttgart

## Historie

- Erste Überlegungen in der LÜR-Planungsgruppe
- Arbeitsgruppe unter Beteiligung von Fachleuten, Notifizierungsstellen und der DAKS
- Pilot-Ringversuch mit 7 Teilnehmern im Juni 2013
- Erster offizieller Ringversuch P01 mit 17 Teilnehmer, 3.-7. Febr. 2014



Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Konzept

- Anlage mit „präpariertem“ Abwasser, das im Kreis geführt wird
- Probennahmestelle, die eine normgerechte Schöpfprobe aus einem Gerinne ermöglicht
- Alle Teilnehmer bekommen dieselbe Aufgabenstellung und werden während der Probennahme auditiert
- Entnommene Proben werden vom Teilnehmer und von einem Referenzlabor analysiert
- Bewertung anhand der Messwerte aus den Proben, der vor-Ort-Messwerte und der Auditergebnisse

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014

AQS Baden-Württemberg iswa

Universität Stuttgart

## Die Anlage




Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014

AQS Baden-Württemberg iswa

Universität Stuttgart

## Die Aufgabenstellung

- Es ist eine qualifizierte Stichprobe aus dem Ablauf einer Kläranlage zur Überwachung nach Anhang 1 der Abwasserverordnung zur Bestimmung folgender Parameter zu entnehmen, auch wenn diese später nicht alle analysiert werden:
  - CSB
  - BSB<sub>5</sub>
  - Ammonium-Stickstoff
  - Stickstoff gesamt (als Summe aus Ammonium-, Nitrit- und Nitrat-Stickstoff)
  - Phosphor gesamt und zusätzlich
  - suspendierte Stoffe (nach Nummer 301 der Anlage zu §4 der Abwasserverordnung)
- Dem Ringversuchsveranstalter sind drei Liter Teilprobe zur Verfügung zu stellen (Flaschen dafür werden vom Ringversuchsveranstalter gestellt). Diese Teilproben werden in einem für alle Teilnehmer gleichen Labor analysiert werden.
- Die elektr. Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Temperatur sind vor Ort zu messen und die Probe hinsichtlich Färbung und Trübung zu beurteilen.
- Die Probe ist im Labor des Teilnehmers auf CSB, Ammonium-N und P<sub>ges</sub> zu untersuchen.
- Der Ringversuchsveranstalter erhält eine Kopie des Probennahmeprotokolls.




Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Mögliche Begutachtungsoptionen im RV P01 - 1

- Option A: PN-Ringversuch mit Kurzaudit
  - Beobachtung der eigentlichen Probennahme, Probenhandhabung, Homogenisierung und Vor-Ort-Analytik
  - Besprechung nach der Probennahme, Kurzbericht
  - 1 Stunde – 440 € zzgl. Ust.
- Option B: PN-Ringversuch mit Audit in Anlehnung an die Regeln der DAkKS zur Verwendung als internes Audit
  - Zusätzlich Begutachtung in Anlehnung an die Regeln der DAkKS: Standardarbeitsanweisungen, Vollständigkeit der Ausrüstung, Dokumentation, Probennahmeplan, Gerätebücher, Dokumentation der Kalibrierung, Entnahmeprotokoll
  - Dokumentation in einem Mängelbericht (ähnlich zu einem Abweichungsbericht der DAkKS) mit der Möglichkeit zur Formulierung von Korrekturmaßnahmen in Eigenverantwortung. Verwendung als internes Audit
  - 2 Stunden – 750 € zzgl. Ust.



Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Mögliche Begutachtungsoptionen im RV P01 - 2

- Option C: PN-Ringversuch mit Audit in Anlehnung an die Regeln der DAkkS mit Weiterleitung der Ergebnisse an die DAkkS
  - Zusätzlich zu Option B Überprüfung der Erfüllung der Korrekturmaßnahmen (nur Dokumentenprüfung) und Weiterleitung aller Dokumente an die DAkkS
  - 2 Stunden – 880 € zzgl. Ust.
- Gewählte Optionen im RV P01
  - Option A: 10 Teilnehmer
  - Option B: 6 Teilnehmer
  - Option C: 1 Teilnehmer

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Vor-Ort-Messungen Referenzwerte

- Online-Erfassung von pH, elektr. Leitfähigkeit und Temperatur
  - Vor und nach jedem Teilnehmer Kontrolle mit pH-Puffern und Leitfähigkeitsstandard (beide rückführbar auf NIST)
  - Tägliche Kontrolle der Temperaturmessung mit geeichtem Thermometer

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Referenzwerte vor-Ort-Messungen

- Referenz-pH-Wert aus Onlinemessung, korrigiert mit den Abweichungen der Messungen der Puffer
- Referenzleitfähigkeit aus Onlinemessung, korrigiert mit der Abweichung bei der Überprüfung, Referenztemperatur von der Leitf.-Messung

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014

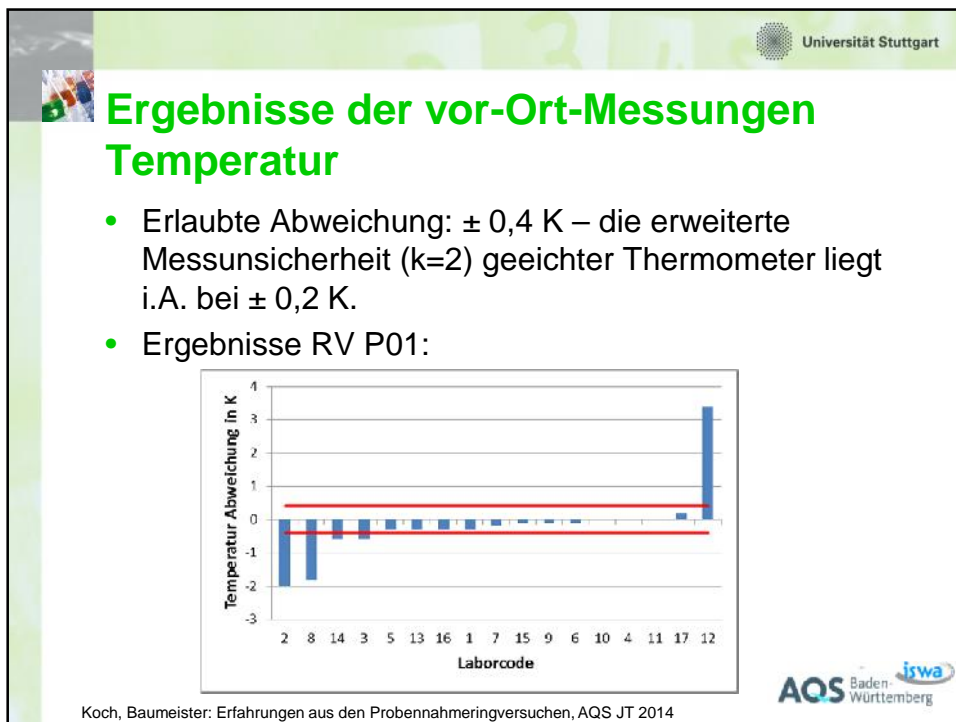
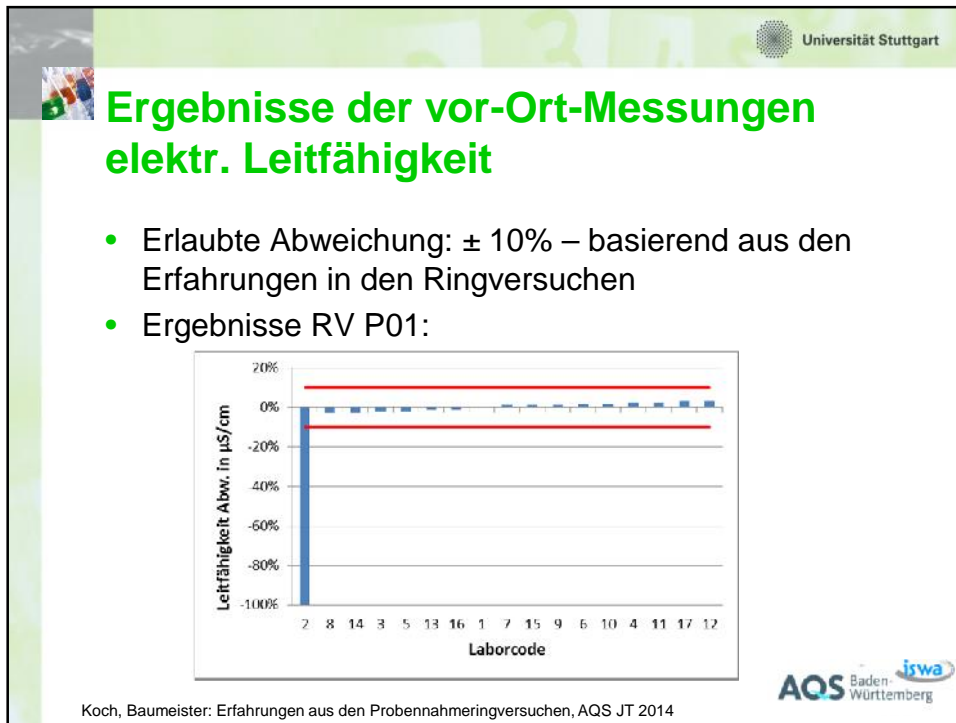
Universität Stuttgart


## Ergebnisse der vor-Ort-Messungen pH-Wert

- Erlaubte Abweichung:  $\pm 0,1$  – basierend aus den Erfahrungen in den Ringversuchen
- Ergebnisse RV P01:

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014







## Chemische Analytik Referenzwerte

- Referenzlabor war das Labor des ISWA
  - Vom Teilnehmer genommene Probe
  - Vom Veranstalter genommene Probe aus vollständig durchmischem Abwasser
- Durch Vergleich mit allen Teilnehmerdaten wurde Plausibilität der Referenzwerte geprüft
- Bestimmungsverfahren
  - CSB: DIN 38409-H41
  - P<sub>ges</sub>: DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)
  - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N: DIN 38406-5 (Fotometrie)


Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014

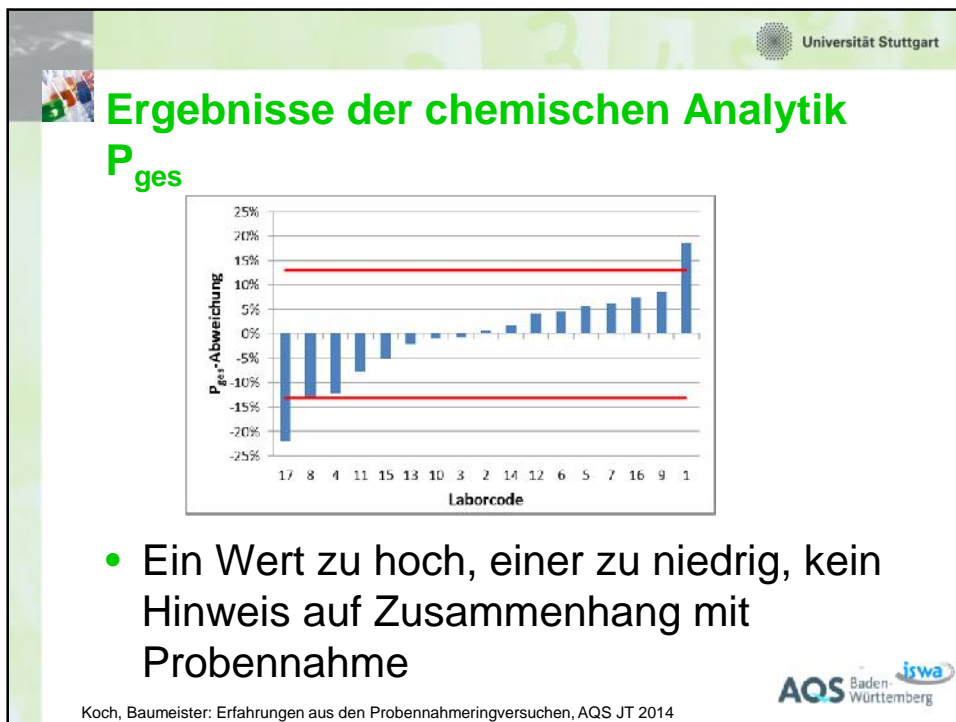
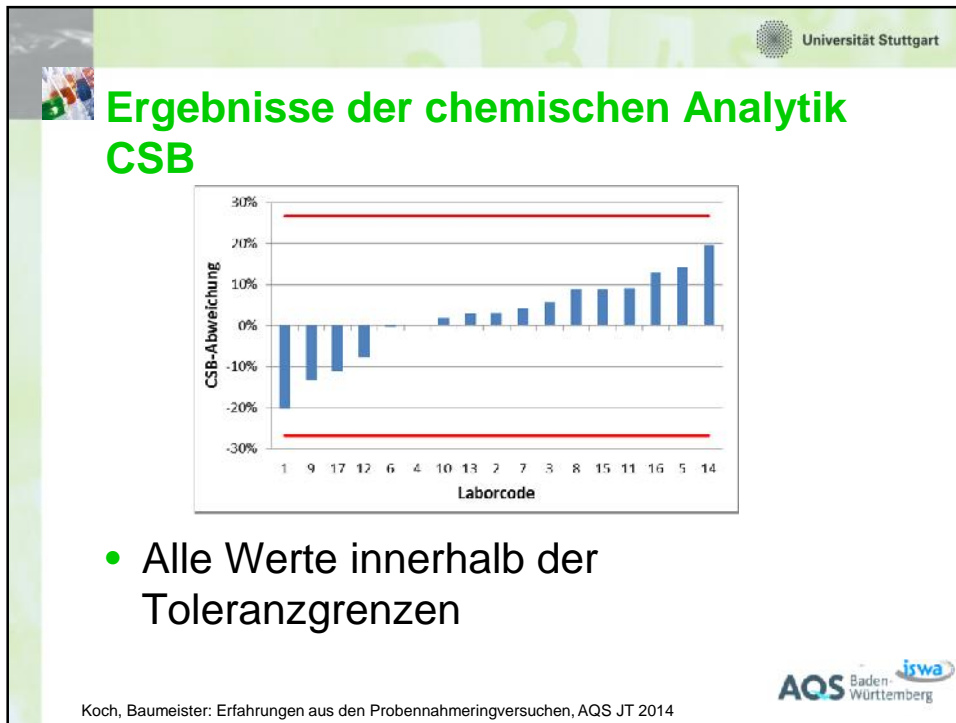



## Ergebnisse der chemischen Analytik

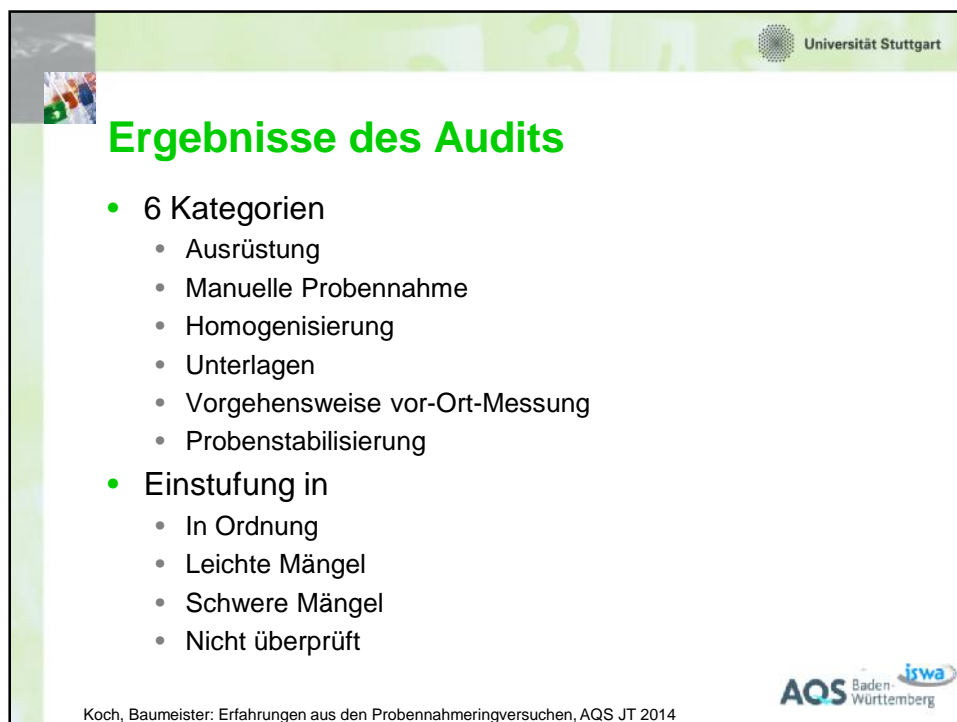
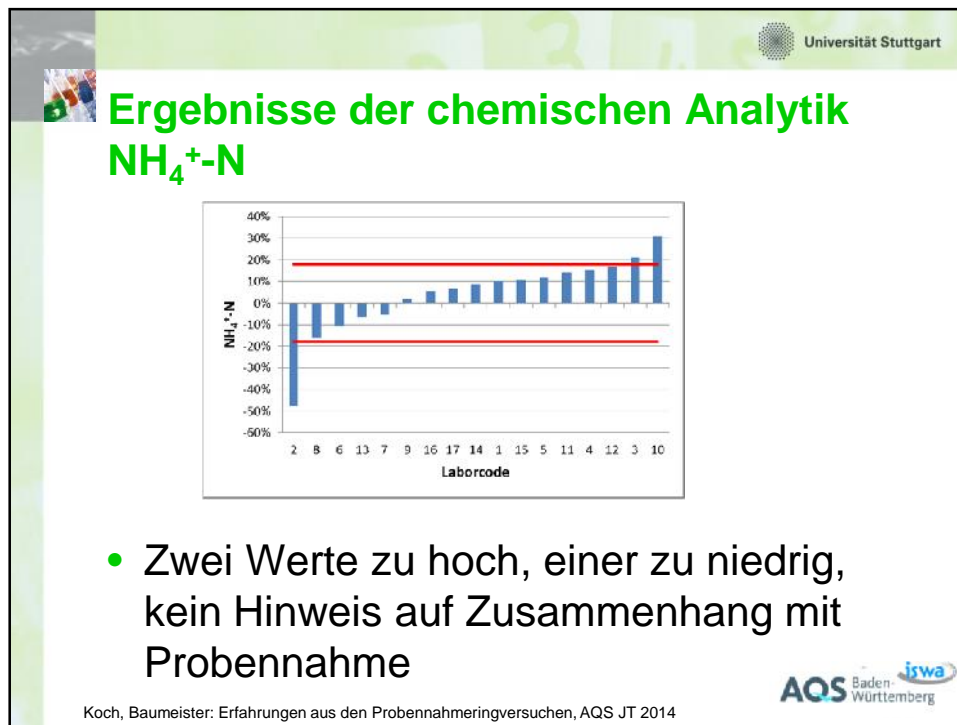
- Erlaubte Abweichungen aus den Vergleichsstandardabweichungen der Ringversuche der letzten Jahre
- Für die Bestimmung in zwei unterschiedlichen Laboratorien ergibt sich damit eine zulässige Reproduzierbarkeit (maximal erlaubte Differenz zwischen zwei Werten) von  $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s \approx 2,8 \cdot s$ 
  - CSB:  $\pm 28,23 \%$
  - P<sub>ges</sub>:  $\pm 12,99 \%$
  - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N:  $\pm 17,92 \%$

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014









Universität Stuttgart

## Ergebnisse des Audits Ausrüstung

- 14 mal „in Ordnung“
  - Dabei einmal: „Ausrüstung offensichtlich nicht die Routineausrüstung“
- 1 mal „leichte Mängel“
  - Homogenisiereinrichtung nicht für große Probenvolumina geeignet
- 1 mal „schwere Mängel“
  - keine Probengefäße mitgebracht

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014


Universität Stuttgart

## Ergebnisse des Audits Manuelle Probennahme

- 4 mal „in Ordnung“
- 2 mal „leichte Mängel“
  - Schöpfböcher zwischen Probennahme auf Boden abgestellt
  - Probengefäß wurde vorab mit Abwasser ausgespült
- 11 mal „schwere Mängel“
  - Zeitabstand von 2 Minuten nicht eingehalten
  - Probe nicht unterhalb der Wasseroberfläche entnommen
  - Schöpfer gegen Strömungsrichtung bewegt
  - Probe nicht unterhalb der Wasseroberfläche entnommen
  - Schöpfer wurde bei Probenentnahme nicht mitbewegt
  - Zeitabstand von 2 Minuten nicht eingehalten / Gefäß während der Probennahme nicht abgedeckt
  - Gefäß während der Probennahme nicht abgedeckt
  - Zeitabstand von 2 Minuten nicht eingehalten / Probe nicht unterhalb der Wasseroberfläche entnommen
  - Probe nicht mit einer der Strömungsgeschwindigkeit angepassten Geschwindigkeit entnommen / Probennahmegeräß nicht abgedeckt und vorab mit Abwasser ausgespült / Entnommenes Probenvolumen nicht ausreichend
  - Probenentnahme nicht mit einer der Strömung angepassten Geschwindigkeit
  - Zeitabstand von 2 Minuten nicht immer eingehalten / Gefäß während der Probennahme nicht abgedeckt


AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014




## Ergebnisse des Audits Homogenisierung

- 11 mal „in Ordnung“
- 6 mal „schwere Mängel“
  - durch Schütteln von Hand homogenisiert
  - Proben von Hand homogenisiert / Homogenisierungsdauer von 2 Minuten nicht eingehalten
  - Homogenisierungsdauer von 2 Minuten nicht eingehalten / Probenabfüllung aus nicht ausreichend homogenisierter Proben
  - Probe zu heftig gerührt
  - Homogenisierungsdauer von 2 Minuten nicht eingehalten
  - Homogenisierungsdauer von 2 Minuten nicht eingehalten




Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014



## Ergebnisse des Audits Unterlagen

- 9 mal „nicht überprüft“
- 5 mal „in Ordnung“
- 1 mal „leichte Mängel“
  - Probennahmeprotokoll nicht vollständig
- 2 mal „schwere Mängel“
  - kein Probennahmeplan vorhanden
  - kein Probennahmeplan vorhanden



Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmeringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Ergebnisse des Audits Vorgehensweise vor-Ort-Messung

- 10 mal „in Ordnung“
- 7 mal „schwere Mängel“
  - Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt / pH-Wert und Leitfähigkeit parallel in der gleichen Proben bestimmt
  - Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt / pH-Wert und Leitfähigkeit parallel in der gleichen Proben bestimmt
  - Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt / pH-Wert und Leitfähigkeit parallel in der gleichen Proben bestimmt
  - Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt / pH-Wert und Leitfähigkeit parallel in der gleichen Proben bestimmt
  - Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt / pH-Wert und Leitfähigkeit parallel in der gleichen Proben bestimmt
  - Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt / pH-Wert und Leitfähigkeit parallel in der gleichen Proben bestimmt
  - pH-Wert und Leitfähigkeit in der gleichen Proben bestimmt
  - Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Ergebnisse des Audits Probenstabilisierung

- 5 mal „in Ordnung“
- 1 mal „leichte Mängel“
  - pH-Wert mit Universalindikatorpapier im Probengefäß überprüft
- 11 mal „schwere Mängel“
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert / pH-Wert mit Universalindikatorpapier im Probengefäß überprüft
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
  - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014

Universität Stuttgart

## Ergebnisbewertungsblatt

**Ergebnis Ringversuch I/01**  
Probennahme von Abwasser

AQS Baden-Württemberg

Labornummer:   
Labornummer:

**Vor-Ort-Messung pH-Wert**

Probensuite: 0101  
Ergebniswert: 7,36  
Messung: 0101  
Gerät: pH-Messung

**Vor-Ort-Messung Temperatur**

Probensuite: 0101  
Ergebniswert: 15,8  
Messung: 0101  
Gerät: Temperatur

**Vor-Ort-Messung Chlorid-Lerchigkeit**

Probensuite: 0101  
Ergebniswert: 1,125  
Messung: 0101  
Gerät: Chlorid-Lerchigkeit

**Messergebnisse 0101**

Messwert: Ammonium-Nitrogen	20 mg/l
Messwert: Nitrat-Nitrogen	86 mg/l
Messwert: Nitrit-Nitrogen	20 mg/l
Ergebniswert	4 mg/l
Ergebniswert	20,2 mg/l
Messwert: Nitrat-Nitrogen	86 mg/l
Messwert: Nitrit-Nitrogen	20 mg/l
Messwert: Ammonium-Nitrogen	20 mg/l
Messwert: Chlorid-Lerchigkeit	12,295 mg/l
Messwert: Chlorid-Lerchigkeit	1,125 mg/l

**Messergebnisse 0102**

Messwert: Ammonium-Nitrogen	4,11 mg/l
Messwert: Nitrat-Nitrogen	2,36 mg/l
Messwert: Nitrit-Nitrogen	0,20 mg/l
Messwert: Ammonium-Nitrogen	4,11 mg/l
Messwert: Nitrat-Nitrogen	2,36 mg/l
Messwert: Nitrit-Nitrogen	0,20 mg/l
Messwert: Ammonium-Nitrogen	4,11 mg/l
Messwert: Nitrat-Nitrogen	2,36 mg/l
Messwert: Nitrit-Nitrogen	0,20 mg/l
Messwert: Ammonium-Nitrogen	4,11 mg/l
Messwert: Nitrat-Nitrogen	2,36 mg/l
Messwert: Nitrit-Nitrogen	0,20 mg/l

Die Messwerte ergeben keine Hinweise auf eine fehlerhafte Probennahme.

**Bewertung verschiedener Systeme nach dem Zustand**

Probensuite	0101	0102
Ergebniswert	4 mg/l	20,2 mg/l
Messwert	4,11 mg/l	2,36 mg/l
Messwert	2,36 mg/l	0,20 mg/l
Messwert	0,20 mg/l	4,11 mg/l
Messwert	4,11 mg/l	2,36 mg/l
Messwert	2,36 mg/l	0,20 mg/l
Messwert	0,20 mg/l	4,11 mg/l
Messwert	4,11 mg/l	2,36 mg/l
Messwert	2,36 mg/l	0,20 mg/l
Messwert	0,20 mg/l	4,11 mg/l

Dr.-Ing. Michael Koch  
Oberassistent Fachbereich AQS

Dr.-Ing. Frank Baur  
Abwasserlabor

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014


Universität Stuttgart

## Ausblick

- Nächste Termine
  - voraussichtlich 5.-9. Mai 2014 in Stuttgart-Büsnau
- Durchführung an anderen Orten
  - Denkbar, aber noch nicht konkret geplant

AQS Baden-Württemberg iswa

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerringversuchen, AQS JT 2014



Universität Stuttgart

Herzlicher Dank  
an alle Teilnehmer  
und für Ihre Aufmerksamkeit

Koch, Baumeister: Erfahrungen aus den Probennahmerversuchen, AQS JT 2014

