

Wasserringversuche 2014 Planung 2015

Dr.-Ing. Frank Baumeister, Dr.-Ing. Michael Koch

AQS-Baden-Württemberg
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 2014
 - Länderübergreifende Ringversuche (Abwasser, Grund- und Rohwasser)
 - Trinkwasser
 - Oberflächenwasser
 - Probennahme-Ringversuche
- Planung 2015
- Schulungen

Ringversuche 2014

- **Abwasser**
 - RV 6/14 – 35. LÜRV – LHKW/BTXE mit GC
 - Teilnehmer: 113
 - RV 8/14 – 36. LÜRV – Ionen
 - Teilnehmer: 115
- **Betriebsanalytik: Abwasser**
 - 15. Ringversuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen
- **Probennahme von Abwasser P01 und P02**

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Ringversuche 2014

- **Grund- und Rohwasser**
 - RV 3/14 – 34. LÜRV – PAK
 - Teilnehmer: 104
- **Trinkwasser**
 - RV 1/14 – TW A4 – Sonstige anorganische Parameter
 - Teilnehmer: 166
 - RV 4/14 – TW O4 – Saure PBSM und Arzneimittel
 - Teilnehmer: 77
 - RV 7/14 – TW O3 – PAK
 - Teilnehmer: 132
 - TW A3 – Kationen, Teil 1
(Institut für Hygiene, BGV Hamburg)

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Ringversuche 2014

- **Sonderringversuche: Trinkwasser**

- RV 2/14 – TW S3 – Alkylphenole

- Teilnehmer: 38

- RV 5/14 – TW S4 – PFC

- Teilnehmer: 36

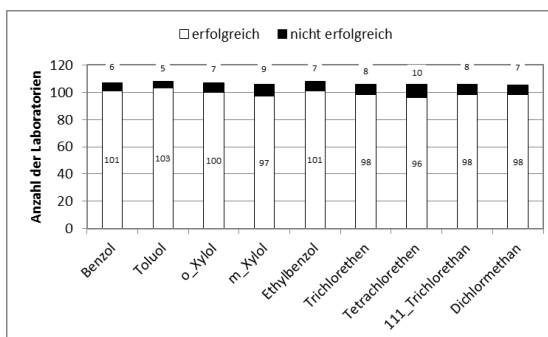
- **Oberflächenwasser**

- RV 9/14 – WRRL – Polybromierte Diphenylether

- Teilnehmer: 19

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

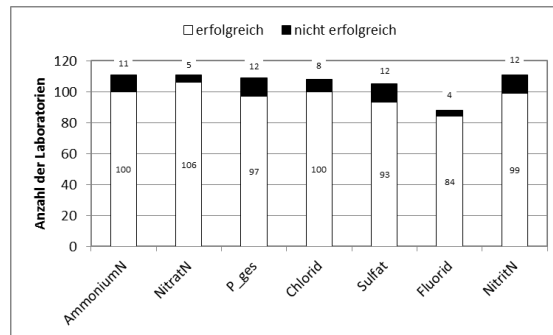
Abwasser - RV 6/14 – 35. LÜRV – BTXE/LHKW - Erfolgsquote



Hohe Erfolgsquote: 91,9% akzeptable Werte

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

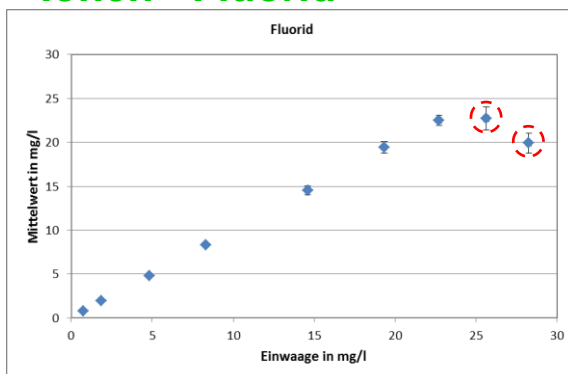
Abwasser - RV 8/14 – 36. LÜRV – Ionen - Erfolgsquote



Hohe Erfolgsquote : 90,1% akzeptable Werte

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Abwasser - RV 8/14 – 36. LÜRV – Ionen - Fluorid



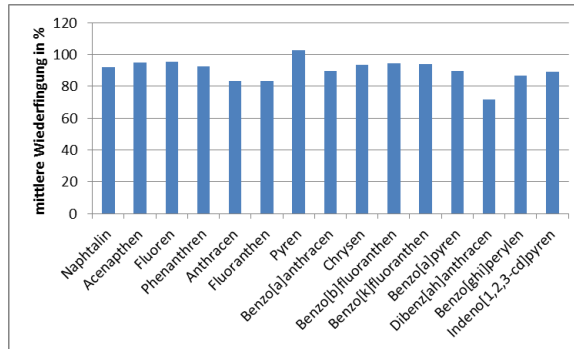
Methodenanteile:

- IC: 65%
- Elektrode: 35 %

- Querempfindlichkeit bei IC durch hohe Konzentrationen an Störionen ?

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

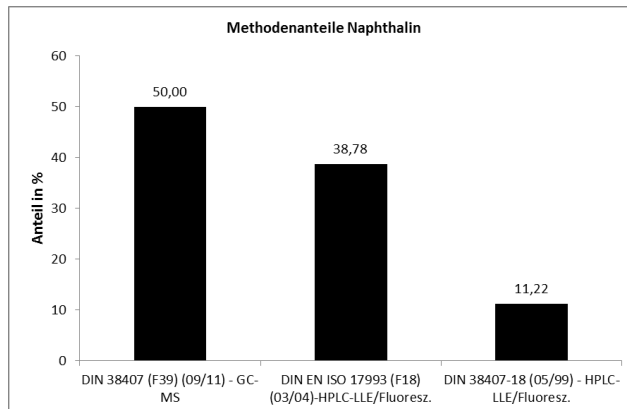
Grund- und Rohwasser - RV 3/14 – 34. LÜRV – PAK - Wiederfindungen



- Mittlere Wiederfindung: 80-100%
- Dibenz[ah]anthracen: 72%
- Extraktionsprobleme

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

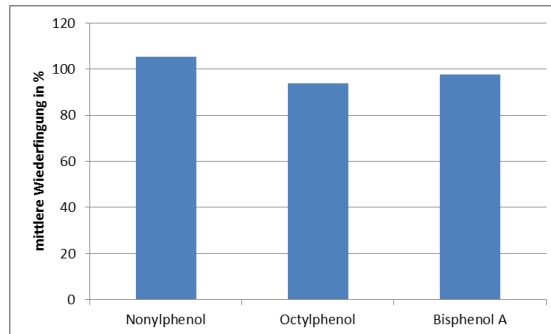
Grund- und Rohwasser - RV 3/14 – 34. LÜRV – PAK - Methoden



- 50% GC-MS und 50% HPLC

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

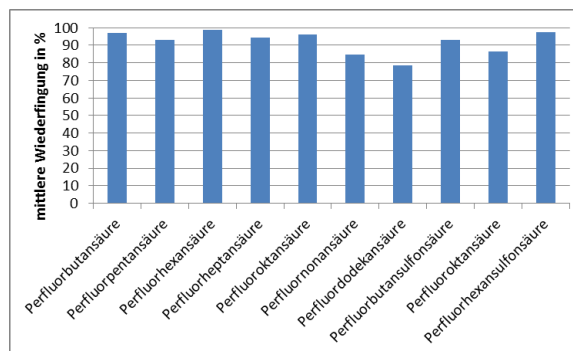
Trinkwasser - RV 2/14 – TW S3 – Alkylphenole – Wiederfindung/Methoden



GC/MS-LLE (F31): ca. 35%
GC/MS-SPE (F32): ca. 35%
Andere Verfahren: ca. 30%

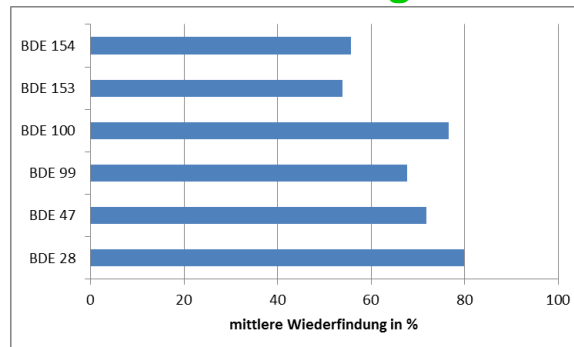
GC/MS-SPE (F32): 40%
Andere Verfahren: 60%

Trinkwasser - RV 5/14 – TW S4 – PFC – Wiederfindungen/Methoden



- Bestimmung mittels HPLC-MS/MS (F42)
- Wiederfindungen zwischen 80-100 %

Oberflächenwasser - RV 9/14 – WRRL – PBDE - Wiederfindungen



- Mit zunehmender Bromierung geringere Wiederfindung
- Geringe Effizienz der Extraktion

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Planung 2015 - I

- **RV 1/15 – TW A5 – Kationen, Teil 2:**
 - Bor, Calcium, Magnesium, Quecksilber, Ammonium, pH-Wert
- **Status: in Auswertung**
 - Einsendeschluss: 23.02.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - II

- **Probennahmeringversuch P03**
- **Durchführungszeitraum: 17.02.-19.02.15**
- **Teilnehmeranzahl: 12**
- **Status: in Auswertung**

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - III

- **RV 2/15 – TW S5 - Sulfonylharnstoffe**
 - Amidosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron
- **Status: versendet am 24.02.2015**
 - Einsendeschluss: 16.03.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - IV

- **RV 3/15 – 37. LÜRV – Elemente in Abwasser**
 - Aluminium, Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Nickel, Blei, Zink
- **Status: versendet am 09.03.2015**
 - Einsendeschluss: 02.04.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - V

- **RV 4/15 – TW O1 – PBSM GC/MS und HPLC/UV**
 - Atrazin, Desethylatrazin, Metribuzin, Tebuconazol, Terbutylazin, Bromacil, Diuron, Ethofumesat, Flufenacet, Hexazinon, Isoproturon, Metalaxyl, Metamitron, Methabenzthiazuron, Dichlorbenzamid, Epichlorhydrin
- **Status: Versand am 23.03.2015**
 - Einsendeschluss: 13.04.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - VI

- **RV 5/15 – 38. LÜRV – KW-Index**

- **Status: Versand am 04.05.2015**
 - Einsendeschluss: 26.05.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - VII

- **16. Ringversuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen**
 - CSB, Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Gesamt-Stickstoff, Gesamt-Phosphor, TOC (optional)

- **Status: Versand am 06.07.2015**
 - Einsendeschluss: 27.07.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - VIII

- **RV 6/15 – TW S6 - Röntgenkontrastmittel**
 - Parameterspektrum steht noch nicht fest
 - Eventuell mit Gadolinium
- **Status: voraussichtlich September 2015**

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



Planung 2015 - IX

- **RV 7/15 – TW A1 - Anionen**
 - Bromat, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Phosphor, Cyanid, Trübung
- **Status: Versand am 05.10.2015**
 - Einsendeschluss: 26.10.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Planung 2015 - X

- **RV 8/15 – 40. LÜRV – Summenparameter in Abwasser**
 - AOX, CSB, TOC, TN_b, BSB₅

- **Status:**
voraussichtlicher Versand am 09.11.2015
 - Einsendeschluss: 23.11.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Planung 2015 - XI

- **RV 9/15 – WRRL – PAK mit suspendierten Stoffen**
 - Anthracen, Fluoranthen, Naphtalin, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren

- **Status: Versand am 23.11.2015**
 - Einsendeschluss: 18.12.2015

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Schulungen

- **Abwasser-Probennahme**
 - Nächster Termin: 25. März 2015
- **Qualitätsregelkarten**
 - Nächster Termin: 06. Mai 2015
- **Messunsicherheit**
 - Nächster Termin: 07. Mai 2015
- **Alle Kurse werden auch als Inhouse-Schulungen angeboten**

Infos unter: www.aqsbw.de

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Erfahrungen aus den Abwasser- Probennahmeringversuchen Pilot-Ringversuch-P02

Dr.-Ing. Frank Baumeister, Dr.-Ing. Michael Koch

AQS-Baden-Württemberg
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

Konzept des Probennahmeringversuchs

- Vorstellung des Konzepts letztes Jahr bei der AQS-Jahrestagung
- Mischung aus einem klassischen Ringversuch und einem Audit
- Mittlerweile wurden 4 Ringversuche durchgeführt
 - Pilot-Ringversuch: 3.6.-5.6.13: 7 Teilnehmer
 - P01: 3.2.-7.2.14: 17 Teilnehmer
 - P02: 6.5.-9.5.14: 7 Teilnehmer
 - P03: 17.2.-19.2.15: 12 Teilnehmer

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Die „mobile“ Versuchsanlage



Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Aufgabenstellung

- Entnahme einer qualifizierten Stichprobe gemäß DIN 38402-11 (Probennahme von Abwasser):
 - Sonderform einer Mischprobe, bestehend aus mindestens fünf Stichproben, die in einem Zeitraum von höchstens 2 h im Abstand von nicht weniger als 2 min entnommen und gemischt werden
- Die Proben müssen zur Bestimmung auf folgende Parameter vorbereitet werden:
 - CSB, BSB₅, NH₄⁺-N, Gesamt-Stickstoff, Gesamt-Phosphor, suspendierte Stoffe

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

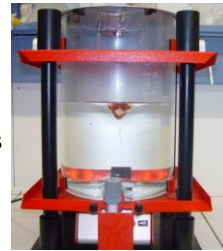
Aufgabenstellung (II)

- Bestimmung der Vor-Ort-Parameter
 - Elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur
- Bewertung der Proben hinsichtlich
 - Färbung, Trübung und Geruch
- Analyse im Labor:
 - CSB, NH₄⁺-N, Gesamt-Phosphor
- 3 Liter Proben werden dem RV-Veranstalter überlassen
- Kopie des Probennahmeprotokolls

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Aufgabenstellung (III)

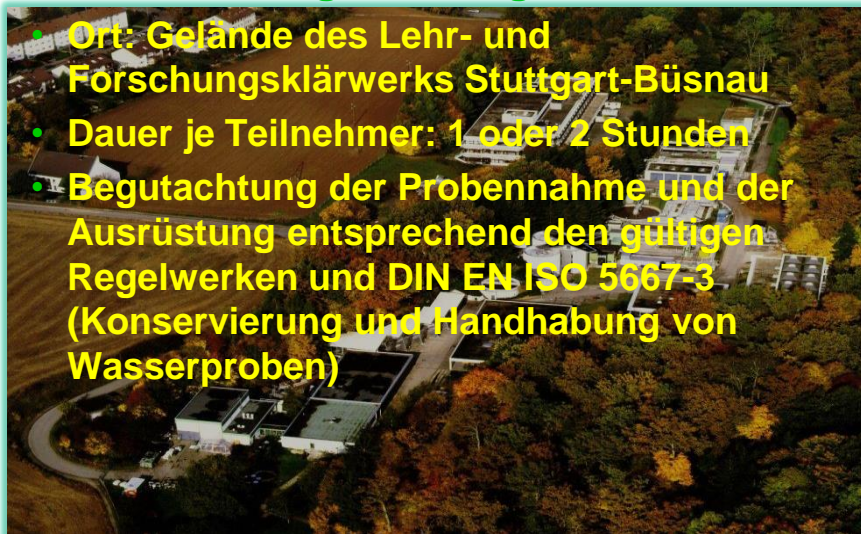
- Konsequenz: Entnahme eines Probenvolumens > 5 Liter
 - Volumina > 5 Liter müssen gemäß DIN 38402-30 homogenisiert werden
 - Durch Verwendung eines Magnetrührers mit ausreichender Größe (1/3 des Durchmessers des Behälters) oder einem Flügelrührer
 - Die Höhe des Konus muss etwa 10% der Flüssigkeitshöhe entsprechen
- Der Ringversuch wird begleitet durch ein Audit **in Anlehnung** an die Anforderungen der DAkkS



Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Durchführung des Ringversuchs

- Ort: Gelände des Lehr- und Forschungsklärworks Stuttgart-Büsnau
- Dauer je Teilnehmer: 1 oder 2 Stunden
- Begutachtung der Probennahme und der Ausrüstung entsprechend den gültigen Regelwerken und DIN EN ISO 5667-3 (Konservierung und Handhabung von Wasserproben)



Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Auswertung und Bewertung Vor-Ort-Parameter

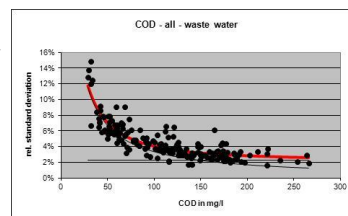
Parameter	Referenzwert	Toleranzgrenze
pH-Wert	Messungen der AQS#	± 0,1
Temperatur		± 0,4 K*
Elektrische Leitfähigkeit		± 10 %

die Messgeräte für pH-Wert und Leitfähigkeit wurden vor und nach jedem Teilnehmer kalibriert
* erw. Messunsicherheit geeichter Thermometer beträgt gewöhnlich: ± 0,2 K

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

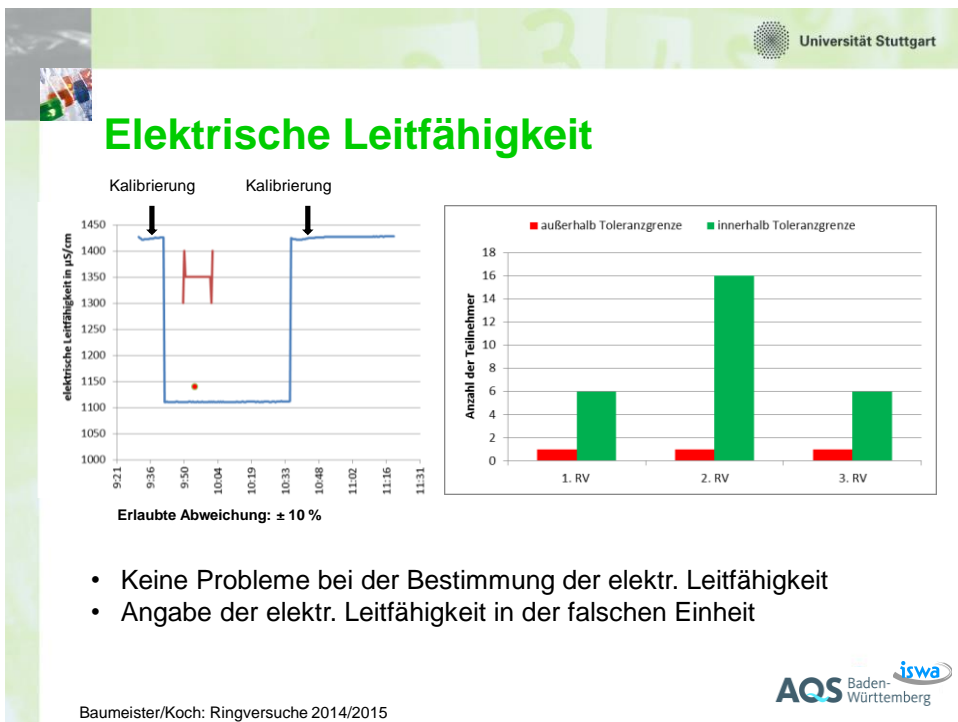
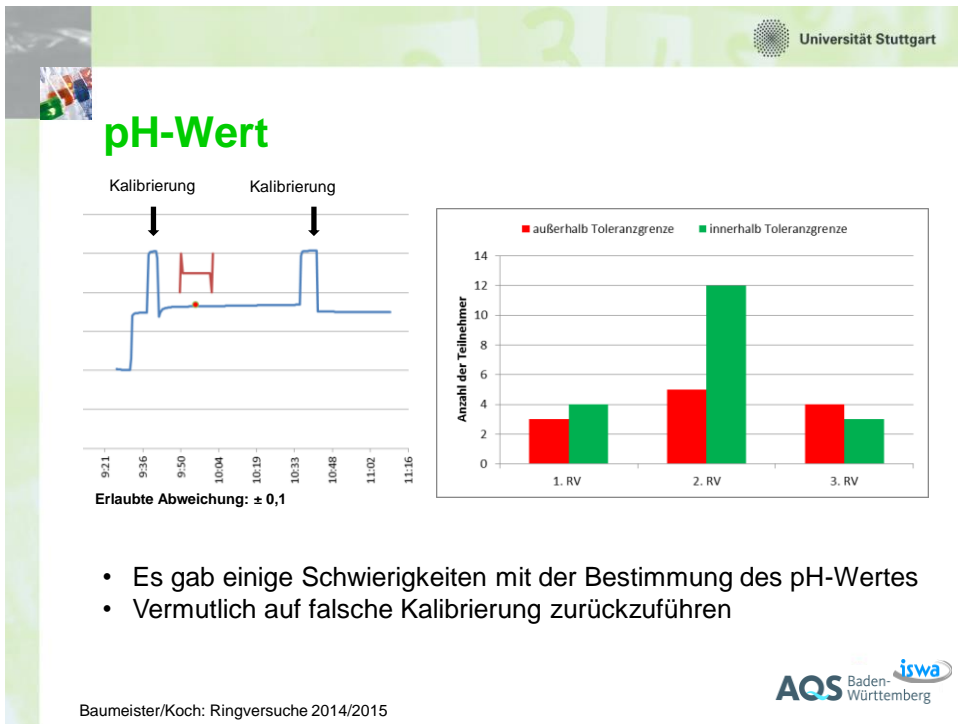
Auswertung und Bewertung Laboranalysen

- Referenzwerte:
 - Bestimmung in einem Referenzlabor
- Toleranzgrenze:
 - auf Grundlage der Standardabweichungen vorangegangener Ringversuche
 - Differenz zwischen Laborergebnis und Referenzwert muss kleiner als die Vergleichbarkeitsgrenze sein
 - Die Differenz zweier Messwerte unter Vergleichsbedingungen beträgt bei einem Vertrauensniveau von 95% maximal:

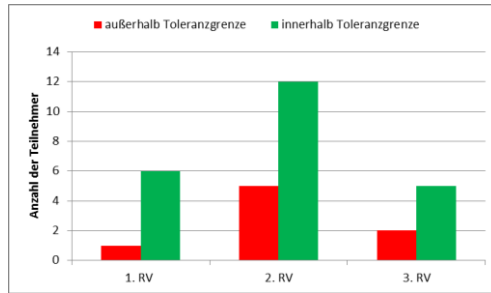
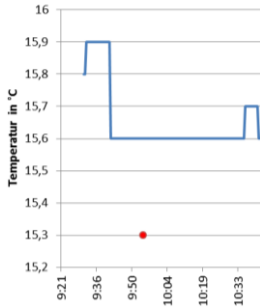


$$2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_R \approx 2,8 \cdot s_R$$

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015



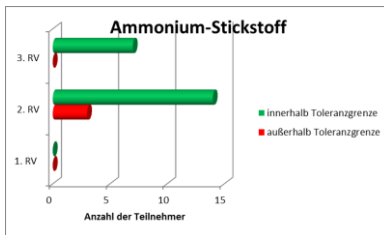
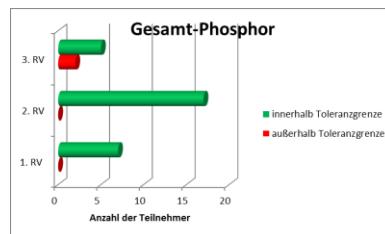
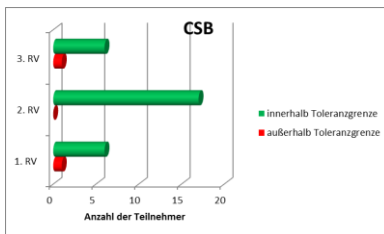
Temperatur



erlaubte Abweichung: $\pm 0,4$ K

- Einige Schwierigkeiten bei der Temperaturmessung vorhanden
- Probleme beim Ablesen der Skala oder defekte Thermometer ?

Ergebnisse der Laboranalysen



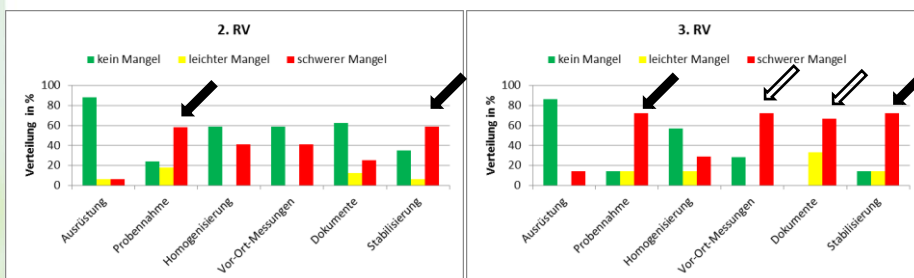
- Mit wenigen Ausnahmen, war die Leistung der Laboratorien gut

Bewertung der Auditergebnisse

Kategorie	Kein Mangel	Leichter Mangel (Bsp.)	Schwerer Mangel (Bsp.)
Ausrüstung		Homogenisator nicht für große Probenvolumina geeignet	Ausrüstung fehlt komplett
Probennahme		Gefäß während der Probennahme nicht abgedeckt	Probennahme entspricht nicht der entsprechenden Norm
Homogenisierung		Gefäß werden der Homogenisierung nicht abgedeckt	Homogenisierung entspricht nicht der entsprechenden Norm
Dokumente		Dokumente nicht vollständig vor Ort verfügbar oder unvollständig (SOPs, Probennahmeprotokoll)	Dokumente nicht vor Ort verfügbar
Stabilisierung		pH-Wert im Probengefäß überprüft	Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
Vor-Ort-Messungen		-	Vor-Ort-Parameter aus homogenisierter Proben bestimmt

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Ergebnisse des Audits



Mit Ausnahme der Kategorie „Ausrüstung“, wurden in allen Kategorien zum Teil nicht normkonform gearbeitet

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Zusammenfassung

- Vor-Ort-Untersuchungen
 - Akzeptable Ergebnisse
 - Einige Schwierigkeiten mit der pH-Wert-Messung und der Temperatur
- Laboranalysen
 - Allgemein gute Ergebnisse
- Auditergebnisse
 - In fast allen Bereichen deutliche Schwierigkeiten die Anforderungen der entsprechenden Normen zu erfüllen

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Baumeister/Koch: Ringversuche 2014/2015