

Universität Stuttgart



# Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

---

## 18. Ringversuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen (KARV 2017)

**Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Gesamt-Stickstoff ( $N_{\text{ges}}$ ; anorg. + org. Stickstoff), Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), Nitrat-Stickstoff ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )  
Gesamt-Phosphor ( $P_{\text{ges}}$ ) und Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)**



Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft  
Baden-Württemberg

Stuttgart, im November 2017

Verantwortlich:

Wissenschaftlicher Leiter:	Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Michael Koch
Ringversuchsleiter:	Dr.-Ing. Frank Baumeister
Berichterstellung:	Dipl.-Biol. Biljana Marić
Probenherstellung:	Matthias Mischo

Freigabe des Berichts (Version 1) am 15.11.2017  
durch wissenschaftlichen Leiter AQS

AQS Baden-Württemberg am  
Institut für Siedlungswasserbau,  
Wassergüte- und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart  
Bandtäle 2  
D-70569 Stuttgart-Büsnau  
<http://www.aqsbw.de>  
Tel.: 0711 / 685-65446  
Fax: 0711 / 685-53769  
E-Mail: [info@aqsbw.de](mailto:info@aqsbw.de)

## Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeines .....	1
2. Ringversuchsdesign .....	2
3. Herstellung der Proben.....	3
4. Probenverteilung.....	3
5. Analysenverfahren .....	3
6. Ergebnisrücklauf .....	3
7. Auswerteverfahren.....	4
8. Bewertung.....	5
9. Auswertung .....	5
10. Erläuterungen zu Anhang A .....	6
11. Erläuterungen zu Anhang C .....	7
12. Rückgeführte Referenzwerte .....	7
13. Internet .....	10

### Anhang A

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) .....	A-1
Gesamt Stickstoff ( $N_{\text{ges}}$ ; anorg.+ org. Stickstoff) .....	A-3
Ammonium- Stickstoff ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ).....	A-5
Nitrat-Stickstoff ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ).....	A-7
Gesamt-Phosphor ( $P_{\text{ges}}$ ) .....	A-10
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) .....	A-12

### Anhang C

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) .....	C-1
Gesamt Stickstoff ( $N_{\text{ges}}$ ; anorg.+ org. Stickstoff) .....	C-37
Ammonium- Stickstoff ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ).....	C-73
Nitrat-Stickstoff ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ).....	C-109
Gesamt-Phosphor ( $P_{\text{ges}}$ ) .....	C-145
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) .....	C-181

## 1. Allgemeines

Das Umweltministerium Baden-Württemberg initiierte vor einigen Jahren ein Projekt zur „Qualitätsgesicherten Eigenkontrolle zur Unterstützung der amtlichen Überwachung auf kommunalen Kläranlagen“ (Projekt QE). In diesem Projekt wurde untersucht, wie die betriebliche Eigenkontrolle in die hoheitliche Überwachung stärker eingebunden werden kann. Dazu bedarf es begleitender Maßnahmen bei der Eigenkontrolle, wie die Installation eines Qualitätsmanagementsystems nach DWA-A 704, dem Arbeitsblatt der DWA, das im Rahmen von Begehungen überprüft werden muss, sowie die Teilnahme an Eignungstests in Form von Ringversuchen. Im Rahmen dieses Projektes werden seit dem Jahr 2000 jährlich Ringversuche von der AQS Baden-Württemberg durchgeführt. Im März 2003 sind auch Handlungsempfehlungen zur Einführung einer „Qualitätsgesicherten Eigenkontrolle zur Unterstützung der amtlichen Überwachung auf kommunalen Kläranlagen“ des Umweltministeriums Baden-Württemberg erschienen. Danach kann der Betreiber einer Kläranlage in Baden-Württemberg „die Anerkennung der Gleichwertigkeit seiner Eigenkontrolle bezüglich der amtlichen Überwachung bei der zuständigen Wasserbehörde beantragen“. Voraussetzung für die Bestätigung durch die zuständige Wasserbehörde ist unter anderem die erfolgreiche Teilnahme an zwei von der AQS Baden-Württemberg durchgeführten Ringversuchen innerhalb von drei Jahren.

Ziel dieses Ringversuchs war daher wieder der Nachweis der Qualität der Messungen im Rahmen der Eigenkontrollanalytik der Kläranlagen durch eine unabhängige dritte Stelle. Dies ist auch im Sinne der Eigenkontrollverordnung (EKVO) für Baden-Württemberg vom 20. Februar 2001, in der in Anhang 1, Punkt 2.4., Qualitätssicherungsmaßnahmen gefordert wurden.

Angesprochen waren somit alle Kläranlagen, die Eigenkontrollanalytik mit Betriebsmethoden durchführen und die die Plausibilität ihrer Messungen durch eine externe Qualitätssicherung prüfen wollten.

Die Art und Weise der Durchführung und die Auswertung richteten sich nach DIN 38402-A45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“ und die Bewertung nach dem LAWA-Merkblatt A-3<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

## 2. Ringversuchsdesign

Jeder Teilnehmer erhielt folgende Proben:

- 3 Proben zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss;  
Diese Proben wurden durch Autoklavieren und mit Schwefelsäure konserviert (pH 2,1).
- 3 Proben zur Bestimmung von Gesamt-Stickstoff ( $N_{\text{ges}}$ ; Summe aus anorg. und org. Stickstoff) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss;  
Diese Proben wurden durch Autoklavieren und mit Phosphorsäure konserviert (pH 3-5).
- 3 Proben zur Bestimmung von Ammonium-Stickstoff ( $NH_4^+-N$ ), Nitrat-Stickstoff ( $NO_3^- - N$ ) und Gesamt-Phosphor ( $P_{\text{ges}}$ ) in 100-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss;  
Diese Proben wurden durch Autoklavieren und mit Schwefelsäure konserviert (pH 3-5).

Auch bei diesem Ringversuch wurden wieder Proben zum Parameter TOC angeboten, die jedoch nur auf ausdrücklichen Wunsch den Kläranlagen zugesandt wurden. Wurden Proben zu diesem Parameter bestellt, erhielten die Teilnehmer 3 Proben in 100 ml Glasflaschen mit Schraubverschluss, die durch Autoklavieren und Ansäuern mit Salpetersäure (pH 2,1) konserviert wurden.

Mit Ausnahme der Proben zum TOC wurden 12 verschiedene Konzentrationsniveaus hergestellt. 8 Niveaus (1-8) lagen im Konzentrationsbereich des Ablaufs einer kommunalen Kläranlage und 4 (9-12) im Konzentrationsbereich des Zulaufs. Bei den TOC Proben wurden 4 Konzentrationsniveaus im Bereich des Ablaufs und 2 Konzentrationsstufe im Zulaufbereich hergestellt. Bei den Konzentrationsniveaus der Proben wurden insbesondere die Anforderungen nach Anhang 1 der Abwasserverordnung aller fünf Größenklassen von Abwasserbehandlungsanlagen zugrunde gelegt. Es sollte geprüft werden, ob Überschreitungen der in der AbwV geforderten Konzentrationswerte sicher erfasst werden können. Damit waren die Konzentrationen nicht unbedingt im typischen Bereich für den normalen Kläranlagenbetrieb, sondern teilweise deutlich erhöht. Da eine Verteilung der Proben entsprechend der Größenklasse der Kläranlage nicht möglich war, wurden die Konzentrationsbereiche der Parameter für die Zu- und Ablaufproben angegeben. Es sollte damit einige unnötige Mehrfachbestimmungen erspart bleiben und eine Verwirrung ausgeschlossen werden, wenn die Werte für eine Kläranlage ungewöhnlich hoch waren. Folgende Konzentrationsbereiche wurden den Teilnehmern des Ringversuchs in der Ankündigung und im Probenbegleitschreiben mitgeteilt:

**Tabelle 1 Vorgegebene Konzentrationsbereiche der Proben des KARV 2017**

	<b>CSB</b>	<b>N<sub>ges</sub></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N</b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N</b>	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>TOC</b>
Ablaufproben [mg/l]	10 - 150	2 - 40	1 - 15	1 - 40	0,2 - 5	3 - 50
Zulaufproben [mg/l]	100 - 600	30 - 60	10 - 50	1 - 10	3 - 15	30 - 200

Die Verteilung der Niveaus auf die Teilnehmer erfolgte zufällig, wobei jedoch darauf geachtet wurde, dass jeder Teilnehmer, mit Ausnahme der Proben zum TOC, jeweils eine Probe aus den Niveaus 1 bis 4 (niedrige Ablaufkonzentration), eine aus den Niveaus 5 bis 8 (hohe Ablaufkonzentration) und eine aus den Niveaus 9 bis 12 (Zulaufkonzentration) erhielt.

Durch die Konservierung der Proben mit Säure war unter Umständen eine Neutralisation vor der Bestimmung erforderlich. Aufgrund der Erfahrungen aus den früheren Ringversuchen wurden den Teilnehmern eine kleine Tropfflasche mit Natronlauge und ein Hinweisblatt zur Neutralisation der Proben beigelegt.

### 3. Herstellung der Proben

Die Proben basierten auf einer realen kommunalen Abwassermatrix des Ablaufs des Lehr- und Forschungsklärwerks Stuttgart-Büsnau. Das Abwasser wurde einen Tag zur Sedimentation in Gitterboxen gelagert. Der Überstand wurde UV-bestrahlt und über eine Filtrationseinheit (5 µm und 1 µm) in einen Edelstahltank gepumpt, um Schwebstoffe zu entfernen. Das Abwasser wurde dann in dem Edelstahltank über Nacht zur Pasteurisierung auf 80 °C erhitzt. Hierbei wurde es mit einem 1:1-Gasgemisch aus Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) begast, um eine Ausfällung von Kalk zu verhindern. Für die Herstellung der einzelnen Ansätze wurde das pasteurisierte Abwasser mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, aufgestockt. Im Anschluss daran wurden die so hergestellten Proben autoklaviert und bis zum Versand gekühlt.

### 4. Probenverteilung

Die Proben wurden am 10. Juli 2017 per Postexpress (TNT) versandt.

### 5. Analysenverfahren

Die Wahl eines geeigneten Analysenverfahrens war grundsätzlich freigestellt. In der Eingabemaske für die Internetdateneingabe waren die uns bekannten Hersteller von Test-Kits zur Betriebsanalytik aufgeführt. Es wurde darum gebeten, den Hersteller der verwendeten Testsätze anzugeben.

### 6. Ergebnisrücklauf

Die Ergebnisse der Analysen mussten bis zum 31. Juli 2017 beim Veranstalter schriftlich vorliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

## 7. Auswerteverfahren

Die statistische Auswertung dieses Ringversuchs erfolgte nach DIN 38402-A45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“.

Dazu wurden zunächst aus den vorliegenden Daten mit Hilfe der Q-Methode eine Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  und mit Hilfe des Hampel-Schätzers ein robuster Mittelwert  $m$  berechnet. Bei allen Parametern wurde als zugewiesener Wert  $x_{pt}$  ein Referenzwert verwendet (siehe Kapitel „Rückgeführte Referenzwerte“).

Für jedes Konzentrationsniveau wurde zunächst mittels der Q-Methode die Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  berechnet.

Für alle Parameter wurde dann, wie in Abschnitt 10.4 der genannten Norm beschrieben, eine Varianzfunktion an die berechneten Werte angepasst. Aus dieser wurde die Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung  $\sigma_{pt}$  berechnet und mit den zugewiesenen Werten wurden z-Scores für jeden Teilnehmer für jedes Konzentrationsniveau nach folgender Gleichung berechnet:

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

Die z-Scores wurden dann mit einem k-Faktor, wie in Abschnitt 10.5 der Norm beschrieben, zu  $z_U$ -Scores modifiziert, um eine Schiefe der statistischen Verteilung zu berücksichtigen.

Aufgrund der Genauigkeitsanforderungen für diesen Ringversuch wurden für die relativen Standardabweichungen Ober- und Untergrenzen (STD rel. [%]) festgelegt. Damit wird verhindert, dass die aus den abgegebenen Werten ermittelten Toleranzgrenzen zu weit oder zu eng liegen. War also die statistisch ermittelte Vergleichsstandardabweichung kleiner als die Untergrenze, wurde letztere zur Festlegung der Toleranzgrenzen verwendet. War der berechnete Wert größer als die Obergrenze, wurde diese verwendet. Folgende Ober- und Untergrenzen wurden festgelegt:

**Tabelle 2 Ober- und Untergrenzen der Vergleichsstandardabweichung**

Parameter	Untere Grenze in %	Obere Grenze in %
CSB	3	10
$N_{ges}$	3	10
$NH_4^+$ -N	3	10
$NO_3^-$ -N	3	10
$P_{ges}$	3	10
TOC	3	10

## 8. Bewertung

Es erfolgte keine Bewertung des gesamten Ringversuchs, sondern es wurden nur einzelne Parameter bewertet. Ein Parameter war dann erfolgreich bestimmt, wenn mindestens 2 von 3 Werten innerhalb der Toleranzgrenzen des jeweiligen Parameters erfolgreich bestimmt waren.

Als nicht erfolgreich analysiert galten folgende Werte:

1. Einzelne nicht bestimmte Werte bei einem Parameter,
2. Werte, die mit „< x“, „> x“, „0“ angegeben wurden,
3. Werte mit  $|z_u| > 2$ ,
4. Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultierten und
5. Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintrafen.

## 9. Auswertung

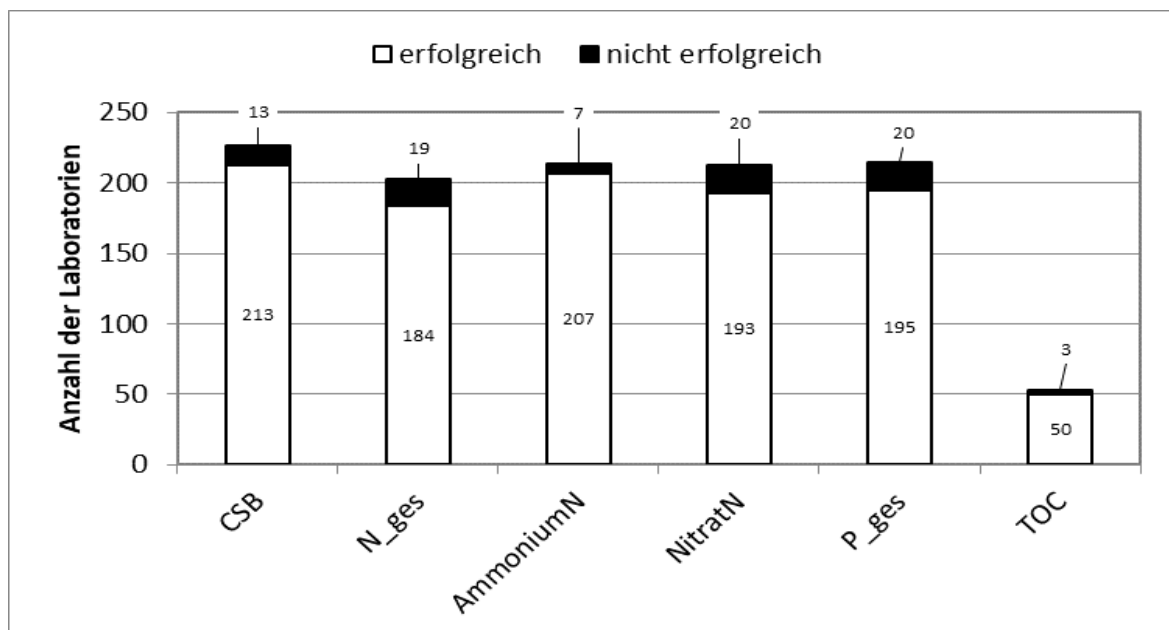
Zahl der Teilnehmer: 231

4 Teilnehmer gaben keine Ergebnisse ab.

Zahl der abgegebenen Werte: 3370

Zahl der akzeptierten Werte: 3004 (89,1%)

In der folgenden Graphik sind die erfolgreichen bzw. nicht erfolgreichen Laboratorien für die einzelnen Parameter dargestellt.





## 10. Erläuterungen zu Anhang A

Der Anhang A enthält für jeden Parameter

- eine tabellarische Auflistung der Auswertedaten
- eine Graphik der Mittelwerte über den Einwaagewerten zur Ermittlung der Wiederfindung und des Gehaltes in der Matrix
- eine graphische Darstellung der rel. Standardabweichungen über den Konzentrationen
- eine graphische Darstellung der Ausschlussgrenzen im Ringversuch über den Konzentrationen

### Tabellarische Auflistung der Auswertedaten

In diesen Tabellen sind für jedes Niveau folgende Kennwerte aufgeführt:

- Zugewiesener Wert
- Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Wertes in %
- Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik
- Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung für die Berechnung der  $z_U$ -Scores
- rel. Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung
- Ausschlussgrenzen oben und unten
- Zulässige Abweichungen nach oben und unten in %
- Anzahl der Werte in diesem Niveau
- Zahl der nach unten und nach oben abweichenden Werte und deren Gesamtprozentsatz

### Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurden die von uns tatsächlich eingewogenen Mengen den Werten gegenübergestellt, die aus den Ergebnissen der Laboratorien mit dem Hampel-Schätzer bestimmt wurden.

Aus diesen Werten wurden anschließend die Wiederfindungsraten für die einzelnen Parameter dieses Ringversuchs ermittelt. Details hierzu finden Sie unter dem Kapitel „Rückgeführte Referenzwerte“. In den Diagrammen sind dann, neben den eigentlichen Werten, auch deren Standardunsicherheit als Fehlerbalken (häufig aber nur schwer zu erkennen) eingezeichnet.

### Graphiken der Standardabweichungen und der Ausschlussgrenzen

Hier sind in Abhängigkeit von der Konzentration die mit der Q-Methode ermittelten Vergleichsstandardabweichungen sowie die aus der Varianzfunktion bestimmten kombinierten Standardabweichungen und die Ausschlussgrenzen in Prozent dargestellt.

In den Darstellungen sind für sämtliche Parameter die aus den abgegebenen Werten berechneten relativen Standardabweichungen diejenigen, bei denen die Kreuze

durch eine gestrichelte Linie miteinander verbunden sind. Die Quadrate, die mit einer durchgezogenen Linie miteinander verbunden sind, geben jeweils die angepasste rel. Standardabweichung an, die zur Bestimmung der Toleranzgrenzen herangezogen wurde. Hier wurden die vorgegebenen Ober- und Untergrenzen für die Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung mit einbezogen.

## 11. Erläuterungen zu Anhang C

Der Anhang C enthält für jedes einzelne Konzentrationsniveau aller Parameter graphische Darstellungen und Tabellen. Hier sind für alle Einzelniveaus die Ergebnisse aller Teilnehmer dargestellt. Die Teilnehmer sind durch die Verwendung von Laborcodes anonymisiert. Der jeweilige Laborcode wurde den Teilnehmern auf dem bereits zugesandten Ergebnisbewertungsblatt mitgeteilt. Im Einzelnen enthält der Anhang C

- eine tabellarische Übersicht aller Daten
- graphische Darstellungen
  - o aller abgegebenen Analysenergebnisse
  - o aller z<sub>U</sub>-scores

### Tabellarische Übersicht aller Daten

In der Tabelle ist der als zugewiesener Wert verwendete Referenzwert mit seiner erweiterten Unsicherheit und die Toleranzgrenzen für dieses Einzelniveau dargestellt.

Für alle Teilnehmer werden dann folgende Daten aufgeführt:

- Laborcode
- abgegebener Analysenwert
- der zur Bewertung herangezogene z<sub>U</sub>-Score
- die Bewertung dieses Einzelwertes

## 12. Rückgeführte Referenzwerte

Die Rückführbarkeit der Analysenwerte im Laboratorium auf nationale und internationale Normale gewinnt immer mehr an Bedeutung. Dies ist bei chemischen Analysen nicht unproblematisch und kann häufig nur durch die Analytik zertifizierter Referenzmaterialien gelöst werden. Die Verfügbarkeit dieser Referenzmaterialien ist aber im Wasserbereich sehr stark eingeschränkt. In Zusammenarbeit mit der Physikalisch-technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin wurde eine Methode entwickelt, um Ihnen Referenzwerte zu den Ringversuchsproben zur Verfügung zu stellen, deren Rückführung auf nationale Normale sichergestellt ist. Da die Proben ausnahmslos aus aufgestockten, realen Wässern bestehen, können Referenzwerte aus der Summe der Aufstockung und des Matrixgehalts ermittelt werden. Für beide Summanden müssen dabei rückgeführte Werte und deren Unsicherheit ermittelt werden.

Vorausgesetzt wird dabei, dass keine unerkannten systematischen Abweichungen während Probenpräparation und Versand auftreten und alle Unsicherheitskomponenten als solche erkannt werden.

### Ermittlung der Aufstockung und ihrer Unsicherheit

Die Aufstockungen der Proben werden ausschließlich gravimetrisch vorgenommen. Die Umrechnung auf Konzentrationen erfolgt über eine Messung der Dichte der resultierenden Proben mit Hilfe eines Pyknometers.

Diese Vorgehensweise ermöglicht die Aufstellung eines vollständigen Messunsicherheitsbudgets, dessen Zustandekommen nachfolgend anhand des Parameters Nitrat-Stickstoff beispielhaft aufgezeigt werden soll:

Der erste Schritt ist die Spezifikation der Größe mit Hilfe einer Formel. Dies stellt die Zusammenhänge zwischen den Einflussgrößen dar.

$$c_{\text{Ansatz}} = \frac{(m_{\text{EinwSubst},b} - m_{\text{EinwSubst},t}) \cdot P \cdot F \cdot (m_{\text{EinwAnsatz},b} - m_{\text{EinwAnsatz},t}) \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{(m_{\text{Stlsg},b} - m_{\text{Stlsg},t}) \cdot (m_{\text{Ansatz},b} - m_{\text{Ansatz},t}) \cdot K}$$

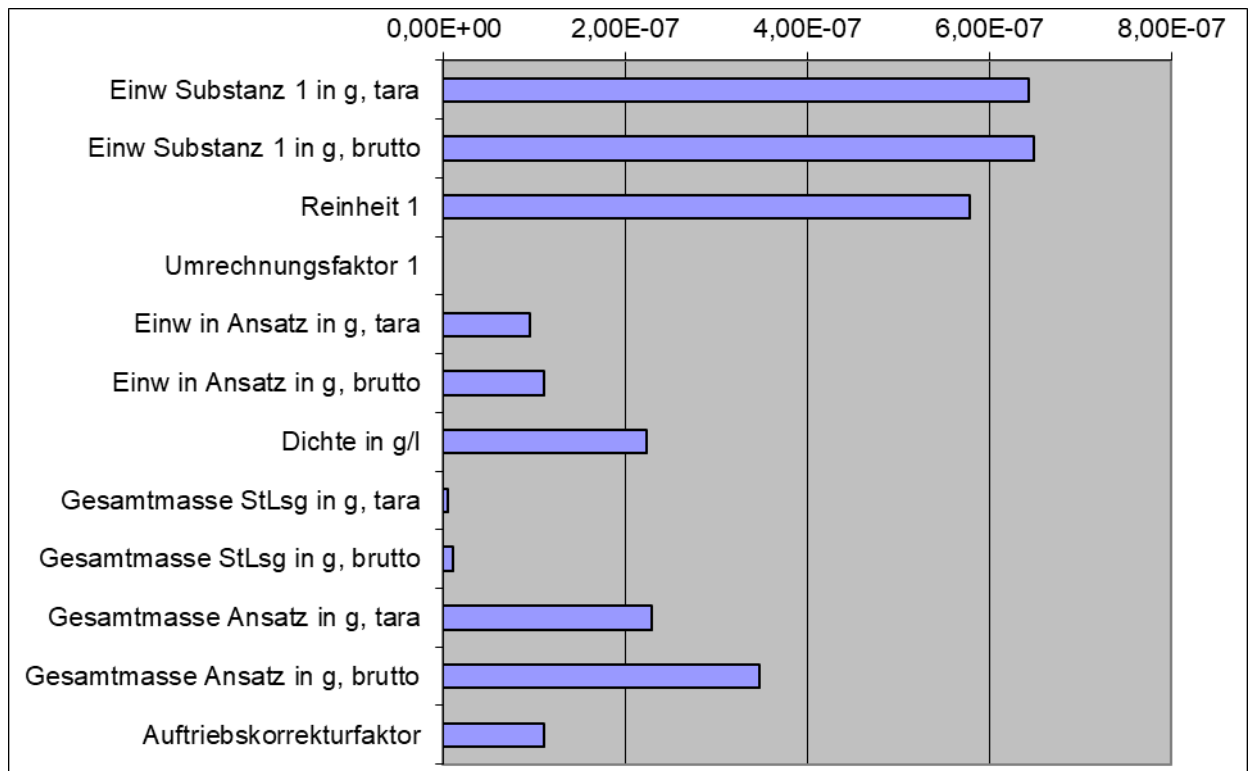
Dabei ist:

$c_{\text{Ansatz}}$	Konzentration des Ansatzes
$m_{\text{EinwSubst},b}$	die Einwaage der Substanz in die Stammlösung (Bruttogewicht des Gefäßes)
$m_{\text{EinwSubst},t}$	die Einwaage der Substanz in die Stammlösung (Leergewicht des Gefäßes)
$m_{\text{EinwAnsatz},b}$	die Einwaage der Stammlösung in den Ansatz (Bruttogewicht des Gefäßes)
$m_{\text{EinwAnsatz},t}$	die Einwaage der Stammlösung in den Ansatz (Leergewicht des Gefäßes)
$m_{\text{Stlsg},b}$	die Gesamtmasse der Stammlösung (Bruttogewicht des Gefäßes)
$m_{\text{Stlsg},t}$	die Gesamtmasse der Stammlösung (Leergewicht des Gefäßes)
$m_{\text{Ansatz},b}$	die Gesamtmasse des Ansatzes (Bruttogewicht des Gefäßes)
$m_{\text{Ansatz},t}$	die Gesamtmasse des Ansatzes (Leergewicht des Gefäßes)
$\rho_{\text{Ansatz}}$	die Dichte des Ansatzes
P	Reinheit der verwendeten Substanz
F	Umrechnungsfaktor
K	Auftriebskorrektur

Alle Massen werden hier in g angegeben, die Dichte in g/l.

Auf der Basis dieser Formel lässt sich das Unsicherheitsbudget aufstellen und die einzelnen Beiträge quantifizieren. Die folgende Abbildung zeigt eine typische Verteilung der Beiträge für den Parameter Nitrat-Stickstoff.

Die Hauptbeiträge kommen hier von der Reinheit der Chemikalie (hier Kaliumnitrat) sowie von der Einwaage der Substanz in die Stammlösung.



Alle verwendeten Waagen werden jährlich von einem akkreditierten Kalibrierlabor überprüft, das für jede Waage einen Kalibrierschein ausfertigt. Die Unsicherheiten der Wägungen entnehmen wir diesen Kalibrierscheinen.

Auch für die Bestimmung der Dichte finden Massebestimmungen statt, für die das o.g. in gleicher Weise gilt. Zur Temperaturmessung verwenden wir ein geeichtes Thermometer mit Kalibrierschein.

Die Reinheitsangabe (100%) des verwendeten Kaliumnitrats entnehmen wir dem Zertifikat des Herstellers. Die Unsicherheit wurde mit 0,1% als Rechteckverteilung angenommen. Mit diesen einzelnen Unsicherheitskomponenten wurde dann die kombinierte Unsicherheit, im EURACHEM/CITAC-Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ beschrieben, unter der Verwendung der Sensitivitätskoeffizienten (partielle Ableitungen der Formel nach den einzelnen Einflussgrößen) ermittelt.

Die Rückführung dieses Wertes wurde durch die Verwendung der rückgeführten Massestücke bei der Kontrolle der Waage und des geeichten Thermometers sichergestellt.

### Ermittlung des Matrixgehalts

Da stets dieselbe Matrix für die Aufstockungen verwendet wurde, konnte der Matrixgehalt analog dem Standardadditionsverfahren aus den Mittelwerten der Ringver-

suchsteilnehmer und den Einwaagen zur Aufstockung berechnet werden<sup>2,3</sup>. Für die Einwaagen waren die Unsicherheiten aus dem oben beschriebenen Unsicherheitsbudget bekannt. Für die Mittelwerte der Ringversuchsteilnehmer wurde die erweiterte Unsicherheit gemäß ISO 13528 (Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons) aus

$$u_{MW} = 2 \cdot 1,25 \cdot \frac{s_R}{\sqrt{n}}$$

berechnet. Dabei ist  $s_R$  die Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch,  $n$  die Teilnehmerzahl für dieses Niveau, 2 der Faktor zur Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit und 1,25 ein Korrekturfaktor für die Verwendung robuster statistischer Verfahren.

Zur Berechnung des x-Achsenabschnitts als Wert für den Matrixgehalt und seine Unsicherheit wurde, da für alle Messwerte eine Unsicherheit sowohl in x- als auch in y-Richtung bekannt war, eine gewichtete lineare Regression (generalised least square regression) verwendet, wie sie in DIN EN ISO 6143 beschrieben ist. Dazu wurde das Rechenprogramm LIN\_LEAST der BAM verwendet.

Mit dieser Methode erhält man somit einen Wert für die Matrix und seine Unsicherheit. Aufgrund der statistischen Schwankungen der Eingangswerte kann es vorkommen, dass berechnete Matrixgehalte negative Werte annehmen. Dies ist natürlich naturwissenschaftlich gesehen nicht möglich. Deshalb wird in diesen Fällen der Matrixgehalt auf Null gesetzt. Des Weiteren kann der Unsicherheitsbereich des Matrixgehalts in den negativen Bereich geraten. Daher wurde immer dann, wenn Matrixgehalt minus erweiterter Unsicherheit negativ wurde, als erweiterte Unsicherheit der Absolutwert des errechneten Matrixgehalts angesetzt.

Der Matrixgehalt ist nicht direkt auf nationale Normale rückführbar, beeinträchtigt durch seine im Vergleich zu den Aufstockungen geringe Größe die Rückführbarkeit des Endgehalts aber nicht wesentlich.

### 13. Internet

Diese Informationen sind auch im Internet erhältlich:

<http://www.aqsbw/pdf/karv2017.pdf>

---

<sup>2</sup> Rienitz, O., Schiel, D., Güttler, B., Koch, M., Borchers, 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.

<sup>3</sup> Koch, M., Baumeister, F.: Traceable reference values for routine drinking water proficiency testing: first experiences. *Accred Qual Assur* (2008) 13: 77-82.