

Universität Stuttgart



Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Probennahme von Abwasser Ringversuch P06

organisiert und durchgeführt von der
AQS Baden-Württemberg am
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart-Büsnau



Stuttgart, November 2018

Verantwortlich:

Wissenschaftlicher Leiter AQS:
Ringversuchsleiter:

Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Michael Koch
Dr.-Ing. Frank Baumeister

Freigabe des Berichts am 5.11.2018
durch den 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

INHALTSVERZEICHNIS

1	ALLGEMEINES	1
2	AUFBAU DER MOBILEN ANLAGE FÜR DIE PROBENNAHME	1
3	AUFGABENSTELLUNG	2
4	RINGVERSUCHSDURCHFÜHRUNG	3
5	AUS- UND BEWERTUNGSMODALITÄTEN	4
5.1	Vor-Ort-Messungen.....	4
5.2	Messungen im Labor.....	4
6	ERGEBNISSE	6
6.1	Vor-Ort-Messungen.....	6
6.2	Messungen im Labor.....	9
6.3	Festgestellte Mängel aus den Audits	12

1 Allgemeines

Die Genauigkeit von Analyseergebnissen wird neben dem Analysenverfahren maßgeblich durch die Probennahme bestimmt. Wird die Probennahme fehlerhaft durchgeführt, kann dieser Fehler durch die Analytik nicht wieder ausgebessert werden. Analyseergebnisse, die nicht repräsentativ sind, können die Folge sein. Für Laboratorien stehen Ringversuche für die chemische Analytik als externe Qualitätssicherungsmaßnahme zur Verfügung. Die Teilnahme an solchen Ringversuchen ist sowohl für die Akkreditierung als auch Notifizierung Voraussetzung. Jedoch gab es für die Probennahme von Abwasser lange Zeit keinen solchen Ringversuch, wobei ein solcher von den Notifizierungsstellen in Deutschland und auch von der DAkkS erwünscht ist. Daher wurde von der AQS Baden-Württemberg ein Ringversuch auf Basis einer mobilen Anlage konzipiert.

2 Aufbau der mobilen Anlage für die Probennahme

Bei der mobilen Anlage zur Probennahme von Abwasser handelt es sich um ein System, mit dem ein Abwasserstrom im Kreislauf geführt werden kann. Es besteht aus drei Hauptkomponenten; einem Vorratsbehälter, einem Gerinne zur Probenentnahme sowie einem Pumpensumpf.



Abb. 1: Mobile Anlage zur Probennahme von Abwasser

Der Vorratsbehälter weist ein Fassungsvermögen von ca. 1 m³ auf. Ein Rührwerk gewährleistet, dass die Abwasserzusammensetzung homogen ist.

Das Gerinne hat eine Länge von ca. 1,80 m sowie eine Breite und Höhe von ca. 30 cm. Dadurch kann eine normgerechte Probennahme mit handelsüblichen Schöpferäten durchgeführt werden. Das Gerinne ist mit dem Vorratsbehälter über einen Schlauch verbunden und enthält herausnehmbare Wehre zur Simulation unterschiedlicher Wasserstände. Ausgerüstet ist das Gerinne zudem mit Halterungen zur Anbringung von Messgeräten für die Bestimmung von Vor-Ort-Parametern wie dem pH-Wert, der Leitfähigkeit und der Temperatur.

Das Abwasser fließt vom Vorratsbehälter über das Gerinne in einen Pumpensumpf, aus dem es mittels einer Tauchpumpe zurück in den Vorratsbehälter gepumpt wird.

Durch eine Schiebereinrichtung am Vorratsbehälter können verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten im Gerinne eingestellt werden.

3 Aufgabenstellung

Zur Planung der Probennahme erhielten die Teilnehmer vorab eine Aufgabenstellung:

Demnach war eine qualifizierte Stichprobe aus dem Ablauf einer Kläranlage zur Überwachung nach Anhang 1 der Abwasserverordnung zur Bestimmung folgender Parameter zu entnehmen:

- CSB
- BSB₅
- 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)

Die Teilnehmer wurden darauf hingewiesen, dass dem Ringversuchsveranstalter drei Liter Teilprobe zur Verfügung zu stellen sind. Die Flaschen hierfür wurden vom Ringversuchsveranstalter gestellt. Vom Veranstalter wurden parallel ebenfalls Proben genommen und im eigenen Labor analysiert. Die Ergebnisse dieser Proben dienen als Referenz zur Bewertung.

Die elektr. Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Temperatur waren vor Ort zu messen und die jeweilige Probe war hinsichtlich der Färbung, Trübung und ggf. dem Geruch zu beurteilen. Für die Bestimmung der Referenzwerte für die Vor-Ort-Parameter wurden die Messgeräte des Veranstalters jeweils vor und nach jeder Probennahme mit auf NIST SRM[®] rückführbaren Standards überprüft und korrigiert. Die Temperaturmessung wurde arbeitstäglich mit einem geeichten Thermometer überprüft.

Die entnommene Probe war im Labor des Teilnehmers auf CSB, Ammonium-N und P_{ges} zu untersuchen.

Dem Ringversuchsveranstalter war zudem eine Kopie des Probennahmeprotokolls zu übergeben.

Die Teilnehmer konnten unter zwei Varianten auswählen:

Option A: PN-Ringversuch mit Kurzaudit

Die Teilnehmer führten die Probennahme entsprechend der gestellten Aufgabe durch und analysierten die Proben auf die vorgegebenen Parameter. Die Begutachtung beschränkte sich dabei auf die Beobachtung der eigentlichen Probenahme, Probenhandhabung, Homogenisierung und Vor-Ort-Analytik. Die Teilnehmer erhielten Vor-Ort eine Übersicht mit den festgestellten Mängeln, eine Teilnahmebescheinigung und einen Kurzbericht. Der Zeitbedarf betrug für diese Option eine Stunde.

Option B: PN-Ringversuch mit Audit in Anlehnung an die Regeln der DAkkS zur Verwendung als internes Audit.

Zusätzlich zur Option A wurden in Anlehnung an die Regeln der DAkkS folgende Bereiche begutachtet:

- Standardarbeitsanweisungen
- Vollständigkeit der Ausrüstung
- Dokumentation
- Probennahmeplan
- Gerätebücher
- Dokumentation der Kalibrierung
- Entnahmeprotokoll

Die Begutachtungsergebnisse wurden dokumentiert (ähnlich dem ‚Nachweisblatt vor Ort‘ der DAkkS).

Festgestellte Mängel wurden in Mängelberichten dokumentiert (analog zu einem Abweichungsbericht der DAkkS). Der Zeitaufwand für diese Option betrug zwei Stunden.

4 Ringversuchsdurchführung

Der Ringversuch wurde im Zeitraum vom 09.07.-13.07.2018 auf dem Betriebsgelände des Lehr- und Forschungskläwerks der Universität Stuttgart durchgeführt. Dazu erhielt jeder Teilnehmer ein entsprechendes Zeitfenster (1 h oder 2 h in Abhängigkeit von der gewählten Option), in der die Probennahme entsprechend der Aufgabenstellung durchgeführt werden konnte. Parallel dazu erfolgte die Begutachtung der Probennahmetechnik und ggf. -ausrüstung gemäß den entsprechenden Normen (DIN 38402 - A11, AQS-Merkblatt P 8/1, DIN 38402 - A30, DIN EN ISO 5667-3).

Es beteiligten sich 18 Laboratorien an diesem Ringversuch.

Option A: 13 Teilnehmer

Option B: 5 Teilnehmer

5 Aus- und Bewertungsmodalitäten

5.1 Vor-Ort-Messungen

pH-Wert: Als Referenzwert wurde der Messwert des Veranstalters verwendet, der um die Abweichungen der Messungen der Puffer korrigiert wurde. Auf der Basis der Erfahrungen in den Ringversuchen wurde als zulässige Toleranz $\pm 0,1$ festgelegt.

Temperatur: Als Referenzwert wurde der Messwert des Veranstalters verwendet. Die erweiterte Messunsicherheit ($k=2$) geeichter Thermometer liegt i.A. bei $\pm 0,2$ K. Als zulässige Toleranz wurde daher $\pm 0,4$ K festgelegt.

Leitfähigkeit: Als Referenzwert wurde der Messwert des Veranstalters verwendet, der um die Abweichung der Messung des Kontrollstandards korrigiert wurde. Auf der Basis der Erfahrungen in den Ringversuchen wurde als zulässige Toleranz $\pm 10\%$ festgelegt.

5.2 Messungen im Labor

Die zugewiesene Werte, die zur Bewertung der Teilnehmerergebnisse herangezogen wurden, wurde wie folgt ermittelt:

CSB: Es zeigte sich, dass die CSB-Werte über den gesamten Zeitraum konstant waren. Daher wurde der Mittelwert über alle CSB-Werte des Labors des Veranstalters als zugewiesener Wert verwendet. Aus den Ringversuchen der vergangenen Jahre ergibt sich für den CSB bei diesem Niveau eine Vergleichsstandardabweichung von 7,8%. Für die Bestimmung des CSB in zwei unterschiedlichen Laboratorien ergibt sich damit eine maximal zulässige Abweichung (95% Vertrauensniveau) von $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s \approx 2,8 \cdot s$, in diesem Falle also 21,9%.

P_{gesamt}: Der Gehalt an Phosphor nahm während der Dauer des Ringversuchs kontinuierlich ab. Dies war sowohl an den Teilnehmermesswerten als auch an den Messwerten des Veranstalterlabors erkennbar. In einem Diagramm der Messwerte des Veranstalters über die Zeit wurde eine Regressionsgerade angepasst und der Funktionswert zum Zeitpunkt der Probennahme durch den Teilnehmer als zugewiesener Wert verwendet. Aus den Ringversuchen der vergangenen Jahre ergibt sich für den Gesamtphosphor bei diesem Niveau eine Vergleichsstandardabweichung von 4,67%. Für die Bestimmung des Gesamtphosphors in

zwei unterschiedlichen Laboratorien ergibt sich damit eine maximal zulässige Abweichung (95% Vertrauensniveau) von $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s \approx 2,8 \cdot s$, in diesem Falle also 13,1%.

Ammonium-Stickstoff: Es zeigte sich, dass die Ammonium-Stickstoff-Werte über den gesamten Zeitraum konstant waren. Daher wurde der Mittelwert über alle Ammonium-Stickstoff-Werte des Labors des Veranstalters als zugewiesener Wert verwendet. Aus den Ringversuchen der vergangenen Jahre ergibt sich für den Ammonium-Stickstoff bei diesem Niveau eine Vergleichsstandardabweichung von 10,9%. Für die Bestimmung des Ammonium-Stickstoff in zwei unterschiedlichen Laboratorien ergibt sich damit eine maximal zulässige Abweichung (95% Vertrauensniveau) von $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s \approx 2,8 \cdot s$, in diesem Falle also 30,5%.

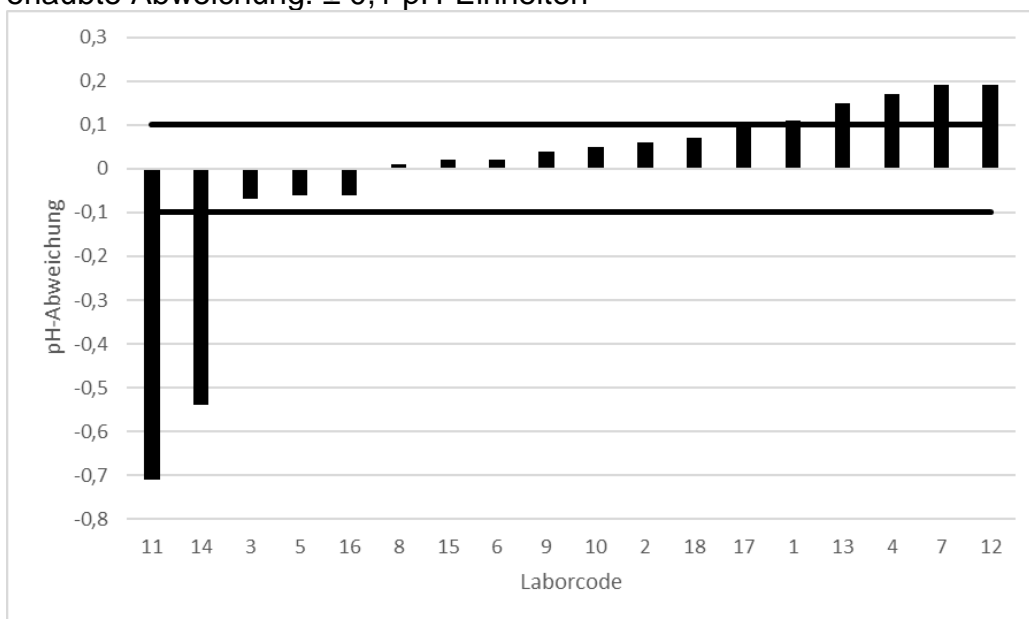
6 Ergebnisse

6.1 Vor-Ort-Messungen

pH-Wert

Labor-code	zugewiesener Wert	Teilnehmer-Messwert	Abweichung
11	6,57	5,86	-0,71
14	7,71	7,17	-0,54
3	7,37	7,3	-0,07
5	7,68	7,62	-0,06
16	6,93	6,87	-0,06
8	7,59	7,6	0,01
15	7,9	7,92	0,02
6	7,85	7,87	0,02
9	7,7	7,74	0,04
10	7,75	7,8	0,05
2	7,49	7,55	0,06
18	7,95	8,02	0,07
17	7,71	7,81	0,1
1	7,45	7,56	0,11
13	7	7,15	0,15
4	7,03	7,2	0,17
7	7,84	8,03	0,19
12	6,92	7,11	0,19

erlaubte Abweichung: $\pm 0,1$ pH-Einheiten

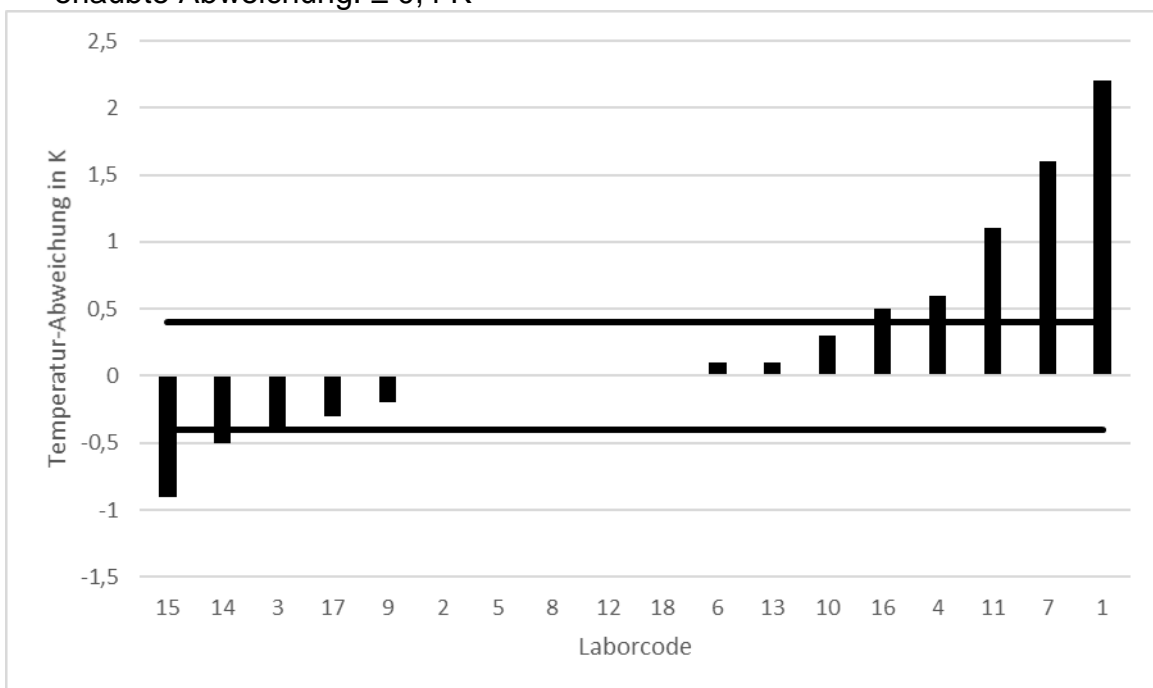


Die Messwerte von sieben Teilnehmern lagen außerhalb der Toleranz.

Temperatur

Labor-code	zugewiesener Wert in °C	Teilnehmer-Messwert in °C	Abweichung in K
15	21,7	20,8	-0,9
14	21,3	20,8	-0,5
3	21,4	21	-0,4
17	18,5	18,2	-0,3
9	18,4	18,2	-0,2
2	18,6	18,6	0
5	18,6	18,6	0
8	19,2	19,2	0
12	18	18	0
18	21,7	21,7	0
6	18,8	18,9	0,1
13	18,5	18,6	0,1
10	19,7	20	0,3
16	20,9	21,4	0,5
4	19,1	19,7	0,6
11	19,7	20,8	1,1
7	21	22,6	1,6
1	23,8	26	2,2

erlaubte Abweichung: $\pm 0,4$ K

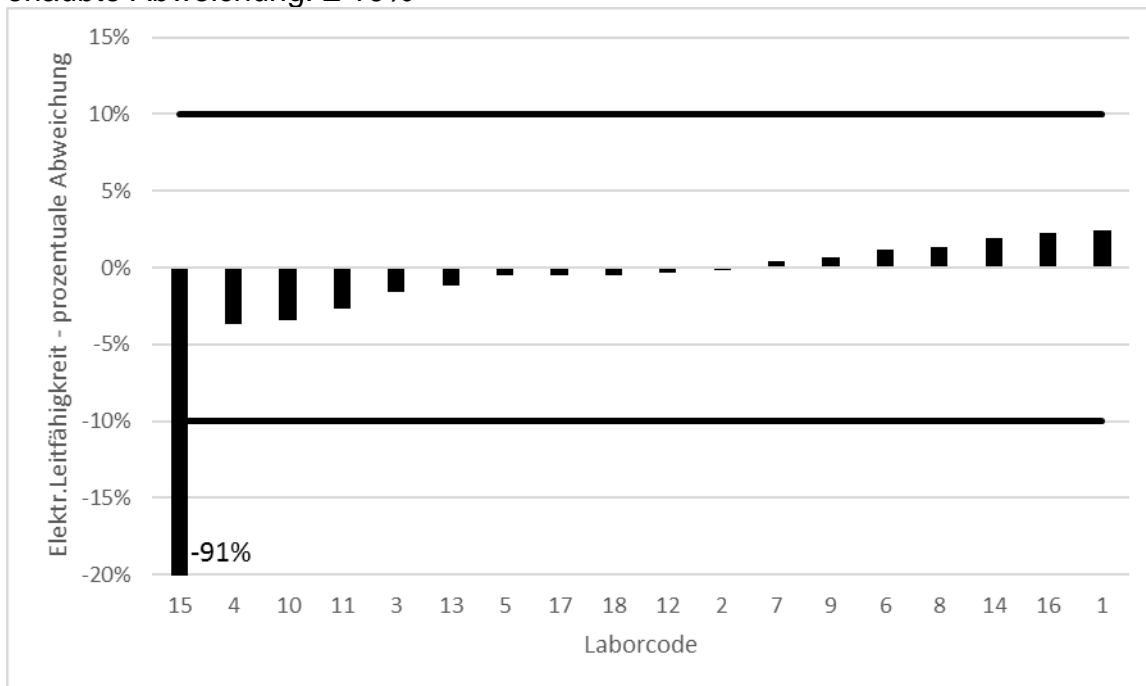


Die Messwerte von sieben Teilnehmern lagen außerhalb der Toleranz.

Elektrische Leitfähigkeit

Laborcode	zugewiesener Wert in $\mu\text{S}/\text{cm}$	Teilnehmer-Messwert in $\mu\text{S}/\text{cm}$	Abweichung	Abweichung in %
15	1012	91,3	-920,7	-90,98%
4	1040	1002	-38	-3,65%
10	1020	985	-35	-3,43%
11	1025	998	-27	-2,63%
3	1009	993	-16	-1,59%
13	1035	1023	-12	-1,16%
5	1010	1005	-5	-0,50%
17	1013	1008	-5	-0,49%
18	1015	1010	-5	-0,49%
12	1031	1028	-3	-0,29%
2	1022	1020	-2	-0,20%
7	981	985	4	0,41%
9	1016	1023	7	0,69%
6	1012	1024	12	1,19%
8	1016	1030	14	1,38%
14	1007	1026	19	1,89%
16	1024	1047	23	2,25%
1	988	1012	24	2,43%

erlaubte Abweichung: $\pm 10\%$



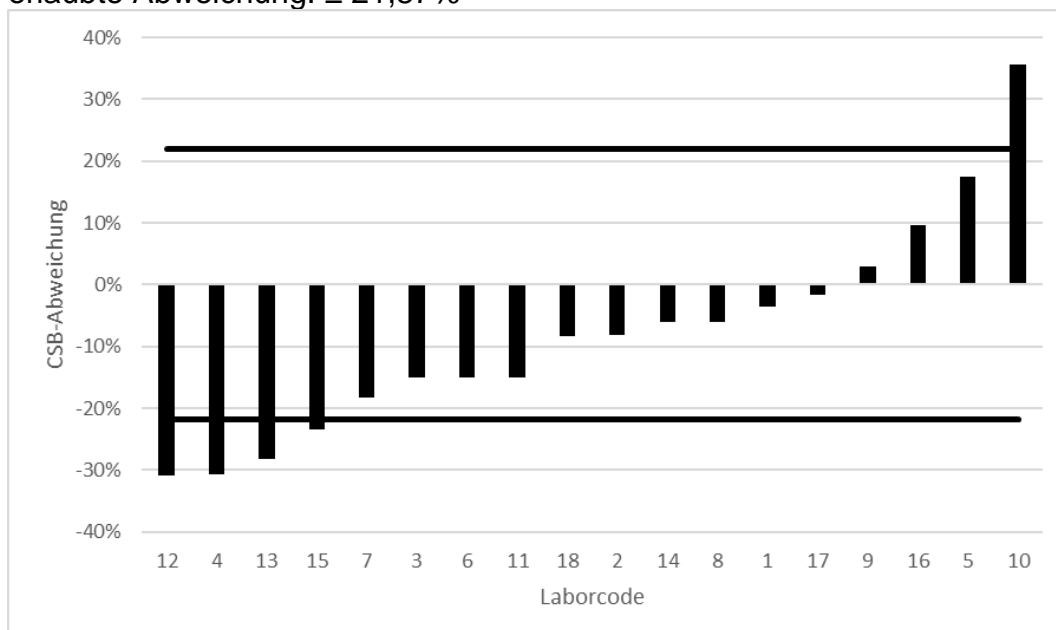
Der Messwert eines Labors lag außerhalb der Toleranz (Dezimalfehler).

6.2 Messungen im Labor

CSB

Labor-code	zugewiesener Wert in mg/l	Teilnehmer-Messwert in mg/l	Abweichung in %
12	44,7	30,9	-30,9%
4	44,7	31	-30,6%
13	44,7	32,1	-28,2%
15	44,7	34,25	-23,4%
7	44,7	36,5	-18,3%
3	44,7	38	-15,0%
6	44,7	38	-15,0%
11	44,7	38	-15,0%
18	44,7	41	-8,3%
2	44,7	41,1	-8,1%
14	44,7	42	-6,0%
8	44,7	42	-6,0%
1	44,7	43,1	-3,6%
17	44,7	44	-1,6%
9	44,7	46	2,9%
16	44,7	49	9,6%
5	44,7	52,5	17,4%
10	44,7	60,6	35,6%

erlaubte Abweichung: $\pm 21,87\%$

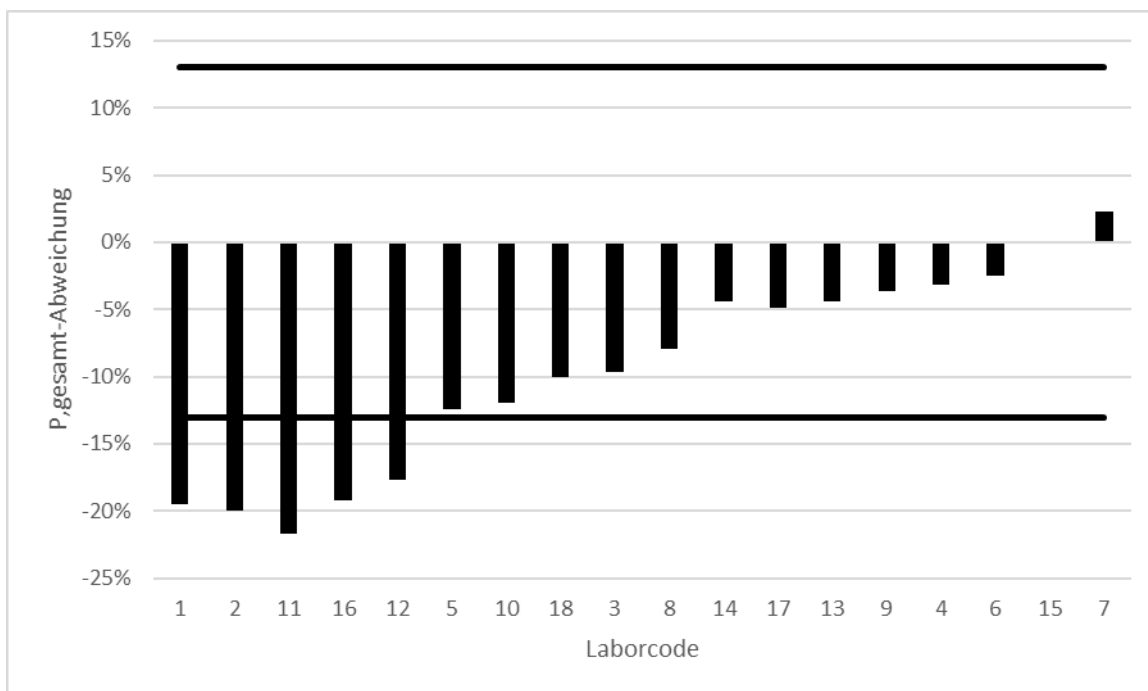


Fünf Messwerte lagen außerhalb der Toleranz.

Gesamt-P

Labor-code	zugewiesener Wert in mg/l	Teilnehmer-Messwert in mg/l	Abweichung in %
1	4,22	3,53	-19,5%
2	3,72	3,1	-20,0%
11	3,37	2,77	-21,7%
16	3,35	2,81	-19,2%
12	3,13	2,66	-17,7%
5	3,71	3,3	-12,4%
10	3,65	3,26	-12,0%
18	3,95	3,59	-10,0%
3	3,98	3,63	-9,6%
8	3,67	3,4	-7,9%
14	4,01	3,84	-4,4%
17	3,41	3,25	-4,9%
13	3,11	2,98	-4,4%
9	3,42	3,3	-3,6%
4	3,1	3,005	-3,2%
6	3,69	3,6	-2,5%
15	3,96	3,96	0,0%
7	4,25	4,35	2,3%

erlaubte Abweichung: $\pm 13,07\%$

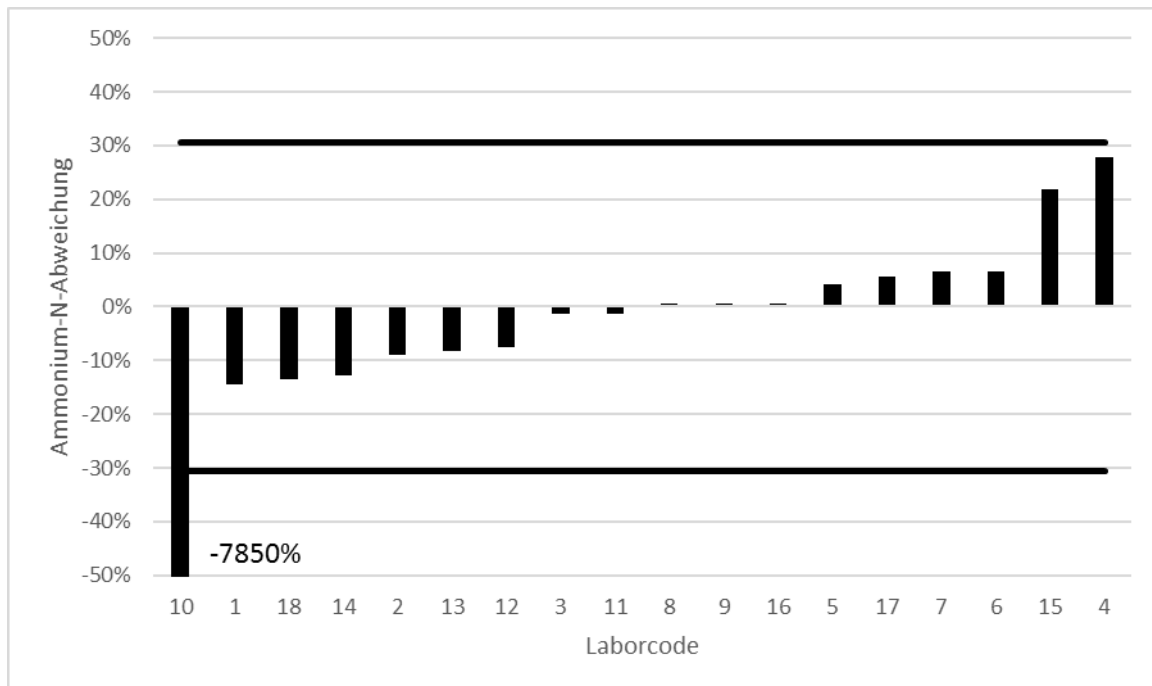


Fünf Messwerte lagen außerhalb der Toleranz.

Ammonium-N

Laborcode	zugewiesener Wert in mg/l	Teilnehmer-Messwert in mg/l	Abweichung in %
10	1,59	0,02	-7850,0%
1	1,59	1,39	-14,4%
18	1,59	1,4	-13,6%
14	1,59	1,41	-12,8%
2	1,59	1,46	-8,9%
13	1,59	1,47	-8,2%
12	1,59	1,48	-7,4%
3	1,59	1,568	-1,4%
11	1,59	1,57	-1,3%
8	1,59	1,6	0,6%
9	1,59	1,6	0,6%
16	1,59	1,6	0,6%
5	1,59	1,66	4,2%
17	1,59	1,684	5,6%
7	1,59	1,7	6,5%
6	1,59	1,7	6,5%
15	1,59	2,033	21,8%
4	1,59	2,2	27,7%

erlaubte Abweichung: $\pm 30,48\%$



Ein Messwert lag außerhalb der Toleranz.

6.3 Festgestellte Mängel aus den Audits

Ausrüstung

- 1 mal „schwere Mängel“
 - kein Homogenisator

Manuelle Probennahme

- 2 mal „leichte Mängel“
 - Gefäß während der Probenahme nicht abgedeckt
- 9 mal „schwere Mängel“
 - keine qualifizierte Stichprobe
 - Schöpfbecher nicht mit angepasster Geschwindigkeit mitbewegt
 - Schöpfbecher nicht komplett untergetaucht
 - Qualifizierte Stichprobe: Zeitintervall zu kurz

Homogenisierung

- 2 mal „schwere Mängel“
 - nicht durchgeführt
 - zu heftig gerührt

Probennahmeprotokoll

- 18 mal „leichte Mängel“
 - Beitemperatur zum pH-Wert fehlt
 - Kompensationstemperatur bei der Leitfähigkeit fehlt
 - missverständliche Eintragung unter 'Flaschensatz'
 - Konservierungsmaßnahmen nicht vollständig vermerkt
 - Angaben zur Konservierung von Stickstoff, gesamt, fehlen
 - Abwassertemperatur nicht ausgewiesen
- 2 mal „schwere Mängel“
 - Einheit für die Leitfähigkeit fehlt
 - Qualifizierte Stichprobe nicht erwähnt

Sonstige Unterlagen

- 3 mal „leichte Mängel“
 - SOP(s) nicht aktuell
 - Filtration der Stickstoffparameter vor-Ort nicht erwähnt
- 1 mal „schwere Mängel“
 - Probennahmeplan nicht vorhanden

Vorgehensweise bei der Vor-Ort-Messungen

- 6 mal „schwere Mängel“
 - pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung gleichzeitig in derselben Probe
 - Messung aus homogenisierter Probe
 - pH-Messung in der Probe für andere Parameter
 - pH-Wert und Leitfähigkeit im Homogenisator während der Homogenisierung gemessen

- keine geeigneten Kontrollpuffer/-standards dabei
- Temperaturmessung nicht rückgeführt

Probenstabilisierung

- 2 mal „leichte Mängel“
 - Konservierung nicht auf Etikett vermerkt
 - pH-Wert im Probengefäß überprüft
- 11 mal „schwere Mängel“
 - keine ausreichende Konservierung für CSB, P_{gesamt}, Ammonium-N, N_{gesamt, anorg}
 - Probe für Gesamt-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
 - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht vor-Ort filtriert
 - Probe für Ammonium-Stickstoff nicht aus homogenisierter Probe abgefüllt

