

Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Ringversuch 1/2000

**Parameter: Trichlormethan (Chloroform)
Trichlorethen („Tri“)
Tetrachlorethen („Per“)
Tribrommethan (Bromoform)
Bromdichlormethan
Dibromchlormethan**

AQS Baden-Württemberg am
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr und
des Ministeriums Ländlicher Raum
Baden-Württemberg

Verteilung der akzeptablen (mit * versehenen) Werte

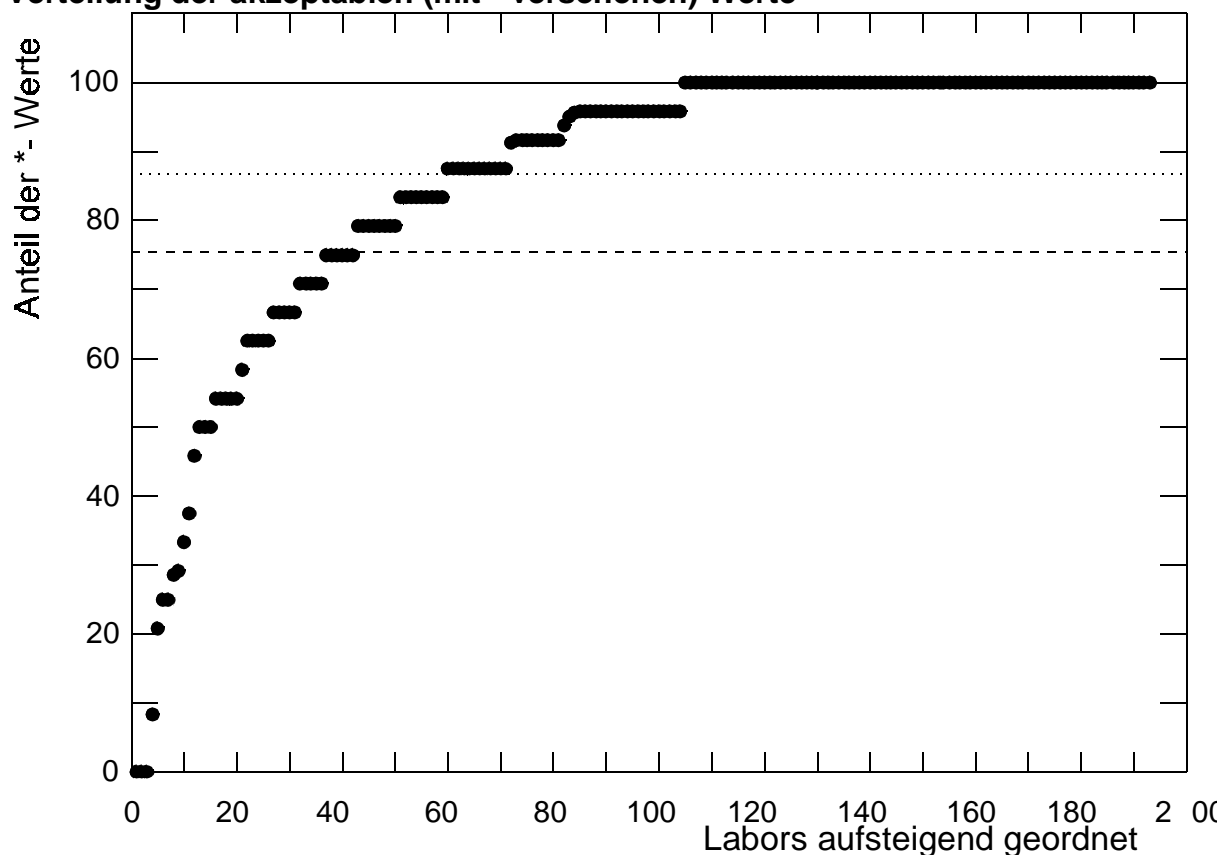


Abb. 1: Verteilung des prozentualen Anteils der akzeptablen Analysenwerte über die beteiligten Laboratorien (aufsteigend geordnet).

208 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 193 Laboratorien Ergebnisse mit 4533 Einzelwerten eingesandt, von denen 3936 (entspr. 86,8 %) als akzeptabel bewertet werden konnten.

Bei 89 Laboratorien lagen alle gültigen, abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich. Bei 11 Laboratorien lagen alle Werte im Bereich $\pm 1s$. Davon haben 10 Laboratorien alle 6 Parameter bestimmt, eines lediglich 3.

Zur Bedeutung des Normierungsfaktors

Für jeden Einzelparameter wird aus den Ringversuchsergebnissen ein Normierungsfaktor abgeleitet. Dieser beschreibt die Art der Konzentrationsabhängigkeit der Streuung der Einzelwerte. Er bewegt sich im allgemeinen zwischen den Grenzen 0 und 1 mit der folgenden Bedeutung (s.a. Wagner, R.J.: Ringversuche im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung, tm - Techn. Messen 59, 167-172 (1992)):

- 0: im vorliegenden Arbeitsbereich ist der Variationskoeffizient (die relative Standardabweichung) konstant, d.h. unabhängig vom jeweiligen Konzentrationsniveau.
- 1: im vorliegenden Arbeitsbereich ist die absolute Standardabweichung unabhängig vom Konzentrationsniveau.

Zahlenwerte zwischen diesen Grenzen charakterisieren entsprechend dazwischen liegende Sachverhalte. Negative Werte für den Normierungsfaktor werden gelegentlich dann beobachtet, wenn die Proben zur Bestimmung stark verdünnt werden müssen und der dabei sich ergebende Fehler den methodisch bedingten überwiegt oder die Bestimmung aus anderen Gründen bei höheren Konzentrationen ungenauer wird.

Qualitätsprüfung der Datensätze

Zur Bewertung der Qualität der mit mindestens 3 Messwerten besetzten Datensätze der einzelnen Parameter lassen sich durch Ausgleichsrechnung (unter Minimierung der Summe der Quadrate der - entsprechend dem Normierungsfaktor - gewichteten relativen Abweichungen von den Vorgabewerten) unter Zugrundelegung einer Ursprungsgeraden die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren und die zugehörigen Korrelationskoeffizienten berechnen. Diese Ergebnisse sind - einschließlich der ermittelten Vertrauensgrenzen - bei den einzelnen Parametern jeweils in einem Standarddiagramm wiedergegeben (Korrelationskoeffizient aufgetragen über dem Proportionalitätsfaktor). Diese Standarddiagramme ermöglichen auch einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der analytischen Praxis in den vorliegenden Arbeitsbereichen untereinander: je kleiner das durch die Vertrauensgrenzen gebildete Rechteck, desto besser "bestimmbar" ist der betreffende Parameter. Ein gegebener Datensatz ist nun um so "besser", je näher der Proportionalitätsfaktor und der Korrelationskoeffizient, die neben den Vorgabewerten auch auf den Ergebnisblättern individuell ausgewiesen sind, beim Wert 1 liegen.

Ein Proportionalitätsfaktor, der bei einem "guten" Korrelationskoeffizienten außerhalb des Vertrauensbereiches liegt, kann einen Kalibrierfehler signalisieren.

Ein Korrelationskoeffizient, der die Vertrauensgrenze nicht erreicht, deutet auf stärkere und unsystematische Schwankungen der Einzelergebnisse hin.

In den Ergebnisbewertungsblättern, die jedem Labor gesondert zugehen, sind Werte, die

innerhalb des Rechtecks liegen, durch ein "+" markiert. Laboratorien, die bei beiden Werten eine Markierung mit "+" haben, wurden bei der Festlegung der Sollwerte als Referenzlaboratorien herangezogen (s.u.).

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse

Bei der methodenbezogenen Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Parameter bedeutet "zu wenig" und "zu viel", dass diese Werte außerhalb der Ausschlussgrenzen liegen und daher nicht akzeptabel sind. Unter "richtig" sind die Werte erfasst, die innerhalb des Vertrauensbandes der einfachen relativen Standardabweichung liegen. Werte zwischen diesem Band und der unteren bzw. oberen Ausschlussgrenze finden sich in den Spalten "wenig" bzw. "viel". In der graphischen Darstellung sind von den Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$ die prozentualen Anteile in diesen Bereichen als Balken dargestellt.

Berechnung der Sollwerte

Bei Ringversuchen zur Bestimmung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe ist zu erwarten, dass die in den Laboratorien ermittelten Werte im Mittel unter den Werten liegen, die aus den Einwaagen der Aufstockungen ermittelt werden. Diese Minderbefunde können aus zwei Quellen resultieren. Zum einen führen beinahe alle Fehler bei Probenhandling zu Minderbefunden, zum anderen können aber trotz größter Vorsichtsmaßnahmen auch beim Herstellen der Ansätze Verluste nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Es ist naturgemäß nicht möglich, zwischen diesen beiden Fehlerquellen anhand der Ringversuchsdaten unterscheiden zu können.

Zur Festlegung der Vorgabewerte wurde deshalb wie folgt vorgegangen:

- Zunächst wurde eine Auswertung mit den Einwaagewerten als vorläufigen Sollwerten durchgeführt.
- Aus der ersten Auswertung wurden über die Qualitätsprüfung der Datensätze (s.o.) ringversuchsinterne „Referenzlaboratorien“ ermittelt.
- Im nächsten Schritt wurde aus den Medianen dieser Referenzlaboratorien für jedes Konzentrationsniveau ein neuer Sollwert festgelegt.
- Auf diese Weise wurden insgesamt 5 Auswertungen durchgeführt, wobei durch diesen iterativen Prozess der endgültige „konventionell richtige“ Wert ermittelt wurde.

Selbstverständlich kann dieser „konventionell richtige“ Wert immer noch durch systematische Minderbefunde (der Referenzlaboratorien) beeinflusst sein. Jedoch erscheint diese Methode der Festlegung die aus fachlichen Gesichtspunkten sinnvollste Möglichkeit zu sein.

Trichlormethan

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

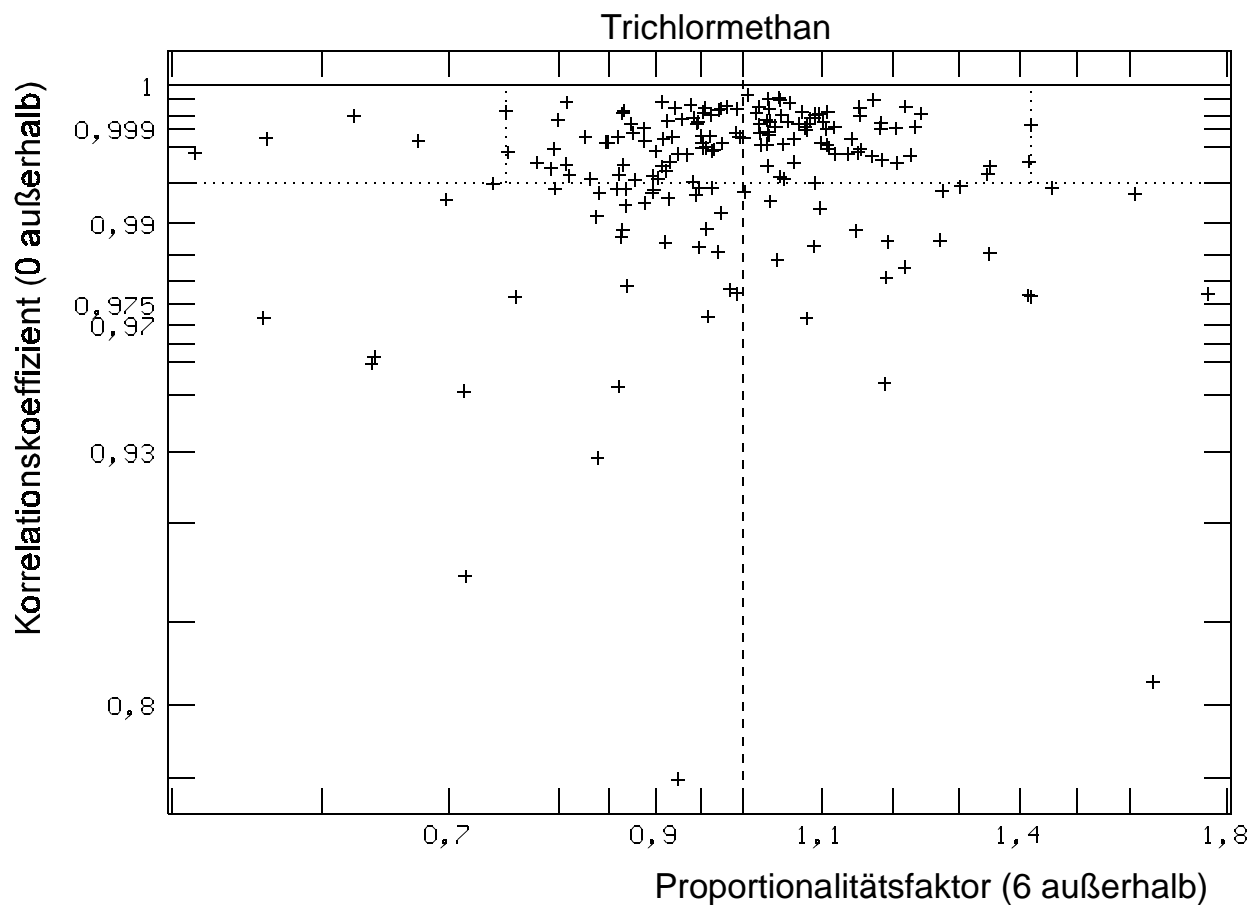


Abb. 2: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,000).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

$$\begin{aligned} \text{Proportionalitätsfaktor:} & \quad 0,7499 \leq F_p \leq 1,4190 \\ \text{Korrelationskoeffizient:} & \quad r \geq 0,99500 \end{aligned}$$

Trichlormethan

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Trichlormethan

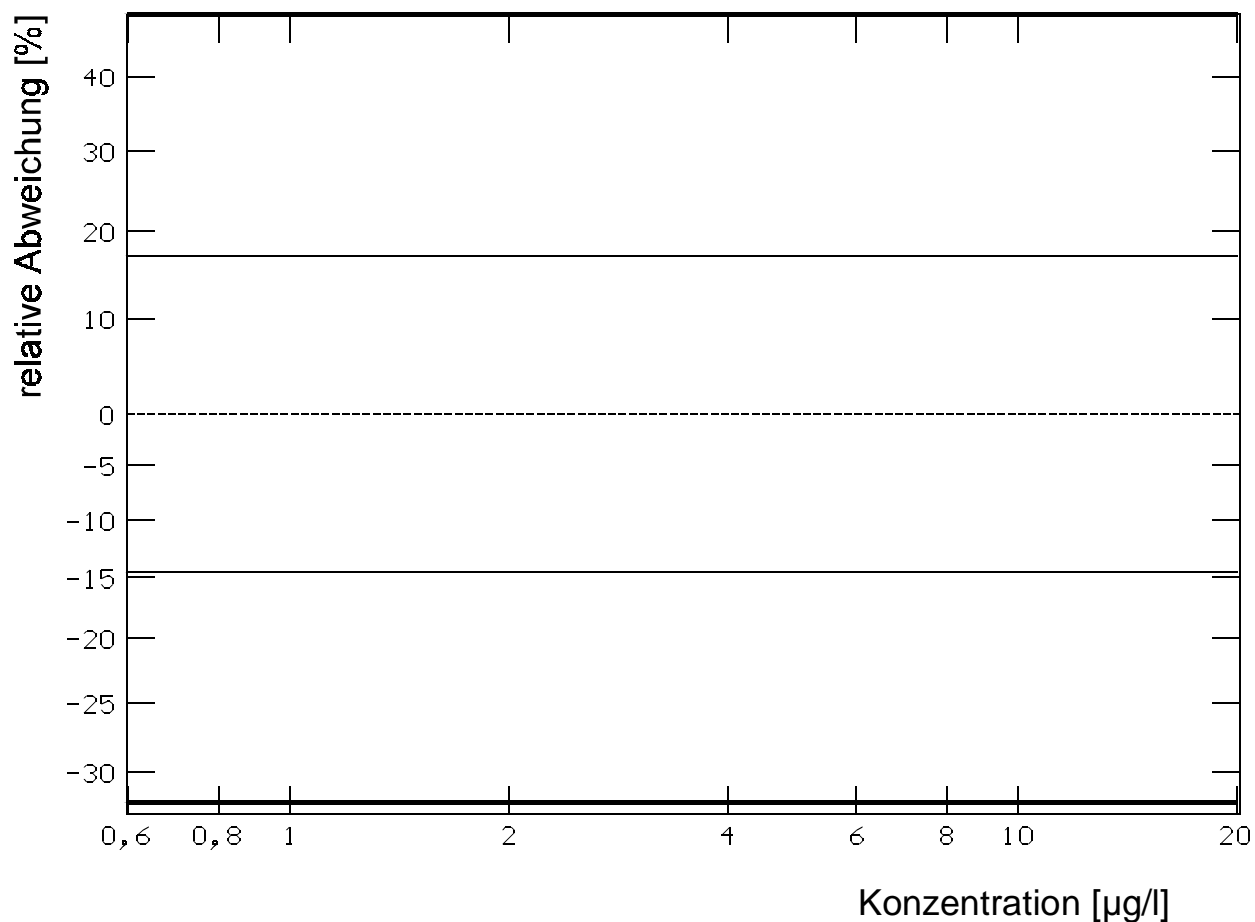


Abb. 3: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,000).

Ausgeschlossene Werte: 78 von 763, entspr. 10,2 %
davon 45 zu niedrig und 33 zu hoch.

Trichlormethan

Vorgabewerte, Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niv.	Vorgabewert	Einwaage	Standard-abw. unten	Standard-abw. oben	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	0,800	0,821	0,683	0,937	0,543	1,192
2	1,360	1,432	1,162	1,593	0,923	2,026
3	2,110	2,277	1,802	2,471	1,432	3,143
4	3,620	4,020	3,092	4,240	2,457	5,393
5	6,120	6,835	5,227	7,168	4,154	9,117
6	10,270	11,667	8,771	12,029	6,971	15,300
7	15,055	17,238	12,858	17,633	10,219	22,429

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse¹

Trichlormethan	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	0	16	0	0	
%	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	2,1
Keine Angabe	0	2	14	0	0	
%	0,0	12,5	87,5	0,0	0,0	2,1
Extraktion - ECD	6	11	50	7	9	
F4 (2)	7,2	13,3	60,2	8,4	10,8	10,9
Headspace - ECD	28	97	333	75	23	
F4 (3)	5,0	17,4	59,9	13,5	4,1	72,9
Extraktion - GC/MS	4	0	0	0	0	
F4 (2)	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Headspace - GC/MS	7	18	53	9	1	
D18	8,0	20,5	60,2	10,2	1,1	11,5
Summe	45	128	466	91	33	
%	5,9	16,8	61,1	11,9	4,3	

¹Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.

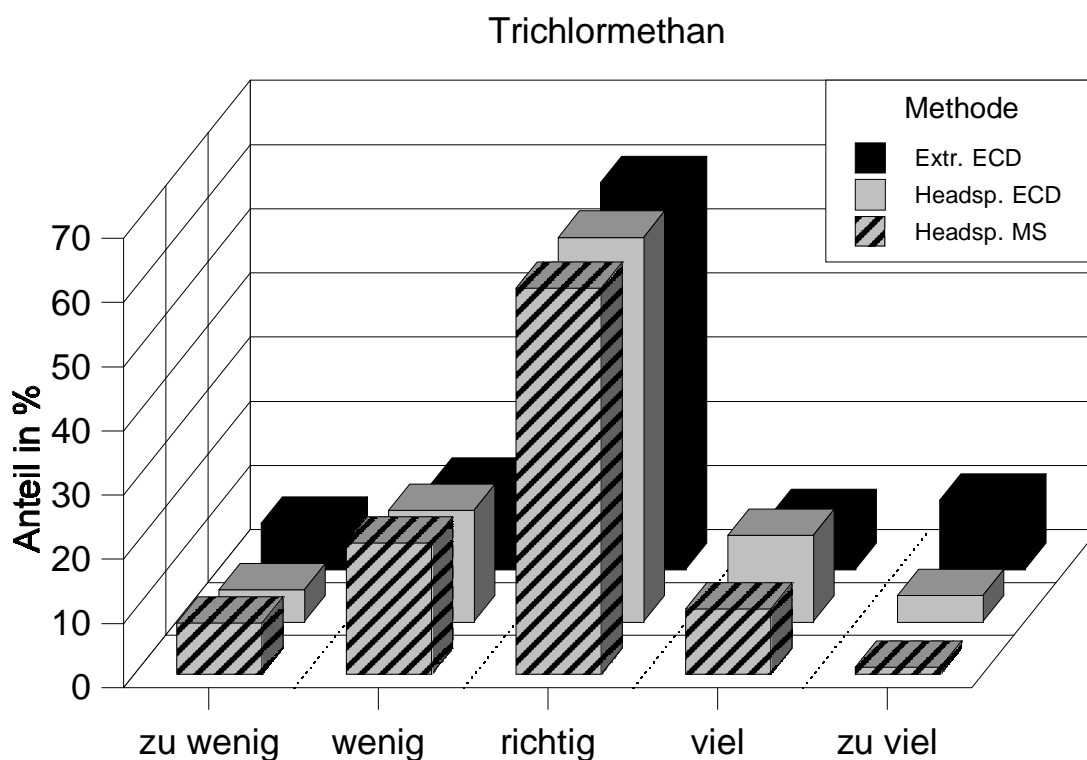


Abb. 4: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:
 Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.

Trichlorethen

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

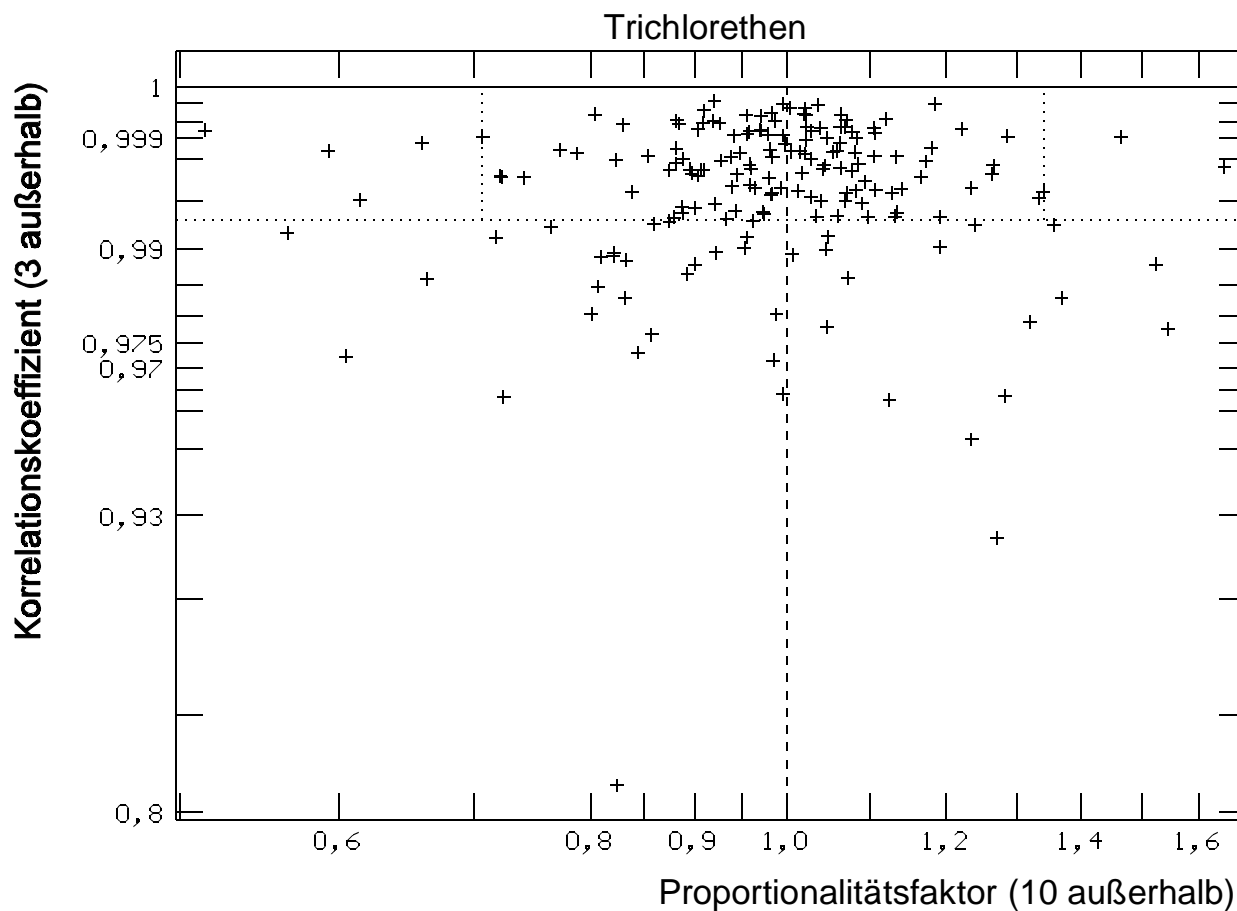


Abb. 5: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: -0,073).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,7066 \leq F_p \leq 1,3405$
Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99318$

Trichlorethen

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

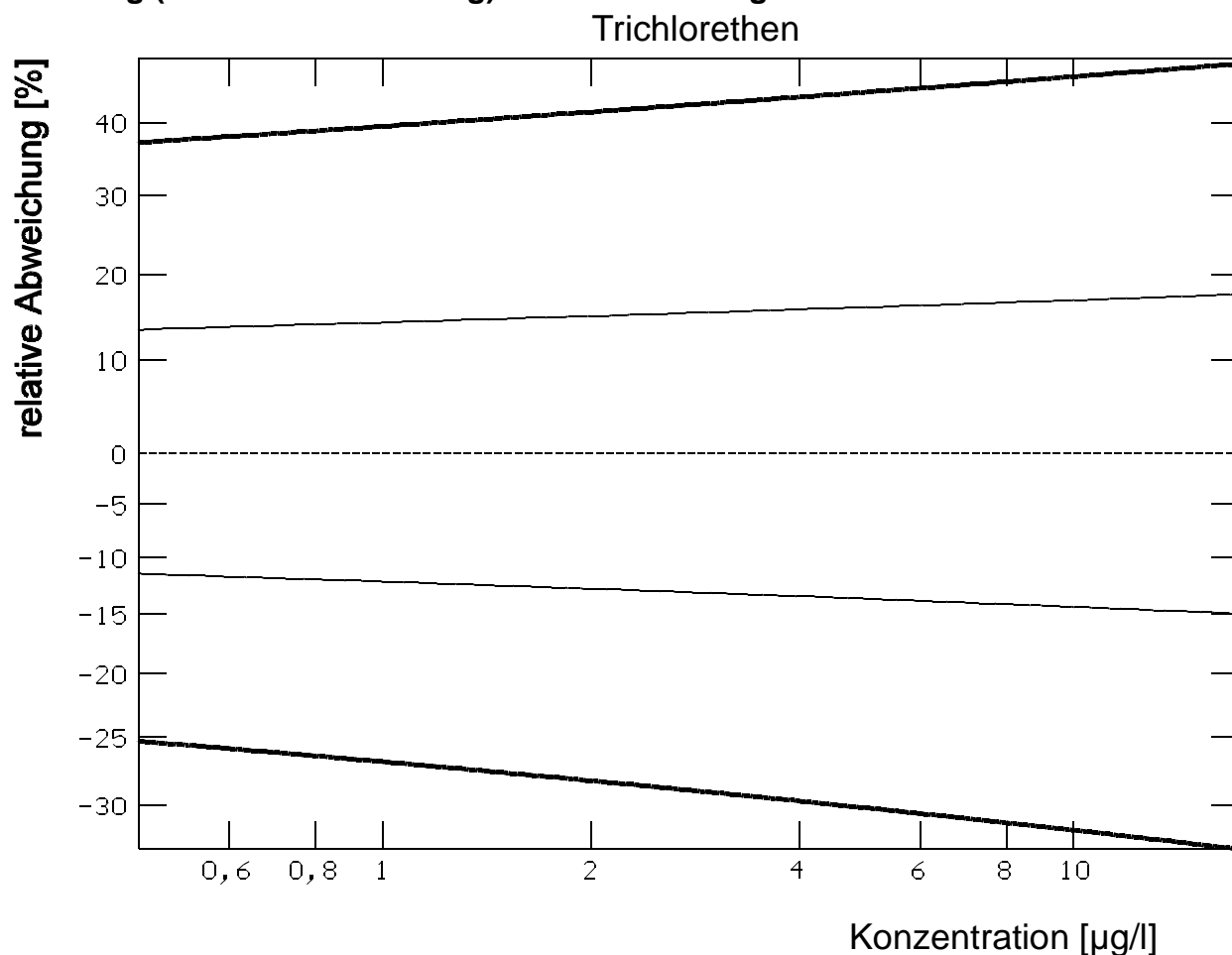


Abb. 6: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: -0,073).

Ausgeschlossene Werte: 128 von 763, entspr. 16,8 %
davon 73 zu niedrig und 55 zu hoch.

Bei der statistischen Auswertung wurde eine geringe, umgekehrte Abhängigkeit der Abweichungen von der Konzentration gefunden.

Trichlorethen

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niv.	Vorgabewert	Einwaage	Standard-abw. unten	Standard-abw. oben	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	0,602	0,669	0,531	0,685	0,446	0,831
2	0,907	1,010	0,798	1,036	0,665	1,262
3	1,521	1,674	1,330	1,744	1,100	2,140
4	2,600	2,992	2,261	2,998	1,852	3,700
5	4,450	4,884	3,847	5,158	3,118	6,408
6	7,100	8,298	6,104	8,270	4,901	10,332
7	12,780	14,153	10,908	14,977	8,648	18,853

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse²

Trichlorethen	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	1	15	0	0	
%	0,0	6,3	93,8	0,0	0,0	2,1
Keine Angabe	0	2	14	0	0	
%	0,0	12,5	87,5	0,0	0,0	2,1
Extraktion - ECD	4	14	41	12	8	
F4 (2)	5,1	17,7	51,9	15,2	10,1	10,4
Headspace - ECD	48	82	316	69	40	
F4 (3)	8,6	14,8	56,9	12,4	7,2	73,2
Extraktion - GC/MS	4	0	0	0	0	
F4 (2)	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Headspace - GC/MS	17	15	46	8	7	
D18	18,3	16,1	49,5	8,6	7,5	11,6
Summe	73	114	432	89	55	
%	9,6	14,9	56,6	11,7	7,2	

²Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

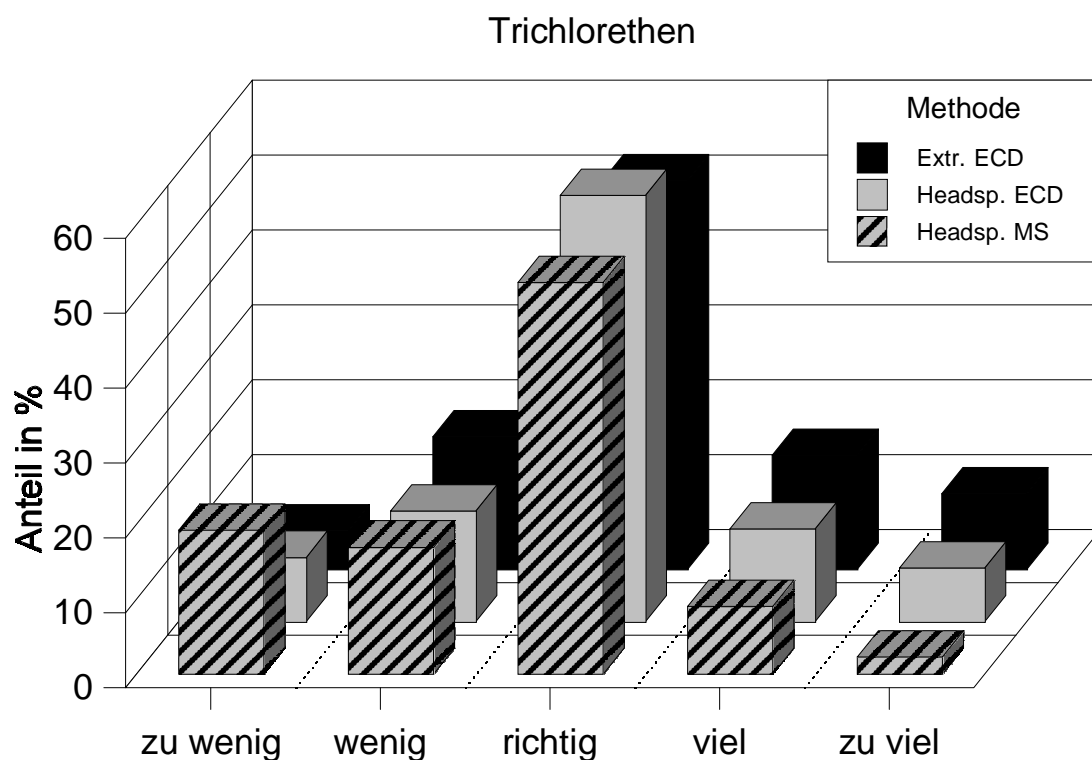


Abb. 7: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Bei den mit GC-MS ermittelten Werten zeigte sich eine leichte Tendenz zu Minderbefunden.

Tetrachlorethen

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

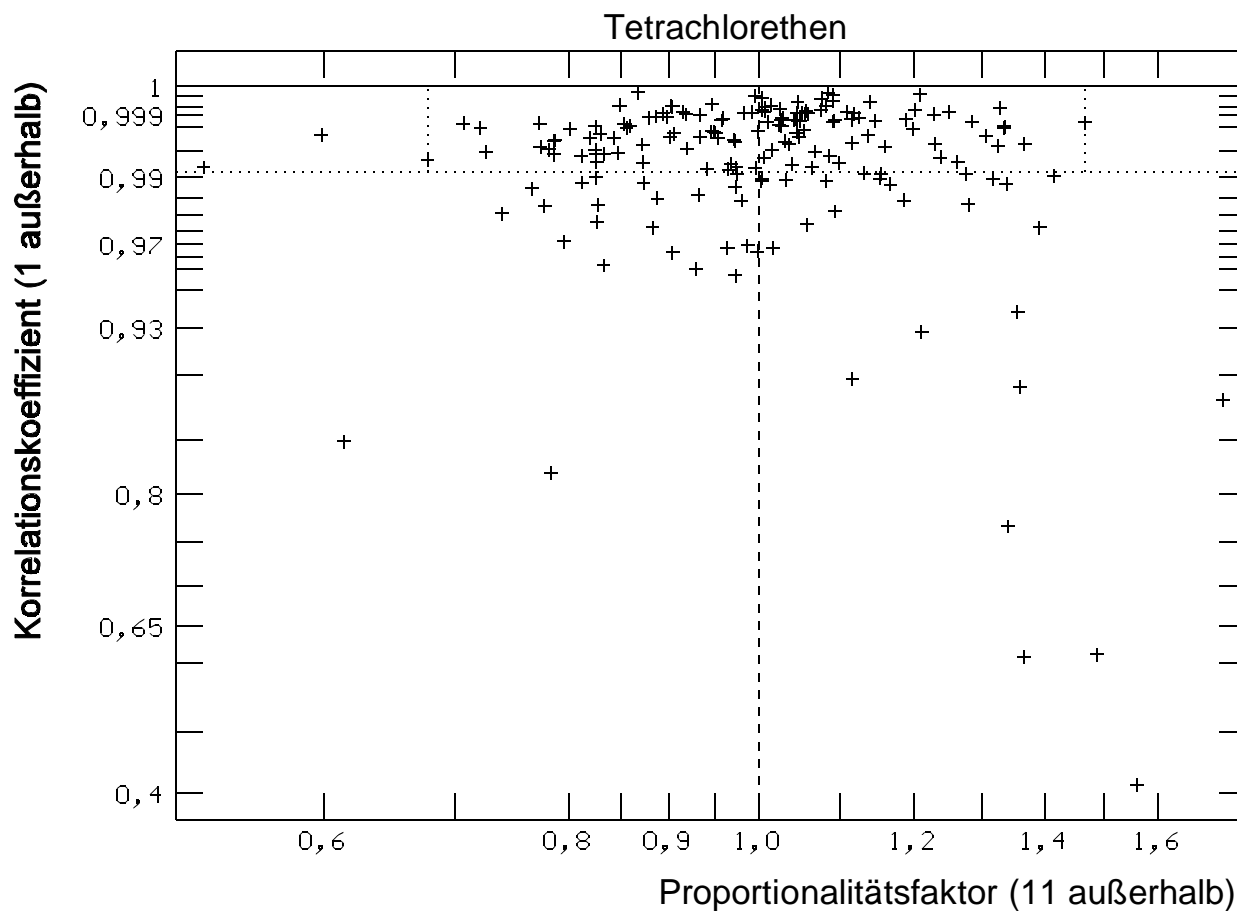


Abb. 8: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,005).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

$$\begin{aligned} \text{Proportionalitätsfaktor:} & \quad 0,6776 \leq F_p \leq 1,4673 \\ \text{Korrelationskoeffizient:} & \quad r \geq 0,99121 \end{aligned}$$

Tetrachlorethen

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Tetrachlorethen

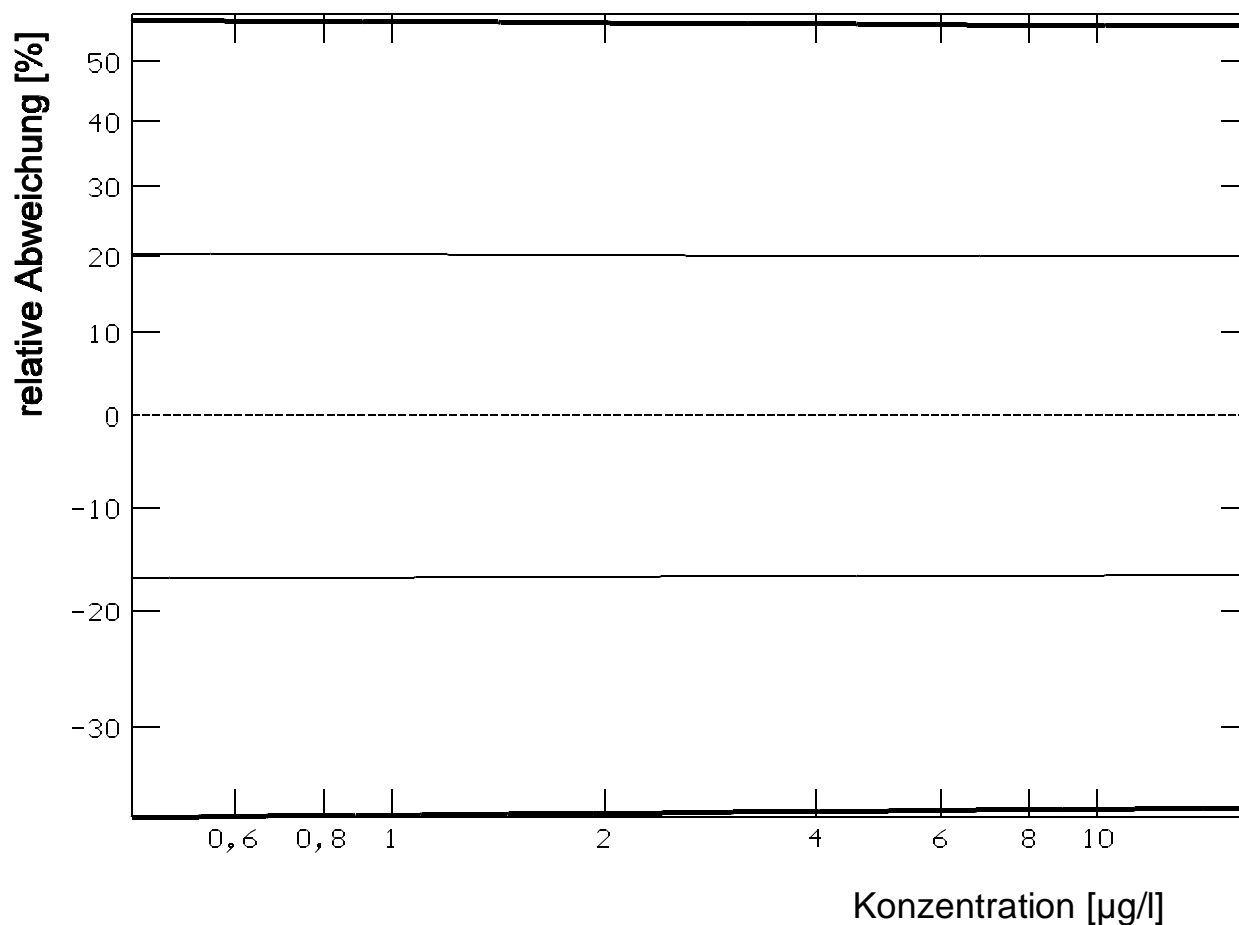


Abb. 9: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,005).

Ausgeschlossene Werte: 89 von 763, entspr. 11,7 %
davon 46 zu niedrig und 43 zu hoch.

Tetrachlorethen

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niv.	Vorgabewert	Einwaage	Standard-abw. unten	Standard-abw. oben	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	0,580	0,679	0,482	0,698	0,367	0,912
2	1,000	1,169	0,831	1,203	0,633	1,570
3	1,605	1,869	1,335	1,930	1,018	2,518
4	2,710	3,194	2,255	3,257	1,721	4,247
5	4,880	5,599	4,063	5,862	3,104	7,640
6	7,740	9,326	6,447	9,294	4,930	12,107
7	12,100	14,195	10,083	14,524	7,717	18,912

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse³

Tetrachlorethen	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]	
Andere Methode	1	0	15	0	0		
%	6,3	0,0	93,8	0,0	0,0	2,1	
Keine Angabe	0	3	12	1	0		
%	0,0	18,8	75,0	6,3	0,0	2,1	
Extraktion - ECD	10	24	46	5	2		
F4 (2)	%	11,5	27,6	52,9	5,7	2,3	11,4
Headspace - ECD	27	75	340	73	37		
F4 (3)	%	4,9	13,6	61,6	13,2	6,7	72,3
Extraktion - GC/MS	4	0	0	0	0		
F4 (2)	%	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Headspace - GC/MS	4	15	52	13	4		
D18	%	4,5	17,0	59,1	14,8	4,5	11,5
Summe	46	117	465	92	43		
%	6,0	15,3	60,9	12,1	5,6		

³Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

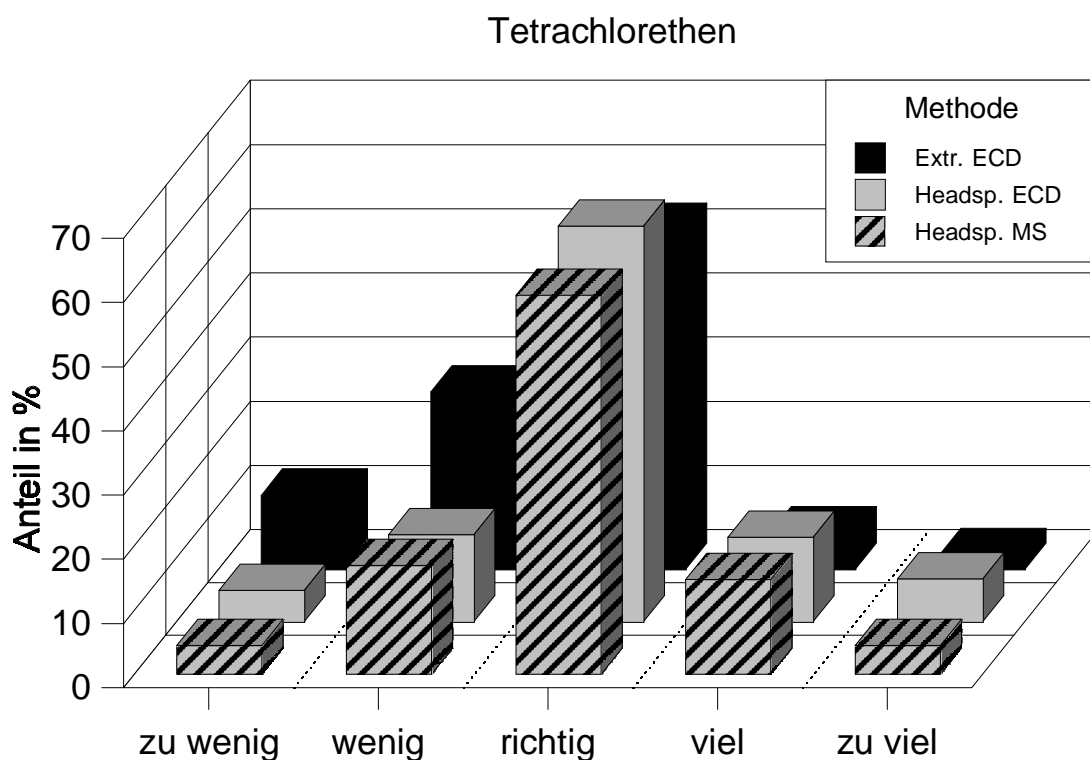


Abb. 10: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Es zeigte sich beim Extraktionsverfahren eine geringe Tendenz zu Minderbefunden.

Tribrommethan

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

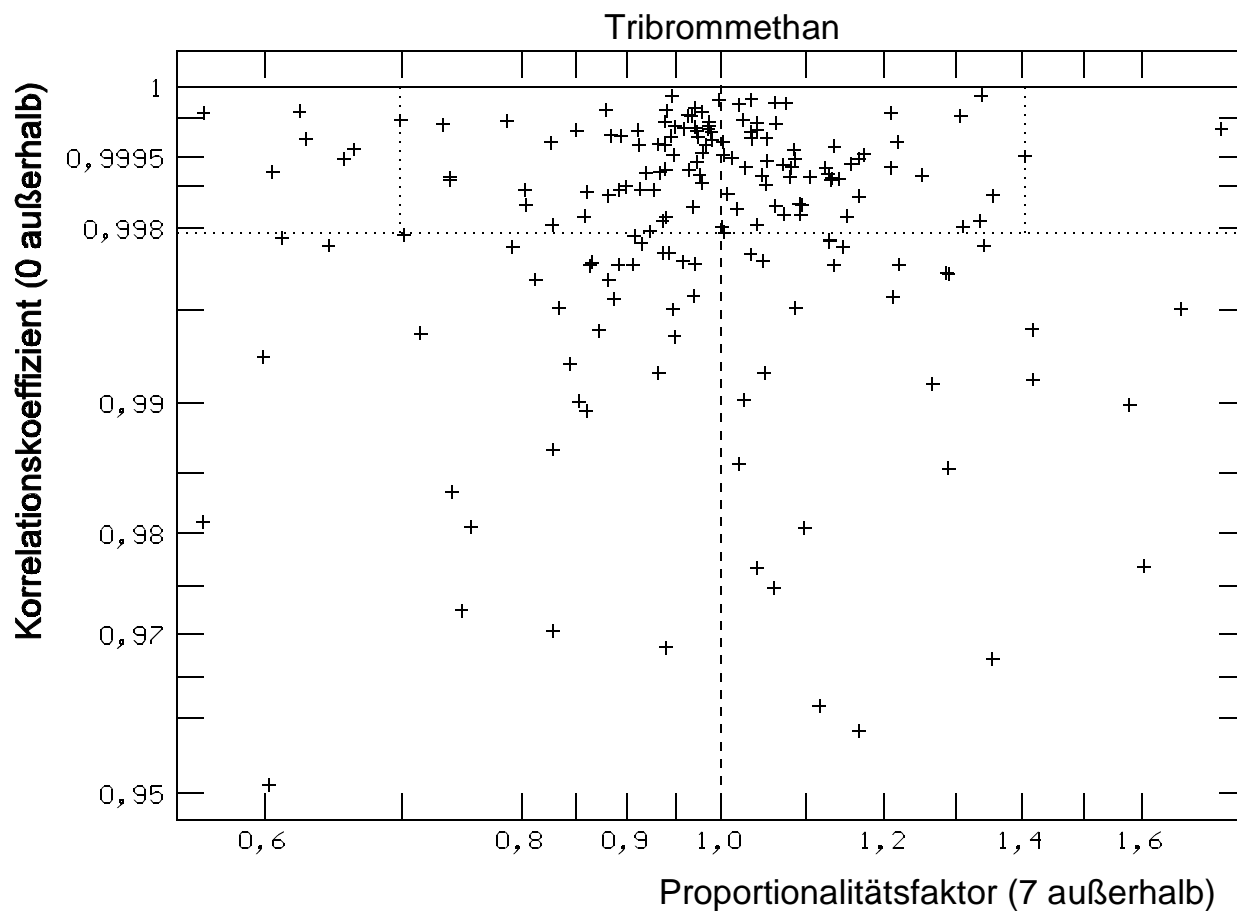


Abb. 11: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,468).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor: $0,6985 \leq F_p \leq 1,4045$
Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99787$

Tribrommethan

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Tribrommethan

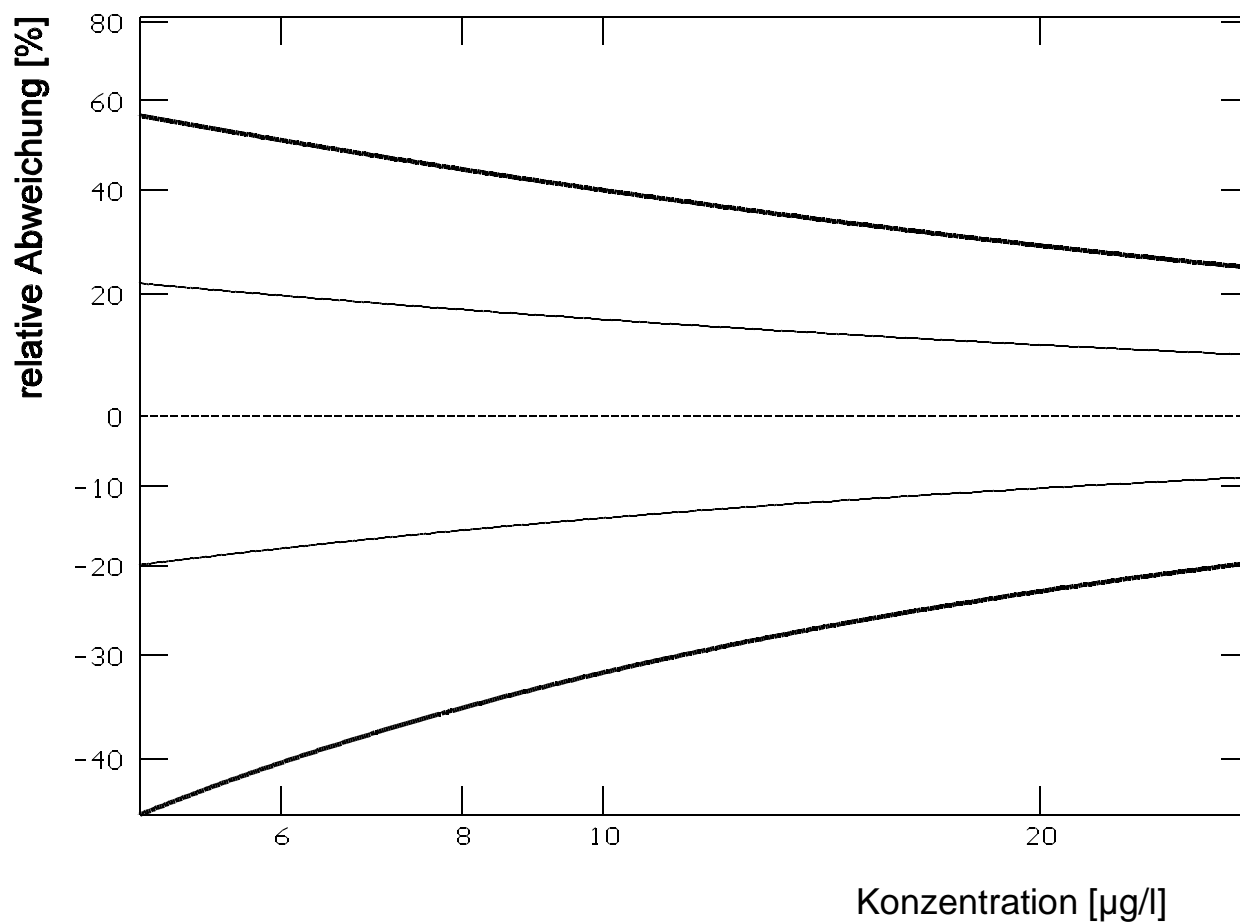


Abb. 12: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,468).

Ausgeschlossene Werte: 123 von 763, entspr. 16,2 %
davon 75 zu niedrig und 48 zu hoch.

Tribrommethan

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niv.	Vorgabewert	Einwaage	Standard-abw. unten	Standard-abw. oben	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	5,549	5,812	4,520	6,684	3,228	8,479
2	7,474	7,805	6,269	8,804	4,598	10,665
3	9,900	10,076	8,500	11,444	6,742	13,887
4	11,402	12,027	9,893	13,066	7,997	15,700
5	14,910	15,254	13,170	16,830	10,983	19,867
6	19,805	20,471	17,781	22,038	15,238	25,571
7	24,066	24,762	21,821	26,543	19,000	30,461

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁴

Tribrommethan	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	2	11	3	0	
%	0,0	12,5	68,8	18,8	0,0	2,1
Keine Angabe	0	4	8	4	0	
%	0,0	25,0	50,0	25,0	0,0	2,1
Extraktion - ECD	4	13	46	8	10	
F4 (2)	4,9	16,0	56,8	9,9	12,3	10,7
Headspace - ECD	45	74	319	77	33	
F4 (3)	8,2	13,5	58,2	14,1	6,0	72,4
Extraktion - GC/MS	4	0	0	0	0	
F4 (2)	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Headspace - GC/MS	22	18	34	13	5	
D18	23,9	19,6	37,0	14,1	5,4	12,2
Summe	75	111	418	105	48	
%	9,9	14,7	55,2	13,9	6,3	

⁴Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

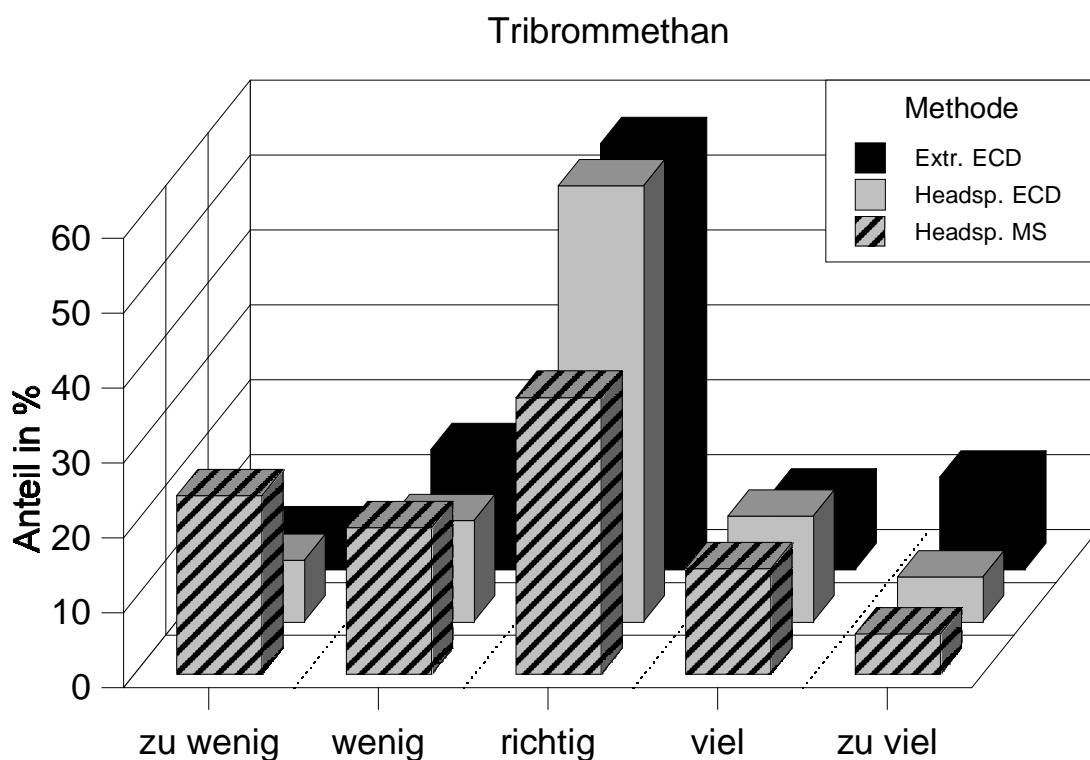


Abb. 13: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:

Die mit GC-MS ermittelten Werte zeigen eine deutlich breitere Verteilung und eine größere Ausreißerquote mit einer Tendenz zu Minderbefunden.

Bromdichlormethan

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

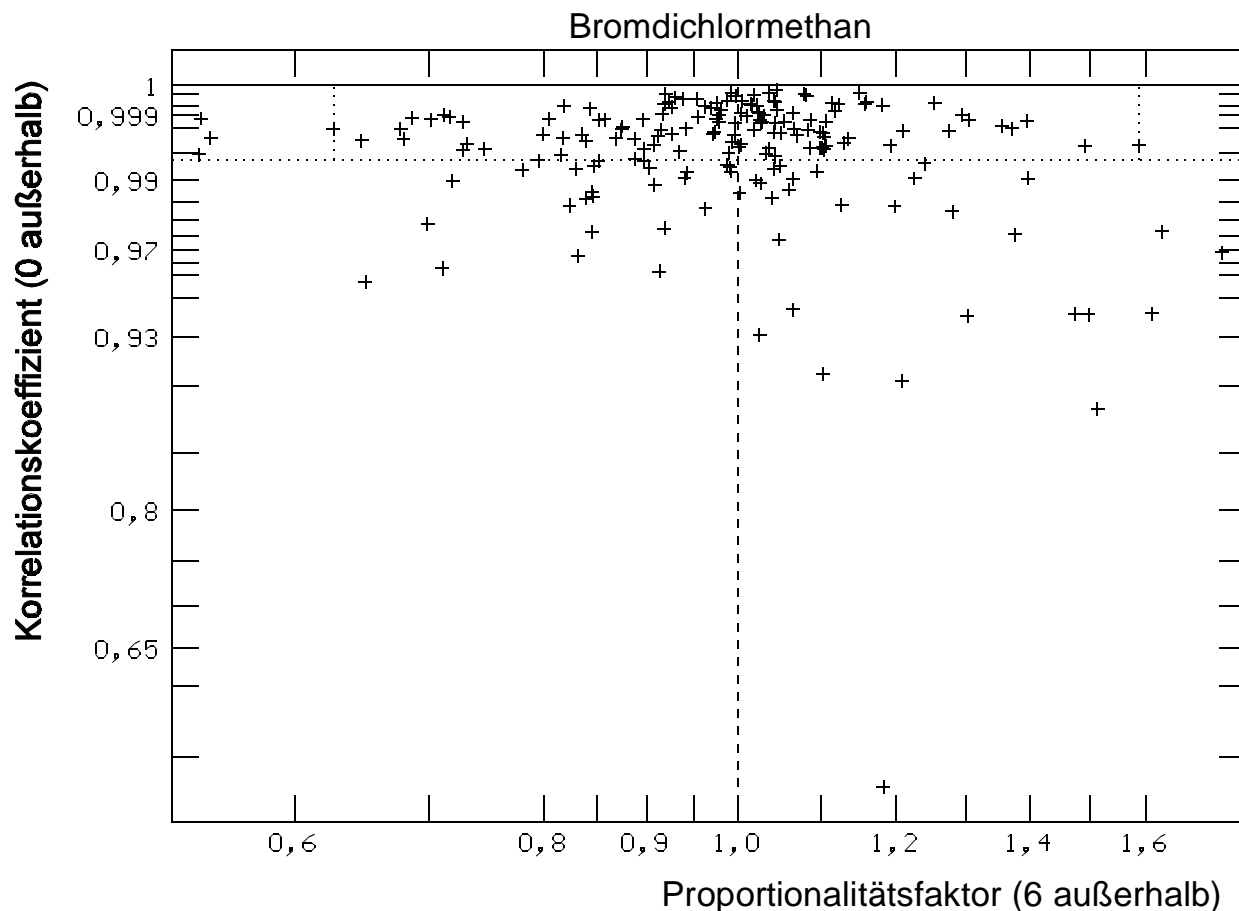


Abb. 14: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,126).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

$$\begin{aligned} \text{Proportionalitätsfaktor:} & \quad 0,6273 \leq F_p \leq 1,5868 \\ \text{Korrelationskoeffizient:} & \quad r \geq 0,99373 \end{aligned}$$

Bromdichlormethan

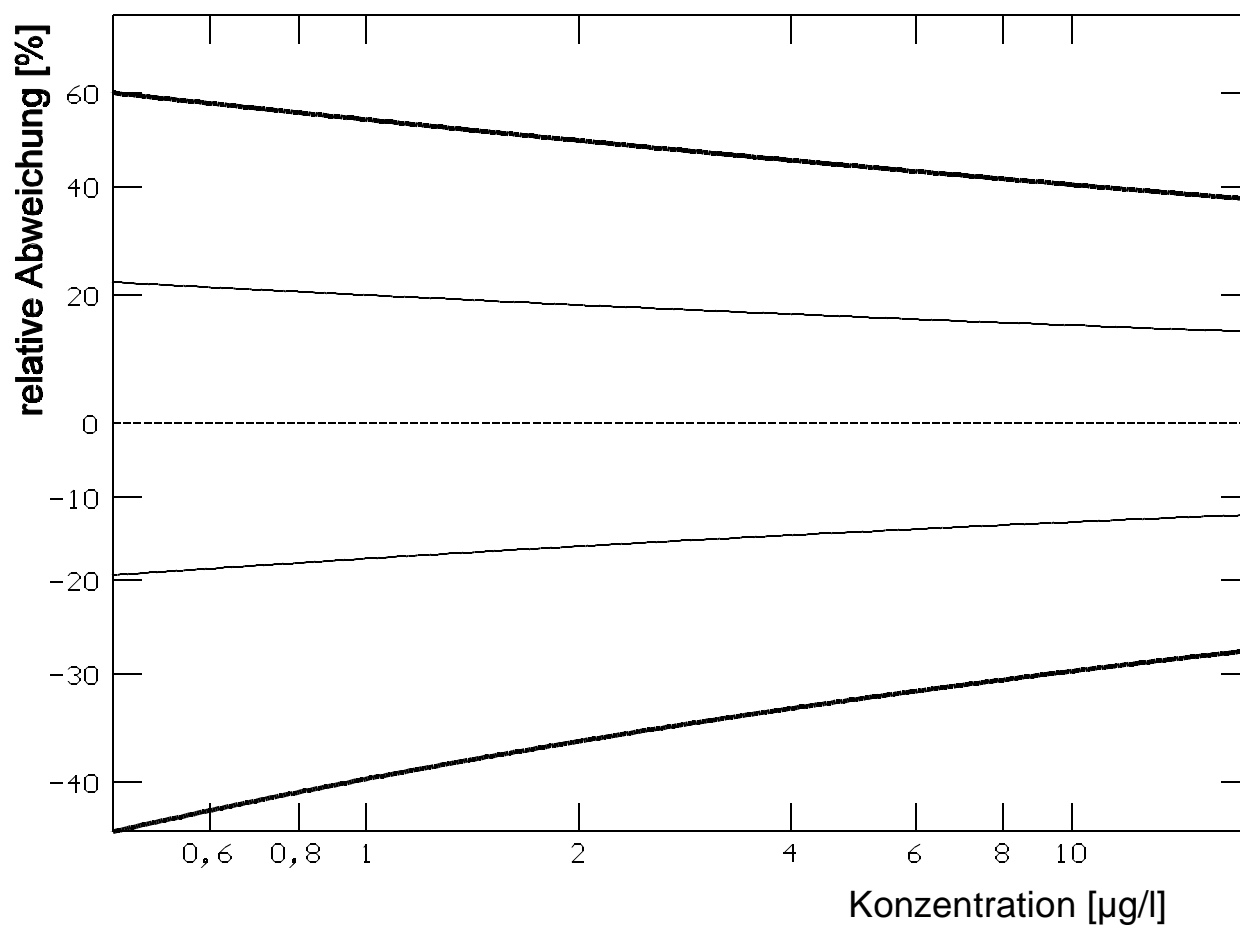
**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen
Bromdichlormethan**

Abb. 15: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,126).

Ausgeschlossene Werte: 96 von 752, entspr. 12,8 %
davon 57 zu niedrig und 39 zu hoch.

Bromdichlormethan

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niv.	Vorgabewert	Einwaage	Standard-abw. unten	Standard-abw. oben	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	0,595	0,637	0,484	0,722	0,343	0,939
2	0,983	1,018	0,810	1,180	0,592	1,516
3	1,770	1,875	1,482	2,100	1,116	2,661
4	2,810	3,121	2,379	3,305	1,831	4,145
5	4,984	5,361	4,272	5,800	3,369	7,187
6	8,120	8,885	7,030	9,371	5,645	11,494
7	13,090	14,358	11,435	14,989	9,333	18,212

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁵

Bromdichlormethan	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	0	16	0	0	
%	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	2,1
Keine Angabe	1	1	12	4	2	
%	5,0	5,0	60,0	20,0	10,0	2,7
Extraktion - ECD	6	23	40	5	6	
F4 (2)	7,5	28,8	50,0	6,3	7,5	10,6
Headspace - ECD	34	85	328	66	31	
F4 (3)	6,3	15,6	60,3	12,1	5,7	72,3
Extraktion - GC/MS	4	0	0	0	0	
F4 (2)	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Headspace - GC/MS	12	16	51	9	0	
D18	13,6	18,2	58,0	10,2	0,0	11,7
Summe	57	125	447	84	39	
%	7.6	16.6	59.4	11.2	5.2	

⁵Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

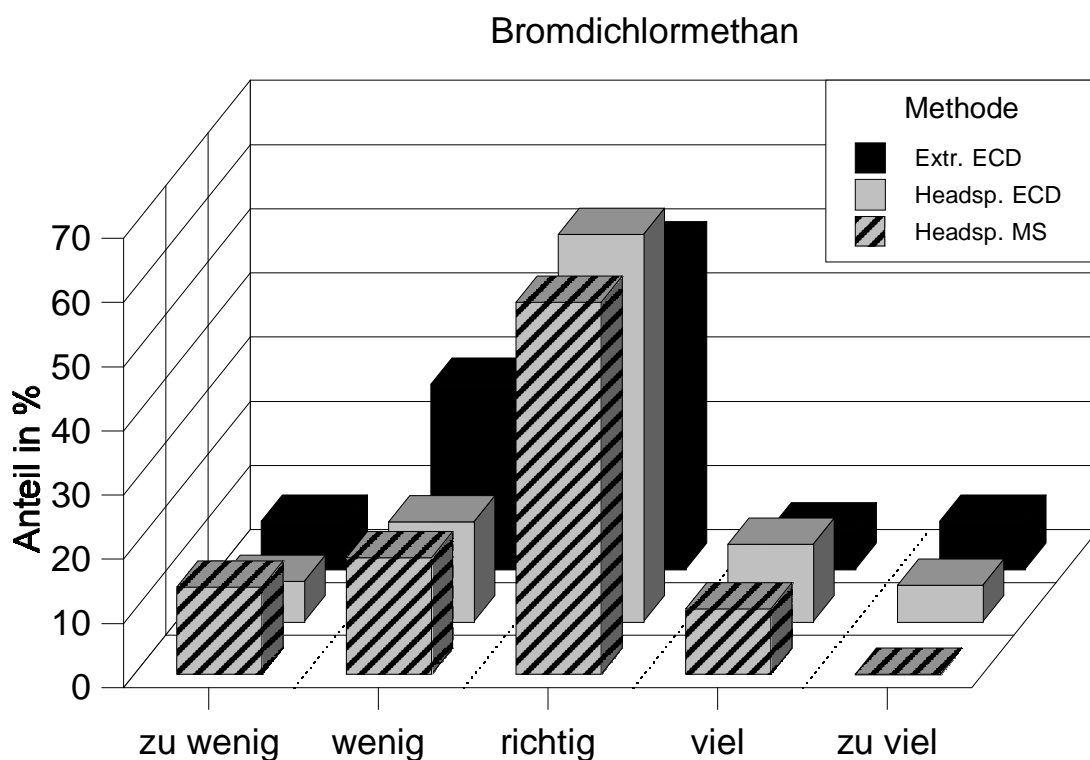


Abb. 16: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:
Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.

Dibromchlormethan

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

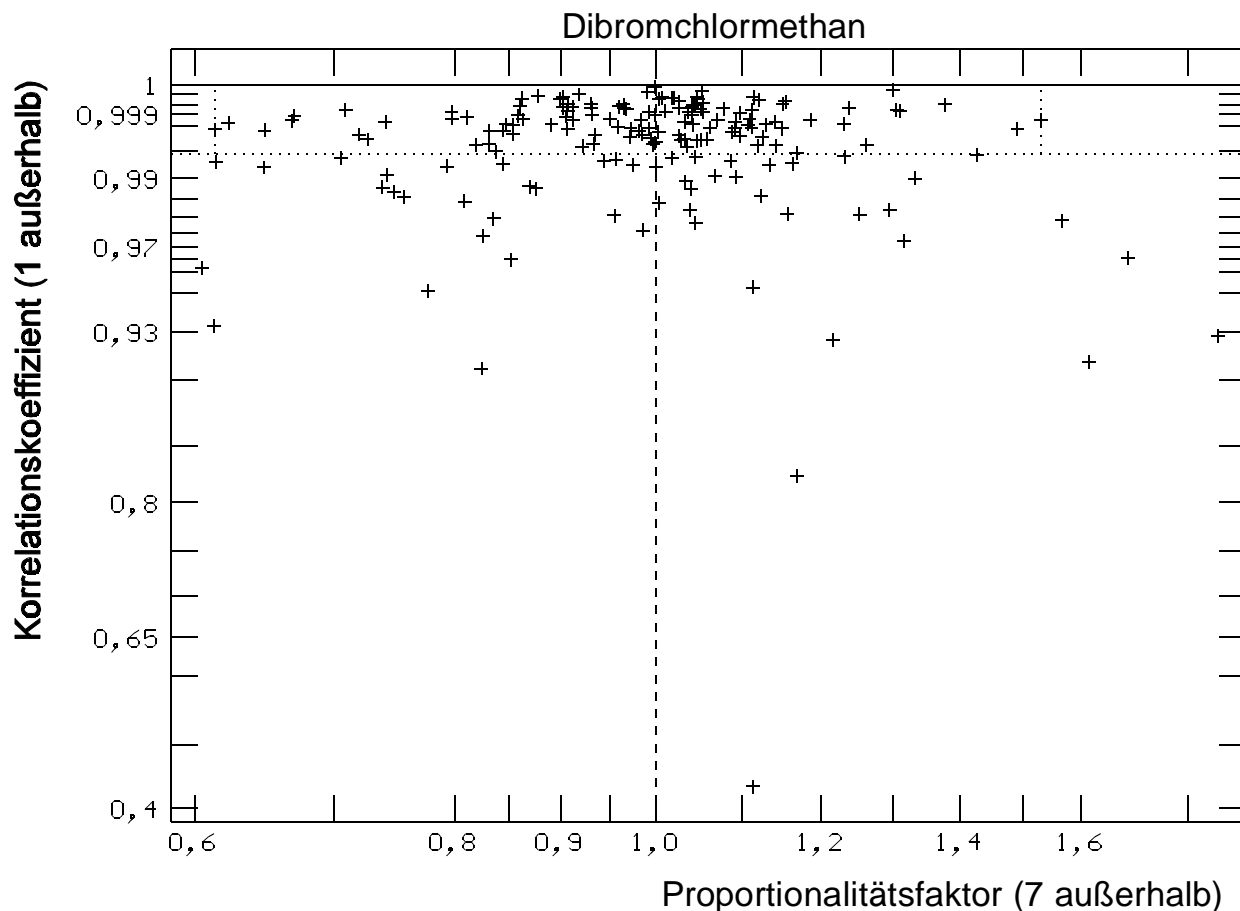


Abb. 17: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,008).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

$$\begin{aligned} \text{Proportionalitätsfaktor:} & \quad 0,6139 \leq F_p \leq 1,5304 \\ \text{Korrelationskoeffizient:} & \quad r \geq 0,99438 \end{aligned}$$

Dibromchlormethan

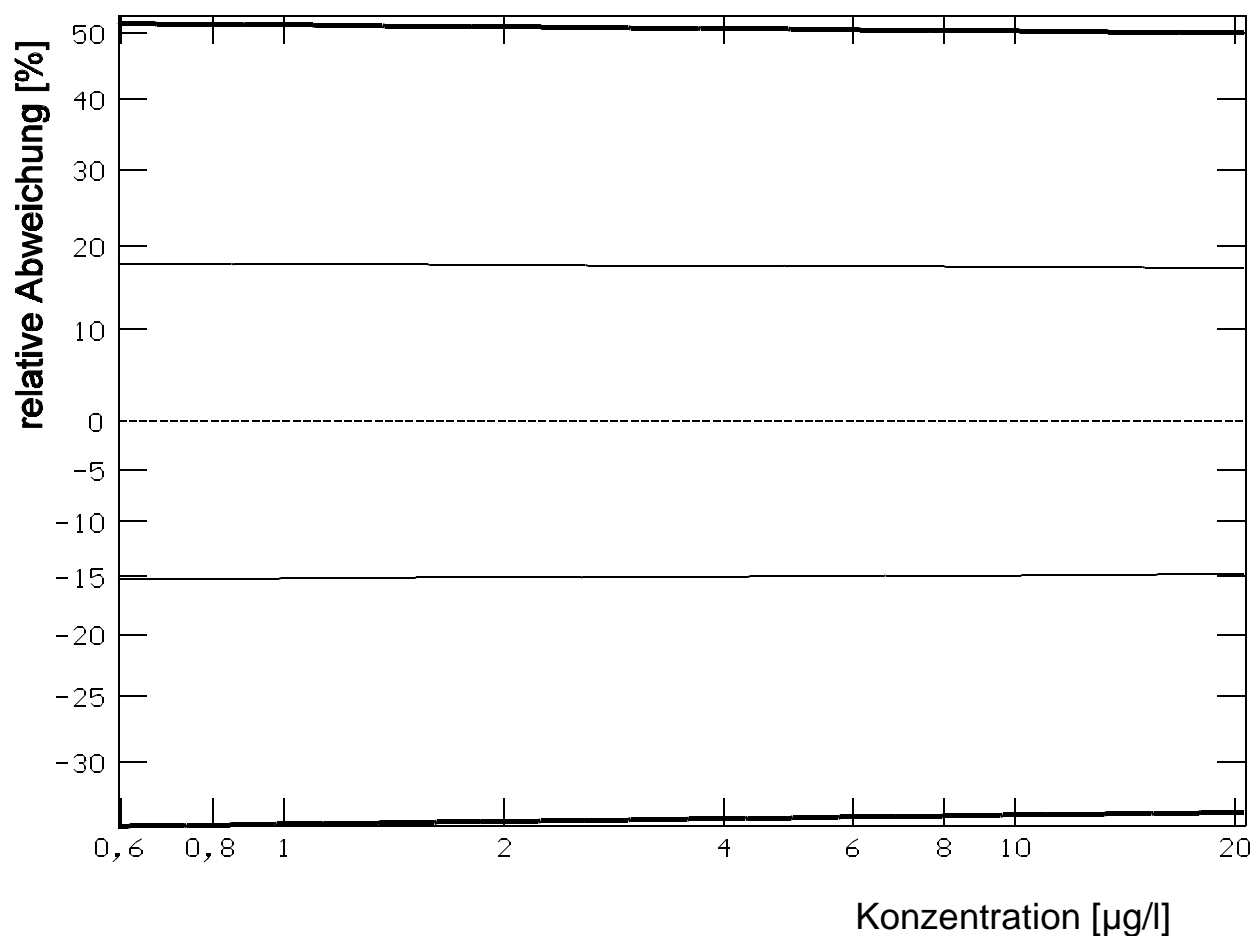
**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen
Dibromchlormethan**

Abb. 18: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,008).

Ausgeschlossene Werte: 88 von 740, entspr. 11,9 %
davon 53 zu niedrig und 35 zu hoch.

Dibromchlormethan

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niv.	Vorgabewert	Einwaage	Standard-abw. unten	Standard-abw. oben	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	0,800	0,827	0,679	0,943	0,525	1,211
2	1,290	1,354	1,095	1,519	0,848	1,950
3	2,245	2,375	1,907	2,643	1,478	3,389
4	3,320	3,499	2,822	3,906	2,190	5,006
5	5,880	6,215	5,002	6,913	3,888	8,852
6	10,480	10,986	8,922	12,313	6,946	15,753
7	15,400	17,317	13,118	18,085	10,222	23,124

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁶

Dibromchlormethan	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]	
Andere Methode	0	0	12	0	0		
%	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	1,6	
Keine Angabe	0	0	12	4	0		
%	0,0	0,0	75,0	25,0	0,0	2,2	
Extraktion - ECD	9	14	41	9	7		
F4 (2)	%	11,3	17,5	51,3	11,3	8,8	10,8
Headspace - ECD	34	70	347	65	24		
F4 (3)	%	6,3	13,0	64,3	12,0	4,4	73,0
Extraktion - GC/MS	4	0	0	0	0		
F4 (2)	%	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Headspace - GC/MS	6	24	45	9	4		
D18	%	6,8	27,3	51,1	10,2	4,5	11,9
Summe	53	108	457	87	35		
%	7,2	14,6	61,8	11,8	4,7		

⁶Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

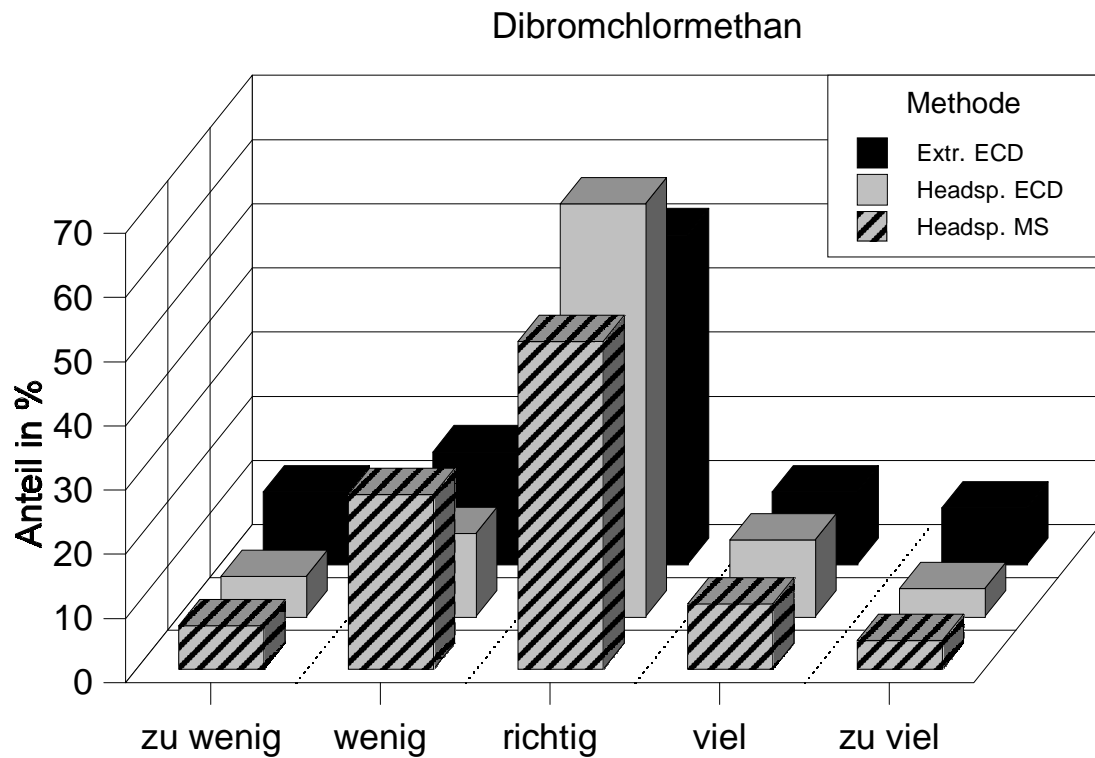


Abb. 19: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$.

Bemerkungen:
Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.

Parameterübergreifende Bewertung

Normierungskoeffizienten

Für die in diesem Ringversuch zu untersuchenden Parameter wurden folgende Normierungskoeffizienten auf die übliche Weise empirisch ermittelt:

Parameter	Normierungskoeffizient
Trichlormethan	0,000
Trichlorethen	-0,073
Tetrachlorethen	0,005
Tribrommethan	0,468
Bromdichlormethan	0,126
Dibromchlormethan	0,008

Eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Variationskoeffizienten und der Ausschlussgrenzen zeigt sich lediglich beim Tribrommethan, möglicherweise verursacht durch die schwierigere Analytik aufgrund der geringeren Flüchtigkeit der Verbindung (geringer Response bei der Headspace-Analytik).

Wiederfindungen

Mittlere Wiederfindungen im RV 1/00

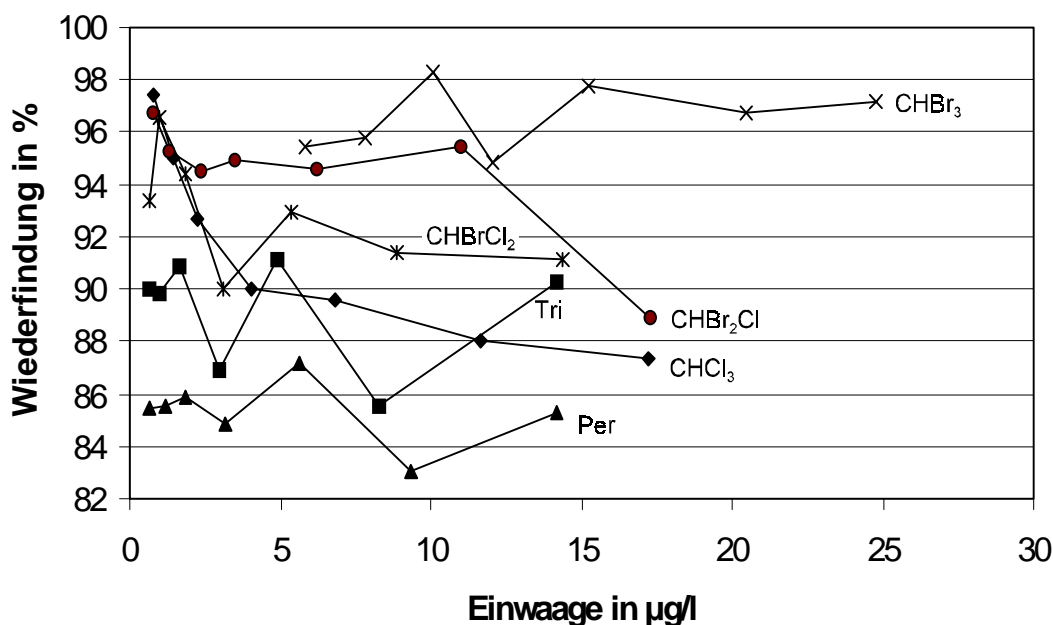


Abb. 20: Mittlere Wiederfindungen, bezogen auf die Einwaagen

Abb. 20 zeigt die mittleren Wiederfindungen, d.h. die Vorgabewerte dieses Ringversuchs als prozentualer Anteil der Einwaagen. Wie bereits vorne erwähnt, ist zu erwarten, dass durch das Probenhandling in den Laboratorien und auch bei der Probenherstellung Verluste auftreten, die im Endeffekt zu Minderbefunden führen.

Abb. 20 spiegelt die Henry-Koeffizienten und damit die Löslichkeit der Substanzen genau wieder. Das Tribrommethan hat die höchste Löslichkeit und damit die geringste Flüchtigkeit, das Tetrachlorethen andererseits die geringste Löslichkeit und höchste Flüchtigkeit.

Bei der Analytik realer Proben auf leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe ist dies selbstverständlich auch zu bedenken.

Wenn bei der Herstellung von Ringversuchsproben unter den höchstmöglichen Vorsichtsmaßnahmen und der nachfolgenden Analytik in den Teilnehmerlaboratorien (in der Regel auch unter größtmöglicher Vorsicht) Minderbefunde zwischen 5 und 15% gefunden werden, so werden bei der Untersuchung realer Proben mit fehlerträchtiger Probennahme mit Sicherheit deutlich größere Minderbefunde zu erwarten sein.

Proportionalitätsfaktoren

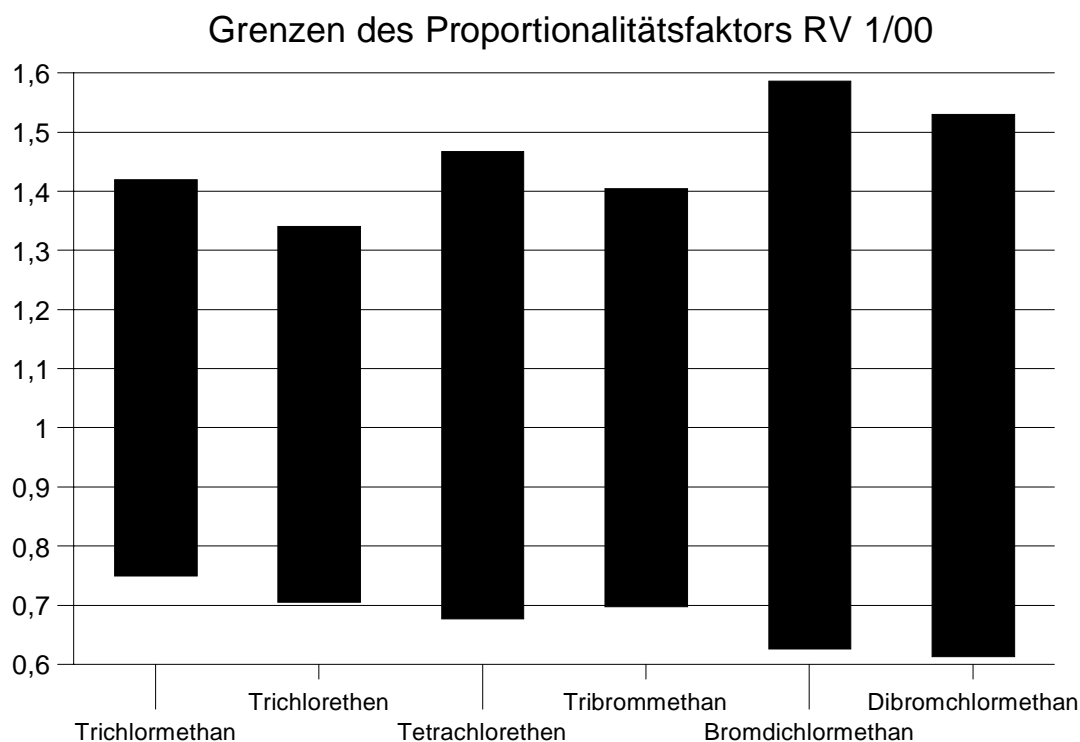


Abb. 21: Grenzen der Proportionalitätsfaktoren im Ringversuch 1/2000 .

Die aus den Ringversuchsdaten ermittelten Grenzen für die Proportionalitätsfaktoren, die zur Auswahl der „guten“ Laboratorien herangezogen wurden, spiegeln die Schwankungen der Richtigkeit der Analyseergebnisse der „guten Labors“ wider. Je größer die Spanne dieser Grenzen ist, desto mehr streut die mittlere Wiederfindung der zu analysierenden Parameter zwischen den Laboratorien. Bei diesem Ringversuch ergaben sich die in Abb. 21 in einer Übersicht dargestellten Werte.

Die Spannbreite ist bei den gemischthalogениerten Haloformen etwas größer als bei den übrigen Parametern.

Korrelationskoeffizienten

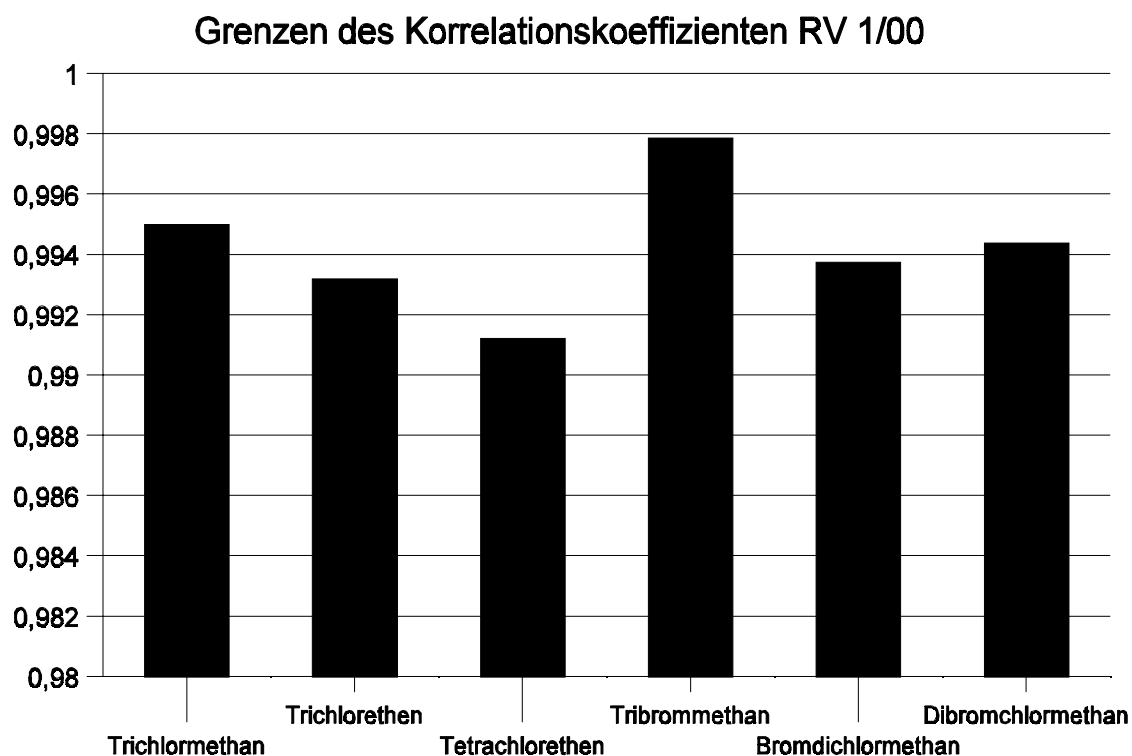


Abb. 22: Grenzen des Korrelationskoeffizienten im Ringversuch 1/2000.

Die im Ringversuch ermittelten Grenzen für die Korrelationskoeffizienten spiegeln die Präzision wider, mit der die „guten“ Laboratorien in der Lage waren, den entsprechenden Parameter zu bestimmen. In Abb. 22 sind diese Grenzen für den vorliegenden Ringversuch dargestellt.

Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass die ringversuchsinternen Referenzlaboratorien („gute“ Laboratorien) gerade das Tribrommethan mit besonders hoher Präzision bestimmen konnten. Das mag damit zusammenhängen, dass der Konzentrationsbereich beim Tribrommethan höher lag als bei den anderen Parametern.

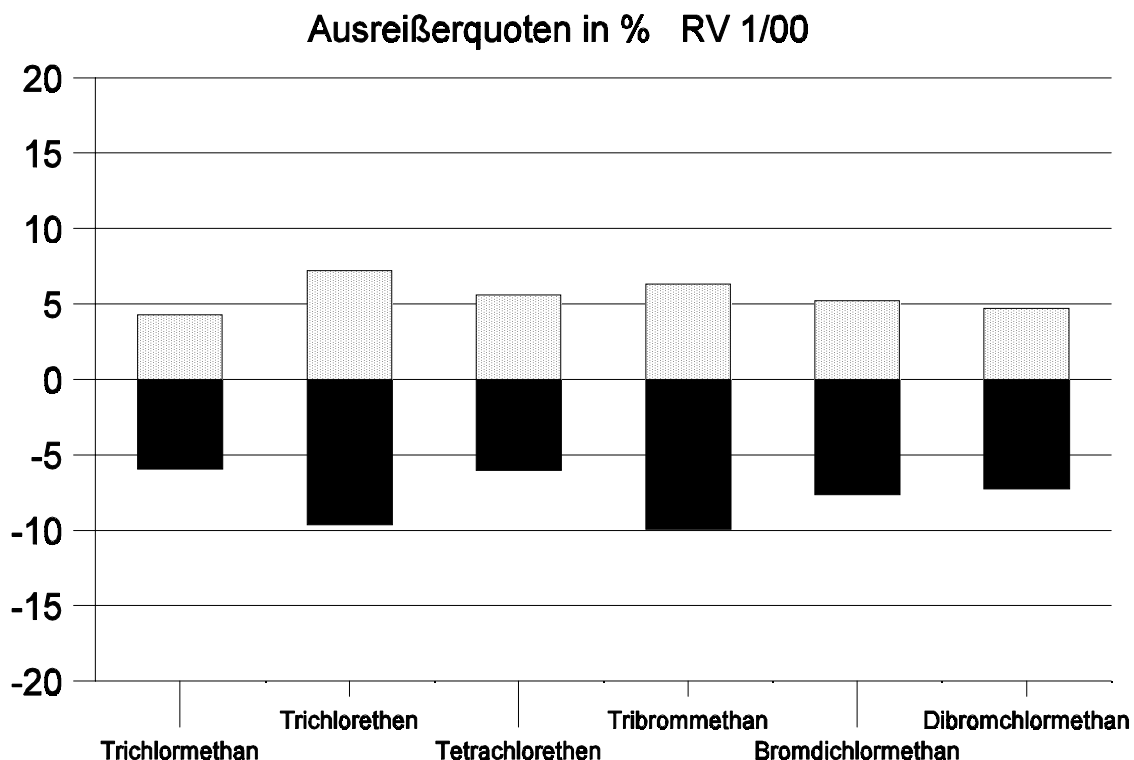
Ausreißerquoten

Abb. 23: Ausreißerquoten im Ringversuch 1/2000 im Vergleich

In Abb. 23 sind die Ausreißerquoten bei den verschiedenen Parametern dargestellt. Die hellen Balken repräsentieren Ausreißer durch Überbefunde, die dunklen die durch Minderbefunde.

Beim Trichlorethen und Tribrommethan wurden geringfügig mehr Ausreißer gefunden. Wie zu erwarten war, ist die Ausreißerquote durch Minderbefunde durchweg größer als die durch Überbefunde.

Ausschlussgrenzen

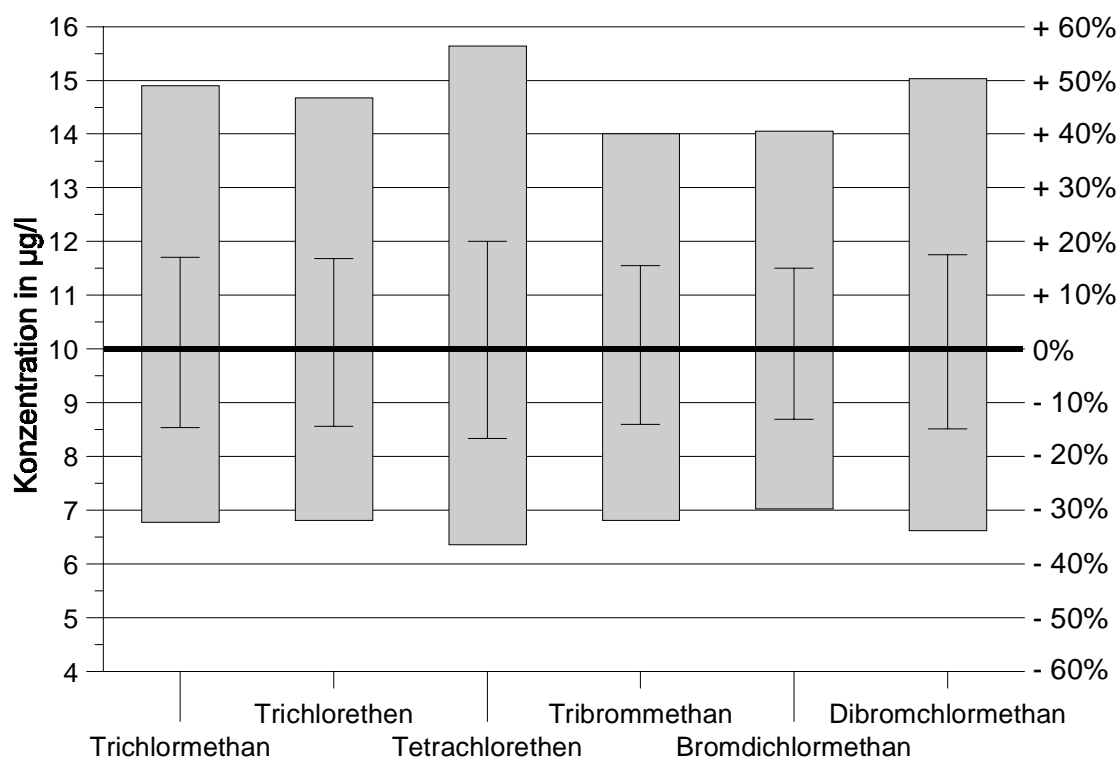


Abb. 24: Standardabweichung (dünne Linien) und Ausschlussgrenzen (Balken) i Ringversuch 1/2000 für das Konzentrationsniveau 10 µg/l.

In Abb. 24 sind für das Konzentrationsniveau 10 µg/l die Ausschlussgrenzen und die i Ringversuch ermittelten Vergleichsstandardabweichungen aufgetragen.

Damit lässt sich die Präzision der Analytik in diesem besonders wichtigen Konzentrationsbereich abschätzen.

Durch die Annahme einer logarithmischen Normalverteilung sind diese Werte nach oben und nach unten nicht gleich.

Es ergaben sich für alle Parameter ähnliche Grenzen.