

# Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

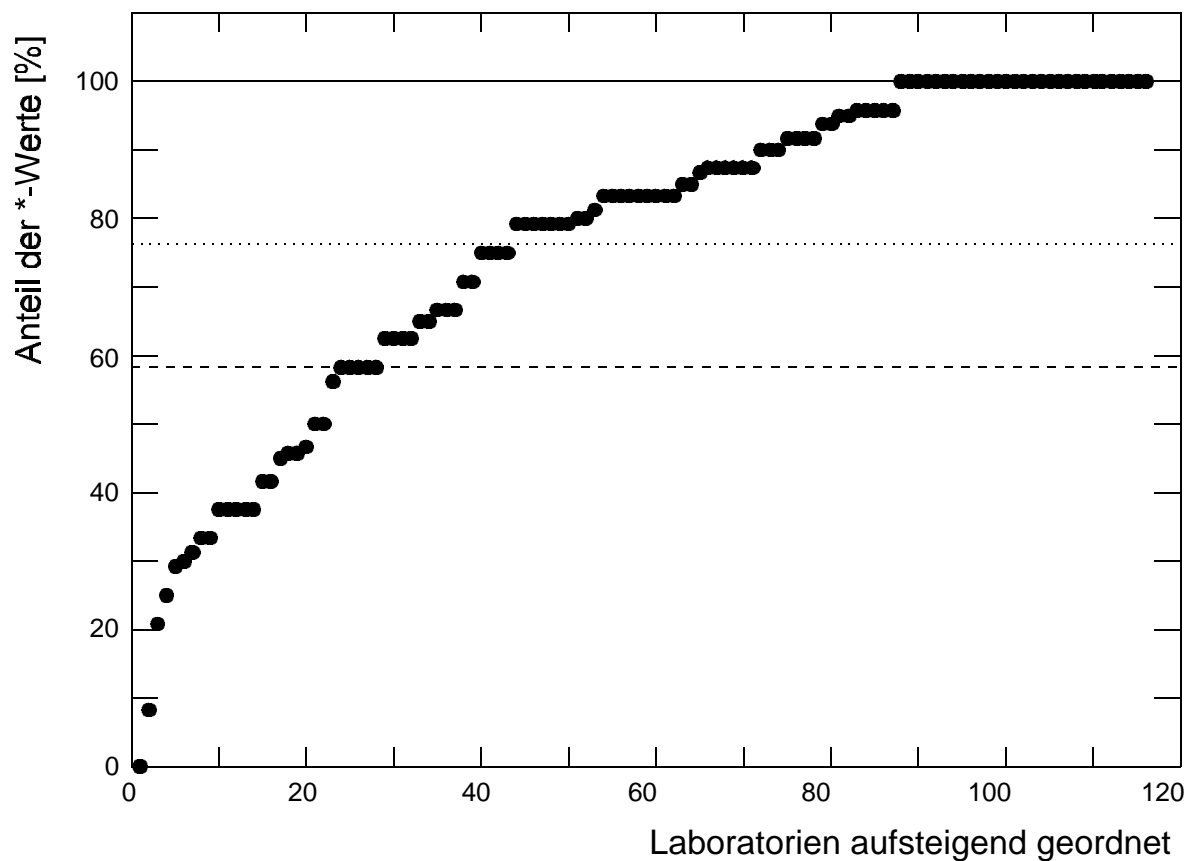
---

## Ringversuch 1/1999

Parameter: Atrazin  
Simazin  
Desethylatrazin  
Hexazinon  
Bromazil  
2,6-Dichlorbenzamid

AQS-Leitstelle am  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und  
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart  
Bandtäle, 70569 Stuttgart

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr  
Baden-Württemberg

**Verteilung der akzeptablen (mit \* versehenen) Werte (nur Einzelstoffanalytik)**

Anteil der Stern-Werte der Laboratorien (RV 1/99)

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

**Einzelstoffanalytik**

133 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 117 Laboratorien Ergebnisse mit 2554 Einzelwerten eingesandt, von denen 1945 (entspr. 76,16 %) als akzeptabel bewertet werden konnten. Bei 29 Laboratorien lagen alle gültigen, abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich, bei 3 Laboratorien waren alle Werte im Bereich der einfachen Standardabweichung (Kennzeichnung mit Ausrufezeichen). Alle drei Laboratorien hatten sechs Parameter bestimmt.

### 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, als um so besser "bestimmbar" kann der betreffende Parameter gelten.

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.

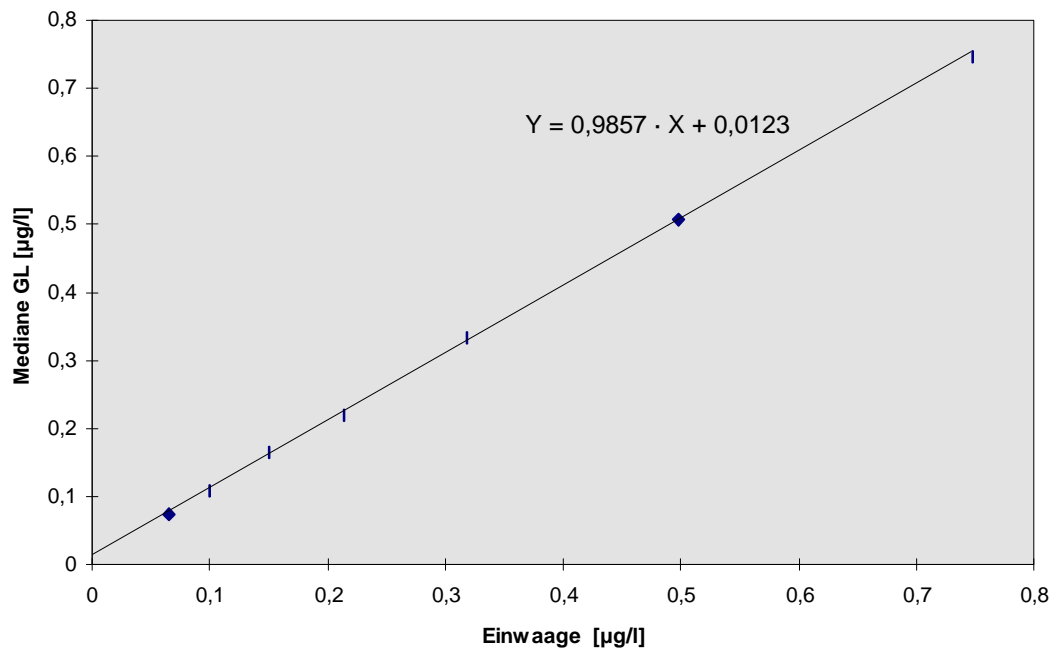
In den Ergebnisbewertungsblättern, die jedem Labor gesondert zugehen, sind Werte, die innerhalb des Rechtecks liegen, durch ein "+" markiert.

### 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.

**Matrix**

Die verwendete Grundwassermatrix enthielt Spuren von Desethylatrazin und Atrazin. Die Matrixgehalten wurde aus den Ergebnissen der „guten Laboratorien“ (siehe oben, Qualitätsprüfung der Datensätze) durch lineare Regression in der Auftragung Mediane über Einwaagen ermittelt. Dies entspricht in etwa der Vorgehensweise beim Standardadditionsverfahren. Aus der Extrapolation auf Null kann ein statistisch sehr gut abgesicherter Wert für den Matrixgehalt errechnet werden.

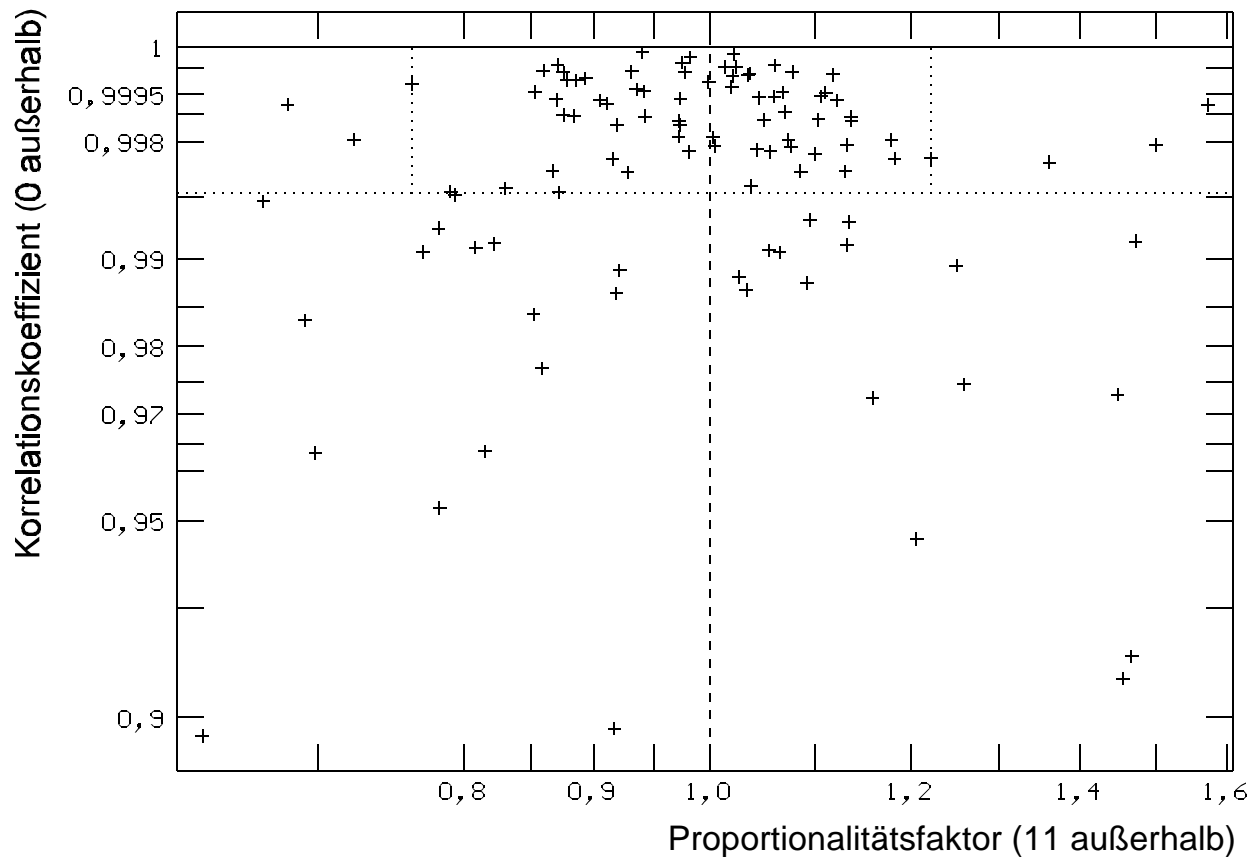
**Matrixgehalt**

**Abb. 2:** Mediane der „guten Laboratorien“ gegen die Aufstockungen der Matrix

Der Matrixgehalt ergibt sich damit zu 0,0123 µg/l Atrazin.

Atrazin

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



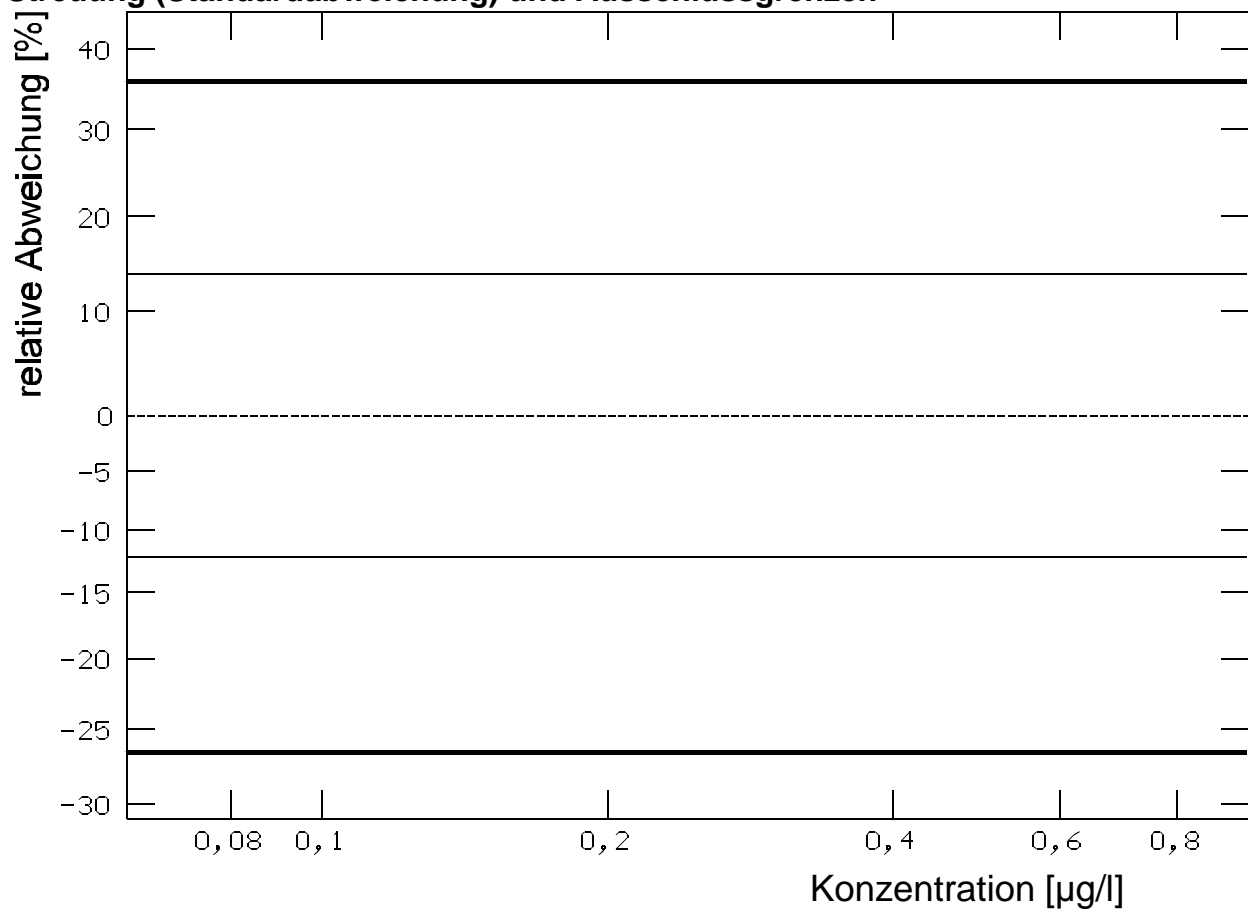
**Abb. 3:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor b: 0,000).

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

Proportionalitätsfaktor:  $0,7627 \leq F_p \leq 1,2226$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99520$

Atrazin

**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen****Ausschlussgrenzen Atrazin, RV 1/99,  $b=0,000$** 

**Abb. 4:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,000$ )

Ausgeschlossene Werte: 90 von 465, entspr. 19,4 %  
davon 54 zu niedrig und 36 zu hoch.

**Bemerkungen:**

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit -0,9% statistisch nur *zufällig* vom (matrixkorrigierten) Sollwert ab.

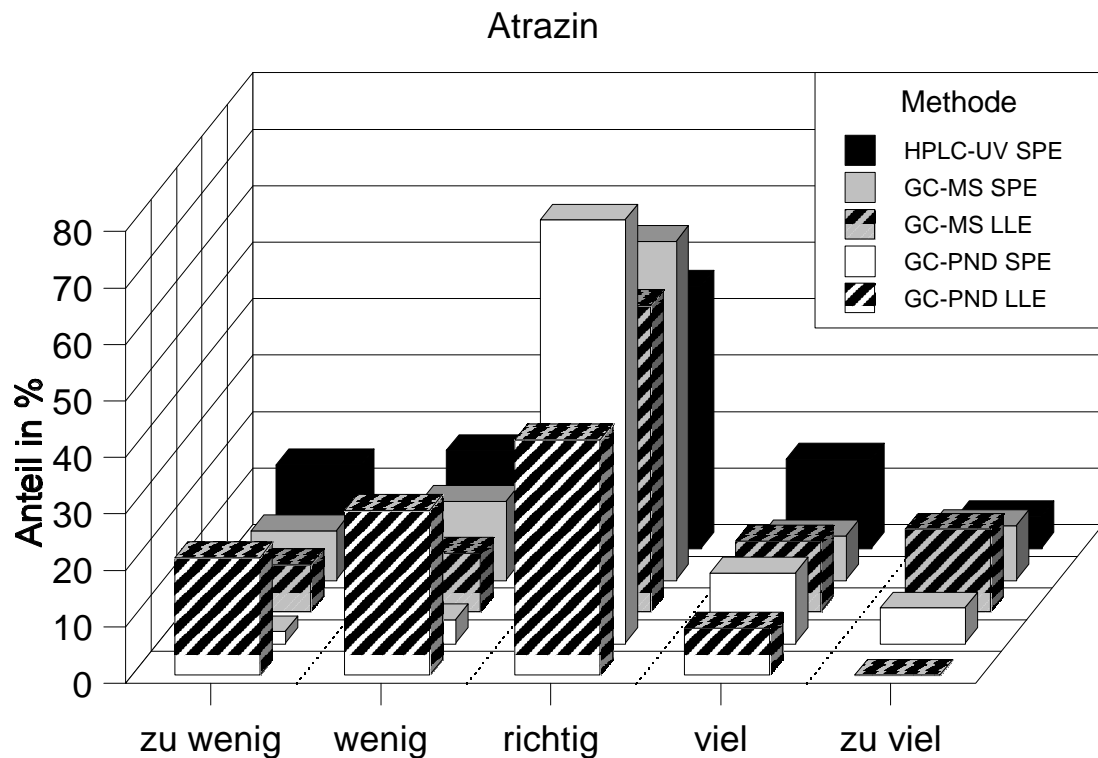
**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>1</sup>**

Atrazin	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	1	1	1	0	1	
%	25,0	25,0	25,0	0,0	25,0	0,9
Keine Angabe	4	2	13	4	1	
%	16,7	8,3	54,2	16,7	4,2	5,1
HPLC-UV SPE	29	34	91	31	11	
F12 %	14,8	17,3	46,4	15,8	5,6	42,0
HPLC-UV LLE	0	0	4	2	2	
%	0,0	0,0	50,0	25,0	25,0	1,7
GC-PND SPE	1	2	36	6	3	
F6 %	2,1	4,2	75,0	12,5	6,3	10,3
GC-PND LLE	5	7	10	2	0	
%	20,8	29,2	41,7	8,3	0,0	5,1
GC-MS SPE	10	16	69	9	11	
%	8,7	13,9	60,0	7,8	9,6	24,6
GC-MS LLE	4	5	26	6	7	
%	8,3	10,4	54,2	12,5	14,6	10,3
Summe	54	67	250	60	36	
%	11,6	14,3	53,5	12,8	7,7	

LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion; GC-PND = Gaschromatographie mit Phosphor-Stickstoff-Detektor

<sup>1</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder





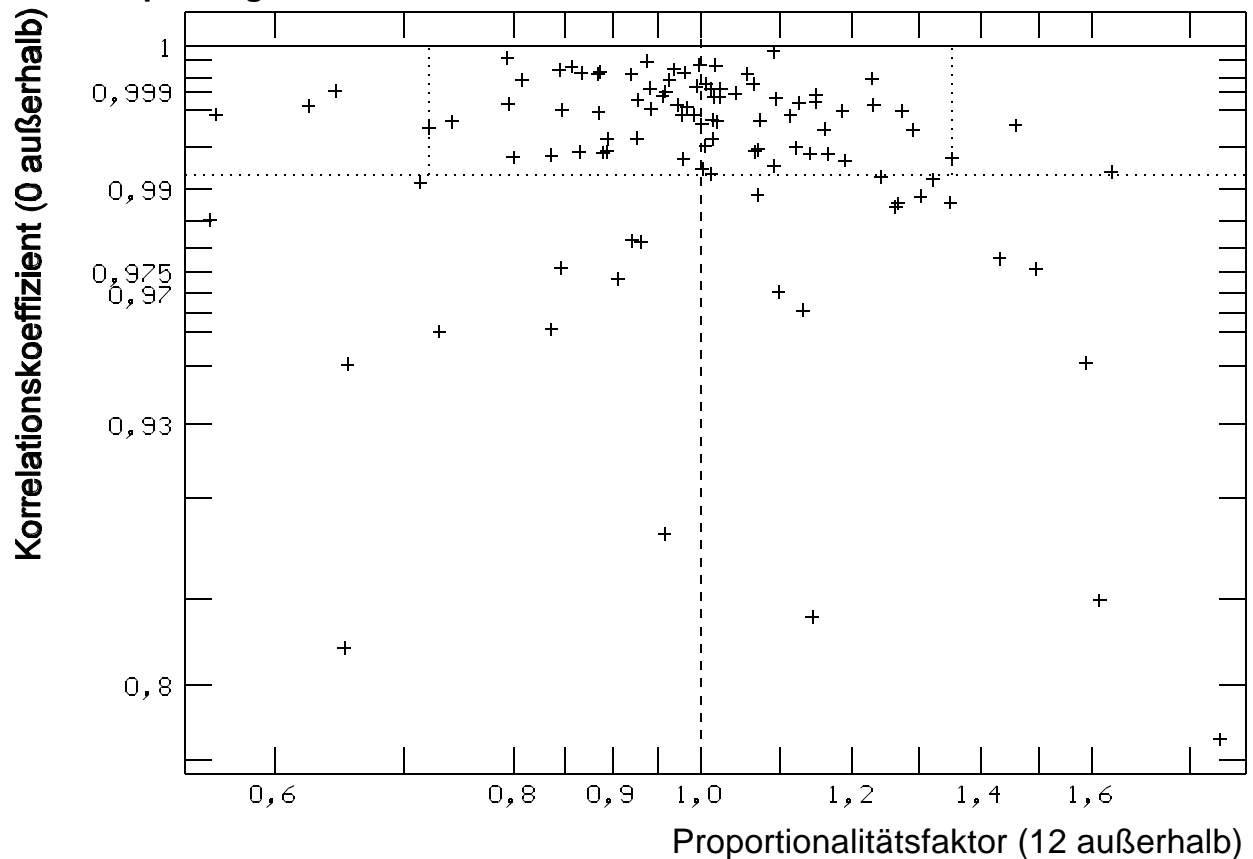
**Abb. 5:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Die mit Flüssig-flüssig-Extraktion ermittelten Werte zeigen eine größere Streuung. Die Anzahl der Werte ist jedoch gering, so dass sich die Frage nach der Signifikanz dieses Unterschiedes stellt.

Simazin

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

Qualität der Datensätze, Simazin, RV 1/99,  $b=0,390$ 

**Abb. 6:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,390$ ).

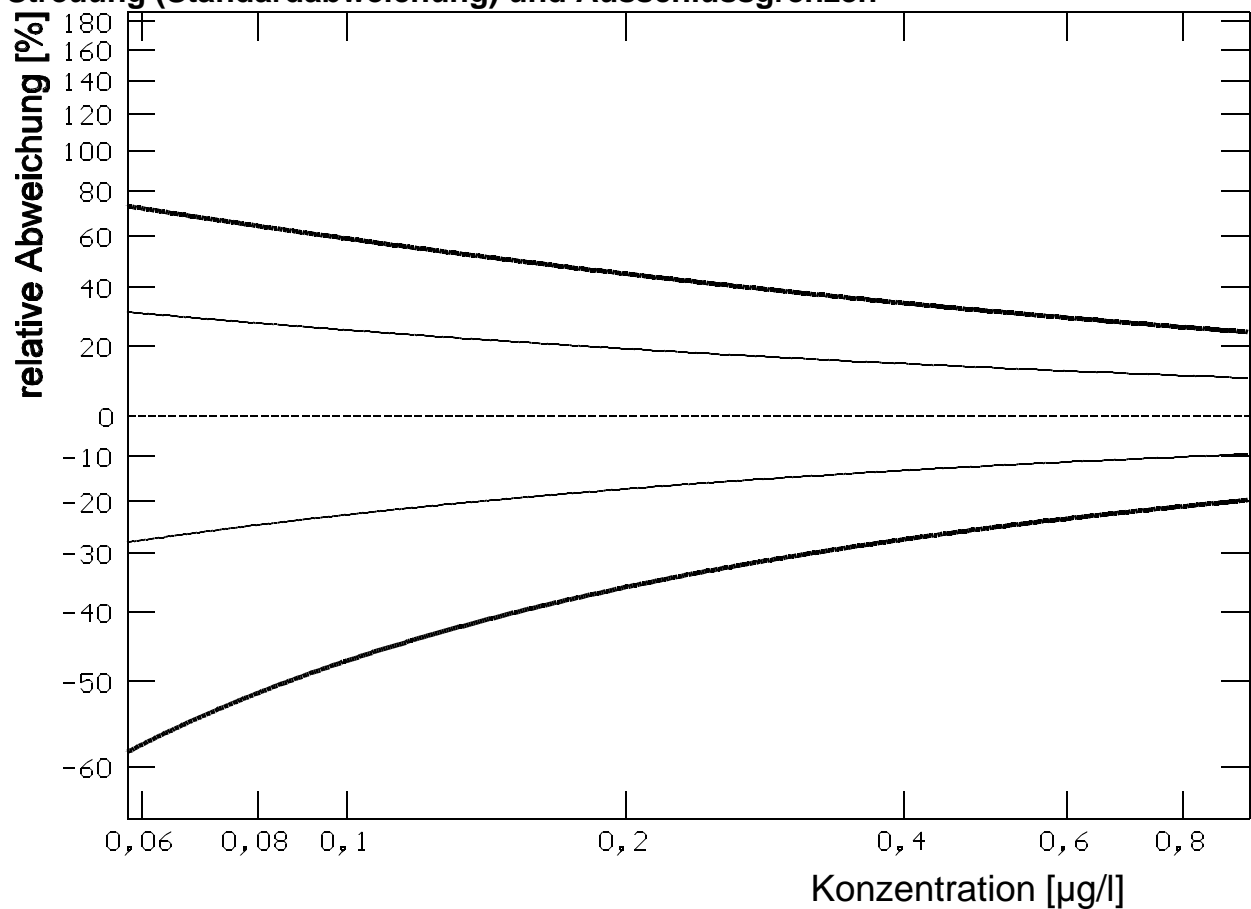
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,7219 \leq F_p \leq 1,3532$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99183$

Simazin

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Simazin, RV 1/99,  $b=0,390$ 

**Abb. 7:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,390$ )

Ausgeschlossene Werte: 90 von 463, entspr. 19,4 %  
davon 31 zu niedrig und 59 zu hoch.

## Bemerkungen:

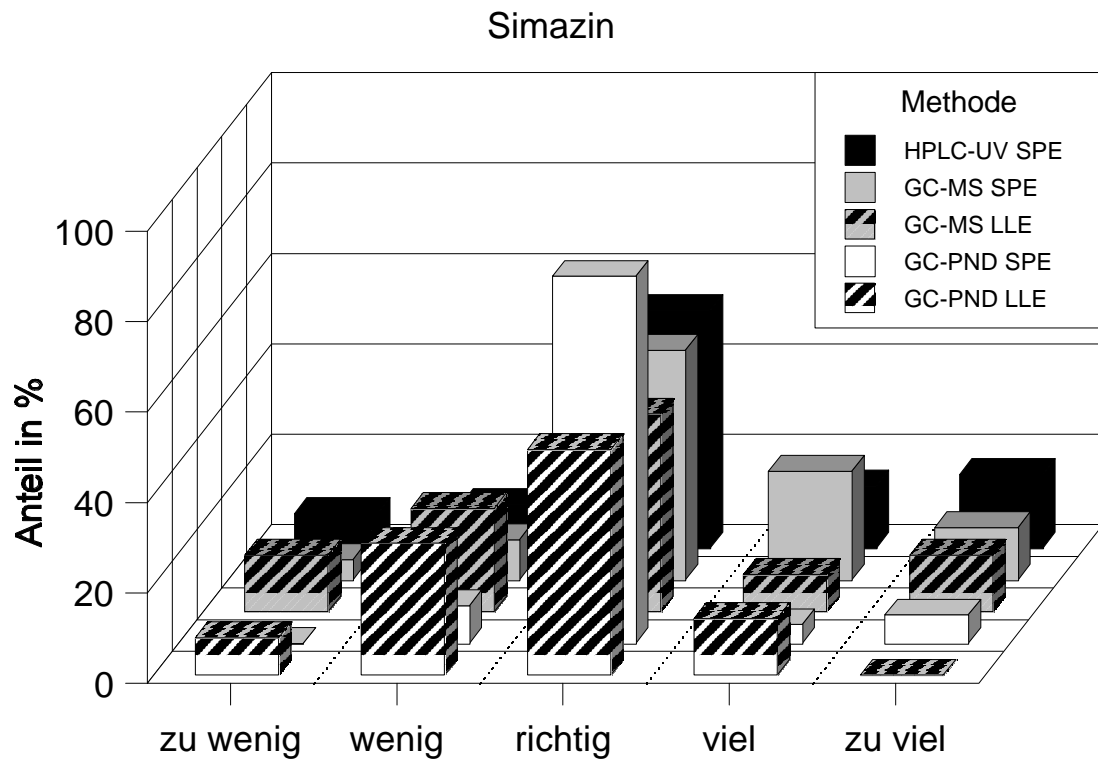
Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit 0,7% statistisch nur *zufällig* vom Sollwert ab.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>2</sup>**

Simazin	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
Andere Methode	1	1	2	0	0	
%	25,0	25,0	50,0	0,0	0,0	0,9
Keine Angabe	2	5	9	7	1	
%	8,3	20,8	37,5	29,2	4,2	5,2
HPLC-UV SPE	15	19	103	27	32	
F12 %	7,7	9,7	52,6	13,8	16,3	42,2
HPLC-UV LLE	0	2	2	0	4	
%	0,0	25,0	25,0	0,0	50,0	1,7
GC-PND SPE	0	4	39	2	3	
F6 %	0,0	8,3	81,3	4,2	6,3	10,3
GC-PND LLE	2	7	12	3	0	
%	8,3	29,2	50,0	12,5	0,0	5,2
GC-MS SPE	5	10	57	27	13	
%	4,5	8,9	50,9	24,1	11,6	24,1
GC-MS LLE	6	11	21	4	6	
%	12,5	22,9	43,8	8,3	12,5	10,3
Summe	31	59	245	70	59	
%	6,7	12,7	52,8	15,1	12,7	

LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion; GC-PND = Gaschromatographie mit Phosphor-Stickstoff-Detektor

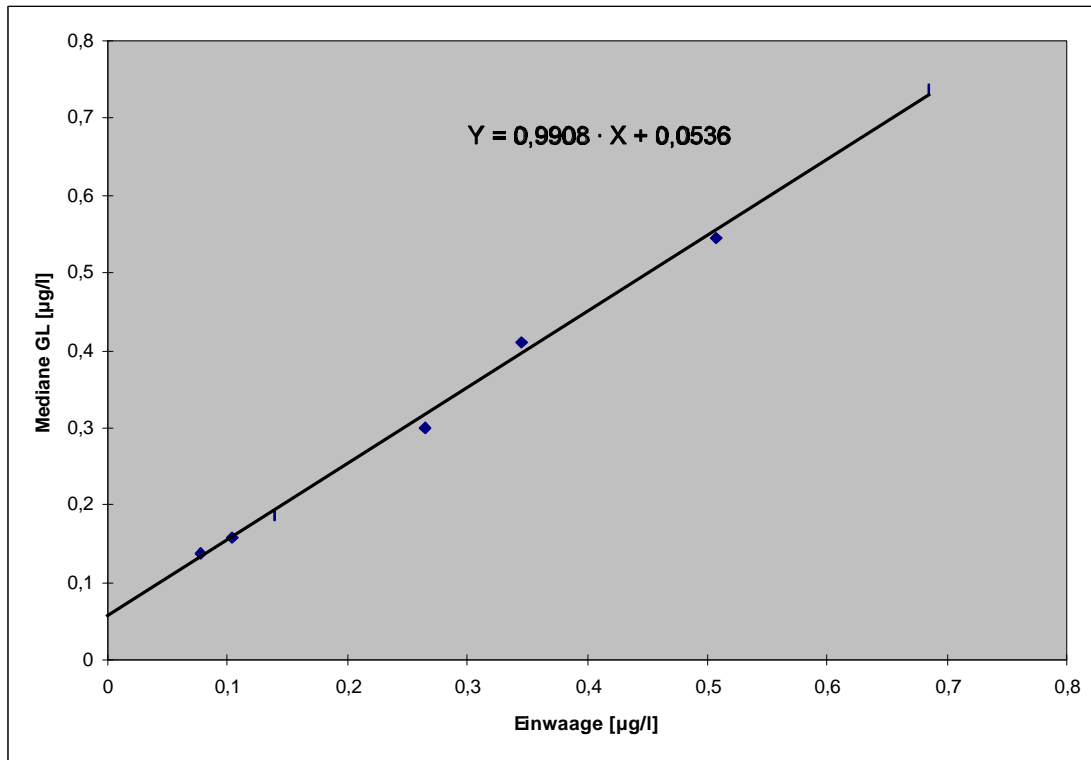
<sup>2</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



**Abb. 8:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

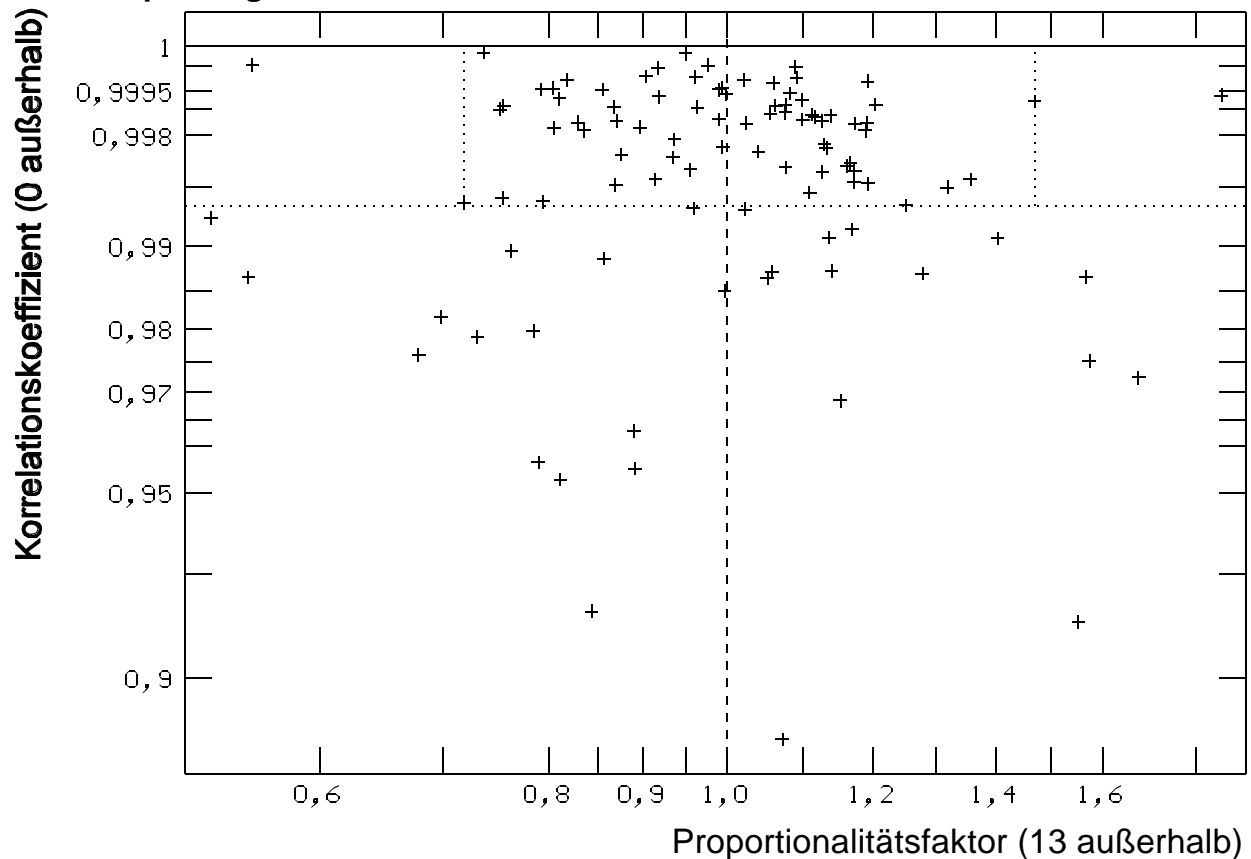
Die mit GC-PND und Festphasenextraktion ermittelten Daten zeichnen sich durch eine schmalere Verteilung und geringe Ausreißerquote aus.

**Matrixgehalt**

**Abb. 9:** Mediane der „guten Laboratorien“ gegen die Aufstockungen der Matrix  
Der Matrixgehalt ergibt sich damit zu 0,0536 µg/l Desethylatrazin.

## Desethylatrazin

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Datensätze, Desethylatrazin, RV 1/99,  $b=0,010$

**Abb. 10:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,010$ ).

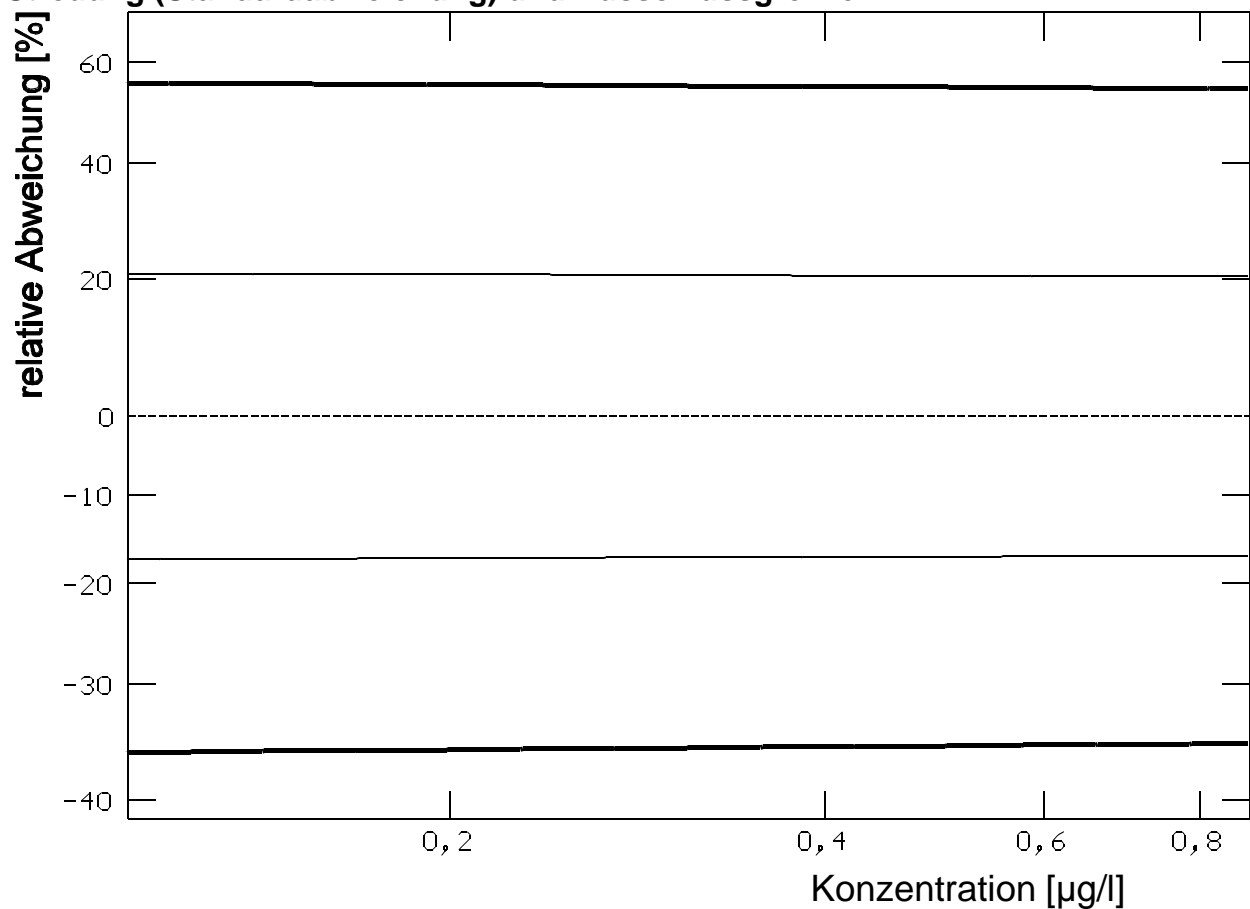
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,7193 \leq F_p \leq 1,4702$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99360$

Desethylatrazin

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Desethylatrazin, RV 1/99,  $b=0,010$ 

**Abb. 11:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,010$ )

Ausgeschlossene Werte: 85 von 460, entspr. 18,5 %  
davon 55 zu niedrig und 30 zu hoch.

## Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit 0,4% statistisch nur *zufällig* vom (matrixkorrigierten) Sollwert ab.

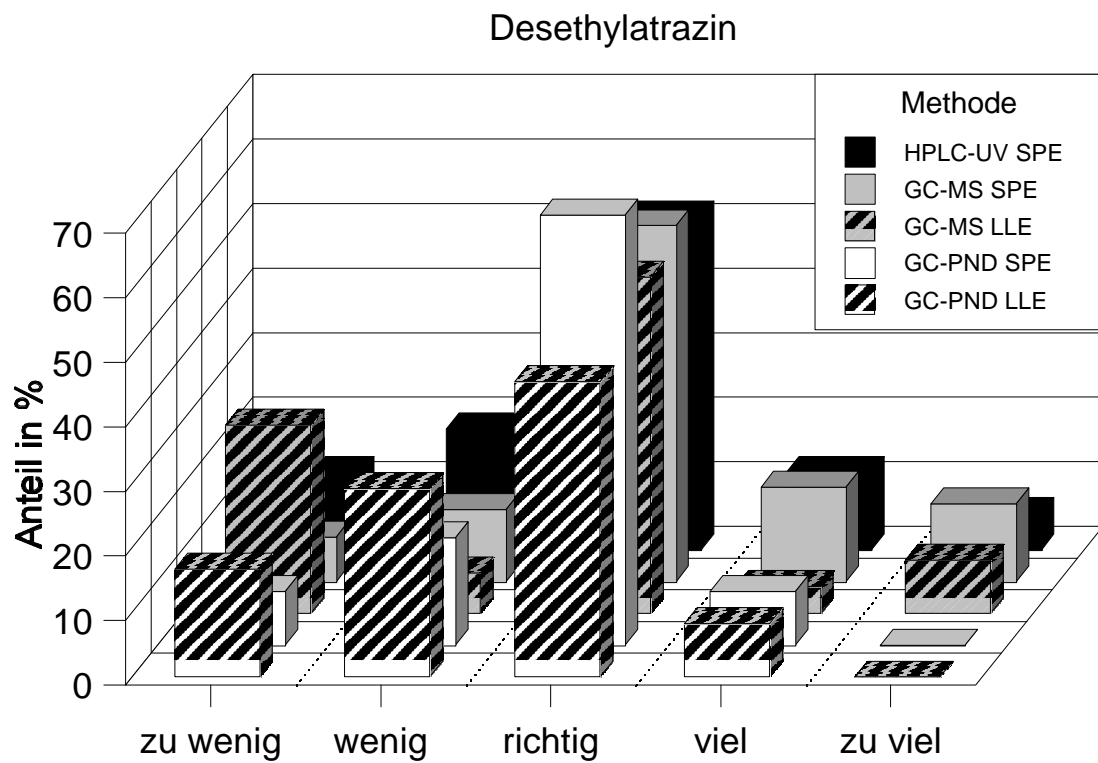


**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>3</sup>**

Desethylatrazin	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
Keine Angabe	2	4	13	4	1	
%	8,3	16,7	54,2	16,7	4,2	5,2
HPLC-UV SPE	23	36	99	23	11	
F12 %	12,0	18,8	51,6	12,0	5,7	41,7
HPLC-UV LLE	0	0	6	2	0	
%	0,0	0,0	75,0	25,0	0,0	1,7
GC-PND SPE	4	8	32	4	0	
F6 %	8,3	16,7	66,7	8,3	0,0	10,4
GC-PND LLE	4	7	11	2	0	
%	16,7	29,2	45,8	8,3	0,0	5,2
GC-MS SPE	8	13	64	17	14	
%	6,9	11,2	55,2	14,7	12,1	25,2
GC-MS LLE	14	3	25	2	4	
%	29,2	6,3	52,1	4,2	8,3	10,4
Summe	55	71	250	54	30	
%	12,0	15,4	54,3	11,7	6,5	

LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion; GC-PND = Gaschromatographie mit Phosphor-Stickstoff-Detektor

<sup>3</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



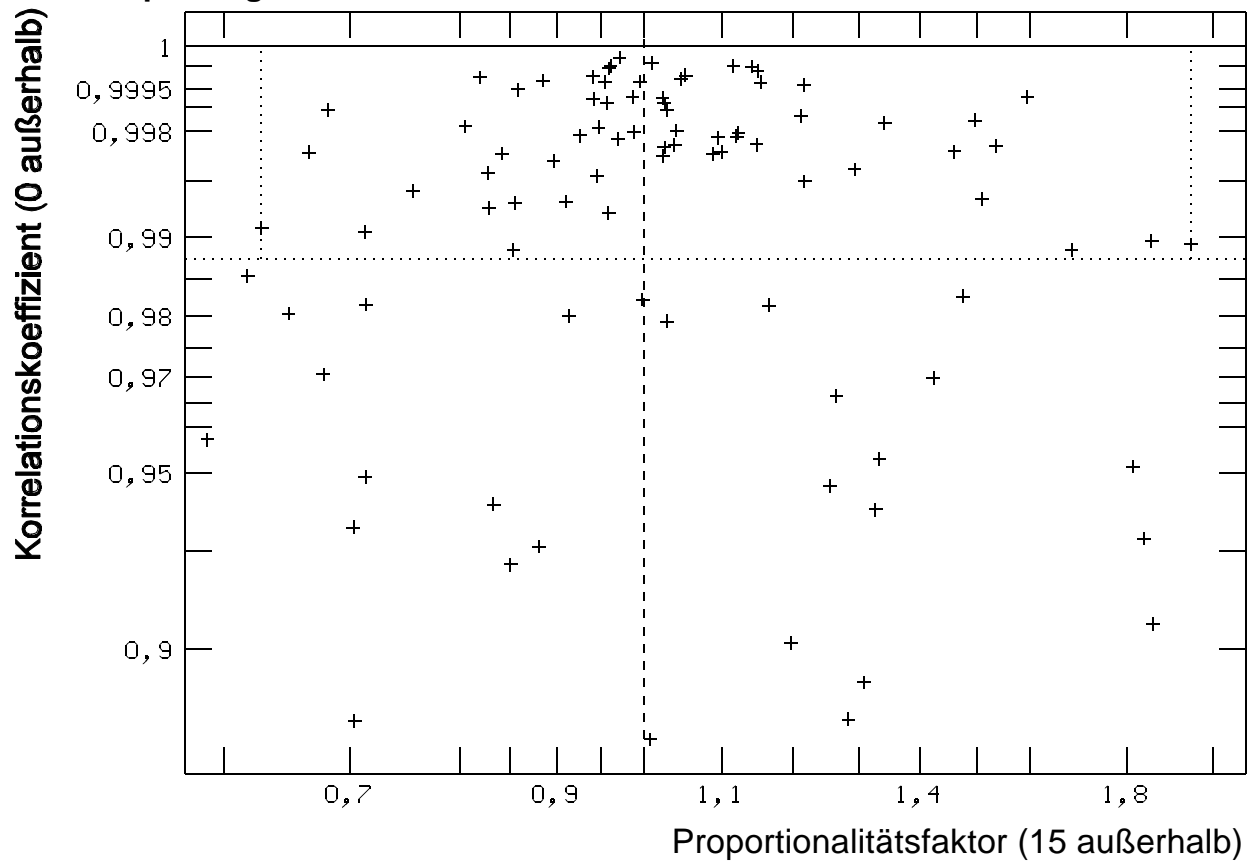
**Abb. 12:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Methoden festgestellt werden.

Hexazinon

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Datensätze, Hexazinon, RV 1/99,  $b=0,098$

**Abb. 13:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,098$ ).

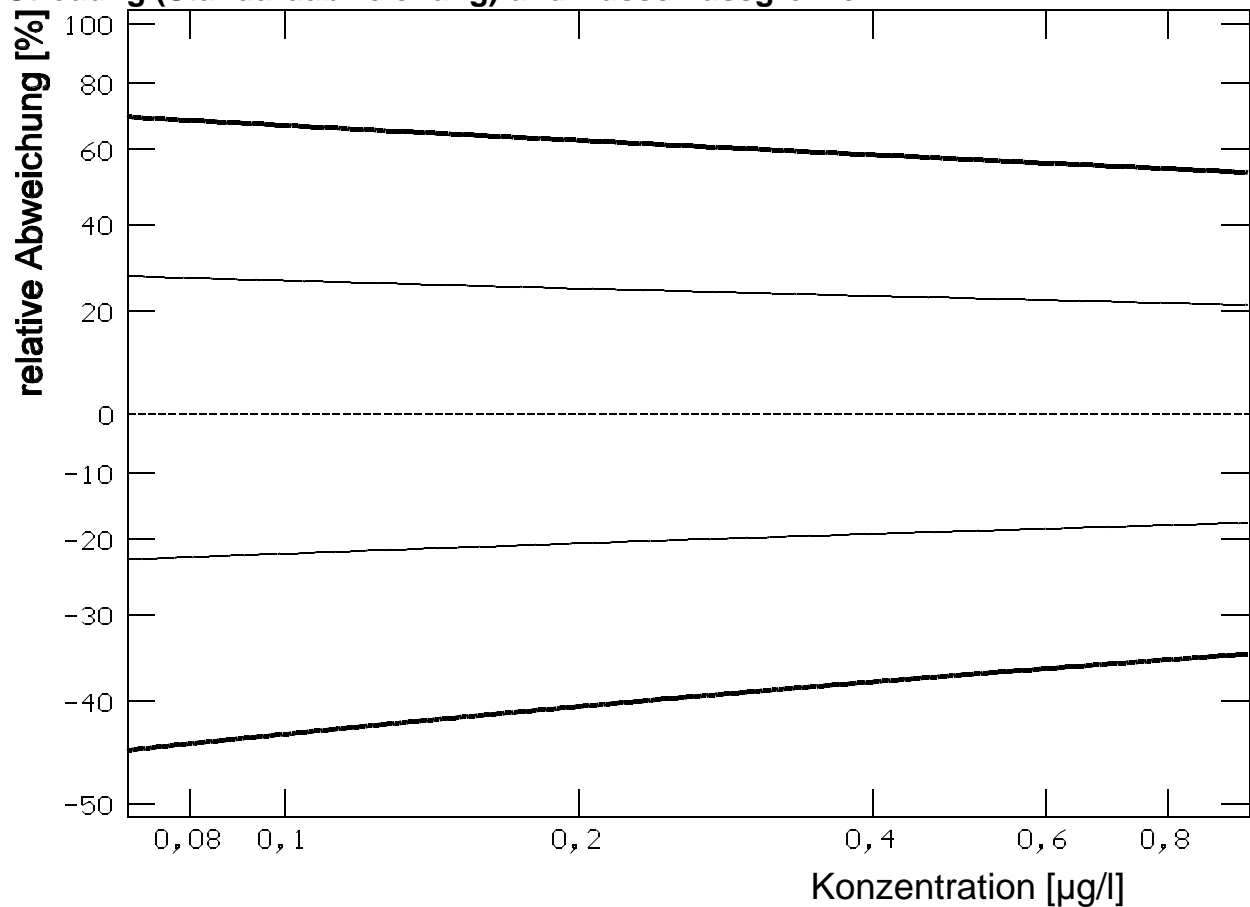
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,6283 \leq F_p \leq 1,9470$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,98756$

Hexazinon

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Hexazinon, RV 1/99,  $b=0,098$ 

**Abb. 14:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,098$ )

Ausgeschlossene Werte: 100 von 422, entspr. 23,7 %  
davon 40 zu niedrig und 60 zu hoch.

## Bemerkungen:

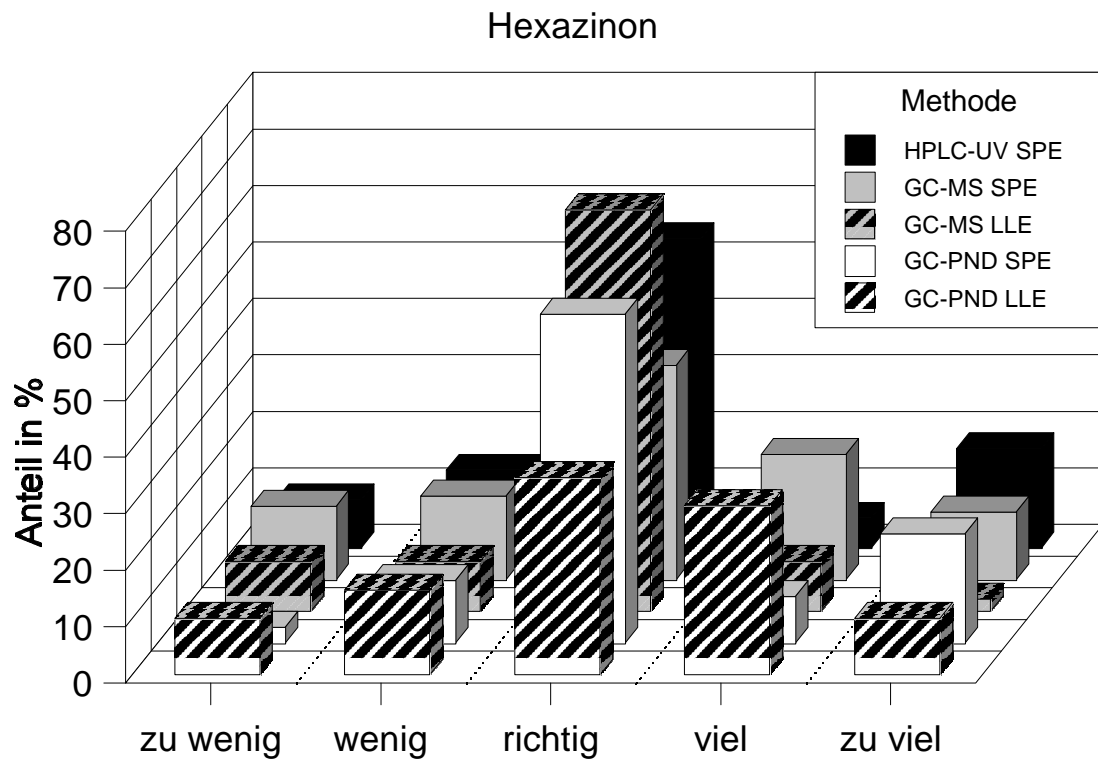
Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit -0,2% statistisch nur *zufällig* vom Sollwert ab.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>4</sup>**

Hexazinon	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Keine Angabe	3	6	11	0	0	
%	15,0	30,0	55,0	0,0	0,0	4,7
HPLC-UV SPE	16	26	103	10	33	
F12 %	8,5	13,8	54,8	5,3	17,6	44,2
HPLC-UV LLE	0	0	3	1	4	
%	0,0	0,0	37,5	12,5	50,0	1,9
GC-PND SPE	1	4	21	3	7	
F6 %	2,8	11,1	58,3	8,3	19,4	8,5
GC-PND LLE	2	3	7	6	2	
%	10,0	15,0	35,0	30,0	10,0	4,7
GC-MS SPE	14	16	41	24	13	
%	13,0	14,8	38,0	22,2	12,0	25,4
GC-MS LLE	4	4	32	4	1	
%	8,9	8,9	71,1	8,9	2,2	10,6
Summe	40	59	218	48	60	
%	9,4	13,9	51,3	11,3	14,1	

LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion; GC-PND = Gaschromatographie mit Phosphor-Stickstoff-Detektor

<sup>4</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

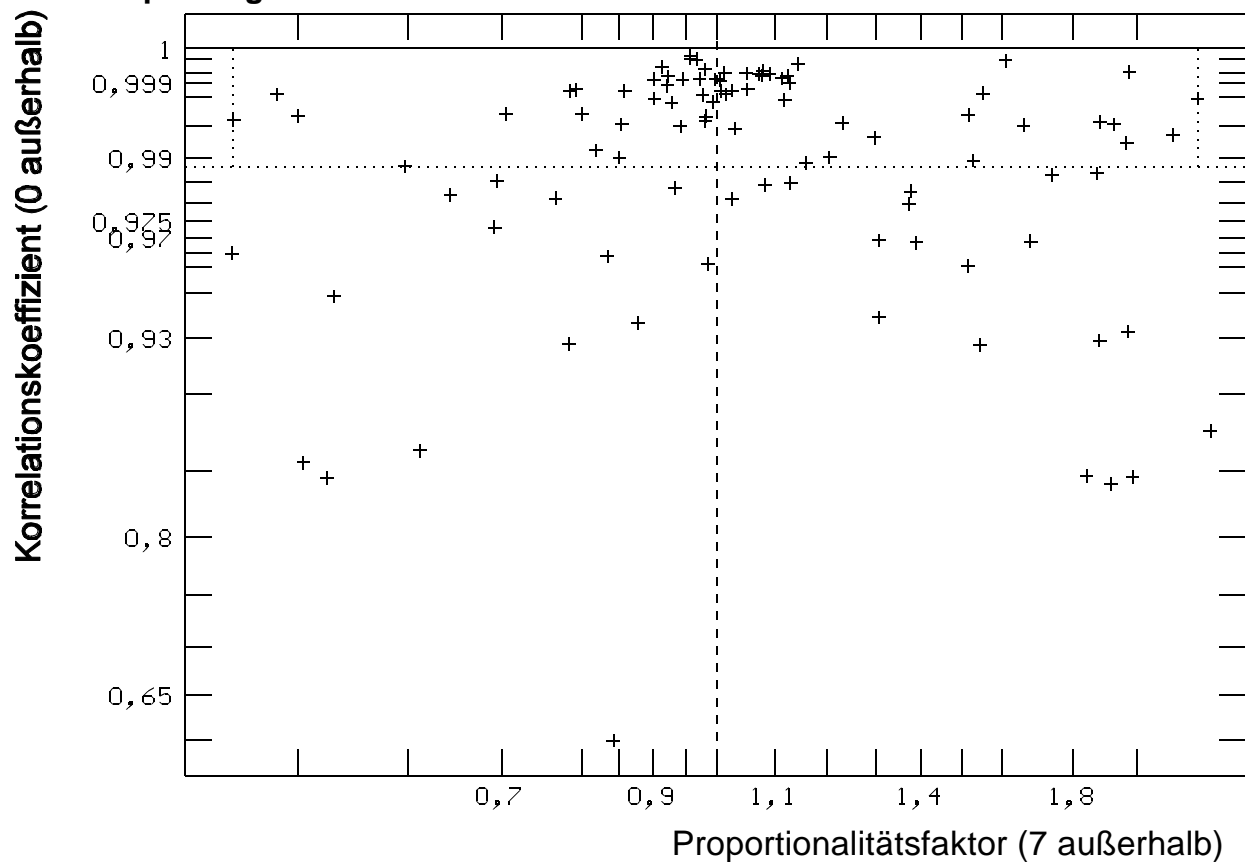


**Abb. 15:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Die mit GC-MS SPE und GC-PND LLE ermittelten Werte zeigen eine breitere Verteilung.

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Datensätze, Bromazil, RV 1/99,  $b=0,545$

**Abb. 16:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,545$ ).

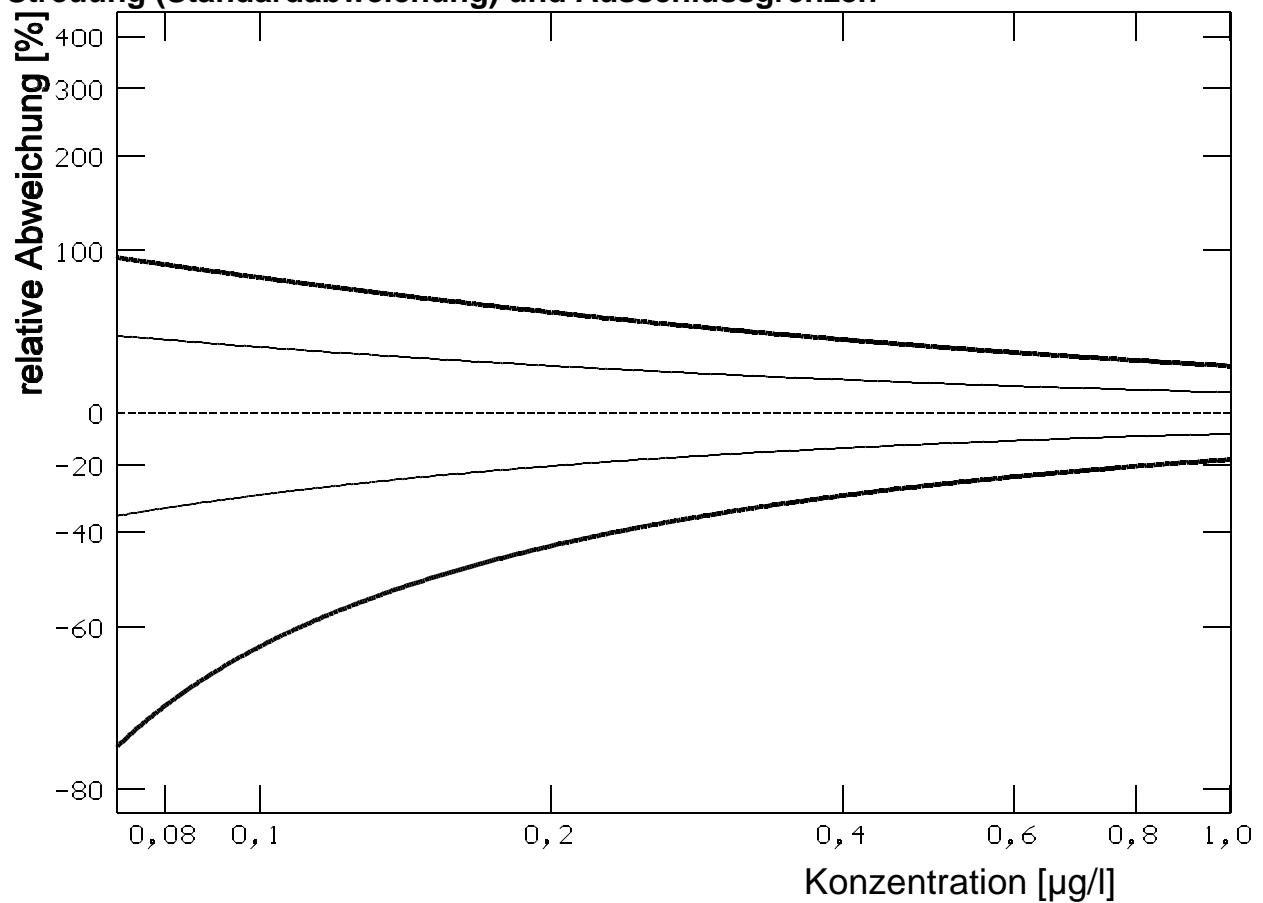
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,4498 \leq F_p \leq 2,2122$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,98806$

Bromazil

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Bromazil, RV 1/99,  $b=0,545$ 

**Abb. 17:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,545$ )

Ausgeschlossene Werte: 152 von 412, entspr. 36,9 %  
davon 53 zu niedrig und 99 zu hoch.

## Bemerkungen:

Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit 0,6% statistisch nur *zufällig* vom Sollwert ab.  
Insgesamt ist die Ausreißerquote außerordentlich hoch.

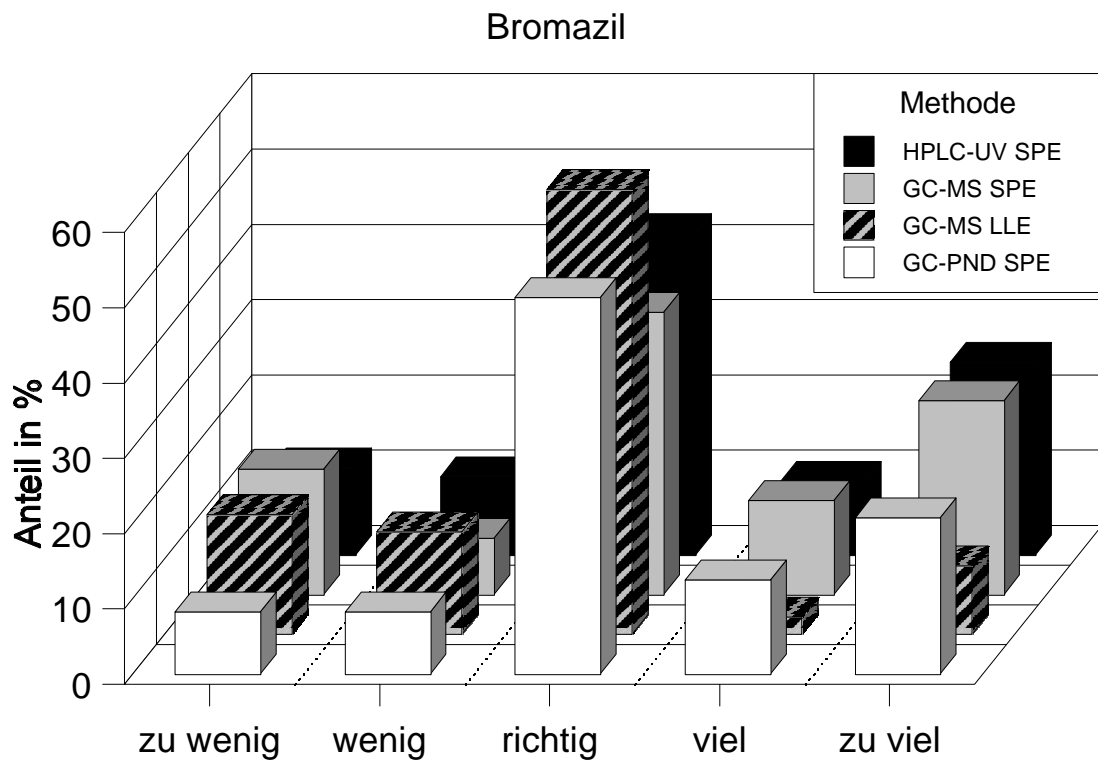


**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>5</sup>**

Bromazil	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Keine Angabe	5	1	5	4	5	
%	25,0	5,0	25,0	20,0	25,0	4,9
GC-ECD	0	0	4	5	7	
%	0,0	0,0	25,0	31,3	43,8	3,9
HPLC-UV SPE	19	17	70	16	42	
F12 %	11,6	10,4	42,7	9,8	25,6	39,8
HPLC-UV LLE	0	0	5	2	1	
%	0,0	0,0	62,5	25,0	12,5	1,9
GC-PND SPE	2	2	12	3	5	
F6 %	8,3	8,3	50,0	12,5	20,8	5,8
GC-PND LLE	0	1	11	0	4	
%	0,0	6,3	68,8	0,0	25,0	3,9
GC-MS SPE	20	9	45	15	31	
%	16,7	7,5	37,5	12,5	25,8	29,1
GC-MS LLE	7	6	26	1	4	
%	15,9	13,6	59,1	2,3	9,1	10,7
Summe	53	36	178	46	99	
%	12,9	8,7	43,2	11,2	24,0	

LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion; GC-PND = Gaschromatographie mit Phosphor-Stickstoff-Detektor; GC-ECD = Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor

<sup>5</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder

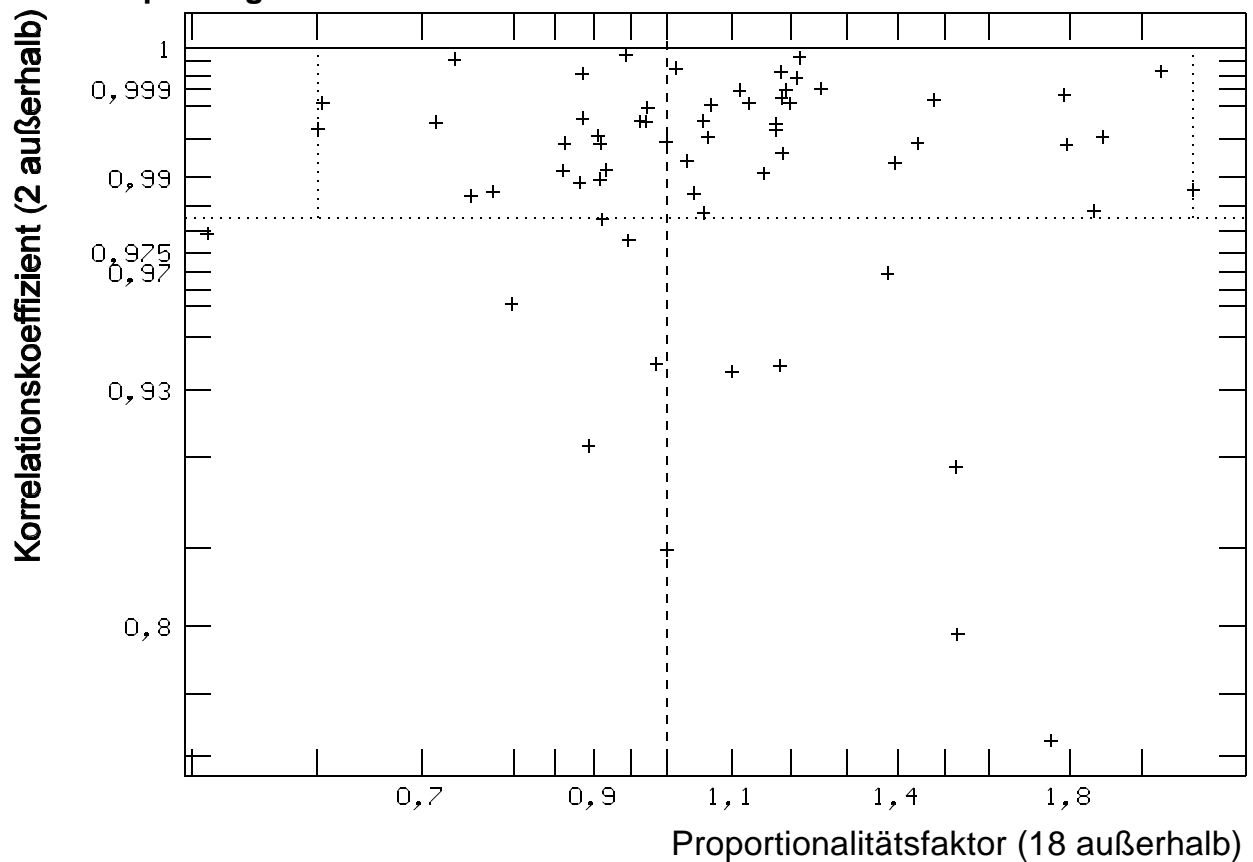


**Abb. 18:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Verfahren erkennbar.

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Datensätze, 2,6-Dichlorbenzamid, RV 1/99,  $b=0,091$

**Abb. 19:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,091$ ).

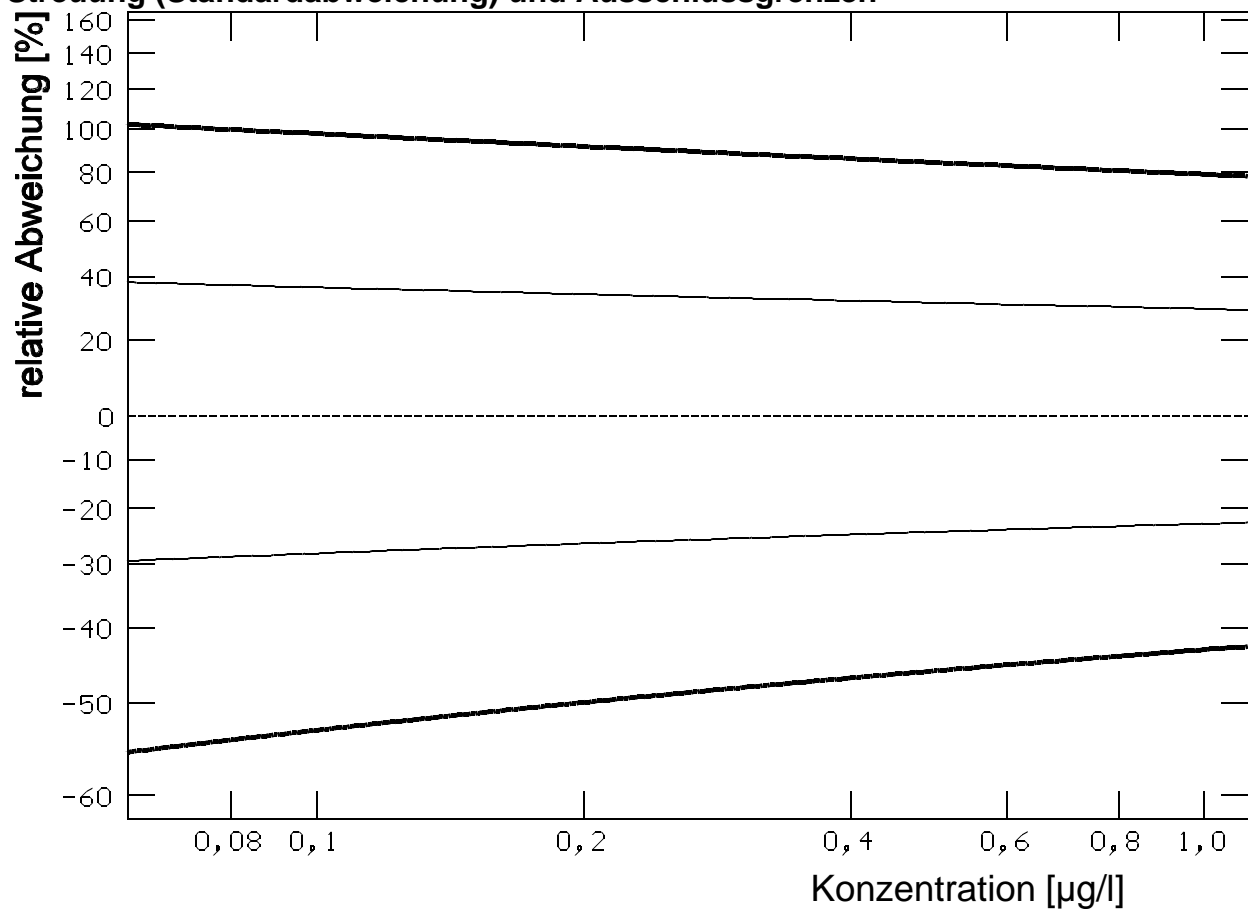
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,6015 \leq F_p \leq 2,1552$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,98273$

## 2,6-Dichlorbenzamid

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen 2,6-Dichlorbenzamid, RV 1/99,  $b=0,091$ 

**Abb. 20:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,091$ )

Ausgeschlossene Werte: 92 von 325, entspr. 28,3 %  
davon 35 zu niedrig und 57 zu hoch.

## Bemerkungen:

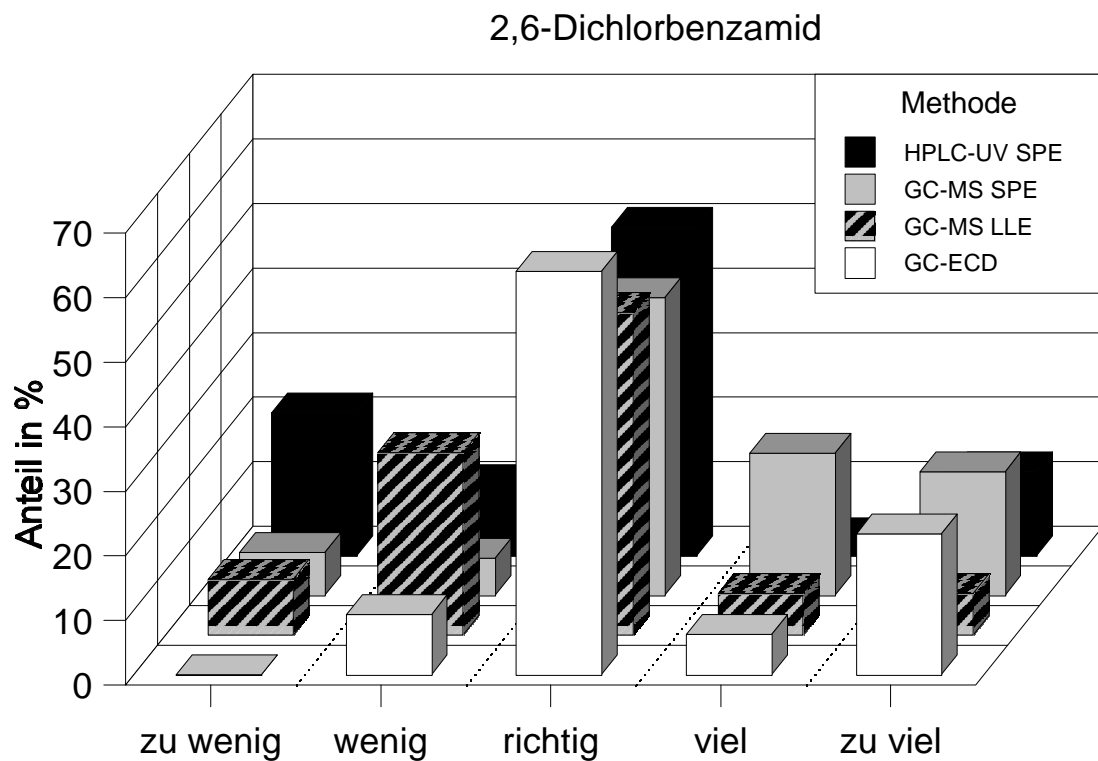
Der Mittelwert des ausreißerbereinigten normierten Datensatzes weicht mit 2,3% statistisch nur *zufällig* vom Sollwert ab.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>6</sup>**

2,6-Dichlorbenzamid	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Keine Angabe	0	2	7	2	5	
%	0,0	12,5	43,8	12,5	31,3	4,9
GC-ECD	0	3	20	2	7	
%	0,0	9,4	62,5	6,3	21,9	9,8
HPLC-UV SPE	24	12	55	3	14	
%	22,2	11,1	50,9	2,8	13,0	33,1
HPLC-UV LLE	0	0	0	0	4	
F12 %	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	1,2
GC-PND SPE	0	1	9	2	4	
F6 %	0,0	6,3	56,3	12,5	25,0	4,9
GC-MS SPE	7	6	48	23	20	
%	6,7	5,8	46,2	22,1	19,2	31,9
GC-MS LLE	4	13	23	3	3	
%	8,7	28,3	50,0	6,5	6,5	14,1
Summe	35	37	162	35	57	
%	10,7	11,4	49,7	10,7	17,5	

LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion; GC-PND = Gaschromatographie mit Phosphor-Stickstoff-Detektor; GC-ECD = Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor

<sup>6</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



**Abb. 21:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Auffällig sind die große Zahl an Überbefunden bei der GC-MS SPE und der Minderbefunde bei GC-MS LLE. Die mit HPLC ermittelten Werte zeigten einen großen Ausreißeranteil sowohl nach oben als auch nach unten.

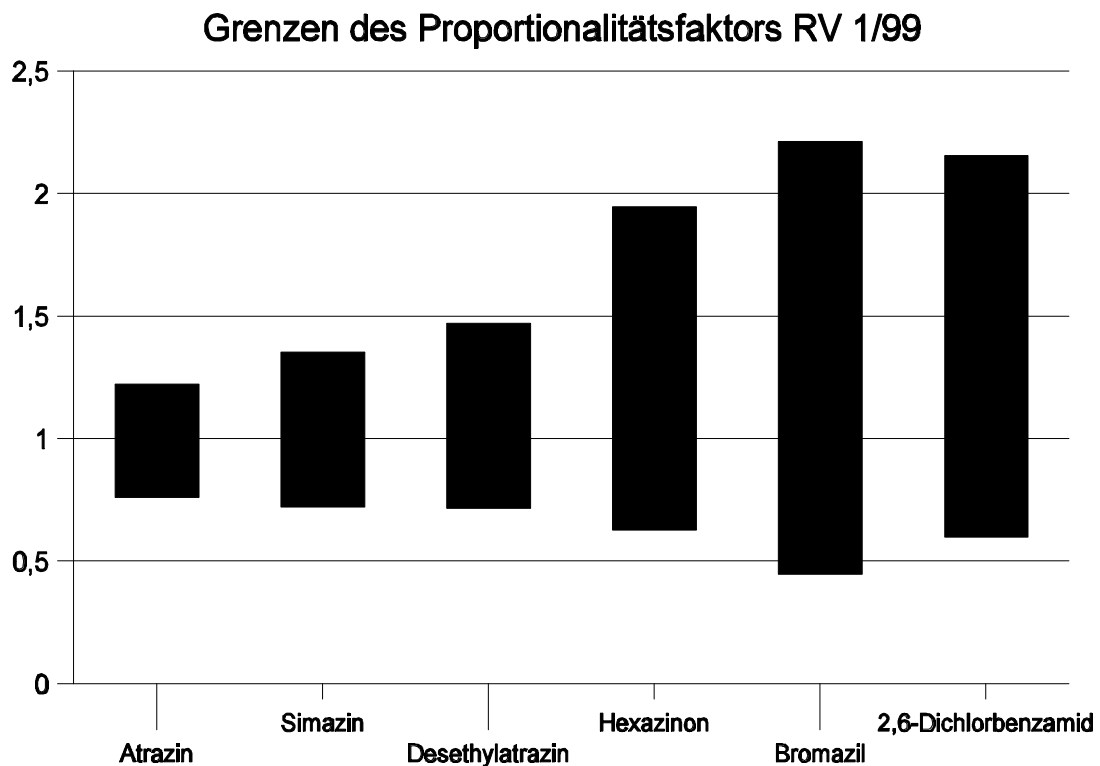
## Parameterübergreifende Bewertung

### Normierungskoeffizienten

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

Parameter	Normierungskoeffizient
Atrazin	0,000
Simazin	0,390
Desethylatrazin	0,010
Hexazinon	0,098
Bromazil	0,545
2,6-Dichlorbenzamid	0,091

Es zeigte sich bei Atrazin, Desethylatrazin, Hexazinon und 2,6-Dichlorbenzamid nur eine geringe Abhängigkeit der Variationskoeffizienten von der Konzentration der Analyte. Bei Simazin und Bromazil war diese jedoch sehr ausgeprägt.

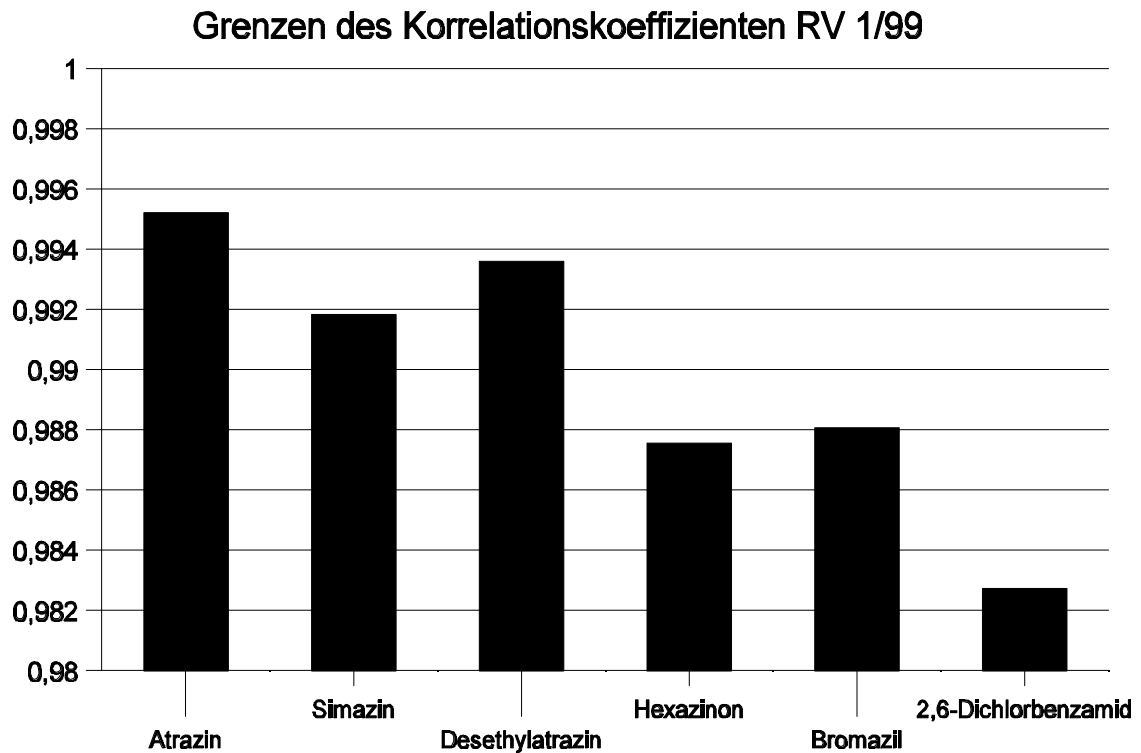
**Proportionalitätsfaktoren**

**Abb. 22:** Grenzen der Proportionalitätsfaktoren im Ringversuch 1/1999

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. 22 in einer Übersicht dargestellten Werte.

Auffällig sind besonders die geringen Schwankungen bei den Triazinen im Vergleich mit den anderen PSM.

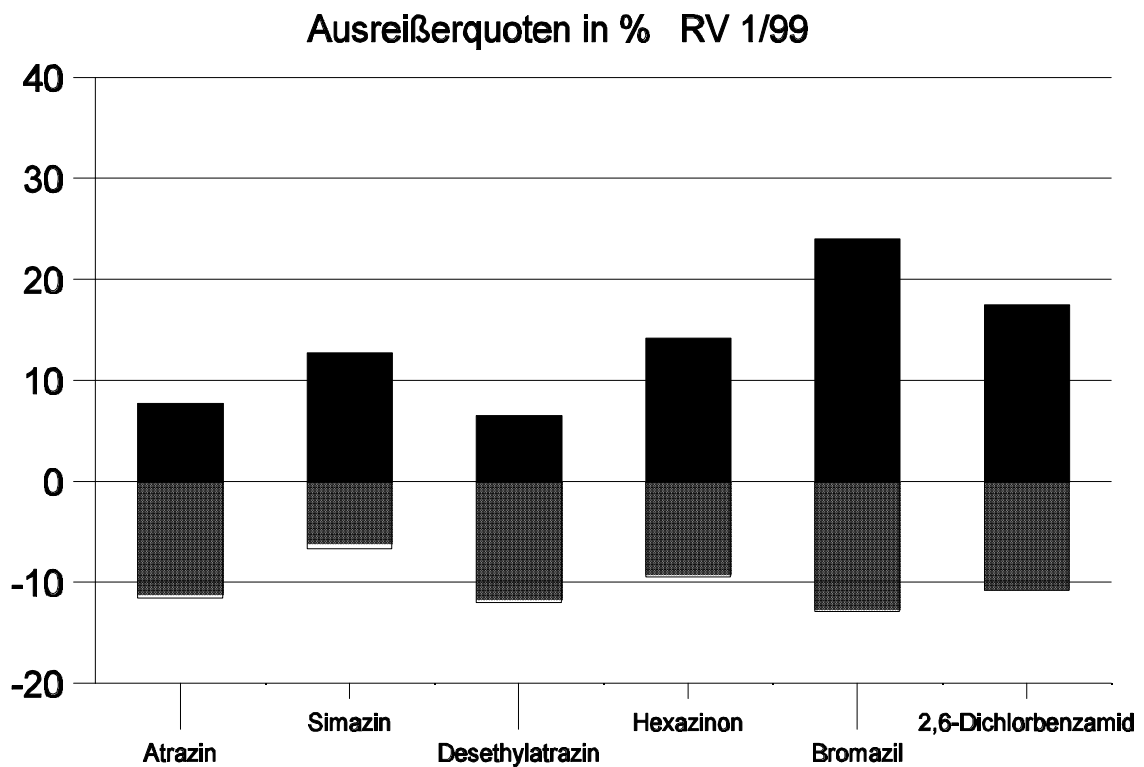


**Korrelationskoeffizienten**

**Abb. 23:** Grenzen des Korrelationskoeffizienten im Ringversuch 1/1999

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. 23 sind diese Grenzen für den vorliegenden Ringversuch dargestellt.

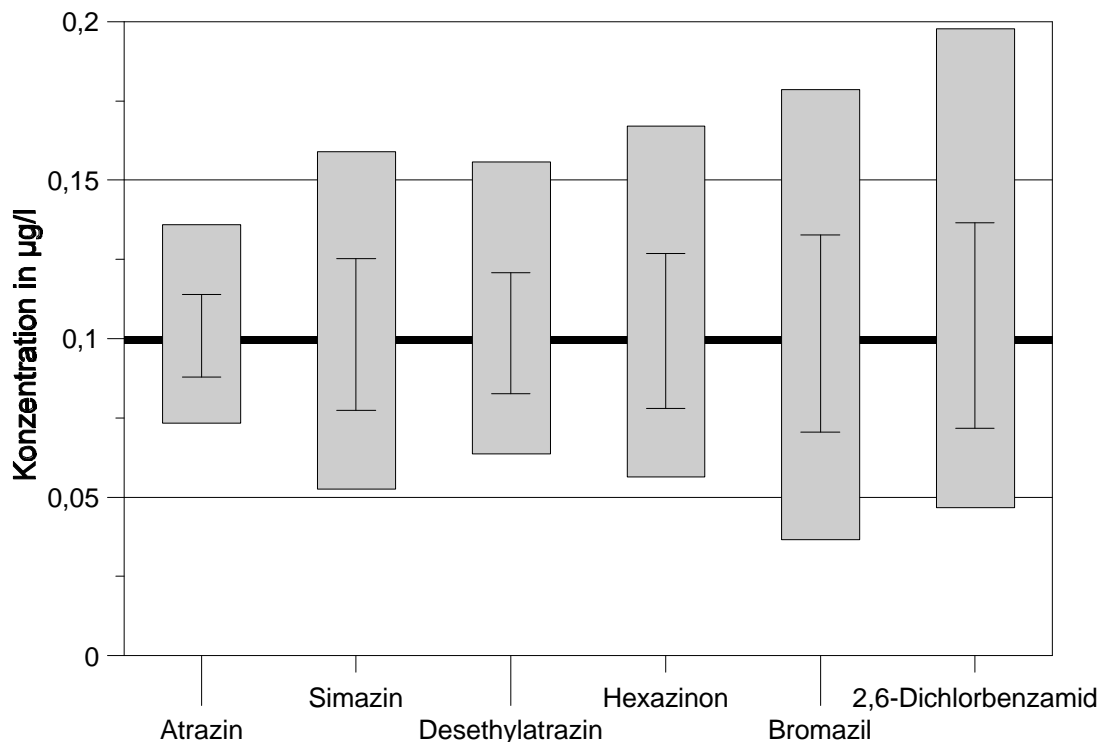
Auffällig sind auch hier die Unterschiede zwischen den Triazinen und den übrigen PBSM. Die Triazine konnten mit deutlich größerer Präzision bestimmt werden.

**Ausreißerquoten**

**Abb. 24:** Ausreißerquoten im Ringversuch 1/1999 im Vergleich

In Abb. 24 sind die Ausreißerquoten bei den verschiedenen Parametern dargestellt. Die hellen Balken repräsentieren Ausreißer durch Minderbefunde, die dunklen die durch Überbefunde.

Eine geringe Ausreißerquote bedeutet - bedingt durch die verwendete Auswertemethodik - eine geringe Variabilität der Qualität der Labore, d.h. die Analytik ist gleichmäßig gut oder schlecht. Eine höhere Ausreißerquote bedeutet eine größere Variabilität der Laboratorien. Auffällig sind die hohen Ausreißerquoten bei Bromazil und 2,6-Dichlorbenzamid.

**Ausschlussgrenzen**

**Abb. 25:** Standardabweichung (dünne Linien) und Ausschlussgrenzen (Balken) im Ringversuch 1/99 für das Konzentrationsniveau 0,1 µg/l.

In Abb. 25 sind für das Konzentrationsniveau 0,1 µg/l die Ausschlussgrenzen und die im 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.

Auffällig sind die breiten Ausschlussgrenzen beim Bromazil und 2,6-Dichlorbenzamid und die vergleichsweise engen Grenzen beim Atrazin.

## Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle sind die Erkenntnisse aus der parameterübergreifenden Bewertung zusammengefasst:

Parameter	Konzentrations- abhängigkeit	Richtigkeitsschwankungen der „guten“ Laboratorien	Präzision der „guten“ Laboratorien	Ausreißerquote	Ausschlussgrenzen
Atrazin	gering	gering	hoch	< 20 %	eng
Simazin	groß	gering	hoch	< 20 %	durchschnittlich
Desethylatrazin	gering	gering	hoch	< 20 %	durchschnittlich
Hexazinon	gering	groß	gering	> 20 %	durchschnittlich
Bromazil	sehr groß	groß	gering	> 25 %	breit
2,6-Dichlorbenzamid	gering	groß	gering	> 35 %	breit

Es zeigte sich, dass die größten Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Bromazil und 2,6-Dichlorbenzamid, in eingeschränktem Maße auch beim Hexazinon auftraten. Aus den Daten der methodenspezifischen Auswertung lassen sich keine Erkenntnisse über die besondere Eignung bestimmter Analysenverfahren oder Extraktionstechniken gewinnen.