

# Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

---

## Ringversuch 2/2005 TW O5 - Spezielle organische Parameter in Trinkwasser

Glyphosat, Aminomethylphosphonsäure (AMPA),  
Epichlorhydrin

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

Im Auftrag des Ministeriums für Ernährung und Ländlichen Raum  
sowie des Ministeriums für Umwelt und Verkehr  
Baden-Württemberg

Stuttgart, im Mai 2005

Verantwortlich:

Projektleiter AQS: Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Michael Koch

Ringversuchsleiter: Dr.-Ing. Frank Baumeister

AQS Baden-Württemberg am

Institut für Siedlungswasserbau,

Wassergüte- und Abfallwirtschaft

der Universität Stuttgart

Bandtäle 2

D-70569 Stuttgart-Büsnau

<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs>

Tel.: 0711 / 685-5446

Fax: 0711 / 685-3769

E-Mail: [aqs@iswa.uni-stuttgart.de](mailto:aqs@iswa.uni-stuttgart.de)

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>RINGVERSUCHSDESIGN .....</b>	<b>2</b>
<b>HERSTELLUNG DER PROBEN .....</b>	<b>2</b>
<b>PROBENVERTEILUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>ANALYSENVERFAHREN.....</b>	<b>3</b>
<b>ERGEBNISRÜCKLAUF .....</b>	<b>3</b>
<b>AUSWERTUNG.....</b>	<b>3</b>
<b>BEWERTUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>AUSWERTUNG.....</b>	<b>4</b>
<b>ZUR ERGEBNISDARSTELLUNG.....</b>	<b>5</b>
<b>ZU DEN PARAMETERN IN TABELLARISCHER ÜBERSICHT .....</b>	<b>5</b>
<b>ZUR ERMITTLUNG DER WIEDERFINDUNGSRATE .....</b>	<b>6</b>
<b>ZU DEN GRAPHIKEN DER STANDARDABWEICHUNG UND AUSSCHLUSSGRENZEN.....</b>	<b>6</b>
<b>ZUR METHODENSPEZIFISCHEN AUSWERTUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>ZUR EINZELNIVEAUDARSTELLUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>MESSUNSICHERHEIT .....</b>	<b>7</b>
<b>INTERNET .....</b>	<b>12</b>
<b>Glyphosat .....</b>	<b>13</b>
<b>AMPA .....</b>	<b>16</b>
<b>Epichlorhydrin .....</b>	<b>19</b>
<b>EINZELNIVEAUDARSTELLUNGEN.....</b>	<b>22</b>

## Allgemeines

Dieser Ringversuch wurde im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung Baden-Württemberg zur Bestimmung von Glyphosat, Aminomethylphosphonsäure (AMPA) und Epichlorhydrin in Trinkwasser durchgeführt.

Für Laboratorien, die in der Landesliste nach §15 TrinkwV in Baden-Württemberg aufgeführt sind, ist die erfolgreiche Teilnahme an einem Trinkwasser-Ringversuch pro Jahr Pflicht.

Gemäß der Empfehlung des Umweltbundesamtes vom Dezember 2003 „für die Durchführung von Ringversuchen zur Messung chemischer Parameter und Indikatorparameter zur externen Qualitätskontrolle von Trinkwasseruntersuchungsstellen (Bundesgesundheitsblatt 46 (12), 1094-1095) ist zu fordern, dass die Trinkwasseruntersuchungsstellen innerhalb eines Ringversuchs-Zyklus (2-3 Jahre) eine erfolgreiche Teilnahme für alle Parameter nachweisen müssen, für die sie im Rahmen der Trinkwasseruntersuchung gemäß TrinkwV 2001 akkreditiert sind oder sein wollen“.

Die Art und Weise der Durchführung und der Auswertung des Ringversuchs richtete sich nach der DIN 38402 - A 45.

## Ringversuchsdesign

Die Teilnehmer erhielten:

- 3 Proben zur Bestimmung von Glyphosat und AMPA, 1000-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss.
- 3 Proben zur Bestimmung von Epichlorhydrin, 1000-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss.

Es wurden 3 verschiedene Konzentrationsniveaus/Ansätze hergestellt, wobei alle Teilnehmer diese Niveaus erhielten.

## Herstellung der Proben

Die Proben basierten auf einer realen Trinkwassermatrix. Die Proben zur Bestimmung von Epichlorhydrin enthielten hierbei ca. 0,1 ml/l Diisopropylether als Lösevermittler.

Bei der Herstellung der Ansätze/Niveaus wurde das Trinkwasser über 5 µm und 1 µm Filterkartuschen filtriert, um sämtliche Partikel zu entfernen, und zur Verminderung etwaiger Keimbelastungen mit UV-Licht bestrahlt sowie bei 80 °C über Nacht in einem Edelstahltank pasteurisiert. Während der Pasteurisierung wurde das Trinkwasser mit einem Gemisch aus Kohlendioxid und Stickstoff zur Vermeidung von Kalkausfällungen begast.

Zur Herstellung der Proben wurde die Trinkwassermatrix mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, aufgestockt. Zur Konservierung wurden

die Proben gekühlt. Die mit den Analyten aufgestockten Proben deckten trink- bzw. grundwasserrelevante Konzentrationsbereiche ab.

Die Proben wurden nach der Herstellung sofort gekühlt. Für den Versand wurden den Verpackungen außerdem tiefgekühlte Akkus beigelegt.

## Probenverteilung

Die Proben wurden am 7. März 2005 per Postexpress versandt.

## Analysenverfahren

Im Rahmen des Ringversuches konnten grundsätzlich alle Analysenverfahren angewandt werden, sofern sichergestellt war, dass folgende untere Grenzen des Arbeitsbereichs erreicht werden konnten:

Parameter	Untere Grenze des Arbeitsbereichs
Glyphosat	0,05 µg/l
AMPA	0,05 µg/l
Epichlorhydrin	0,08 µg/l

Es wurde darum gebeten, auf dem Ergebnisformular die angewandte Methode anzugeben. Die Proben waren jeweils zweifach über das Gesamtverfahren zu analysieren. Anzugeben war der Mittelwert aus beiden Bestimmungen. Die Angabe der **Ergebnisse** sollte für alle Parameter in µg/l erfolgen, wobei bei der Angabe der signifikanten Stellen eine Stelle mehr anzugeben war, als in der jeweiligen Norm verlangt wurde.

## Ergebnisrücklauf

Die Ergebnisse der Analysen hatten bis zum 29. März 2005 beim Veranstalter schriftlich vorzuliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

## Auswertung

Die statistische Auswertung dieses Ringversuchs erfolgte nach DIN 38402 - A 45 „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, der als Vorgabewert  $m_{soll}$  verwendet wurde. Für jedes Konzentrationsniveau wurde mittels der Q-Methode die Vergleichsstandardabweichung berechnet.

Aus den Vorgabewerten und der Vergleichsstandardabweichung ( $s_{soll}$ ) wurden Z-Scores für jeden Teilnehmer für jedes Konzentrationsniveau nach folgender Gleichung berechnet:

$$Z - \text{Score} = \frac{(\text{Messwert} - m_{soll})}{s_{soll}}$$

Die Z-Scores wurden mit einem k-Faktor zu  $Z_u$ -Scores modifiziert, um eine Schiefe der statistischen Verteilung zu berücksichtigen.

Aufgrund der Genauigkeitsanforderungen für diesen Ringversuch wurden für die Sollstandardabweichungen  $s_{\text{soll}}$  Ober- und Untergrenzen festgelegt. Waren die Sollstandardabweichungen kleiner als die Untergrenze, wurde letztere zur Festlegung der Toleranzgrenzen verwendet, waren sie größer als die Obergrenze, wurde diese verwendet. Die Toleranzgrenzen wurden durch Verdoppelung der Standardabweichung (und anschließender Korrektur zur Berücksichtigung der schiefen Verteilung; s.o.) berechnet und zu  $|Z_u|=2$  festgesetzt.

Für die relative Standardabweichung wurden für diesen Ringversuch die Untergrenze auf 12,5 % und die Obergrenze auf 25 % festgelegt:

### **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.

### **Auswertung**

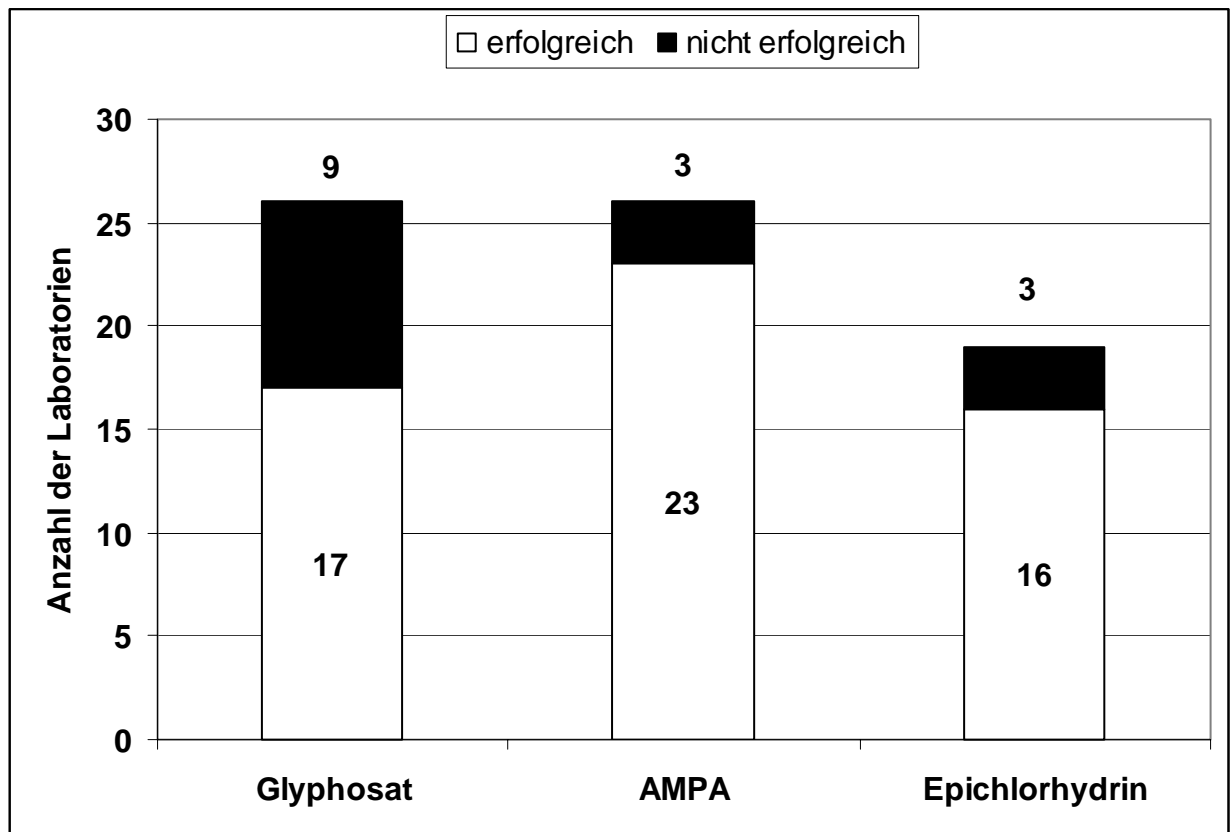
Zahl der teilnehmenden Labors: 37

8 Labore gaben keine Ergebnisse ab.

Zahl der abgegebenen Werte: 213

Zahl der akzeptierten Werte: 163 (76,53 %)

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



### Zur Ergebnisdarstellung

Die Ergebnisse der einzelnen Parameter sind auf den folgenden Seiten zusammengestellt. Anschließend folgt eine Darstellung jedes einzelnen Niveaus für jeden Parameter. Im Folgenden werden noch einige Hinweise zur Ergebnisdarstellung gegeben.

#### Zu den Parametern in tabellarischer Übersicht

In diesen Tabellen sind für jedes Niveau folgende Kennwerte aufgeführt:

- Vorgabewert
- Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes in % =

$$2 \times \frac{\text{rel. Vergleichsstandardabweichung}}{\sqrt{\text{Teilnehmerzahl}}}$$

- Absolute und relative Vergleichsstandardabweichungen
- 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**

Für diesen Ringversuch wurden die von uns tatsächlich eingewogenen Mengen den aus den Ergebnissen der Laboratorien ermittelten Vorgabewerten gegenübergestellt. Anschließend wurde aus diesen Werten die Wiederfindungsrate für die einzelnen Parameter dieses Ringversuches ermittelt (siehe graphische Darstellungen).

**Zu den Graphiken der Standardabweichung und Ausschlussgrenzen**

Hier sind in Abhängigkeit von der Konzentration die Vergleichsstandardabweichungen und die Ausschlussgrenzen in Prozenten dargestellt.

In den Abbildungen sind die Vergleichsstandardabweichungen und die Ausschlussgrenzen in Abhängigkeit von den Konzentrationen dargestellt. Die aus den abgegebenen Werten ermittelte relative Standardabweichung ist die, bei der die Sterne durch eine gestrichelte Linie verbunden sind. Die zur Ermittlung der Toleranzgrenzen herangezogenen relativen Standardabweichungen sind die, bei denen die Quadrate durch eine durchgezogene Linie verbunden sind; hier wurden die vorgegebenen Ober- und Untergrenzen für die Vergleichsstandardabweichung mit einbezogen.

**Zur methodenspezifischen Auswertung**

Auf einen Vergleich der angewandten Analyseverfahren wurde bei der methodenspezifischen Auswertung auf Grund der geringen Teilnehmerzahl verzichtet.

**Zur Einzelniveaudarstellung**

Im letzten Teil dieser Auswertung sind für alle Einzelniveaus die Ergebnisse und  $Z_U$ -Scores sowie deren Bewertung zusammen mit den Laborcodes tabellarisch und graphisch dargestellt.

Der Laborcode der einzelnen Teilnehmer wurde diesen auf dem jeweiligen Ergebnisbewertungsblatt mitgeteilt.



## Messunsicherheit

Wir haben auch diesmal wieder detailliert nach der Messunsicherheit gefragt. Alle Angaben dazu waren freiwillig.

90 der 213 Werte (42,3%) wurden mit einer Messunsicherheit von 14 der 29 teilnehmenden Labors abgegeben.

Von den 63 Werten, die nach Angaben der Teilnehmer mit akkreditierten Verfahren ermittelt wurden, wurden 39 Werte (61,9%) mit einer Messunsicherheit abgegeben, von den 32 Werten aus nicht akkreditierten Verfahren hatten 12 (37,54%) eine Messunsicherheit angegeben. Bei 117 Werten wurde keine Angabe zum Akkreditierungsstatus gemacht. Von diesen Werten wurden 30 (25,6%) mit Messunsicherheit abgegeben.

Wir haben um die Angabe der Messunsicherheiten als erweiterte Messunsicherheiten mit dem Erweiterungsfaktor  $k=2$  gebeten.

Der Anteil an Werten mit angegebener Messunsicherheit war deutlich höher als bei den vergangenen Ringversuchen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die hier zu analysierenden speziellen Parameter in der Mehrzahl von relativ großen Laboratorien untersucht wurden, die bei der Abschätzung der Messunsicherheit bereits mehr Erfahrung haben.

## Größe der Messunsicherheit

Die Unsicherheit von Messergebnissen setzt sich zusammen aus Komponenten, die durch zufällige Fehler bedingt sind und durch solche, die aus systematischen Abweichungen herrühren.

Die Unpräzisionskomponente entspricht der Standardabweichung unter sogenannten Zwischenbedingungen. Dies sind Bedingungen, die zwischen Wiederhol- und Vergleichsbedingungen liegen.

Für die Variationskoeffizienten unter Wiederholbedingungen  $VC_r$  bzw. unter Vergleichsbedingungen  $VC_R$  werden in den Normen zur Analytik dieser Parameter die in folgender Tabelle aufgeführten Werte angegeben. Ebenfalls darin aufgeführt ist unsere grobe Schätzung aus diesen Daten für die Unpräzisionskomponente unter Zwischenbedingungen.

	Glyphosat	AMPA	Epichlorhydrin
$VC_r$ in %	7,9	10,5	5,4 - 9,4
$VC_R$ in %	20,9	37,8	9,3 - 11,5
geschätzte Unpräzisionskomponente in %	12	15	10

Hinzu kommt eine Komponente, die durch systematische Abweichungen bedingt ist. Die in unserem Ringversuch ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten (beim Glyphosat um 60%, AMPA um 25% und Epichlorhydrin um 40%) zeigen, dass die systematischen (laborspezifischen) systematischen Abweichungen eine bedeutende Rolle spielen.

Die methodenspezifischen Abweichungen, die sich in den mittleren Wiederfindungen widerspiegelt, spielt demgegenüber eine eher untergeordnete Rolle.

Da die systematischen Abweichungen daher eher laborspezifisch zu betrachten sind, ist ein generelle Abschätzung naturgemäß schwierig. Dies sollte anhand der Ringversuchsergebnisse in jedem Teilnehmerlabor erfolgen. Für plausibel halten wir folgende Werte

	Glyphosat	AMPA	Epichlorhydrin
geschätzte Unrichtigkeitskomponente in %	10 - 30	5 - 15	5 - 20

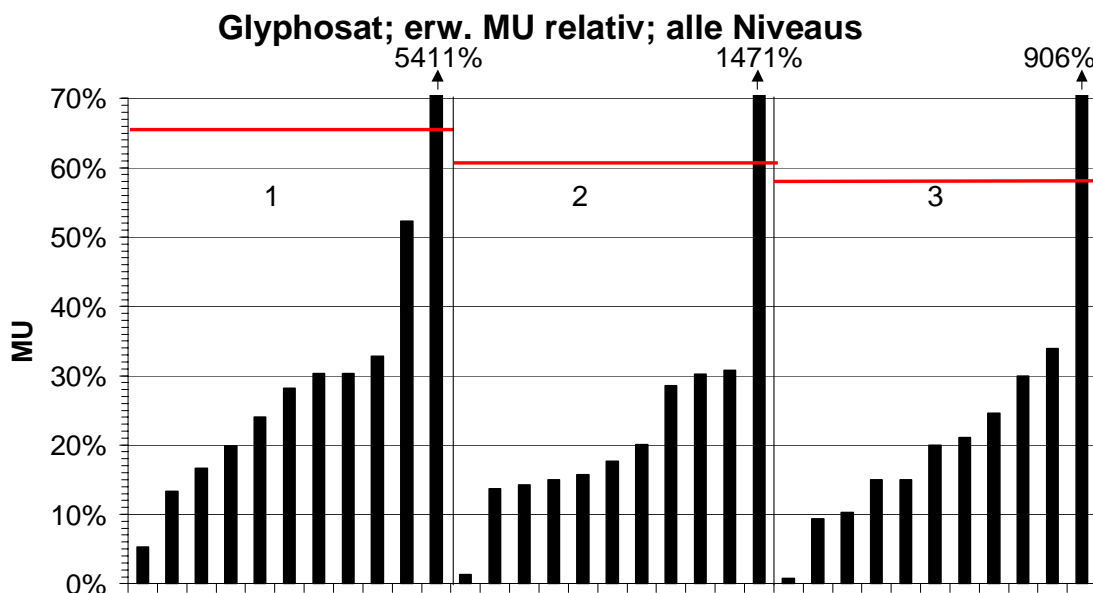
Damit ergeben sich die kombinierten Standardunsicherheiten gemäß

$u_c = \sqrt{u_{R_w}^2 + u_{bias}^2}$  und die erweiterten Unsicherheiten (Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor 2)

	Glyphosat	AMPA	Epichlorhydrin
kombinierte Standardunsicherheit in %	16 - 32	16 - 21	11 - 22
erweiterte Unsicherheit in %	32 - 64	32 - 42	22 - 44

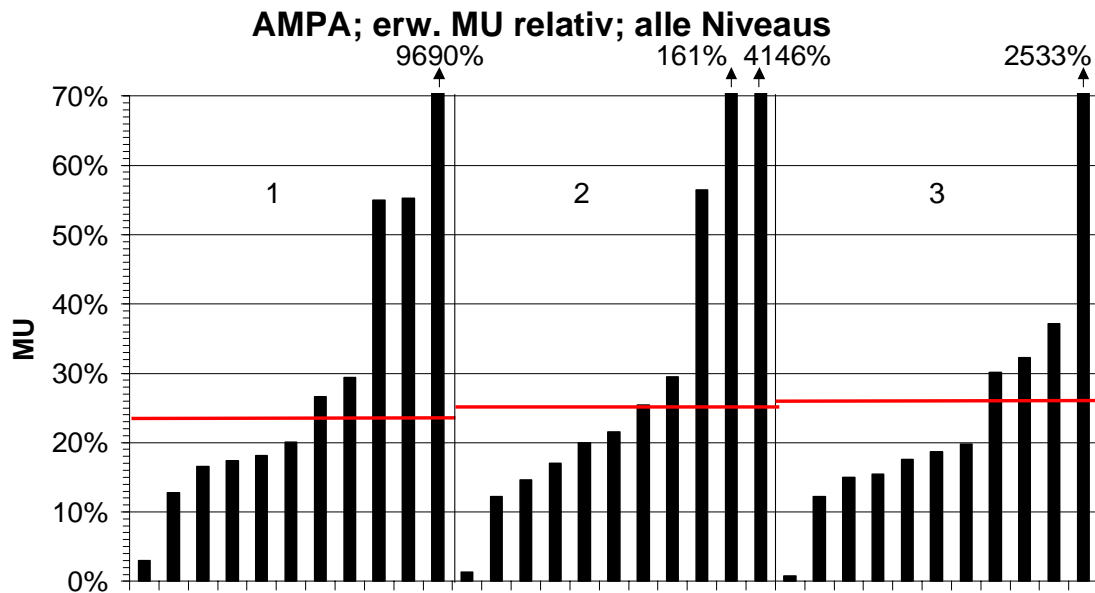
Zum Vergleich der angegebenen Messunsicherheiten untereinander und mit den Vergleichsstandardabweichungen im Ringversuch sind diese - zunächst nach Konzentrationsniveaus, dann nach Größe sortiert - im Folgenden graphisch dargestellt. Jeder Einzelwert ist durch eine Säule, die Vergleichsstandardabweichung durch eine waagrechte Linie dargestellt.

**Glyphosat**



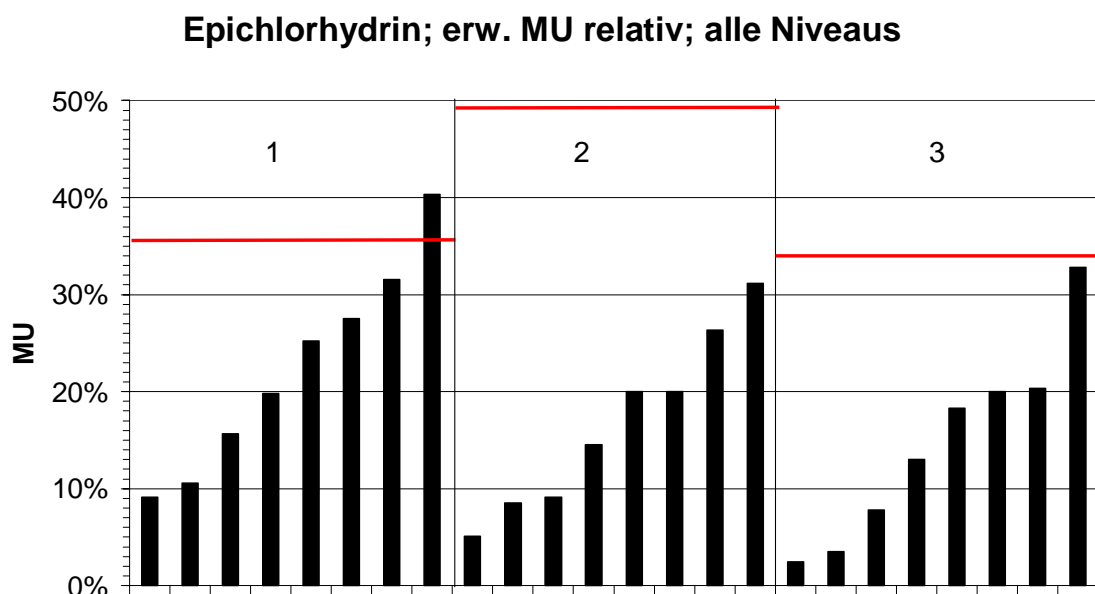
Die von den Teilnehmern angegebenen Messunsicherheiten waren im Mittel im Vergleich zu den Vergleichsstandardabweichungen und auch zu unseren Schätzungen eher zu niedrig. Es ist zu vermuten, dass die drei sehr hohen Werte auf falschen Angaben beruhten (evtl. falsche Einheit oder Relativwerte in % statt den erfragten Absolutwerten). Aber auch am unteren Ende der angegebenen Spanne waren einige Werte (Minimalwert: 0,8%) unrealistisch niedrig.

### AMPA



Die hier angegebenen Messunsicherheiten lagen im gleichen Bereich wie beim Glyphosat. Da die Vergleichsstandardabweichungen hier aber deutlich niedriger lagen, erschienen die Mittelwerte hier eher plausibel.

### Epichlorhydrin



Hier wurden nur sehr wenige Werte abgegeben, die aber im Vergleich zur Vergleichsstandardabweichung und zu unseren Schätzungen meist unrealistisch niedrig lagen.

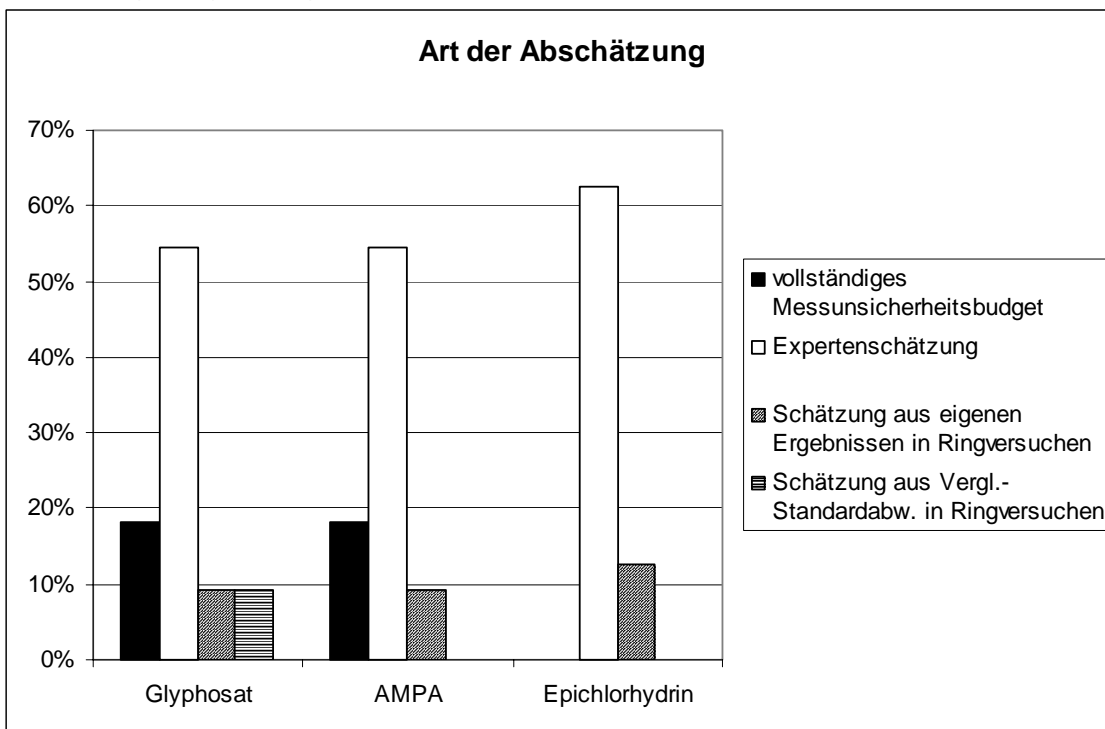
### Methodik zur Messunsicherheitsabschätzung

Im Zuge dieses Ringversuchs wurde detaillierter zur Art der Messunsicherheitsabschätzung gefragt. Inzwischen gibt es zahlreiche Literatur zur Messunsicherheitsabgabe. Darin werden verschiedene Ansätze empfohlen. Der „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM) und der darauf basierende EURACHEM-/CITAC-Guide stellen in der Hauptsache die Aufstellung eines kompletten Messunsicherheitsbudgets in den Vordergrund, bei dem alle Teilschritte des Analysenprozesses separat abgeschätzt werden und anschließend eine kombinierte Unsicherheit berechnet wird.

Aber auch die komplett „freihändige“ Schätzung der Unsicherheit als Experte ist eine Möglichkeit, die zu brauchbaren Werte führen kann.

Ringversuche können auf zweierlei Weise genutzt werden. Einerseits können die eigenen Ergebnisse der vergangenen Ringversuche zur Abschätzung herangezogen werden oder auch die Vergleichsstandardabweichung aus Methodvalidierungs- oder Eignungstest-Ringversuchen direkt verwendet werden (siehe dazu auch das „Nordtest - Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories“).

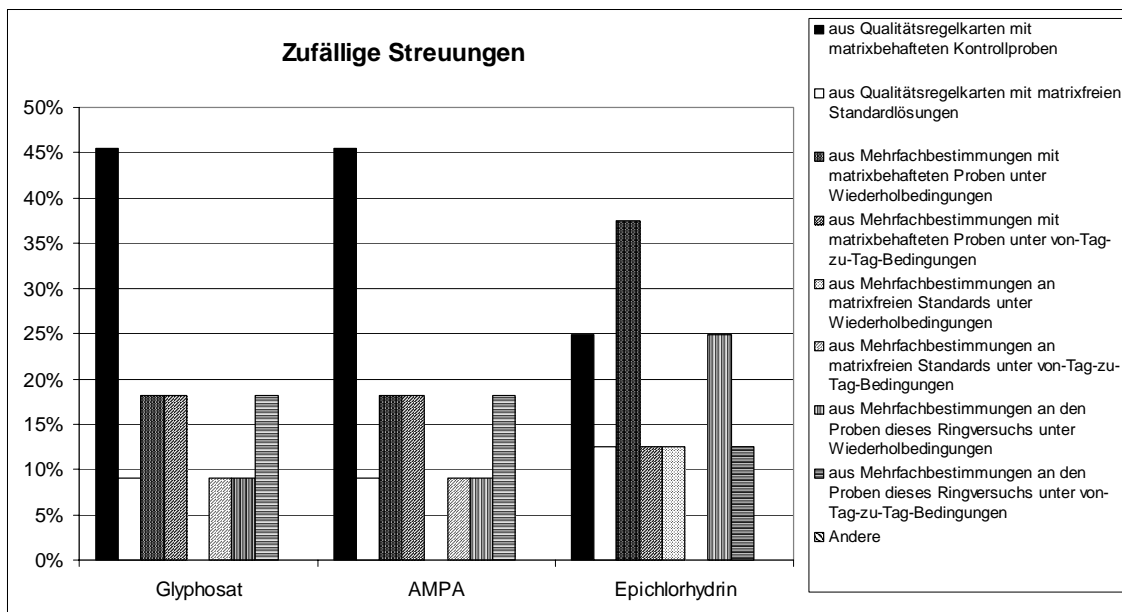
Die Abfrage ergab folgendes Bild:



Zwei Laboratorien gaben an, ein vollständiges Messunsicherheitsbudget berechnet zu haben. Am häufigsten wurde die Messunsicherheit aus einer Expertenschätzung ermittelt, aber auch Ringversuche wurden genutzt.

### Berücksichtigung zufälliger Streuungen

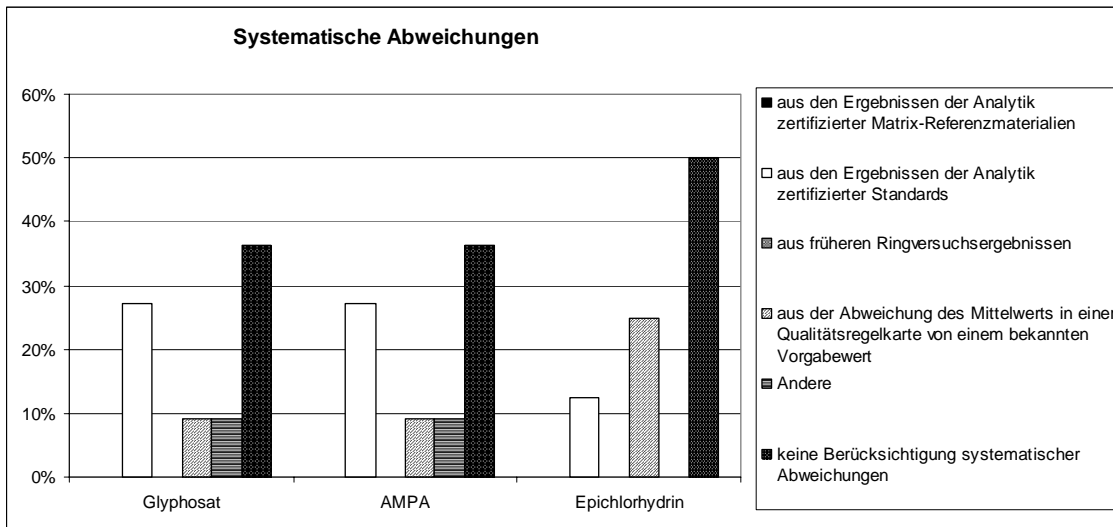
Acht verschiedene Möglichkeiten zur Berücksichtigung zufälliger Streuungen bei der Messunsicherheitsabschätzung wurden bei der Umfrage zum Ankreuzen angeboten. Zum einen liefern Qualitätsregelkarten (mit oder ohne matrixbehafteten Kontrollproben) Anhaltspunkte zur Präzision, zum andern können auch Mehrfachbestimmungen an verschiedenen Proben und unter unterschiedlichen Bedingungen Präzisionsabschätzungen ermöglichen. Zum Teil wurden mehrere Alternativen gleichzeitig genannt:



Die am häufigsten genannte Variante war beim Glyphosat und AMPA die Abschätzung aus Qualitätsregelkarten mit matrixbehafteten Kontrollproben, beim Epichlorhydrin waren es die Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen solcher Kontrollproben. Beide Verfahren sind ähnlich, jedoch berücksichtigt letzteres Schwankungen zwischen den Messserien nicht.

Bei den hier vorgeschlagenen und angewandten Verfahren ist anzumerken, dass die Verfahren, die matrixfreie Proben (als Regelkarte, oder zu Mehrfachbestimmungen; 2., 5. und 6. Säule) verwenden, Einflüsse der Probenmatrix auf die Präzision der Analytik selbstverständlich nicht erfassen können. Auch die Verwendung von Mehrfachbestimmungen unter Wiederholbedingungen (also am selben Tag gemessen; 3., 5. und 7. Säule) ist eher kritisch zu sehen, da wesentliche Schwankungen der Analytik, die nur zwischen den Serien und nicht innerhalb einer Serie auftreten, nicht erfasst werden. Die Nutzung von Mehrfachbestimmungen der Proben dieses Ringversuchs ist zwar ein durchaus brauchbares Verfahren, zeigt aber andererseits, dass offensichtlich vor diesem Ringversuch keine Schätzung der Messunsicherheit vorhanden war.

## Berücksichtigung systematischer Abweichungen



Zum großen Teil wurden systematische Abweichungen überhaupt nicht berücksichtigt.

### Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Abfrage zeigt, dass wie bei den meisten organischen Spurenparametern die Messunsicherheiten durch systematische Abweichungen häufig unterschätzt werden. In Bezug auf frühere Abfragen sind aber doch deutliche Fortschritte zu verzeichnen.

Den Laboratorien, deren Werte außerhalb des plausiblen Bereichs lagen, ist eine Überarbeitung Ihrer Messunsicherheitsangaben dringend anzuraten.

An dieser Stelle möchten wir auch darauf hinweisen, dass ein Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit in der Wasseranalytik in einem Arbeitskreis des Normenausschusses Wasserwesen zur Zeit in Vorbereitung ist. Dieser Leitfaden wird sich voraussichtlich stark am "Nordtest - Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories" orientieren. Dieses beschreibt relativ einfache Verfahren, die hier Anwendung finden können. Die Grundzüge dieses Handbooks wurden auf der AQS-Jahrestagung 2004 dargestellt. Sowohl die Folien zu diesem Vortrag, als auch das (englisch-sprachige) Nordtest-Handbook können Sie auf unserer Internet-Seite (<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs>) finden.

### Internet

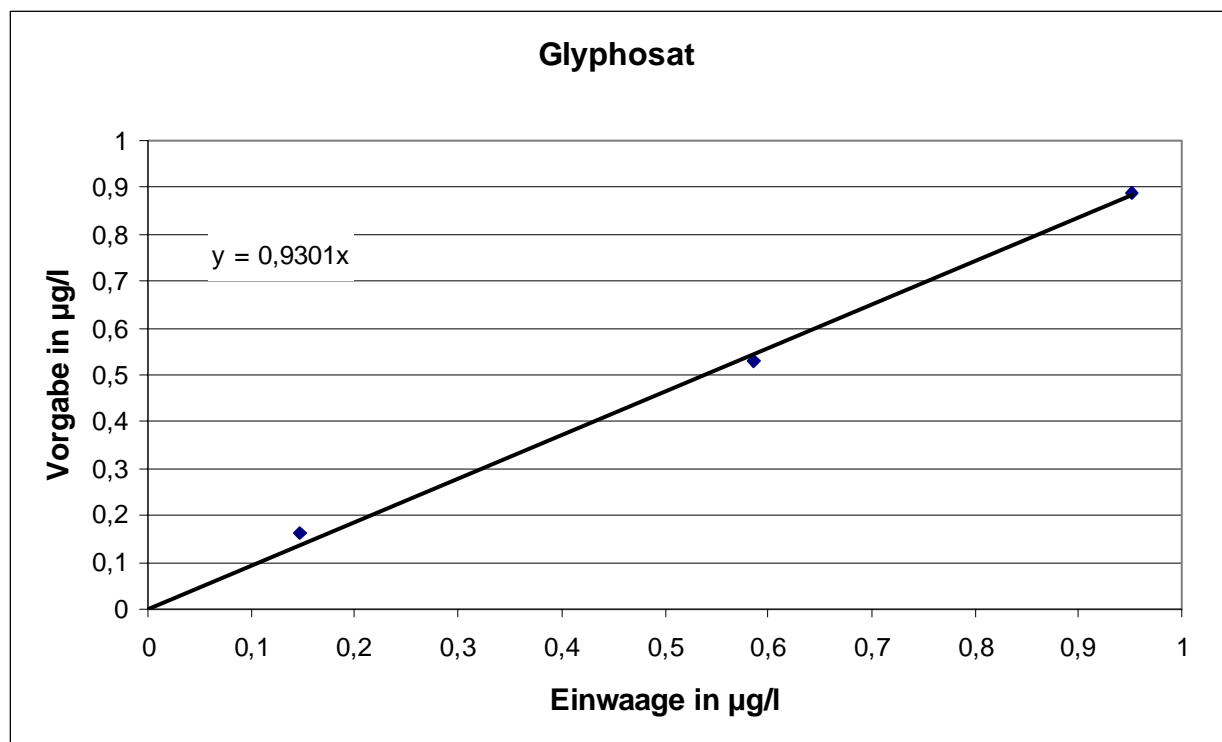
Diese Auswertung ist auch im Internet erhältlich:

<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/pdf/ausw205.pdf>

## Glyphosat

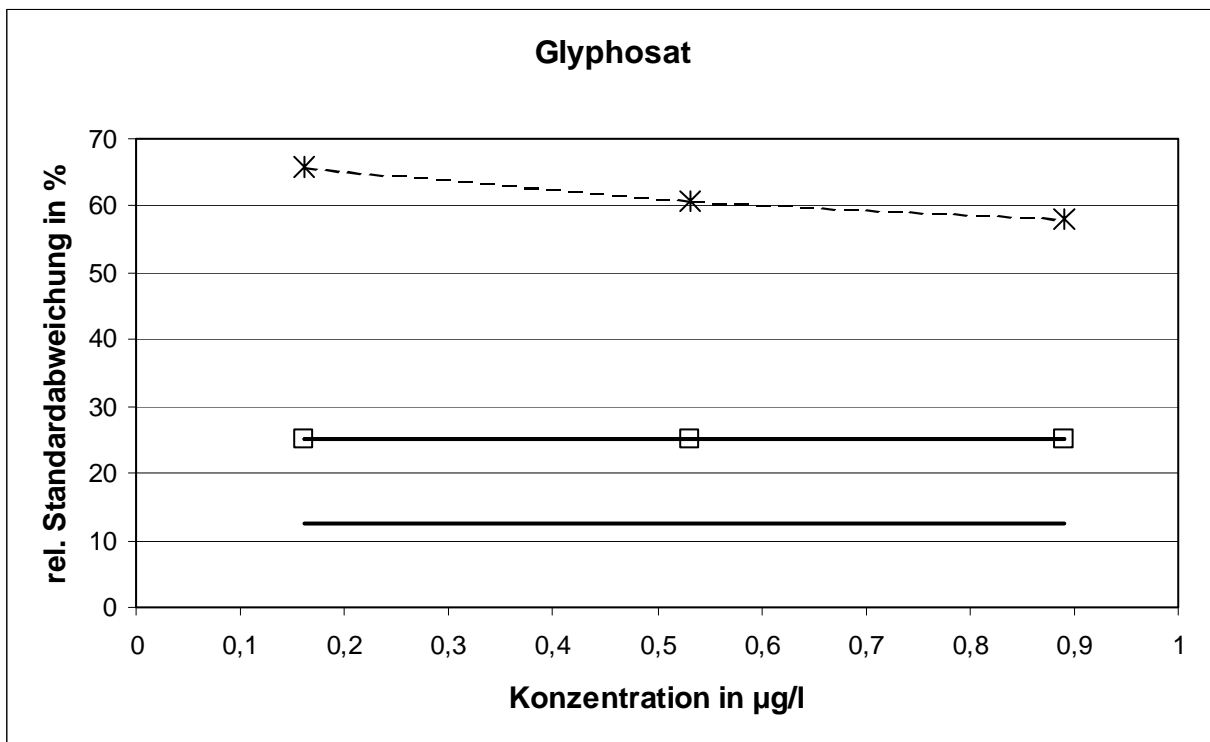
Niveau	Vorgabe [ $\mu\text{g/l}$ ]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	rob. Standardabweichung [ $\mu\text{g/l}$ ]	rel. Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]	Ausschlussgrenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	0,162	25,78	0,0405	25,00	0,256	0,089	57,98	-45,19	26	5	5	38,5	
2	0,531	23,76	0,1328	25,00	0,839	0,291	57,98	-45,19	26	5	5	38,5	
3	0,890	22,77	0,2225	25,00	1,406	0,488	57,98	-45,19	26	4	4	30,8	
									Summe	78	14	14	35,9

### Wiederfindung:

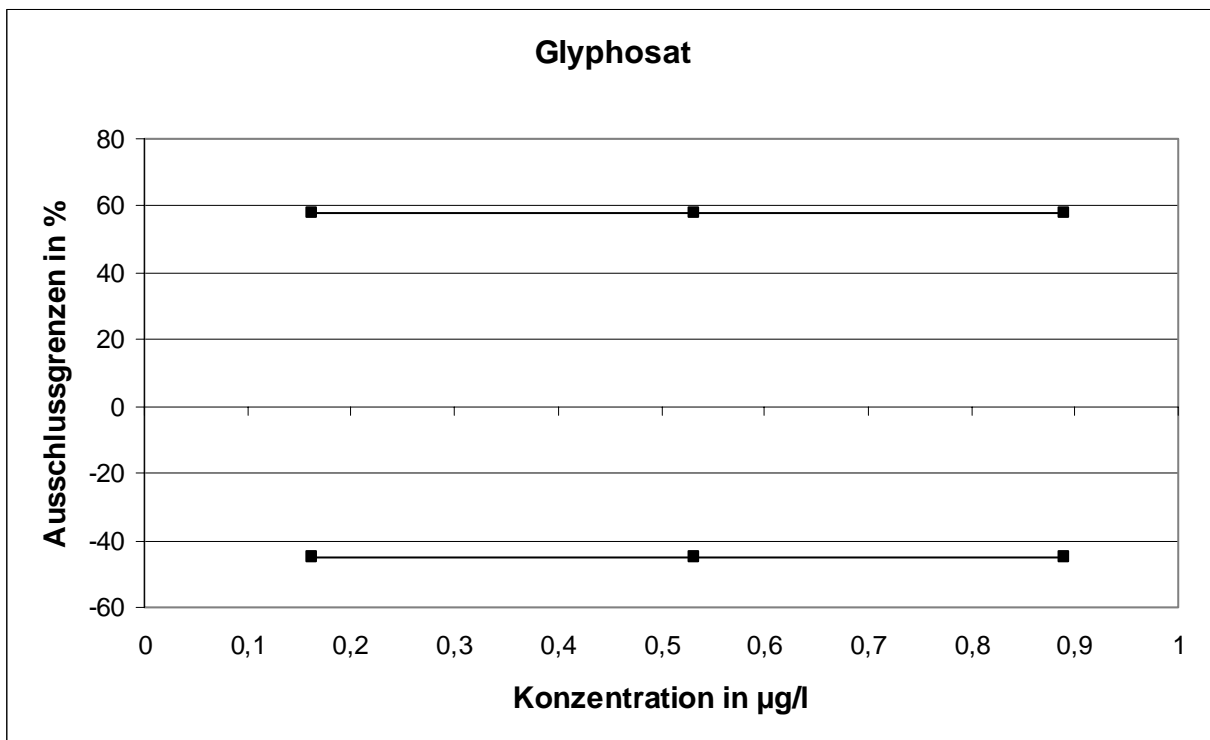


Die mittlere Wiederfindung betrug 93,01 %.

**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**

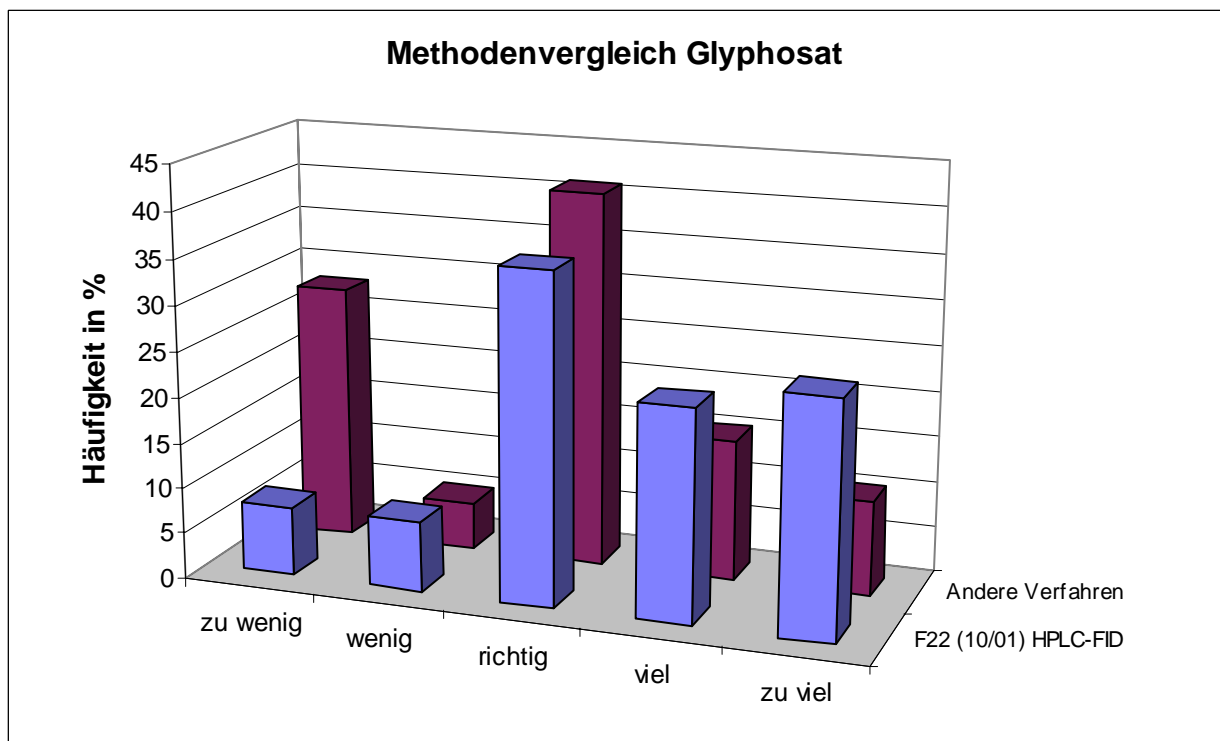
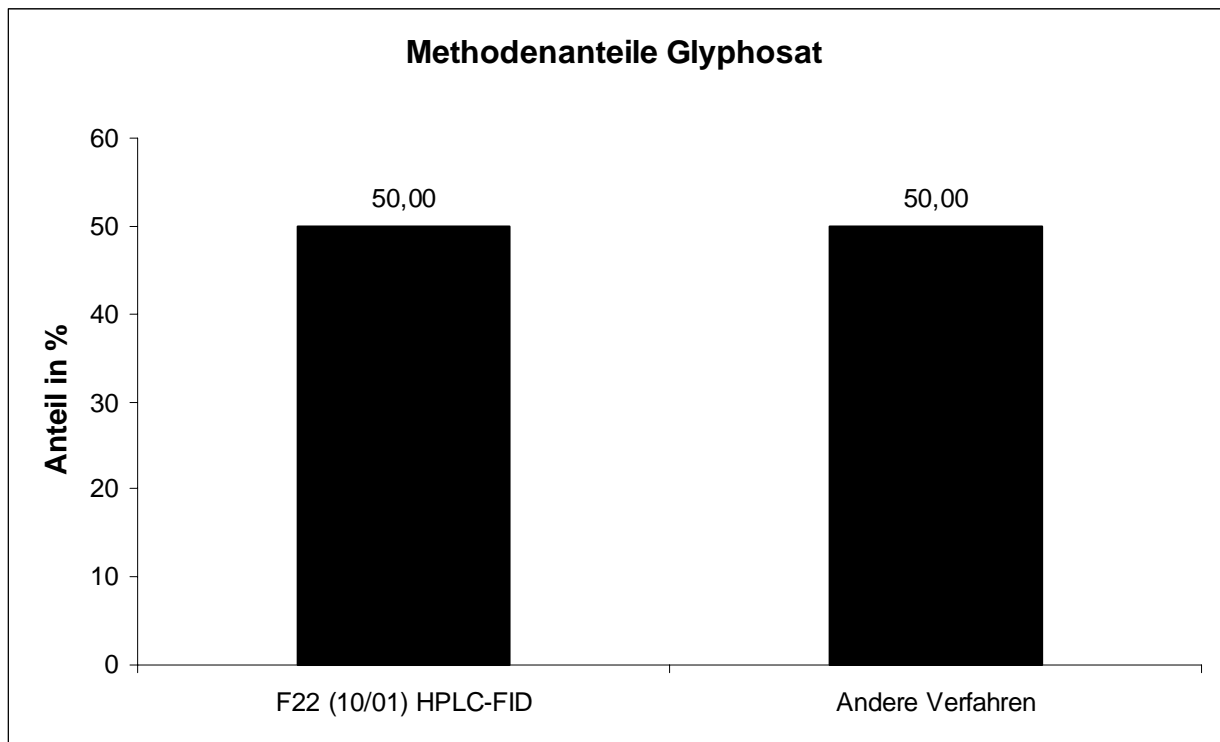


Die Obergrenze für die relative Standardabweichung wurde bei allen Konzentrationsniveaus um mehr als das Doppelte überschritten.





**Methodenspezifische Auswertung:**

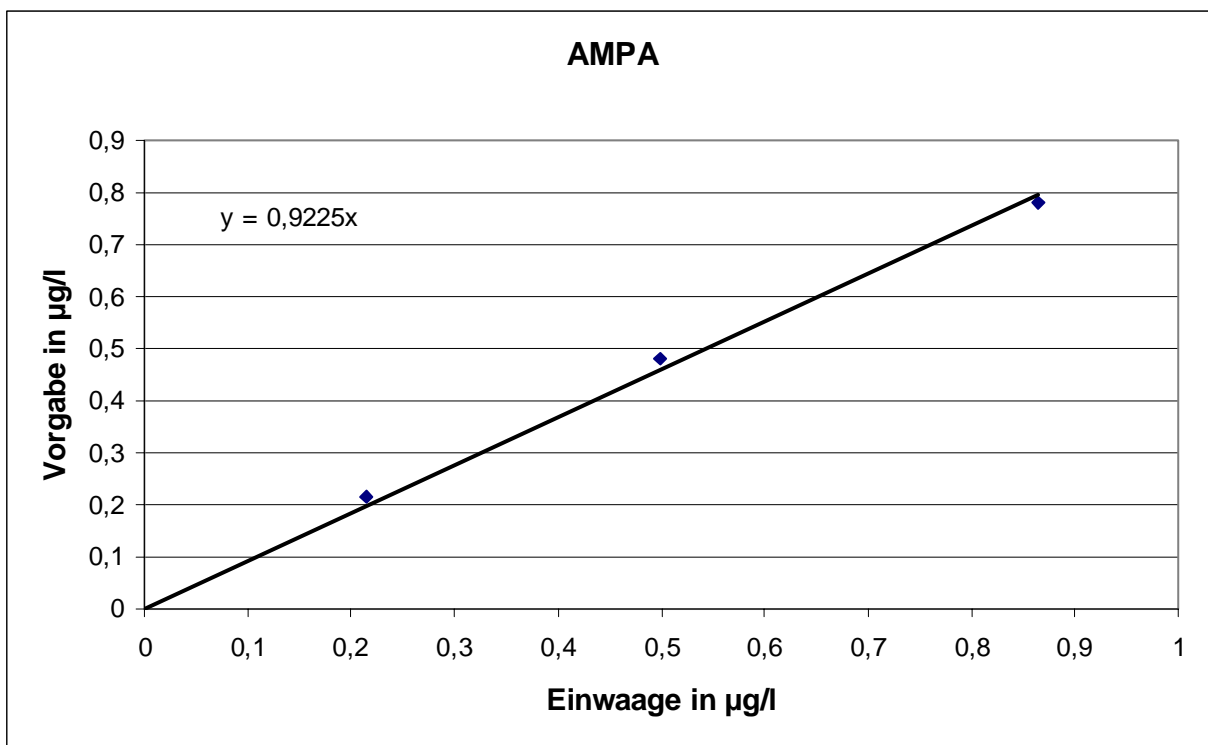


Die mit der F22 bestimmten Werte zeigten eine Tendenz zu Überbefunden. Die Vielfalt der verwendeten „anderen Verfahren“ lässt eine Aussage über diese Verfahren nicht zu.

# AMPA

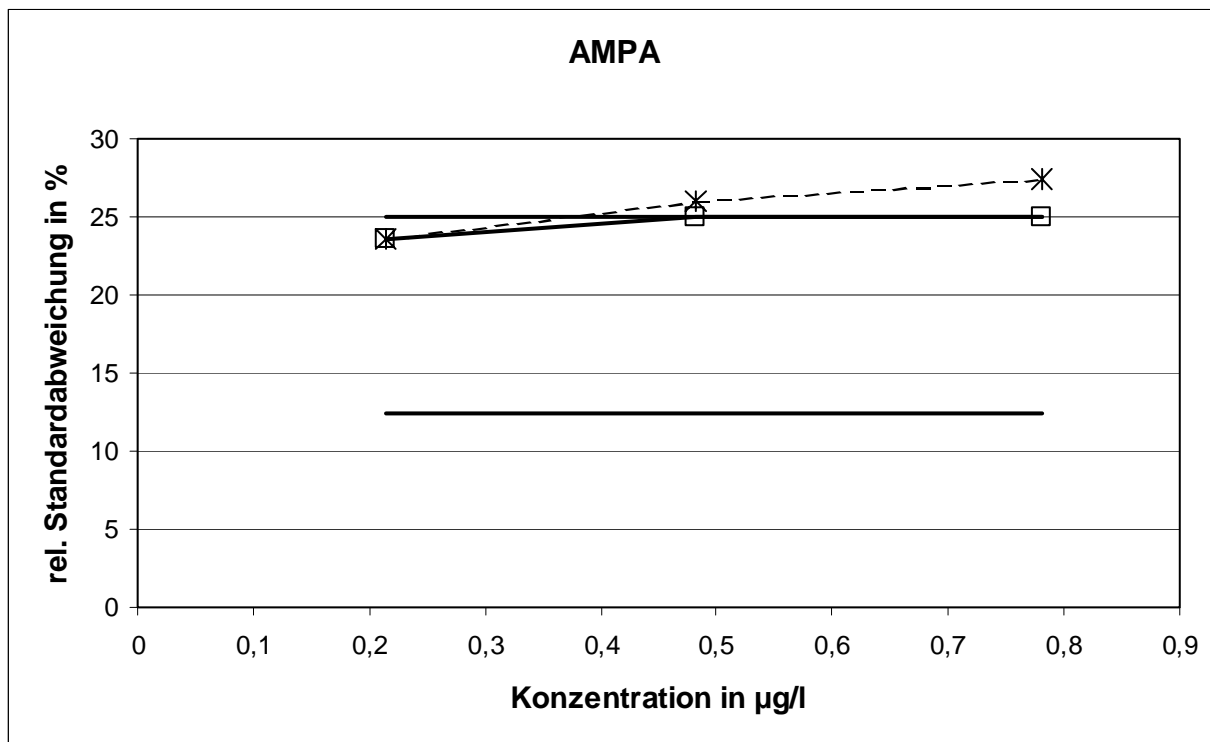
Niveau	Vorgabe [ $\mu\text{g/l}$ ]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	rob. Standardabweichung [ $\mu\text{g/l}$ ]	rel. Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]	Ausschlussgrenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	0,214	9,24	0,0503	23,55	0,329	0,122	54,09	-42,77	26	4	1	19,2	
2	0,482	10,18	0,1205	25,00	0,762	0,264	57,98	-45,19	26	2	2	15,4	
3	0,781	10,77	0,1953	25,00	1,234	0,428	57,98	-45,19	26	2	0	7,7	
									Summe	78	8	3	14,1

## Wiederfindung:

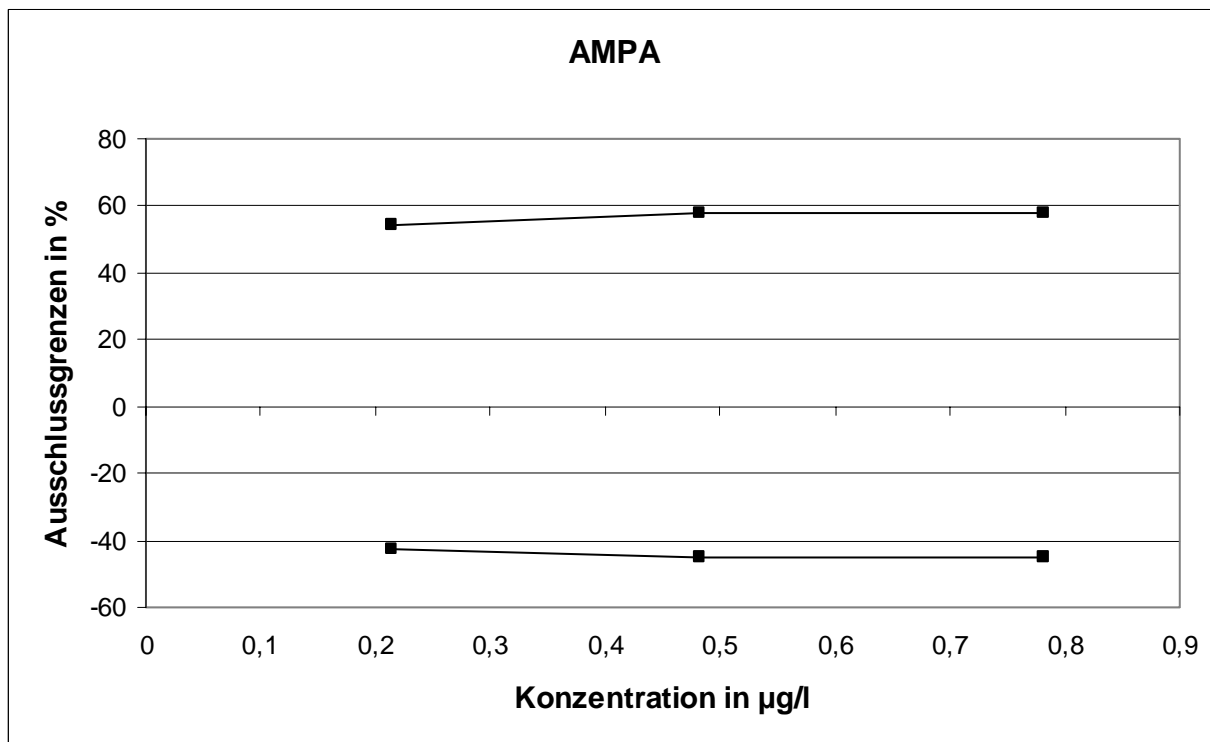


Die mittlere Wiederfindung betrug 92,25 %.

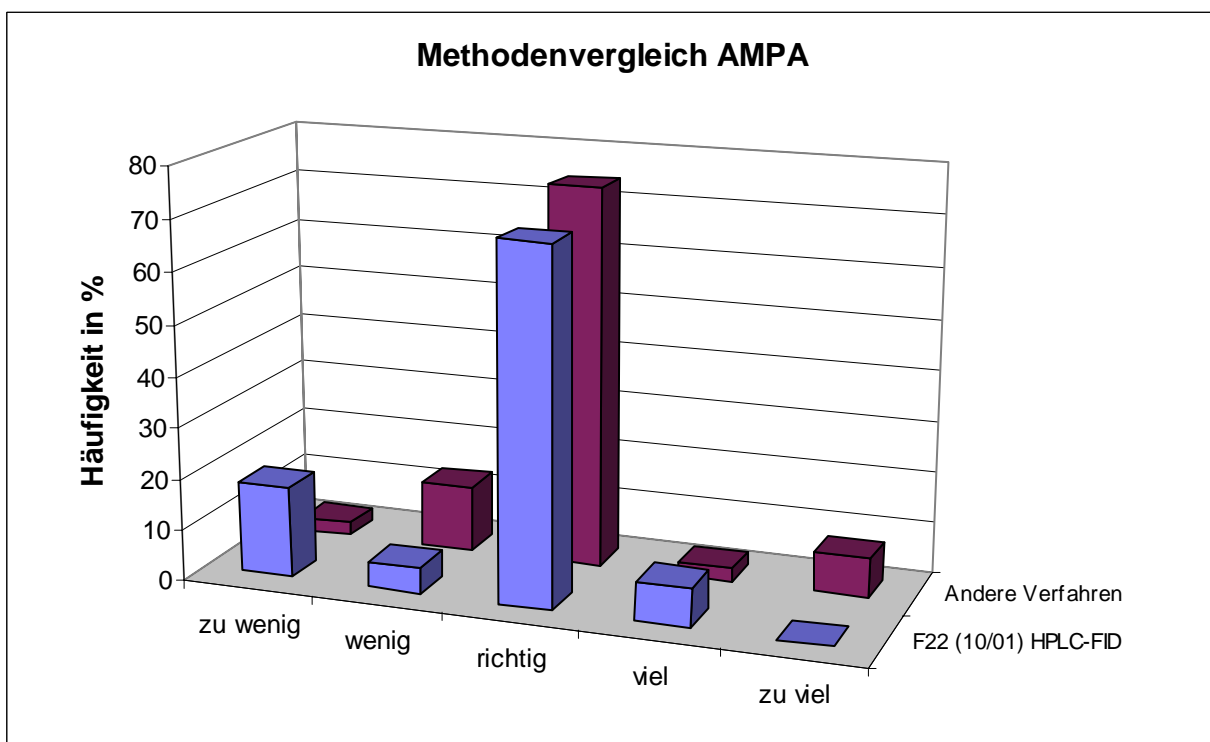
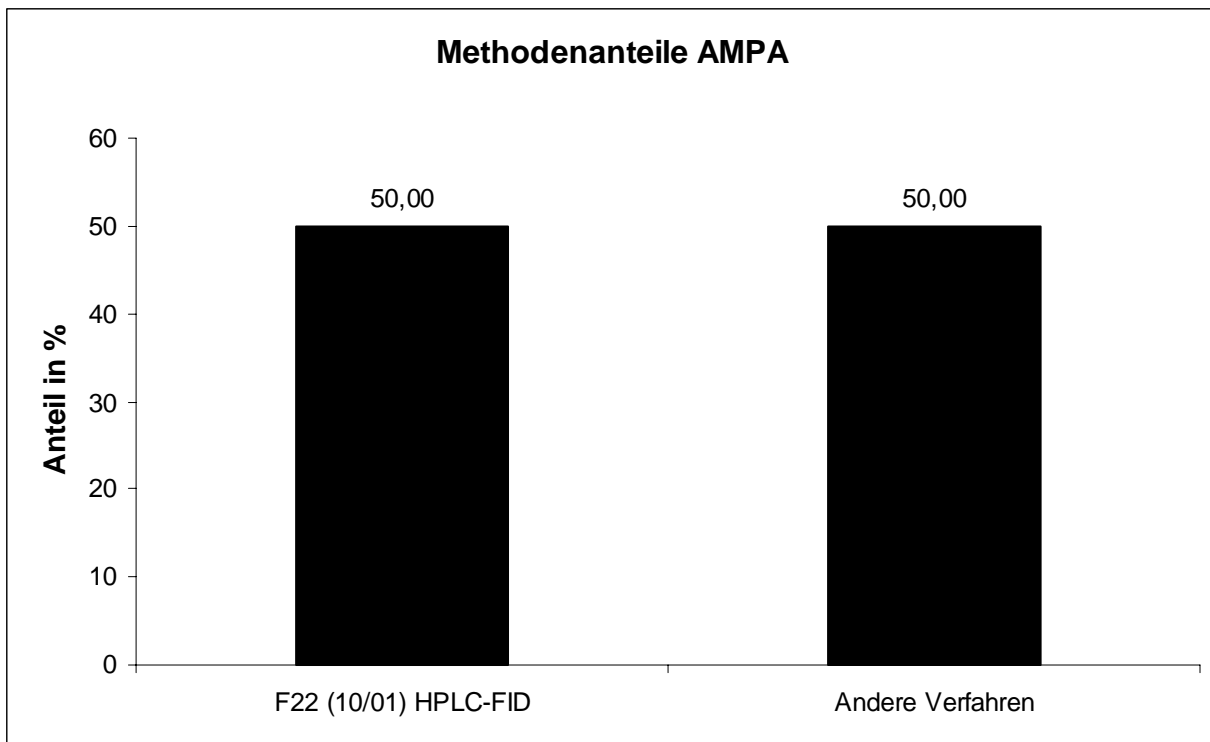
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die Obergrenze für die relative Standardabweichung wurde bei zwei Konzentrationsniveaus überschritten.



**Methodenspezifische Auswertung:**

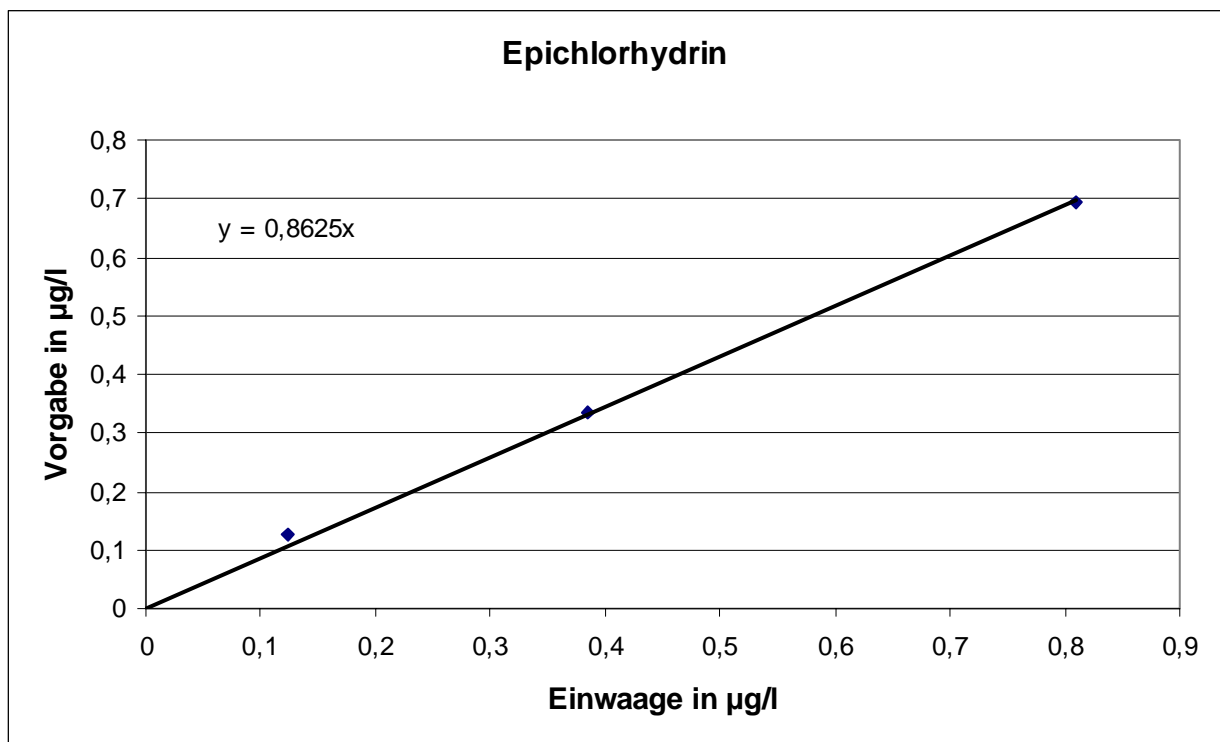


Die mit der F22 bestimmten Werte zeigten einen höheren Anteil an zu niedrigen Werten (insgesamt 7 Werte). Drei dieser Werte wurden abweichend von der Norm mit SPE angereichert.

## Epichlorhydrin

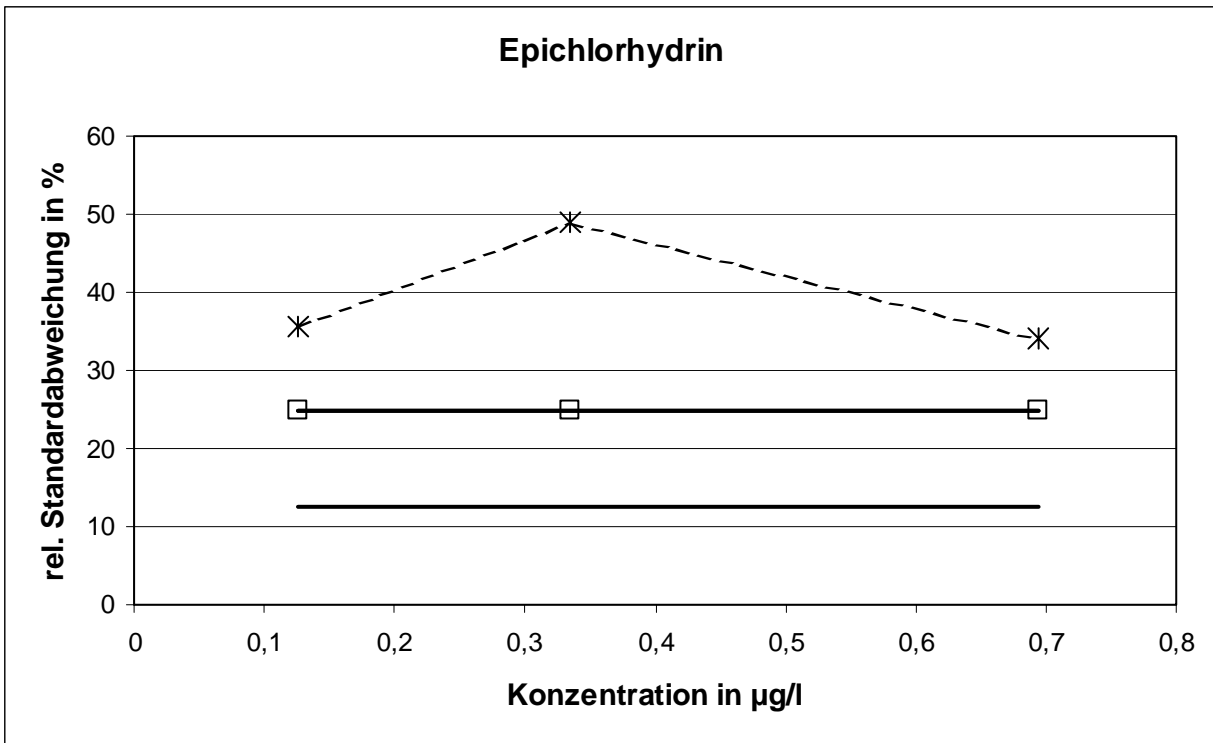
Niveau	Vorgabe [ $\mu\text{g/l}$ ]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	rob. Standardabweichung [ $\mu\text{g/l}$ ]	rel. Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]	Ausschlussgrenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	0,126	16,39	0,0316	25,00	0,200	0,069	57,98	-45,19	19	0	5	26,3	
2	0,334	22,53	0,0836	25,00	0,528	0,183	57,98	-45,19	19	3	2	26,3	
3	0,694	15,66	0,1735	25,00	1,097	0,380	57,98	-45,19	19	0	1	5,3	
									Summe	57	3	8	19,3

### Wiederfindung:

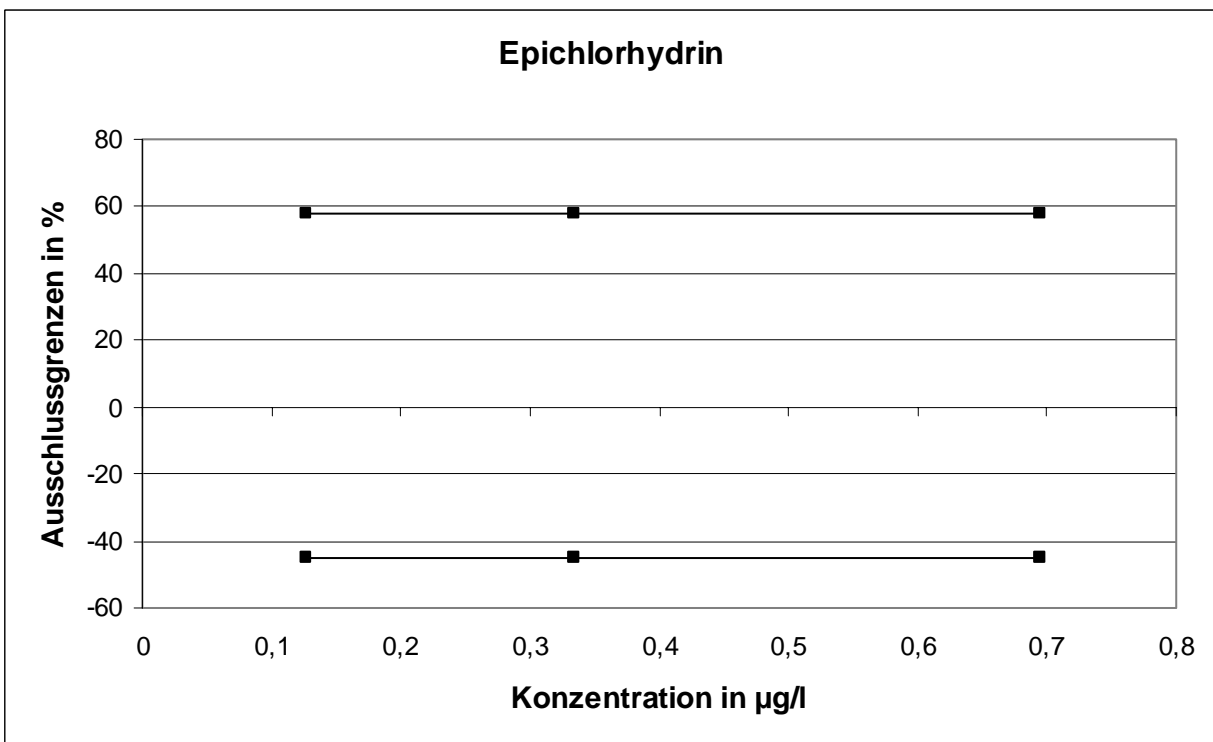


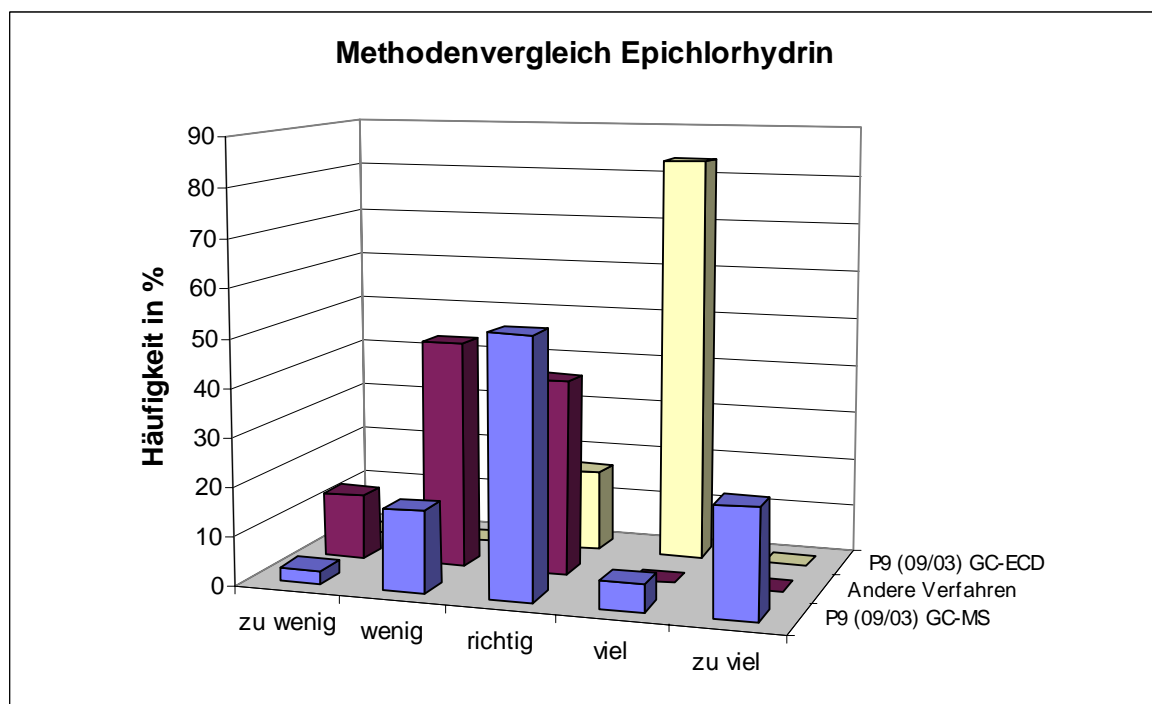
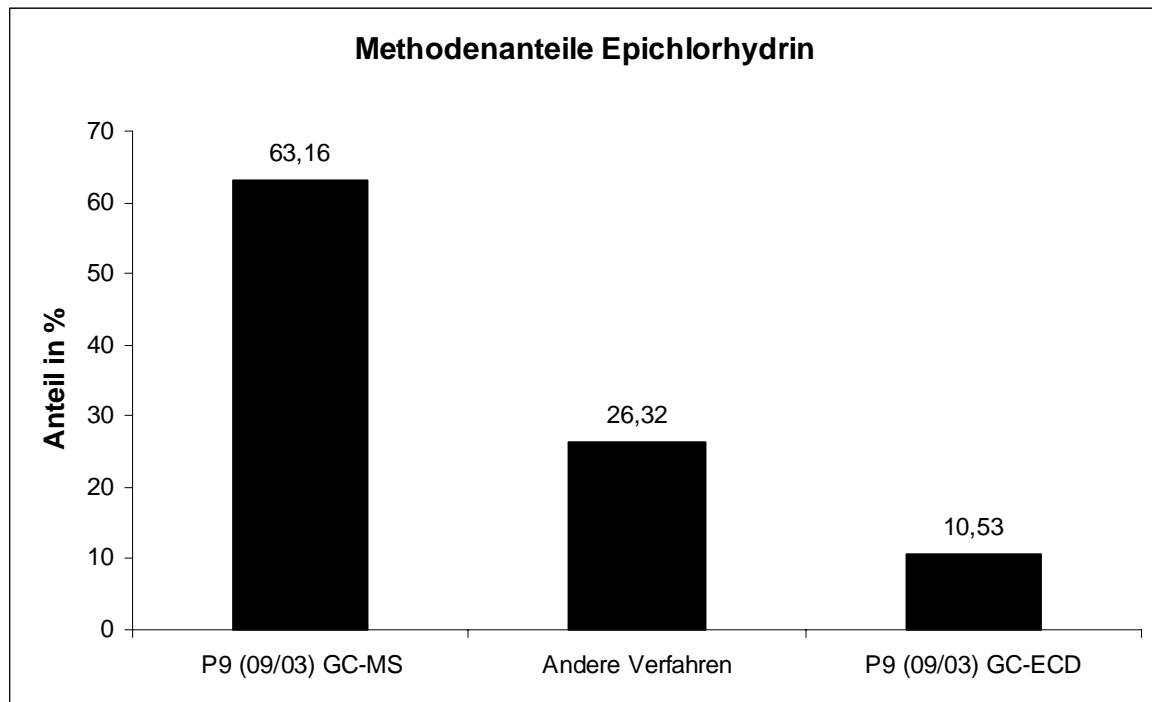
Die mittlere Wiederfindung betrug 86,25 %.

**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die Obergrenze für die relative Standardabweichung wurde bei allen Konzentrationsniveaus überschritten.



**Methodenspezifische Auswertung:**

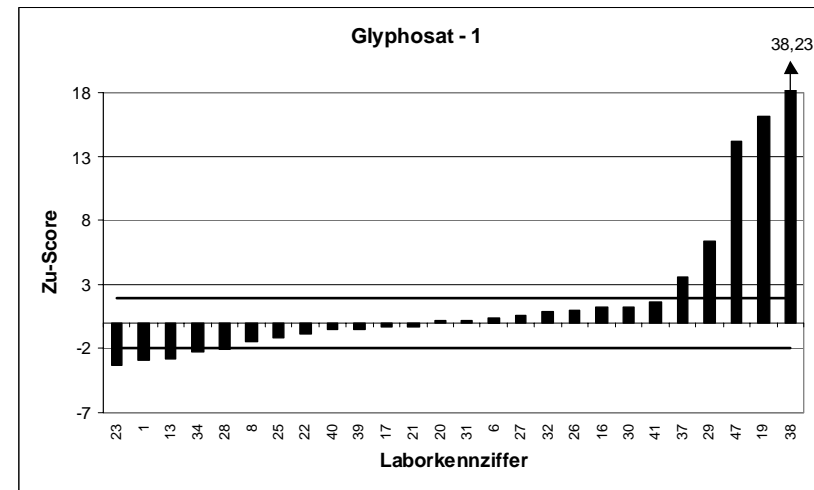
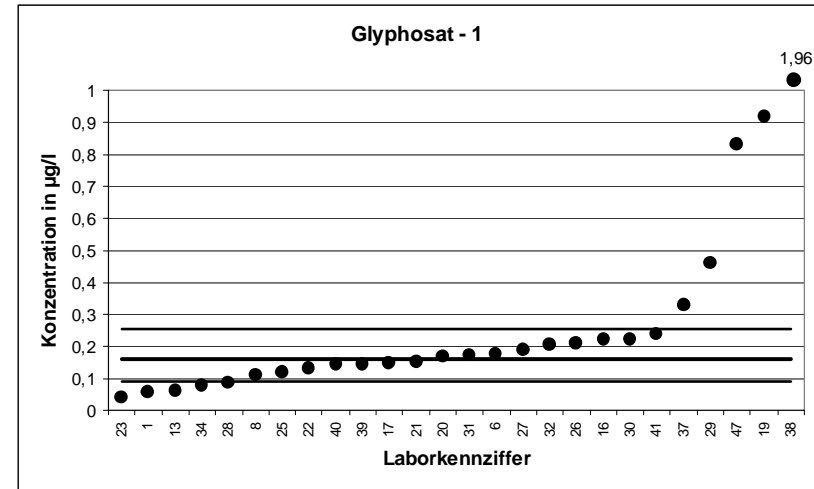
Die mit dem Verfahren P9 ermittelten Werte lagen bei der Verwendung der MS-Detektion tendenziell etwas niedriger als der Vorgabewert, bei der Verwendung der ECD-Detektion eher etwas höher. Angesichts der Wiederfindung von im Mittel nur ca. 86 %, scheinen diese Werte damit richtiger zu sein. Als „andere Verfahren“ wurden hier solche unter Verwendung der SPME und Purge and Trap-Verfahren angewandt. Die niedrigen oder zu niedrigen Werte resultieren bis auf einen Wert alle aus der Anwendung der SPME.

## **Einzelniveaudarstellungen**

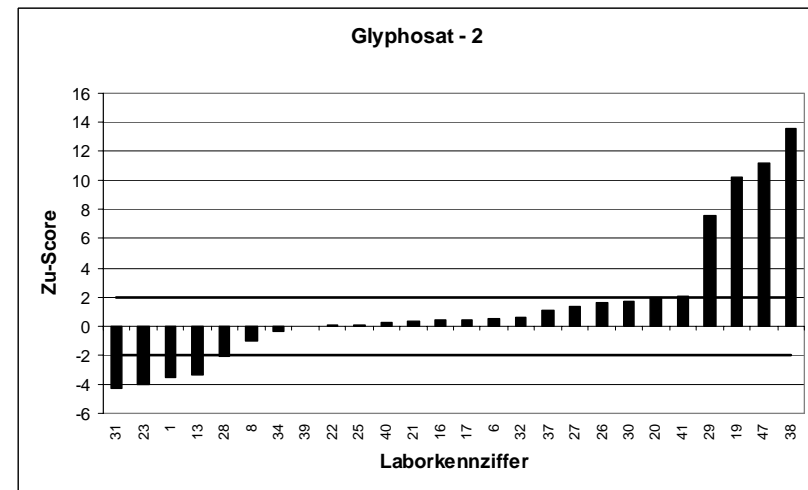
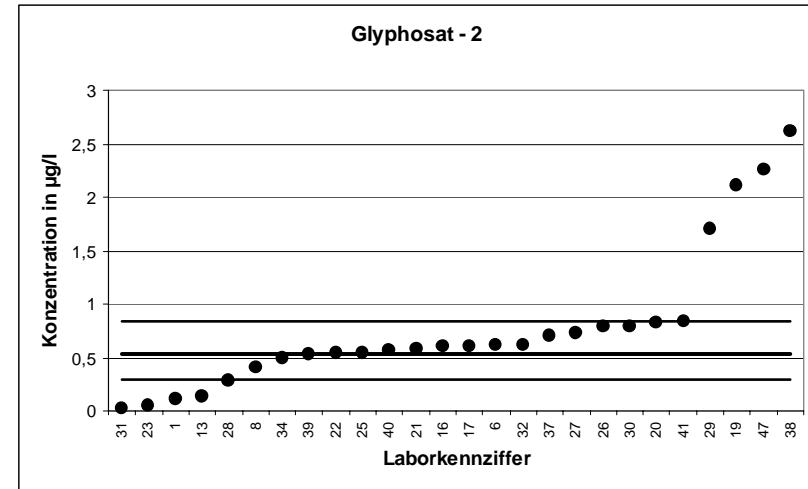
<b>GLYPHOSAT .....</b>	<b>23</b>
<b>AMPA .....</b>	<b>29</b>
<b>EPICHLORHYDRIN .....</b>	<b>35</b>



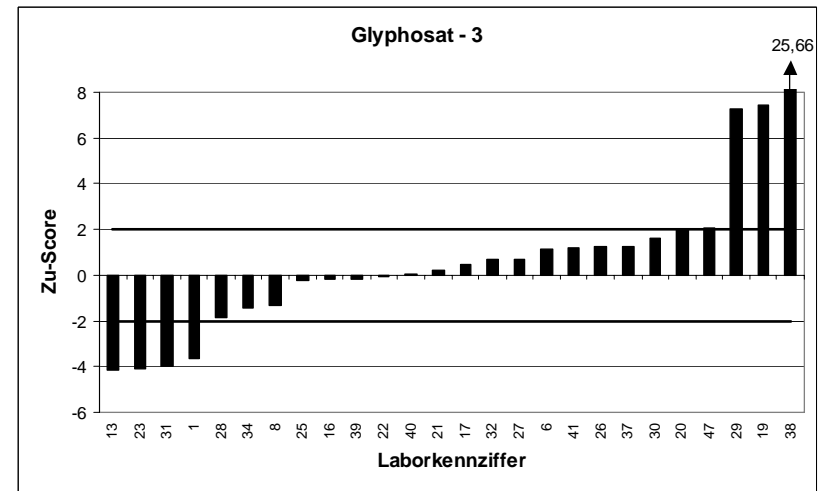
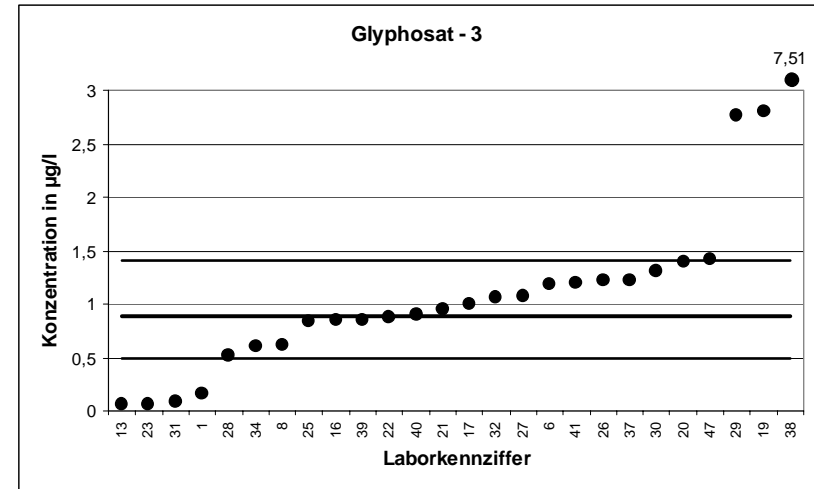
RV 2/05 - TW O5		Glyphosat - 1	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,1622	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,2562	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,0889	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,056	-2,9	-
6	0,179	0,36	+
8	0,111	-1,4	+
13	0,061	-2,76	-
16	0,222	1,27	+
17	0,15	-0,33	+
19	0,919	16,1	-
20	0,17	0,17	+
21	0,152	-0,28	+
22	0,131	-0,85	+
23	0,043	-3,25	-
25	0,12	-1,15	+
26	0,211	1,04	+
27	0,191	0,61	+
28	0,086	-2,08	-
29	0,462	6,38	-
30	0,222	1,27	+
31	0,171	0,19	+
32	0,205	0,91	+
34	0,08	-2,24	-
37	0,33	3,57	-
38	1,96	38,23	-
39	0,143	-0,52	+
40	0,142	-0,55	+
41	0,24	1,65	+
47	0,83	14,2	-



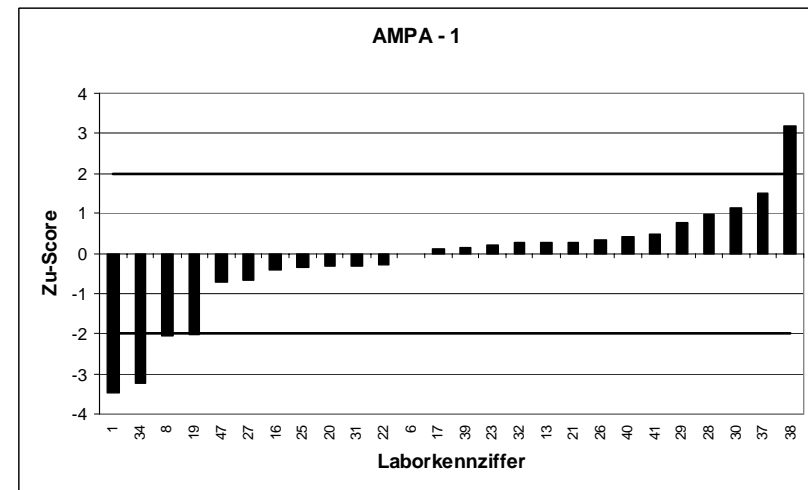
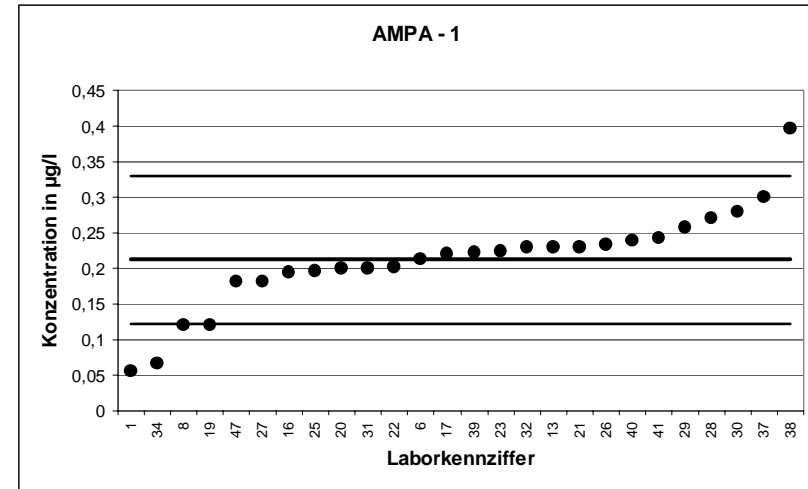
RV 2/05 - TW O5		Glyphosat - 2	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,5312	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,8392	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,2911	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,108	-3,53	-
6	0,615	0,54	+
8	0,413	-0,98	+
13	0,13	-3,34	-
16	0,599	0,44	+
17	0,6	0,45	+
19	2,11	10,25	-
20	0,83	1,94	+
21	0,585	0,35	+
22	0,539	0,05	+
23	0,052	-3,99	-
25	0,548	0,11	+
26	0,784	1,64	+
27	0,731	1,3	+
28	0,281	-2,08	-
29	1,7	7,59	-
30	0,794	1,71	+
31	0,02	-4,26	-
32	0,62	0,58	+
34	0,489	-0,35	+
37	0,7	1,1	+
38	2,62	13,56	-
39	0,535	0,02	+
40	0,563	0,21	+
41	0,842	2,02	-
47	2,26	11,23	-



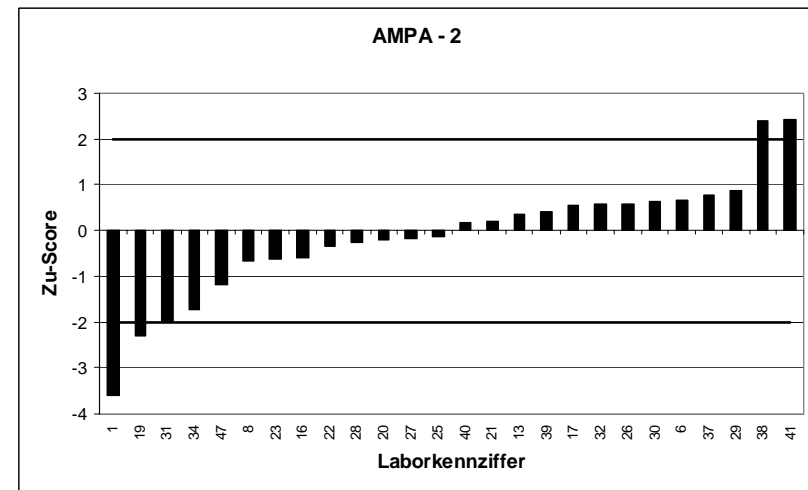
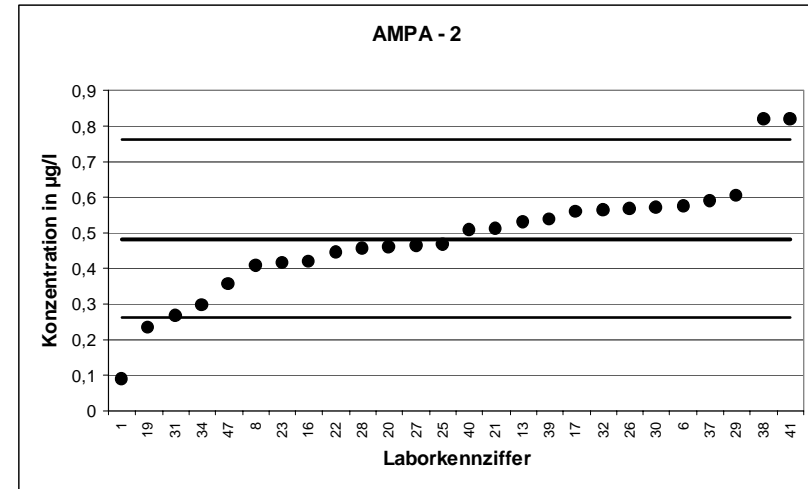
RV 2/05 - TW O5		Glyphosat - 3	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,8899	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		1,406	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,4878	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,155	-3,66	-
6	1,188	1,16	+
8	0,622	-1,33	+
13	0,059	-4,13	-
16	0,85	-0,2	+
17	1	0,43	+
19	2,8	7,4	-
20	1,4	1,98	+
21	0,946	0,22	+
22	0,877	-0,06	+
23	0,063	-4,11	-
25	0,842	-0,24	+
26	1,217	1,27	+
27	1,07	0,7	+
28	0,513	-1,87	+
29	2,76	7,25	-
30	1,31	1,63	+
31	0,086	-4	-
32	1,067	0,69	+
34	0,604	-1,42	+
37	1,22	1,28	+
38	7,51	25,66	-
39	0,85	-0,2	+
40	0,902	0,05	+
41	1,2	1,2	+
47	1,42	2,05	-



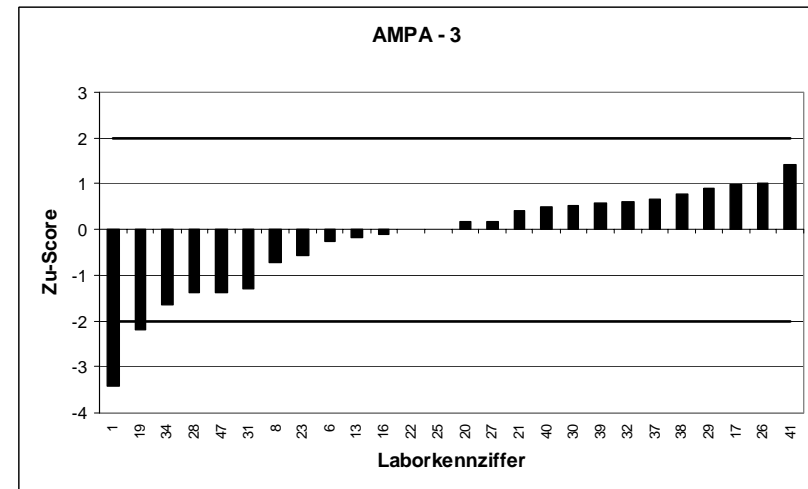
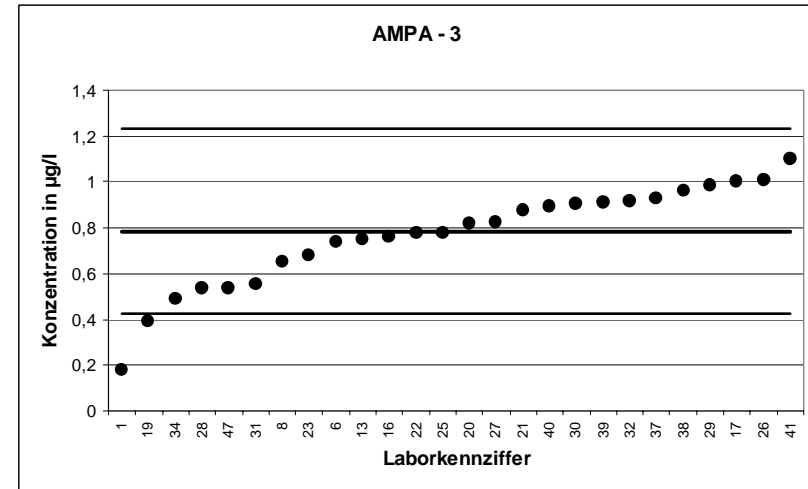
RV 2/05 - TW O5		AMPA - 1	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,2136	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,3291	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,1222	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,055	-3,47	-
6	0,213	-0,01	+
8	0,12	-2,05	-
13	0,23	0,28	+
16	0,195	-0,41	+
17	0,22	0,11	+
19	0,121	-2,03	-
20	0,2	-0,3	+
21	0,23	0,28	+
22	0,201	-0,28	+
23	0,225	0,2	+
25	0,197	-0,36	+
26	0,234	0,35	+
27	0,182	-0,69	+
28	0,27	0,98	+
29	0,258	0,77	+
30	0,279	1,13	+
31	0,2	-0,3	+
32	0,229	0,27	+
34	0,066	-3,23	-
37	0,3	1,5	+
38	0,397	3,18	-
39	0,223	0,16	+
40	0,238	0,42	+
41	0,242	0,49	+
47	0,181	-0,71	+



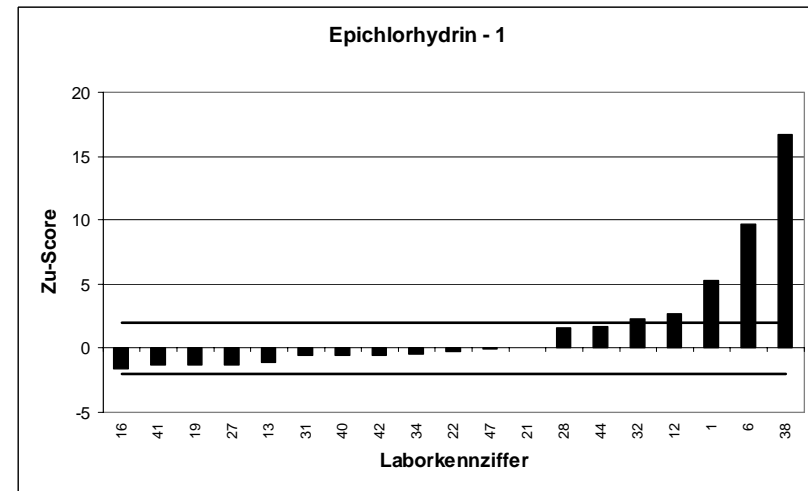
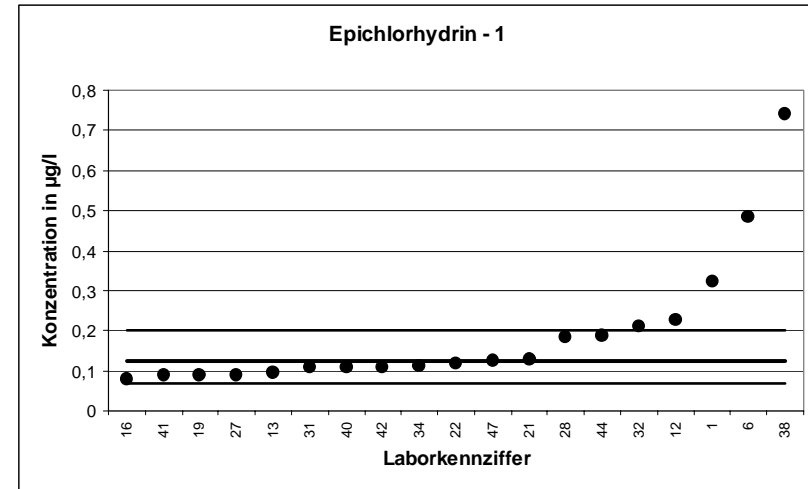
RV 2/05 - TW O5		AMPA - 2	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,4821	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,7616	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,2642	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,09	-3,6	-
6	0,574	0,66	+
8	0,409	-0,67	+
13	0,53	0,34	+
16	0,417	-0,6	+
17	0,56	0,56	+
19	0,233	-2,29	-
20	0,46	-0,2	+
21	0,512	0,21	+
22	0,445	-0,34	+
23	0,415	-0,62	+
25	0,468	-0,13	+
26	0,565	0,59	+
27	0,464	-0,17	+
28	0,455	-0,25	+
29	0,603	0,87	+
30	0,57	0,63	+
31	0,268	-1,97	+
32	0,563	0,58	+
34	0,295	-1,72	+
37	0,59	0,77	+
38	0,818	2,4	-
39	0,538	0,4	+
40	0,508	0,19	+
41	0,82	2,42	-
47	0,354	-1,18	+



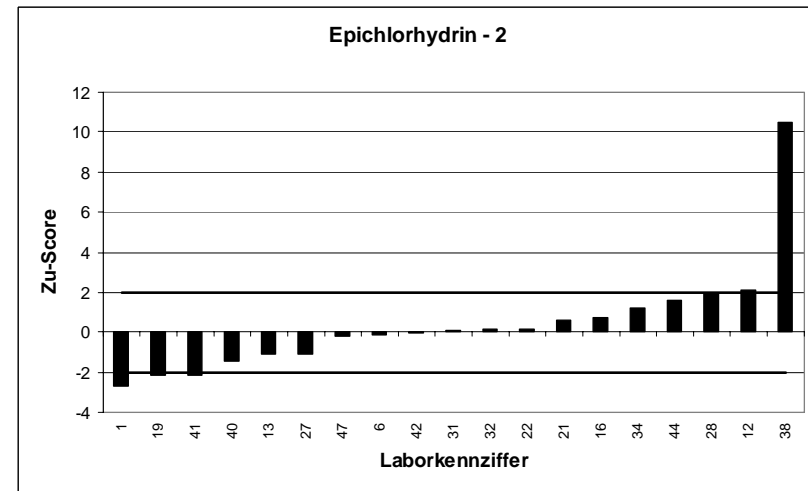
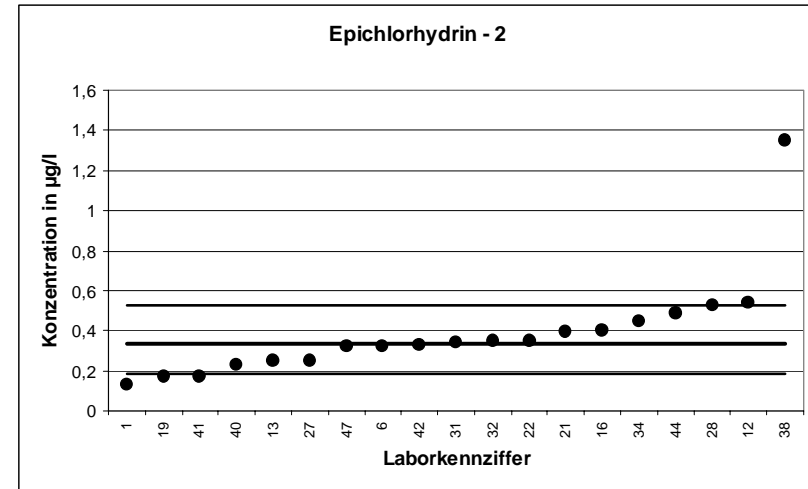
RV 2/05 - TW O5		AMPA - 3	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,7811	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		1,234	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,4281	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,176	-3,43	-
6	0,736	-0,26	+
8	0,653	-0,73	+
13	0,75	-0,18	+
16	0,763	-0,1	+
17	1	0,97	+
19	0,394	-2,19	-
20	0,82	0,17	+
21	0,876	0,42	+
22	0,779	-0,01	+
23	0,679	-0,58	+
25	0,78	-0,01	+
26	1,01	1,01	+
27	0,821	0,18	+
28	0,535	-1,39	+
29	0,987	0,91	+
30	0,902	0,53	+
31	0,554	-1,29	+
32	0,917	0,6	+
34	0,491	-1,64	+
37	0,93	0,66	+
38	0,96	0,79	+
39	0,913	0,58	+
40	0,895	0,5	+
41	1,1	1,41	+
47	0,538	-1,38	+



RV 2/05 - TW O5		Epichlorhydrin - 1	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,1264	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,1996	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,06926	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,321	5,31	-
6	0,483	9,74	-
12	0,227	2,75	-
13	0,095	-1,1	+
16	0,08	-1,62	+
19	0,09	-1,27	+
21	0,128	0,04	+
22	0,119	-0,26	+
27	0,09	-1,27	+
28	0,183	1,55	+
31	0,109	-0,61	+
32	0,21	2,28	-
34	0,112	-0,5	+
38	0,74	16,75	-
40	0,109	-0,61	+
41	0,088	-1,34	+
42	0,11	-0,57	+
44	0,188	1,68	+
47	0,124	-0,08	+



RV 2/05 - TW O5		Epichlorhydrin - 2	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,3344	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,5284	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,1833	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,131	-2,69	-
6	0,325	-0,12	+
12	0,54	2,12	-
13	0,25	-1,12	+
16	0,403	0,71	+
19	0,17	-2,18	-
21	0,393	0,6	+
22	0,352	0,18	+
27	0,25	-1,12	+
28	0,525	1,97	+
31	0,342	0,08	+
32	0,35	0,16	+
34	0,449	1,18	+
38	1,35	10,47	-
40	0,228	-1,41	+
41	0,172	-2,15	-
42	0,33	-0,06	+
44	0,489	1,59	+
47	0,321	-0,18	+





RV 2/05 - TW O5		Epichlorhydrin - 3	
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,6941	
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		1,097	
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,3805	
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	Zu-score	Bewertung
1	0,499	-1,24	+
6	0,78	0,43	+
12	1,113	2,08	-
13	0,59	-0,66	+
16	0,781	0,43	+
19	0,41	-1,81	+
21	0,809	0,57	+
22	0,857	0,81	+
27	0,52	-1,11	+
28	1,01	1,57	+
31	0,676	-0,12	+
32	0,57	-0,79	+
34	0,985	1,45	+
38	0,52	-1,11	+
40	0,657	-0,24	+
41	0,409	-1,82	+
42	0,64	-0,35	+
44	0,816	0,61	+
47	0,61	-0,54	+

