

# Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

---

## Ringversuch 4/2005

TW A1 - Trinkwasser - Anionen und Trübung

Bromat, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Gesamt-Phosphor,  
Cyanid (gesamt), Trübung (quantitativ)

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 Januar 2006

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>4</b>
<b>ERGEBNISRÜCKLAUF .....</b>	<b>4</b>
<b>AUSWERTUNG.....</b>	<b>4</b>
<b>BEWERTUNG .....</b>	<b>5</b>
<b>AUSWERTUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>ZUR ERGEBNISDARSTELLUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>INTERNET .....</b>	<b>8</b>
<b>MESSUNSICHERHEIT.....</b>	<b>8</b>
<b>EINZELNIVEAUDARSTELLUNGEN.....</b>	<b>46</b>
<b>BROMAT.....</b>	<b>47</b>
<b>FLUORID.....</b>	<b>77</b>
<b>NITRAT.....</b>	<b>107</b>
<b>NITRIT.....</b>	<b>137</b>
<b>CHLORID.....</b>	<b>167</b>
<b>SULFAT.....</b>	<b>197</b>
<b>GESAMT-PHOSPHOR.....</b>	<b>227</b>
<b>CYANID (GESAMT).....</b>	<b>257</b>
<b>TRÜBUNG.....</b>	<b>287</b>

## Allgemeines

Dieser Ringversuch wurde im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung Baden-Württemberg zur Bestimmung von Bromat, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Gesamt-Phosphor, Cyanid (gesamt) und Trübung (quantitativ) 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 Bromat, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Gesamt-Phosphor in 1000-ml-Kunststoffflaschen; konserviert durch Kühlung.
- 3 Proben zur Bestimmung der Trübung in 250-ml Glasflaschen mit Schraubverschluss; konserviert durch Kühlung.
- 3 Proben zur Bestimmung von Cyanid in 500-ml Glasflaschen mit Schraubverschluss; konserviert durch Kühlung und mit Natronlauge (pH 11,4).

Es wurden 15 verschiedene Konzentrationsniveaus bzw. Ansätze hergestellt. Die Verteilung der Niveaus auf die Teilnehmer erfolgte zufällig, wobei jedoch sichergestellt wurde, dass jeder Teilnehmer ein Niveau aus dem unteren Konzentrationsbereich erhielt (Niveau 1-5).

## Herstellung der Proben

Die Proben, mit Ausnahme der Proben zur Bestimmung der Trübung, basierten auf einer realen Trinkwassermatrix.

Bei der Herstellung der Ansätze/Niveaus wurde das Trinkwasser über 5 µm und 1 µm Filterkartuschen filtriert, um sämtliche Partikel zu entfernen, und zur Verminde-

rung etwaiger Keimbelastungen mit UV-Licht bestrahlt sowie bei 80°C in einem Edelstahltank über Nacht pasteurisiert. Während der Pasteurisierung wurde das Trinkwasser mit einem Gemisch aus Kohlendioxid und Stickstoff zur Vermeidung von Kalkausfällungen begast. Mit der so hergestellten Matrix wurden die Proben, zur Bestimmung von Bromat, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat und Gesamt-Phosphor, angesetzt.

Für die Herstellung der alkalisch stabilisierten Proben, zur Bestimmung des Parameters Cyanid (gesamt), wurde das Trinkwasser zunächst entcarbonisiert. Eine Entcarbonisierung der Matrix war notwendig, da anderenfalls die Kohlensäurespecies als Calciumcarbonat in den Probenansätzen ausgefallen wären. Dazu wurde der pH-Wert des Trinkwassers mit Schwefelsäure auf einen Wert von ca. 3,5 eingestellt, um alle Kohlensäurespecies in Kohlenstoffdioxid umzuwandeln, die dann durch Begasung mit Stickstoff aus dem Trinkwasser entfernt wurden. Im Anschluss daran wurde der pH-Wert der Matrix mit Natronlauge auf einen Wert von 11,4 eingestellt.

Zur Herstellung der Proben für die Bestimmung des Parameters Trübung wurde UV-bestrahltes Reinstwasser als Matrix verwendet.

Zur Herstellung sämtlicher Proben wurde die jeweilige Matrix mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, aufgestockt. Die mit den Analyten aufgestockten Proben deckten trink- bzw. grundwasserrelevante Konzentrationsbereiche ab. Die Proben wurden nach der Herstellung sofort gekühlt.

## **Probenverteilung**

Die Proben wurden am 26. September 2005 per Postexpress versandt.

## Analysenverfahren

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

Parameter	Untere Grenze des Arbeitsbereichs
Bromat	0,003 mg/l
Fluorid	0,2 mg/l
Nitrat	0,5 mg/l
Nitrit	0,05 mg/l
Chlorid	10 mg/l
Sulfat	20 mg/l
Gesamt-Phosphor	0,2 mg/l
Cyanid (gesamt)	0,01 mg/l
Trübung (quantitativ)	0,1 FNU

Die Proben waren jeweils zweifach über das Gesamtverfahren zu analysieren.

Anzugeben war der Mittelwert aus beiden Bestimmungen.

Für die Parameter Bromat, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Gesamt-Phosphor und Cyanid waren die Ergebnisse in mg/l, für die Trübung in der Einheit FNU anzugeben.

Bei sämtlichen Parametern wurde erbeten, dass die Ergebnisse mit einer Stelle mehr anzugeben waren als in der jeweiligen Norm verlangt wurde.

## Ergebnisrücklauf

Die Ergebnisse der Analysen hatten bis zum 17. Oktober 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  $m_{\text{SOLL}}$  verwendet wurde. Für jedes Konzentrationsniveau wurde mittels der Q-Methode die Vergleichsstandardabweichung berechnet. Mit Ausnahme der Parameter Bromat und Gesamt-Phosphor wurde für sämtliche Parameter dann, wie in Abschnitt 10.4 der genannten Norm beschrieben, eine Varianz-

funktion an die berechneten Werte angepasst. Aus dieser wurde die Sollstandardabweichung  $s_{soll}$  berechnet und mit den Vorgabewerten wurden Z-Scores für jeden Teilnehmer für jedes Konzentrationsniveau nach folgender Gleichung berechnet.

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

Aufgrund der Datenlage konnte für die Parameter Bromat und Gesamt-Phosphor nicht die Varianzfunktion verwendet werden. Daher wurde hier die aus der Q-Methode ermittelte Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  (entspricht hier  $s_{soll}$ ) der Z-Score-Berechnung nach obiger Gleichung zu Grunde gelegt.

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

Aufgrund der Genauigkeitsanforderungen für diesen Ringversuch wurden für die Sollstandardabweichungen  $s_{soll}$  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.

Für die relative Standardabweichung wurden für diesen Ringversuch folgende Unter- und Obergrenzen festgelegt:

Parameter	Grenzen für $s_{soll}$ in %	
	Untergrenze	Obergrenze
Bromat	15	30
Fluorid	5	12
Nitrat	3	8
Nitrit	5	10
Chlorid	2	6
Sulfat	2	6
Gesamt-Phosphor	4	10
Cyanid	10	25
Trübung (quantitativ)	5	15

## Bewertung

Es erfolgte keine Bewertung des gesamten Ringversuchs, sondern es wurden nur einzelne Parameter bewertet. Ein Parameter wurde als erfolgreich bestimmt gewer-

tet, wenn mindestens 2 von 3 Werten innerhalb der Toleranzgrenzen des jeweiligen Parameters lagen.

## Auswertung

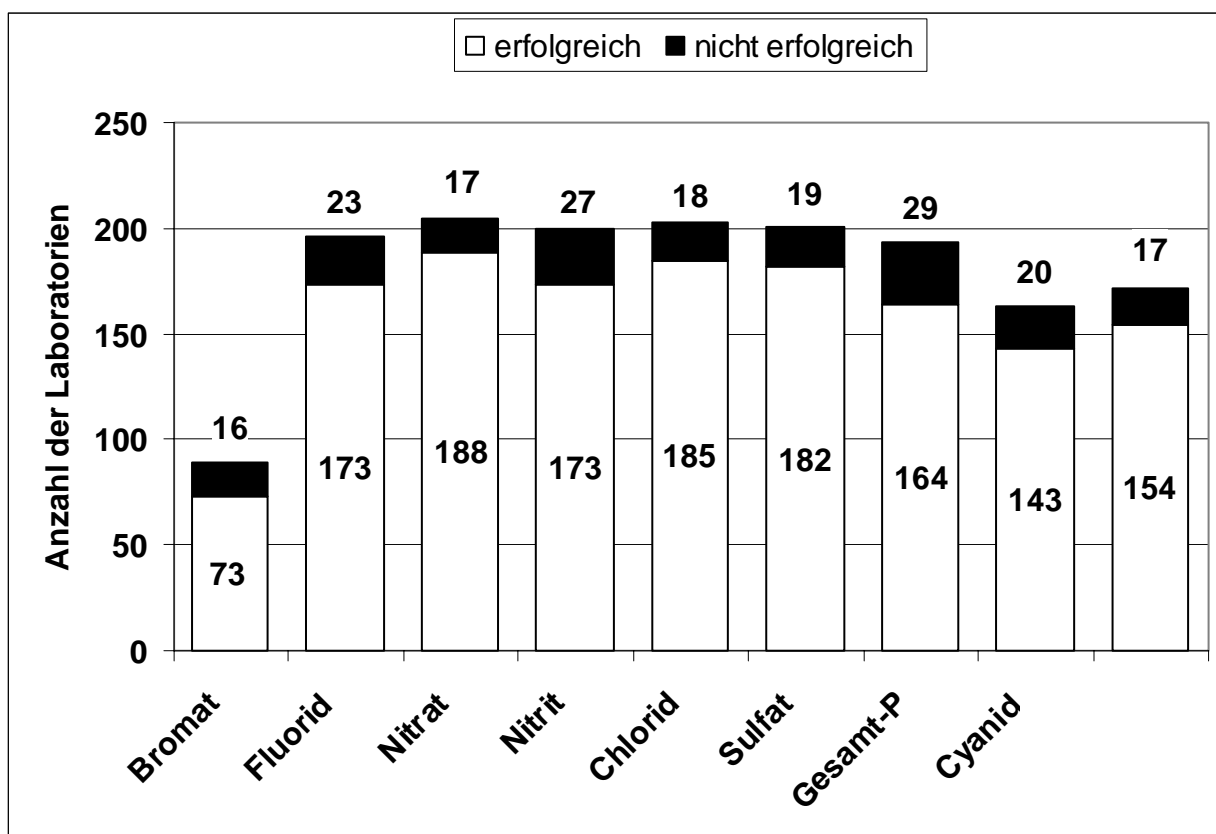
Zahl der teilnehmenden Labors: 213

4 Labore gaben keine Ergebnisse ab.

Zahl der abgegebenen Werte: 4862

Zahl der akzeptierten Werte: 4235 (87,1 %)

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 % =

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

- Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik
- ggf. Standardabweichung, ermittelt aus der Varianzfunktion
- Soll-Standardabweichung zur Berechnung der  $Z_U$ -Scores
- 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 und des Matrixgehaltes

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.

## Zu den Graphiken der Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen

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

In den Darstellungen für die Parameter Fluorid, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Sulfat, Cyanid und Trübung sind die aus den abgegebenen Werten ermittelten relativen Standardabweichungen die, bei der die Sterne durch eine gestrichelte Linie miteinander verbunden sind. Die Quadrate, die durch eine durchgezogene Linie verbunden sind, geben jeweils die relative, angepasste Standardabweichung an, die aus der Varianzfunktion ermittelt wurde und zur Bestimmung der Toleranzgrenzen herangezogen wurde. Hier wurden ebenfalls die vorgegebenen Ober- und Untergrenzen für die Vergleichsstandardabweichung mit einbezogen.

In den Abbildungen für die Parameter Bromat und Gesamt-Phosphor sind die aus den abgegebenen Werten ermittelten relativen Standardabweichungen die, bei der die Punkte durch eine gestrichelte Linie verbunden sind. Die zur Ermittlung der Toleranzgrenzen herangezogene Standardabweichung ist die, bei denen die Quadrate

durch eine durchgezogene Linie verbunden sind; hier wurden die vorgegebenen Ober- und Untergrenzen für die Vergleichsstandardabweichung mit einbezogen. Die Varianzfunktion konnte bei diesen Parametern nicht verwendet werden, da sie nicht hinreichend exakt an die relativen Standardabweichungen der abgegebenen Werte angepasst war.

### **Zur methodenspezifischen Auswertung**

In den Diagrammen wird für jede Methode dargestellt, welcher Anteil der damit bestimmten Werte in folgende Kategorien fiel:

- zu wenig: Werte mit einem  $Z_U$ -Score  $< -2$  (Ausreißer nach unten)
- wenig: Werte im Bereich  $-2 \leq Z_U\text{-Score} < -1$
- richtig: Werte im Bereich  $-1 \leq Z_U\text{-Score} \leq +1$
- viel: Werte im Bereich  $+1 < Z_U\text{-Score} \leq +2$
- zu viel: Werte mit einem  $Z_U$ -Score  $> +2$  (Ausreißer nach oben)

In diesen Diagrammen können die mit dem jeweiligen Verfahren ermittelten Ergebnisse verglichen werden.

### **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.

### **Internet**

Diese Auswertung ist im Internet erhältlich:

<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/pdf/ausw405.pdf>

### **Messunsicherheit**

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

1410 der 4862 Werte (29,0%) wurden mit einer Messunsicherheit von 65 der 209 teilnehmenden Labors abgegeben.

Von den 3171 Werten, die nach Angaben der Teilnehmer mit akkreditierten Verfahren ermittelt wurden, wurden 1145 Werte (36,1%) mit einer Messunsicherheit abgegeben, von den 228 Werten aus nicht akkreditierten Verfahren hatten 72 (31,6%) eine Messunsicherheitsangabe. Bei 1463 Werten wurde keine Angabe zum Akkredi-

tierstatus gemacht. Von diesen Werten wurden 193 (13,2%) mit Messunsicherheit abgegeben.

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

### 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.

	Bromat	Fluorid	Nitrat	Nitrit	Chlorid	Sulfat	Ges.-P	Cyanid	Trübung
$VC_r$ in %	6	4	2 - 3	3	2	1,5	3 - 6	2	1
$VC_R$ in %	17	6 - 23	8 - 18	8	5	4,5	8 - 12	8 - 22	6
geschätzte Unpräzisionskomponente in %	10	6	5	5	3	2	7	5	3

Hinzu kommt eine Komponente, die durch systematische Abweichungen bedingt ist. Basierend hauptsächlich auf der mittleren Wiederfindung in den Proben dieses Ringversuchs (wo ermittelbar) halten wir folgende Werte für plausibel.

	Bromat	Fluorid	Nitrat	Nitrit	Chlorid	Sulfat	Ges.-P	Cyanid	Trübung
geschätzte Unrichtigkeitskomponente in %	10	2	1	2	1	2	3	3	5

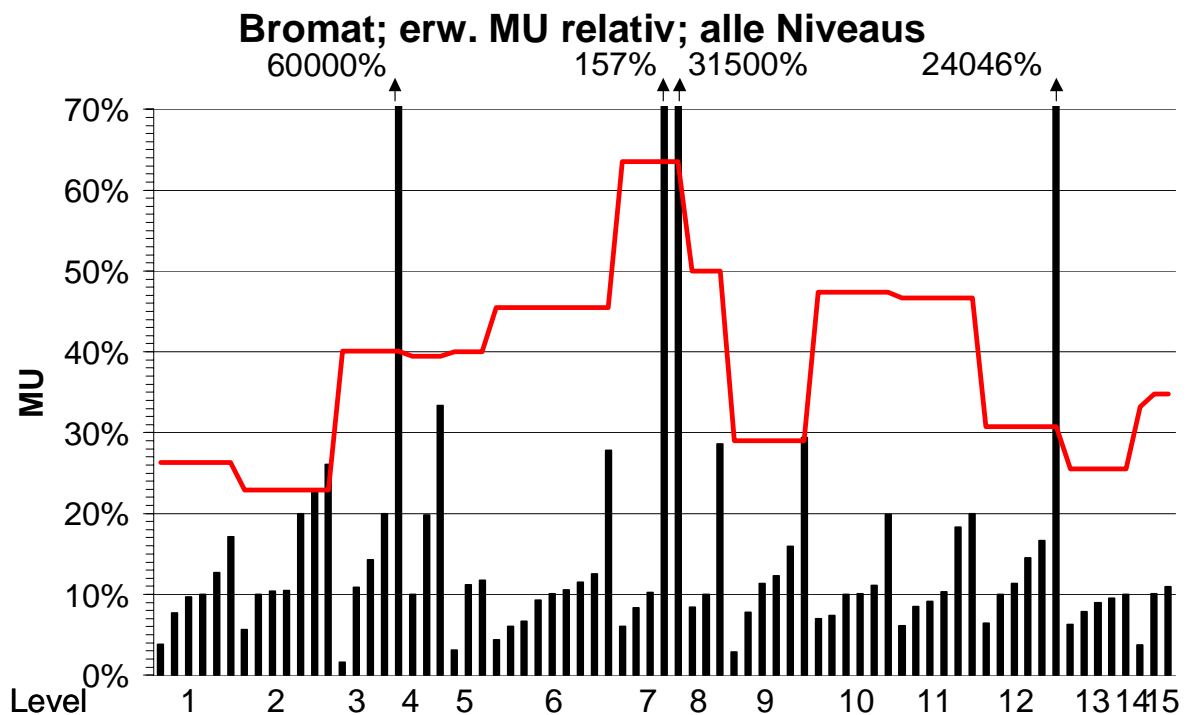
Damit ergeben sich die kombinierten Standardunsicherheiten gemäß

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

	Bromat	Fluorid	Nitrat	Nitrit	Chlorid	Sulfat	Ges.-P	Cyanid	Trübung
kombinierte Standardunsicherheit in %	14	6	5	5	3	3	8	6	6
erweiterte Unsicherheit in %	28	12	10	10	6	6	16	12	12

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.

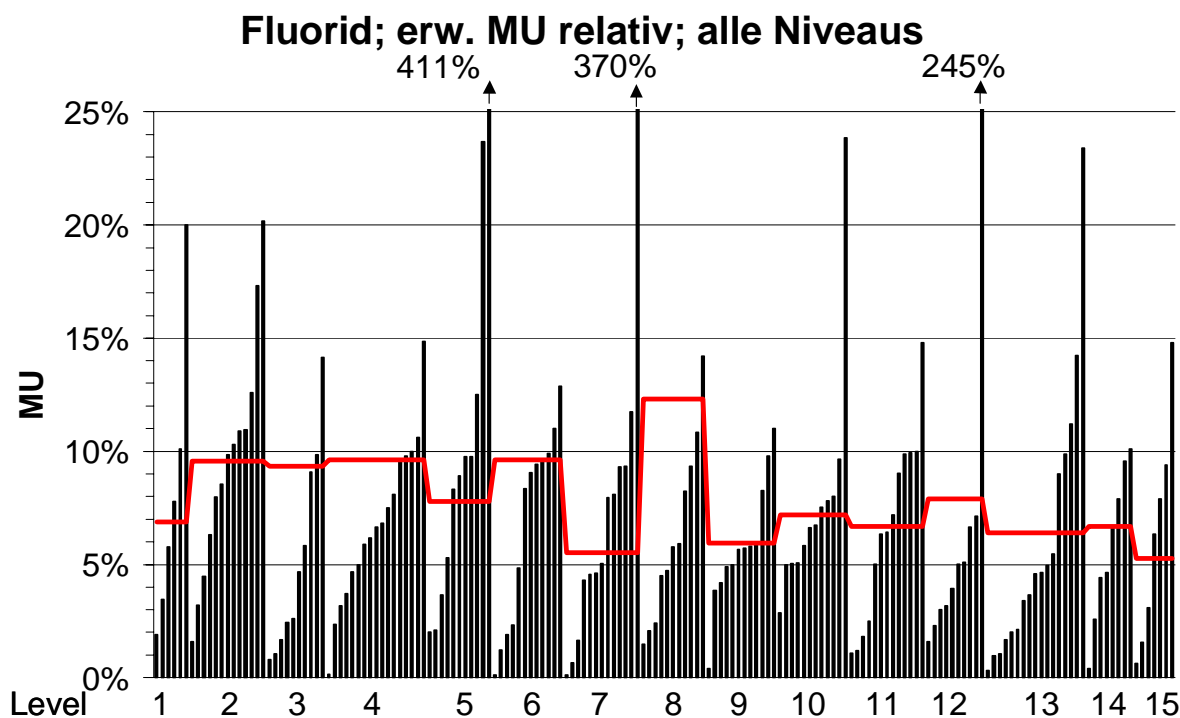
*Bromat*



Die von den Teilnehmern angegebenen Messunsicherheiten waren im Mittel im Vergleich zu den Vergleichsstandardabweichungen und auch zu unseren Schätzungen

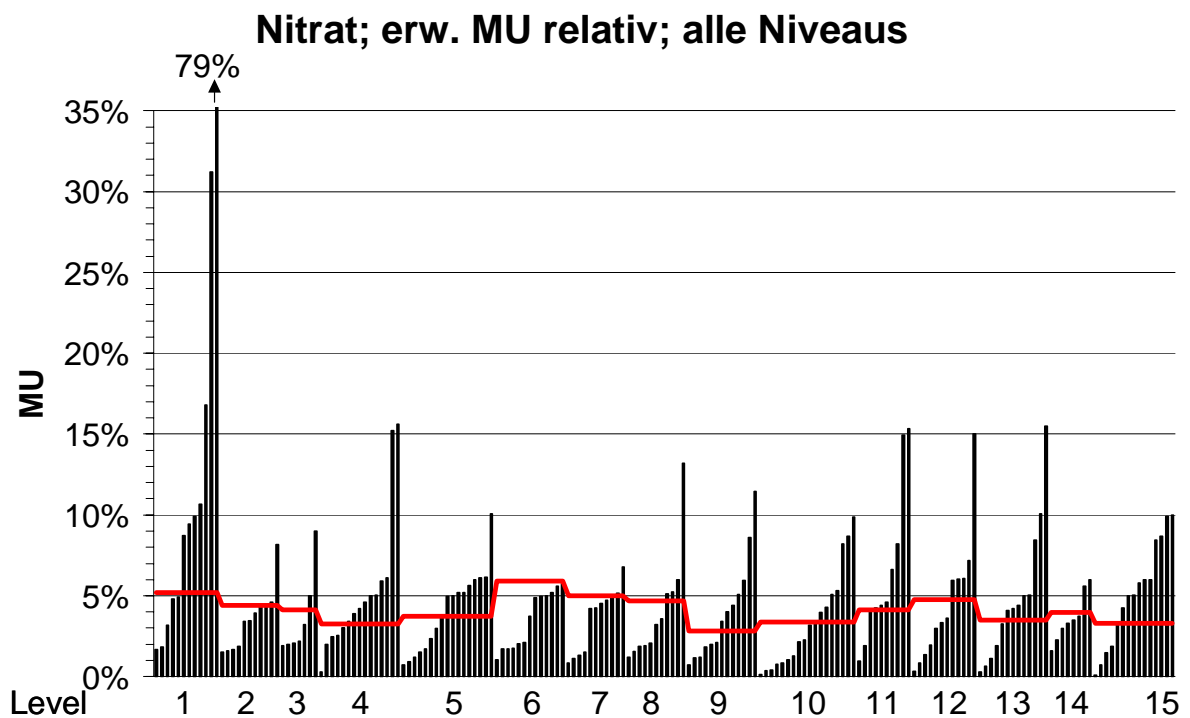
eher zu niedrig. Es ist zu vermuten, dass die sehr hohen Werte auf falschen Angaben beruhen (evtl. falsche Einheit oder Relativwerte in % statt den erfragten Absolutwerten). Aber auch am unteren Ende der angegebenen Spanne waren einige Werte unrealistisch niedrig.

*Fluorid*



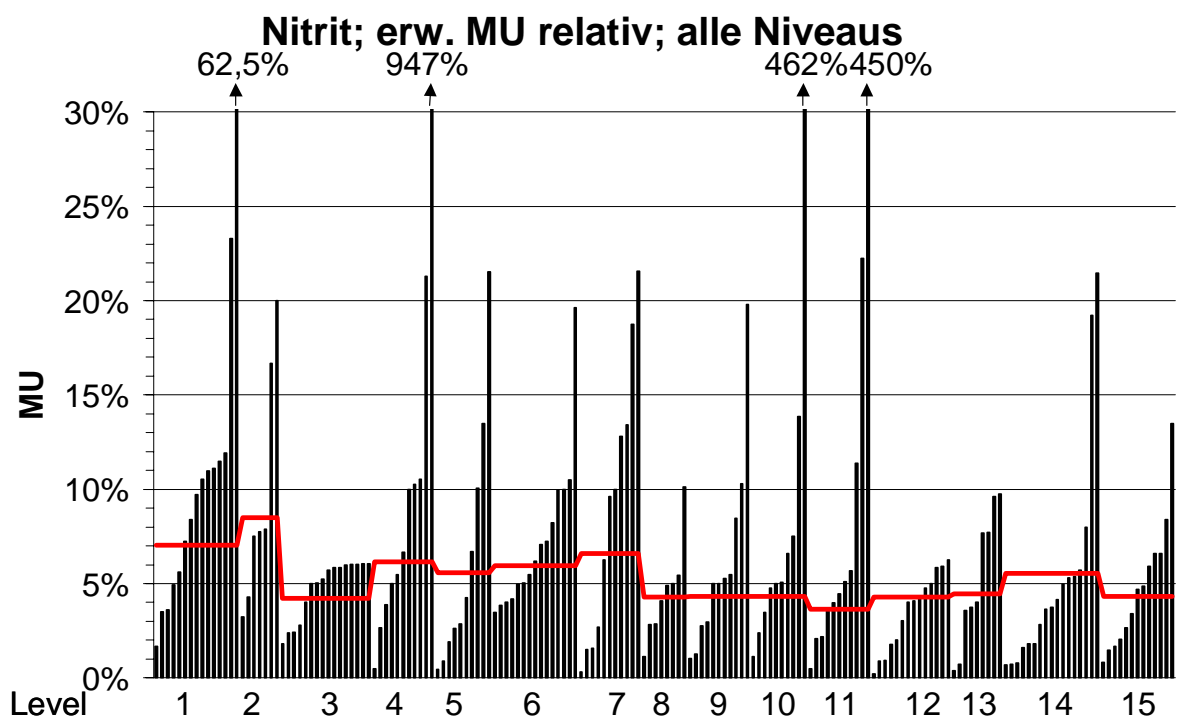
Die hier angegebenen Messunsicherheiten lagen im Vergleich zu den Vergleichsstandardabweichungen deutlich besser. Aber auch hier reichte die Spanne von unrealistisch niedrig bis unrealistisch hoch.

Nitrat

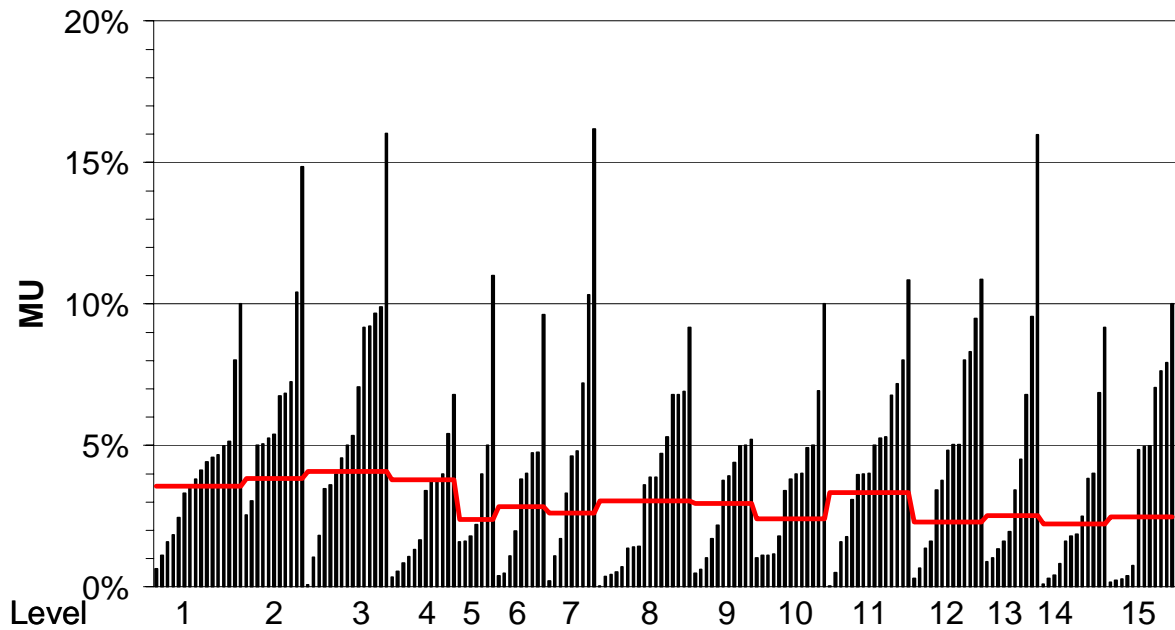


Der Mittelwert der angegebenen Messunsicherheiten lag im plausiblen Bereich.

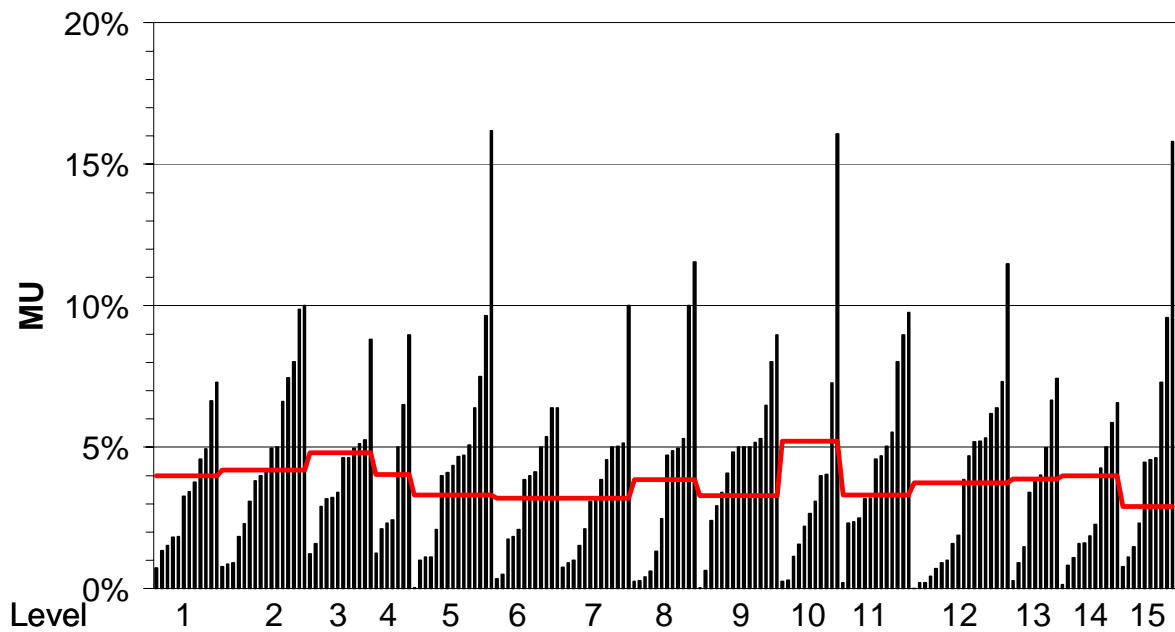
Nitrit



Abgesehen von einigen sehr hohen Werten lag das Mittel im realistischen Bereich.

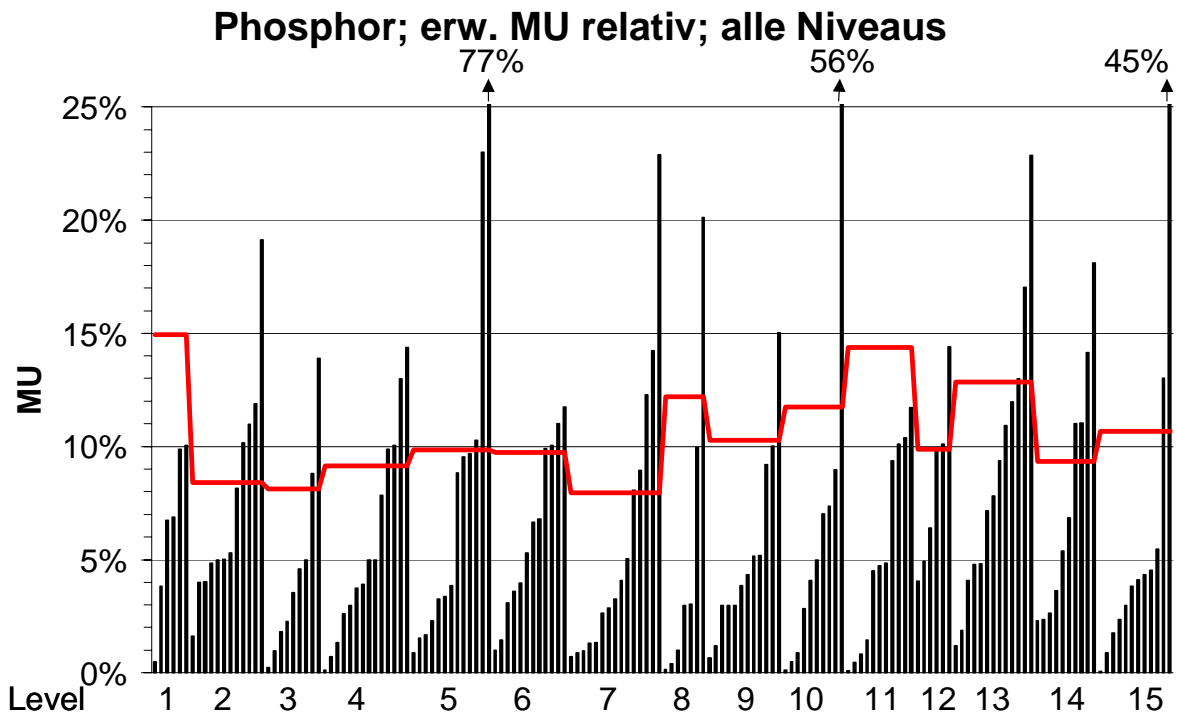
*Chlorid***Chlorid; erw. MU relativ; alle Niveaus**

Der Mittelwert der angegebenen Messunsicherheiten lag im plausiblen Bereich.

*Sulfat***Sulfat; erw. MU relativ; alle Niveaus**

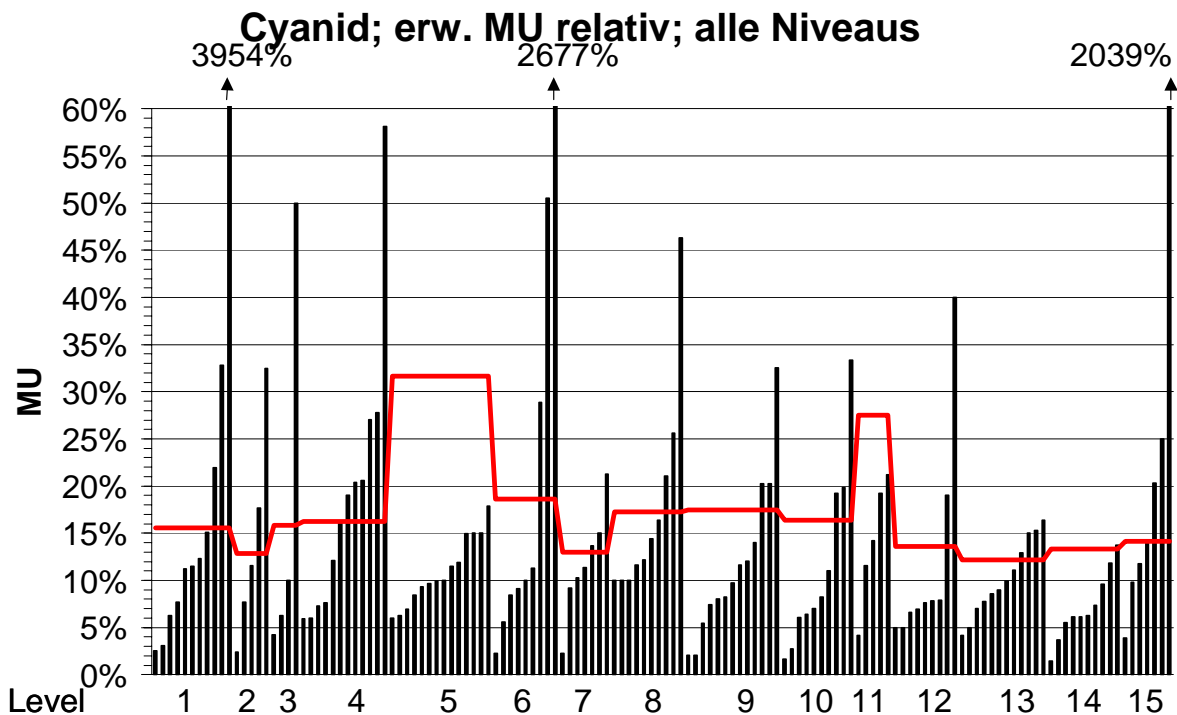
Der Mittelwert der angegebenen Messunsicherheiten lag im plausiblen Bereich.

Gesamt-Phosphor



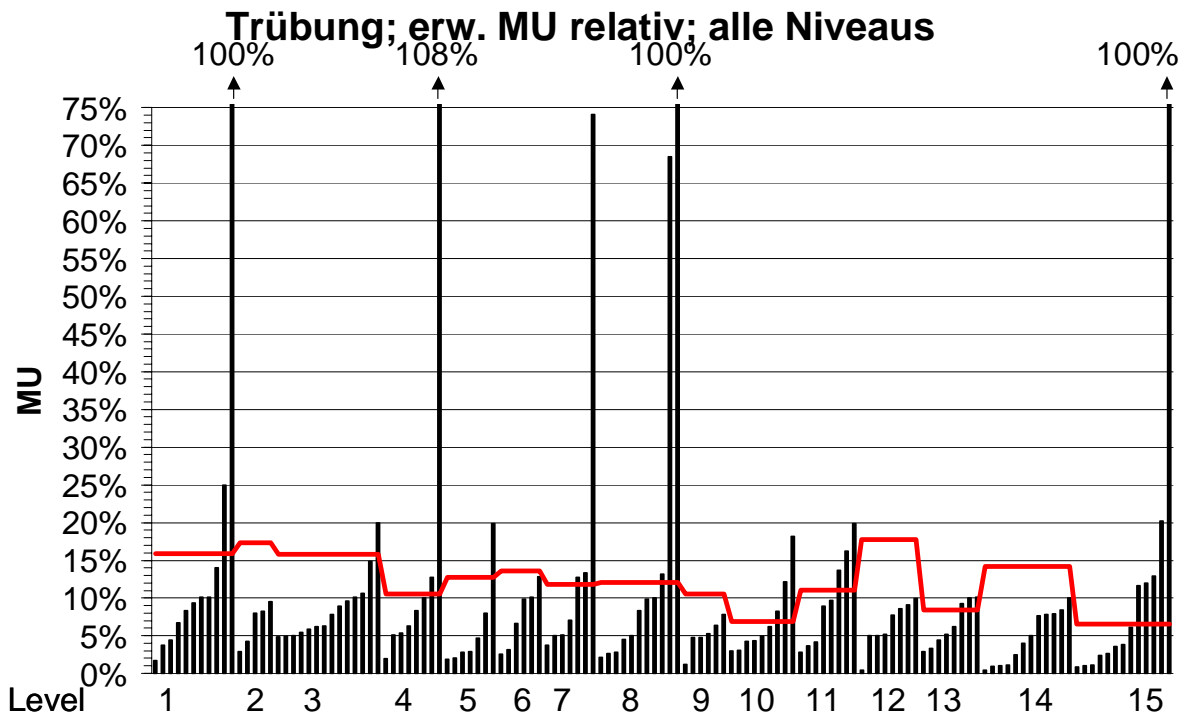
Abgesehen von drei deutlich zu hohen Werten lagen die angegebenen Messunsicherheiten eher zu niedrig.

Cyanid



Abgesehen von drei deutlich zu hohen Werten lagen die angegebenen Messunsicherheiten eher zu niedrig.



*Trübung*

Einige Werte waren deutlich zu hoch, die meisten jedoch unplausibel niedrig.

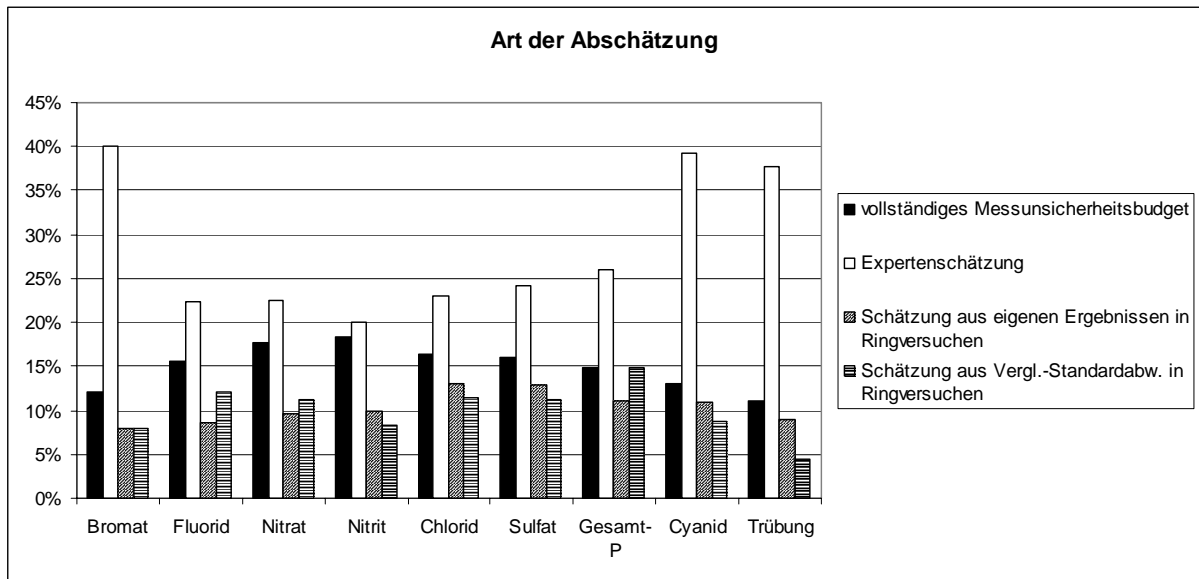
### Methodik zur Messunsicherheitsabschätzung

Im Zuge dieses Ringversuchs wurde detaillierter zur Art der Messunsicherheitsabschätzung gefragt. Inzwischen gibt es zahlreiche Literaturstellen 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 Analyseprozesses 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“).

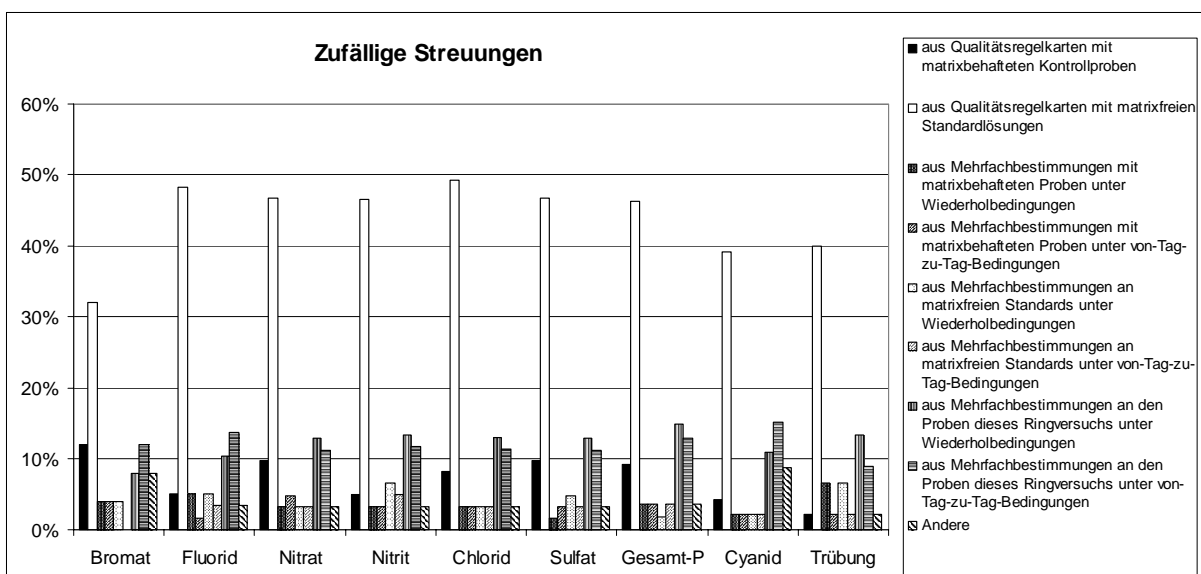
Die Abfrage ergab folgendes Bild:



Bis zu elf 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

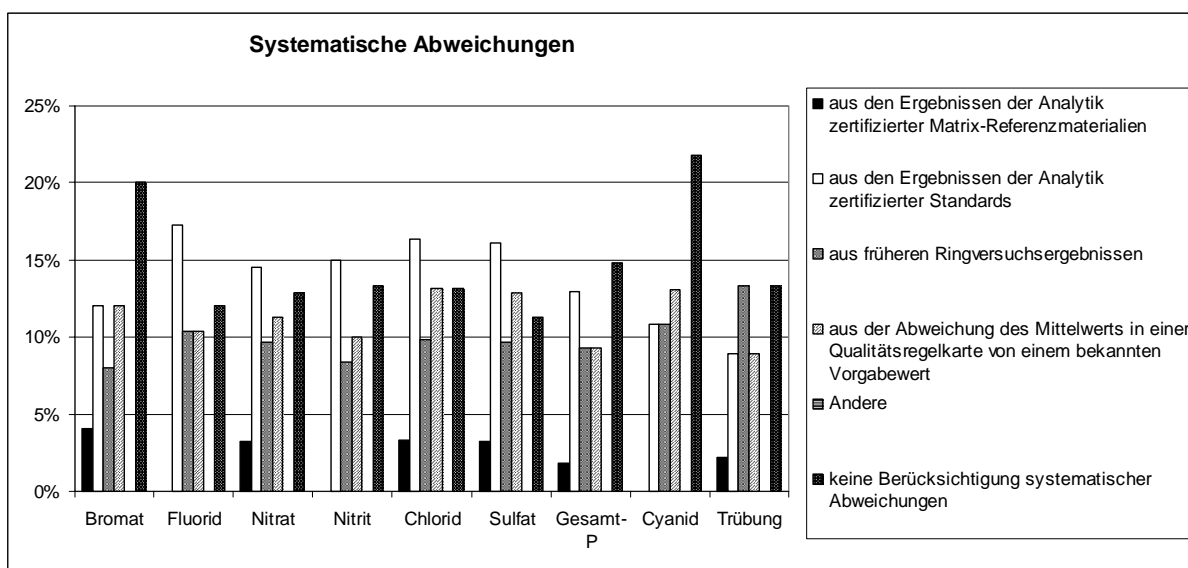
Acht verschiedene Möglichkeiten zur Berücksichtigung zufälliger Streuungen bei der Messunsicherheitsabschätzung wurden bei der Umfrage zum Ankreuzen angeboten. Zum einen liefern Qualitätsregelkarten (mit oder ohne matrixbehafteten Kontrollproben) Anhaltspunkte zur Präzision, zum andern können auch Mehrfachbestimmungen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



Die am häufigsten genannte Variante war die Abschätzung aus Qualitätsregelkarten mit matrixfreien Kontrollproben. Dieses Verfahren berücksichtigt jedoch den Einfluss der Probenmatrix 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 Teil wurden systematische Abweichungen überhaupt nicht berücksichtigt, ansonsten wurden fast alle zur Auswahl stehenden Verfahren auch genutzt.

## Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Abfrage bestätigen die Befunde aus früheren Ringversuchen. Oftmals werden deutlich zu niedrige Messunsicherheiten angegeben.

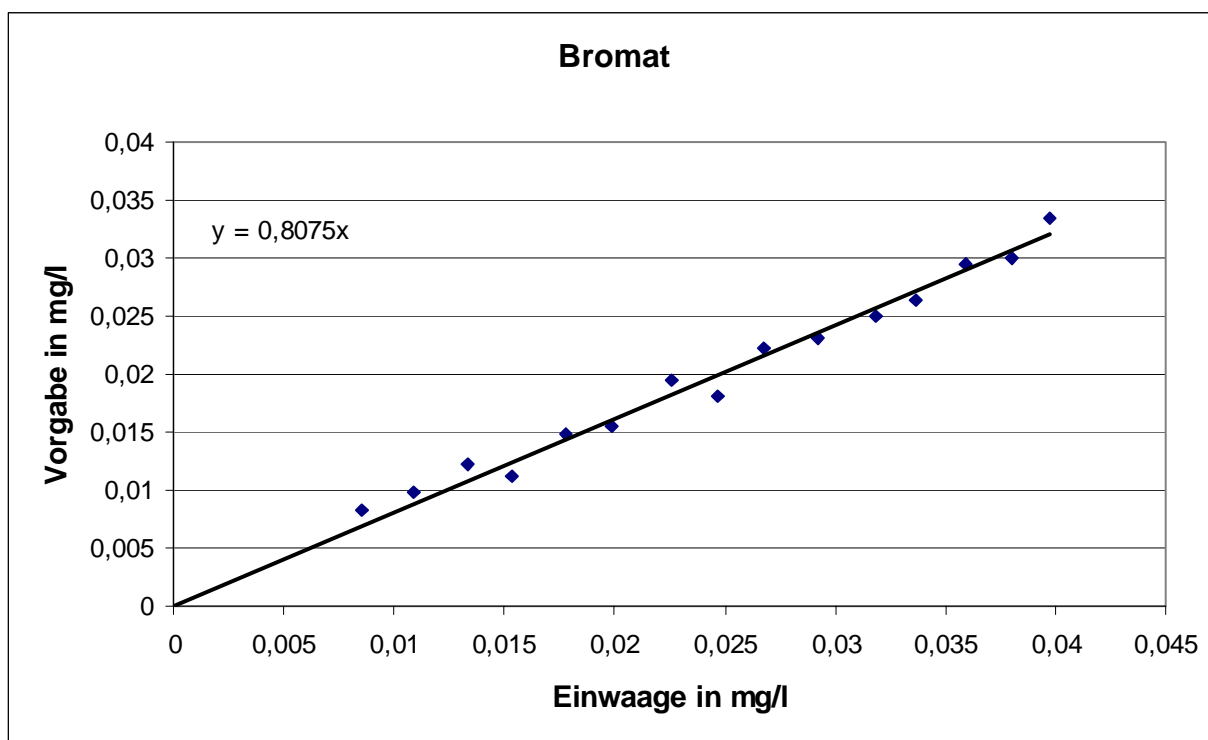
Den Laboratorien, deren Werte außerhalb des plausiblen Bereichs lagen, ist eine Überarbeitung Ihrer Messunsicherheitsangaben dringend anzuraten.

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 erstellt wurde und Anfang 2006 in den DEV veröffentlicht wird. Dieser Leitfaden orientiert sich stark am "Nordtest - Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories". Dieses beschreibt relativ einfache Verfahren, die hier Anwendung finden können. Die Grundzüge dieses Handbooks wurden auf der AQS-Jahrestagung 2004 dargestellt. Der Leitfaden wird auch auf der AQS-Jahrestagung 2005/2006 am 16.3.2006 nochmals erläutert werden. Ein Excel-File zur Berechnung der Messunsicherheiten wird nach Veröffentlichung des Leitfadens auf der Homepage der GDCh und auch auf den Internetseiten der AQS Baden-Württemberg (<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs>) zur Verfügung stehen. Dort finden Sie auch die Folien zu den Vorträgen der AQS-Jahrestagung und das (englischsprachige) Nordtest-Handbook.

# Bromat

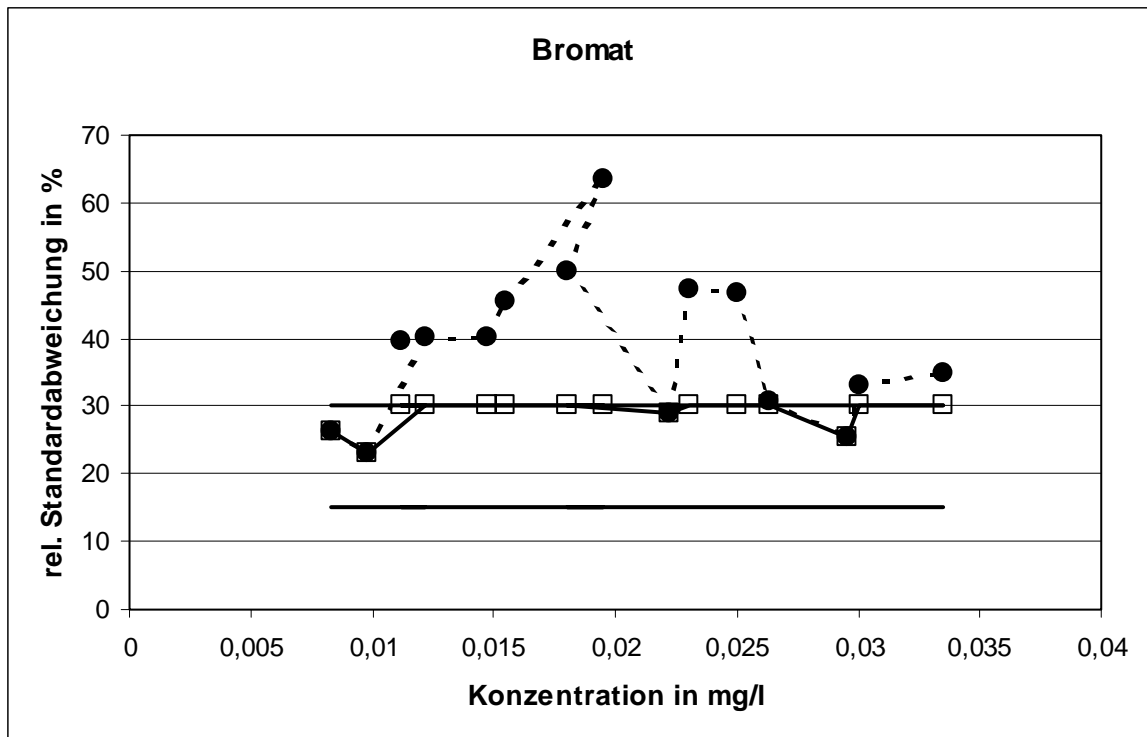
Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [mg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	0,008	13,14	0,0022	0,0022	26,27	0,013	0,004	61,47	-47,29	16	1	0	6,3
2	0,010	11,11	0,0022	0,0022	22,91	0,015	0,006	52,40	-41,70	17	2	3	29,4
3	0,012	20,72	0,0049	0,0037	30,00	0,021	0,006	72,02	-53,33	15	1	1	13,3
4	0,011	18,59	0,0044	0,0034	30,00	0,019	0,005	72,02	-53,33	18	1	0	5,6
5	0,015	17,08	0,0059	0,0044	30,00	0,025	0,007	72,02	-53,33	22	3	3	27,3
6	0,015	19,38	0,0070	0,0046	30,00	0,027	0,007	72,02	-53,33	22	3	2	22,7
7	0,019	31,78	0,0124	0,0058	30,00	0,034	0,009	72,02	-53,33	16	3	2	31,3
8	0,018	25,80	0,0090	0,0054	30,00	0,031	0,008	72,02	-53,33	15	3	1	26,7
9	0,022	14,50	0,0064	0,0064	29,01	0,038	0,011	69,17	-51,75	16	2	0	12,5
10	0,023	20,20	0,0109	0,0069	30,00	0,040	0,011	72,02	-53,33	22	4	1	22,7
11	0,025	19,89	0,0117	0,0075	30,00	0,043	0,012	72,02	-53,33	22	2	2	18,2
12	0,026	14,50	0,0081	0,0079	30,00	0,045	0,012	72,02	-53,33	18	2	1	16,7
13	0,030	11,40	0,0075	0,0075	25,49	0,047	0,016	59,32	-46,00	20	1	0	5,0
14	0,030	19,15	0,0100	0,0090	30,00	0,052	0,014	72,02	-53,33	12	1	0	8,3
15	0,033	17,98	0,0117	0,0100	30,00	0,058	0,016	72,02	-53,33	15	0	0	0,0
Summe										266	29	16	16,9

## Wiederfindung:

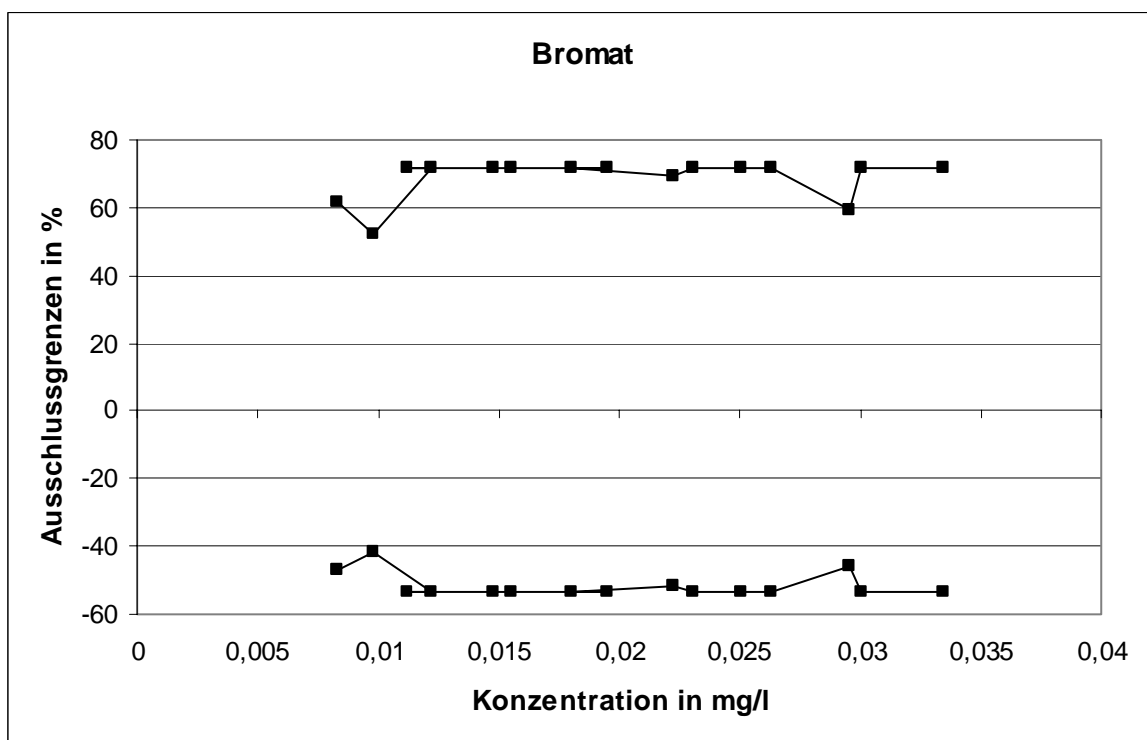


Die mittlere Wiederfindung betrug 80,8 %.

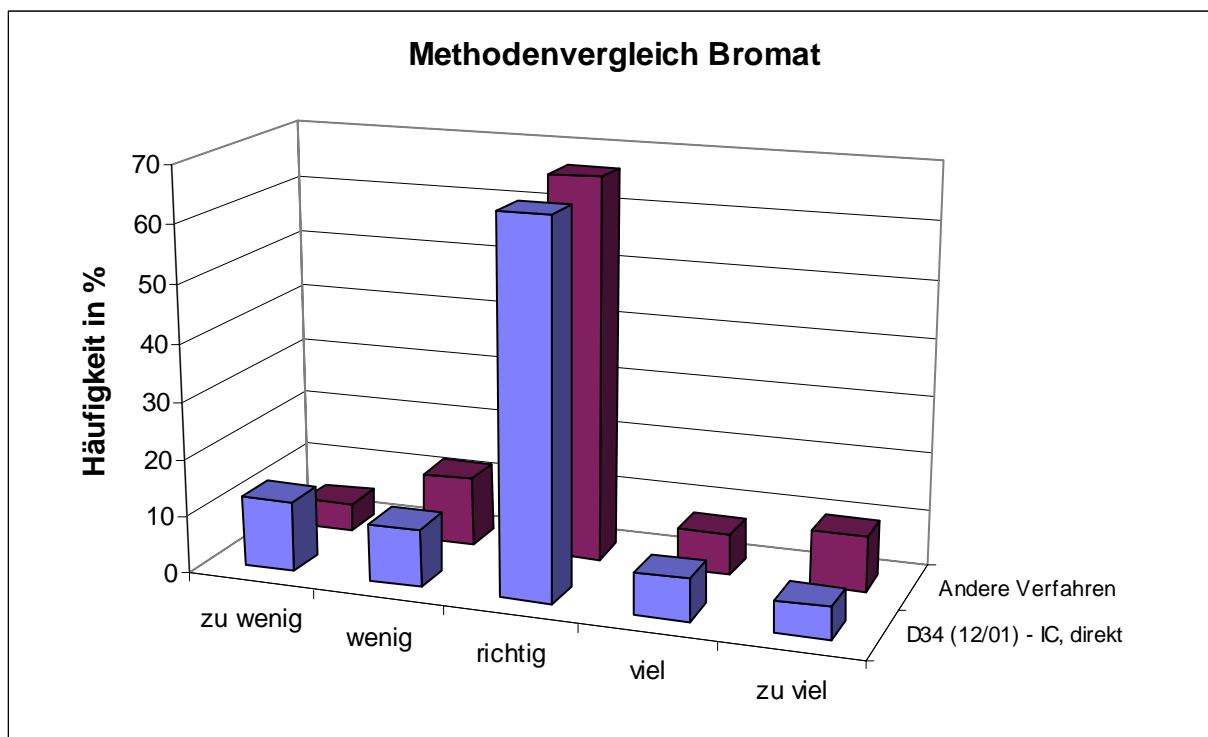
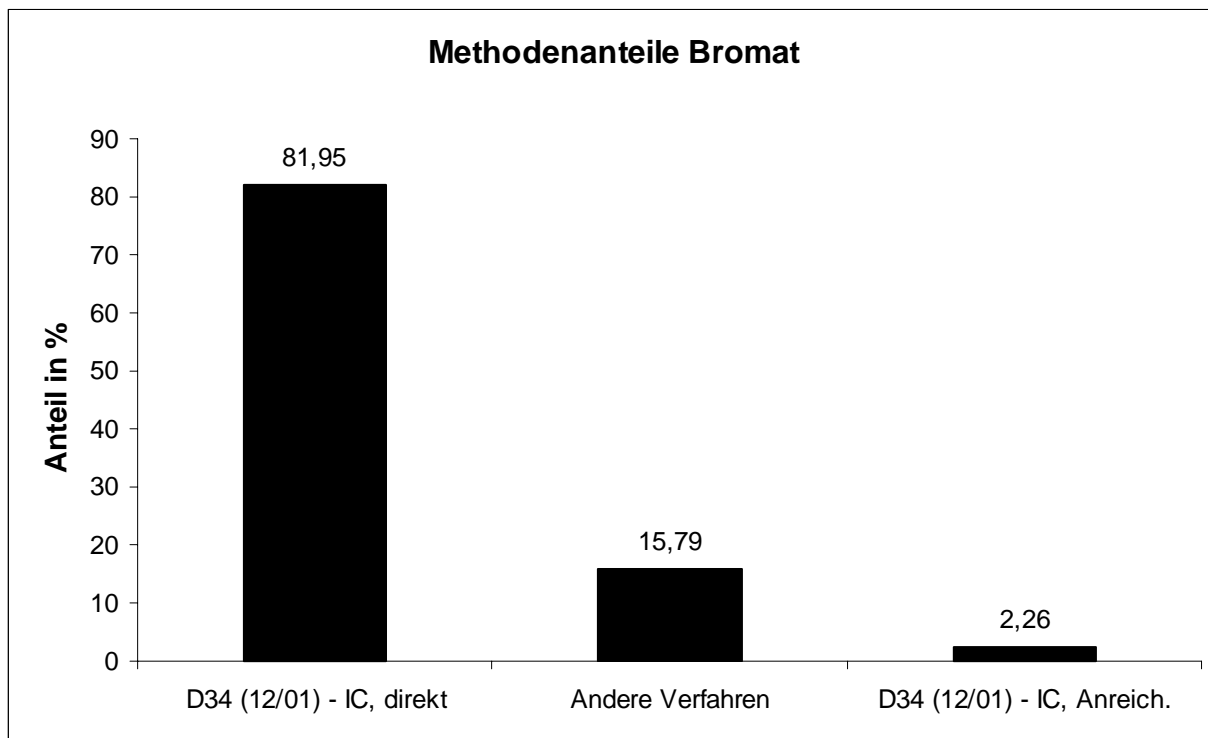
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die Obergrenze der relativen Standardabweichung wurde bei elf Konzentrationsniveaus überschritten.



**Methodenspezifische Auswertung:**

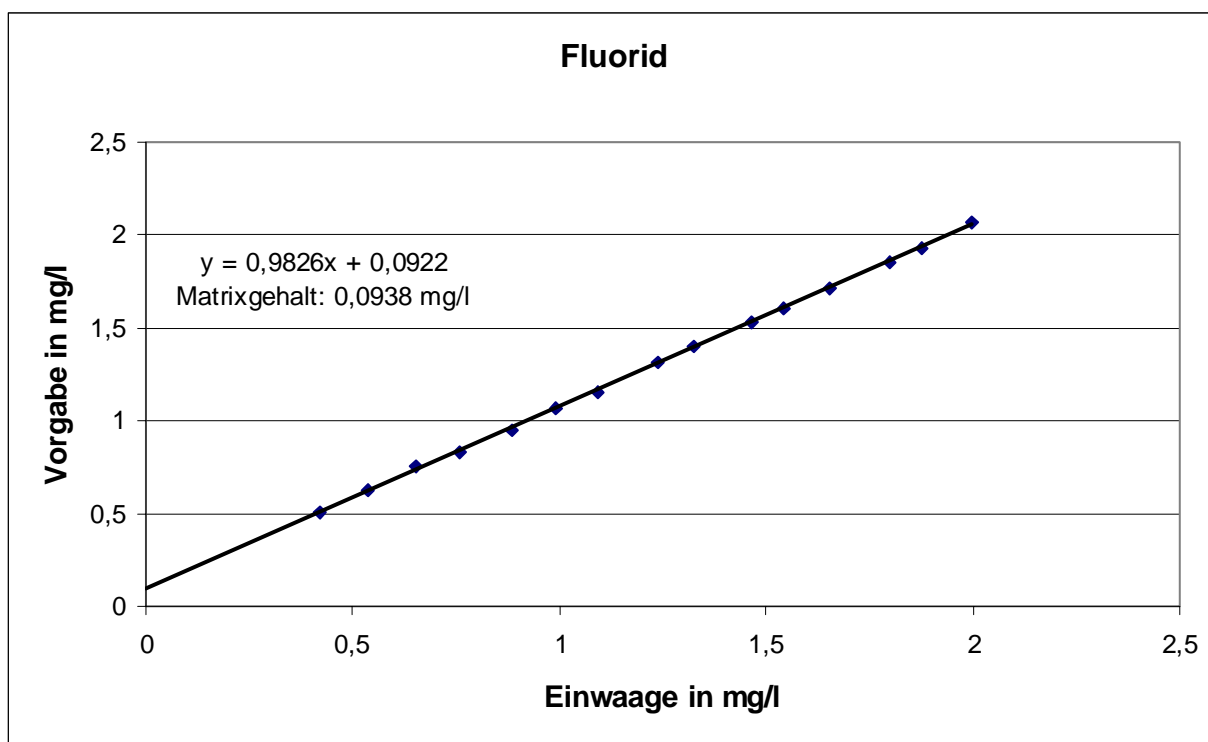


Die Unterschiede zwischen den Verfahren waren nicht signifikant.

# Fluorid

Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [mg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der ZU-scores [mg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,509	2,20	0,0350	0,0475	0,0475	9,33	0,609	0,418	19,61	-17,87	39	3	2	12,8
2	0,624	3,03	0,0597	0,0554	0,0554	8,87	0,740	0,518	18,60	-17,03	40	5	2	17,5
3	0,753	3,03	0,0703	0,0638	0,0638	8,47	0,886	0,630	17,72	-16,29	38	2	4	15,8
4	0,833	3,04	0,0800	0,0688	0,0688	8,26	0,977	0,700	17,27	-15,90	40	2	4	15,0
5	0,945	2,50	0,0737	0,0757	0,0757	8,01	1,103	0,799	16,71	-15,43	39	2	1	7,7
6	1,070	3,08	0,1029	0,0831	0,0831	7,77	1,244	0,910	16,19	-14,98	39	2	3	12,8
7	1,149	1,75	0,0636	0,0877	0,0877	7,63	1,331	0,980	15,90	-14,73	40	2	1	7,5
8	1,309	3,84	0,1611	0,0968	0,0968	7,39	1,511	1,123	15,37	-14,28	41	4	5	22,0
9	1,400	1,90	0,0830	0,1018	0,1018	7,27	1,611	1,203	15,11	-14,05	39	4	0	10,3
10	1,534	2,36	0,1102	0,1091	0,1091	7,11	1,761	1,323	14,76	-13,75	37	2	2	10,8
11	1,606	2,12	0,1075	0,1129	0,1129	7,03	1,840	1,388	14,59	-13,60	40	4	0	10,0
12	1,715	2,56	0,1353	0,1186	0,1186	6,92	1,961	1,485	14,34	-13,39	38	4	1	13,2
13	1,855	1,98	0,1188	0,1258	0,1258	6,78	2,116	1,611	14,06	-13,14	42	4	2	14,3
14	1,930	2,23	0,1292	0,1297	0,1297	6,72	2,199	1,679	13,92	-13,01	36	3	3	16,7
15	2,065	1,66	0,1087	0,1365	0,1365	6,61	2,348	1,801	13,68	-12,81	40	2	1	7,5
Summe											588	45	31	12,9

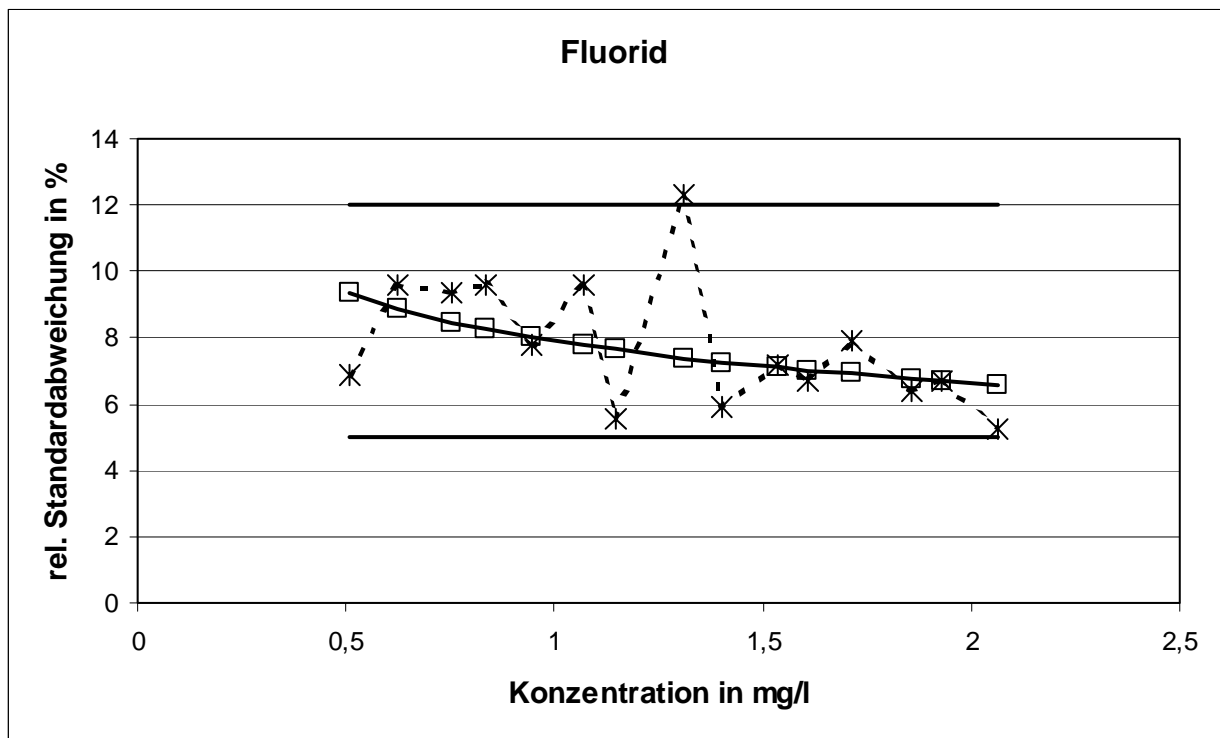
## Wiederfindung und Matrixgehalt:



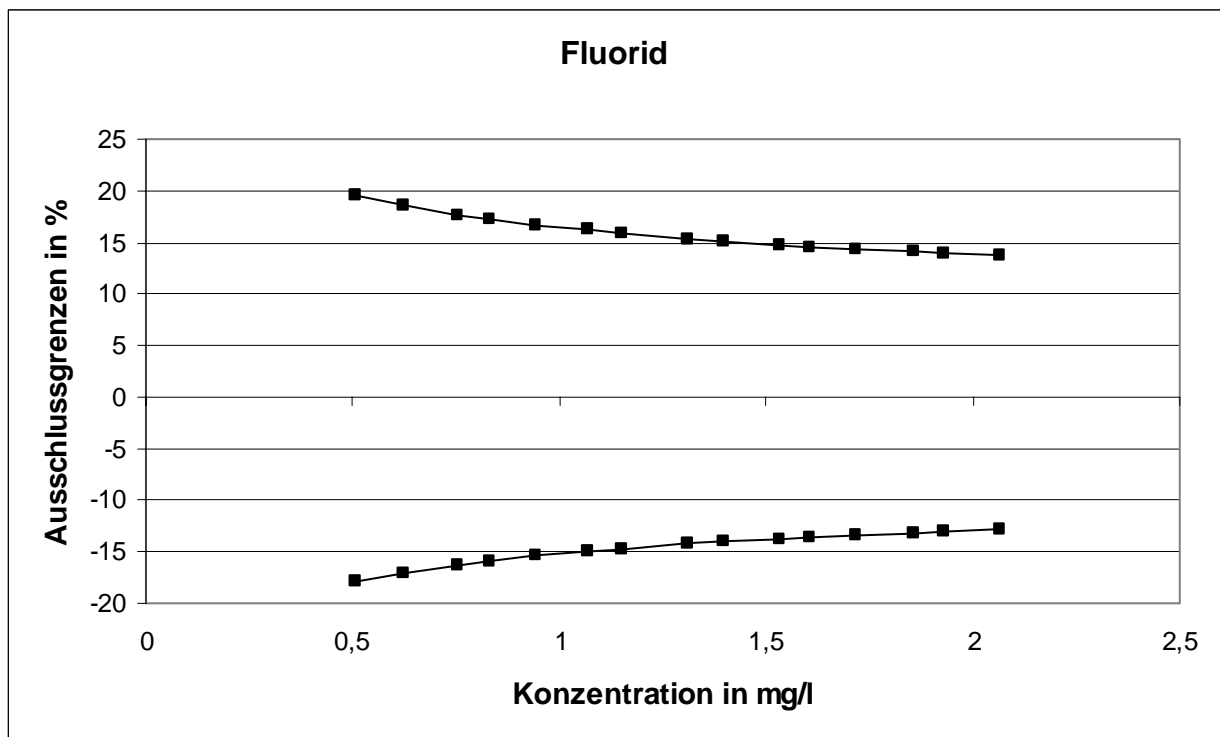
Die mittlere Wiederfindung betrug 98,3 % und der Matrixgehalt 0,0938 mg/l.



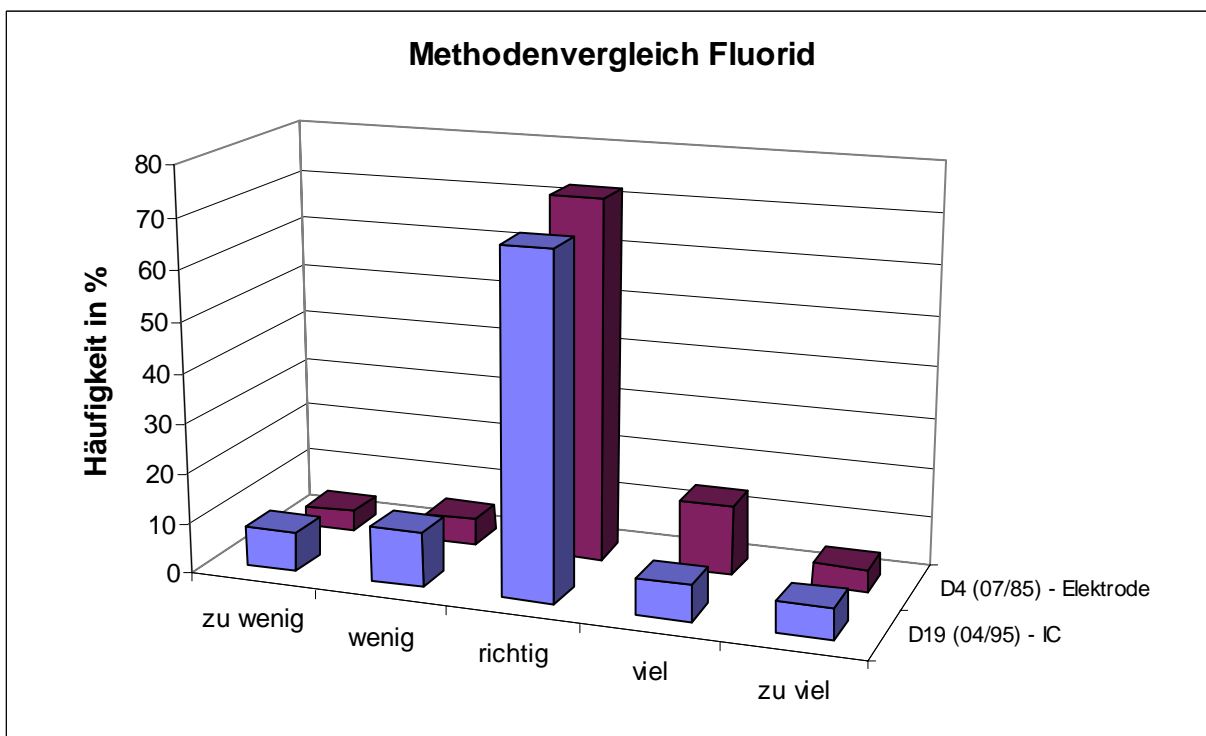
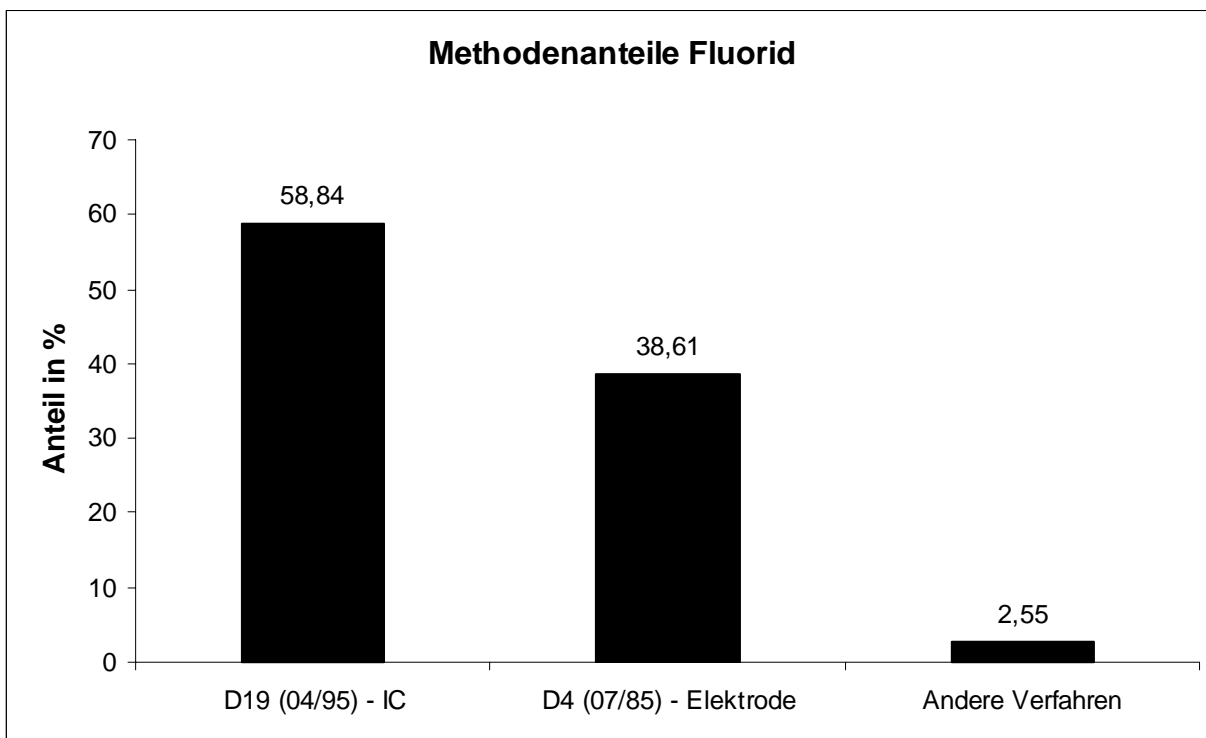
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung erreichte bei keinem Konzentrationsniveau die Ober- bzw. Untergrenze.



**Methodenspezifische Auswertung:**

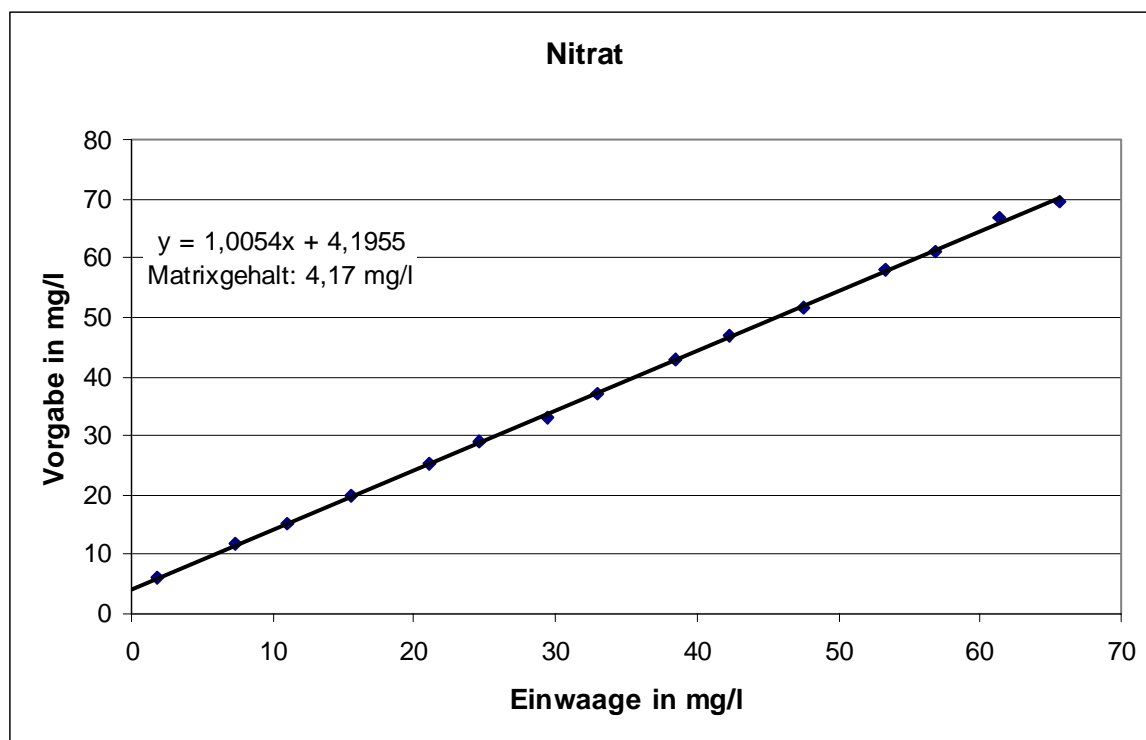


Die Unterschiede zwischen den Verfahren waren nicht signifikant.

## Nitrat

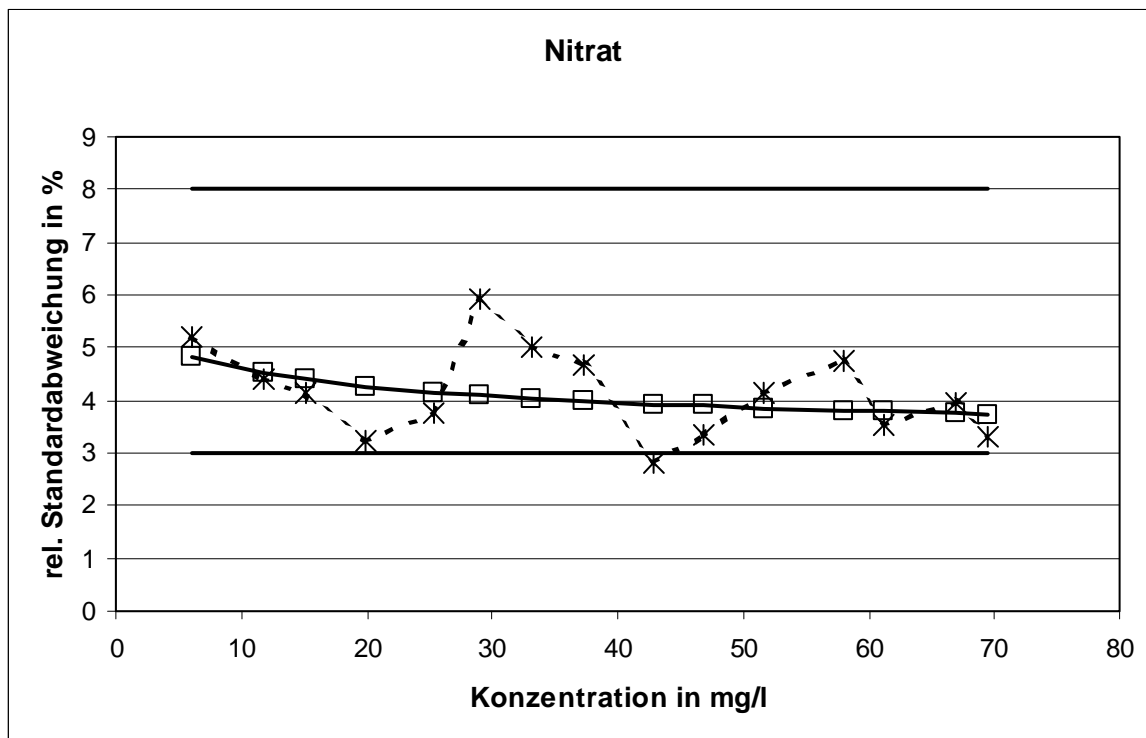
Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [mg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [mg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte außerhalb unten	Anzahl Werte außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	6,105	1,63	0,3184	0,2952	0,2952	4,84	6,711	5,529	9,92	-9,45	41	2	2	9,8
2	11,753	1,40	0,5155	0,5301	0,5301	4,51	12,838	10,715	9,23	-8,83	39	4	2	15,4
3	15,131	1,26	0,6259	0,6643	0,6643	4,39	16,490	13,830	8,98	-8,60	43	3	3	14,0
4	19,935	1,01	0,6469	0,8500	0,8500	4,26	21,673	18,270	8,72	-8,35	41	2	1	7,3
5	25,306	1,17	0,9488	1,0519	1,0519	4,16	27,456	23,244	8,49	-8,15	41	1	2	7,3
6	29,017	1,85	1,7190	1,1887	1,1887	4,10	31,445	26,686	8,37	-8,03	41	3	4	17,1
7	33,211	1,58	1,6602	1,3412	1,3412	4,04	35,950	30,581	8,25	-7,92	40	2	3	12,5
8	37,295	1,46	1,7455	1,4876	1,4876	3,99	40,332	34,377	8,14	-7,83	41	3	2	12,2
9	42,926	0,88	1,2046	1,6868	1,6868	3,93	46,368	39,616	8,02	-7,71	41	3	0	7,3
10	46,835	1,02	1,5736	1,8235	1,8235	3,89	50,556	43,256	7,94	-7,64	43	2	0	4,7
11	51,630	1,27	2,1295	1,9895	1,9895	3,85	55,689	47,725	7,86	-7,56	42	1	2	7,1
12	57,998	1,53	2,7624	2,2073	2,2073	3,81	62,500	53,664	7,76	-7,47	39	3	2	12,8
13	61,218	1,08	2,1504	2,3166	2,3166	3,78	65,942	56,669	7,72	-7,43	42	4	0	9,5
14	66,965	1,22	2,6505	2,5100	2,5100	3,75	72,083	62,036	7,64	-7,36	42	4	2	14,3
15	69,541	1,06	2,2926	2,5960	2,5960	3,73	74,833	64,442	7,61	-7,33	39	3	2	12,8
Summe											615	40	27	10,9

### Wiederfindung und Matrixgehalt:

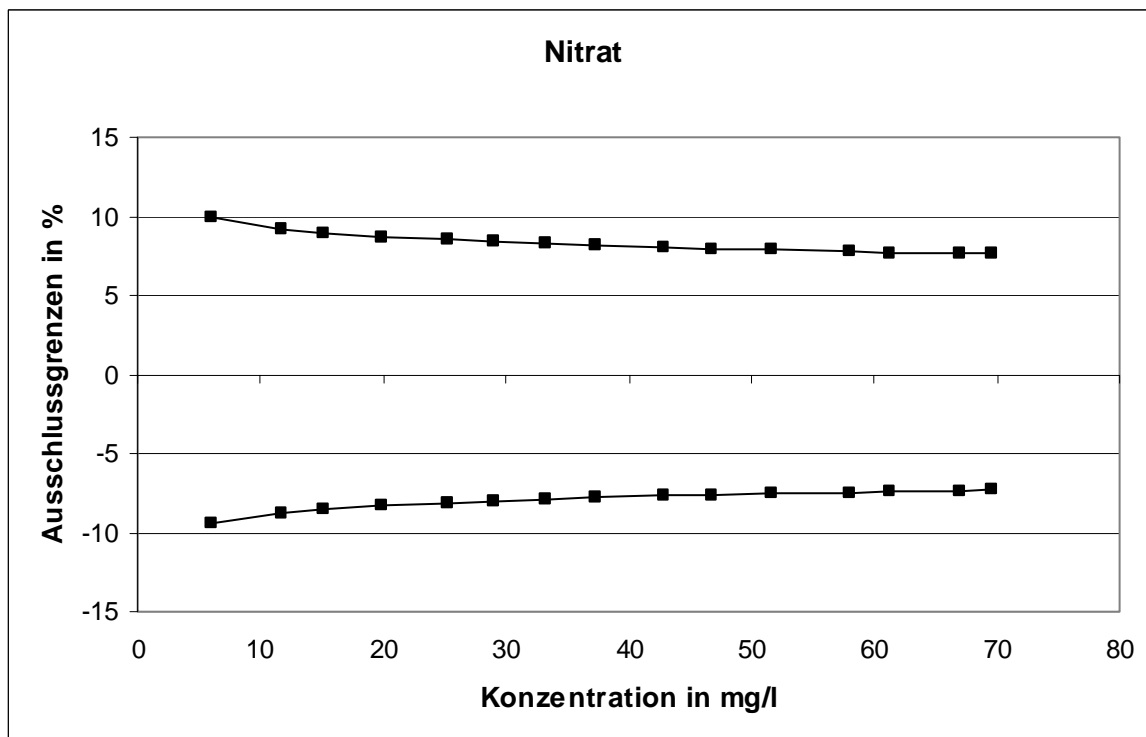


Die mittlere Wiederfindung betrug 100,5 % und der Matrixgehalt 4,196 mg/l.

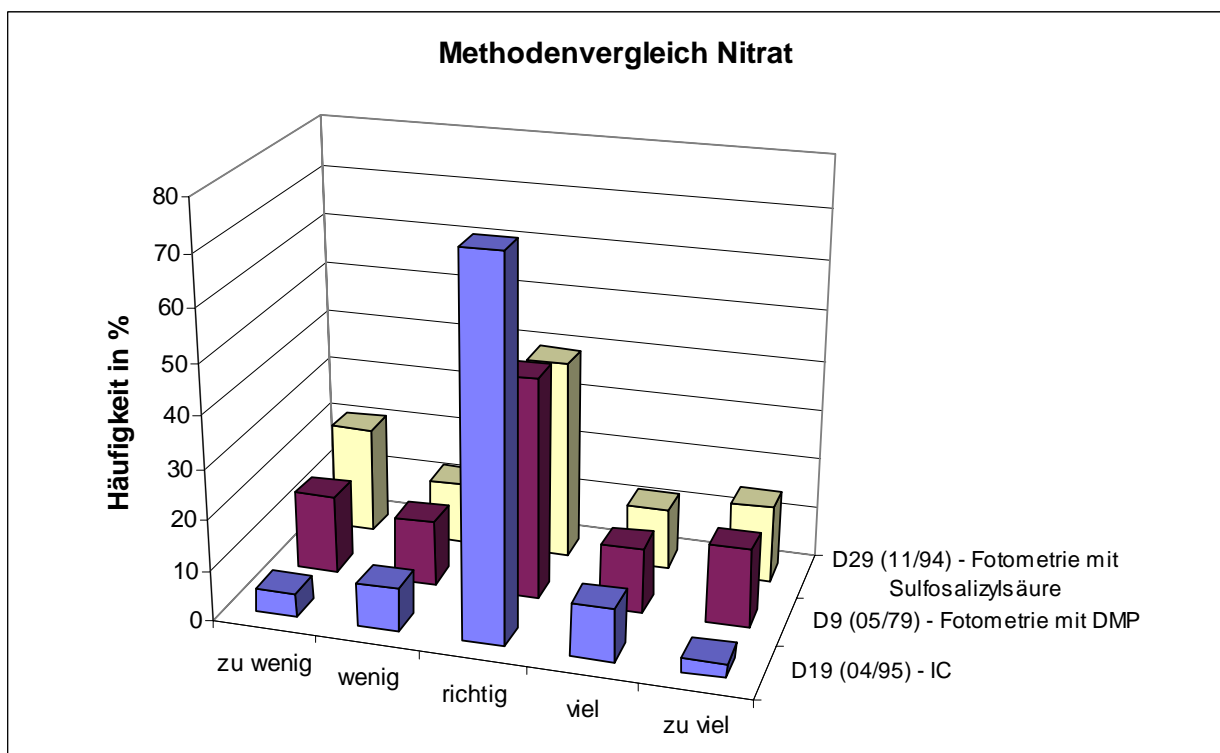
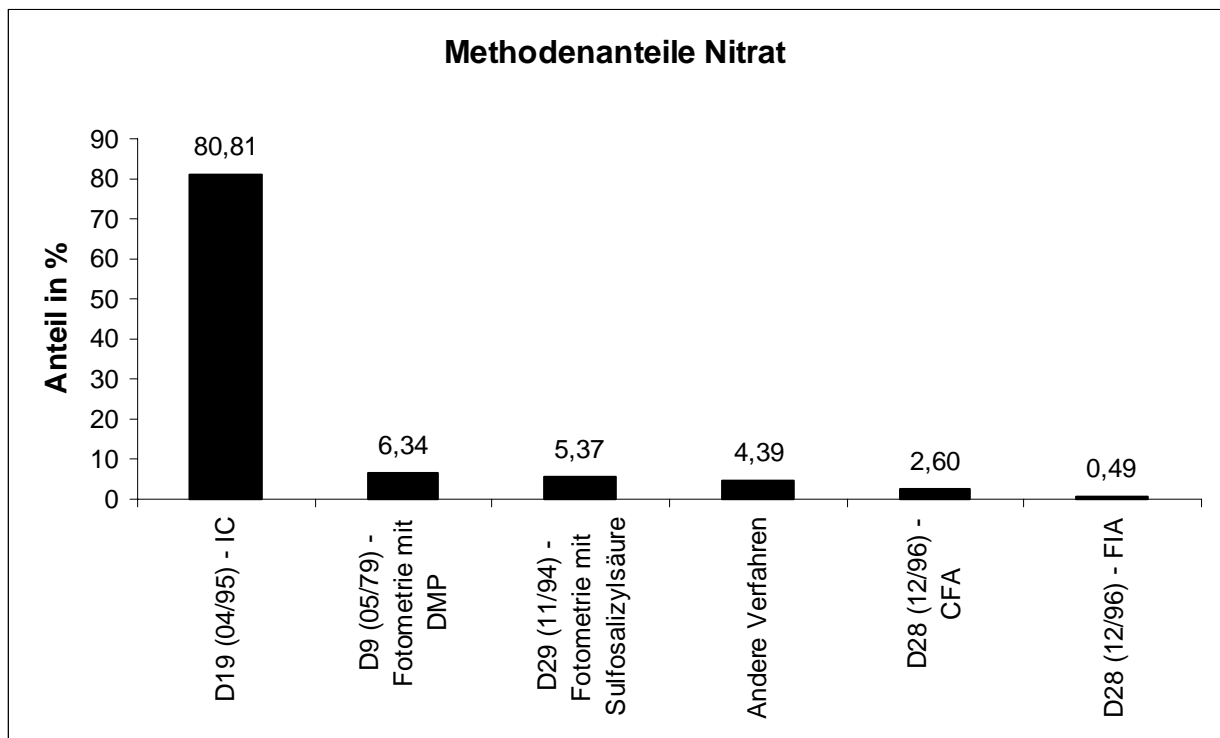
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung erreichte nicht die Ober- und Untergrenze.



**Methodenspezifische Auswertung:**

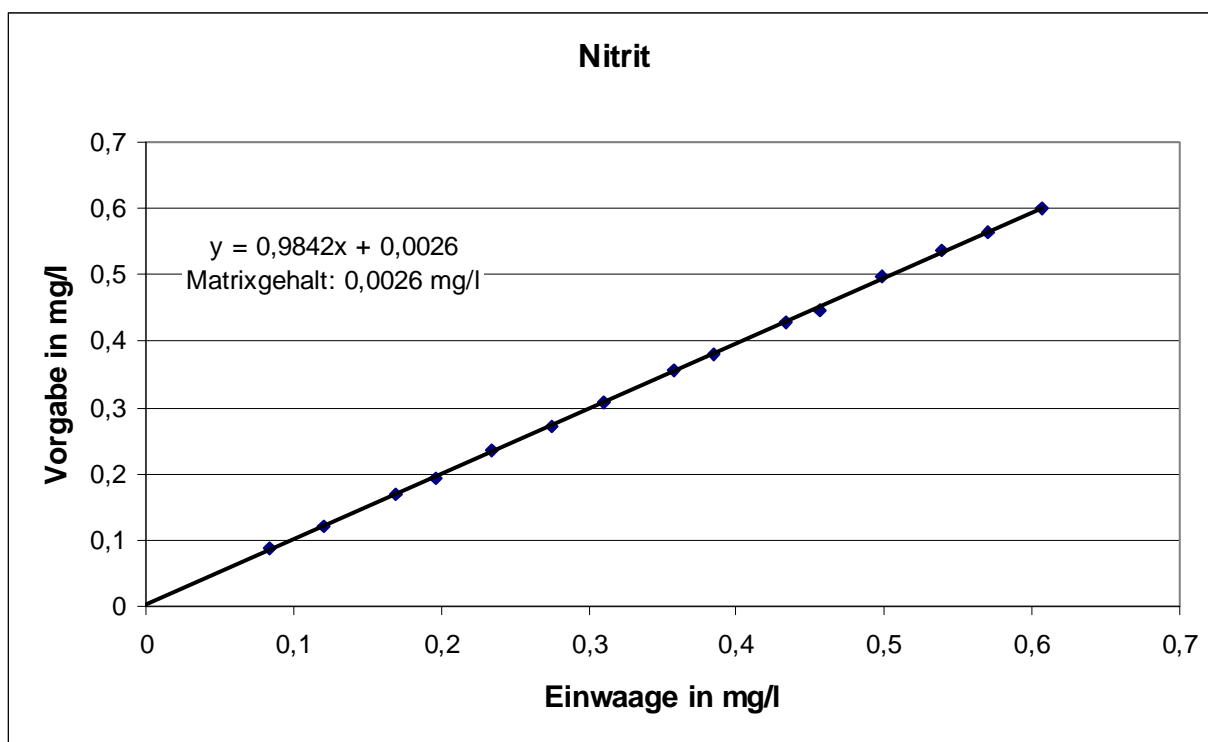


Die mit der Ionenchromatographie bestimmten Werte wiesen die engste statistische Verteilung auf.

## Nitrit

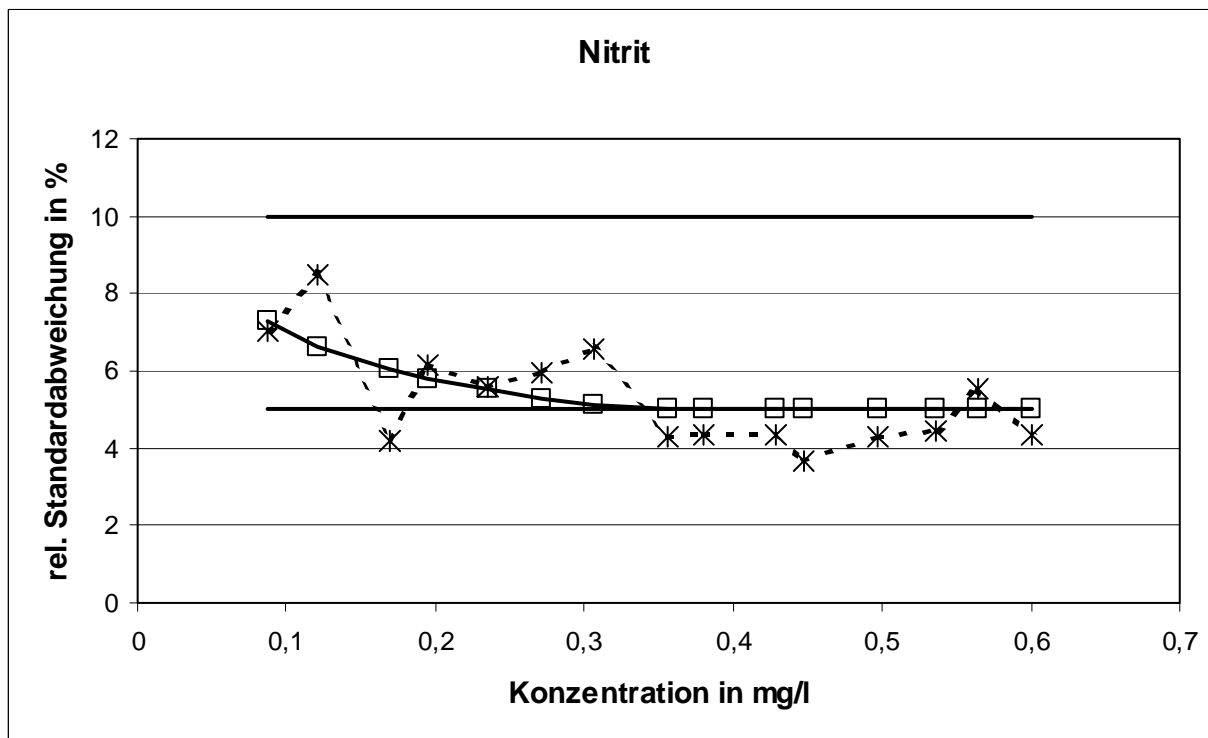
Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [mg/l]	Soil-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [mg/l]	rel. Soil-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,087	2,19	0,0061	0,0063	0,0063	7,29	0,100	0,075	15,15	-14,09	41	1	4	12,2
2	0,121	2,65	0,0103	0,0080	0,0080	6,64	0,137	0,105	13,76	-12,88	41	5	3	19,5
3	0,169	1,33	0,0071	0,0102	0,0102	6,04	0,190	0,149	12,48	-11,74	40	2	1	7,5
4	0,195	1,94	0,0120	0,0113	0,0113	5,81	0,218	0,173	11,98	-11,31	40	4	3	17,5
5	0,234	1,83	0,0131	0,0129	0,0129	5,52	0,261	0,209	11,35	-10,74	37	2	3	13,5
6	0,271	1,93	0,0162	0,0144	0,0144	5,29	0,301	0,243	10,88	-10,32	38	4	3	18,4
7	0,306	2,08	0,0202	0,0157	0,0157	5,12	0,338	0,276	10,51	-9,98	40	6	1	17,5
8	0,356	1,32	0,0153	0,0175	0,0178	5,00	0,392	0,321	10,26	-9,76	42	3	2	11,9
9	0,380	1,40	0,0164	0,0183	0,0190	5,00	0,419	0,343	10,26	-9,76	38	5	2	18,4
10	0,428	1,37	0,0185	0,0199	0,0214	5,00	0,472	0,386	10,26	-9,76	40	5	0	12,5
11	0,448	1,17	0,0164	0,0206	0,0224	5,00	0,493	0,404	10,26	-9,76	39	3	0	7,7
12	0,497	1,35	0,0213	0,0222	0,0248	5,00	0,548	0,448	10,26	-9,76	40	0	3	7,5
13	0,536	1,44	0,0239	0,0234	0,0268	5,00	0,591	0,484	10,26	-9,76	38	1	3	10,5
14	0,564	1,71	0,0312	0,0243	0,0282	5,00	0,622	0,509	10,26	-9,76	42	6	3	21,4
15	0,600	1,35	0,0259	0,0254	0,0300	5,00	0,662	0,541	10,26	-9,76	41	4	2	14,6
Summe											597	51	33	14,1

### Wiederfindung und Matrixgehalt:

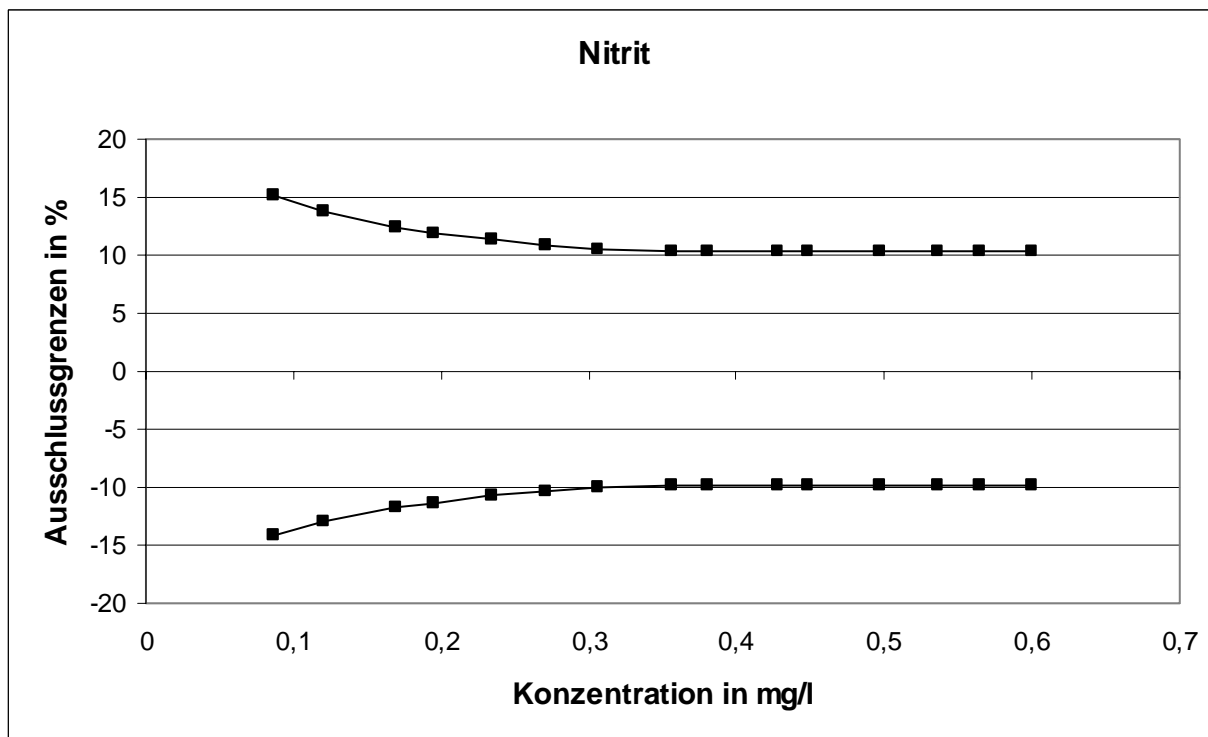


Die mittlere Wiederfindung betrug 98,4% und der Matrixgehalt 0,0026 mg/l.

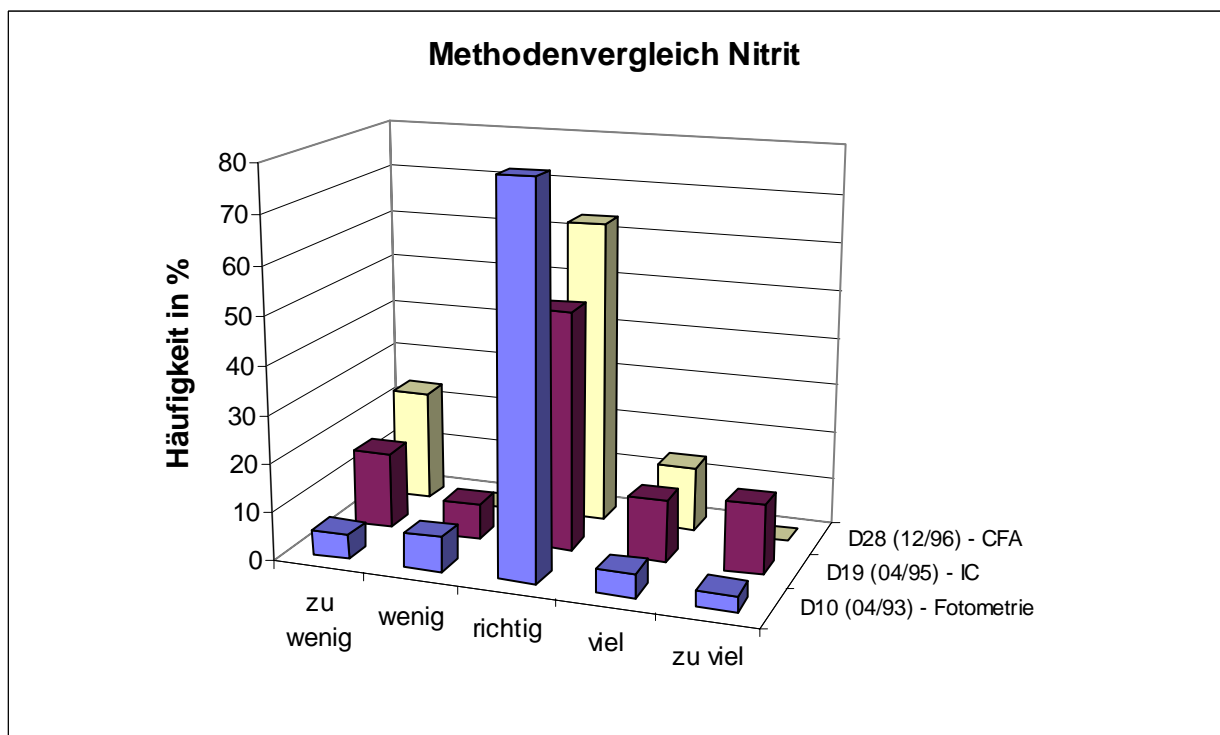
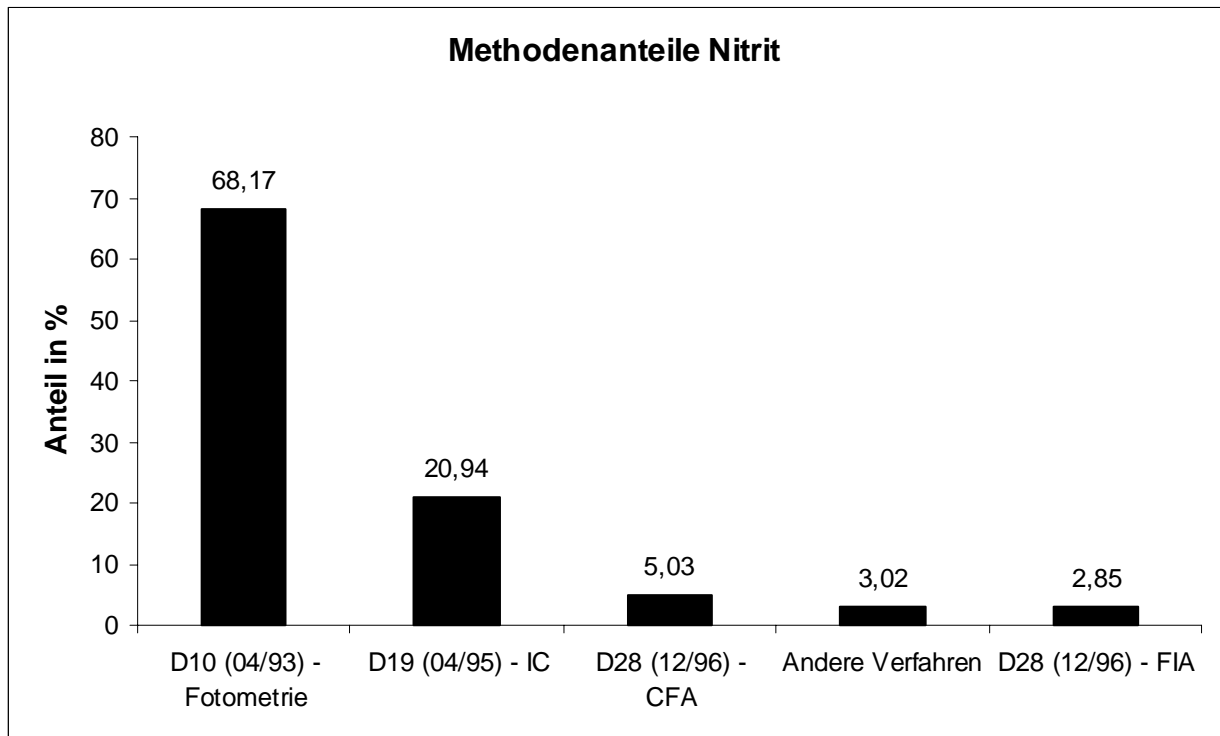
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung unterschreitet die Untergrenze bei acht Konzentrationsniveaus.



**Methodenspezifische Auswertung:**



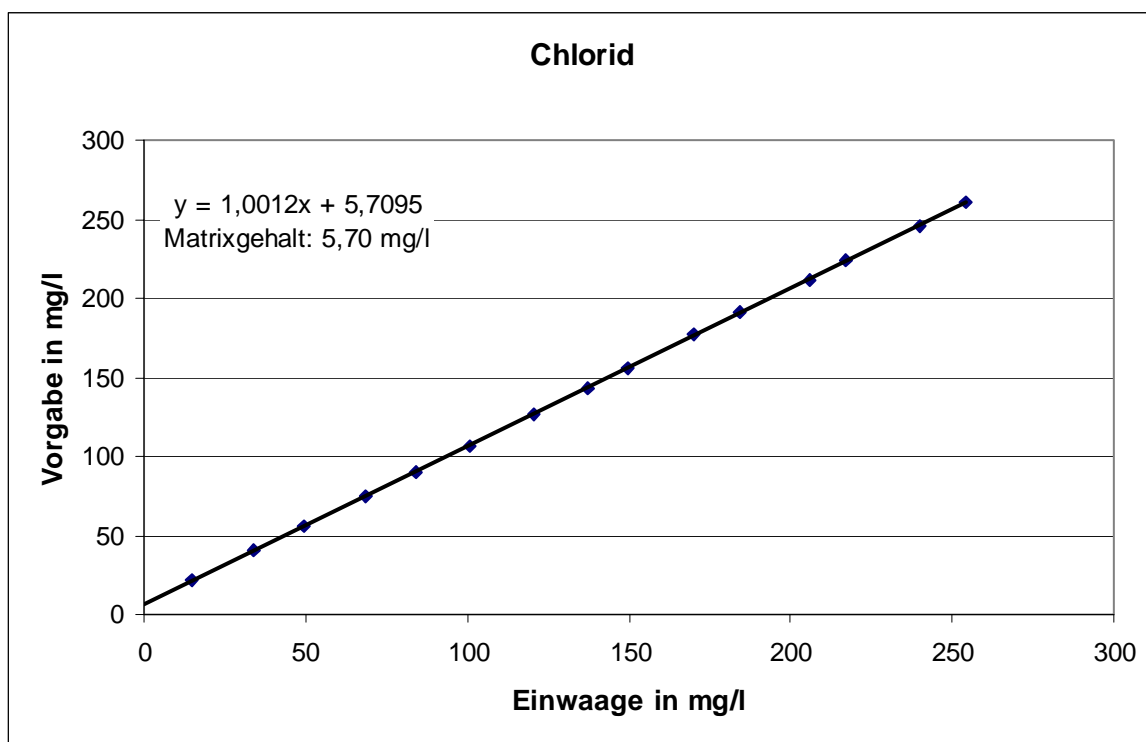
Die mit dem fotometrischen Verfahren nach D 10 ermittelten Werte wiesen die engste statistische Verteilung auf, während die Werte, die ionenchromatographisch bestimmt wurden die breiteste aufwiesen. Die Anwendung des Verfahrens nach D 28 (CFA) lieferte eher Minderbefunde.



# Chlorid

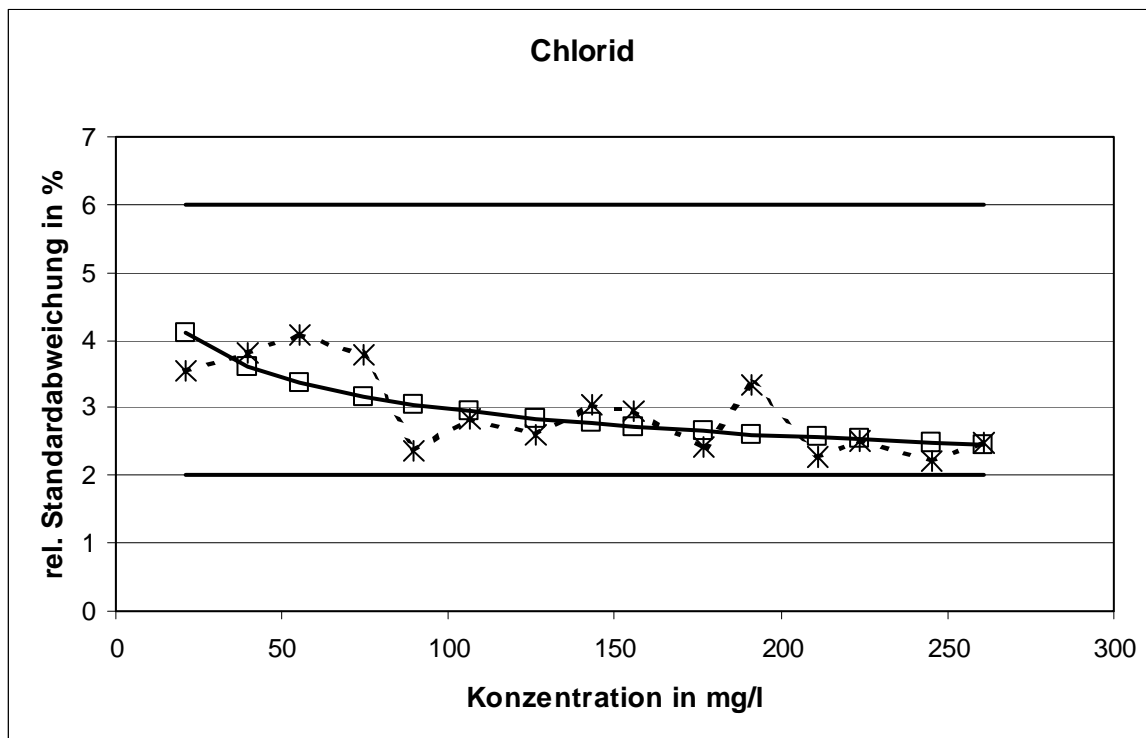
Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [mg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [mg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	20,999	1,12	0,7461	0,8650	0,8650	4,12	22,767	19,303	8,42	-8,08	40	1	2	7,5
2	39,978	1,19	1,5287	1,4423	1,4423	3,61	42,917	37,144	7,35	-7,09	41	2	3	12,2
3	55,508	1,26	2,2613	1,8717	1,8717	3,37	59,317	51,826	6,86	-6,63	42	3	3	14,3
4	74,602	1,20	2,8272	2,3668	2,3668	3,17	79,413	69,941	6,45	-6,25	40	4	2	15,0
5	89,506	0,75	2,1214	2,7351	2,7351	3,06	95,063	84,117	6,21	-6,02	40	2	2	10,0
6	106,319	0,87	3,0180	3,1357	3,1357	2,95	112,686	100,137	5,99	-5,81	43	4	0	9,3
7	126,285	0,84	3,3001	3,5948	3,5948	2,85	133,579	119,194	5,78	-5,61	39	2	4	15,4
8	142,877	0,93	4,3337	3,9650	3,9650	2,78	150,920	135,054	5,63	-5,48	43	2	2	9,3
9	155,619	0,94	4,5877	4,2433	4,2433	2,73	164,224	147,245	5,53	-5,38	39	2	3	12,8
10	176,719	0,76	4,2606	4,6940	4,6940	2,66	186,235	167,452	5,38	-5,24	40	2	2	10,0
11	191,086	1,07	6,3638	4,9946	4,9946	2,61	201,209	181,224	5,30	-5,16	39	2	1	7,7
12	211,108	0,71	4,8097	5,4058	5,4058	2,56	222,061	200,431	5,19	-5,06	41	3	2	12,2
13	223,894	0,78	5,6240	5,6642	5,6642	2,53	235,369	212,705	5,13	-5,00	42	5	1	14,3
14	245,519	0,71	5,4735	6,0944	6,0944	2,48	257,863	233,477	5,03	-4,90	39	3	1	10,3
15	260,652	0,77	6,4622	6,3908	6,3908	2,45	273,594	248,023	4,97	-4,85	41	0	7	17,1
Summe											609	37	35	11,8

## Wiederfindung und Matrixgehalt:

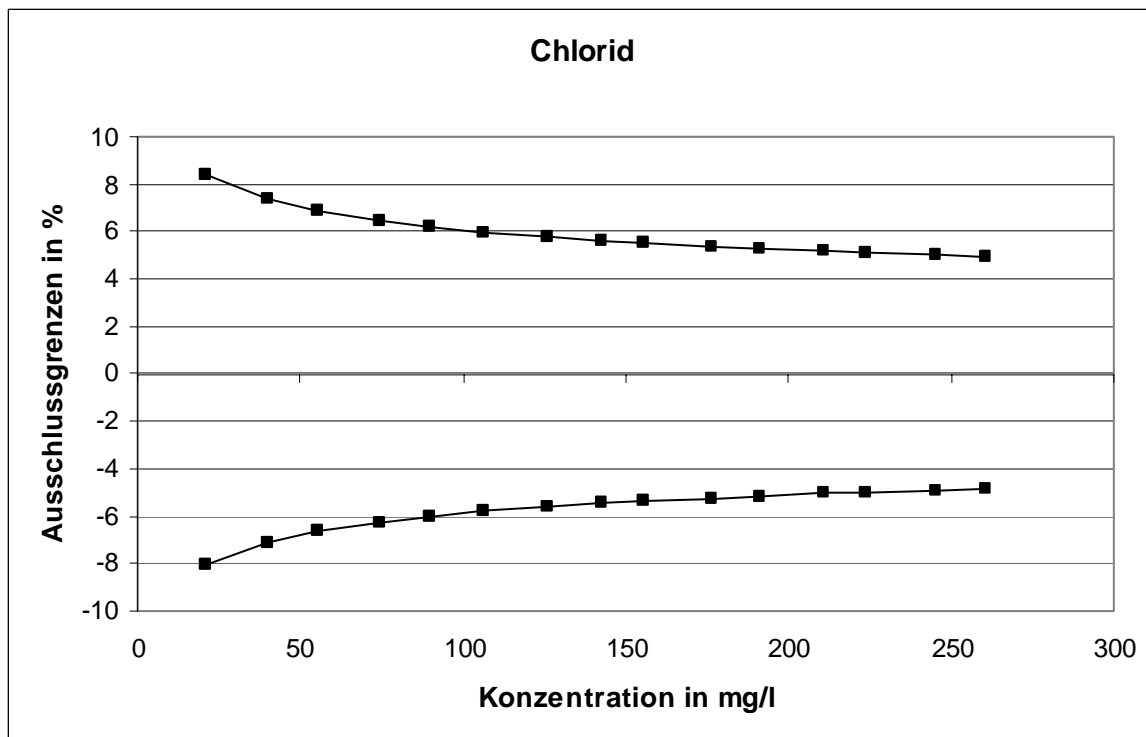


Die mittlere Wiederfindung betrug 100,1 % und der Matrixgehalt 5,70 mg/l.

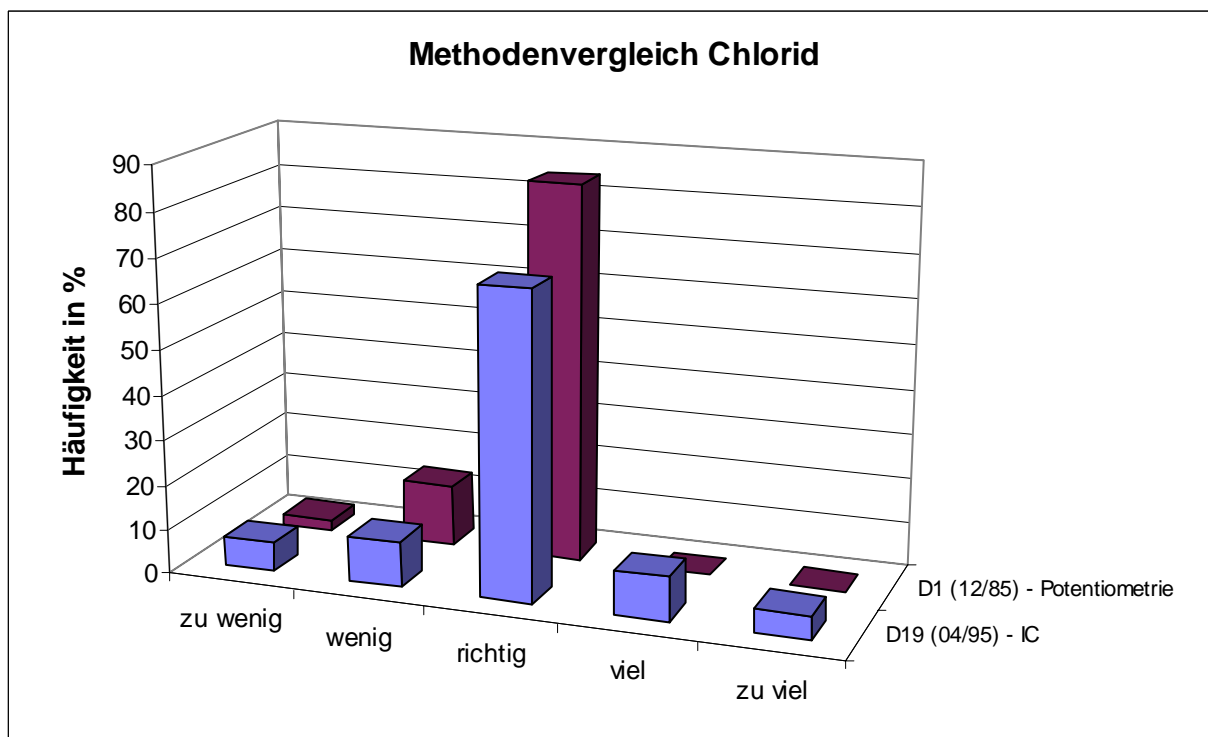
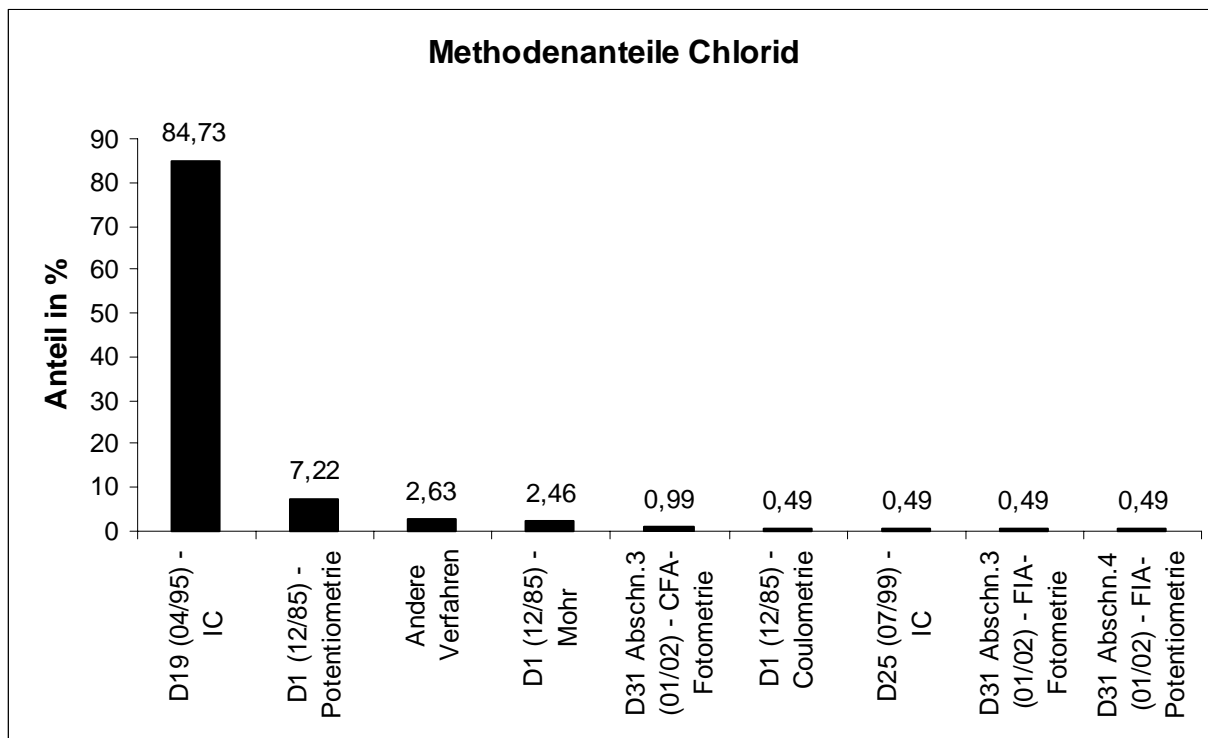
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung erreichte weder die Ober- noch Untergrenze.



**Methodenspezifische Auswertung:**

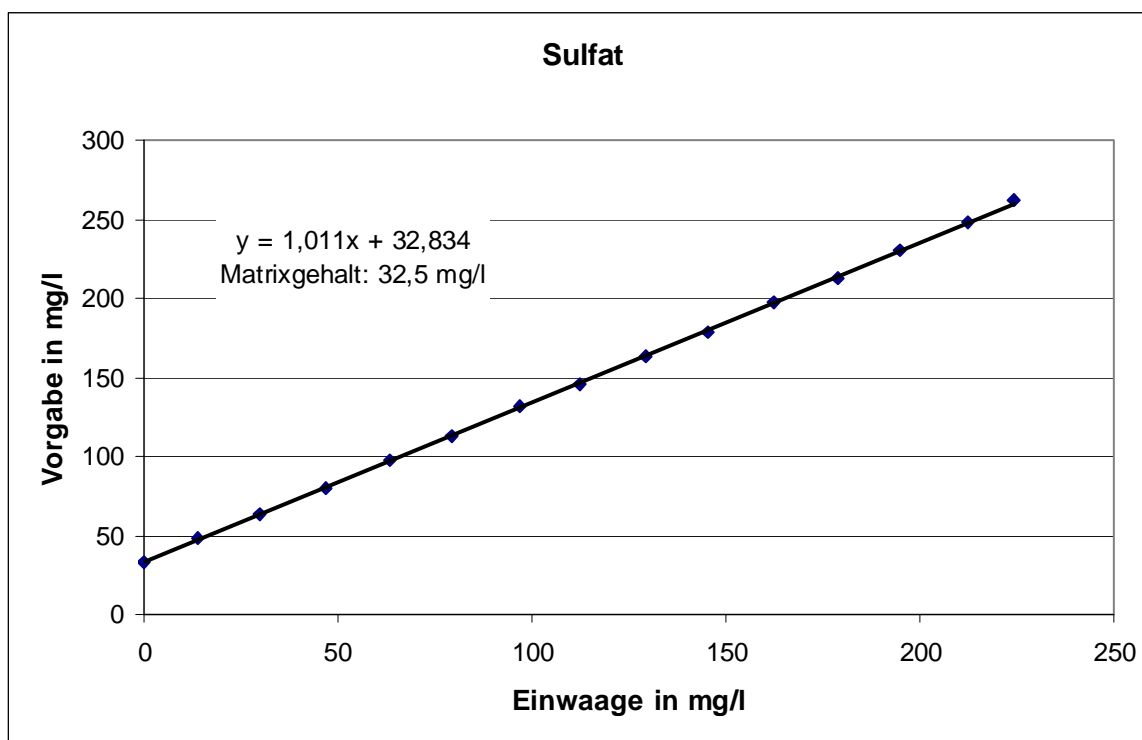


Die Unterschiede zwischen den Verfahren waren nicht signifikant.

## Sulfat

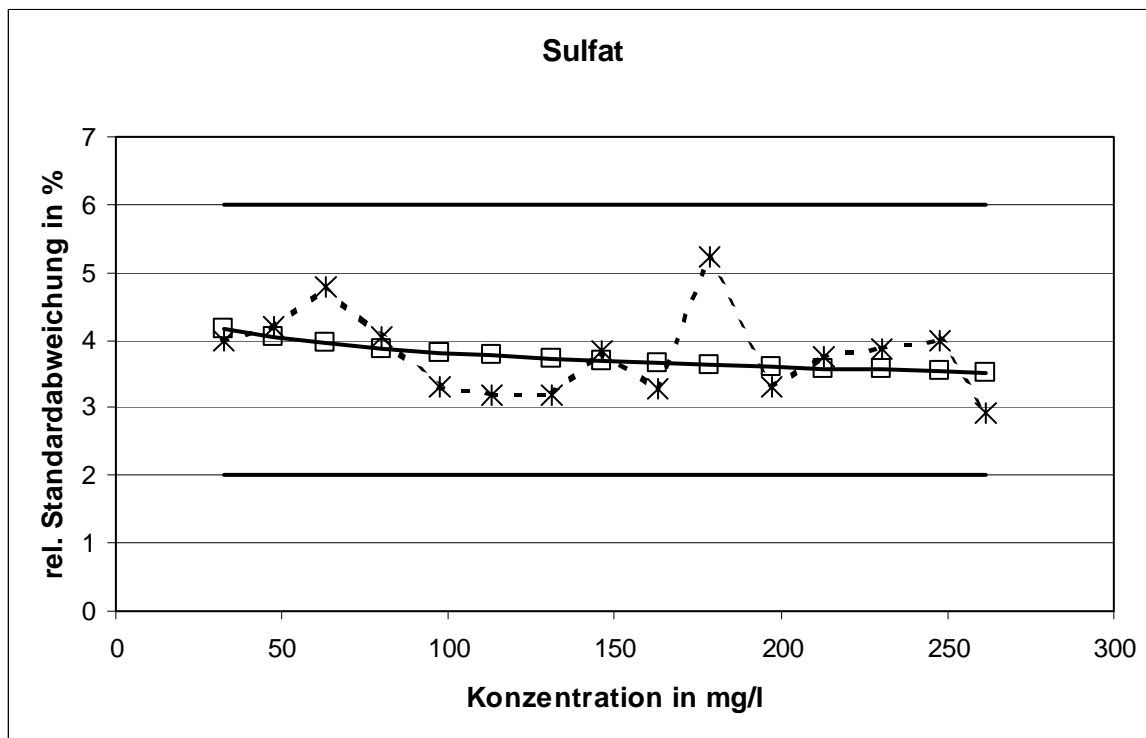
Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [mg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [mg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	32,665	1,26	1,3006	1,3637	1,3637	4,17	35,452	29,992	8,53	-8,18	40	0	4	10,0
2	47,604	1,32	1,9942	1,9271	1,9271	4,05	51,539	43,824	8,27	-7,94	40	1	1	5,0
3	63,391	1,52	3,0423	2,5068	2,5068	3,95	68,507	58,472	8,07	-7,76	40	1	4	12,5
4	80,030	1,28	3,2326	3,1051	3,1051	3,88	86,365	73,935	7,92	-7,62	40	0	2	5,0
5	97,150	1,03	3,2167	3,7101	3,7101	3,82	104,717	89,866	7,79	-7,50	41	4	2	14,6
6	112,883	1,02	3,6074	4,2584	4,2584	3,77	121,567	104,521	7,69	-7,41	39	1	3	10,3
7	131,297	1,01	4,1826	4,8923	4,8923	3,73	141,271	121,688	7,60	-7,32	40	2	3	12,5
8	146,130	1,23	5,6274	5,3975	5,3975	3,69	157,131	135,526	7,53	-7,26	39	3	0	7,7
9	162,732	1,05	5,3378	5,9581	5,9581	3,66	174,874	151,025	7,46	-7,19	39	3	3	15,4
10	178,529	1,69	9,3189	6,4872	6,4872	3,63	191,748	165,782	7,40	-7,14	38	4	4	21,1
11	197,085	1,03	6,5251	7,1039	7,1039	3,60	211,558	183,124	7,34	-7,08	41	2	0	4,9
12	212,691	1,14	7,9542	7,6188	7,6188	3,58	228,211	197,716	7,30	-7,04	43	1	4	11,6
13	230,070	1,18	8,9151	8,1886	8,1886	3,56	246,749	213,974	7,25	-7,00	43	3	2	11,6
14	247,838	1,30	9,9152	8,7675	8,7675	3,54	265,694	230,602	7,20	-6,95	38	5	3	21,1
15	261,474	0,90	7,6098	9,2095	9,2095	3,52	280,229	243,368	7,17	-6,92	42	3	2	11,9
Summe											603	33	37	11,6

### Wiederfindung und Matrixgehalt:

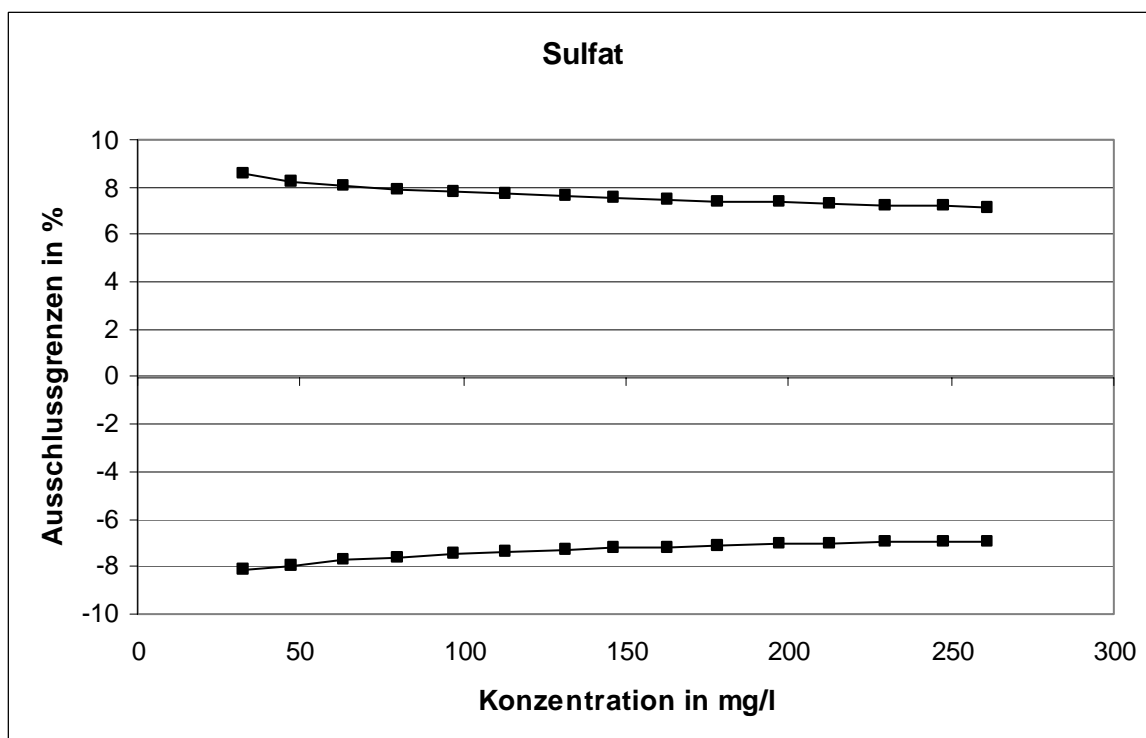


Die mittlere Wiederfindung betrug 101,1 % und der Matrixgehalt 32,5 mg/l.

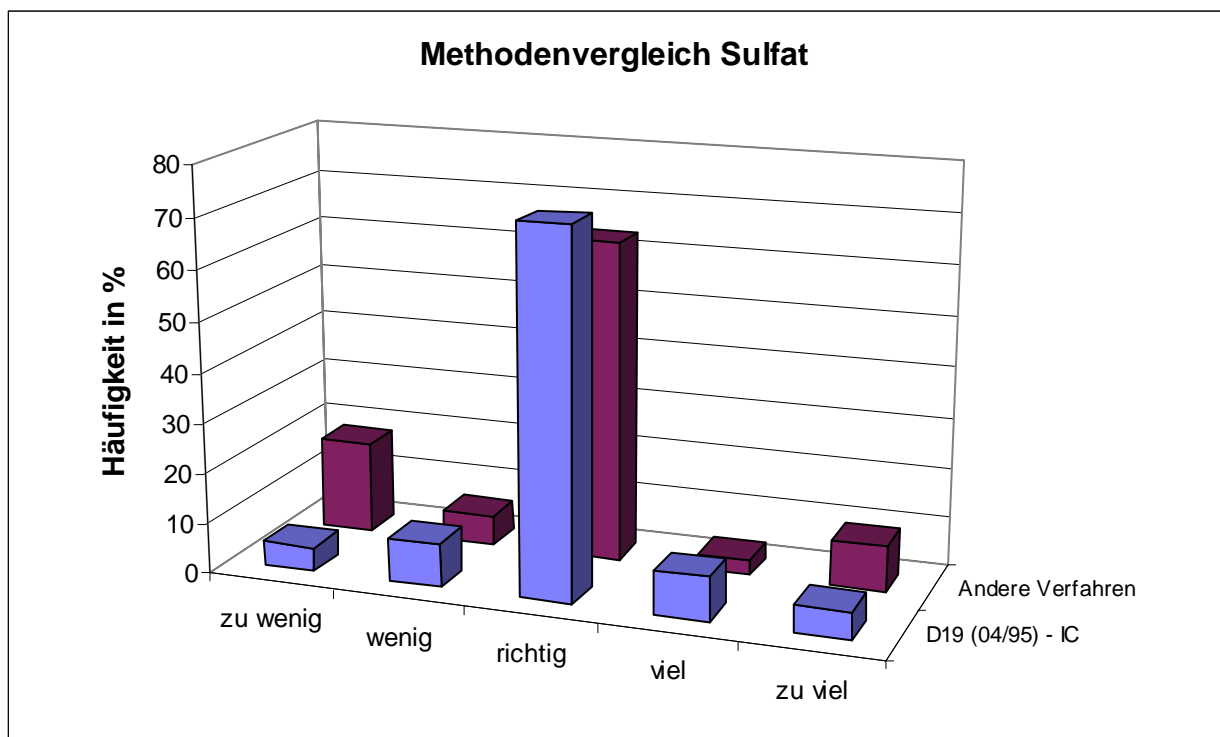
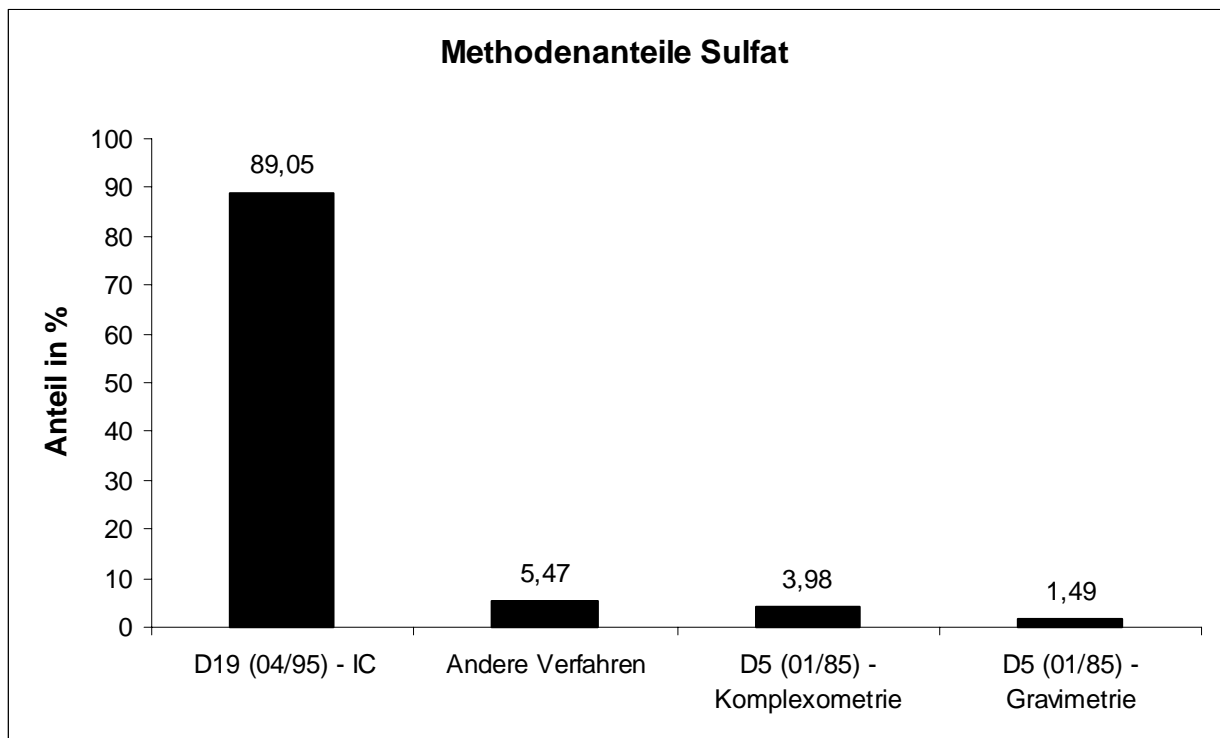
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung erreichte weder die Ober- noch Untergrenze.



**Methodenspezifische Auswertung:**

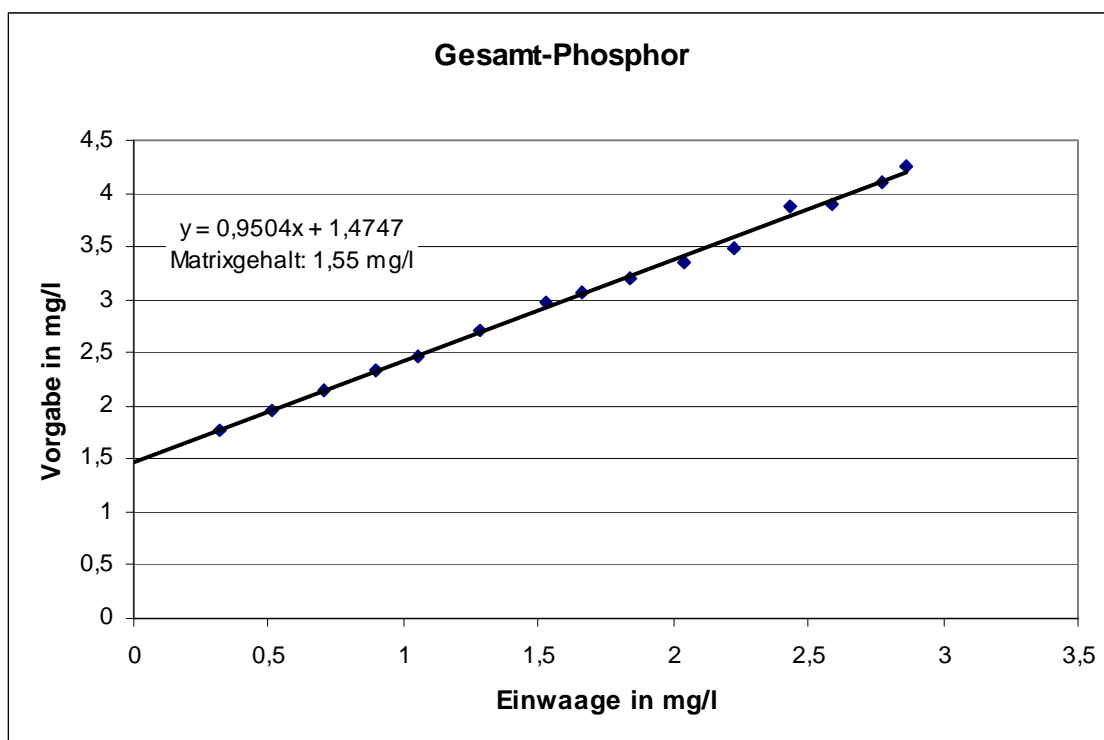


Im Vergleich zu anderen angewandten Verfahren wiesen die mit dem IC-Verfahren bestimmten Werte eine engere statistische Verteilung auf. Das komplexometrische und gravimetrische Verfahren wurden kaum angewandt.

## Gesamt-Phosphor

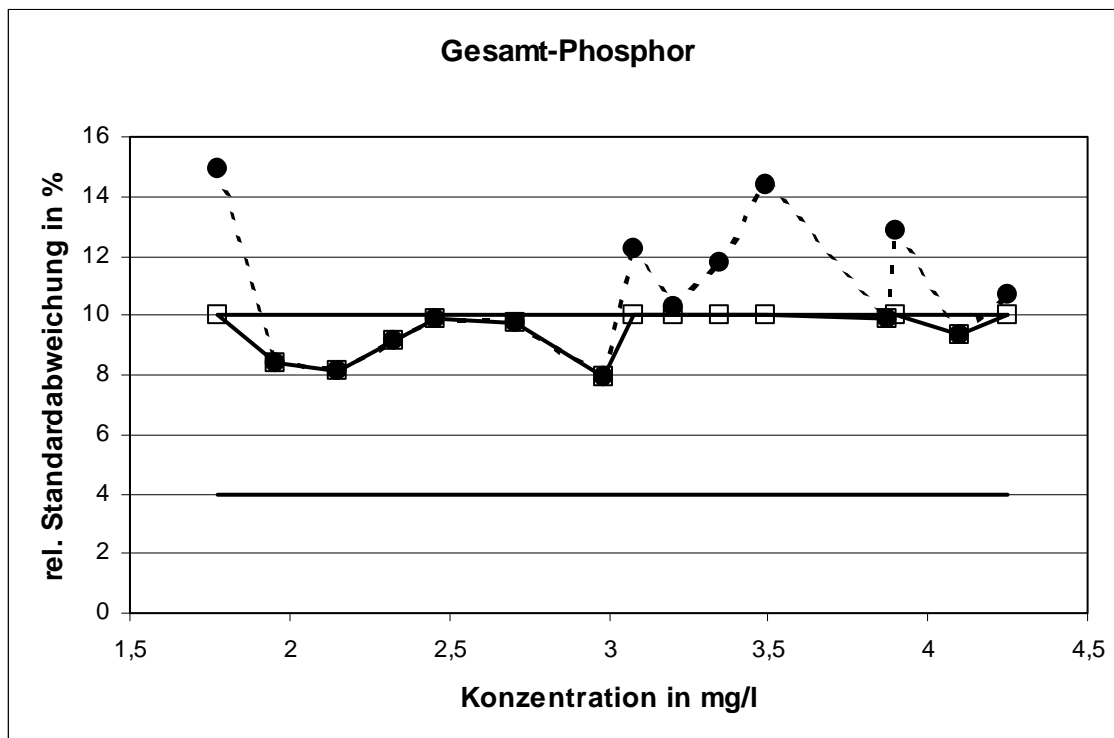
Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [mg/l]	rei. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	1,774	4,79	0,2652	0,1774	10,00	2,149	1,435	21,10	-19,10	39	2	6	20,5
2	1,958	2,73	0,1646	0,1646	8,41	2,303	1,642	17,58	-16,16	38	2	2	10,5
3	2,154	2,63	0,1747	0,1747	8,11	2,519	1,818	16,94	-15,62	38	4	4	21,1
4	2,327	3,01	0,2130	0,2130	9,15	2,775	1,919	19,22	-17,54	37	4	1	13,5
5	2,461	3,12	0,2426	0,2426	9,86	2,973	1,997	20,78	-18,84	40	0	5	12,5
6	2,708	3,04	0,2634	0,2634	9,73	3,263	2,204	20,50	-18,60	41	4	1	12,2
7	2,983	2,55	0,2371	0,2371	7,95	3,477	2,526	16,58	-15,32	39	4	3	17,9
8	3,078	4,07	0,3758	0,3078	10,00	3,728	2,490	21,10	-19,10	36	5	4	25,0
9	3,205	3,33	0,3292	0,3205	10,00	3,882	2,593	21,10	-19,10	38	1	2	7,9
10	3,346	4,03	0,3932	0,3346	10,00	4,052	2,707	21,10	-19,10	34	4	1	14,7
11	3,491	4,67	0,5021	0,3491	10,00	4,228	2,825	21,10	-19,10	38	4	3	18,4
12	3,875	3,13	0,3832	0,3832	9,89	4,683	3,142	20,86	-18,90	40	3	3	15,0
13	3,901	4,17	0,5015	0,3901	10,00	4,724	3,156	21,10	-19,10	38	3	3	15,8
14	4,102	2,92	0,3832	0,3832	9,34	4,908	3,368	19,64	-17,89	41	3	1	9,8
15	4,251	3,42	0,4542	0,4251	10,00	5,148	3,439	21,10	-19,10	39	5	4	23,1
Summe										576	48	43	15,8

### Wiederfindung und Matrixgehalt:

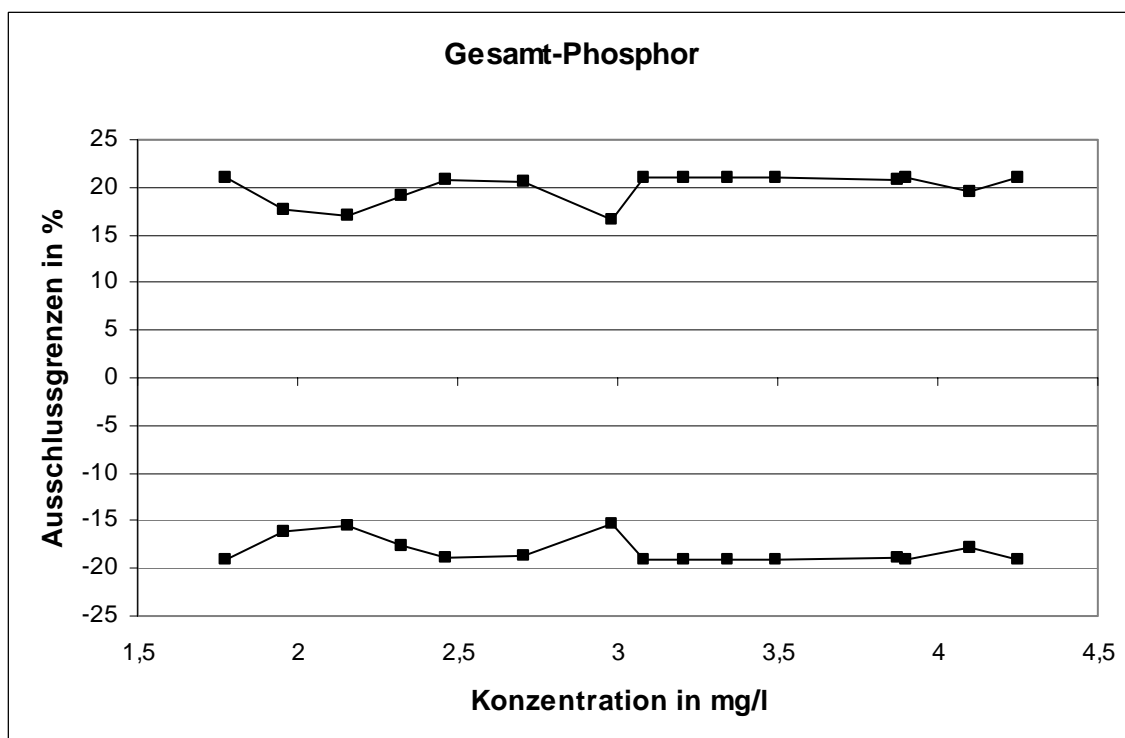


Die mittlere Wiederfindung betrug 95,04 % und der Matrixgehalt 1,55 mg/l.

**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**

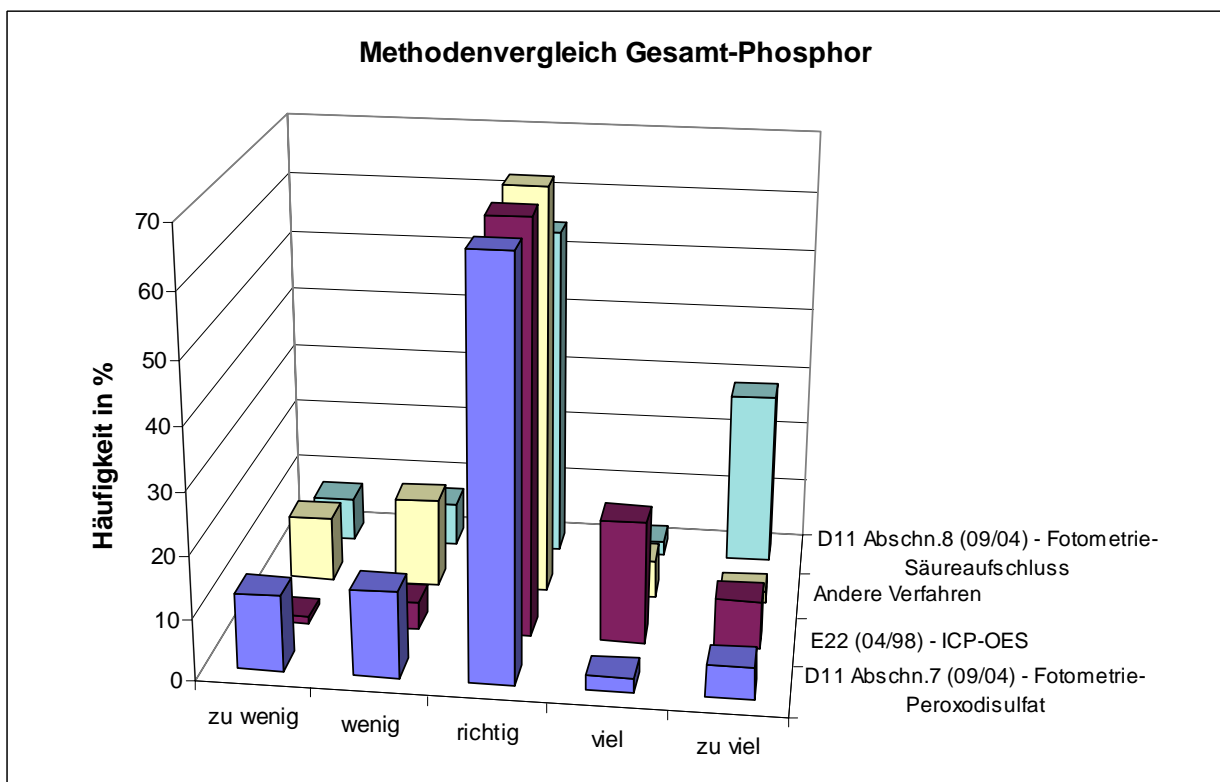
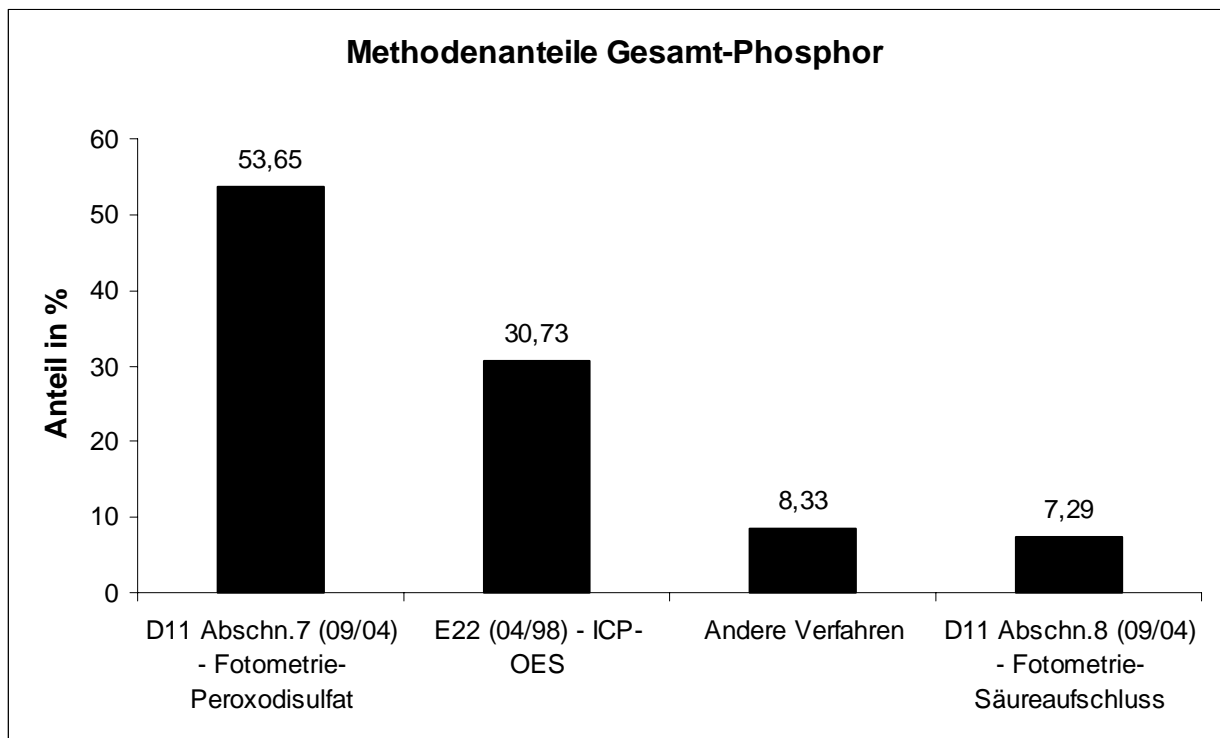


Die Obergrenze der relativen Standardabweichung wurde bei sieben Konzentrationsniveaus überschritten.





**Methodenspezifische Auswertung:**

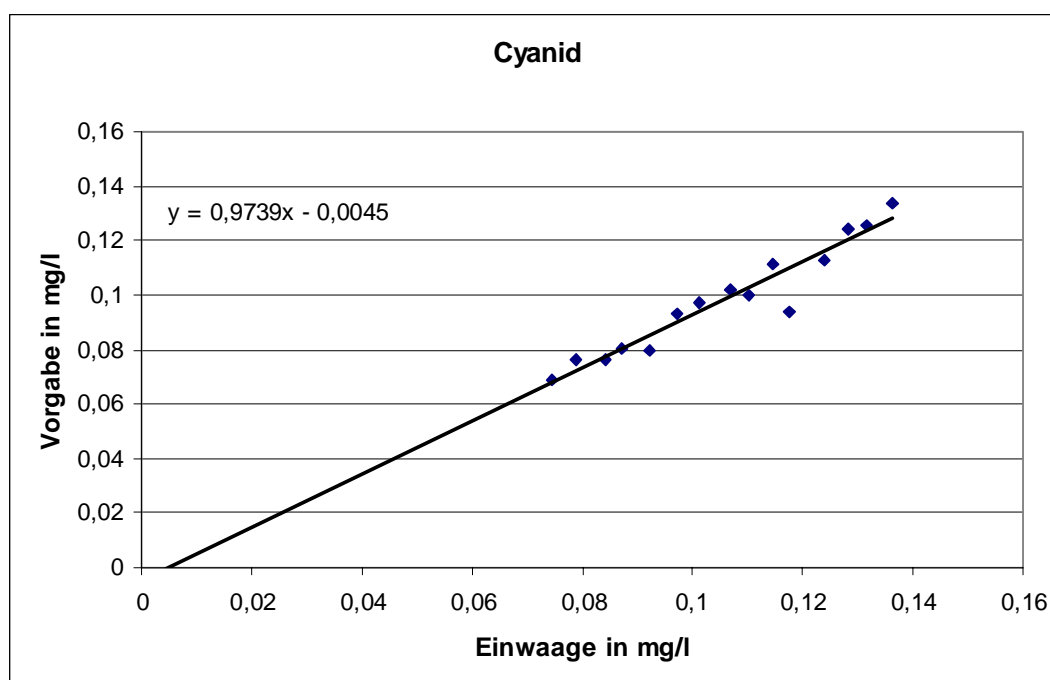


Das fotometrische Verfahren mit Säureaufschluss wies einen hohen Anteil an Ausreißern mit Überbefunden auf. Die Anwendung des ICP-OES-Verfahrens führte tendenziell zu höheren Werten, während die Fotometrie mit Peroxodisulfataufschluss eher geringere lieferte.

## Cyanid

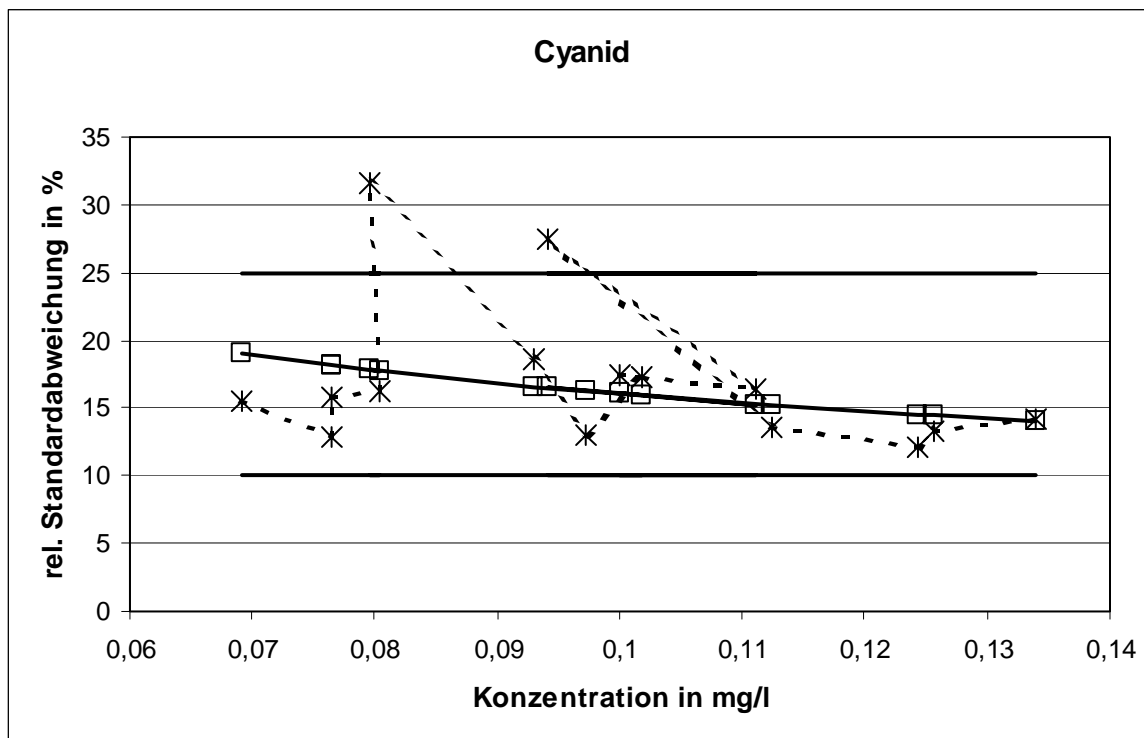
Niveau	Vorgabe [mg/l]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [mg/l]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [mg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der ZU-scores [mg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,069	5,50	0,0107	0,0131	0,0131	19,03	0,098	0,045	42,42	-35,09	32	2	2	12,5
2	0,076	4,54	0,0098	0,0139	0,0139	18,16	0,107	0,051	40,25	-33,59	32	0	1	3,1
3	0,076	5,50	0,0121	0,0139	0,0139	18,16	0,107	0,051	40,25	-33,58	33	2	0	6,1
4	0,080	5,65	0,0130	0,0143	0,0143	17,74	0,112	0,054	39,22	-32,87	33	2	1	9,1
5	0,080	11,01	0,0252	0,0142	0,0142	17,82	0,111	0,053	39,41	-32,99	33	6	5	33,3
6	0,093	6,47	0,0173	0,0154	0,0154	16,58	0,127	0,064	36,39	-30,85	33	3	1	12,1
7	0,097	4,59	0,0126	0,0158	0,0158	16,24	0,132	0,068	35,57	-30,25	32	3	0	9,4
8	0,102	5,68	0,0176	0,0162	0,0162	15,90	0,137	0,072	34,75	-29,66	37	5	0	13,5
9	0,100	6,08	0,0175	0,0160	0,0160	16,04	0,135	0,070	35,08	-29,89	33	3	1	12,1
10	0,111	5,97	0,0182	0,0170	0,0170	15,27	0,148	0,079	33,23	-28,54	30	2	1	10,0
11	0,094	10,59	0,0259	0,0155	0,0155	16,49	0,128	0,065	36,18	-30,70	27	5	2	25,9
12	0,112	4,72	0,0153	0,0171	0,0171	15,19	0,150	0,080	33,04	-28,40	33	1	2	9,1
13	0,124	4,12	0,0151	0,0180	0,0180	14,50	0,163	0,091	31,41	-27,18	35	1	2	8,6
14	0,126	4,58	0,0168	0,0181	0,0181	14,42	0,165	0,092	31,24	-27,06	34	2	3	14,7
15	0,134	5,00	0,0189	0,0188	0,0188	14,00	0,174	0,099	30,25	-26,31	32	4	2	18,8
Summe											489	41	23	13,1

### Wiederfindung und Matrixgehalt:

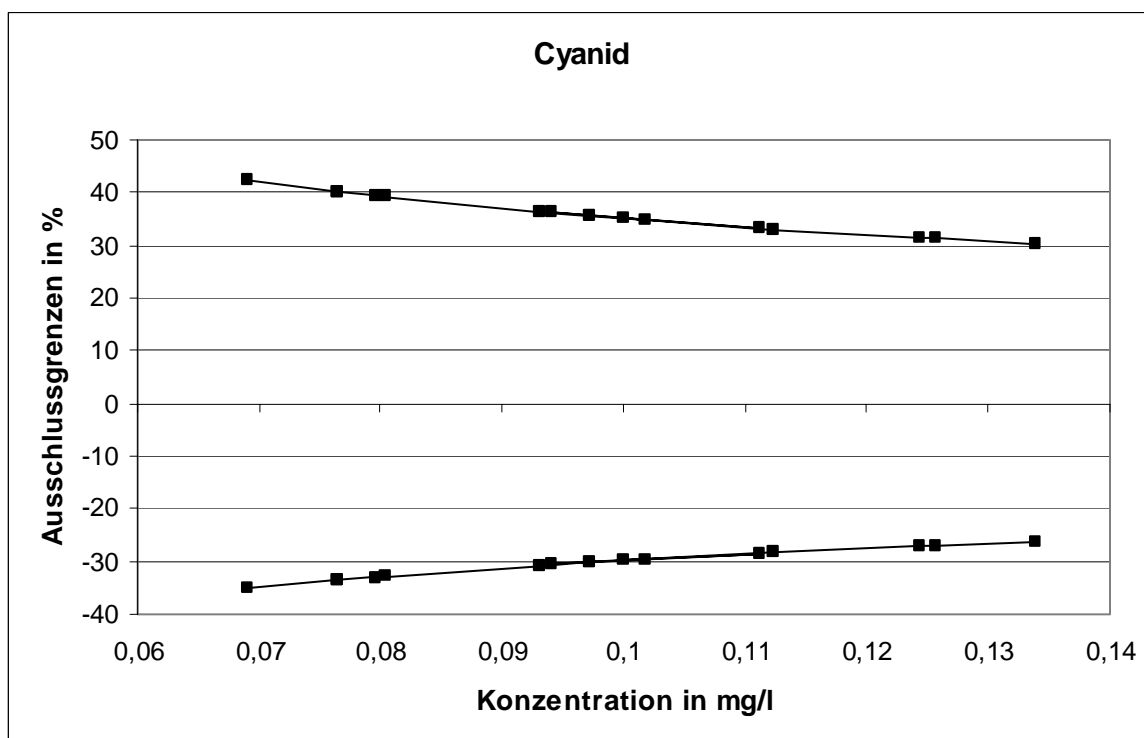


Die mittlere Wiederfindung betrug 97,39 %. Es ergab sich ein systematischer Mindebefund von 0,0046 mg/l, wie er auch bereits in vorherigen Ringversuchen beobachtet wurde.

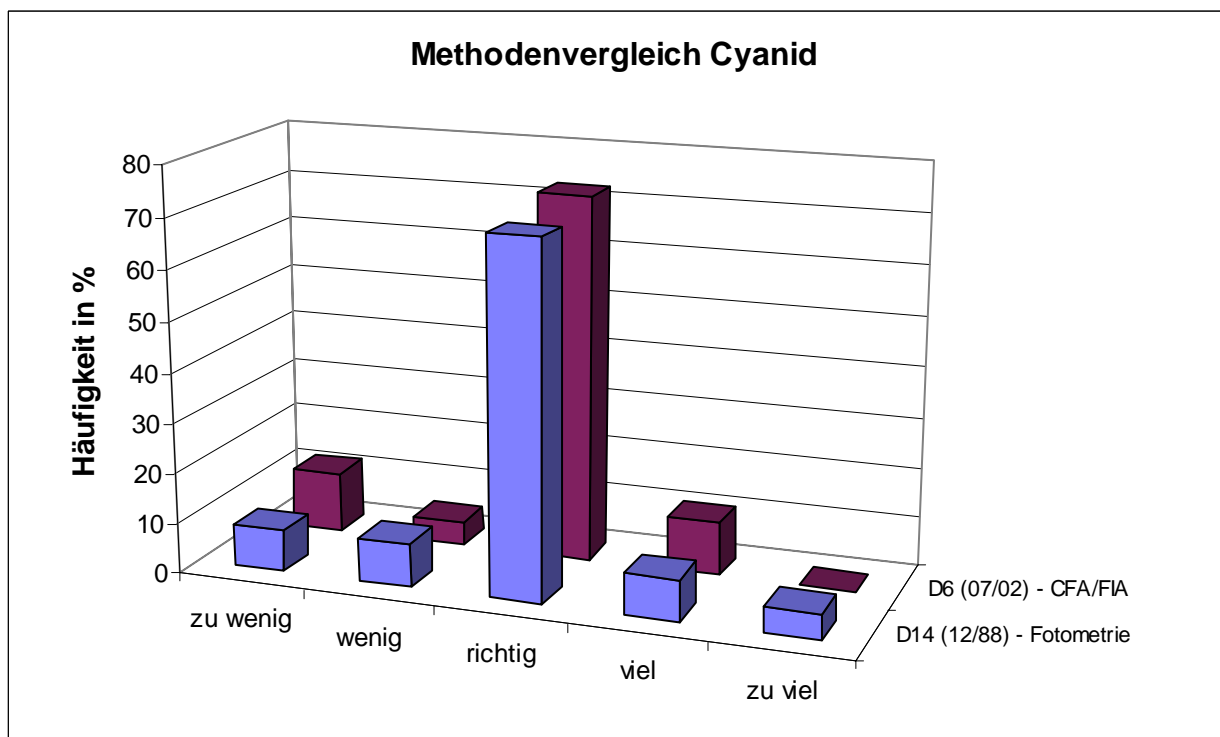
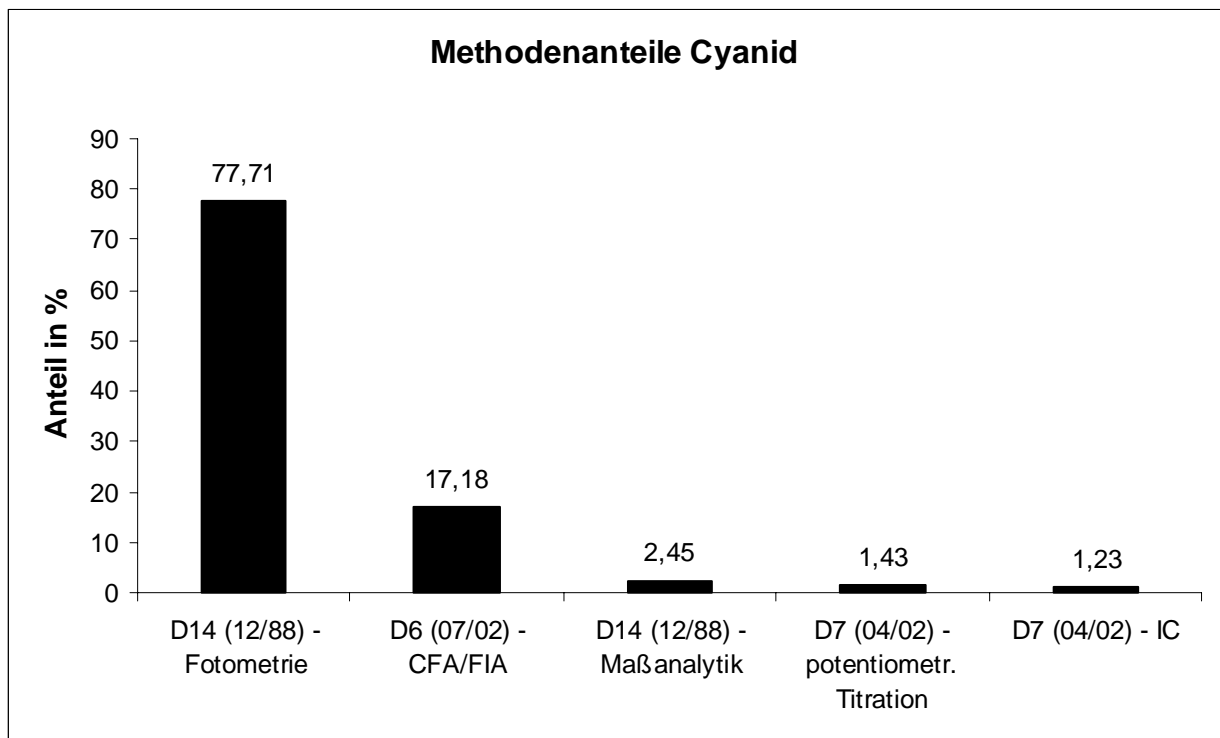
**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die aus der Varianzfunktion ermittelte relative Standardabweichung erreichte weder die Ober- noch Untergrenze.



**Methodenspezifische Auswertung:**

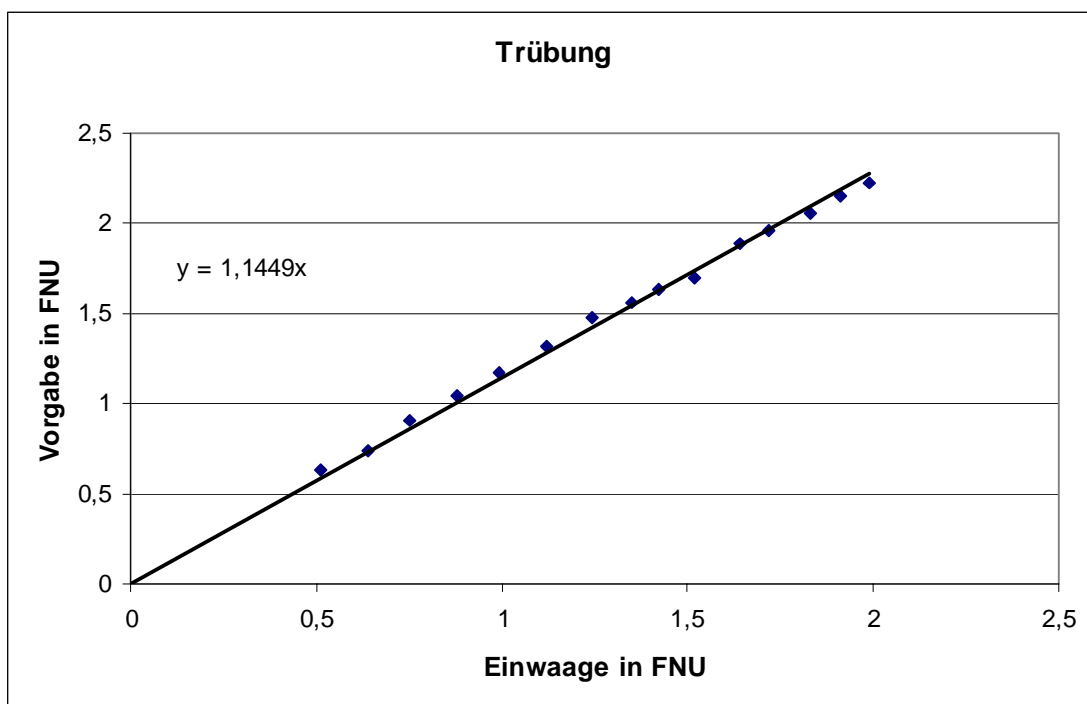


Die Unterschiede zwischen den Verfahren waren nicht signifikant.

# Trübung

Niveau	Vorgabe [FNU]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [FNU]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [FNU]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [FNU]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [FNU]	Ausschlussgrenze unten [FNU]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,630	5,37	0,1001	0,1050	0,0945	15,00	0,835	0,453	32,60	-28,07	35	2	2	11,4
2	0,740	5,94	0,1282	0,1150	0,1109	15,00	0,981	0,532	32,60	-28,07	34	3	3	17,6
3	0,905	5,28	0,1435	0,1290	0,1290	14,24	1,184	0,663	30,82	-26,74	36	2	2	11,1
4	1,043	3,57	0,1101	0,1397	0,1397	13,39	1,344	0,780	28,83	-25,23	35	2	1	8,6
5	1,176	4,64	0,1494	0,1495	0,1495	12,71	1,496	0,894	27,25	-24,01	30	1	1	6,7
6	1,320	4,80	0,1792	0,1596	0,1596	12,09	1,661	1,018	25,83	-22,89	32	3	0	9,4
7	1,479	4,05	0,1746	0,1702	0,1702	11,51	1,842	1,156	24,49	-21,84	34	2	1	8,8
8	1,556	4,14	0,1880	0,1752	0,1752	11,25	1,929	1,224	23,92	-21,38	34	4	2	17,6
9	1,638	3,62	0,1728	0,1803	0,1803	11,01	2,021	1,295	23,36	-20,93	34	0	4	11,8
10	1,702	2,29	0,1169	0,1843	0,1843	10,82	2,093	1,352	22,95	-20,60	36	2	2	11,1
11	1,885	3,91	0,2084	0,1952	0,1952	10,36	2,298	1,513	21,90	-19,75	32	2	0	6,3
12	1,962	6,28	0,3482	0,1996	0,1996	10,18	2,383	1,581	21,50	-19,42	32	5	2	21,9
13	2,061	2,88	0,1733	0,2053	0,2053	9,96	2,494	1,669	21,02	-19,03	34	0	4	11,8
14	2,152	4,66	0,3050	0,2104	0,2104	9,78	2,595	1,749	20,60	-18,69	37	4	1	13,5
15	2,230	2,14	0,1453	0,2146	0,2146	9,63	2,682	1,819	20,27	-18,41	37	1	1	5,4
Summe											512	33	26	11,5

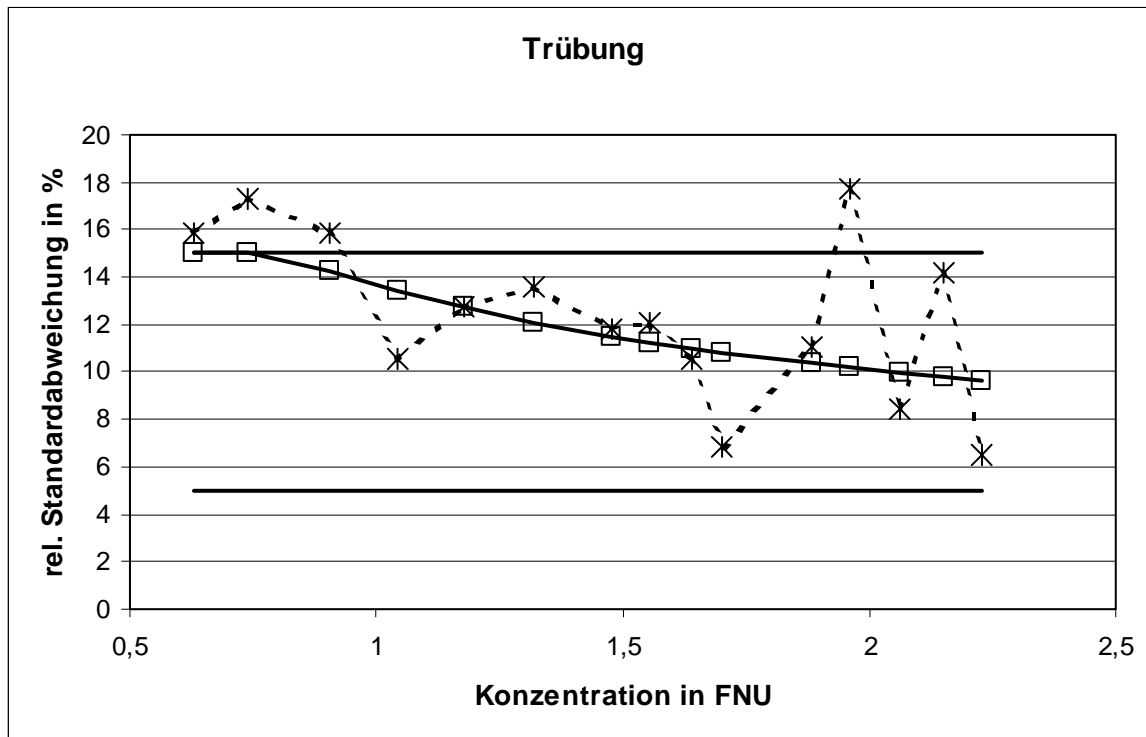
## Wiederfindung:



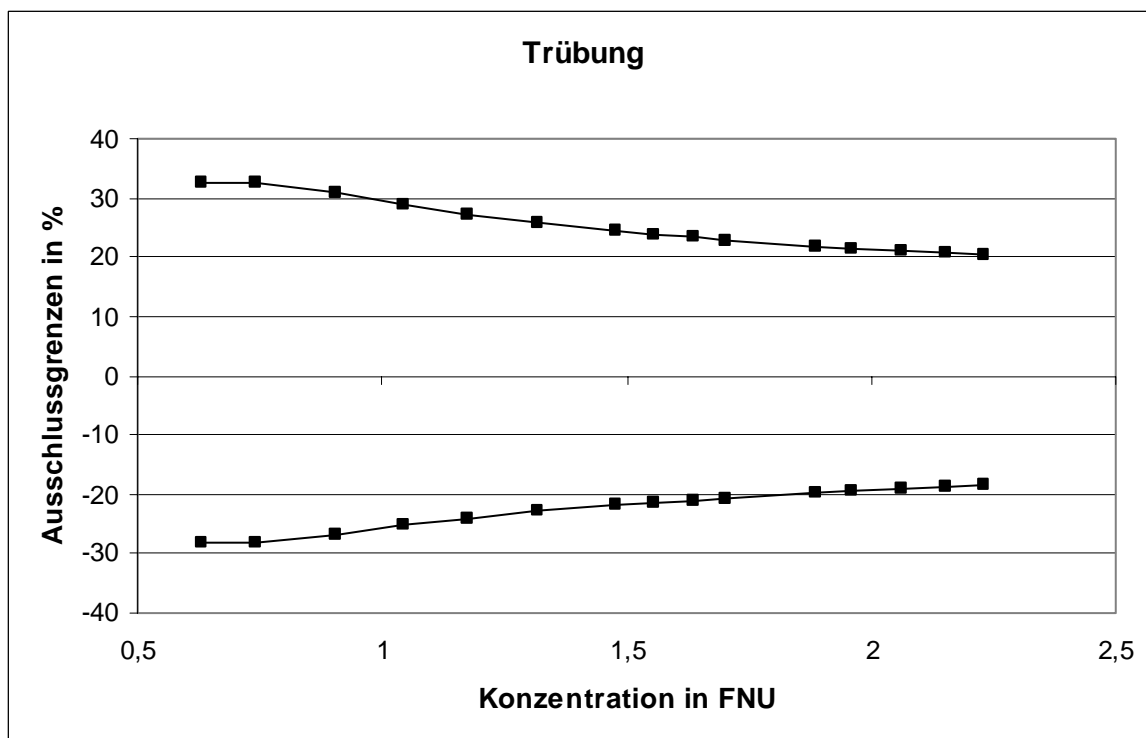
Die mittlere Wiederfindung betrug 114,5 %. Die Berechnung der Wiederfindung stützt sich auf die angegebene Trübung eines konzentrierten Standards. Die Abweichung

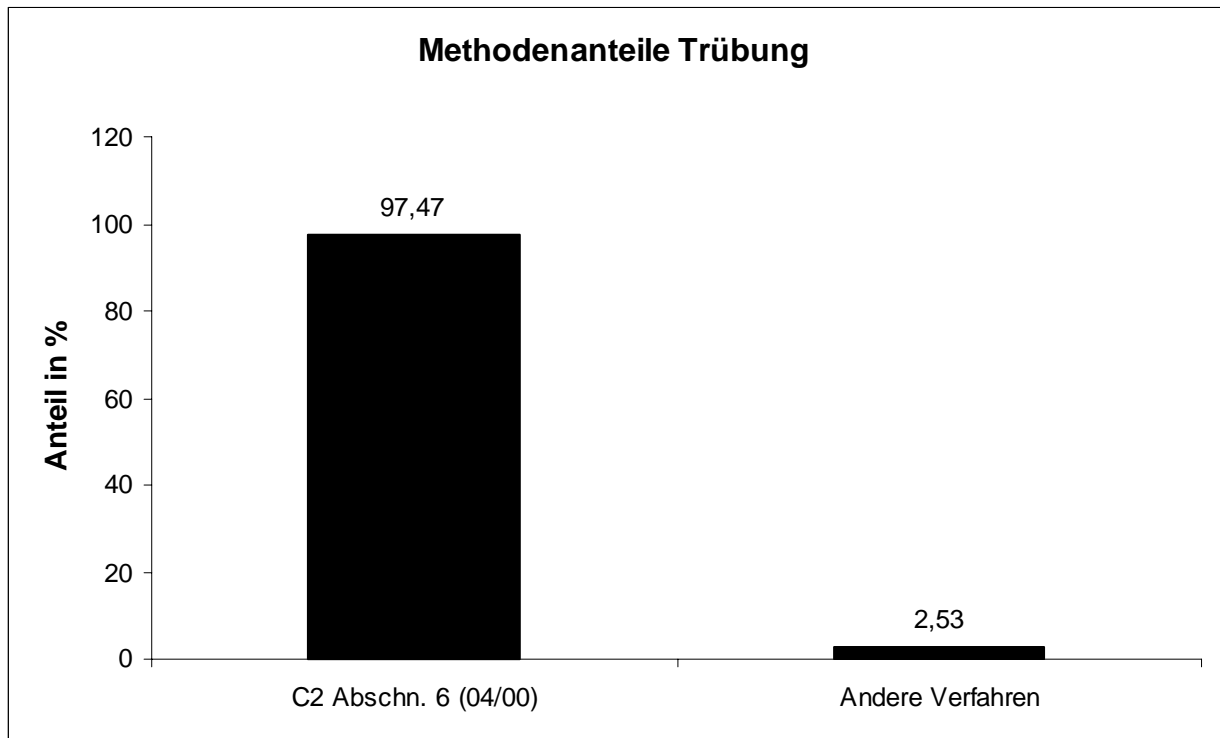
von 100 % ist daher auch auf mögliche Ungenauigkeiten des Standards oder speziellen Effekten bei der Verdünnung des Standards zurückzuführen.

**Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:**



Die aus der Varianzfunktion ermittelte relative Standardabweichung erreichte die Obergrenze bei zwei Konzentrationsniveaus.



**Methodenspezifische Auswertung:**

Da nahezu alle Laboratorien den Parameter Trübung mit dem Verfahren nach C 2 Abschnitt 6 bestimmten, erübrigte sich ein Methodenvergleich.

## Einzelniveaudarstellungen

<b>BROMAT .....</b>	<b>47</b>
<b>FLUORID .....</b>	<b>77</b>
<b>NITRAT .....</b>	<b>107</b>
<b>NITRIT .....</b>	<b>137</b>
<b>CHLORID.....</b>	<b>167</b>
<b>SULFAT.....</b>	<b>197</b>
<b>GESAMT-PHOSPHOR .....</b>	<b>227</b>
<b>CYANID (GESAMT) .....</b>	<b>257</b>
<b>TRÜBUNG .....</b>	<b>287</b>