

Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Ringversuch 4/2006 TW O3 - PAK in Trinkwasser

Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen,
Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren

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 Umweltministeriums
Baden-Württemberg

Stuttgart, im Oktober 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 / 685-65446

Fax: 0711 / 685-63769

E-Mail: aqs@iswa.uni-stuttgart.de

Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINES	2
RINGVERSUCHSDESIGN.....	2
HERSTELLUNG DER PROBEN.....	2
PROBENVERTEILUNG.....	3
ANALYSENVERFAHREN	3
ERGEBNISRÜCKLAUF.....	3
AUSWERTUNG	3
BEWERTUNG.....	4
AUSWERTUNG	4
ZUR ERGEBNISDARSTELLUNG	5
MESSUNSICHERHEIT	8
INTERNET	9
Benzo(a)pyren	10
Benzo(b)fluoranthen	14
Benzo(k)fluoranthen	18
Benzo(ghi)perylene	22
Indeno(1,2,3-cd)pyren	26
EINZELNIVEAUDARSTELLUNGEN	30
BENZO(A)PYREN	30
BENZO(B)FLUORANTHEN	54
BENZO(K)FLUORANTHEN	78
BENZO(GHI)PERYLEN.....	102
INDENO(1,2,3-CD)PYREN	126

Allgemeines

Dieser Ringversuch wurde im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung Baden-Württemberg zur Bestimmung von Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren 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 jeweils 3 Proben in je zwei braunen Glasschliffflaschen mit 1000 ml Nenninhalt zur Bestimmung von

- Benzo(a)pyren
- Benzo(b)fluoranthen
- Benzo(k)fluoranthen
- Benzo(ghi)perylen
- Indeno(1,2,3-cd)pyren

Die Flaschen waren gemäß den Angaben in den Normen mit ca. 1000 ml gefüllt, so dass eine Extraktion in der Flasche noch möglich war.

Es wurden 12 verschiedene Konzentrationsniveaus/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 1-4).

Herstellung der Proben

Die Proben basierten auf einer realen Grundwassermatrix mit ca. 1 ml/l DMF als Lösevermittler.

Bei der Herstellung der Ansätze/Niveaus wurde das Grundwasser 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 in einem Edelstahltank über Nacht pasteurisiert. Während der Pasteurisierung wurde das Grundwasser mit einem Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff zur Vermeidung von Kalkausfällungen begast.

Zur Herstellung der Proben wurde mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, jede einzelne Flasche aufgestockt. Dabei wurden alle Einwägen zur Sicherstellung der Rückverfolgbarkeit unter großem Aufwand dokumentiert. Die mit den Analyten aufgestockten Proben deckten trink- bzw. grundwasserrelevante Konzentrationsbereiche ab.

Zur Überprüfung der richtigen „Peak-Identifikation“ wurden bei diesem Ringversuch mit den Standardlösungen die „Störsubstanzen“ Chrysen, Pyren und Phenanthren den Ansätzen/Niveaus hinzugefügt. Die Konzentrationen der Störsubstanzen betragen in allen Proben, unabhängig vom Ansatz/Niveau, für Chrysen ca. 0,041 µg/l, für Pyren ca. 0,087 µg/l und für Phenanthren ca. 0,06 µg/l.

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

Probenverteilung

Die Proben wurden am 25. September 2006 per Postexpress versandt.

Analysenverfahren

Im Rahmen des Ringversuches konnten grundsätzlich alle Analysenverfahren angewandt werden, sofern sichergestellt war, dass eine untere Grenze des Arbeitsbereichs von **0,005 µg/l** für alle Parameter erreicht werden konnte.

Es wurde darum gebeten, auf dem Ergebnisformular die angewandte Methode anzugeben. 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 16. Oktober 2006 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 zu-

nächst aus den vorliegenden Daten für jeden Parameter und jedes Niveau 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 sämtliche Parameter wurde dann, wie in Abschnitt 10.4 der genannten Norm beschrieben, eine Varianzfunktion 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.

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

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 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

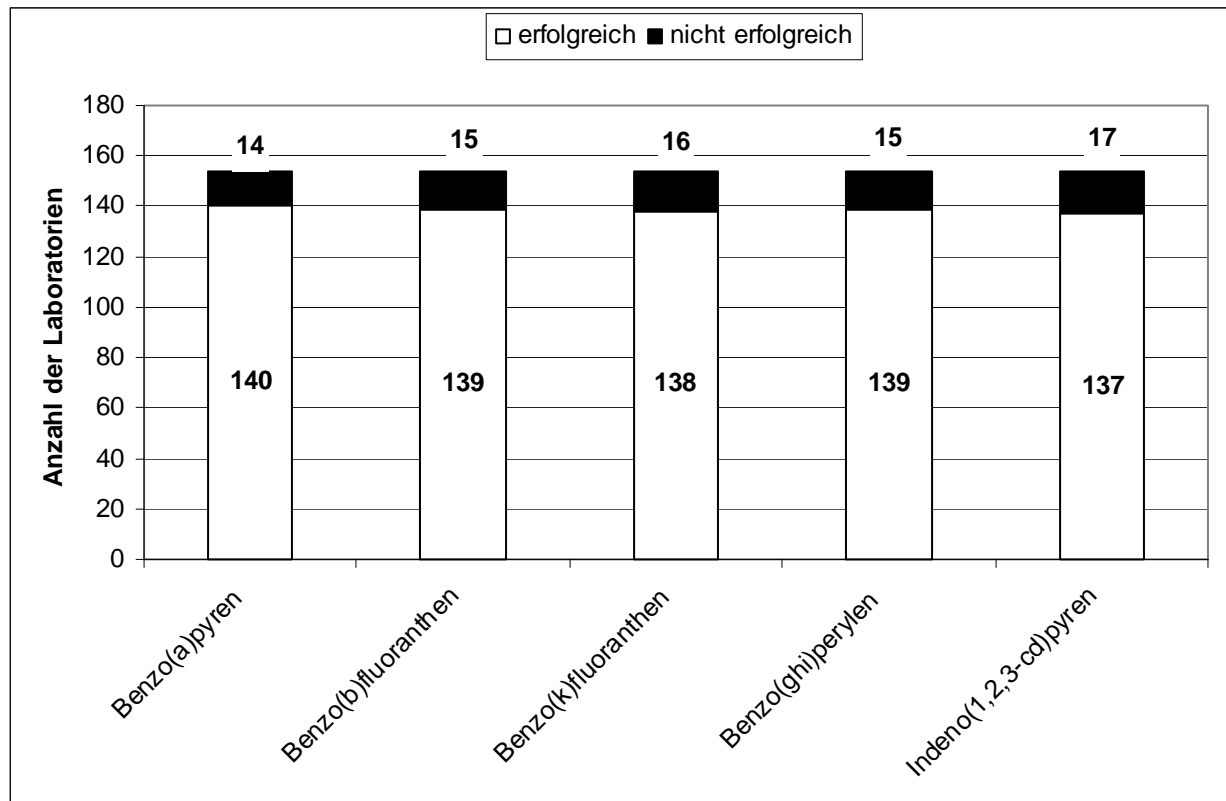
Zahl der teilnehmenden Labors: 157

3 Labore gaben keine Ergebnisse ab.

Zahl der abgegebenen Werte: 2304

Zahl der akzeptierten Werte: 2069 (89,80 %)

In der folgenden Grafik 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
- rel. Soll-Standardabweichung
- 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 Darstellungen sind für sämtliche Parameter die aus den abgegebenen Werten berechneten relativen Standardabweichungen diejenigen, 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.

Zur methodenspezifischen Auswertung

Zunächst wird hier dargestellt, welche Verfahren mit welcher Häufigkeit angewandt wurden. Für die mit mehr als 5% Häufigkeit verwendeten Verfahren wird in einem zweiten Diagramm 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 Messunsicherheit

In diesem Diagramm werden für jeden Parameter die von den Teilnehmern angegebenen Messunsicherheiten für alle Konzentrationsniveaus dargestellt. Zusätzlich wird der jeweilige Vergleichsvariationskoeffizient (rel. Standardabweichung) eingezeichnet. Werte, die von diesem Vergleichsvariationskoeffizient um mehr als den Faktor 2 nach oben oder unten abweichen, sind in der Regel nicht als realistisch einzustufen.

Zur Einzelniveaudarstellung

Im letzten Teil dieser Auswertung sind für alle Einzelniveaus die Ergebnisse aller Teilnehmer dargestellt. Die Teilnehmer sind durch die Verwendung von Laborcodes anonymisiert. Der jeweilige Laborcode wurde den Teilnehmern auf dem bereits zugesandten Ergebnisbewertungsblatt mitgeteilt.

In der Tabelle ist zunächst der als Vorgabewert verwendete Mittelwert mit seiner erweiterten Unsicherheit und die Toleranzgrenzen für dieses Einzelniveau dargestellt.

Für alle Teilnehmer werden dann folgende Daten aufgeführt

- Laborcode
- abgegebener Analysenwert
- die Messunsicherheit dieses Analysenwertes (falls abgegeben)
- der ζ -Score (sprich: zeta-Score) zu diesem Wert, der sich wie folgt berechnet:

$$\zeta = \frac{x - \bar{x}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}, \text{ mit}$$

$x - \bar{x}$ = Differenz vom Messwert zum Vorgabewert

u_{lab} = vom Teilnehmer angegebene Standardunsicherheit des Messwerts

u_{ref} = Standardunsicherheit des Vorgabewerts

- der zur Bewertung herangezogene Z_U -Score
- die Bewertung dieses Einzelwertes

Bedeutung der ζ -Scores:

ζ -Scores sind von der Größenordnung wie die Z- bzw. Z_U -Scores zu bewerten. Bei einem normalverteilten Datensatz und richtig abgeschätzten Unsicherheiten sollten die ζ -Scores mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% im Bereich zwischen -2 und +2 liegen.

Da ζ -Scores wesentlich von der vom Labor angegebenen Messunsicherheit abhängen, sind sie in der Regel für eine Bewertung der Laborergebnisse nicht geeignet, es sei denn, es würde gleichzeitig geprüft, ob die angegebene Messunsicherheit für den vorgesehenen Zweck angemessen ist.

Wir ziehen die ζ -Scores daher nicht zur Bewertung der Laboratorien heran.

Hervorragend geeignet sind die ζ -Scores jedoch für die Plausibilitätsprüfung der Messunsicherheiten:

Liegt für einen Messwert der Z_U -Score im tolerierten Bereich, und der ζ -Score außerhalb, so wurde die Messunsicherheit für die tatsächliche Abweichung zu klein angegeben.

Liegt der Z_U -Score außerhalb des Toleranzbereiches und der Betrag des ζ -Scores ist dennoch kleiner 2, dann sind die Anforderungen des Ringversuchs strenger als die angegebene Messunsicherheit. Es sollte daher eine kleinere Messunsicherheit angestrebt werden.

Graphische Darstellungen

Im ersten Diagramm werden alle Messwerte (nach ihrer Größe sortiert) unter Angabe des zugehörigen Laborcodes dargestellt. Mit eingezeichnet sind der Vorgabewert und die Toleranzgrenzen (als durchgezogene Linien)

die Unsicherheit des Vorgabewertes (als gestrichelte Linie

Im zweiten Diagramm sind in analoger Weise die Z_U -Scores aller Teilnehmer aufgetragen.

In der dritten Graphik sind alle angegebenen Messunsicherheiten (zusammen mit dem Vergleichsvariationskoeffizient) und im letzten Diagramm die zugehörigen ζ -Scores aufgetragen.

Messunsicherheit

Von den 154 Laboratorien, die gültige Werte bei diesem Ringversuch abgaben, gaben lediglich 49 (31,8%) auch Werte mit Messunsicherheiten an. Damit waren insgesamt 735 (31,9%) der 2304 gültigen Werte mit einer Unsicherheit versehen. Da akkreditierte Laboratorien über Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit verfügen müssen und diese auch anwenden müssen, ist es auch interessant, inwieweit die Angaben der Messunsicherheit vom Akkreditierstatus der Laboratorien abhängen. Da einige Laboratorien nicht für alle hier zu bestimmenden Parameter akkreditiert sind, sind die Werte in der folgenden Tabelle auf die Einzelwerte bezogen.

Akkreditierstatus der Werte	Zahl der Werte	Zahl der Werte mit Messunsicherheitsangabe
akkreditiert	1462	642 (43,9%)
nicht akkreditiert	153	15 (9,8%)
keine Angabe	689	78 (11,3%)

Wir haben stets betont, dass die Angaben der Messunsicherheiten auf freiwilliger Basis beruhen. Akkreditierte Laboratorien sind nach ISO 17025 unter bestimmten Umständen verpflichtet, die Werte mit Messunsicherheiten anzugeben. Sie müssten sie damit also auch kennen. Ein Rücklauf von 43,9% ist zwar schon deutlich mehr als in vergangenen Ringversuchen, insgesamt gesehen aber immer noch enttäuschend wenig. Auch die Tatsache, dass ein großer Teil der Teilnehmer keine Angaben zum Akkreditierstatus machen und dann auch meist keine Unsicherheiten angeben, ist für uns unverständlich, da die hier gemachten Angaben letztlich allen Laboratorien helfen sollen, einen sachgerechten und vernünftigen Umgang mit der Messunsicherheit zu entwickeln. Wie sich aus den Diagrammen bei den jeweiligen Parametern erkennen lässt, ist die Bandbreite der angegebenen Unsicherheiten recht groß und in vielen Fällen zu niedrig geschätzt. Der Grund dafür ist vermutlich meist darin zu suchen, dass systematische Abweichungen bei der Abschätzung der Unsicherheiten nicht oder nicht ausreichend berücksichtigt wurden.

Internet

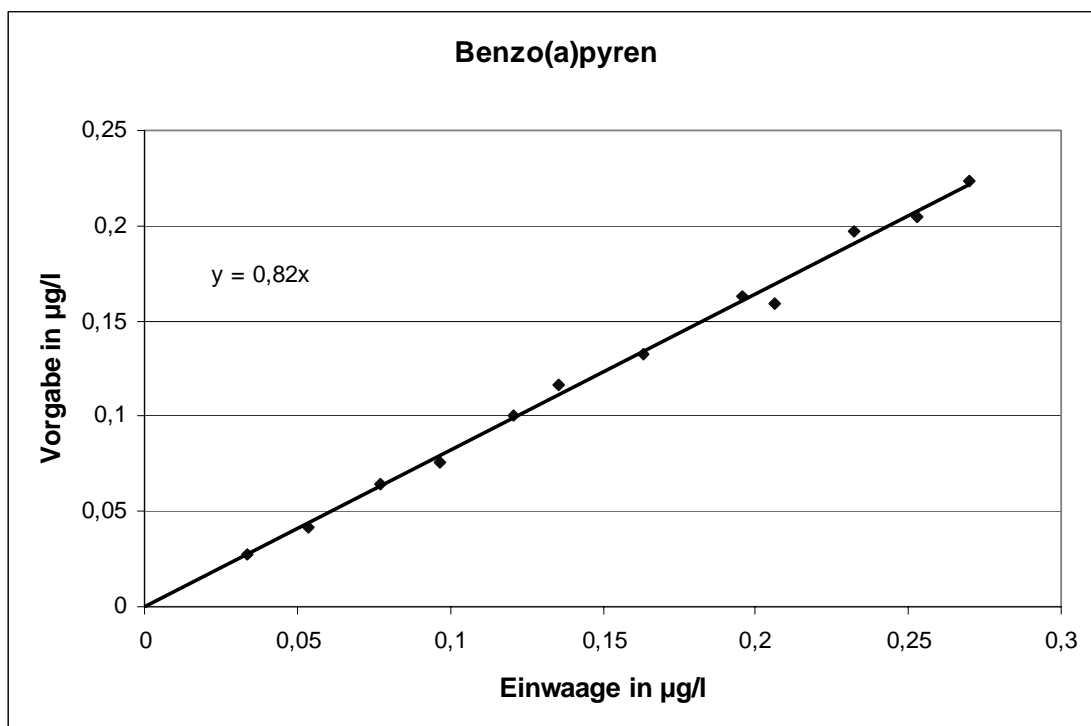
Diese Auswertung ist auch im Internet erhältlich:

<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/pdf/ausw406.pdf>

Benzo(a)pyren

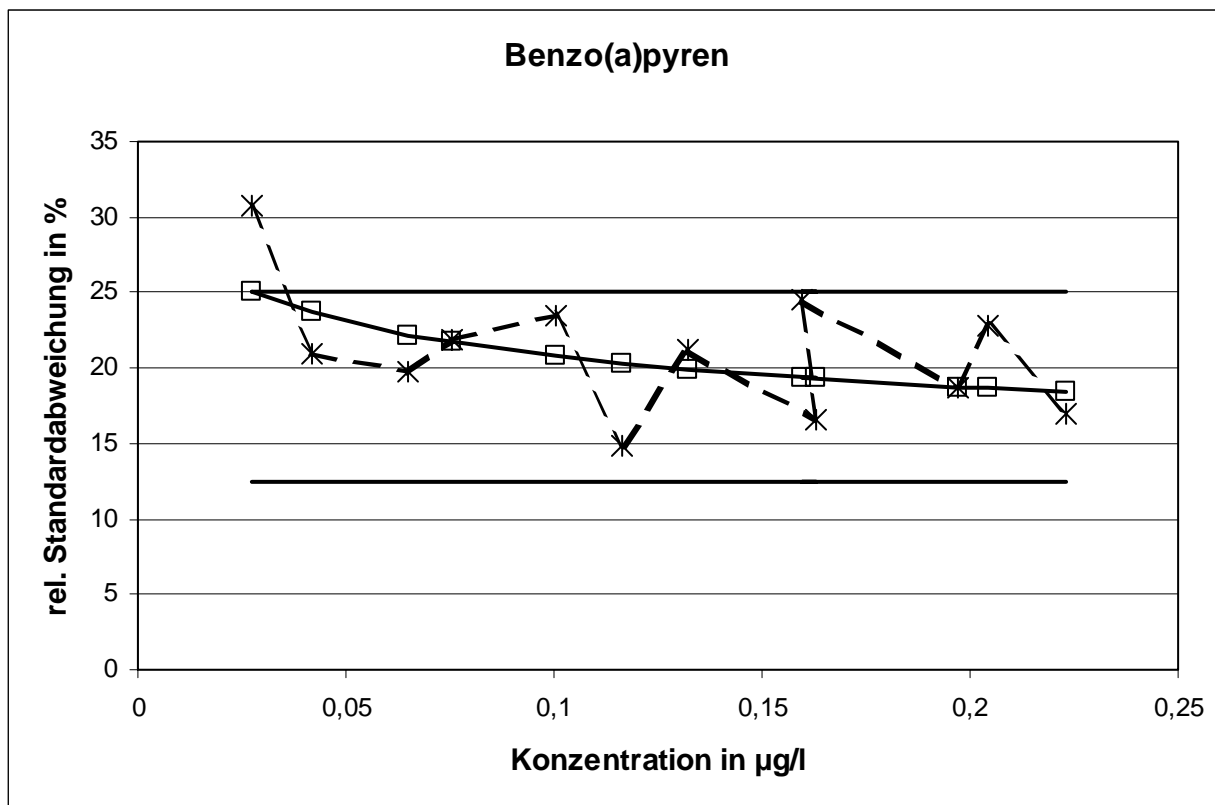
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,028	6,40	0,0085	0,0070	0,0069	25,00	0,044	0,015	57,98	-45,19	36	2	0	5,6
2	0,042	4,20	0,0088	0,0099	0,0099	23,74	0,064	0,024	54,60	-43,09	39	1	1	5,1
3	0,065	3,92	0,0128	0,0144	0,0144	22,20	0,098	0,039	50,53	-40,50	40	1	1	5,0
4	0,075	4,37	0,0165	0,0164	0,0164	21,70	0,112	0,045	49,23	-39,65	39	4	1	12,8
5	0,101	4,70	0,0236	0,0209	0,0209	20,77	0,148	0,062	46,82	-38,06	39	3	3	15,4
6	0,116	2,97	0,0173	0,0237	0,0237	20,31	0,170	0,073	45,66	-37,29	39	1	2	7,7
7	0,132	4,29	0,0280	0,0264	0,0264	19,92	0,192	0,084	44,66	-36,62	38	2	1	7,9
8	0,163	3,35	0,0269	0,0315	0,0315	19,30	0,233	0,105	43,09	-35,55	38	2	1	7,9
9	0,159	4,90	0,0390	0,0309	0,0309	19,37	0,228	0,103	43,26	-35,67	39	4	1	12,8
10	0,197	3,73	0,0368	0,0369	0,0369	18,75	0,279	0,129	41,73	-34,61	39	2	2	10,3
11	0,204	4,69	0,0466	0,0381	0,0381	18,65	0,289	0,134	41,47	-34,44	37	3	1	10,8
12	0,223	3,44	0,0379	0,0411	0,0411	18,40	0,314	0,147	40,85	-34,01	38	2	2	10,5
Summe											461	27	16	9,3

Wiederfindung:

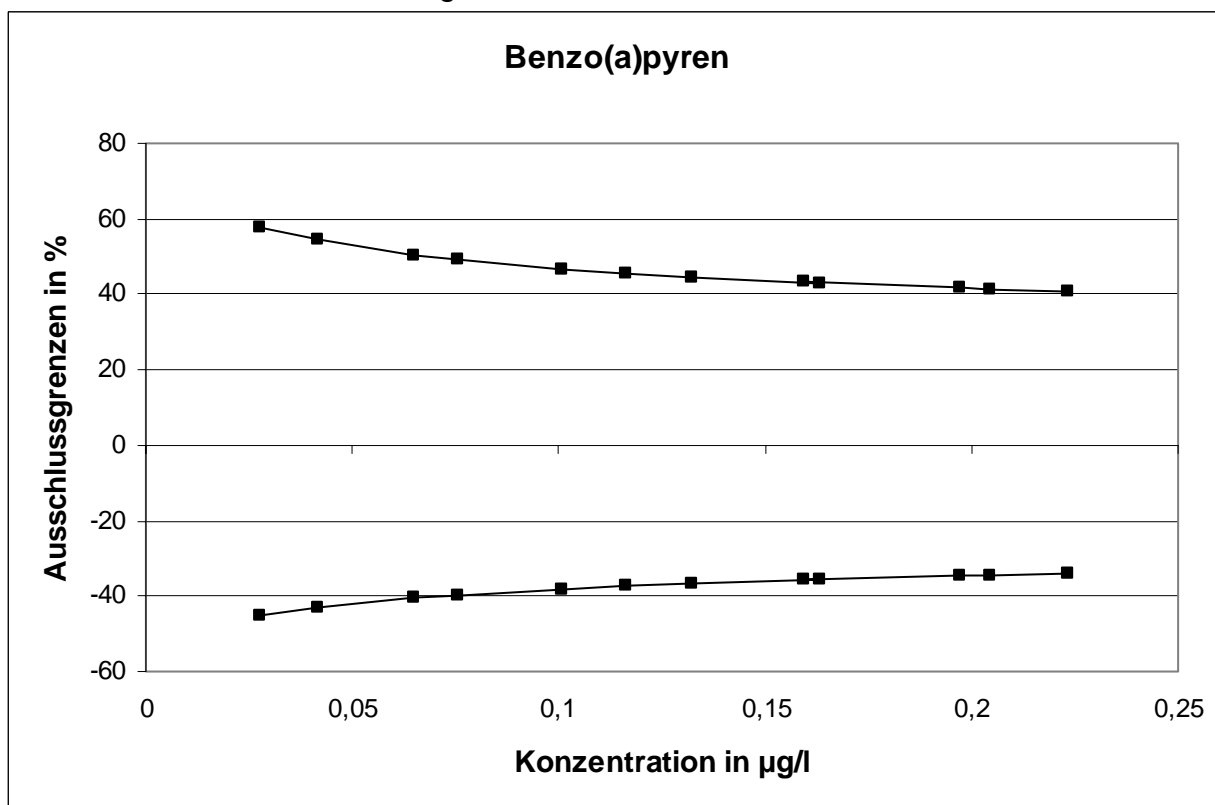


Die mittlere Wiederfindung betrug 82 %.

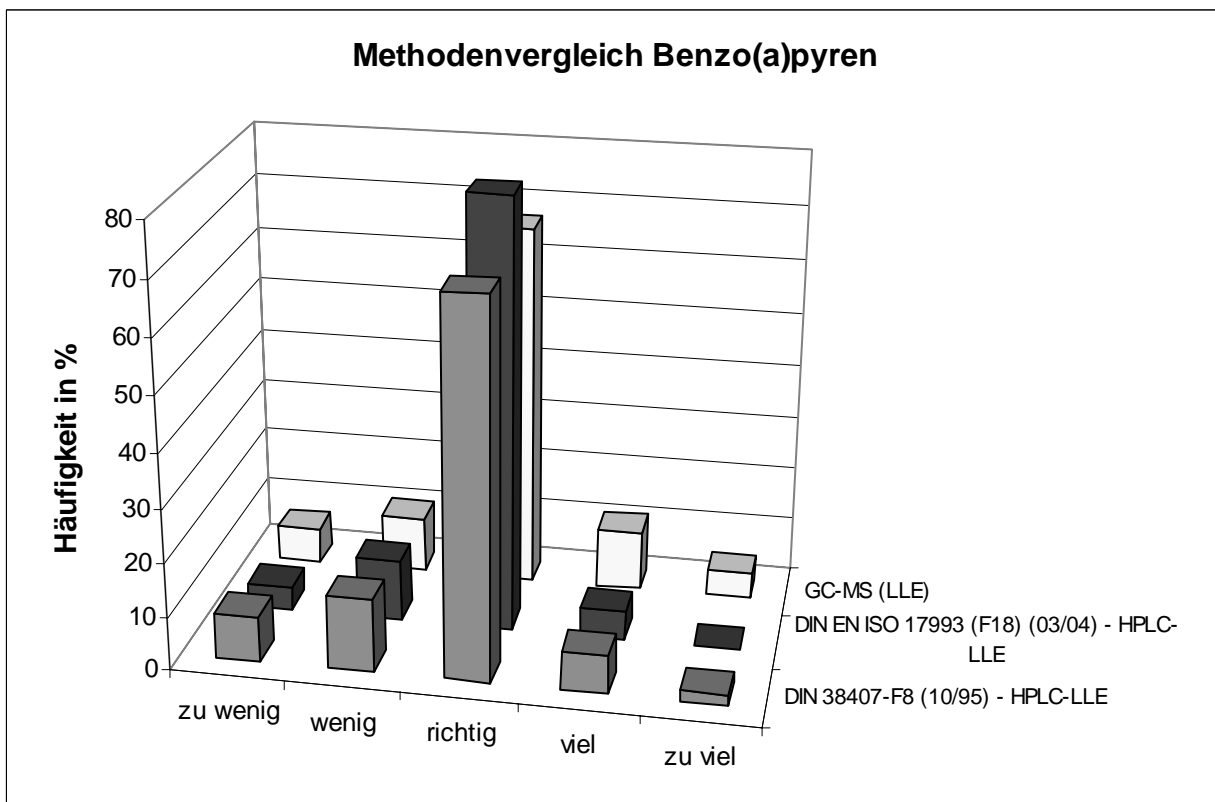
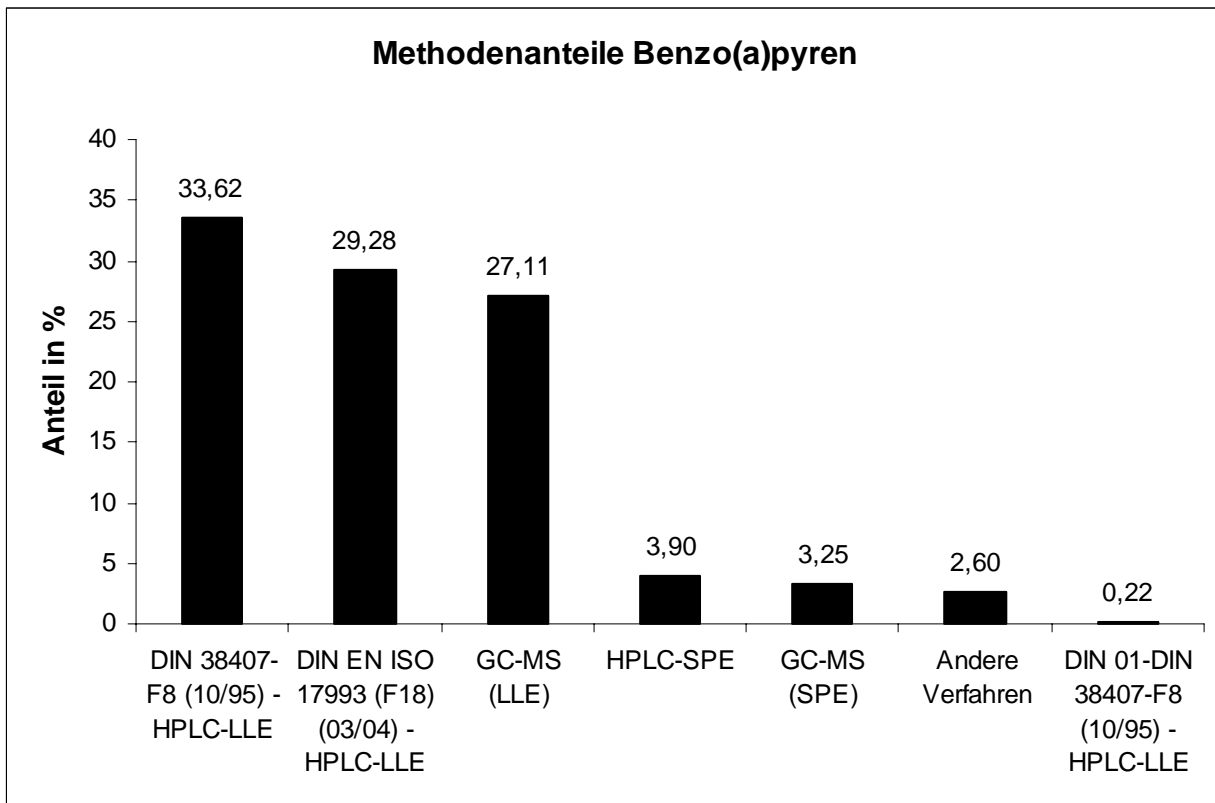
Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung erreichte bei einem Konzentrationsniveau die Obergrenze.

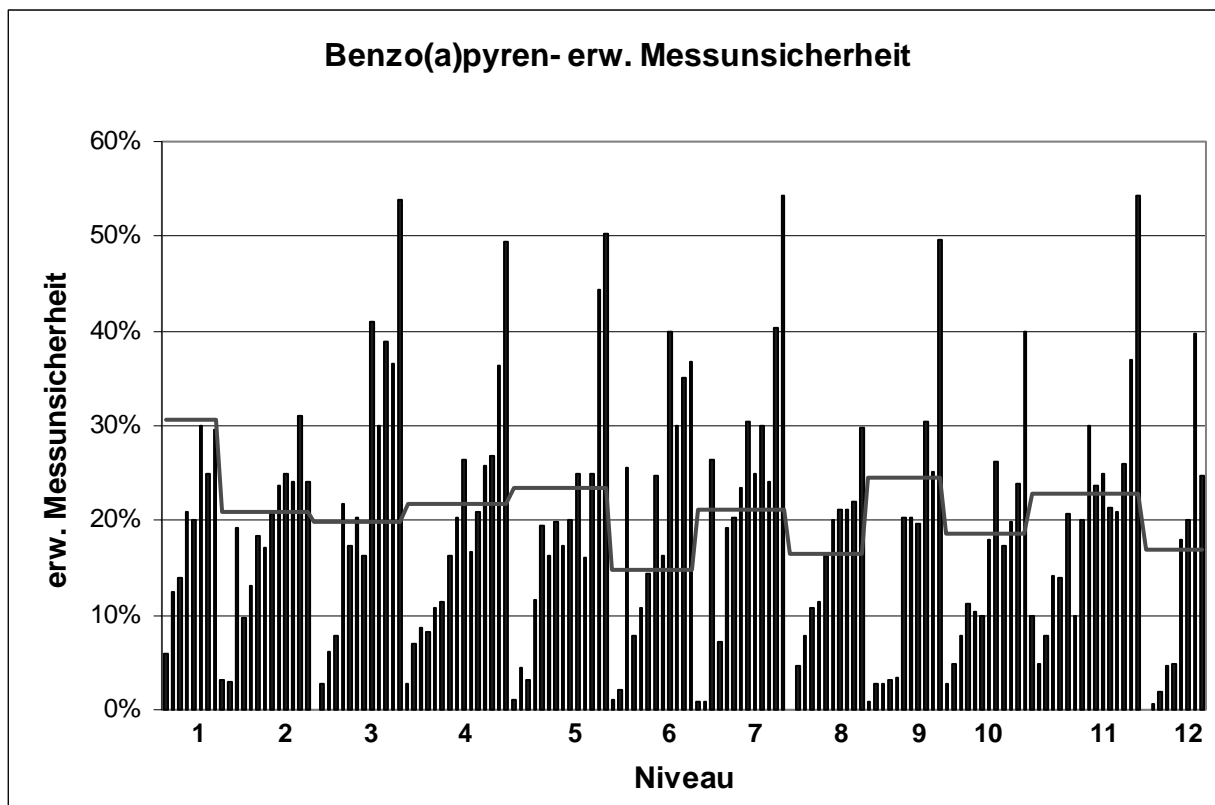


Methodenspezifische Auswertung:



Die mit dem Verfahren nach F18 ermittelten Werte wiesen die geringste Streuung auf.

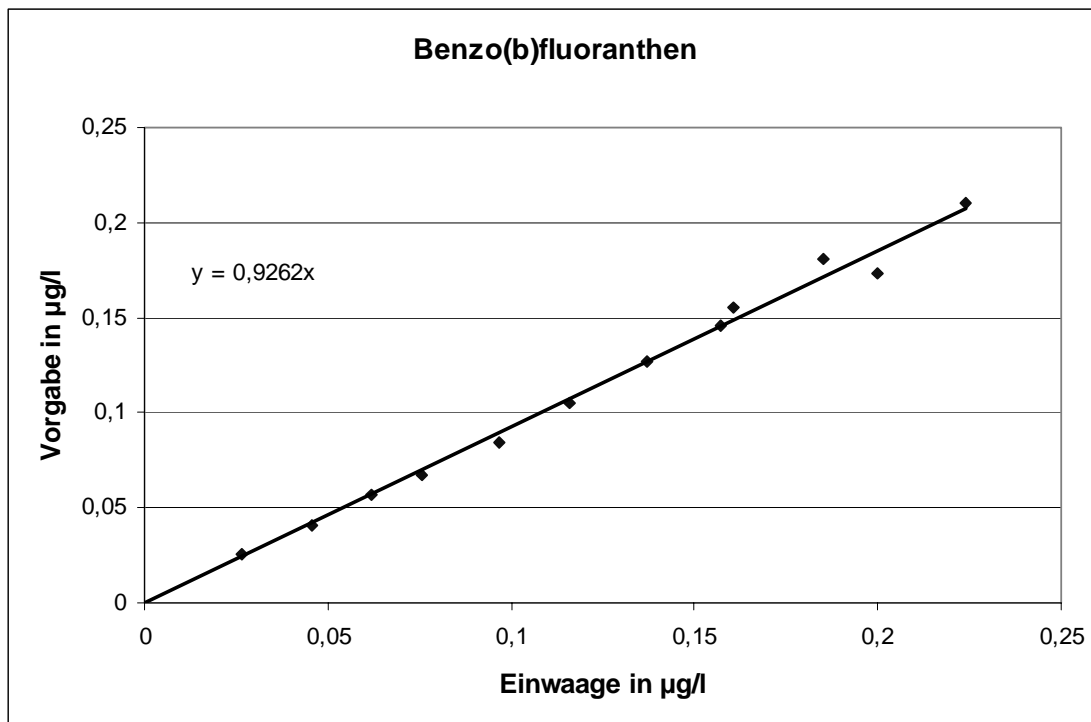
Messunsicherheiten:



Benzo(b)fluoranthen

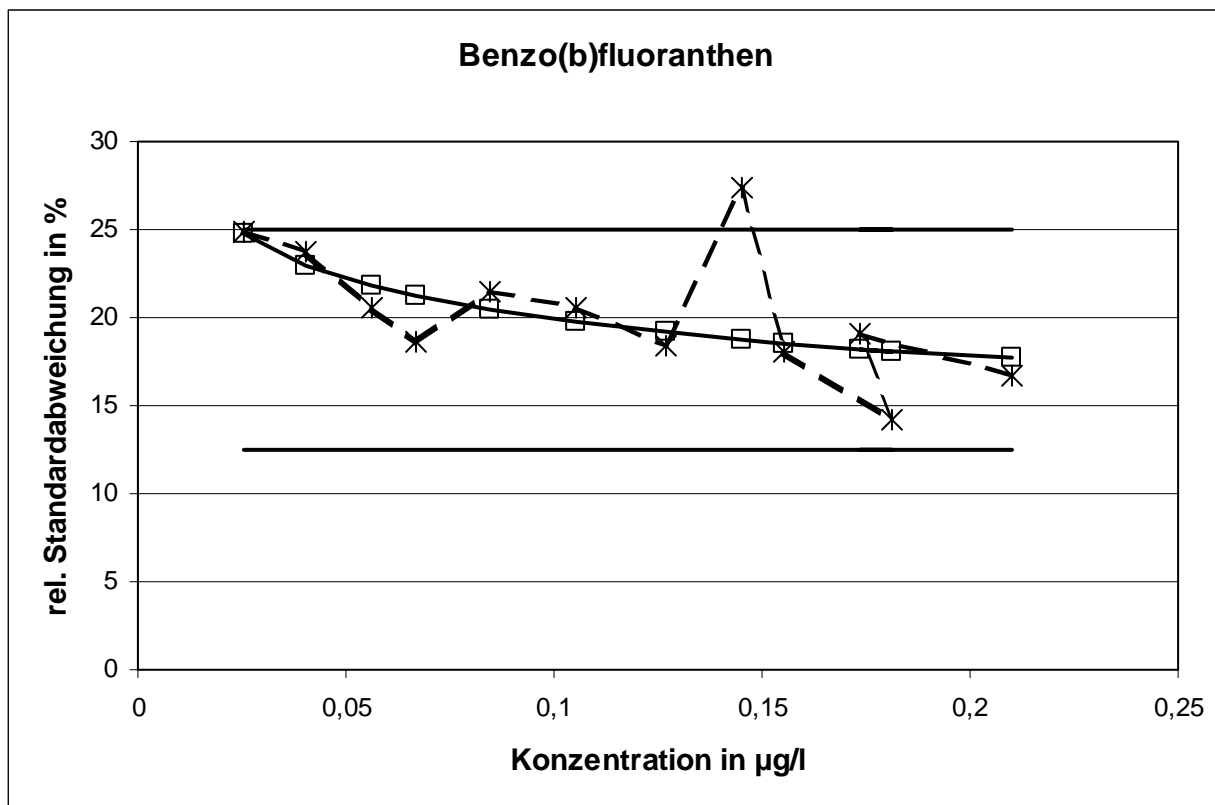
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der ZU-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,026	4,92	0,0064	0,0063	0,0063	24,76	0,040	0,014	57,33	-44,78	40	4	1	12,5
2	0,041	4,74	0,0096	0,0093	0,0093	23,00	0,062	0,024	52,62	-41,84	39	2	1	7,7
3	0,056	4,12	0,0116	0,0123	0,0123	21,82	0,084	0,034	49,54	-39,85	39	1	1	5,1
4	0,067	3,89	0,0125	0,0142	0,0142	21,23	0,099	0,041	47,99	-38,84	36	3	1	11,1
5	0,085	4,42	0,0182	0,0173	0,0173	20,45	0,124	0,053	46,01	-37,52	37	4	1	13,5
6	0,105	4,17	0,0217	0,0208	0,0208	19,74	0,152	0,067	44,21	-36,31	38	1	1	5,3
7	0,127	3,72	0,0233	0,0243	0,0243	19,17	0,181	0,082	42,76	-35,33	38	4	2	15,8
8	0,145	5,48	0,0398	0,0273	0,0273	18,75	0,206	0,095	41,73	-34,62	39	3	3	15,4
9	0,155	3,62	0,0281	0,0288	0,0288	18,56	0,219	0,102	41,24	-34,28	39	2	1	7,7
10	0,181	2,84	0,0257	0,0328	0,0328	18,11	0,254	0,120	40,13	-33,50	39	2	0	5,1
11	0,173	3,83	0,0332	0,0316	0,0316	18,23	0,244	0,115	40,43	-33,72	39	3	1	10,3
12	0,210	3,38	0,0350	0,0371	0,0371	17,68	0,292	0,141	39,08	-32,77	38	2	1	7,9
Summe											461	31	14	9,8

Wiederfindung:

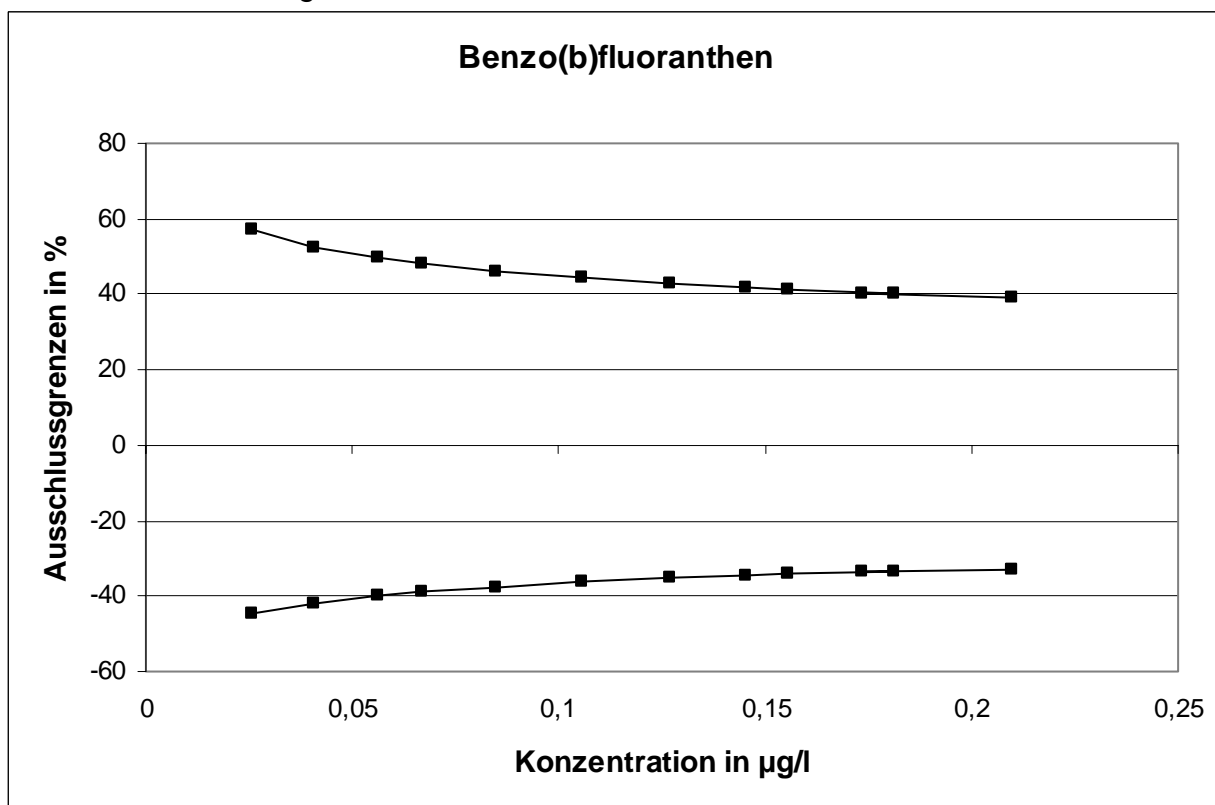


Die mittlere Wiederfindung lag bei 92,6 %.

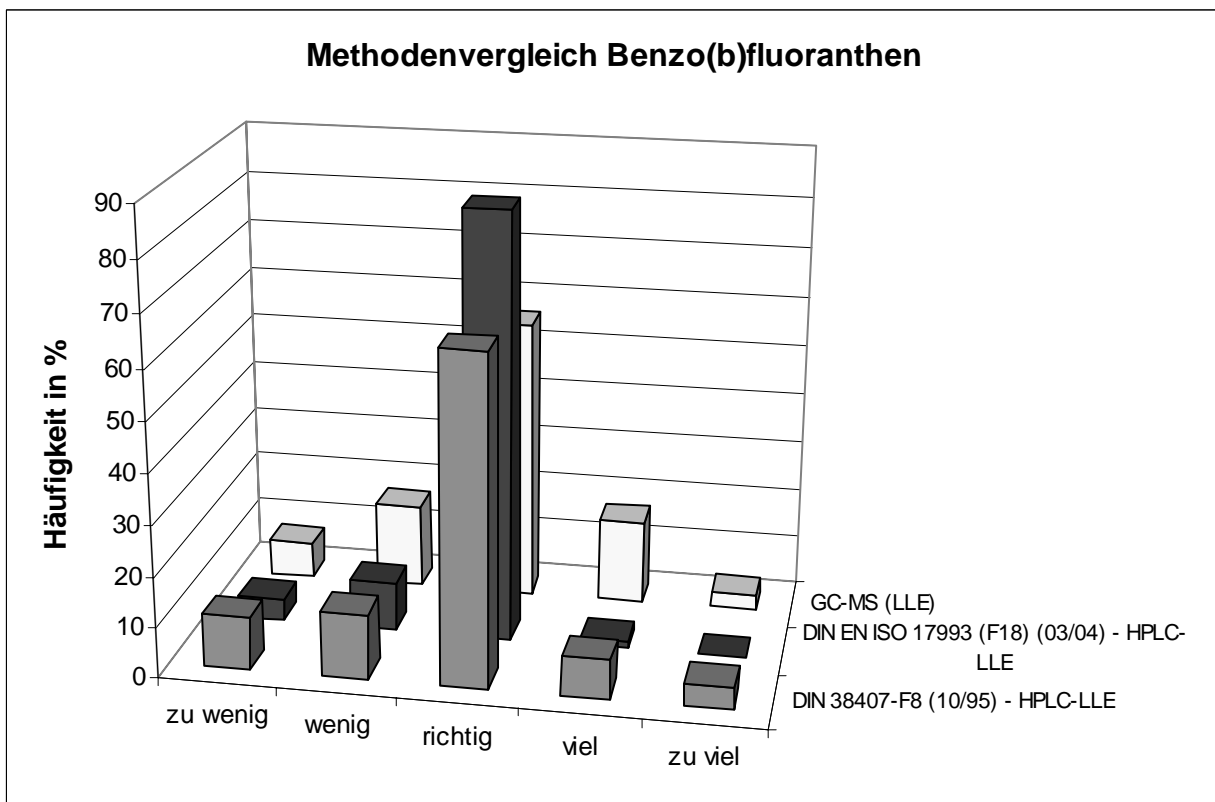
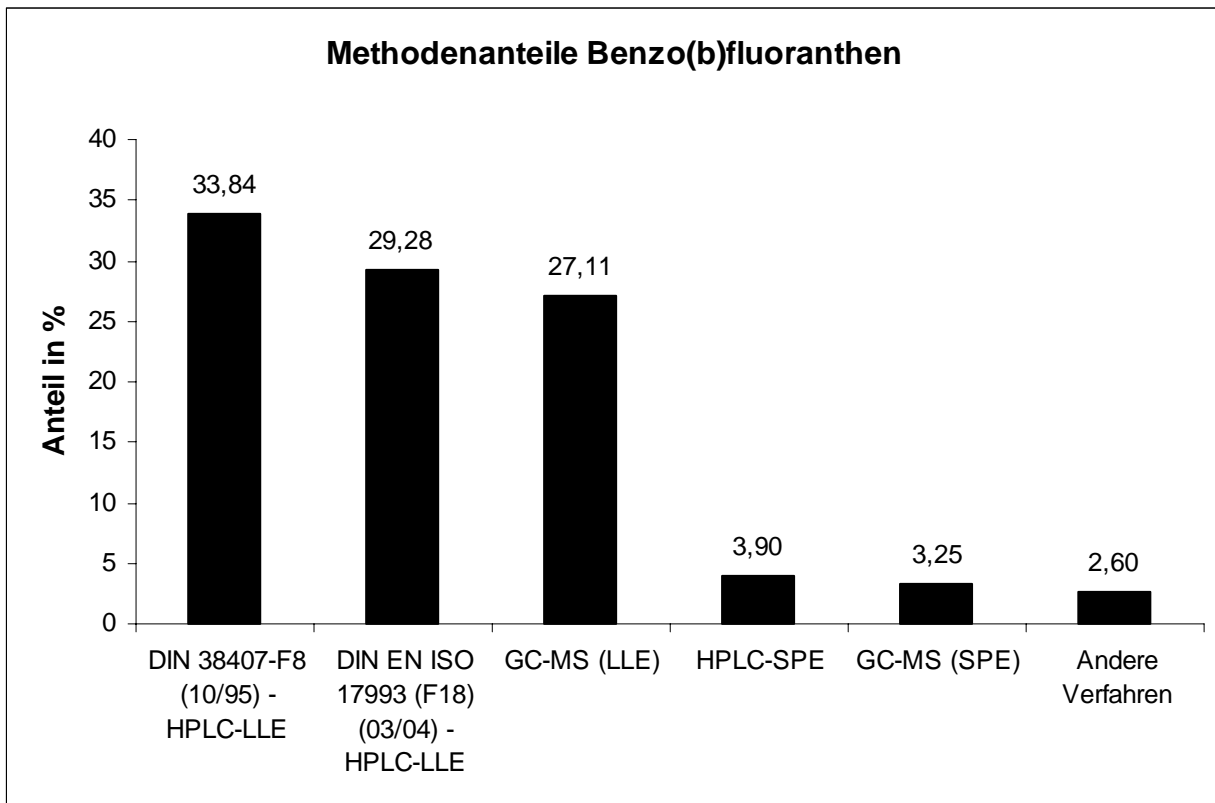
Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



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

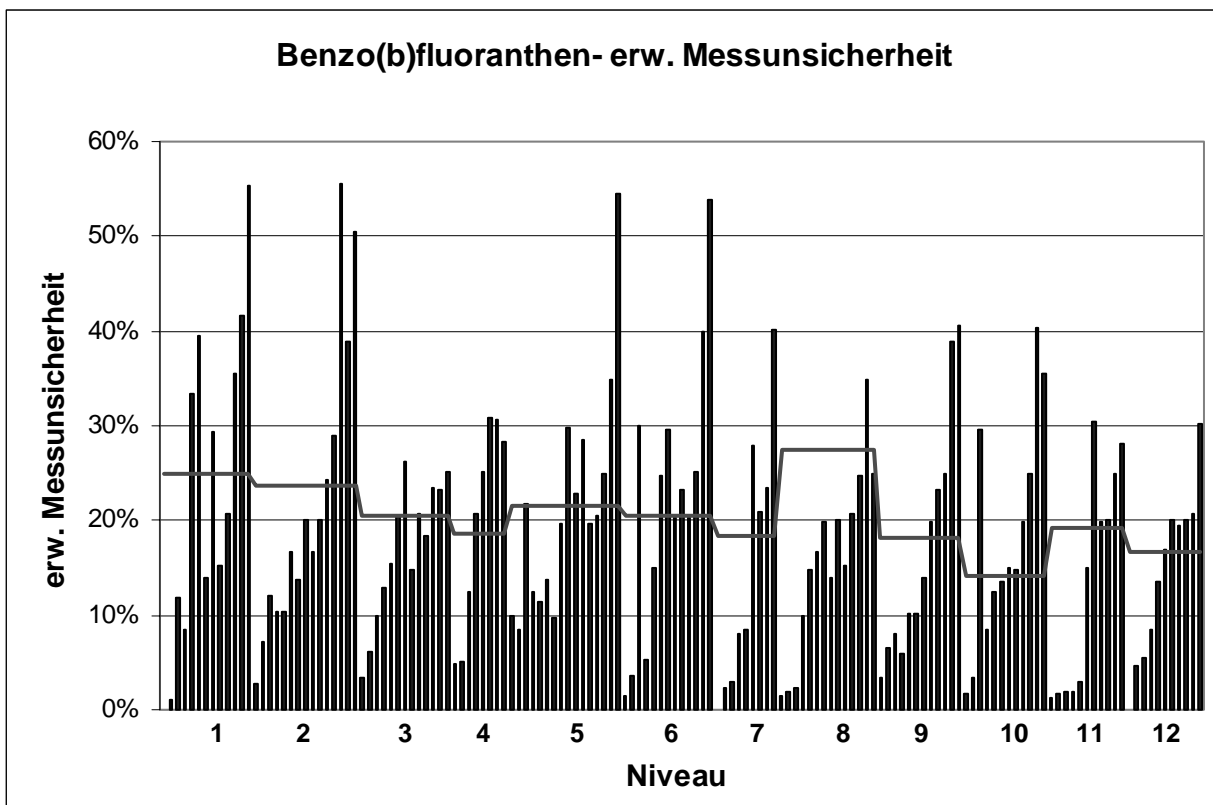


Methodenspezifische Auswertung:



Die mit dem Verfahren nach F18 ermittelten Werte wiesen die geringste Streuung auf.

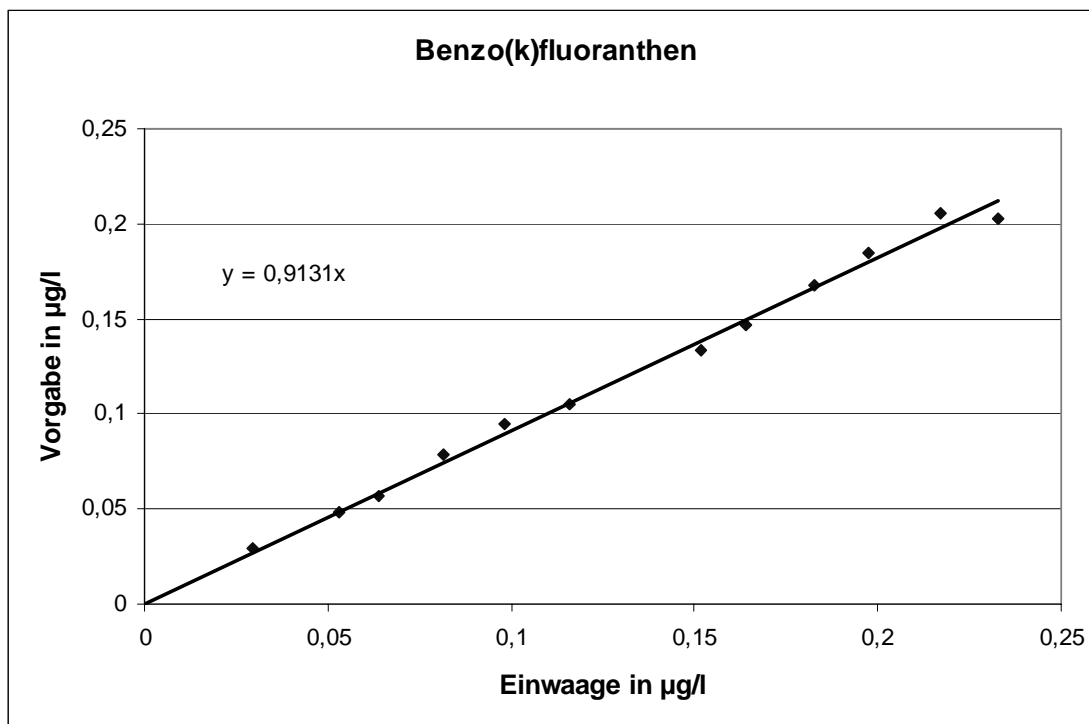
Messunsicherheiten:



Benzo(k)fluoranthen

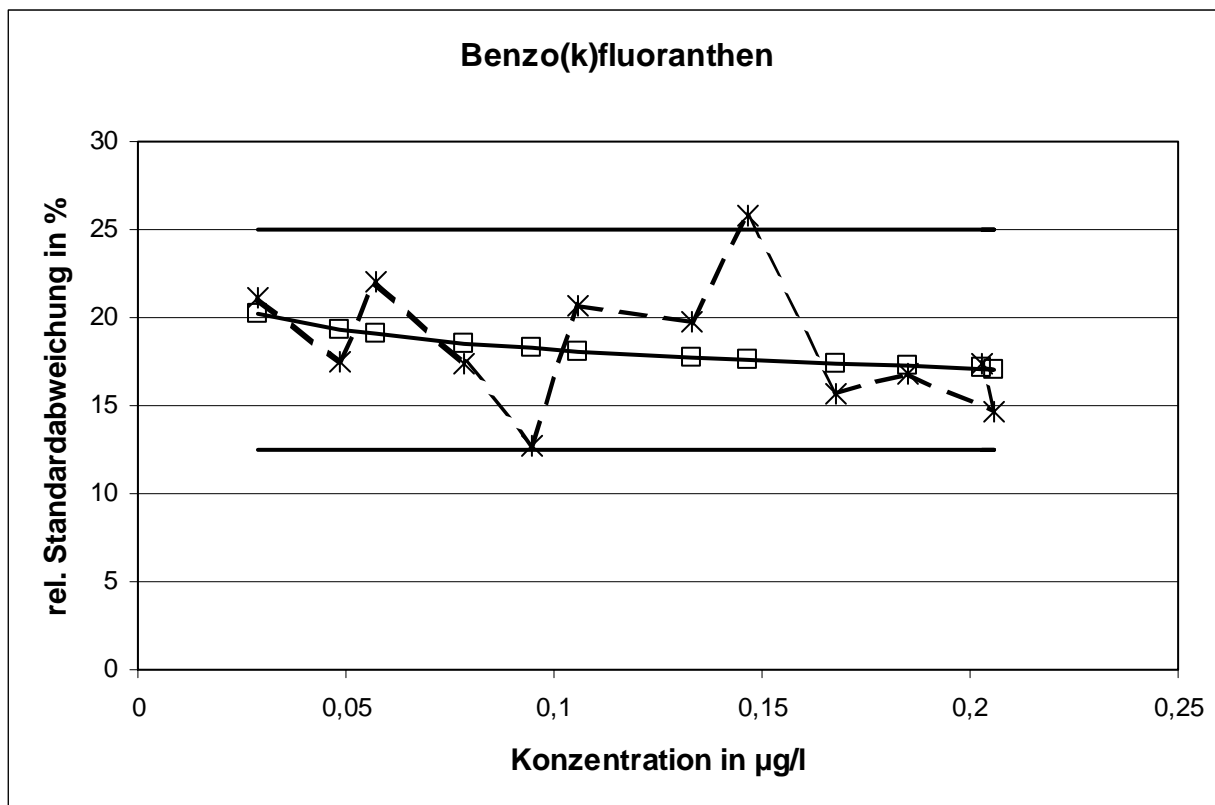
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Z-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,029	4,39	0,0061	0,0059	0,0059	20,25	0,042	0,018	45,49	-37,18	36	3	3	16,7
2	0,048	3,51	0,0085	0,0094	0,0094	19,37	0,069	0,031	43,28	-35,68	39	2	1	7,7
3	0,057	4,47	0,0126	0,0109	0,0109	19,09	0,081	0,037	42,58	-35,20	38	2	1	7,9
4	0,078	3,43	0,0136	0,0146	0,0146	18,58	0,111	0,052	41,29	-34,31	40	3	0	7,5
5	0,095	2,54	0,0121	0,0173	0,0173	18,27	0,133	0,063	40,53	-33,79	39	2	1	7,7
6	0,106	4,19	0,0218	0,0191	0,0191	18,10	0,148	0,070	40,12	-33,49	38	2	2	10,5
7	0,133	3,96	0,0264	0,0237	0,0237	17,74	0,186	0,090	39,22	-32,87	39	4	1	12,8
8	0,147	5,16	0,0379	0,0258	0,0258	17,59	0,204	0,099	38,86	-32,61	39	4	4	20,5
9	0,168	3,17	0,0263	0,0292	0,0292	17,39	0,232	0,114	38,36	-32,26	38	2	0	5,3
10	0,185	3,40	0,0310	0,0319	0,0319	17,25	0,255	0,126	38,01	-32,00	38	2	1	7,9
11	0,206	2,94	0,0302	0,0351	0,0351	17,09	0,283	0,140	37,62	-31,73	39	3	1	10,3
12	0,203	3,57	0,0353	0,0347	0,0347	17,11	0,279	0,138	37,67	-31,76	37	2	1	8,1
Summe											460	31	16	10,2

Wiederfindung:

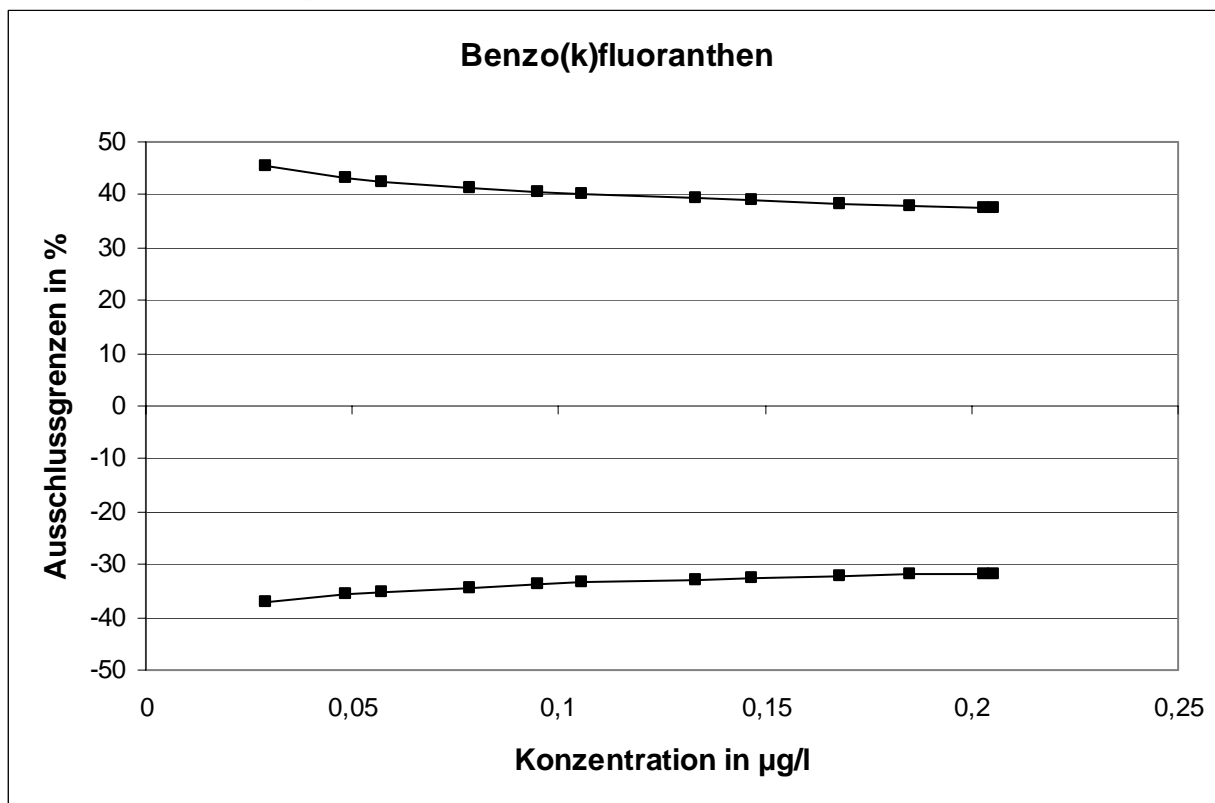


Die mittlere Wiederfindung betrug 91,3 %.

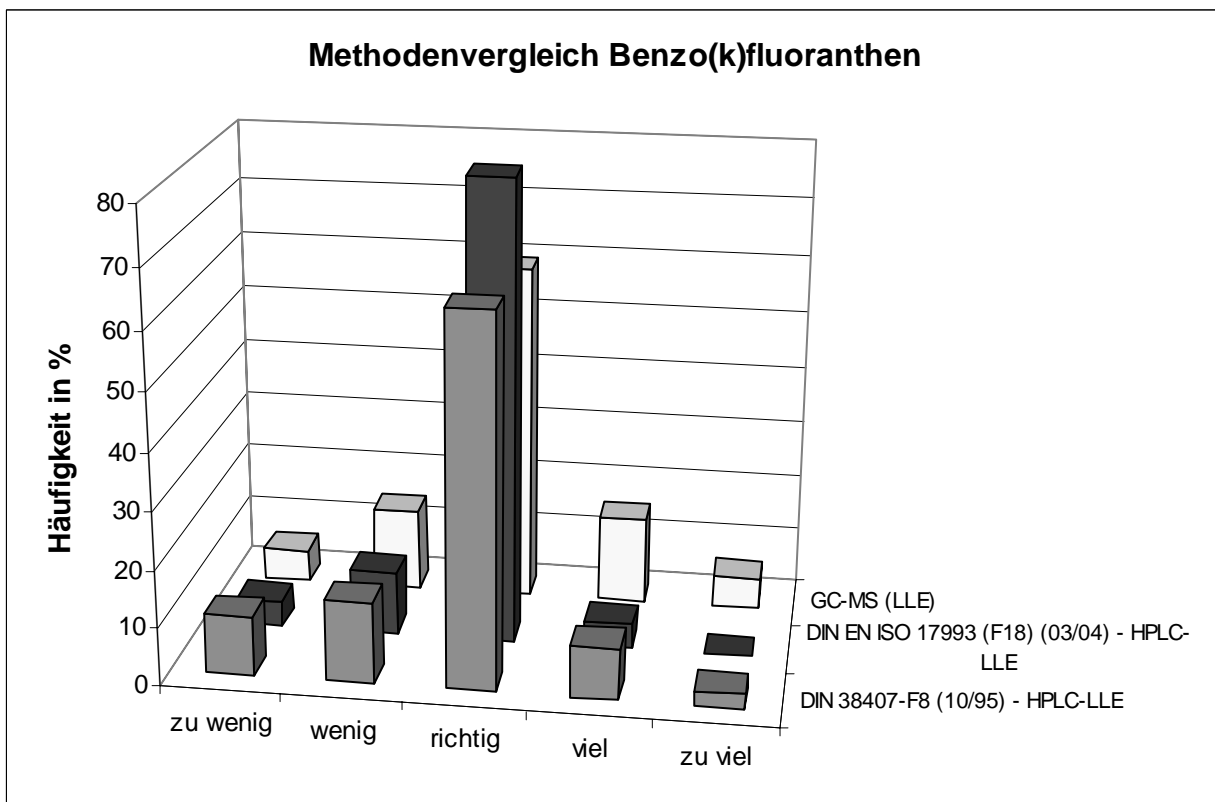
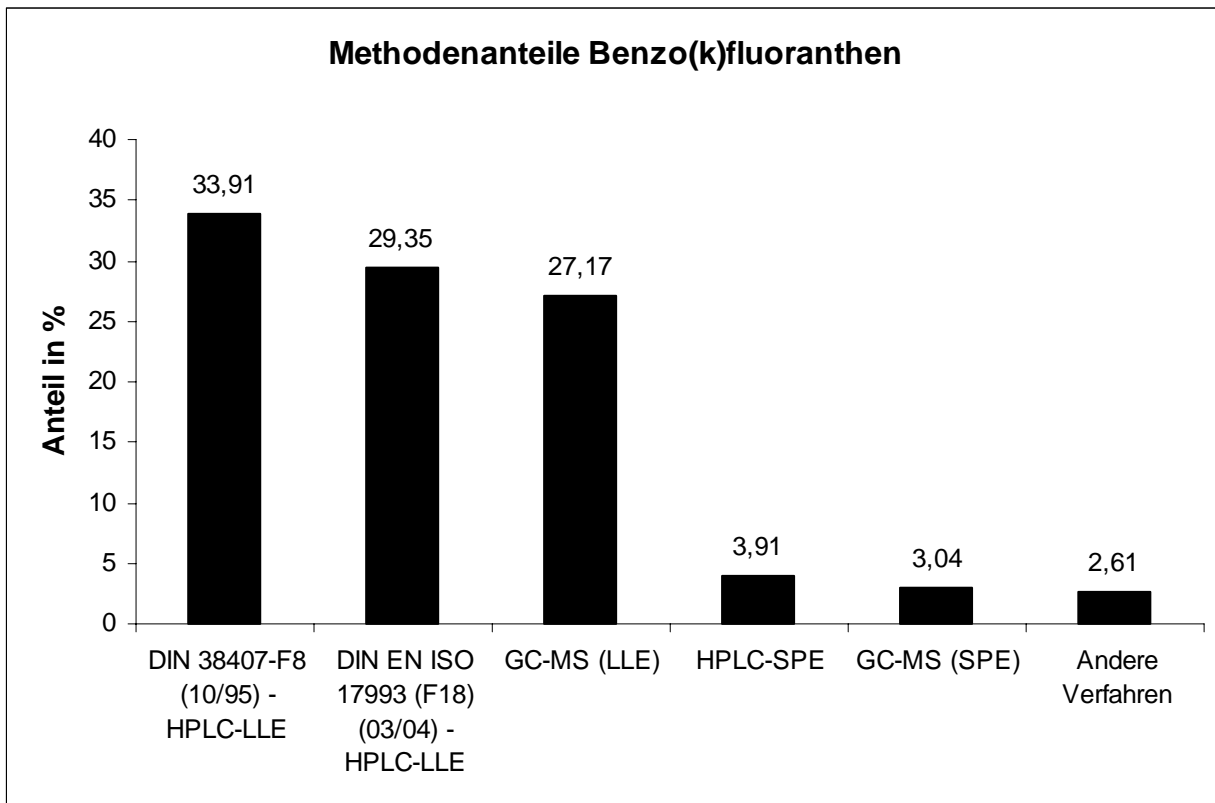
Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



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

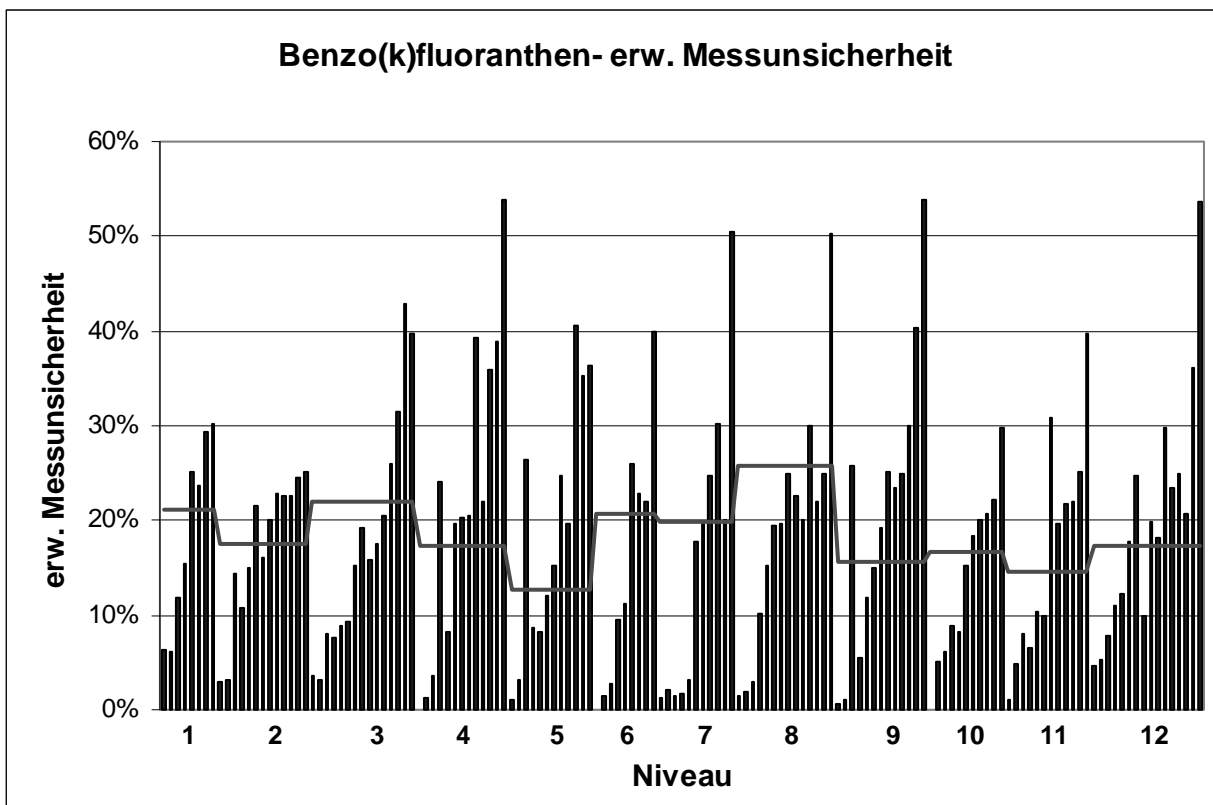


Methodenspezifische Auswertung:



Die mit dem Verfahren nach F18 ermittelten Werte wiesen die geringste Streuung auf.

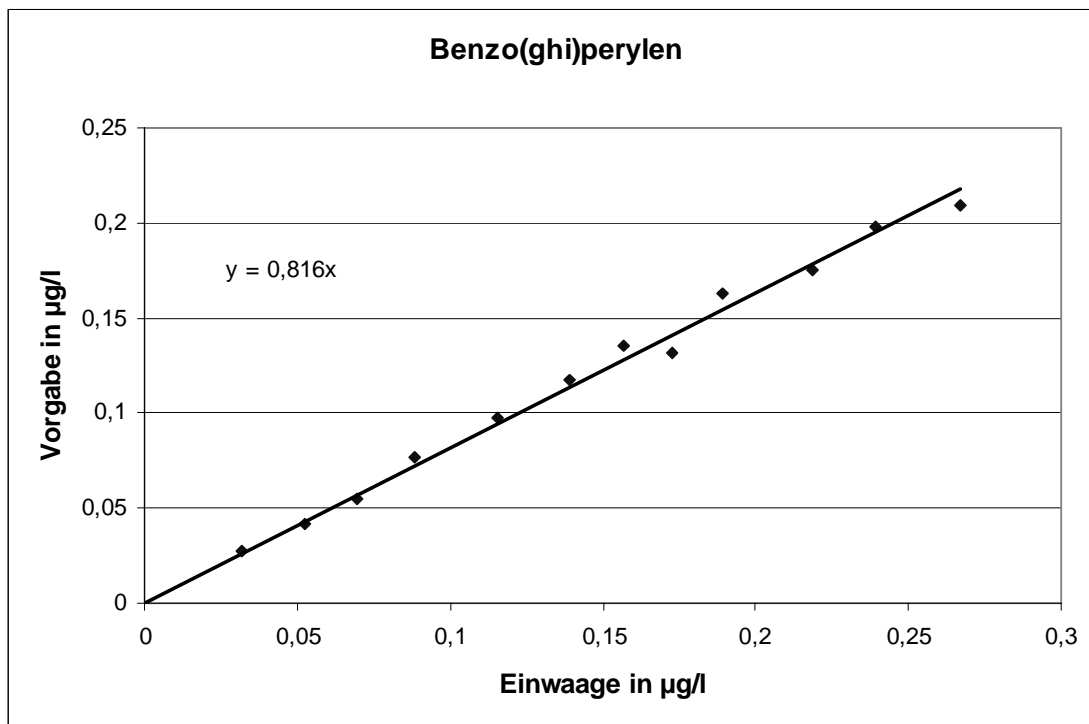
Messunsicherheit:



Benzo(ghi)perylen

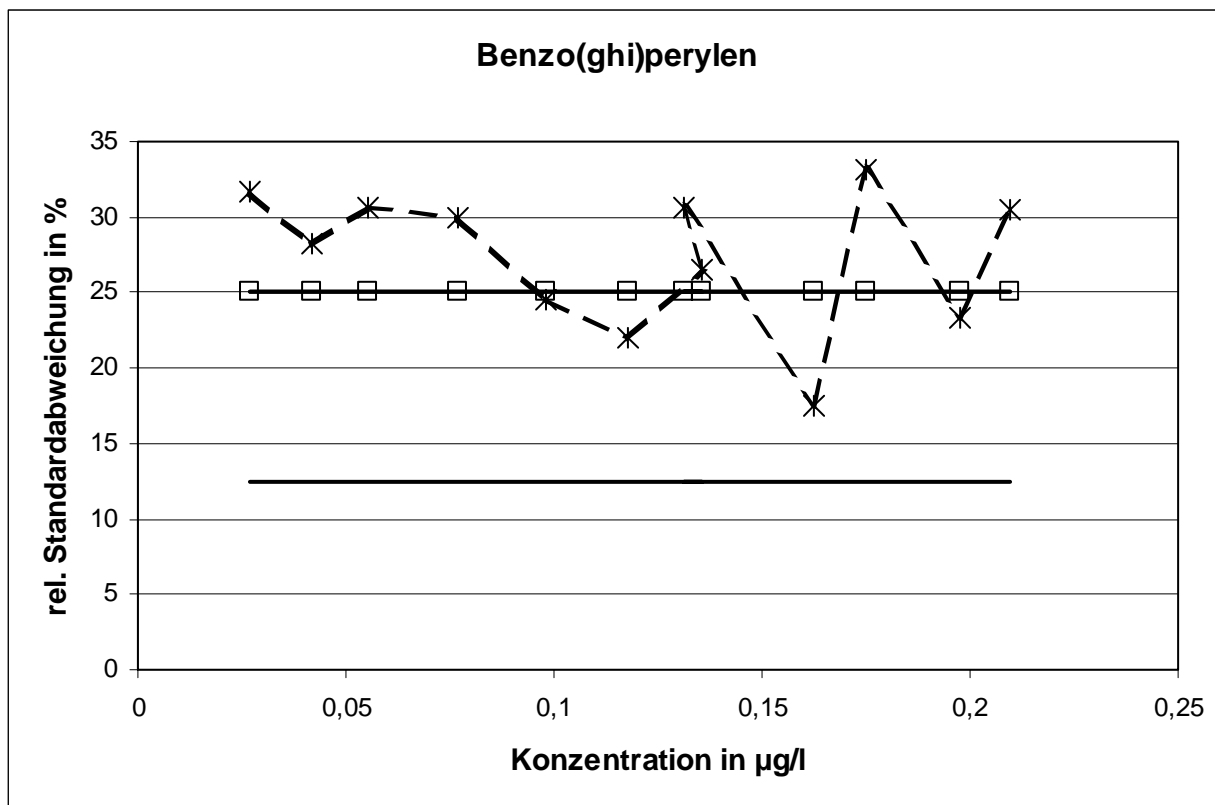
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Z-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,027	6,35	0,0086	0,0083	0,0068	25,00	0,043	0,015	57,98	-45,19	39	1	2	7,7
2	0,042	5,89	0,0118	0,0123	0,0104	25,00	0,066	0,023	57,98	-45,19	36	3	2	13,9
3	0,055	6,12	0,0169	0,0159	0,0138	25,00	0,087	0,030	57,98	-45,19	39	3	1	10,3
4	0,077	5,92	0,0230	0,0214	0,0192	25,00	0,122	0,042	57,98	-45,19	40	2	0	5,0
5	0,098	4,96	0,0240	0,0265	0,0245	25,00	0,155	0,054	57,98	-45,19	38	1	0	2,6
6	0,118	4,53	0,0259	0,0313	0,0294	25,00	0,186	0,064	57,98	-45,19	37	2	1	8,1
7	0,135	5,30	0,0359	0,0356	0,0339	25,00	0,214	0,074	57,98	-45,19	39	2	2	10,3
8	0,131	6,13	0,0403	0,0346	0,0329	25,00	0,208	0,072	57,98	-45,19	39	2	1	7,7
9	0,162	3,51	0,0285	0,0419	0,0406	25,00	0,257	0,089	57,98	-45,19	39	2	1	7,7
10	0,175	6,73	0,0582	0,0448	0,0438	25,00	0,277	0,096	57,98	-45,19	38	4	2	15,8
11	0,198	4,74	0,0462	0,0500	0,0494	25,00	0,312	0,108	57,98	-45,19	38	2	1	7,9
12	0,210	6,10	0,0639	0,0527	0,0524	25,00	0,331	0,115	57,98	-45,19	39	3	2	12,8
Summe											461	27	15	9,1

Wiederfindung:

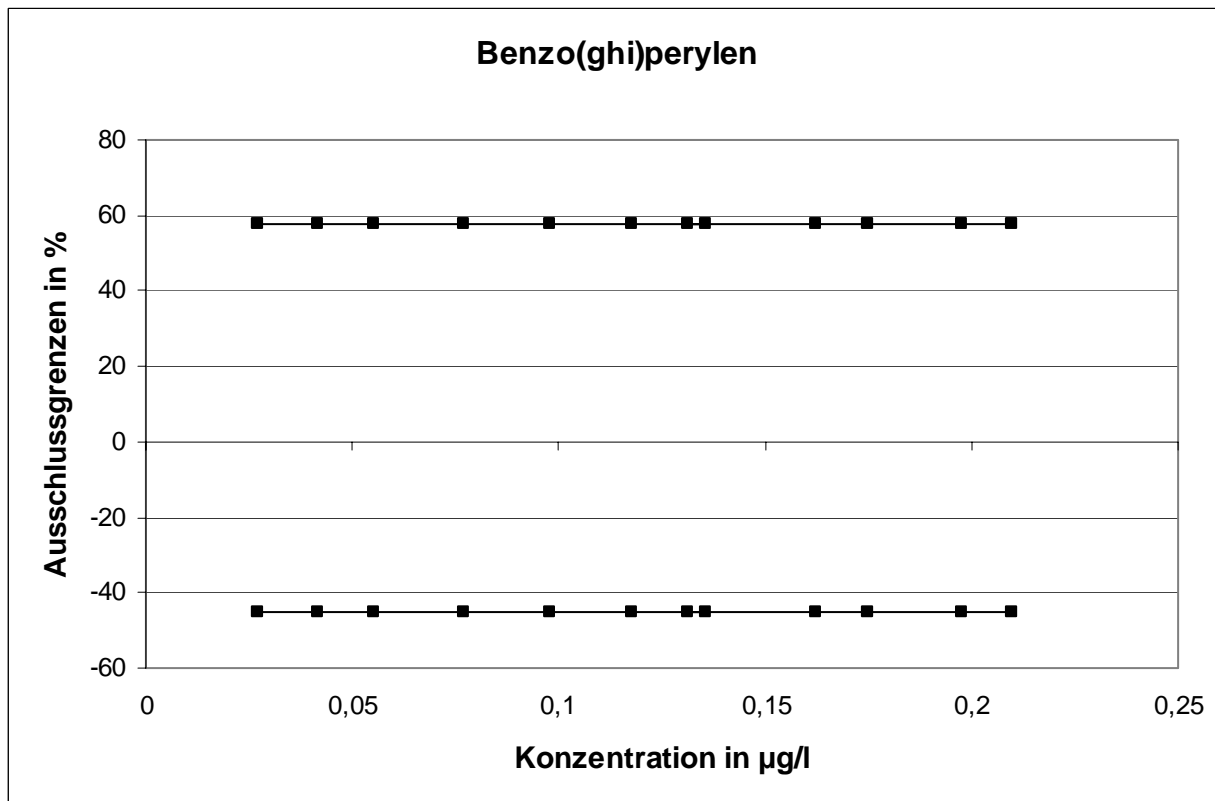


Die mittlere Wiederfindung betrug 81,6 %.

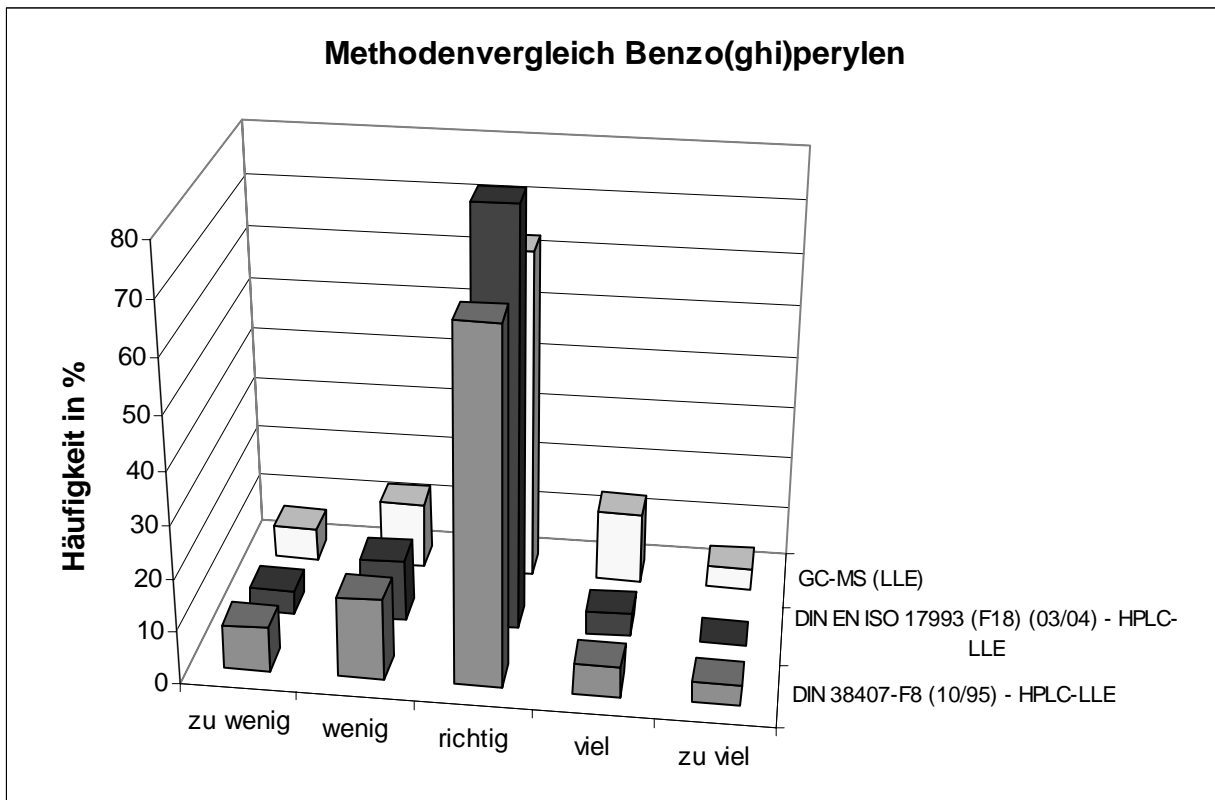
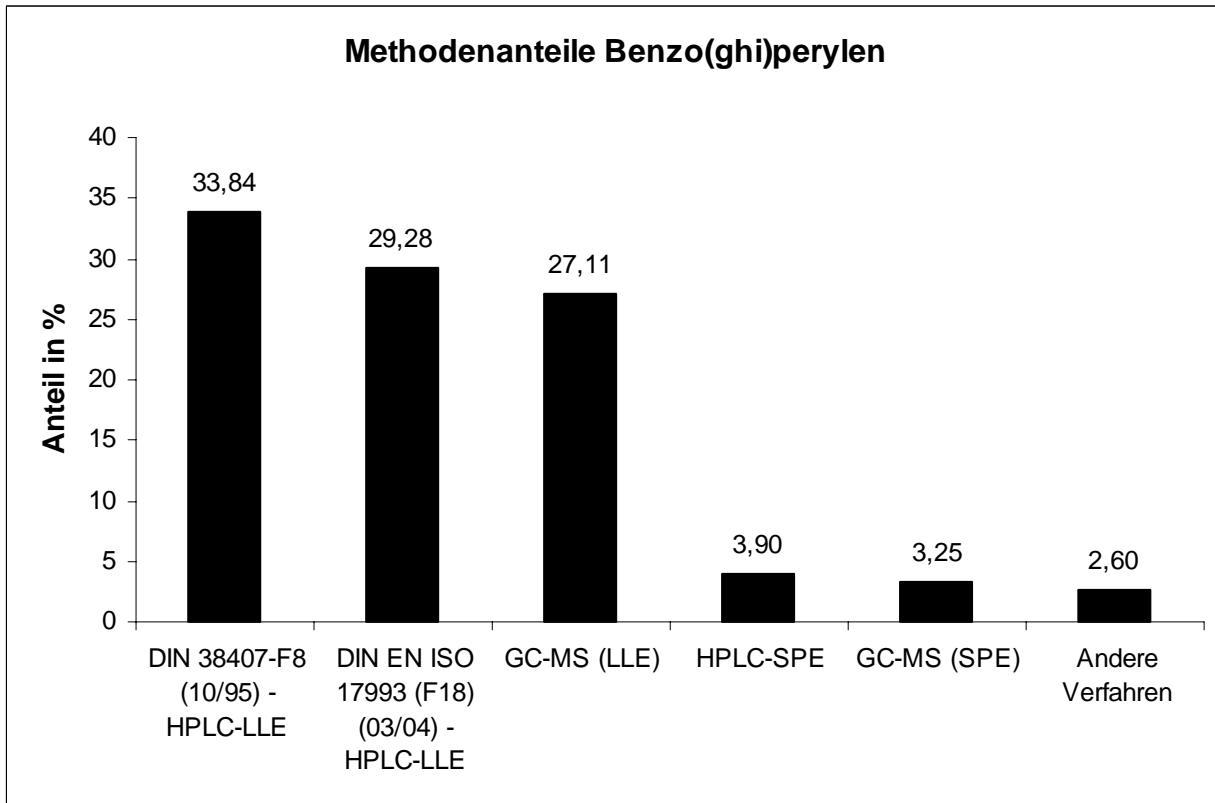
Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung erreichte bei sämtlichen Konzentrationsniveaus die Obergrenze.

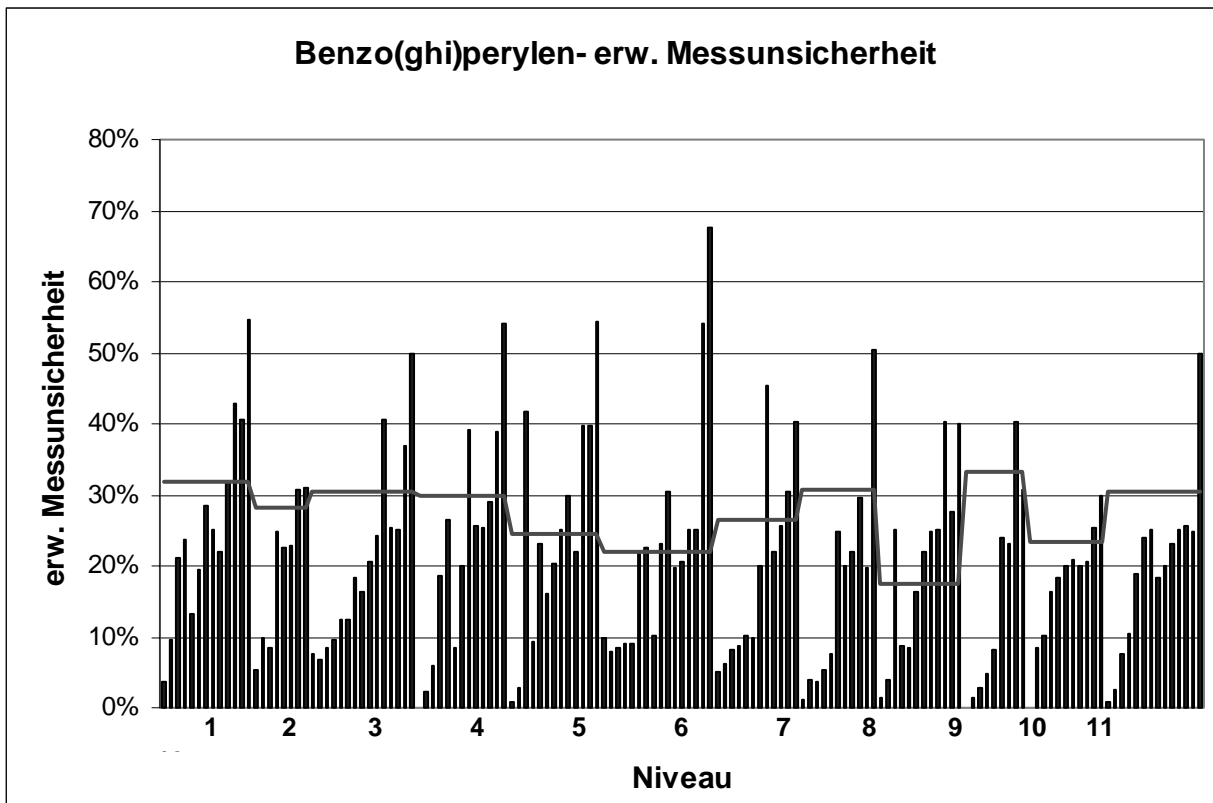


Methodenspezifische Auswertung:



Die mit dem Verfahren nach F18 ermittelten Werte wiesen die geringste Streuung auf.

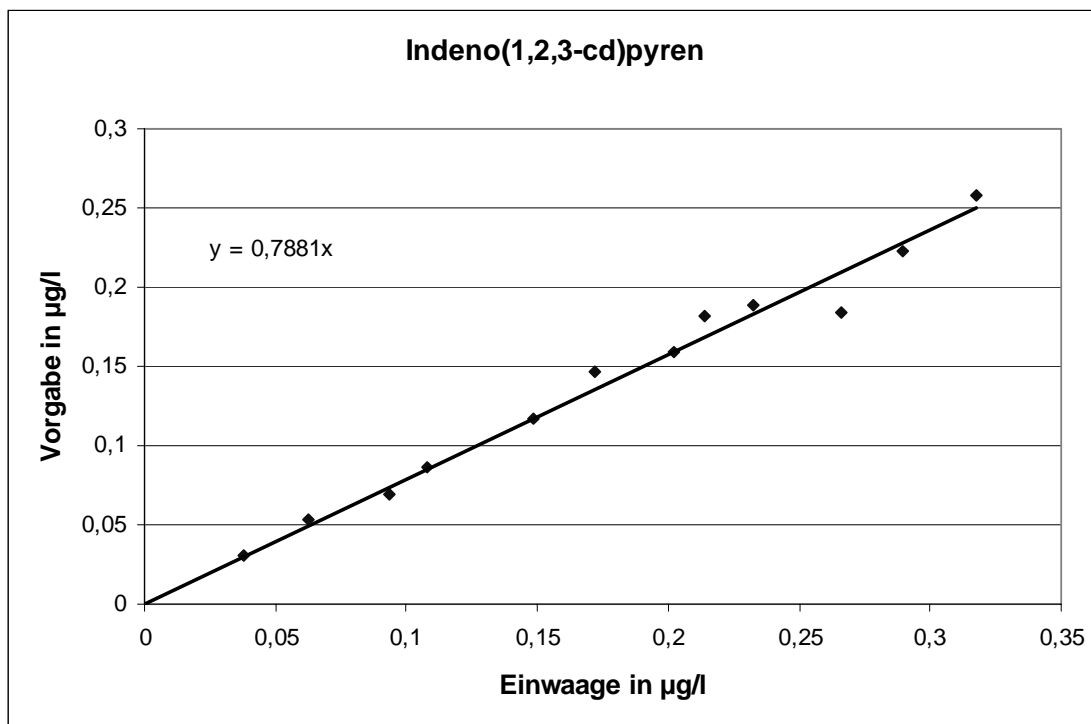
Messunsicherheit:



Indeno(1,2,3-cd)pyren

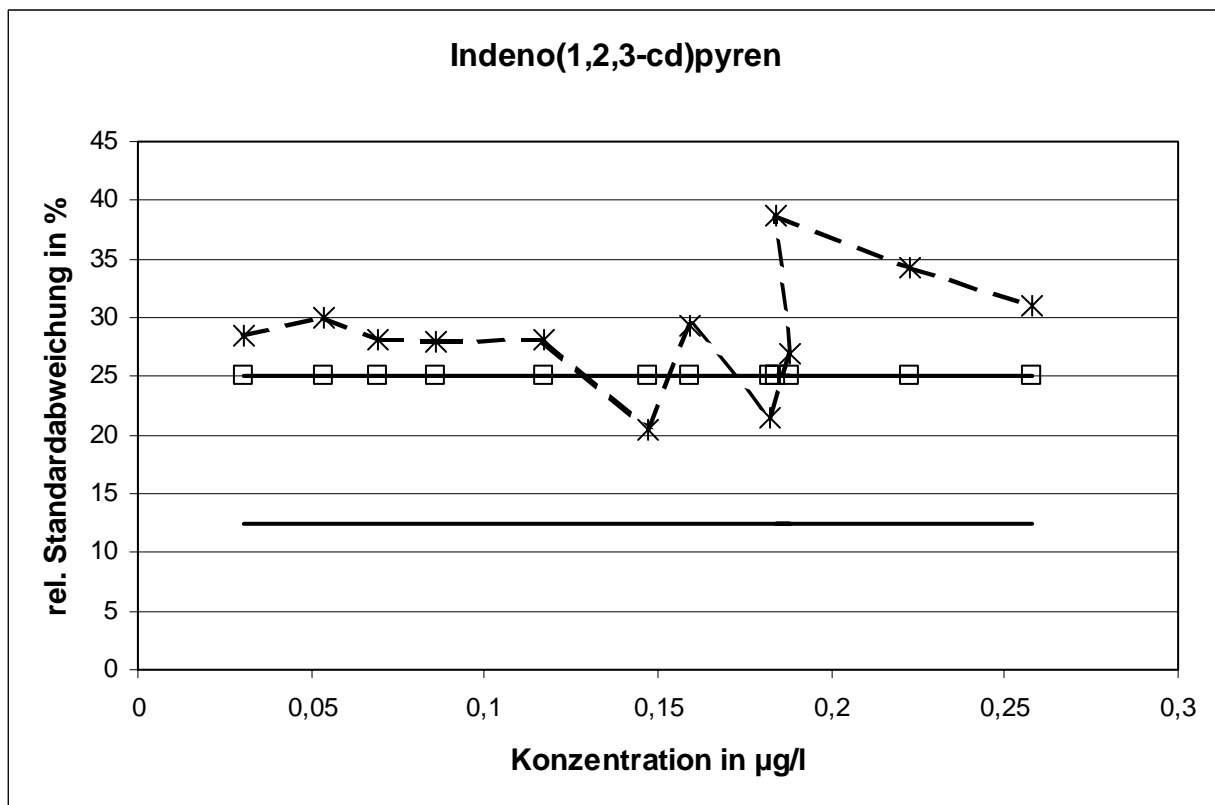
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Standardabweichung aus der Varianzfunktion [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Z-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,031	5,69	0,0087	0,0085	0,0076	25,00	0,048	0,017	57,98	-45,19	39	2	3	12,8
2	0,054	5,94	0,0161	0,0150	0,0134	25,00	0,085	0,029	57,98	-45,19	40	3	3	15,0
3	0,069	5,87	0,0196	0,0195	0,0174	25,00	0,110	0,038	57,98	-45,19	36	4	3	19,4
4	0,086	5,58	0,0239	0,0242	0,0215	25,00	0,136	0,047	57,98	-45,19	39	2	2	10,3
5	0,117	5,69	0,0329	0,0332	0,0293	25,00	0,185	0,064	57,98	-45,19	38	1	1	5,3
6	0,147	4,13	0,0299	0,0418	0,0367	25,00	0,232	0,081	57,98	-45,19	38	3	1	10,5
7	0,159	6,01	0,0466	0,0454	0,0398	25,00	0,252	0,087	57,98	-45,19	37	3	1	10,8
8	0,182	4,32	0,0393	0,0521	0,0455	25,00	0,288	0,100	57,98	-45,19	39	2	1	7,7
9	0,188	5,47	0,0508	0,0539	0,0471	25,00	0,298	0,103	57,98	-45,19	38	2	1	7,9
10	0,184	7,75	0,0713	0,0526	0,0460	25,00	0,291	0,101	57,98	-45,19	39	3	2	12,8
11	0,223	6,86	0,0763	0,0639	0,0557	25,00	0,352	0,122	57,98	-45,19	39	3	4	17,9
12	0,258	6,21	0,0799	0,0741	0,0644	25,00	0,407	0,141	57,98	-45,19	39	5	3	20,5
Summe											461	33	25	12,6

Wiederfindung:

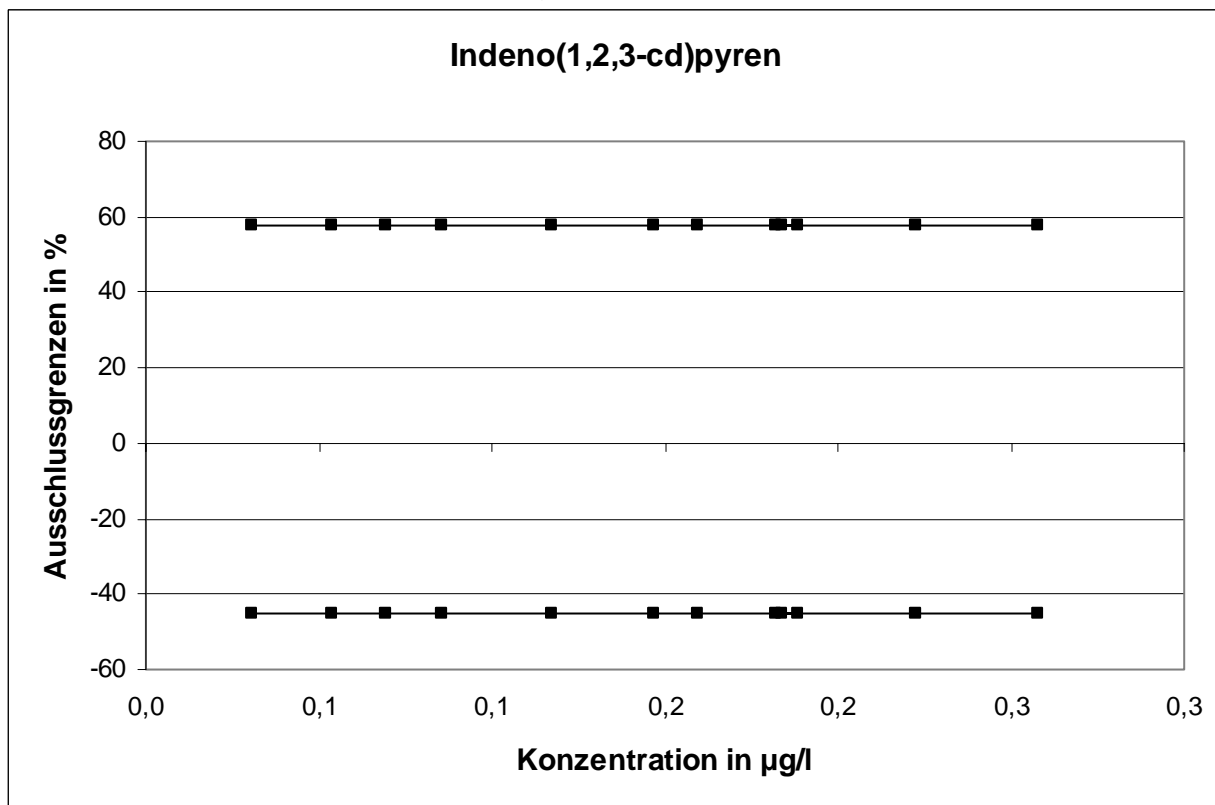


Die mittlere Wiederfindung betrug 78,8 %.

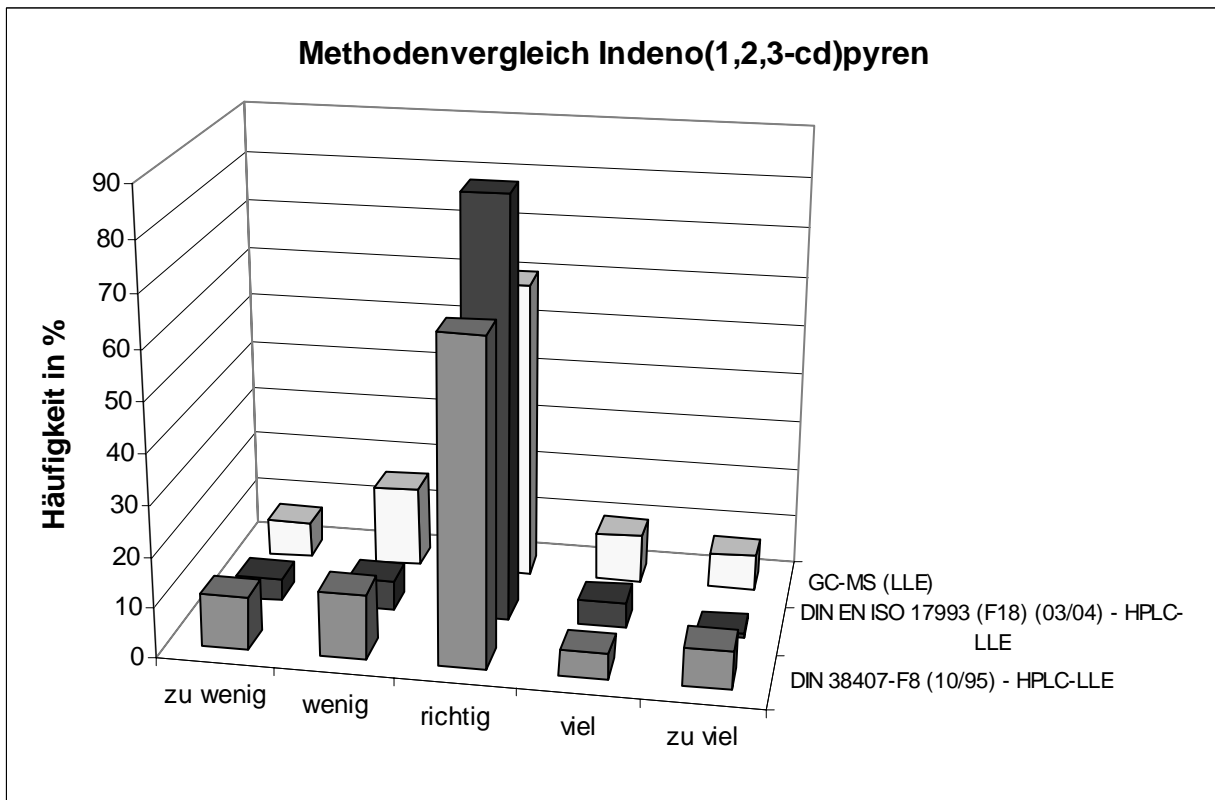
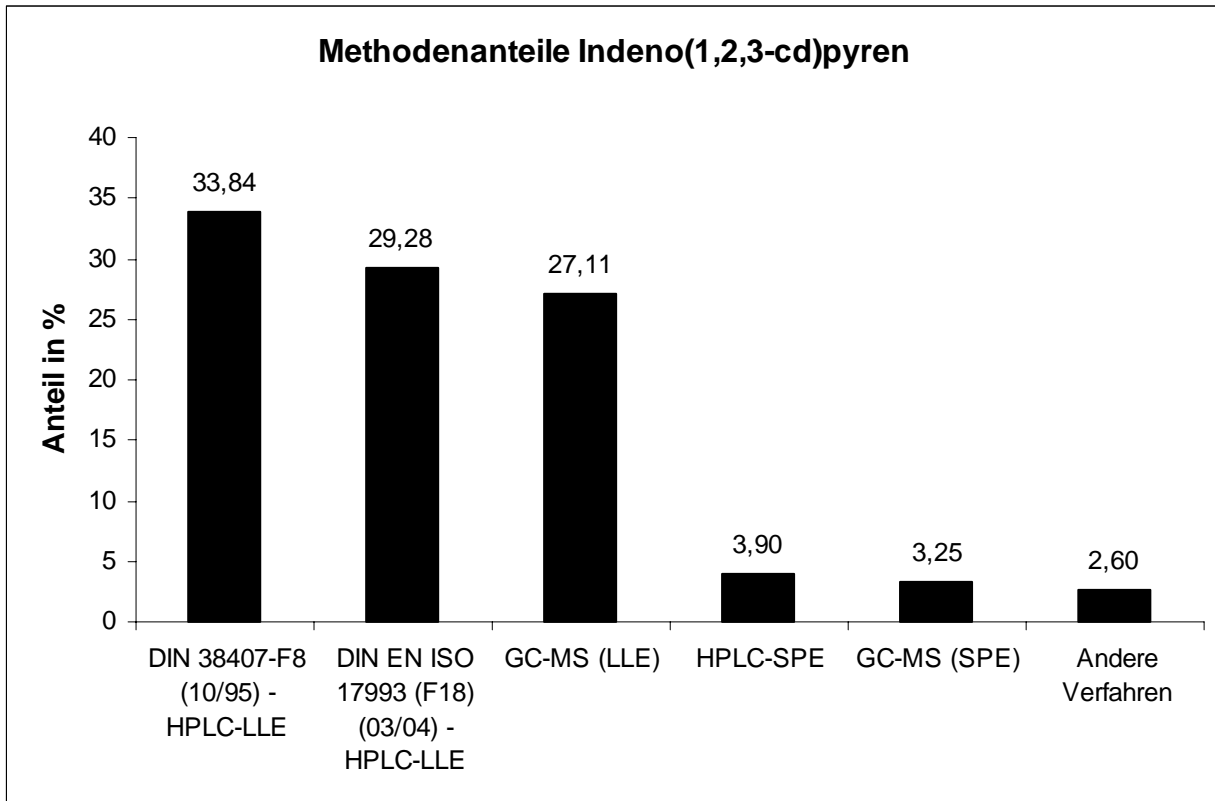
Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



Die aus der Varianzfunktion berechnete Standardabweichung erreichte bei sämtlichen Konzentrationsniveaus die Obergrenze.

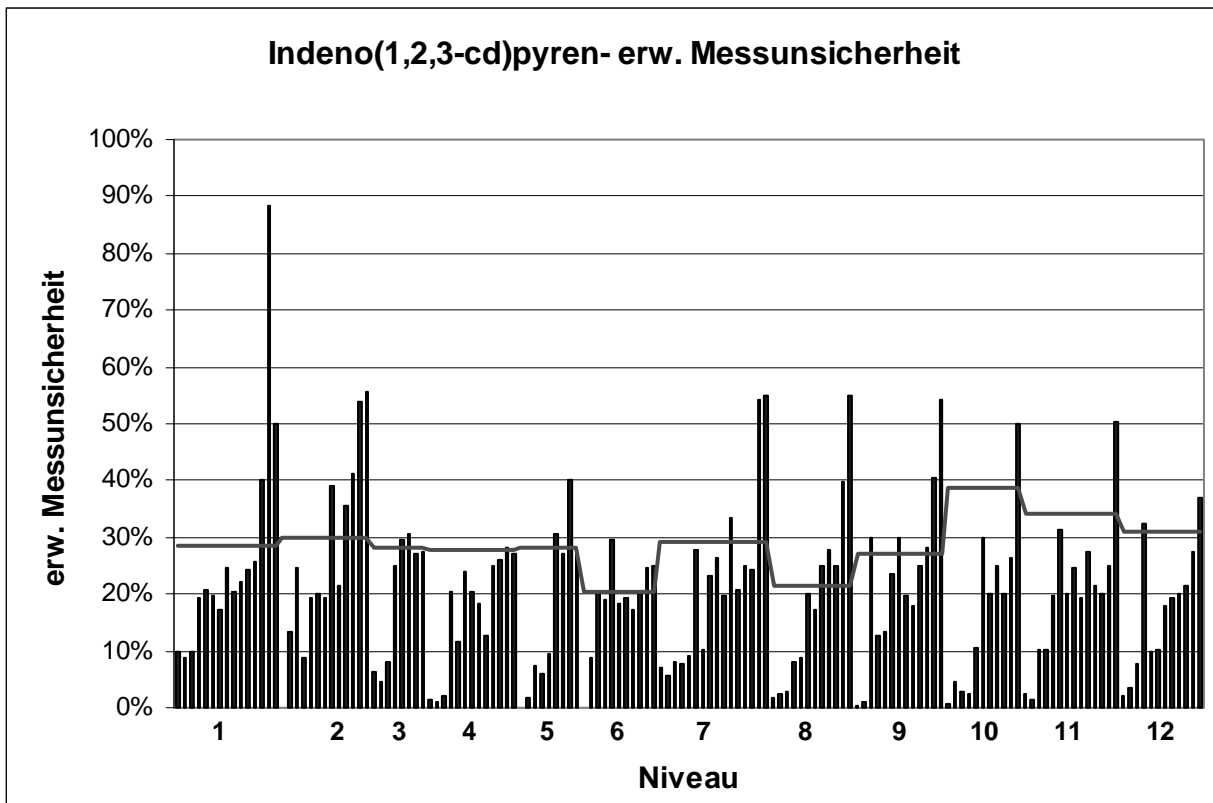


Methodenspezifische Auswertung:



Die mit dem Verfahren nach F18 ermittelten Werte wiesen die geringste Streuung auf.

Messunsicherheit:



Einzelniveaudarstellungen

BENZO(A)PYREN.....	30
BENZO(B)FLUORANTHEN.....	54
BENZO(K)FLUORANTHEN.....	78
BENZO(GHI)PERYLEN	102
INDENO(1,2,3-CD)PYREN.....	126

