

Universität Stuttgart



Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Ringversuch 5/2012
TW 05 – Spezielle organische Parameter

Acrylamid, 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 Ländlichen Raum
und Verbraucherschutz Baden-Württemberg

Stuttgart, im Februar 2013

Verantwortlich:

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

Ringversuchsleiter: Dr.-Ing. Frank Baumeister

Berichterstellung: Dipl.-Biol. Biljana Maric´

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

Bandtäle 2

D-70569 Stuttgart-Büsnau

<http://www.aqsbw.de>

Tel.: 0711 / 685-65446

Fax: 0711 / 685-63769

E-Mail: info@aqsbw.de

Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINES.....	1
RINGVERSUCHSDESIGN.....	1
HERSTELLUNG DER PROBEN.....	1
PROBENVERTEILUNG	2
ANALYSENVERFAHREN.....	2
ERGEBNISRÜCKLAUF	2
AUSWERTEVERFAHREN.....	2
BEWERTUNG	3
AUSWERTUNG	3
ERLÄUTERUNGEN ZU ANHANG A	4
ERLÄUTERUNGEN ZU ANHANG B	6
ERLÄUTERUNGEN ZU ANHANG C	7
MESSUNSICHERHEIT.....	8
RÜCKGEFÜHRTE REFERENZWERTE	9
INTERNET.....	11

Anhang A

ACRYLAMID.....	A-1
EPICHLORHYDRIN.....	A-8

Anhang B

Anhang C

ACRYLAMID.....	C-1
EPICHLORHYDRIN.....	C-10

Allgemeines

Dieser Ringversuch wurde im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung Baden-Württemberg zur Bestimmung von Acrylamid 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 jeweils:

- 3 Proben zur Bestimmung von Acrylamid in 1000-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss. Die Proben waren durch Kühlung konserviert.
- 3 Proben zur Bestimmung von Epichlorhydrin in 1000-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluss. Die Proben waren durch Kühlung konserviert.

Es wurden 3 verschiedene Konzentrationsniveaus/Ansätze hergestellt. Alle Teilnehmer erhielten die gleichen Proben.

Herstellung der Proben

Die Proben zur Bestimmung der Parameter Acrylamid und Epichlorhydrin 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 Verminderung etwaiger Keimbelastungen mit UV-Licht bestrahlt sowie bei 80°C in einem Edeltank über Nacht pa sterilisiert. Während der Pasteurisierung wurde das Trinkwasser mit einem Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff zur Vermeidung von Kalkausfällungen begast.

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

Proben zur Bestimmung von Acrylamid enthielten ca. 0,2 µl/l Dimethylformamid als Lösevermittler, während die Proben zur Bestimmung von Epichlorhydrin ca. 0,2 µl/l Diisopropylether enthielten. Alle Proben wurden nach der Herstellung sofort gekühlt und mit Kühlakkus versandt.

Probenverteilung

Die Proben wurden am 24. September 2012 per Postexpress versandt.

Analysenverfahren

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

Parameter	Untere Grenze des Arbeitsbereichs
Acrylamid	0,04 µg/l
Epichlorhydrin	0,04 µg/l

Die Proben waren vom Teilnehmerlabor vollständig selbst zu untersuchen (im eigenen Labor, mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik war nicht zulässig. Die Proben waren zweifach über das Gesamtverfahren zu bestimmen. Die Ergebnisse für die Parameter Acrylamid und Epichlorhydrin waren in µg/l anzugeben und mit einer Stelle mehr als in der jeweiligen Norm verlangt wurde.

Ergebnisrücklauf

Die Ergebnisse der Analysen hatten bis zum 15. Oktober 2012 beim Veranstalter schriftlich vorzuliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

Auswerteverfahren

Die statistische Auswertung dieses Ringversuchs erfolgte nach DIN 38402 - A 45 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“. Dazu wurden zunächst aus den vorliegenden Daten für alle Parameter und für jedes Niveau mit Hilfe der Q-Methode eine Vergleichsstandardabweichung s_R berechnet, die als Soll-Standardabweichung s_{soll} verwendet wurde. Als Vorgabewert m_{soll} wurde ein Referenzwert verwendet (siehe Kapitel „Rückgeführte Referenzwerte“). Mit s_{soll} und 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 Berechnung der relativen Standardabweichungen wurden für diesen Ringversuch die Unter- bzw. Obergrenzen folgendermaßen festgelegt:

Parameter	Grenzen für s_{soll} in %	
	Untergrenze	Obergrenze
Acrylamid	5	25
Epichlorhydrin	5	25

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

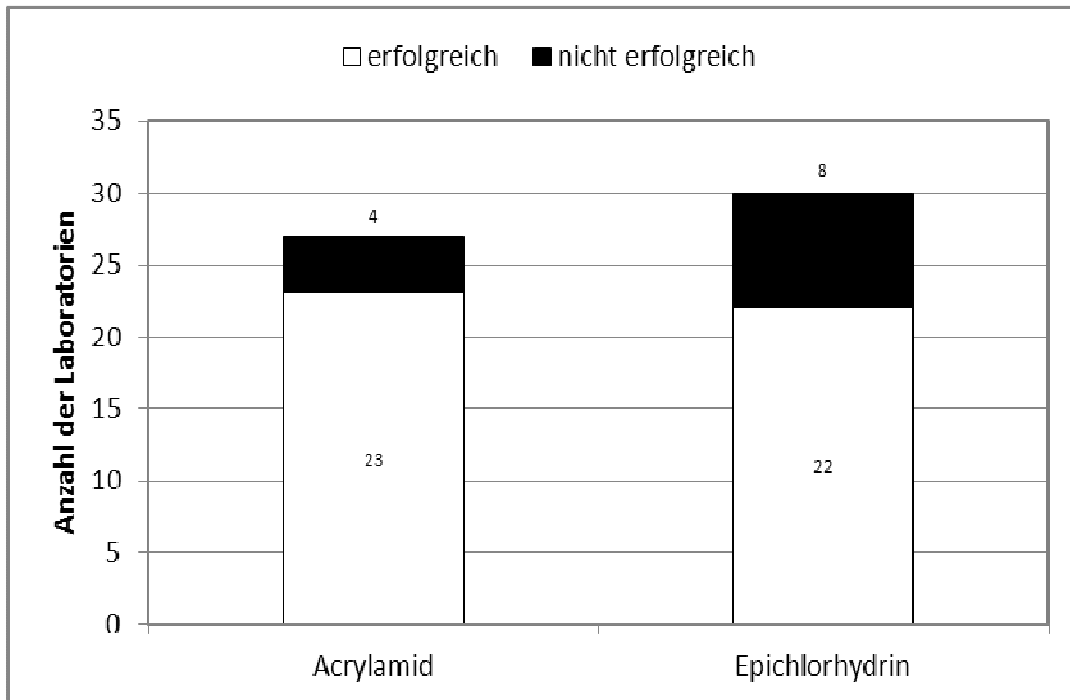
Zahl der teilnehmenden Labors: 41

4 Labore gaben keine Ergebnisse ab.

Zahl der abgegebenen Werte: 171

Zahl der akzeptierten Werte: 133 (77,78%)

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



Erläuterungen zu Anhang A

Der Anhang A enthält für jeden Parameter

- eine tabellarische Auflistung der Auswertedaten
- eine Graphik der Mittelwerte über den Einwaagewerten zur Ermittlung der Wiederfindung und des Gehaltes in der Matrix
- eine graphische Darstellung der rel. Standardabweichungen über den Konzentrationen
- eine graphische Darstellung der Ausschlussgrenzen im Ringversuch über den Konzentrationen
- die prozentuale Verteilung der angewandten Analysenverfahren
- die methodenspezifische Auswertung
- einen Vergleich von Mittel- und Referenzwerten für jedes Konzentrationsniveau
- einen Vergleich der rel. Standardabweichungen der Gesamtdatensätze mit den methodenspezifischen rel. Standardabweichungen
- die statistischen Kenndaten der methodenspezifischen statistischen Auswertung
- eine tabellarische Gegenüberstellung der Gesamtmittelwerte mit den Referenzwerten inklusive ihrer Unsicherheiten

Tabellarische Auflistung der Auswertedaten

In diesen Tabellen sind für jedes Niveau folgende Kennwerte aufgeführt:

- Vorgabewert
- Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes in % =
$$2 \cdot 1,25 \cdot \frac{\text{rel. Vergleichsstandardabweichung}}{\sqrt{\text{Teilnehmerzahl}}}$$
- Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik
- 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 durch gewichtete lineare Regression die Wiederfindungsrate für die einzelnen Parameter dieses Ringversuches ermittelt (siehe graphische Darstellungen). Die Graphiken enthalten auch die erweiterten Unsicherheiten ($k=2$) sowohl der Einwaagwerte als auch der als Vorgabewerte verwendeten Gesamtmittelwerte.

Graphiken der Standardabweichungen und der Ausschlussgrenzen

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

In den Darstellungen sind für sämtliche Parameter die aus den abgegebenen Werten berechneten relativen Standardabweichungen diejenigen, bei denen die Sterne durch eine gestrichelte Linie miteinander verbunden sind. Die Quadrate, die mit einer durchgezogenen Linie miteinander verbunden sind, geben jeweils die angepasste rel. Standardabweichung an, die zur Bestimmung der Toleranzgrenzen herangezogen wurde. Hier wurden die vorgegebenen Ober- und Untergrenzen für die Vergleichsstandardabweichung mit einbezogen.

Graphische Übersicht zur methodenspezifischen Auswertung

Zunächst wird dargestellt, welche Verfahren mit welcher Häufigkeit angewandt wurden. Für Verfahren mit mehr als 5 % Häufigkeit, wird für jede Methode in einem zweiten Diagramm dargestellt, welcher Anteil der bestimmten Werte in folgende Kategorien fiel:

- zu wenig: Werte mit einem z_U -Score $< -2,0$ (Ausreißer nach unten)
- wenig: Werte im Bereich $-2,0 \leq z_U$ -Score $< -1,0$
- richtig: Werte im Bereich $-1,0 \leq z_U$ -Score $\leq +1,0$
- viel: Werte im Bereich $+1,0 < z_U$ -Score $\leq +2,0$
- zu viel: Werte mit einem z_U -Score $> +2,0$ (Ausreißer nach oben)

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

Vergleich der Mittel- und Referenzwerte für jedes Konzentrationsniveau

In diesen Diagrammen sind für jeden Parameter und jedes Niveau der Mittelwert aus den Ergebnissen der Teilnehmer (Gesamtmittelwert; siehe Kapitel „Auswerteverfahren“), der Referenzwert (siehe Kapitel „Rückgeführte Referenzwerte“), die Mittelwerte für jedes Verfahren sowie jeweils die erweiterten Messunsicherheiten dargestellt. Die Bestimmung der Mittelwerte für die einzelnen Verfahren erfolgte unter Anwendung des Hampel-Schätzers, sofern mehr als acht Werte innerhalb der Toleranzgrenzen lagen. Die Ergebnisse dieser statistischen Berechnungen sind dann auch in entsprechenden Tabellen noch detailliert dargestellt.

In einer tabellarischen Übersicht werden zusätzlich die Gesamtmittelwerte und ihre erweiterten Unsicherheiten den Referenzwerten und deren erweiterten Unsicherheiten gegenübergestellt.

Erläuterungen zu Anhang B

Der Anhang B enthält für jeden Parameter eine graphische Darstellung der angegebenen erweiterten Messunsicherheiten mit den Vergleichsstandardabweichungen.

In diesen Diagrammen werden für jeden Parameter die von den Teilnehmern angegebenen Messunsicherheiten für alle Konzentrationsniveaus dargestellt. Zusätzlich werden die jeweiligen Vergleichsvariationskoeffizienten (rel. Standardabweichungen) eingezeichnet. Werte, die von diesen Vergleichsvariationskoeffizienten um mehr als den Faktor 2 nach oben oder unten abweichen, sind in der Regel nicht als realistisch einzustufen.

Erläuterungen zu Anhang C

Der Anhang C enthält für jedes einzelne Konzentrationsniveau aller Parameter graphische Darstellungen und Tabellen. Hier 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. Im Einzelnen enthält der Anhang C:

- eine tabellarische Übersicht aller Daten
- graphische Darstellungen
 - o aller abgegebenen Analysenergebnisse
 - o aller z_U -scores
 - o aller angegebenen erweiterten Messunsicherheiten
 - o aller ζ -scores

Tabellarische Übersicht aller Daten

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-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 abgegebenen Messwerte heran. Hervorragend geeignet sind die ζ -Scores jedoch für die Plausibilitätsprüfung der Messunsicherheiten:

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

Liegt der z-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 sind unter Angabe des Laborcodes alle angegebenen Messunsicherheiten (zusammen mit dem Vergleichsvariationskoeffizienten) und nach ihrer Größe sortiert dargestellt. In der zweiten Graphik sind die zugehörigen ζ -Scores aufgetragen.

Messunsicherheit

Von den 37 Laboratorien, die gültige Werte bei diesem Ringversuch abgaben, gaben 16 (43,2%) auch Werte mit Messunsicherheiten an. Damit waren insgesamt 71 (42,3%) der 168 gültigen Werte mit einer Unsicherheit versehen. Da akkreditierte Laboratorien über Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit verfügen und diese auch anwenden müssen, war es interessant, inwieweit die Angaben der Messunsicherheit vom Akkreditierstatus der Laboratorien abhing. Da einige Laboratorien nicht für alle hier zu bestimmenden Parameter akkreditiert waren, sind die Werte in der folgenden Tabelle auf die Einzelwerte bezogen.

Akkreditierstatus der Werte	Zahl der Werte	Zahl der Werte mit Messunsicherheitsangabe
akkreditiert	105	42 (40 %)
nicht akkreditiert	36	20 (55,56 %)
keine Angabe	27	9 (33,3 %)

Wie immer sei betont, dass die Angaben der Messunsicherheiten auf freiwilliger Basis beruhen und letztlich nur allen Laboratorien helfen sollen, einen sachgerechten und vernünftigen Umgang mit der Messunsicherheit zu entwickeln.

Bei den Diagrammen zur Darstellung der abgegebenen Messunsicherheiten fällt auf, dass die Spannweite wiederum in einigen Fällen sehr groß ist, von unrealistisch klein bis viel zu groß. Eine Plausibilitätsbetrachtung unter Nutzung der Vergleichsstandardabweichungen in Ringversuchen wäre hier sicher hilfreich.

Wenn Messunsicherheiten zu klein geschätzt werden, hat dies zur Folge, dass Werte, die im Ringversuch als „erfolgreich“ bewertet werden ($|z| \leq 2$), einen großen ζ -Score haben. Wenn $|\zeta| > 2$ ist, heißt dies, dass die „eigenen“ Anforderungen an die

Qualität der Werte (definiert durch die Angabe der Messunsicherheit) nicht erfüllt sind.

Von den 58 Werten mit Messunsicherheiten, für die $|z_U| \leq 2,0$ gilt (die Anforderungen des Ringversuchs sind also erfüllt), haben 18 Werte (31 %) einen ζ -score, dessen Betrag $> 2,0$ ist. **Die eigenen Anforderungen sind also nicht erfüllt, bzw. die Messunsicherheit ist zu klein geschätzt.**

Rückgeführte Referenzwerte

Die Rückführbarkeit der Analysenwerte im Laboratorium auf nationale und internationale Normale gewinnt immer mehr an Bedeutung. Dies ist bei chemischen Analysen nicht unproblematisch und kann häufig nur durch die Analytik zertifizierter Referenzmaterialien gelöst werden. Die Verfügbarkeit dieser Referenzmaterialien ist aber im Wasserbereich sehr stark eingeschränkt. Da unsere Proben fast ausnahmslos aus aufgestockten, realen Wässern bestehen, können Referenzwerte für die meisten Parameter aus der Summe der Aufstockung und des Matrixgehalts ermittelt werden. Für beide Summanden müssen dabei rückgeführte Werte und deren Unsicherheit ermittelt werden. Vorausgesetzt wird dabei, dass keine unerkannten systematischen Abweichungen während Probenpräparation und Versand auftreten und alle Unsicherheitskomponenten als solche erkannt werden.

Ermittlung der Aufstockung und ihrer Unsicherheit

Die Aufstockungen unserer Proben werden ausschließlich gravimetrisch vorgenommen. Die Umrechnung auf Konzentrationen erfolgt über eine Messung der Dichte der resultierenden Proben mit Hilfe eines Pyknometers.

Diese Vorgehensweise ermöglicht uns die Aufstellung eines vollständigen Messunsicherheitsbudgets, dessen Zustandekommen nachfolgend aufgezeigt werden soll:

Für den Parameter Acrylamid sieht das wie folgt aus:

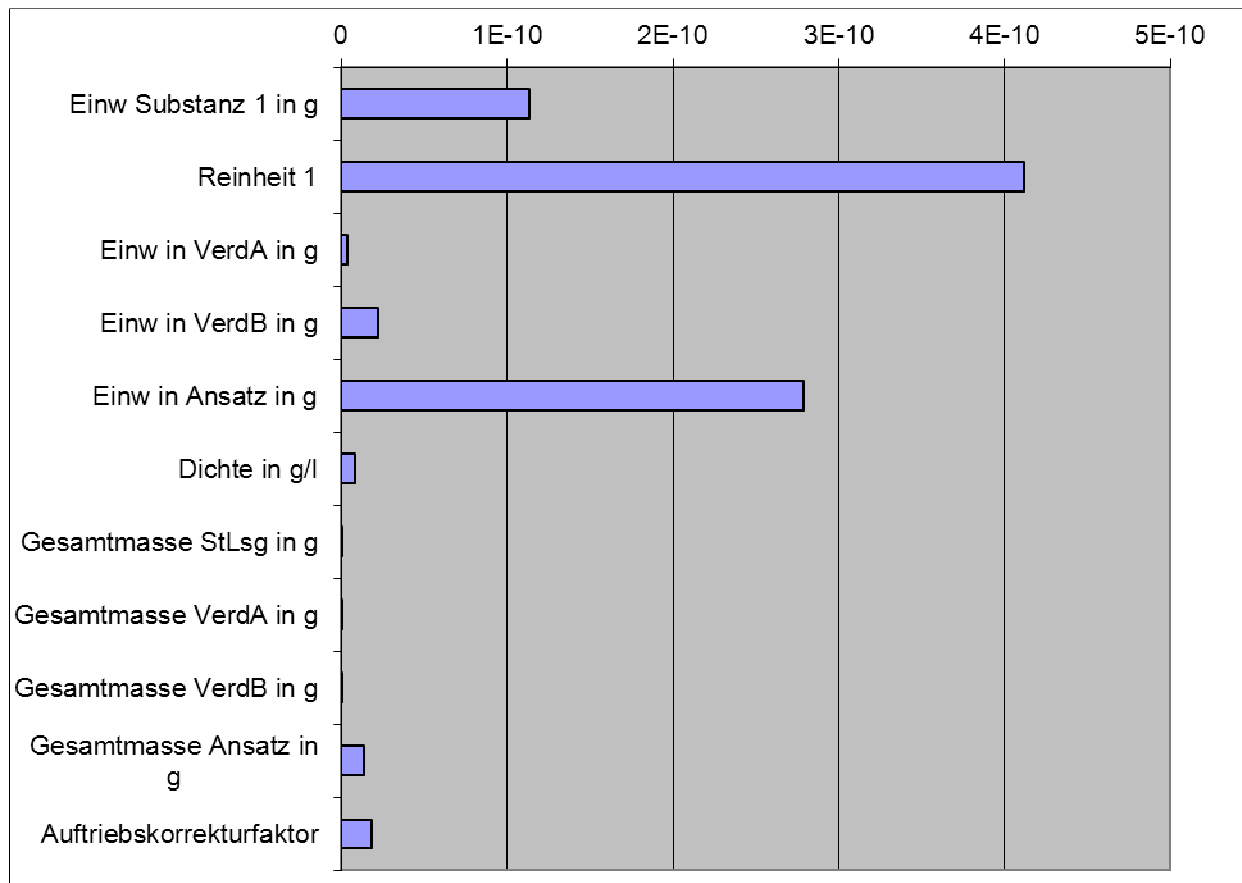
$$C_{\text{Ansatz}} = \frac{m_{\text{EinwSubst1}} \cdot P_1 \cdot m_{\text{EinwVerdA}} \cdot m_{\text{EinwVerdB}} \cdot m_{\text{EinwAnsatz}} \cdot \rho_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Stlsg}} \cdot m_{\text{VerdA}} \cdot m_{\text{VerdB}} \cdot m_{\text{Ansatz}} \cdot K}$$

Dabei ist:

C_{Ansatz}	Konzentration des Analyten im Ansatz in g/l
$m_{\text{EinwSubst1}}$	die Einwaage an Substanz 1 in die Stammlösung
m_{Stlsg}	die Gesamtmasse der Stammlösung
$m_{\text{EinwVerdA}}$	die Einwaage an Stammlösung in den Verdünnungsschritt A
$m_{\text{EinwVerdB}}$	die Einwaage an Verdünnung A in den Verdünnungsschritt B
m_{Ansatz}	die Gesamtmasse des Ansatzes
m_{VerdA}	die Gesamtmasse der Verdünnung A
m_{VerdB}	die Gesamtmasse der Verdünnung B
$m_{\text{EinwAnsatz}}$	die Einwaage an Verdünnung B in den Gesamtansatz
ρ_{Ansatz}	die Dichte des Ansatzes
P_1	die Reinheit der verwendeten Substanz 1
K	Auftriebskorrektur

Alle Massen werden hier in g angegeben, die Dichte in g/l.

Auf der Basis dieser Formel lässt sich das Unsicherheitsbudget aufstellen und die einzelnen Beiträge quantifizieren. Die folgende Abbildung zeigt eine typische Verteilung dieser Beiträge. Die Unsicherheit der Reinheitsangabe der Chemikalien lieferte den Hauptbeitrag (hier: Parameter Acrylamid).



Alle Wägungen werden als Differenzwägungen durchgeführt. Die Präzision dieser Wägungen wurde in Versuchen durch Mehrfachmessungen (20fach) von Massestücken ähnlicher Massen als Typ-A-Unsicherheit ermittelt. Die Richtigkeit der Wägungen, die zweimal in jede Massebestimmung mit eingeht, wurde dem Kalibrierschein der Waagen entnommen.

Bei der Messung der Dichte finden wiederum Massebestimmungen statt, für die das o.g. in gleicher Weise gilt. Zur Temperaturmessung verwendeten wir ein geeichtes Thermometer.

Die Reinheit der verwendeten Chemikalien entnehmen wir dem Zertifikat des Herstellers (99 %). Die Unsicherheit entnehmen wir mit 0,5% (erweiterte Messunsicherheit) ebenfalls dem Zertifikat des Herstellers. Mit diesen einzelnen Unsicherheitskomponenten konnte dann die kombinierte Unsicherheit der Acrylamid-Einwaage, im EURACHEM/CITAC-Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ beschrieben, unter der Verwendung der Sensitivitätskoeffizienten (partielle Ableitungen der Formel nach den einzelnen Einflussgrößen) ermittelt werden. Die Rückführung

dieses Wertes wurde durch die Verwendung der rückgeführten Massestücke bei der Kontrolle der Waage und des geeichten Thermometers sichergestellt.

Ermittlung des Matrixgehalts

Da stets dieselbe Matrix für die Aufstockungen verwendet wurde, konnte der Matrixgehalt analog dem Standardadditionsverfahren aus den Mittelwerten der Ringversuchsteilnehmer und den Einwaagen zur Aufstockung berechnet werden^{1,2}. Für die Einwaagen waren die Unsicherheiten aus dem oben beschriebenen Unsicherheitsbudget bekannt. Für die Mittelwerte der Ringversuchsteilnehmer wurde die erweiterte Unsicherheit gemäß ISO 13528 (Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons) aus

$$u_{MW} = 2 \cdot 1,25 \cdot \frac{s_R}{\sqrt{n}}$$

berechnet. Dabei ist s_R die Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch, n die Teilnehmerzahl für dieses Niveau, 2 der Faktor zur Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit und 1,25 ein Korrekturfaktor für die Verwendung robuster statistischer Verfahren.

Zur Berechnung des x-Achsenabschnitts als Wert für den Matrixgehalt und seine Unsicherheit wurde, da für alle Messwerte eine Unsicherheit sowohl in x- als auch in y-Richtung bekannt war, eine gewichtete lineare Regression (generalised least square regression) verwendet, wie sie in DIN EN ISO 6143 beschrieben ist. Dazu wurde das Rechenprogramm B_LEAST der BAM verwendet.

Mit dieser Methode erhält man also einen Wert für die Matrix und seine Unsicherheit. Aufgrund der statistischen Schwankungen der Eingangswerte kann es vorkommen, dass berechnete Matrixgehalte negative Werte annehmen. Dies ist natürlich naturwissenschaftlich gesehen nicht möglich. Deshalb wird in diesen Fällen der Matrixgehalt auf Null gesetzt. Des Weiteren kann der Unsicherheitsbereich des Matrixgehalts in den negativen Bereich geraten. Daher wurde immer dann, wenn Matrixgehalt minus erweiterter Unsicherheit negativ wurde, als erweiterte Unsicherheit der Absolutwert des errechneten Matrixgehalts angesetzt.

Der Matrixgehalt ist nicht direkt auf nationale Normale rückführbar, beeinträchtigt durch seine im Vergleich zu den Aufstockungen geringe Größe die Rückführbarkeit des Endgehalts aber nicht wesentlich.

Internet

Diese Auswertung ist auch im Internet erhältlich: <http://www.aqsbw/pdf/ausw512.pdf>

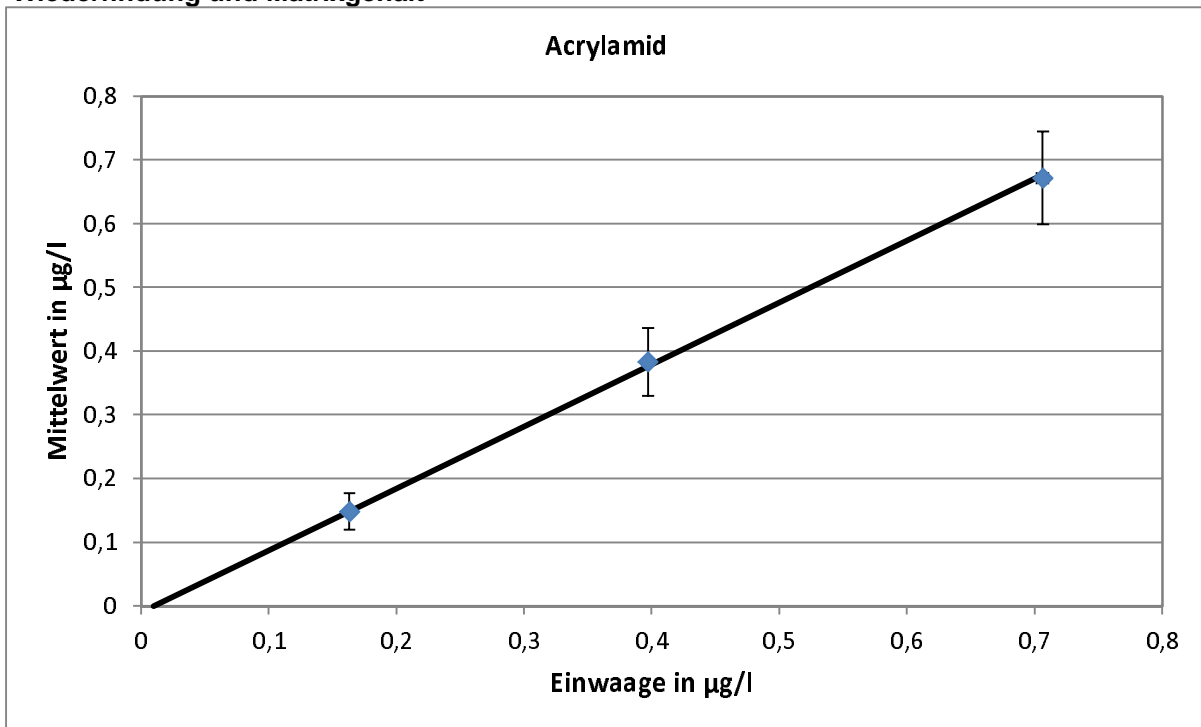
¹ Rienitz, O., Schiel, D., Güttler, B., Koch, M., Borchers, U.: A convenient and economic approach to achieve SI-traceable reference values to be used in drinking-water interlaboratory comparisons. *Accred Qual Assur* (2007) 12: 615-622.

² Koch, M., Baumeister, F.: Traceable reference values for routine drinking water proficiency testing: first experiences. *Accred Qual Assur* (2008) 13: 77-82.

Acrylamid

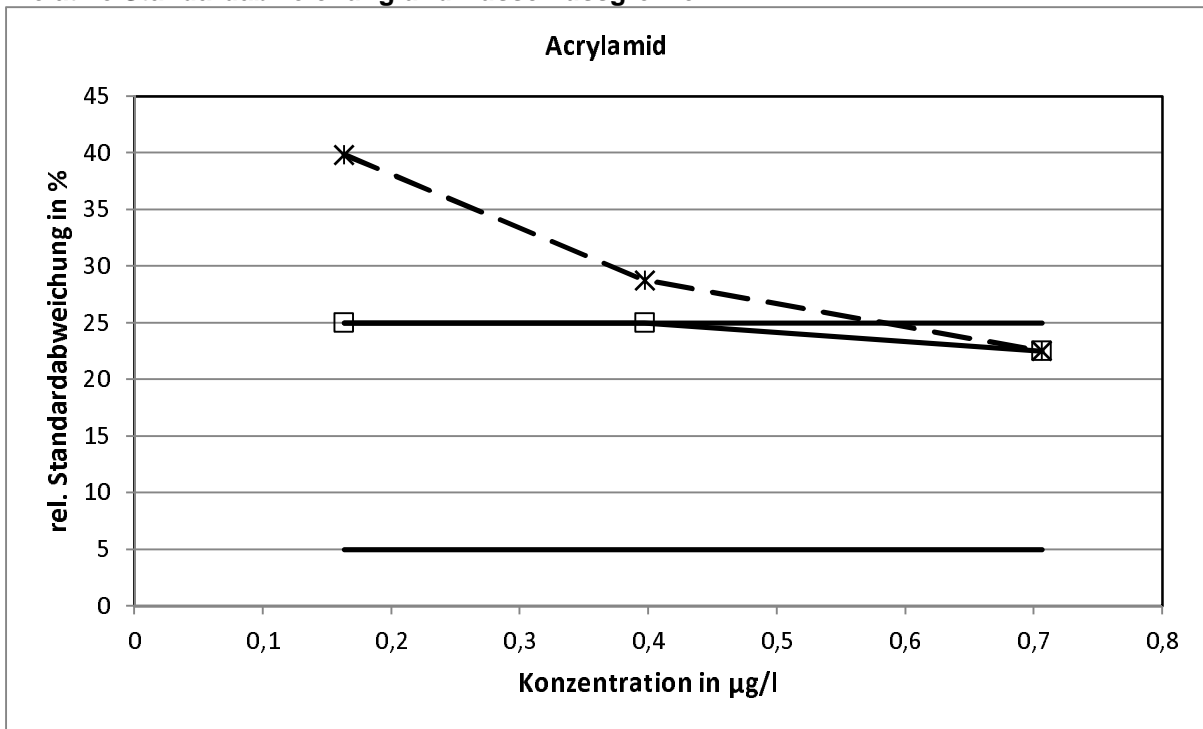
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der ZU-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,1631	0,63	0,0590	0,0408	25,00	0,2577	0,0894	57,99	-45,19	27	3	3	22,2
2	0,3971	0,63	0,1101	0,0993	25,00	0,6274	0,2177	57,99	-45,19	27	3	1	14,8
3	0,7064	0,63	0,1513	0,1591	22,52	1,069	0,4165	51,36	-41,03	27	2	1	11,1
Summe										81	8	5	16,0

Wiederfindung und Matrixgehalt

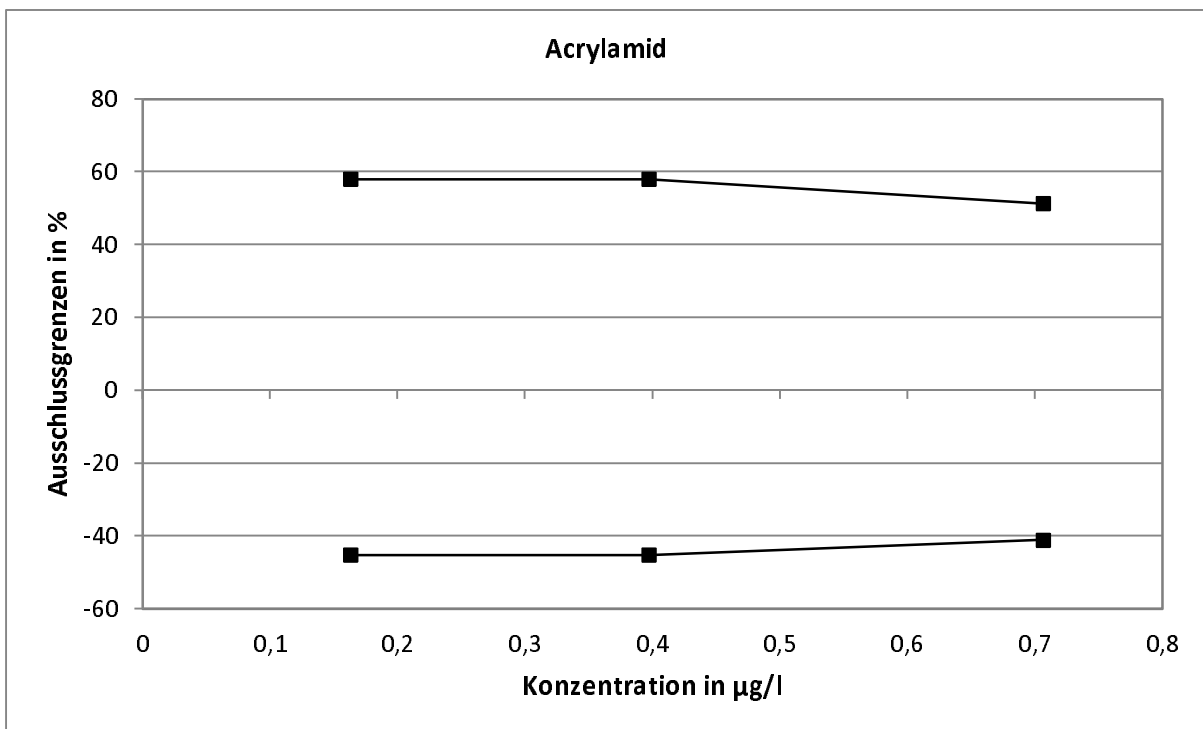


Steigung der Geraden: 0,972 Wiederfindung: 97,2 %
 neg. x-Achsenabschnitt entspricht dem Matrixgehalt: $0 \mu\text{g/l}$
 erweiterte Unsicherheit des Matrixgehalts: $0,01 \mu\text{g/l} = 0 \%$

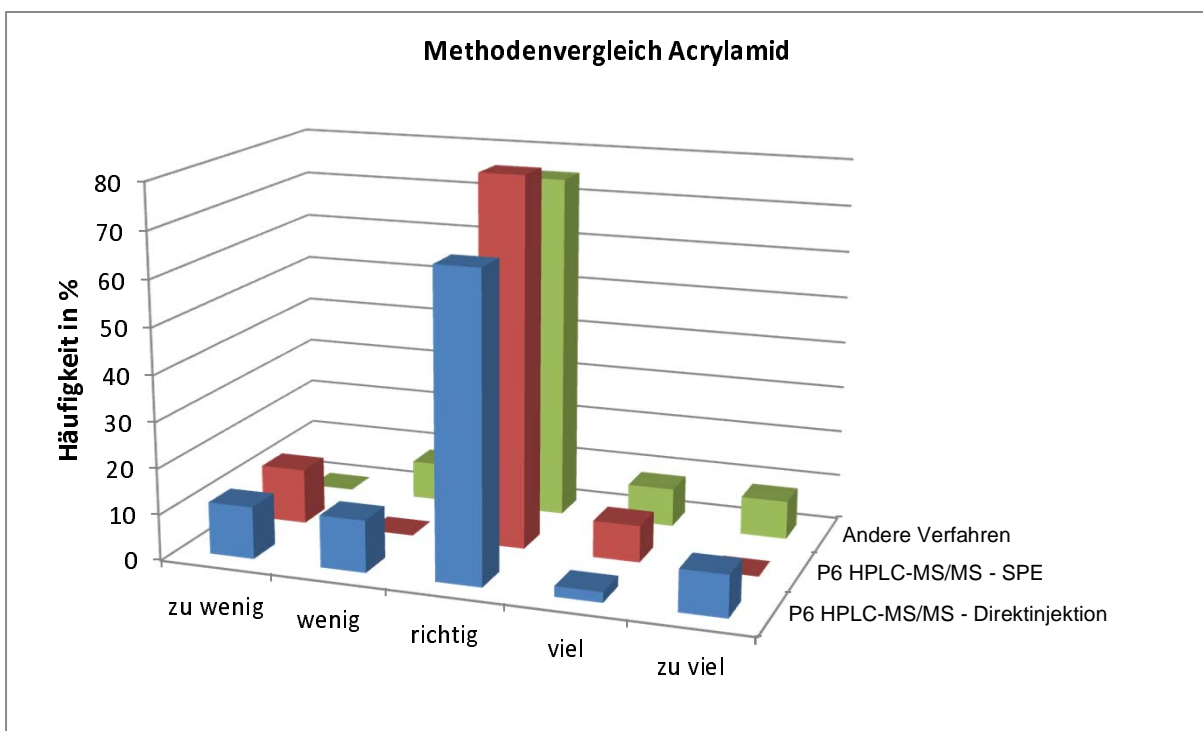
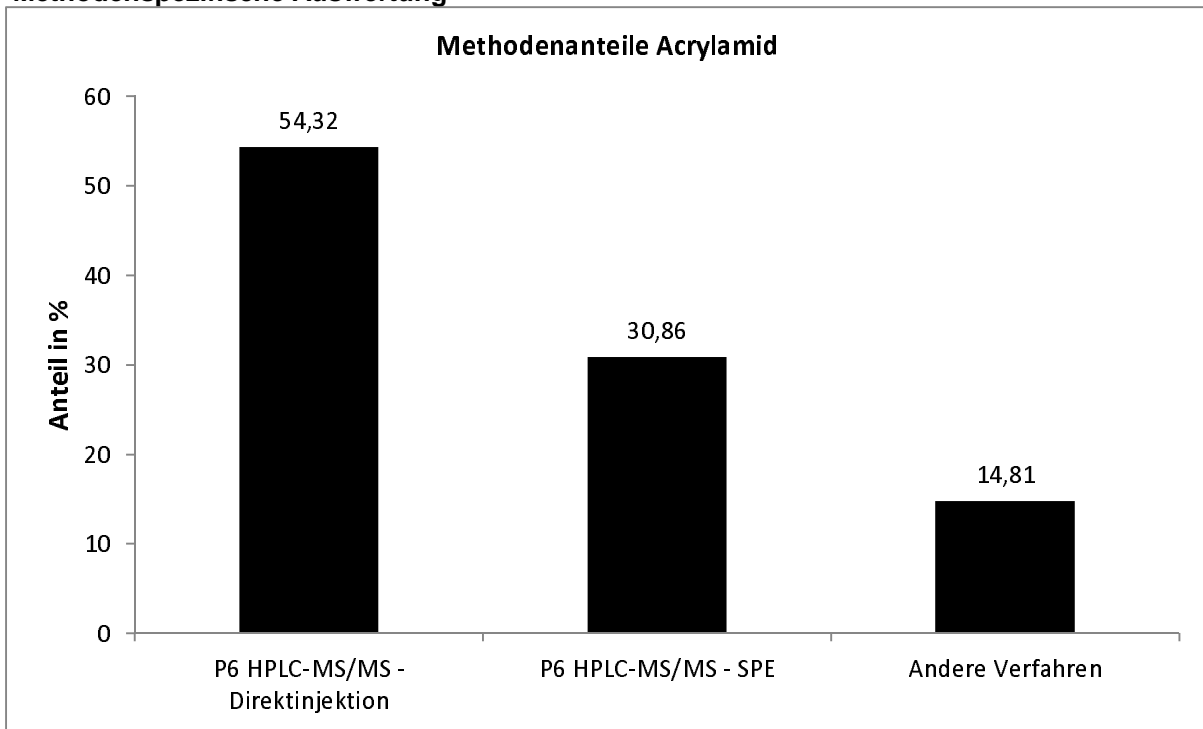
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten rel. Standardabweichungen erreichten bei zwei Konzentrationsniveaus die Obergrenze.



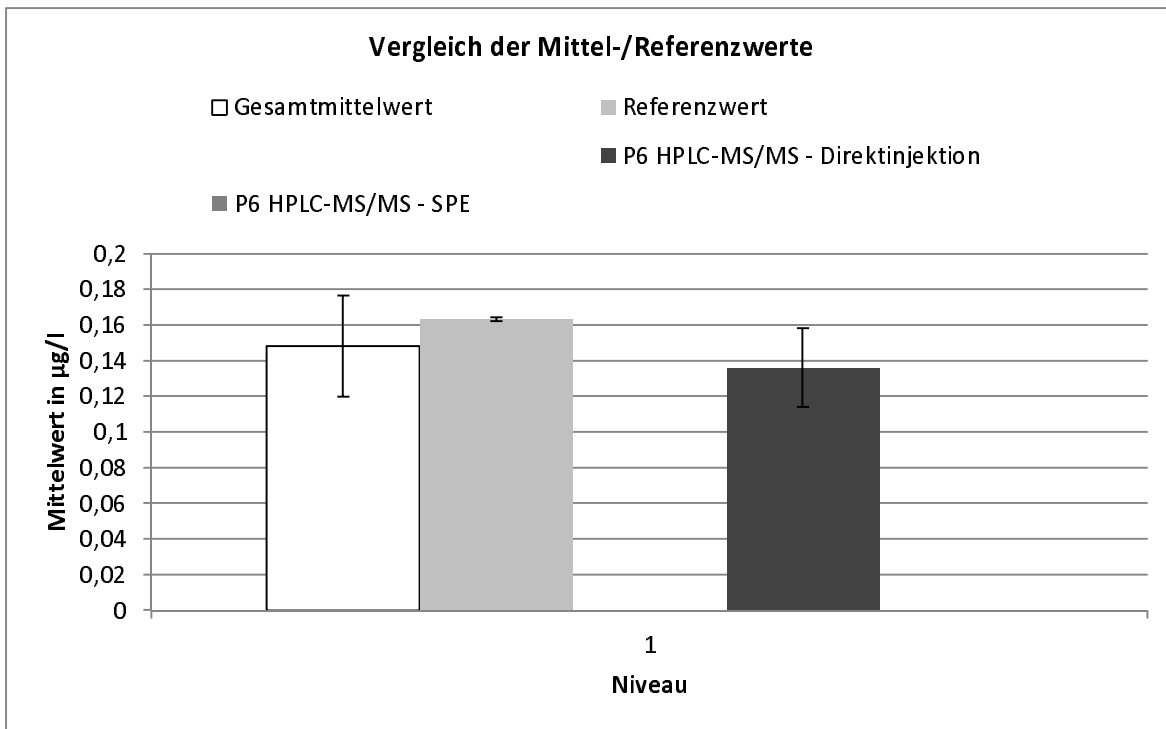
Methodenspezifische Auswertung

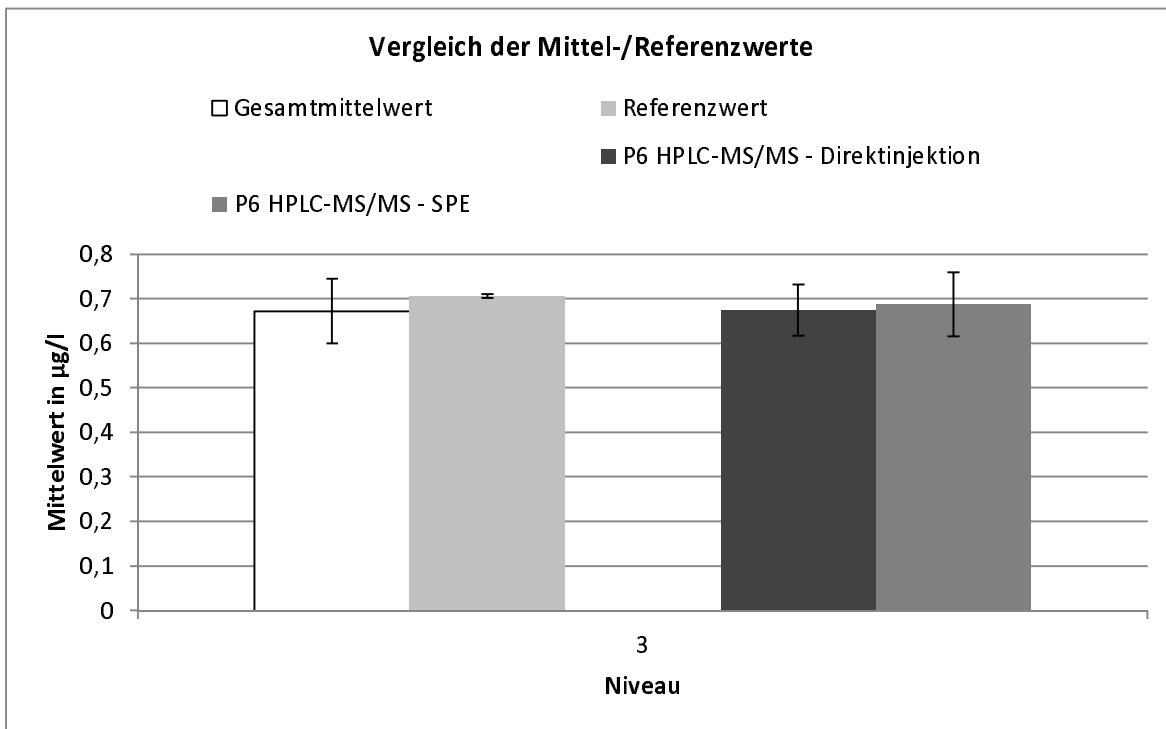
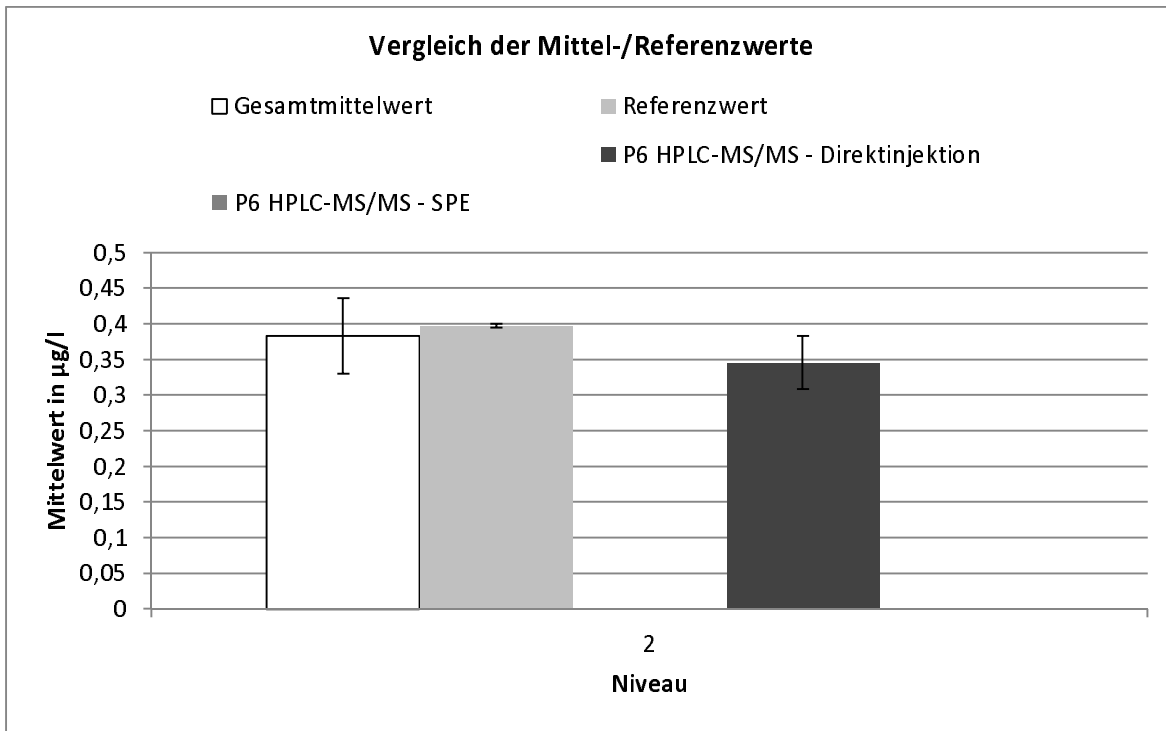


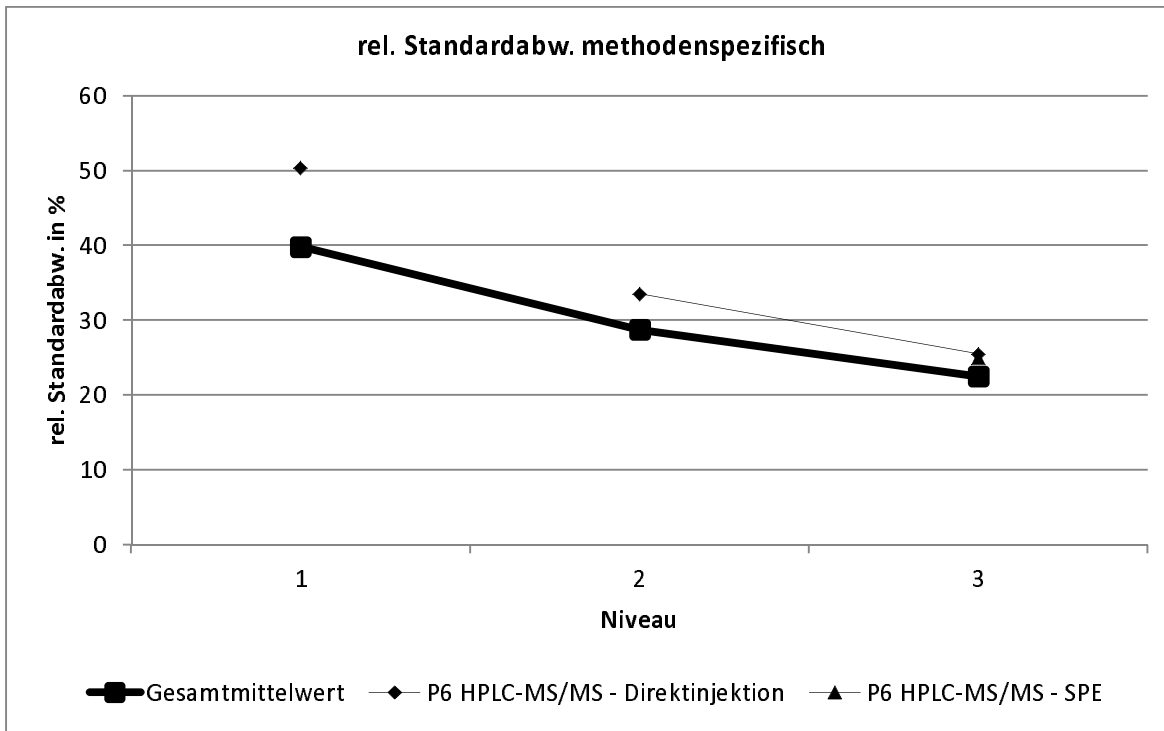
Die Unterschiede zwischen den Verfahren waren nicht signifikant.

Vergleich der Mittel- und Referenzwerte

Niveau	Mittelwert [µg/l]			Referenzwert [µg/l]		
	Mittelwert	erw. Unsicherheit	erw. Unsicherheit [%]	Referenzwert	erw. Unsicherheit	erw. Unsicherheit [%]
1	0,1482	0,0284	19,2	0,1631	0,0010	0,6
2	0,3829	0,0530	13,8	0,3971	0,0025	0,6
3	0,6720	0,0728	10,8	0,7064	0,0044	0,6







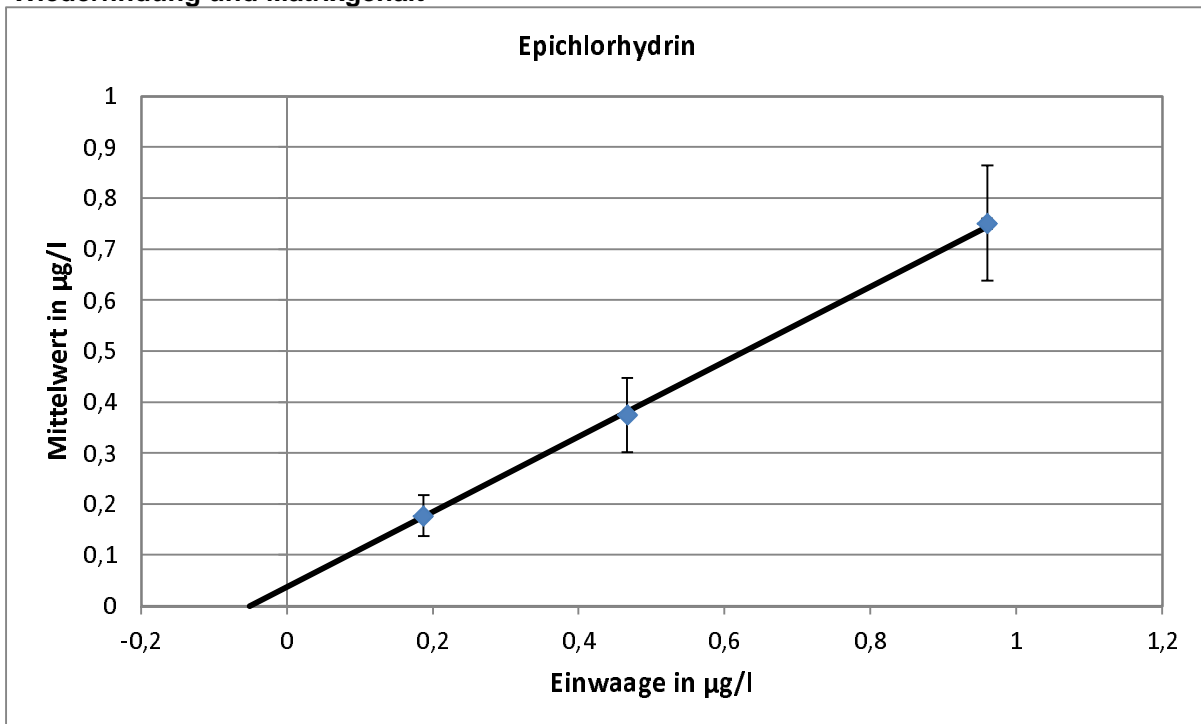
P6 HPLC-MS/MS - Direktinjektion									
Niveau	Robuster Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [%]	Robuste Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$]	Robuste Standardabweichung [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,136	0,022	16,25	0,068	50,35	15	1	2	20
2	0,345	0,037	10,82	0,116	33,52	15	2	1	20
3	0,675	0,057	8,513	0,172	25,48	14	1	2	21,429

P6 HPLC-MS/MS - SPE										
3	Niveau									
	Robuster Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	0,688								
	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [$\mu\text{g/l}$]	0,072								
	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [%]	10,42								
	Robuste Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$]	0,172								
	Robuste Standardabweichung [%]	25,02								
	Anzahl Werte	9								
	außerhalb unten	1								
	außerhalb oben	0								
	außerhalb [%]	11,111								

Epichlorhydrin

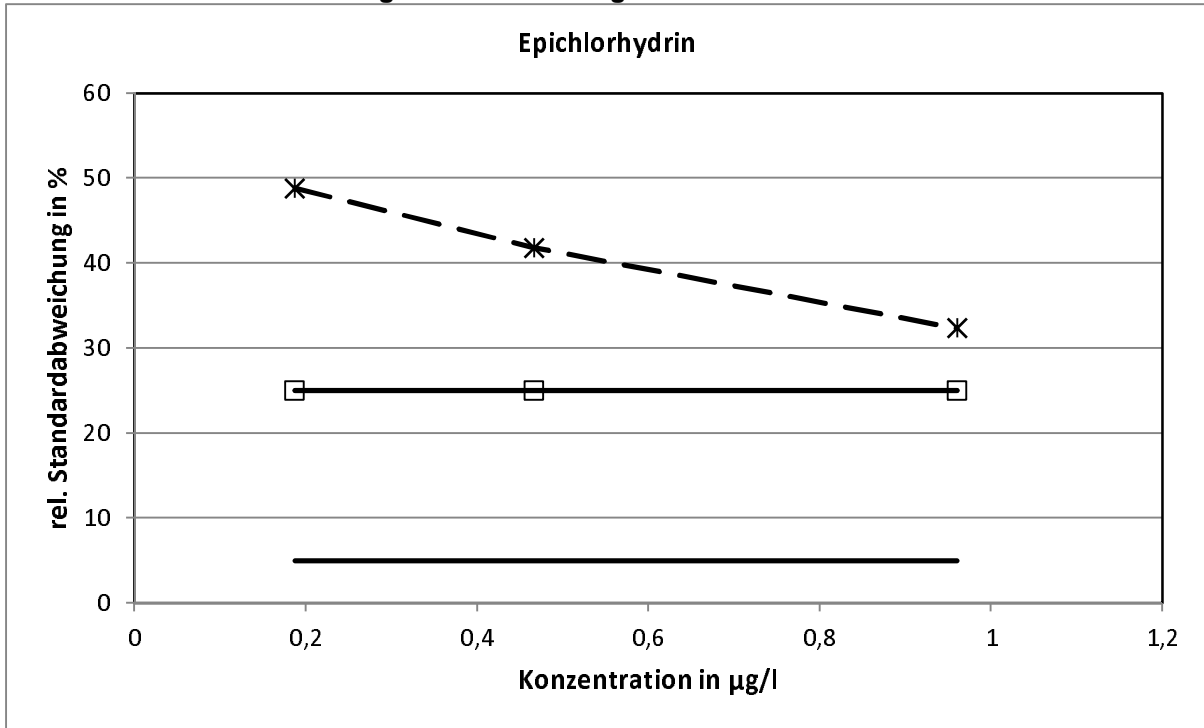
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,1871	0,69	0,0863	0,0468	25,00	0,2956	0,1026	57,99	-45,19	29	4	5	31,0
2	0,4663	0,69	0,1566	0,1166	25,00	0,7368	0,2556	57,99	-45,19	29	6	1	24,1
3	0,9602	0,69	0,2428	0,2401	25,00	1,517	0,5263	57,99	-45,19	29	6	0	20,7
Summe										87	16	6	25,3

Wiederfindung und Matrixgehalt

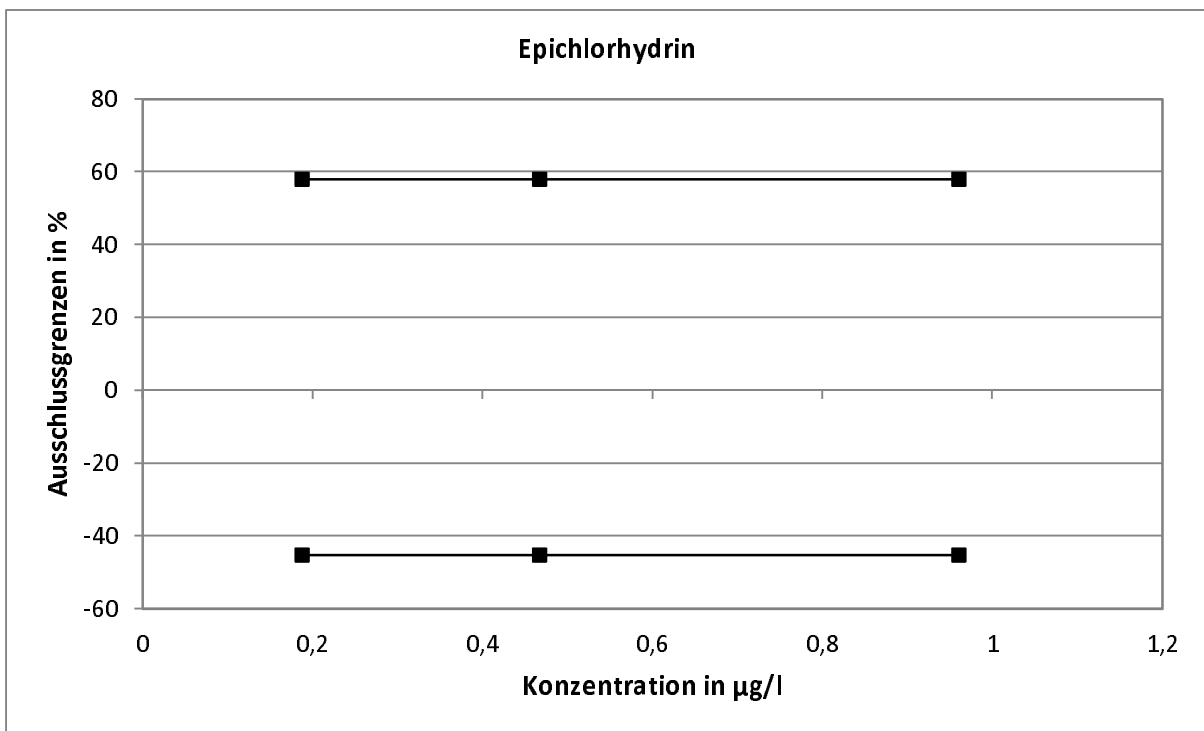


Steigung der Geraden: 0,737 Wiederfindung: 73,7 %
 neg. x-Achsenabschnitt entspricht dem Matrixgehalt: 0,05 $\mu\text{g/l}$
 erweiterte Unsicherheit des Matrixgehalts: 0,05 $\mu\text{g/l}$ = 100 %

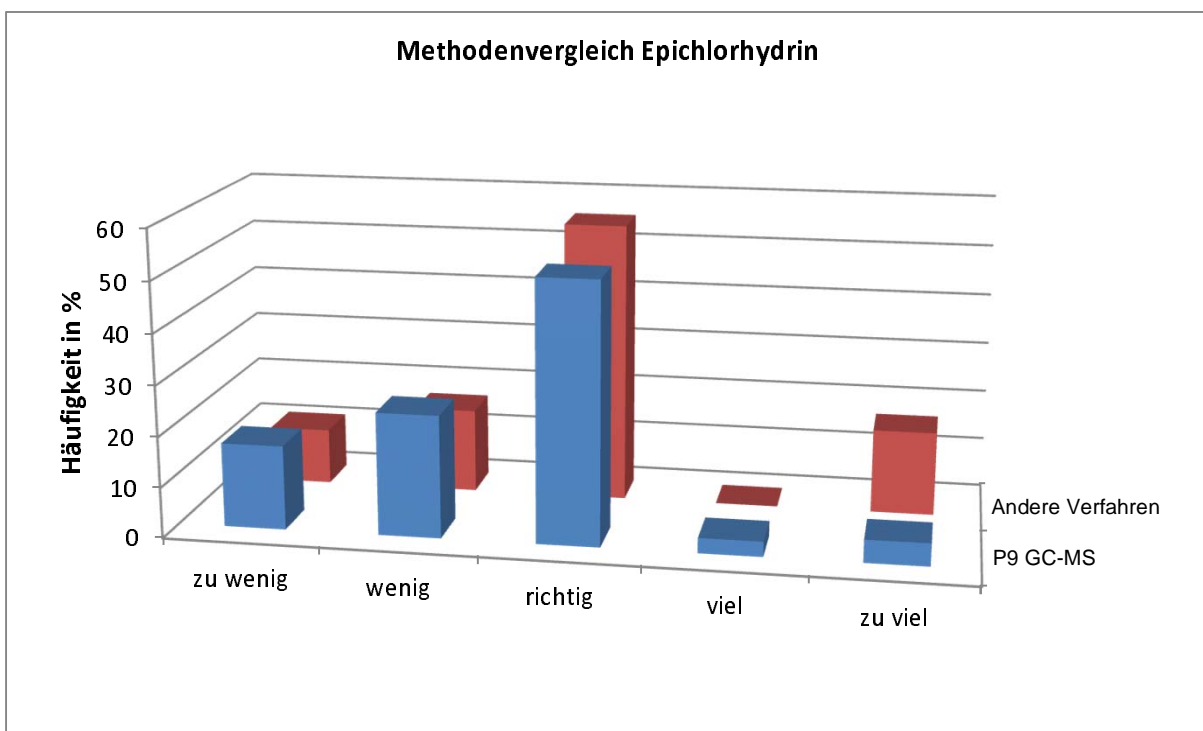
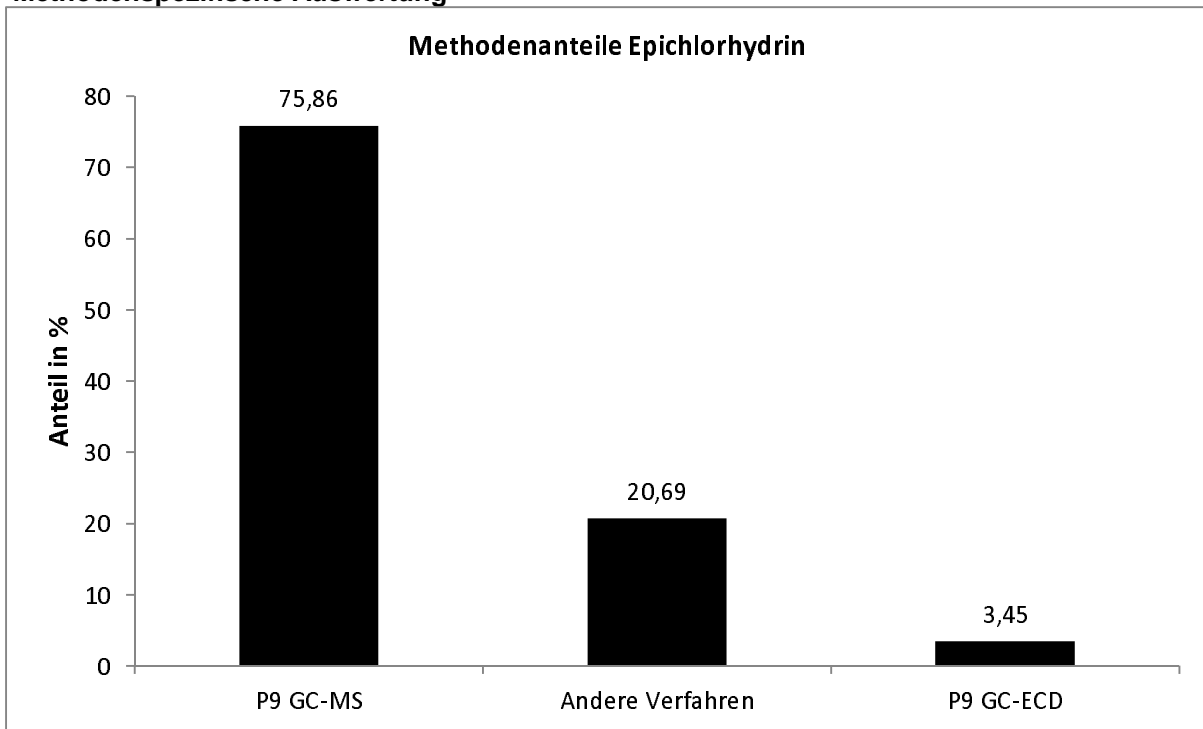
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten rel. Standardabweichungen erreichten bei allen Konzentrationsniveaus die Obergrenze.

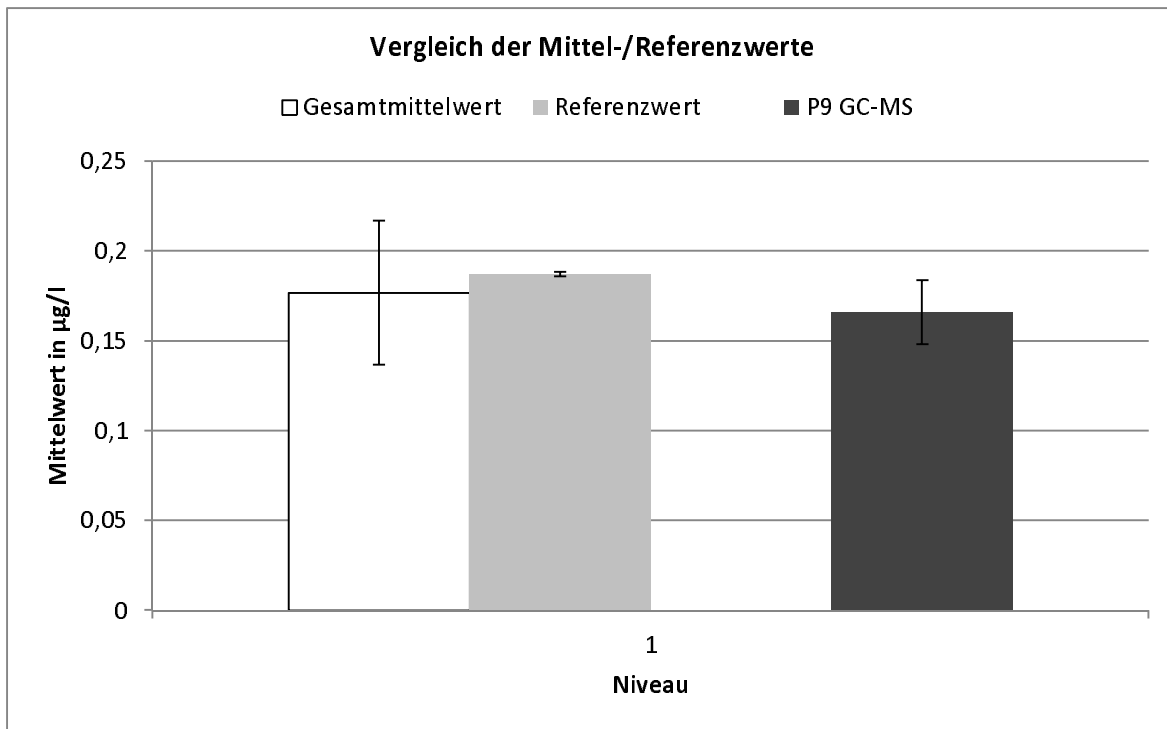


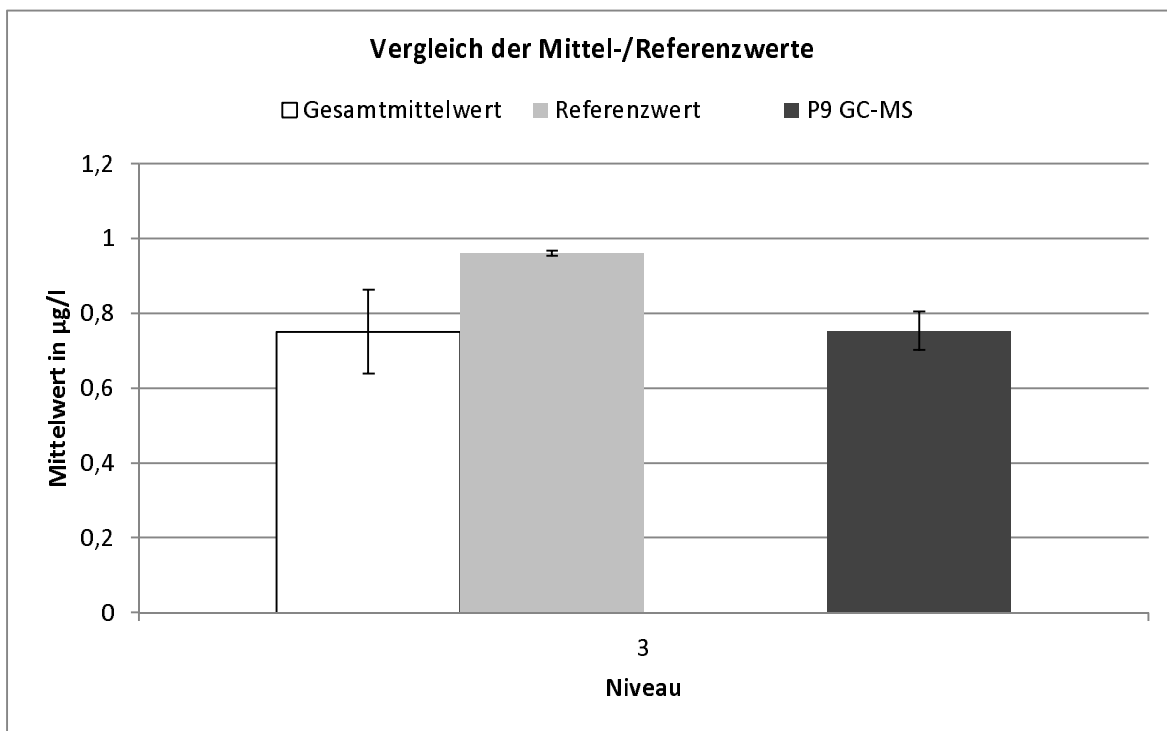
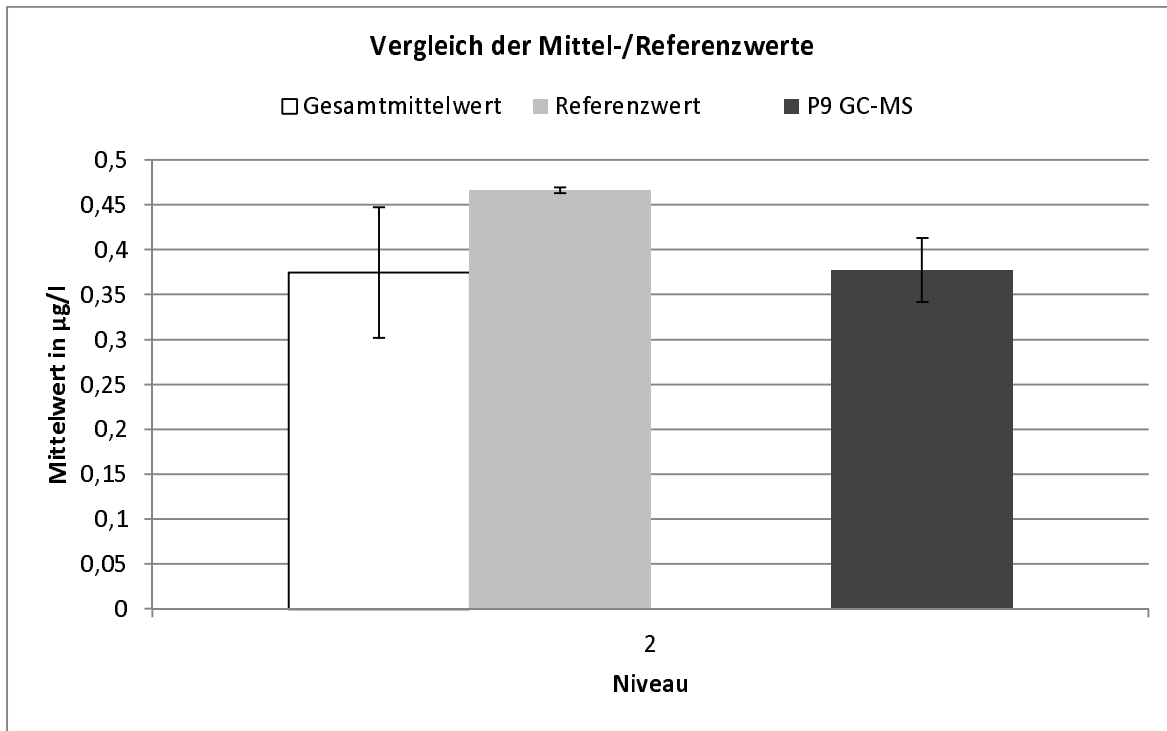
Methodenspezifische Auswertung

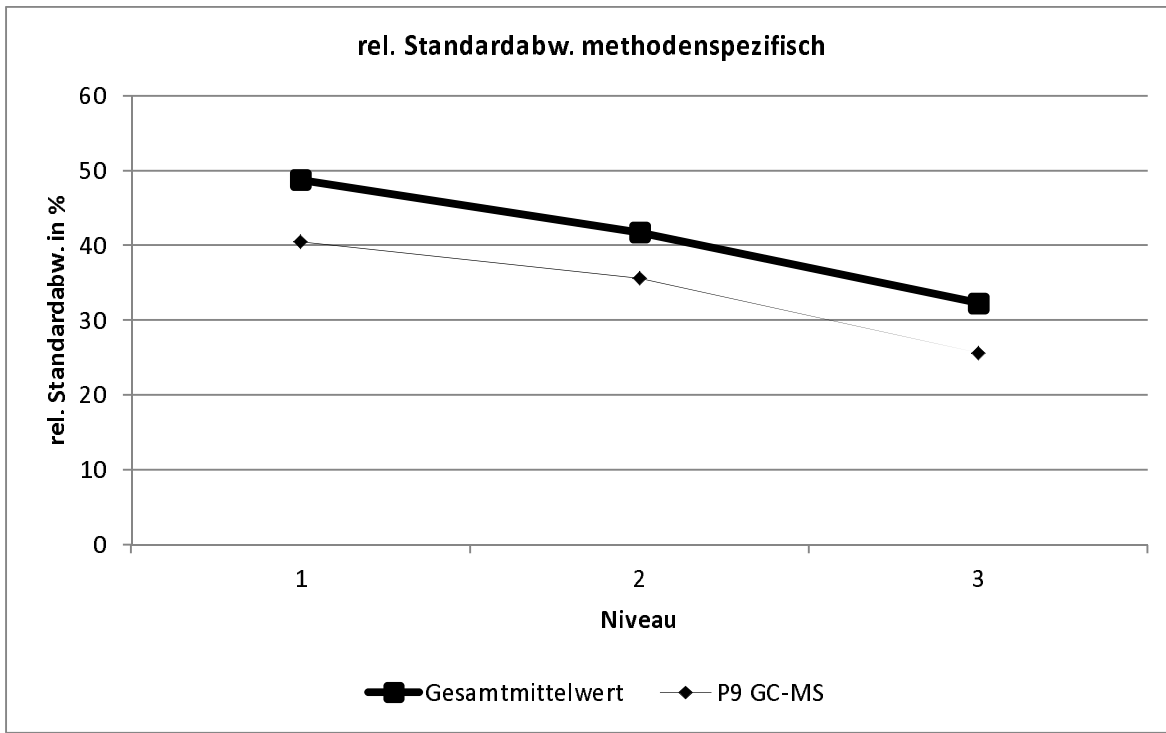


Vergleich der Mittel- und Referenzwerte

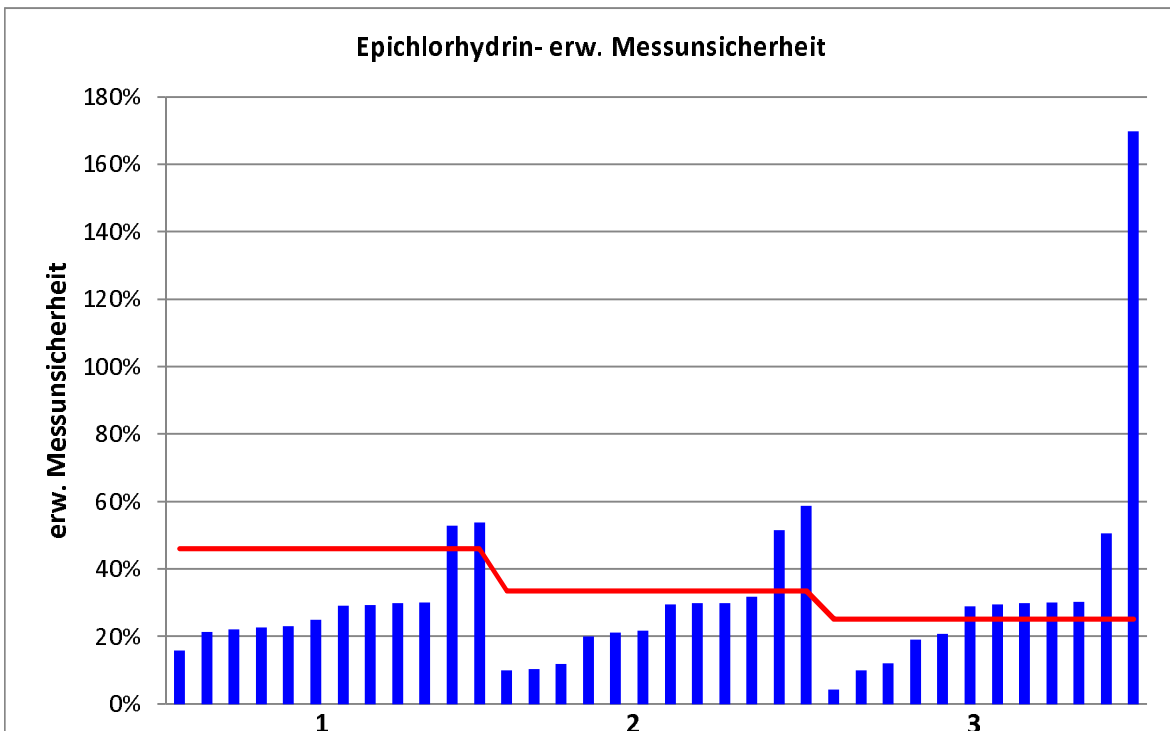
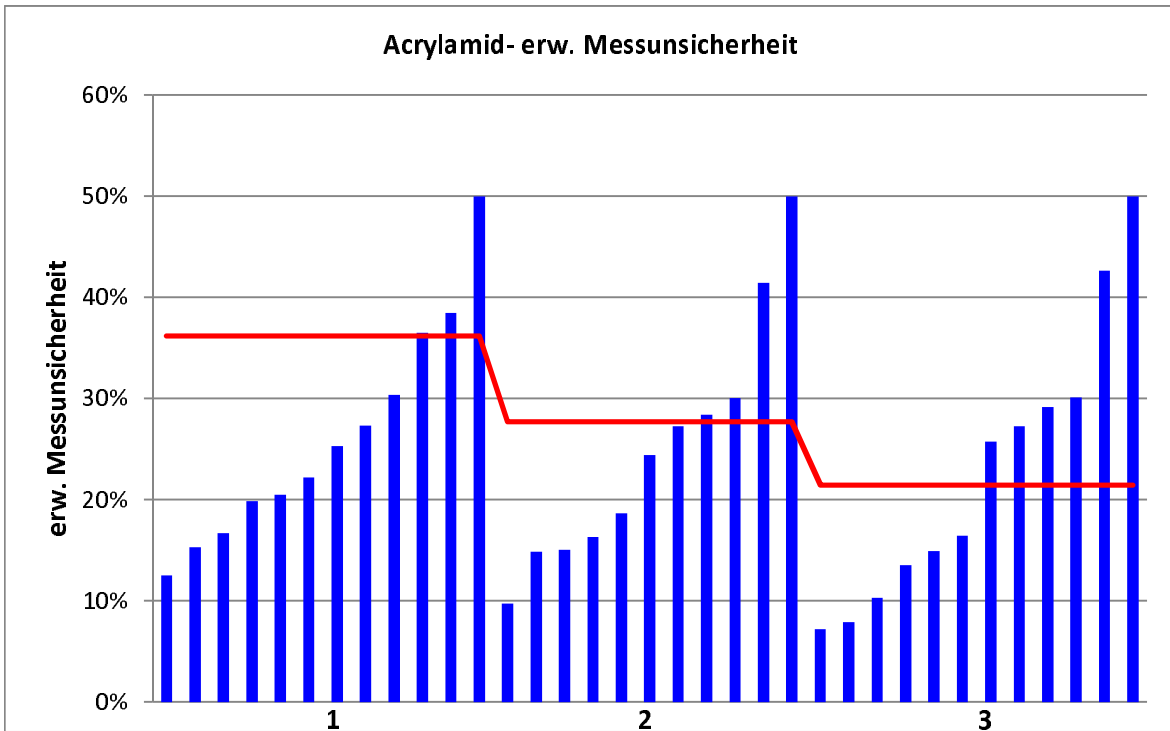
Niveau	Mittelwert [µg/l]			Referenzwert [µg/l]		
	Mittelwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]	Referenzwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]
1	0,1768	0,0400	22,7	0,1871	0,0013	0,7
2	0,3748	0,0727	19,4	0,4663	0,0032	0,7
3	0,7508	0,1127	15,0	0,9602	0,0066	0,7





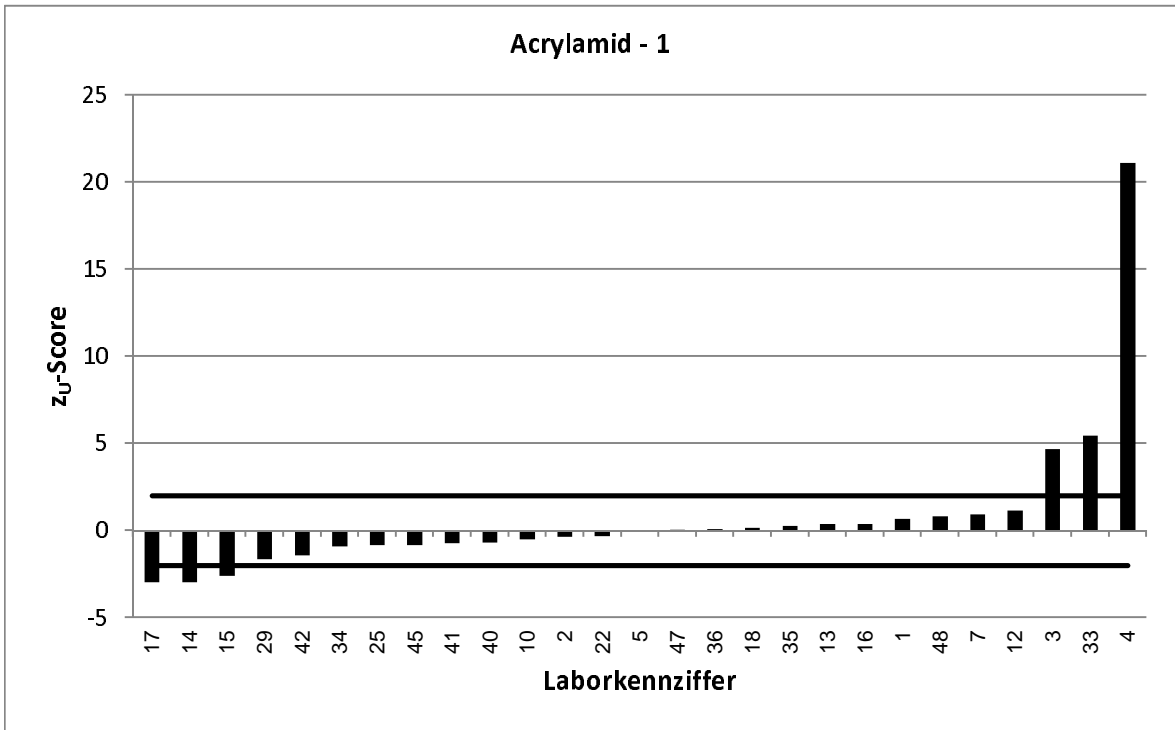
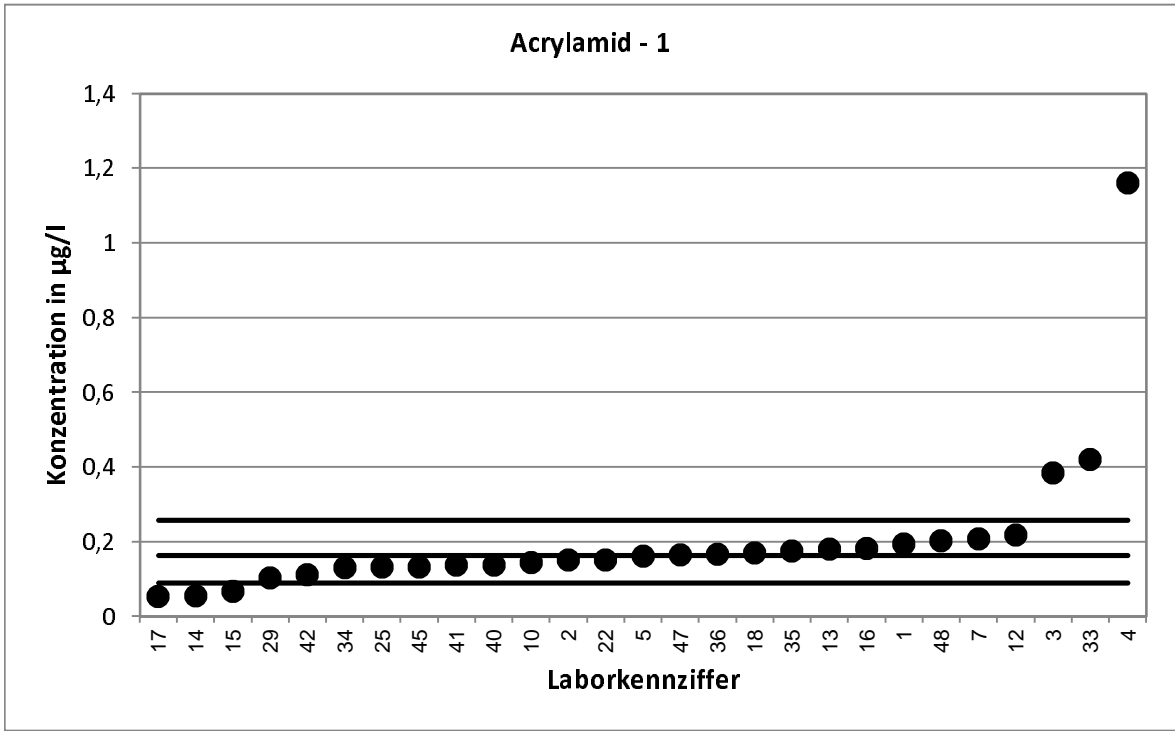


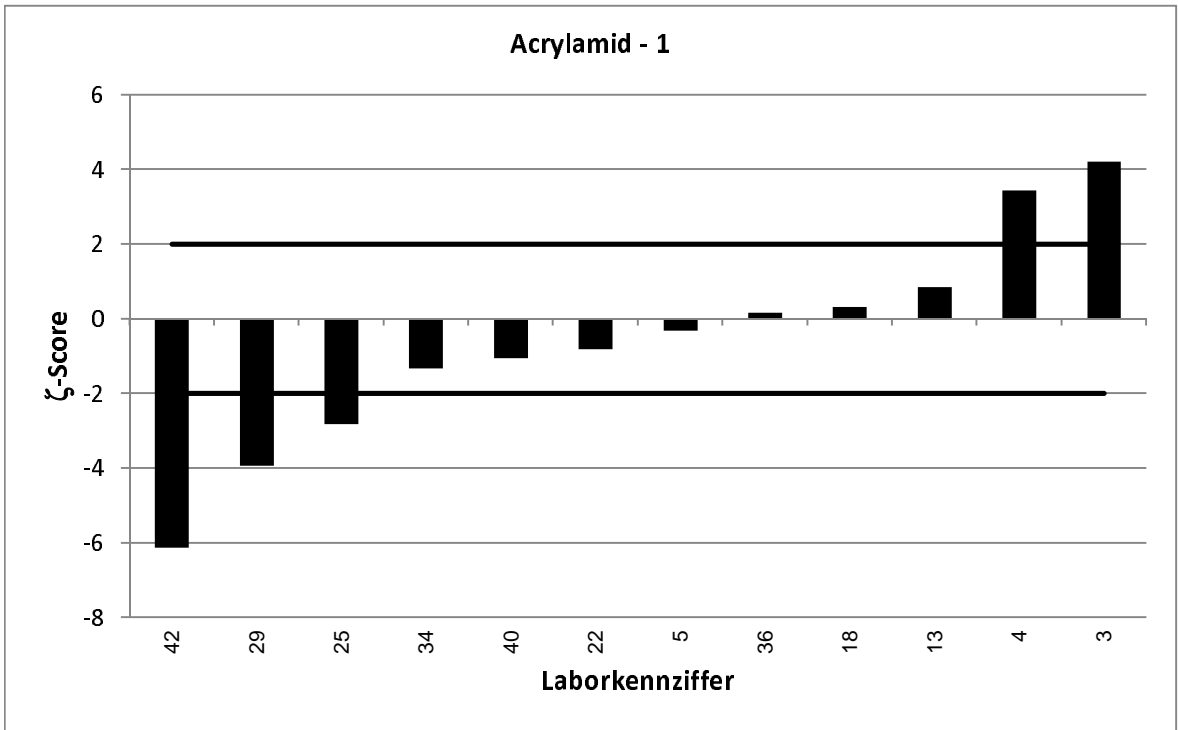
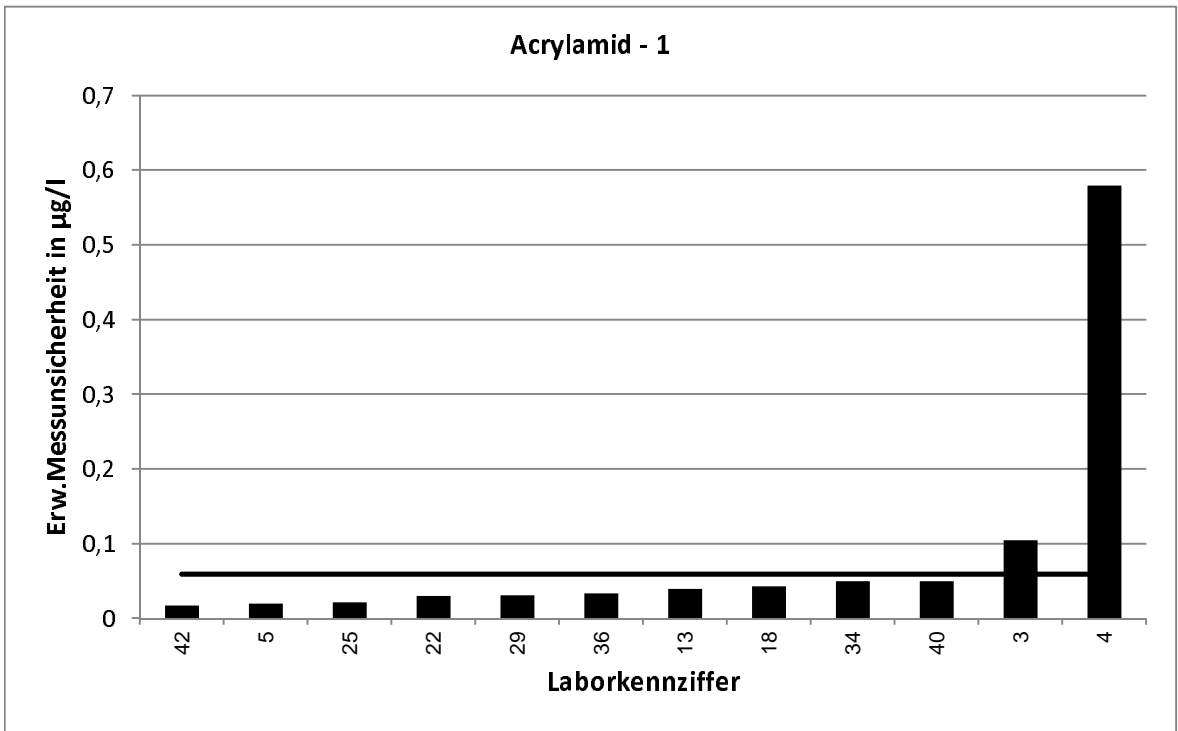
P9 GC-MS									
Niveau	Robuster Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [%]	Robuste Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$]	Robuste Standardabweichung [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,166	0,018	10,8	0,067	40,51	22	1	2	13,636
2	0,377	0,036	9,485	0,134	35,59	22	2	0	9,0909
3	0,753	0,051	6,829	0,193	25,63	22	2	0	9,0909



RV 5/12 - TW O5		Acrylamid - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,1631 \pm 0,001			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,2577			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,08941			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung
1	0,194			0,7	+
2	0,15			-0,4	+
3	0,384	0,105	4,2	4,7	-
4	1,16	0,58	3,4	21,1	-
5	0,16	0,02	-0,3	-0,1	+
7	0,207			0,9	+
10	0,144			-0,5	+
12	0,217			1,1	+
13	0,18	0,04	0,8	0,4	+
14	0,054			-3,0	-
15	0,067			-2,6	-
16	0,181			0,4	+
17	0,053			-3,0	-
18	0,17	0,043	0,3	0,1	+
22	0,151	0,03	-0,8	-0,3	+
25	0,132	0,022	-2,8	-0,8	+
29	0,102	0,031	-3,9	-1,7	+
33	0,42			5,4	-
34	0,13	0,05	-1,3	-0,9	+
35	0,175			0,3	+
36	0,166	0,034	0,2	0,1	+
40	0,137	0,05	-1,0	-0,7	+
41	0,136			-0,7	+
42	0,111	0,017	-6,1	-1,4	+
45	0,132			-0,8	+
47	0,164			0,0	+
48	0,201			0,8	+

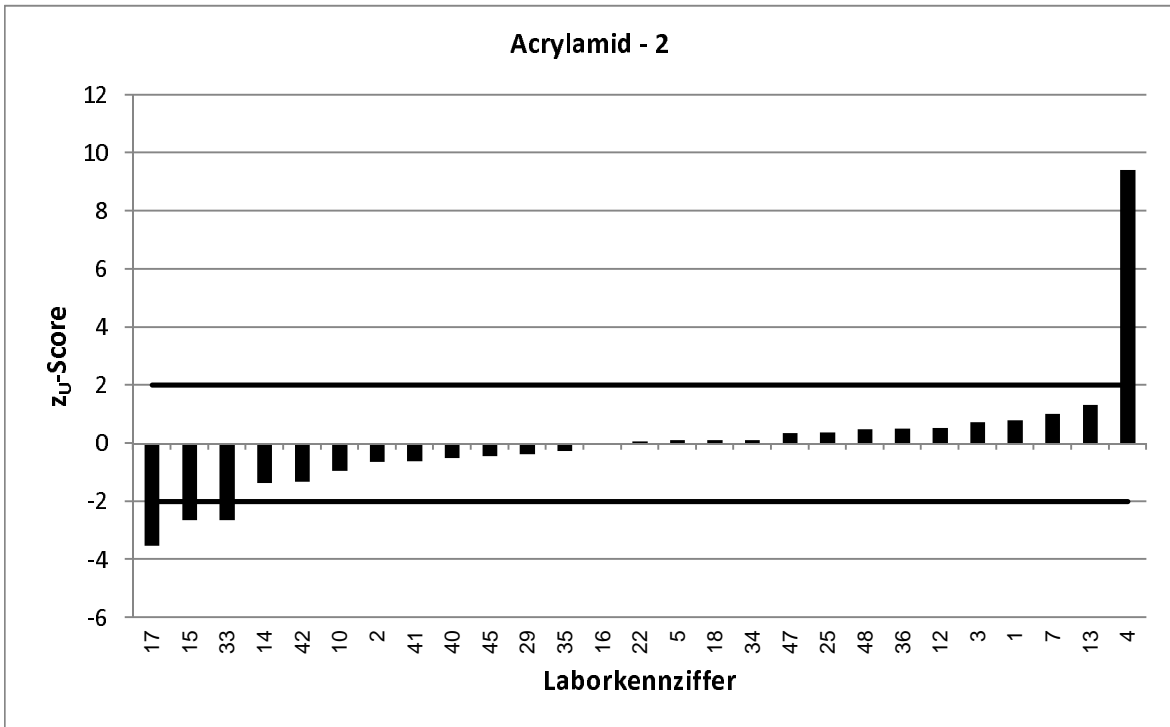
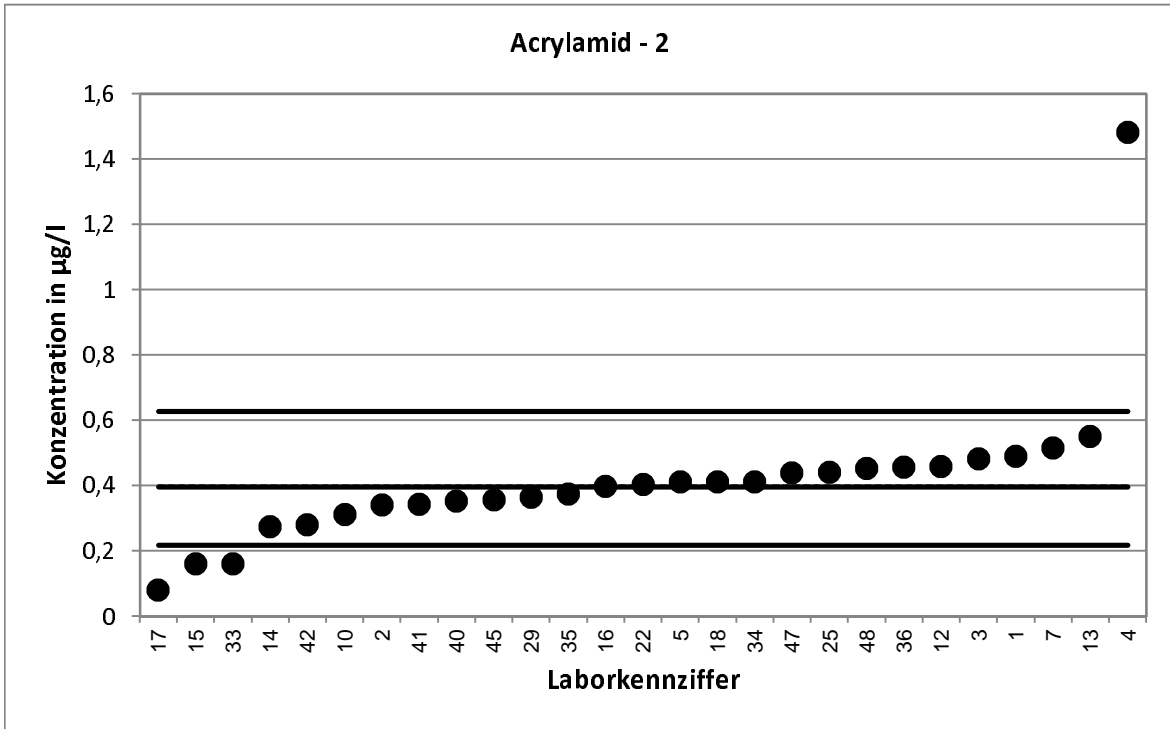
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

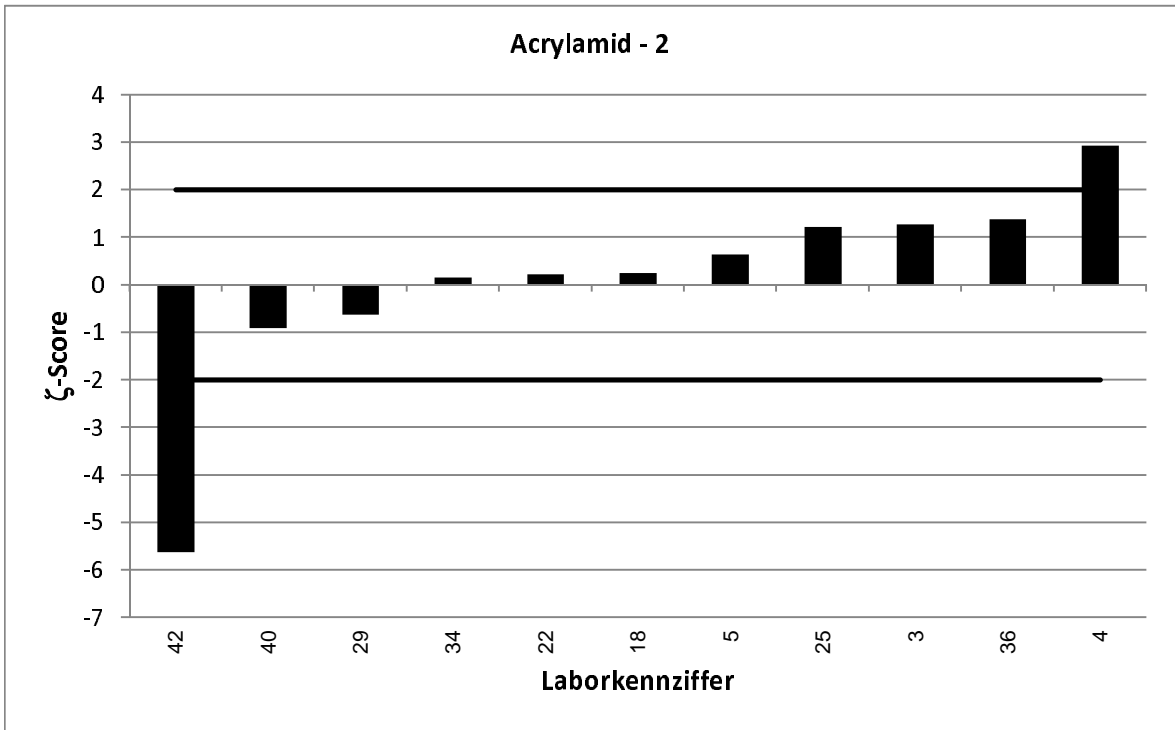
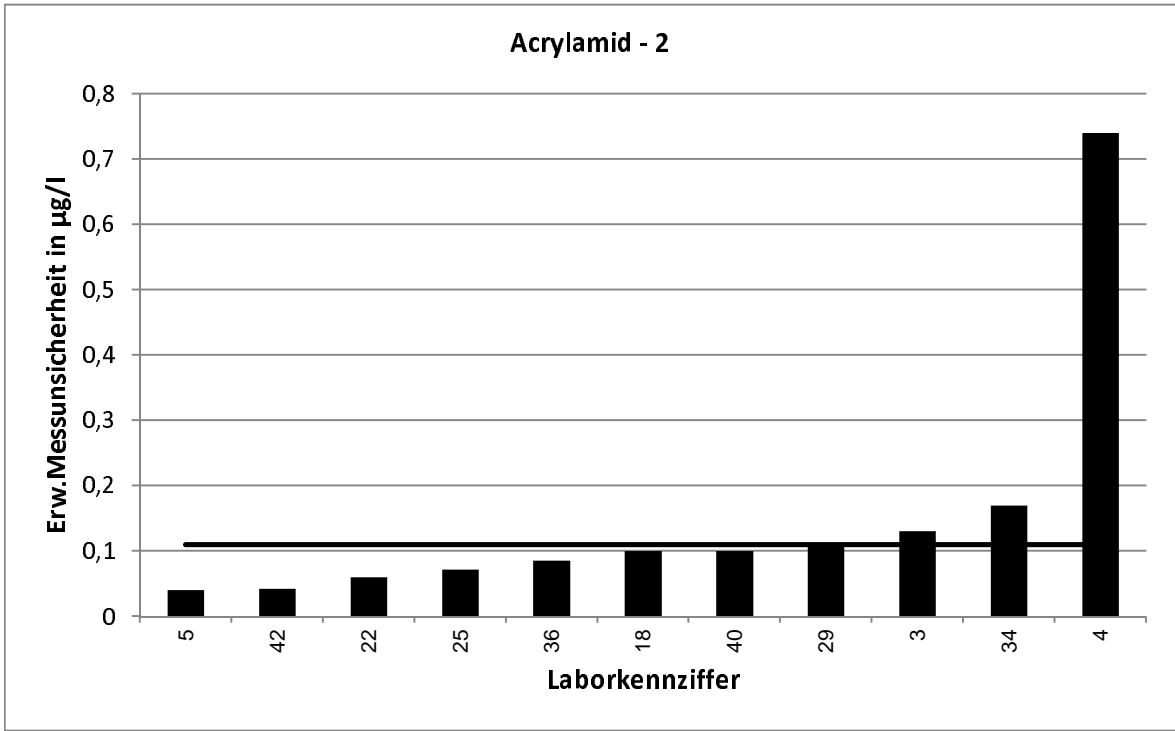




RV 5/12 - TW O5		Acrylamid - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,3971 \pm 0,0025			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,6274			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,2177			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung
1	0,489			0,8	+
2	0,34			-0,6	+
3	0,481	0,131	1,3	0,7	+
4	1,48	0,74	2,9	9,4	-
5	0,41	0,04	0,6	0,1	+
7	0,515			1,0	+
10	0,312			-0,9	+
12	0,458			0,5	+
13	0,55			1,3	+
14	0,274			-1,4	+
15	0,16			-2,6	-
16	0,397			0,0	+
17	0,0802			-3,5	-
18	0,41	0,1	0,3	0,1	+
22	0,404	0,06	0,2	0,1	+
25	0,441	0,072	1,2	0,4	+
29	0,363	0,109	-0,6	-0,4	+
33	0,16			-2,6	-
34	0,41	0,17	0,2	0,1	+
35	0,373			-0,3	+
36	0,456	0,085	1,4	0,5	+
40	0,352	0,1	-0,9	-0,5	+
41	0,342			-0,6	+
42	0,279	0,042	-5,6	-1,3	+
45	0,357			-0,4	+
47	0,438			0,4	+
48	0,453			0,5	+

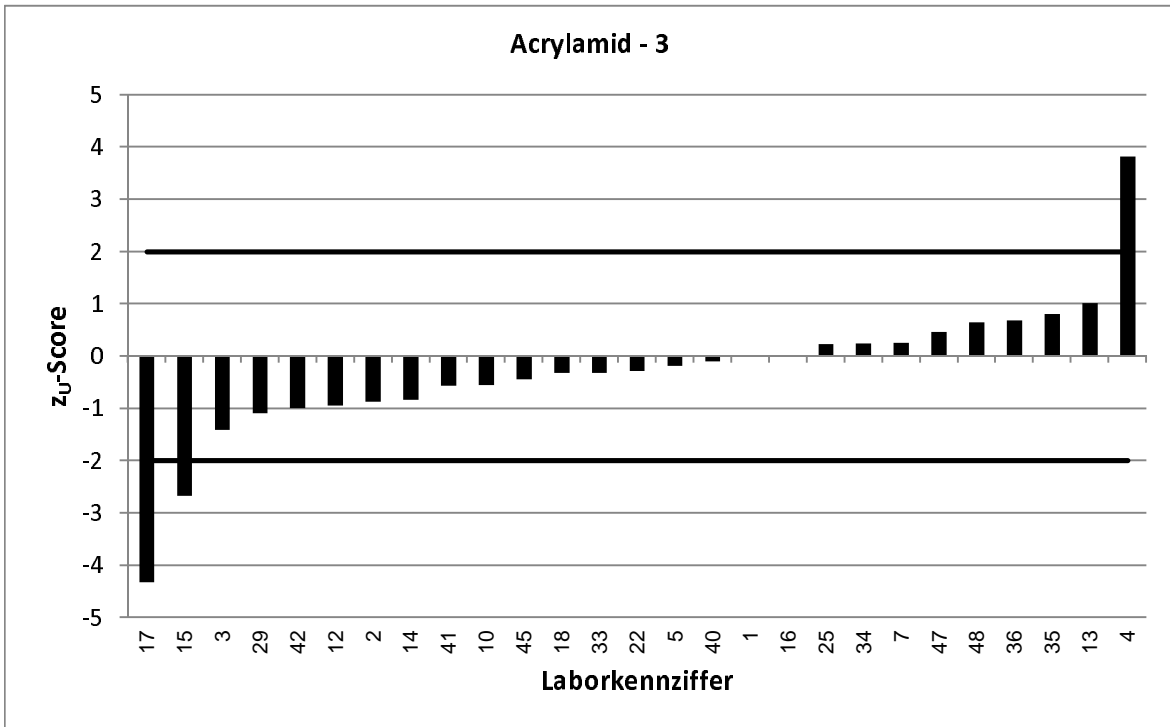
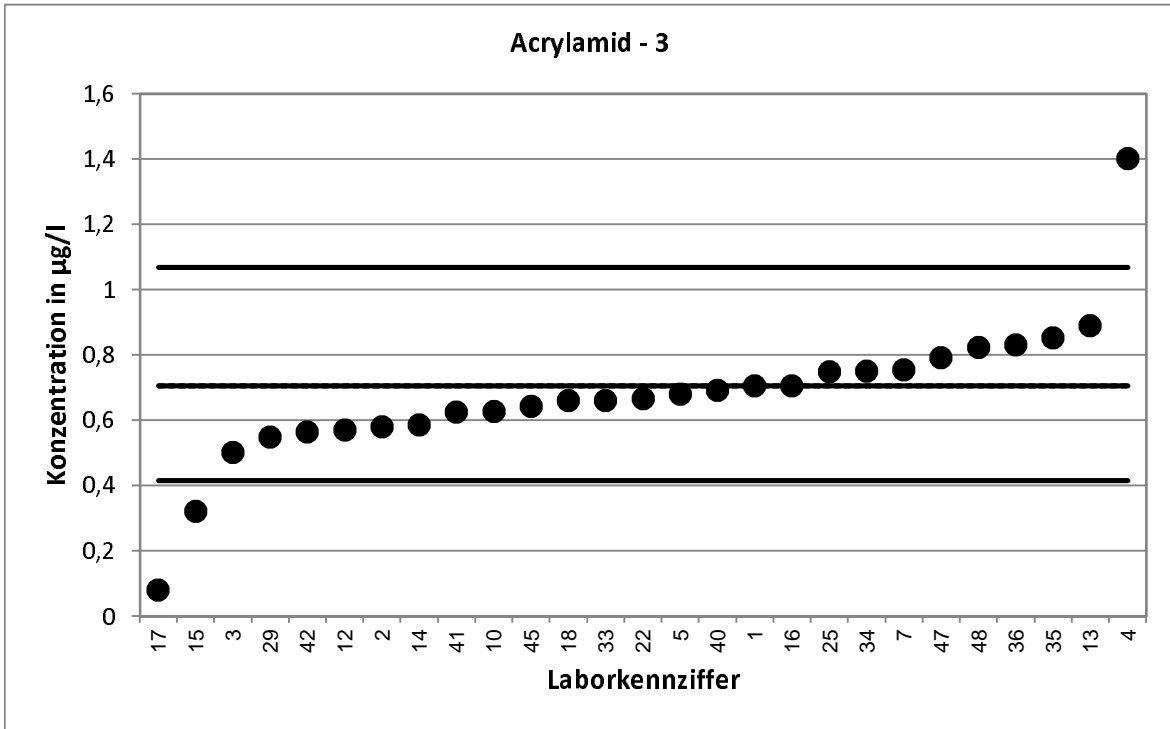
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

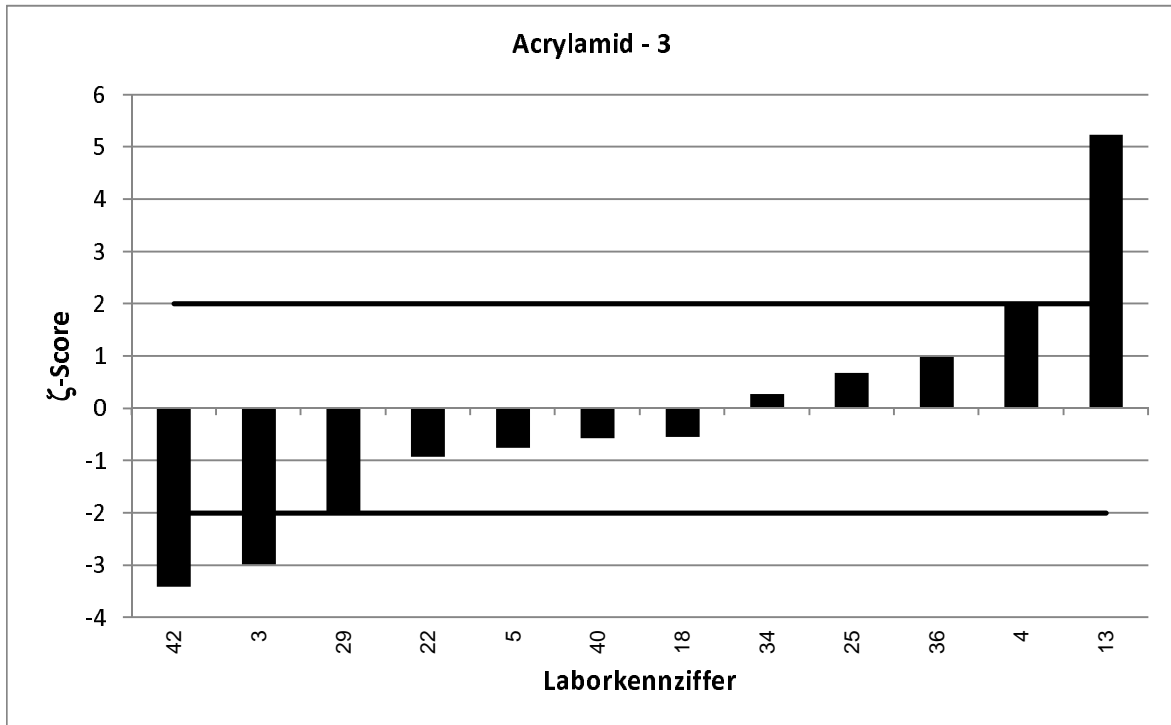
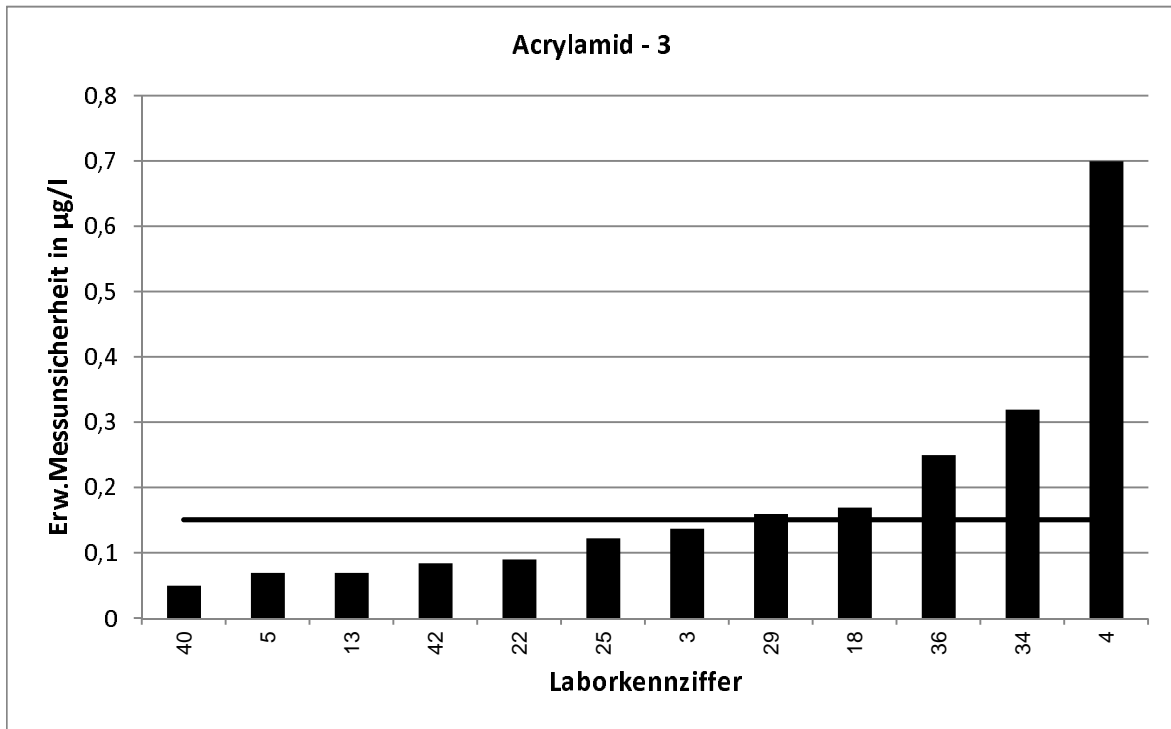




RV 5/12 - TW O5		Acrylamid - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,7064 \pm 0,0044			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		1,069			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,4165			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung
1	0,704			0,0	+
2	0,58			-0,9	+
3	0,502	0,137	-3,0	-1,4	+
4	1,4	0,7	2,0	3,8	-
5	0,68	0,07	-0,8	-0,2	+
7	0,753			0,3	+
10	0,626			-0,6	+
12	0,57			-0,9	+
13	0,89	0,07	5,2	1,0	+
14	0,585			-0,8	+
15	0,32			-2,7	-
16	0,704			0,0	+
17	0,0795			-4,3	-
18	0,66	0,17	-0,5	-0,3	+
22	0,665	0,09	-0,9	-0,3	+
25	0,748	0,123	0,7	0,2	+
29	0,549	0,16	-2,0	-1,1	+
33	0,66			-0,3	+
34	0,75	0,32	0,3	0,2	+
35	0,852			0,8	+
36	0,83	0,25	1,0	0,7	+
40	0,692	0,05	-0,6	-0,1	+
41	0,624			-0,6	+
42	0,563	0,084	-3,4	-1,0	+
45	0,642			-0,4	+
47	0,791			0,5	+
48	0,823			0,6	+

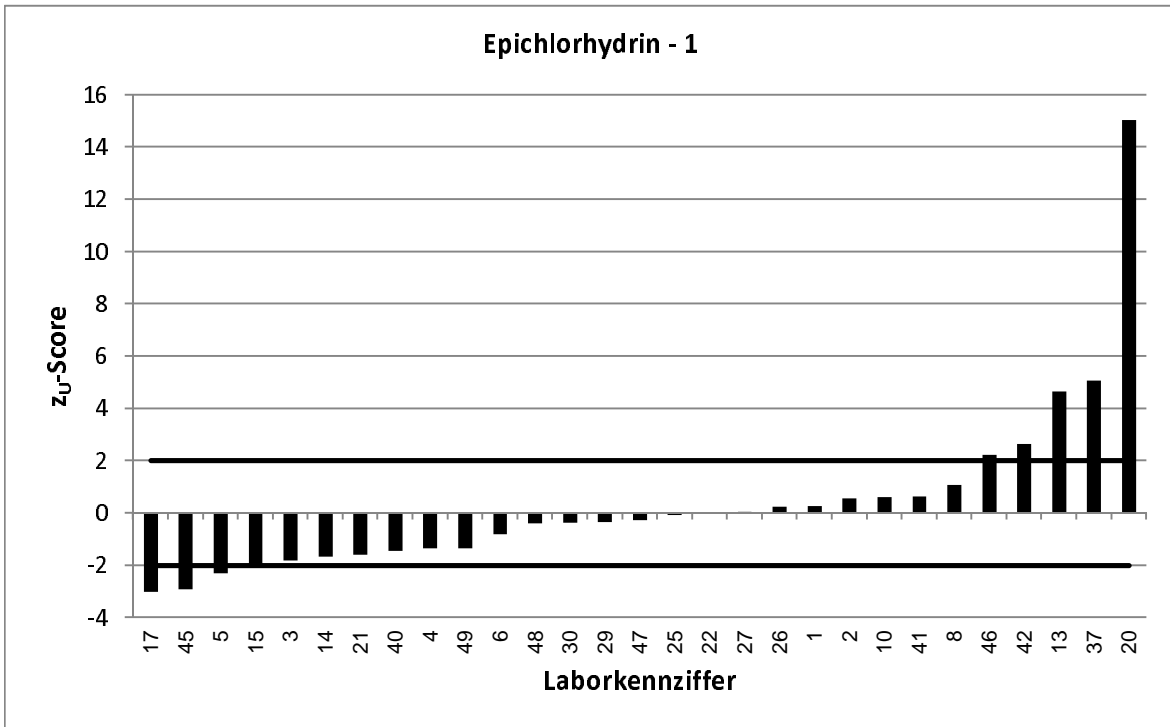
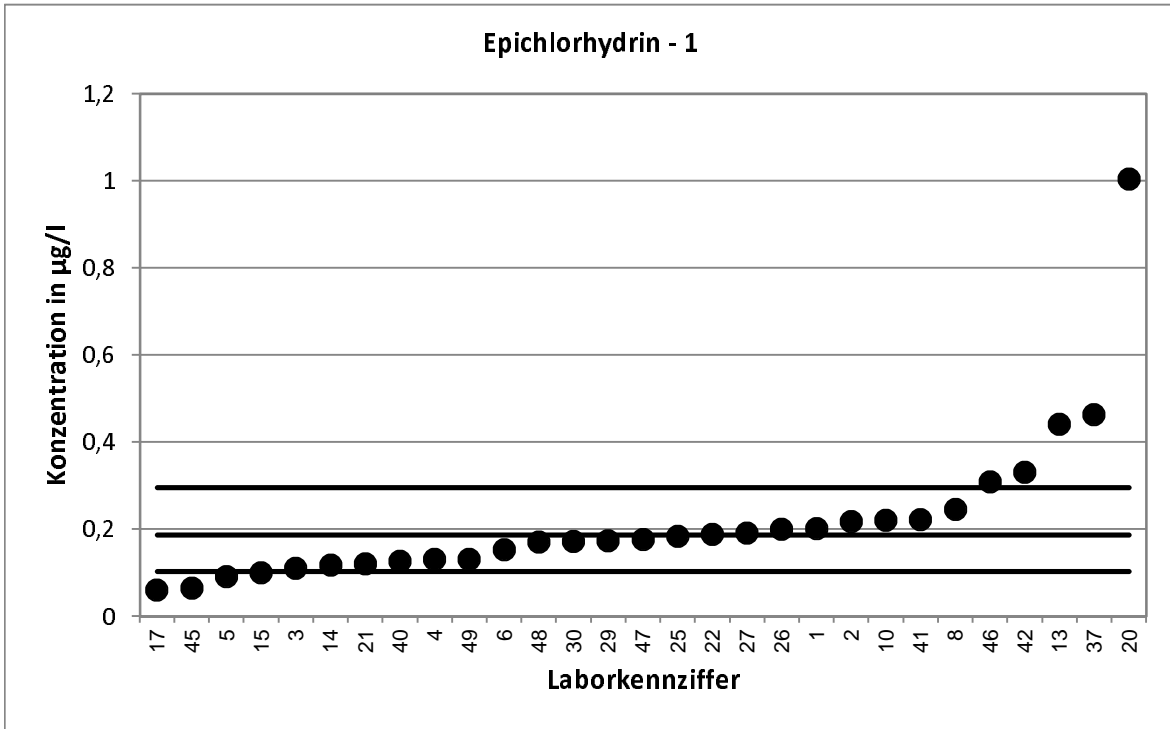
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

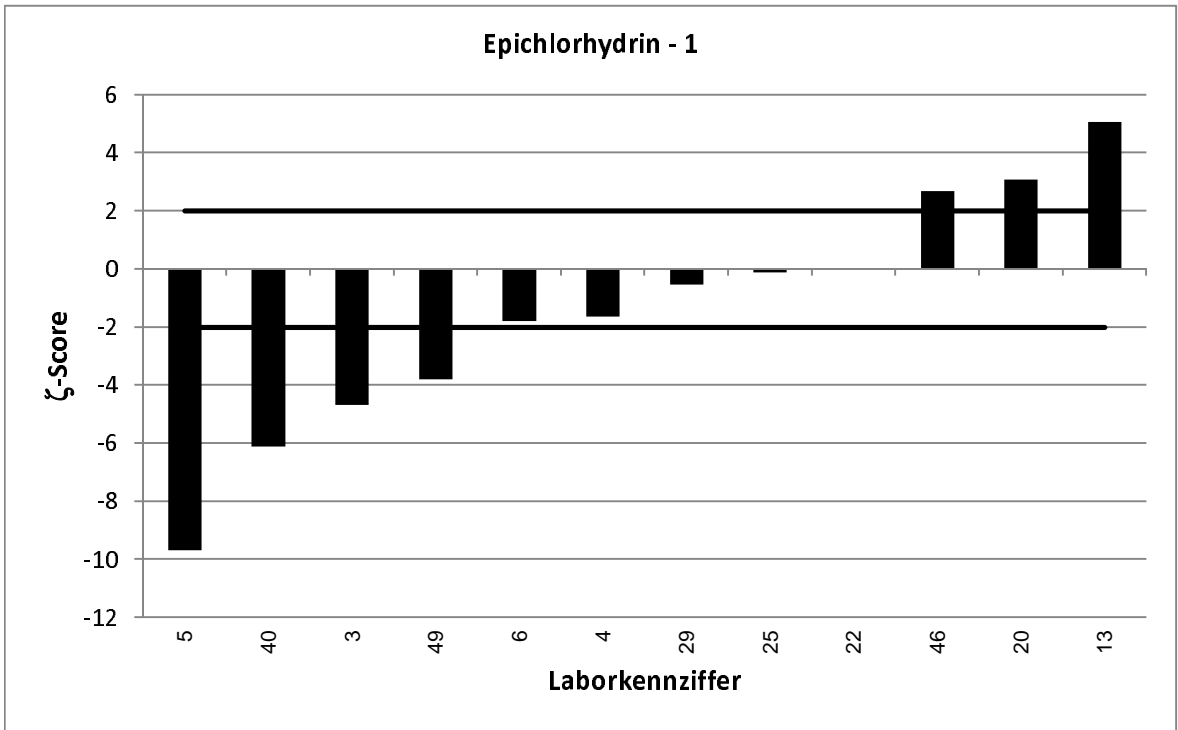
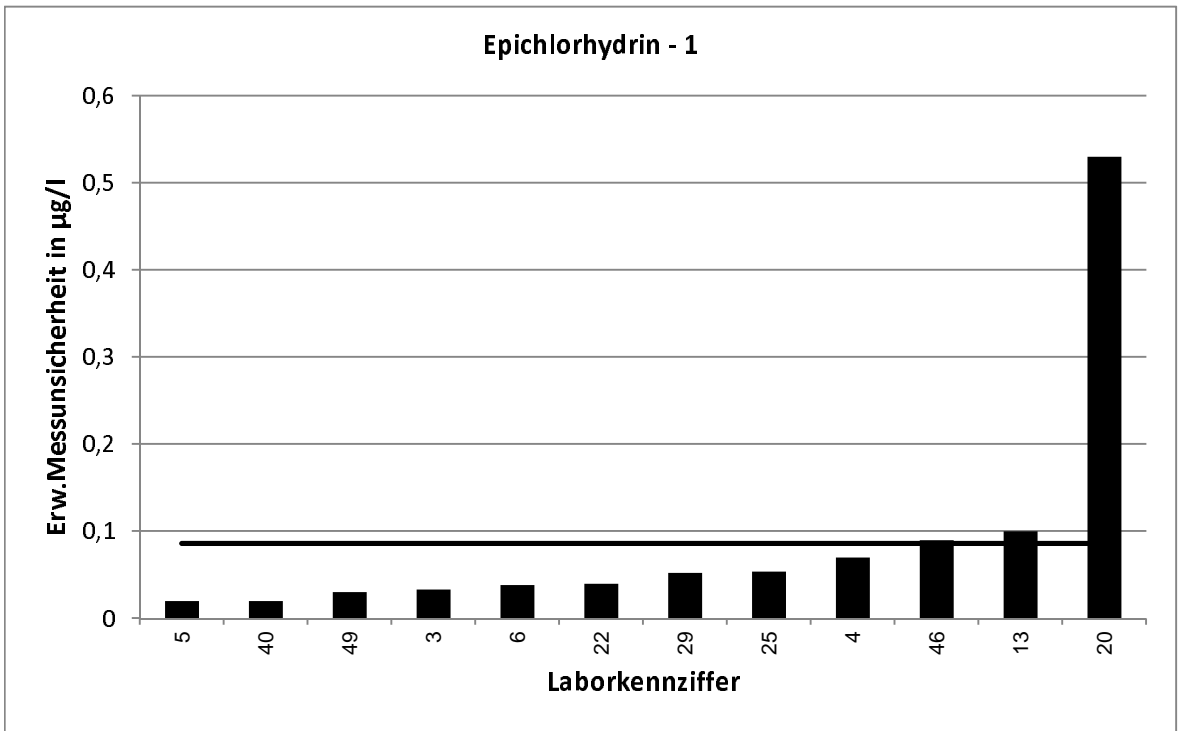




RV 5/12 - TW O5		Epichlorhydrin - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,1871 \pm 0,0013			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,2956			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,1026			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung
1	0,201			0,3	+
2	0,217			0,6	+
3	0,11	0,033	-4,7	-1,8	+
4	0,13	0,07	-1,6	-1,4	+
5	0,09	0,02	-9,7	-2,3	-
6	0,153	0,038	-1,8	-0,8	+
8	0,245			1,1	+
10	0,22			0,6	+
13	0,44	0,1	5,1	4,7	-
14	0,117			-1,7	+
15	0,1			-2,1	-
17	0,06			-3,0	-
20	1,003	0,53	3,1	15,0	-
21	0,12			-1,6	+
22	0,187	0,04	0,0	0,0	+
25	0,184	0,054	-0,1	-0,1	+
26	0,2			0,2	+
27	0,19			0,1	+
29	0,173	0,052	-0,5	-0,3	+
30	0,171			-0,4	+
37	0,462			5,1	-
40	0,126	0,02	-6,1	-1,4	+
41	0,222			0,6	+
42	0,33			2,6	-
45	0,064			-2,9	-
46	0,308	0,09	2,7	2,2	-
47	0,176			-0,3	+
48	0,17			-0,4	+
49	0,13	0,03	-3,8	-1,4	+

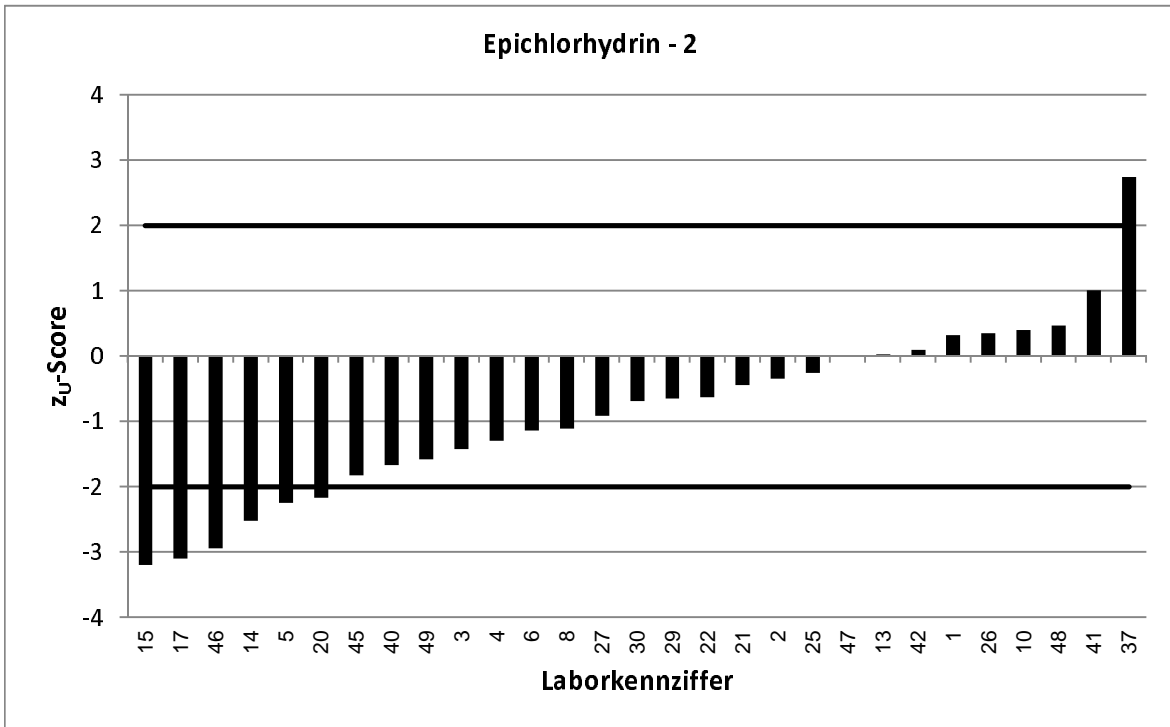
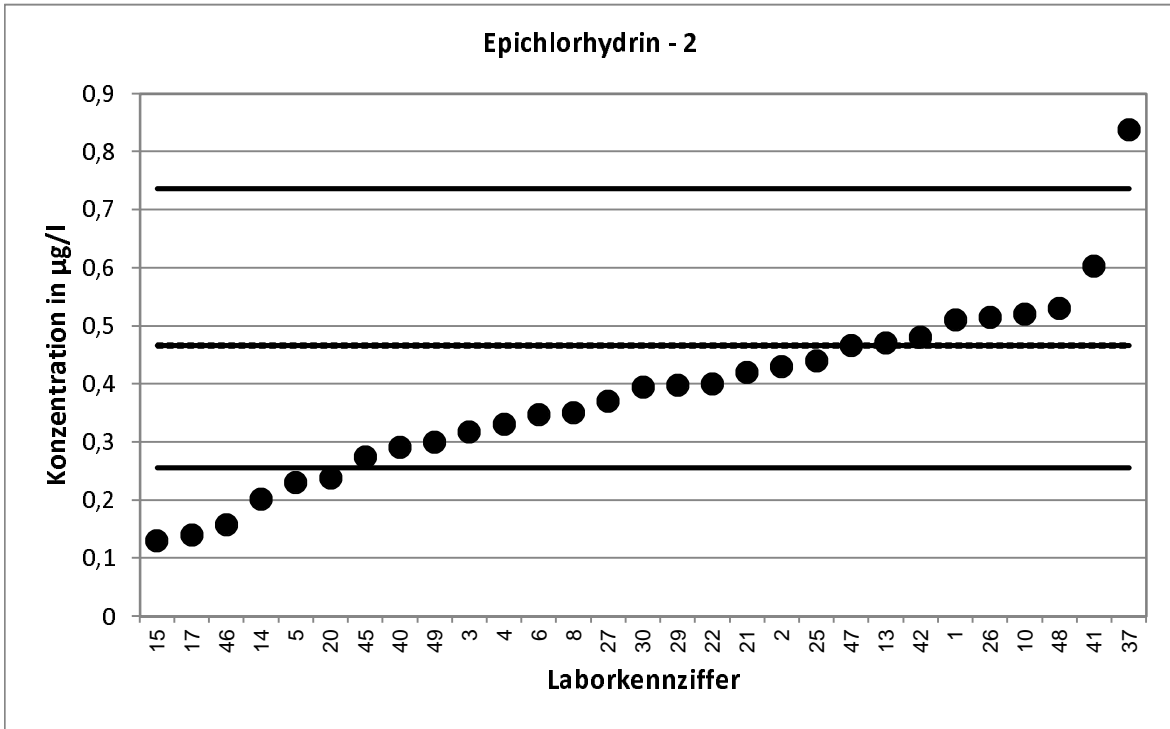
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

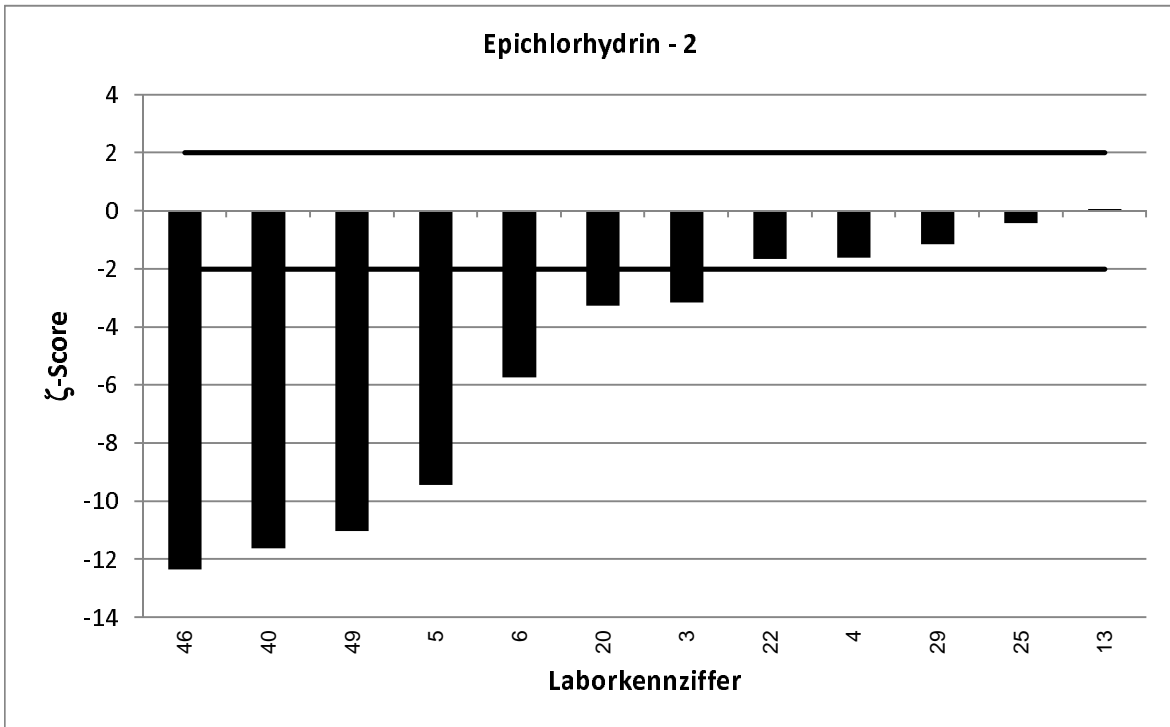
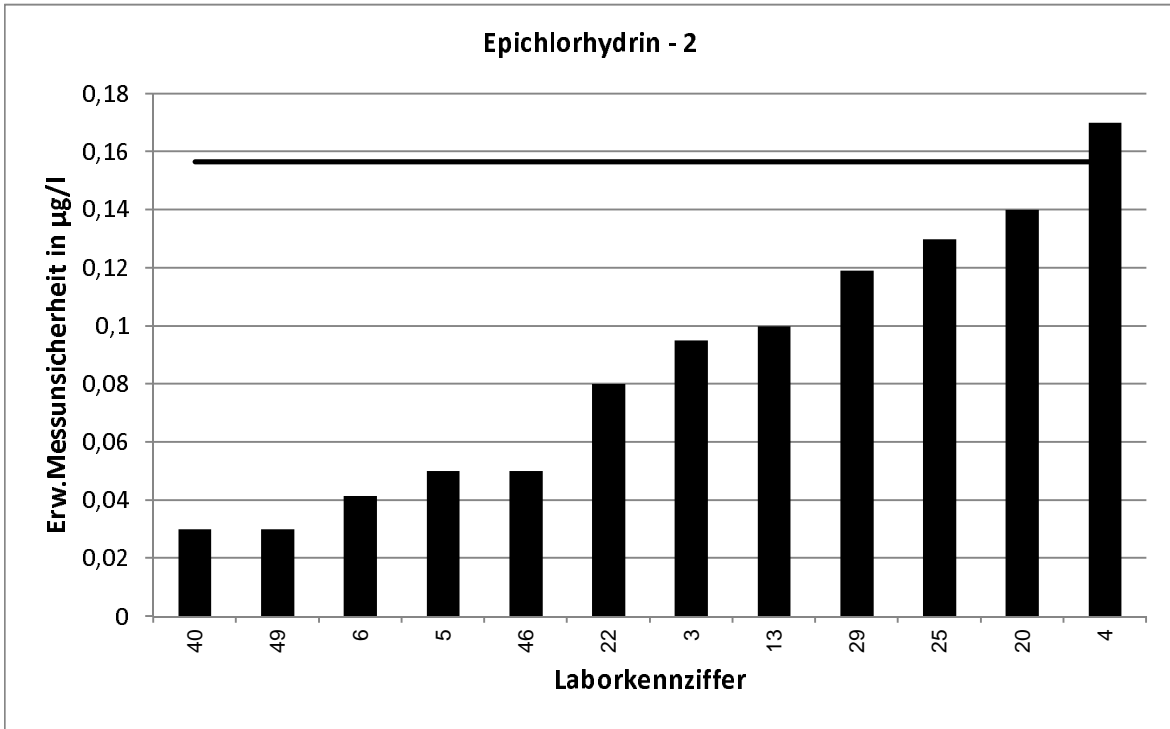




RV 5/12 - TW O5		Epichlorhydrin - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,4663 \pm 0,0032			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		0,7368			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,2556			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung
1	0,51			0,3	+
2	0,43			-0,3	+
3	0,317	0,095	-3,1	-1,4	+
4	0,33	0,17	-1,6	-1,3	+
5	0,23	0,05	-9,4	-2,2	-
6	0,3467	0,042	-5,7	-1,1	+
8	0,35			-1,1	+
10	0,52			0,4	+
13	0,47	0,1	0,1	0,0	+
14	0,201			-2,5	-
15	0,13			-3,2	-
17	0,14			-3,1	-
20	0,238	0,14	-3,3	-2,2	-
21	0,42			-0,4	+
22	0,4	0,08	-1,7	-0,6	+
25	0,439	0,13	-0,4	-0,3	+
26	0,514			0,4	+
27	0,37			-0,9	+
29	0,398	0,119	-1,1	-0,6	+
30	0,394			-0,7	+
37	0,837			2,7	-
40	0,291	0,03	-11,6	-1,7	+
41	0,603			1,0	+
42	0,48			0,1	+
45	0,274			-1,8	+
46	0,157	0,05	-12,3	-2,9	-
47	0,466			0,0	+
48	0,53			0,5	+
49	0,3	0,03	-11,0	-1,6	+

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%





RV 5/12 - TW O5		Epichlorhydrin - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		0,9602 \pm 0,0066			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		1,517			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		0,5263			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung
1	1,023			0,2	+
2	1,03			0,3	+
3	0,759	0,23	-1,7	-0,9	+
4	0,69	0,35	-1,5	-1,2	+
5	0,48	0,1	-9,6	-2,2	-
6	0,8163	0,098	-2,9	-0,7	+
8	0,725			-1,1	+
10	0,97			0,0	+
13	0,83	0,24	-1,1	-0,6	+
14	0,303			-3,0	-
15	0,48			-2,2	-
17	0,23			-3,4	-
20	0,412	0,7	-1,6	-2,5	-
21	0,94			-0,1	+
22	0,833	0,16	-1,6	-0,6	+
25	0,837	0,248	-1,0	-0,6	+
26	0,944			-0,1	+
27	0,76			-0,9	+
29	0,797	0,239	-1,4	-0,8	+
30	0,765			-0,9	+
37	1,159			0,7	+
40	0,705	0,07	-7,3	-1,2	+
41	0,43			-2,4	-
42	0,88			-0,4	+
45	0,591			-1,7	+
46	0,531	0,16	-5,4	-2,0	+
47	0,967			0,0	+
48	1			0,1	+
49	0,69	0,03	-17,6	-1,2	+

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

