

Analytische
Qualitätssicherung
Baden-Württemberg

Sonder-Ringversuch 2000

Parameter: **Chlortoluron**
 Diuron
 Isoproturon
 Bentazon

AQS Baden-Württemberg am
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr und
des Ministeriums Ländlicher Raum
Baden-Württemberg

Verteilung der akzeptablen (mit * versehenen) Werte

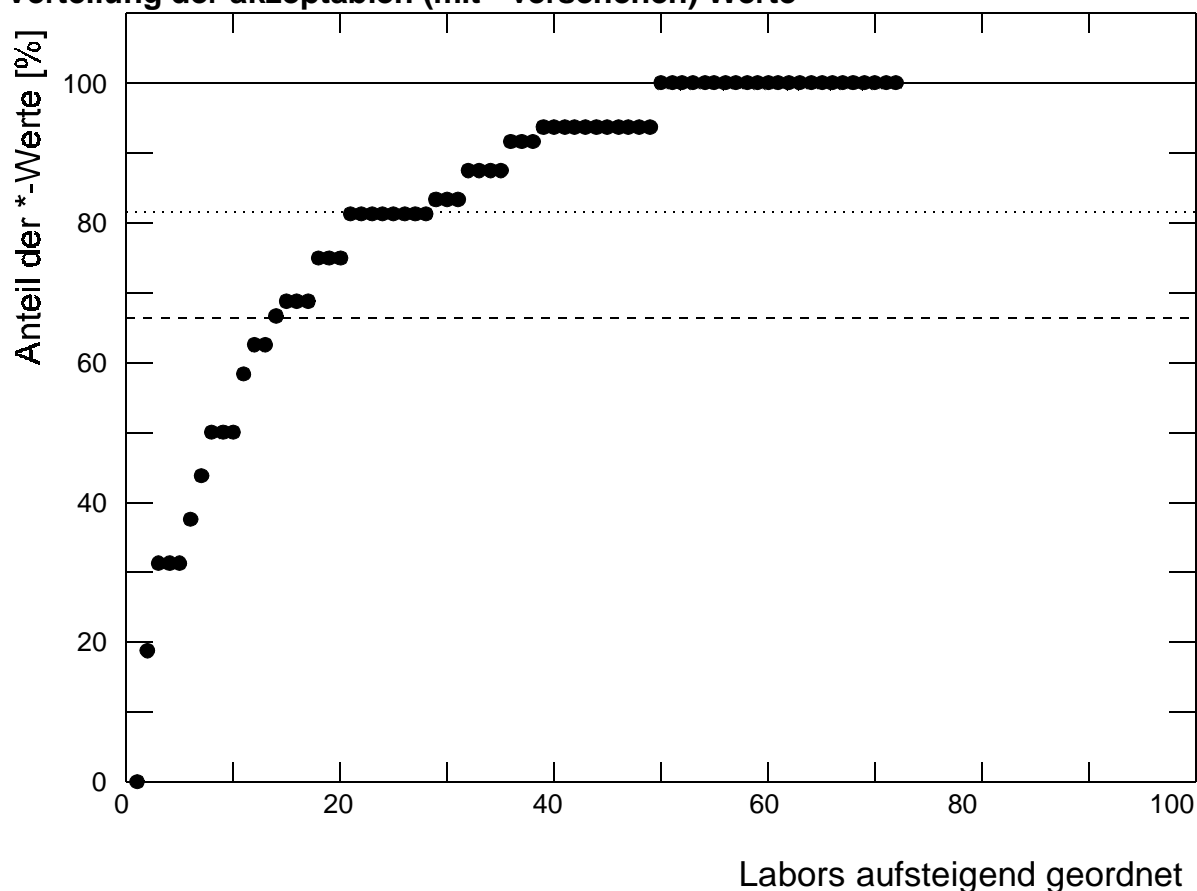


Abb. 1: Verteilung des prozentualen Anteils der akzeptablen Analysenwerte über die beteiligten Laboratorien (aufsteigend geordnet).

75 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 72 Laboratorien Ergebnisse mit 1068 Einzelwerten eingesandt, von denen 871 (entspr. 81,6 %) als akzeptabel bewertet werden konnten.

Bei 23 Laboratorien lagen alle gültigen, abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich. Bei 4 Laboratorien lagen alle Werte im Bereich $\pm 1s$. Davon haben 2 Laboratorien alle vier Parameter untersucht, 2 nur die Phenylharnstoff-PBSM.

Die Grenze für den Erhalt eines Zertifikates lag bei 66,6 %. Es konnten 58 Zertifikate ausgestellt werden.

Zur Bedeutung des Normierungsfaktors

Für jeden Einzelparameter wird aus den Ringversuchsergebnissen ein Normierungsfaktor abgeleitet. Dieser beschreibt die Art der Konzentrationsabhängigkeit der Streuung der Einzelwerte. Er bewegt sich im allgemeinen zwischen den Grenzen 0 und 1 mit der folgenden Bedeutung (s.a. Wagner, R.J.: Ringversuche im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung, tm - Techn. Messen 59, 167-172 (1992)):

- 0: im vorliegenden Arbeitsbereich ist der Variationskoeffizient (die relative Standardabweichung) konstant, d.h. unabhängig vom jeweiligen Konzentrationsniveau.
- 1: im vorliegenden Arbeitsbereich ist die absolute Standardabweichung unabhängig vom Konzentrationsniveau.

Zahlenwerte zwischen diesen Grenzen charakterisieren entsprechend dazwischen liegende Sachverhalte. Negative Werte für den Normierungsfaktor werden gelegentlich dann beobachtet, wenn die Proben zur Bestimmung stark verdünnt werden müssen und der dabei sich ergebende Fehler den methodisch bedingten überwiegt oder die Bestimmung aus anderen Gründen bei höheren Konzentrationen ungenauer wird.

Qualitätsprüfung der Datensätze

Zur Bewertung der Qualität der mit mindestens 3 Messwerten besetzten Datensätze der einzelnen Parameter lassen sich durch Ausgleichsrechnung (unter Minimierung der Summe der Quadrate der - entsprechend dem Normierungsfaktor - gewichteten relativen Abweichungen von den Vorgabewerten) unter Zugrundelegung einer Ursprungsgeraden die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren und die zugehörigen Korrelationskoeffizienten berechnen. Diese Ergebnisse sind - einschließlich der ermittelten Vertrauensgrenzen - bei den einzelnen Parametern jeweils in einem Standarddiagramm wiedergegeben (Korrelationskoeffizient aufgetragen über dem Proportionalitätsfaktor). Diese Standarddiagramme ermöglichen auch einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der analytischen Praxis in den vorliegenden Arbeitsbereichen untereinander: je kleiner das durch die Vertrauensgrenzen gebildete Rechteck, desto besser "bestimmbar" ist der betreffende Parameter. Ein gegebener Datensatz ist nun um so "besser", je näher der Proportionalitätsfaktor und der Korrelationskoeffizient, die neben den Vorgabewerten auch auf den Ergebnisblättern individuell ausgewiesen sind, beim Wert 1 liegen.

Ein Proportionalitätsfaktor, der bei einem "guten" Korrelationskoeffizienten außerhalb des Vertrauensbereiches liegt, kann einen Kalibrierfehler signalisieren.

Ein Korrelationskoeffizient, der die Vertrauensgrenze nicht erreicht, deutet auf stärkere und unsystematische Schwankungen der Einzelergebnisse hin.

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

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse

Bei der methodenbezogenen Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Parameter bedeutet "zu wenig" und "zu viel", dass diese Werte außerhalb der Ausschlussgrenzen liegen und daher nicht akzeptabel sind. Unter "richtig" sind die Werte erfasst, die innerhalb des Vertrauensbandes der einfachen relativen Standardabweichung liegen. Werte zwischen diesem Band und der unteren bzw. oberen Ausschlussgrenze finden sich in den Spalten "wenig" bzw. "viel". In der graphischen Darstellung sind von den Methoden mit einem Anteil $\geq 5\%$ die prozentualen Anteile in diesen Bereichen als Balken dargestellt.

Sollwerte

Aufgrund eigener Analysen und aus den Ergebnissen der Ringversuchsteilnehmer konnte festgestellt werden, dass das verwendete Grundwasser die gesuchten PSM nicht enthielt.

Auch die mittlere Wiederfindung bezogen auf die Aufstockungen - errechnet aus den Mittelwerten der „guten“ Labors lag nahe bei 100%.

Als Sollwerte wurden daher die Aufstockungen herangezogen.

Chlortoluron

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

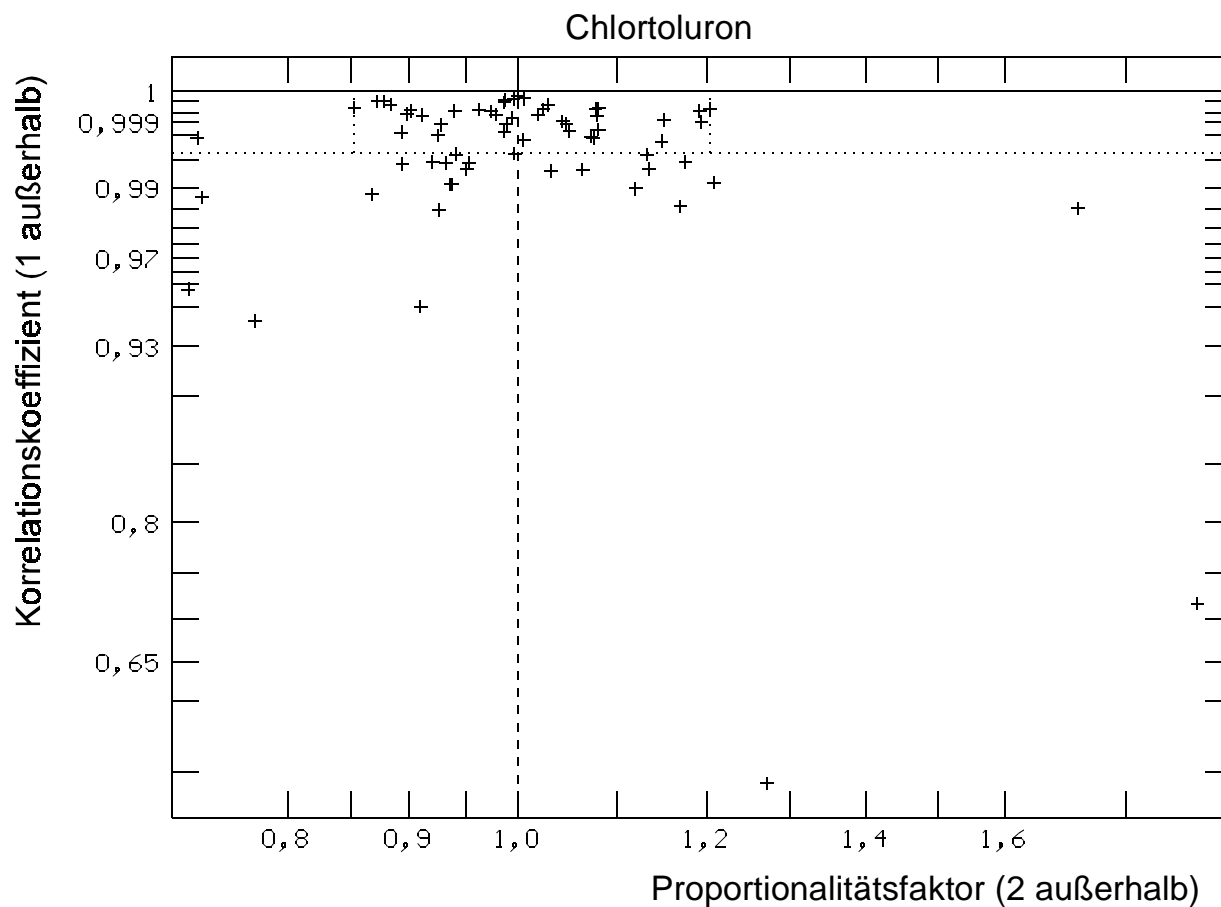


Abb. 2: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,049).

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

Proportionalitätsfaktor: $0,8533 \leq F_p \leq 1,2033$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99583$

Der Median der Ergebnisse weicht mit -0,36 % nur sehr wenig vom Vorgabewert ab.

Chlortoluron

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

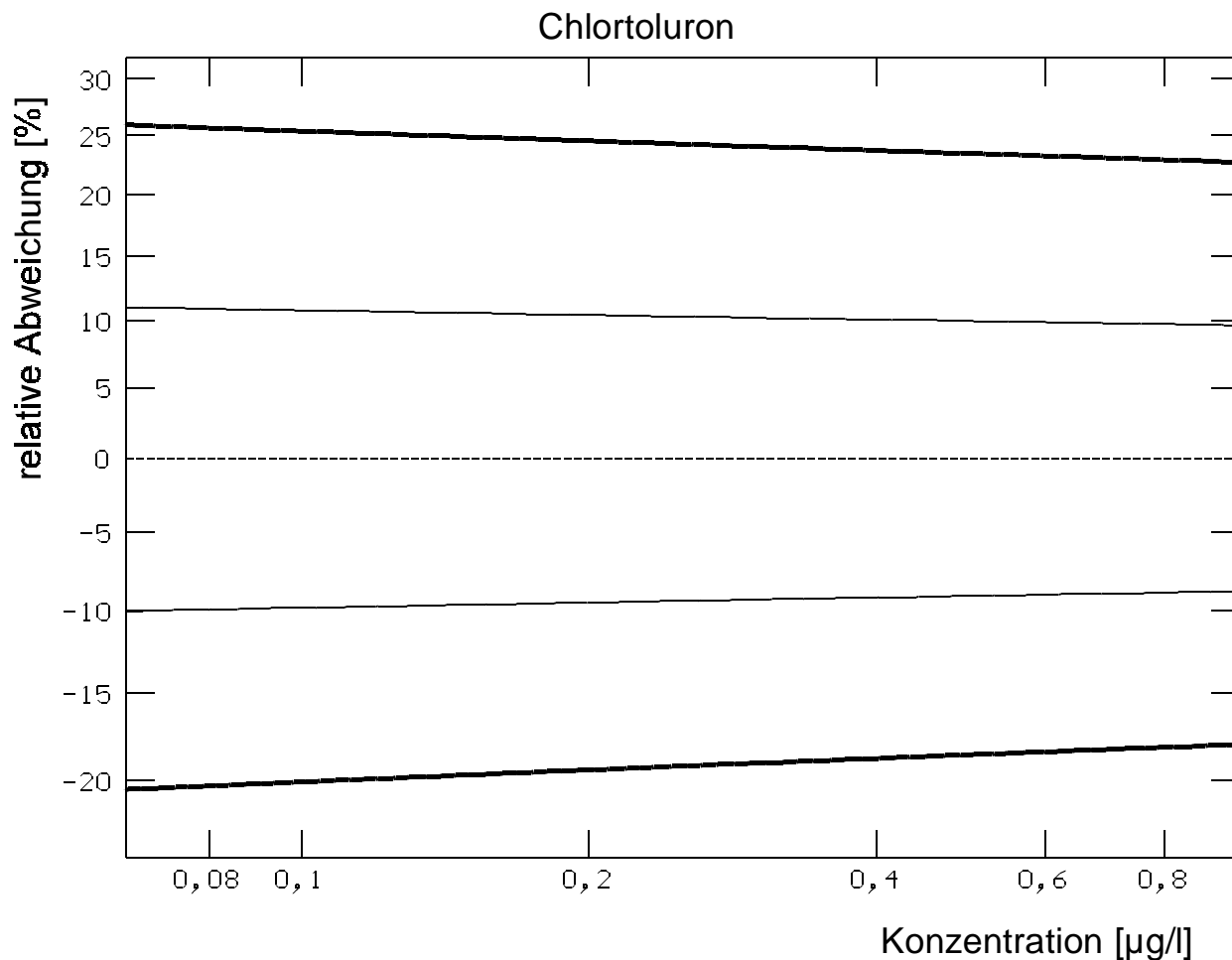


Abb. 3: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,049).

Ausgeschlossene Werte: 52 von 280, entspr. 18,6 %
davon 30 zu niedrig und 22 zu hoch.

Chlortoluron

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Grenze	obere Grenze
1	0,082	0,065	0,103
2	0,121	0,097	0,151
3	0,161	0,129	0,201
4	0,254	0,205	0,316
5	0,355	0,288	0,440
6	0,558	0,455	0,688
7	0,765	0,626	0,941

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse¹

Chlortoluron	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-An- teil [%]
Andere Methode	0	0	0	0	4	
	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	1,4
HPLC/UV SPE	25	30	108	36	13	
F12 %	11,8	14,2	50,9	17,0	6,1	75,7
HPLC/UV LLE	0	7	20	1	0	
%	0,0	25,0	71,4	3,6	0,0	10,0
GC-MS SPE	3	4	14	2	5	
%	10,7	14,3	50,0	7,1	17,9	10,0
GC-MS LLE	1	1	1	1	0	
%	25,0	25,0	25,0	25,0	0,0	1,4
LC-MS SPE	1	2	1	0	0	
	25,0	50,0	25,0	0,0	0,0	1,4
Summe	30	44	144	40	22	
%	10,7	15,7	51,4	14,3	7,9	

SPE = Festphasenextraktion; LLE = Flüssig-flüssig-Extraktion

¹Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.

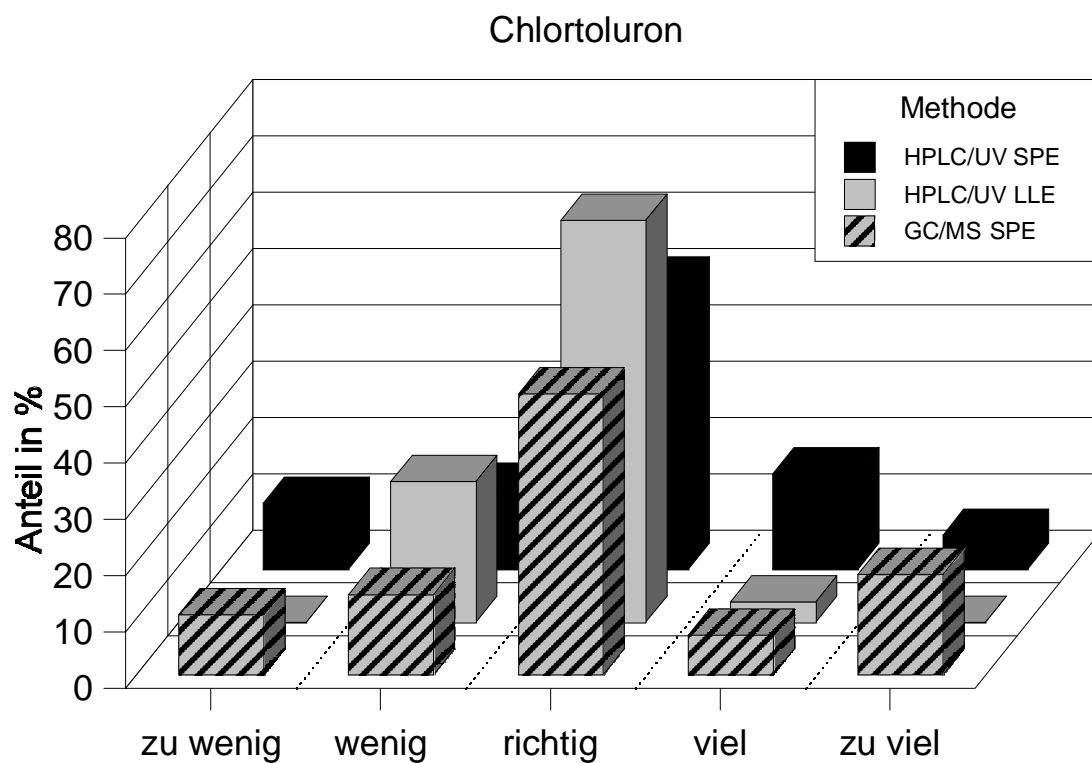


Abb. 4: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 10\%$.

Bemerkungen:

Die Unterschiede sind angesichts der geringen Zahl an Werten nicht signifikant.

Diuron

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

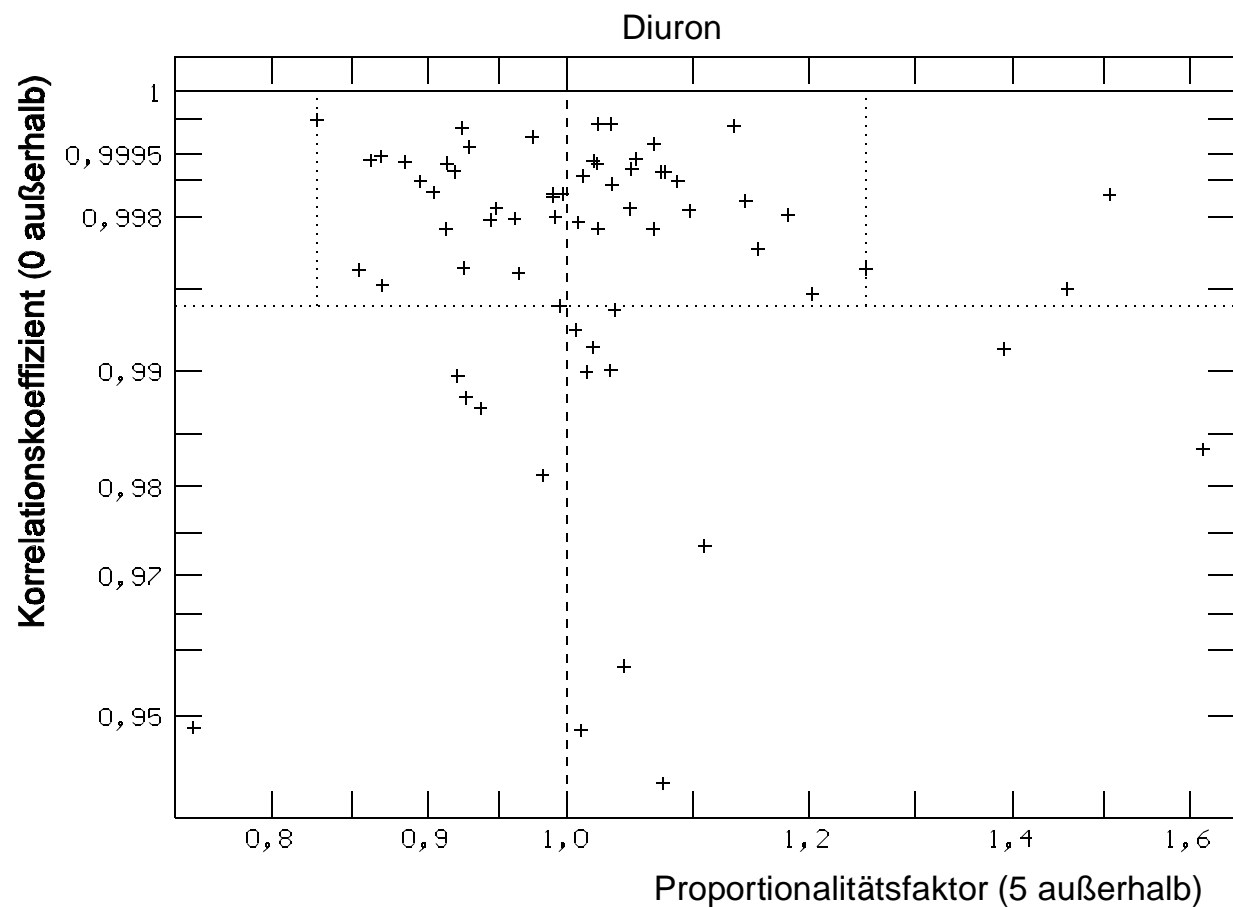


Abb. 5: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: -0,089).

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

Proportionalitätsfaktor: $0,8281 \leq F_p \leq 1,2533$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99408$

Der Median der Ergebnisse weicht mit -0,75 % nur sehr wenig vom Vorgabewert ab.

Diuron

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

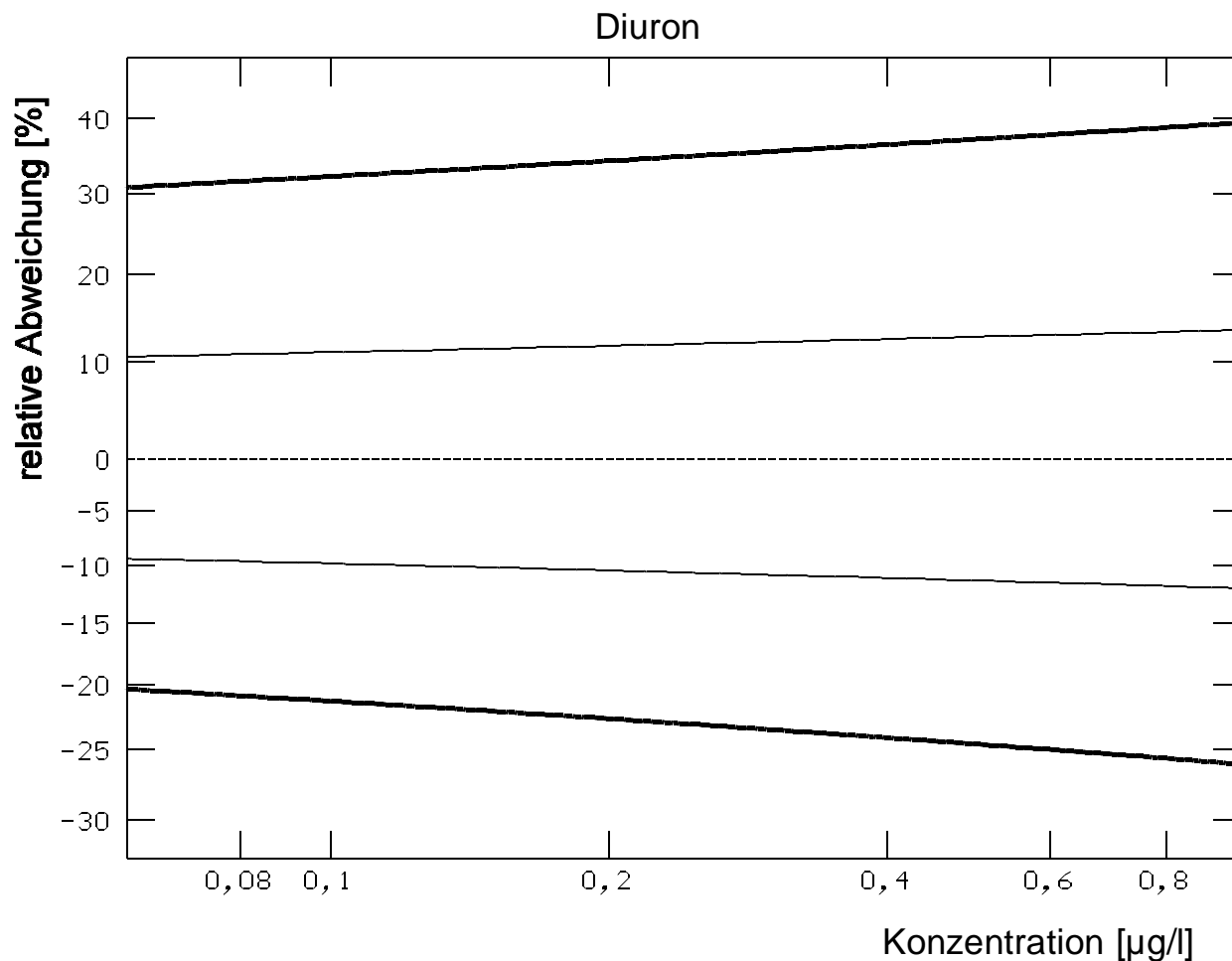


Abb. 6: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: -0,089).

Ausgeschlossene Werte: 41 von 280, entspr. 14,6 %
davon 15 zu niedrig und 26 zu hoch.

Bei der statistischen Auswertung wurde eine geringe, umgekehrte Abhängigkeit der Abweichungen von der Konzentration gefunden.

Diuron

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Grenze	obere Grenze
1	0,076	0,060	0,100
2	0,129	0,101	0,172
3	0,152	0,118	0,203
4	0,252	0,194	0,340
5	0,368	0,280	0,501
6	0,551	0,414	0,758
7	0,765	0,570	1,060

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse²

Diuron	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-An- teil [%]
Andere Methode	0	0	0	0	4	
	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	1,4
HPLC/UV SPE	13	27	124	24	20	
F12 %	6,3	13,0	59,6	11,5	9,6	74,3
HPLC/UV LLE	0	5	19	4	0	
%	0,0	17,9	67,9	14,3	0,0	10,0
GC-MS SPE	2	1	18	5	2	
%	7,1	3,6	64,3	17,9	7,1	10,0
GC-MS LLE	0	3	1	0	0	
%	0,0	75,0	25,0	0,0	0,0	1,4
LC-MS SPE	0	2	5	1	0	
	0,0	25,0	62,5	12,5	0,0	2,9
Summe	15	38	167	34	26	
%	5,4	13,6	59,6	12,1	9,3	

SPE = Festphasenextraktion; LLE = Flüssig-flüssig-Extraktion

²Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

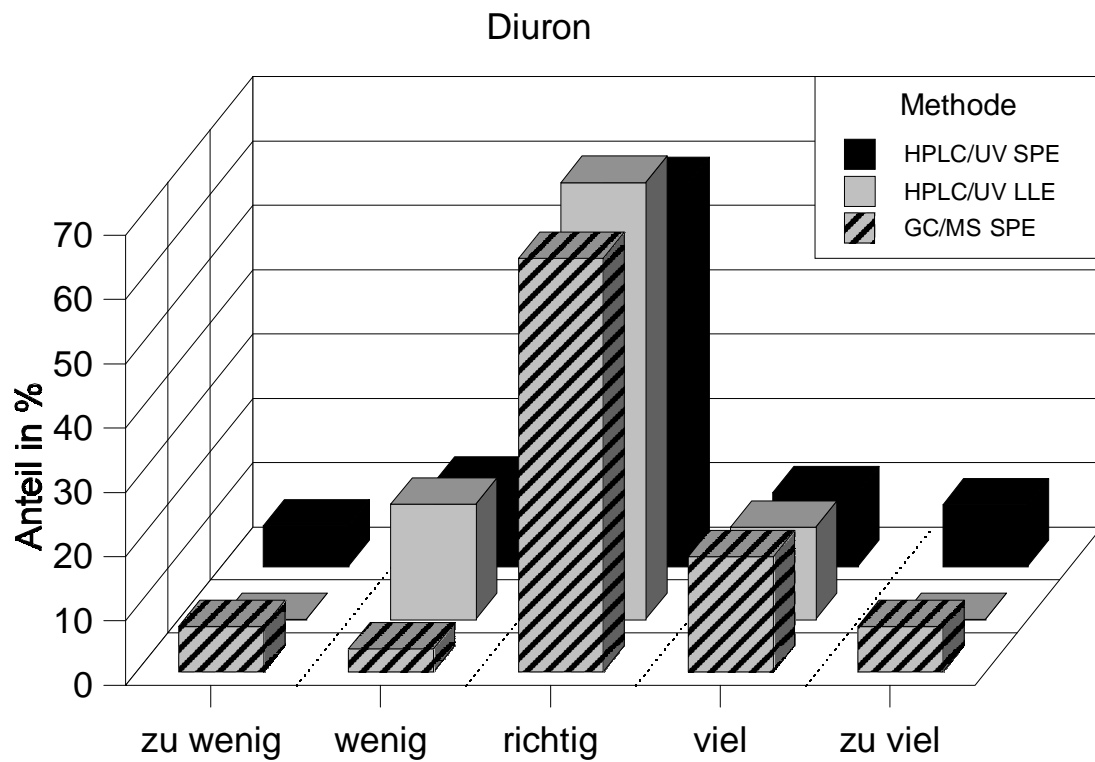


Abb. 7: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 10\%$.

Bemerkungen:

Die Unterschiede sind angesichts der geringen Zahl an Werten nicht signifikant.

Isoproturon

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

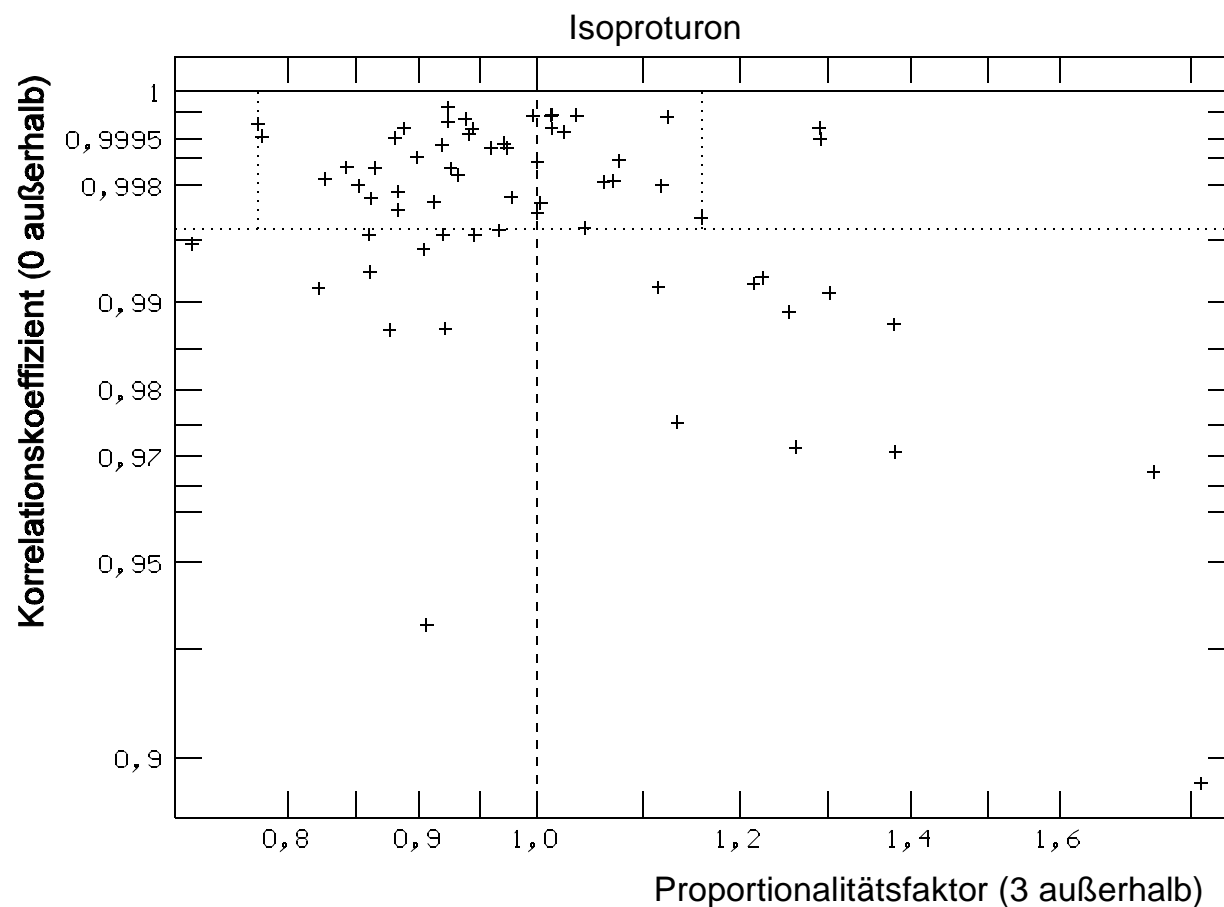


Abb. 8: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,000).

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

Proportionalitätsfaktor: $0,7784 \leq F_p \leq 1,1595$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99575$

Der Median der Ergebnisse weicht um -3,5 % vom Vorgabewert ab.

Isoproturon

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

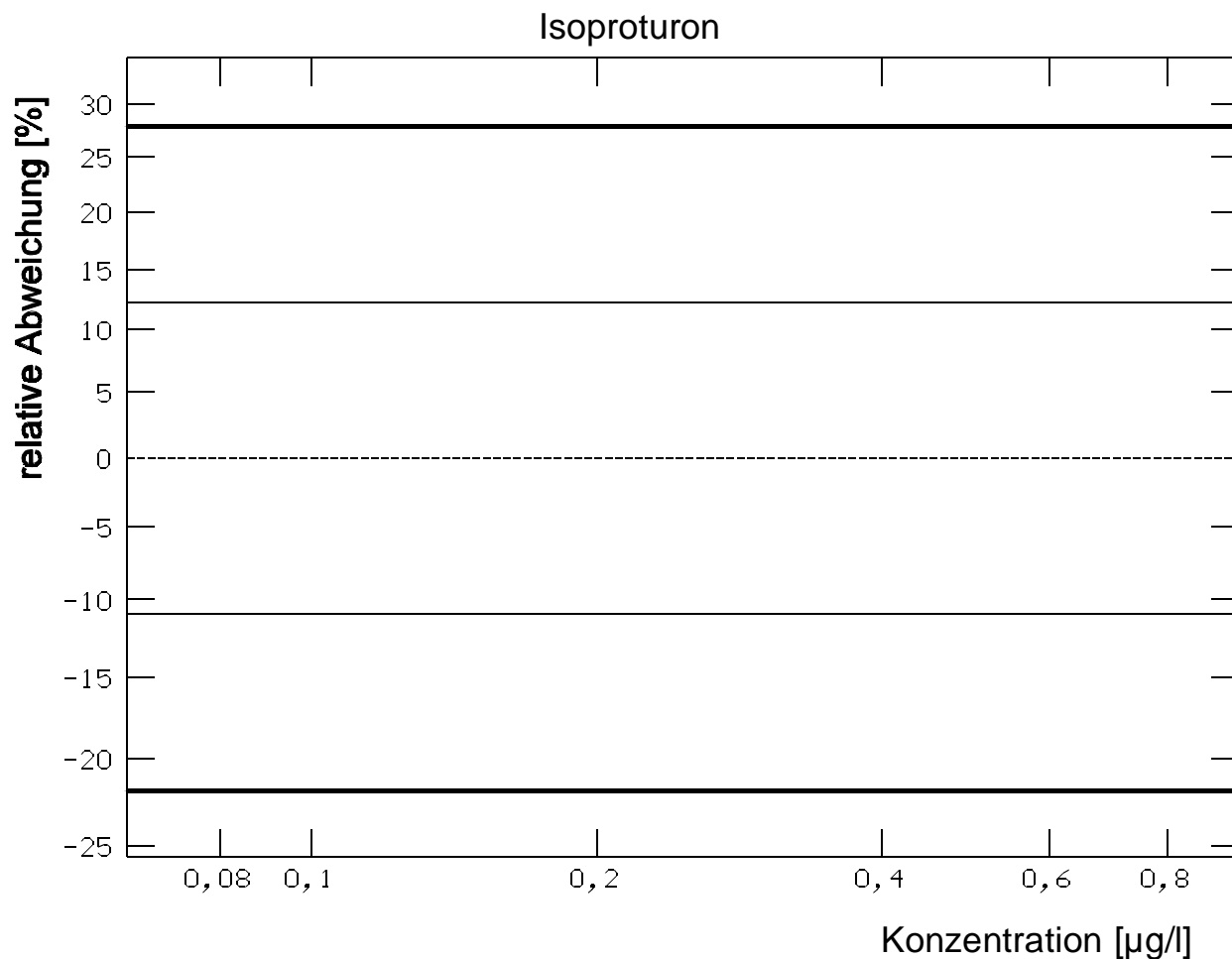


Abb. 9: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,000).

Ausgeschlossene Werte: 46 von 276, entspr. 16,7 %
davon 18 zu niedrig und 28 zu hoch.

Isoproturon

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Grenze	obere Grenze
1	0,080	0,063	0,102
2	0,102	0,080	0,130
3	0,192	0,150	0,245
4	0,284	0,222	0,363
5	0,350	0,273	0,447
6	0,555	0,434	0,709
7	0,760	0,594	0,971

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse³

Isoproturon	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-An- teil [%]
Andere Methode	0	1	4	1	6	
	0,0	8,3	33,3	8,3	50,0	4,3
HPLC/UV SPE	13	41	108	21	17	
F12 %	6,5	20,5	54,0	10,5	8,5	72,5
HPLC/UV LLE	2	8	15	2	1	
%	7,1	28,6	53,6	7,1	3,6	10,1
GC-MS SPE	2	3	14	5	4	
%	7,1	10,7	50,0	17,9	14,3	10,1
GC-MS LLE	0	3	1	0	0	
%	0,0	75,0	25,0	0,0	0,0	1,4
LC-MS SPE	1	2	1	0	0	
	25,0	50,0	25,0	0,0	0,0	1,4
Summe	18	58	143	29	28	
%	6,5	21,0	51,8	10,5	10,1	

SPE = Festphasenextraktion; LLE = Flüssig-flüssig-Extraktion

³Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

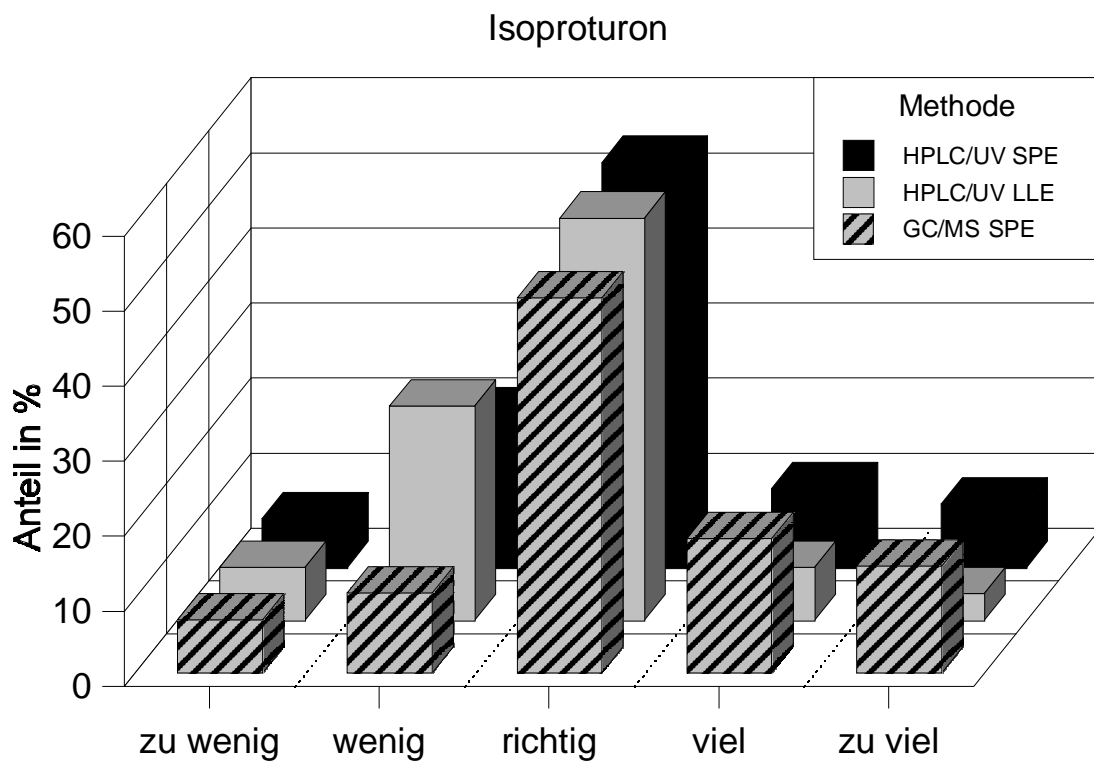


Abb. 10: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 10\%$.

Bemerkungen:

Die Unterschiede sind angesichts der geringen Zahl an Werten nicht signifikant.

Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

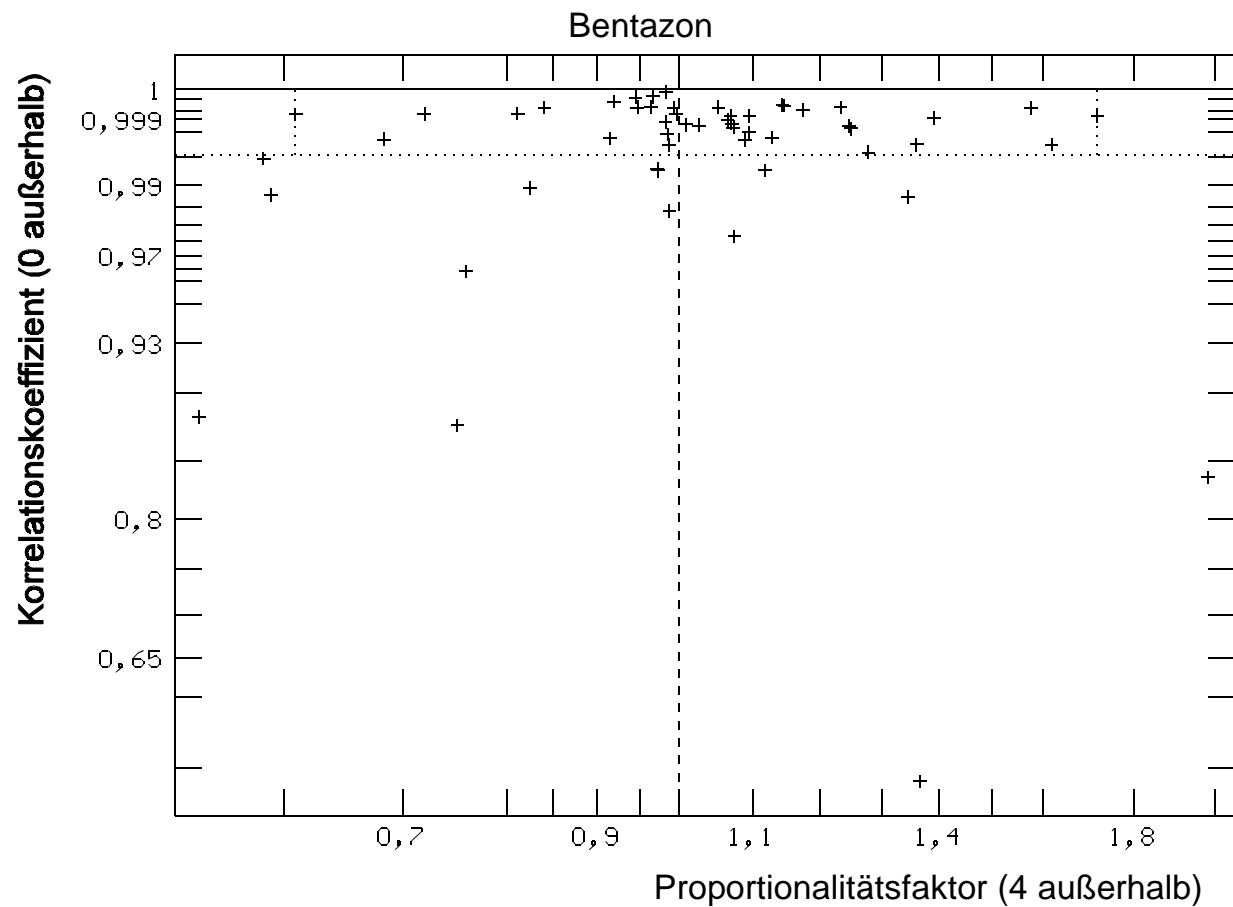


Abb. 11: Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,049).

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

Proportionalitätsfaktor: $0,6092 \leq F_p \leq 1,7172$

Korrelationskoeffizient: $r \geq 0,99534$

Der Median der Ergebnisse weicht um +2,89 % vom Vorgabewert ab.

Bentazon

Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

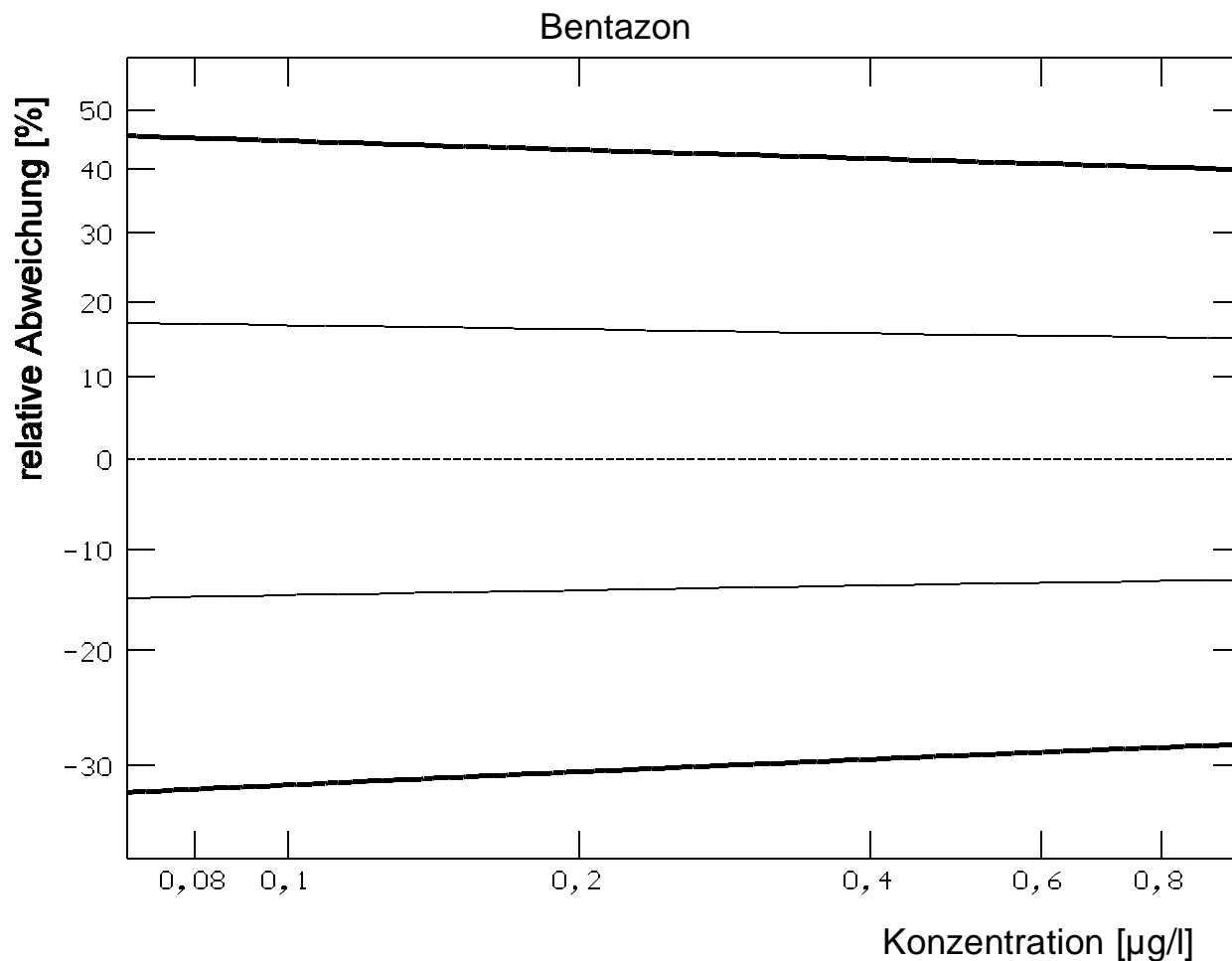


Abb. 12: Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,049).

Ausgeschlossene Werte: 58 von 232, entspr. 25,0 %
davon 23 zu niedrig und 35 zu hoch.

Bentazon

Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:

(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Grenze	obere Grenze
1	0,085	0,058	0,123
2	0,109	0,075	0,158
3	0,153	0,106	0,220
4	0,258	0,180	0,368
5	0,370	0,261	0,525
6	0,548	0,389	0,773
7	0,775	0,554	1,088

Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse⁴

Bentazon	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	0	0	3	1	
	0,0	0,0	0,0	75,0	25,0	1,7
HPLC/UV SPE	10	10	42	16	10	
F12 %	11,4	11,4	47,7	18,2	11,4	37,9
HPLC/UV LLE	2	4	9	0	1	
%	12,5	25,0	56,3	0,0	6,3	6,9
GC-MS SPE	7	7	50	18	22	
F14 %	6,7	6,7	48,1	17,3	21,2	44,8
GC-MS LLE	4	0	14	1	1	
%	20,0	0,0	70,0	5,0	5,0	8,6
Summe	23	21	115	38	35	
%	9,9	9,1	49,6	16,4	15,1	

SPE = Festphasenextraktion; LLE = Flüssig-flüssig-Extraktion

⁴Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder .

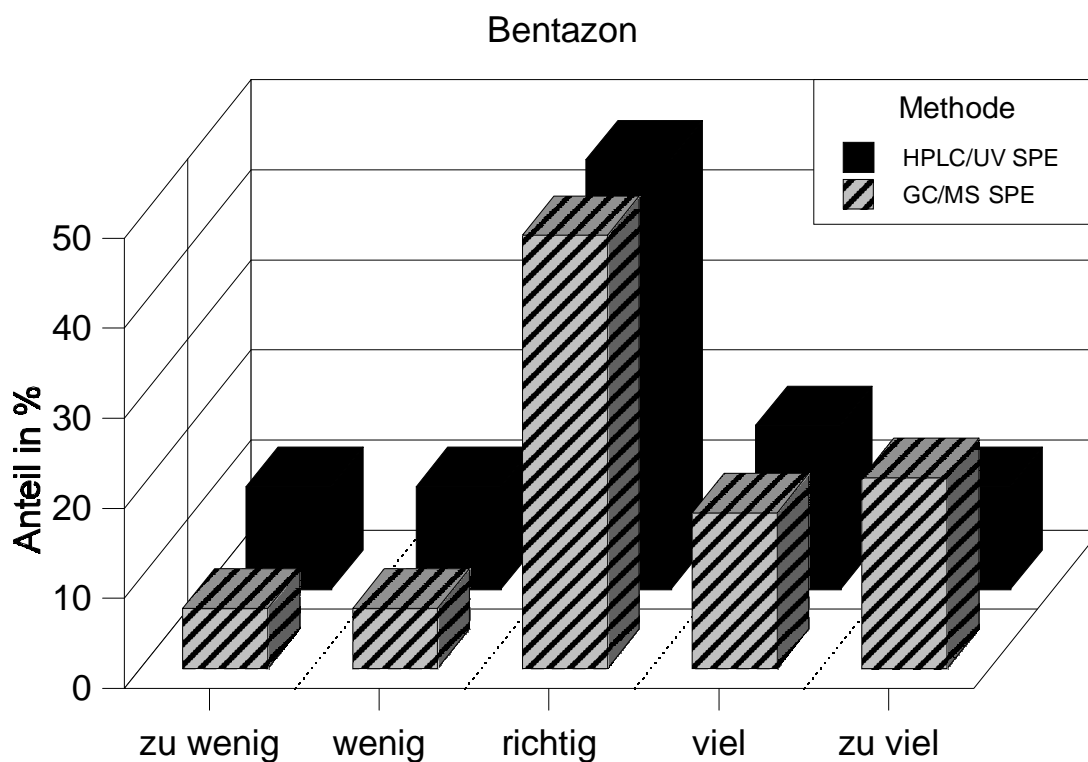


Abb. 13: Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil $\geq 10\%$.

Bemerkungen:

Die Unterschiede sind angesichts der geringen Zahl an Werten nicht signifikant.

Parameterübergreifende Bewertung

Normierungskoeffizienten

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

Parameter	Normierungskoeffizient
Chlortoluron	0,049
Diuron	-0,089
Isoproturon	0,000
Bentazon	0,049

Für alle Parameter wurde nur eine sehr geringfügige Abhängigkeit der Variationskoeffizienten von der Konzentration festgestellt.

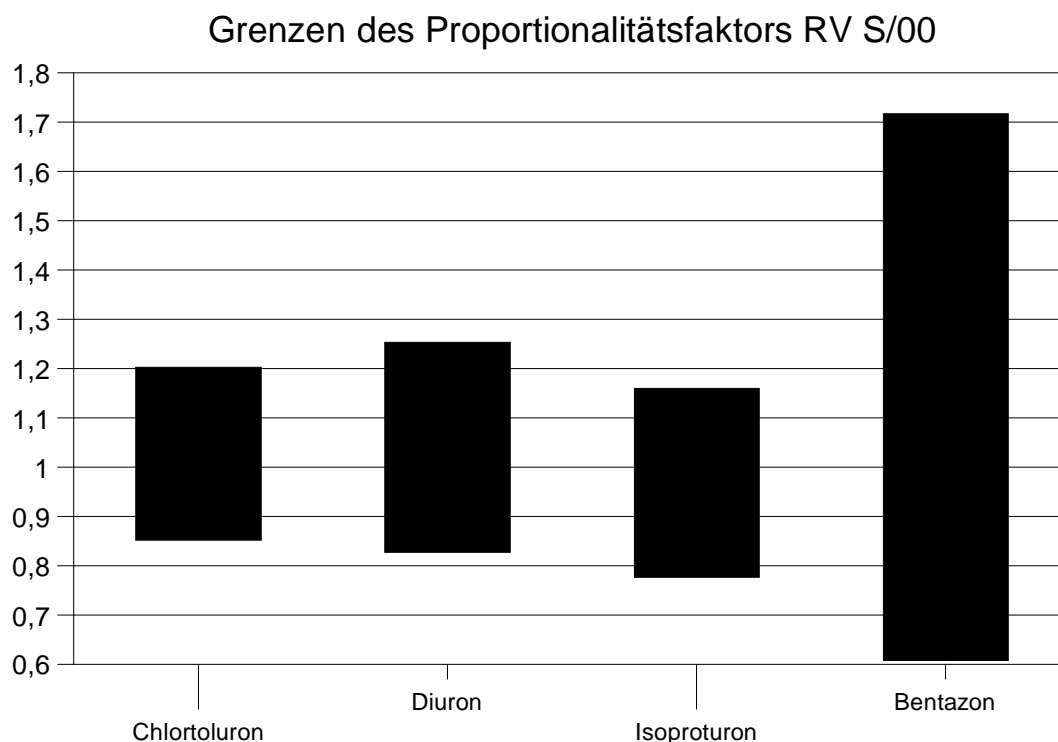
Proportionalitätsfaktoren

Abb. 14: Grenzen der Proportionalitätsfaktoren im Ringversuch S/2000 .

Die aus den Ringversuchsdaten ermittelten Grenzen für die Proportionalitätsfaktoren, die zur Auswahl der „guten“ Laboratorien herangezogen wurden, spiegeln die Schwankungen der Richtigkeit der Analyseergebnisse der „guten Labors“ wider. Je größer die Spanne dieser Grenzen ist, desto mehr streut die mittlere Wiederfindung der zu analysierenden Parameter zwischen den Laboratorien. Bei diesem Ringversuch ergaben sich die in Abb. 14 in einer Übersicht dargestellten Werte.

Bei den Phenylharnstoff-PBSM zeigten sich deutlich geringere Schwankungen als bei der Parameter Bentazon.

Korrelationskoeffizienten

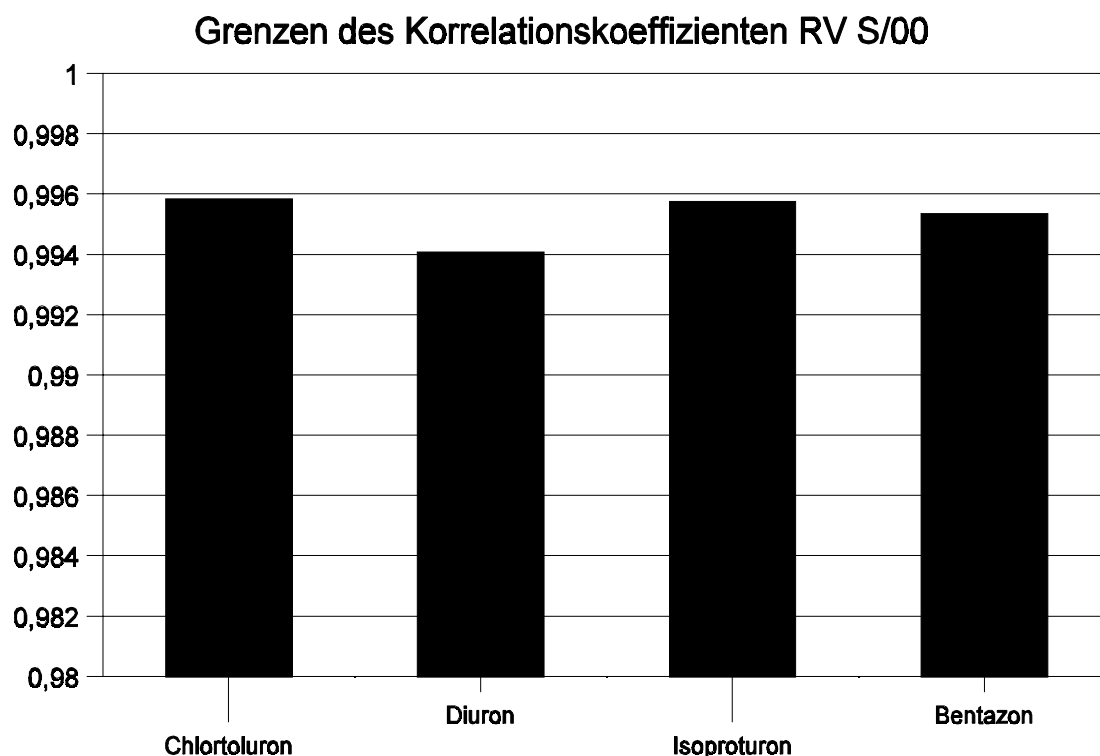


Abb. 15: Grenzen des Korrelationskoeffizienten im Ringversuch S/2000.

Die im Ringversuch ermittelten Grenzen für die Korrelationskoeffizienten spiegeln die Präzision wider, mit der die „guten“ Laboratorien in der Lage waren, den entsprechenden Parameter zu bestimmen. In Abb. 15 sind diese Grenzen für den vorliegenden Ringversuch dargestellt.

Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass sich hier beim Bentazon keine Unterschiede zu den anderen Parametern zeigten.

Dies bedeutet, dass sich die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Bentazon hauptsächlich auf die Kalibrierung oder Wiederfindung, weniger jedoch auf die Präzision der Analytik beziehen.

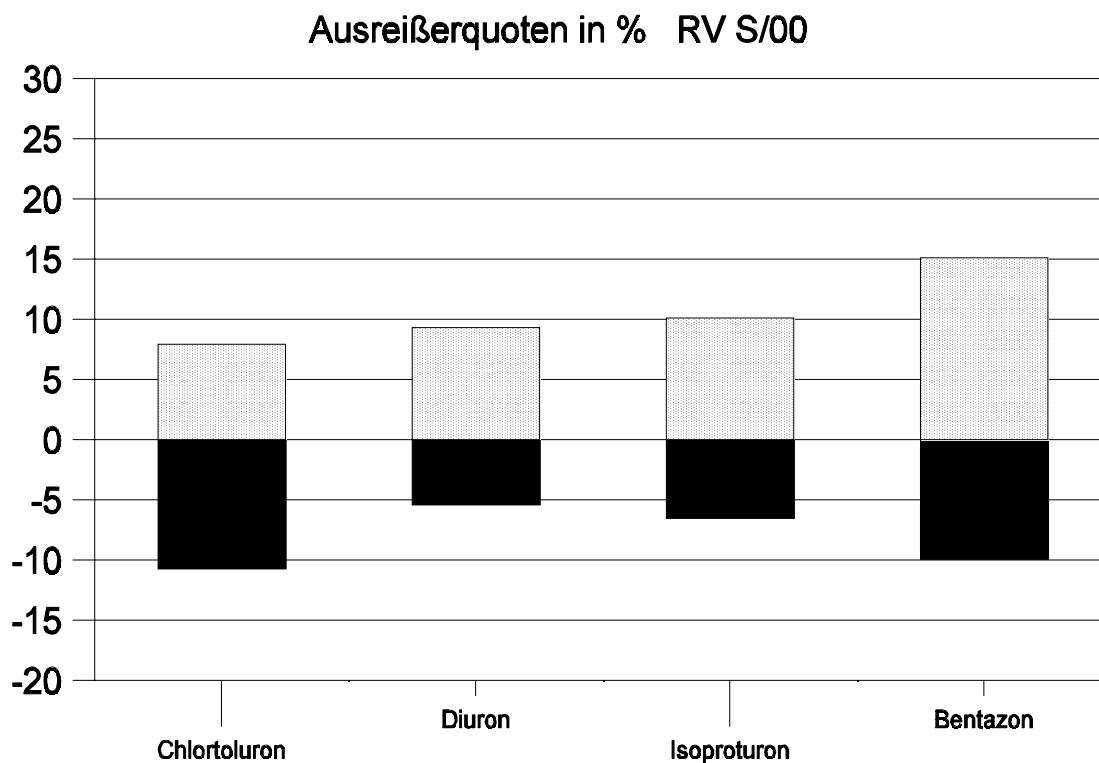
Ausreißerquoten

Abb. 16: Ausreißerquoten im Ringversuch S/2000 im Vergleich

In Abb. 16 sind die Ausreißerquoten bei den verschiedenen Parametern dargestellt. Die hellen Balken repräsentieren Ausreißer durch Überbefunde, die dunklen die durch Minderbefunde.

Hier zeigt sich beim Bentazon wieder eine größere Spanne, die auf die größere Schwierigkeit der Bestimmung dieses Parameters schließen lässt.

Ausschlussgrenzen

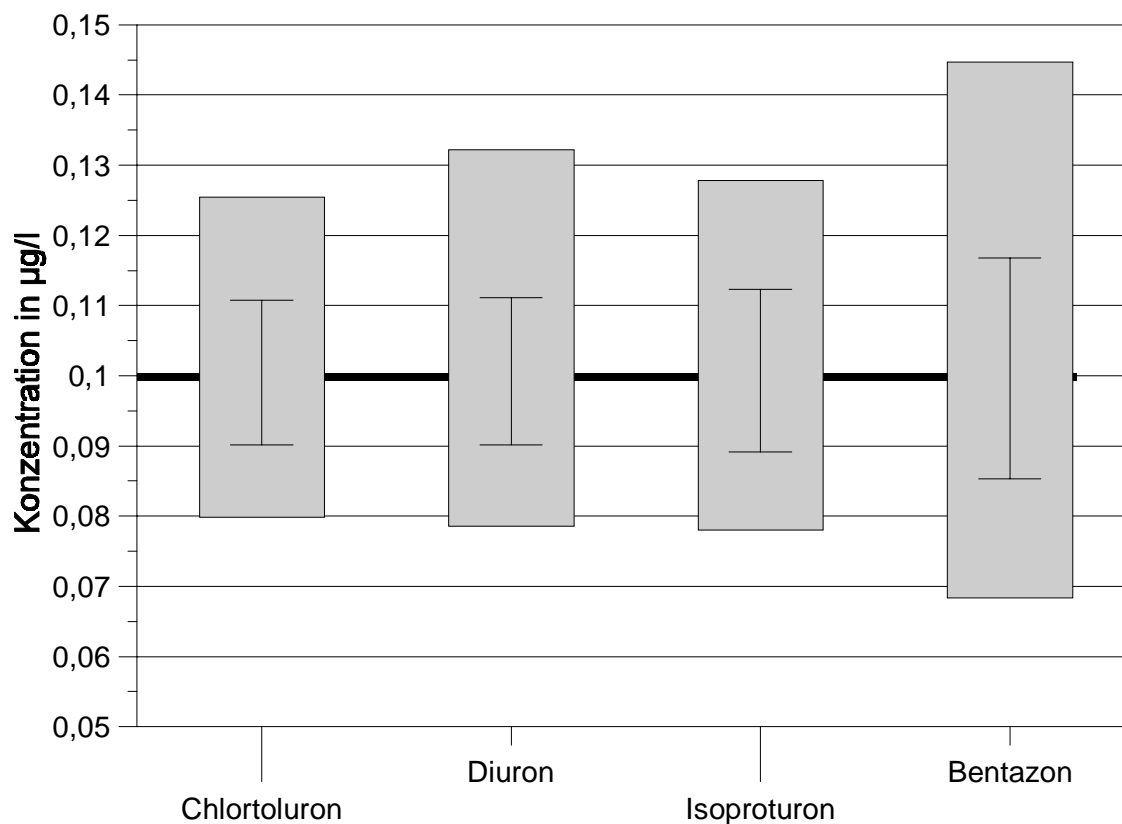


Abb. 17: Standardabweichung (dünne Linien) und Ausschlussgrenzen (Balken) i Sonder-Ringversuch 2000 für das Konzentrationsniveau 0,1 µg/l.

In Abb. 17 sind für das Konzentrationsniveau 0,1 µg/l die Ausschlussgrenzen und die i Ringversuch ermittelten Vergleichsstandardabweichungen aufgetragen.

Damit lässt sich die Präzision der Analytik in diesem besonders wichtigen Konzentrationsbereich abschätzen.

Durch die Annahme einer logarithmischen Normalverteilung sind diese Werte nach oben und nach unten nicht gleich.

Auffällig ist auch hier der breitere Bereich beim Bentazon.