

# Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

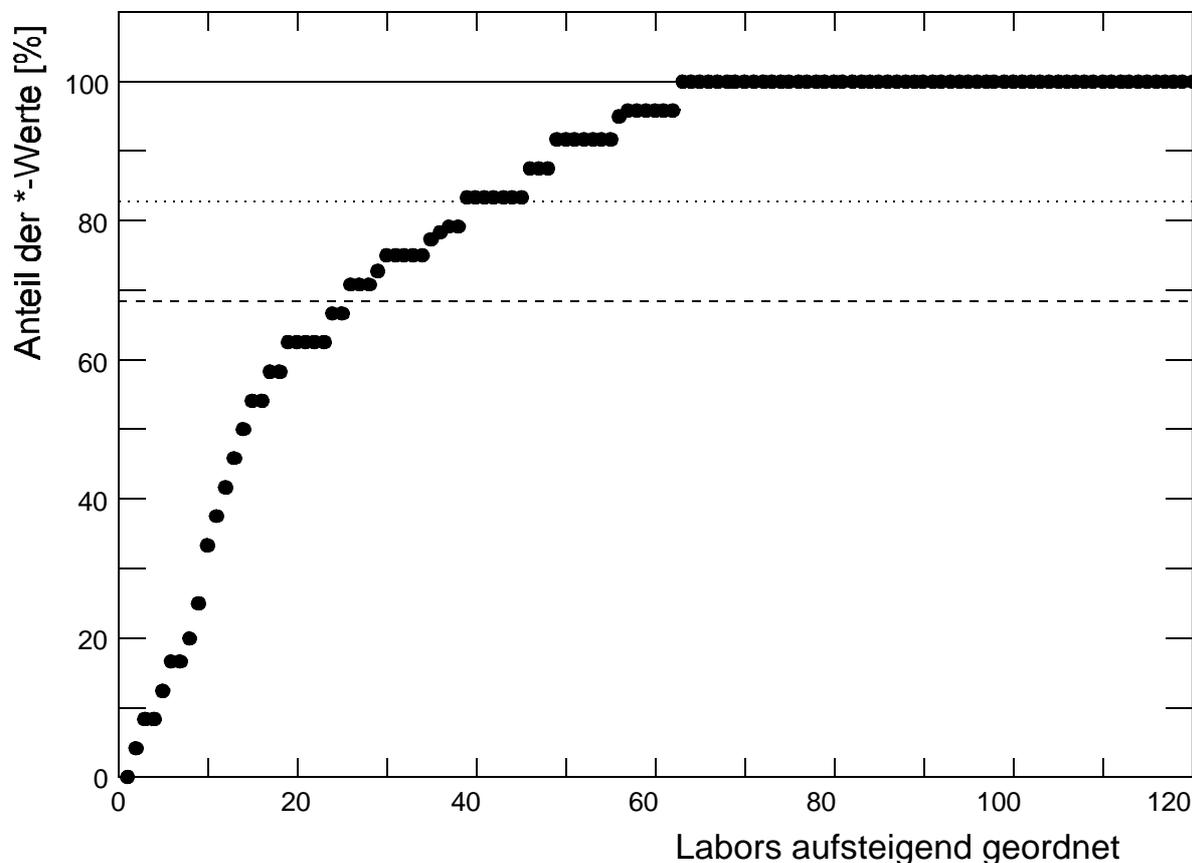
---

## Sonder-Ringversuch 1999

Parameter: Fluoranthen  
Benzo(b)fluoranthen  
Benzo(k)fluoranthen  
Benzo(a)pyren  
Benzo(ghi)perylen  
Indeno(1,2,3-cd)pyren  
DC-Screening auf PAK

AQS-Leitstelle am  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und  
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart  
Bandtäle, 70569 Stuttgart

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr  
Baden-Württemberg

**Verteilung der akzeptablen (mit \* versehenen) Werte (nur Einzelstoffanalytik)**

Anteile der Stern-Werte der Labors (RV S/99)

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

### Einzelstoffanalytik

129 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 120 Laboratorien Ergebnisse mit 2867 Einzelwerten eingesandt, von denen 2373 (entspr. 82,8 %) als akzeptabel bewertet werden konnten. Die Erfolgsquote für den Erhalt eines Zertifikats liegt damit bei 68,51 %. Bei 58 Laboratorien lagen alle gültigen, abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich, bei 7 Laboratorien waren alle Werte im Bereich der einfachen Standardabweichung (Kennzeichnung mit Ausrufezeichen). Alle sieben Laboratorien hatten sechs Parameter bestimmt.

### DC-Screening

20 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 17 Laboratorien Ergebnisse abgegeben. 13 Laboratorien haben alle Proben richtig analysiert. 3 Laboratorien haben jeweils einen falsch positiven Wert, ein Labor hatte einen falsch negativen Wert. Die belasteten Proben enthielten in der Summe ca. 200 ng PAK.

In Absprache mit den zuständigen Ministerien wird die erfolgreiche Teilnahme an den DC-Screening-Untersuchungen nur denjenigen Laboratorien auf dem Zertifikat bestätigt, die alle Proben richtig analysierten.

### 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, als um so besser "bestimmbar" kann der betreffende Parameter gelten.

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.

## Einzelstoffanalytik

### Vorgabewerte

Bei der Auswertung dieses Ringversuchs hat sich gezeigt, dass bei der Analytik auf PAK erhebliche Minderbefunde auftreten. Dies deckt sich mit den Erfahrungen des zuständigen DIN-Arbeitskreises. Die Ursache für diese Minderbefunde sind noch weitgehend ungeklärt. Oberflächeneffekte müssten zur Folge haben, dass eine jeweils konstante absolute Menge der jeweiligen PAK verschwindet. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie man aus den Darstellungen bei den Einzelsubstanzen erkennen kann. Biologische und photochemische Abbauvorgänge können aufgrund der getroffenen Vorsichtsmaßnahmen und der nicht erkennbaren zeitlichen Abhängigkeit ausgeschlossen werden.

Die Einwaagewerte konnten daher nicht als Vorgabewerte herangezogen werden. Statt dessen wurde ein iteratives Verfahren zur Festlegung der Vorgabewerte gewählt. Dazu wurden die Ergebnisse derjenigen Laboratorien selektiert, deren Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten (s. Qualitätsprüfung der Datensätze, S. 2) in einer ersten Auswerte-Runde mit den Einwaagevorgabewerten innerhalb der ermittelten Vertrauensgrenzen lagen. Die Mediane der Ergebnisse dieser Laboratorien wurden als Vorgabewerte für eine zweite Auswerte-Runde verwendet.

Dieses Verfahren wurde nochmals wiederholt. Die darin enthaltenen dritte Auswerte-Runde lieferte dieselben "guten Laboratorien" wie die zweite, so dass auf eine weitere Wiederholung des Verfahrens verzichtet werden konnte.

Die Vorgabewerte für diesen Sonder-Ringversuch resultieren damit aus den Medianen der Ergebnisse der "guten Laboratorien" aus der zweiten Auswerte-Runde.

Bei den Darstellungen der einzelnen Analyte werden unten auch die Minderbefunde absolut und relativ in Diagrammen dargestellt.

Wiederfindung

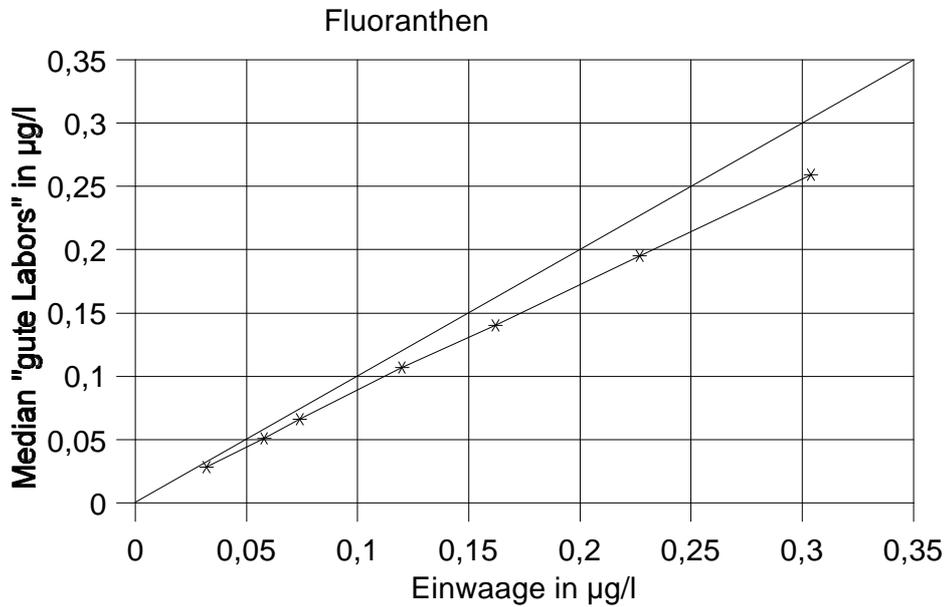


Abb. 2: Mediane der "guten Laboratorien" (Vorgabewerte) in Abhängigkeit von den Einwaagewerten

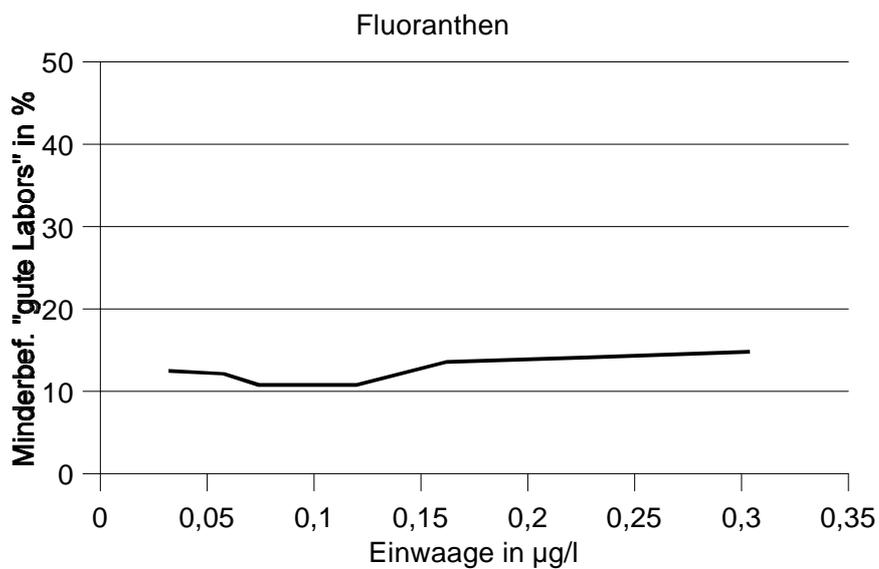
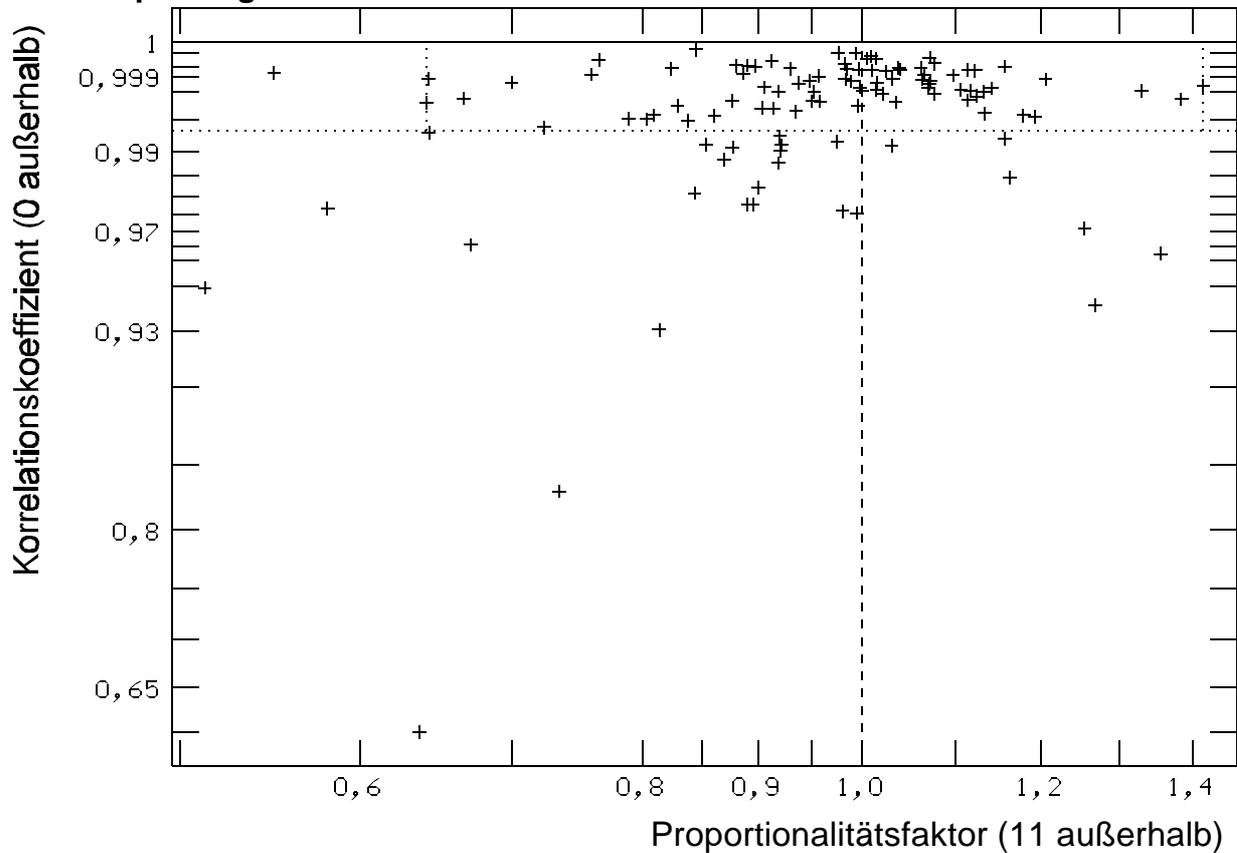


Abb. 3: Minderbefunde (in Prozent) in Abhängigkeit von den eingewogenen Mengen

## Fluoranthen

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Fluoranthen (RV S/99,  $b=0,171$ )

**Abb. 4:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,171$ ).

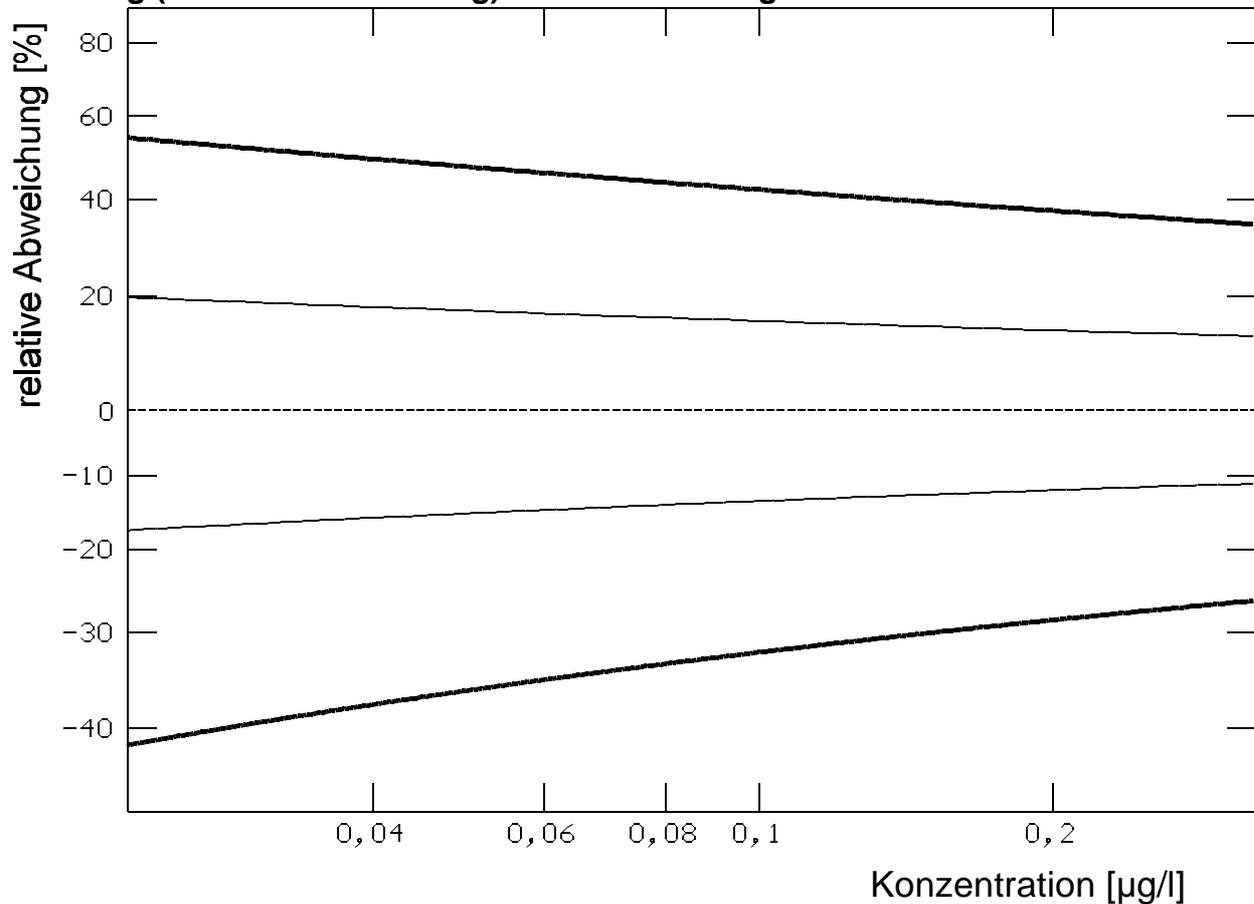
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,6421 \leq F_p \leq 1,4150$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99350$

Fluoranthen

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Fluoranthen, RV S/99,  $b=0,171$ 

**Abb. 5:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,171$ )

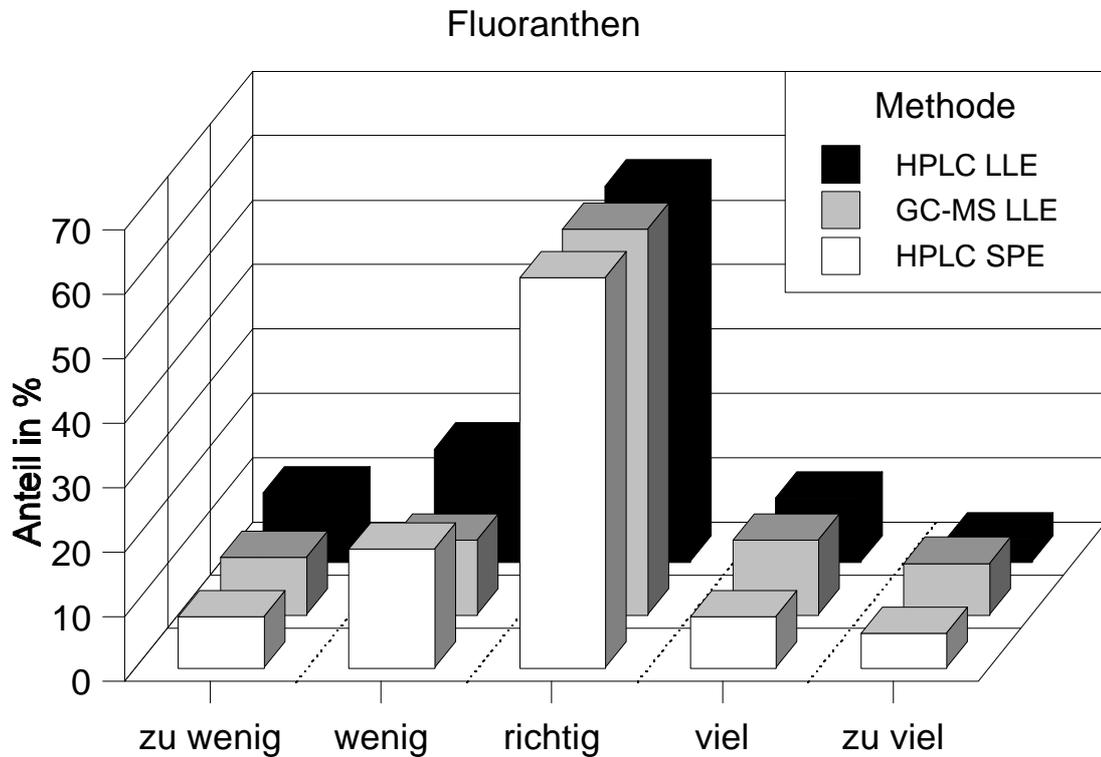
Ausgeschlossene Werte: 79 von 480, entspr. 16,5 %  
davon 48 zu niedrig und 31 zu hoch.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>1</sup>**

Fluoranthen	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	3	1	0	4	
%	0,0	37,5	12,5	0,0	50,0	1,7
Keine Angabe	2	2	0	0	4	
%	25,0	25,0	0,0	0,0	50,0	1,7
DC	3	0	1	0	0	
H13-3 %	75,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,8
HPLC LLE	16	35	114	18	9	
F8 %	8,3	18,2	59,4	9,4	4,7	40,0
HPLC LLE	11	9	33	7	0	
F18-E %	18,3	15,0	55,0	11,7	0,0	12,5
HPLC LLE	27	44	147	25	9	
F8 oder F18-E %	10,7	17,5	58,3	9,9	3,6	52,5
HPLC SPE	6	14	46	6	4	
(F8) %	7,9	18,4	60,5	7,9	5,3	15,9
HPLC SPE	0	4	7	1	0	
(F18-E) %	0,0	33,3	58,3	8,3	0,0	2,5
HPLC SPE	6	18	53	7	4	
(F8) od. (F18-E)%	6,8	20,5	60,2	8,0	4,5	18,4
GC-MS LLE	10	13	67	13	9	
%	8,9	11,6	59,8	11,6	8,0	23,4
GC-MS SPE	0	1	3	3	1	
%	0,0	12,5	37,5	37,5	12,5	1,7
Summe	48	81	272	48	31	
%	10,0	16,9	56,7	10,0	6,5	

DC = Dünnschichtchromatogr.; LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

<sup>1</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



**Abb. 6:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Verfahren erkennbar.

Benzo(b)fluoranthen

Wiederfindung

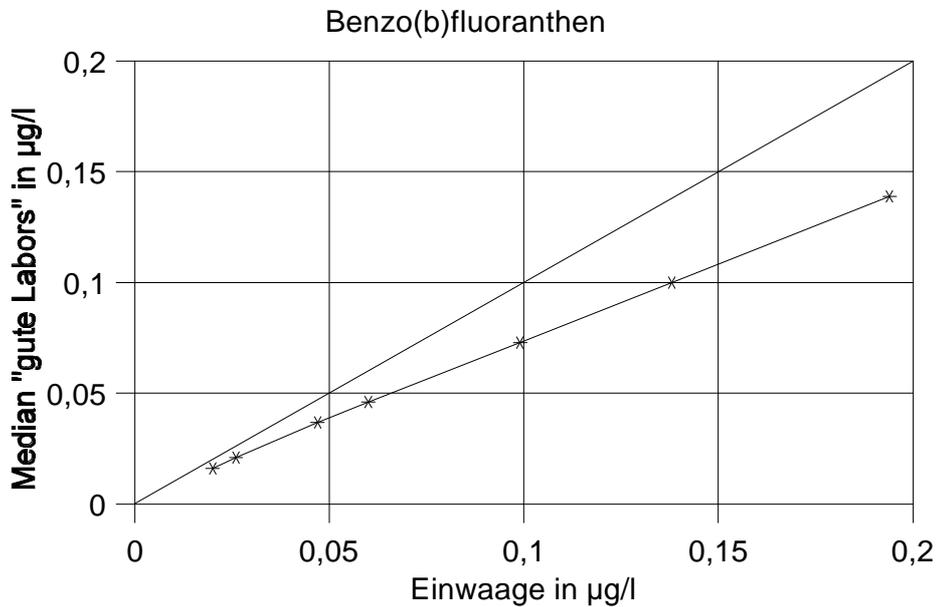


Abb. 8: Mediane der "guten Laboratorien" (Vorgabewerte) in Abhängigkeit von den Einwaagewerten

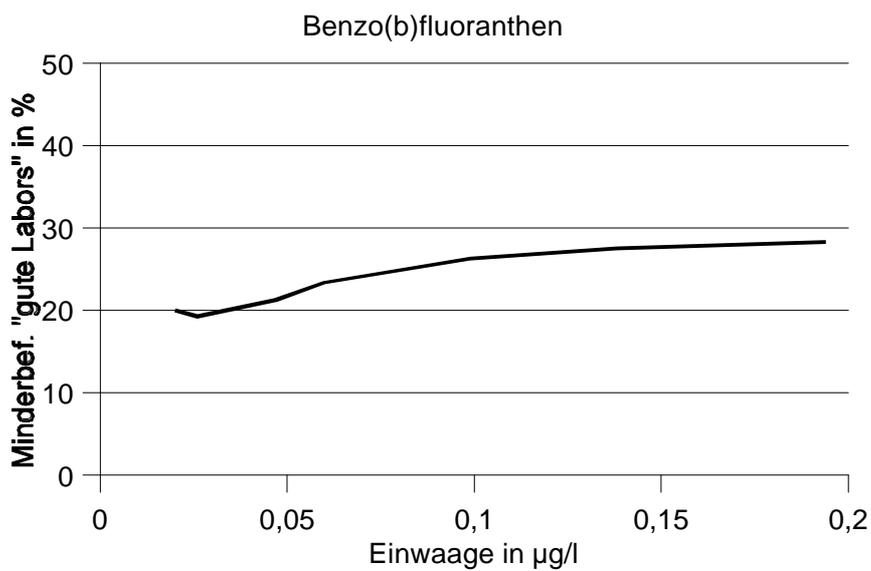
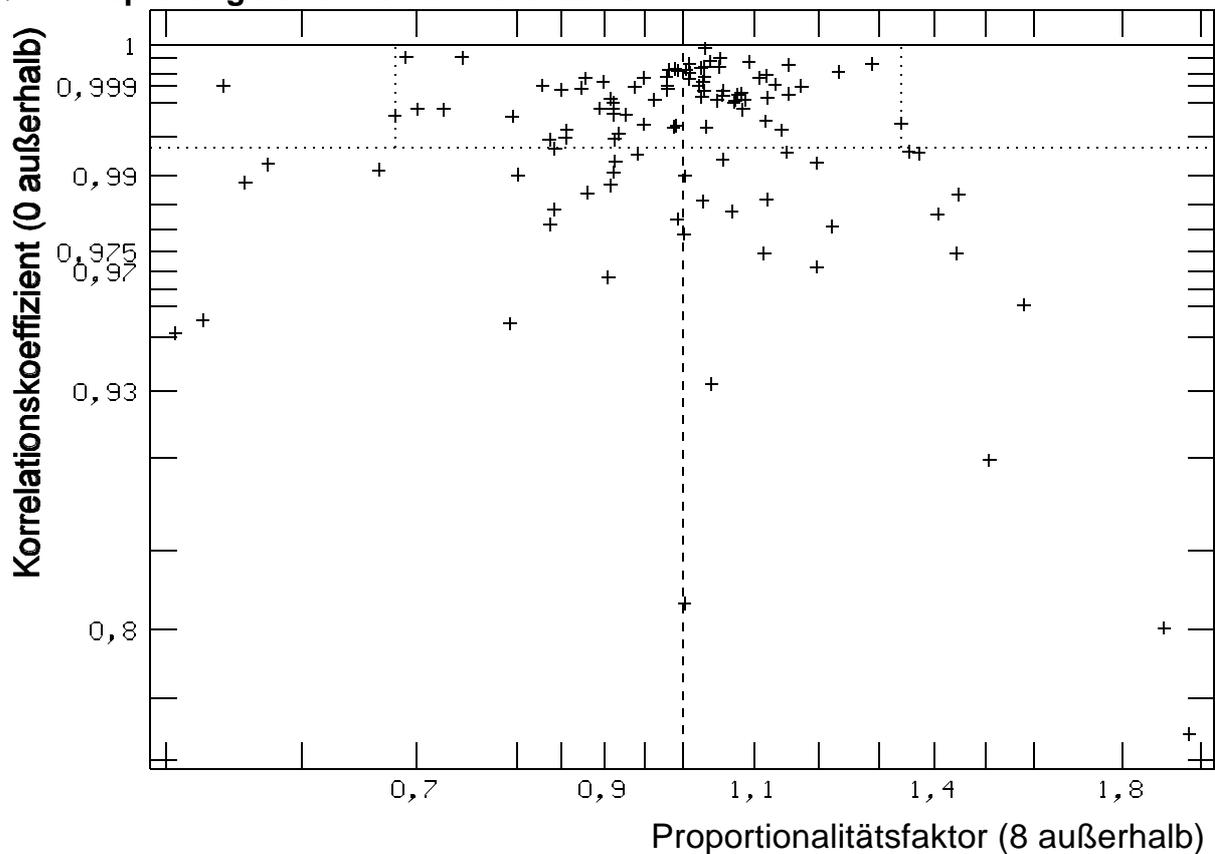


Abb. 7: Minderbefunde (in Prozent) in Abhängigkeit von den eingewogenen Mengen

## Benzo(b)fluoranthen

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Benzo(b)fluoranthen (RV S/99,  $b=0,131$ )  
**Abb. 9:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,131$ ).

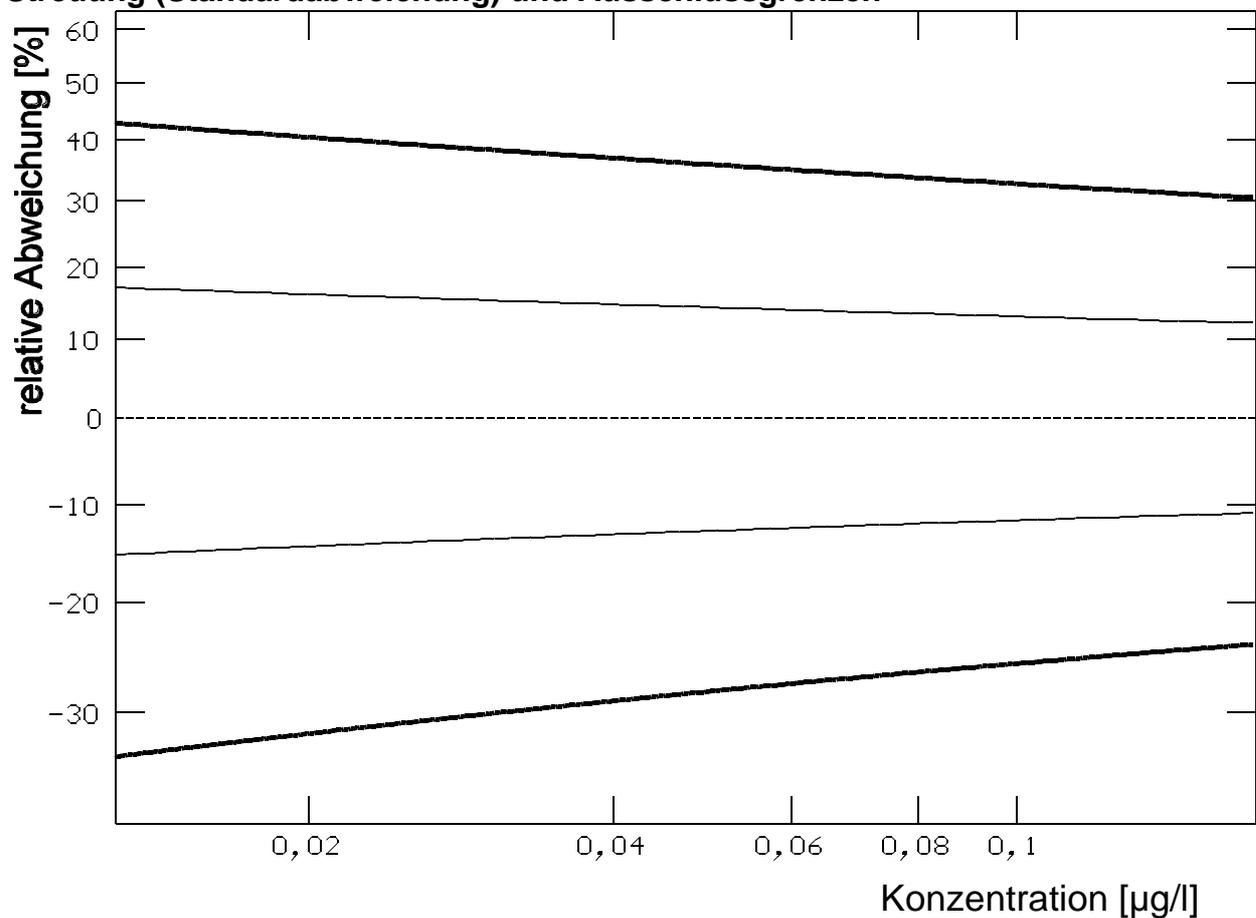
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,6799 \leq F_p \leq 1,3391$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99383$

## Benzo(b)fluoranthen

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Benzo(b)fluoranthen, RV S/99,  $b=0,131$ 

**Abb. 10:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,131$ )

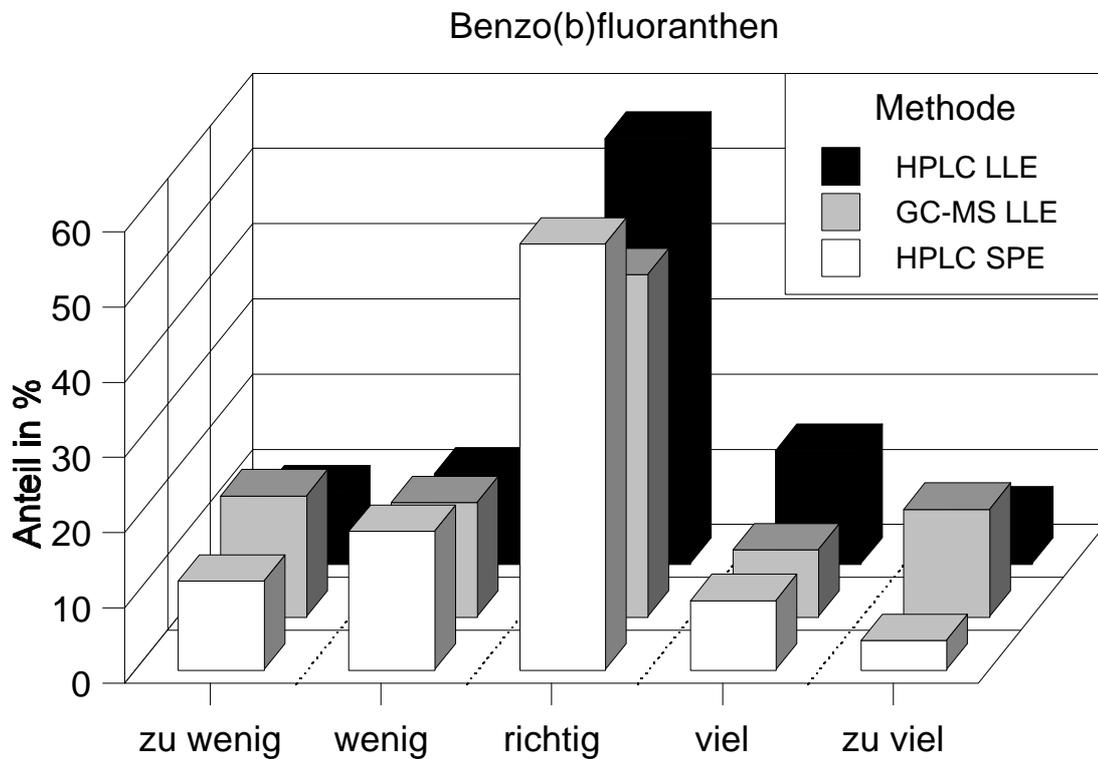
Ausgeschlossene Werte: 101 von 479, entspr. 21,1 %  
davon 57 zu niedrig und 44 zu hoch.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>2</sup>**

Benzo(b)-fluoranthen	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	2	3	2	0	1	
%	25,0	37,5	25,0	0,0	12,5	1,7
Keine Angabe	1	3	0	0	4	
%	12,5	37,5	0,0	0,0	50,0	1,7
DC	2	0	1	0	1	
H13-3 %	50,0	0,0	25,0	0,0	25,0	0,8
HPLC LLE	12	16	118	28	17	
F8 %	6,3	8,4	61,8	14,7	8,9	39,9
HPLC LLE	12	14	24	10	0	
F18-E %	20,0	23,3	40,0	16,7	0,0	12,5
HPLC LLE	24	30	142	38	17	
F8 oder F18-E %	9,6	12,0	56,6	15,1	6,8	52,4
HPLC SPE	9	14	43	7	3	
(F8) %	11,8	18,4	56,6	9,2	3,9	15,9
HPLC SPE	0	4	6	2	0	
(F18-E) %	0,0	33,3	50,0	16,7	0,0	2,5
HPLC SPE	9	18	49	9	3	
(F8) od. (F18-E)%	10,2	20,5	55,7	10,2	3,4	18,4
GC-MS LLE	18	17	51	10	16	
%	16,1	15,2	45,5	8,9	14,3	23,4
GC-MS SPE	1	1	3	1	2	
%	12,5	12,5	37,5	12,5	25,0	1,7
Summe	57	72	248	58	44	
%	11,9	15,0	51,8	12,1	9,2	

DC = Dünnschichtchromatogr.; LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

<sup>2</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



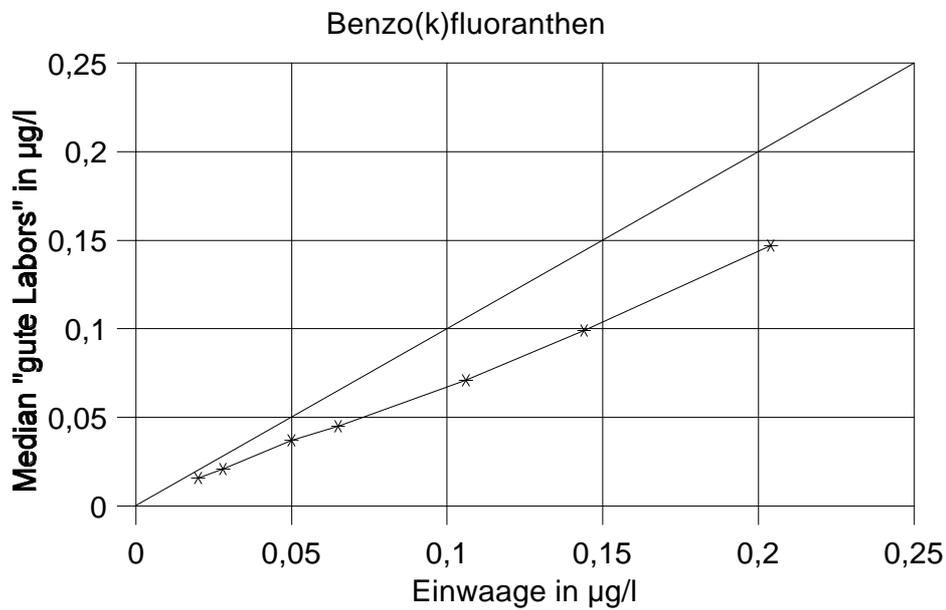
**Abb. 11:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

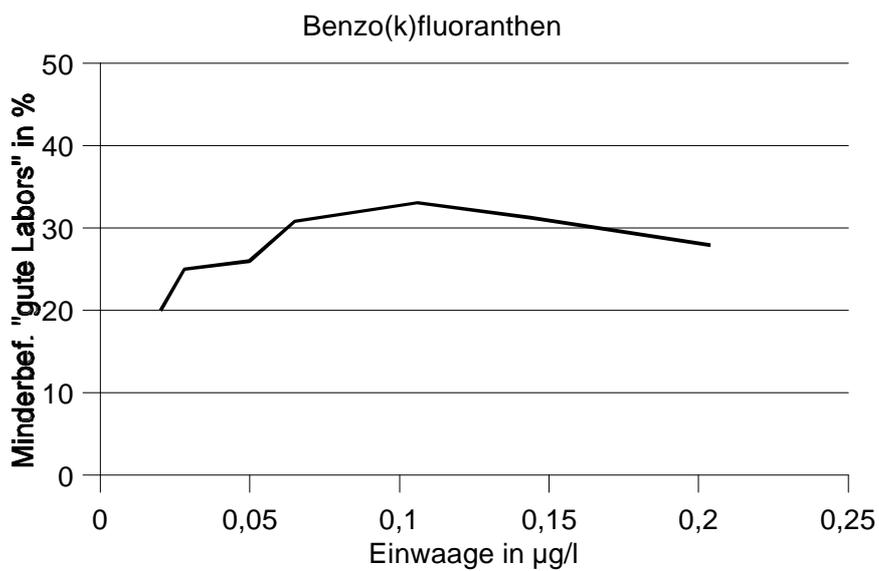
Bei den mit GC-MS ermittelten Werten ist eine etwas breitere Verteilung der Werte festzustellen.

## Benzo(k)fluoranthen

## Wiederfindung



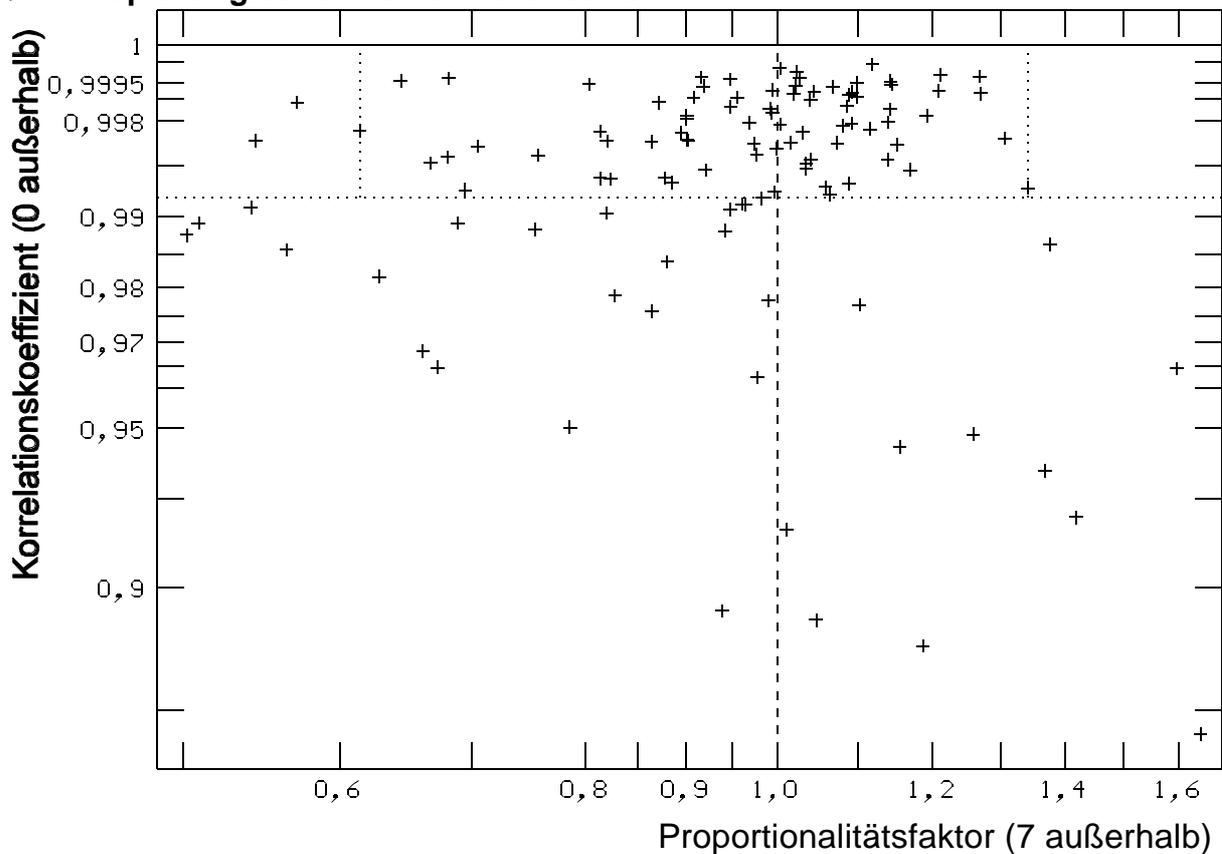
**Abb. 13:** Mediane der "guten Laboratorien" (Vorgabewerte) in Abhängigkeit von den Einwaagewerten



**Abb. 12:** Minderbefunde (in Prozent) in Abhängigkeit von den eingewogenen Mengen

## Benzo(k)fluoranthen

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Benzo(k)fluoranthen (RV S/99,  $b=0,186$ )

**Abb. 14:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,186$ ).

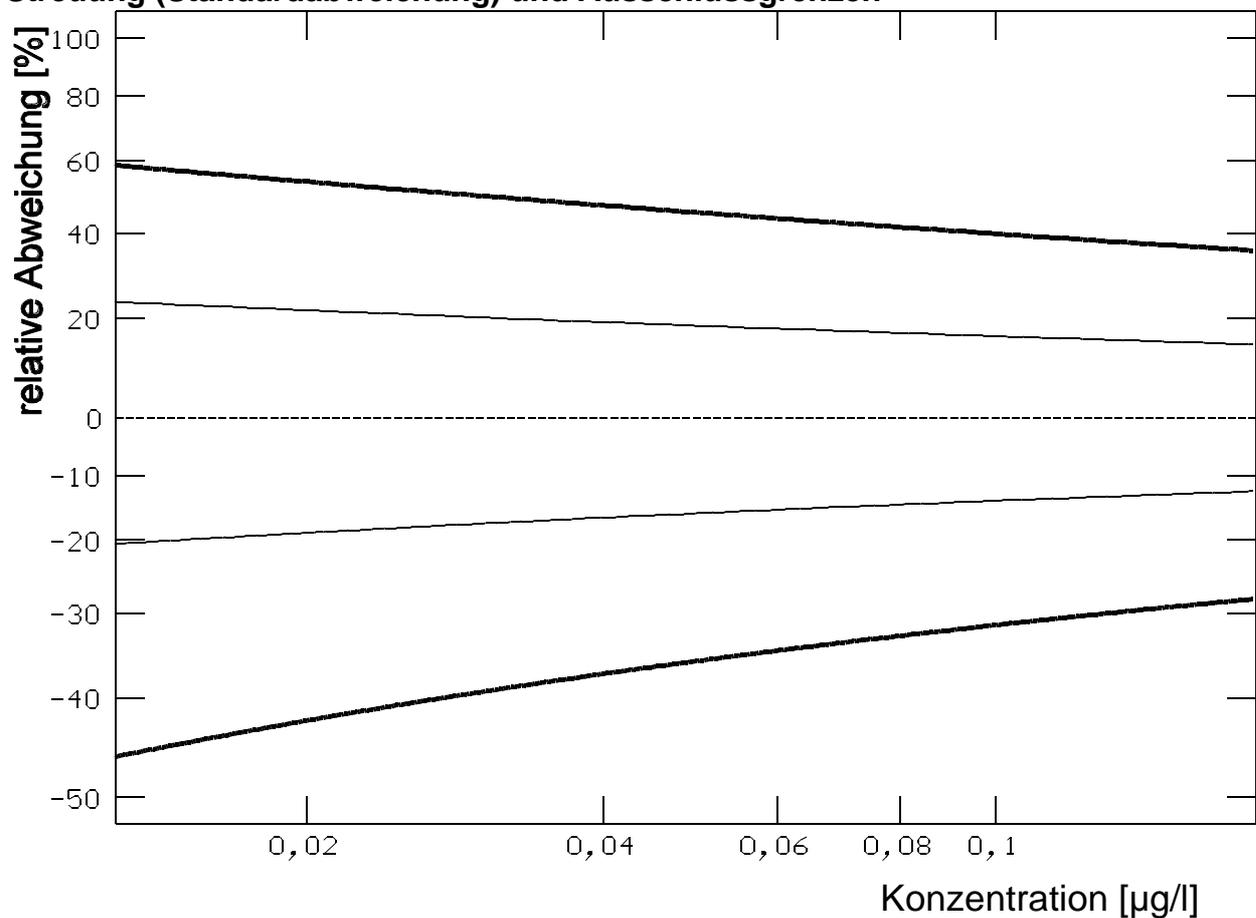
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,6142 \leq F_p \leq 1,3410$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99204$

## Benzo(k)fluoranthen

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen



Ausschlussgrenzen Benzo(k)fluoranthen, RV S/99,  $b=0,186$

**Abb. 15:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,186$ )

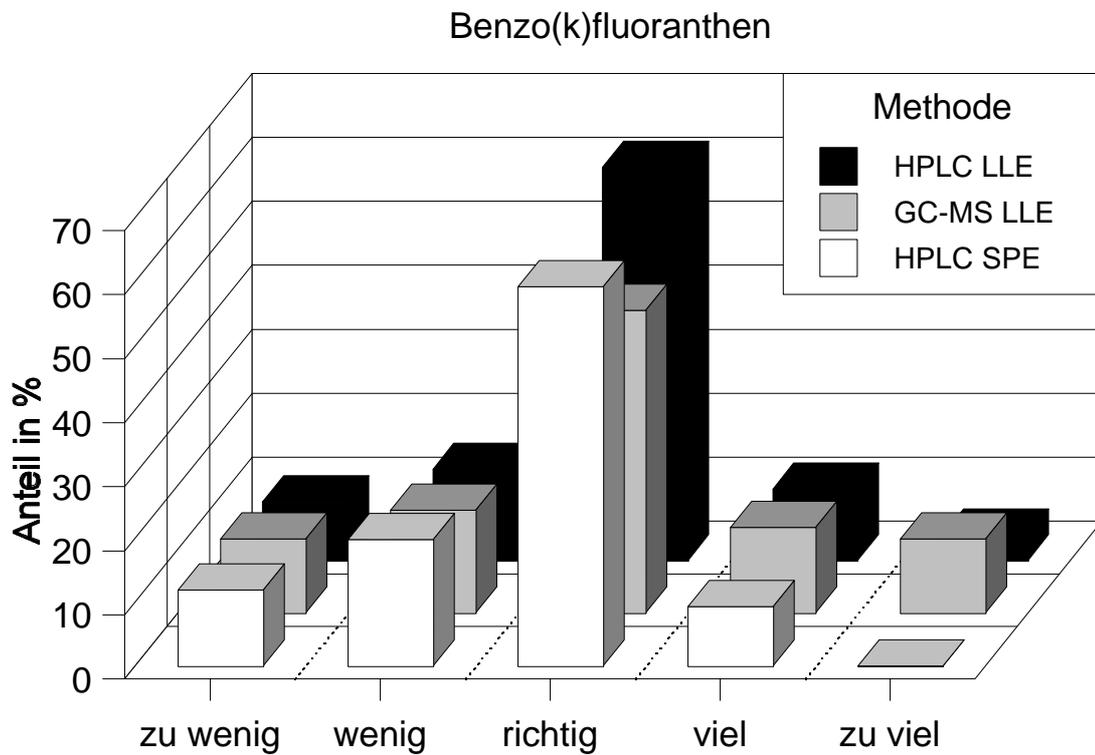
Ausgeschlossene Werte: 88 von 479, entspr. 18,4 %  
davon 51 zu niedrig und 37 zu hoch.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>3</sup>**

Benzo(k)-fluoranthen	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	1	0	0	1	6	
%	12,5	0,0	0,0	12,5	75,0	1,7
Keine Angabe	1	3	0	1	3	
%	12,5	37,5	0,0	12,5	37,5	1,7
DC	1	0	1	1	1	
H13-3 %	25,0	0,0	25,0	25,0	25,0	0,8
HPLC LLE	13	18	130	20	10	
F8 %	6,8	9,4	68,1	10,5	5,2	39,9
HPLC LLE	10	18	24	8	0	
F18-E %	16,7	30,0	40,0	13,3	0,0	12,5
HPLC LLE	23	36	154	28	10	
F8 oder F18-E %	9,2	14,3	61,4	11,2	4,0	52,4
HPLC SPE	9	15	45	7	0	
(F8) %	11,8	19,7	59,2	9,2	0,0	15,9
HPLC SPE	2	2	7	1	0	
(F18-E) %	16,7	16,7	58,3	8,3	0,0	2,5
HPLC SPE	11	17	52	8	0	
(F8) od. (F18-E)%	12,5	19,3	59,1	9,1	0,0	18,4
GC-MS LLE	13	18	53	15	13	
%	11,6	16,1	47,3	13,4	11,6	23,4
GC-MS SPE	1	1	2	0	4	
%	12,5	12,5	25,0	0,0	50,0	1,7
Summe	51	75	262	54	37	
%	10,6	15,7	54,7	11,3	7,7	

DC = Dünnschichtchromatogr.; LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

<sup>3</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



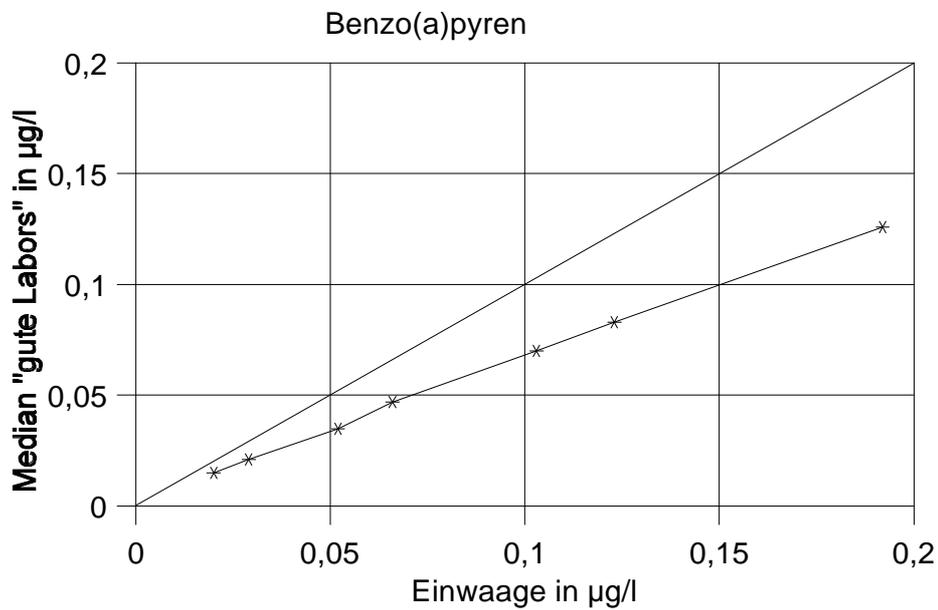
**Abb. 16:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

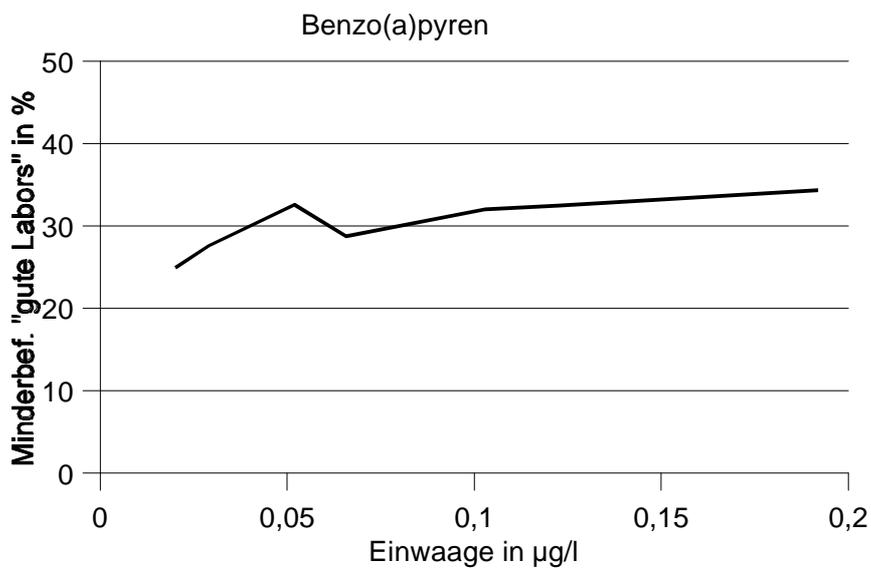
Bei den mit GC-MS ermittelten Werten ist eine etwas breitere Verteilung der Werte festzustellen.

## Benzo(a)pyren

## Wiederfindung



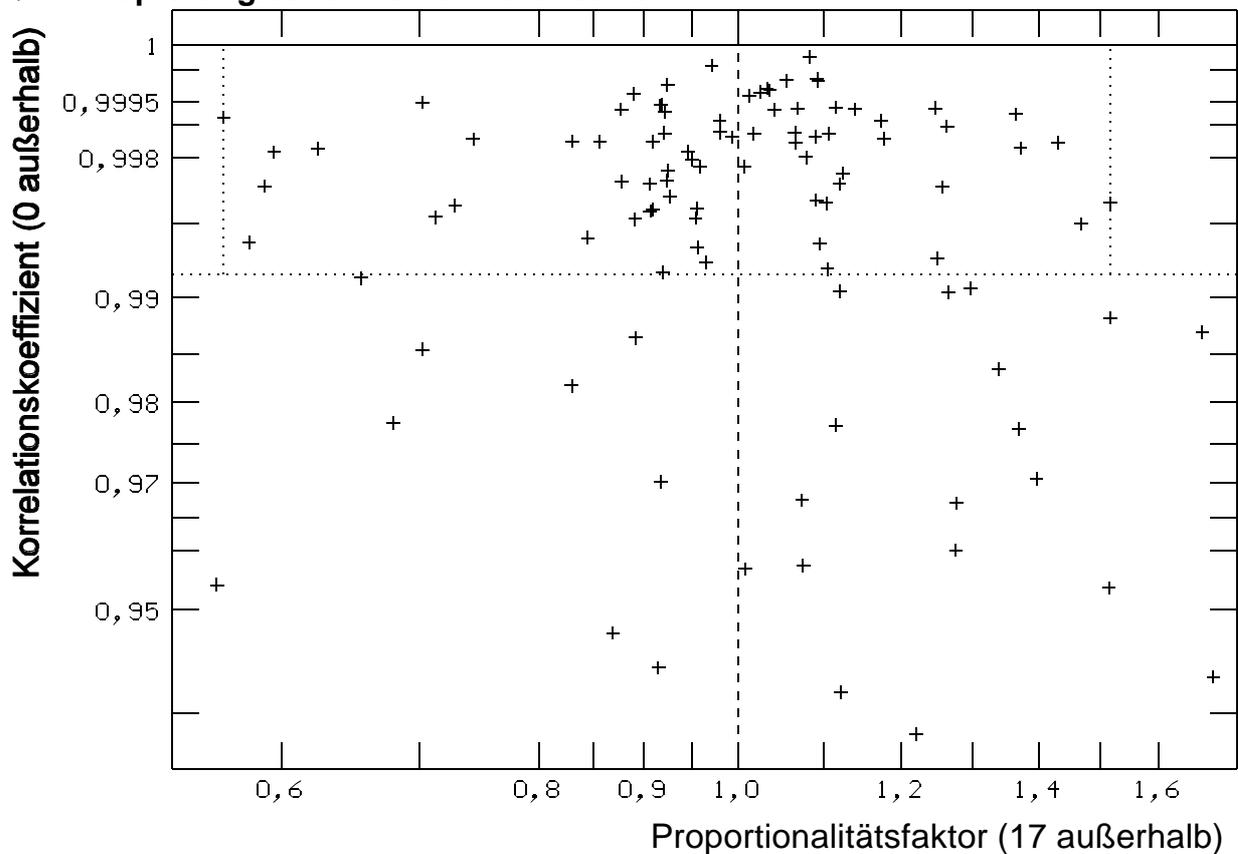
**Abb. 18:** Mediane der "guten Laboratorien" (Vorgabewerte) in Abhängigkeit von den Einwaagewerten



**Abb. 17:** Minderbefunde (in Prozent) in Abhängigkeit von den eingewogenen Mengen

## Benzo(a)pyren

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Benzo(a)pyren (RV S/99,  $b=0,124$ )

**Abb. 19:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,124$ ).

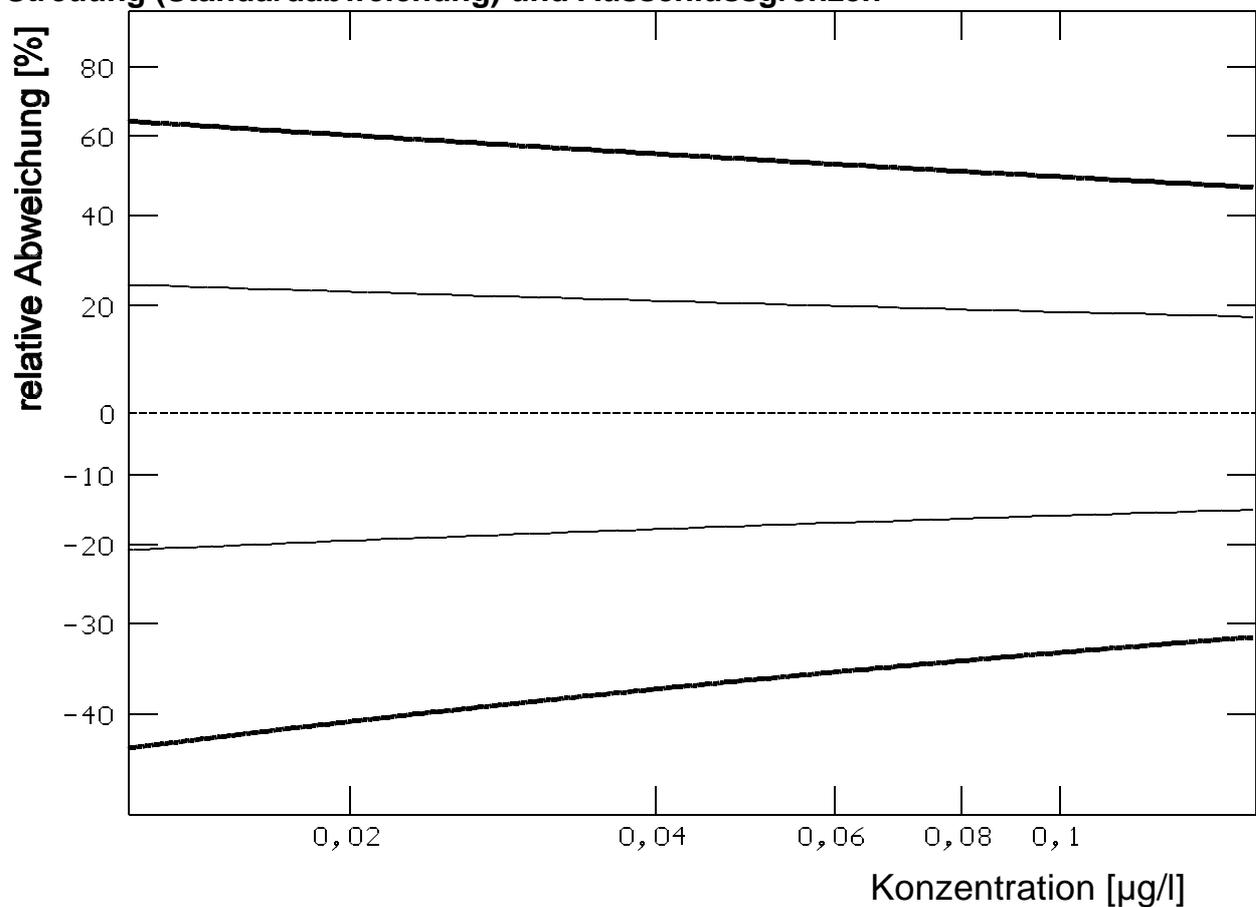
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,5623 \leq F_p \leq 1,5163$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99172$

Benzo(a)pyren

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Benzo(a)pyren, RV S/99,  $b=0,124$ 

**Abb. 20:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,124$ )

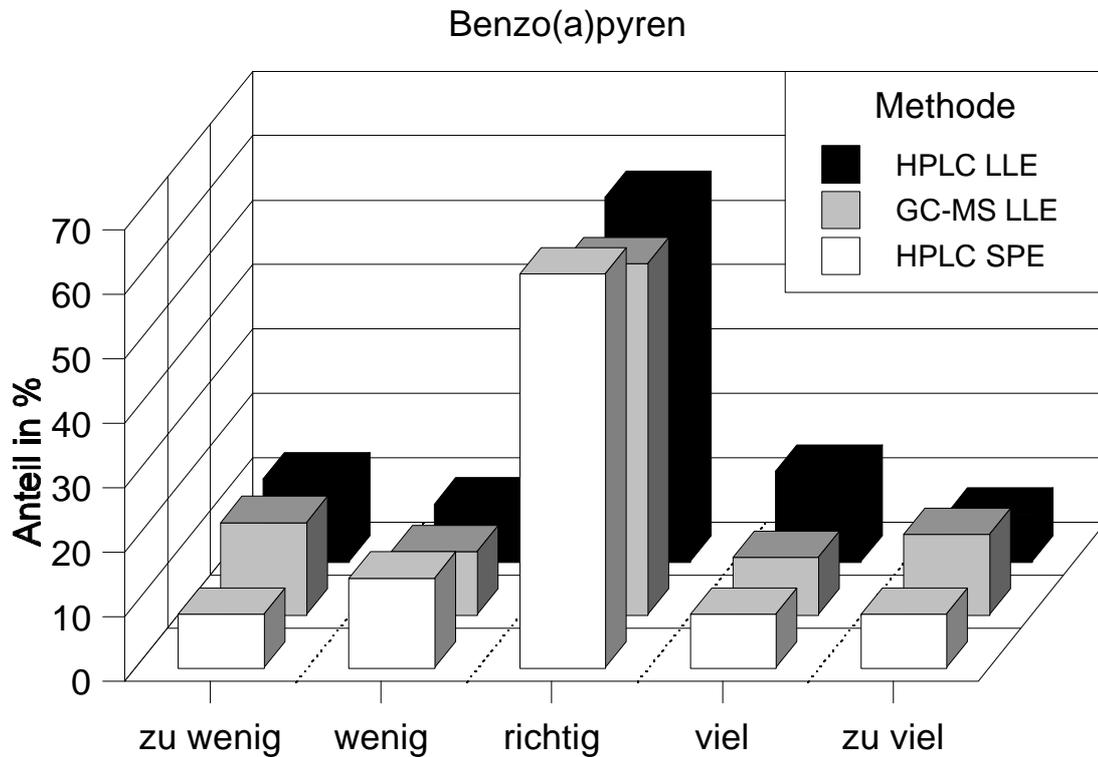
Ausgeschlossene Werte: 110 von 480, entspr. 22,9 %  
davon 59 zu niedrig und 51 zu hoch.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>4</sup>**

Benzo(a)pyren	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	3	1	0	0	4	
%	37,5	12,5	0,0	0,0	50,0	1,7
Keine Angabe	0	5	0	0	3	
%	0,0	62,5	0,0	0,0	37,5	1,7
DC	1	0	1	0	2	
H13-3 %	25,0	0,0	25,0	0,0	50,0	0,8
HPLC LLE	18	12	117	26	19	
F8 %	9,4	6,3	60,9	13,5	9,9	40,0
HPLC LLE	15	11	28	10	0	
F18-E %	23,4	17,2	43,8	15,6	0,0	13,3
HPLC LLE	33	23	145	36	19	
F8 oder F18-E %	12,9	9,0	56,6	14,1	7,4	53,3
HPLC SPE	6	10	44	6	6	
(F8) %	8,3	13,9	61,1	8,3	8,3	15,0
HPLC SPE	0	0	6	5	1	
(F18-E) %	0,0	0,0	50,0	41,7	8,3	2,5
HPLC SPE	6	10	50	11	7	
(F8) od. (F18-E)%	7,1	11,9	59,5	13,1	8,3	17,5
GC-MS LLE	16	11	61	10	14	
%	14,3	9,8	54,5	8,9	12,5	23,3
GC-MS SPE	0	1	3	2	2	
%	0,0	12,5	37,5	25,0	25,0	1,7
Summe	59	51	260	59	51	
%	12,3	10,6	54,2	12,3	10,6	

DC = Dünnschichtchromatogr.; LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

<sup>4</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



**Abb. 21:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Verfahren erkennbar.

Benzo(ghi)perylen

Wiederfindung

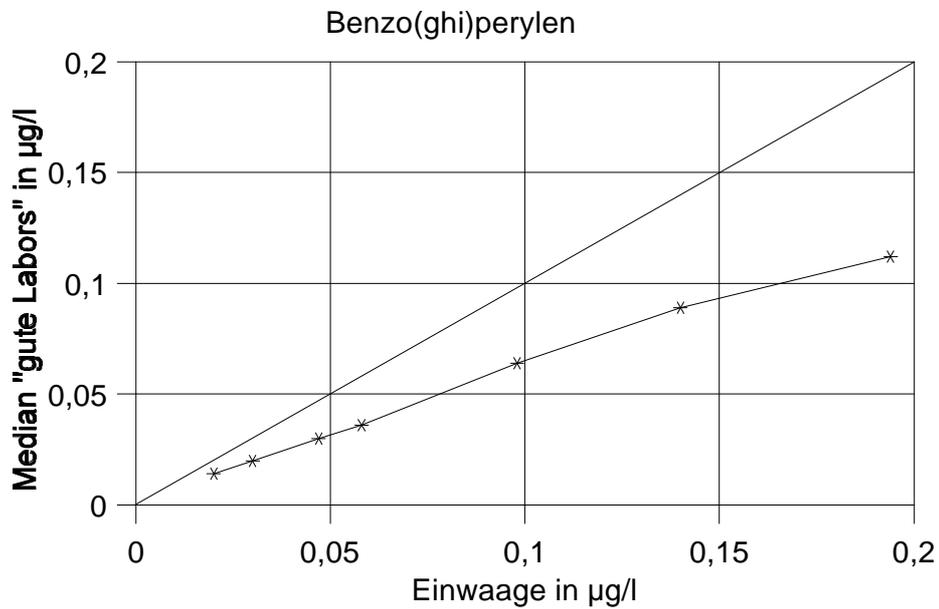


Abb. 23: Mediane der "guten Laboratorien" (Vorgabewerte) in Abhängigkeit von den Einwaagewerten

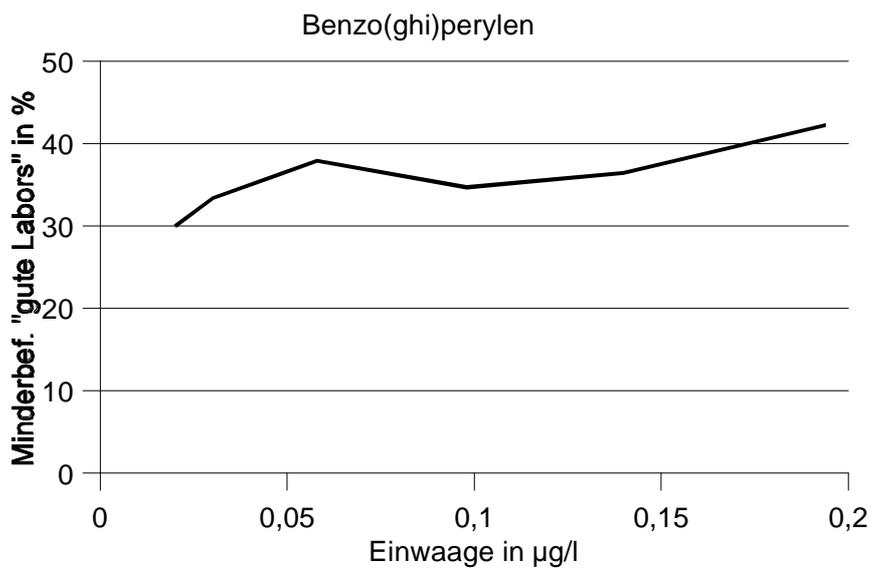
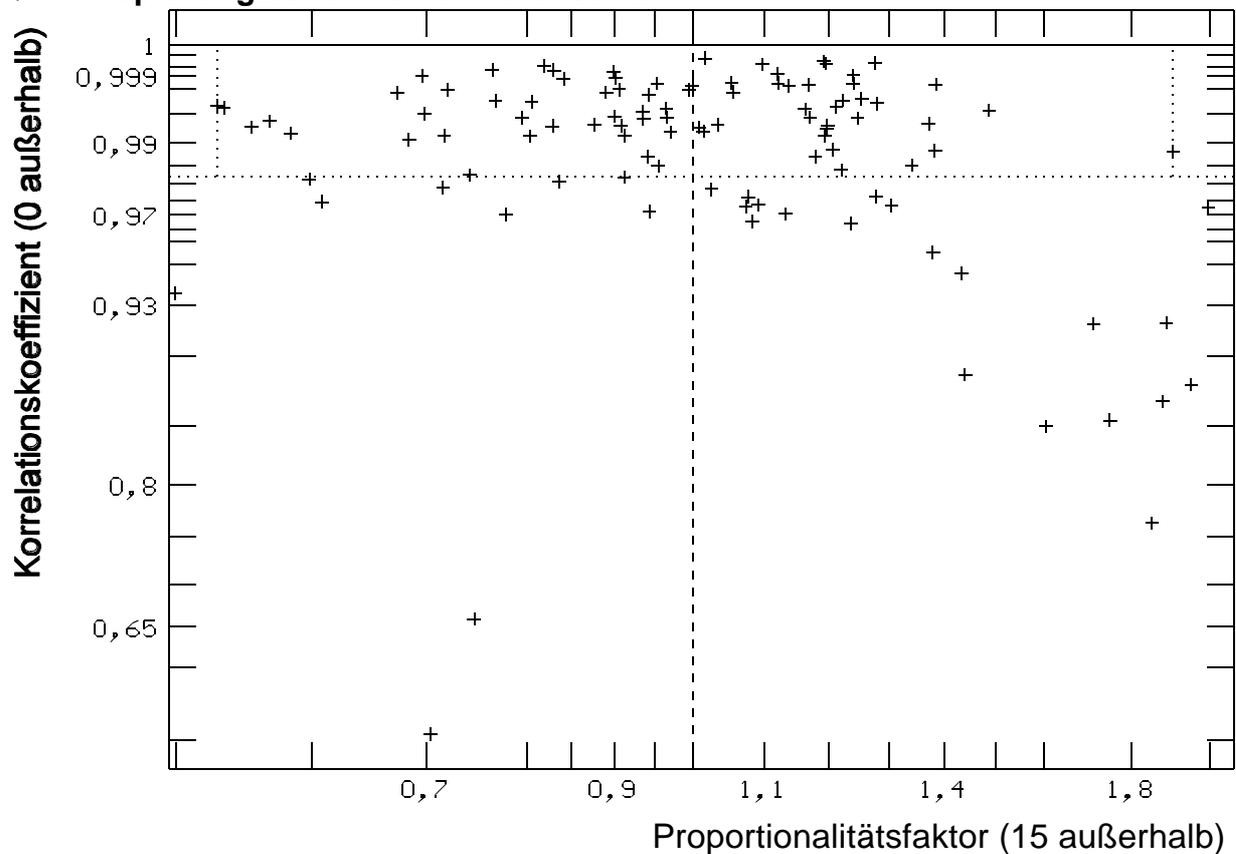


Abb. 22: Minderbefunde (in Prozent) in Abhängigkeit von den eingewogenen Mengen

## Benzo(ghi)perylen

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



Qualität der Einzelwerte Benzo(ghi)perylen (RV S/99,  $b=0,066$ )

**Abb. 24:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,066$ ).

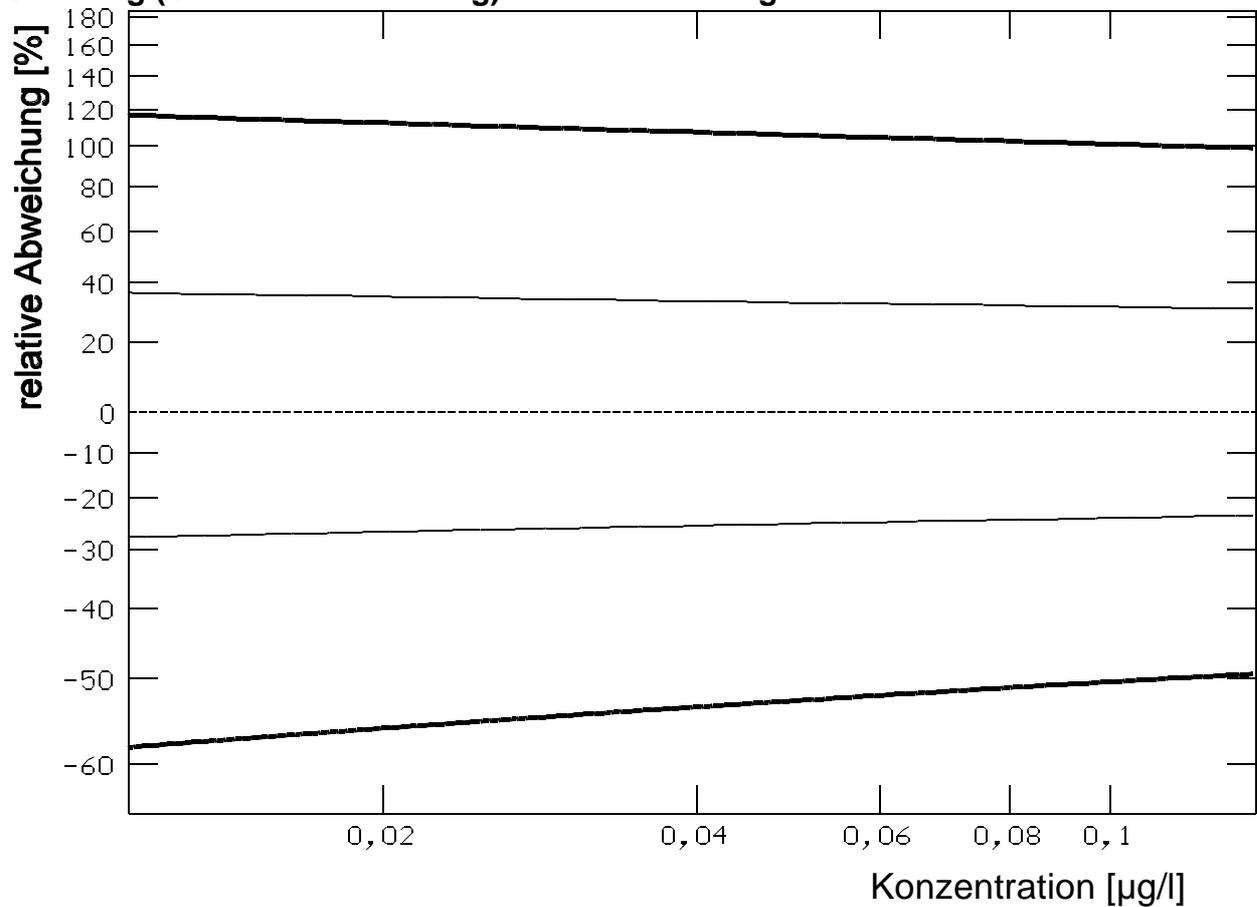
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,5286 \leq F_p \leq 1,9017$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,98199$

## Benzo(ghi)perylen

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Benzo(ghi)perylen, RV S/99,  $b=0,124$ 

**Abb. 25:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,124$ )

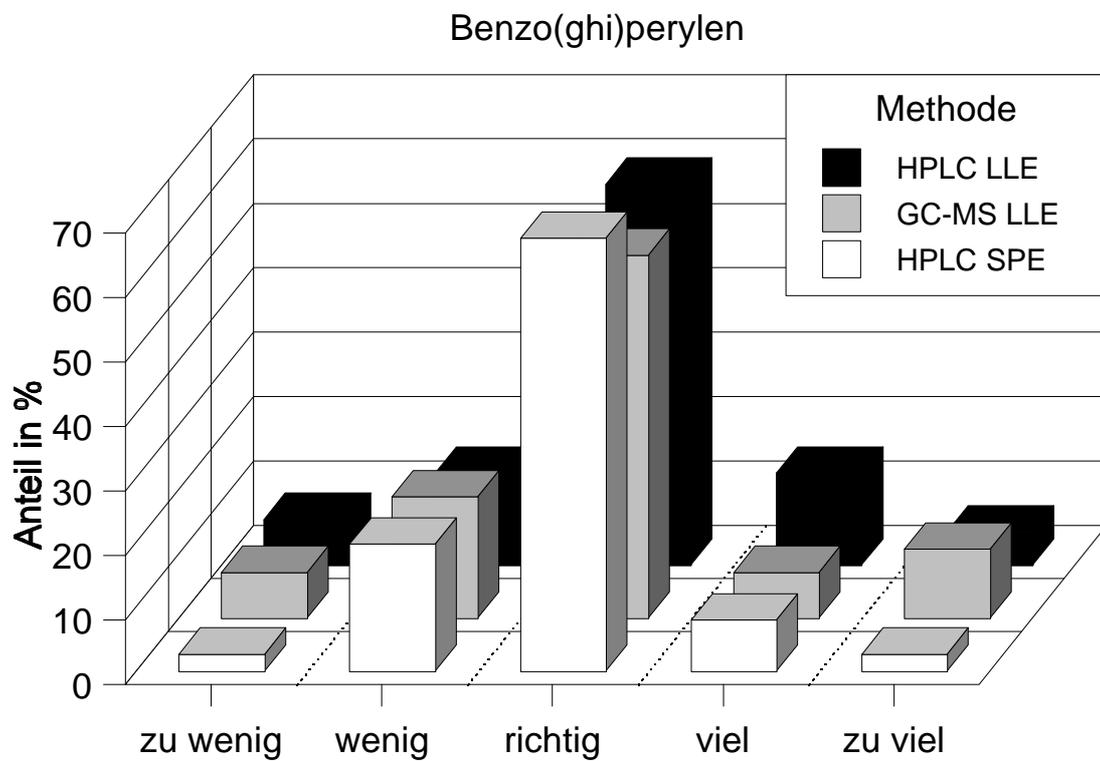
Ausgeschlossene Werte: 64 von 480, entspr. 13,3 %  
davon 29 zu niedrig und 35 zu hoch.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>5</sup>**

Benzo(ghi)- perylen	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
Andere Methode	1	0	3	1	3	
%	12,5	0,0	37,5	12,5	37,5	1,7
Keine Angabe	0	4	2	0	2	
%	0,0	50,0	25,0	0,0	25,0	1,7
DC	0	1	0	1	2	
H13-3 %	0,0	25,0	0,0	25,0	50,0	0,8
HPLC LLE	10	25	119	26	12	
F8 %	5,2	13,0	62,0	13,5	6,3	40,0
HPLC LLE	8	11	30	10	1	
F18-E %	13,3	18,3	50,0	16,7	1,7	12,5
HPLC LLE	18	36	149	36	13	
F8 oder F18-E %	7,1	14,3	59,1	14,3	5,2	52,5
HPLC SPE	2	15	51	6	2	
(F8) %	2,6	19,7	67,1	7,9	2,6	15,8
HPLC SPE	0	2	9	1	0	
(F18-E) %	0,0	16,7	75,0	8,3	0,0	2,5
HPLC SPE	2	17	60	7	2	
(F8) od. (F18-E)%	2,3	19,3	68,2	8,0	2,3	18,3
GC-MS LLE	8	21	63	8	12	
%	7,1	18,8	56,3	7,1	10,7	23,3
GC-MS SPE	0	0	5	2	1	
%	0,0	0,0	62,5	25,0	12,5	1,7
Summe	29	79	282	55	35	
%	6,0	16,5	58,8	11,5	7,3	

DC = Dünnschichtchromatogr.; LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

<sup>5</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



**Abb. 26:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Verfahren erkennbar.

Indeno(1,2,3-cd)pyren

Wiederfindung

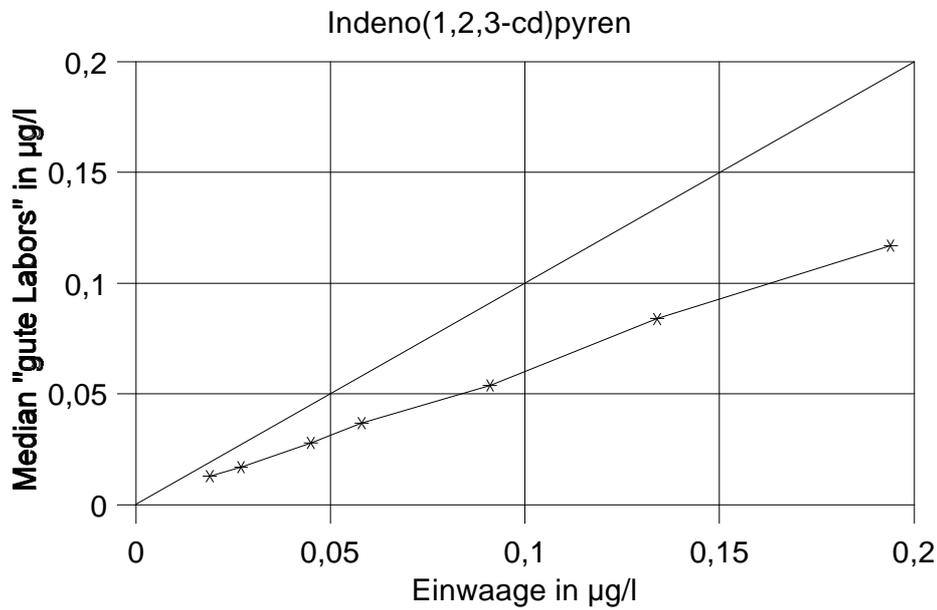


Abb. 28: Mediane der "guten Laboratorien" (Vorgabewerte) in Abhängigkeit von den Einwaagewerten

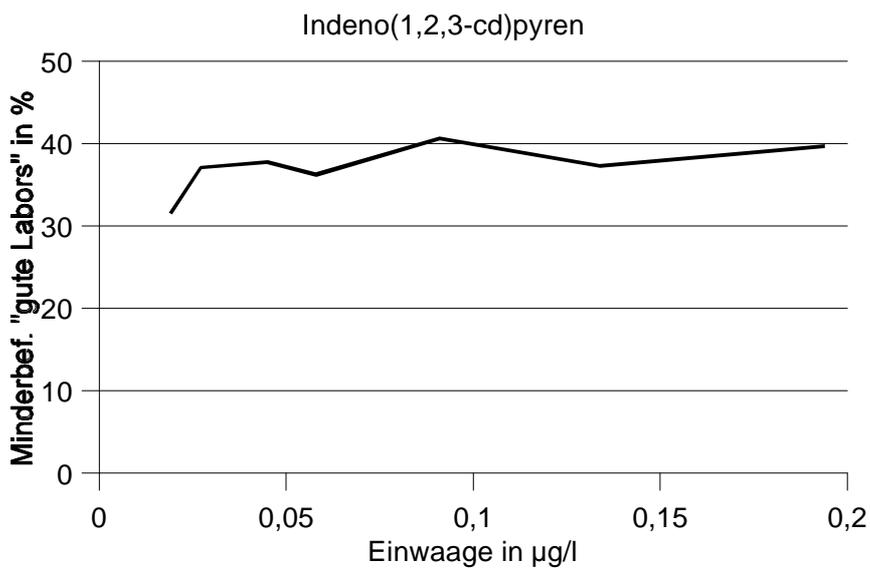
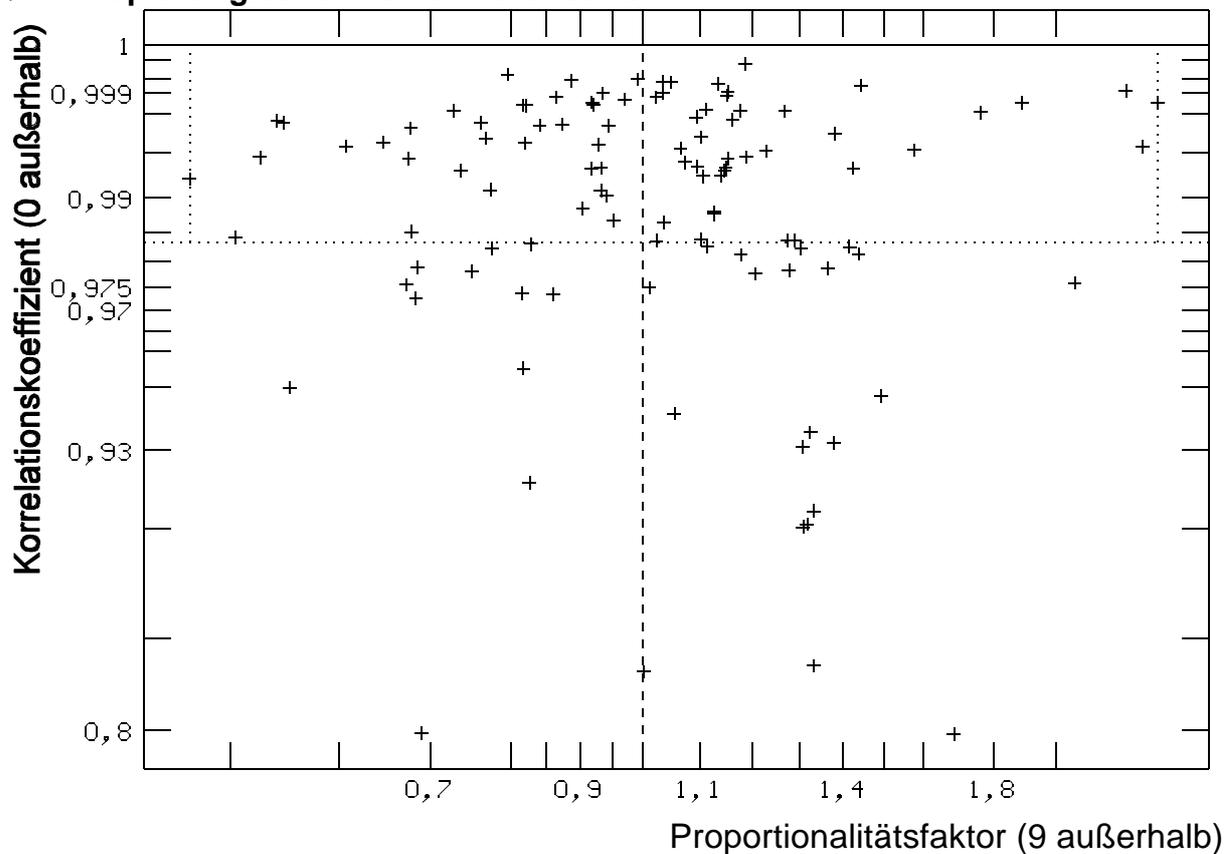


Abb. 27: Minderbefunde (in Prozent) in Abhängigkeit von den eingewogenen Mengen

Indeno(1,2,3-cd)pyren

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



**Abb. 29:** Qualität der Einzelwerte Indeno(1,2,3-cd)pyren (RV S/99,  $b=0,079$ )  
 Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2  
 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor  $b: 0,079$ ).

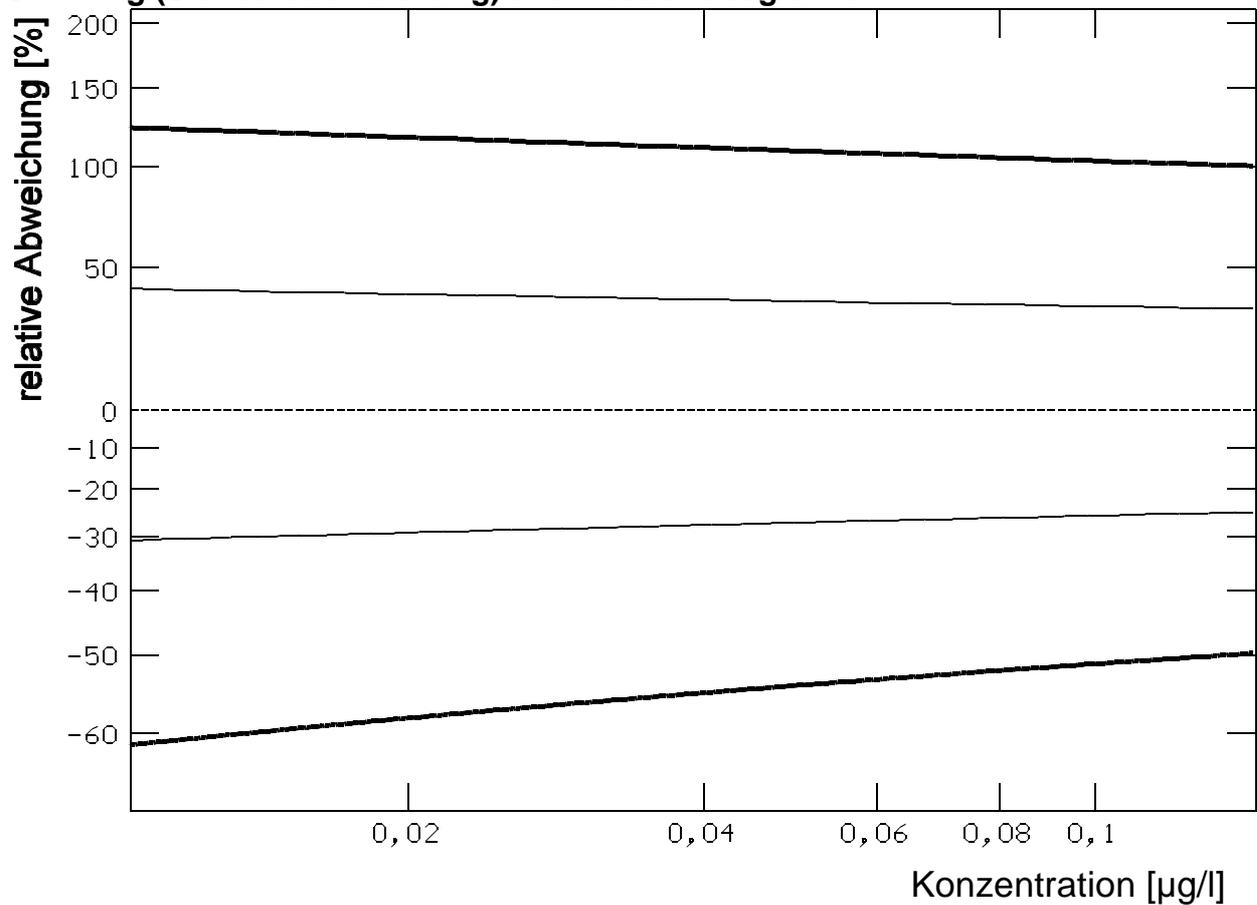
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,4671 \leq F_p \leq 2,3718$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,983361$

Indeno(1,2,3-cd)pyren

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen

Ausschlussgrenzen Indeno(1,2,3-cd)pyren, RV S/99,  $b=0,079$ 

**Abb. 30:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor  $b: 0,079$ )

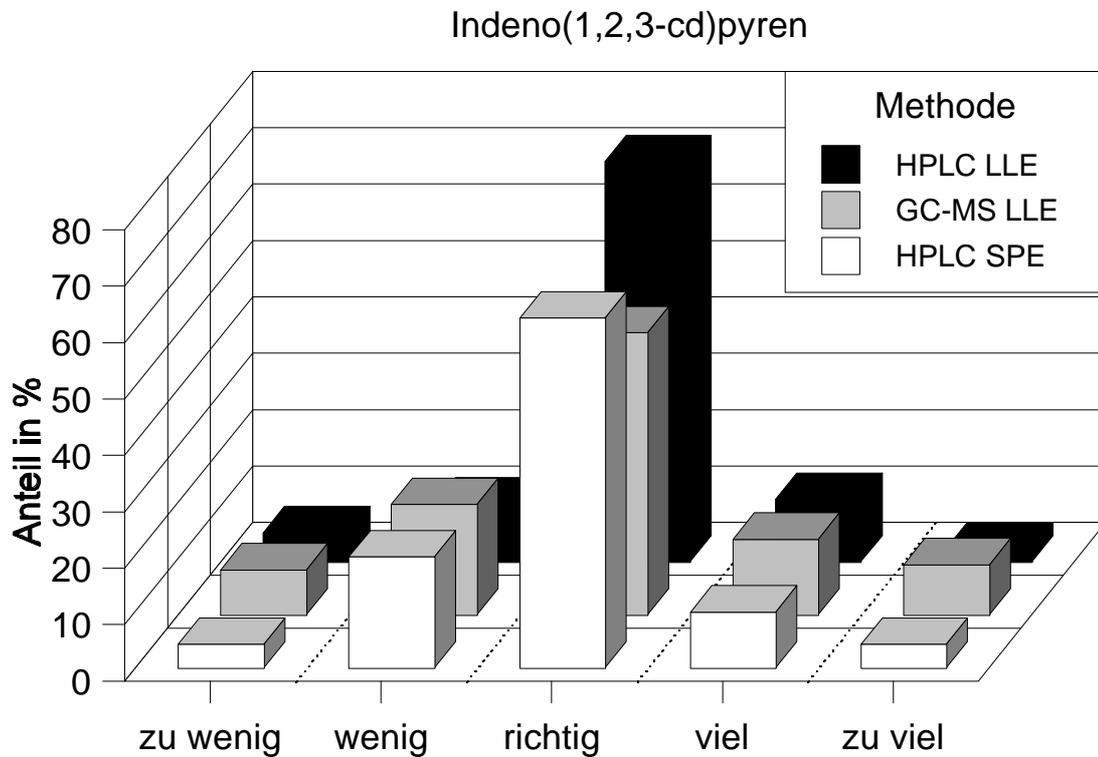
Ausgeschlossene Werte: 52 von 469, entspr. 11,1 %  
davon 26 zu niedrig und 26 zu hoch.

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>6</sup>**

Indeno(1,2,3-cd)-pyren	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	1	0	2	1	4	
%	12,5	0,0	25,0	12,5	50,0	1,7
Keine Angabe	0	3	1	0	0	
%	0,0	75,0	25,0	0,0	0,0	0,9
DC	0	0	2	2	0	
H13-3 %	0,0	0,0	50,0	50,0	0,0	0,9
HPLC LLE	7	21	137	22	5	
F8 %	3,6	10,9	71,4	11,5	2,6	40,9
HPLC LLE	6	5	42	6	1	
F18-E %	10,0	8,3	70,0	10,0	1,7	12,8
HPLC LLE	13	26	179	28	6	
F8 oder F18-E %	5,2	10,3	71,0	11,1	2,4	53,7
HPLC SPE	3	14	44	7	3	
(F8) %	4,2	19,7	62,0	9,9	4,2	15,1
HPLC SPE	0	4	4	1	3	
(F18-E) %	0,0	33,3	33,3	8,3	25,0	2,6
HPLC SPE	3	18	48	8	6	
(F8) od. (F18-E)%	3,6	21,7	57,8	9,6	7,2	17,7
GC-MS LLE	9	22	56	15	10	
%	8,0	19,6	50,0	13,4	8,9	23,9
GC-MS SPE	0	1	1	4	0	
%	0,0	16,7	16,7	66,7	0,0	1,3
Summe	26	70	289	58	26	
%	5,5	14,9	61,6	12,4	5,5	

DC = Dünnschichtchromatogr.; LLE = Flüssigflüssigextraktion; SPE = Festphasenextraktion; HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; GC-MS = Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

<sup>6</sup> Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder



**Abb. 31:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$

Bemerkungen:

Bei den mit GC-MS ermittelten Werten ist eine etwas breitere Verteilung der Werte festzustellen.

## Parameterübergreifende Bewertung

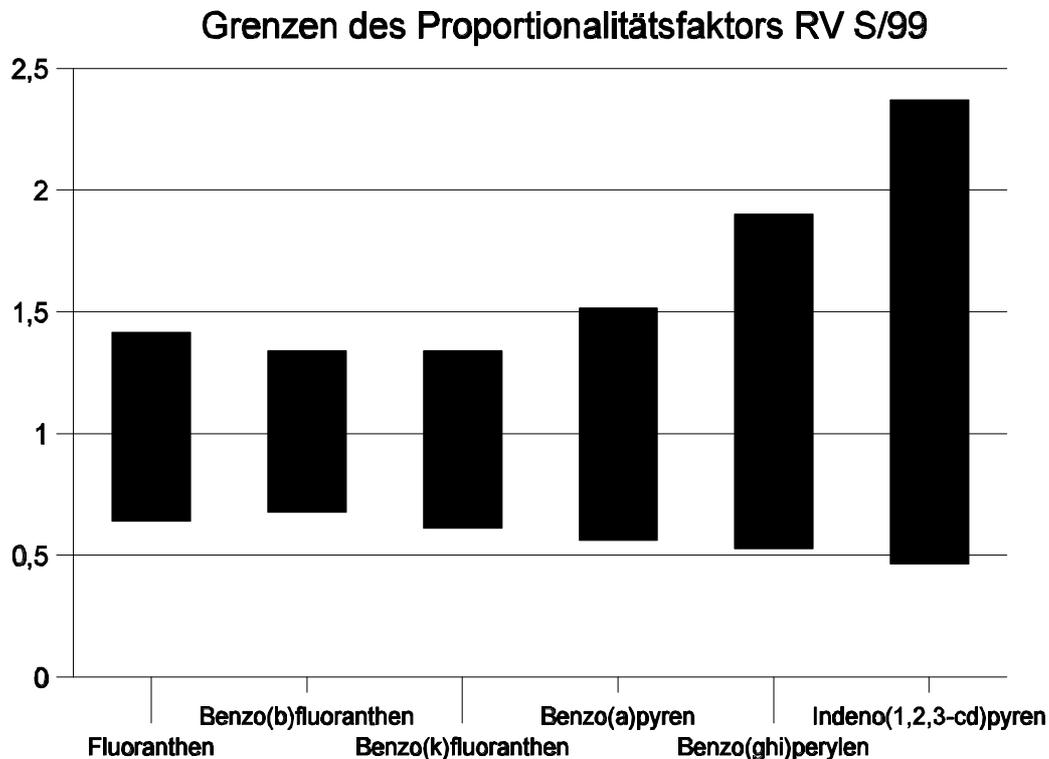
### Normierungskoeffizienten

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

Parameter	Normierungskoeffizient
Fluoranthen	0,171
Benzo(b)fluoranthen	0,131
Benzo(k)fluoranthen	0,186
Benzo(a)pyren	0,124
Benzo(ghi)perylen	0,066
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,079

Es zeigte sich eine nur mäßige, bei Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren nur eine geringe Abhängigkeit der Variationskoeffizienten von der Konzentration der Analyte.

## Proportionalitätsfaktoren

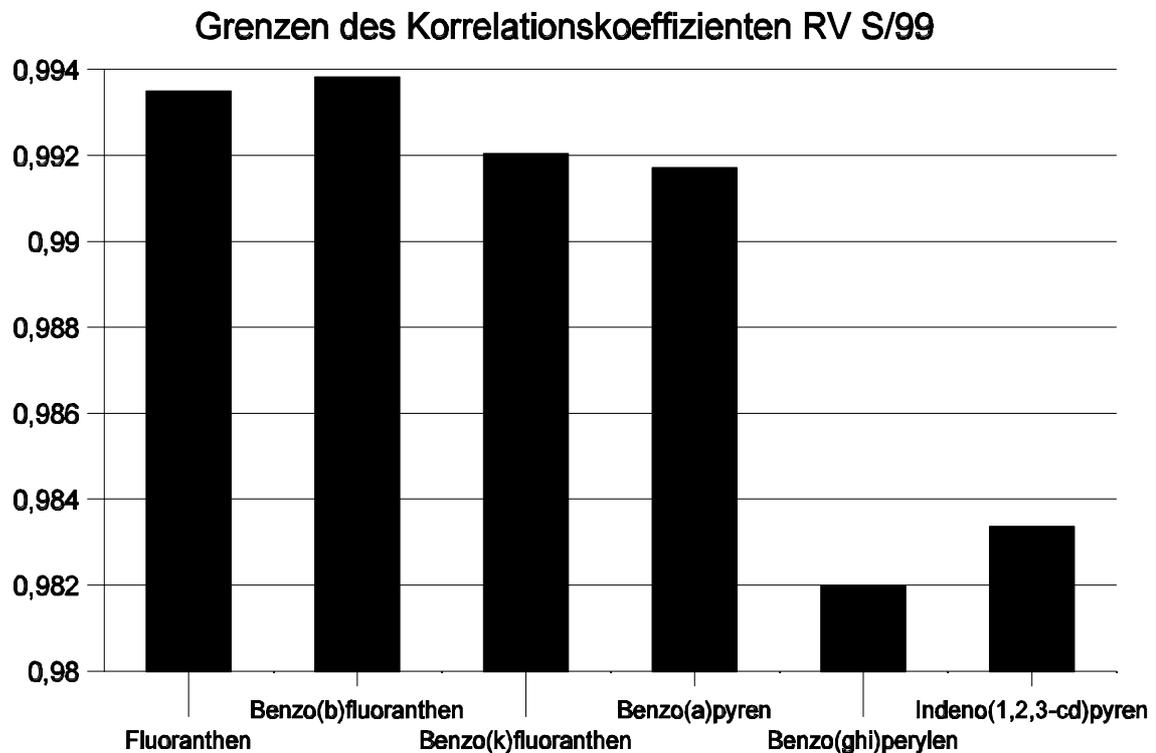


**Abb. 32:** Grenzen der Proportionalitätsfaktoren im Sonder-Ringversuch 1999

Die aus den Ringversuchsdaten ermittelten Grenzen für die Proportionalitätsfaktoren, die zur Auswahl der „guten“ Laboratorien herangezogen wurden, spiegeln die Schwankungen der Richtigkeit der Analysenergebnisse 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. 32 in einer Übersicht dargestellten Werte.

Auffällig sind besonders die breiten Balken bei Benzo(ghi)perylene und Indeno(1,2,3-cd)pyren.

## Korrelationskoeffizienten

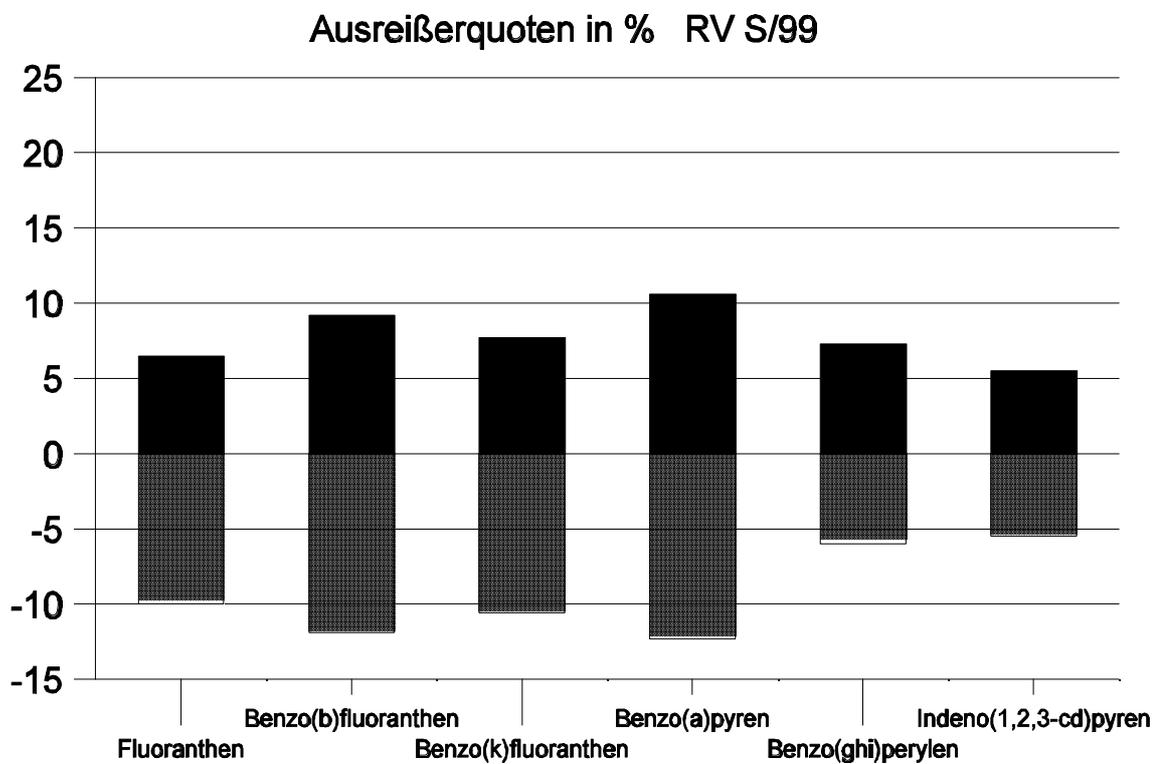


**Abb. 33:** Grenzen des Korrelationskoeffizienten im Sonder-Ringversuch 1999

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. 33 sind diese Grenzen für den vorliegenden Ringversuch dargestellt.

Auffällig sind auch hier die Benzo(ghi)perylene und Indeno(1,2,3-cd)pyren, die mit einer deutlich geringeren Präzision bestimmt wurden.

## Ausreißerquoten

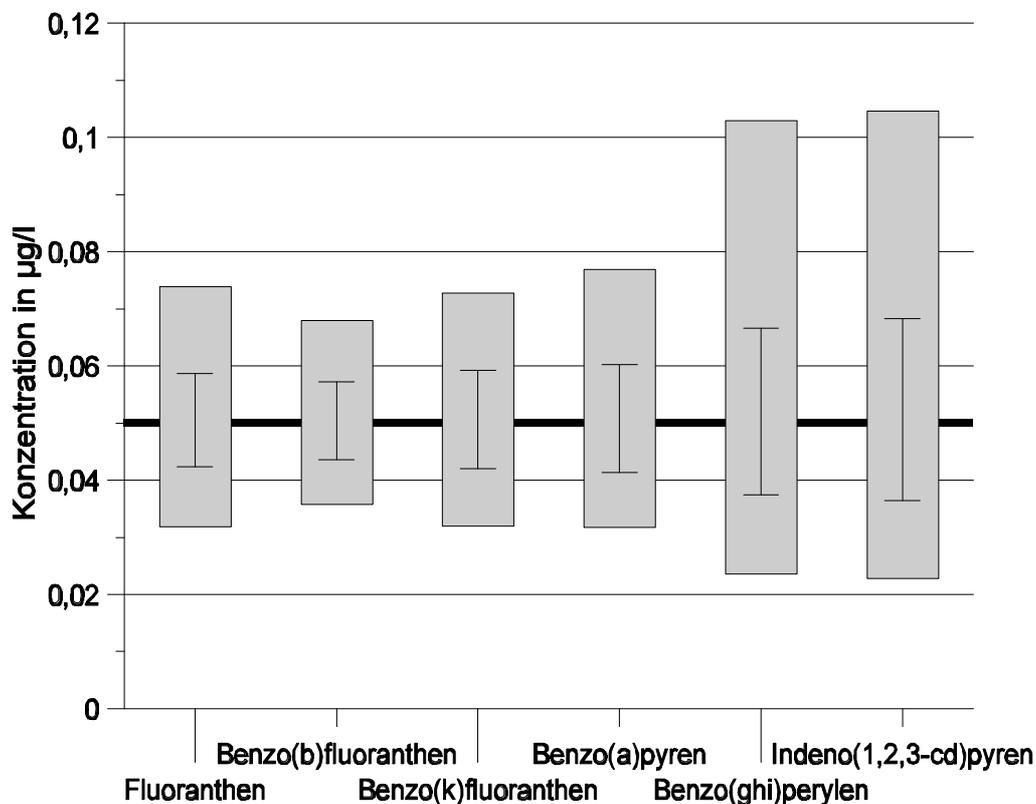


**Abb. 34:** Ausreißerquoten im Sonder-Ringversuch 1999 im Vergleich

In Abb. 34 sind die Ausreißerquoten bei den verschiedenen Parametern dargestellt. Die hellen Balken repräsentieren Ausreißer durch Minderbefunde, die dunklen die durch Überbefunde.

Eine geringe Ausreißerquote bedeutet - bedingt durch die verwendete Auswertemethodik - eine geringe Variabilität der Qualität der Labore, d.h. die Analytik ist gleichmäßig gut oder schlecht. Eine höhere Ausreißerquote bedeutet eine größere Variabilität der Laboratorien. Auffällig sind die geringen Ausreißerquoten bei Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren.

## Ausschlussgrenzen



**Abb. 35:** Standardabweichung (dünne Linien) und Ausschlussgrenzen (Balken) im Ringversuch S/99 für das Konzentrationsniveau 0,05 µg/l.

In Abb. 35 sind für das Konzentrationsniveau 0,05 µg/l die Ausschlussgrenzen und die im 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 sind die breiten Ausschlussgrenzen beim Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren.

## Zusammenfassung

### Einzelstoffanalytik

Die parameterübergreifende Bewertung zeigt, dass die Analytik der Parameter Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen und Benzo(a)pyren in etwa vergleichbar ist und unter Vergleichsbedingungen im Ringversuch Ausschlussgrenzen um ca  $\pm 50\%$  erreichbar sind. Die in der Richtlinie 98/93/EG des Rates der Europäischen Union vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, die die Basis für die neue Trinkwasserverordnung der BRD bildet, geforderte Präzision von 25% bei einem Konzentrationsniveau von 0,025  $\mu\text{g/l}$  ist jedoch sicher nicht erreichbar.

Die Analytik der Parameter Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren unterscheidet sich wie oben geschildert deutlich von den anderen. Sowohl die Kalibrierung als auch die Präzision der Bestimmung dieser Parameter ist deutlich unsicherer, was sich in den Ausschlussgrenzen im Bereich  $+100\%$  /  $- 50\%$  äußert. Die Ursache ist vermutlich darin zu sehen, dass diese beiden Parameter bei der chromatographischen Trennung deutlich größere Retentionszeiten und in der Regel breitere Peaks aufweisen.

Die größere Unsicherheit bei der Analytik dieser Parameter ist besonders deshalb von Bedeutung, weil die o.g. EU-Richtlinie in der Zukunft für die Analytik nur noch die Parameter Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen und eben Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren vorsieht.

Die Einhaltung der Qualitätsanforderungen der EU-Richtlinie und damit der zukünftigen Trinkwasserverordnung erscheint daher mehr als fraglich.

### DC-Screening

Das DC-Screening ergab in der überwiegenden Mehrzahl der Befunde eine zuverlässige Unterscheidung zwischen belasteten und unbelasteten Proben. Besonders hervorzuheben ist, dass nur in einem einzigen Falle ein falsch negatives Ergebnis, das in der Realität zu Problemen führen würde, ermittelt wurde.