

Universität Stuttgart



Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Länderübergreifender Ringversuch - Chlorophyll in Oberflächenwasser -

Chlorophyll-a, Phaeopigment

organisiert und durchgeführt nach Vorgaben und Absprachen in der
Länderarbeitsgemeinschaft Wasser von der
AQS Baden-Württemberg am
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart-Büsnau

AQS Baden-
Württemberg

für

Baden-Württemberg, Bayern, Bremen, Hamburg, Hessen,
Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz,
Frankreich

Im Auftrag des Umweltministeriums
Baden-Württemberg

Stuttgart, im August 2008

Verantwortlich:

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

Ringversuchsleiter Dr.-Ing. Frank Baumeister

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

Bandtäle 2

D-70569 Stuttgart-Büsnau

<http://www.aqsbw.de>

Tel.: 0711 / 685-65446

Fax: 0711 / 685-63769

E-Mail: info@aqsbw.de

Inhaltsverzeichnis

Allgemeines	2
Ringversuchsdesign	3
Herstellung der Proben.....	3
Homogenitätstest	3
Probenverteilung.....	3
Analysenverfahren	3
Ergebnisrücklauf	4
Auswertung.....	4
Gesamtbewertung	5
Auswertung.....	5
Zur Ergebnisdarstellung	6
Messunsicherheit	8
Internet	8
Chlorophyll-a	9
Phaeopigment.....	11
Ergebnisse alternativer Analysenverfahren.....	13
Einzelniveaudarstellungen	15
Chlorophyll-a	16
Phaeopigement	25

Allgemeines

Im Zuge der Harmonisierungsbestrebungen für die Notifizierung von Laboratorien im gesetzlich geregelten Umweltbereich wurde dieser Ringversuch länderübergreifend organisiert und durchgeführt.

Die Art und Weise der Durchführung und der Aus- und Bewertung wurde, nach den Richtlinien des LAWA-Merkblatts A-3¹, in einer Arbeitsgruppe der LAWA festgelegt und war damit für alle Veranstalter verbindlich.

Alle Bundesländer haben die Anerkennung der Ergebnisse dieses Ringversuchs zugesagt.

Der Ringversuch wurde zeitgleich von 3 Organisationsstellen durchgeführt:

Ringversuchsveranstalter	für Teilnehmer aus
Baden-Württemberg	Baden-Württemberg Bayern Bremen Hamburg Hessen Mecklenburg-Vorpommern Nordrhein-Westfalen Rheinland-Pfalz Frankreich
Sachsen	Berlin Brandenburg Niedersachsen Schleswig-Holstein Sachsen Sachsen-Anhalt Thüringen

¹ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Ringversuchsdesign

Der Ringversuch wurde gemäß der Absprache im zuständigen LAWA-Arbeitskreis konzipiert; dementsprechend erhielt jedes Teilnehmerlabor:

- 3 Proben mit unterschiedlichen Chlorophyllkonzentrationen in PE-Flaschen (1. und 2. Probe in jeweils 1000-ml- und 3. Probe in 2 x 1000-ml-Flasche); die Proben reichten mindestens für eine Doppelbestimmung aus.

Die Konzentrationsbereiche der Proben, bestehend aus Oberflächenwasser natürlicher Zusammensetzung, mit Chlorophyll-a-Konzentrationen zwischen 5 und 100 µg/l.

Herstellung der Proben

Die Probe 1 bestand aus einem Oberflächenwasser, das einem kleinen stehenden Gewässer bei Stuttgart am 05. Mai 2008 entnommen wurde. Grobe Partikel wurden über einen Grobfilter entfernt und die Matrix wurde bis zur Probenabfüllung am 06. Mai 2008 in Kunststoffkanister über Nacht bei 4°C gelagert.

Die Matrix zur Herstellung der Probe 2 und 3 entstammte einem Schönungsteich des Lehr- und Forschungsklärwerk Stuttgart und wurde am 06. Mai 2008 entnommen. Zur Herstellung der Probe 2 wurde das Oberflächenwasser direkt abgefüllt. Zur Herstellung der Probe 3 wurde die Oberflächenmatrix über 5 µm und 1 µm Filterkerzen filtriert und abgefüllt.

Homogenitätstest

Sämtliche Ansätze wurden auf Homogenität überprüft. Wie in der ISO 13528 (2005)² (Annex B) beschrieben, wurden dazu während der Probenabfüllung jeweils 10 Proben in zufälliger Reihenfolge entnommen, jeweils geteilt, die Chlorophyll-a-Konzentration in den Teilproben ermittelt und entsprechend der o.g. Norm statistisch ausgewertet. Für alle Ansätze wurde die Homogenität nachgewiesen.

Probenverteilung

Die Proben wurden am 06. Mai 2008 per Postexpress versandt. Die Proben wurden am 07. Mai 2008 bis spätestens 10 Uhr geliefert. Zur Stabilisierung der Proben wurden den Paketen tiefgekühlte Kühlakkus beigelegt.

Analysenverfahren

Der Ringversuch sollte die Fähigkeit der Labore zur vollständigen Durchführung der DIN 38412-L16 (12/85) prüfen. Daher wurden bewusst keine vorfiltrierten Proben verschickt. Außerdem wurden zur Vereinheitlichung der Analysenmethodik und in Präzisierung der Normenvorgaben folgende Vorgaben gemacht:

- es waren zur Filtration der Wasserproben zwingend Glasfaserfilter einzusetzen.

² ISO 13528 (2005): Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO, Genf.

- Schnellanalysen mit einer Extraktionsdauer < 6 Stunden waren nicht zulässig. Ferner wurden die Laboratorien darauf hingewiesen, dass die Aufarbeitung (Filtration) der Proben sofort nach Probeneingang durchgeführt werden musste.

Abweichungen von den Normenvorgaben oder andere Analysemethoden waren nicht zugelassen und führten zu einer negativen Gesamtbewertung im Sinne des LAWA-AQS-Merkblattes A-3.

Die Teilnehmer waren jedoch ausdrücklich eingeladen, Ergebnisse, die mit anderen Analysemethoden ermittelt worden waren, auf gesondertem Formular anzugeben. Sie wurden separat ausgewertet und ermöglichten so zusätzliche methodische Informationen für alle Teilnehmer, waren aber für den Erfolg der RV-Teilnahme nicht relevant.

Diese Auswertung wurde vom zweiten Ausrichter des LÜRV B3, der staatlichen Umweltbetriebsgesellschaft in Neusörnewitz, durchgeführt (siehe Kapitel Ergebnisse alternativer Analyseverfahren).

Es waren je Probe und Parameter zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen. Anzugeben war der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in **µg/l** mit 3 signifikanten Stellen.

Bei der Auswahl der Verfahren war sicherzustellen, dass folgende unteren Grenzen des Arbeitsbereichs erreicht wurden:

Parameter	untere Grenze des Arbeitsbereiches
Chlorophyll-a	1 µg/l
Phaeopigment	1 µg/l

Ergebnisrücklauf

Die Durchführung der Analysen hatte bis zum 16. Mai 2008 zu erfolgen und die Ergebnisse mussten bis zum 26. Mai 2008 beim Veranstalter schriftlich vorliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

Auswertung

Die Auswertung erfolgte nach LAWA-Merkblatt A-3. Dazu wurden zunächst aus den vorliegenden Daten mit Hilfe der Q-Methode eine Vergleichsstandardabweichung berechnet und mit Hilfe des Hampel-Schätzers ein robuster Mittelwert (m_{soll}), der dann als Vorgabewert verwendet wurde. Aus den Vorgabewerten und der Vergleichsstandardabweichung (s_{soll}) wurden Z-Scores für jeden Teilnehmer und 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 zu Z_u -Scores modifiziert, um eine Schiefe der statistischen Verteilung zu berücksichtigen.

Aufgrund der Qualitätsziele für diesen Ringversuch wurden für die Vergleichsstandardabweichungen Ober- und Untergrenzen festgelegt. War die statistisch ermittelte Vergleichsstandardabweichung kleiner als die Untergrenze, wurde letztere zur Festlegung der Toleranzgrenzen verwendet. War der berechnete Wert größer als die Obergrenze, wurde diese verwendet. Die Toleranzgrenzen wurden zu $|Z_u|=2$ festgelegt.

Für die relativen Standardabweichungen wurden folgende Grenzen festgelegt:

- Obergrenze der s_{soll} : 35%
- Untergrenze der s_{soll} : 15%

Gesamtbewertung

Für eine erfolgreiche Teilnahme mussten 4 von 6 Werten eines Labors innerhalb der Toleranzgrenzen liegen.

Als nicht erfolgreich analysiert galten:

- 1) Nicht bestimmte Werte,
- 2) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultierten und
- 3) Werte, die mit einem von den vorgegebenen Analysenverfahren abweichenden Verfahren ermittelt wurden,
- 4) Werte, die nicht innerhalb der festgesetzten Frist beim Veranstalter eintrafen.

Auswertung

Zahl der teilnehmenden Labors: 44

Zahl der abgegebenen Werte: 247

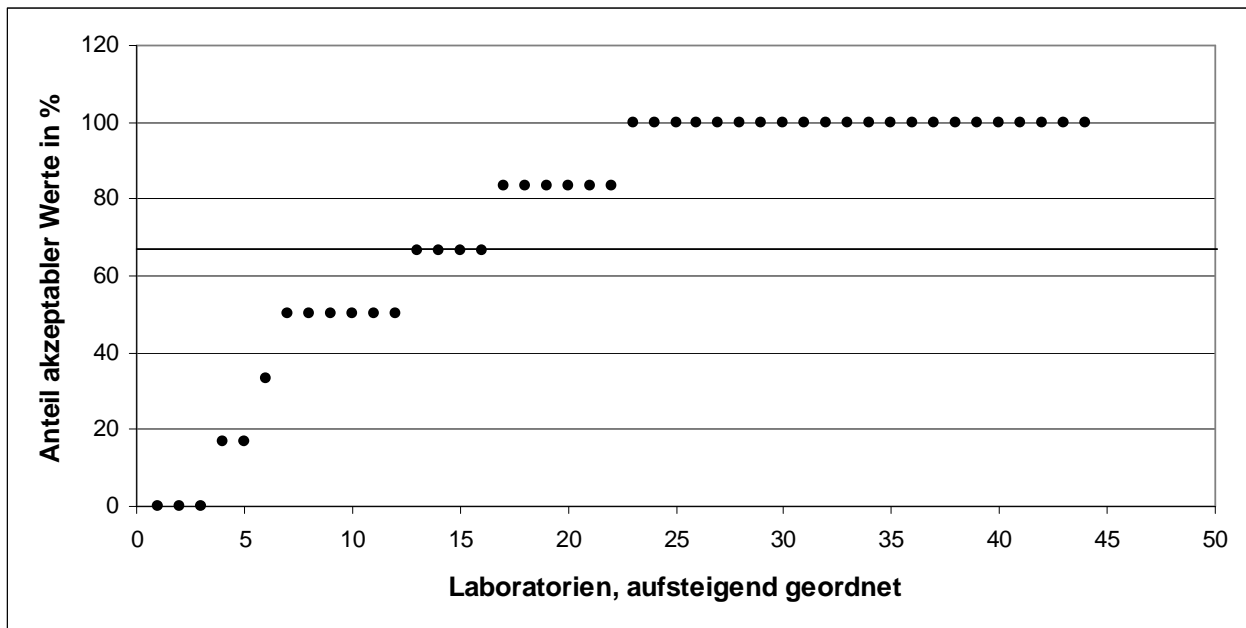
Zahl der akzeptierten Werte: 200 (80,97%)

Zahl der „erfolgreichen“ Labors:

4 von 6 Werten innerhalb der Toleranzgrenze: 32 (72,73%)

2 Labore gaben keine Ergebnisse ab.

In der folgenden Graphik sind die Anteile akzeptabler Werte für jedes Labor aufsteigend geordnet dargestellt. Bei 22 Laboratorien lagen alle Werte innerhalb der Toleranzgrenzen. Die Erfolgsgrenze für diesen Ringversuch lag bei 66,7% (siehe Bewertung).



Zur Ergebnisdarstellung

Die Ergebnisse der einzelnen Parameter sind ab Seite zusammengestellt. Anschließend folgt eine Darstellung jedes einzelnen Niveaus für jeden Parameter. Im Folgenden werden noch einige Hinweise zur Ergebnisdarstellung gegeben.

Zu den Parametern in tabellarischer Übersicht

In diesen Tabellen sind für jedes Niveau folgende Kennwerte aufgeführt:

- Vorgabewerte
- Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes in % =

$$2 \times 1,25 \times \frac{\text{rel. Vergleichsstandardabweichung}}{\sqrt{\text{Teilnehmerzahl}}}$$

- Absolute und relative Vergleichsstandardabweichungen
- 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.

Zu den Graphiken der Standardabweichung und Ausschlussgrenzen

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

Die aus den abgegebenen Werten ermittelte relative Standardabweichung ist die, bei der die Sterne durch eine gestrichelte Linie verbunden sind. Die zur Ermittlung der Toleranzgrenzen herangezogenen relativen Standardabweichungen sind die, bei denen die Quadrate durch eine durchgezogene Linie verbunden sind; hier wurden

die vorgegebenen Ober- und Untergrenzen für die Vergleichstandardabweichung mit einbezogen.

Zur Messunsicherheit

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

Zur Einzelniveaudarstellung

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

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

Für alle Teilnehmer werden dann folgende Daten aufgeführt:

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

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

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

u_{lab} = vom Teilnehmer angegebene Standardunsicherheit des Messwerts

u_{ref} = Standardunsicherheit des Vorgabewerts

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

Bedeutung der ζ -Scores:

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

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

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

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

- Liegt für einen Messwert der Z_U -Score im tolerierten Bereich, und der ζ -Score außerhalb, so wurde die Messunsicherheit für die tatsächliche Abweichung zu klein angegeben.
- Liegt der Z_U -Score außerhalb des Toleranzbereiches und der Betrag des ζ -Scores ist dennoch kleiner 2, dann sind die Anforderungen des Ringversuchs strenger als die angegebene Messunsicherheit. Es sollte daher eine kleinere Messunsicherheit angestrebt werden.

Graphische Darstellungen

Im ersten Diagramm werden alle Messwerte (nach ihrer Größe sortiert) unter Angabe des zugehörigen Laborcodes dargestellt. Mit eingezeichnet sind

- der Vorgabewert und die Toleranzgrenzen (als durchgezogene Linien)
- die Unsicherheit des Vorgabewertes (als gestrichelte Linie)

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

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

Messunsicherheit

Von den 41 Laboratorien, die gültige Werte bei diesem Ringversuch abgaben, gaben lediglich 3 (7,3 %) auch Werte mit Messunsicherheiten an. Damit waren insgesamt 18 (7,5 %) der 241 gültigen Werte mit einer Unsicherheit versehen.

Da akkreditierte Laboratorien über Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit verfügen und diese auch anwenden müssen, war es auch interessant, in wie weit die Angabe der Messunsicherheiten vom Akkreditierstatus der Laboratorien abhing: Da einige Laboratorien nicht für alle hier zu bestimmenden Parameter akkreditiert sind, sind die Werte in der folgenden Tabelle auf die Einzelwerte bezogen.

Akkreditierstatus des Labors für die relevanten Parameter	Zahl der Laboratorien	Zahl der Laboratorien mit Messunsicherheitsangabe
akkreditiert	9	1 (11,1%)
nicht akkreditiert	24	2 (8,33%)
keine Angabe	10	0 (0%)

Internet

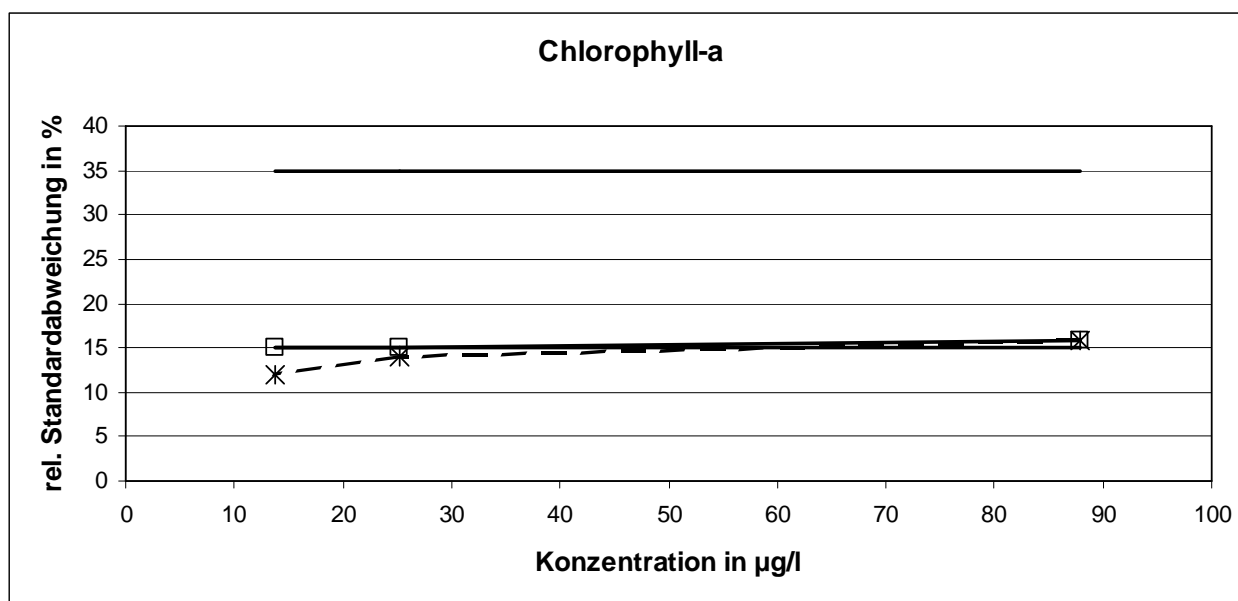
Diese Auswertung ist auch im Internet erhältlich:

<http://www.aqsbw/pdf/luervB3.pdf>

Chlorophyll-a

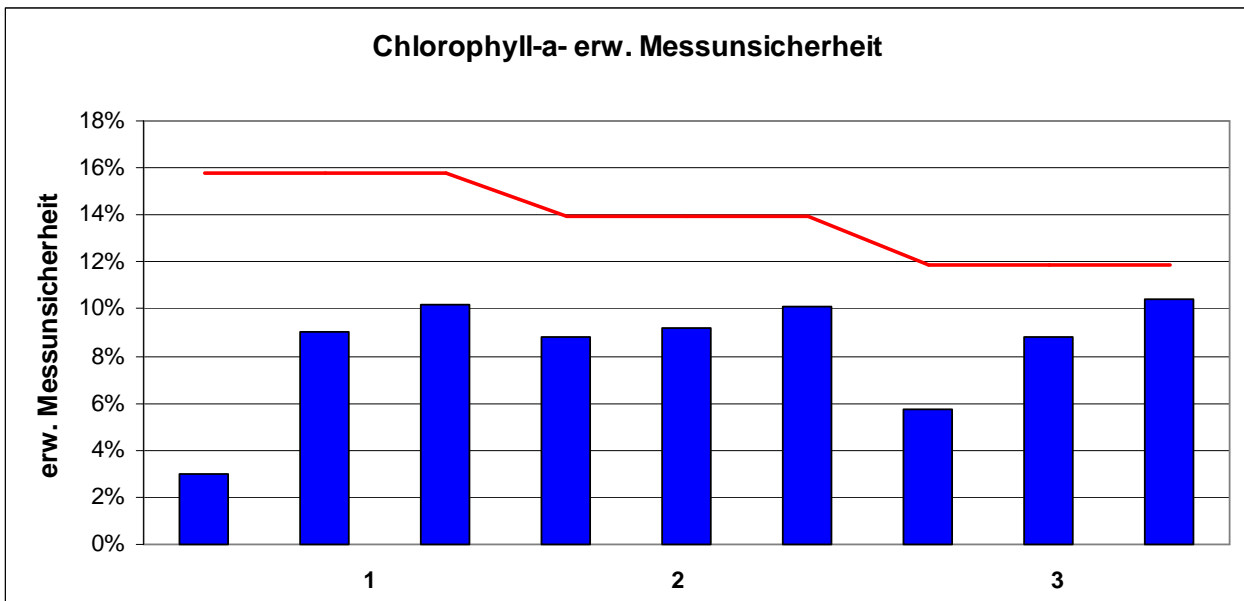
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	87,828	6,15	13,8425	13,8425	15,76	118,055	61,995	34,42	-29,41	41	3	2	12,2
2	25,162	5,50	3,5002	3,7743	15,00	33,366	18,098	32,60	-28,07	40	1	2	7,5
3	13,686	4,65	1,6286	2,0529	15,00	18,148	9,844	32,60	-28,07	41	3	3	14,6
Summe										122	7	7	11,5

Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



Die Untergrenze der relativen Standardabweichung wurde bei zwei Konzentrationsniveaus erreicht.

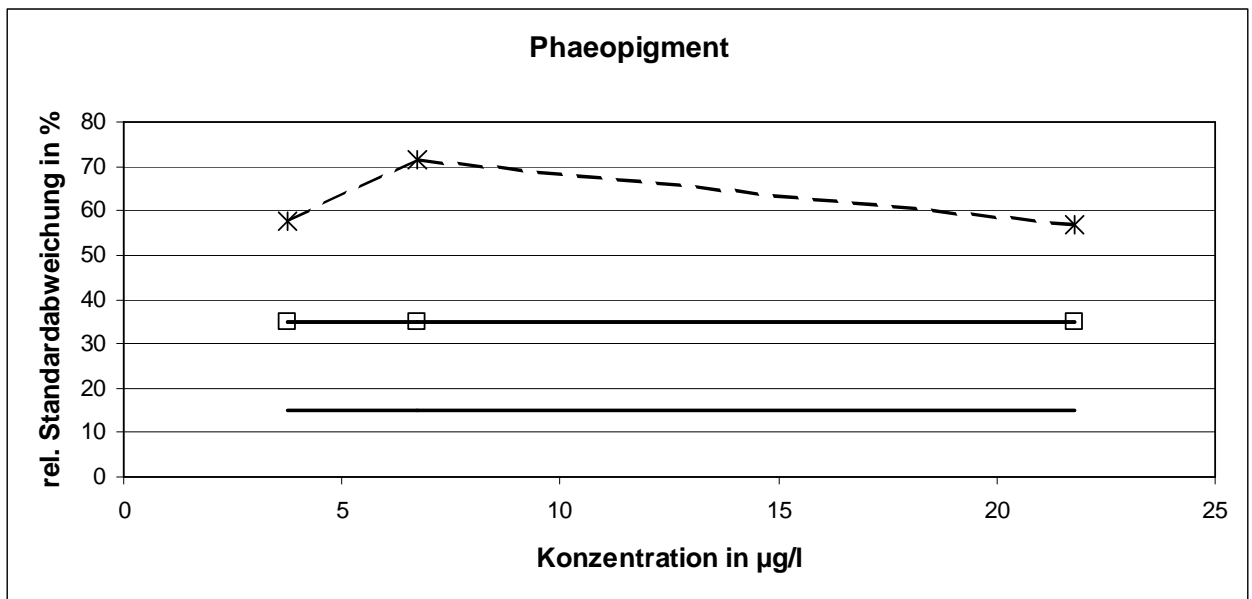
Messunsicherheit



Phaeopigment

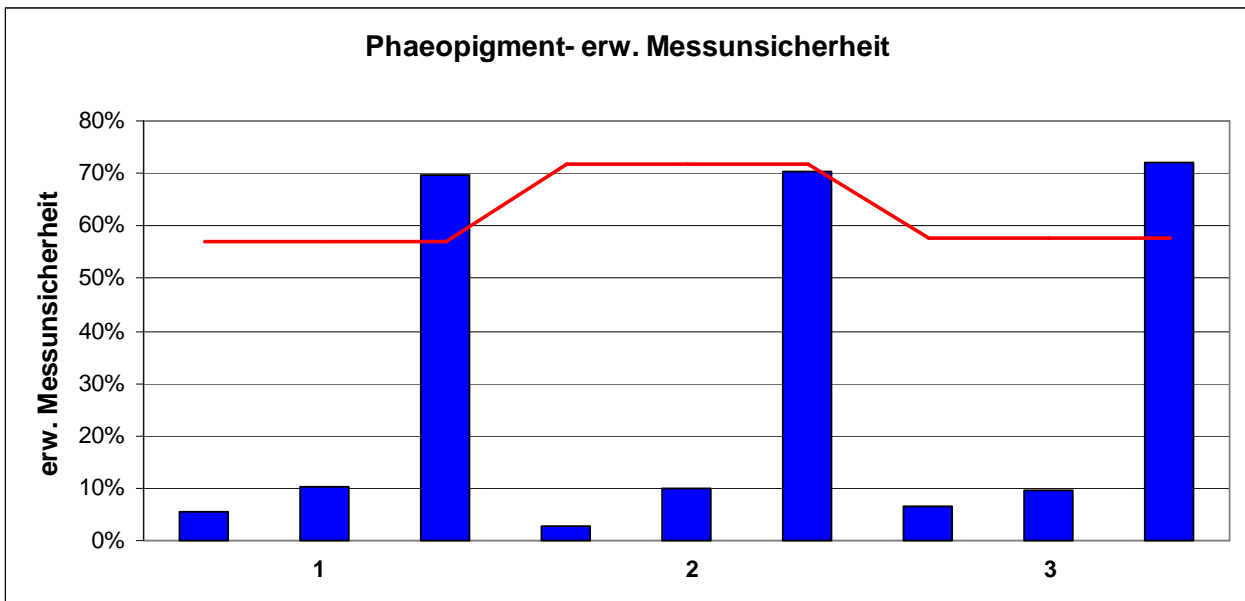
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des Vorgabewertes [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	21,764	22,51	12,3956	7,6173	35,00	40,648	8,512	86,77	-60,89	40	4	20,0	
2	6,711	28,32	4,8075	2,3489	35,00	12,534	2,625	86,77	-60,89	40	5	30,0	
3	3,768	23,10	2,1741	1,3189	35,00	7,038	1,474	86,77	-60,89	39	3	17,9	
Summe										119	12	15	22,7

Relative Standardabweichungen und Ausschlussgrenzen:



Die Obergrenze für die relative Standardabweichung wurde bei allen Konzentrationsniveaus erreicht.

Messunsicherheit



Ergebnisse alternativer Analysenverfahren

Um Anwendern anderer Methoden die Möglichkeit zu geben, methodische Hinweise aus dem Ringversuch zu erhalten, wurden die Ergebnisse, die mit alternativen Analysenverfahren ermittelt wurden, für beide Ausrichter des Ringversuchs in Tabelle 1 zusammengefasst und mit den Ergebnissen des zugelassenen Verfahrens verglichen. Zusätzlich sind die Messergebnisse der durch das Institut für Pflanzenphysiologie der Uni Leipzig durchgeführten Vergleichsanalysen (HPLC und Photometrie mit Acetonextraktion) angegeben.

Anhand der wenigen Ergebnisse sind leider kaum allgemeine Aussagen zu den alternativen Bestimmungsmethoden möglich. Auch gibt es für keines dieser Verfahren einen deutschen Standard, so dass die Vergleichbarkeit ohnehin schwierig ist. Häufiger verwendet wurde das HPLC-Verfahren mit Methanol als Extraktions- und Elutionsmittel. Alternative photometrische Verfahren (Messwellenlänge immer 665 nm, Extraktionsmittel Aceton oder Ethanol) und die In-situ-Fluorometrie wurden ebenfalls verwendet. Während die extraktiven Verfahren generell zum Ziel haben, die Gesamtkonzentration des in den abfiltrierbaren Schwebstoffen enthaltenen Chlorophyll-a zu erfassen, und daher bei akzeptabler Wiederfindungsrate Messwerte produzieren sollten, die denen des DIN L16-Verfahrens gleichwertig sind, trifft das für die In-situ-Fluorometrie nicht zu: hier wird nur das photosynthetisch aktive, in intakten Reaktionszentren des Photosystems II eingebundene Chlorophyll-a erfasst, so dass die Messwerte tendenziell niedriger als die extraktiver Messverfahren sind.

In den Fällen, in denen extraktive Verfahren zu niedrige Chlorophyll- und Phaeopigmentkonzentrationen ergaben, muss von einer mangelhaften Pigmentextraktion ausgegangen werden. Aus diesem Grund ist auch die L16-Variante mit Kurzextraktion als kritisch anzusehen. Wenn dagegen zu niedrige Chlorophyllwerte mit zu hohen Phaeopigmentkonzentrationen gepaart auftreten, ist davon auszugehen, dass vor der photometrischen oder HPLC-Messung (also während Filtration der Wasserprobe oder Extraktionsprozess) ein Abbau des Chlorophyll-a zu Phaeopigmenten erfolgt sein muss. Diese Fehlerkombination ist auch bei Verwendung der DIN 38412-L16 der häufigste systematische Fehler. Ursachen können mangelnder Lichtschutz, nicht ausreichende thermische Inaktivierung der beim Extraktionsprozess freigesetzten Chlorophyllasen (zelleigene, Chlorophyll abbauende Enzyme, die in intakten Zellen nicht ungehemmt wirken können), sowie andere das Chlorophyll schädigende Faktoren sein.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Analyseergebnisse nicht zugelassener Bestimmungsmethoden. Chl-a = Chlorophyll-a, Phae = Phaeopigmente. Kursive Ergebniswerte liegen außerhalb des für das L16-Verfahren ermittelten Ausschlussgrenzen.

Einheit: µg/l		Niveau A / Niveau 1		Niveau B / Niveau 2		Niveau C / Niveau 3	
		Chl-a	Phae	Chl-a	Phae	Chl-a	Phae
Ausrichter Sachsen		Ergebnisse der statistischen Auswertung nach DIN 38412-L16					
	obere Toleranzgrenze	113,9	56,9	48,0	28,3	31,7	18,1
	untere Toleranzgrenze	49,1	11,9	23,1	6,0	12,1	3,8
	Sollwert	78,2	30,5	34,4	15,2	20,8	9,7
Labor	Methode	Messwerte nicht zugelassener Verfahren					
SN-Uni Leipzig	Methanol-Extrakt, HPLC	88,4	12,9	40,5	6,1	23,6	4,0
SN-Uni Leipzig	Acetonextrakt, Photometrie	101,5		45,6		26,5	
SN-Labor 11	Kurzextraktion (mod. DIN L16)	33,6	35,0	24,9	12,4	12,5	8,7
SN-Labor 17	Methanol-Extrakt, HPLC	34,2		16,9		12,9	
SN-Labor 18	Fluorometrie (bbe Moldaenke)	26,2		12,1		7,7	
SN-Labor 65	Methanol-Extrakt, HPLC	74,6		31,8		18,9	
Ausrichter Baden-Württemberg		Ergebnisse der statistischen Auswertung nach DIN 38412-L16					
	obere Toleranzgrenze	118,1	40,7	33,4	12,5	18,2	7,0
	untere Toleranzgrenze	62,0	8,5	18,1	2,6	9,8	1,5
	Sollwert	87,8	21,8	25,2	6,7	13,7	3,8
Labor	Methode	Messwerte nicht zugelassener Verfahren					
BW-Labor 08	Acetonextrakt, Photometrie	33,8	52,2	7,6	33,6	6,5	10,9
BW-Labor 16	Ethanol-Extraktion, Photometrie	83,0	34,0				
BW-Labor 31	Fluorometrie (bbe Moldaenke)	81,8		17,5		9,1	
BW-Labor 75	Methanol-Extrakt, HPLC	104,7		30,2		16,1	

SN-Labor: Labor mit Angabe des Codes, das bei der UBG Neusörnewitz am Ringversuch teilgenommen hat.

BW-Labor: Labor mit Angabe des Codes, das bei der AQS-BW am Ringversuch teilgenommen hat.

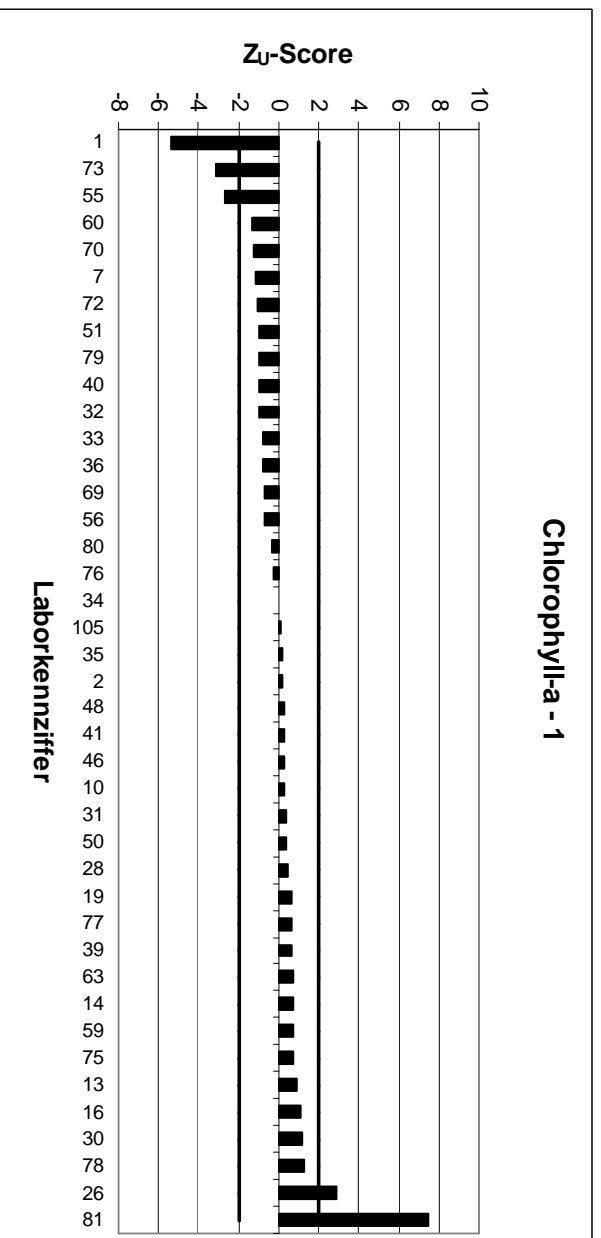
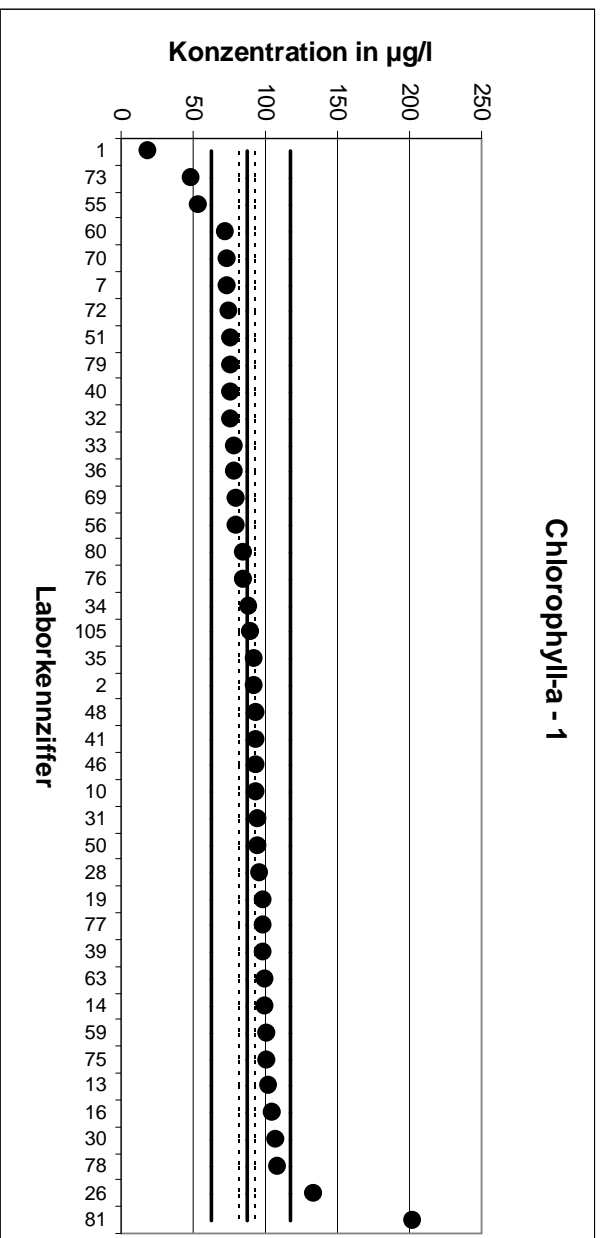
Insgesamt zeigt die große relative Standardabweichung der Ergebnisse nach DIN 38412-L16, sowie die mindestens genauso große Streuung der Ergebnisse alternativer Bestimmungsmethoden, dass der für die Bewertung von Gewässern nach EU-WRRL und anderen nationalen Bewertungsverfahren sehr wichtige Parameter Chlorophyll nach wie vor nicht mit befriedigender Genauigkeit analysiert werden kann.

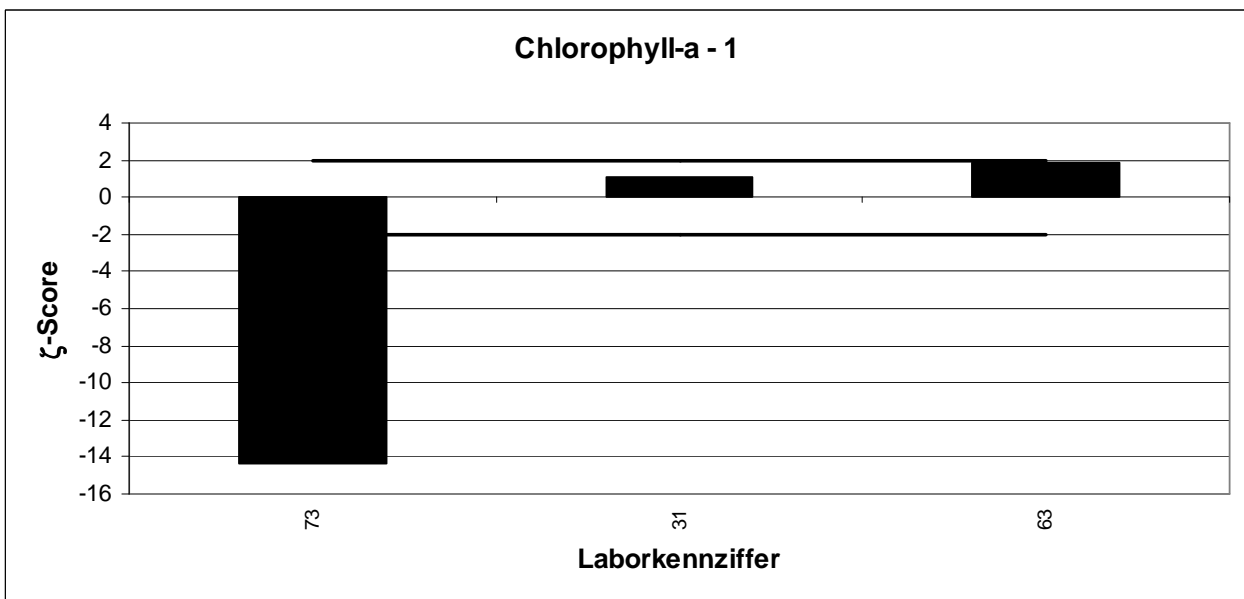
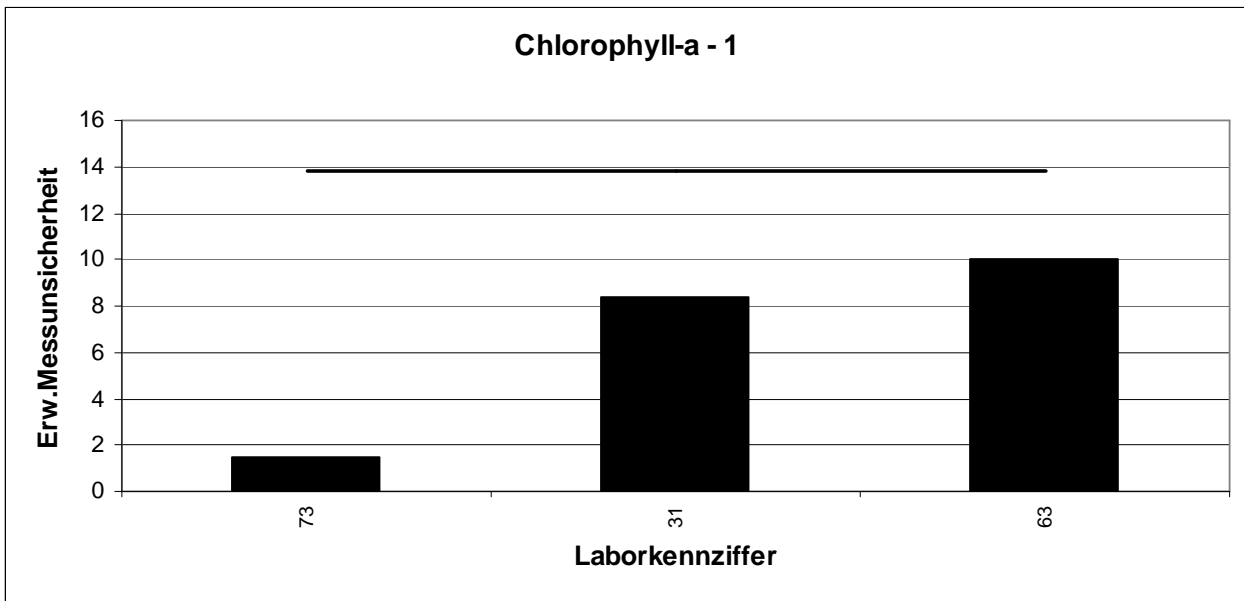
Einzelniveaudarstellungen

Chlorophyll-a	16
Phaeopigment.....	25

LÜRV B3		Chlorophyll-a - 1			
Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]*		87,83 \pm 5,4			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		118,1			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		61,99			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	Z _U -score	Bewertung
1	17,8			-5,42	-
2	91,1			0,22	+
7	73,112			-1,14	+
10	92,4			0,3	+
13	101,4			0,9	+
14	98,622			0,71	+
16	104			1,07	+
19	97,1			0,61	+
26	132			2,92	-
28	95,3			0,49	+
30	106			1,2	+
31	93,2	8,4	1,08	0,36	+
32	75,4			-0,96	+
33	76,96			-0,84	+
34	88			0,01	+
35	90,72			0,19	+
36	77			-0,84	+
39	97,8			0,66	+
40	75,2			-0,98	+
41	92,352			0,3	+
46	92,395			0,3	+
48	92,3			0,3	+
50	93,3			0,36	+
51	74,6			-1,02	+
55	52,7			-2,72	-
56	78,7			-0,71	+
59	99,5			0,77	+
60	70,8			-1,32	+
63	98,2	10	1,83	0,69	+
69	78,5			-0,72	+
70	72,2			-1,21	+
72	73,7			-1,09	+
73	47,7	1,44	-14,35	-3,11	-
75	99,5			0,77	+
76	84,1			-0,29	+
77	97,1			0,61	+
78	107			1,27	+
79	74,94			-1	+
80	83,5			-0,34	+
81	201			7,49	-
105	89,2			0,09	+

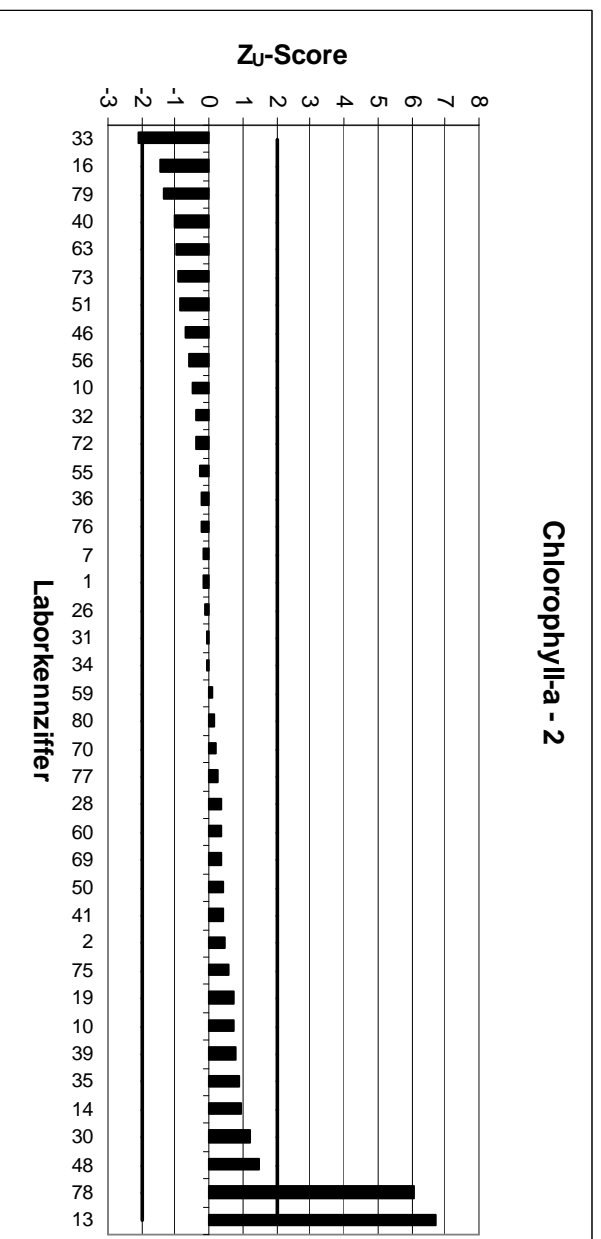
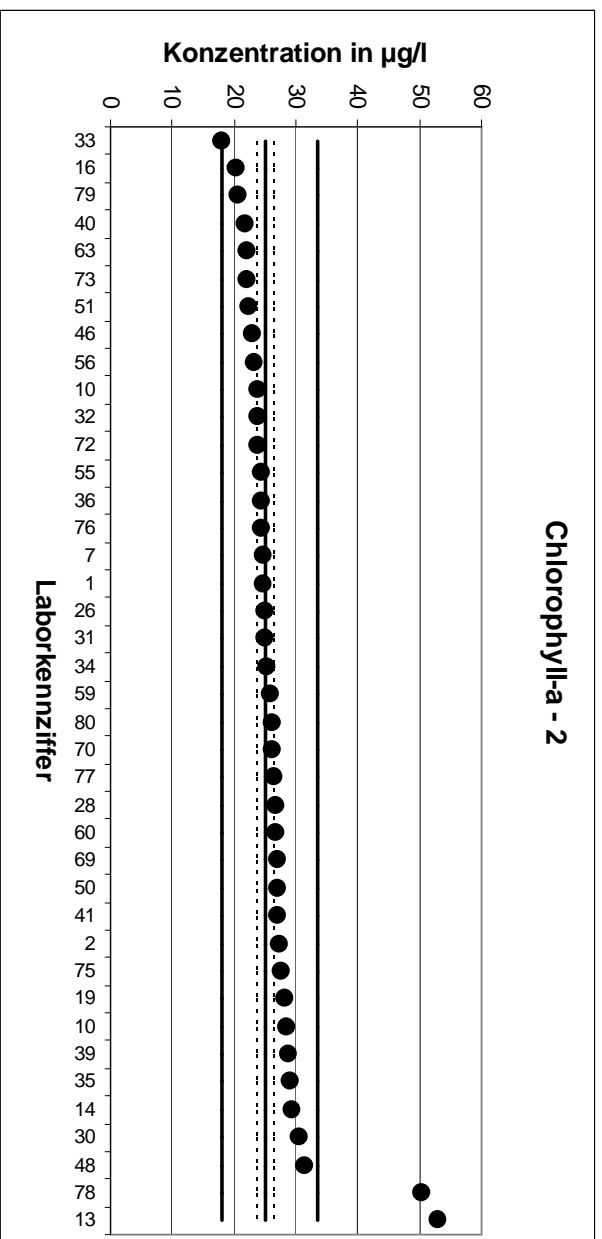
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

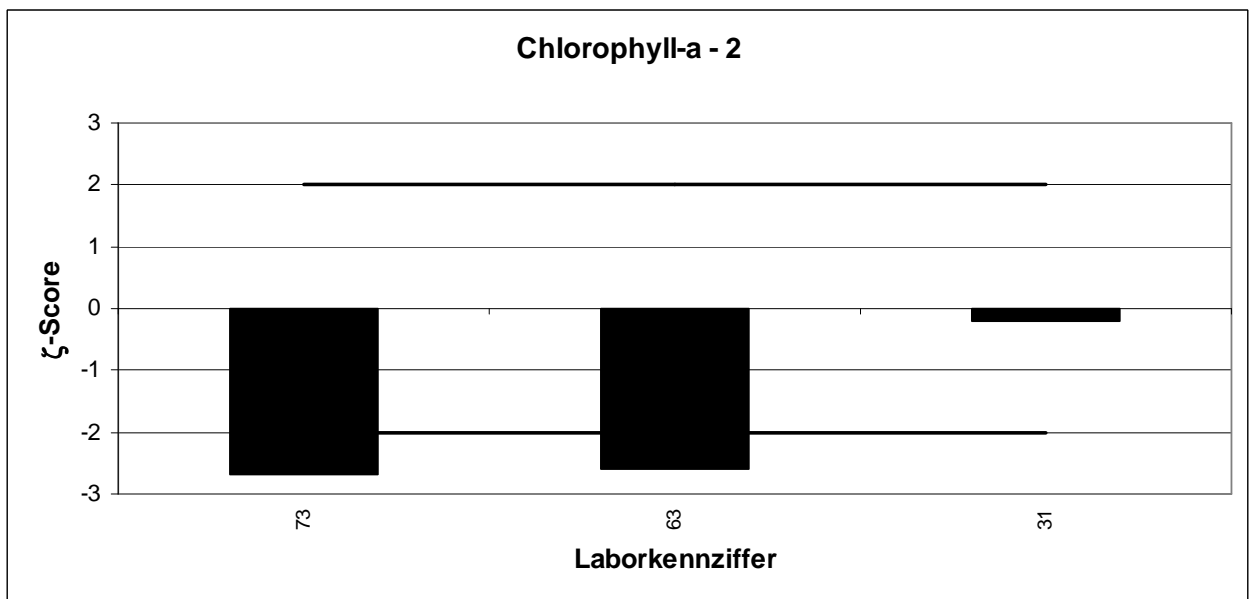
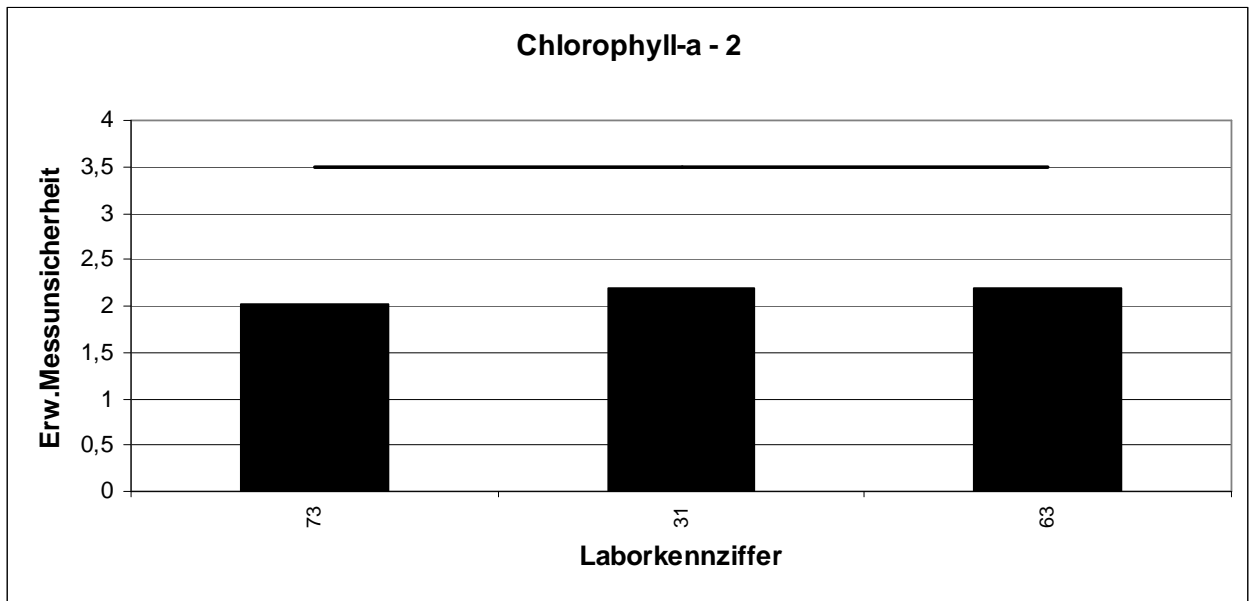




LÜRV B3		Chlorophyll-a - 2			
Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]*		25,16 \pm 1,38			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		33,37			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		18,1			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	Z _U -score	Bewertung
1	24,6			-0,16	+
2	27			0,45	+
7	24,568			-0,17	+
10	28,2			0,74	+
13	52,8			6,74	-
14	29			0,94	+
16	20			-1,46	+
19	28,1			0,72	+
26	24,8			-0,1	+
28	26,6			0,35	+
30	30,2			1,23	+
31	24,9	2,2	-0,20	-0,07	+
32	23,7			-0,41	+
33	17,76			-2,1	-
34	25			-0,05	+
35	28,93			0,92	+
36	24,3			-0,24	+
39	28,5			0,81	+
40	21,5			-1,04	+
41	26,936			0,43	+
46	22,691			-0,7	+
48	31,2			1,47	+
50	26,9			0,42	+
51	22,2			-0,84	+
55	24,2			-0,27	+
56	23,1			-0,58	+
59	25,5			0,08	+
60	26,6			0,35	+
63	21,8	2,2	-2,59	-0,95	+
69	26,7			0,37	+
70	26			0,2	+
72	23,7			-0,41	+
73	21,9	2,01	-2,67	-0,92	+
75	27,5			0,57	+
76	24,3			-0,24	+
77	26,3			0,28	+
78	50			6,06	-
79	20,31			-1,37	+
80	25,8			0,16	+
105	23,5			-0,47	+

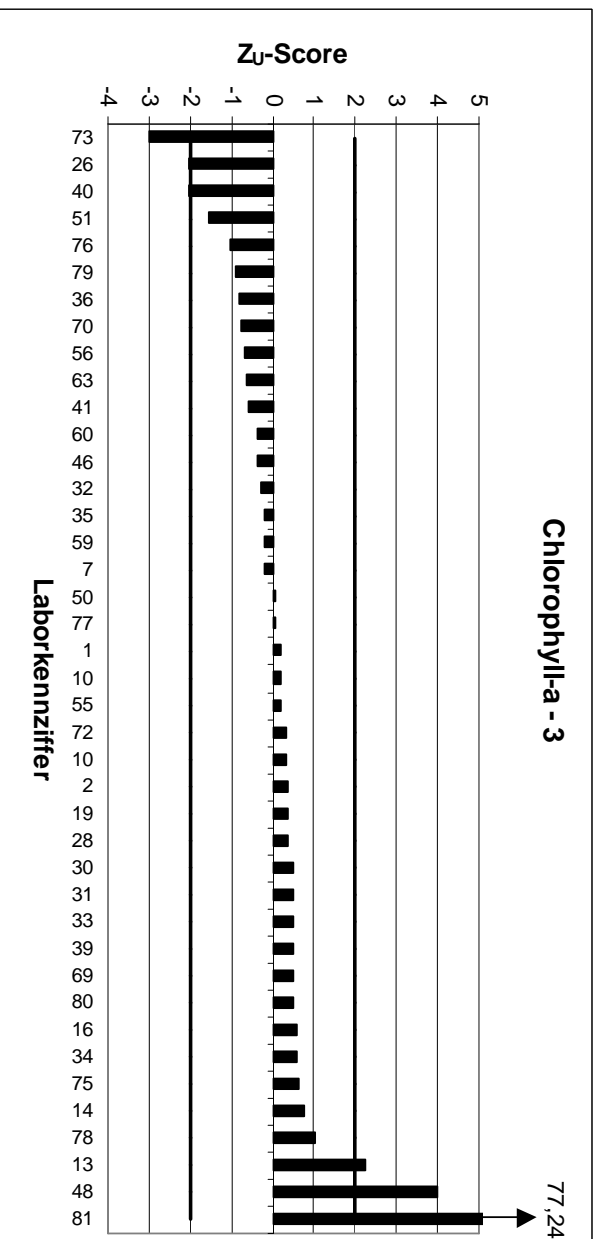
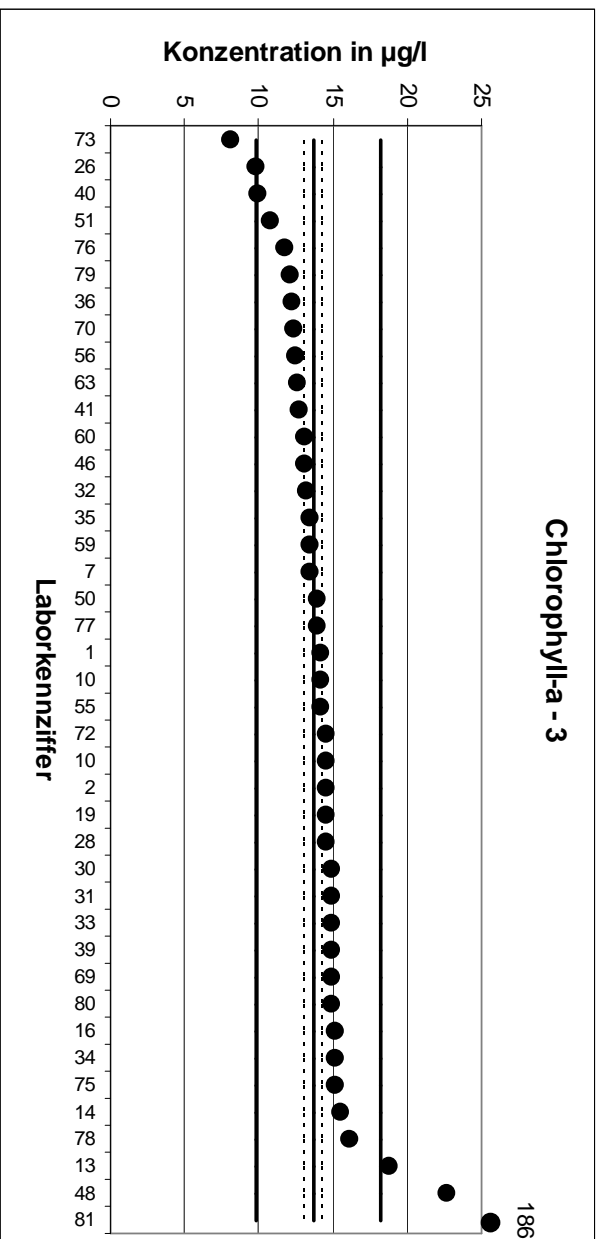
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

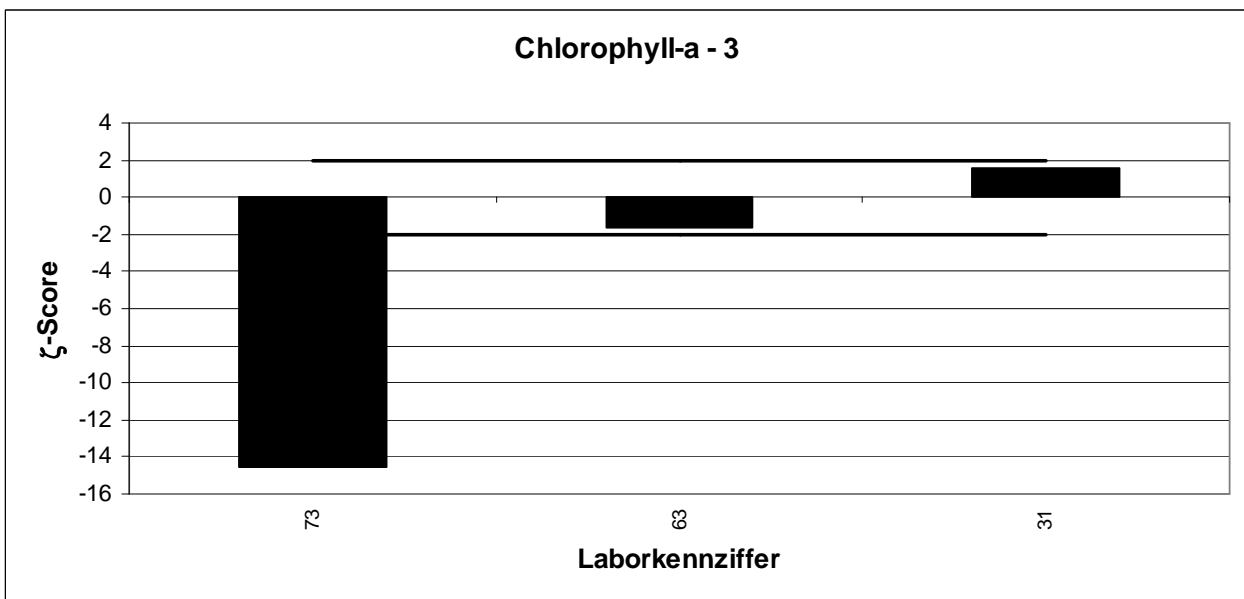
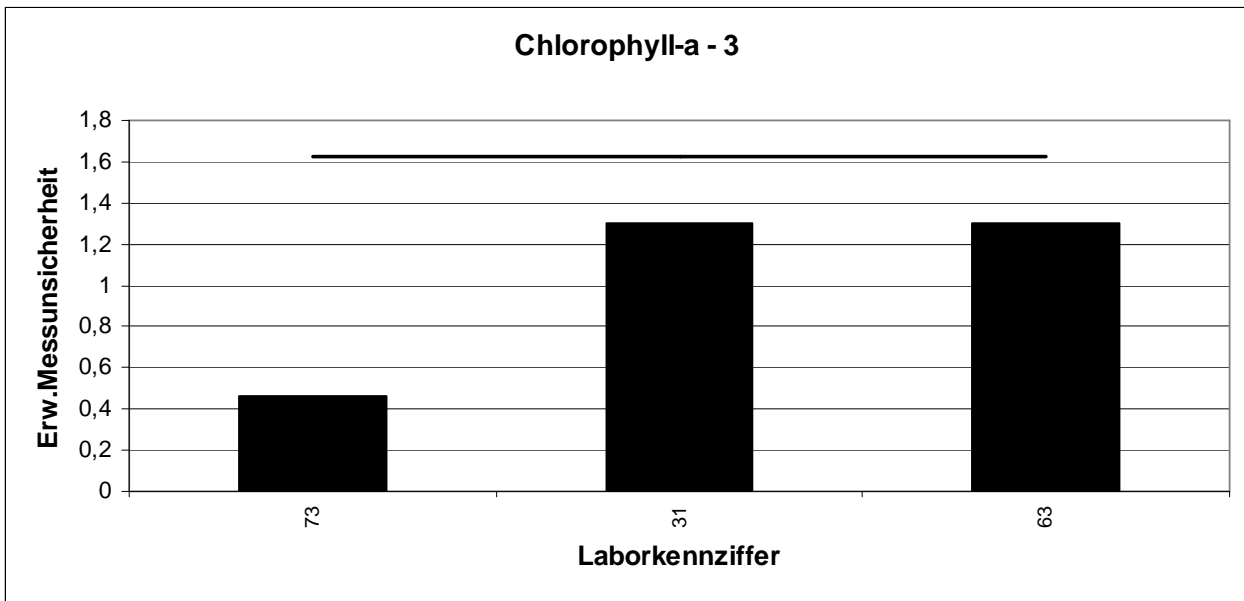




LÜRV B3		Chlorophyll-a - 3			
Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]*		13,69 \pm 0,64			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		18,15			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		9,844			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	Z _U -score	Bewertung
1	14,1			0,19	+
2	14,5			0,36	+
7	13,32			-0,19	+
10	14,1			0,19	+
13	18,7			2,25	-
14	15,354			0,75	+
16	15			0,59	+
19	14,5			0,36	+
26	9,76			-2,04	-
28	14,5			0,36	+
30	14,8			0,5	+
31	14,8	1,3	1,54	0,5	+
32	13,15			-0,28	+
33	14,8			0,5	+
34	15			0,59	+
35	13,29			-0,21	+
36	12,1			-0,83	+
39	14,8			0,5	+
40	9,77			-2,04	-
41	12,58			-0,58	+
46	13,001			-0,36	+
48	22,6			4	-
50	13,8			0,05	+
51	10,7			-1,55	+
55	14,1			0,19	+
56	12,4			-0,67	+
59	13,3			-0,2	+
60	13			-0,36	+
63	12,5	1,3	-1,64	-0,62	+
69	14,8			0,5	+
70	12,2			-0,77	+
72	14,4			0,32	+
73	7,97	0,46	-14,57	-2,98	-
75	15,1			0,63	+
76	11,7			-1,03	+
77	13,8			0,05	+
78	16			1,04	+
79	11,96			-0,9	+
80	14,8			0,5	+
81	186			77,24	-
105	14,4			0,32	+

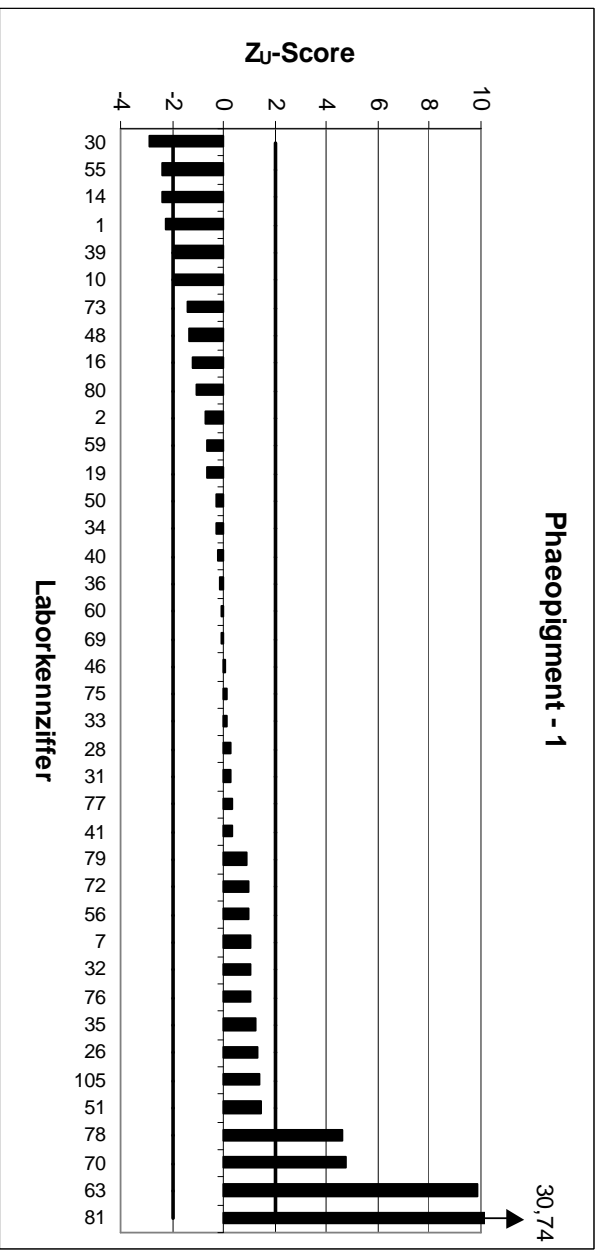
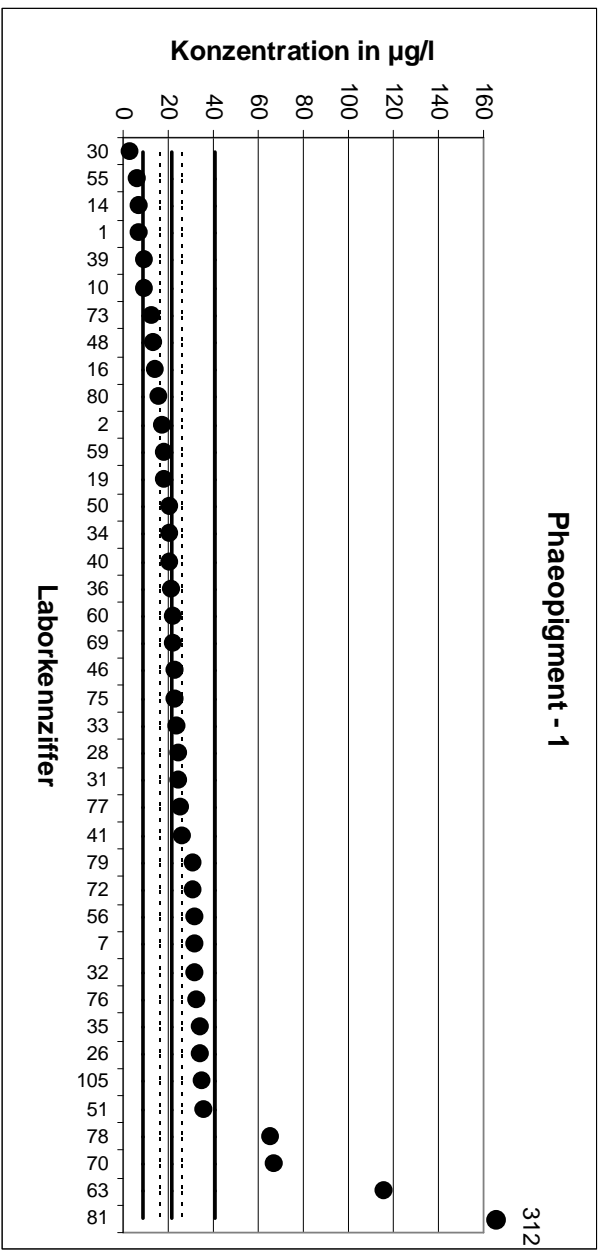
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

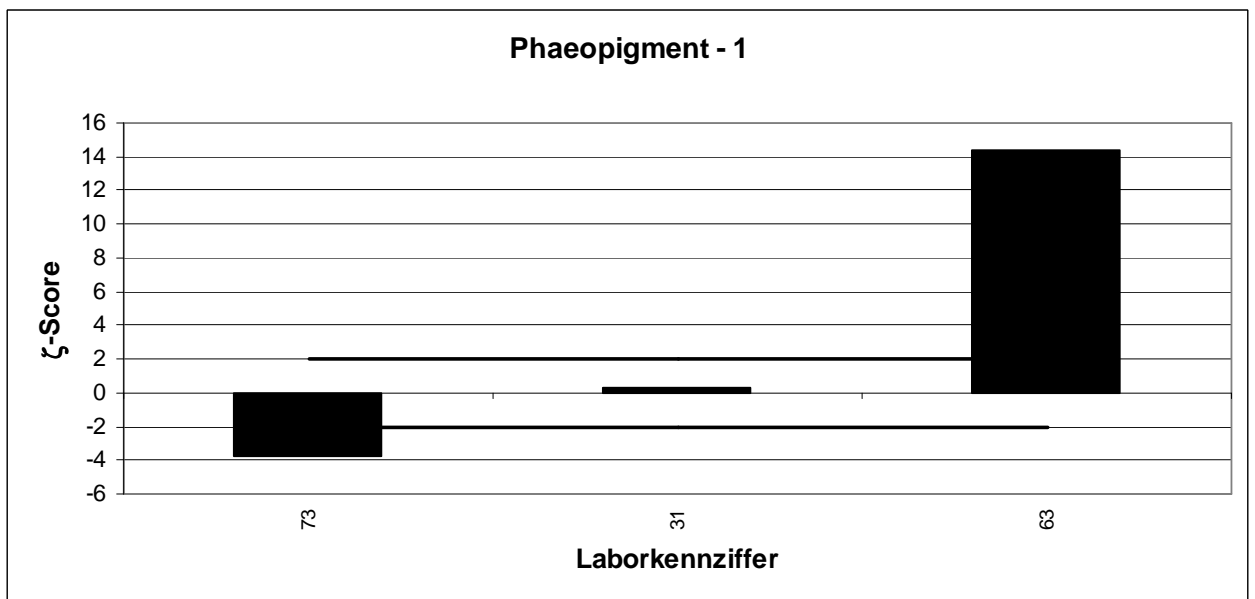
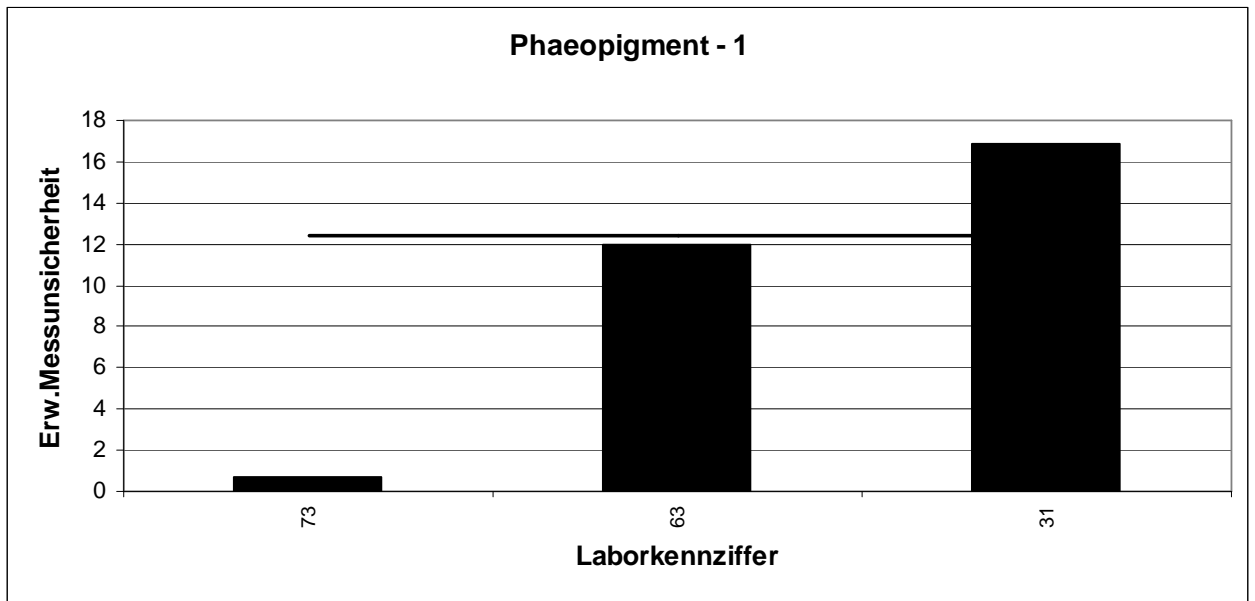




LÜRV B3		Phaeopigment - 1			
Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]*		21,76 \pm 4,9			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		40,65			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		8,512			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	Z_U -score	Bewertung
1	6,78			-2,26	-
2	16,9			-0,73	+
7	31,304			1,01	+
10	8,75			-1,96	+
14	6,002			-2,38	-
16	14			-1,17	+
19	17,7			-0,61	+
26	34			1,3	+
28	24,1			0,25	+
30	2,61			-2,89	-
31	24,2	16,9	0,28	0,26	+
32	31,4			1,02	+
33	22,88			0,12	+
34	20			-0,27	+
35	33,34			1,23	+
36	20,6			-0,18	+
39	8,69			-1,97	+
40	20,1			-0,25	+
41	25,237			0,37	+
46	22,504			0,08	+
48	12,9			-1,34	+
50	19,8			-0,3	+
51	35,6			1,47	+
55	5,97			-2,38	-
56	31,1			0,99	+
59	17,4			-0,66	+
60	21,4			-0,05	+
63	115	12	14,39	9,87	-
69	21,4			-0,05	+
70	66,7			4,76	-
72	30,8			0,96	+
73	12,4	0,68	-3,79	-1,41	+
75	22,8			0,11	+
76	31,7			1,05	+
77	25,2			0,36	+
78	65			4,58	-
79	30,38			0,91	+
80	14,9			-1,04	+
81	312			30,74	-
105	34,7			1,37	+

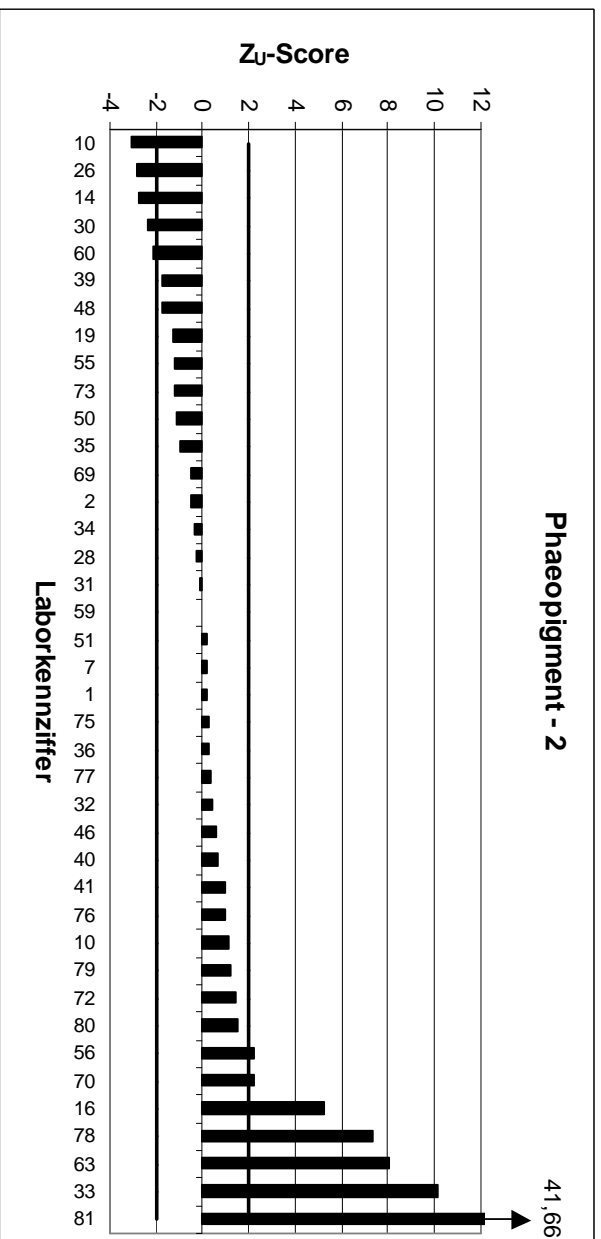
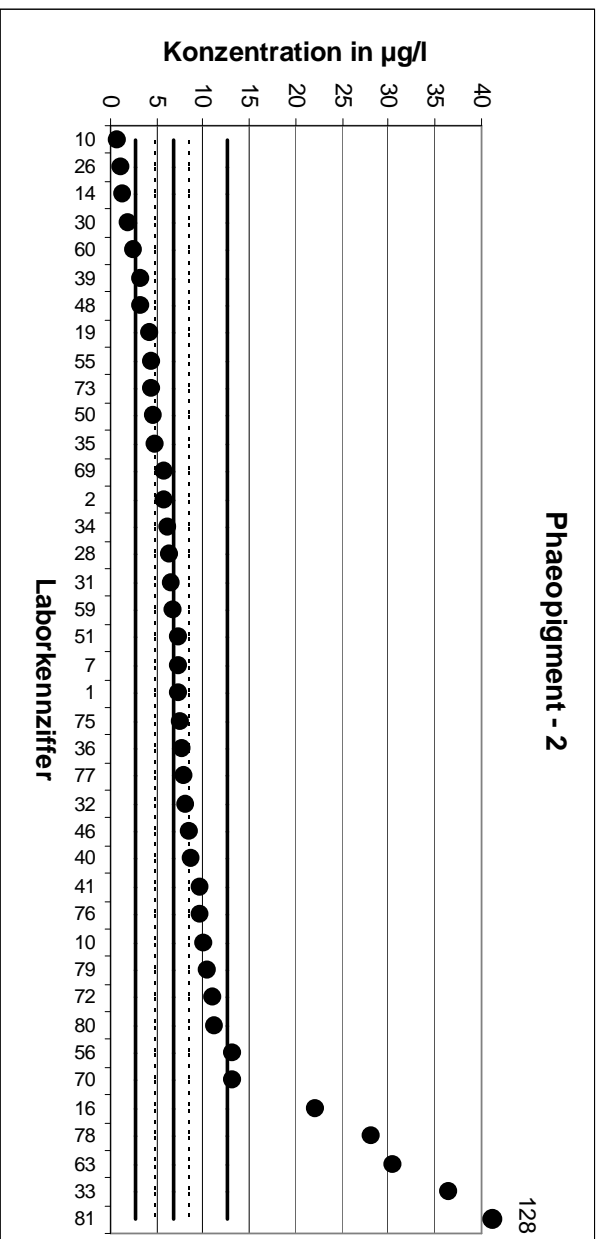
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

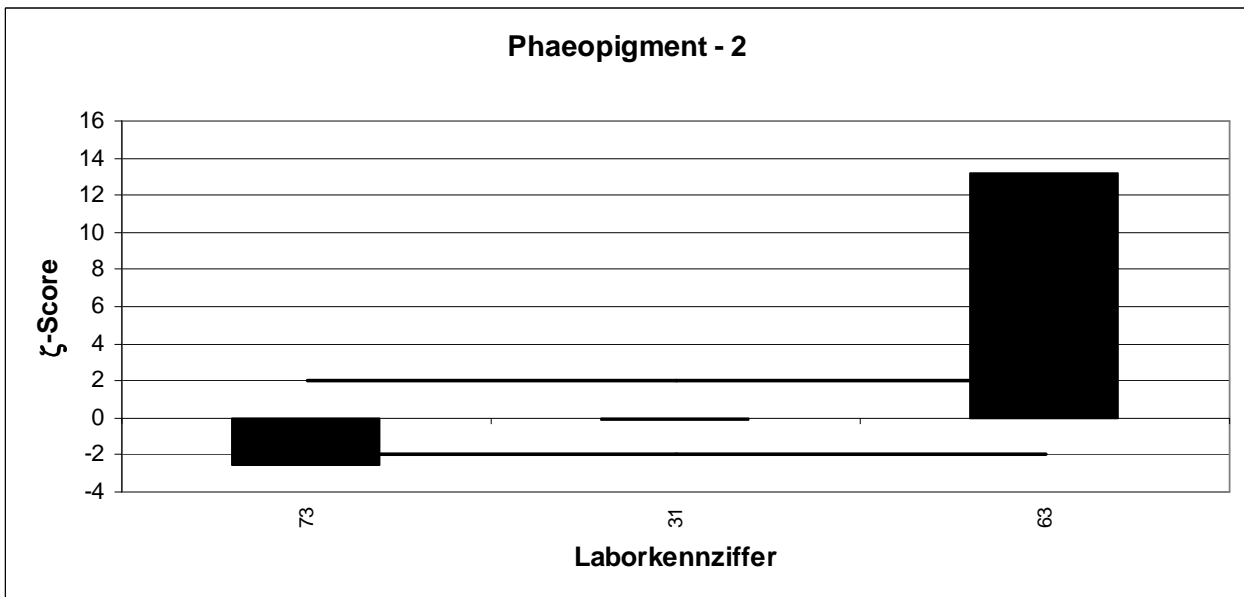
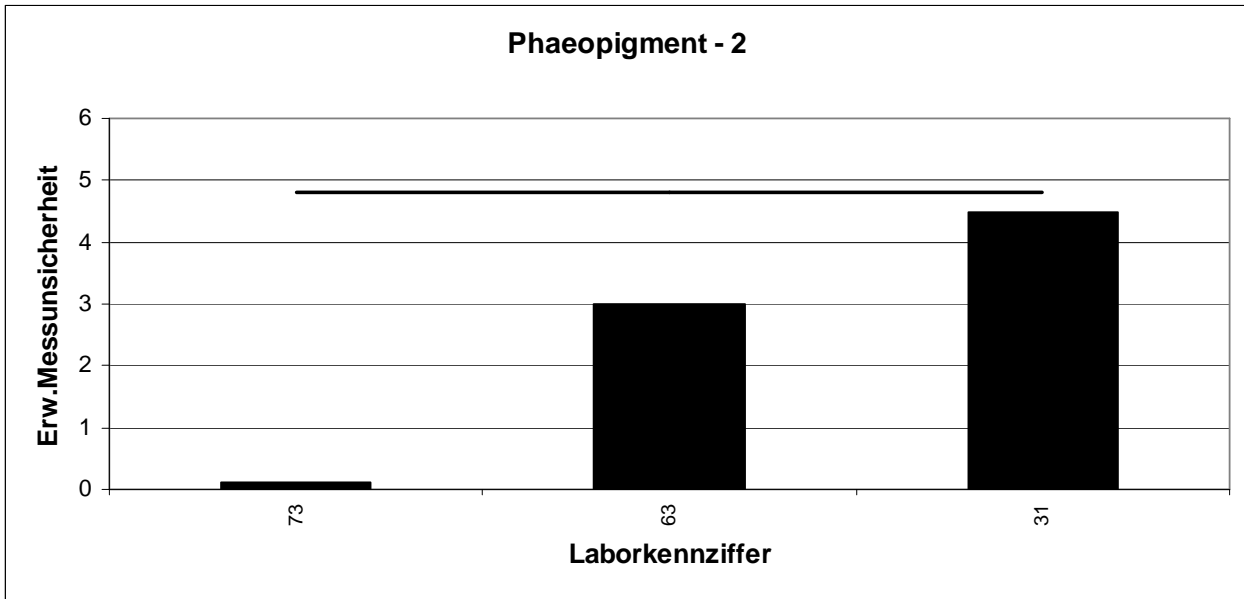




LÜRV B3		Phaeopigment - 2			
Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]*		6,711 \pm 1,9			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		12,53			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		2,625			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	Z _U -score	Bewertung
1	7,26			0,19	+
2	5,71			-0,49	+
7	7,256			0,19	+
10	0,52			-3,03	-
14	1,118			-2,74	-
16	22			5,25	-
19	4,12			-1,27	+
26	1			-2,8	-
28	6,2			-0,25	+
30	1,84			-2,38	-
31	6,4	4,5	-0,13	-0,15	+
32	7,95			0,43	+
33	36,32			10,17	-
34	6			-0,35	+
35	4,71			-0,98	+
36	7,55			0,29	+
39	3,08			-1,78	+
40	8,63			0,66	+
41	9,464			0,95	+
46	8,389			0,58	+
48	3,1			-1,77	+
50	4,47			-1,1	+
51	7,23			0,18	+
55	4,21			-1,22	+
56	13,1			2,19	-
59	6,6			-0,05	+
60	2,3			-2,16	-
63	30,2	3	13,23	8,07	-
69	5,6			-0,54	+
70	13,1			2,19	-
72	10,9			1,44	+
73	4,29	0,12	-2,54	-1,18	+
75	7,41			0,24	+
76	9,6			0,99	+
77	7,77			0,36	+
78	28			7,31	-
79	10,27			1,22	+
80	11,1			1,51	+
81	128			41,66	-
105	9,95			1,11	+

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)





LÜRV B3		Phaeopigment - 3				
Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]*		3,768 \pm 0,87				
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		7,038				
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		1,474				
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	Z _U -score	Bewertung	
1	2,37			-1,22	+	
2	3,03			-0,64	+	
7	5,053			0,79	+	
10	1,5			-1,98	+	
14	1,182			-2,25	-	
16	4			0,14	+	
19	2,34			-1,24	+	
26	2,94			-0,72	+	
28	3,4			-0,32	+	
30	1,01			-2,4	-	
31	1,8	1,3	-2,52	-1,72	+	
32	3,15			-0,54	+	
33	3,92			0,09	+	
34	6			1,37	+	
35	5,88			1,29	+	
36	6,48			1,66	+	
39	2,1			-1,45	+	
40	5,78			1,23	+	
41	7,076			2,02	-	
46	4,8			0,63	+	
50	4			0,14	+	
51	4,68			0,56	+	
55	1,02			-2,4	-	
56	5,25			0,91	+	
59	2,85			-0,8	+	
60	2,4			-1,19	+	
63	15,4	1,5	13,41	7,12	-	
69	2,84			-0,81	+	
70	9,01			3,21	-	
72	1,5			-1,98	+	
73	2,66	0,17	-2,50	-0,97	+	
75	5,49			1,05	+	
76	5,8			1,24	+	
77	4,85			0,66	+	
78	27			14,21	-	
79	4,85			0,66	+	
80	1,84			-1,68	+	
81	3,71			-0,05	+	
105	4,89			0,69	+	

* Bei der angegebenen Unsicherheit des Mittelwerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95% (Berechnung nach ISO 13528)

