

Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Laborvergleichsuntersuchung

2001

Mineralölkohlenwasserstoffe nach DIN EN ISO 9377-2

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
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
und des Ministeriums für Umwelt und Verkehr
Baden-Württemberg

Stuttgart, im Juli 2001

Verantwortlich:

Projektleiter AQS: Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Michael Koch
Ringversuchsleiter: Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Ulf Twachtmann
AQS Baden-Württemberg am
Institut für Siedlungswasserbau,
Wassergüte- und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart-Büsnau
Tel.: 0711 / 685-5446
Fax: 0711 / 685-3769
e-mail: aq@iswa.uni-stuttgart.de

Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINES	4
DESIGN DER LABORVERGLEICHSUNTERSUCHUNG	4
PROBENVERTEILUNG	5
ANALYSENVERFAHREN	5
ERGEBNISRÜCKLAUF	5
AUSWERTUNG	5
BEWERTUNG	6
ERGEBNISSE DER LABORVERGLEICHSUNTERSUCHUNG	6
INTERNET	7
GESAMTERGEBNIS IN TABELLARISCHER ÜBERSICHT	9
ERMITTLUNG DER WIEDERFINDUNGSRATE	10
GRAPHIKEN DER STANDARDABWEICHUNG UND AUSSCHLUSSGRENZEN	11
AUSWERTUNG NACH EXTRAKTIONSMITTEL - METHODENVERGLEICH	12
ZUR AUSWERTUNG DER CHROMATOGRAMME	13
EINZELNIVEAUDARSTELLUNG	14

Allgemeines

Im Rahmen der Herbstbeprobung 2001 des Grundwasserbeschaffenheitsmessnetzes Baden-Württemberg wurde von der AQS Baden-Württemberg am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) eine Laborvergleichsuntersuchung (LVU) auf Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) nach DIN EN ISO 9377-2 (ISO 9377-2:2000, Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index) durchgeführt.

Die erfolgreiche Teilnahme an dieser LVU ist eine Voraussetzung für den Erhalt eines Auftrages der LfU zur Analyse von Grundwasserproben auf MKW nach DIN EN ISO 9377-2.

Für die Zulassung nach Trinkwasser-Verordnung ist diese Laborvergleichsuntersuchung ohne Belang.

Die Art und Weise der Durchführung und der Aus- und Bewertung wurde in Anlehnung an das LAWA-Merkblatt A-3¹ konzipiert.

Design der Laborvergleichsuntersuchung

Jedes Teilnehmerlabor erhielt vier Proben in je zwei 1-Liter-Flaschen zur Untersuchung auf

MKW

Die Klarglasschliffflaschen wurden gemäß der DIN ISO 5667-3 : 1995 (DEV A21) mit einem Lösemittel (hier Petrolether) gespült und entsprechend den Angaben in der Norm DIN EN ISO 9377-2 zu ca. 90% gefüllt. Die Proben basierten auf einer realen Grundwassermatrix mit ca. 1,1 ml/l Dimethylformamid (DMF) als Lösevermittler.

Das Grundwasser wurde filtriert, mit UV bestrahlt und anschließend bei 80 °C in einem Edelstahltank über Nacht pasteurisiert.

Dieses Grundwasser wurde dann mit einem 1:1-Gewichtsgemisch aus additivfreiem Diesel und Schmieröl, welches steril filtriert wurde, aufgestockt. Es wurden acht ver-

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

schiedene Konzentrationsniveaus hergestellt, von denen jedes Labor vier erhielt. Die Verteilung der Niveaus auf die Teilnehmer erfolgte zufällig, wobei darauf geachtet wurde, dass jeder Teilnehmer eine Probe aus den Niveaus 1 oder 2, 3 oder 4, 5 oder 6 und 7 oder 8 erhielt.

Die Proben wurden sofort nach dem Abfüllen kühl gelagert.

Probenverteilung

Die Proben wurden am 11. Juni 2001 mit Kühl-LKW's an dezentrale Stellen transportiert, von wo aus die Laboratorien diese abholen mussten.

Analysenverfahren

Das Analysenverfahren war von der LfU mit der DIN EN ISO 9377-2 für diese Laborvergleichsuntersuchung vorgegeben. Damit war an sich auch vorgegeben, dass eine untere Grenze des Arbeitsbereiches von 0,1 mg/l erreicht werden musste.

Weiterhin wurde von der LfU verlangt, dass die Kalibrierstandards für die Analytik bei dieser LVU von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung bezogen werden müssen, damit in diesem Punkt eine gute Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse der teilnehmenden Laboratorien gewährleistet ist.

Auf dem mit den Proben versandten Formular zur Eintragung der Messergebnisse wurde dann nur noch darum gebeten, das verwendete Extraktionsmittel anzugeben, da in der Norm nur ein Kohlenwasserstoff oder eine Kohlenwasserstoff-Mischung mit einem Siedebereich von 36 °C bis 69 °C (Abschn. 6.2) vorgegeben ist.

Ergebnisrücklauf

Die Ergebnisse der Analysen mussten bis zum 22. Juni 2001 beim Veranstalter schriftlich vorliegen.

Auswertung

Die Auswertung erfolgte in Anlehnung an das LAWA-Merkblatt A-3. Dazu wurden zunächst aus den vorliegenden Daten mit Hilfe der Q-Methode eine Vergleichsstandardabweichung berechnet und mit Hilfe des Huber-Schätzer ein robuster Mittelwert, der dann der Vorgabewert ist. Aus den Vorgabewerten und der Vergleichsstandard-

abweichung wurden Z-Scores für jeden Teilnehmer für jedes Konzentrationsniveau nach folgender Gleichung berechnet:

$$Z\text{-Score} = \frac{(\text{Messwert} - \text{Vorgabewert})}{\text{Standardabweichung}}$$

Die Z-Scores werden mit einem k-Faktor zu Z_u -Scores modifiziert, um eine Schiefe der statistischen Verteilung zu berücksichtigen.

Aufgrund der Genauigkeitsanforderungen der LfU 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 werden durch Verdopplung der Standardabweichung (und anschließender Korrektur zur Berücksichtigung der schiefen Verteilung; s.o.) berechnet.

Als Ober- und Untergrenzen wurden für diese Vergleichsuntersuchung festgelegt:

Untergrenze	Obergrenze
10%	30%

Bewertung

Werte mit $|Z_u| > 2$ und Werte mit der Angabe „<“ wurden als nicht akzeptabel bewertet. Nicht abgegebene Werte wurden als falsch bewertet.

Abweichend zum Merkblatt A3 wurde eine erfolgreiche Teilnahme an diesem Ringversuch dann bestätigt, wenn drei von vier zu bestimmenden Werten als akzeptabel bewertet werden konnten, d.h. innerhalb der Toleranzgrenzen lagen.

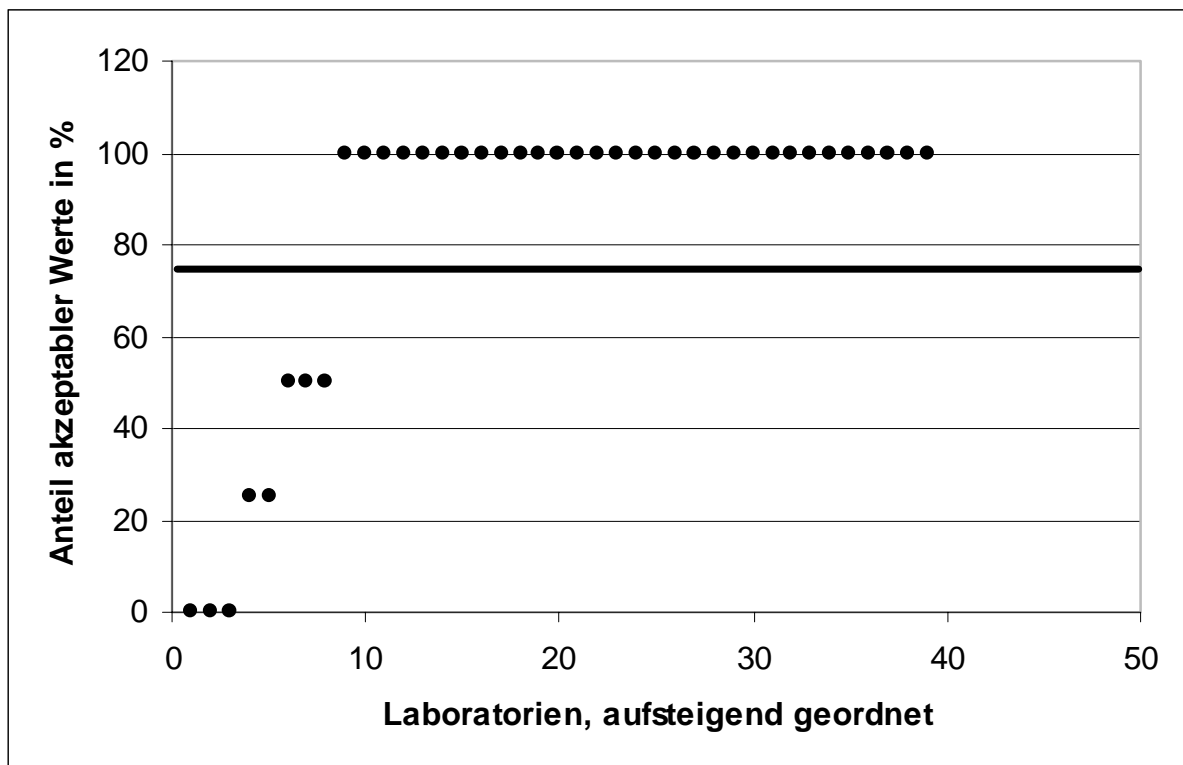
Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung

Zahl der teilnehmenden Laboratorien: 39

1 Labor gab keine Ergebnisse ab.

Zahl der abgegebenen Werte:	150	
Zahl der akzeptierten Werte:	132	(88,00 %)
Zahl der „erfolgreichen“ Laboratorien:	31	(79,49 %)

In der folgenden Grafik sind die Anteile akzeptabler Werte für jedes Labor aufsteigend geordnet dargestellt. Bei allen 31 erfolgreichen Laboratorien lagen alle Werte innerhalb der Toleranzgrenzen. Die Erfolgsgrenze von 75% (3 von 4 Werten) ist durch eine dicke Linie hervorgehoben.



Die Ergebnisse des Ringversuchs sind auf den folgenden Seiten im Einzelnen dargestellt.

Internet

Diese Auswertung ist auch im Internet erhältlich:

<http://www.uni-stuttgart.de/siwa/ch/aqs/pdf/lvu2001.pdf>

Gesamtergebnis in tabellarischer Übersicht

In dieser Tabelle sind für jedes Niveau folgende Kennwerte aufgeführt:

- Vorgabewerte
- Vergleichsstandardabweichung
- Ausschlussgrenze oben und unten
- Zulässige Abweichung nach oben und unten in %
- Anzahl der Werte in diesem Niveau
- Zahl der nach unten und nach oben abweichenden Werte und deren Gesamtprozentsatz

Niveau	Vorgabe [mg/l]	rob. Standardabweichung [mg/l]	rel. Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [mg/l]	Ausschlussgrenze unten [mg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	0,259	0,0442	17,07	0,356	0,177	37,57	-31,69	18	0	2	11,1
2	0,359	0,1076	30,00	0,617	0,167	72,02	-53,33	19	1	1	10,5
3	0,407	0,0810	19,92	0,588	0,258	44,65	-36,61	17	1	0	5,9
4	0,534	0,1603	30,00	0,919	0,249	72,02	-53,33	19	1	0	5,3
5	0,659	0,1537	23,32	1,011	0,380	53,48	-42,38	17	1	1	11,8
6	0,794	0,1953	24,60	1,246	0,441	56,89	-44,52	20	2	1	15,0
7	0,853	0,1359	15,94	1,150	0,599	34,85	-29,73	19	1	1	10,5
8	0,892	0,1631	18,30	1,253	0,590	40,59	-33,83	17	1	0	5,9
Summe								146	8	6	9,6

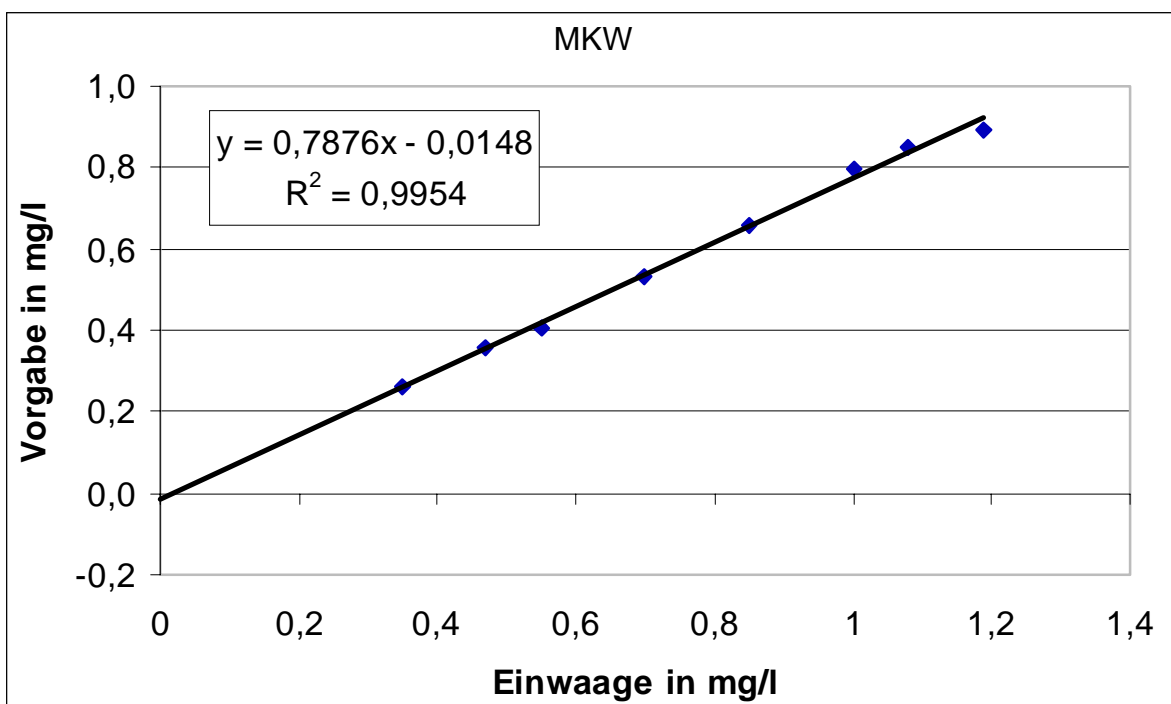
Die Anzahl der Werte in dieser Tabelle beträgt 146 und nicht 150 wie auf Seite 6 unter „Zahl der abgegebenen Werte“ angegeben, da ein Labor mit einer anderen Methode, als für diese LVU verlangt war, gearbeitet hat und somit diese Werte nicht in der Auswertung berücksichtigt wurden.

Ermittlung der Wiederfindungsrate

Für diese Laborvergleichsuntersuchung wurde die von uns tatsächlich eingewogene Menge mit dem aus den Ergebnissen der Laboratorien ermittelten Vorgabewert gegenübergestellt (siehe Tabelle unten). Anschließend wurde aus diesen Werten die Wiederfindungsrate für diese LVU ermittelt. Die mittlere Wiederfindung lag bei 78,8% (grafische Darstellung siehe unten).

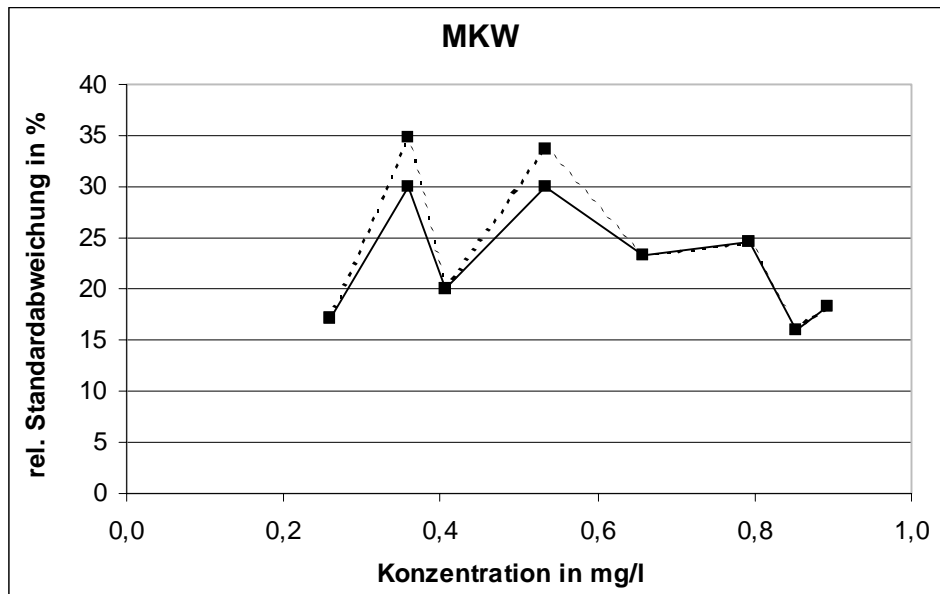
Berücksichtigt man, dass der nicht leicht handhabbare Parameter MKW bei dieser LVU mit einer neuen, zu dem Zeitpunkt in Deutschland noch nicht offiziell herausgegebenen Norm bestimmt werden musste, ist dieses Ergebnis doch sehr erfreulich.

Einwaage [mg/l]	Huber-Schätzer Mittelwert = Vorgabe [mg/l]
0,350	0,259
0,469	0,359
0,551	0,407
0,696	0,534
0,854	0,659
1,001	0,794
1,077	0,853
1,186	0,892



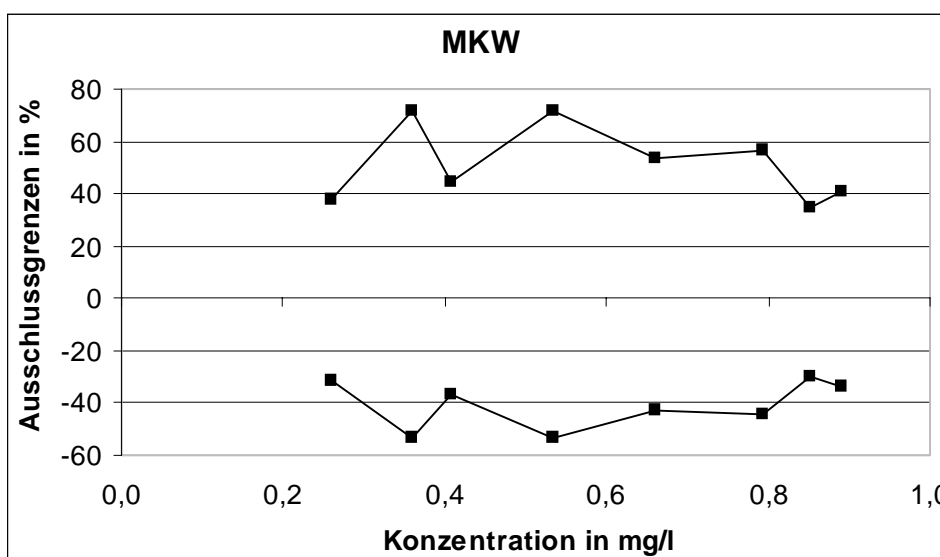
Graphiken der Standardabweichung und Ausschlussgrenzen

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



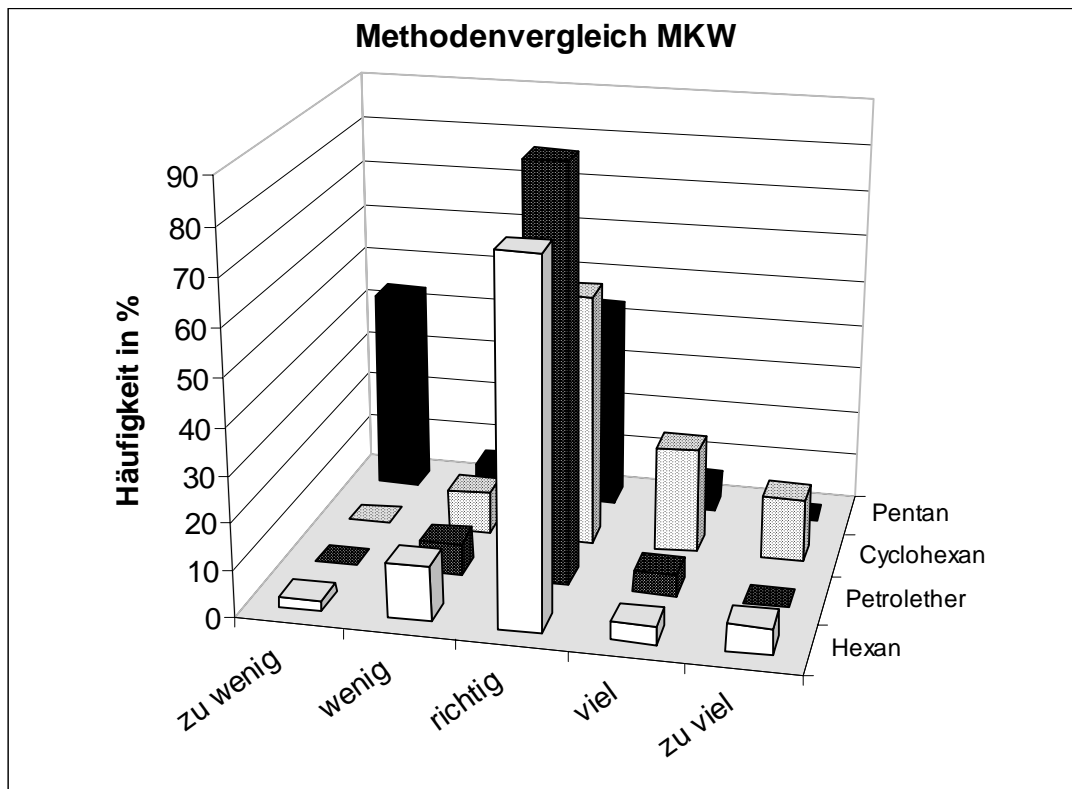
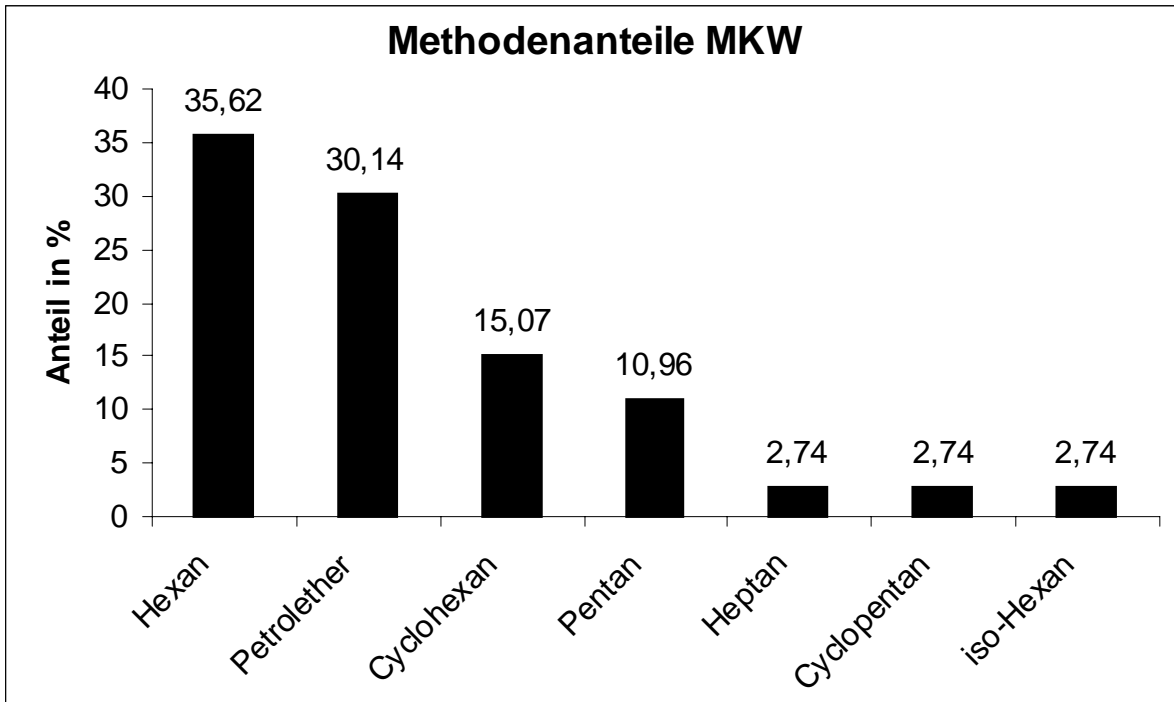
Bei zwei Konzentrationsniveaus war die statistisch ermittelte relative Standardabweichung aus den Werten der Laboratorien (Punkte sind durch eine gestrichelte Linie verbunden) über der vorgegebenen Obergrenze von 30 %, so dass zur Ermittlung der Toleranzgrenzen diese 30 % herangezogen wurden.

Dies hatte jedoch bei dieser LVU keinerlei Auswirkungen auf die Bewertung eines der abgegebenen Werte, d.h. die Beschränkung der Vergleichsstandardabweichung auf maximal 30 % führte nicht zur negativen Bewertung auch nur eines Wertes.



Auswertung nach Extraktionsmittel - Methodenvergleich

In dem folgenden Diagramm ist dargestellt, wie häufig ein Extraktionsmittel bei dieser Laborvergleichsuntersuchung angewendet wurde.



Im vorherigen Diagramm ist für jedes Extraktionsmittel dargestellt, welcher Anteil der damit bestimmten Werte in folgende Kategorien fiel:

- zu wenig: Werte mit einem Z_u -score < -2 (Ausreißer nach unten)
- wenig: Werte im Bereich $-2 \leq Z_u\text{-score} < -1$
- richtig: Werte im Bereich $-1 \leq Z_u\text{-score} \leq +1$
- viel: Werte im Bereich $+1 < Z_u\text{-score} \leq +2$
- zu viel: Werte mit einem Z_u -score $> +2$ (Ausreißer nach oben)

In diesem Diagramm können die mit dem jeweiligen Extraktionsmittel ermittelten Ergebnisse verglichen werden.

Die Abweichungen beim Cyclohexan beruhen auf den Abweichungen eines Labors, die beim Pentan auf denen von zwei. Statistisch sind diese Über- bzw. Minderbefunde daher nicht abgesichert.

Zur Auswertung der Chromatogramme

Agrund der Besonderheit dieser Laborvergleichsuntersuchung wurde mit der Ergebnisabgabe eine Kopie der jeweiligen Chromatogramme erbeten.

Die Chromatogramme gingen nicht in die Auswertung oder Bewertung der Messergebnisse ein und waren somit nicht notwendig, um diese LVU zu bestehen.

In den meisten Fällen waren die Chromatogramme bilderbuchhaft, wie im Anhang der Norm (DIN EN ISO 9377-2; Seite 19 und 20) dargestellt.

Bei wenigen Chromatogrammen war ein Anstieg des Grundrauschens mit der Messzeit zum n-Tetracontanpeak hin festzustellen, was eine ungenügende Korrektur des Säulenblutens vermuten lässt. Dies war gerade bei zwei der fünf Laboratorien, die aufgrund „falscher Messergebnisse“ nicht bestanden hatten, der Fall.

Es war nicht aus allen Chromatogrammen ersichtlich wie die Basislinie gesetzt wurde, auch wurde diese teilweise etwas tief gesetzt.

In wenigen Fällen war ein starkes Tailing des Injektionspeaks zu verzeichnen.

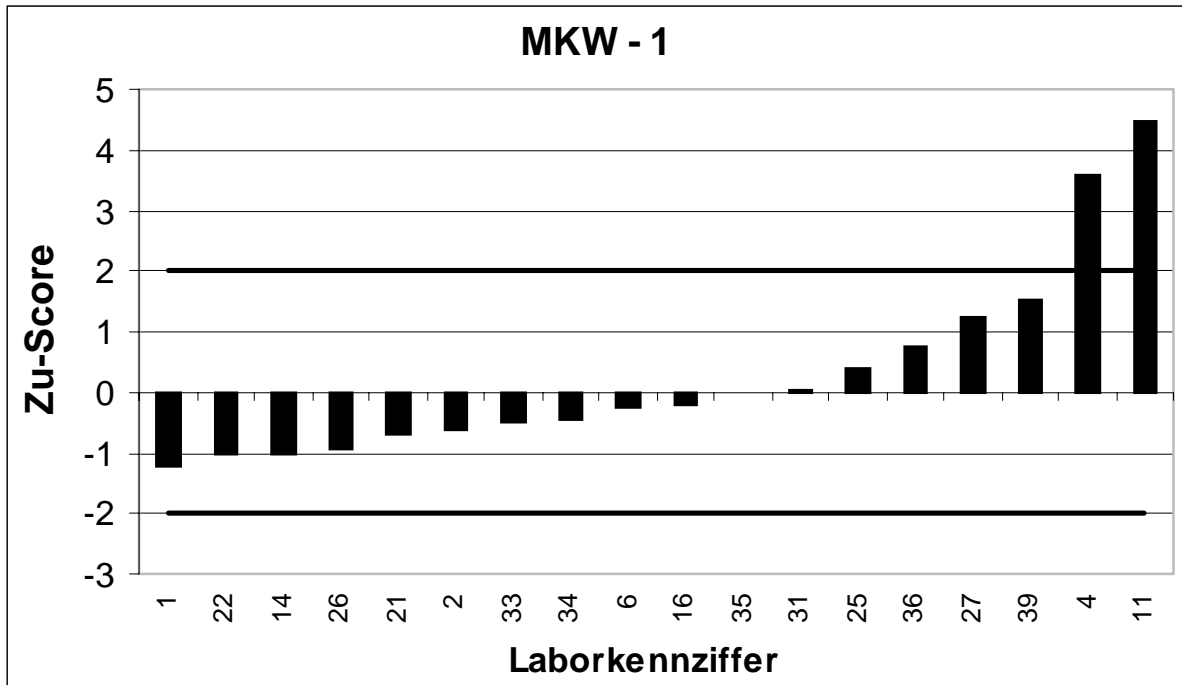
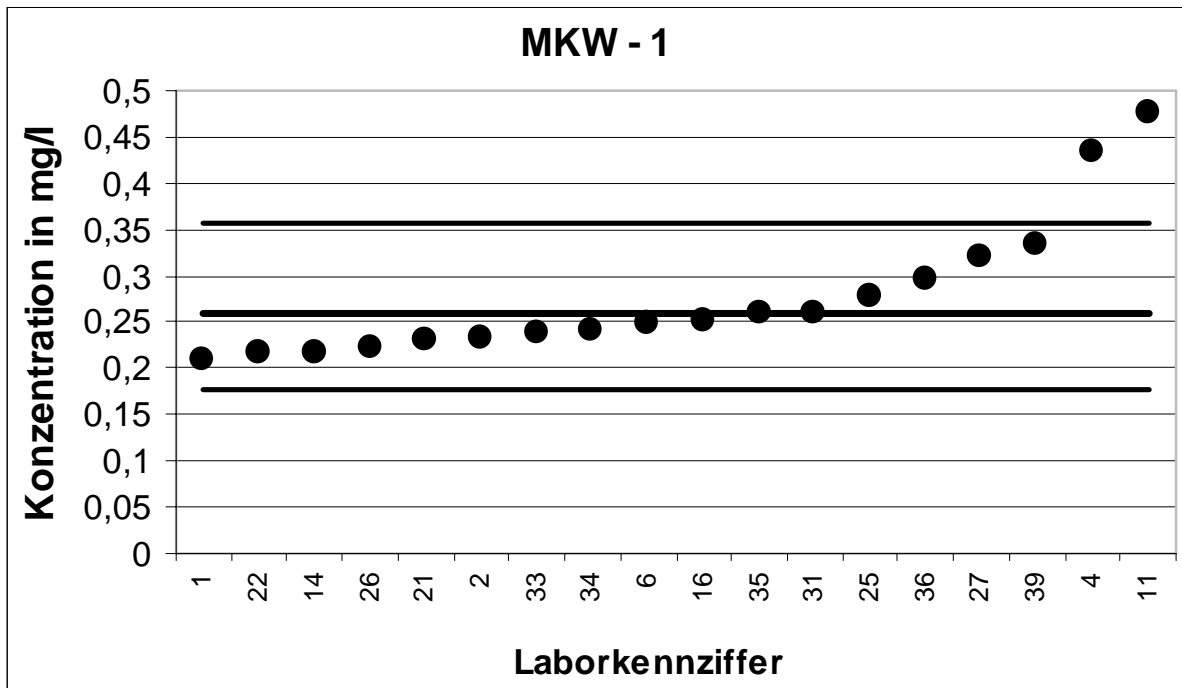
Insgesamt waren die Chromatogramme durchweg gut bis sehr gut und nur in etwa 5 bis 6 Fällen untypisch.

Einzelniveaudarstellung

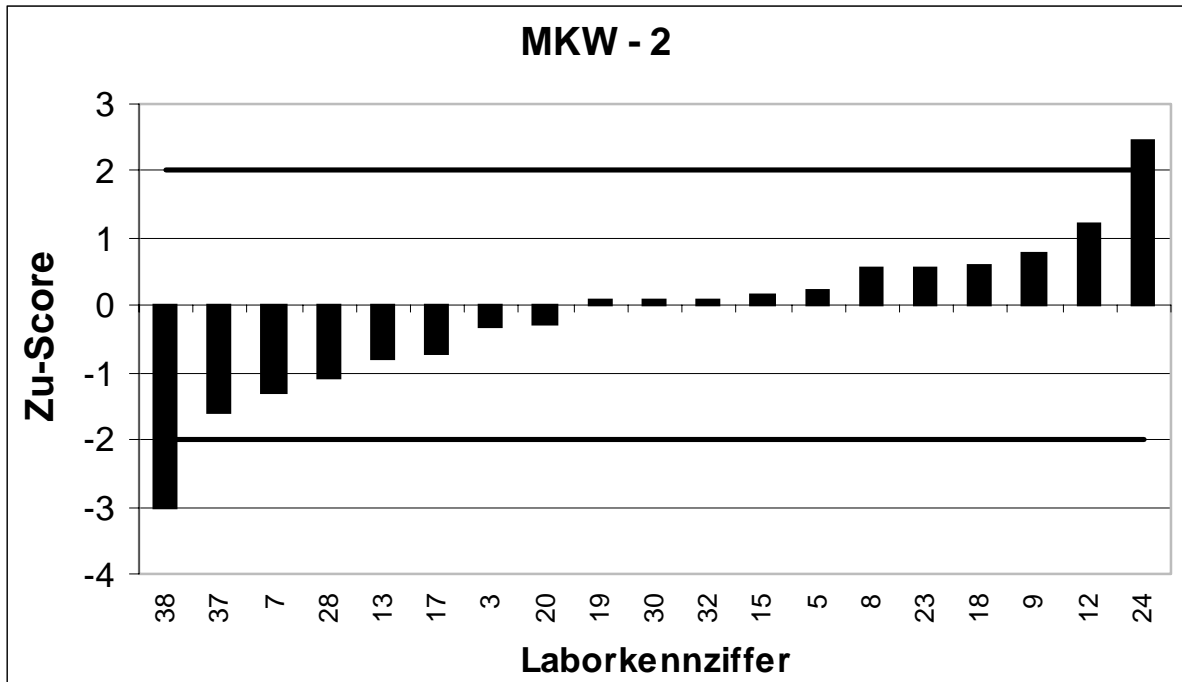
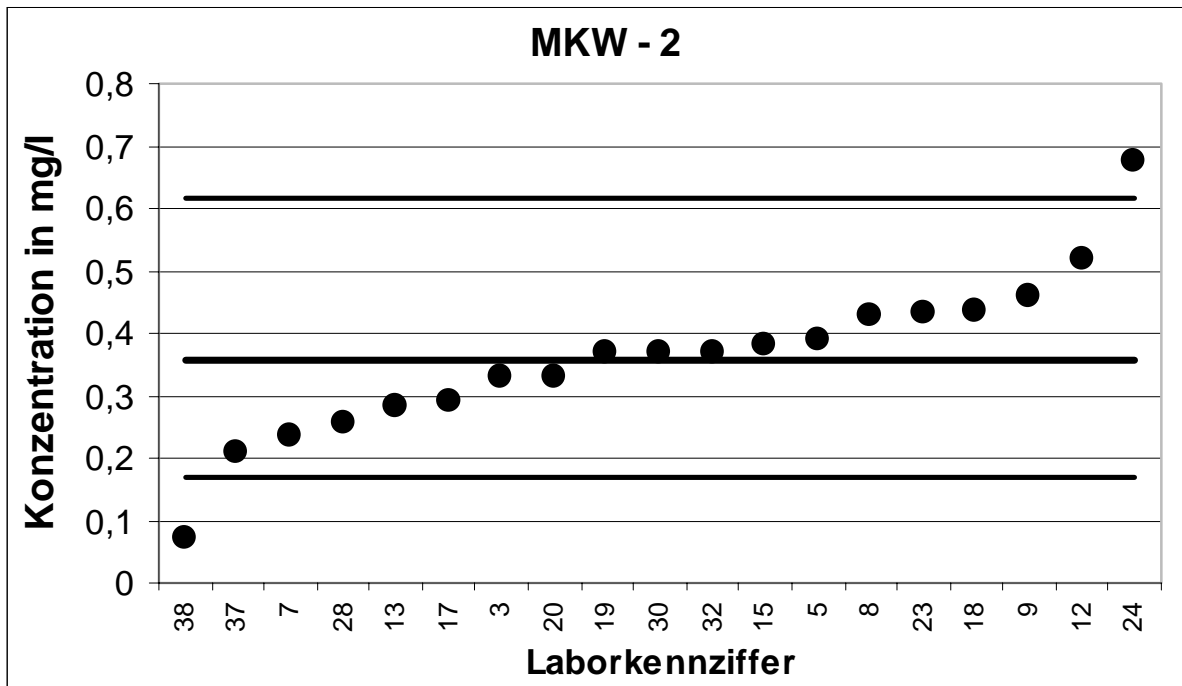
Im letzten Teil dieser Auswertung sind für alle Einzelniveaus die Ergebnisse und Z_u -scores sowie deren Bewertung zusammen mit den Laborcodes tabellarisch und graphisch dargestellt.

Der Laborcode der einzelnen Teilnehmer wurde diesen auf dem jeweiligen Ergebnisbewertungsblatt mitgeteilt.

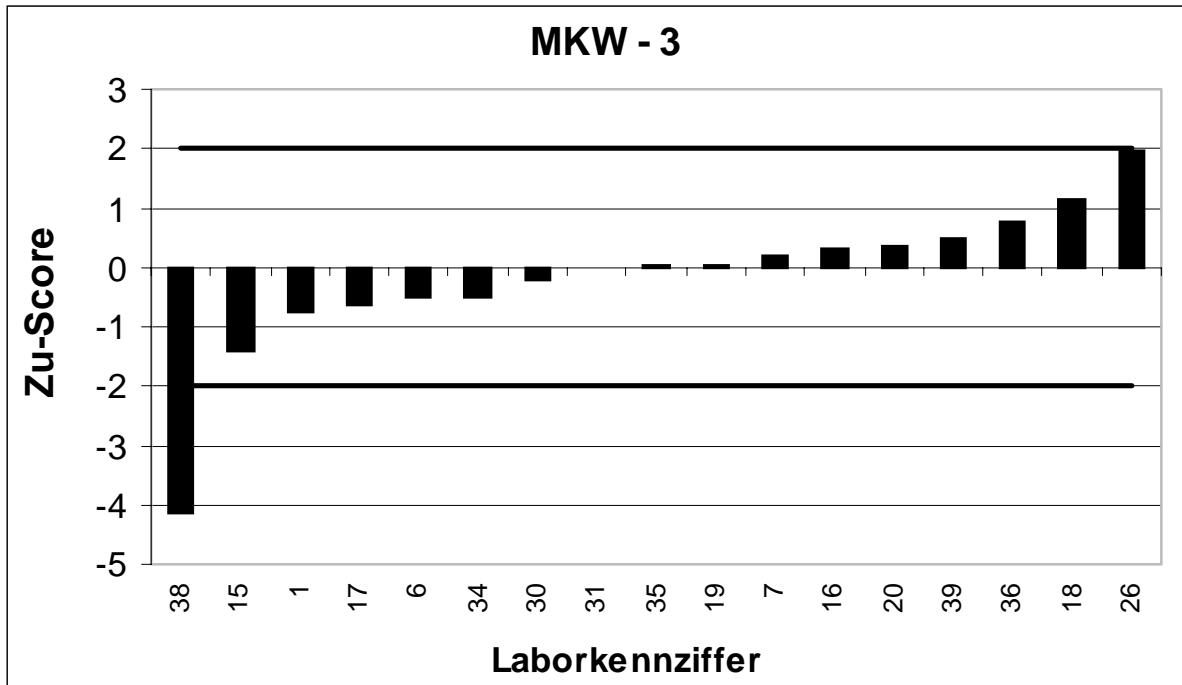
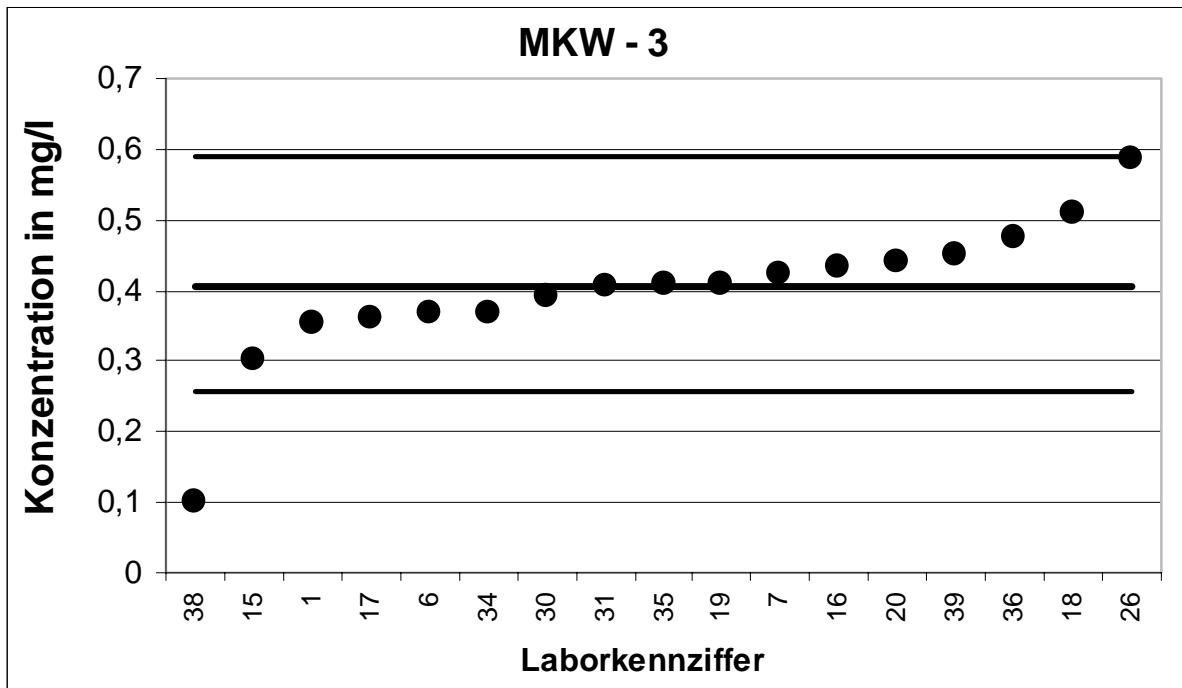
LVU MKW		MKW - 1	
Mittelwert [mg/l]		0,259	
Tol.-grenze oben [mg/l]		0,3563	
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,1769	
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung
1	0,208	-1,24	+
2	0,233	-0,63	+
4	0,434	3,6	-
6	0,249	-0,24	+
11	0,476	4,46	-
14	0,218	-1	+
16	0,251	-0,2	+
21	0,23	-0,71	+
22	0,217	-1,02	+
25	0,279	0,41	+
26	0,221	-0,93	+
27	0,32	1,25	+
31	0,26	0,02	+
33	0,238	-0,51	+
34	0,24	-0,46	+
35	0,258	-0,02	+
36	0,295	0,74	+
39	0,333	1,52	+



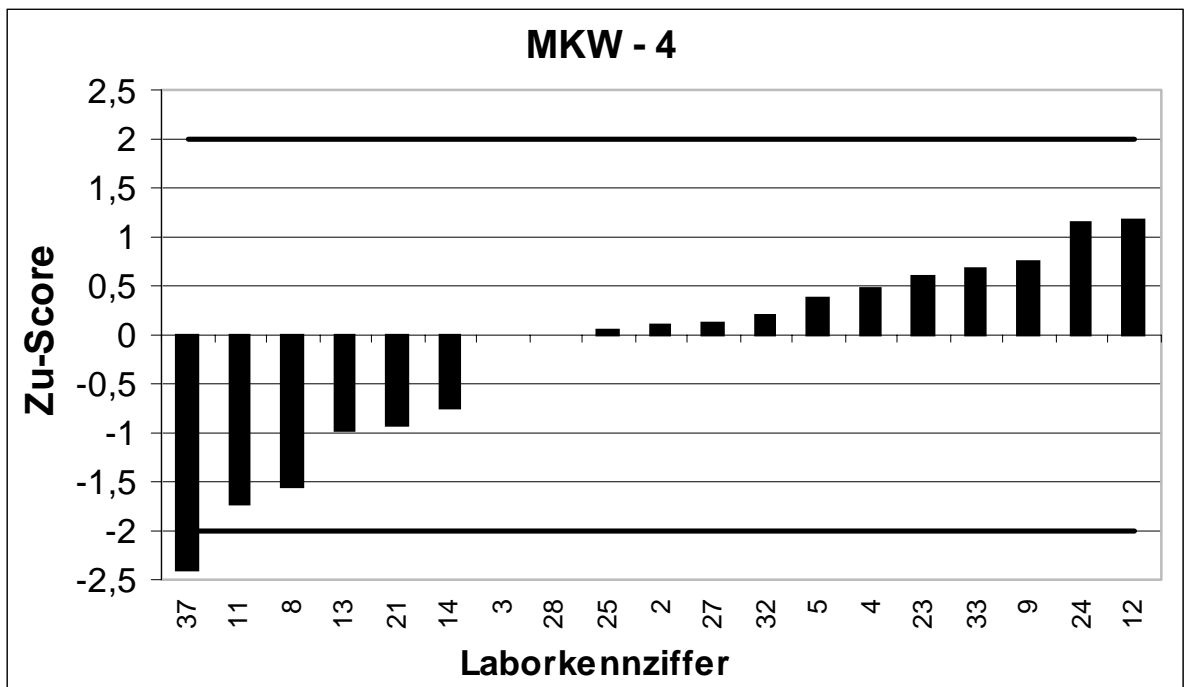
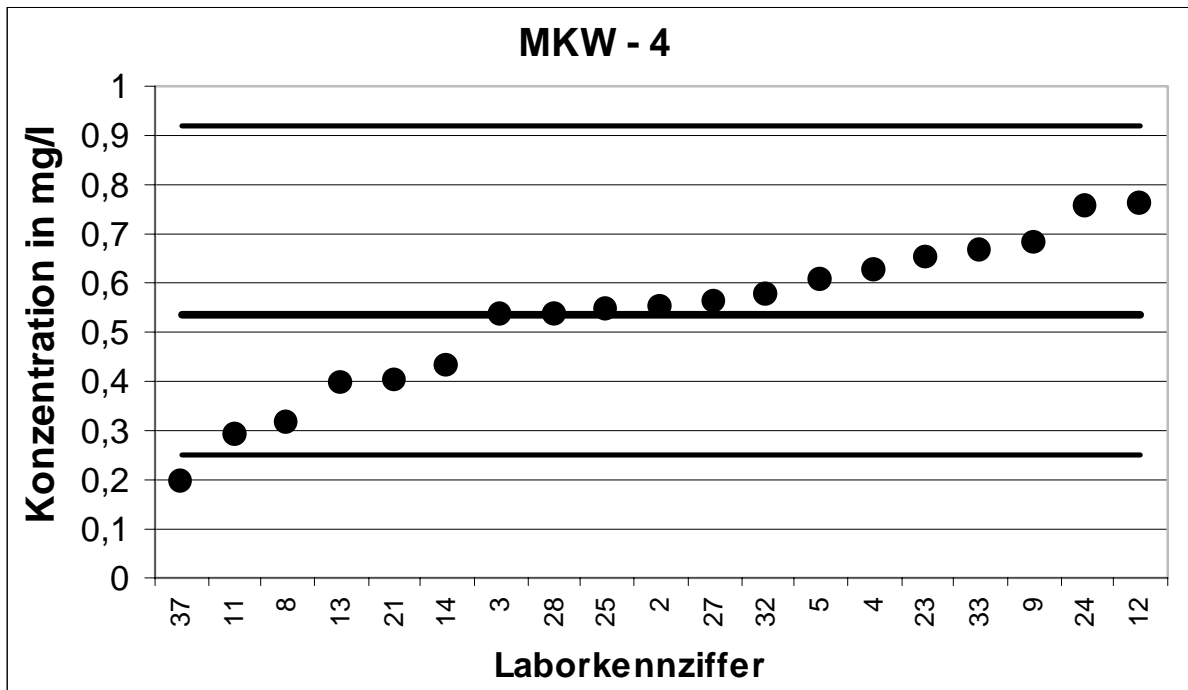
LVU MKW		MKW - 2	
Mittelwert [mg/l]		0,3588	
Tol.-grenze oben [mg/l]		0,6172	
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,1674	
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung
3	0,33	-0,3	+
5	0,39	0,24	+
7	0,234	-1,3	+
8	0,429	0,54	+
9	0,46	0,78	+
12	0,516	1,22	+
13	0,284	-0,78	+
15	0,381	0,17	+
17	0,29	-0,72	+
18	0,437	0,61	+
19	0,37	0,09	+
20	0,331	-0,29	+
23	0,433	0,57	+
24	0,675	2,45	-
28	0,256	-1,07	+
30	0,37	0,09	+
32	0,37	0,09	+
37	0,207	-1,59	+
38	0,07	-3,02	-



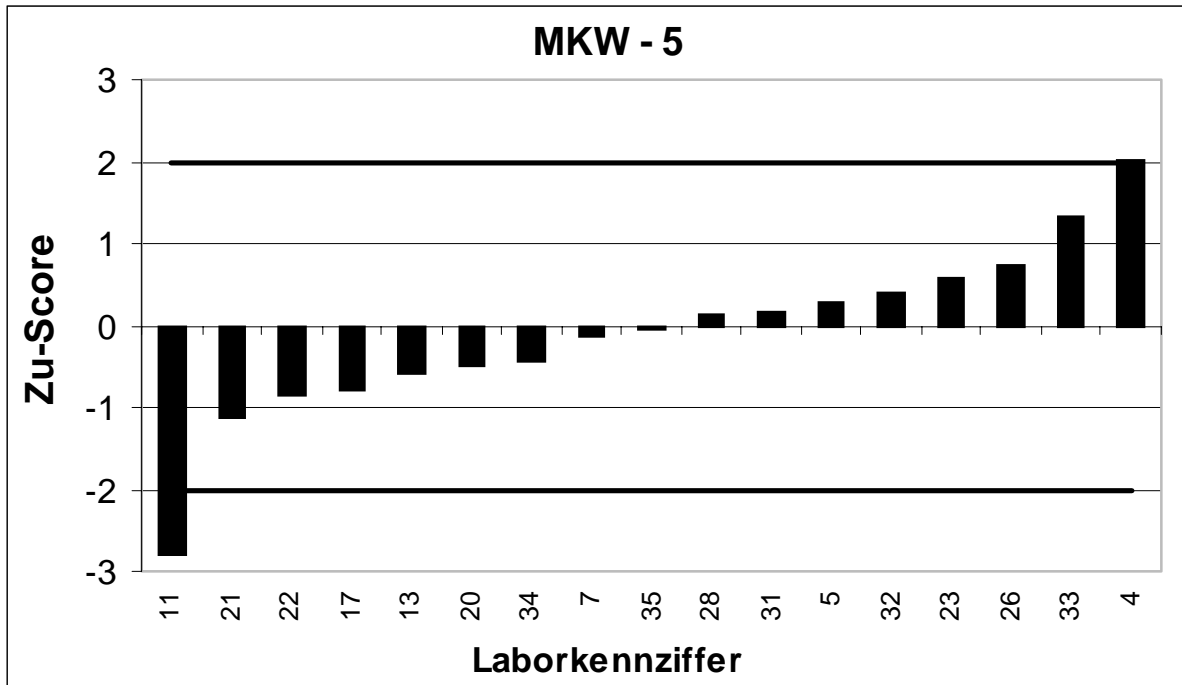
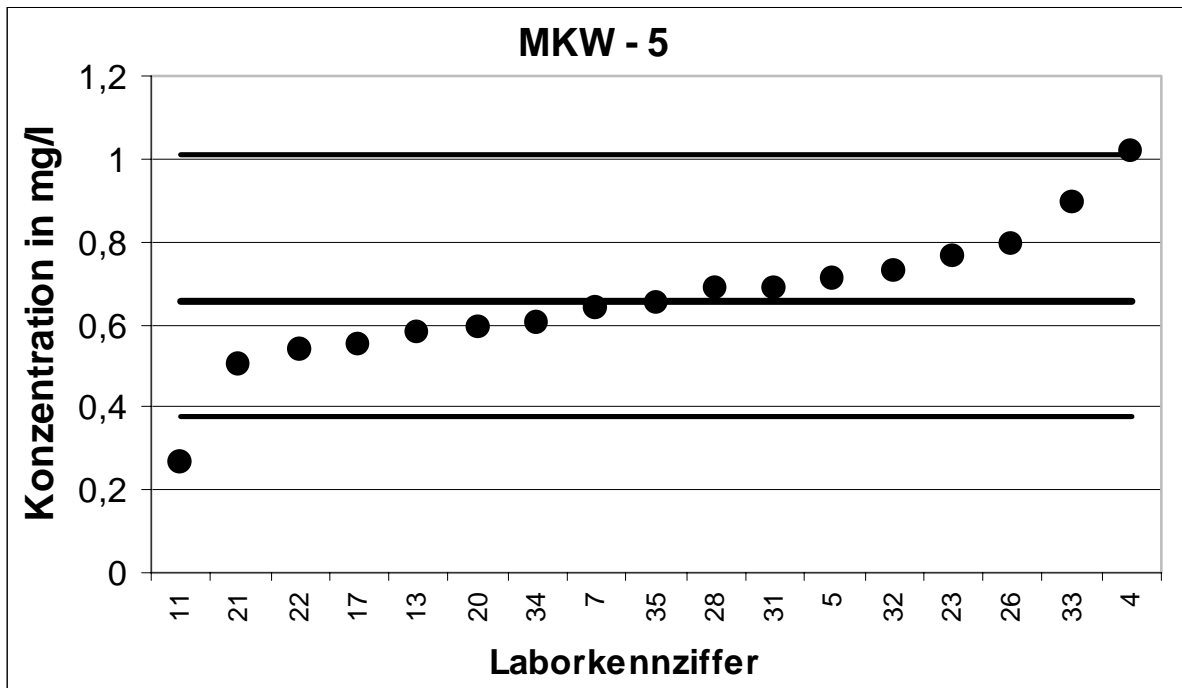
LVU MKW		MKW - 3		
Mittelwert [mg/l]		0,4068		
Tol.-grenze oben [mg/l]		0,5884		
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,2578		
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung	
1	0,352	-0,74	+	
6	0,369	-0,51	+	
7	0,424	0,19	+	
15	0,301	-1,42	+	
16	0,434	0,3	+	
17	0,36	-0,63	+	
18	0,511	1,15	+	
19	0,41	0,04	+	
20	0,439	0,36	+	
26	0,586	1,97	+	
30	0,39	-0,22	+	
31	0,406	-0,01	+	
34	0,369	-0,51	+	
35	0,409	0,02	+	
36	0,476	0,76	+	
38	0,1	-4,12	-	
39	0,449	0,47	+	



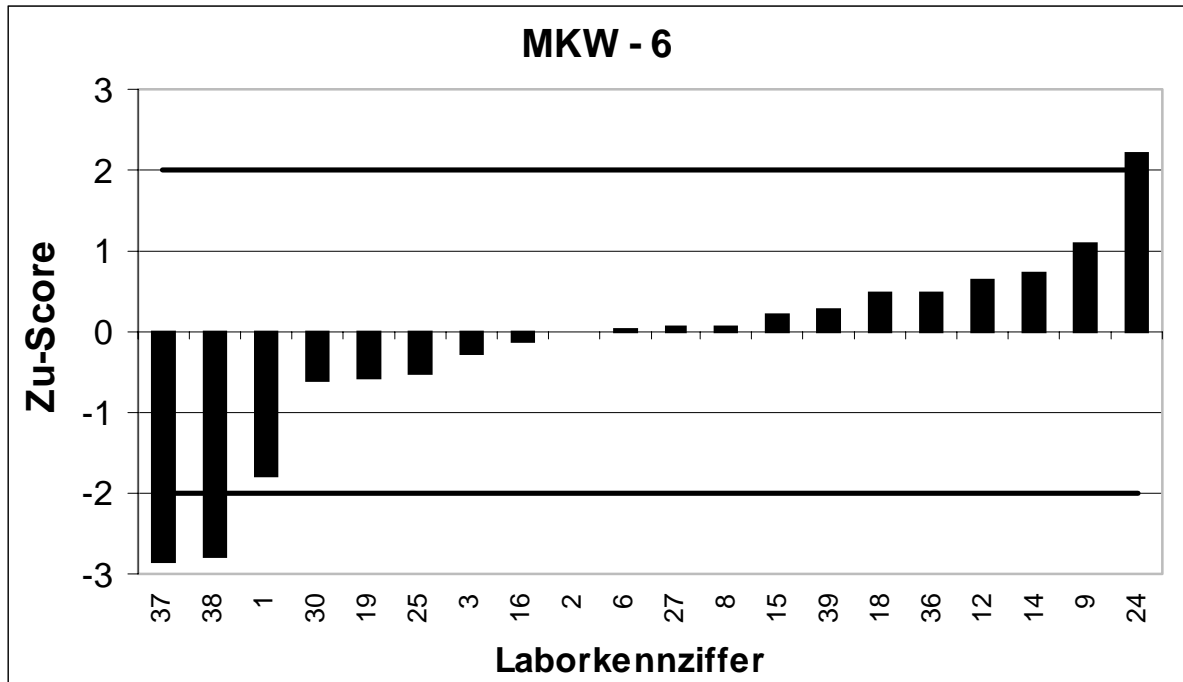
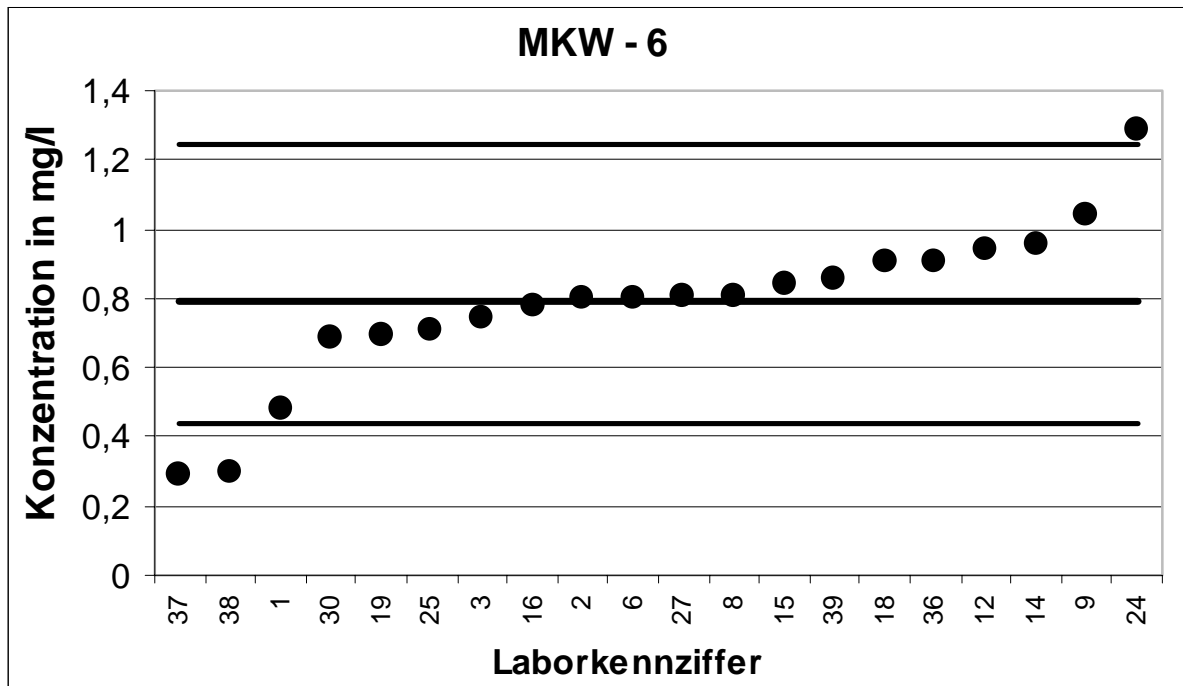
LVU MKW		MKW - 4	
Mittelwert [mg/l]		0,5344	
Tol.-grenze oben [mg/l]		0,9193	
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,2494	
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung
2	0,551	0,09	+
3	0,535	0	+
4	0,625	0,47	+
5	0,605	0,37	+
8	0,314	-1,55	+
9	0,68	0,76	+
11	0,29	-1,72	+
12	0,76	1,17	+
13	0,396	-0,97	+
14	0,428	-0,75	+
21	0,402	-0,93	+
23	0,652	0,61	+
24	0,756	1,15	+
25	0,545	0,05	+
27	0,56	0,13	+
28	0,535	0	+
32	0,574	0,21	+
33	0,665	0,68	+
37	0,194	-2,39	-



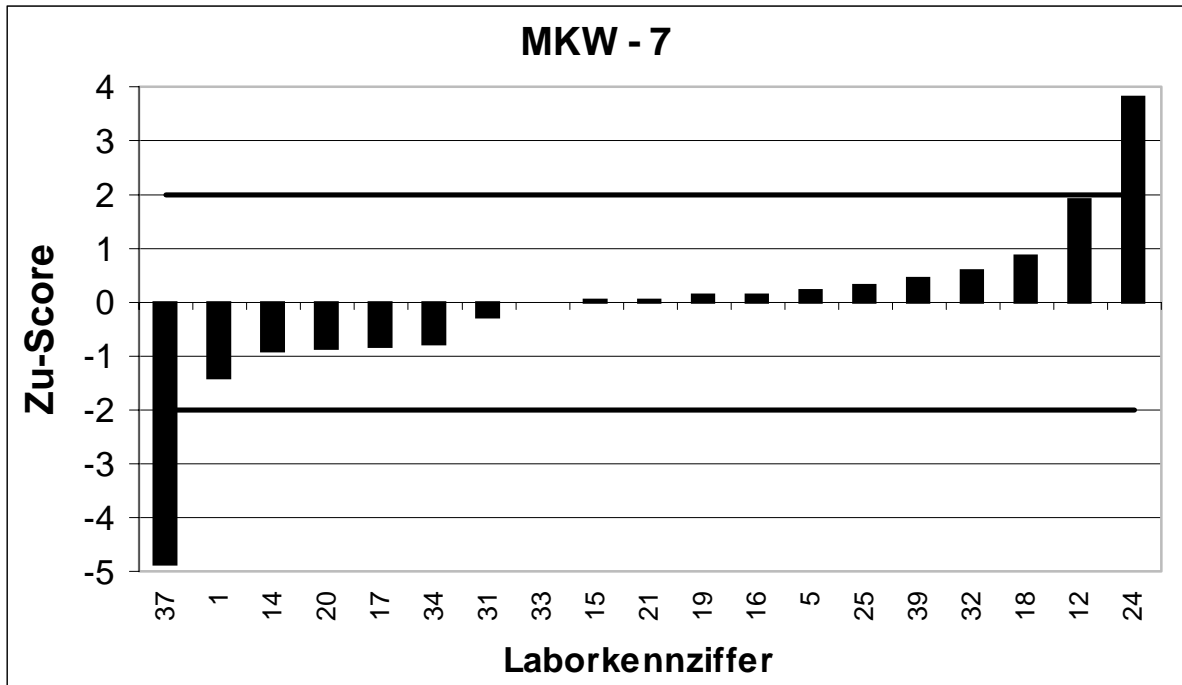
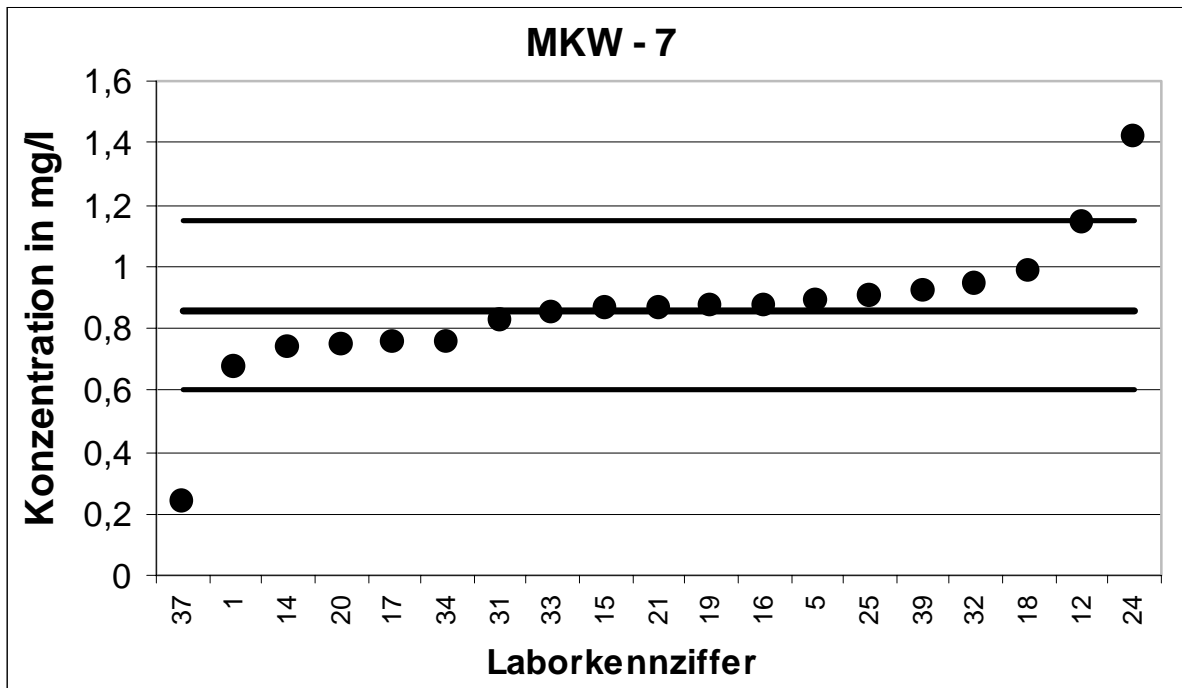
LVU MKW		MKW - 5	
Mittelwert [mg/l]		0,659	
Tol.-grenze oben [mg/l]		1,011	
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,3797	
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung
4	1,015	2,02	-
5	0,707	0,27	+
7	0,64	-0,14	+
11	0,268	-2,8	-
13	0,577	-0,59	+
17	0,55	-0,78	+
20	0,591	-0,49	+
21	0,501	-1,13	+
22	0,539	-0,86	+
23	0,762	0,58	+
26	0,79	0,74	+
28	0,683	0,14	+
31	0,685	0,15	+
32	0,729	0,4	+
33	0,895	1,34	+
34	0,601	-0,42	+
35	0,653	-0,04	+



LVU MKW		MKW - 6	
Mittelwert [mg/l]		0,794	
Tol.-grenze oben [mg/l]		1,246	
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,4406	
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung
1	0,479	-1,78	+
2	0,797	0,01	+
3	0,744	-0,28	+
6	0,802	0,04	+
8	0,809	0,07	+
9	1,04	1,09	+
12	0,938	0,64	+
14	0,958	0,73	+
15	0,839	0,2	+
16	0,775	-0,11	+
18	0,904	0,49	+
19	0,69	-0,59	+
24	1,29	2,2	-
25	0,704	-0,51	+
27	0,807	0,06	+
30	0,687	-0,61	+
36	0,908	0,5	+
37	0,288	-2,86	-
38	0,3	-2,8	-
39	0,857	0,28	+



LVU MKW		MKW - 7	
Mittelwert [mg/l]		0,8527	
Tol.-grenze oben [mg/l]		1,15	
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,5992	
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung
1	0,676	-1,39	+
5	0,889	0,24	+
12	1,14	1,93	+
14	0,737	-0,91	+
15	0,861	0,06	+
16	0,875	0,15	+
17	0,75	-0,81	+
18	0,981	0,86	+
19	0,87	0,12	+
20	0,743	-0,87	+
21	0,862	0,06	+
24	1,42	3,82	-
25	0,902	0,33	+
31	0,821	-0,25	+
32	0,939	0,58	+
33	0,851	-0,01	+
34	0,754	-0,78	+
37	0,238	-4,85	-
39	0,919	0,45	+



LVU MKW		MKW - 8		
Mittelwert [mg/l]		0,8916		
Tol.-grenze oben [mg/l]		1,253		
Tol.-grenze unten [mg/l]		0,59		
Laborcode	Ergebnis [mg/l]	Zu-score	Bewertung	
2	0,982	0,5	+	
3	0,949	0,32	+	
4	0,825	-0,44	+	
6	0,965	0,41	+	
7	0,79	-0,67	+	
8	0,636	-1,69	+	
9	1,22	1,81	+	
11	1,05	0,88	+	
13	0,723	-1,12	+	
23	1,001	0,6	+	
26	0,845	-0,31	+	
27	0,915	0,13	+	
28	0,868	-0,16	+	
30	0,822	-0,46	+	
35	0,945	0,3	+	
36	1	0,6	+	
38	0,32	-3,79	-	

