

1. Allgemeiner Teil

Der Trinkwasser-Ringversuch A4 mit dem Titel „Sonstige Parameter“ beinhaltete die Analytik von drei Metalloiden (Arsen, Antimon und Selen) sowie der Parameter Leitfähigkeit, Oxidierbarkeit und den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC bzw. DOC). Da jeder Parameter einzeln bewertet wurde, war es den Teilnehmern überlassen, die Anzahl und Art der von Ihnen zu bestimmenden Parameter festzulegen. Jeder Teilnehmer bekam insgesamt jeweils drei Niveaus zugesandt; aufgrund der analytischen Rahmenbedingungen mussten die Parameter bis auf die Metalloide in einzelnen Flaschen versandt werden, so dass jeder Teilnehmer, unabhängig von seiner Auswahl, insgesamt 12 PE-Flaschen erhielt. Die Konzentrationen der Stoffe in den Proben umfassten einen relativ großen Bereich, so dass vereinzelt Kritik an der Dotierung von Seiten der Teilnehmer geäußert wurde. Aus unserer Sicht ist dagegen nicht nur die Messung in den „üblichen“ Konzentrationsbereich relevant, sondern es soll darüber hinaus gesichert sein, dass Grenzwertüberschreitungen verlässlich nachgewiesen werden können.

Das Teilnehmerfeld bestand aus 147 Laboratorien. Alle Laboratorien gaben Werte ab, allerdings war in zwei Fällen die Einsendefrist nicht eingehalten worden, so dass die entsprechenden Werte nicht in die Auswertung einbezogen wurden.

Da die Bezugstemperatur für den Parameter Leitfähigkeit zunächst nicht konkretisiert war, wurde in einem zusätzlichen Schreiben darauf hingewiesen, dass die Angabe wie in der DIN beschrieben auf $T=25^{\circ}\text{C}$ bezogen erfolgen sollte. Bis auf wenige Ausnahmen wurde dies von den Teilnehmern beachtet. Allerdings wurde von einem Teil der Laboratorien angemerkt, dass die Angabe der Leitfähigkeit in anderen Trinkwasser-Ringversuchen i. A. bei $T=20^{\circ}\text{C}$ erfolgt, da auch der Grenzwert in der TrinkwV bei dieser Temperatur angegeben ist.

Die Wahl des Analysenverfahrens war den Teilnehmern freigestellt. Allerdings musste sichergestellt sein, dass die folgenden unteren Arbeitsbereichsgrenzen damit erreicht wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Zu erreichende untere Arbeitsbereichsgrenzen

Arsen (As)	0,003 [mg/l]
Antimon (Sb)	0,003 [mg/l]
Selen (Se)	0,003 [mg/l]
Elektr. Leitfähigkeit	300 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Oxidierbarkeit	2 [mg/l]
TOC	1 [mg/l]

2. Auswertung

Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte nach DIN 38402-A45 : 09-2003 „Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“ mit Hilfe robuster Statistikverfahren (Hampelschätzer für den Mittelwert/Q-Methode für die Ermittlung der Standardabweichungen). Zur Festlegung der Soll-Standardabweichung, die zur Berechnung der Zu-Scores angewandt wird, wurde für den Parameter Antimon die in Abschnitt 10.4 beschriebene Varianzfunktion verwendet. Bei den restlichen Parametern lag entweder keine Konzentrationsabhängigkeit der Standardabweichung vor oder diese war durch statistische Tests nicht als hinreichend exakt ermittelt worden. Daher wurde in diesen Fällen die

empirische, d. h. aus den Daten der Teilnehmer errechnete Vergleichsstandardabweichung für die Berechnung der Toleranzgrenzen eingesetzt. Zur Einhaltung der hierbei zu fordernden Qualitätsziele wurde die Soll-Standardabweichung wie folgt limitiert:

Tabelle 2: Unter- und Obergrenzen der Vergleichsstandardabweichung SRrel.

Parameter	Untere Grenze SRrel. [%]	Obere Grenze SRrel. [%]
Arsen	8	25
Antimon	8	25
Selen	8	25
Elektr. Leitfähigkeit	2	6,5
Oxidierbarkeit	5	20
TOC	6	20

Für die **Bewertung** der Teilnehmer wurden **Z_u-Scores** verwendet. Die Z_u-Scores¹ sind modifizierte Z-Scores, die gegenüber den herkömmlich verwendeten Z-Scores den Vorteil der "gerechteren" Festlegung der Toleranzniveaus haben. Da diese asymmetrisch zum Gesamtmittelwert angeordnet sind, wird bewirkt, dass Labors mit zu geringen Wiederfindungsraten nicht bevorzugt werden. Außerdem kann die untere Toleranzgrenze nie kleiner Null werden. Für die Ermittlung der **Toleranzgrenzen** wurde Z = 2 zugrunde gelegt.

3. Bewertungsgrundlagen

In diesem Ringversuch wurden **alle Parameter einzeln** bewertet. Für die erfolgreiche Bestimmung des jeweiligen Parameters mussten **mindestens 50 % der abgegebenen Werte in den Toleranzgrenzen liegen**, d. h. hier 2 aus 3 Werten.

Als nicht erfolgreich wurden gewertet:

- (1) Werte, die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereiches“ angegeben wurden,
- (2) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultierten.

4. Beschreibung der Proben

Für die Herstellung der Proben wurde Trinkwasser mit den jeweiligen Stoffen (As-, Sb-, Se-Elementstandards, KCl für die Leitfähigkeit, Resorcin für den Parameter Oxidierbarkeit und Kaliumhydrogenphthalat für den TOC) dotiert. Um unterschiedliche Probenkombinationen an die Laboratorien versenden zu können, wurden statt drei insgesamt neun Probenansätze hergestellt. Zur Konservierung wurden Säuren eingesetzt, z. B. HNO₃ für die Parameter As, Sb, Se, H₂SO₄ für die Oxidierbarkeit bzw. Phosphorsäure für den TOC. Letztere Maßnahme wurde von einigen Laboratorien kritisiert, da befürchtet wurde, dass die Säure den Katalysator des TOC-Gerätes beeinträchtigen und so zu Fehlmessungen führen könnte. Dies bestätigte sich jedoch erfreulicherweise nicht. Die Homogenität jedes Probenansatzes wurde durch Entnahme und Messung mehrerer Proben pro Ansatz getestet.

¹ Uhlig, S. und Henschel, P. Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

Weiterhin wurden Stabilitätstest über einen Zeitraum von 6 Wochen durchgeführt. Beide Tests ergaben zufriedenstellende Resultate.

5. Diskussion der Ergebnisse

In den unten aufgeführten Tabellen 5.1 bis 5.5 sind die Endkenndaten der Probenniveaus zu ersehen. Die Anzahl der Labore, deren Daten zur Berechnung der Kenndaten verwendet wurde, liegt pro Niveau zwischen 35 und 49. Da nur ein Wert pro Parameter gefordert war, entspricht diese Zahl auch der maximal vorliegenden Anzahl an Messwerten. Neben den mittels des Hampel-Schätzers berechneten Mittelwerten sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen (SR rel.) aufgeführt. In Tabelle 5.6 sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen der einzelnen Parameter für alle Niveaus zusammengestellt.

Tabelle 5.1 : Endkenndaten Niveau 1 und Niveau 2

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]
Arsen [mg/l]	45	0,0101	9,8	47	0,0084	12,3
Antimon [mg/l]	45	0,0054	15,2	44	0,0117	14,3
Selen [mg/l]	44	0,0094	25,0 (27,0)	43	0,0059	21,4
Leitfähigkeit [μ S/cm]	48	592,7	2,0 (1,1)	46	724,7	2,0 (1,5)
Oxidierbarkeit [mg/l]	42	5,15	10,1	41	6,60	10,0
TOC [mg/l]	44	1,84	19,0	42	2,77	9,2

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung.

Tabelle 5.2 : Endkenndaten Niveau 3 und Niveau 4

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]
Arsen [mg/l]	47	0,0059	21,2	49	0,0146	11,7
Antimon [mg/l]	45	0,0093	14,45	48	0,0370	13,0
Selen [mg/l]	45	0,0080	21,2	47	0,0328	11,5
Leitfähigkeit [μ S/cm]	49	522,7	2,0 (1,4)	52	2519	2,0 (1,1)
Oxidierbarkeit [mg/l]	42	3,66	16,9	47	10,3	8,1
TOC [mg/l]	42	2,22	20,0 (25,4)	48	7,57	8,3

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung.

Tabelle 5.3 : Endkenndaten Niveau 5 und Niveau 6

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]
Arsen [mg/l]	46	0,0458	12,3	44	0,0193	13,2
Antimon [mg/l]	47	0,0166	13,8	40	0,0408	12,9
Selen [mg/l]	45	0,0259	18,7	42	0,0171	23,3
Leitfähigkeit [μ S/cm]	49	1765	2,2	42	2977	2,0 (1,6)
Oxidierbarkeit [mg/l]	42	7,83	8,3	36	13,2	7,2
TOC [mg/l]	45	6,30	9,0	35	5,026	8,6

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung.

Tabelle 5.4 : Endkenndaten Niveau 7 und Niveau 8

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]
Arsen [mg/l]	47	0,1100	11,6	46	0,2787	8,0 (7,3)
Antimon [mg/l]	45	0,2965	10,9	46	0,0964	12,0
Selen [mg/l]	44	0,4498	10,2	45	0,2504	10,5
Leitfähigkeit [μ S/cm]	48	3921	2,0 (1,4)	48	5387	2,0 (2,0)
Oxidierbarkeit [mg/l]	43	17,8	9,7	42	21,1	6,6
TOC [mg/l]	40	11,8	7,6	45	14,1	6,6

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung.

Tabelle 5.5 : Endkenndaten Niveau 9

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (rel. Vergleichsstdabw.) [%]
Arsen [mg/l]	46	0,0927	13,6
Antimon [mg/l]	44	0,4238	10,6
Selen [mg/l]	45	0,1782	15,9
Leitfähigkeit [μ S/cm]	47	4803	2,0 (1,3)
Oxidierbarkeit [mg/l]	40	14,5	6,3
TOC [mg/l]	43	22,7	7,1

Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den empirischen, d. h. unlimitierten Vergleichsstandardabweichung.

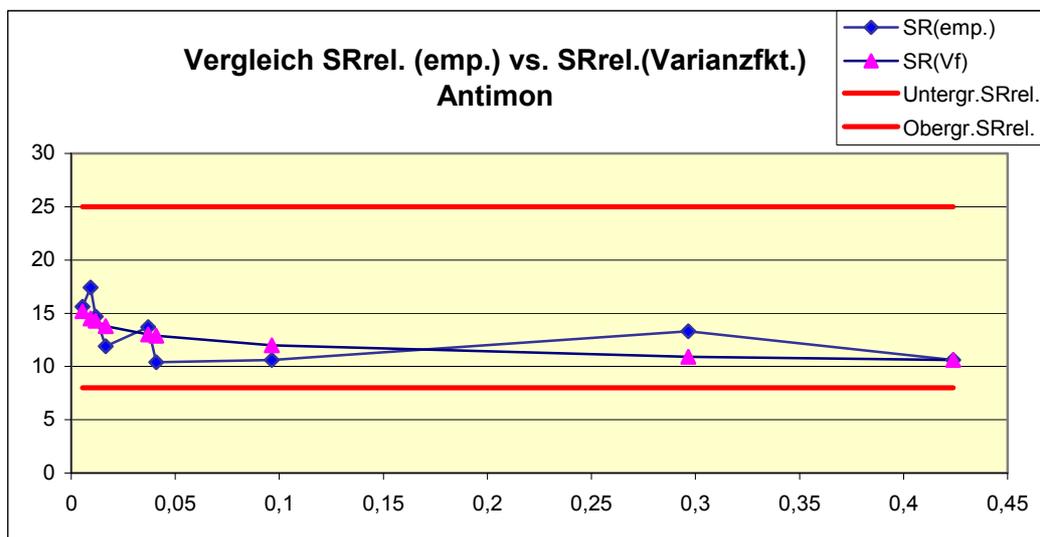
Tab. 5.6 Relative Standardabweichungen [%] der Parameter in den Niveaus 1 bis 9

Parameter	Niv. 1	Niv. 2	Niv. 3	Niv. 4	Niv. 5
Arsen [mg/l]	9,8	12,3	21,2	11,7	12,3
Antimon [mg/l]	15,2	14,3	14,45	13,0	13,8
Selen [mg/l]	25,0 (27,0)	21,4	21,2	11,5	18,7
Leitfähigkeit [μ S/cm]	2,0 (1,1)	2,0 (1,5)	2,0 (1,4)	2,0 (1,1)	2,2
Oxidierbarkeit [mg/l]	10,1	10,0	16,9	8,1	8,3
TOC [mg/l]	19,0	9,2	20,0 (25,4)	8,3	9,0

Parameter	Niv. 6	Niv. 7	Niv. 8	Niv. 9
Arsen [mg/l]	13,2	11,6	8,0 (7,3)	13,6
Antimon [mg/l]	12,9	10,9	12,0	10,6
Selen [mg/l]	23,3	10,2	10,5	15,9
Leitfähigkeit [μ S/cm]	2,0 (1,6)	2,0 (1,4)	2,0 (2,0)	2,0 (1,3)
Oxidierbarkeit [mg/l]	7,2	9,7	6,6	6,3
TOC [mg/l]	8,6	7,6	6,6	7,1

Bei Betrachtung der relativen Standardabweichungen als Funktion der Konzentration fällt auf, dass diese für die drei Metalloide ähnliche Verläufe zeigen. In den unteren Konzentrationen sind relativ starke Schwankungen bei den einzelnen Niveaus zu beobachten. Bis 0,05 mg/l liegen die Standardabweichungen beim As zwischen 22% und 10%, beim Sb zwischen 17% und 10% und beim Se zwischen 27% und 11%. Gemäß der Vorgabe der Norm wurde bei allen Parametern eine statistische Rechnung durchgeführt, die die Konzentrationsabhängigkeit der Standardabweichung prüft. Ist diese hinreichend erfüllt (ohne dass andere Faktoren besonderen Einfluss nehmen) und die log-lineare Varianzfunktion hinreichend exakt, können die Daten der berechneten Varianzfunktion übernommen werden. Die Varianzfunktion gleicht Schwankungen zwischen den Niveaus aus und kann zu mehr Gerechtigkeit bei der Bewertung führen. Bei der Prüfung der Parameterkennwerte ergab sich nur für Antimon eine hinreichend exakte Varianzfunktion. In der unten abgebildeten Graphik ist (a) die empirisch berechnete relative Vergleichsstandardabweichung und (b) die mittels der Varianzfunktion berechnete relative Vergleichsstandardabweichung als Funktion der Konzentration abgebildet.

Abbildung 5.1



Bei der Bestimmung des Parameters Leitfähigkeit sind die Werte der Teilnehmer sehr gut vergleichbar. Bei 7 von 9 Niveaus liegt die relative Vergleichsstandardabweichung zwischen 1,1% und 1,8%, so dass für die Bewertung dort die vorgegebene Untergrenze von 2 % zur Berechnung der Toleranzgrenzen eingesetzt wurde.

6. Die verwendeten Messmethoden

Gemäß TrinkwV wurden für die Bestimmungen der Parameter keine Methoden vorgegeben. Die von den Teilnehmern angewandten Methoden sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 6.1

Arsen: Verfahren	Anzahl Labor.	Antimon: Verfahren	Anzahl Labor.	Selen: Verfahren	Anzahl Labor.
(1) DIN EN ISO 11969 (D18) : H-AAS	74	(1) DIN EN ISO 11885 (E22): ICP-OES	25	(1) DIN 38405-D23-2 (H-AAS)	49
(2) DIN EN ISO 11885 (E22) : ICP-OES	25	(2) DIN 38405-D32-2: H-AAS	55	(2) DIN 38405-D23-1 (G-AAS)	29
Kombinationen 1 + 2	5	(3) DIN 38405-D32-1: G-	24	(3) DIN EN ISO	28

		AAS		11885 (E22) : ICP-OES	
(3) DIN 38406-E29 : ICP-MS	14	(4) DIN 38406-E29 : ICP-MS	19	(4) DIN 38406-E29 : ICP-MS	17
(4) andere	18	(5) andere	3	(5) andere	3
Kombinationen	5	Kombinationen	6	Kombinationen	5
Keine Bestimmung bzw. keine Angaben	11	Keine Bestimmung bzw. keine Angaben	15	Keine Bestimmung bzw. keine Angaben	16

Elektr. Leitfähigkeit: Verfahren	Anzahl Labor.	Oxidierbarkeit: Verfahren	Anzahl Labor.	TOC: Verfahren	Anzahl Labor.
(1) DIN EN 27888 (C8)	138	(1) DIN EN ISO 8467 (H5)	114	(1) DIN EN 1484 (H3)	122
(2) andere	1	(2) andere	3	(2) andere	1
Keine Bestimmung bzw. keine Angaben	8	Keine Bestimmung bzw. keine Angaben	30	Keine Bestimmung bzw. keine Angaben	24

Für die Bestimmung der Elemente As, Sb und Se wurde überwiegend das Hydrid-AAS-Verfahren eingesetzt (As: 50%; Sb: 37%; Se: 33%). An zweiter bzw. dritter Stelle rangiert die Anwendung der ICP-OES bzw. bei Sb und Se auch der Graphitrohr-AAS. Der Einsatz von ICP-MS wurde von ca. 11% der Teilnehmer bevorzugt. Vergleiche der Methoden in graphischer Form sind im Anhang ersichtlich. Dabei wurden die errechneten Mittelwerte der einzelnen Verfahren sowie die Vergleichsstandardabweichungen gegenüber gestellt. Signifikante Unterschiede sind bei den Messungen mittels H-AAS, G-AAS, ICP-OES bzw. ICP-MS nicht festzustellen. Bei Betrachtung der Vergleichsstandardabweichungen fallen beim Se und Sb einige höhere Streuungen bei der ICP-OES sowie der G-AAS auf. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass es sich dabei z. T. um eine relativ geringe Zahl von Anwendern (4-6) handelt, so dass die statistischen Werte nicht sehr belastbar sind.

7. Zusammenfassung

Der Ringversuch diente zur Bestimmung der Metalloide Arsen, Antimon und Selen sowie der Parameter elektrische Leitfähigkeit, Oxidierbarkeit und TOC in Trinkwasser. Jeder Parameter wurde einzeln bewertet, so dass die Laboratorien ihren Untersuchungsumfang selbst wählen konnten. Bestimmungsverfahren waren entsprechend der Trinkwasserverordnung nicht vorgegeben; es war den Teilnehmern überlassen, ein Verfahren zu wählen, das den Gütekriterien hinsichtlich der dort geforderten Messgenauigkeit genügt. Am Ringversuch nahmen 147 Laboratorien teil. Jeder Teilnehmer bekam für die Untersuchung drei Proben unterschiedlicher Konzentrationen. Die Konzentrationsbereiche waren vom Veranstalter recht weit gewählt worden, da nicht nur die Fähigkeit der Laboratorien zur Bestimmung der in der Praxis am häufigsten anzutreffenden Gehalte geprüft werden sollte, sondern auch von Konzentrationen, die den Grenzwert der TrinkwV deutlich überschreiten.

Die mittels robuster Statistik (Q-Methode / Hampel-Schätzer) durchgeführte Auswertung der Messwerte zeigte im Wesentlichen gute Resultate. Die Streuungen lagen in den Größenordnungen, die für die jeweilige Analytik zu erwarteten waren. Methodenspezifische Auswertungen für die Parameter Arsen, Antimon und Selen ergaben keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der angewandten Verfahren.

Die Erfolgsquoten für die Bestimmungen der einzelnen Parameter lagen zwischen 85% und 90%.

