

1. Allgemeiner Teil

Der zehnte länderübergreifende Ringversuch behandelte die Bestimmung von PAK in Grundwasser. Für die Bestimmung der 15 PAK war nur die HPLC-Methode DIN 38407-F18 : 1990-05 bzw. ISO 17993 : 2003-08 zugelassen. Jeder Teilnehmer bekam wie üblich insgesamt drei Niveaus; pro Niveau waren dies jeweils 1 L dotiertes (synthetisch hergestelltes) Grundwasser, dem bereits 25 ml n-Hexan zugesetzt worden waren. Die Proben wurden von der Herstellung bis zur Übergabe an die Labore kontinuierlich auf 4°C gekühlt.

Bundesweit haben an diesem Ringversuch ca. 210 Labore teilgenommen. Als Ringversuchsveranstalter traten die Bundesländer Nordrhein-Westfalen und Hamburg auf.

Die **Rahmenbedingungen** des Ringversuchs wurden innerhalb der LAWA abgesprochen und für alle Veranstalter verbindlich festgelegt:

- Als **Matrix** diente (synthetisches) Grundwasser; dieses wurde in Hamburg aus Deionat mittels geeigneter Salze hergestellt.
- Jeder Teilnehmer bekam drei unterschiedliche **Niveaus** zur Untersuchung. Dabei wurden die Konzentrationsbereiche der Proben so festgelegt, dass unterschiedliche analytische Schwierigkeitsgrade bei den Proben der beiden Veranstalter ausgeschlossen waren.
- Für alle Parameter wurde die mindestens zu erreichende **untere Grenzen des Arbeitsbereiches** mit 0,005 µg/l festgelegt.
- Als **Bestimmungsmethoden** stand den Teilnehmern nur die HPLC-Methode zur Verfügung (s. o.)

Die Durchführung, Aus- und Bewertung des Ringversuchs erfolgte gemäß den Kriterien des LAWA-AQS-Merkblattes A-3¹.

Von der Behörde für Umwelt und Gesundheit wurden neben den in Hamburg ansässigen Laboren Teilnehmer aus den Bundesländern Berlin, Brandenburg, Bremen, Niedersachsen, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Schleswig-Holstein und Thüringen versorgt. Die Proben wurde durch einen Kühltransporter an Verteilerstationen in den betroffenen Bundesländern geliefert (Verden, Hildesheim, Halle, Jena, Neusörnewitz, Cottbus, Berlin, Potsdam, Güstrow). Von diesen holten die Teilnehmerlabore ihre Proben am 27.08.03 ab.

Der fristgerechte Eingang der **schriftlichen Ergebnisse** bei den RV-Veranstaltern bis zum 11.09.03 musste von den Laboren sichergestellt werden.

Insgesamt belief sich das Teilnehmerfeld für diesen Ringversuch in Hamburg auf **78 Labore**. 4 Labore lieferten keine Daten ab.

2. Auswertung

Als Auswertemethode wurde die Q-Methode² (robuste Statistik) angewandt und für die Bestimmung des Gesamtmittelwertes der Huber-Schätzer³ eingesetzt. Für die Berechnungen diente das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"^{**}. Für die **Bewertung** der Teilnehmer

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

² Uhlig, S. (1997), Robust estimation of variance components in the 1-way random effect model with maximum breakdown point. Industrial statistics. Ed Kitsos und Edler. Physica Heidelberg.

³ Huber; Peter J., Robust Statistics, John Wiley

* Fa. Quodata, Dresden

wurden **Z_u-Scores** verwendet. Die Z_u-Scores⁴ 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. Um zu verhindern, dass die so ermittelten Toleranzgrenzen für die überprüfte Untersuchungsmethodik zu weit oder zu eng liegen, wurden für die relativen Standardabweichungen Unter- sowie Obergrenzen festgelegt (siehe Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Ober- und Untergrenzen der relativen Vergleichsstandardabweichungen

Parameter	untere Grenze STD rel. [%]	obere Grenze STD rel. [%]
Alle PAK	10	30

3. **Bewertungsgrundlagen**

Als Bewertungskriterien wurden die im Folgenden aufgeführten Kriterien angewandt:

Für eine erfolgreiche Teilnahme müssen

- **mindestens 80 % der abgegebenen Werte (d. h. hier 36 von insgesamt 45) eines Labors innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und**
- **mindestens 80 % der Parameter (d. h. hier 12 von 15) erfolgreich bestimmt sein (mindestens 2 von 3 Werten).**

Im **Niveau 6** liegen bei 4 Komponenten (Pyren, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen und Benzo(a)pyren) die unteren Toleranzgrenzen unterhalb der vorgegebenen unteren Arbeitsbereichsgrenze von 0,005 µg/l. Nach LAWA-AQS-Merkblatt A-3 müssen diese Parameter daher aus der Bewertung genommen werden.

Als nicht erfolgreich – bei allen bewerteten Parametern - gelten:

- (1) nicht bestimmte Parameter,
- (2) Werte, die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereiches“ angegeben werden,
- (3) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren und
- (4) Werte, die mit einem zu den vorgegebenen Analyseverfahren abweichenden Verfahren ermittelt worden sind.

4. **Beschreibung der Proben**

Für die Herstellung der Proben wurde synthetisches Grundwasser mit den 15 PAK dotiert. Die künstliche Matrix wurde aus Deionat gewonnen, dem Neutralsalze im für Grundwasser charakteristischem Konzentrationsbereich zugesetzt wurden. Um unterschiedliche Probenkombinationen versenden zu können, wurden statt drei insgesamt sechs Probenansätze hergestellt. Die Herstellung der Niveaus erfolgte durch Dotierung mit berechneten Mengen dafür geeigneter Standards. Da die Proben wegen

⁴ Uhlig, S. und Henschel, P. Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

des Versands nicht innerhalb 24 Stunden untersucht werden konnten, wurde ihnen sofort nach der Abfüllung jeweils 25 ml n-Hexan zugesetzt. Die Homogenität jedes Probenansatzes wurde durch Entnahme und Messung mehrerer Proben pro Ansatz getestet. Weiterhin wurden Stabilitätstest über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt. Beide Tests ergaben zufriedenstellende Resultate. Alle Proben wurden vom Zeitpunkt der Abfüllung bis zur Abgabe an die Teilnehmerlabore kontinuierlich auf ca. 4 °C gekühlt.

5. Diskussion der Ergebnisse

In den unten aufgeführten Tabellen 5.1 bis 5.3 sind die Endkennndaten der Probenniveaus zu ersehen. Die Anzahl der Labore, deren Daten zur Berechnung der Kennndaten verwendet wurde, liegt pro Niveau zwischen 34 und 38. Da nur ein Wert pro Parameter gefordert war, entspricht diese Zahl auch der maximal vorliegenden Anzahl an Messwerten. Neben den mittels des Huber-Schätzers berechneten Mittelwerten sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen (SR rel.) aufgeführt. In den Tabellen 5.4 und 5.5 sind die Mittelwerte sowie die relativen Vergleichsstandardabweichungen der einzelnen Parameter für alle Niveaus ersichtlich.

Tabelle 5.1 : Endkennndaten Niveau 1 und Niveau 2

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer) [µg/l]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Naphthalin	36	0,160	30,0 (44,6)	34	0,131	30,0 (47,9)
Acenaphthen	35	0,065	30,0 (32,2)	34	0,075	30,0 (37,1)
Fluoren	36	0,080	25,0	35	0,059	30,0 (37,5)
Phenanthren	37	0,135	27,9	37	0,097	29,8
Anthracen	37	0,029	23,2	37	0,042	30,0 (32,3)
Fluoranthren	37	0,098	20,6	37	0,112	27,7
Pyren	37	0,100	23,4	37	0,068	19,5
Benzo(a)anthracen	37	0,046	18,8	37	0,041	16,4
Chrysen	37	0,080	19,5	37	0,043	20,6
Benzo(b)fluoranthren	36	0,069	22,5	37	0,036	18,9
Benzo(k)fluoranthren	37	0,034	24,1	37	0,057	19,5
Benz(a)pyren	37	0,038	24,8	37	0,026	23,8
Indeno(1,2,3-cd)pyren	37	0,037	30,0 (30,1)	37	0,025	26,2
Dibenzo(ah)anthracen	37	0,012	30,0 (34,5)	37	0,033	27,1
Benzo(ghi)perylene	37	0,046	24,3	37	0,042	30,0 (31,9)

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

Tabelle 5.2 : Endкенndaten Niveau 3 und Niveau 4

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer) [$\mu\text{g/l}$]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer) [$\mu\text{g/l}$]	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Naphthalin	35	0,040	30,0 (49,3)	35	0,135	30,0 (47,1)
Acenaphthen	34	0,025	30,0 (36,6)	35	0,075	30,0 (35,4)
Fluoren	34	0,039	28,8	36	0,060	30,0 (33,9)
Phenanthren	36	0,051	30,0 (34,9)	36	0,099	23,1
Anthracen	36	0,024	27,7	36	0,045	19,5
Fluoranthen	36	0,020	30,0 (33,7)	36	0,112	23,8
Pyren	36	0,025	18,1	36	0,085	21,2
Benzo(a)anthracen	36	0,020	22,5	36	0,039	16,3
Chrysen	36	0,036	18,7	36	0,054	19,7
Benzo(b)fluoranthen	36	0,028	17,6	36	0,061	14,6
Benzo(k)fluoranthen	36	0,022	20,1	36	0,060	16,0
Benz(a)pyren	36	0,019	23,1	36	0,026	17,3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	36	0,020	22,9	36	0,054	16,5
Dibenzo(ah)anthracen	36	0,021	27,5	36	0,026	24,6
Benzo(ghi)perylene	36	0,020	22,2	36	0,048	23,2

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

Tabelle 5.3 : Endкенndaten Niveau 5 und Niveau 6

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]
Naphthalin	36	0,149	30,0 (44,6)	36	0,108	30,0 (37,1)
Acenaphthen	36	0,060	30,0 (36,8)	36	0,047	30,0 (38,0)
Fluoren	36	0,075	29,7	37	0,103	30,0 (39,5)
Phenanthren	38	0,128	25,2	38	0,114	25,2
Anthracen	38	0,025	30,0 (35,0)	38	0,046	24,1
Fluoranthen	38	0,094	30,0 (33,1)	38	0,046	24,2
Pyren	38	0,065	27,3	36	0,007*	60,0
Benzo(a)anthracen	38	0,046	15,0	38	0,049	13,6
Chrysen	38	0,041	16,6	35	0,006*	68,4
Benzo(b)fluoranthen	38	0,037	18,1	37	0,008*	27,4
Benzo(k)fluoranthen	38	0,060	15,3	38	0,011	20,7
Benz(a)pyren	38	0,024	24,0	35	0,005*	34,7
Indeno(1,2,3-cd)pyren	38	0,033	20,4	38	0,013	17,8
Dibenzo(ah)anthracen	38	0,034	23,4	37	0,012	24,5
Benzo(ghi)perylene	38	0,044	29,9	37	0,016	27,5

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

*: Die Verbindungen wurden aus der Bewertung genommen, da die untere Toleranzgrenze unter der vorgegebenen Arbeitsbereichsgrenze lag.

Tab. 5.4 Mittelwerte [$\mu\text{g/l}$] der Parameter in den Niveaus 1 bis 6

Parameter	Niv. 1	Niv. 2	Niv. 3	Niv. 4	Niv. 5	Niv. 6
Naphthalin	0,160	0,131	0,040	0,135	0,149	0,108
Acenaphthen	0,065	0,075	0,025	0,075	0,060	0,047
Fluoren	0,080	0,059	0,039	0,060	0,075	0,103
Phenanthren	0,135	0,097	0,051	0,099	0,128	0,114
Anthracen	0,029	0,042	0,024	0,045	0,025	0,046
Fluoranthen	0,098	0,112	0,020	0,112	0,094	0,046
Pyren	0,100	0,068	0,025	0,085	0,065	0,007*
Benzo(a)anthracen	0,046	0,041	0,020	0,039	0,046	0,049
Chrysen	0,080	0,043	0,036	0,054	0,041	0,006*
Benzo(b)fluoranthen	0,069	0,036	0,028	0,061	0,037	0,008*
Benzo(k)fluoranthen	0,034	0,057	0,022	0,060	0,060	0,011
Benz(a)pyren	0,038	0,026	0,019	0,026	0,024	0,005*
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,037	0,025	0,020	0,054	0,033	0,013
Dibenzo(ah)anthracen	0,012	0,033	0,021	0,026	0,034	0,012
Benzo(ghi)perylene	0,046	0,042	0,020	0,048	0,044	0,016

Tab. 5.5 Relative Standardabweichungen [%] der Parameter in den Niveaus 1 bis 6

Parameter	Niv. 1	Niv. 2	Niv. 3	Niv. 4	Niv. 5	Niv. 6
Naphthalin	30,0 (44,6)	30,0 (47,9)	30,0 (49,3)	30,0 (47,1)	30,0 (44,6)	30,0 (37,1)
Acenaphthen	30,0 (32,2)	30,0 (37,1)	30,0 (36,6)	30,0 (35,4)	30,0 (36,8)	30,0 (38,0)
Fluoren	25,0	30,0 (37,5)	28,8	30,0 (33,9)	29,7	30,0 (39,5)
Phenanthren	27,9	29,8	30,0 (34,9)	23,1	25,2	25,2
Anthracen	23,2	30,0 (32,3)	27,7	19,5	30,0 (35,0)	24,1
Fluoranthen	20,6	27,7	30,0 (33,7)	23,8	30,0 (33,1)	24,2
Pyren	23,4	19,5	18,1	21,2	27,3	60,0*
Benzo(a)anthracen	18,8	16,4	22,5	16,3	15,0	13,6
Chrysen	19,5	20,6	18,7	19,7	16,6	68,4*
Benzo(b)fluoranthen	22,5	18,9	17,6	14,6	18,1	27,4*
Benzo(k)fluoranthen	24,1	19,5	20,1	16,0	15,3	20,7
Benz(a)pyren	24,8	23,8	23,1	17,3	24,0	34,7*
Indeno(1,2,3-cd)pyren	30,0 (30,1)	26,2	22,9	16,5	20,4	17,8
Dibenzo(ah)anthracen	30,0 (34,5)	27,1	27,5	24,6	23,4	25,5
Benzo(ghi)perylene	24,3	30,0 (31,9)	22,2	23,2	29,9	27,5

*: Die Verbindungen wurden aus der Bewertung genommen, da die untere Toleranzgrenze unter der vorgegebenen Arbeitsbereichsgrenze lag.

Bei Betrachtung der relativen Standardabweichungen fällt auf, dass diese für Naphthalin und Acenaphthen sämtlichst über der vorgegebenen Obergrenze von 30 % liegen. Beim Naphthalin liegen sie bei fünf Niveaus zwischen 40 % und 50%, beim Acenaphthen bei allen Niveaus zwischen 30 % und 40 %. Dabei ist die Streuung im wesentlichen unabhängig von der Konzentration der jeweiligen Komponente. Ein entscheidender Grund für die schlechte Vergleichbarkeit der Messwerte ist die im Vergleich mit den anderen PAK erhöhte Flüchtigkeit der beiden Substanzen. Als eine wesentliche Fehlerquelle spielt dabei die Probenaufbereitung, im besonderen die Einengung des Hexanextraktes eine wesentliche Rolle. Durch den Einsatz unterschiedlicher Techniken und Gerätschaften wie beispielsweise Verwendung einfacher oder aber anspruchsvoller Rotationsverdampfer, Turbovaps, Abblasen des Extraktionsmittels im Stickstoffstrom, etc. können dabei unterschiedliche Mengen der leichtflüchtigen Komponenten mit entfernt werden. In den Laboren sollte daher besonderes Augenmerk darauf gelegt werden, die Verluste an Naphthalin und Acenaphthen durch Anwendung kontrollierter und schonender Verfahren zur vermindern.

Im mittleren Bereich des Komponentenspektrums, von Benzo(a)anthracen bis Benzo(k)fluoranthren, sind gute Vergleichbarkeiten mit überwiegend Werten unter 20 % zu verzeichnen. Bei den schwererflüchtigen Verbindung steigen die relativen Standardabweichungen wieder etwas an, hier könnte eventuell die Peakverbreiterung am Ende des Chromatogramms und die dadurch weniger exakte Integration eine Rolle spielen.

Bei den sehr niedrig dotierten Substanzen in Niveau 6 ist zu positiv zu bemerken, dass der Großteil der Labore exakte Messwerte auch unter der vorgegebenen Arbeitsbereichsgrenze angegeben hat. Es muss allerdings dazu bemerkt werden, dass die hier vorliegende recht problemlose Matrix dabei eine wichtige Rolle spielt.

6. Die verwendeten Messmethoden

Als Bestimmungsmethoden war bei diesem Ringversuch nur die HPLC-Methode F-18 zugelassen. Daher sind methodenspezifische Auswertungen und vergleichende Interpretationen hier nicht möglich.

7. Zusammenfassung

Der zehnte länderübergreifend veranstaltete Ringversuch diente zur Bestimmung der 15 PAK in Wasser. Als Bestimmungsverfahren war dabei nur die DIN 38407 (F18) vorgegeben. Der Ringversuch wurde von den Bundesländern Hamburg und Nordrhein-Westfalen veranstaltet; insgesamt wurden dabei ca. 250 Labore versorgt. Jeder Teilnehmer hatte drei Proben unterschiedlicher Konzentrationen zu untersuchen. Durch die Herstellung von insgesamt sechs Niveaus war es möglich, unterschiedliche Probenkombinationen für die einzelnen Teilnehmer zusammenzustellen. Die mittels robuster Statistik (Q-Methode/Huber-Schätzer) durchgeführte Auswertung der Messwerte zeigte im Wesentlichen zufriedenstellende Resultate. Die Streuungen für die mittleren und höheren Komponenten des Chromatogramms lagen überwiegend in den Größenordnungen, die für die jeweilige Analytik zu erwarteten waren. Für die leichter flüchtigen Verbindungen Naphthalin und Acenaphthen wiesen die relativen Vergleichsstandardabweichungen in allen Niveaus allerdings Werte zwischen 30 % und 50 % auf. Hier besteht noch ein deutlicher Verbesserungsbedarf, im Wesentlichen in Bezug auf die

Hier besteht noch ein deutlicher Verbesserungsbedarf, im Wesentlichen in Bezug auf die Minimierung der Verluste beim Einengen der Extrakte.

Alle 15 Parameter des Ringversuchs sowie die insgesamt 45 Parameter-Niveau-Kombinationen (PNK) konnten für die Bewertung von fünf Niveaus herangezogen werden. Im Niveau 6 lagen wegen der niedrigen Dotierung bei vier Parametern die unteren Toleranzgrenzen unter der vorgegebenen Arbeitsbereichsgrenze, so dass hier – entsprechend LAWA-AQS-Merkblatt A-3 - nur 11 Parameter und 41 Parameter-Niveau-Kombinationen bewertet wurden. Durch Vergleiche war dabei sichergestellt worden, dass durch diese etwas abweichende Vorgehensweise kein Labor einen Nachteil hatte. Die Bewertung des Ringversuchs wurde anhand von Z_u -Scores vorgenommen. Als Bewertungskriterium wurde $Z = 2$ gewählt. 15 der insgesamt 74 Laboratorien haben diese Kriterien nicht erfüllt. Das entspricht damit einem Anteil von 20,3 %; die Erfolgsquote liegt entsprechend bei 79,7 %.