

Ringversuch „Kationen und Anionen in Grundwasser “**1. Allgemeiner Teil**

In diesem vierten länderübergreifend veranstalteten Ringversuch waren Bestimmungen von acht Kationen und vier Anionen vorzunehmen. Bei den Kationen handelte es sich um Aluminium, Bor, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Eisen und Mangan; die Anionenspezies waren Chlorid, Fluorid, Nitrat und Sulfat. Die Anionen lagen getrennt von den Kationen vor, da letztere durch Zugabe von HNO₃ stabilisiert worden waren. Als Laborangabe wurde jeweils nur ein Wert pro Parameter gefordert; es lag jedoch so viel Probevolumen vor, dass von den Laboratorien mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt werden konnte.

Bundesweit haben an diesem Ringversuch 619 Labore teilgenommen. Als Ringversuchsveranstalter traten die Bundesländer Baden-Württemberg, Hessen, Saarland, Sachsen-Anhalt, Schleswig-Holstein und Hamburg auf. Die **Rahmenbedingungen** des Ringversuchs wurden innerhalb der LAWA abgesprochen und für alle Veranstalter verbindlich festgelegt:

- Als **Matrix** diente Grund- bzw. Trinkwasser.
- Jeder Teilnehmer bekam drei unterschiedliche **Niveaus** an Kationen bzw. Anionen zur Untersuchung. Dabei wurden die Konzentrationsbereiche der Proben festgelegt, um unterschiedliche analytische Schwierigkeitsgrade bei den Proben der verschiedenen Veranstalter ausschließen zu können.
- Für alle Parameter wurden mindestens zu erreichende **untere Grenzen des Arbeitsbereiches** festgelegt (siehe Tabelle 6.1).
- Als **Bestimmungsmethoden** stand den Teilnehmern eine Auflistung geeigneter Verfahren zur Verfügung (Tabelle 6.1). Es war den Laboratorien allerdings freigestellt, auch andere als die aufgeführten Bestimmungsmethoden zu wählen, solange sichergestellt war, dass damit die vorgegebenen Bestimmungsgrenzen eingehalten wurden. Länderspezifische Regelungen für die jeweilige Zulassung waren dabei jedoch zu beachten.

Von der Umweltbehörde Hamburg wurden neben den in Hamburg ansässigen Laboren Teilnehmer aus den Bundesländern Bremen und Sachsen versorgt. Der Probentransport wurde durch Postversand bewerkstelligt.

Der pünktliche Eingang der **Originalergebnisse** bei den RV-Veranstaltern bis zum 20.10.00 musste von den Laboren sichergestellt werden.

Um Informationen zu der von den Teilnehmern angewandten Analytik (Bestimmungsverfahren, untere Grenze des Arbeitsbereiches, Datum der Analyse) sammeln zu können und dadurch z. B. Einflüsse auf das Ergebnis abschätzen zu können, wurden die Labore gebeten, ein mitgeschicktes **Methodenformular** auszufüllen.

Insgesamt belief sich das Teilnehmerfeld für diesen Ringversuch in Hamburg auf **65 Labore**. Alle Labore lieferten Daten ab. Neun Labore untersuchten nicht die vollständige Parameterliste, sondern nur eine Auswahl davon. Im Zertifikat ist daher zusätzlich zu den Spalten "Gesamtzahl zu untersuchender Parameter" und der "Anzahl der in den jeweiligen Toleranzbereichen liegenden Parameter" auch die "Anzahl der vom Labor (tatsächlich) untersuchten Parameter" angegeben.

2. Auswertung

Als Auswertemethode wurde die Q-Methode¹ (robuste Statistik) angewandt und für die Bestimmung des Gesamtmittelwertes der Huber-Schätzer² eingesetzt. Für die Berechnungen diente das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"^{**}. Für die **Bewertung** der Teilnehmer wurden **Z_u-Scores** verwendet. Die Z_u-Scores³ 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

Als Bewertungskriterien wurden die im folgenden aufgeführten Kriterien angewandt.

- 3.1 Für mindestens 80 % sämtlicher zur Bewertung herangezogener Parameter-Niveau(Proben)-Kombinationen müssen die Mittelwerte innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und mindestens 80 % der im Ringversuch untersuchten Parameter müssen erfolgreich analysiert werden (d. h. mindestens 2 Werte jedes Parameters müssen akzeptabel sein). Die Ermittlung der Toleranzgrenzen erfolgt über Z_u-Scores (Z=2). Nicht-bestimmte Parameter gelten als nicht erfolgreich.**

Die oben angeführten Kriterien bedeuten konkret, dass in diesem Ringversuch mindestens 10 von den 12 Parametern und mindestens 29 der 36 (12 x 3) Parameter-Niveau-Kombinationen (PNK) erfolgreich bestimmt werden mussten.

- 3.2 Es werden nur Parameter bewertet, von denen mindestens zwei Drittel der von den Teilnehmern zu liefernden Werte und die hieraus ermittelte untere Toleranzgrenze oberhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegen. Bei der Berechnung dieses Anteils werden jene Teilnehmer nicht berücksichtigt, deren Bestimmungsgrenze oberhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegt und die keine Quantifizierung vorgenommen haben. Unberücksichtigt bleiben auch jene Teilnehmer, welche die Analyse nicht durchgeführt haben.**

4. Beschreibung der Proben

Für die Herstellung sämtlicher Proben wurde Hamburger Trinkwasser als Matrix verwendet. Aus Stabilitäts- und Konservierungsgründen wurden die Anionen und Kationen in jeweils getrennten Probenbehältnissen angesetzt bzw. verteilt. Um unterschiedliche Probenkombinationen versenden zu können, wurden statt lediglich drei Niveaus insgesamt sechs Niveaus hergestellt. Die Ansetzung der Niveaus erfolgte durch Dotierung des Trinkwassers mit berechneten Mengen dafür geeigneter Substan-

¹ 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.

² Huber; Peter J., Robust Statistics, John Wiley

* Fa. Quodata, Dresden

zen (siehe unten). Die ausreichende **Homogenisierung** jedes Probenansatzes wurde durch Entnahme und Messung mehrerer Proben pro Ansatz getestet.

Als **Dotierungssubstanzen** kamen folgende Chemikalien zum Einsatz:

KATIONEN: Für die Elemente **Al, B, Fe und Mn** wurde die Dotierung mittels käuflicher Elementstandardlösungen durchgeführt. Die gewünschten **Alkali- und Erdalkalikonzentrationen (Ca, Mg, K und Na)** wurden mittels Zugabe der folgenden Salze erreicht: $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; KNO_3 ; NaNO_3 . Für die Konservierung wurde HNO_3 ($\text{pH} < 2$) zugefügt.

ANIONEN: Die Dotierung der Anionen **Cl, F, SO_4 , NO_3** erfolgte mittels der Verbindungen KCl , NaF , K_2SO_4 und KNO_3 .

Zur Herstellung der niedrigen Konzentrationsbereiche einiger Parameter musste das Trinkwasser mit deionisiertem Wasser verdünnt werden.

Jeder Teilnehmer erhielt jeweils 3 Proben von den sechs angesetzten Niveaus, wobei die Proben so zusammengestellt wurden, dass die Zahl der unterschiedlichen Kombinationen so hoch wie möglich wurde. Dabei wurde aus Gründen der Gleichbehandlung darauf geachtet, dass jeder Teilnehmer ein Probenset erhielt, welches einen vergleichbaren Schwierigkeitsgrad besaß, d. h. jedem Labor wurde ein gering belastetes Niveau der schwieriger zu analysierenden Parameters Aluminium sowie Bor zugeteilt.

Die Probenflaschen wurden für jeden Teilnehmer mittels Nummern kodiert; aus dieser Kodierung konnte kein Aufschluss über das Niveau erhalten werden.

5. Diskussion der Ergebnisse

In den unten aufgeführten Tabellen 5.1 bis 5.6 sind die Endkenndaten der jeweiligen Probenniveaus zu ersehen. Die Anzahl der Labore, deren Daten zur Berechnung der Kenndaten verwendet wurde, liegt pro Niveau zwischen 27 und 33. 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. Zur Beurteilung der Plausibilität der RV-Mittelwerte sind die "Sollwerte" und die relativen Abweichungen vom "Sollwert" mit in die Tabellen aufgenommen. Diese "Sollwerte" entsprechen nicht echten Sollwerten, auf die Ergebnisse bezogen werden können, sondern müssen unter der Voraussetzung gesehen werden, dass die im Trinkwasser schon vor der Dotierung natürlich vorliegenden Konzentrationen der einzelnen Parameter durch Messungen im Labor der UB bestimmt wurden, deren Ergebnisse bereits mit einer gewissen Messunsicherheit behaftet sind. Ferner entspricht das untersuchte Trinkwasser nicht exakt dem für die Dotierung verwendeten, so dass durch tagesbedingte Schwankungen weitere Ungenauigkeiten zu erwarten sind.

In den Tabellen 5.7 und 5.8 sind die Mittelwerte sowie die relativen Vergleichsstandardabweichungen der einzelnen Parameter für alle Niveaus ersichtlich.

³ Uhlig, S. und Henschel, P. Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

Tabelle 5.1 : Endkenndaten Niveau 1

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	"Sollwert"	Abweichung vom Sollwert [%]
Aluminium	27	0,058	27,0	0,049	18,37%
Bor	27	0,208	10,8	0,15	38,67%
Calcium	30	137,0	4,8	155	-11,42%
Chlorid	32	19,2	3,3	20,5	-6,34%
Fluorid	31	0,441	9,1	0,44	0,23%
Eisen	30	0,164	7,2	0,145	13,10%
Kalium	28	6,717	7,3	6,5	3,34%
Magnesium	30	6,753	5,2	6,81	-0,84%
Mangan	30	0,176	5,3	0,175	0,57%
Natrium	28	86,3	3,8	90,0	-4,11%
Nitrat	31	4,09	10,8	4,3	-4,79%
Sulfat	32	69,2	3,4	72,0	-3,89%

Tabelle 5.2 : Endkenndaten Niveau 2

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	"Sollwert"	Abweichung vom Sollwert [%]
Aluminium	30	0,072	31,1	0,065	10,77%
Bor	29	0,245	12,0	0,23	6,52%
Calcium	31	61,8	7,1	68,0	-9,12%
Chlorid	33	24,9	3,1	26,0	-4,23%
Fluorid	31	0,588	9,3	0,56	5,00%
Eisen	31	0,506	5,8	0,52	-2,69%
Kalium	31	18,5	7,1	19,0	-2,63%
Magnesium	31	26,8	7,4	27,0	-0,74%
Mangan	31	0,058	9,6	0,057	1,75%
Natrium	31	19,0	8,2	21,0	-9,52%
Nitrat	33	4,73	7,0	4,9	-3,43%
Sulfat	33	84,5	4,4	88,0	-3,98%

Tabelle 5.3 : Endkenndaten Niveau 3

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdabw.) [%]	"Sollwert"	Abweichung vom Sollwert [%]
Aluminium	29	0,103	25,7	0,095	8,42%
Bor	29	1,16	7,2	1,1	5,18%
Calcium	31	114,0	5,7	120	-5,42%
Chlorid	33	51,3	2,0	54,0	-5,00%
Fluorid	32	1,11	8,0	1,15	-3,13%
Eisen	31	0,932	7,9	0,95	-1,89%
Kalium	30	16,5	6,0	16,5	0,00%
Magnesium	31	8,35	6,2	8,3	0,60%
Mangan	31	0,029	13,6	0,028	3,57%
Natrium	30	131,0	4,1	135	-2,96%
Nitrat	33	61,4	3,9	63,0	-2,54%
Sulfat	33	106,0	3,2	115	-7,83%

Tabelle 5.4 : Endkenndaten Niveau 4

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdbw.%)	"Sollwert"	Abweichung vom Sollwert [%]
Aluminium	29	0,125	14,5	0,125	0,00%
Bor	28	1,86	6,1	1,8	3,44%
Calcium	31	91,5	3,6	95,0	-3,68%
Chlorid	32	111,0	3,8	114	-2,63%
Fluorid	32	2,64	6,7	2,7	-2,26%
Eisen	32	0,880	5,1	0,88	0,00%
Kalium	29	3,59	8,2	3,6	-0,28%
Magnesium	31	36,0	5,2	36,0	0,00%
Mangan	31	0,234	5,7	0,24	-2,50%
Natrium	29	40,7	8,9	45,0	-9,56%
Nitrat	32	50,5	3,2	51,0	-0,98%
Sulfat	32	51,3	4,0	59,0	-13,05%

Tabelle 5.5 : Endkenndaten Niveau 5

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdbw.%)	"Sollwert"	Abweichung vom Sollwert [%]
Aluminium	28	0,144	16,5	0,15	-4,00%
Bor	27	0,743	9,6	0,71	4,65%
Calcium	29	97,8	5,0	115	-14,96%
Chlorid	32	82,5	2,5	84,0	-1,79%
Fluorid	30	0,944	9,5	0,95	-0,63%
Eisen	30	0,124	11,6	0,12	3,33%
Kalium	29	2,93	10,7	2,9	1,10%
Magnesium	29	45,4	7,1	46,0	-1,30%
Mangan	30	0,040	9,1	0,039	2,56%
Natrium	29	14,2	9,1	16,0	-11,25%
Nitrat	32	39,5	3,4	40,0	-1,25%
Sulfat	32	34,5	7,3	39,0	-11,54%

Tabelle 5.6 : Endkenndaten Niveau 6

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte (Huber-Schätzer)	SR rel. (relative Vergleichsstdbw.%)	"Sollwert"	Abweichung vom Sollwert [%]
Aluminium	31	0,189	16,4	0,188	0,53%
Bor	28	0,543	9,1	0,52	4,42%
Calcium	31	51,2	4,9	55,0	-6,91%
Chlorid	33	66,7	2,3	68,0	-1,91%
Fluorid	32	3,37	7,9	3,5	-3,63%
Eisen	31	0,368	6,3	0,37	-0,54%
Kalium	30	9,11	8,3	9,0	1,18%
Magnesium	31	17,9	4,6	18,0	-0,56%
Mangan	30	0,330	6,0	0,33	0,00%
Natrium	30	63,0	6,1	65,0	-3,08%
Nitrat	33	25,1	4,4	26,0	-3,46%
Sulfat	33	48,0	3,5	51,4	-6,61%

Tabelle 5.7 : Mittelwerte der einzelnen Parameter und Niveaus

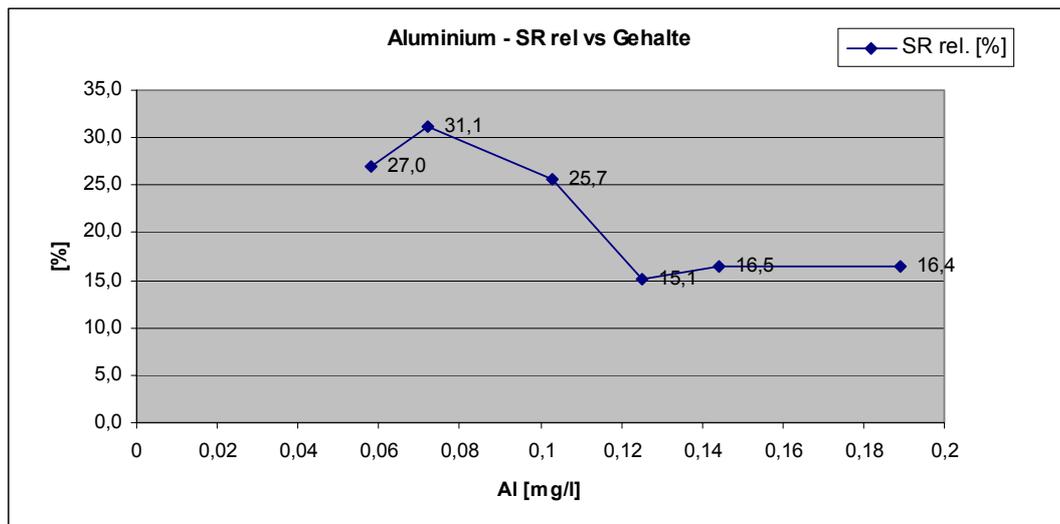
Parameter	Niv. 1	Niv.2	Niv.3	Niv.4	Niv. 5	Niv. 6
Aluminium	0,058	0,072	0,103	0,125	0,144	0,189
Bor	0,208	0,245	1,16	1,86	0,743	0,543
Calcium	137,0	61,8	114,0	91,5	97,8	51,2
Chlorid	19,2	24,9	51,3	111,0	82,5	66,7
Fluorid	0,441	0,588	1,11	2,64	0,944	3,37
Eisen	0,164	0,506	0,932	0,88	0,124	0,368
Kalium	6,72	18,5	16,5	3,59	2,93	9,11
Magnesium	6,75	26,8	8,35	36,0	45,4	17,9
Mangan	0,176	0,058	0,029	0,234	0,04	0,33
Natrium	86,3	19,0	131,0	40,7	14,2	63,0
Nitrat	4,09	4,73	61,4	50,5	39,5	25,1
Sulfat	69,2	84,5	106,0	51,3	34,5	48,0

Tabelle 5.8: Rel. Vergleichsstandardabweichung (SR rel.) der einzelnen Parameter und Niveaus

Parameter	Niv. 1	Niv.2	Niv.3	Niv.4	Niv. 5	Niv. 6
Aluminium	27,0	31,1	25,7	14,5	16,5	16,4
Bor	10,8	12,0	7,2	6,1	9,6	9,1
Calcium	4,8	7,1	5,7	3,6	5,0	4,9
Chlorid	3,3	3,1	2,0	3,8	2,5	2,3
Fluorid	9,1	9,3	8,0	6,7	9,5	7,9
Eisen	7,2	5,8	7,9	5,1	11,6	6,3
Kalium	7,3	7,1	6,0	8,2	10,7	8,3
Magnesium	5,2	7,4	6,2	5,2	7,1	4,6
Mangan	5,3	9,6	13,6	5,7	9,1	6,0
Natrium	3,8	8,2	4,1	8,9	9,1	6,1
Nitrat	10,8	7,0	3,9	3,2	3,4	4,4
Sulfat	3,4	4,4	3,2	4,0	7,3	3,5

Wie man den Tabellen entnehmen kann, liegen die relativen Vergleichsstandardabweichungen für die meisten Parameter unter 10 %. Das Resultat entspricht den Erwartungen an diese Analytik und bedeutet eine gute Vergleichbarkeit der Laborwerte für die praxisrelevanten Konzentrationsbereiche. Etwas problematisch erwies sich das Aluminium. Hierbei wurden in Abhängigkeit der Konzentration teilweise recht hohe Streuungen registriert (Diagramm 5.1); im untersten Konzentrationsniveau liegen die relativen Vergleichsstandardabweichungen bei 27,0 bzw. 31,1 %. Einen deutlichen Einfluss scheint dabei allerdings die angewandte Messmethode (siehe dazu Kap. Methoden) zu haben.

Diagramm 5.1:



6. Die verwendeten Meßmethoden

Wie bereits im Eingangskapitel erwähnt, stand es den Teilnehmern frei, die Bestimmungsmethode selbst zu wählen, sofern die länderspezifischen Regelungen keine definierten Verfahren vorgaben und die vorgegebene Bestimmungsgrenze eingehalten wurde. In der unten aufgeführten Tabelle sind nochmals alle diesbezüglichen Informationen und Vorgaben dargestellt.

Tabelle 6.1: Mögliche Bestimmungsmethoden und Festlegung der unteren Arbeitsbereichsgrenze

Parameter	Bestimmungsmethode	Methoden- Nummer	Untere Grenze des Arbeits- bereiches
Aluminium	➤ DIN 38406-E9 Photometrie (2/1989)	1	0,02 mg/l
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	2	
	➤ DIN 38406-E25-1 Flammen-AAS (6/1995)	3	
	➤ DIN 38406-E25-2 Graphitr.-AAS (6/1995)	4	
	➤ DIN 38406-E29 ICP-MS (5/1999)	5	
	➤ DIN 38406-E30 Photometrie mit Brenzcatechinviolett (4/1999)	6	
	➤ Ionenchromatographie	7	
	➤ <u>andere</u>	8	
Bor	➤ DIN 38405-D17 Photometrie (3/1981)	1	0,05 mg/l
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	2	
	➤ DIN 38406-E29 ICP-MS (5/1999)	3	
	➤ <u>andere</u>	4	
Calcium	➤ DIN 38406-E3-1 Flammen-AAS (9/1982)	1	5,0 mg/l
	➤ DIN 38406-E3-2 Komplexometrie (9/1982)	2	
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	3	
	➤ DIN 38406-E29 ICP-MS (5/1999)	4	
	➤ Ionenchromatographie	5	
	➤ <u>andere</u>	6	

Parameter	Bestimmungsmethode	Methoden- Nummer	Untere Grenze des Arbeits- bereiches
Chlorid	➤ DIN 38405-D1-1 nach Mohr (12/1985)	1	10,0 mg/l
	➤ DIN 38405-D1-2 Potentiometrie (12/1985)	2	
	➤ DIN 38405-D1-2 Coulometrie (12/1985)	3	
	➤ DIN EN ISO 10304-1 (D19) (5/1995) Ionenchromatographie	4	
	➤ _____	5	
Fluorid	➤ DIN 38405-D4-1 (7/1985) Ionenselektive Elektrode	1	0,2 mg/l
	➤ DIN EN ISO 10304-1 (D19) (5/1995) Ionenchromatographie	2	
	➤ Photometrie	3	
	➤ _____	4	
Eisen	➤ DIN 38406-E1 Photometrie (5/1983)	1	0,05 mg/l
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	2	
	➤ Flammen-AAS	3	
	➤ Graphitrohr-AAS	4	
	➤ _____		
Kalium	➤ DIN 38406-E13 Flammen-AAS (7/1992)	1	1,0 mg/l
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	2	
	➤ DIN ISO 9964-3 (E27) Flammenphotometrie (8/1996)	3	
	➤ DIN 38406-E29 ICP-MS (5/1999)	4	
	➤ Ionenchromatographie	5	
	➤ _____	6	
Magnesium	➤ DIN 38406-E3-1 Flammen-AAS (9/1982)	1	2,0 mg/l
	➤ DIN 38406-E3-2/3 Komplexometrie (9/1982)	2	
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	3	
	➤ DIN 38406-E29 ICP-MS (5/1999)	4	
	➤ Ionenchromatographie	5	
➤ _____			
Mangan	➤ DIN 38406-E2 Photometrie (5/1983)	1	0,01 mg/l
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	2	
	➤ DIN 38406-E29 ICP-MS (5/1999)	3	
	➤ Flammen-AAS	4	
	➤ Graphitrohr-AAS	5	
	➤ _____	6	
Natrium	➤ DIN 38406-E14 Flammen-AAS (7/1992)	1	5,0 mg/l
	➤ DIN EN ISO 11885 (E22) ICP-OES (4/1998)	2	
	➤ DIN ISO 9964-3 (E27) Flammenphotometrie (8/1996)	3	
	➤ DIN 38406-E29 ICP-MS (5/1999)	4	
	➤ Ionenchromatographie	5	
	➤ _____	6	

Parameter	Bestimmungsmethode	Methoden- Nummer	Untere Grenze des Arbeits- bereiches
Nitrat	➤ DIN 38405-D9-2 (5/1979) Photometrie mit 2,6-Dimethylphenol	1	0,5 mg/l
	➤ DIN 38405-D9-3 (5/1979) Photometrie mit p-Fluorphenol	2	
	➤ DIN EN ISO 10304-1 (D19) (5/1995) Ionenchromatographie	3	
	➤ DIN EN ISO 13395 (D28) (12/1996) Fließanalytik (CFA und FIA)	4	
	➤ DIN 38405-D29 (11/1994) Photometrie mit Sulfosalizylsäure	5	
	➤ _____	6	
Sulfat	➤ DIN 38405-D5-1 (1/1985) Komplexometrie	1	20,0 mg/l
	➤ DIN EN ISO 10304-1 (D19) (5/1995) Ionenchromatographie	2	
	➤ _____	3	

Die Häufigkeitsverteilung der Anwendung der einzelnen Methoden durch die Labore ist in einer Tabelle im Anhang detailliert dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Bestimmung einiger Parameter wie Chlorid, Eisen, Mangan, Nitrat und Sulfat im Wesentlichen durch Anwendung eines einzigen Verfahrens erfolgte. Dagegen teilte sich das Teilnehmerfeld bei den Bestimmungen von Aluminium, Bor, Calcium, Magnesium, Fluorid, Natrium und Kalium im Wesentlichen auf zwei Verfahren auf. Bei denjenigen Parametern, die ein zahlenmäßig vergleichbares Datenkollektiv aufwiesen, wurden methodenspezifische Auswertungen vorgenommen. Die mit den Daten der jeweiligen Labore berechneten Mittelwerte und Vergleichsstandardabweichungen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 6.2: Mittelwerte und SR rel. der Bestimmungen durch unterschiedliche Methoden

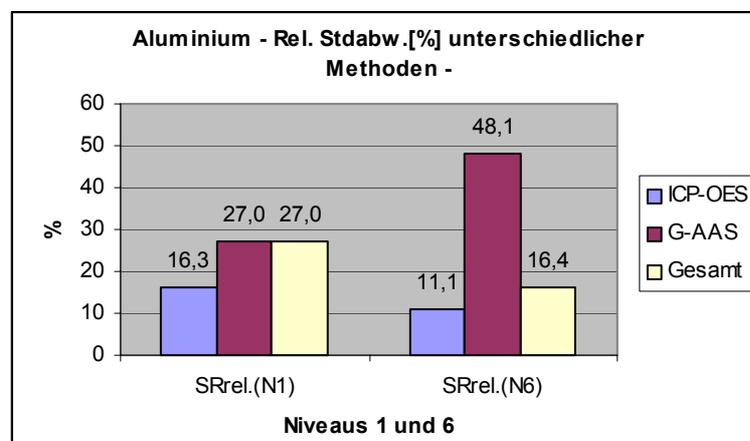
Parameter	Niveau	Methode	Anz. Lab.	Mittelwert	SR rel. [%]	Mittelwert, ges.	SR rel.ges.
Al [mg/l]	1	ICP-OES	12	0,053	16,3	0,058	27,0
Al [mg/l]	1	G-AAS	8	0,072	27,0		
Al [mg/l]	2	ICP-OES	11	0,062	22,5	0,072	31,1
Al [mg/l]	2	G-AAS	6	0,103	64,5		
Al [mg/l]	6	ICP-OES	10	0,196	11,1	0,189	16,4
Al [mg/l]	6	G-AAS	8	0,169	48,1		
B [mg/l]	1	ICP-OES	16	0,212	7,9	0,208	10,8
B [mg/l]	1	Photom.	9	0,196	18,5		
B [mg/l]	2	ICP-OES	15	0,241	7,8	0,245	12,0
B [mg/l]	2	Photom.	12	0,252	21,2		
Ca [mg/l]	6	F-AAS	10	51,0	4,7	51,2	4,9
Ca [mg/l]	6	ICP-OES	11	52,2	4,0		
F [mg/l]	1	ISE	16	0,450	6,9	0,441	9,1
F [mg/l]	1	IC	13	0,429	11,9		

Fortsetzung Tabelle 6.2

Parameter	Niveau	Methode	Anz. Lab.	Mittelwert	SR rel. [%]	Mittelwert, ges.	SR rel.ges.
F [mg/l]	2	ISE	16	0,600	8,5	0,588	9,3
F [mg/l]	2	IC	14	0,569	8,8		
K [mg/l]	4	F-AAS	10	3,72	10,9	3,59	8,2
K [mg/l]	4	ICP-OES	14	3,59	9,1		
Mg [mg/l]	1	F-AAS	8	6,759	6,4	6,753	5,2
Mg [mg/l]	1	ICP-OES	13	6,81	3,0		

Beim Aluminium unterscheiden sich die Verfahren ICP-OES und die Graphitrohr-AAS hinsichtlich der Streuung in großem Umfang. Während die ICP-OES wesentlich vergleichbarere Werte auch auf dem niedrigen Niveau liefert, erscheint die Graphitrohr-AAS weit weniger gut geeignet zu sein. In den niedrigen Niveaus werden mit der G-AAS Überbefunde, im oberen Konzentrationsbereich dagegen zu niedrige Werte registriert. Die Unterbefunde werden offenbar durch die bekannte Problematik der Bestimmung von Elementen mit schwerflüchtigen Oxiden mittels G-AAS bewirkt. Bei den Überbefunden muss angenommen werden, dass hier Blindwerte Einfluss nehmen, die durch Verdünnung - relativ gesehen - stärker eingehen. Auch bei der Bestimmung des Bors weisen die mit der ICP-OES-Methode gemessenen Daten relativ geringe Streuungen von 7,8 % (Niv. 1) bzw. 7,9 % (Niv. 2) auf, die mittels Photometrie gemessenen Werte variieren wesentlich stärker (SR rel. = 21,2 % bzw. 18,5 %). Da das Bor in der Kationenprobe vorlag, welche auf pH<2 angesäuert war, mussten die Labore, die Bor mittels Photometrie als Borat-Ion bestimmten, zunächst eine Neutralisation vornehmen. Letzteres und der bei dieser Methode ohnehin größere Aufwand an Handling könnten eventuell eine Erklärung für die unterschiedlich großen Standardabweichungen sein. Bei den anderen Parametern (Ca, Mg, K, N, F) zeigt sich anhand der Streuung kein gravierender Unterschied zwischen den hier betrachteten Methoden.

Diagramm 6.1: Vergleich der Streuung der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden und des Gesamtergebnisses für das Element Aluminium



Das Fluorid wurde von einer fast gleich großen Anzahl von Laboren entweder mit ionensensitiver Elektrode (ISE) oder mittels der Ionenchromatographie(IC) bestimmt. Für die anderen Anionen Chlorid,

Nitrat und Sulfat erwies sich die Ionenchromatographie als die Methode der Wahl. Von einigen (6 bis 7) Laboren wurden die Erdalkali- und Alkali-Ionen ebenfalls mittels IC bestimmt.

Andere als die in den Formularen angegebenen Methoden wurden i. a. von relativ wenigen Laboren durchgeführt. Lediglich beim Sulfat wendeten immerhin neun Labore "andere Methoden" an. Dabei wurde besonders die Bestimmung mittels Gravimetrie genannt.

Aufschlüsse der Wassermatrix - im besonderen für die Elemente Fe und Mn - wurden von 8 Laboren vorgenommen. Dabei handelte es sich überwiegend um $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Aufschlüsse, vereinzelt wurde auch Peroxodisulfat verwendet.

7. Zusammenfassung

In diesem vierten länderübergreifend veranstalteten Ringversuch waren für jeden Teilnehmer drei Proben eines dotierten Trinkwassers auf insgesamt **12 Anionen und Kationen** (Al, B, Ca, Cl, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, NO_3 , SO_4) zu untersuchen. Anionen und Kationen lagen als getrennte Proben vor, da die Kationenproben aus Stabilitätsgründen mit HNO_3 auf $\text{pH} < 2$ angesäuert waren. Falls keine länder-spezifischen Regelungen bezüglich einer Zulassung für die Labore bestand, war es den Teilnehmern völlig freigestellt, die jeweilige Messmethode selbst zu wählen, solange damit die vorgegebenen Bestimmungsgrenzen eingehalten wurden. Die Umweltbehörde Hamburg war als einer von bundesweit sechs Ringversuchsveranstaltern für insgesamt 65 Labore aus den Bundesländern Bremen, Hamburg und Sachsen zuständig. Um die "Telefonierbarkeit" der Ergebnisse einzuschränken, wurden statt drei jeweils sechs Niveaus hergestellt und unterschiedliche Probenkombinationen für die einzelnen Teilnehmer zusammengestellt. Die mittels robuster Statistik (Q-Methode/Huber-Schätzer) durchgeführte Auswertung ergab für die meisten Parameter relative Vergleichsstandardabweichungen SR rel. von kleiner 10 %, also ein insgesamt positives Resultat. Beim Aluminium und beim Bor zeigte sich eine Abhängigkeit der Streuung von der Konzentration, die im niedrigen Konzentrationsbereich beim Aluminium 27,0 und 31,1 % betrug. Methodenspezifische Unterschiede der zwei am häufigsten angewandten Methoden ICP-OES und Graphitrohr-AAS zeigten sich hier besonders im niedrigen Konzentrationsbereich bei der Streuung.

Die 12 Parameter dieses Ringversuchs waren als eine Gruppe zusammengefasst, so dass insgesamt 36 Parameter-Niveau-Kombinationen (PNK) für die Bewertung herangezogen wurden. Die Bewertung des Ringversuchs wurde anhand von Z_u -Scores vorgenommen. Als Bewertungskriterium wurde $Z = 2$ gewählt. 80% der zu bestimmenden Parameter mussten für eine erfolgreiche Teilnahme innerhalb der Toleranzgrenzen liegen. 50 von insgesamt 65 Laboratorien haben diese Kriterien erfüllt; das entspricht einem Anteil von 77 %. Bei sechs Laboratorien, die den Ringversuch nicht erfolgreich absolviert haben, ist das Ergebnis darauf zurückzuführen, dass von vorn herein weniger Parameter-Niveau-Kombinationen untersucht wurden als für eine erfolgreiche Teilnahme (29) notwendig waren. In der Ergebnisübersicht auf Seite 12 ist die jeweiligen Anzahl der PNK zu ersehen.

Erfolgreich an diesem Ringversuch teilgenommen haben die folgenden Laboratorien:

Labor-Nr.: 18, 22, 24, 68, 75, 76, 83, 96, 104, 108, 111, 112, 117, 129, 141, 143, 172, 198, 203, 204, 229, 230, 232, 255, 260, 287, 289, 299, 337, 342, 349, 356, 369, 396, 398, 402, 410, 415, 433, 438, 463, 476, 482, 500, 513, 528, 554, 559, 598, 608