

Universität Stuttgart



# Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

---

Ringversuch 2/22  
- TW S7 – Trifluoressigsäure in Trinkwasser -

## Abschlussbericht

organisiert und durchgeführt von der  
AQS Baden-Württemberg am  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und  
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart  
Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart-Büsnau

**AQS** Baden-  
Württemberg

und dem  
IWW Zentrum Wasser  
Moritzstraße 26, 45476 Mülheim an der Ruhr



Stuttgart, im Juli 2022

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

Bandtäle 2

D-70569 Stuttgart Bösnau

<http://www.aqsbw.de>

Tel.: 0711 / 685-65446

Fax.: 0711 / 685-53769

E-Mail: info@aqsbw.de

Verantwortlich:

Wissenschaftlicher Leiter:

Dr.-Ing. Michael Koch

Ringversuchsleiter:

Dr.-Ing. Frank Baumeister

Stellvertretende Ringversuchsleiterin

Dipl.-Biol. Biljana Marić

Probenherstellung

Dr. Vassil Valkov (IWW)

Freigabe des Berichts durch:

Dr.-Ing. Michael Koch

am 14.07.22

Berichtsversion

1.0

## Inhalt

1. Allgemeines .....	1
2. Ringversuchsdesign.....	1
3. Herstellung der Proben .....	1
4. Probenverteilung .....	1
5. Analysenverfahren .....	1
6. Ergebnistrücklauf .....	2
7. Grundlagen der Aus- und Bewertung.....	2
8. Auswertung .....	4
9. Erläuterungen zu den Anhängen .....	4
10. Messunsicherheit (MU) .....	4
11. Rückgeführte Referenzwerte .....	5
12. Internet.....	5

## Anhang A

TRIFLUORESSIGSÄURE .....	A-1
--------------------------	-----

## Anhang B

## Anhang C

TRIFLUORESSIGSÄURE .....	C-1
--------------------------	-----

## 1. Allgemeines

Dieser Ringversuch wurde im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung Baden-Württemberg in Zusammenarbeit mit dem IWW Zentrum Wasser in Mülheim an der Ruhr und in Kooperation mit dem Netzwerk „NORMAN“ (Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants) durchgeführt. Das Parameterspektrum umfasste die Analytik folgender Substanz:

Zu analysierender Parameter	CAS-Nummer des zu analysierenden Parameters
Trifluoressigsäure (TFA)	76-05-1

Die Art und Weise der Durchführung und der Auswertung des Ringversuchs richtete sich nach der DIN 38402 - A 45.

## 2. Ringversuchsdesign

Die Teilnehmer erhielten jeweils:

- 3 Proben zur Bestimmung des Parameters Trifluoressigsäure (TFA) in 50-ml-Kunststoffröhrchen.

Es wurden 3 verschiedene Konzentrationsniveaus hergestellt. Alle Teilnehmer erhielten die gleichen Proben.

## 3. Herstellung der Proben

Die Proben zur Bestimmung von Trifluoressigsäure basierten auf einer realen Grundwassermatrix. Für die Herstellung der Proben wurde das Grundwasser ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Zur Herstellung der Proben wurde die Matrix mit Standardlösungen, deren Konzentrationen genau bekannt waren, aufgestockt. Die mit den Analyten aufgestockten Proben deckten trink- bzw. grundwasserrelevante Konzentrationsbereiche ab.

## 4. Probenverteilung

Die Proben wurden am 22.02.2022 per Expressdienst versandt.

## 5. Analysenverfahren

Im Rahmen des Ringversuches konnten grundsätzlich alle Analysenverfahren angewandt werden, sofern sichergestellt war, dass für den Parameter TFA eine untere Grenze des Arbeitsbereiches von 0,03 µg/l erreicht werden konnte.

Die Proben waren vom Teilnehmerlabor vollständig selbst zu untersuchen (im eigenen Labor, mit eigenem Personal und eigenen Geräten). Eine Untervergabe der Analytik war nicht zulässig.

Es waren je Probe zwei unabhängige Untersuchungen durchzuführen. Anzugeben war der Mittelwert aus beiden Bestimmungen in  $\mu\text{g/l}$  mit drei signifikanten Stellen.

## 6. Ergebnisrücklauf

Die Ergebnisse der Analysen mussten bis zum 14.03.2022 beim Veranstalter schriftlich vorliegen. Später eingehende Werte konnten nicht berücksichtigt werden.

## 7. Grundlagen der Aus- und Bewertung

Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Auswertung der Ringversuche der AQS Baden-Württemberg ist in dem Dokument „Auswertung der Ringversuche und Erläuterungen zum Bericht“ beschrieben. Diese kann unter [www.aqsbw.de/pdf/ausw\\_berichte\\_v1.pdf](http://www.aqsbw.de/pdf/ausw_berichte_v1.pdf) eingesehen und heruntergeladen werden.

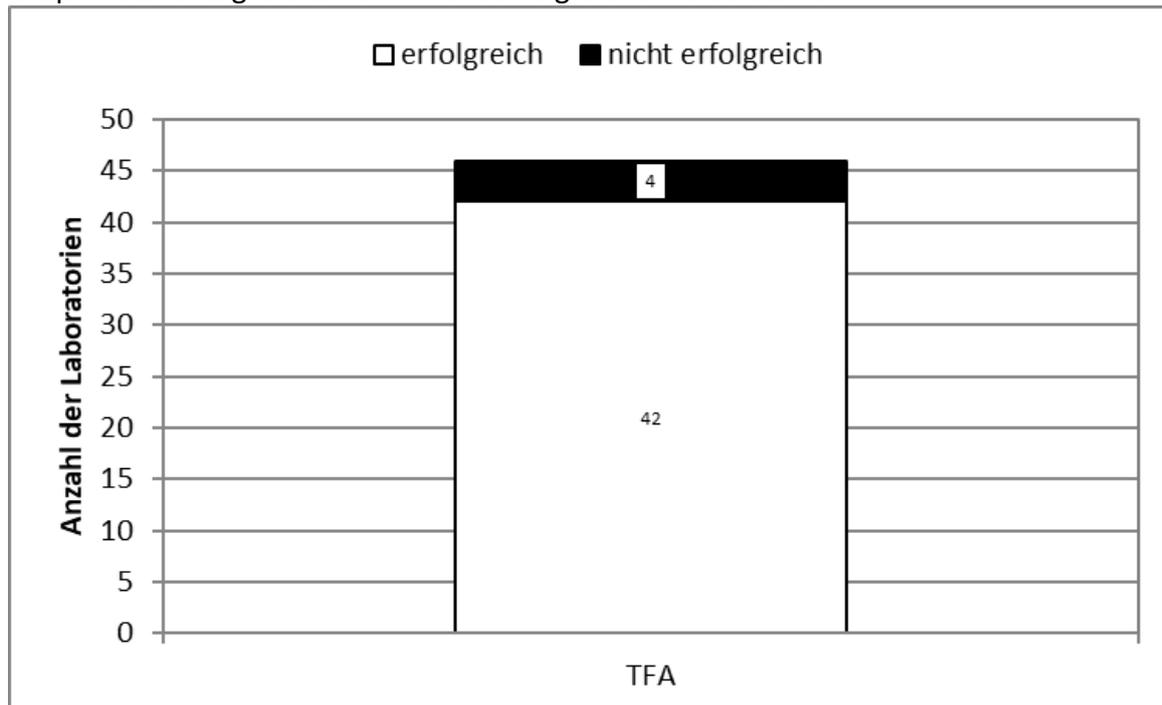
Der Ringversuch wurde wie folgt ausgewertet:

Zugewiesener Wert $x_{pt}$ :	Referenzwert aus den Einwaagen						
Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung $\sigma_{pt}$ :	Q-Methode						
Obere Limitierung von $\sigma_{pt}$ :	25 %						
Untere Limitierung von $\sigma_{pt}$ :	5 %						
Leistungsbewertung:	$z_u$ -Score						
Klassifizierung der Einzelergebnisse	<table style="border: none; width: 100%;"> <tr> <td style="padding-right: 20px;"><math> z_u  \leq 2,0</math></td> <td>erfolgreich</td> </tr> <tr> <td><math>2,0 &lt;  z_u  &lt; 3,0</math></td> <td>fragwürdig</td> </tr> <tr> <td><math> z_u  \geq 3,0</math></td> <td>unzureichend</td> </tr> </table>	$ z_u  \leq 2,0$	erfolgreich	$2,0 <  z_u  < 3,0$	fragwürdig	$ z_u  \geq 3,0$	unzureichend
$ z_u  \leq 2,0$	erfolgreich						
$2,0 <  z_u  < 3,0$	fragwürdig						
$ z_u  \geq 3,0$	unzureichend						
Parameterbewertung:	Ein Parameter war dann erfolgreich bestimmt, wenn mindestens 2 von 3 Werten innerhalb der Toleranzgrenzen ( $ z_u  \leq 2$ ) des jeweiligen Parameters erfolgreich bestimmt waren.						

## 8. Auswertung

Zahl der teilnehmenden Labore:	43 3 Labore gaben keine Ergebnisse ab.
Zahl der abgegebenen Werte	137
Zahl der akzeptieren Werte:	121 (88,3 %)

Graphik der erfolgreichen bzw. nicht erfolgreichen Laboratorien:



## 9. Erläuterungen zu den Anhängen

Die Erläuterungen zu den Anhängen entnehmen Sie bitte dem Dokument „Auswertung der Ringversuche und Erläuterungen zum Bericht“ auf unserer Internetseite unter [www.agsbw.de/pdf/ausw\\_berichte\\_v1.pdf](http://www.agsbw.de/pdf/ausw_berichte_v1.pdf).

## 10. Messunsicherheit (MU)

Allgemein:

Anzahl Labore mit gültigen Werten	46
Anzahl an Labore mit gültigen Werten und Angabe der MU	28 (60,9 %)
Anzahl gültiger Werte	137
Anzahl gültiger Werte mit MU-Angabe	83 (60,6 %)

Angabe der Messunsicherheit in Abhängigkeit vom Akkreditierstatus:

Akkreditierstatus der Werte	Zahl der Werte	Zahl der Werte mit Messunsicherheitsangabe
akkreditiert	77	56 (72,7 %)
nicht akkreditiert	36	18 (50 %)
keine Angabe	24	9 (37,5 %)

Interpretation der MU-Angaben:

Bei den Diagrammen zur Darstellung der abgegebenen Messunsicherheiten fällt auf, dass die Spannweite recht groß ist (von 0,28 % bis 2159 %), die meisten davon lagen aber schon in einem einigermaßen plausiblen Bereich zwischen 15% und 30 %.

Wenn Messunsicherheiten zu klein geschätzt werden, hat dies zur Folge, dass Werte, die im Ringversuch als „erfolgreich“ bewertet werden ( $|z| \leq 2$ ), einen großen  $\zeta$ -Score haben. Wenn  $|z| > 2$  ist, heißt dies, dass die „eigenen“ Anforderungen an die Qualität der Werte (definiert durch die Angabe der Messunsicherheit) nicht erfüllt sind.

Anzahl an Werten mit MU für die $ z_U  \leq 2,0$ gilt	72
Anzahl an Werten, deren Betrag des $\zeta$ -scores $> 2$ beträgt Die eigenen Anforderungen des Labors sind nicht erfüllt, bzw. die MU ist zu klein geschätzt	12 (16,7 %)

## 11. Rückgeführte Referenzwerte

Die Erläuterungen zu rückgeführten Referenzwerten entnehmen Sie bitte dem Dokument „Auswertung der Ringversuche und Erläuterungen zum Bericht“ auf unserer Internetseite [www.aqsbw.de/pdf/ausw\\_berichte\\_v1.pdf](http://www.aqsbw.de/pdf/ausw_berichte_v1.pdf).

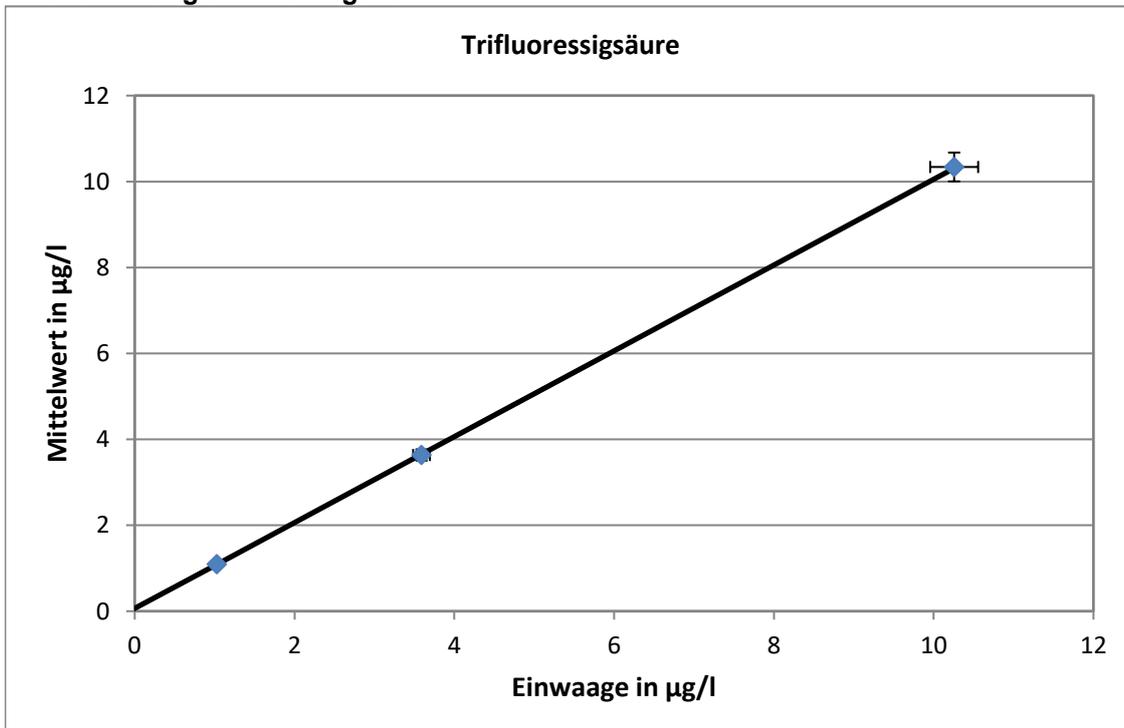
## 12. Internet

Der Bericht ist im Internet verfügbar unter [www.aqsbw.de/pdf/267/bericht\\_267.pdf](http://www.aqsbw.de/pdf/267/bericht_267.pdf)

# Trifluoressigsäure

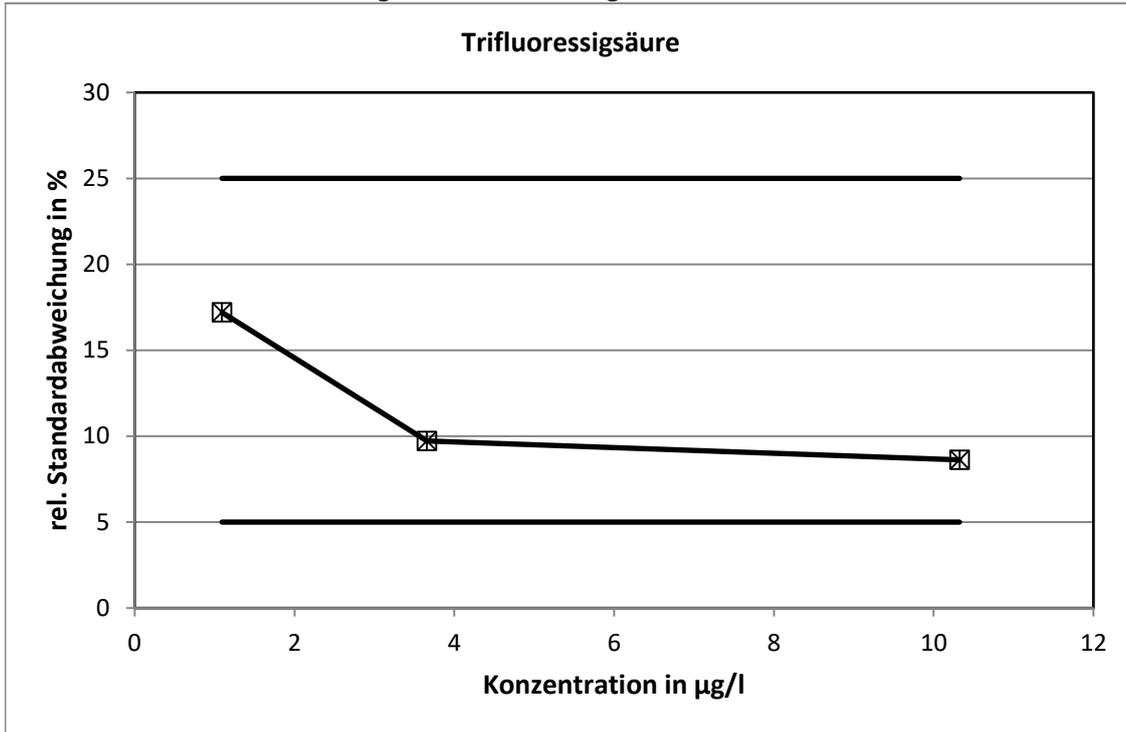
Niveau	Vorgabe [µg/l]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Zu-scores [µg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [µg/l]	Ausschlussgrenze unten [µg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	1,093	6,72	0,1879	0,1879	17,20	1,507	0,7437	37,90	-31,93	46	0	3	6,5
2	3,657	3,41	0,3557	0,3557	9,73	4,406	2,977	20,50	-18,60	46	1	5	13,0
3	10,32	2,98	0,8900	0,8900	8,62	12,19	8,613	18,05	-16,56	44	4	4	17,8
Summe										136	5	12	12,5

## Wiederfindung und Matrixgehalt

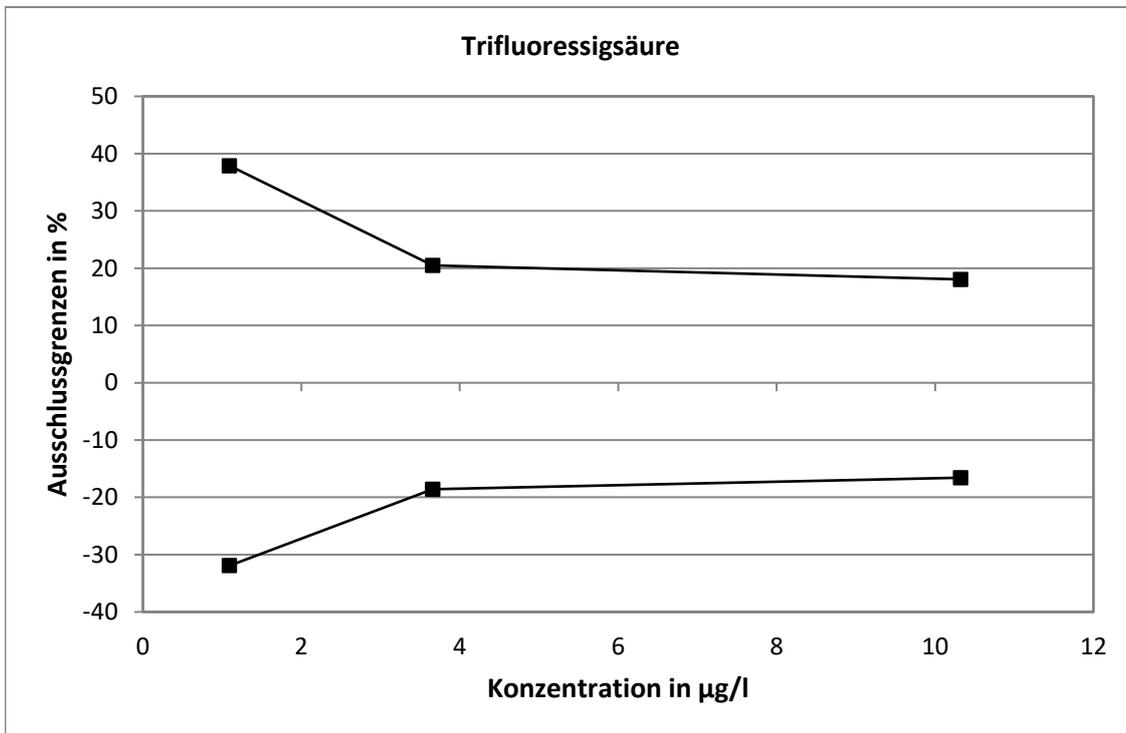


Steigung der Geraden: 0,999; Wiederfindung: 99,9 %  
 neg. x-Achsenabschnitt entspricht dem Matrixgehalt: 0,067 µg/l  
 erw. Unsicherheit des Matrixgehalts: 0,067 µg/l = 100 %

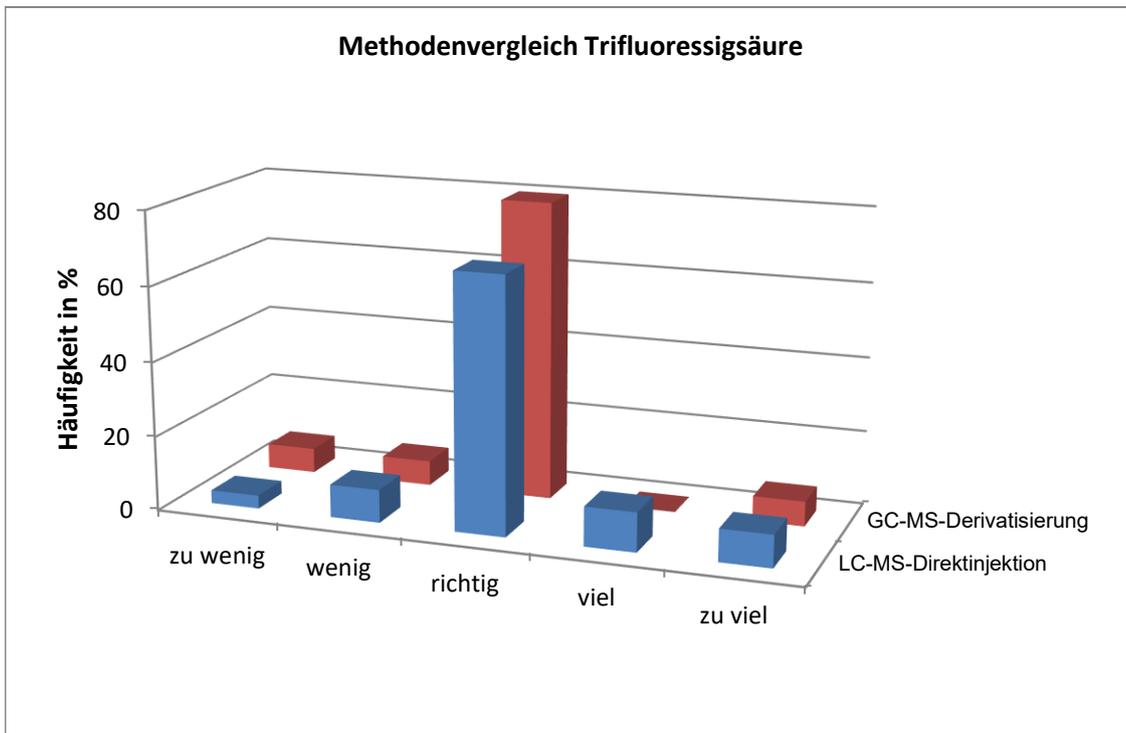
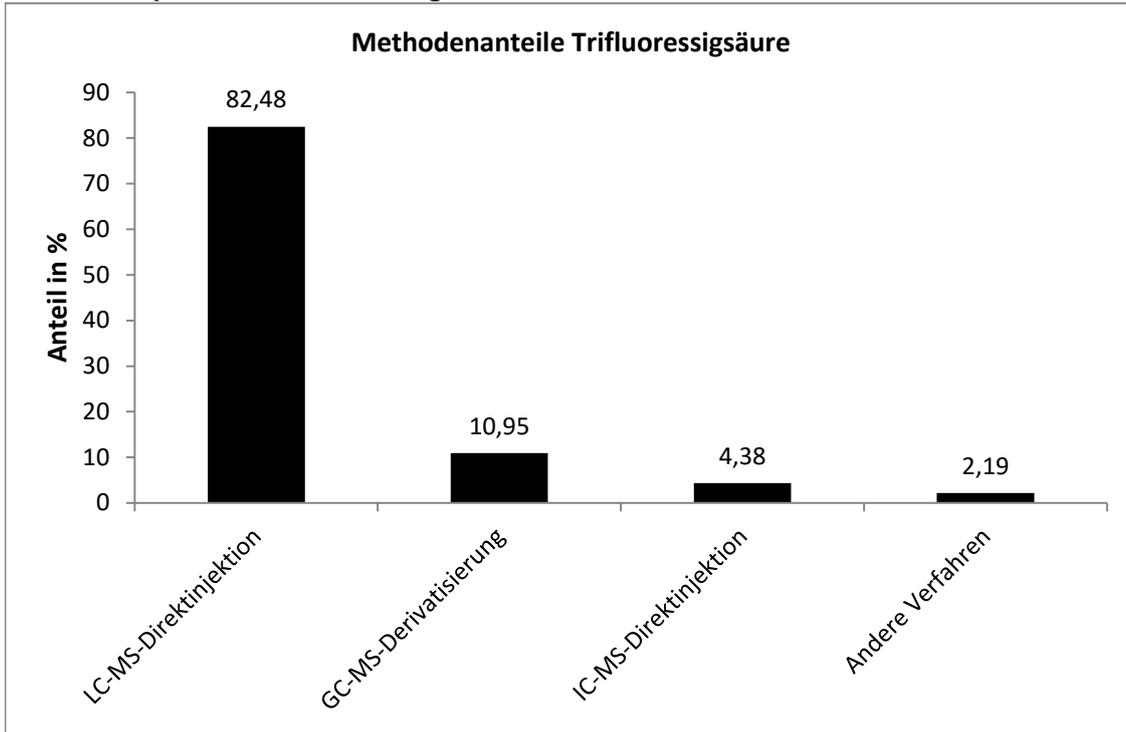
**Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen**



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten nicht die Limitierungen.



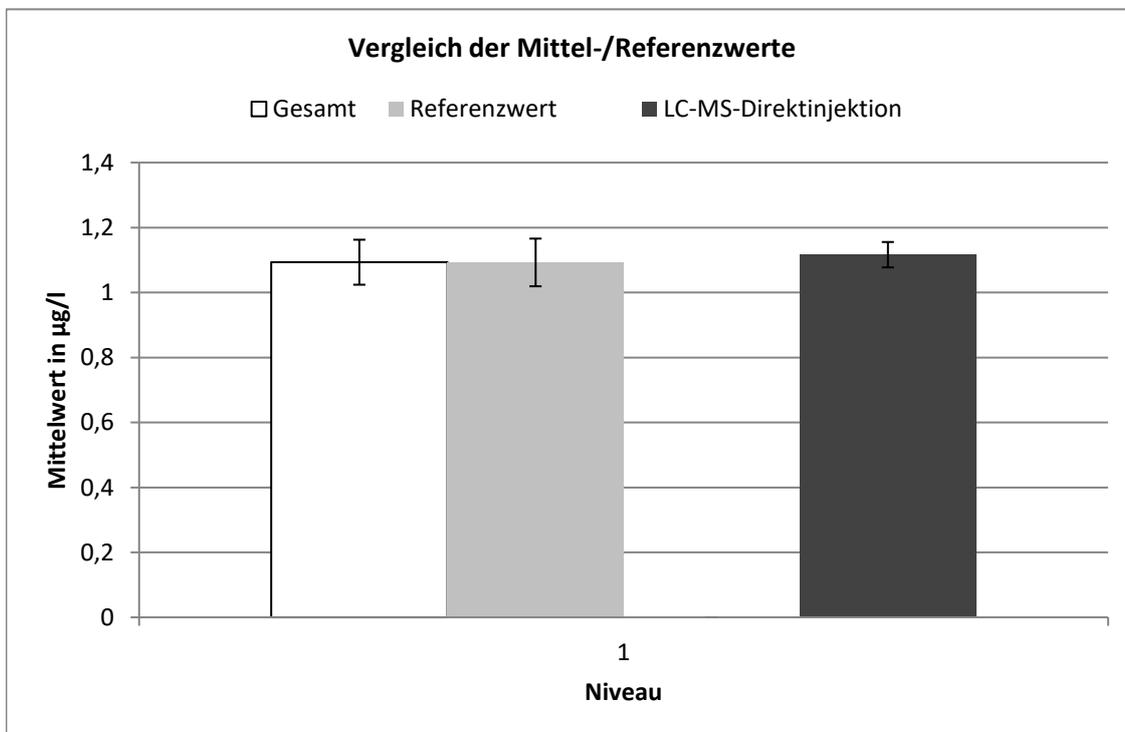
**Methodenspezifische Auswertung**

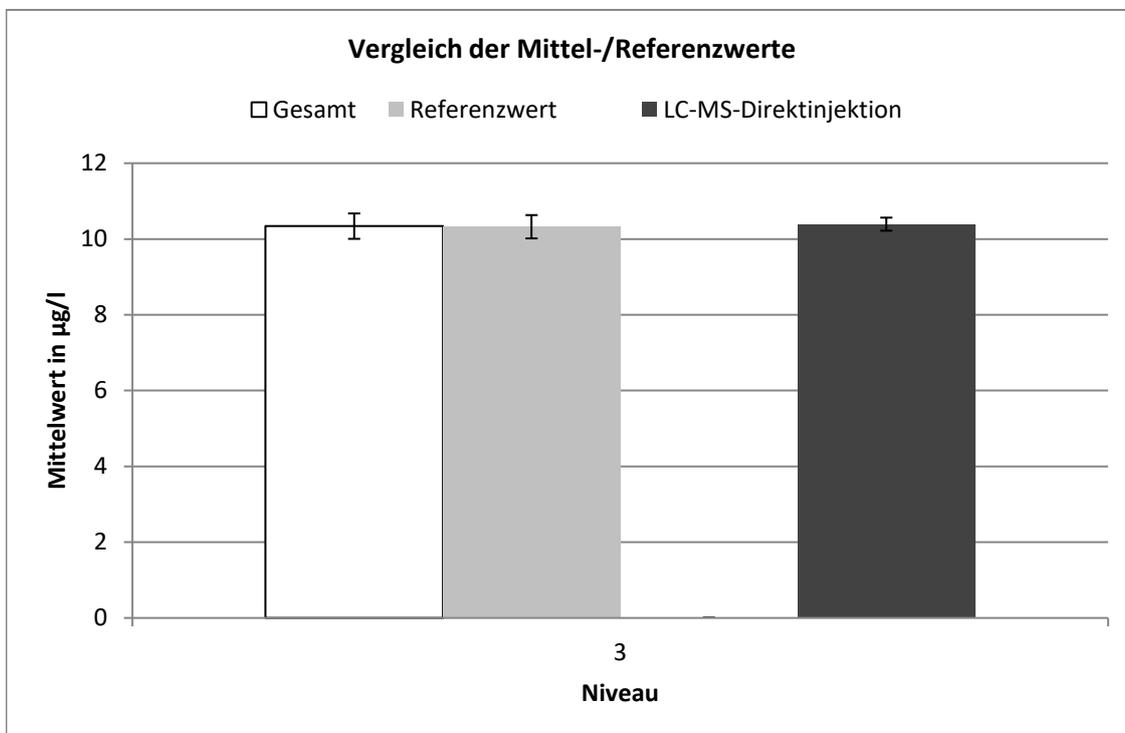
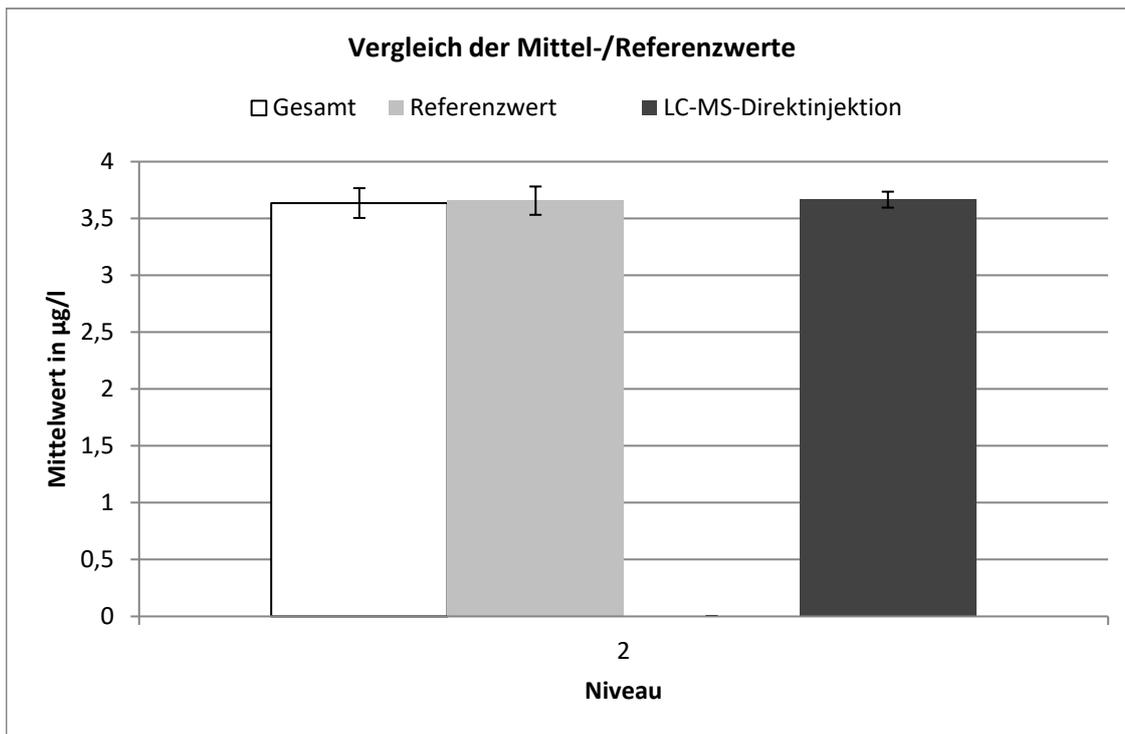


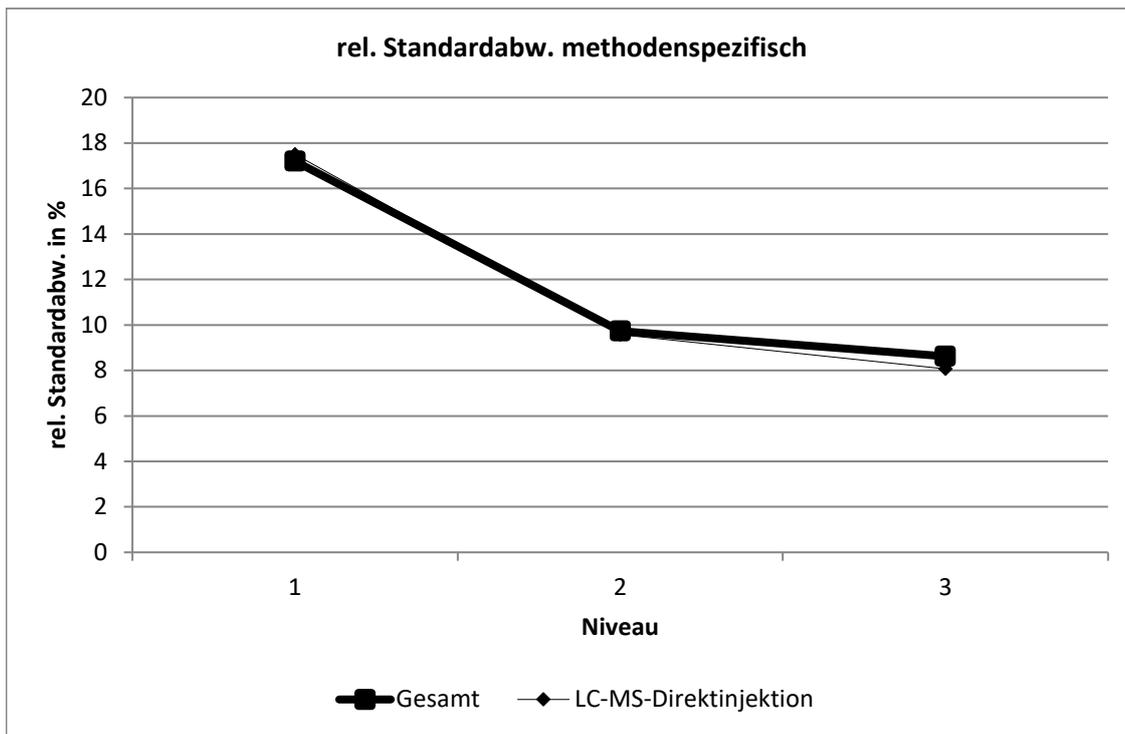
Die Unterschiede zwischen den Verfahren waren nicht signifikant.

**Vergleich der Mittel- und Referenzwerte**

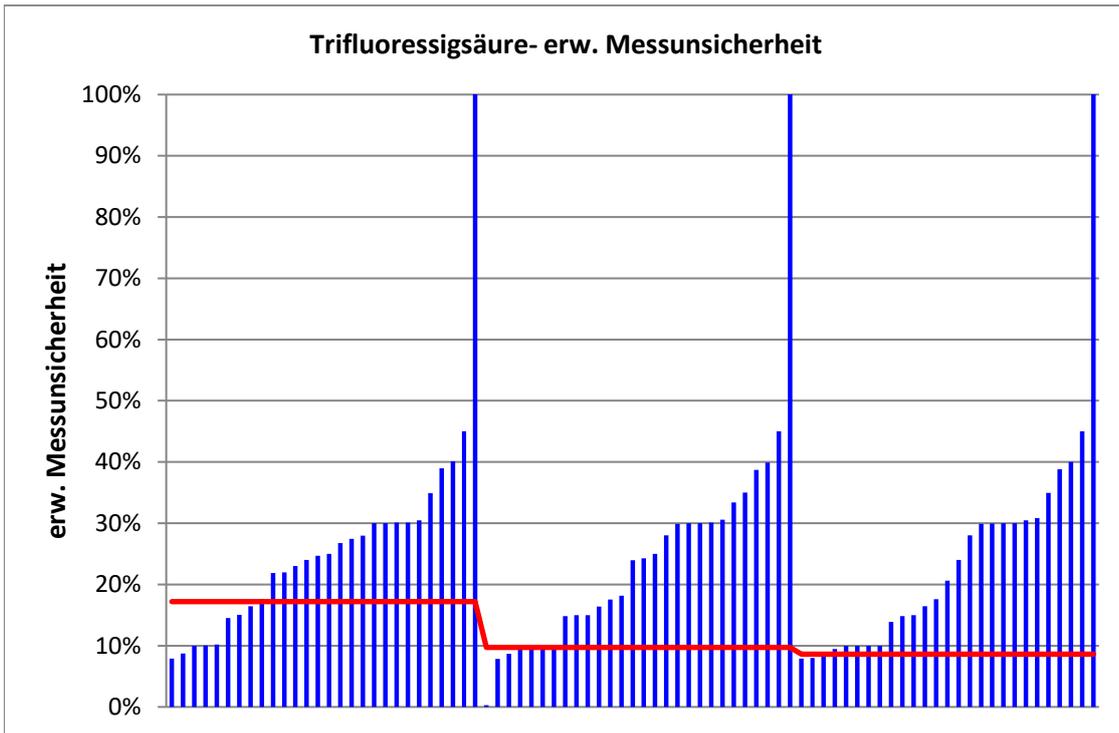
Niveau	Mittelwert			Referenzwert		
	Mittelwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]	Referenzwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]
1	1,093	0,069	6,3	1,093	0,073	6,7
2	3,636	0,131	3,6	3,657	0,125	3,4
3	10,34	0,34	3,2	10,32	0,31	3,0







LC-MS-Direktinjektion									
Niveau	Robuster Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [ $\mu\text{g/l}$ ]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [%]	Robuste Standardabweichung [ $\mu\text{g/l}$ ]	Robuste Standardabweichung [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	1,12	0,04	3,504	0,195	17,5	39	1	2	7,6923
2	3,67	0,07	1,916	0,351	9,57	39	2	3	12,821
3	10,4	0,17	1,658	0,838	8,07	37	4	3	18,919

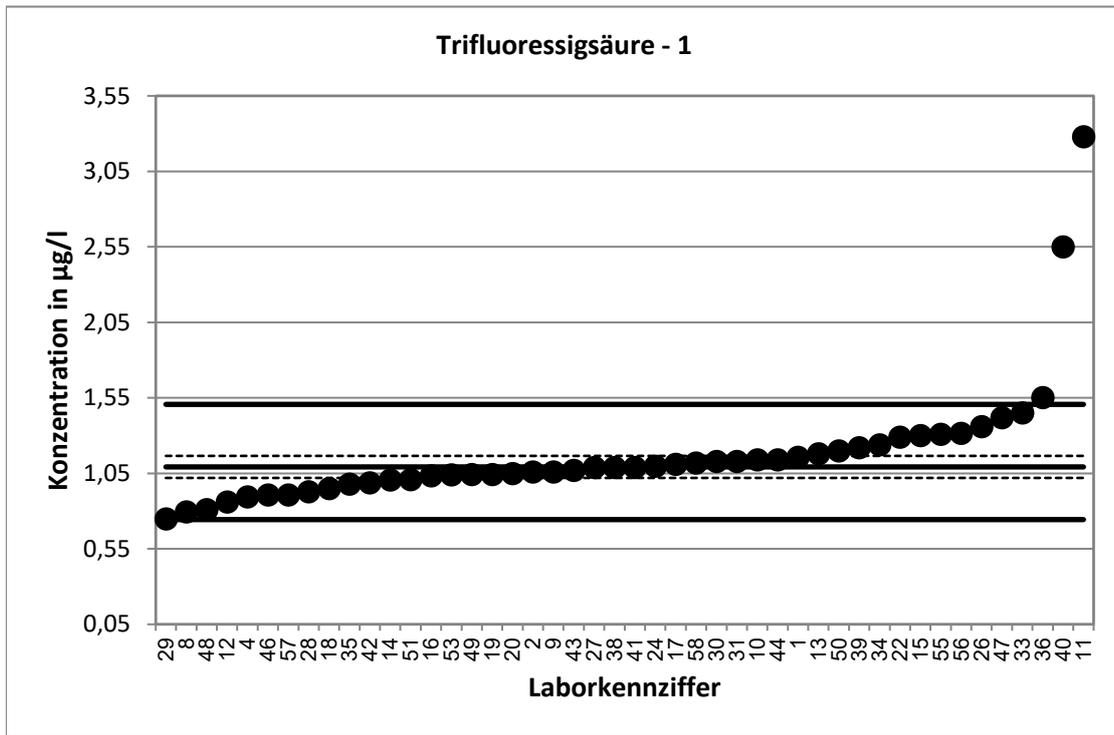


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.

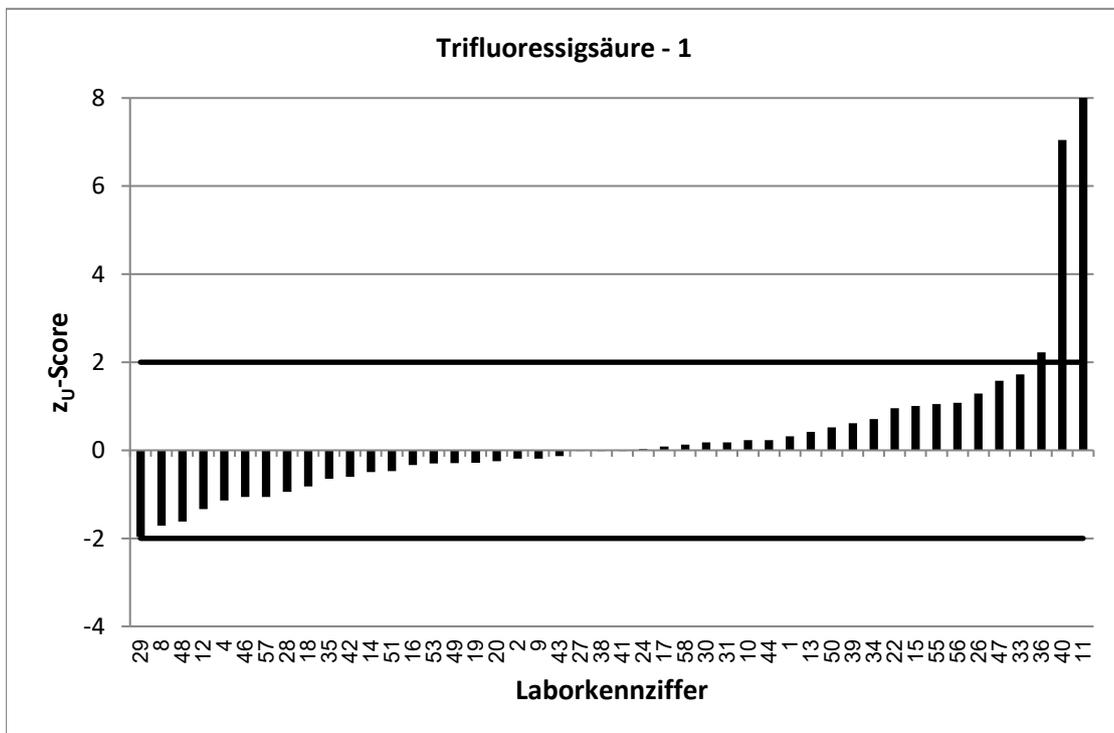
RV 2/22 - TW S7		Trifluoressigsäure - 1			
Vorgabewert [ $\mu\text{g/l}$ ]*		1,093 $\pm$ 0,073			
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		1,507			
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		0,7437			
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	$\pm$	$\zeta$ -score	$Z_U$ -score	Bewertung**
1	1,158	25	0,0	0,3	e
2	1,06			-0,2	e
4	0,894			-1,1	e
8	0,7945			-1,7	e
9	1,06			-0,2	e
10	1,14	0,2	0,4	0,2	e
11	3,28	0,9	4,8	10,6	u
12	0,86	0,19	-2,3	-1,3	e
13	1,18			0,4	e
14	1,0062	0,1	-1,4	-0,5	e
15	1,301			1,0	e
16	1,0338			-0,3	e
17	1,11			0,1	e
18	0,95	0,29	-1,0	-0,8	e
19	1,043			-0,3	e
20	1,049	0,11	-0,7	-0,2	e
22	1,29	0,45	0,9	1,0	e
24	1,0984	0,1	0,1	0,0	e
26	1,36	0,53	1,0	1,3	e
27	1,09			0,0	e
28	0,928	0,23	-1,4	-0,9	e
29	0,75			-2,0	e
30	1,13			0,2	e
31	1,13	0,09	0,6	0,2	e
33	1,45	0,22	3,1	1,7	e
34	1,24	0,18	1,5	0,7	e
35	0,98	0,1	-1,8	-0,6	e
36	1,553	0,47	2,0	2,2	f
38	1,09	0,18	0,0	0,0	e
39	1,22	0,37	0,7	0,6	e
40	2,5515			7,0	u
41	1,09			0,0	e
42	0,988			-0,6	e
43	1,07			-0,1	e
44	1,14	0,34	0,3	0,2	e
46	0,908	0,22	-1,6	-1,1	e
47	1,42	0,57	1,1	1,6	e
48	0,81	0,2	-2,7	-1,6	e
49	1,042	0,24	-0,4	-0,3	e
50	1,2			0,5	e
51	1,01	0,22	-0,7	-0,5	e
53	1,04	0,32	-0,3	-0,3	e
55	1,31	0,59	0,7	1,1	e
56	1,316	0,37	1,2	1,1	e
57	0,908			-1,1	e
58	1,12	0,3	0,2	0,1	e

\* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k=2$ , entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

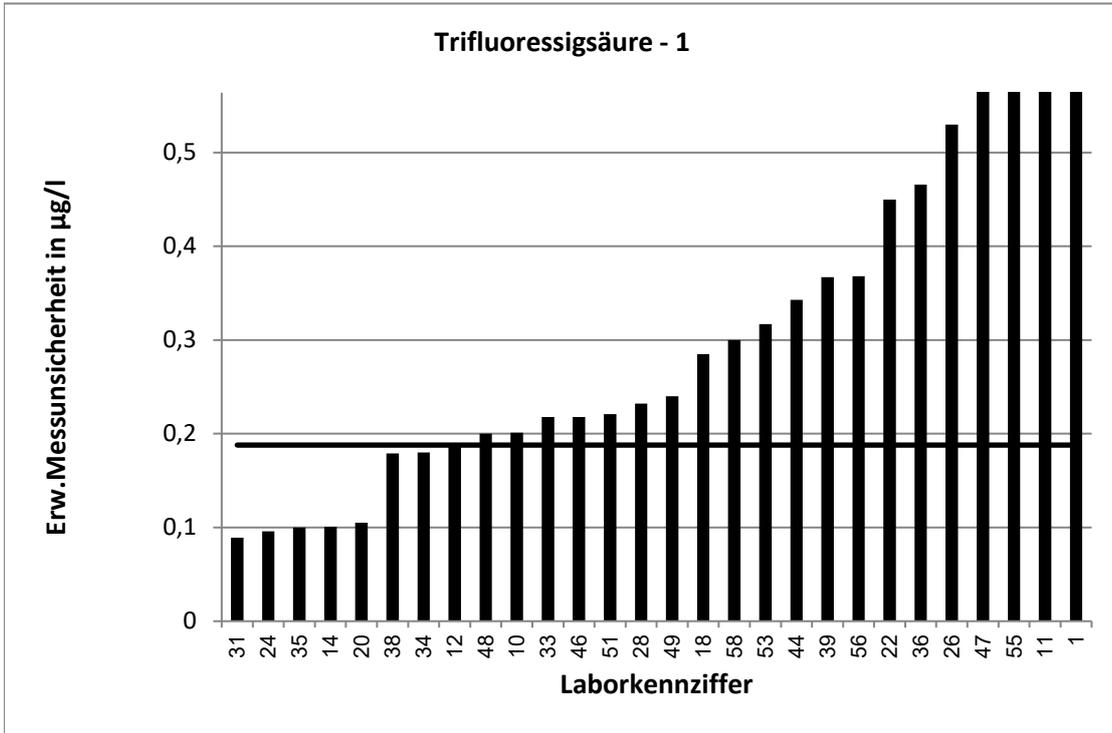
\*\* e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend



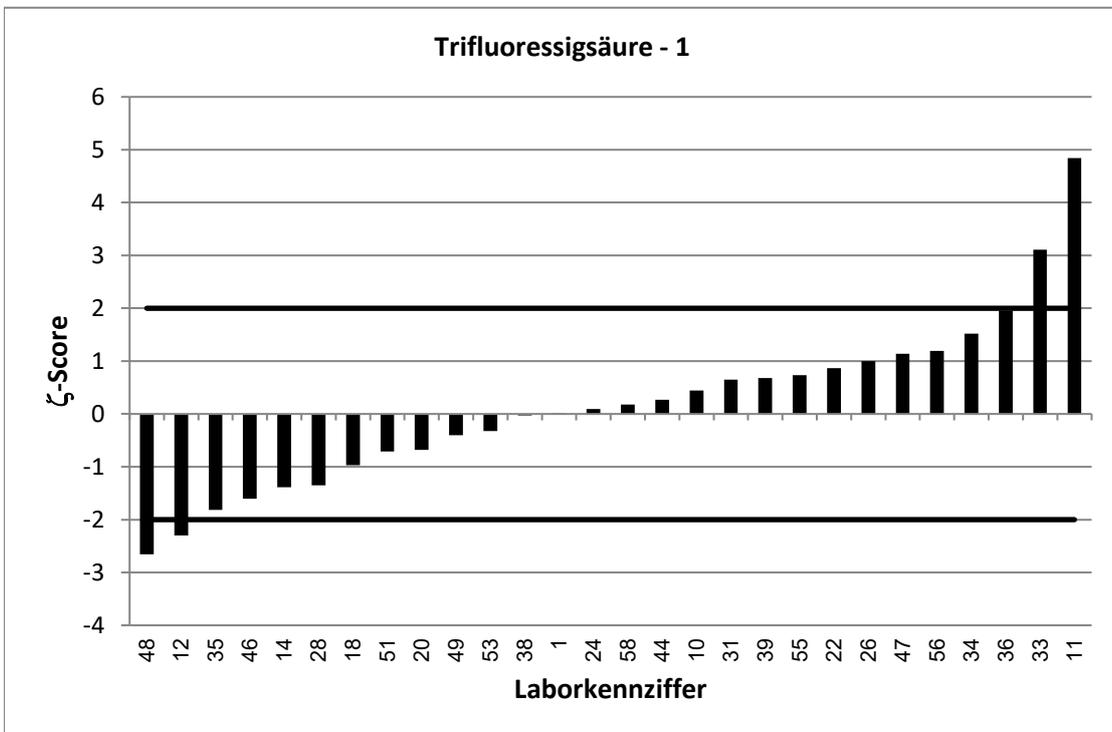
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



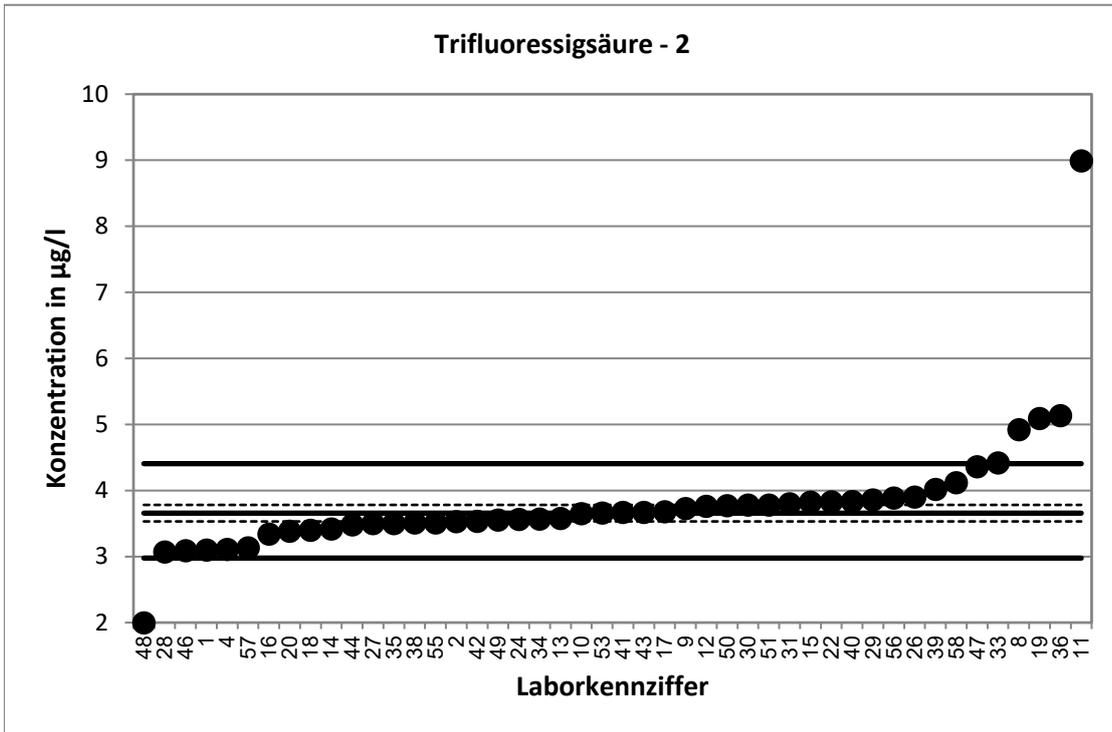
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



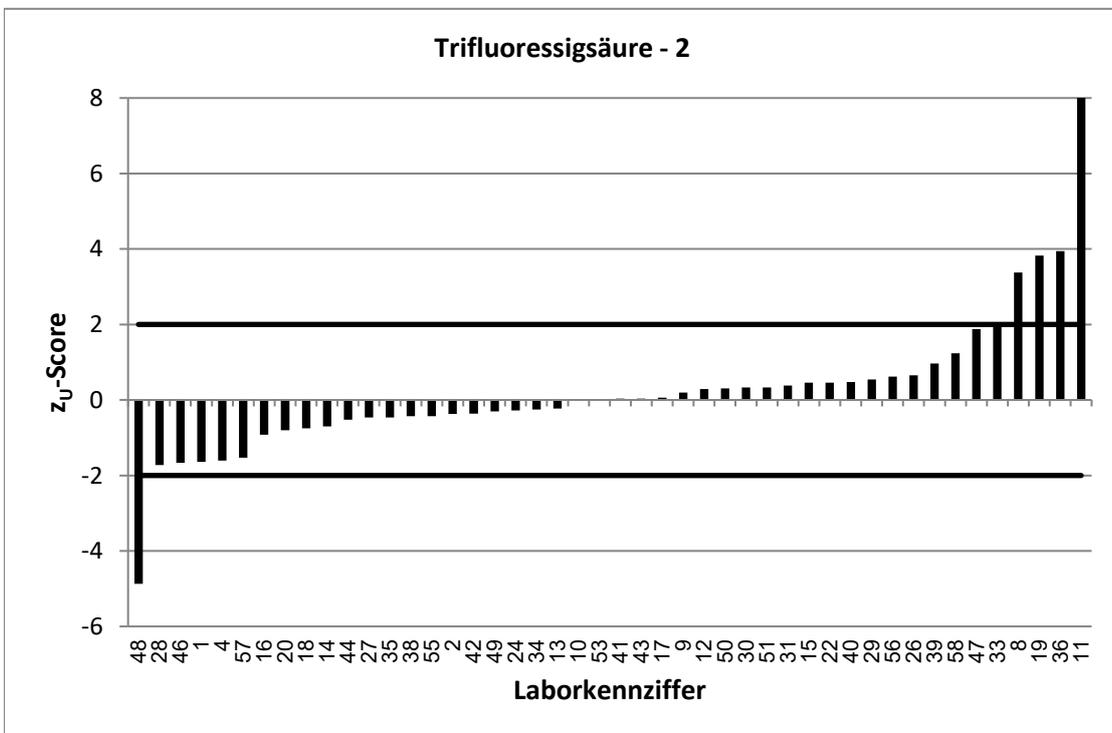
RV 2/22 - TW S7		Trifluoressigsäure - 2			
Vorgabewert [ $\mu\text{g/l}$ ]*		3,657 $\pm$ 0,125			
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		4,406			
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		2,977			
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	$\pm$	$\zeta$ -score	$Z_U$ -score	Bewertung**
1	3,099	25	0,0	-1,6	e
2	3,53			-0,4	e
4	3,11			-1,6	e
8	4,922			3,4	u
9	3,73			0,2	e
10	3,65	0,64	0,0	0,0	e
11	8,99	3	3,6	14,2	u
12	3,764	0,68	0,3	0,3	e
13	3,58			-0,2	e
14	3,4182	0,34	-1,3	-0,7	e
15	3,827			0,5	e
16	3,343			-0,9	e
17	3,68			0,1	e
18	3,4	1,02	-0,5	-0,8	e
19	5,089			3,8	u
20	3,384	0,34	-1,5	-0,8	e
22	3,83	1,34	0,3	0,5	e
24	3,5635	0,31	-0,6	-0,3	e
26	3,9	1,51	0,3	0,6	e
27	3,5			-0,5	e
28	3,072	0,77	-1,5	-1,7	e
29	3,86			0,5	e
30	3,78			0,3	e
31	3,8	0,3	0,9	0,4	e
33	4,42	0,66	2,3	2,0	e
34	3,57	0,53	-0,3	-0,3	e
35	3,5	0,35	-0,8	-0,5	e
36	5,135	1,54	1,9	3,9	u
38	3,51	0,58	-0,5	-0,4	e
39	4,02	1,21	0,6	1,0	e
40	3,834			0,5	e
41	3,67			0,0	e
42	3,535			-0,4	e
43	3,67			0,0	e
44	3,48	1,04	-0,3	-0,5	e
46	3,09	0,74	-1,5	-1,7	e
47	4,36	1,74	0,8	1,9	e
48	2	0,3	-10,2	-4,9	u
49	3,555	0,01	-1,6	-0,3	e
50	3,77			0,3	e
51	3,78	0,38	0,6	0,3	e
53	3,66	1,12	0,0	0,0	e
55	3,51	1,58	-0,2	-0,4	e
56	3,889	1,09	0,4	0,6	e
57	3,136			-1,5	e
58	4,12	1	0,9	1,2	e

\* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k=2$ , entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

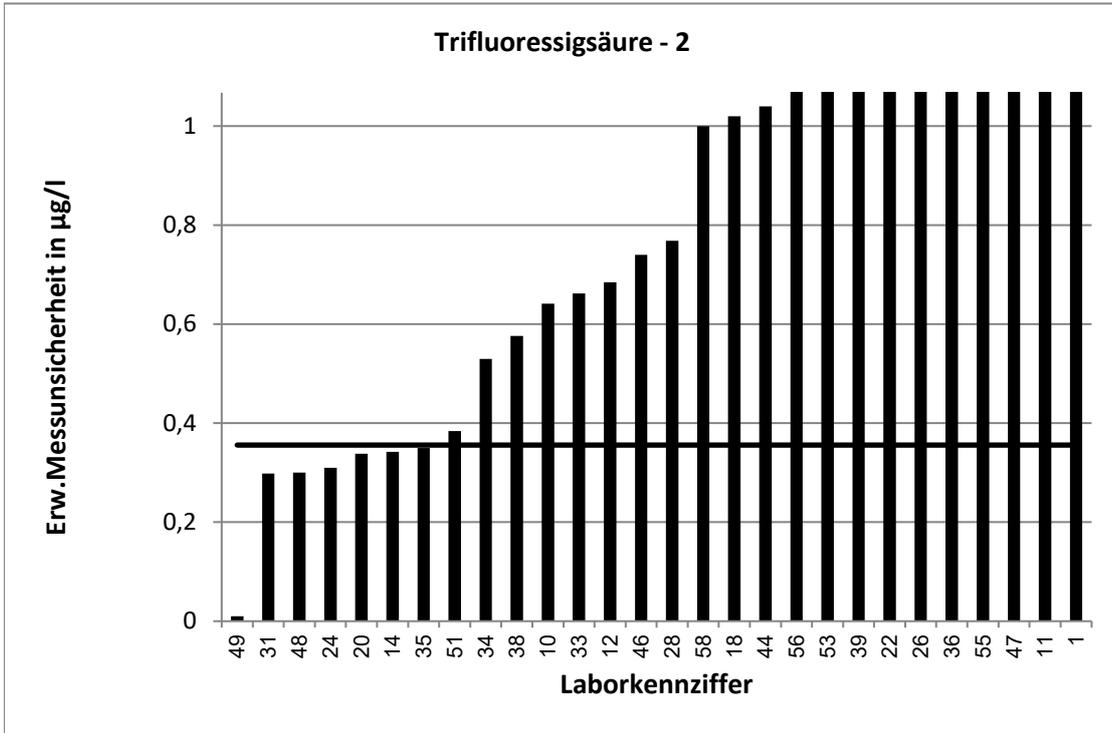
\*\* e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend



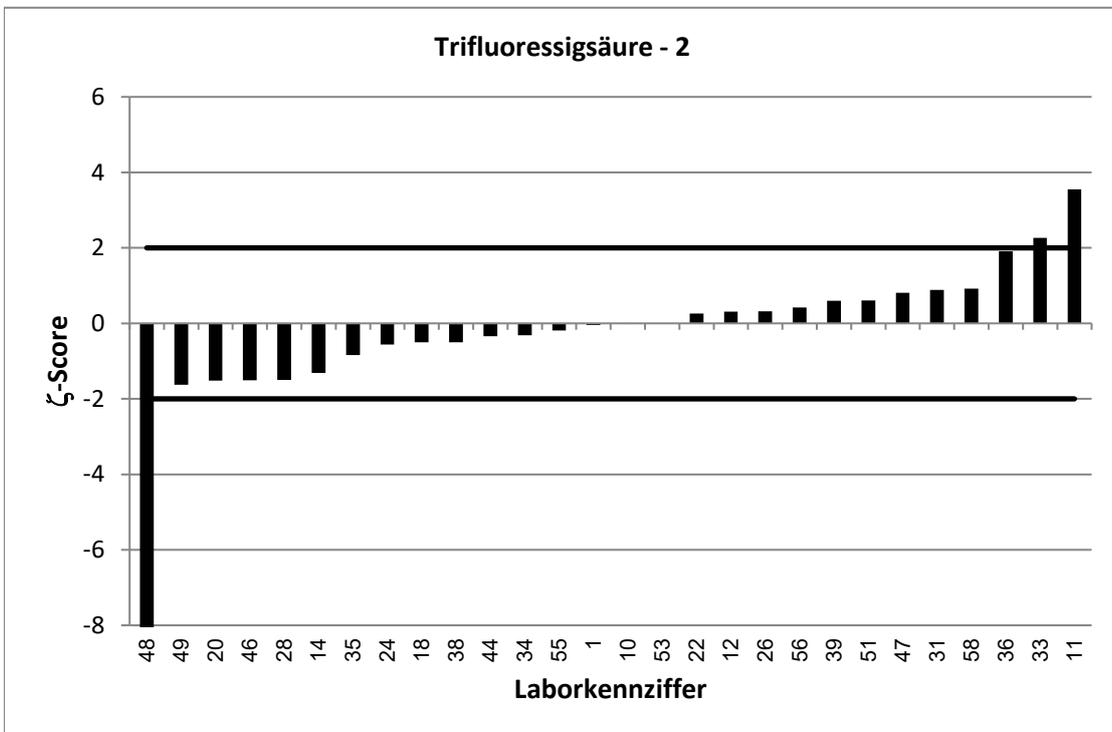
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.

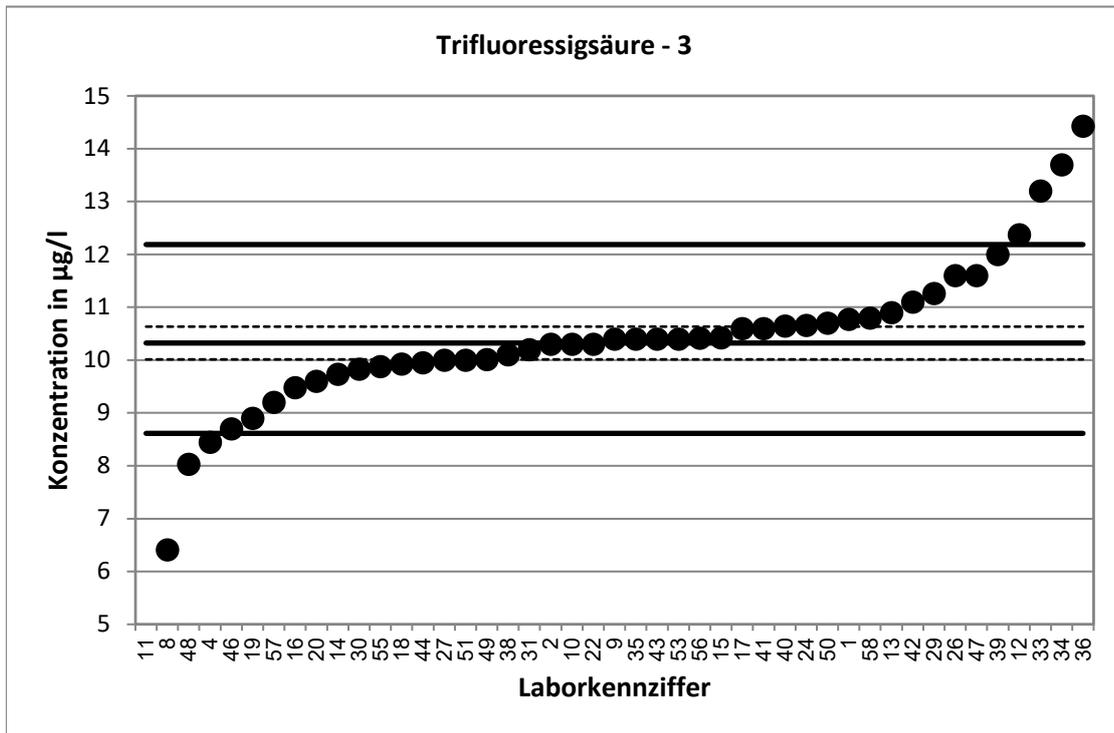


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.

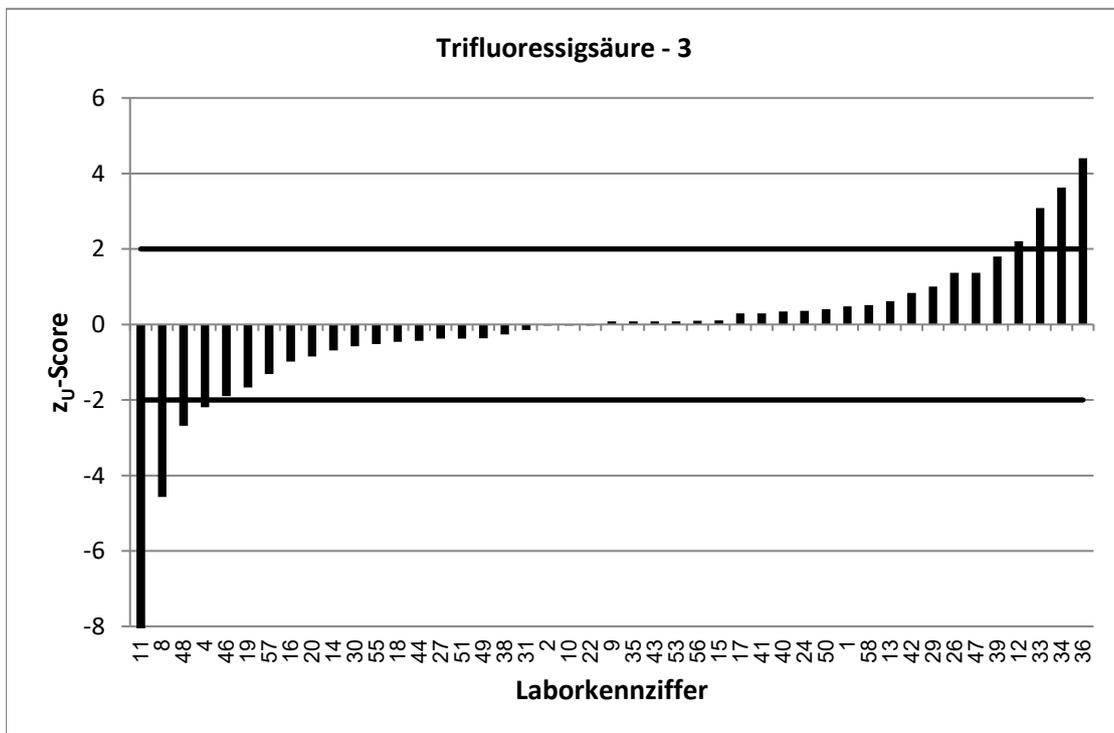
RV 2/22 - TW S7		Trifluoressigsäure - 3			
Vorgabewert [ $\mu\text{g/l}$ ]*		10,32 $\pm$ 0,31			
Tol.-grenze oben [ $\mu\text{g/l}$ ]		12,19			
Tol.-grenze unten [ $\mu\text{g/l}$ ]		8,613			
Laborcode	Ergebnis [ $\mu\text{g/l}$ ]	$\pm$	$\zeta$ -score	$Z_U$ -score	Bewertung**
1	10,774	25	0,0	0,5	e
2	10,3			0,0	e
4	8,45			-2,2	f
8	6,413			-4,6	u
9	10,4			0,1	e
10	10,3	1,81	0,0	0,0	e
11	0,973	0,3	-43,5	-10,9	u
12	12,377	2,55	1,6	2,2	f
13	10,9			0,6	e
14	9,7338	0,97	-1,2	-0,7	e
15	10,42			0,1	e
16	9,481			-1,0	e
17	10,6			0,3	e
18	9,93	2,98	-0,3	-0,5	e
19	8,9			-1,7	e
20	9,599	0,96	-1,4	-0,8	e
22	10,3	3,6	0,0	0,0	e
24	10,6564	0,92	0,7	0,4	e
26	11,6	4,5	0,6	1,4	e
27	10			-0,4	e
29	11,26			1,0	e
30	9,83			-0,6	e
31	10,2	0,8	-0,3	-0,1	e
33	13,2	1,98	2,9	3,1	u
34	13,7	2,03	3,3	3,6	u
35	10,4	1,04	0,1	0,1	e
36	14,43	4,33	1,9	4,4	u
38	10,1	1,66	-0,3	-0,3	e
39	12	3,59	0,9	1,8	e
40	10,644			0,3	e
41	10,6			0,3	e
42	11,1			0,8	e
43	10,4			0,1	e
44	9,95	2,98	-0,2	-0,4	e
46	8,7	2,09	-1,5	-1,9	e
47	11,6	4,64	0,5	1,4	e
48	8,03	0,8	-5,4	-2,7	f
49	10,009	0,8	-0,7	-0,4	e
50	10,7			0,4	e
51	10	0,95	-0,6	-0,4	e
53	10,4	3,17	0,0	0,1	e
55	9,88	4,45	-0,2	-0,5	e
56	10,415	2,92	0,1	0,1	e
57	9,202			-1,3	e
58	10,8	1,5	0,6	0,5	e

\* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k=2$ , entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

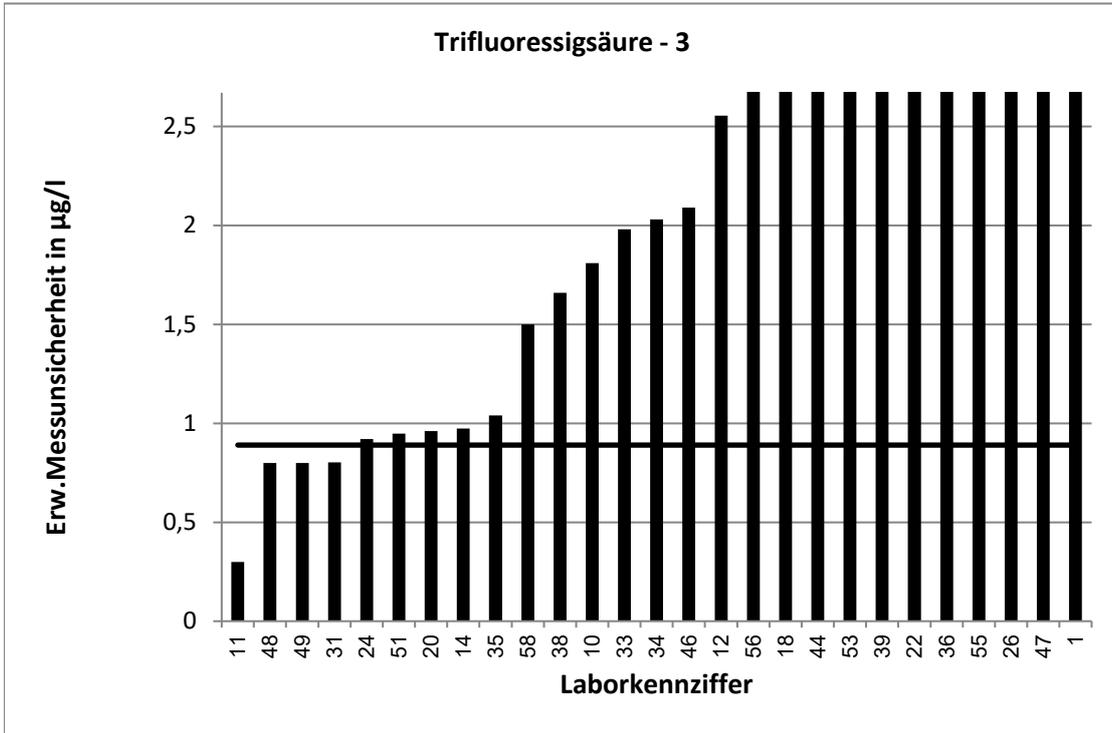
\*\* e = erfolgreich; f = fragwürdig; u = unzureichend



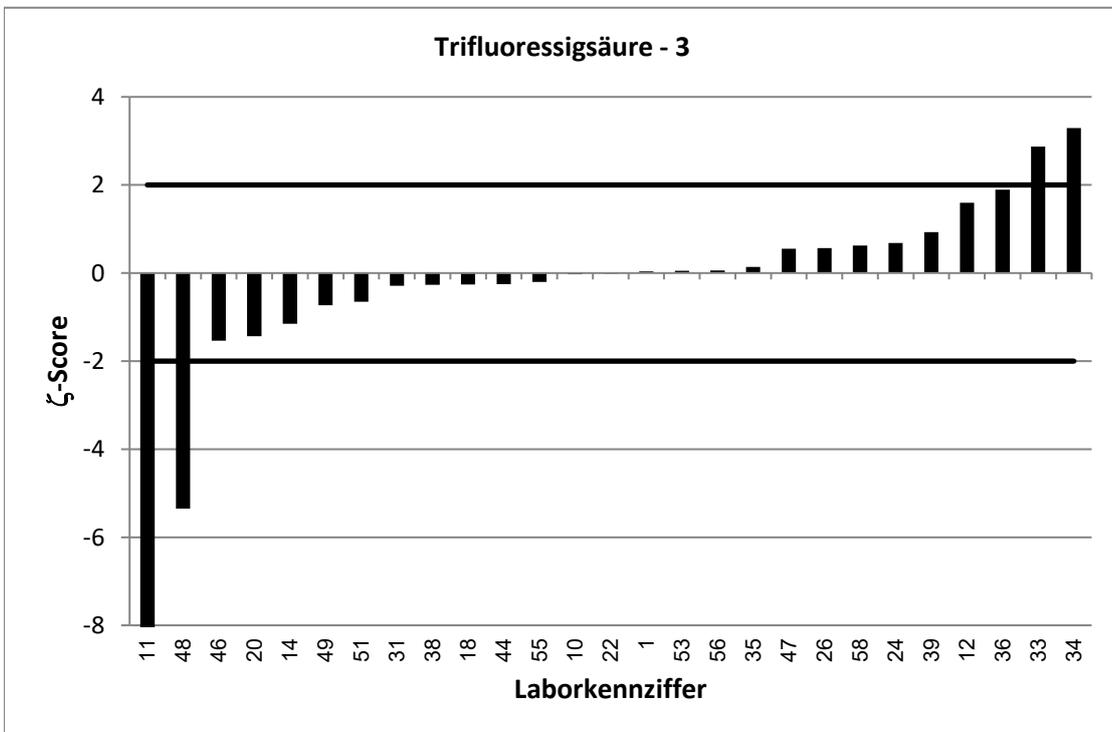
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.