

Universität Stuttgart



Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

Ringversuch 7/23
- TW S11 – Halogenessigsäuren 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



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



Stuttgart, im Januar 2024

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

Bandtäle 2

D-70569 Stuttgart Bösau

<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 9.1.24

Berichtsversion

1.0

Inhalt

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

Anhang A

MONOCHLORESSIGSÄURE	A-1
DICHLORRESSIGSÄURE	A-7
TRICHLORRESSIGSÄURE	A-13
DIBROMESSIGSÄURE	A-19

Anhang B

Anhang C

- MONOCHLORESSIGSÄURE	C-1
DICHLORRESSIGSÄURE	C-10
TRICHLORRESSIGSÄURE	C-19
DIBROMESSIGSÄURE	C-28

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 folgende Substanzen:

- Monochloressigsäure
- Dichloressigsäure
- Trichloressigsäure
- Monobromessigsäure
- Dibromessigsäure

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 o.g. Parameter in 1000-ml-Glasschliffflaschen (braun). Konservierung mit Salzsäure (pH 2) und durch Zugabe von Natriumthiosulfat.

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

3. Herstellung der Proben

Die Proben zur Bestimmung der Halogenessigsäuren 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 15.08.2023 per Expressdienst versandt.

5. Analysenverfahren

Im Rahmen des Ringversuches konnten grundsätzlich alle Analysenverfahren angewandt werden, sofern sichergestellt war, dass für sämtliche Parameter eine untere Grenze des Arbeitsbereiches von 1 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 04.09.2023 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 eingesehen und heruntergeladen werden.

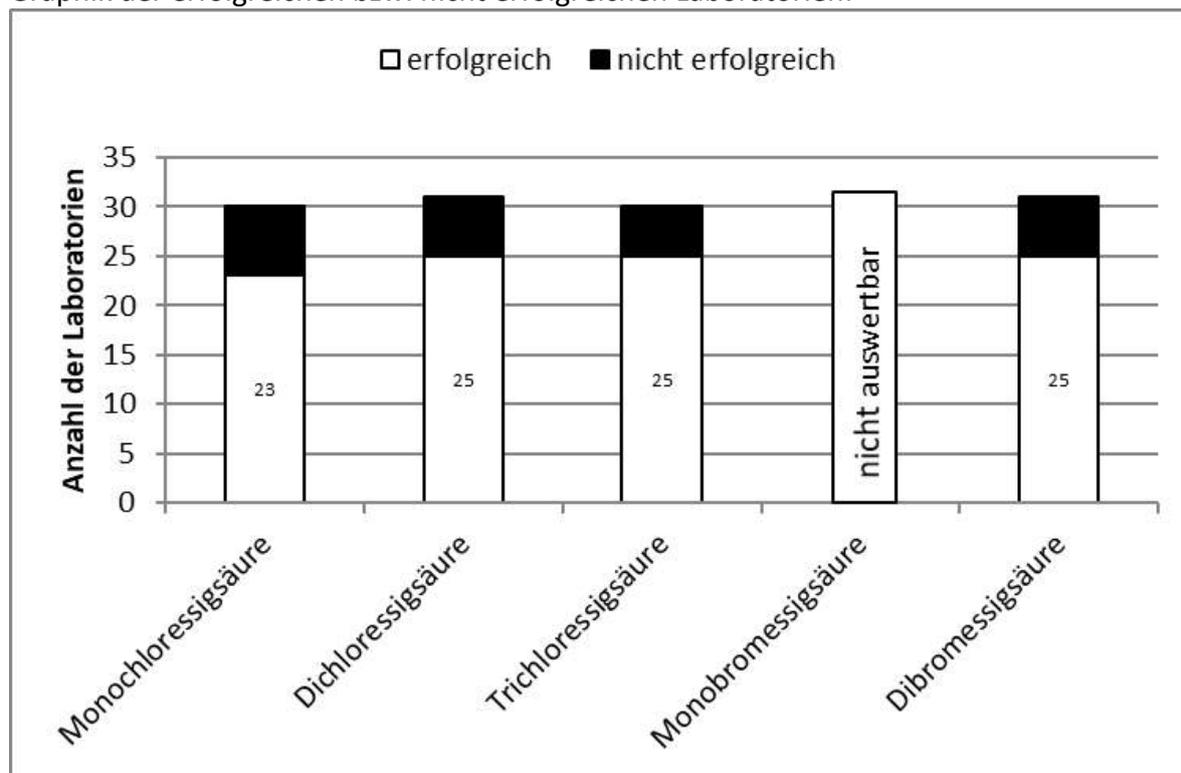
Der Ringversuch wurde wie folgt ausgewertet:

Zugewiesener Wert x_{pt} :	Konsenswert (Hampel-Schätzer)						
Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung σ_{pt} :	Q-Methode						
Obere Limitierung von σ_{pt} :	25 %						
Untere Limitierung von σ_{pt} :	5 %						
Leistungsbewertung:	z_U -Score						
Klassifizierung der Einzelergebnisse	<table style="border: none;"> <tr> <td>$z_U \leq 2,0$</td> <td>erfolgreich</td> </tr> <tr> <td>$2,0 < z_U < 3,0$</td> <td>fragwürdig</td> </tr> <tr> <td>$z_U \geq 3,0$</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:	39 Sämtliche Labore gaben Ergebnisse ab.
Zahl der abgegebenen Werte	350
Zahl der akzeptieren Werte:	293 (83,7 %)

Graphik der erfolgreichen bzw. nicht erfolgreichen Laboratorien:



Der Parameter Monobromessigsäure war nicht auswertbar. Erläuterungen dazu entnehmen Sie bitte dem Kapitel 12 „Anmerkungen zu Monobromessigsäure“.

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.

10. Messunsicherheit (MU)

Allgemein:

Anzahl Labore mit gültigen Werten	32
Anzahl an Labore mit gültigen Werten und Angabe der MU	16 (50 %)
Anzahl gültiger Werte	362
Anzahl gültiger Werte mit MU-Angabe	185 (51,1 %)

Angabe der Messunsicherheit in Abhängigkeit vom Akkreditierstatus:

Akkreditierstatus der Werte	Zahl der Werte	Zahl der Werte mit Messunsicherheitsangabe
akkreditiert	105	80 (76,2 %)
nicht akkreditiert	162	81 (50 %)
keine Angabe	83	24 (28,9 %)

Interpretation der MU-Angaben:

Bei den Diagrammen zur Darstellung der abgegebenen Messunsicherheiten fällt auf, dass die Spannweite recht groß ist, wobei die meisten davon aber schon in einem einigermaßen plausiblen Bereich lagen.

Wenn Messunsicherheiten zu klein geschätzt werden, hat dies zur Folge, dass Werte, die im Ringversuch als „erfolgreich“ bewertet werden ($|z| \leq 2$), einen großen ζ -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	156
Anzahl an Werten, deren Betrag des ζ -scores > 2 beträgt Die eigenen Anforderungen des Labors sind nicht erfüllt, bzw. die MU ist zu klein geschätzt	34 (21,8 %)

11. Rückgeführte Referenzwerte

Die Erläuterungen zu rückgeführten Referenzwerten entnehmen Sie bitte dem Dokument „Auswertung der Ringversuche und Erläuterungen zum Bericht“ auf unserer Internetseite www.agsbw.de/pdf/ausw_berichte_v1.pdf.

12. Anmerkungen zu Monobromessigsäure

Die Monobromessigsäure war aufgrund eines Fehlers bei der Probenstabilisierung leider in den Proben nicht mehr nachweisbar. Die Proben wurden, wie in der Norm vorgesehen, mit Natriumthiosulfat versetzt. Die Norm-Vorgaben lassen in dem Fall jedoch nur eine Dauer von 3 Tagen bis zur Analyse zu, was zu knapp ist. In der Absicht, die Proben noch länger zu stabilisieren, wurden sie auch angesäuert, was jedoch zusammen mit dem Thiosulfat dazu führte, dass die Monobromessigsäure nach kürzester Zeit nicht mehr nachweisbar war. Dieser Punkt war in den Vorversuchen nicht beobachtet worden. Der Parameter konnte daher nicht ausgewertet und die Ergebnisse nicht bewertet werden.

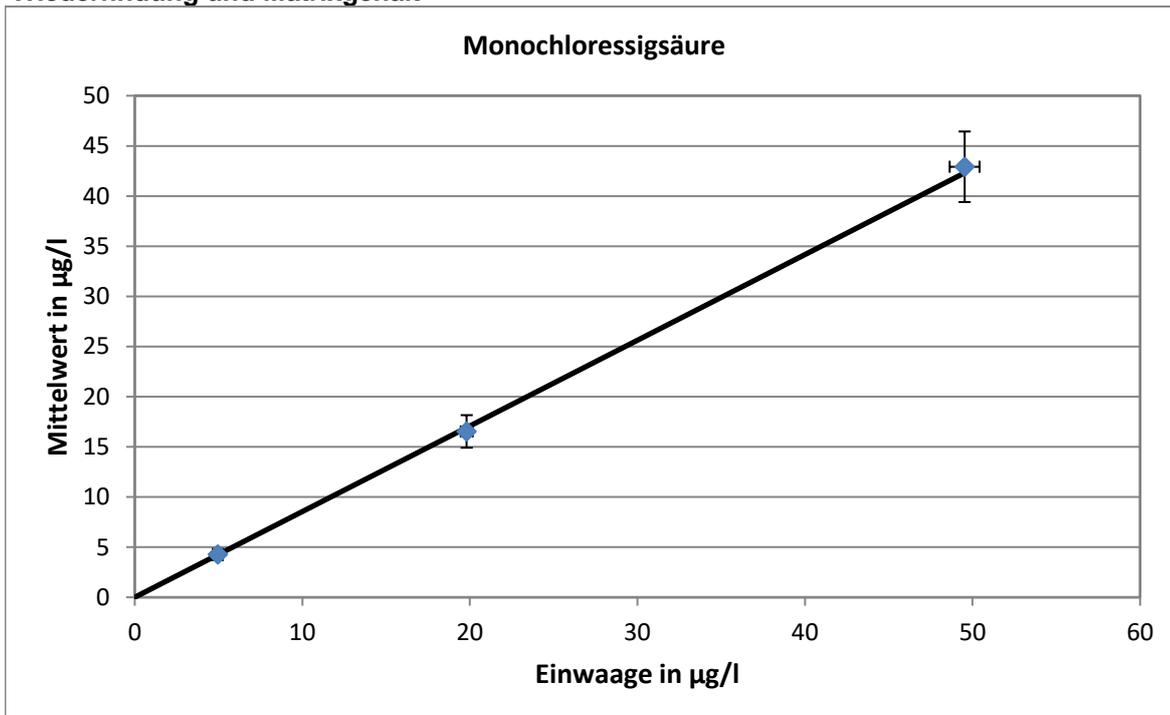
13. Internet

Der Bericht ist im Internet verfügbar unter www.aqsbw.de/pdf/283/bericht_283.pdf

Monochloressigsäure

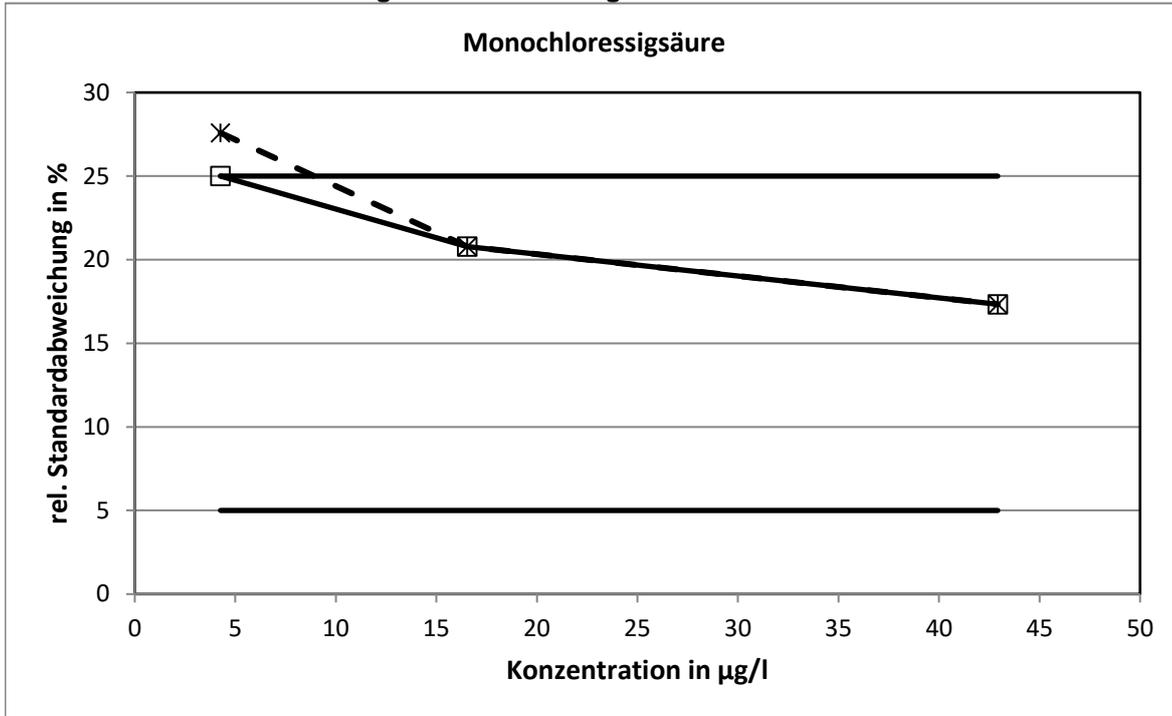
Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [$\mu\text{g/l}$]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der ZU-scores [$\mu\text{g/l}$]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	4,264	13,03	1,176	1,066	25,00	6,736	2,337	57,99	-45,19	28	4	0	14,3
2	16,54	9,82	3,438	3,438	20,79	24,29	10,24	46,87	-38,10	28	6	0	20,7
3	42,92	8,19	7,440	7,440	17,33	59,32	29,12	38,23	-32,16	28	8	0	27,6
Summe										84	18	0	21,4

Wiederfindung und Matrixgehalt

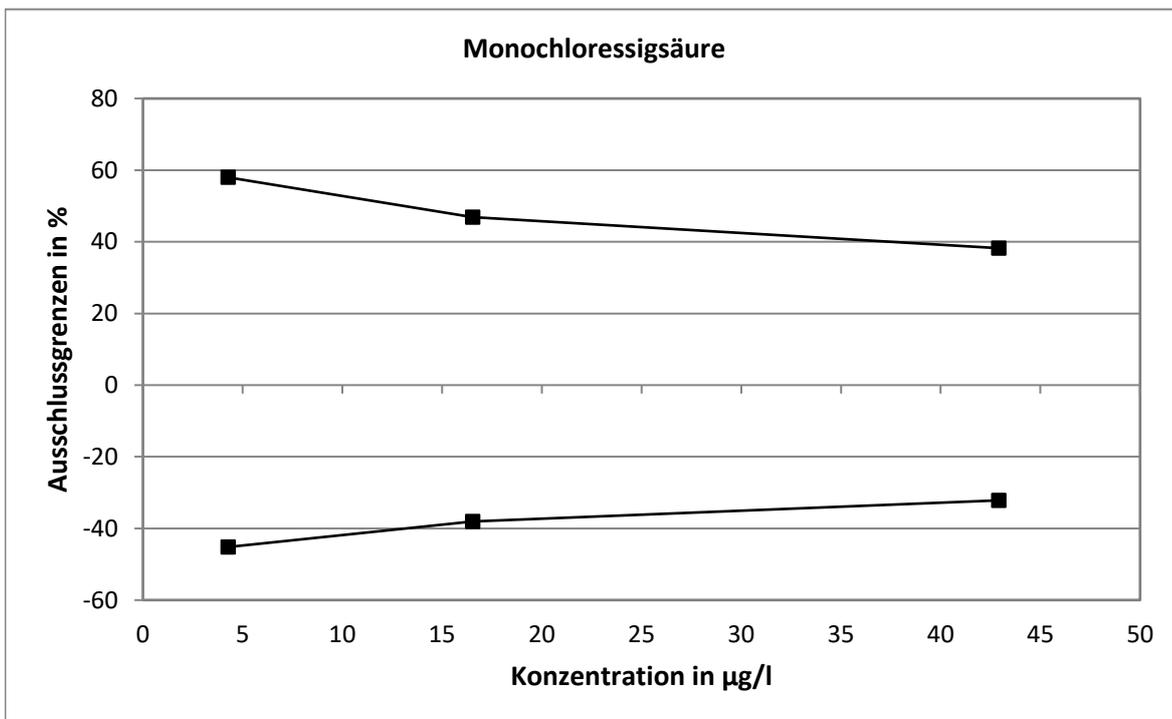


Steigung der Regressionsgerade: 0,854; mittlere Wiederfindung: 85,4 %
 negativer x-Achsenabschnitt entspricht dem Matrixgehalt: 0,0046 $\mu\text{g/l}$
 erw. Unsicherheit des Matrixgehalt: 0,0046 $\mu\text{g/l}$ = 100 %

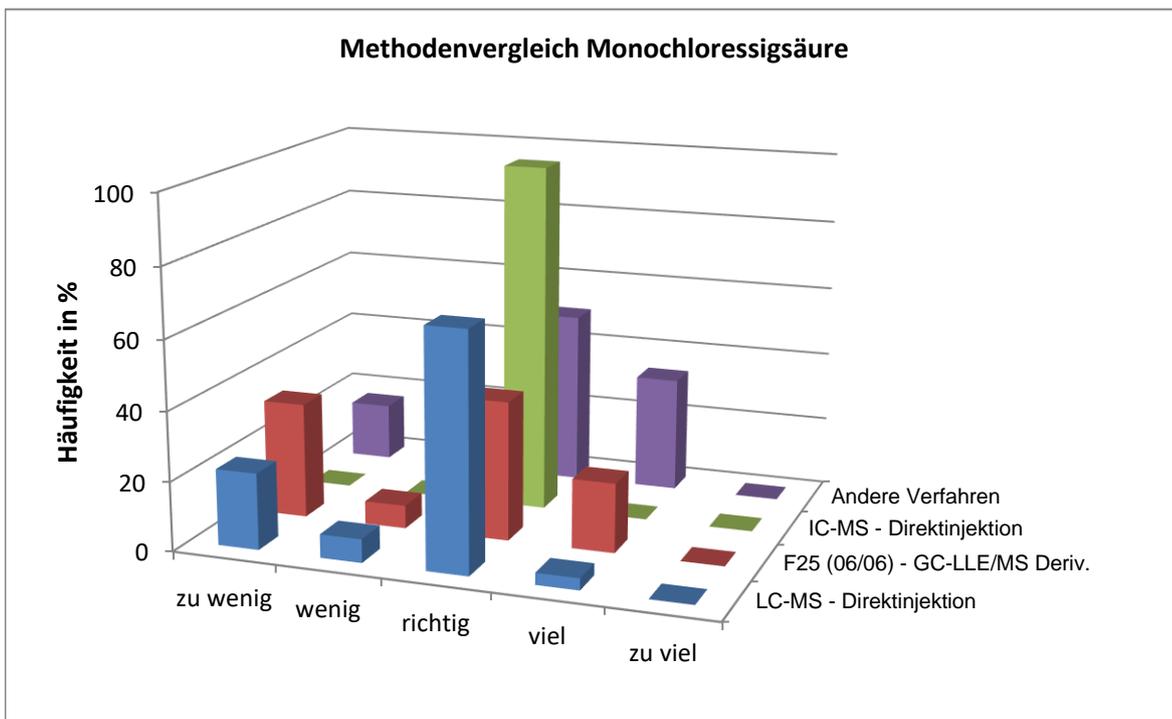
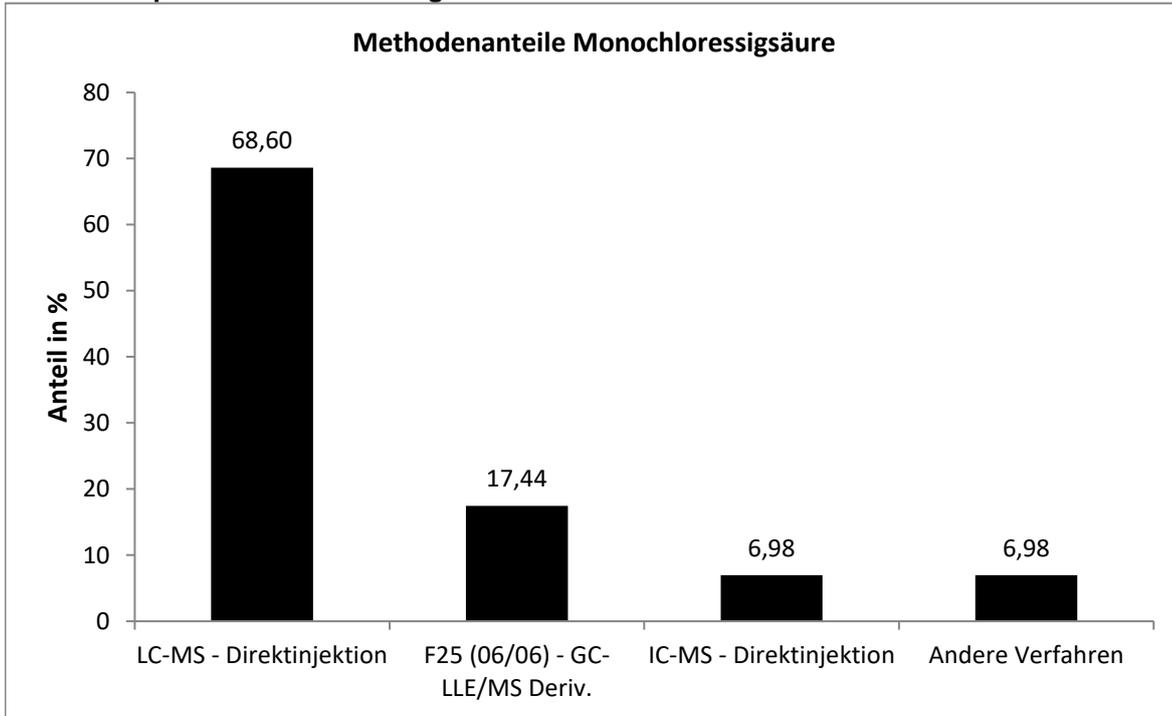
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten bei einem Konzentrationsniveau die Obergrenze.



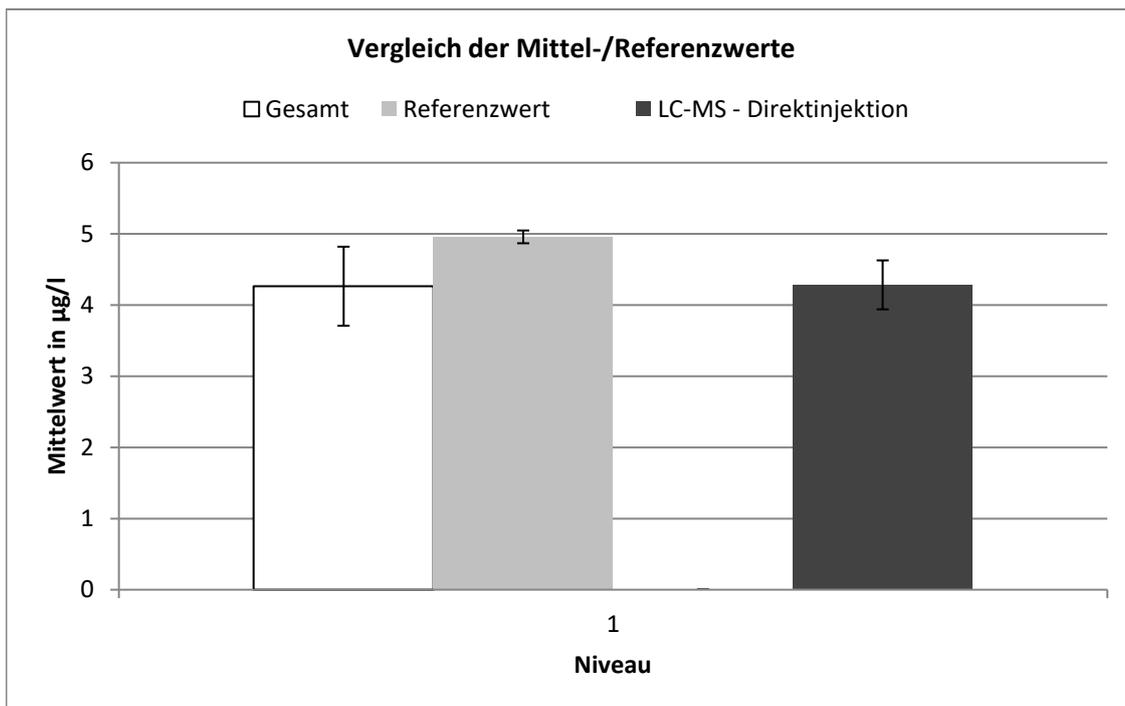
Methodenspezifische Auswertung

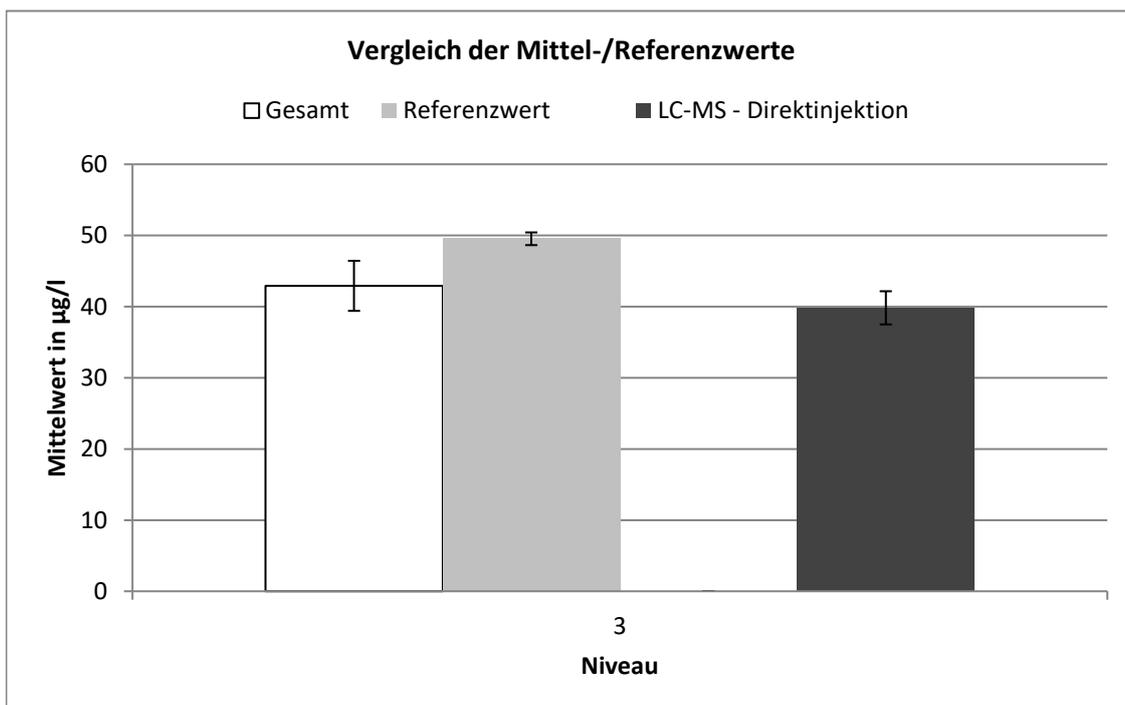
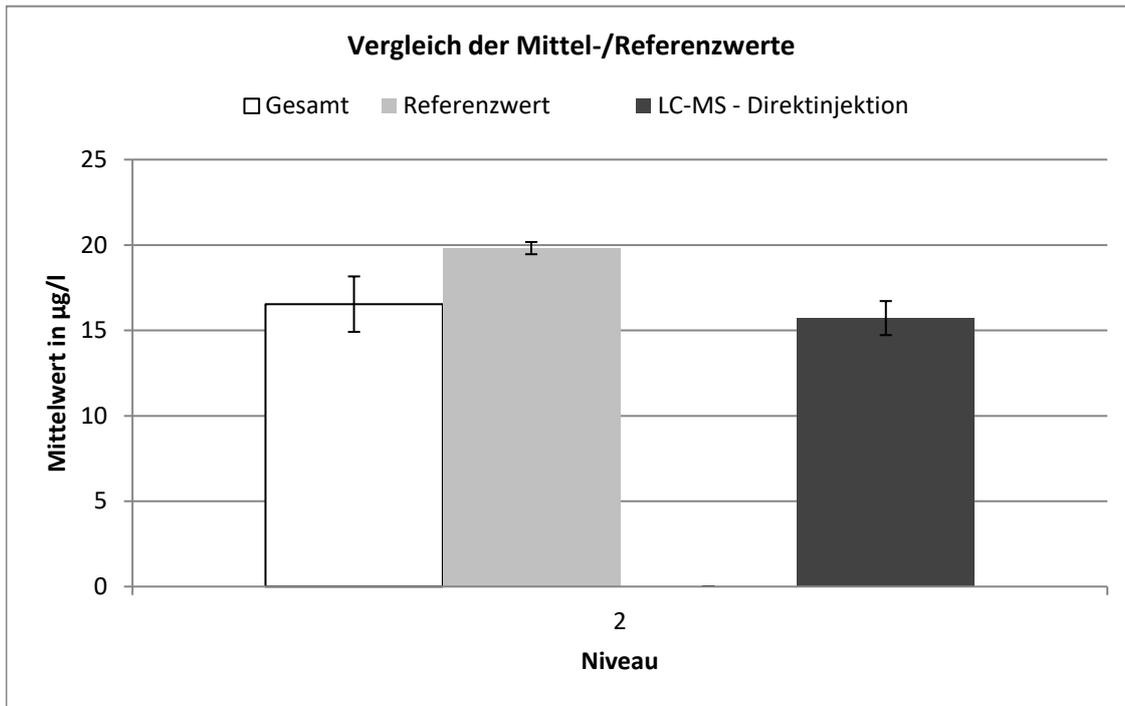


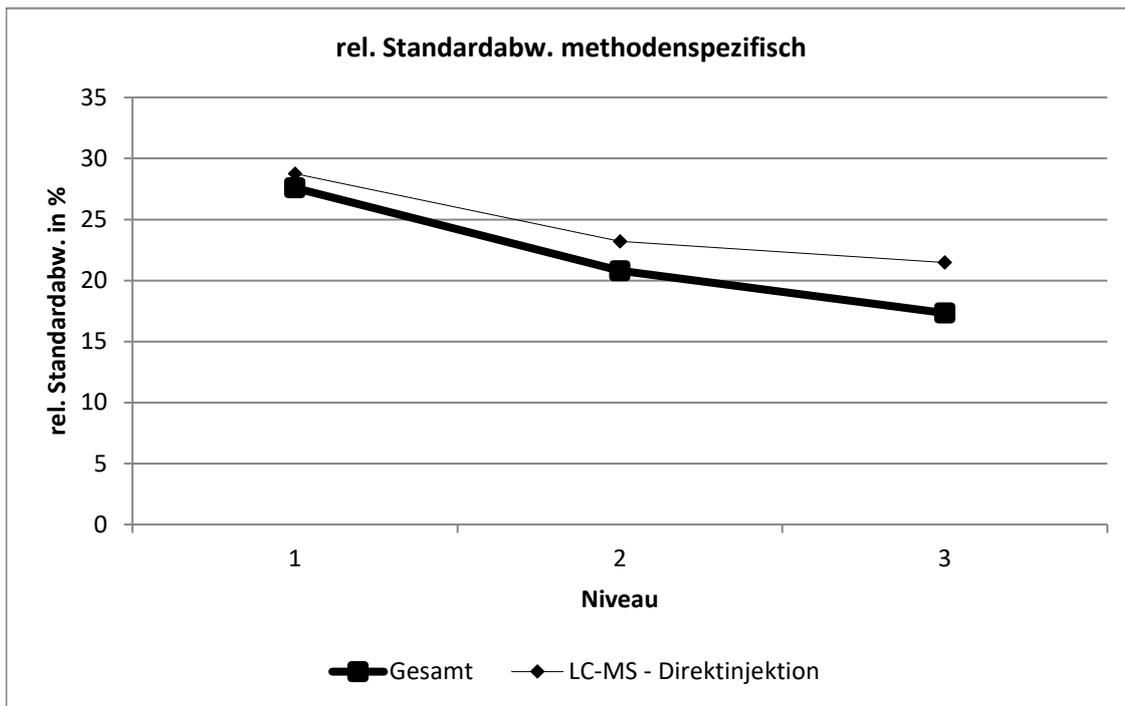
Die mit der IC-MS-Direktinjektion ermittelten Werte wiesen die engste statistische Verteilung auf. Die mit LC-MS ermittelten Werte wiesen einen höheren Anteil an zu hohen Werten auf.

Vergleich der Mittel- und Referenzwerte

Niveau	Mittelwert [µg/l]			Referenzwert [µg/l]		
	Mittelwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]	erw. Unsicherheit [%]	Referenzwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]
1	4,264	0,556	13,0	4,957	0,090	1,8
2	16,54	1,62	9,8	19,82	0,36	1,8
3	42,92	3,51	8,2	49,53	0,89	1,8







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	4,28	0,344	8,037	1,232	28,8	20	2	0	10
2	15,7	0,996	6,334	3,65	23,2	21	2	0	9,5238
3	39,8	2,333	5,857	8,552	21,5	21	3	0	14,286

Dichloressigsäure

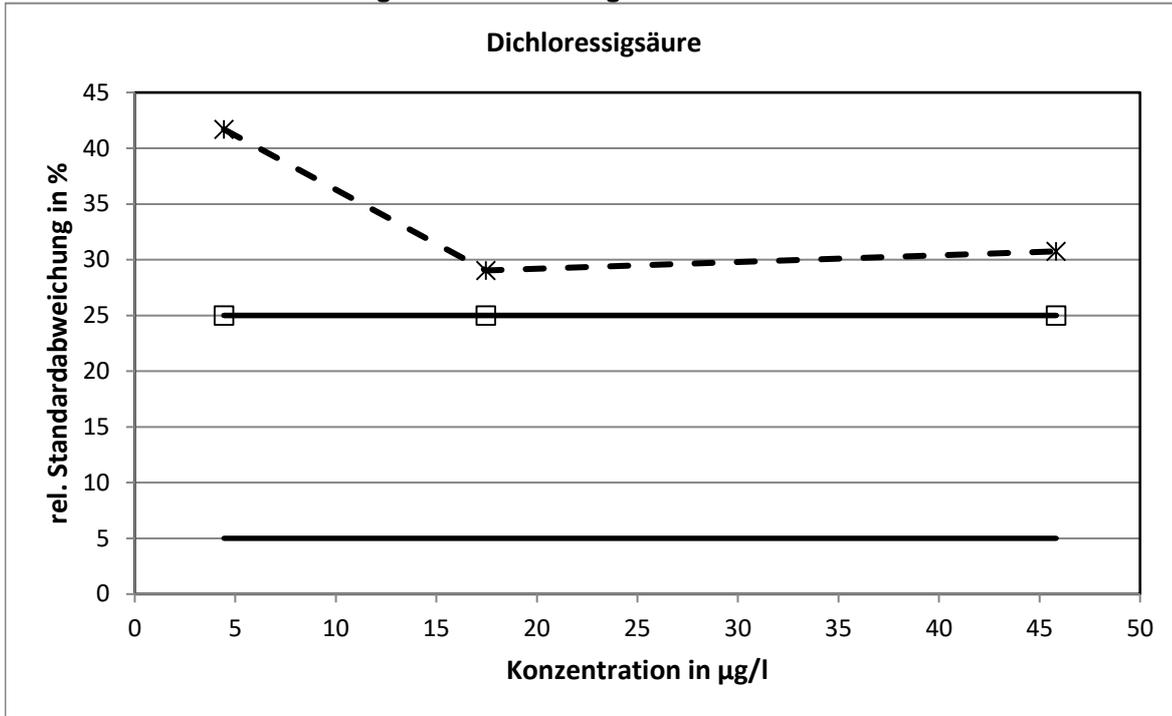
Niveau	Vorgabe [µg/l]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der ZU-scores [µg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [µg/l]	Ausschlussgrenze unten [µg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	4,436	19,35	1,849	1,109	25,00	7,008	2,431	57,99	-45,19	29	4	20,0	
2	17,47	13,48	5,071	4,366	25,00	27,59	9,574	57,99	-45,19	29	4	20,0	
3	45,83	14,28	14,09	11,46	25,00	72,40	25,12	57,99	-45,19	29	3	10,0	
Summe										87	11	4	17,2

Wiederfindung und Matrixgehalt

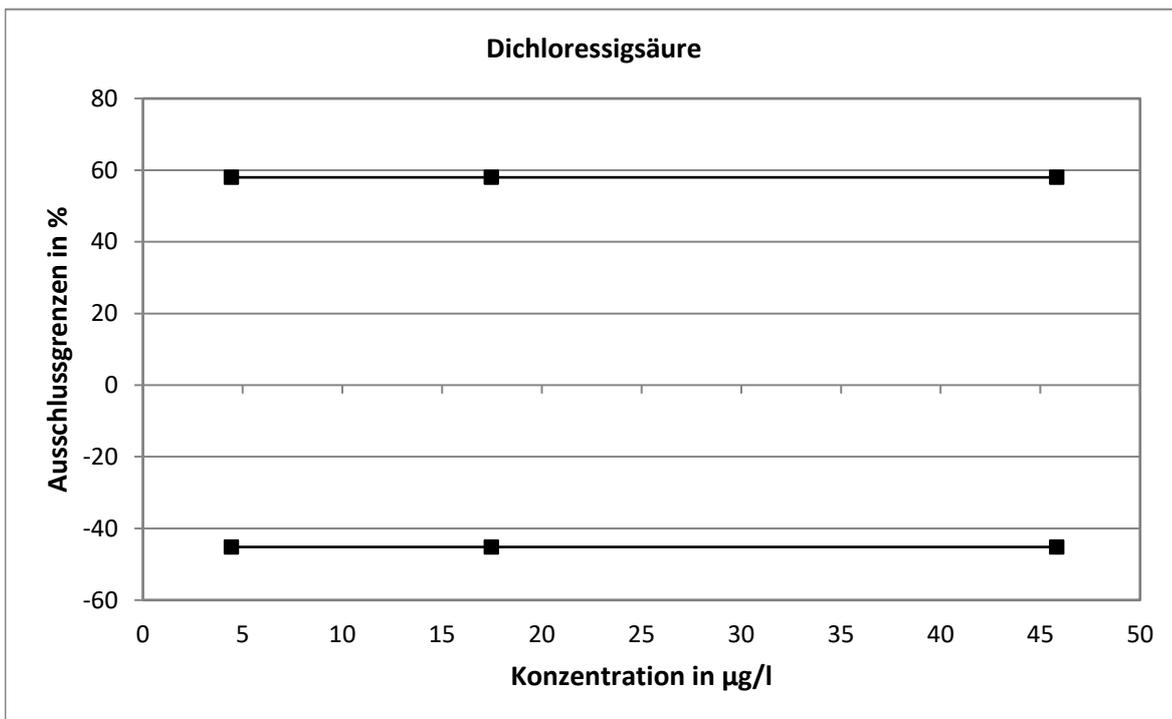


Steigung der Regressionsgerade: 0,881; mittlere Wiederfindung: 88,1 %
 negativer x-Achsenabschnitt entspricht dem Matrixgehalt: 0 µg/l
 erw. Unsicherheit des Matrixgehalt: 0,1 µg/l = 0 %

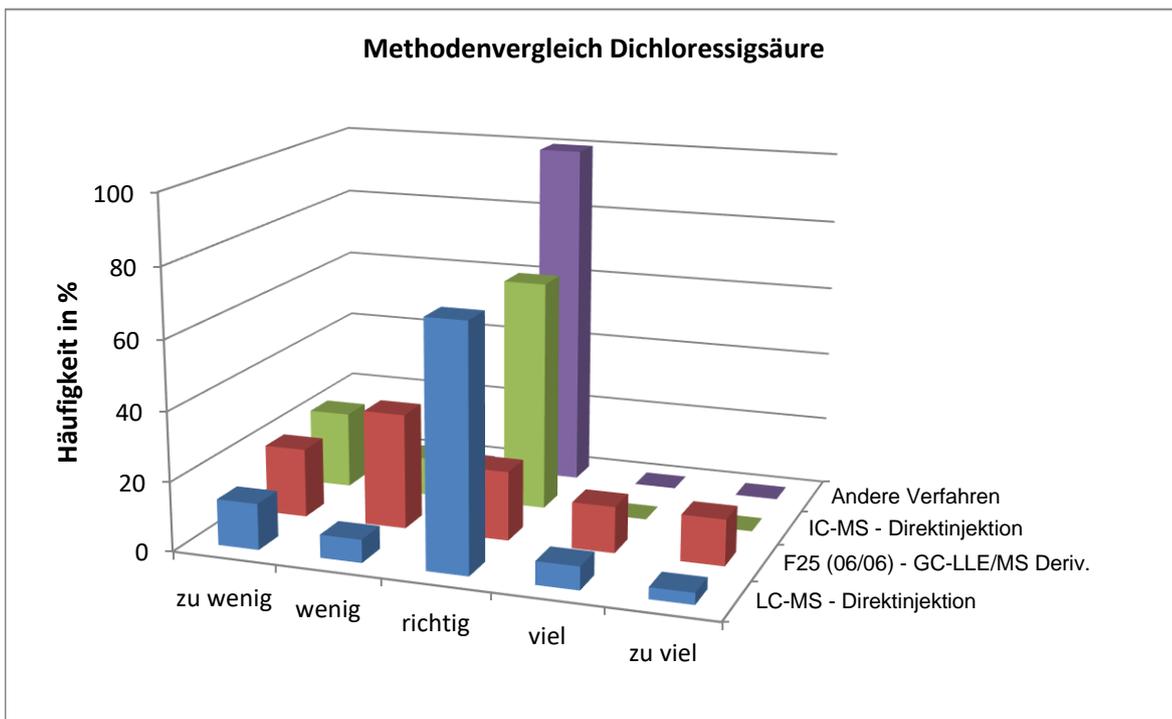
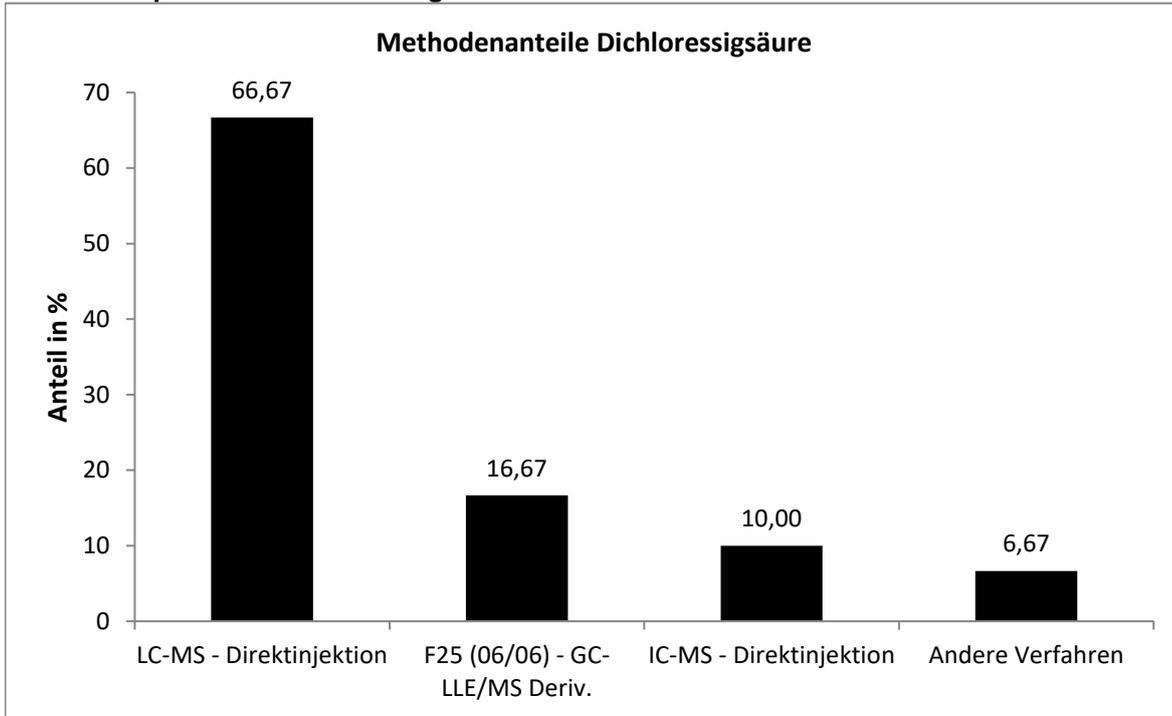
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten bei allen Konzentrationsniveaus die Obergrenze.



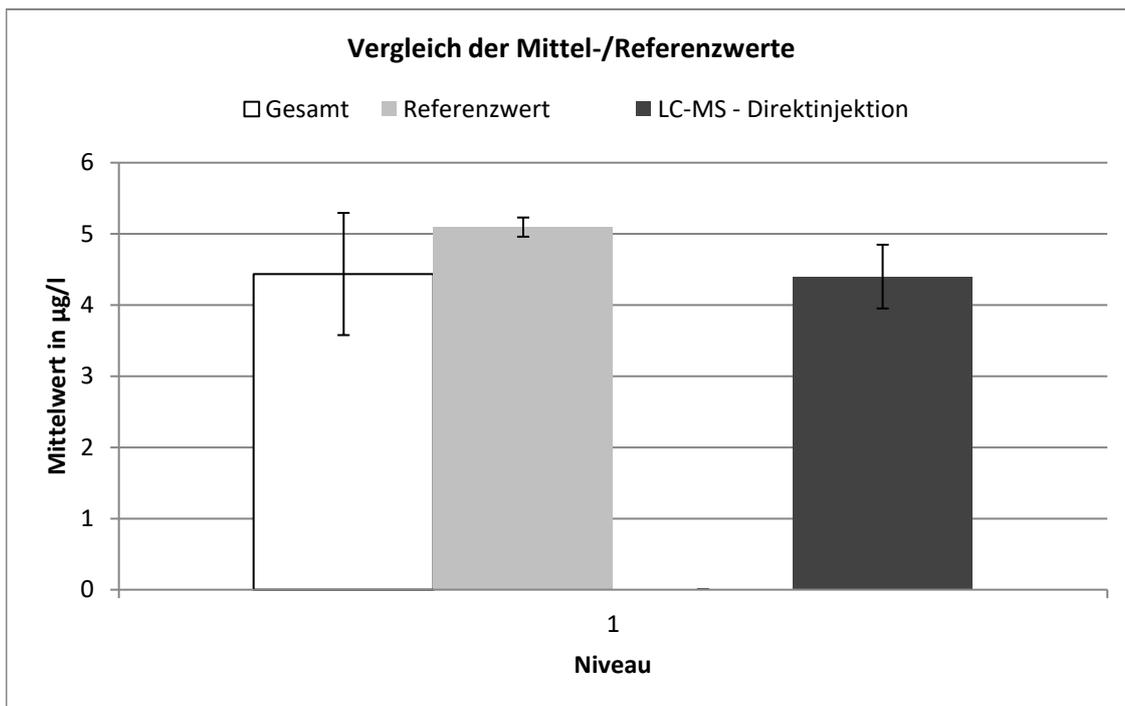
Methodenspezifische Auswertung

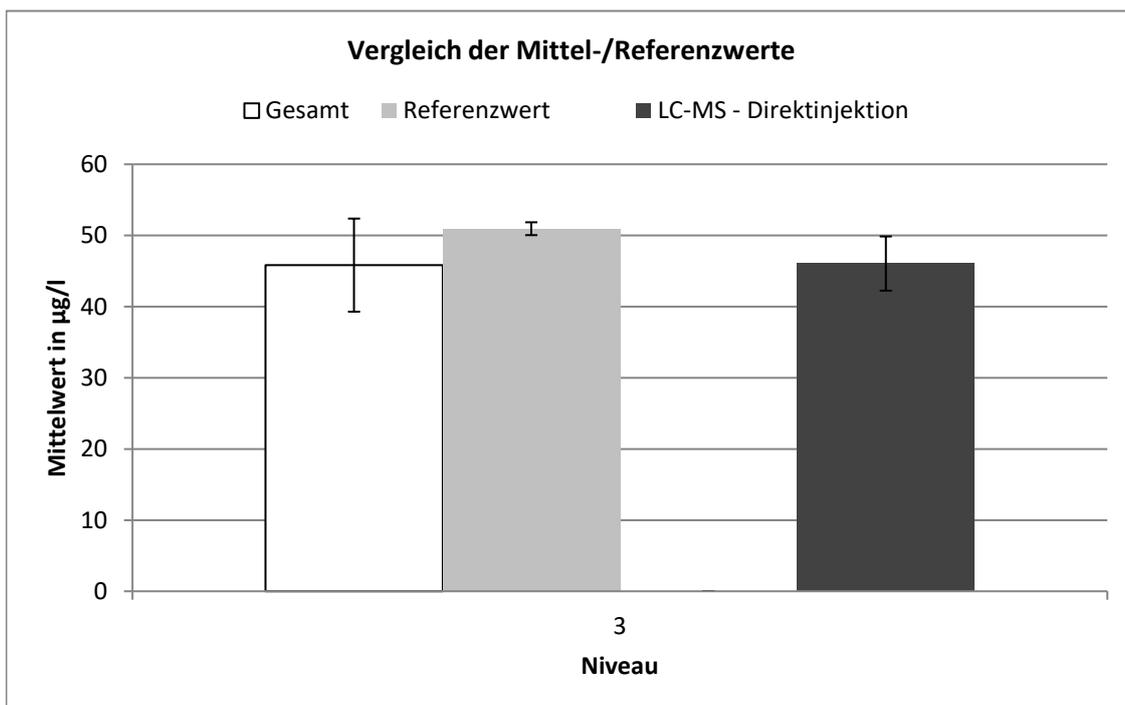
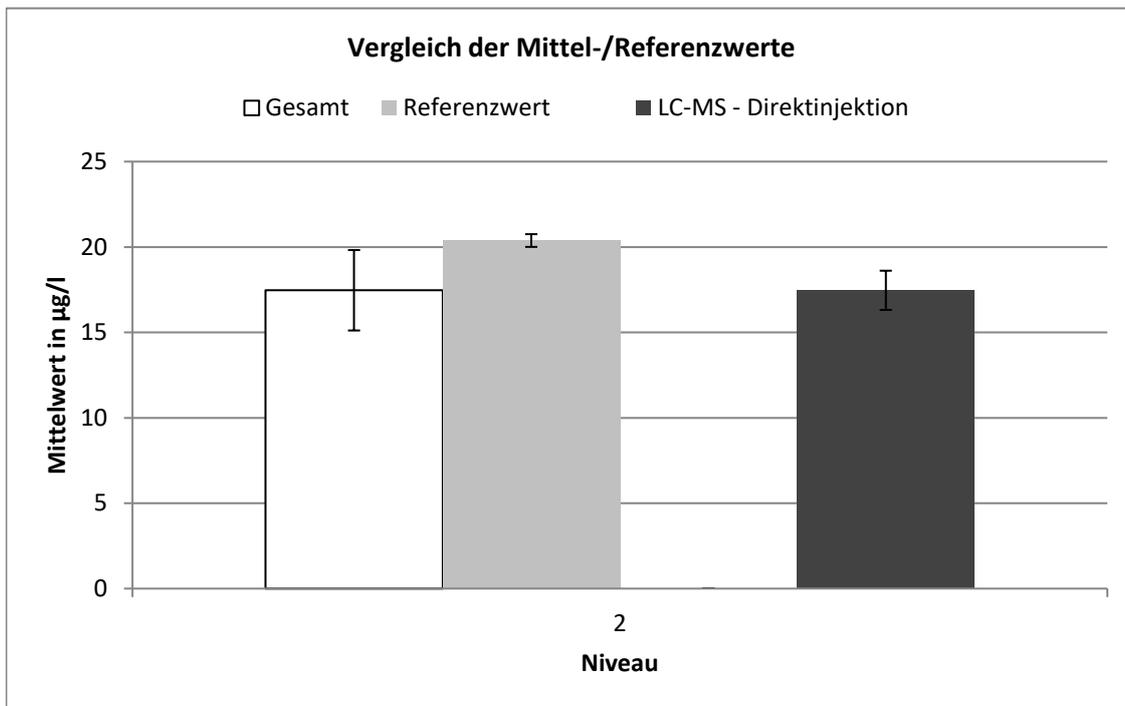


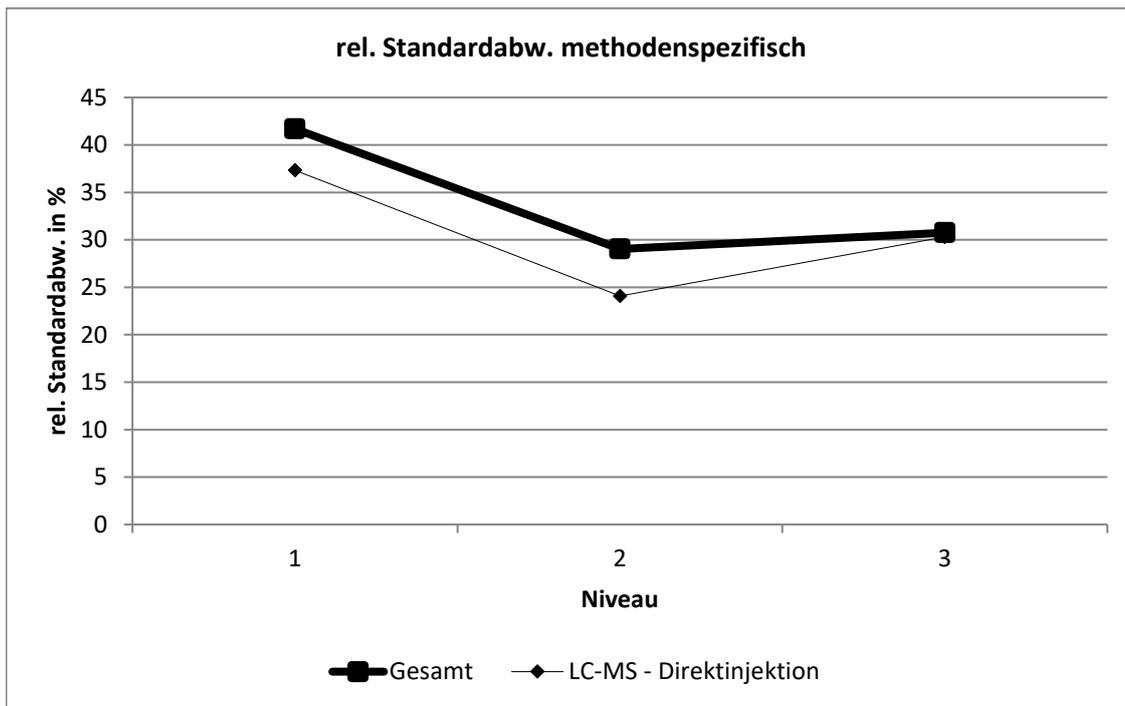
Die mit der LC-MS-Direktinjektion ermittelten Werte wiesen die engste statistische Verteilung auf.

Vergleich der Mittel- und Referenzwerte

Niveau	Mittelwert			Referenzwert		
	Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	erw. Unsicherheit [$\mu\text{g/l}$]	erw. Unsicherheit [%]	Referenzwert [$\mu\text{g/l}$]	erw. Unsicherheit [$\mu\text{g/l}$]	erw. Unsicherheit [%]
1	4,436	0,859	19,4	5,094	0,135	2,6
2	17,47	2,35	13,5	20,38	0,37	1,8
3	45,83	6,54	14,3	50,94	0,90	1,8





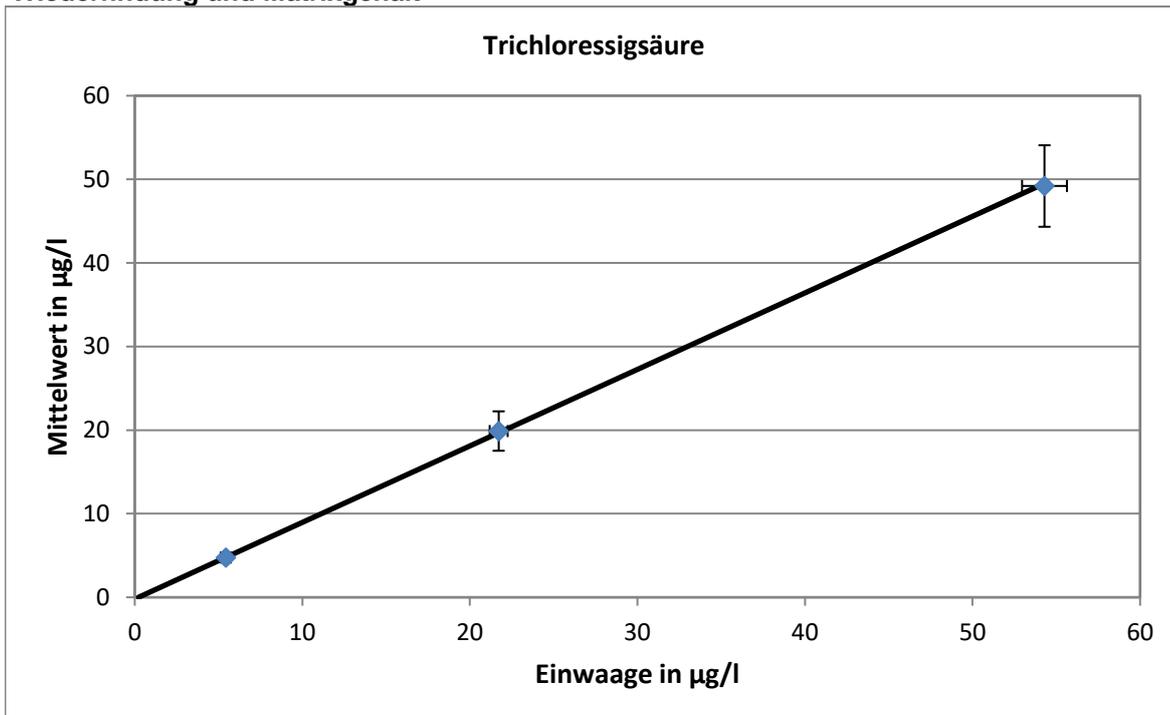


LC-MS - Direktinjektion									
Niveau	Robuster Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [%]	Robuste Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$]	Robuste Standardabweichung [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	4,4	0,448	10,18	1,642	37,3	21	2	1	14,286
2	17,5	1,147	6,57	4,206	24,1	21	3	1	19,048
3	46,1	3,809	8,27	13,96	30,3	21	3	0	14,286

Trichloressigsäure

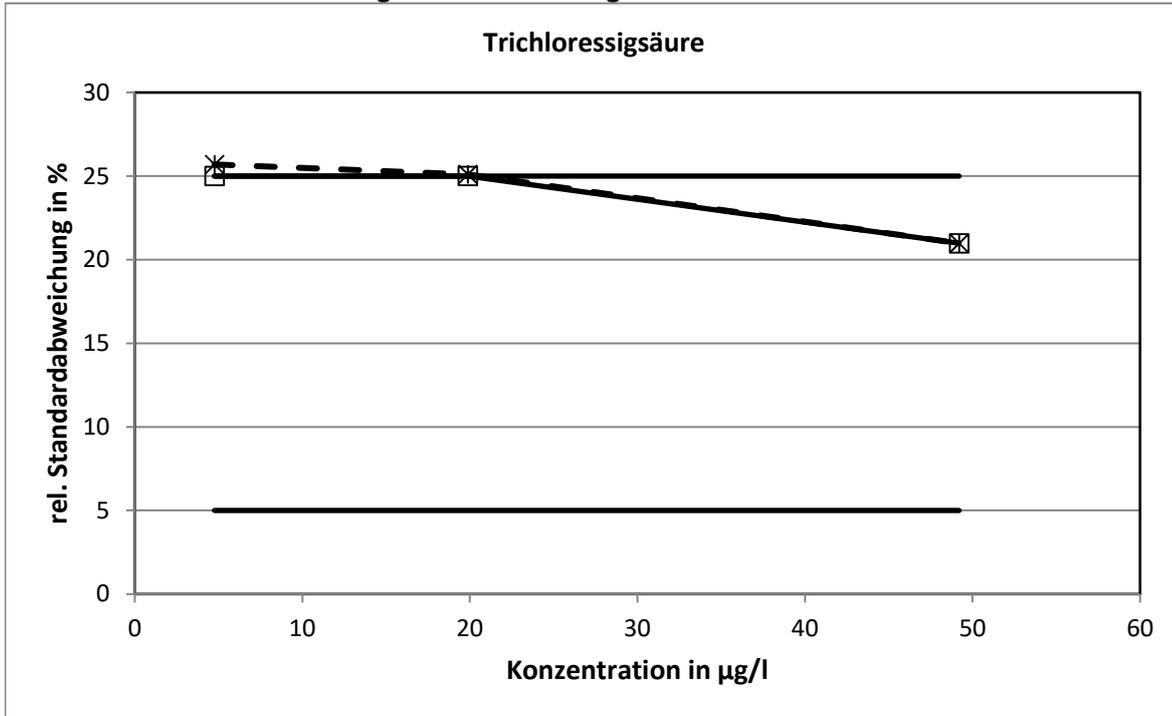
Niveau	Vorgabe [µg/l]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Z-scores [µg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [µg/l]	Ausschlussgrenze unten [µg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	4,756	12,60	1,222	1,189	25,00	7,514	2,607	57,99	-45,19	26	2	3	18,5
2	19,89	11,86	4,992	4,972	25,00	31,42	10,90	57,99	-45,19	28	3	2	17,2
3	49,20	9,91	10,32	10,32	20,98	72,50	30,29	47,37	-38,43	28	4	1	17,2
Summe										82	9	6	18,3

Wiederfindung und Matrixgehalt

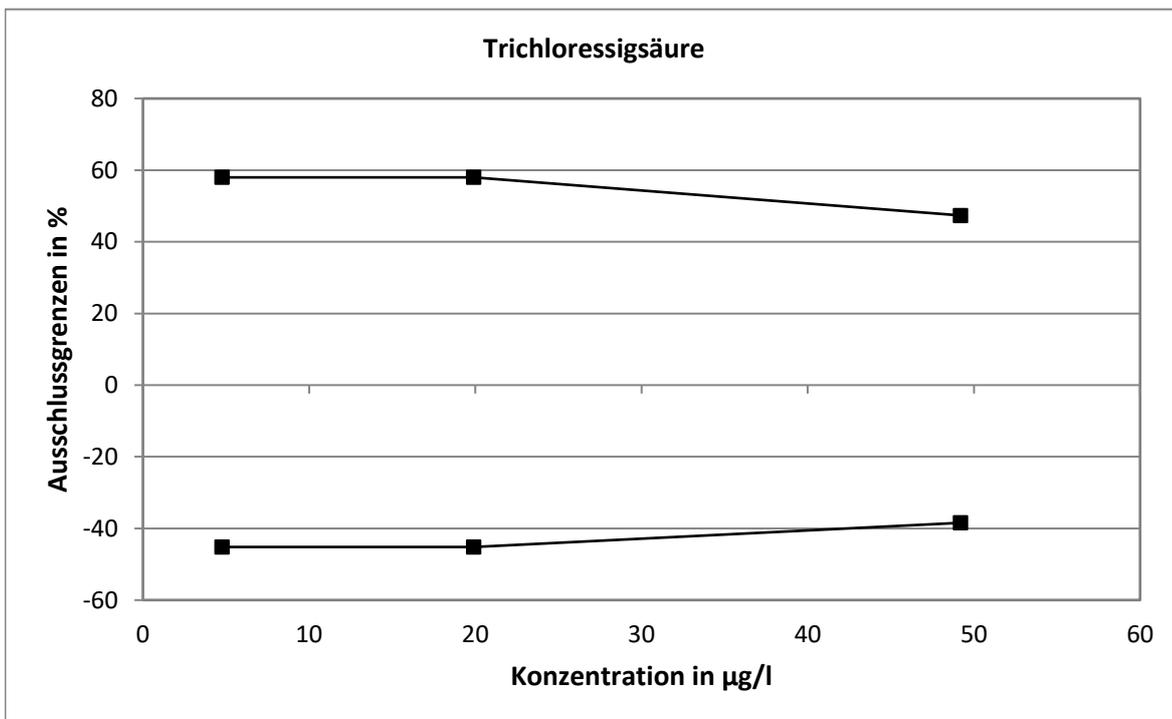


Steigung der Regressionsgerade: 0,916; mittlere Wiederfindung: 91,6 %
 negativer x-Achsenabschnitt entspricht dem Matrixgehalt: 0 µg/l
 erw. Unsicherheit des Matrixgehalt: 0,225 µg/l = 0 %

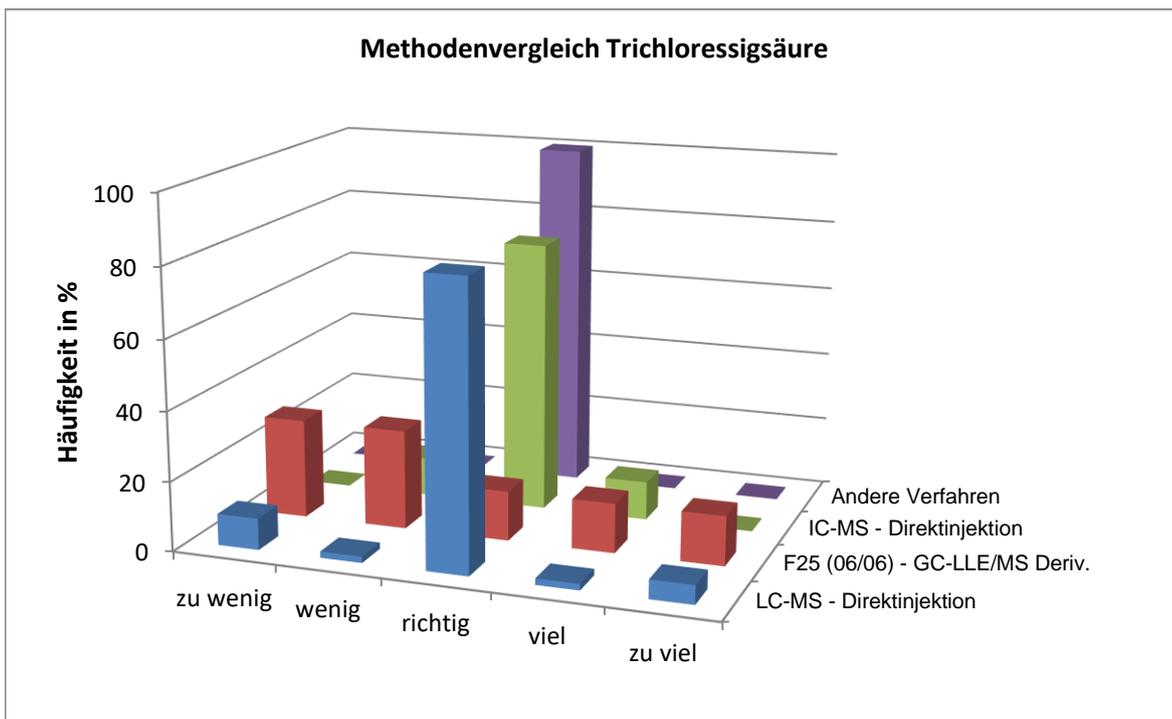
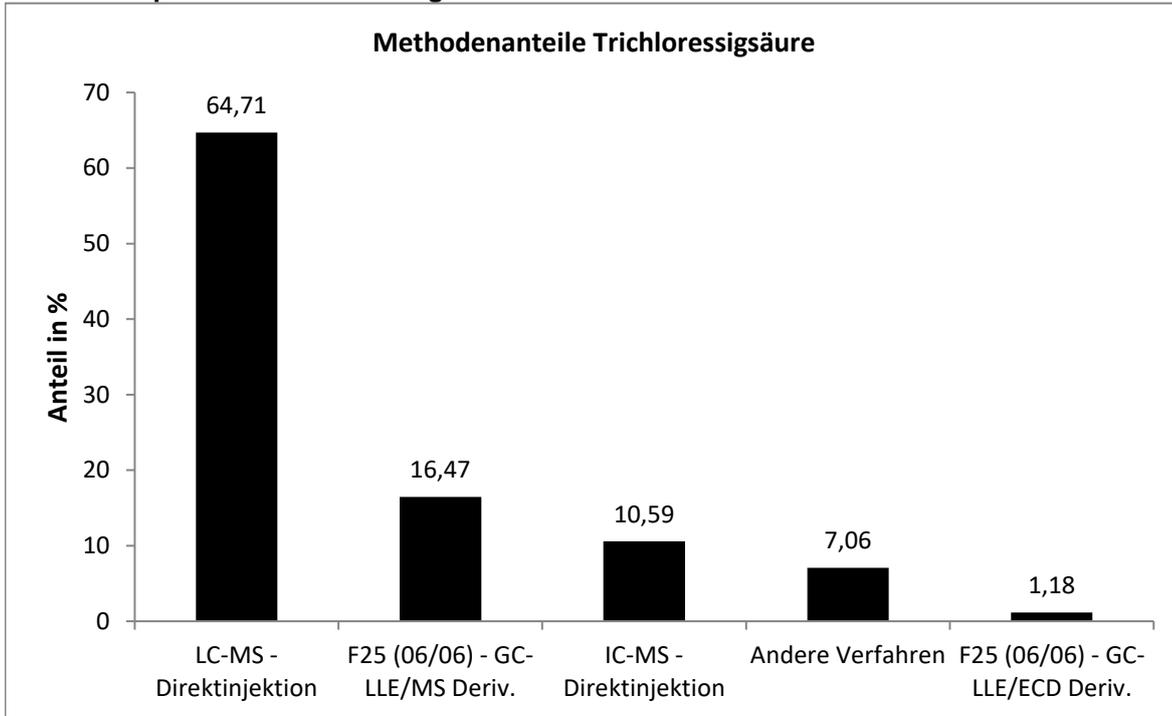
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten bei einem Konzentrationsniveau die Obergrenze.



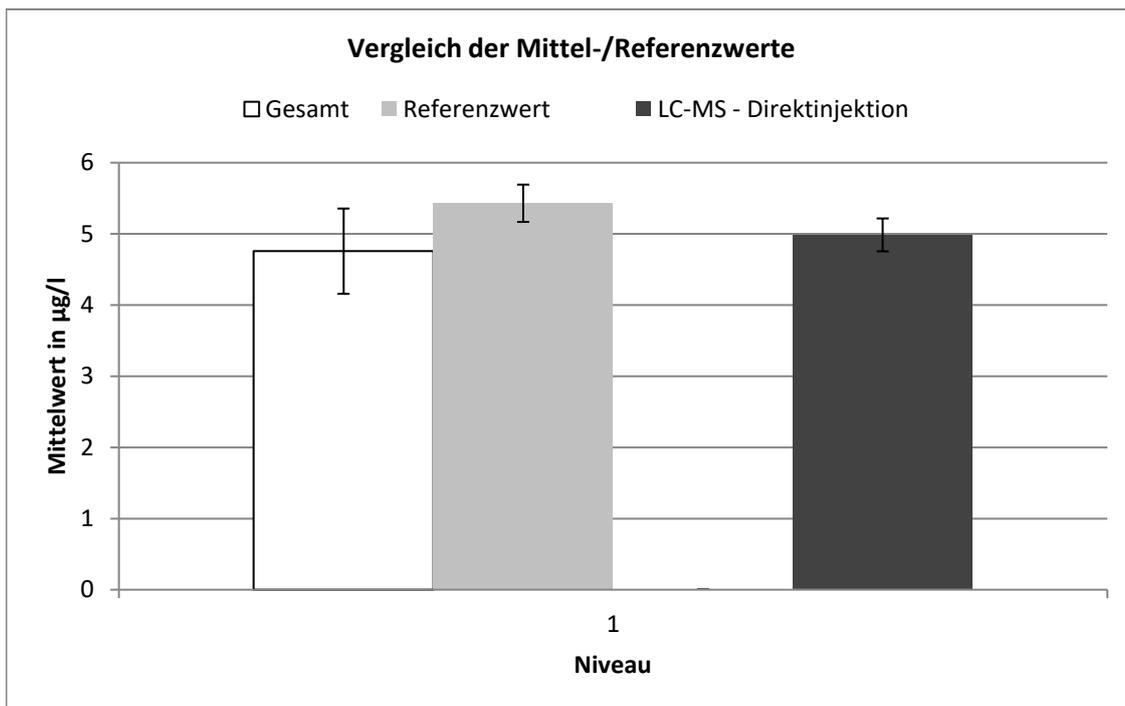
Methodenspezifische Auswertung

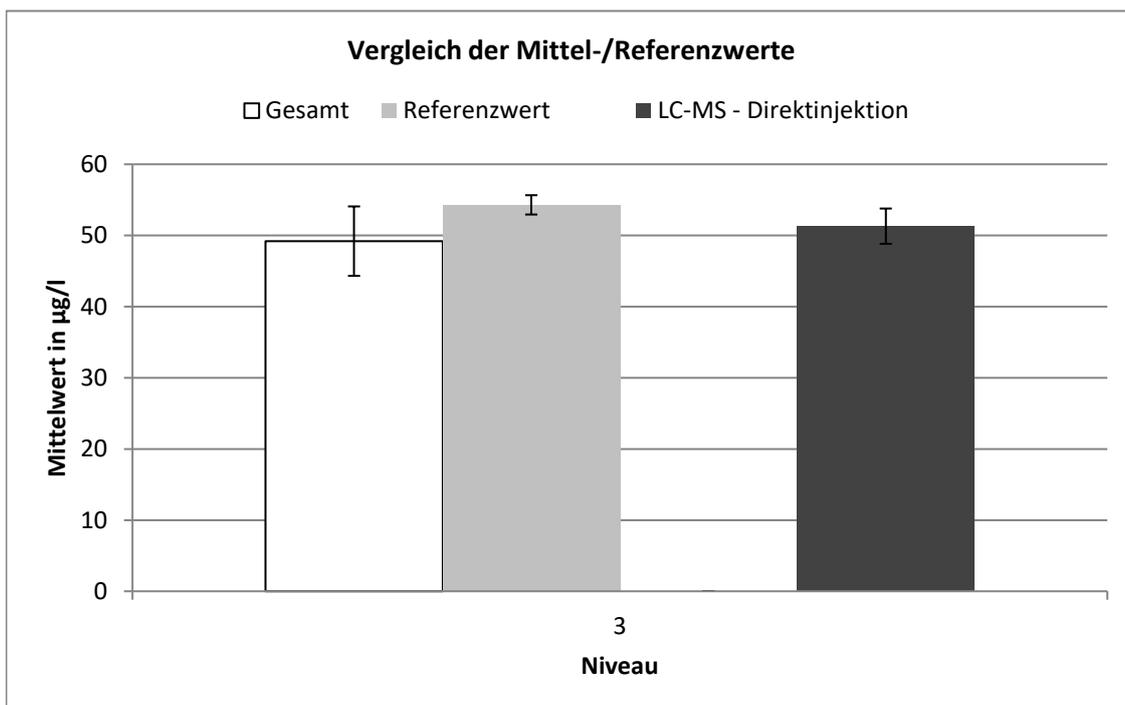
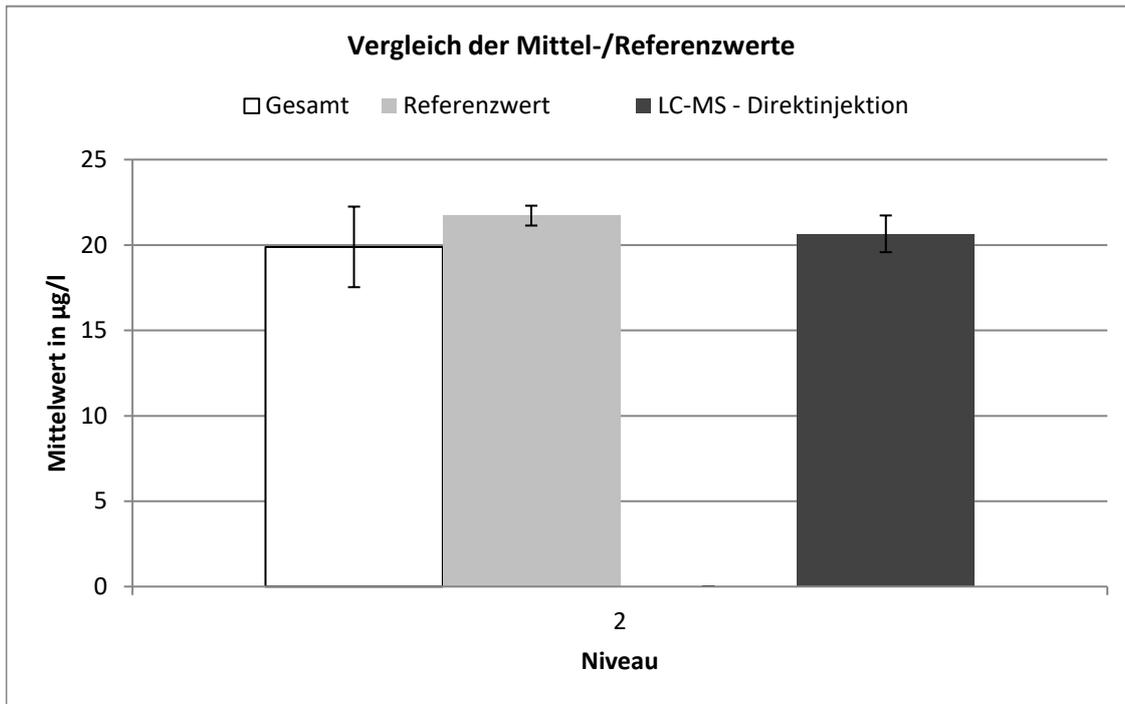


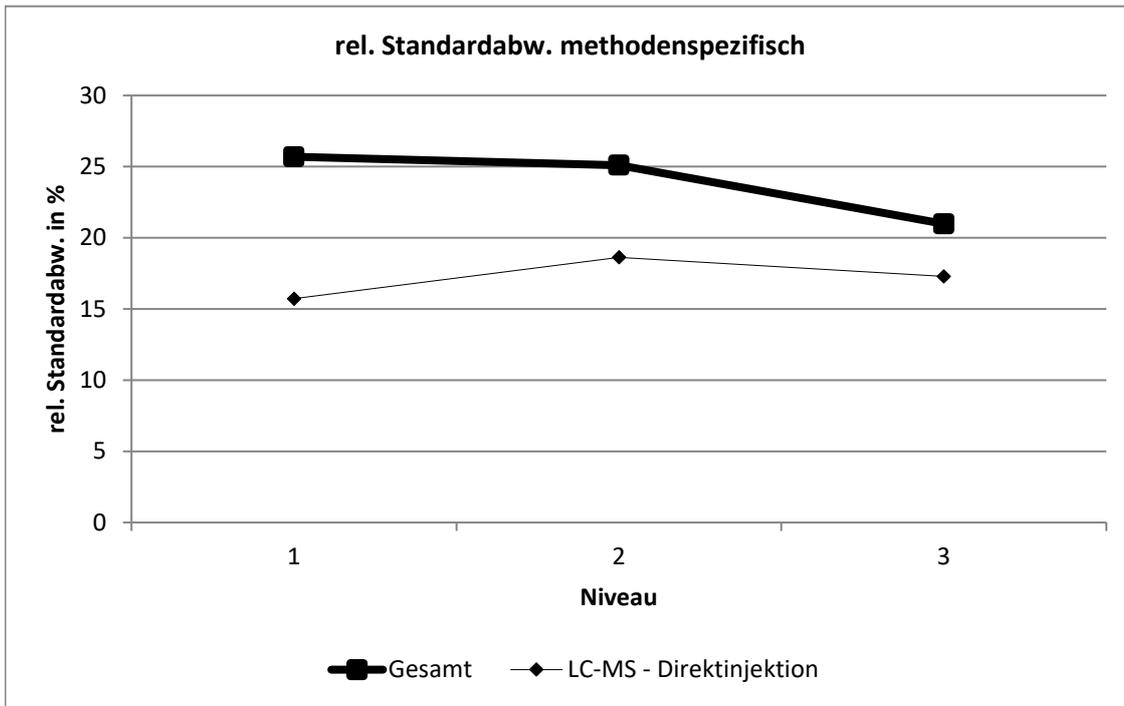
Die mit der LC-MS-Direktinjektion ermittelten Werte wiesen die engste statistische Verteilung auf.

Vergleich der Mittel- und Referenzwerte

Niveau	Mittelwert [µg/l]			Referenzwert [µg/l]		
	Mittelwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]	erw. Unsicherheit [%]	Referenzwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]
1	4,756	0,599	12,6	5,430	0,262	4,8
2	19,89	2,36	11,9	21,72	0,58	2,7
3	49,20	4,88	9,9	54,30	1,36	2,5





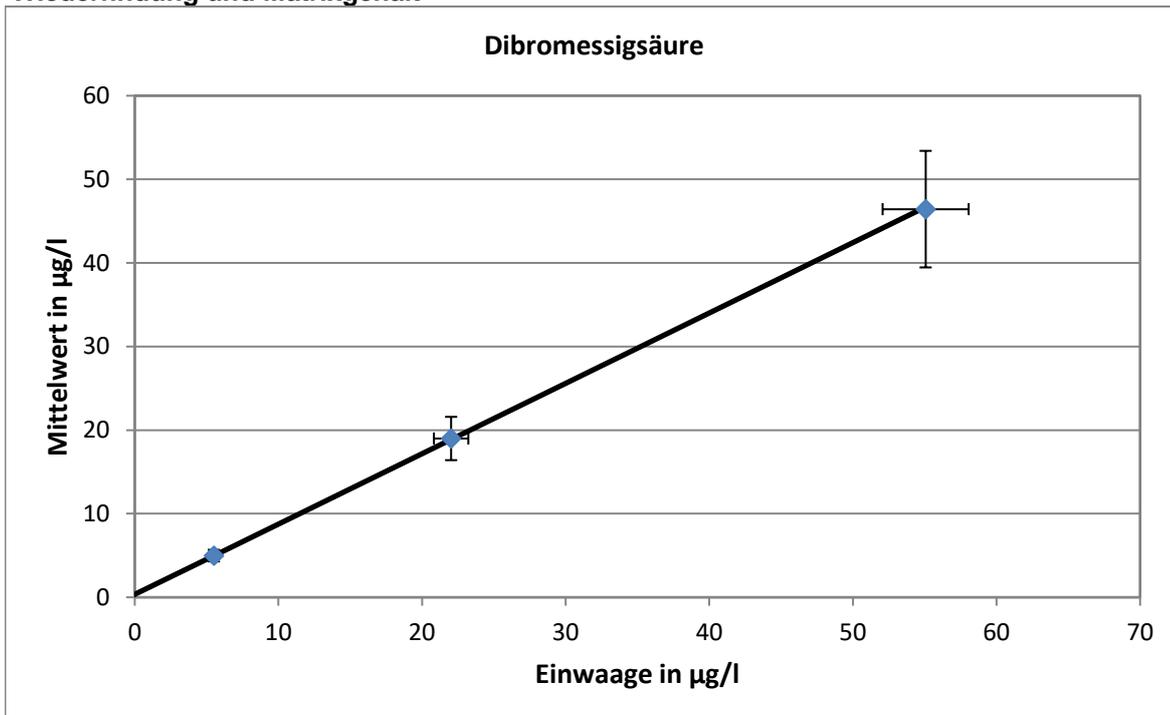


LC-MS - Direktinjektion										
Niveau	Robuster Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [%]	Robuste Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$]	Robuste Standardabweichung [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	4,99	0,231	4,634	0,784	15,7	18	2	3	27,778	
2	20,7	1,075	5,207	3,847	18,6	20	2	2	20	
3	51,3	2,479	4,833	8,871	17,3	20	2	0	10	

Dibromessigsäure

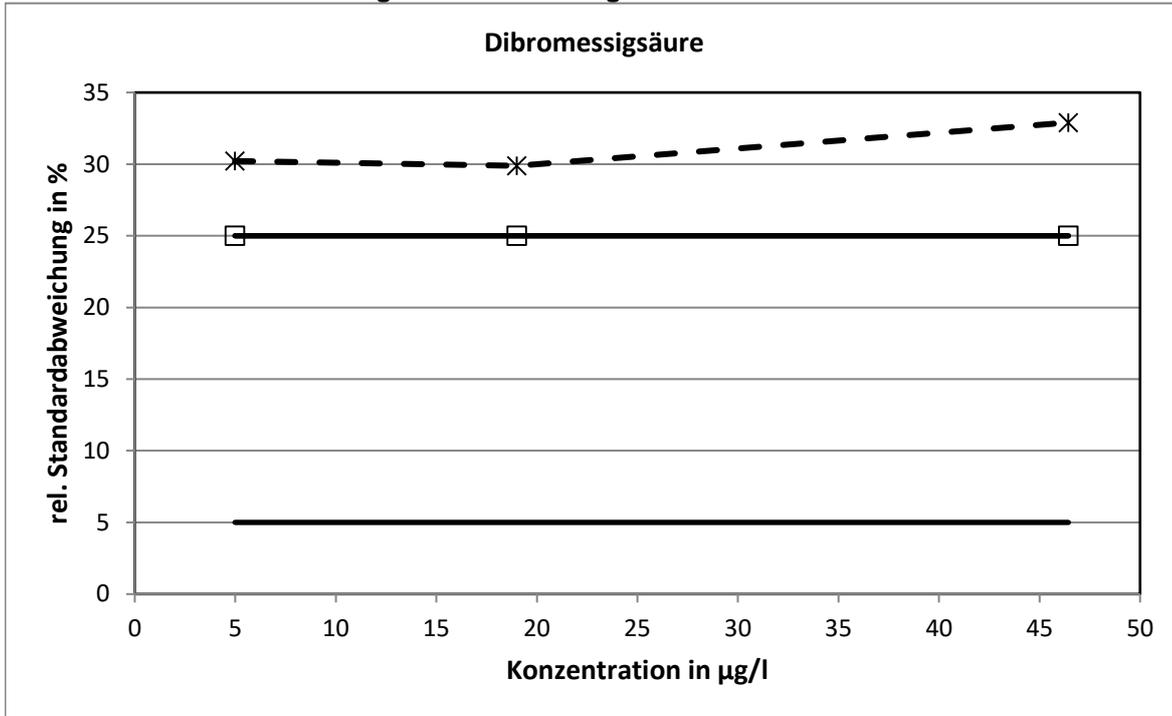
Niveau	Vorgabe [µg/l]	Erweiterte Unsicherheit des zugewiesenen Werts [%]	Standardabweichung, berechnet mit robuster Statistik [µg/l]	Soll-Standardabweichung zur Berechnung der Z-scores [µg/l]	rel. Soll-Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [µg/l]	Ausschlussgrenze unten [µg/l]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]
1	4,986	14,02	1,506	1,246	25,00	7,876	2,733	57,99	-45,19	29	6	0	20,7
2	19,00	13,64	5,677	4,749	25,00	30,01	10,41	57,99	-45,19	30	5	2	23,3
3	46,43	15,02	15,28	11,61	25,00	73,36	25,45	57,99	-45,19	30	3	1	13,3
Summe										89	14	3	19,1

Wiederfindung und Matrixgehalt

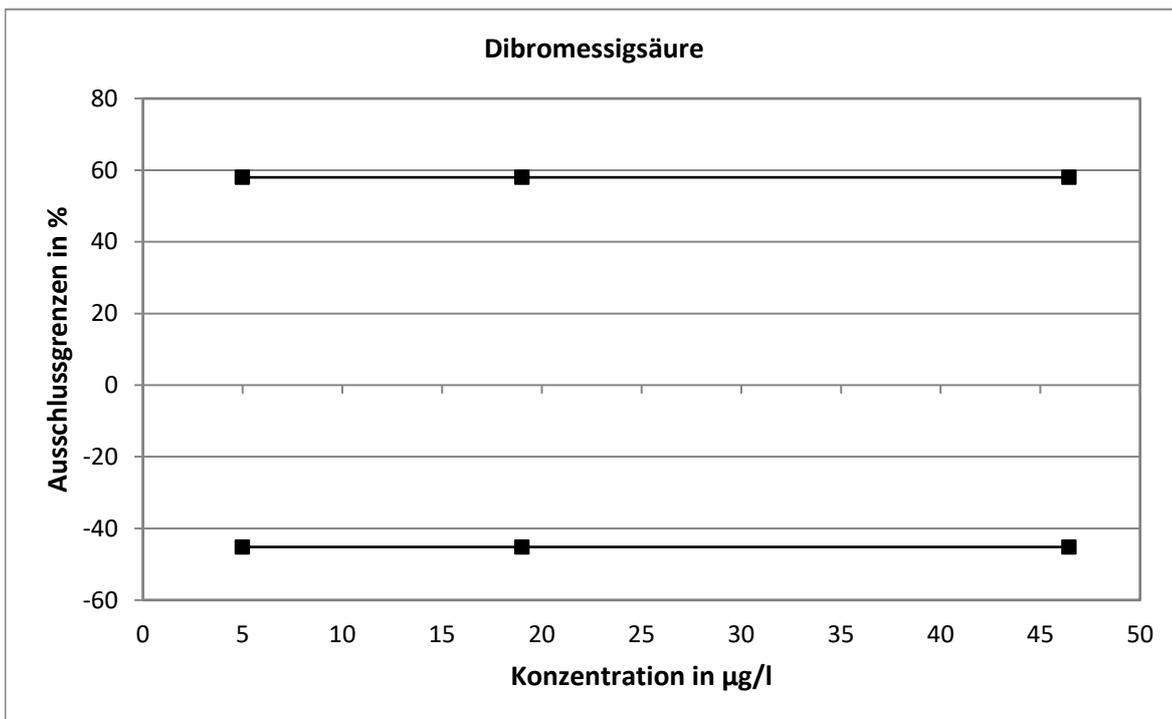


Steigung der Regressionsgerade: 0,841; mittlere Wiederfindung: 84,1 %
 negativer x-Achsenabschnitt entspricht dem Matrixgehalt: 0,425 µg/l
 erw. Unsicherheit des Matrixgeh µg/l: 0,425 = 100 %

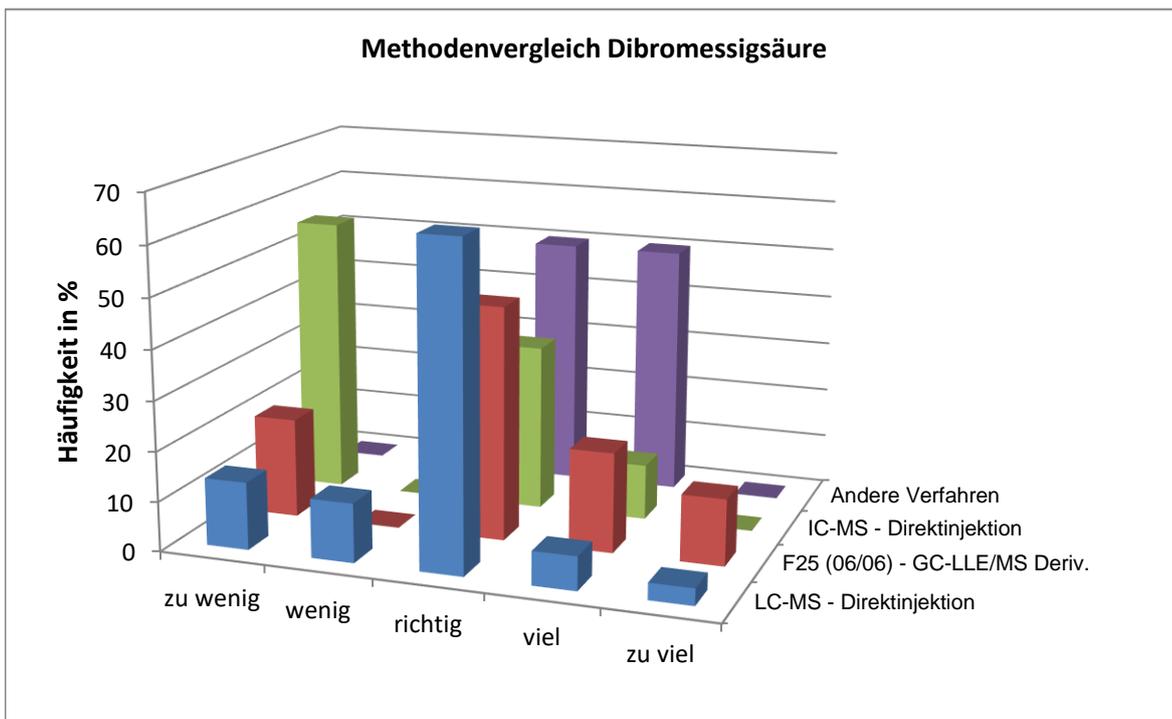
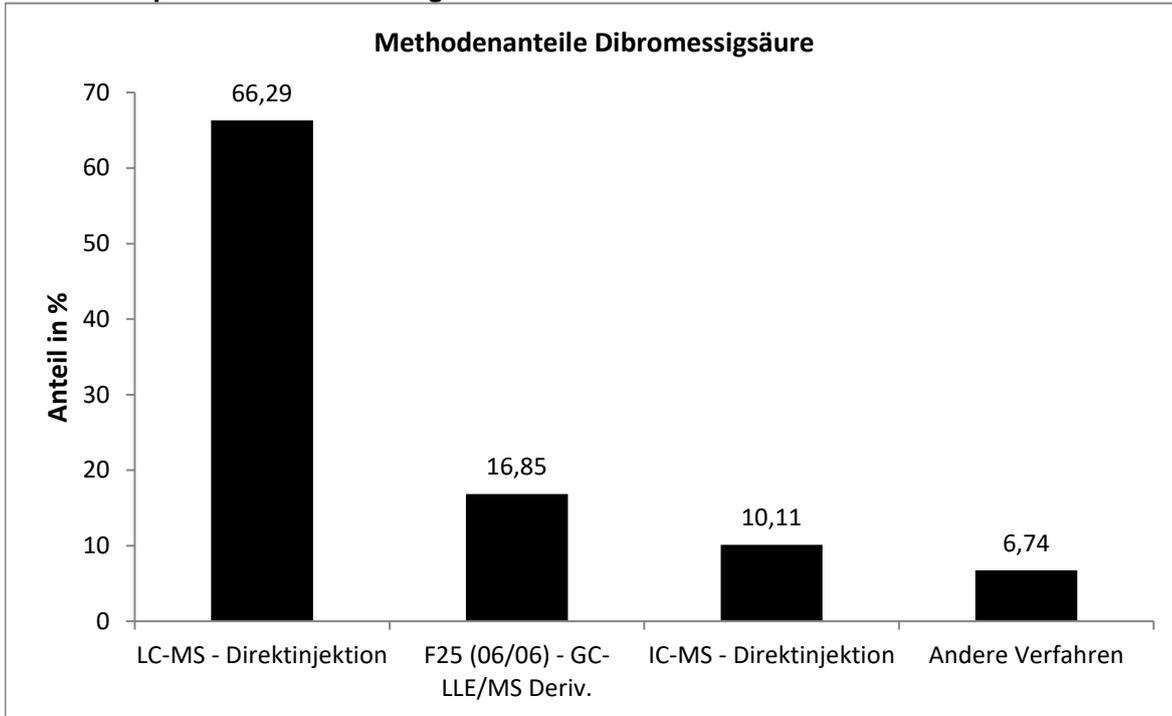
Relative Standardabweichung und Ausschlussgrenzen



Die mit der Q-Methode ermittelten relativen Standardabweichungen erreichten bei allen Konzentrationsniveaus die Obergrenze.



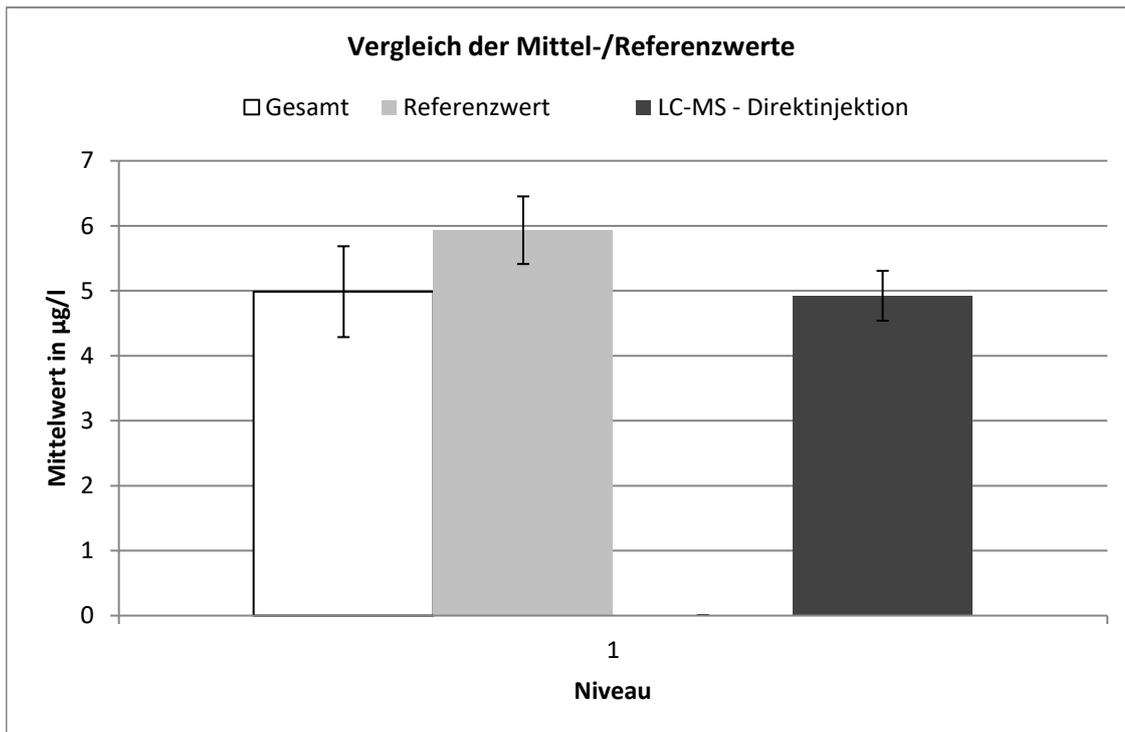
Methodenspezifische Auswertung

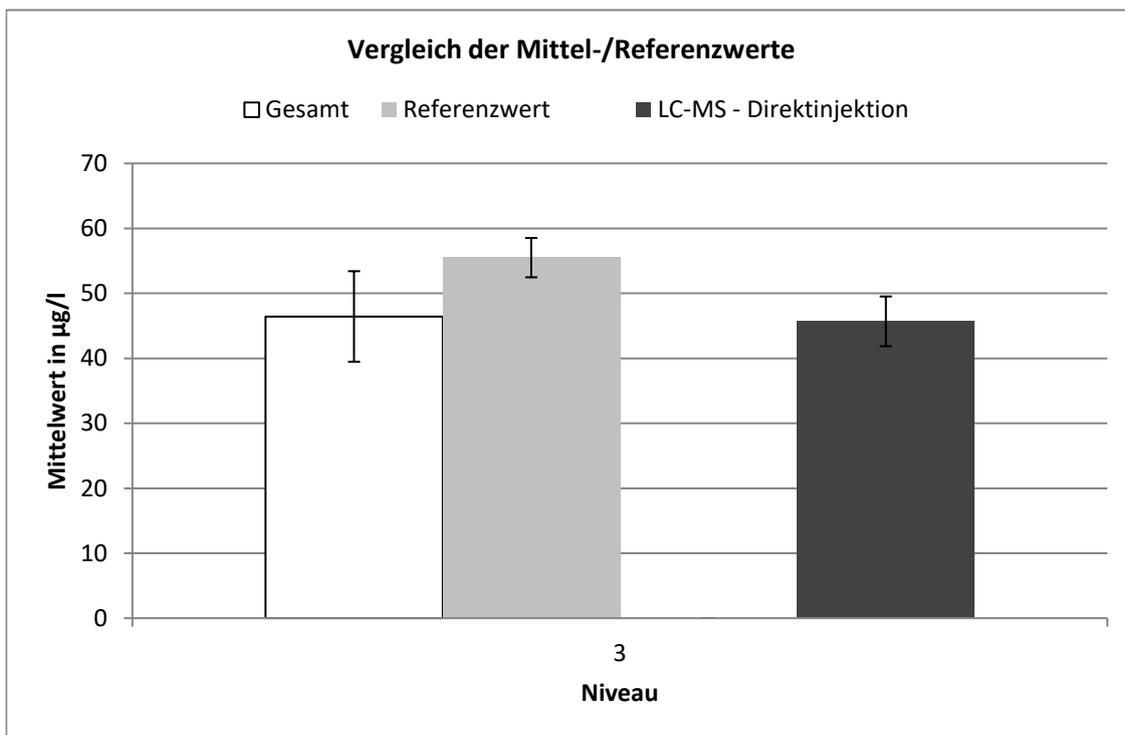
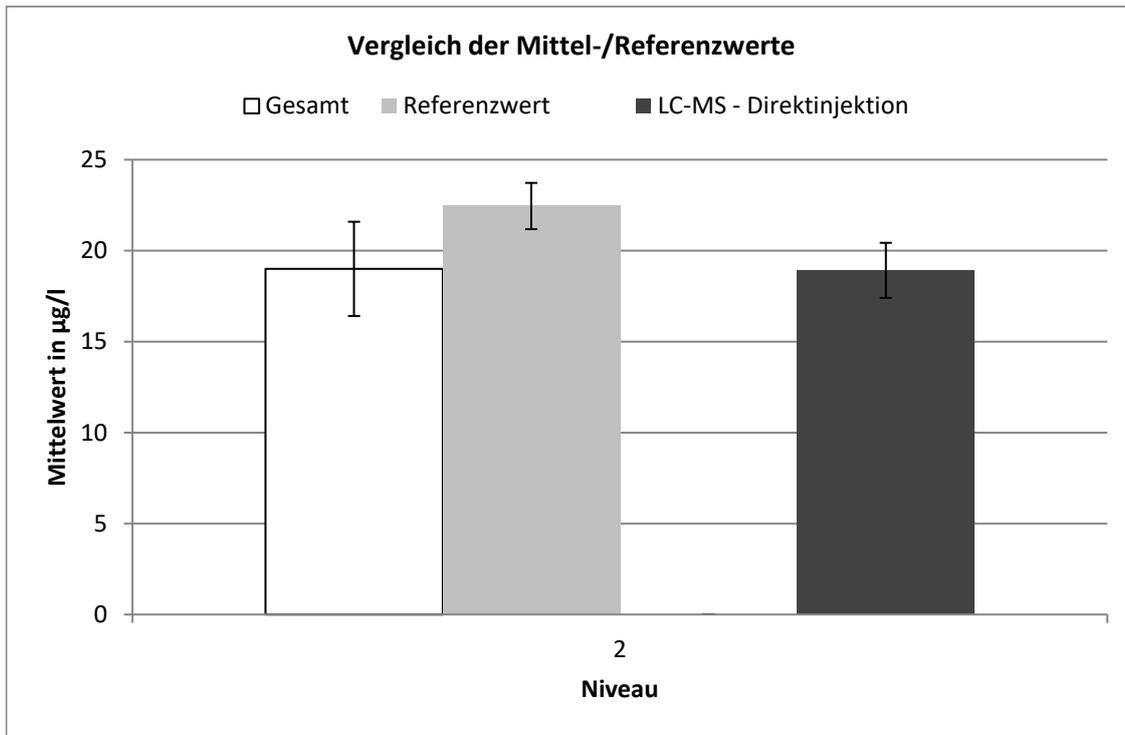


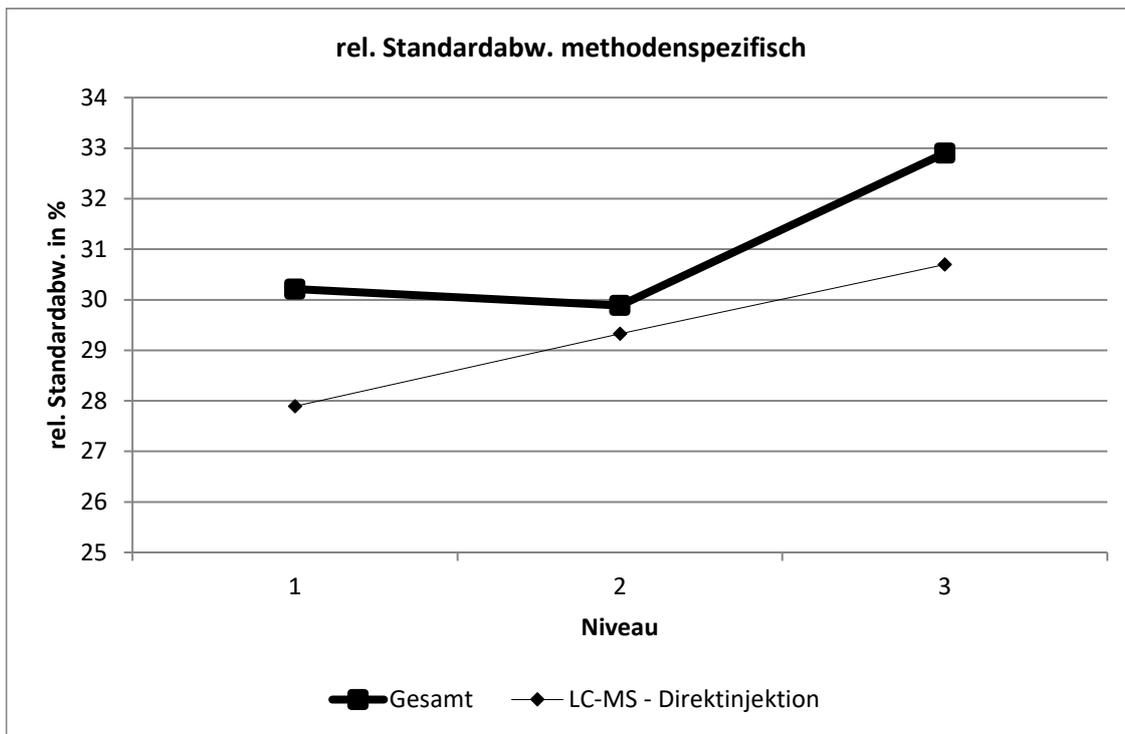
Die mit der LC-MS-Direktinjektion ermittelten Werte wiesen die engste statistische Verteilung auf.

Vergleich der Mittel- und Referenzwerte

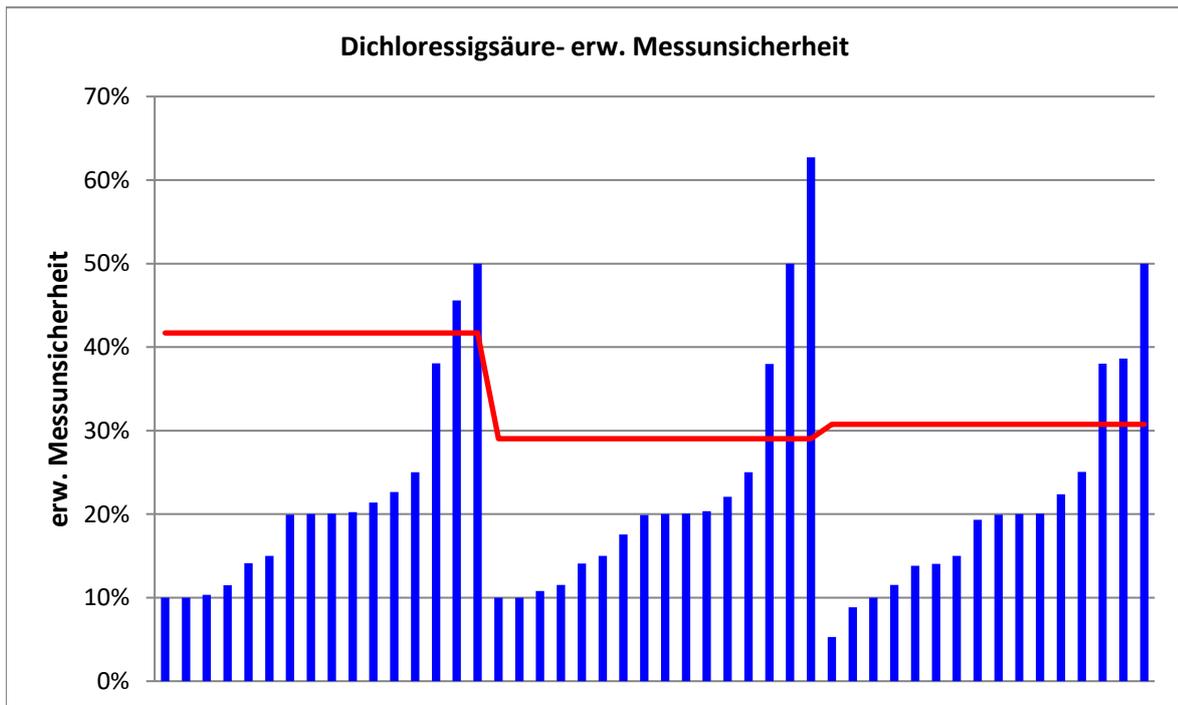
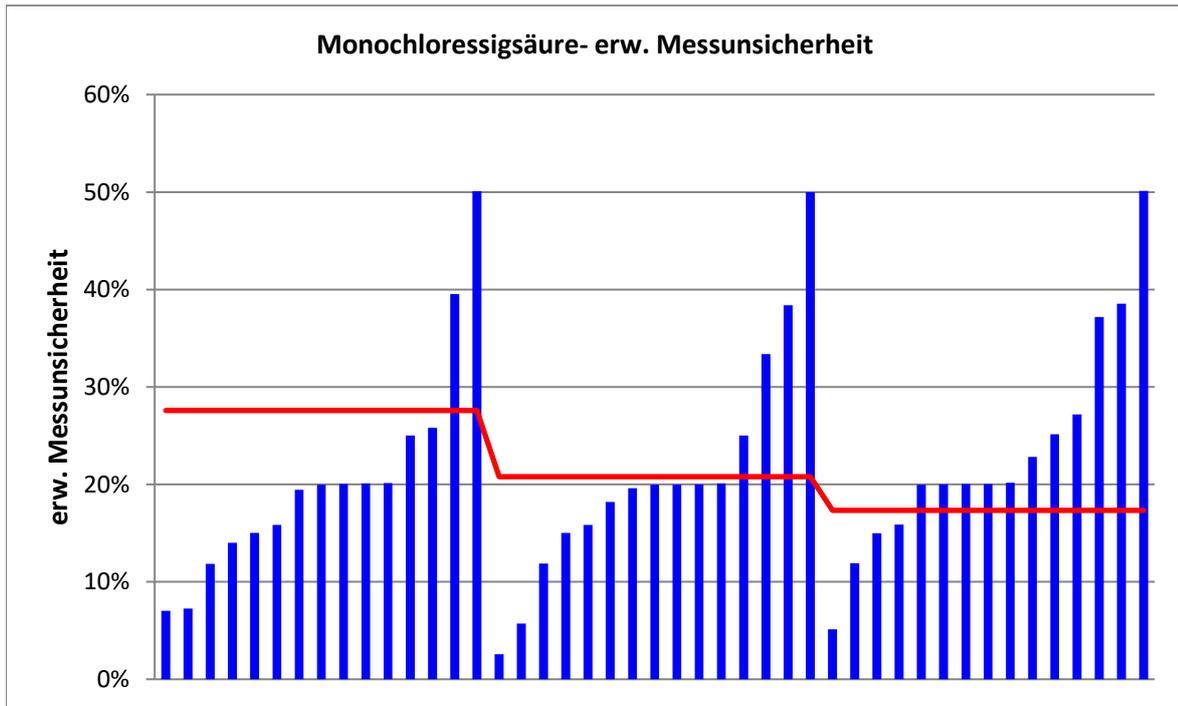
Niveau	Mittelwert [µg/l]			Referenzwert [µg/l]		
	Mittelwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]	Referenzwert [µg/l]	erw. Unsicherheit [µg/l]	erw. Unsicherheit [%]
1	4,986	0,699	14,0	5,932	0,520	8,8
2	19,00	2,59	13,6	22,45	1,27	5,7
3	46,43	6,97	15,0	55,49	3,03	5,5

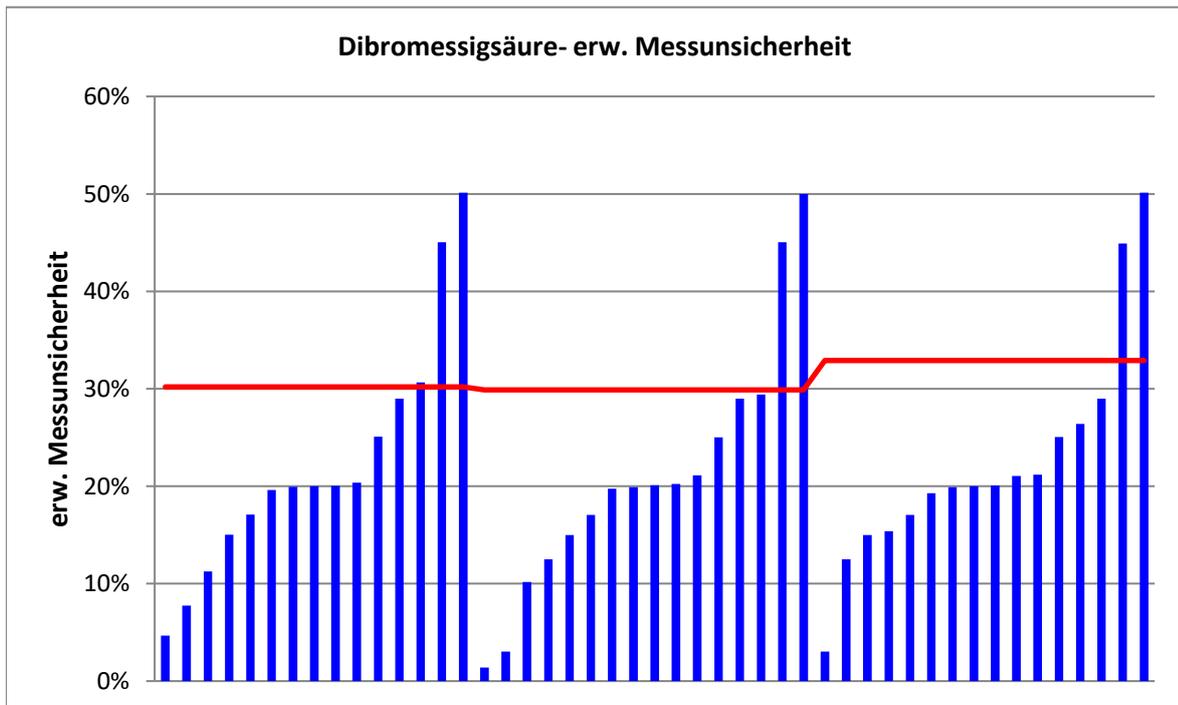
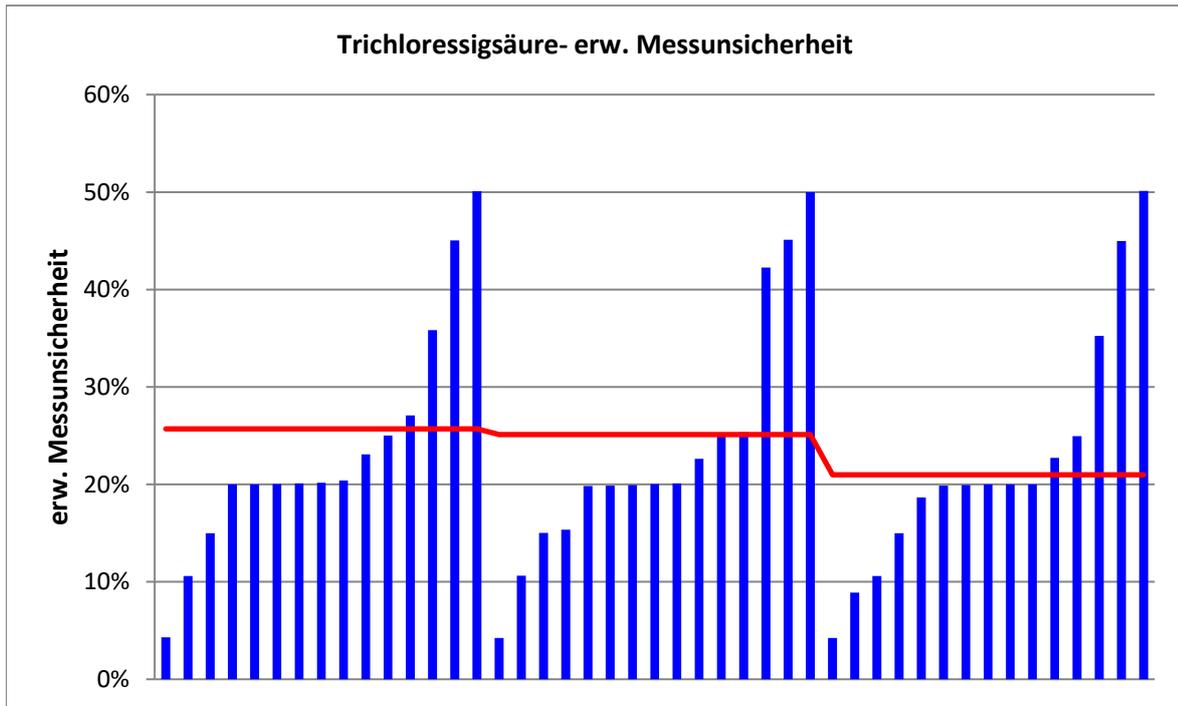






LC-MS - Direktinjektion										
Niveau	Robuster Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [$\mu\text{g/l}$]	Erw. Unsicherheit des Mittelwerts [%]	Robuste Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$]	Robuste Standardabweichung [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]	
1	4,92	0,384	7,796	1,373	27,9	20	3	0	15	
2	18,9	1,513	8	5,548	29,3	21	3	0	14,286	
3	45,7	3,826	8,373	14,02	30,7	21	2	0	9,5238	

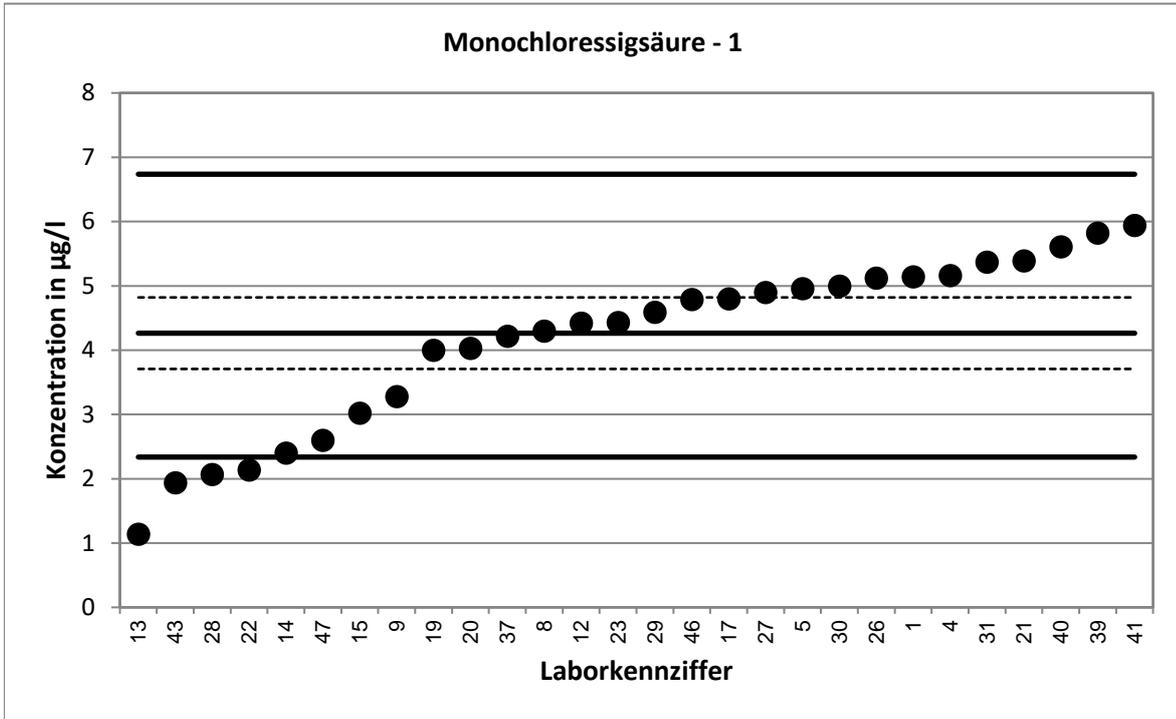




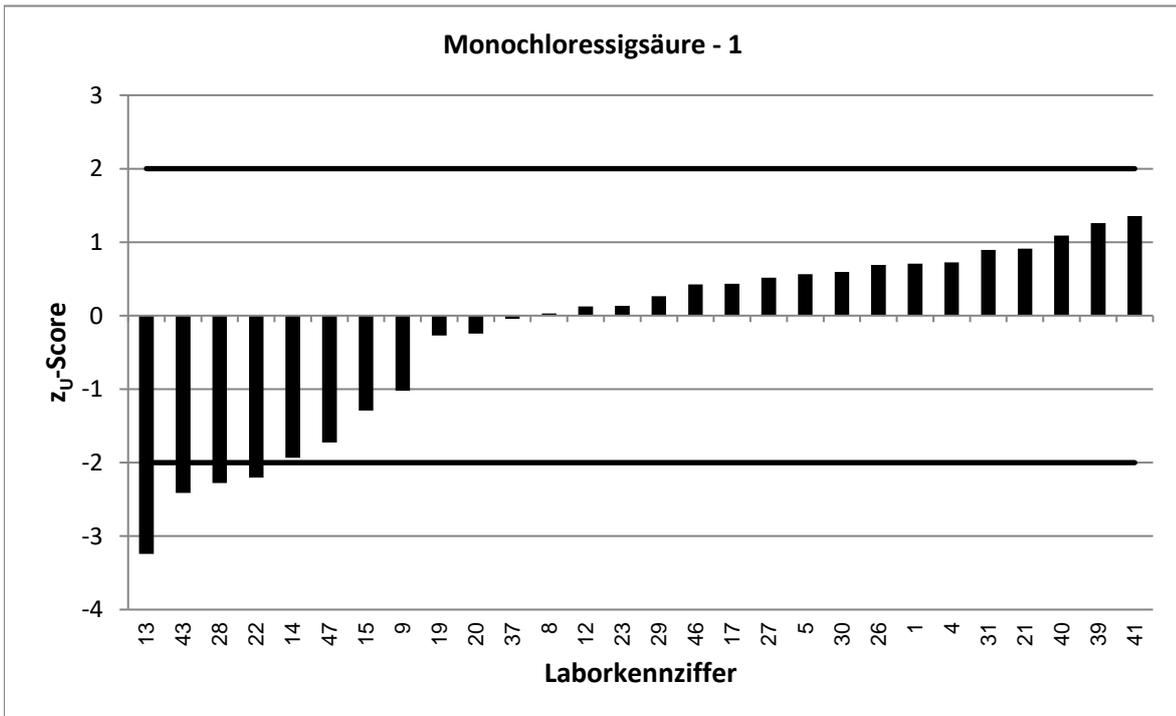
RV 7/23 - TW S11		Monochloressigsäure - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		4,264 \pm 0,556			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		6,736			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		2,337			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	5,14	1	1,5	0,7	e
4	5,16			0,7	e
5	4,96	1,28	1,0	0,6	e
8	4,3	1,7	0,0	0,0	e
9	3,28	0,66	-2,3	-1,0	e
12	4,42			0,1	e
13	1,14			-3,2	u
14	2,4			-1,9	e
15	3,02			-1,3	e
17	4,8	0,672	1,2	0,4	e
19	4,002			-0,3	e
20	4,03			-0,2	e
21	5,39	2,7	0,8	0,9	e
22	2,14	0,15	-7,4	-2,2	f
23	4,43	0,665	0,4	0,1	e
26	5,12			0,7	e
27	4,9	0,58	1,6	0,5	e
28	2,07	0,15	-7,6	-2,3	f
29	4,59			0,3	e
30	5	1,25	1,1	0,6	e
31	5,37	0,85	2,2	0,9	e
37	4,22			0,0	e
39	5,82			1,3	e
40	5,61	1,12	2,2	1,1	e
41	5,94			1,4	e
43	1,94	0,39	-6,8	-2,4	f
46	4,79			0,4	e
47	2,6	0,521	-4,4	-1,7	e

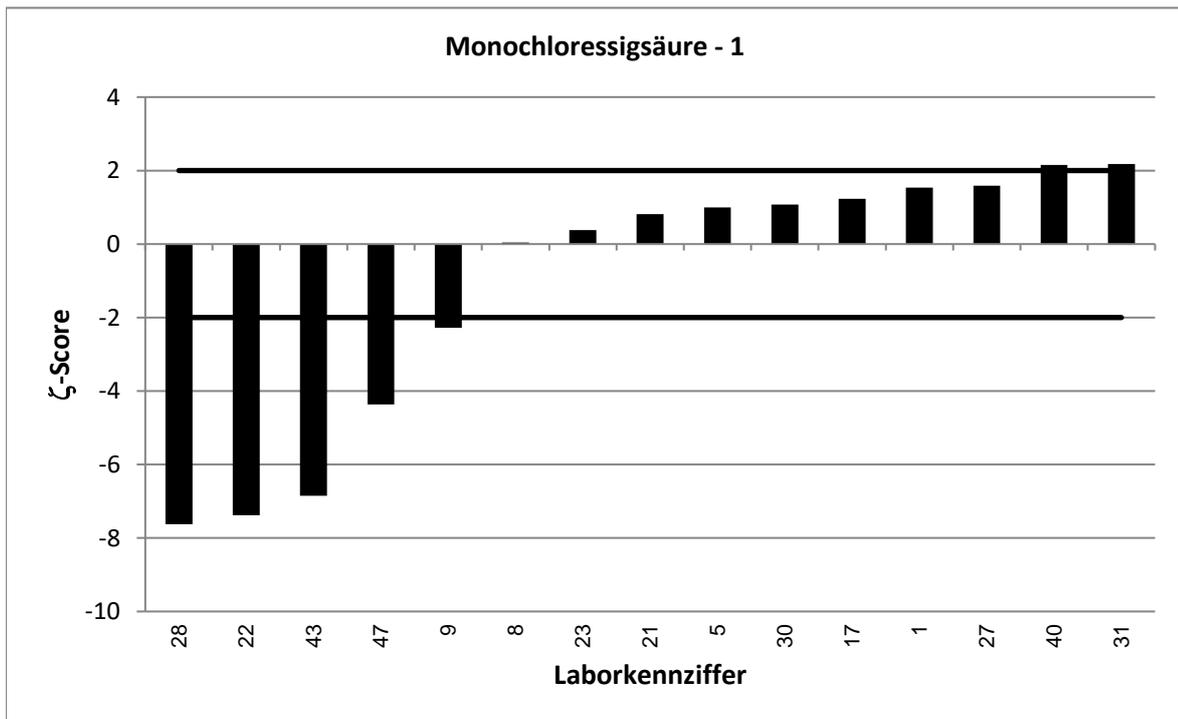
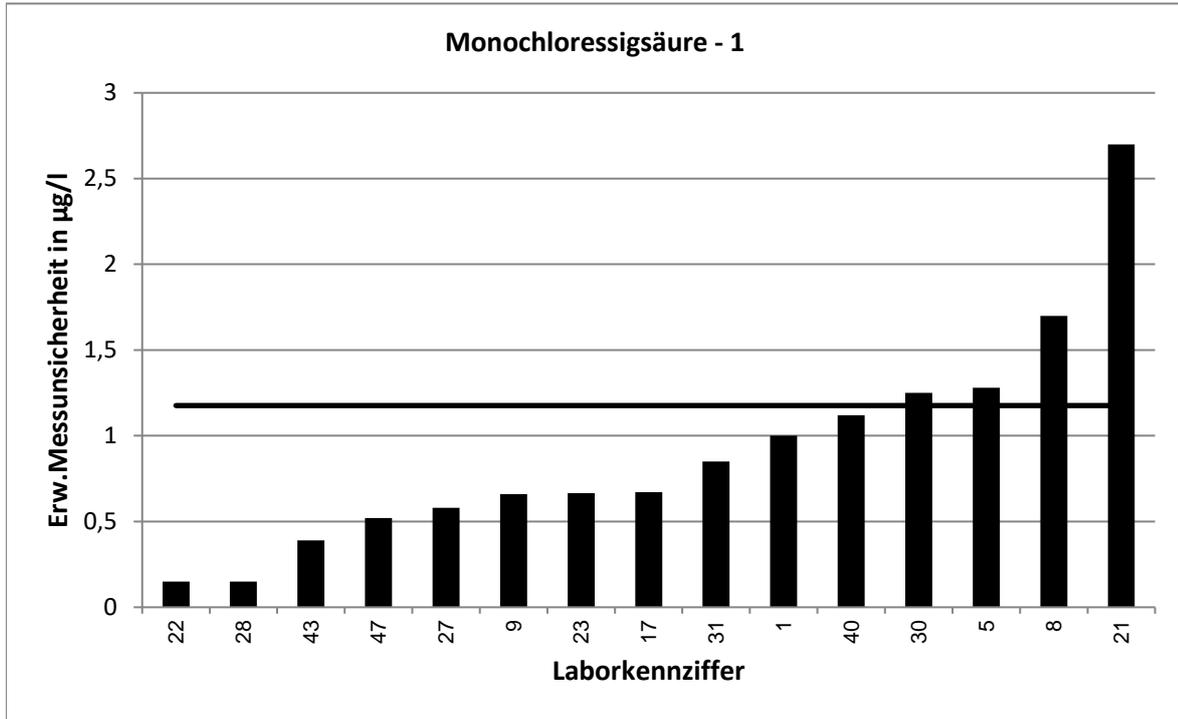
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.

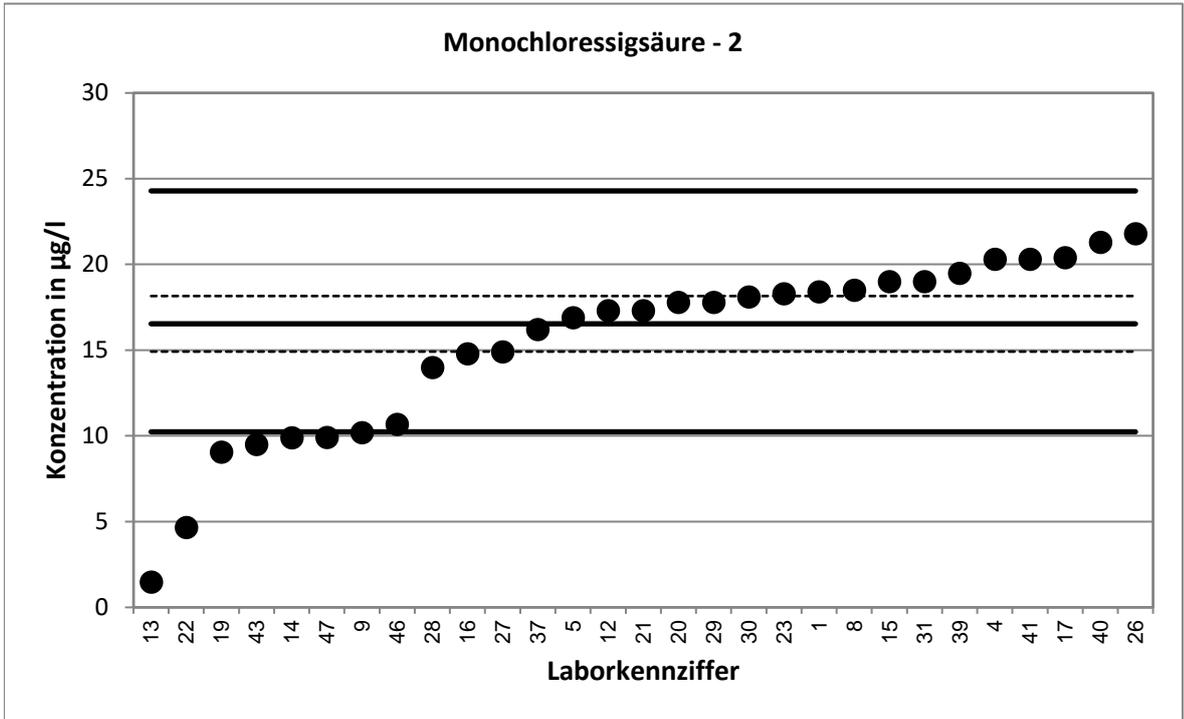




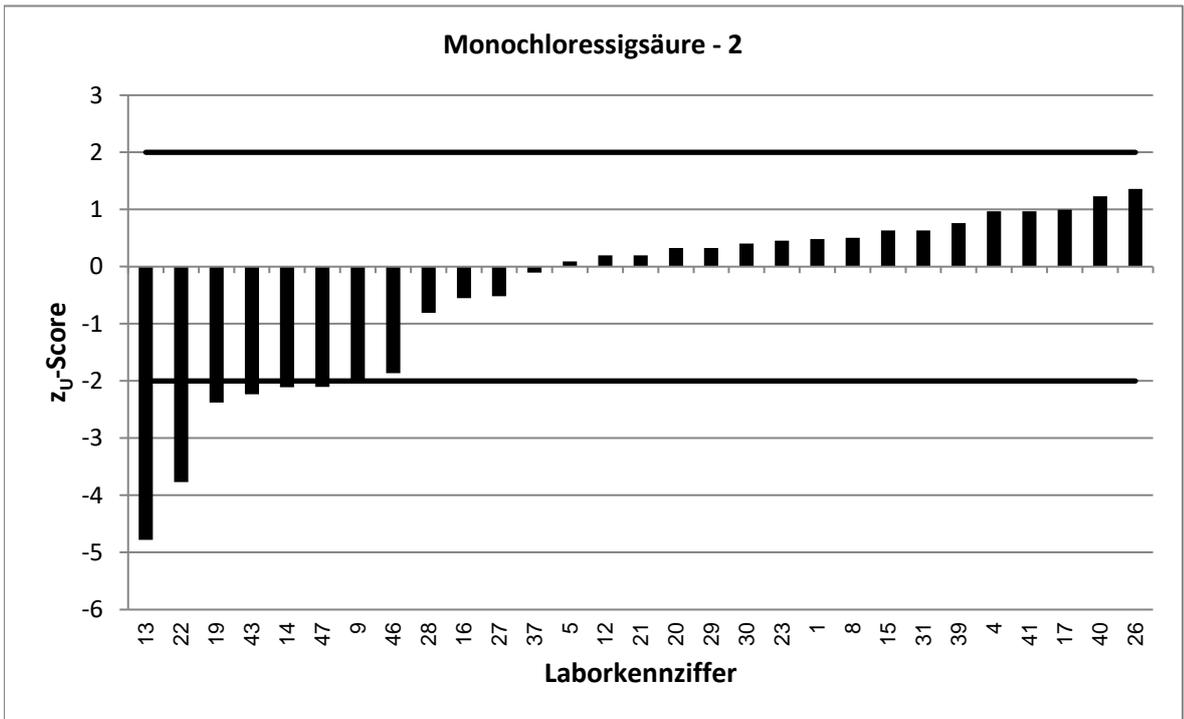
RV 7/23 - TW S11		Monochloressigsäure - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		16,54 \pm 1,62			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		24,29			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		10,24			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	18,4	3,7	0,9	0,5	e
4	20,3			1,0	e
5	16,9	5,64	0,1	0,1	e
8	18,5	7,1	0,5	0,5	e
9	10,2	2	-4,9	-2,0	e
12	17,3			0,2	e
13	1,48			-4,8	u
14	9,9			-2,1	f
15	19			0,6	e
16	14,8			-0,6	e
17	20,4	3,71	1,9	1,0	e
19	9,053			-2,4	f
20	17,8			0,3	e
21	17,3	8,65	0,2	0,2	e
22	4,66	0,12	-14,6	-3,8	u
23	18,3	2,75	1,1	0,5	e
26	21,8			1,4	e
27	14,9	1,77	-1,4	-0,5	e
28	14	0,8	-2,8	-0,8	e
29	17,8			0,3	e
30	18,1	4,53	0,6	0,4	e
31	19	3,01	1,4	0,6	e
37	16,21			-0,1	e
39	19,49			0,8	e
40	21,3	4,26	2,1	1,2	e
41	20,3			1,0	e
43	9,51	1,9	-5,6	-2,2	f
46	10,67			-1,9	e
47	9,91	1,98	-5,2	-2,1	f

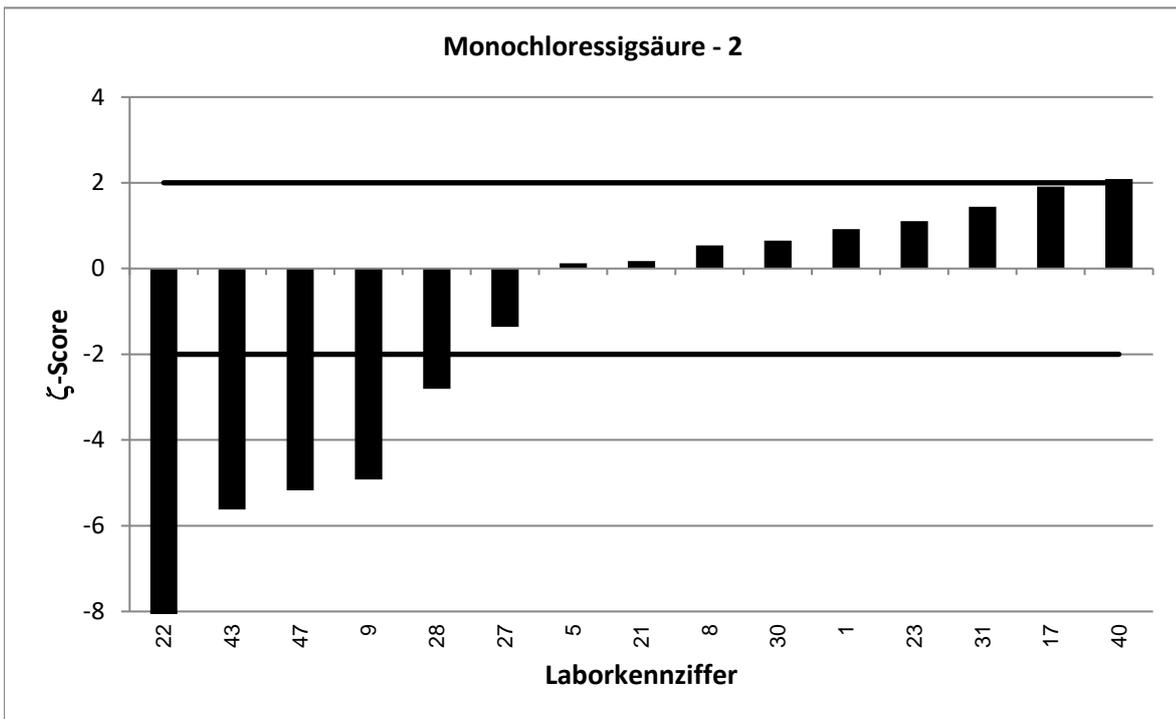
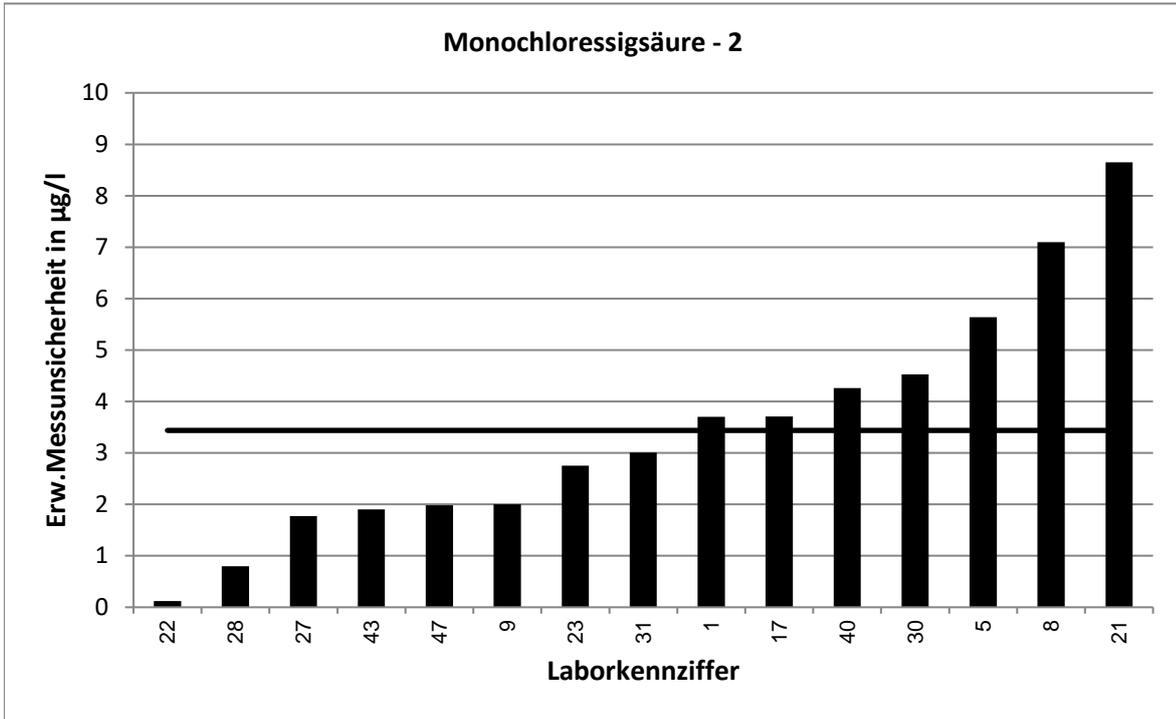
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.



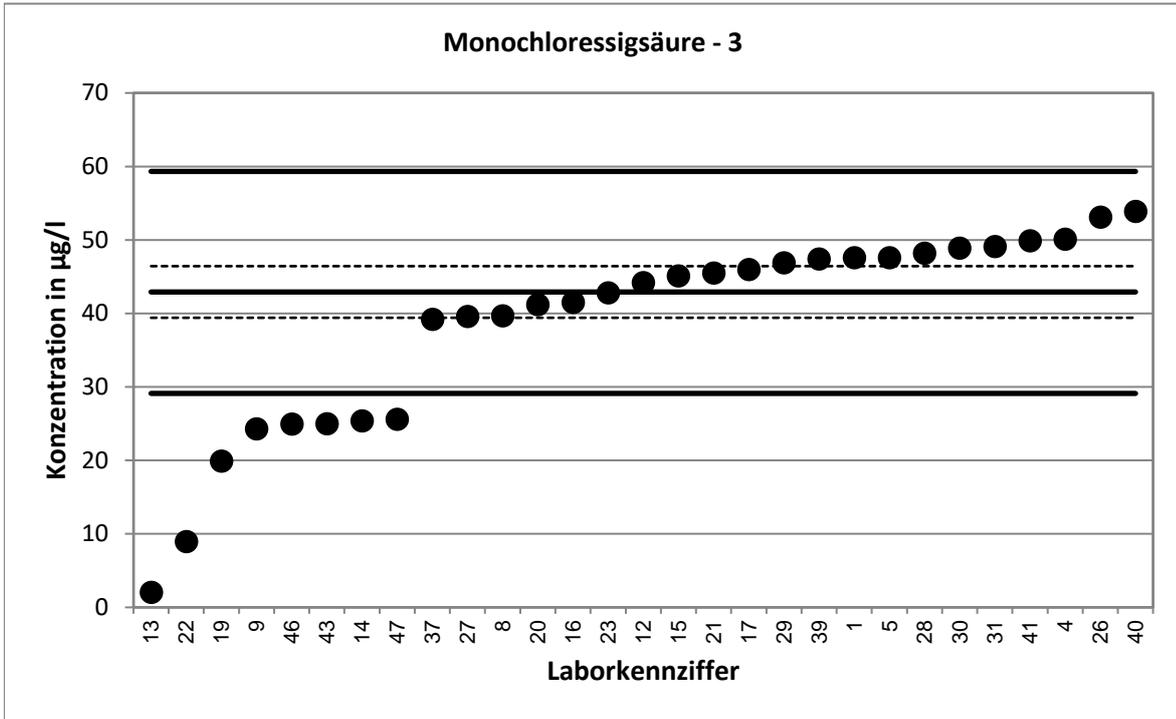


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.

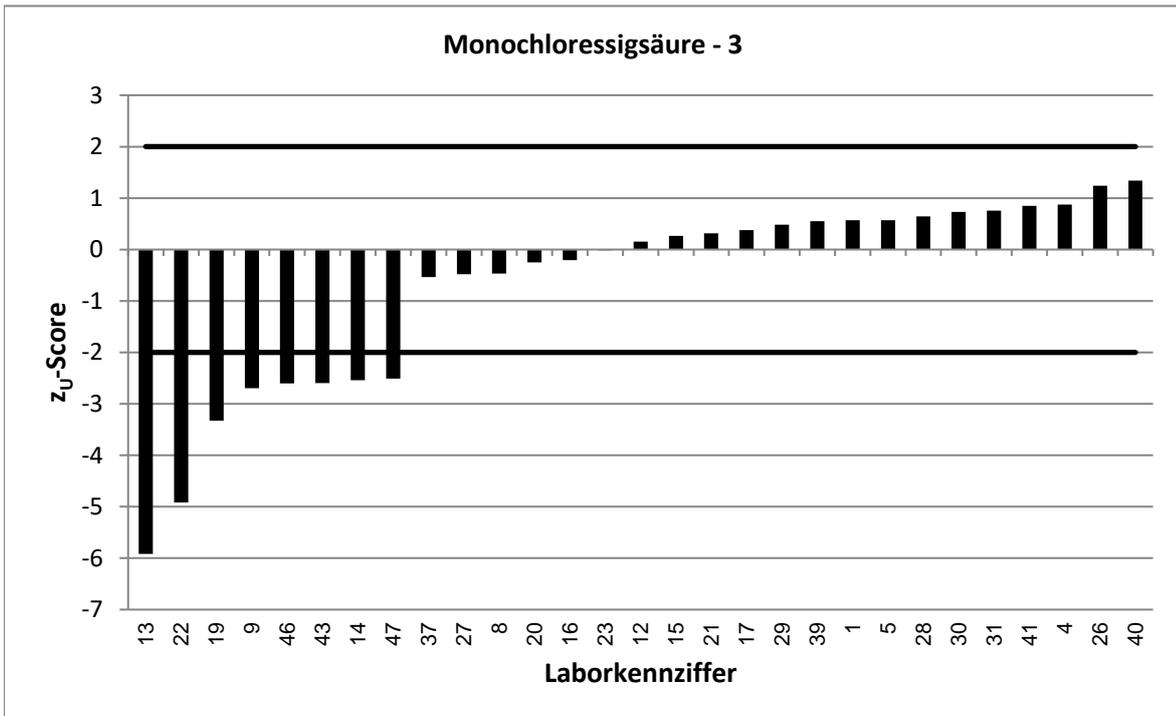
RV 7/23 - TW S11		Monochloressigsäure - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		42,92 \pm 3,51			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		59,32			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		29,12			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	47,6	9,5	0,9	0,6	e
4	50,1			0,9	e
5	47,6	17,7	0,5	0,6	e
8	39,7	15,3	-0,4	-0,5	e
9	24,3	4,9	-6,2	-2,7	f
12	44,2			0,2	e
13	2,07			-5,9	u
14	25,4			-2,5	f
15	45,1			0,3	e
16	41,5			-0,2	e
17	46	10,5	0,6	0,4	e
19	19,926			-3,3	u
20	41,2			-0,2	e
21	45,5	22,8	0,2	0,3	e
22	8,96	0,46	-19,2	-4,9	u
23	42,8	6,42	0,0	0,0	e
26	53,1			1,2	e
27	39,6	4,71	-1,1	-0,5	e
28	48,2	13,1	0,8	0,6	e
29	46,9			0,5	e
30	48,9	12,3	0,9	0,7	e
31	49,1	7,79	1,4	0,8	e
37	39,21			-0,5	e
39	47,44			0,6	e
40	53,9	10,8	1,9	1,3	e
41	49,9			0,9	e
43	25	5	-5,9	-2,6	f
46	24,97			-2,6	f
47	25,6	5,13	-5,6	-2,5	f

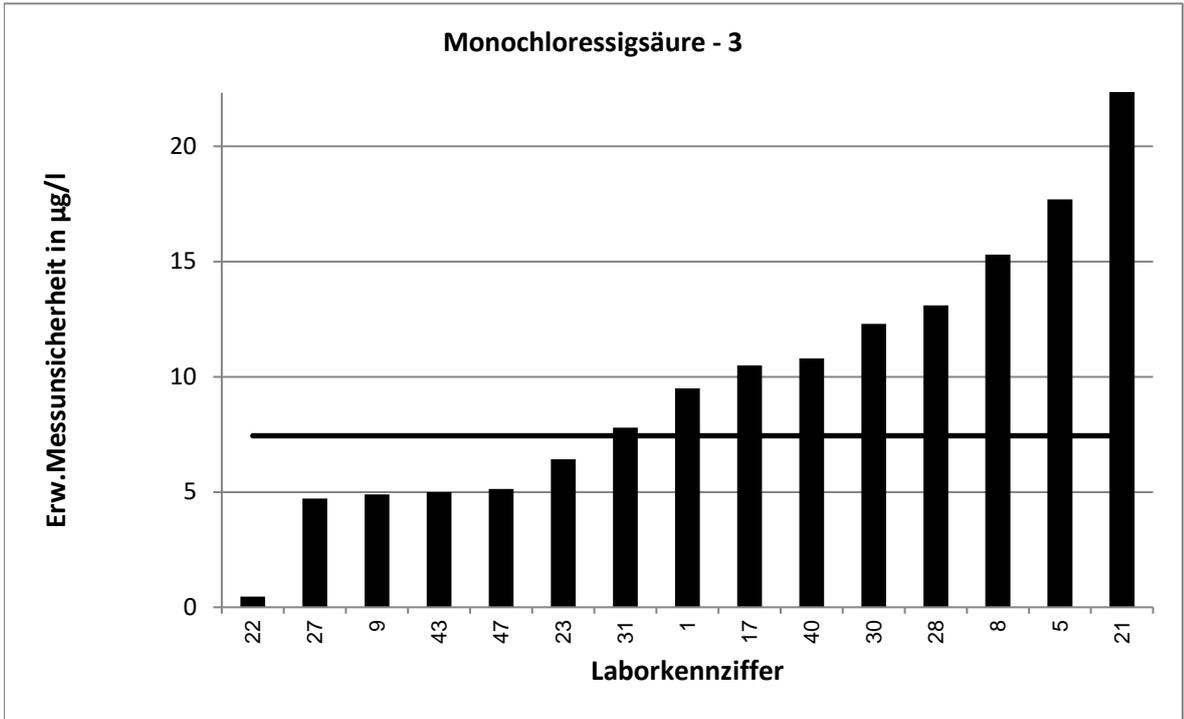
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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

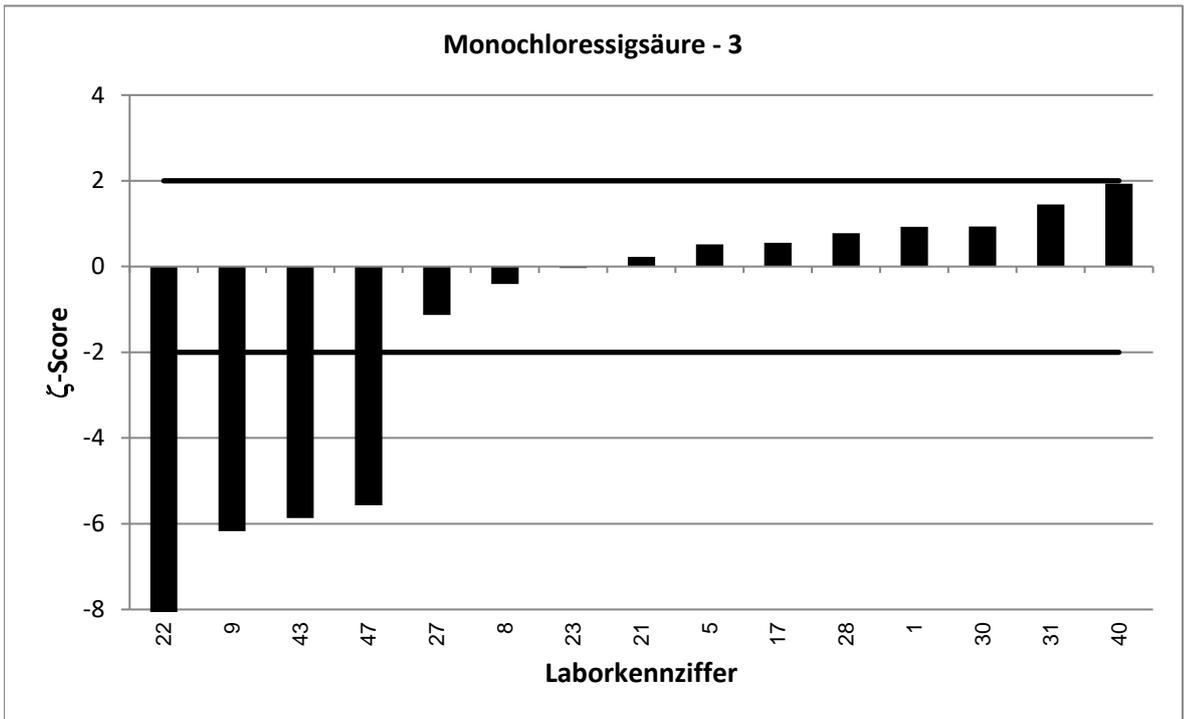


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.





Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.

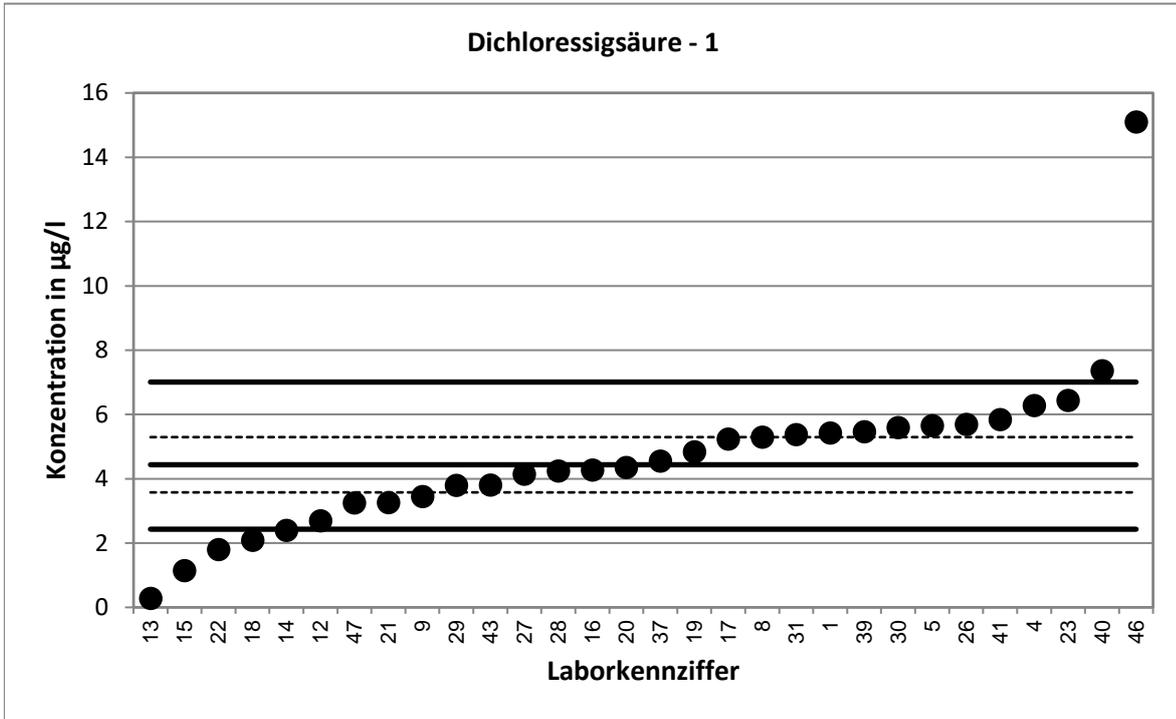


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.

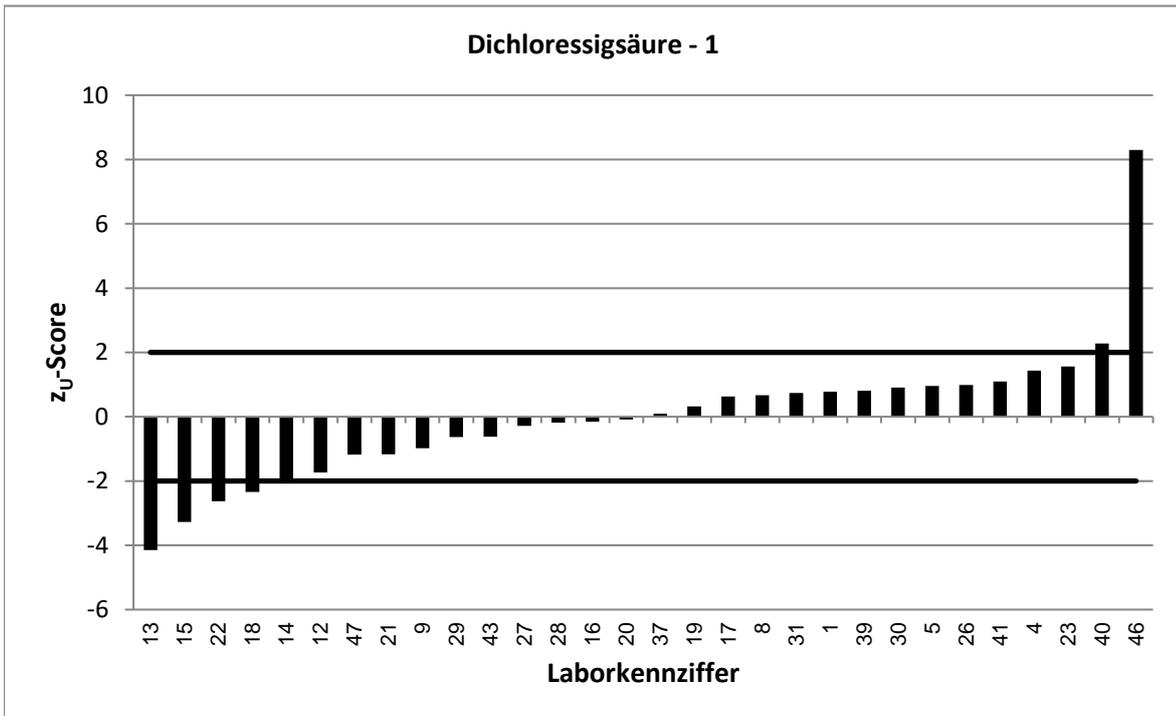
RV 7/23 - TW S11		Dichloressigsäure - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		4,436 \pm 0,859			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		7,008			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		2,431			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	5,43	1,1	1,4	0,8	e
4	6,28			1,4	e
5	5,66	2,58	0,9	1,0	e
8	5,3	1,2	1,2	0,7	e
9	3,45	0,69	-1,8	-1,0	e
12	2,7			-1,7	e
13	0,283			-4,1	u
14	2,4			-2,0	e
15	1,15			-3,3	u
16	4,28			-0,2	e
17	5,24	1,12	1,1	0,6	e
18	2,09	0,209	-5,3	-2,3	f
19	4,846			0,3	e
20	4,35			-0,1	e
21	3,26	1,63	-1,3	-1,2	e
22	1,8	0,18	-6,0	-2,6	f
23	6,44	0,966	3,1	1,6	e
26	5,7			1,0	e
27	4,15	0,477	-0,6	-0,3	e
28	4,25	0,44	-0,4	-0,2	e
29	3,8			-0,6	e
30	5,6	1,4	1,4	0,9	e
31	5,38	0,76	1,6	0,7	e
37	4,55			0,1	e
39	5,47			0,8	e
40	7,36	2,8	2,0	2,3	f
41	5,84			1,1	e
43	3,81	0,76	-1,1	-0,6	e
46	15,1			8,3	u
47	3,25	0,651	-2,2	-1,2	e

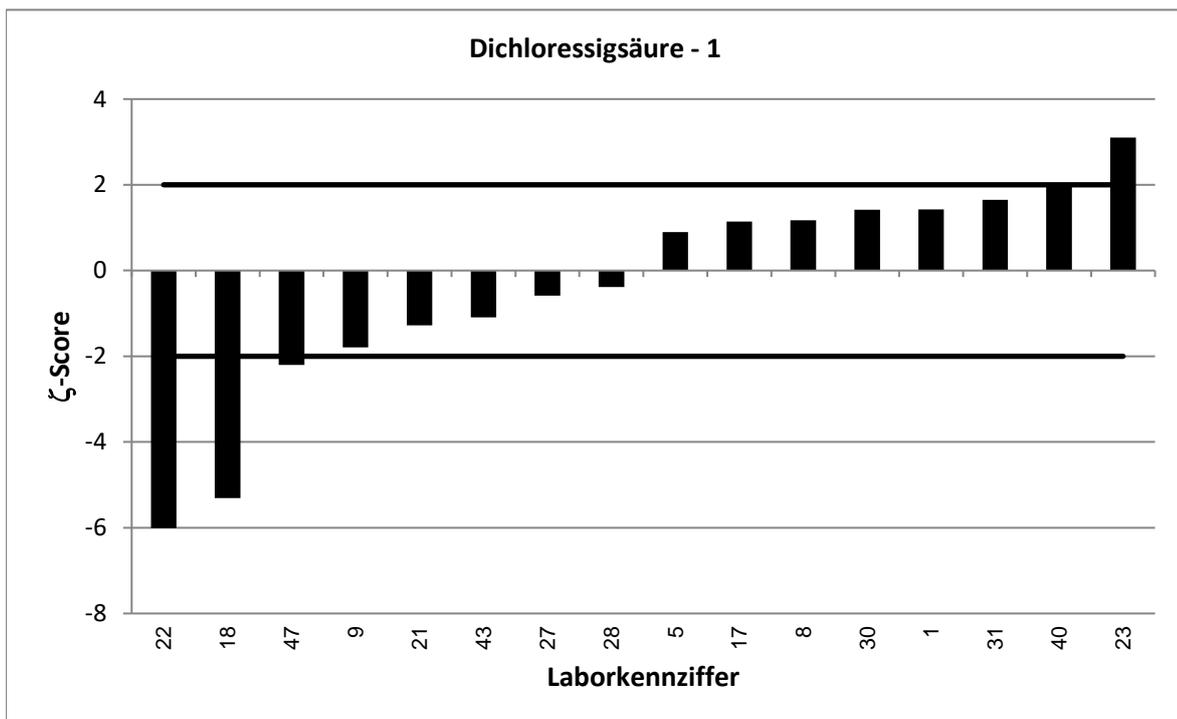
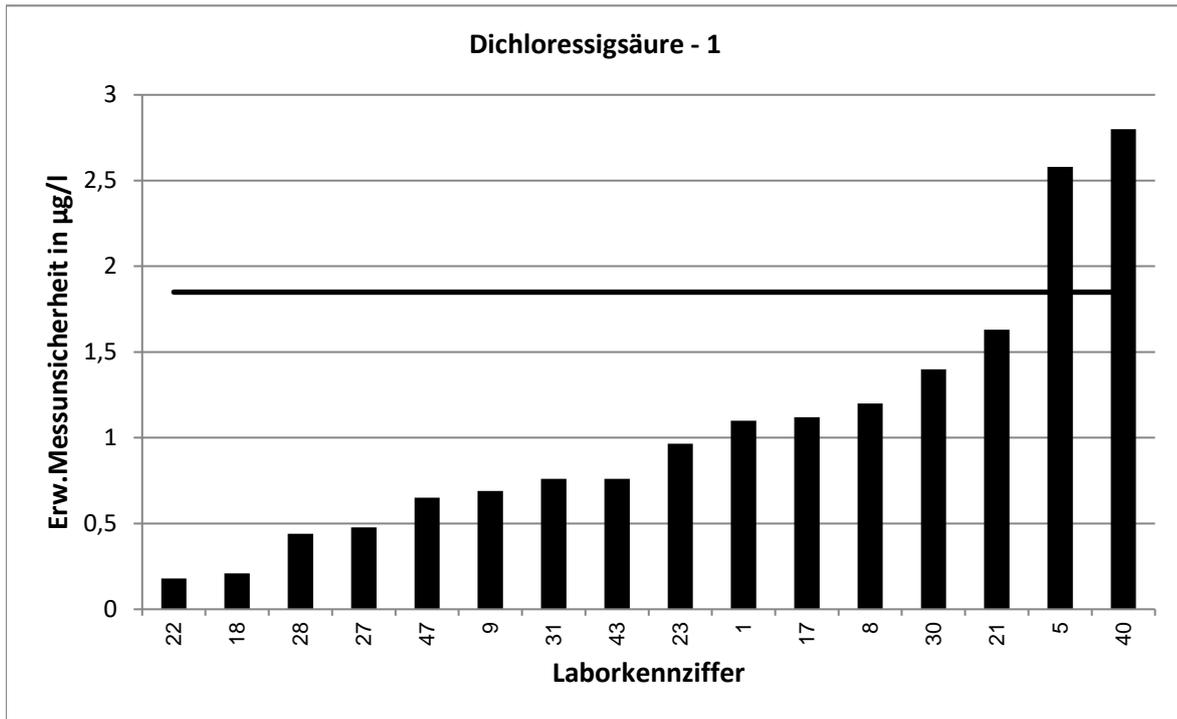
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.

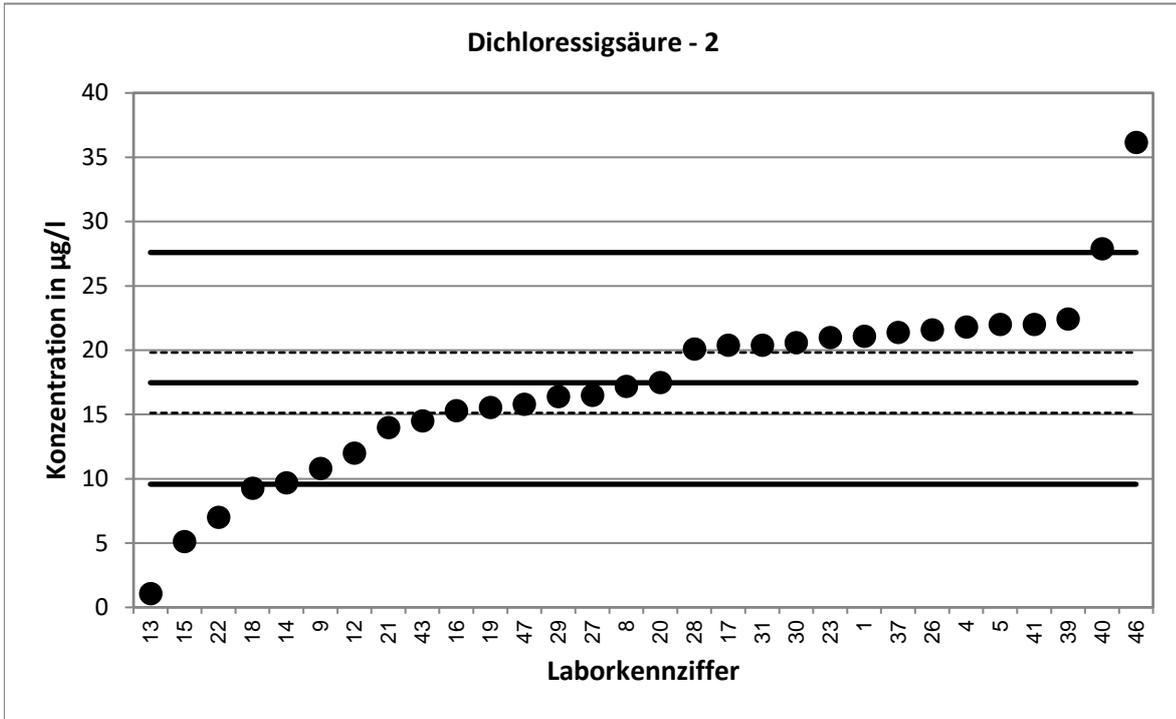




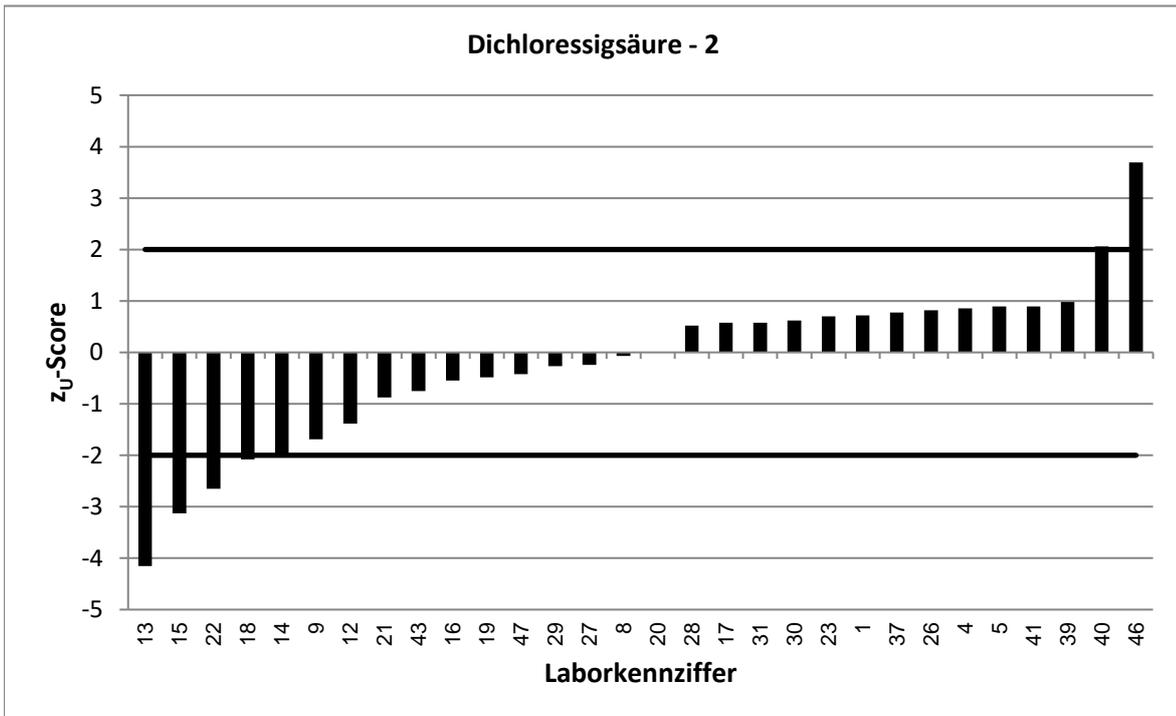
RV 7/23 - TW S11		Dichloressigsäure - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		17,47 \pm 2,35			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		27,59			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		9,574			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	21,1	4,2	1,5	0,7	e
4	21,8			0,9	e
5	22	13,8	0,6	0,9	e
8	17,2	3,8	-0,1	-0,1	e
9	10,8	2,2	-4,1	-1,7	e
12	12			-1,4	e
13	1,07			-4,2	u
14	9,7			-2,0	e
15	5,12			-3,1	u
16	15,3			-0,5	e
17	20,4	2,2	1,8	0,6	e
18	9,26	0,926	-6,5	-2,1	f
19	15,565			-0,5	e
20	17,5			0,0	e
21	14	7	-0,9	-0,9	e
22	7,01	0,7	-8,5	-2,6	f
23	21	3,15	1,8	0,7	e
26	21,6			0,8	e
27	16,5	1,9	-0,6	-0,2	e
28	20,1	3,53	1,2	0,5	e
29	16,4			-0,3	e
30	20,6	5,15	1,1	0,6	e
31	20,4	2,87	1,6	0,6	e
37	21,4			0,8	e
39	22,44			1,0	e
40	27,9	10,6	1,9	2,1	f
41	22			0,9	e
43	14,5	2,9	-1,6	-0,8	e
46	36,16			3,7	u
47	15,8	3,17	-0,8	-0,4	e

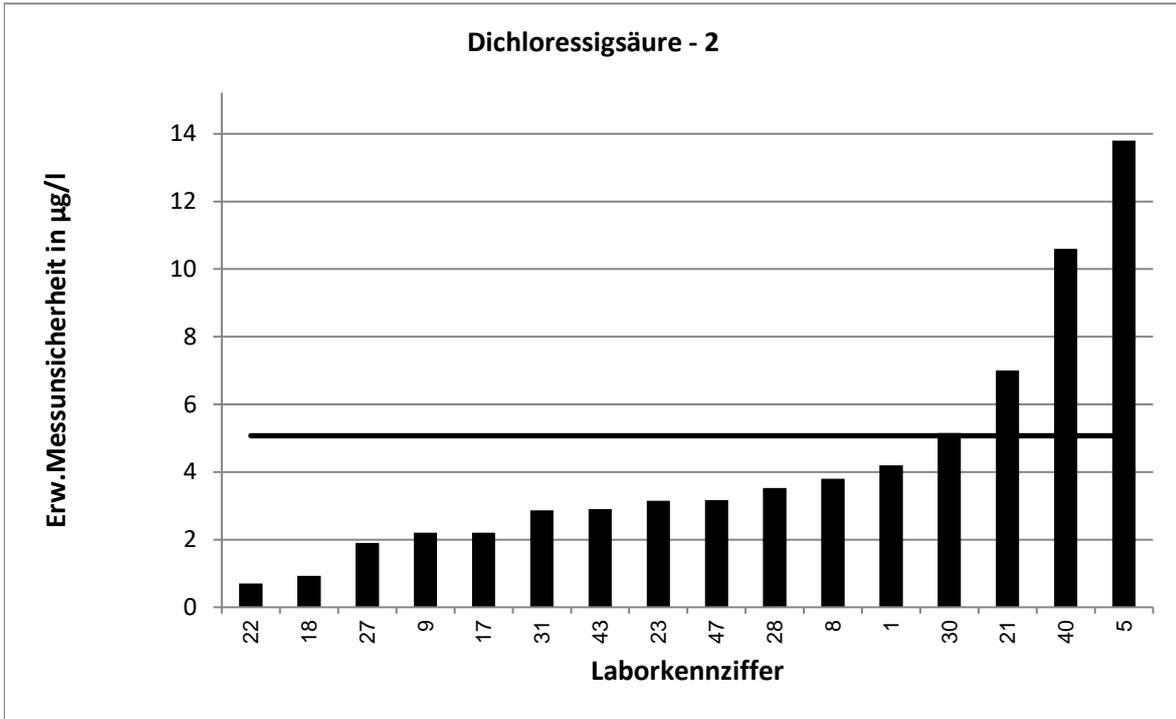
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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

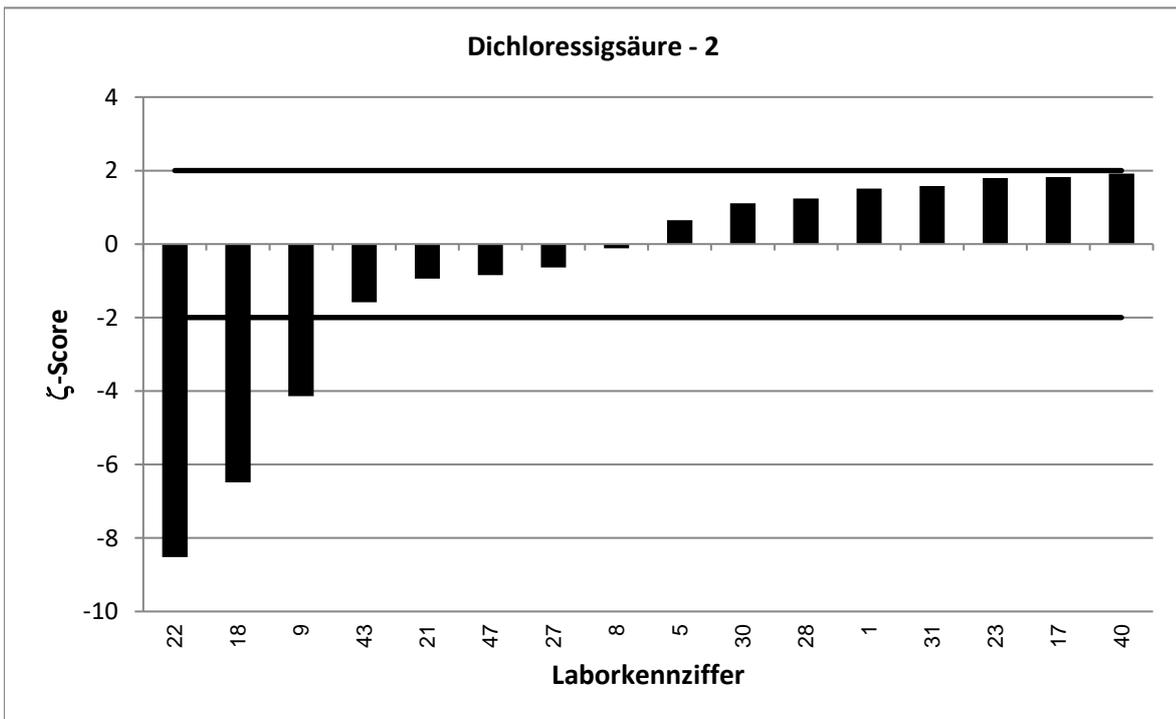


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.





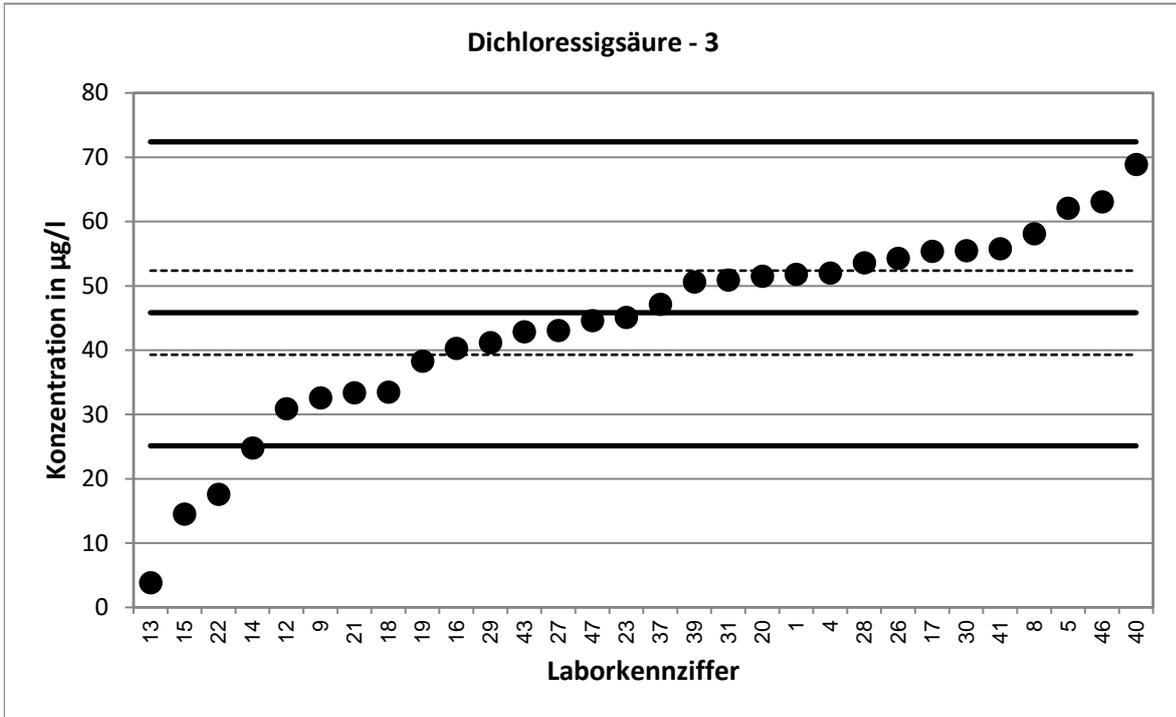
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



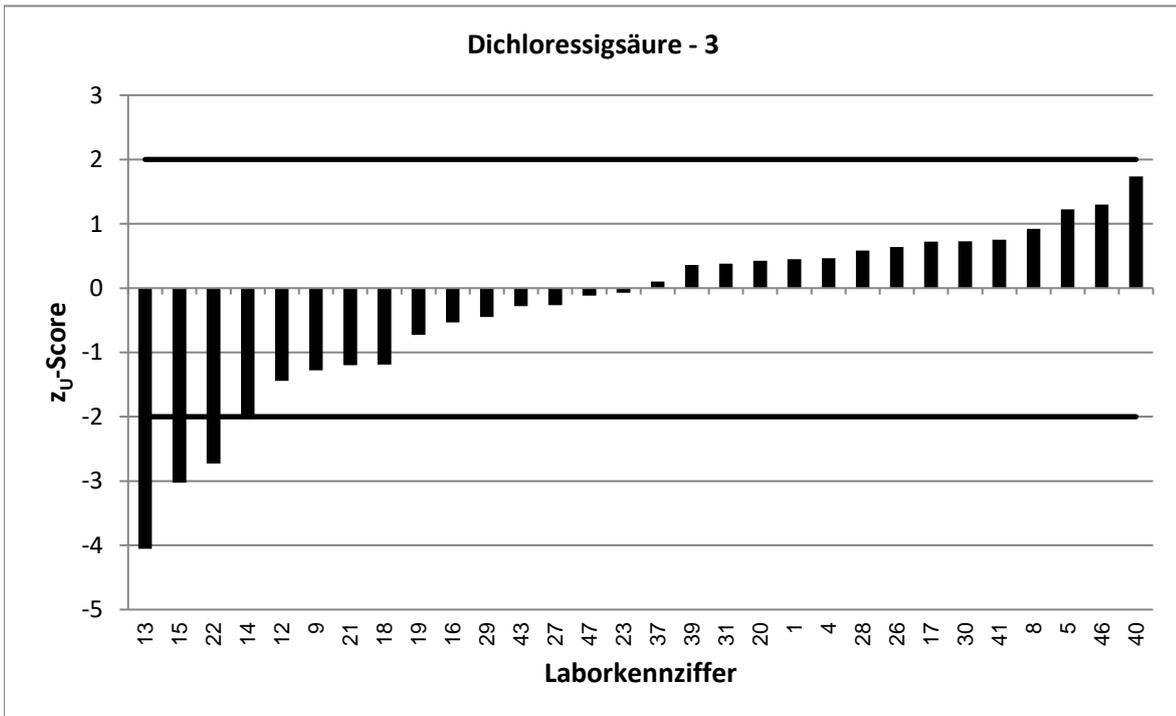
RV 7/23 - TW S11		Dichloressigsäure - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		45,83 \pm 6,54			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		72,4			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		25,12			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	51,8	10	1,0	0,4	e
4	52			0,5	e
5	62,1	24	1,3	1,2	e
8	58,1	13	1,7	0,9	e
9	32,6	6,5	-2,9	-1,3	e
12	30,9			-1,4	e
13	3,85			-4,1	u
14	24,8			-2,0	e
15	14,5			-3,0	u
16	40,3			-0,5	e
17	55,4	4,91	2,3	0,7	e
18	33,5	3,35	-3,4	-1,2	e
19	38,308			-0,7	e
20	51,5			0,4	e
21	33,4	16,7	-1,4	-1,2	e
22	17,6	0,93	-8,5	-2,7	f
23	45,1	6,77	-0,2	-0,1	e
26	54,3			0,6	e
27	43,1	4,96	-0,7	-0,3	e
28	53,6	7,4	1,6	0,6	e
29	41,2			-0,4	e
30	55,5	13,9	1,3	0,7	e
31	50,9	7,14	1,0	0,4	e
37	47,16			0,1	e
39	50,63			0,4	e
40	68,9	26,2	1,7	1,7	e
41	55,8			0,8	e
43	42,9	8,6	-0,5	-0,3	e
46	63,11			1,3	e
47	44,6	8,92	-0,2	-0,1	e

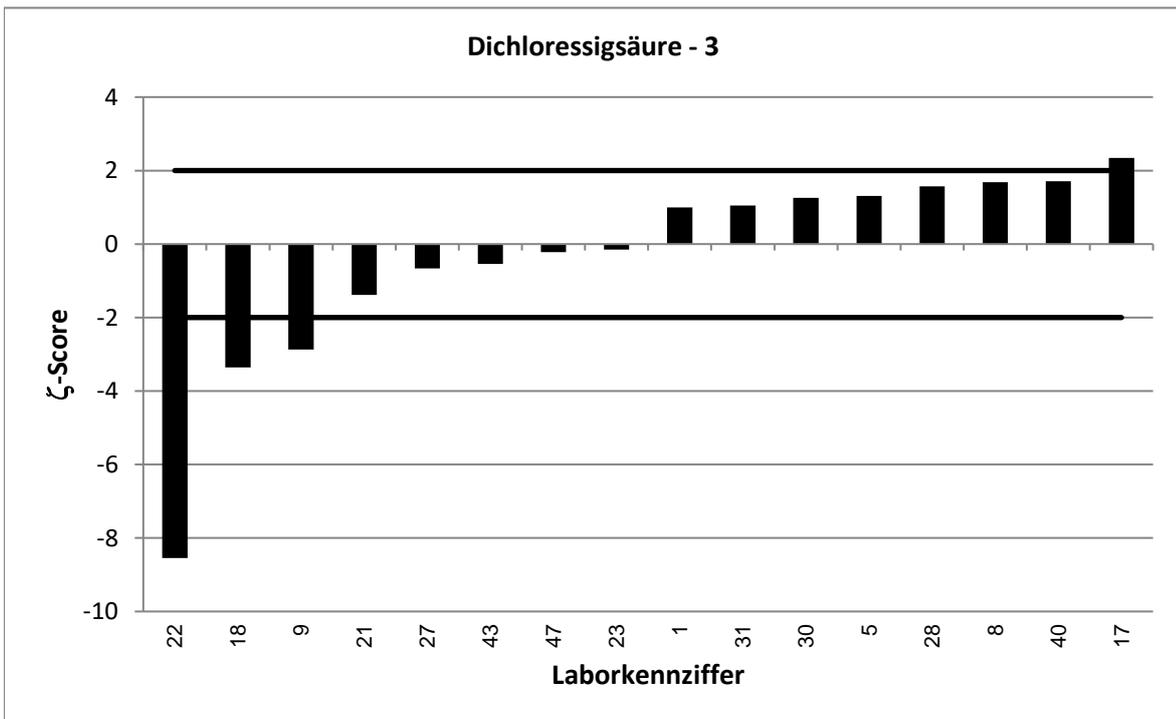
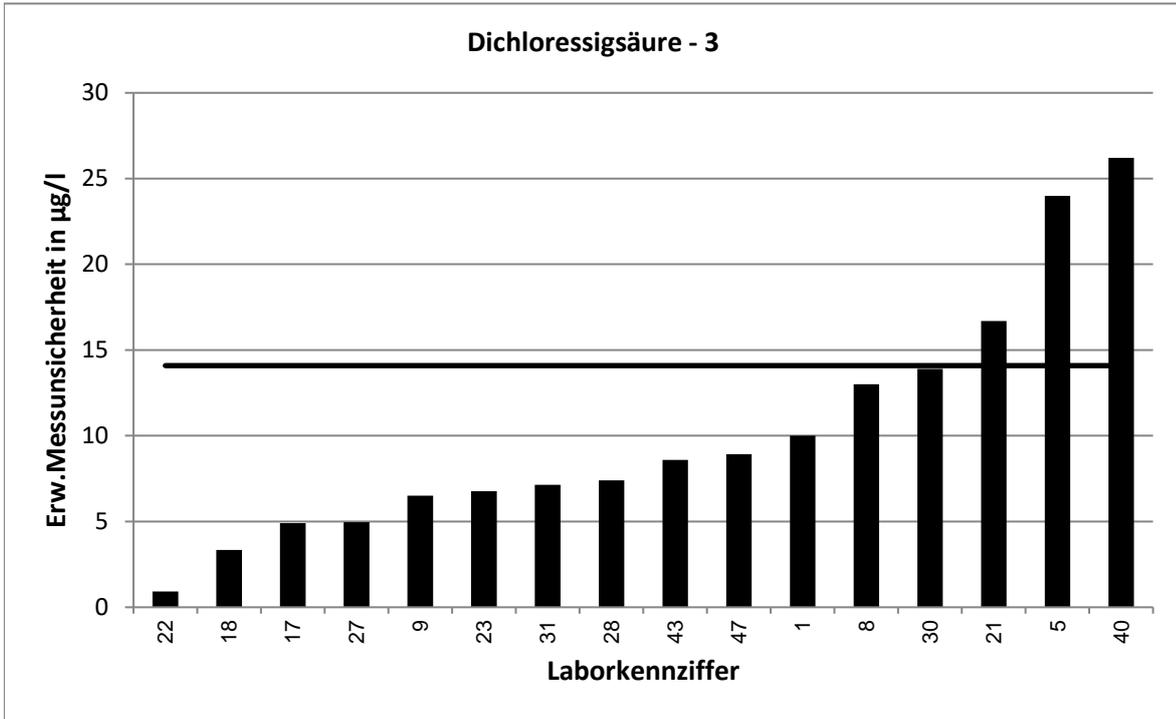
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.

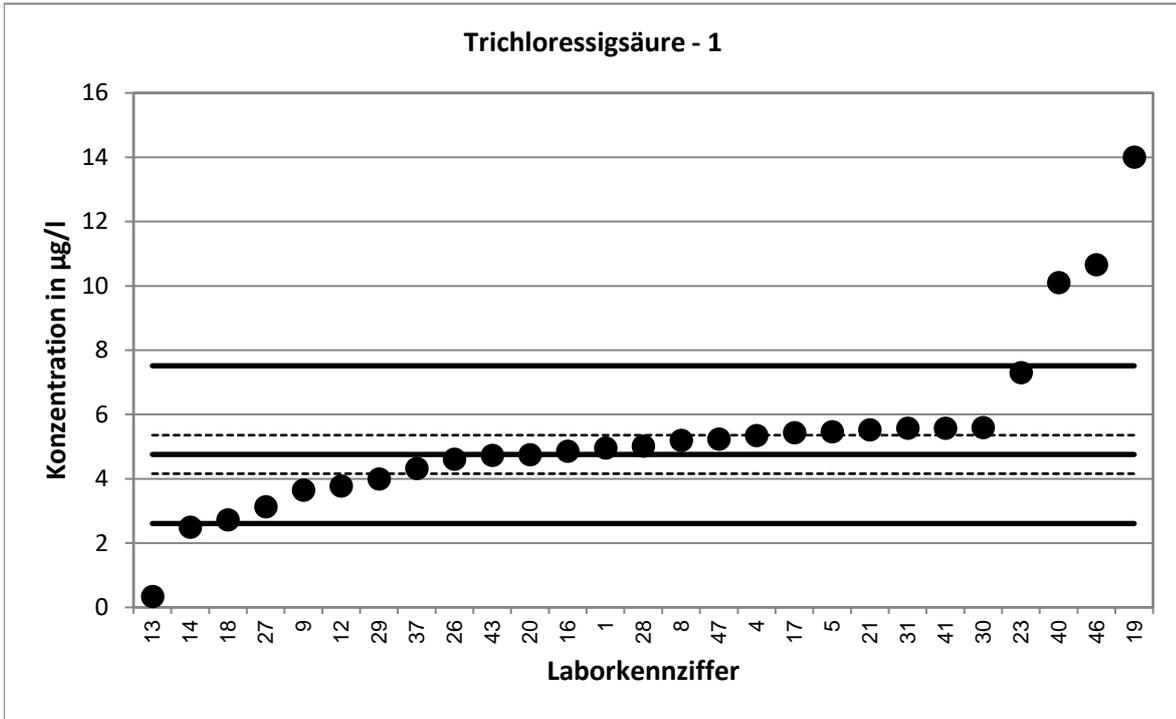




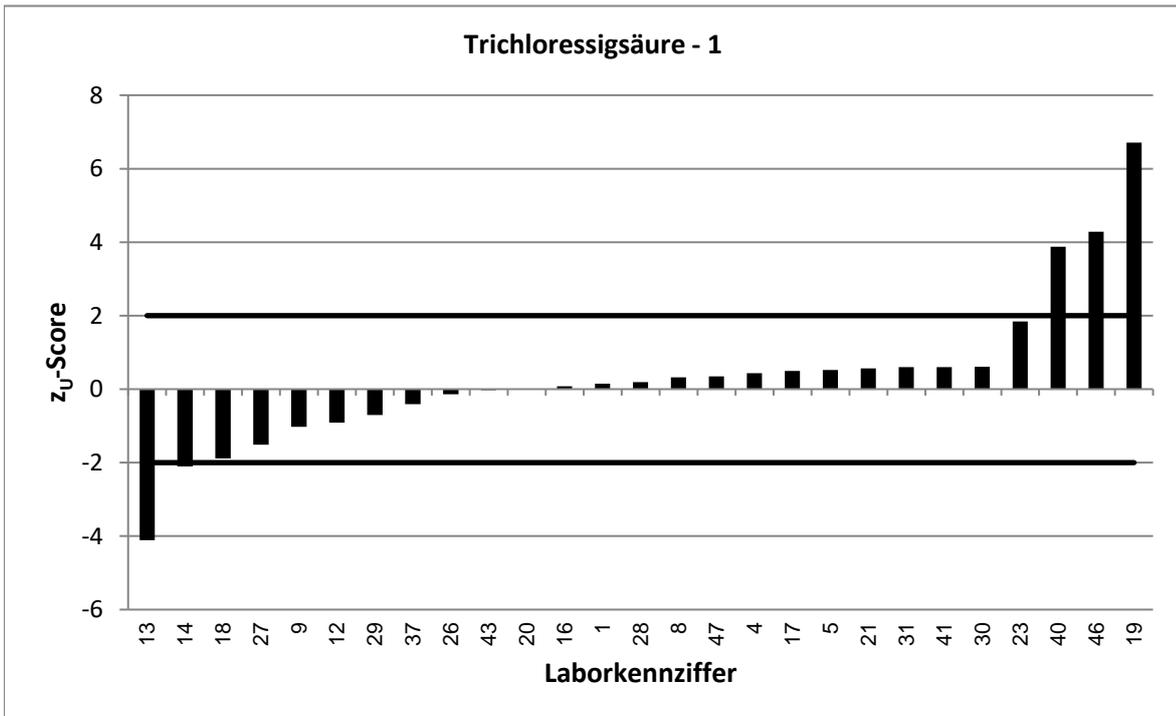
RV 7/23 - TW S11		Trichloressigsäure - 1			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		4,756 \pm 0,599			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		7,514			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		2,607			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	4,96	1	0,3	0,1	e
4	5,35			0,4	e
5	5,47	1,96	0,7	0,5	e
8	5,2	1,2	0,7	0,3	e
9	3,65	0,73	-2,3	-1,0	e
12	3,78			-0,9	e
13	0,343			-4,1	u
14	2,5			-2,1	f
16	4,86			0,1	e
17	5,44	1,11	1,1	0,5	e
18	2,73	0,409	-5,6	-1,9	e
19	14,007			6,7	u
20	4,75			0,0	e
21	5,53	2,77	0,5	0,6	e
23	7,3	1,46	3,2	1,8	e
26	4,61			-0,1	e
27	3,13	0,332	-4,7	-1,5	e
28	5,02	1,36	0,4	0,2	e
29	4			-0,7	e
30	5,6	1,4	1,1	0,6	e
31	5,58	0,24	2,6	0,6	e
37	4,32			-0,4	e
40	10,1	4,55	2,3	3,9	u
41	5,58			0,6	e
43	4,73	0,95	0,0	0,0	e
46	10,66			4,3	u
47	5,24	1,05	0,8	0,4	e

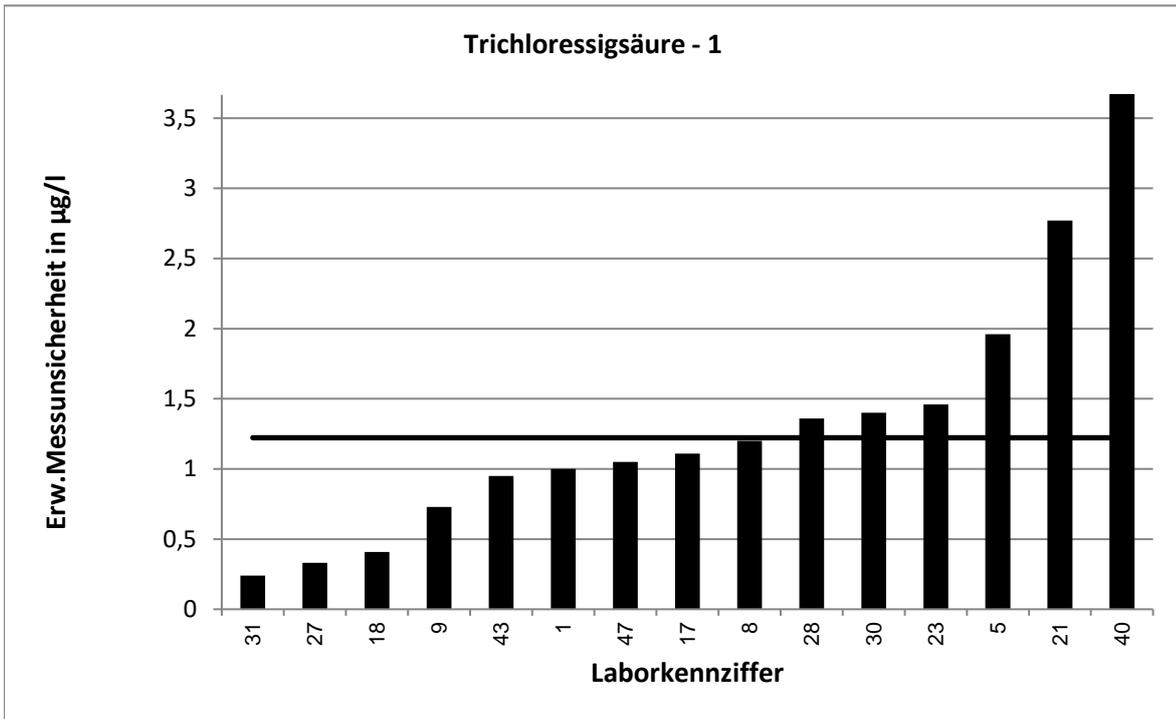
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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

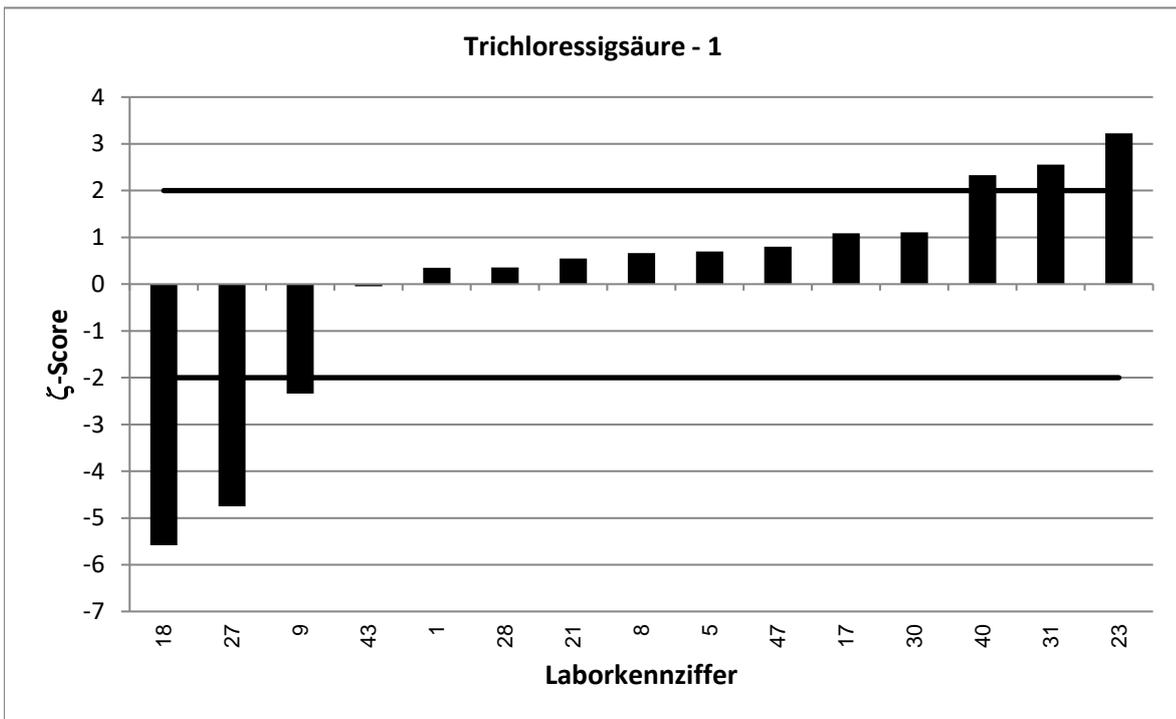


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.





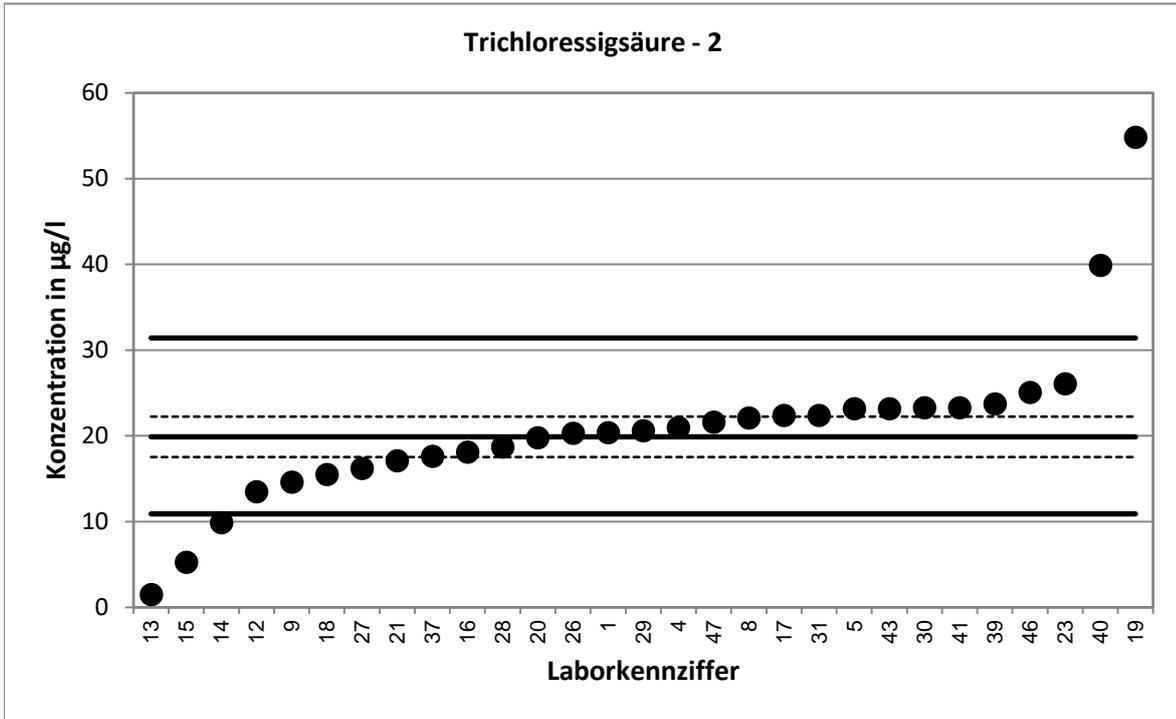
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



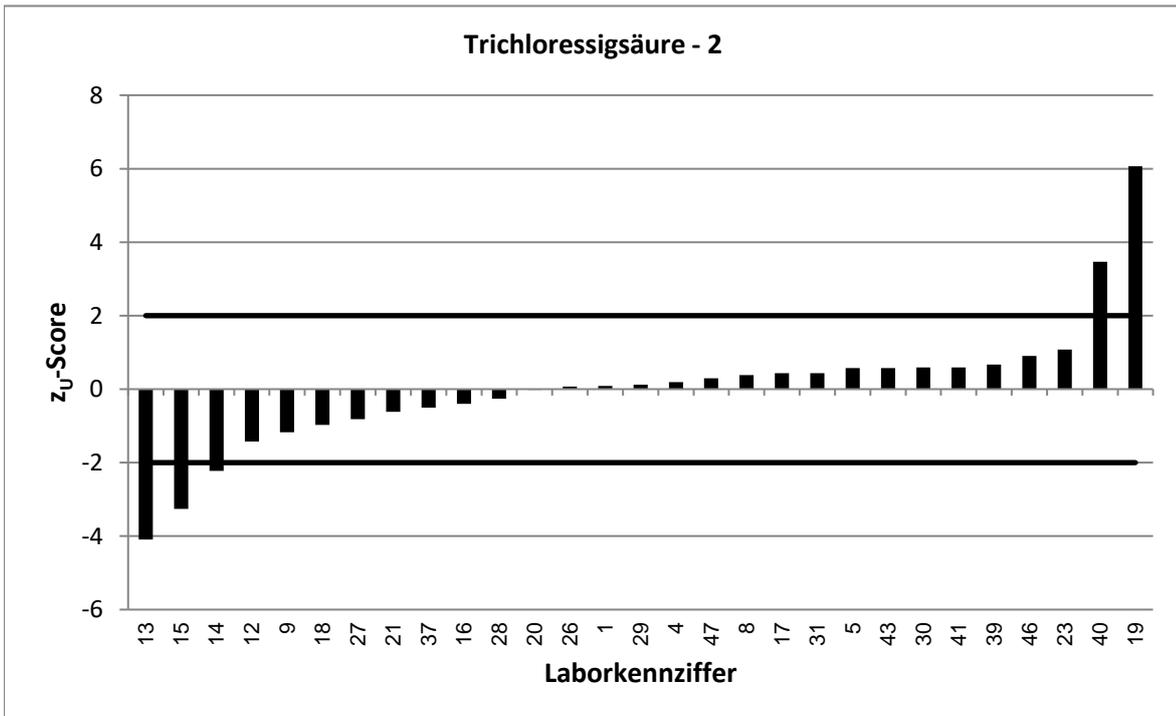
RV 7/23 - TW S11		Trichloressigsäure - 2			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		19,89 \pm 2,36			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		31,42			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		10,9			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	20,4	4,1	0,2	0,1	e
4	21			0,2	e
5	23,2	9,8	0,7	0,6	e
8	22,1	5	0,8	0,4	e
9	14,6	2,9	-2,8	-1,2	e
12	13,5			-1,4	e
13	1,5			-4,1	u
14	9,9			-2,2	f
15	5,26			-3,3	u
16	18,1			-0,4	e
17	22,4	3,44	1,2	0,4	e
18	15,5	2,33	-2,6	-1,0	e
19	54,845			6,1	u
20	19,8			0,0	e
21	17,1	8,55	-0,6	-0,6	e
23	26,1	5,2	2,2	1,1	e
26	20,3			0,1	e
27	16,2	1,72	-2,5	-0,8	e
28	18,7	4,74	-0,4	-0,3	e
29	20,6			0,1	e
30	23,3	5,83	1,1	0,6	e
31	22,4	0,95	2,0	0,4	e
37	17,62			-0,5	e
39	23,74			0,7	e
40	39,9	18	2,2	3,5	u
41	23,3			0,6	e
43	23,2	4,6	1,3	0,6	e
46	25,08			0,9	e
47	21,6	4,33	0,7	0,3	e

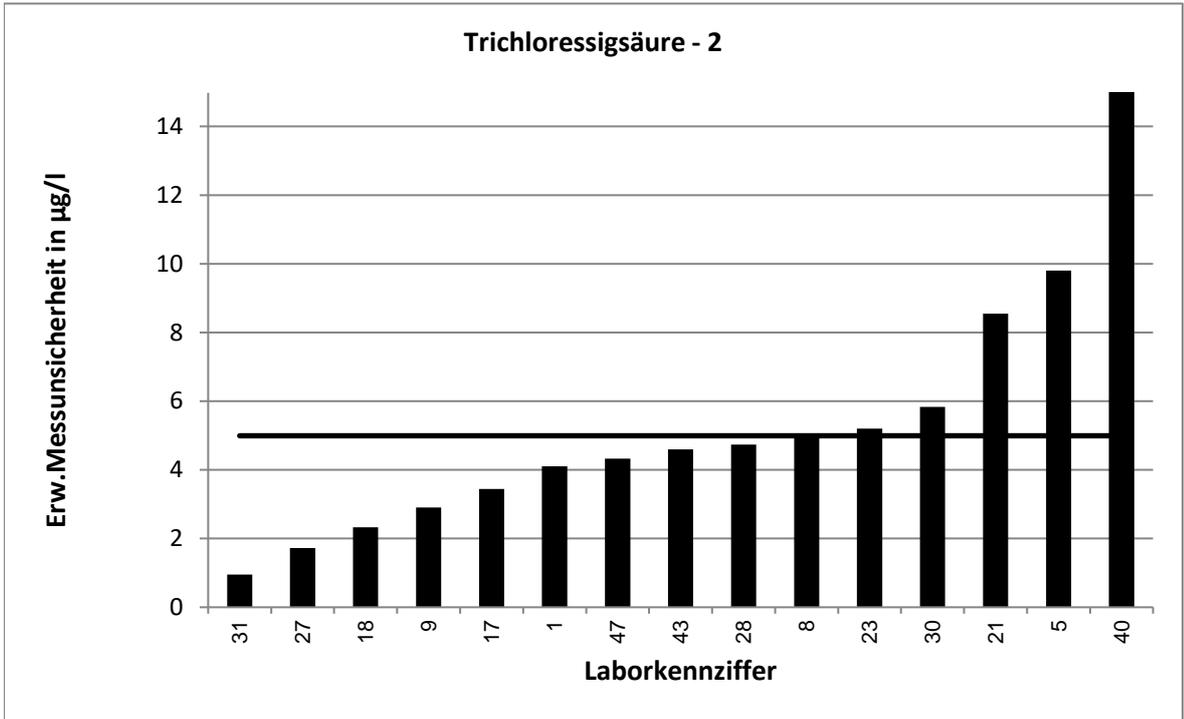
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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

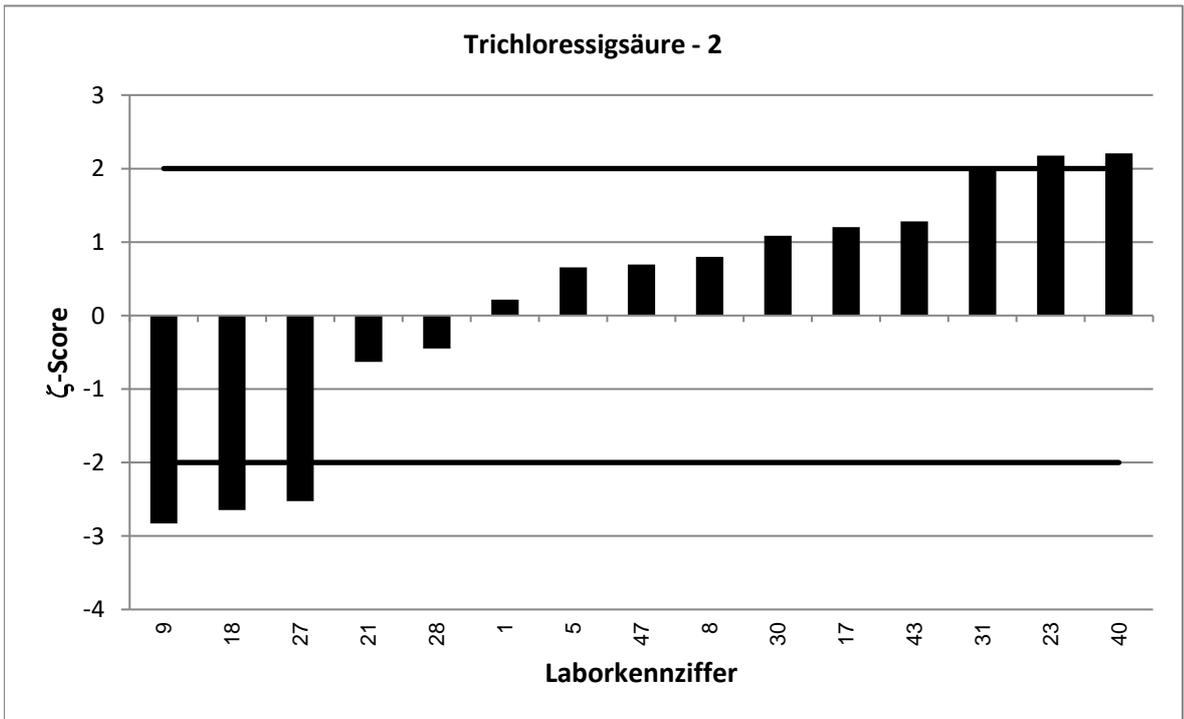


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.





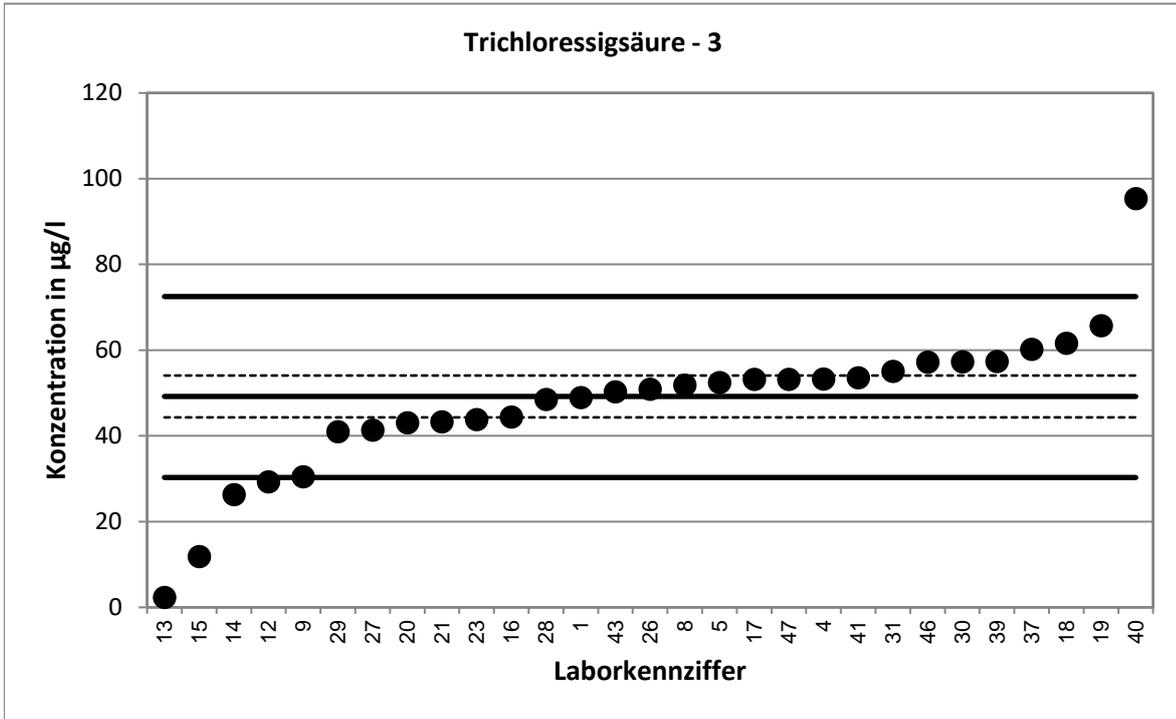
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



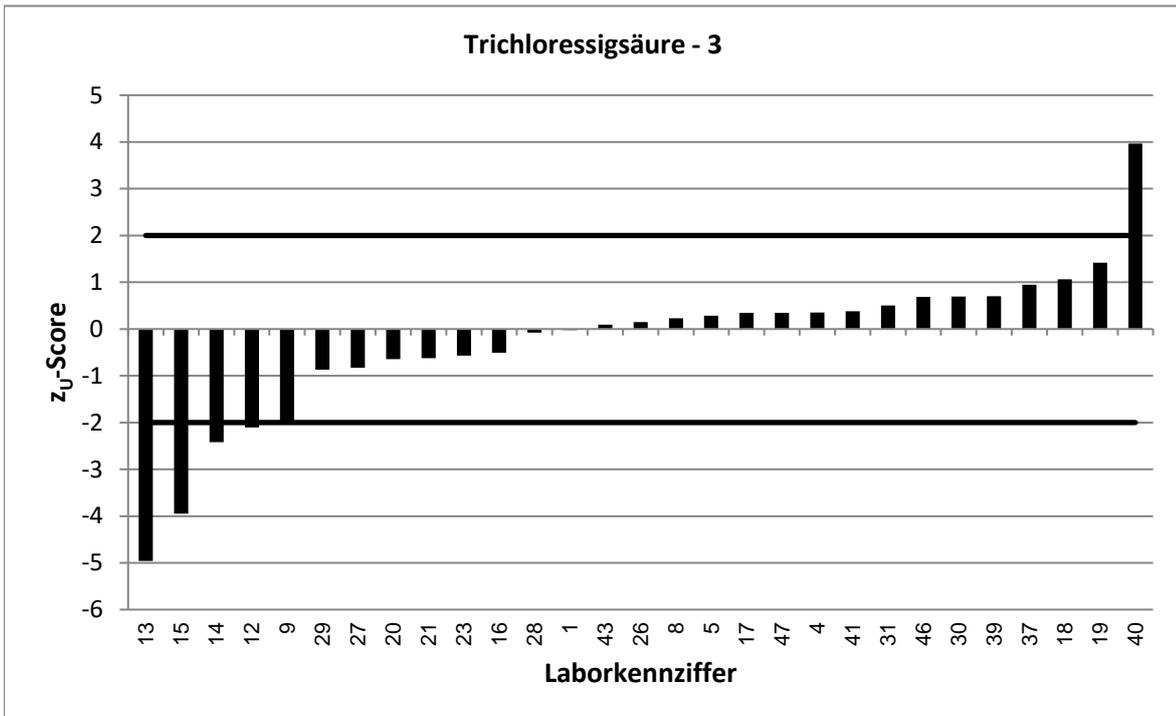
RV 7/23 - TW S11		Trichloressigsäure - 3			
Vorgabewert [$\mu\text{g/l}$]*		49,2 \pm 4,88			
Tol.-grenze oben [$\mu\text{g/l}$]		72,5			
Tol.-grenze unten [$\mu\text{g/l}$]		30,29			
Laborcode	Ergebnis [$\mu\text{g/l}$]	\pm	ζ -score	z_U -score	Bewertung**
1	49	9,8	0,0	0,0	e
4	53,3			0,4	e
5	52,5	18,5	0,3	0,3	e
8	51,9	11,8	0,4	0,2	e
9	30,5	6,1	-4,8	-2,0	e
12	29,3			-2,1	f
13	2,35			-5,0	u
14	26,3			-2,4	f
15	11,9			-3,9	u
16	44,4			-0,5	e
17	53,2	4,74	1,2	0,3	e
18	61,6	9,24	2,4	1,1	e
19	65,734			1,4	e
20	43,1			-0,6	e
21	43,3	21,7	-0,5	-0,6	e
23	43,8	8,76	-1,1	-0,6	e
26	50,9			0,1	e
27	41,4	4,39	-2,4	-0,8	e
28	48,5	9,05	-0,1	-0,1	e
29	41			-0,9	e
30	57,3	14,3	1,1	0,7	e
31	55,1	2,33	2,2	0,5	e
37	60,24			0,9	e
39	57,37			0,7	e
40	95,4	42,9	2,1	4,0	u
41	53,6			0,4	e
43	50,3	10	0,2	0,1	e
46	57,22			0,7	e
47	53,2	10,6	0,7	0,3	e

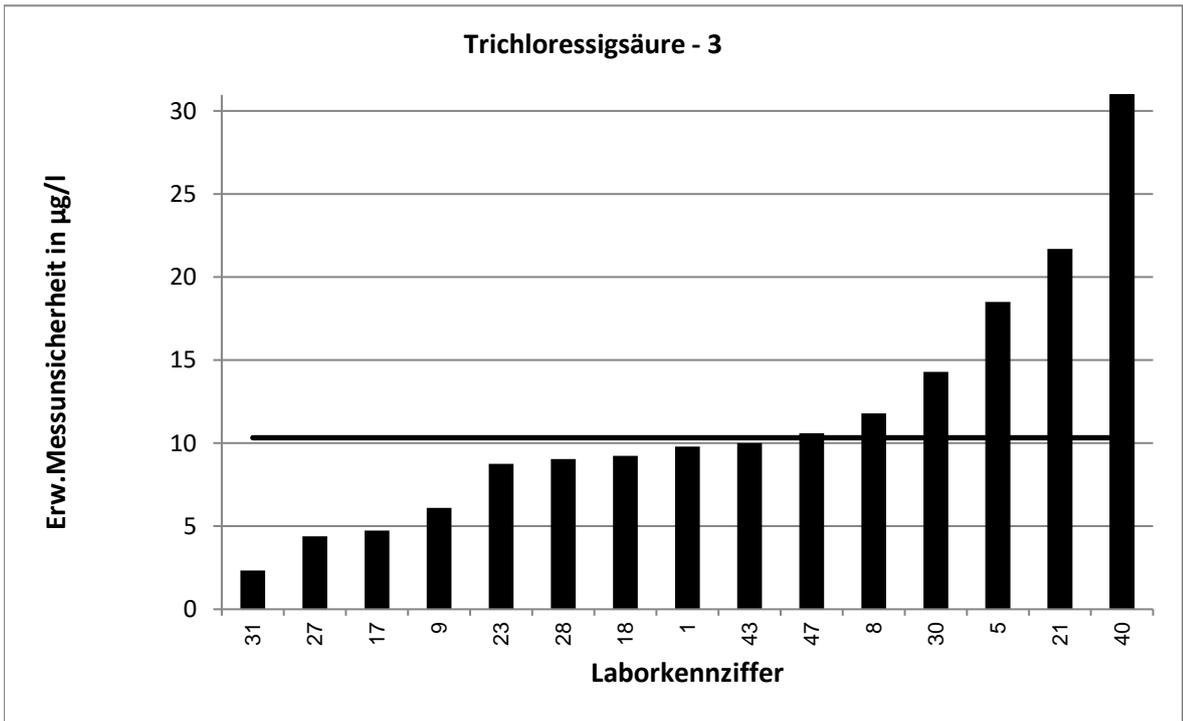
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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

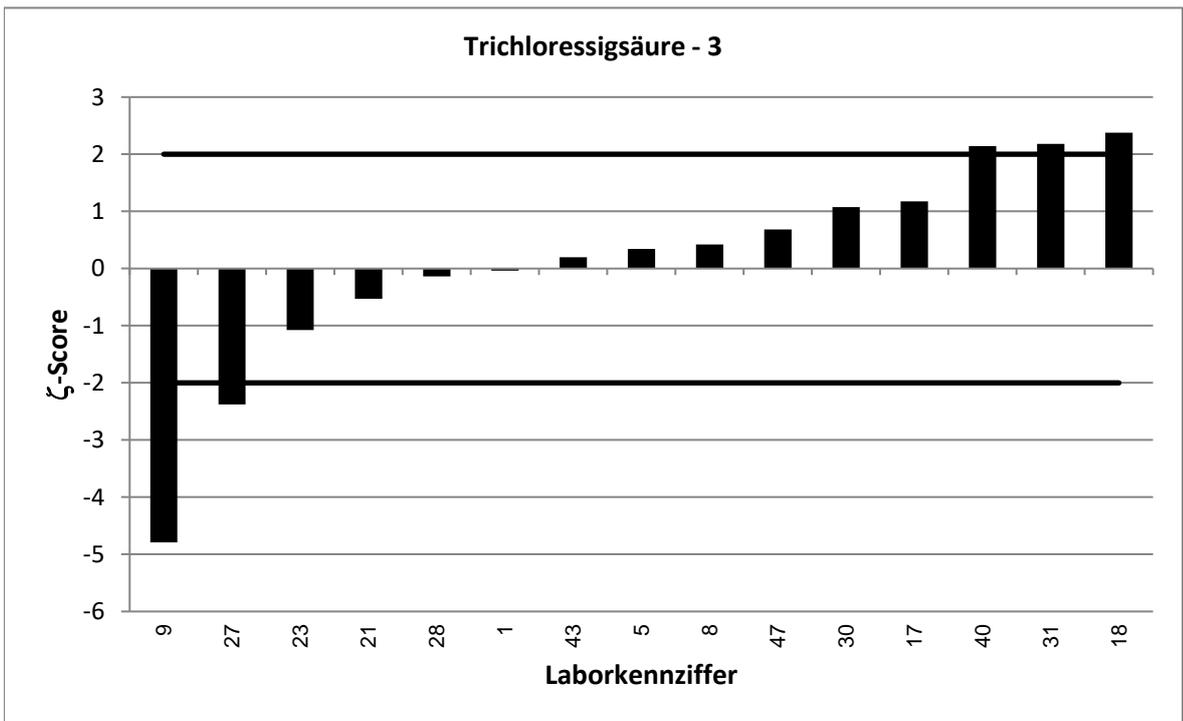


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.





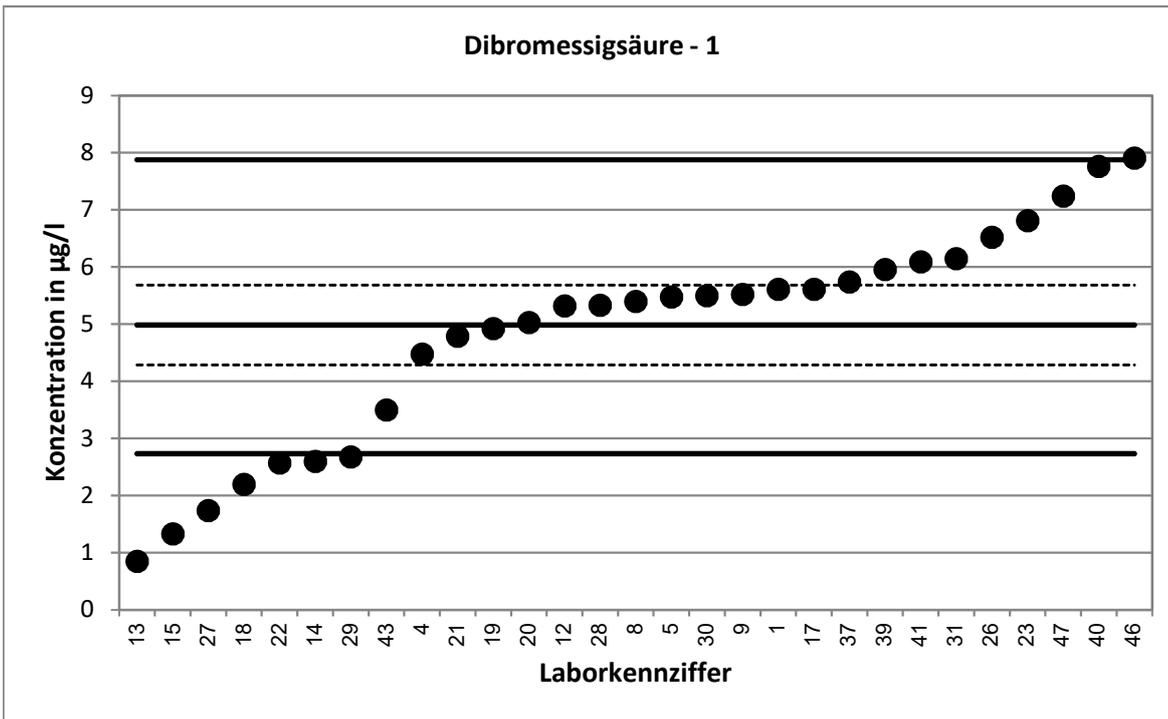
Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.



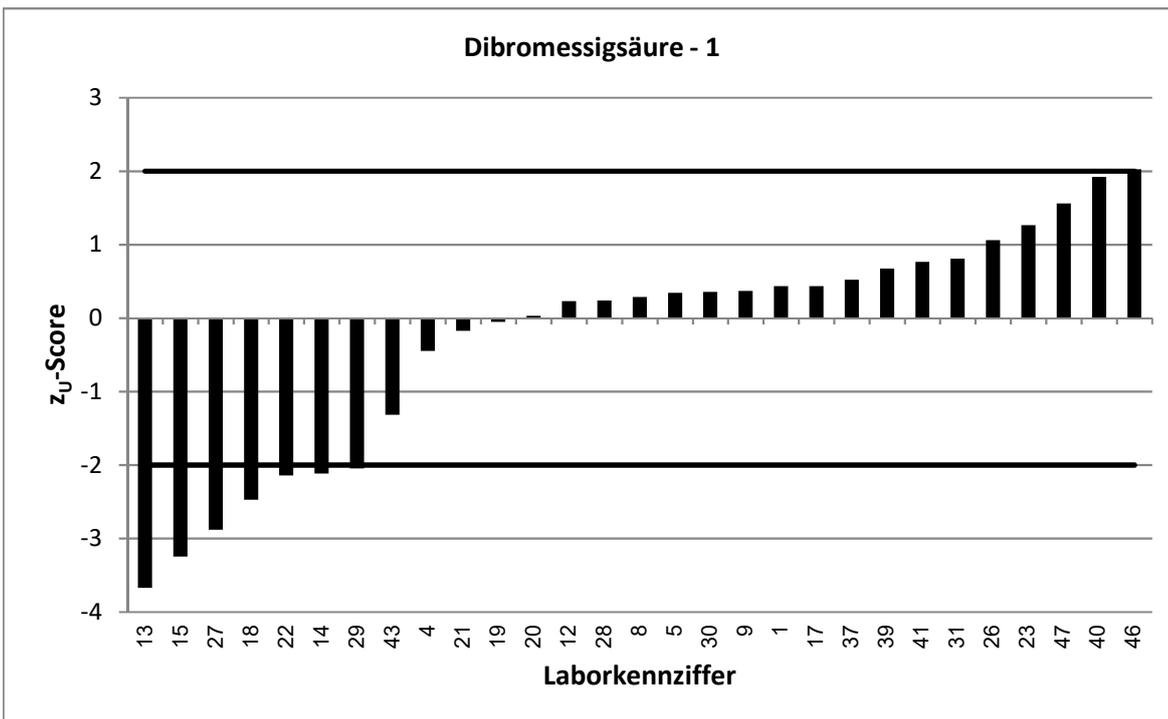
RV 7/23 - TW S11		Dibromessigsäure - 1			
Vorgabewert []*		4,986 ± 0,699			
Tol.-grenze oben []		7,876			
Tol.-grenze unten []		2,733			
Laborcode	Ergebnis []	±	ζ-score	z _U -score	Bewertung**
1	5,61	1,1	1,0	0,4	e
4	4,48			-0,4	e
5	5,48	1,68	0,5	0,3	e
8	5,4	1,1	0,6	0,3	e
9	5,52	1,1	0,8	0,4	e
12	5,32			0,2	e
13	0,849			-3,7	u
14	2,6			-2,1	f
15	1,33			-3,2	u
17	5,61	0,434	1,5	0,4	e
18	2,2	0,991	-4,6	-2,5	f
19	4,927			-0,1	e
20	5,03			0,0	e
21	4,79	2,4	-0,2	-0,2	e
22	2,57	0,12	-6,8	-2,1	f
23	6,81	1,022	2,9	1,3	e
26	6,52			1,1	e
27	1,74			-2,9	f
28	5,33	0,6	0,7	0,2	e
29	2,68			-2,0	e
30	5,5	1,38	0,7	0,4	e
31	6,15	1,05	1,8	0,8	e
37	5,74			0,5	e
39	5,96			0,7	e
40	7,76	2,25	2,4	1,9	e
41	6,09			0,8	e
43	3,5	0,7	-3,0	-1,3	e
46	7,91			2,0	e
47	7,24	1,45	2,8	1,6	e

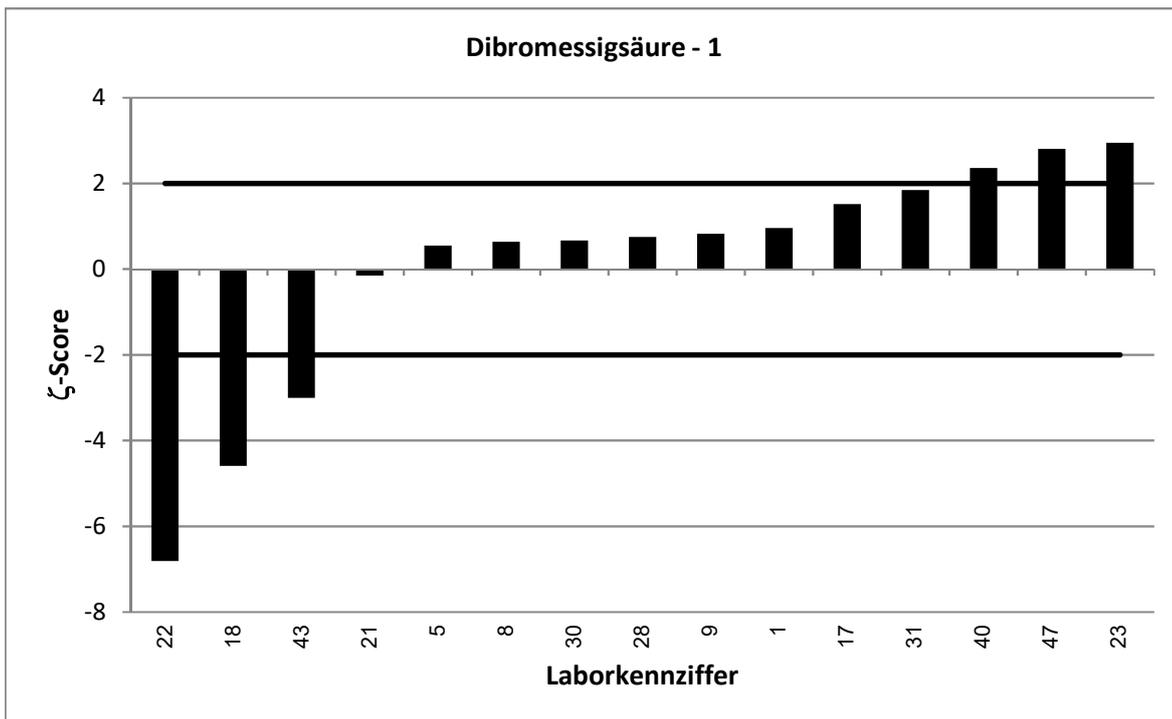
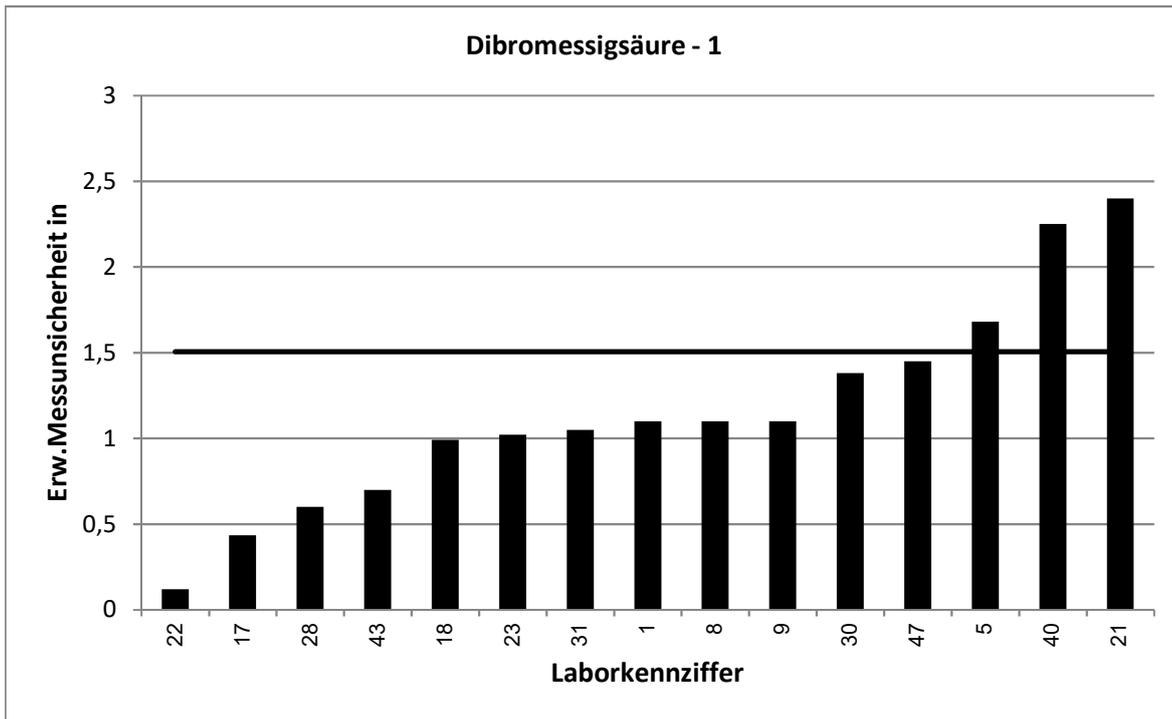
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.

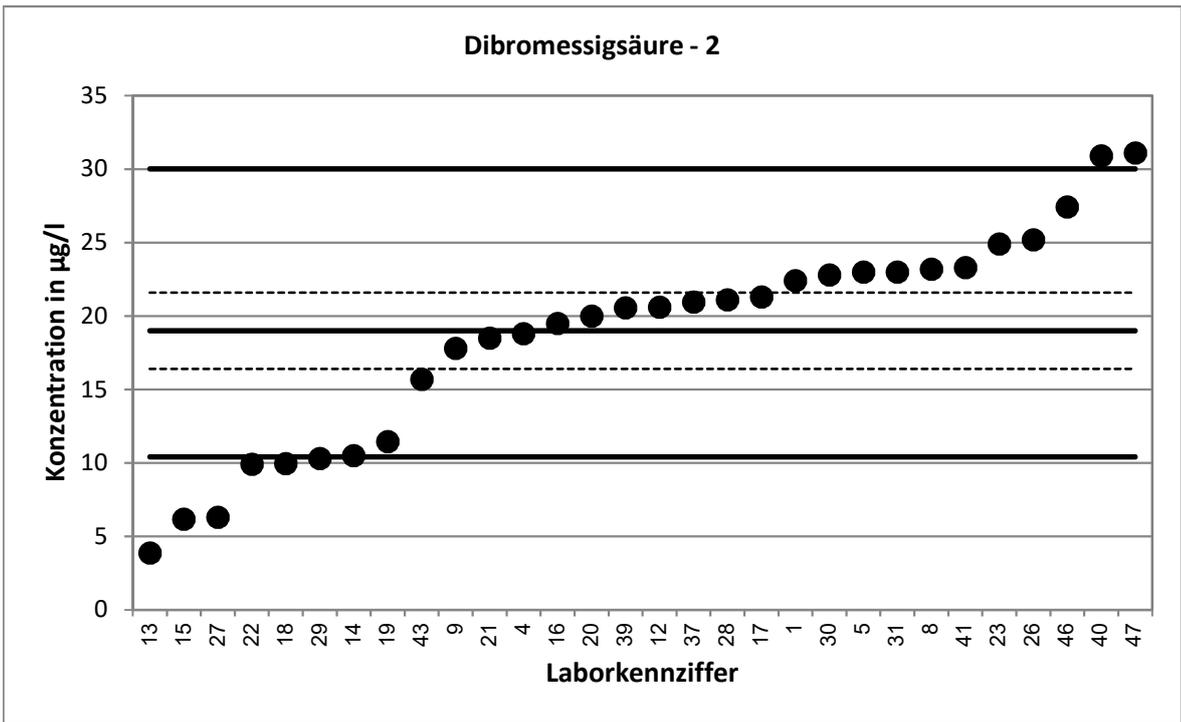




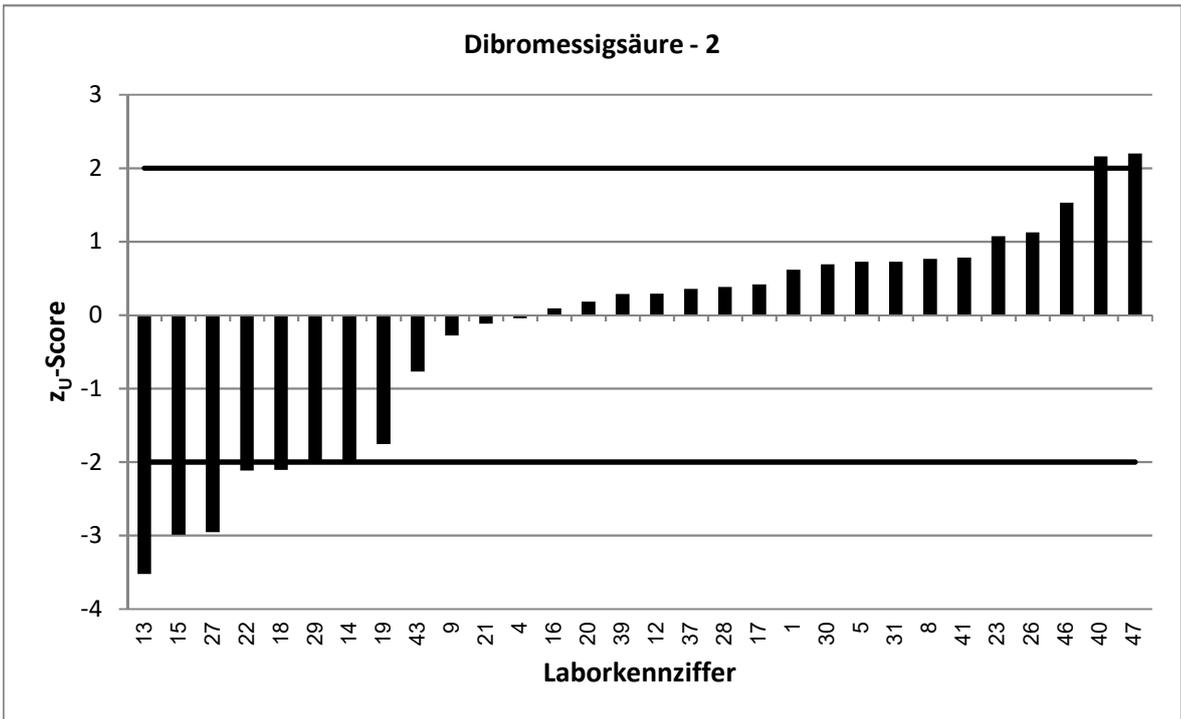
RV 7/23 - TW S11		Dibromessigsäure - 2			
Vorgabewert []*		19 ± 2,59			
Tol.-grenze oben []		30,01			
Tol.-grenze unten []		10,41			
Laborcode	Ergebnis []	±	ζ-score	z _U -score	Bewertung**
1	22,4	4,5	1,3	0,6	e
4	18,8			0,0	e
5	23	6,76	1,1	0,7	e
8	23,2	4,9	1,5	0,8	e
9	17,8	3,6	-0,5	-0,3	e
12	20,6			0,3	e
13	3,87			-3,5	u
14	10,5			-2,0	e
15	6,17			-3,0	u
16	19,5			0,1	e
17	21,3	2,17	1,4	0,4	e
18	9,95	4,48	-3,5	-2,1	f
19	11,456			-1,8	e
20	20			0,2	e
21	18,5	9,25	-0,1	-0,1	e
22	9,92	0,3	-7,0	-2,1	f
23	24,9	3,735	2,6	1,1	e
26	25,2			1,1	e
27	6,32	0,79	-9,4	-3,0	u
28	21,1	0,29	1,6	0,4	e
29	10,3			-2,0	e
30	22,8	5,7	1,2	0,7	e
31	23	3,92	1,7	0,7	e
37	20,95			0,4	e
39	20,57			0,3	e
40	30,9	8,96	2,6	2,2	f
41	23,3			0,8	e
43	15,7	3,1	-1,6	-0,8	e
46	27,43			1,5	e
47	31,1	6,19	3,6	2,2	f

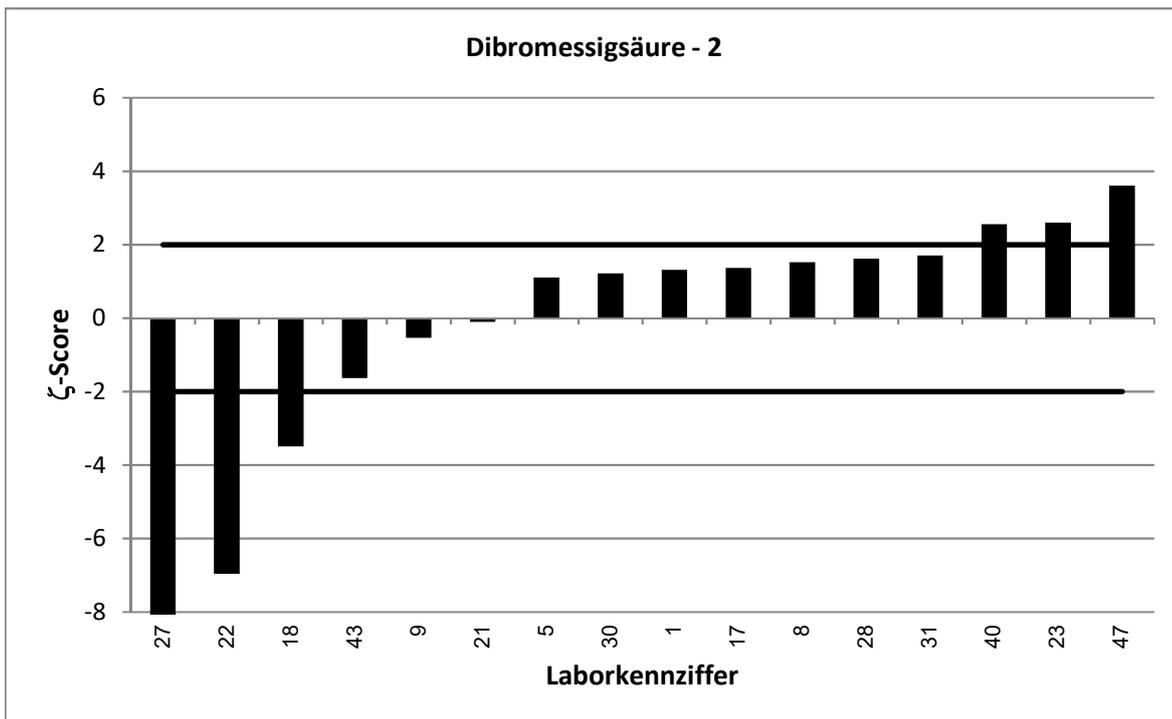
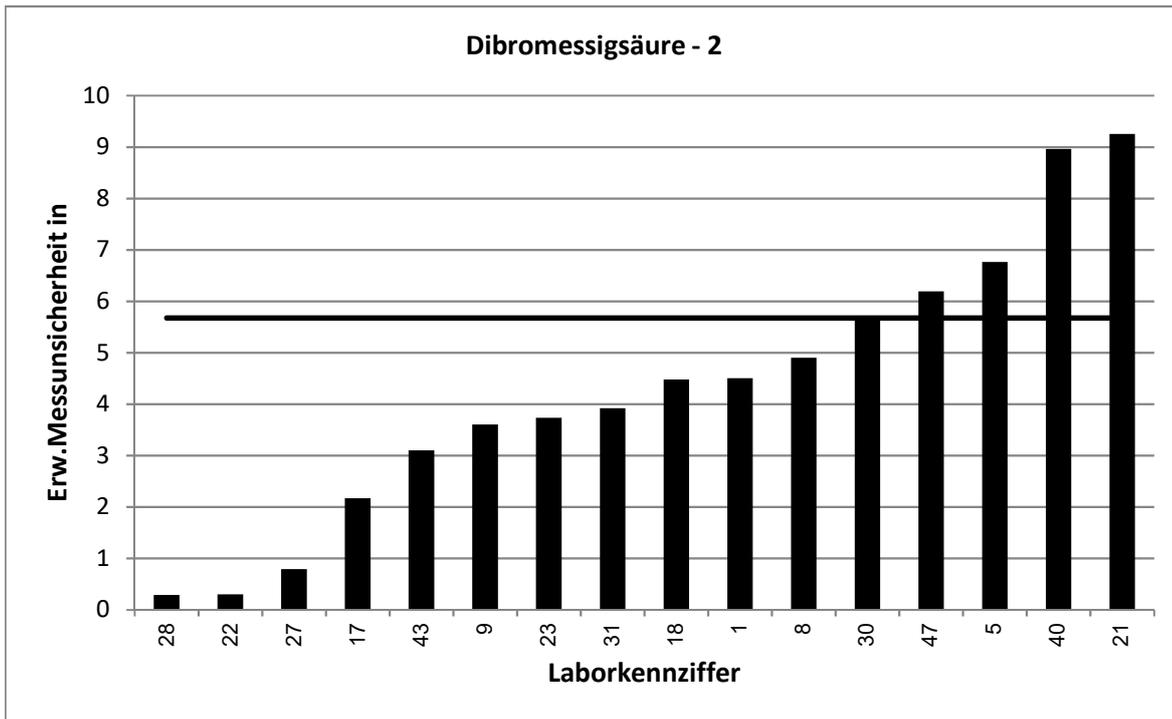
* Bei der angegebenen Unsicherheit des Vorgabewerts handelt es sich um die erweiterte Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$, entsprechend einem Vertrauensniveau von ca. 95%

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



Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht dargestellt.



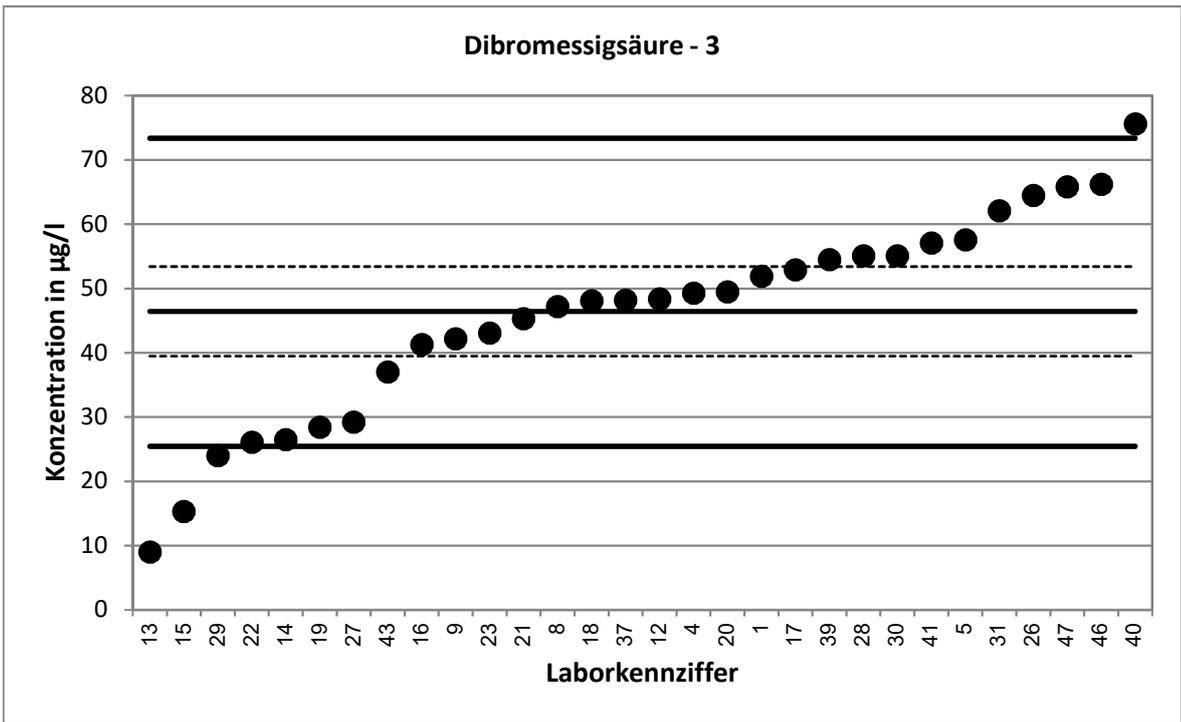


Stark abweichende Werte werden im Diagramm nicht korrekt dargestellt.

RV 7/23 - TW S11		Dibromessigsäure - 3			
Vorgabewert []*		46,43 ± 6,97			
Tol.-grenze oben []		73,36			
Tol.-grenze unten []		25,45			
Laborcode	Ergebnis []	±	ζ-score	z _U -score	Bewertung**
1	51,9	10	0,9	0,4	e
4	49,3			0,2	e
5	57,6	15,2	1,3	0,8	e
8	47,2	10	0,1	0,1	e
9	42,2	8,4	-0,8	-0,4	e
12	48,4			0,1	e
13	8,99			-3,6	u
14	26,5			-1,9	e
15	15,3			-3,0	u
16	41,3			-0,5	e
17	52,9	8,13	1,2	0,5	e
18	48,1	21,6	0,1	0,1	e
19	28,447			-1,7	e
20	49,5			0,2	e
21	45,3	22,7	-0,1	-0,1	e
22	26,1	0,79	-5,8	-1,9	e
23	43,1	6,465	-0,7	-0,3	e
26	64,5			1,3	e
27	29,2	3,65	-4,4	-1,6	e
28	55,1	11,6	1,3	0,6	e
29	24			-2,1	f
30	55,1	13,8	1,1	0,6	e
31	62,1	10,6	2,5	1,2	e
37	48,18			0,1	e
39	54,5			0,6	e
40	75,6	21,92	2,5	2,2	f
41	57,1			0,8	e
43	37	7,4	-1,9	-0,9	e
46	66,2			1,5	e
47	65,8	13,2	2,6	1,4	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.

