Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft
SG QM

Nossen, den 30.08.2013

Auswertung des Länderübergreifenden Ringversuches S04 – Röntgenkontrastmittel in Oberflächenwasser – 06/2013

Anlagen:
- Parameterangaben (Toleranzgrenzen und Sollwerte)
- Zusammenfassung der Labormittelwerte
- Grafische Darstellung der Ergebnisse (Einzeldarstellungen je Parameter und Niveau)
- Grafiken der z_u-Scores aller Teilnehmer
- Verfahrensspezifische Auswertung

Der Ringversuch wurde vom LAWA-Arbeitskreis als länderübergreifender Ringversuch konzipiert und dient der Qualitätssicherung für diese Parametergruppe. An dem Ringversuch beteiligten sich 36 Labore privater und staatlicher Institutionen aus allen Bundesländern Deutschlands. Die Konzentrationsniveaus wurden an die in Oberflächenwässern typischen Konzentrationen angepasst. Grundlage für die Probenherstellung, Auswertung und Bewertung waren die DIN 38402-45 und das LAWA-Merkblatt A 3. [1, 2]

Zu analysieren waren die Parameter
Amidotrizoesäure, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol und Iopromid.

Für die Parameter wurde als Matrix Oberflächenwasser verwendet. Das Wasser wurde über eine Filterkerze mit einem Porendurchmesser von 5 µm filtriert und mit Einzelstandardlösungen bekannten Gehalts aufgestockt. Alle Proben wurden sofort nach Herstellung kühl gelagert.

Die Auswertung ist nach der robusten Q-Methode unter Einbeziehung des Hampel-Schätzers durchgeführt worden [2]. Die Q-Methode ist ein robustes Verfahren zur Bestimmung der Vergleichsstandardabweichung. Der Hampel-Schätzer dient zur Berechnung des Mittelwertes. Dieser berechnete robuste Mittelwert wurde als Sollwert definiert.

Zur Bewertung der Laboratorien wurden die Toleranzgrenzen mit Hilfe der z_u-Scores ermittelt. In diese Berechnung gehen der Mittelwert und die Vergleichsstandardabweichung ein.

Für die relativen Standardabweichungen wurden folgende Ober- und Untergrenzen festgelegt:
Obergrenze der relativen Standardabweichung 30%
Untergrenze der relativen Standardabweichung 10%.

Alle berechneten Vergleichsstandardabweichungen lagen in diesem Bereich (14,1 – 24,2%), sodass keine Limitierung auf die Ober- oder Untergrenze auftrat.

In der Anlage Parameterangaben werden diese Daten zusammengefasst dargestellt:
- die festgelegten Ober- und Untergrenzen der Vergleichsstandardabweichung (RSTMax, RSTMin)
- die berechnete Vergleichsstandardabweichung (rel. STD)
- die zur Auswertung verwendete Vergleichsstandardabweichung (Rel. Soll-STD).

Werte mit $z_u > |2|$ wurden als falsch bewertet.

Die Verfahren zur Probenvorbereitung und Analyse wurden nicht vorgegeben, jedoch für die Auswertung des Ringversuchs erfasst.

Anzahl der angewendeten Verfahren (Kombination Probenvorbereitung und Analysenmethode) je Parameter:

	Direkt-Injektion + LC-MS	Direkt-injektion + LC-MS-MS	Festphasen-extraktion + LC-MS	Festphasen-extraktion + LC-MS-MS	andere Proben-vorbereitung + LC-MS	andere Proben-vorbereitung + LC-MS-MS
Amidotrizoe-säure	1	19	3	7	1	2
Iohexol	1	15	3	7	1	2
Iomeprol	1	17	3	6	1	2
Iopamidol	1	18	3	8	1	2
Iopromid	1	19	3	7	1	2

In der Anlage Verfahrensspezifische Auswertung werden in Grafiken die Verfahren anhand der ermittelten z_u-Scores verglichen.

Die erfolgreiche Teilnahme wird für einen Parameter bestätigt, wenn zwei von drei Werten innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und die Rahmenbedingungen eingehalten worden sind. Analog zu den anderen länderübergreifenden Ringversuchen nach Fachmodul Wasser [3] wird keine Gesamtbewertung für alle Parameter vorgenommen. Damit können auch Teilnehmer mit reduziertem Parameterspektrum positive Zertifikate erhalten.

A. Simon
SGL QM

Literatur

[1] DIN 38409-45, 2003-09: "Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien" (DEV A 45; 58. Lieferung 2004)
[2] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Merkblatt A 3 Herausg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 10. Lieferung, 2001
[3] FACHMODUL Wasser „Kompetenznachweis und Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen (Untersuchungsstellen) im wasserrechtlich geregelten Umweltbereich" (Stand 23.03.2012) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

Parameterangaben

Probe	Parameter	Einheit	Sollwert	Toleranz unten	Toleranz oben	RSTDMin [%]	RSTDMax [%]	rel. STD [%]	Rel. Soll-STD [%]
A	Amidotrizoesäure	ng/l	287,8	168	438	10	30	22,9	22,9
A	Iohexol	ng/l	334,9	188	522	10	30	24,2	24,2
A	Iomeprol	ng/l	425,4	295	579	10	30	16,4	16,4
A	Iopamidol	ng/l	260,1	150	400	10	30	23,4	23,4
A	Iopromid	ng/l	441,6	296	615	10	30	17,8	17,8
B	Amidotrizoesäure	ng/l	867,0	517	1303	10	30	22,1	22,1
B	Iohexol	ng/l	669,4	442	943	10	30	18,4	18,4
B	Iomeprol	ng/l	766,8	524	1054	10	30	17,0	17,0
B	Iopamidol	ng/l	705,8	428	1051	10	30	21,6	21,6
B	Iopromid	ng/l	724,9	523	959	10	30	14,9	14,9
C	Amidotrizoesäure	ng/l	1079,7	609	1678	10	30	24,0	24,0
C	Iohexol	ng/l	926,7	554	1391	10	30	22,0	22,0
C	Iomeprol	ng/l	1079,2	658	1600	10	30	21,3	21,3
C	Iopamidol	ng/l	1194,6	775	1702	10	30	19,1	19,1
C	Iopromid	ng/l	1216,3	895	1586	10	30	14,1	14,1

Zusammenfassung Labormittelwerte

	Amidotrizoesäure	Iohexol	Iomeprol	Iopamidol	Iopromid
Einheit	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
–	– –	– –	– –	– –	– –
01	220	100 E		100 E	
02	318	373	507	293	443
03	282			301	446
04	270	284	419	280	446
05	290	360	430	280	450
06	303	370	491	284	457
07	386	388	483	351	91 E
08	293	391	435	189	450
09		244	293 E	166	493
10	156 E	266	339	156	587
11	1080 E	960 E	866 E	4670 E	1150 E
12	263	354	358	184	434
13	180	264	221 E	316	354
14	486 E	301	390	250	370
15	207	468	413	171	199 E
16	241	293	402	293	370
17	340	340	490	305	465
18	317	314	430	444 E	403
19	292	404	414	286	425
20	299	460	518	298	482
21				808 E	
22	331	407	529	319	473
23	407				542
24	228	323	403	216	507
26	311		521	231	405
27	220	290	420	260	500
28	324	149 E	85 E	170	299
29	254	368	434	286	447
30	164 E	225	360	183	374
31	314	346	434	258	450
32	332	364	465	286	505
33	272	396	434	318	499
34	295		294 E	311	343
35	385				524
36	282	373	431	289	422
–	– –	– –	– –	– –	– –
Bew ertung	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000
Sollw ert	288	335	425	260	442
Rel.Soll-Stdabw .	22,87 %	24,19 %	16,44 %	23,38 %	17,80 %
unt. Toleranzgr.	168	188	295	150	296
ob. Toleranzgr.	438	522	579	400	615
Anzahl Einzelw erte	33	29	30	33	33

Erläuterung der Ausreißertypen
E: Score außerhalb Tol.-Bereich

Zusammenfassung Labormittelwerte

	Amidotrizoesäure	Iohexol	Iomeprol	Iopamidol	Iopromid
Einheit	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
–	– –	– –	– –	– –	– –
01	330 E	180 E		210 E	
02	992	726	883	837	741
03	868			796	721
04	822	690	742	809	729
05	930	740	790	850	760
06	896	683	697	694	754
07	977	559	897	837	122 E
08	862	753	762	599	743
09		343 E	446 E	314 E	704
10	419 E	553	691	566	929
11	2300 E	5540 E	1540 E	3550 E	1610 E
12	750	713	598	546	627
13	546	492	622	501	612
14	1550 E	732	873	670	694
15	1090	1280 E	913	723	612
16	775	658	699	836	582
17	1000	690	822	814	733
18	873	670	749	831	580
19	910	733	746	754	734
20	851	937	914	739	784
21				309 E	
22	1019	783	947	871	888
23	1261				875
24	758	812	742	679	796
26	914		882	645	701
27	720	580	750	610	620
28	854	276 E	144 E	340 E	771
29	767	712	738	764	728
30	295 E	518	680	579	673
31	864	630	750	741	646
32	984	724	895	823	871
33	871	712	734	844	790
34	903		545	878	570
35	1112				826
36	863	758	812	801	722
–	– –	– –	– –	– –	– –
Bew ertung	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000
Sollw ert	867	669	767	706	725
Rel.Soll-Stdabw .	22,10 %	18,39 %	17,01 %	21,57 %	14,86 %
unt. Toleranzgr.	517	442	524	428	523
ob. Toleranzgr.	1303	943	1054	1051	959
Anzahl Einzelw erte	33	29	30	33	33

Erläuterung der Ausreißertypen
E: Score außerhalb Tol.-Bereich

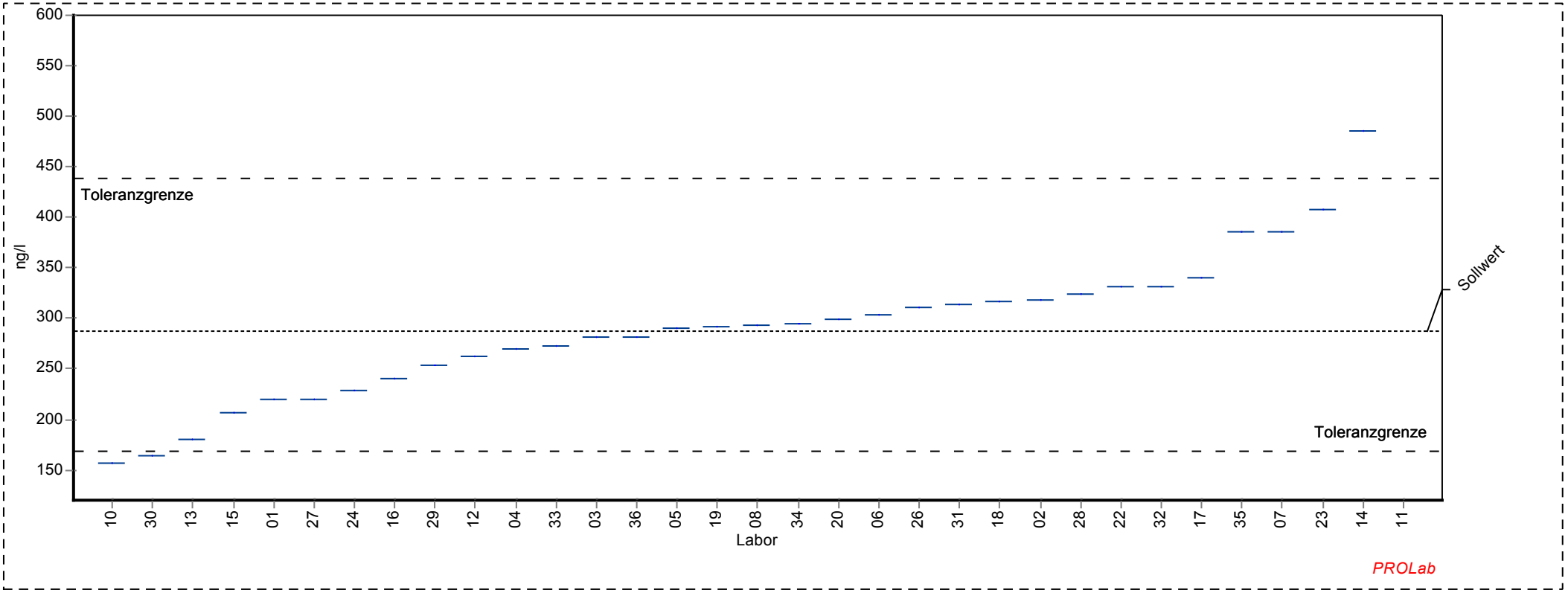
Zusammenfassung Labormittelwerte

	Amidotrizoesäure	Iohexol	Iomeprol	Iopamidol	Iopromid
Einheit	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
–	– –	– –	– –	– –	– –
01	580 E	180 E		310 E	
02	1182	1035	1277	1309	1166
03	1020			1290	1210
04	1086	931	985	1140	1179
05	1300	1000	1200	1800 E	1300
06	1240	897	1044	1285	1272
07	1210	834	1160	1340	213 E
08	1080	1010	1080	959	1260
09		501 E	663	558 E	1200
10	572 E	677	899	890	1465
11	4560 E	2900 E	1700 E	6470 E	3190 E
12	904	1040	839	756 E	1090
13	704	716	799	742 E	933
14	2189 E	1107	1379	1227	1309
15	1200	1605 E	1190	1055	1095
16	950	960	1010	1410	1020
17	1230	944	1080	1250	1210
18	1350	937	1010	1210	948
19	1160	994	1020	1250	1180
20	1070	1420 E	1280	1250	1350
21				1370	
22	1302	1155	1372	1465	1195
23	1950 E				1451
24	991	885	976	1350	1270
26	1180		1280	1080	1050
27	810	620	970	920	1090
28	1087	358 E	232 E	420 E	1700 E
29	994	1015	1135	1355	1225
30	457 E	653	972	991	1270
31	1130	985	1110	1310	1230
32	1285	1050	1320	1455	1520
33	948	1026	1004	1351	1259
34	1100		786	1330	936
35	1411				1335
36	1040	1080	1150	1290	1200
–	– –	– –	– –	– –	– –
Bew ertung	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000	|Zu|<=2,000
Sollw ert	1080	927	1079	1195	1216
Rel.Soll-Stdabw .	24,05 %	22,01 %	21,34 %	19,06 %	14,06 %
unt. Toleranzgr.	609	554	658	775	895
ob. Toleranzgr.	1678	1391	1600	1702	1586
Anzahl Einzelw erte	33	29	30	33	33

Erläuterung der Ausreißertypen
E: Score außerhalb Tol.-Bereich

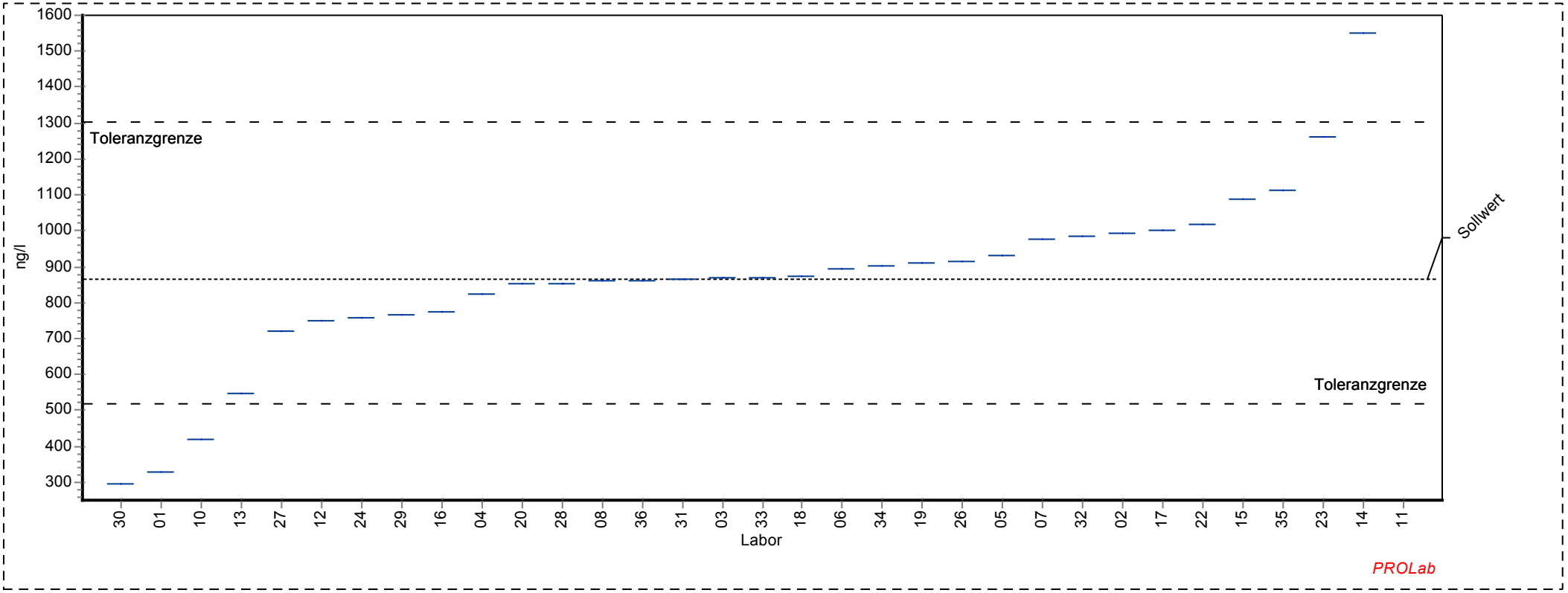
Einzeldarstellung

Probe: A (niedriges Niveau)
Sollwert: 288 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Amidotrizoesäure
Rel. Soll-Stdabw.: 22,87% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 168 - 438 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



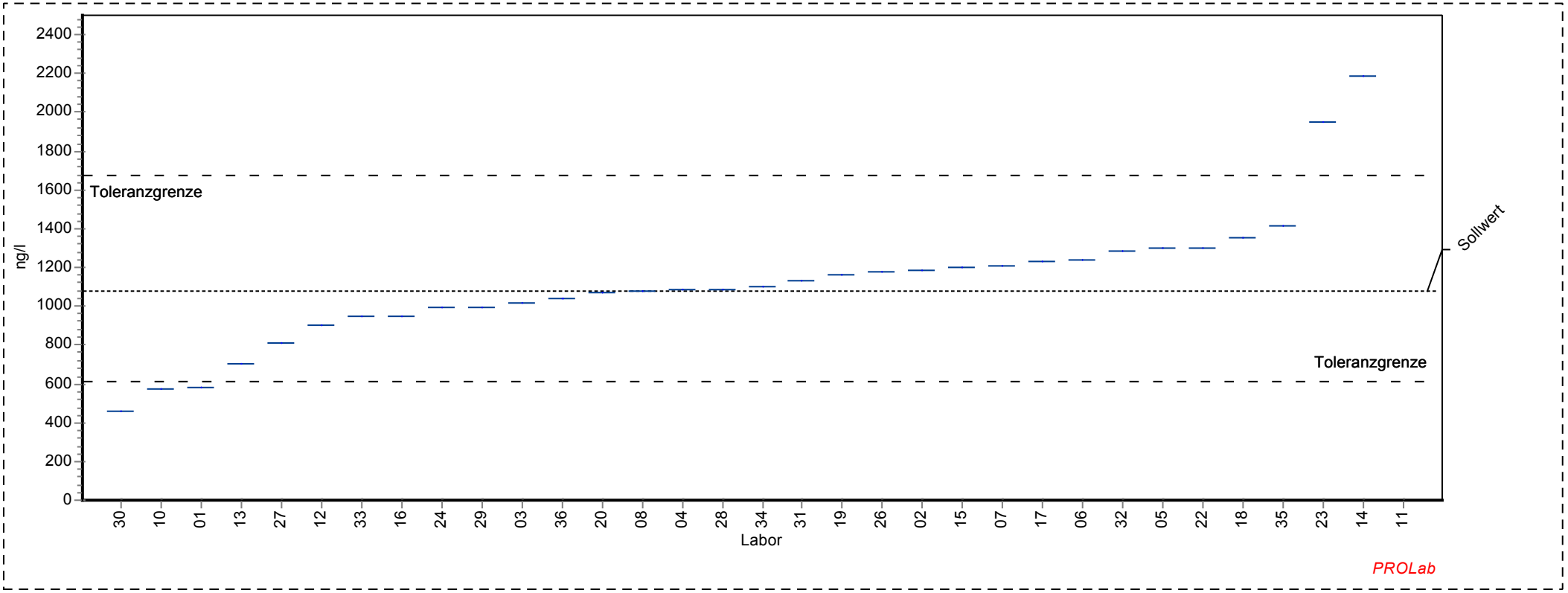
Einzeldarstellung

Probe: B (mittleres Niveau)
Sollwert: 867 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Amidotrizoesäure
Rel. Soll-Stdabw.: 22,10% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 517 - 1303 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



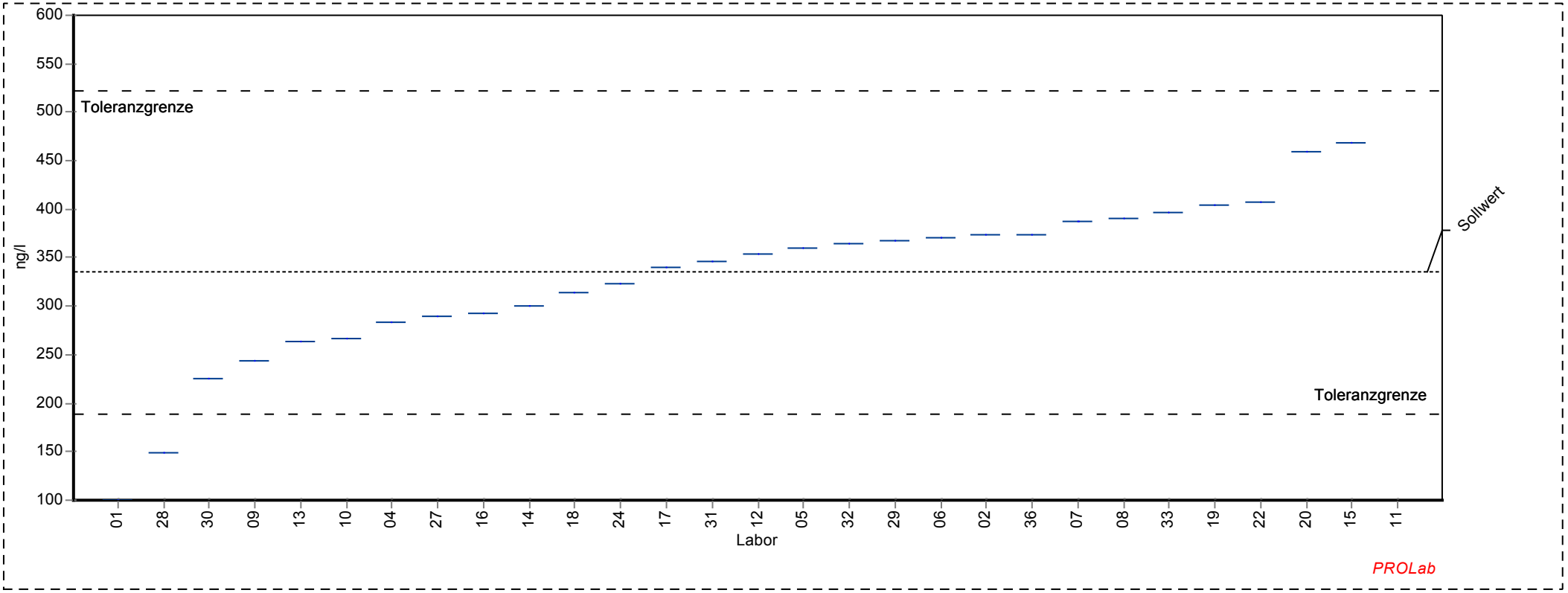
Einzeldarstellung

Probe: C (hohes Niveau)
Sollwert: 1080 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Amidotrizoesäure
Rel. Soll-Stdabw.: 24,05% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 609 - 1678 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



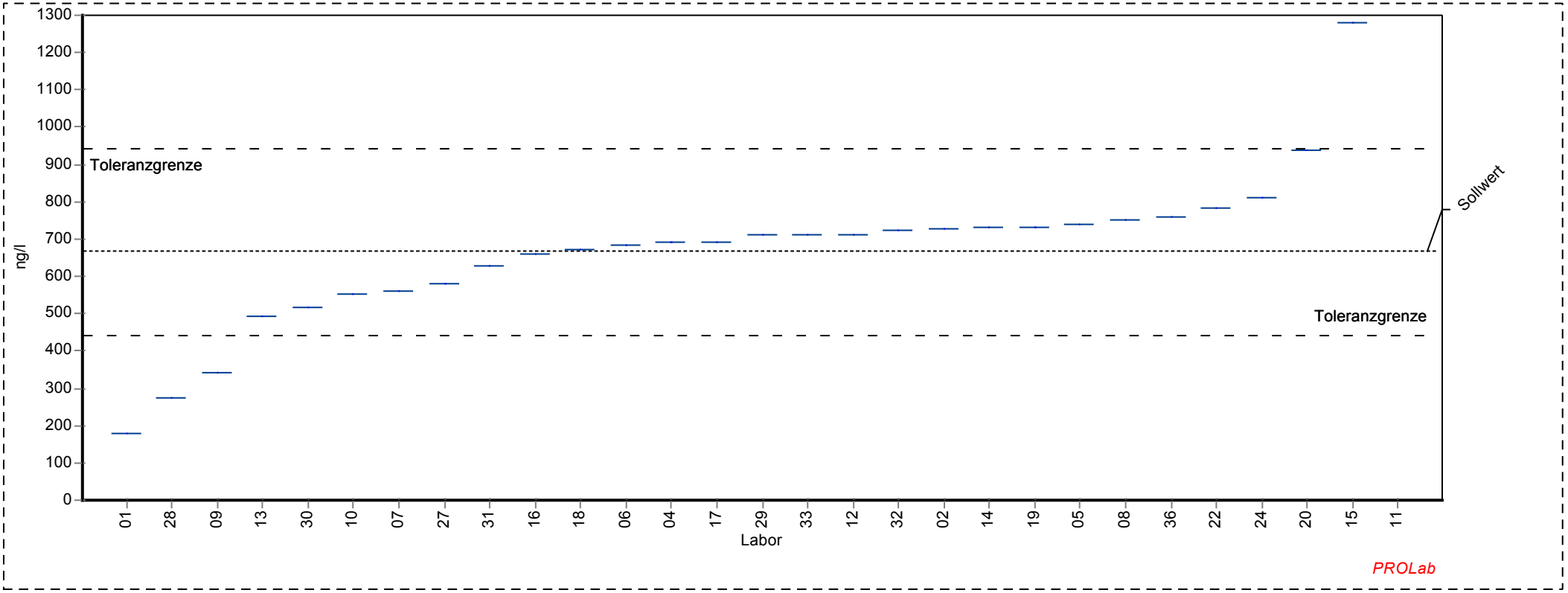
Einzeldarstellung

Probe: A (niedriges Niveau)
Sollwert: 335 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iohexol
Rel. Soll-Stdabw.: 24,19% (Limited)
Anzahl Labore: 29
Toleranzbereich: 188 - 522 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



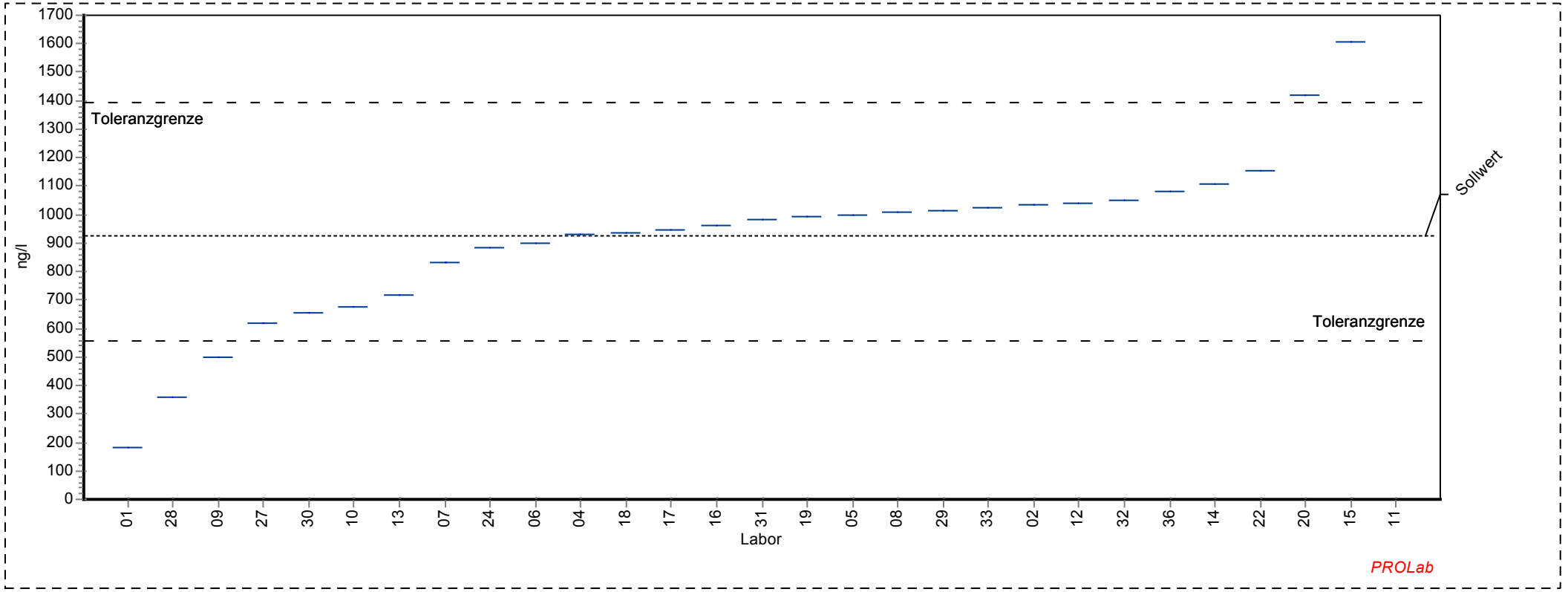
Einzeldarstellung

Probe: B (mittleres Niveau)
Sollwert: 669 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iohexol
Rel. Soll-Stdabw.: 18,39% (Limited)
Anzahl Labore: 29
Toleranzbereich: 442 - 943 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



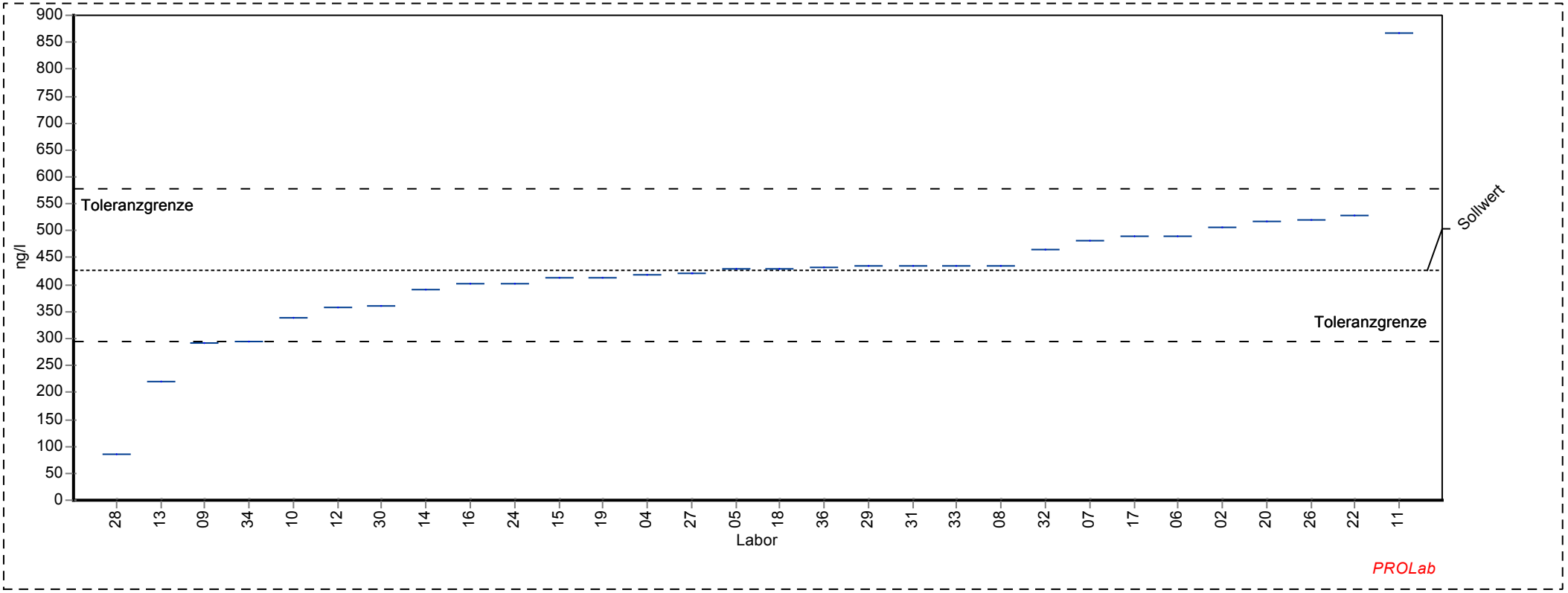
Einzeldarstellung

Probe: C (hohes Niveau)
Sollwert: 927 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iohexol
Rel. Soll-Stdabw.: 22,01% (Limited)
Anzahl Labore: 29
Toleranzbereich: 554 - 1391 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



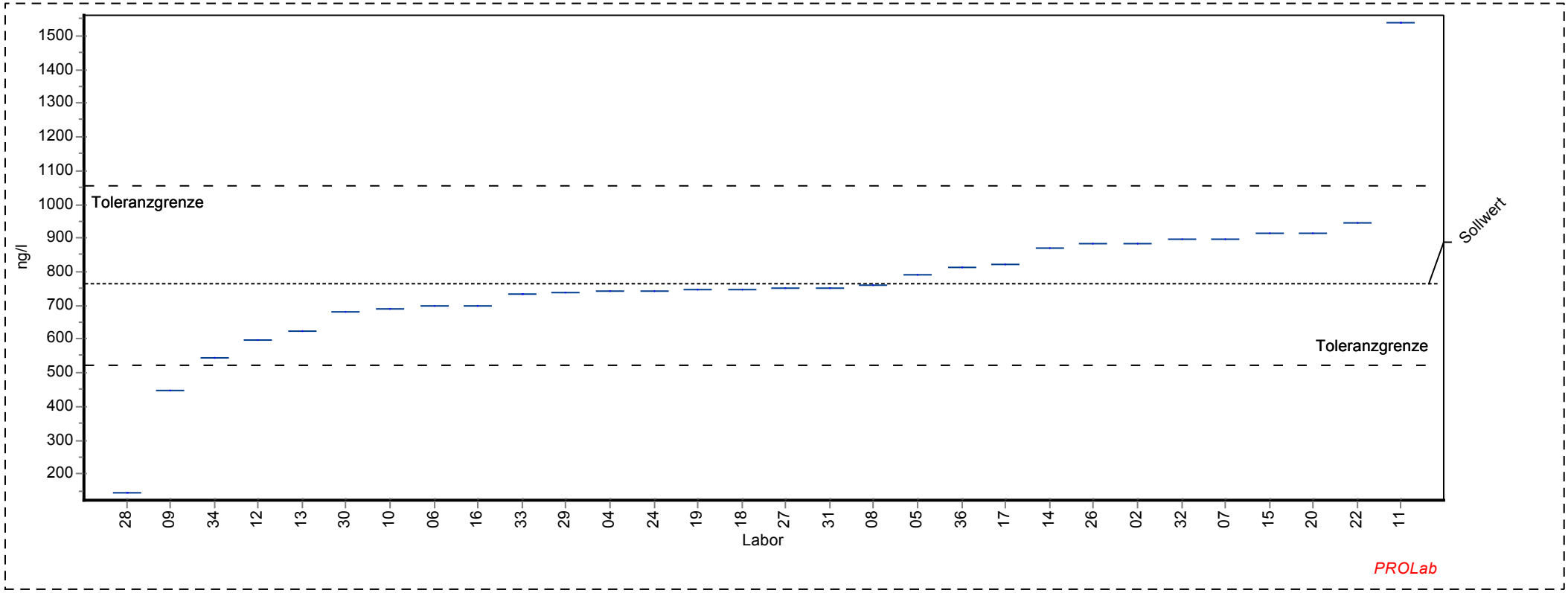
Einzeldarstellung

Probe: A (niedriges Niveau)
Sollwert: 425 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iomeprol
Rel. Soll-Stdabw.: 16,44% (Limited)
Anzahl Labore: 30
Toleranzbereich: 295 - 579 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



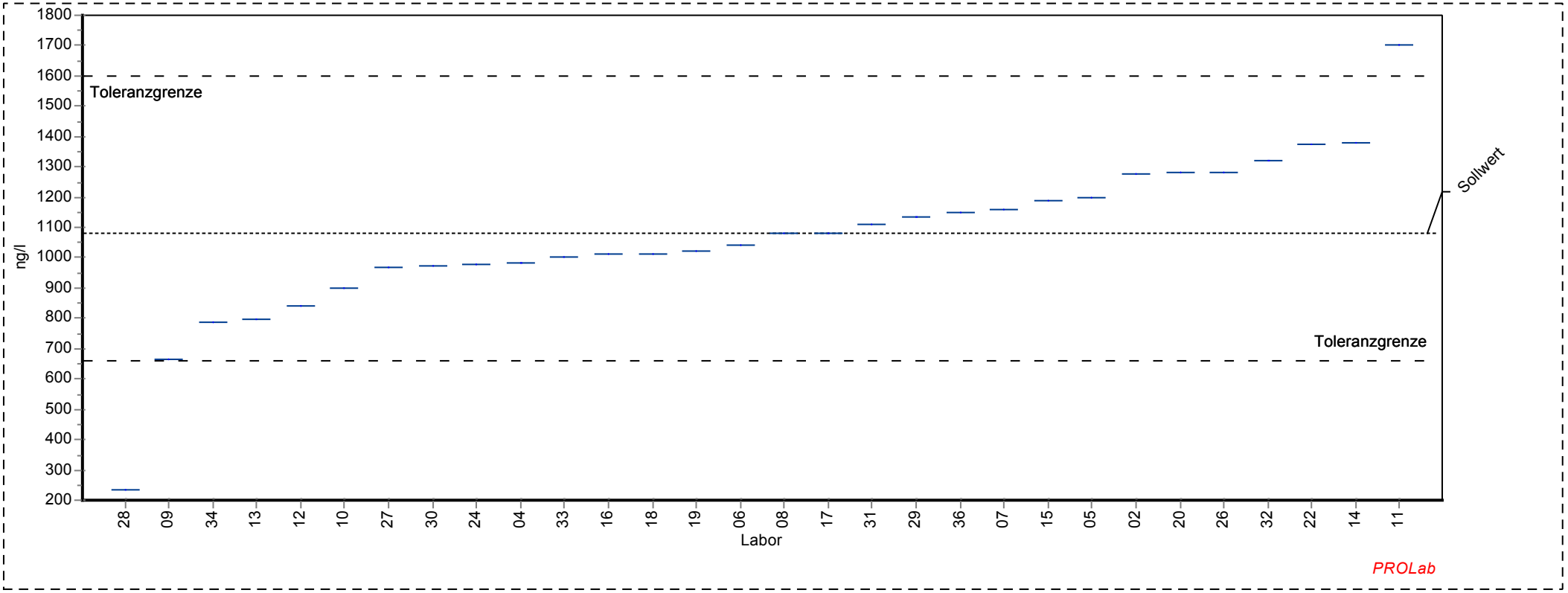
Einzeldarstellung

Probe: B (mittleres Niveau)
Sollwert: 767 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iomeprol
Rel. Soll-Stdabw.: 17,01% (Limited)
Anzahl Labore: 30
Toleranzbereich: 524 - 1054 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



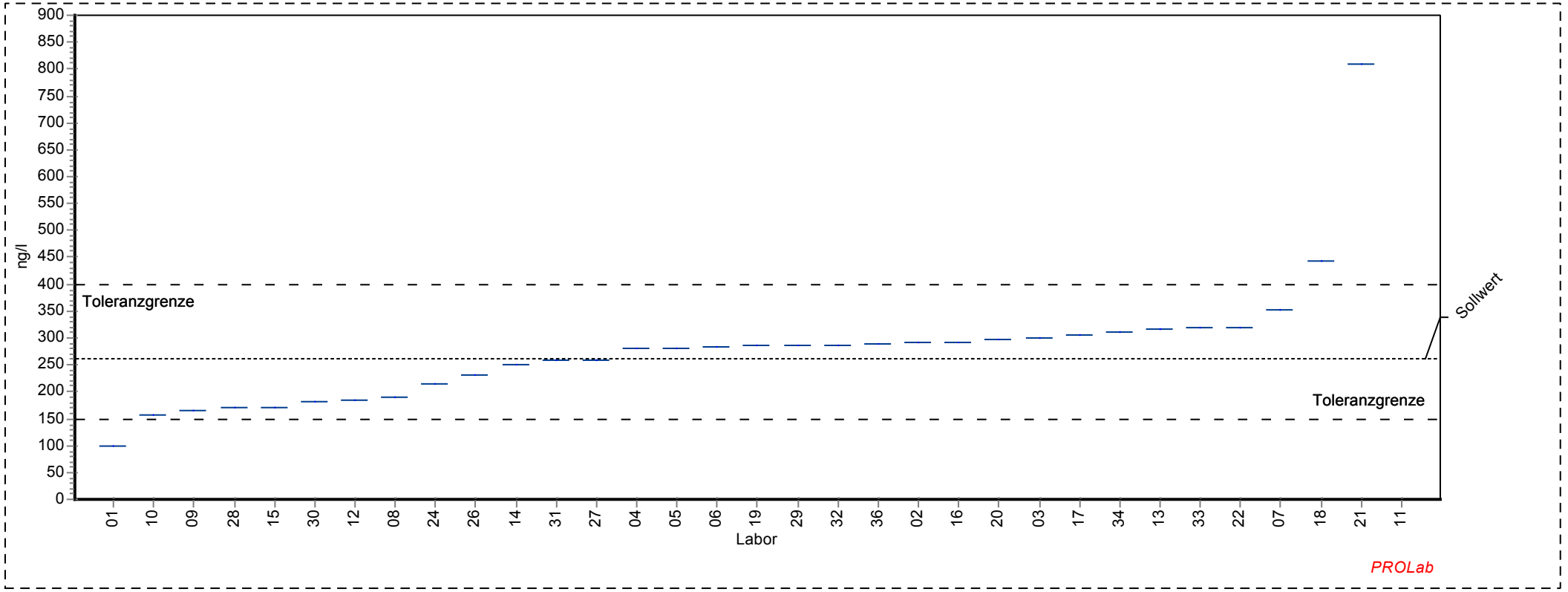
Einzeldarstellung

Probe: C (hohes Niveau)
Sollwert: 1079 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iomeprol
Rel. Soll-Stdabw.: 21,34% (Limited)
Anzahl Labore: 30
Toleranzbereich: 658 - 1600 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



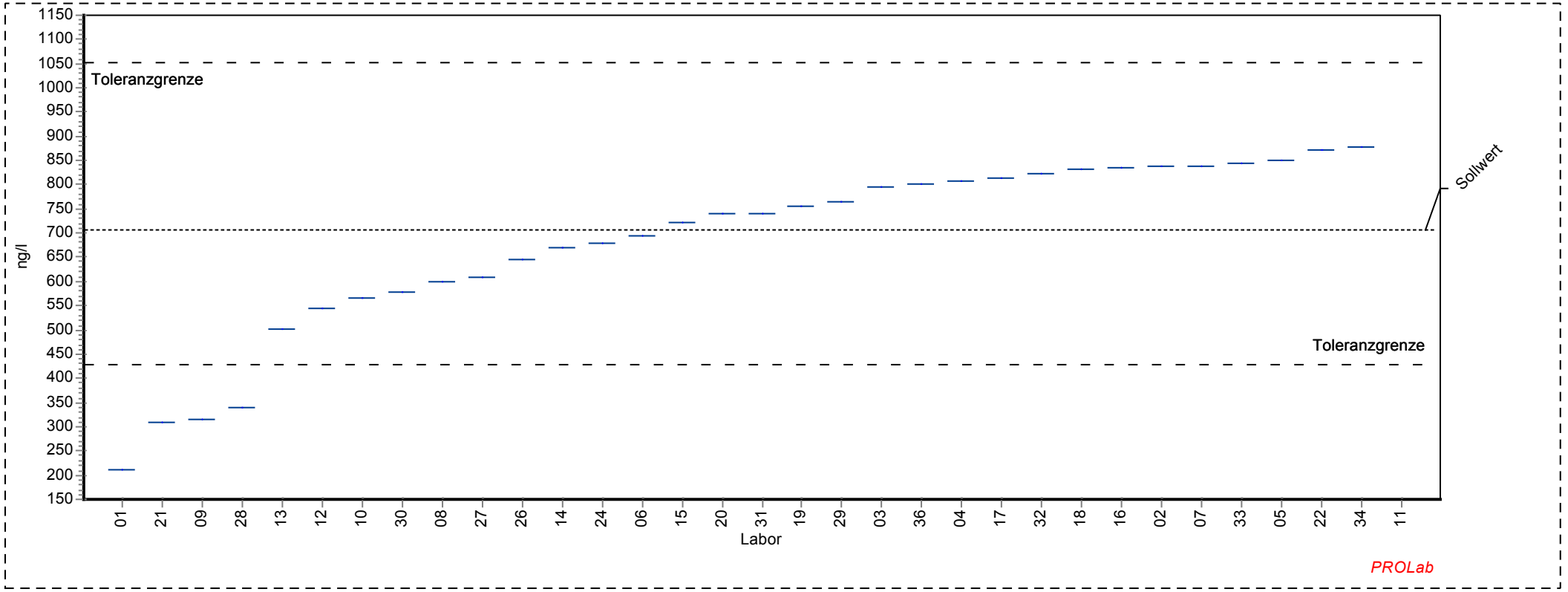
Einzeldarstellung

Probe:	**A (niedriges Niveau)**	**Sollwert:**	**260 ng/l (empirischer Wert)**
Merkmal:	**Iopamidol**	**Rel. Soll-Stdabw.:**	**23,38% (Limited)**
Anzahl Labore:	**33**	**Toleranzbereich:**	**150 - 400 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)**



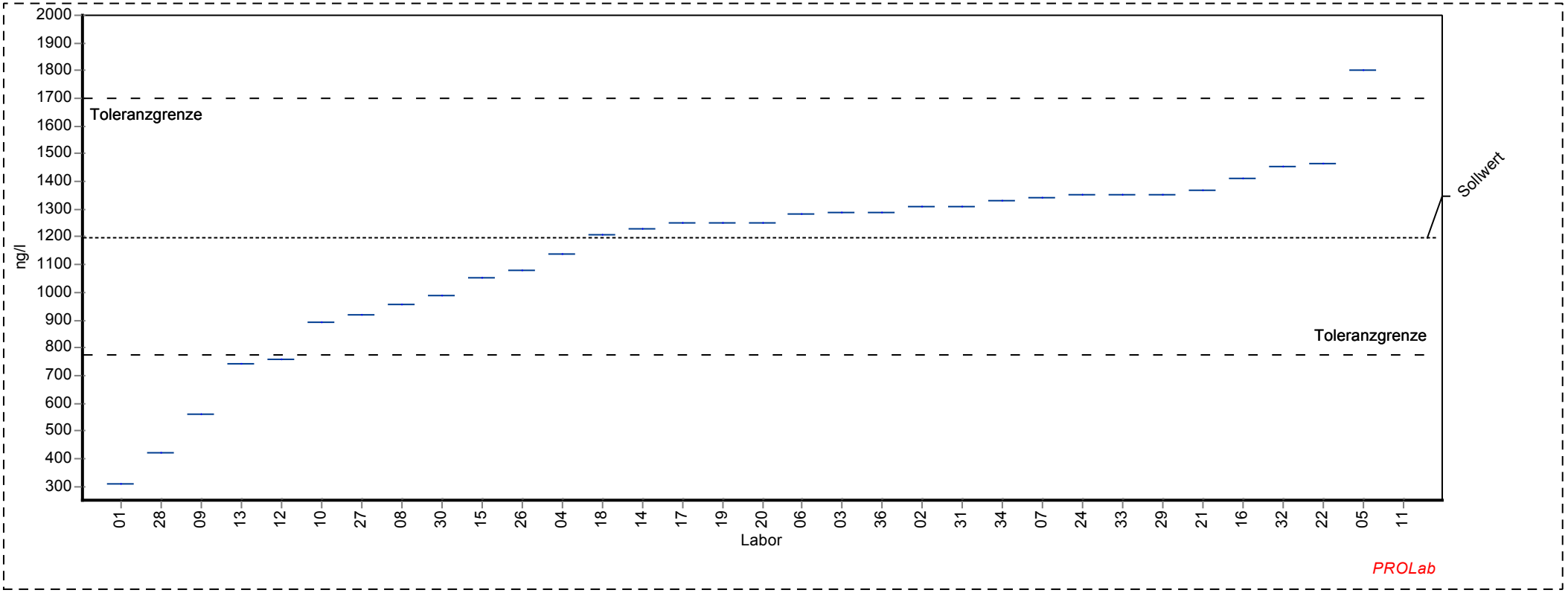
Einzeldarstellung

Probe: B (mittleres Niveau)
Sollwert: 706 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iopamidol
Rel. Soll-Stdabw.: 21,57% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 428 - 1051 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



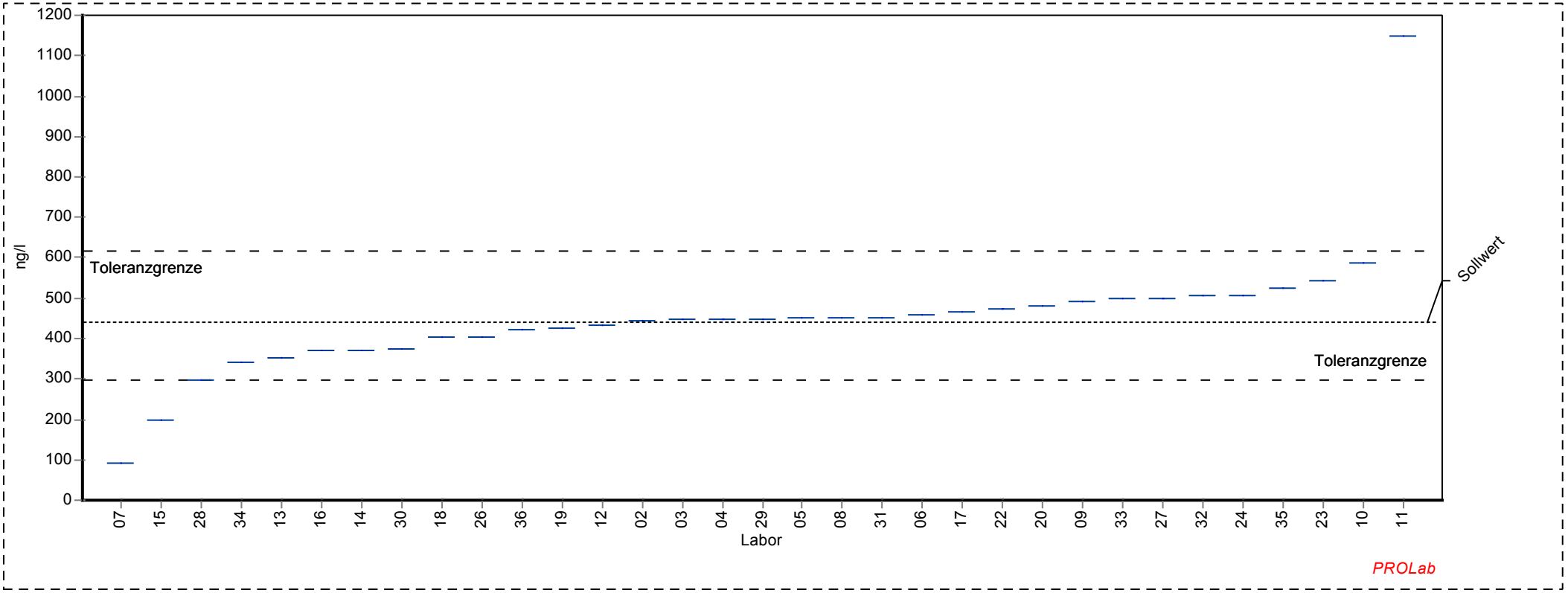
Einzeldarstellung

Probe: C (hohes Niveau)
Sollwert: 1195 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iopamidol
Rel. Soll-Stdabw.: 19,06% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 775 - 1702 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



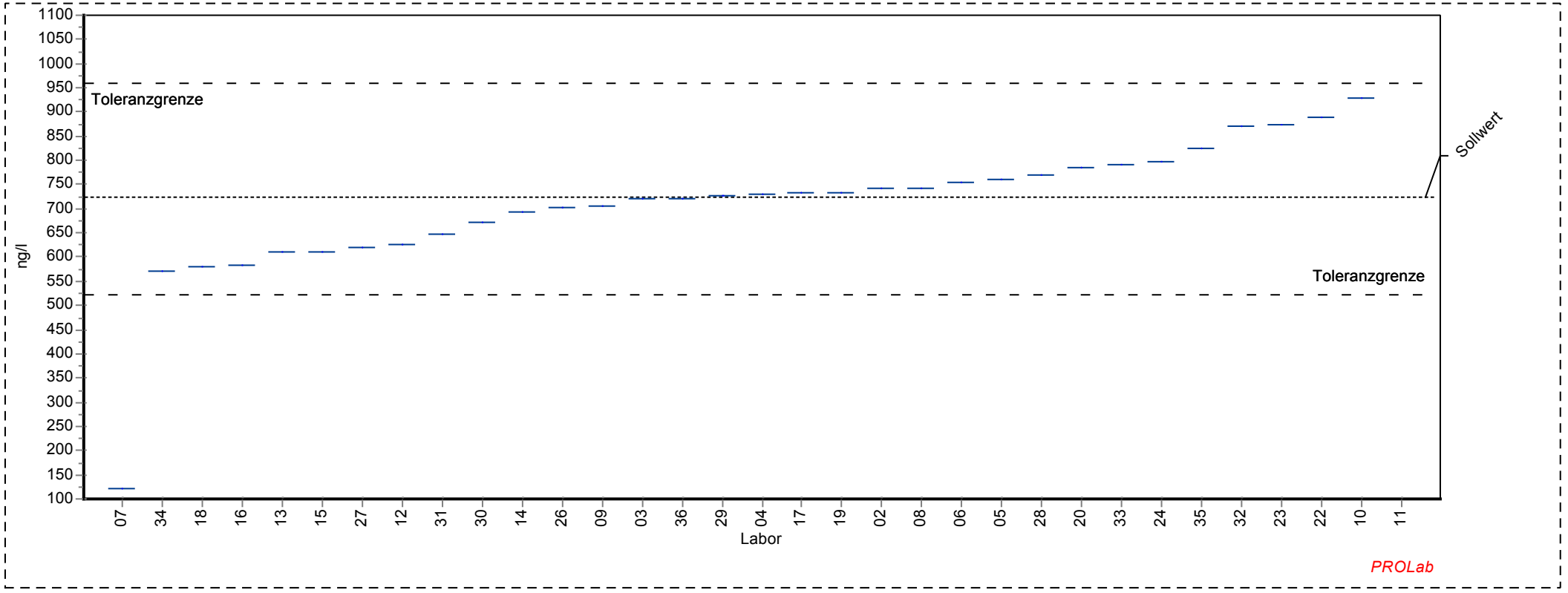
Einzeldarstellung

Probe: A (niedriges Niveau)
Sollwert: 442 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iopromid
Rel. Soll-Stdabw.: 17,80% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 296 - 615 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



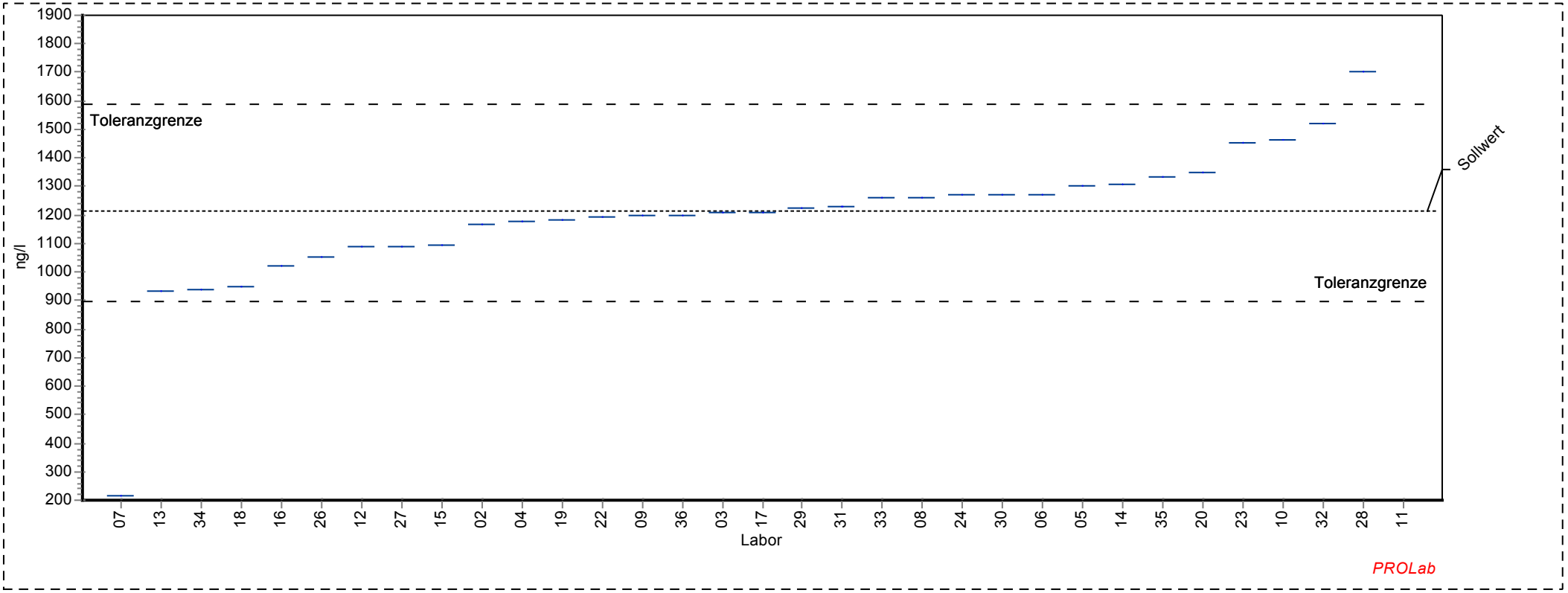
Einzeldarstellung

Probe: B (mittleres Niveau)
Sollwert: 725 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iopromid
Rel. Soll-Stdabw.: 14,86% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 523 - 959 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



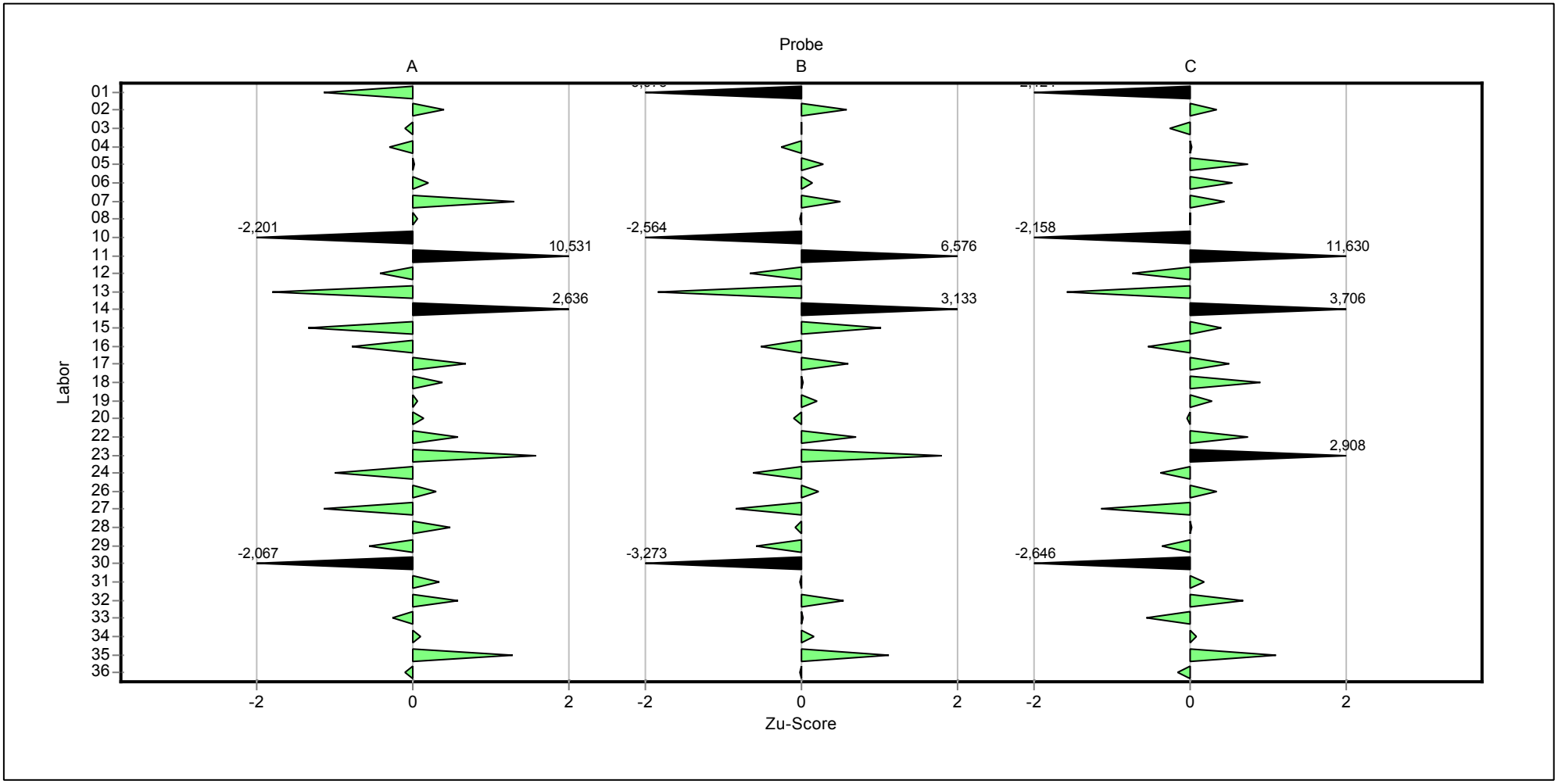
Einzeldarstellung

Probe: C (hohes Niveau)
Sollwert: 1216 ng/l (empirischer Wert)
Merkmal: Iopromid
Rel. Soll-Stdabw.: 14,06% (Limited)
Anzahl Labore: 33
Toleranzbereich: 895 - 1586 ng/l (|Zu-Score| <= 2,00)



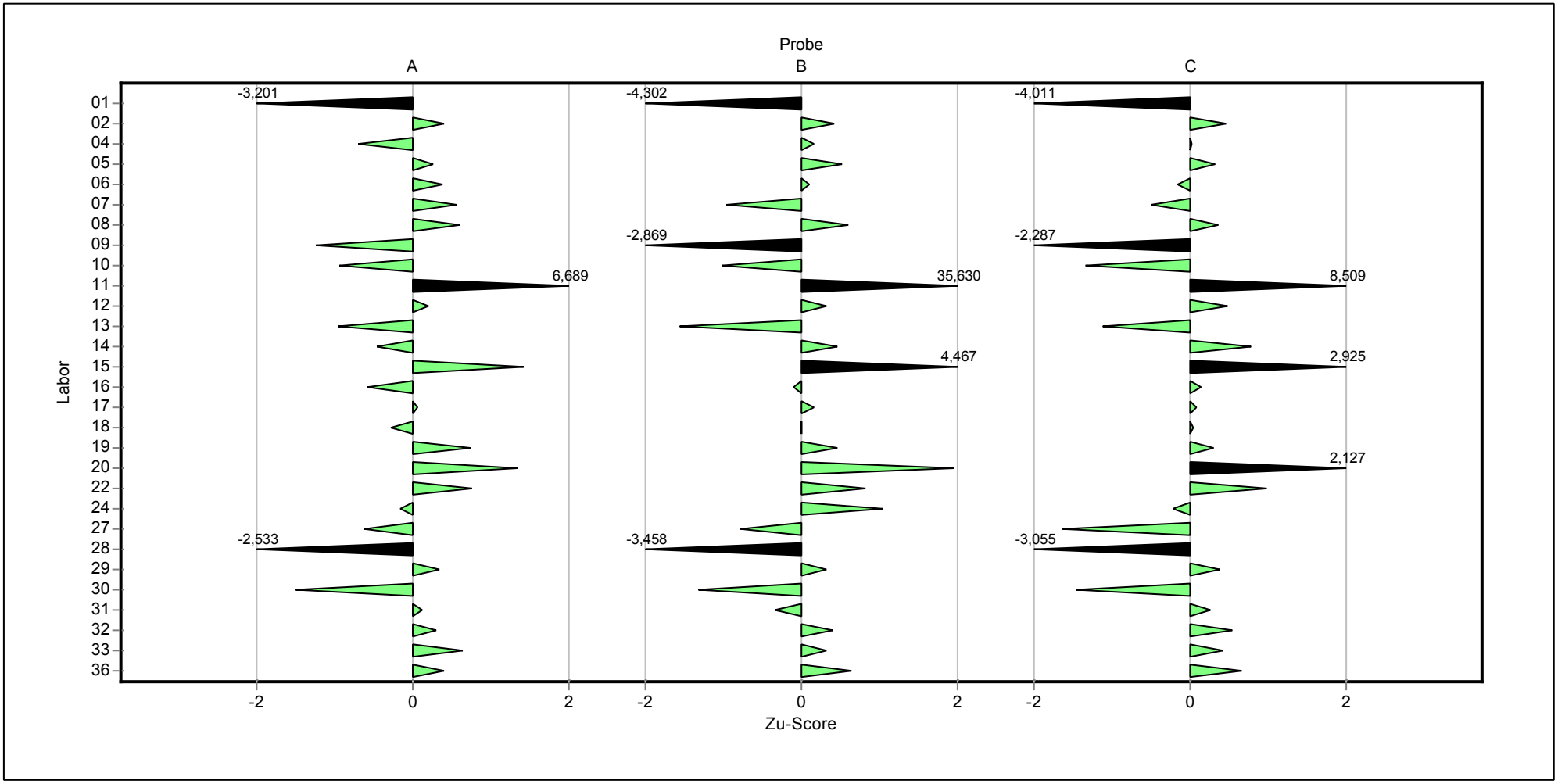
Übersicht Zu-Scores

Merkmal: Amidotrizoesäure



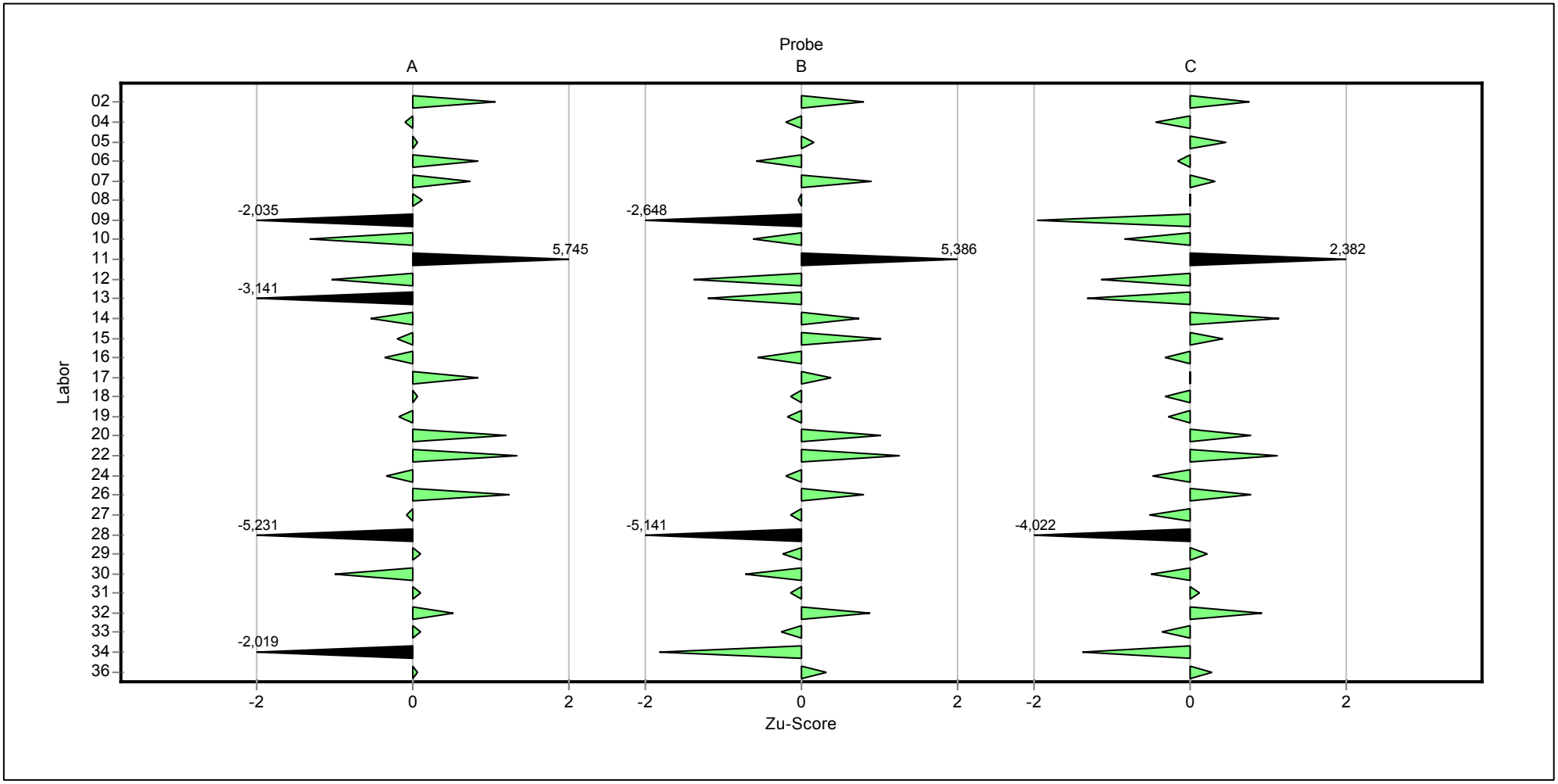
Übersicht Zu-Scores

Merkmal: Iohexol



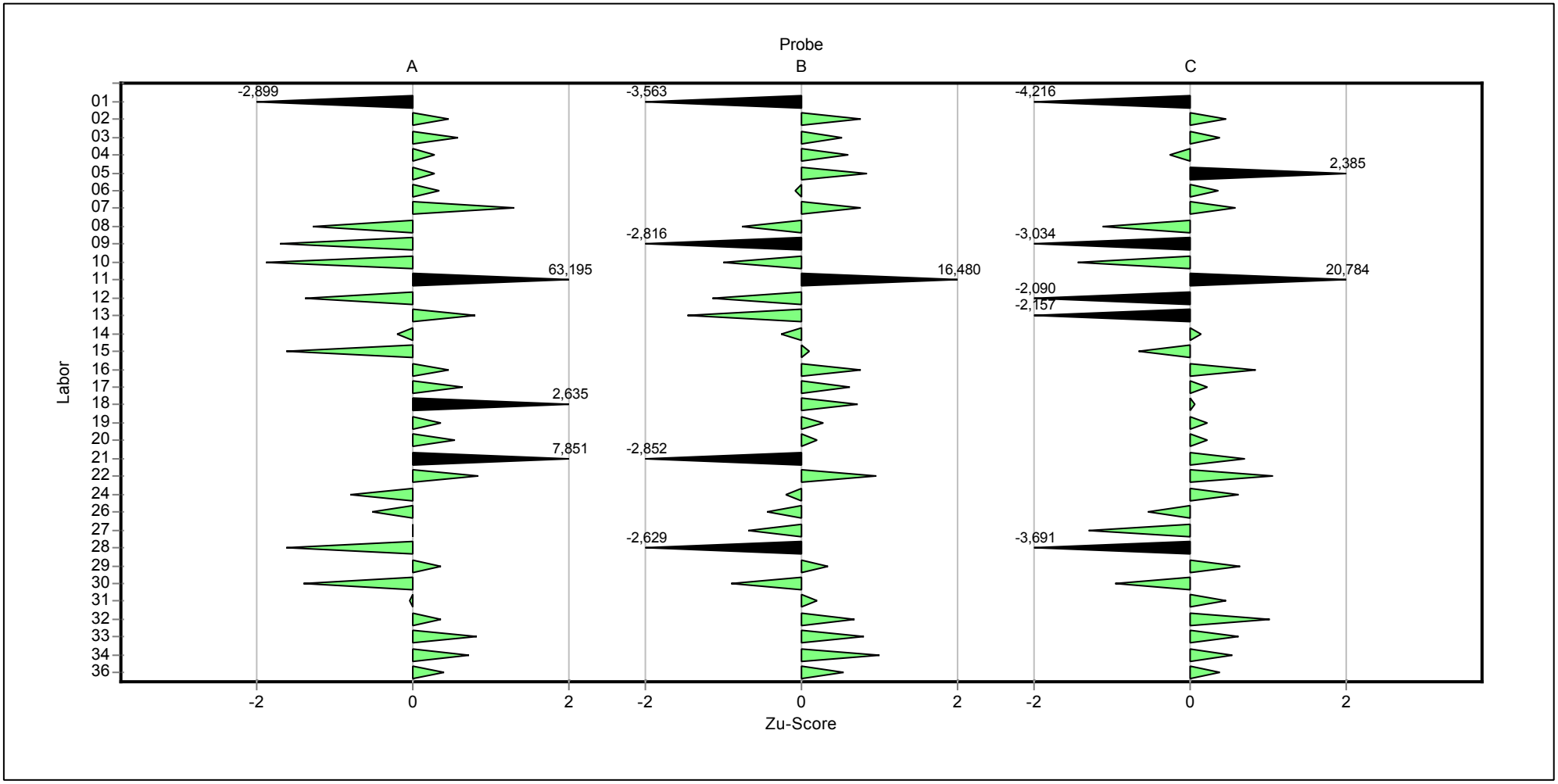
Übersicht Zu-Scores

Merkmal: Iomeprol



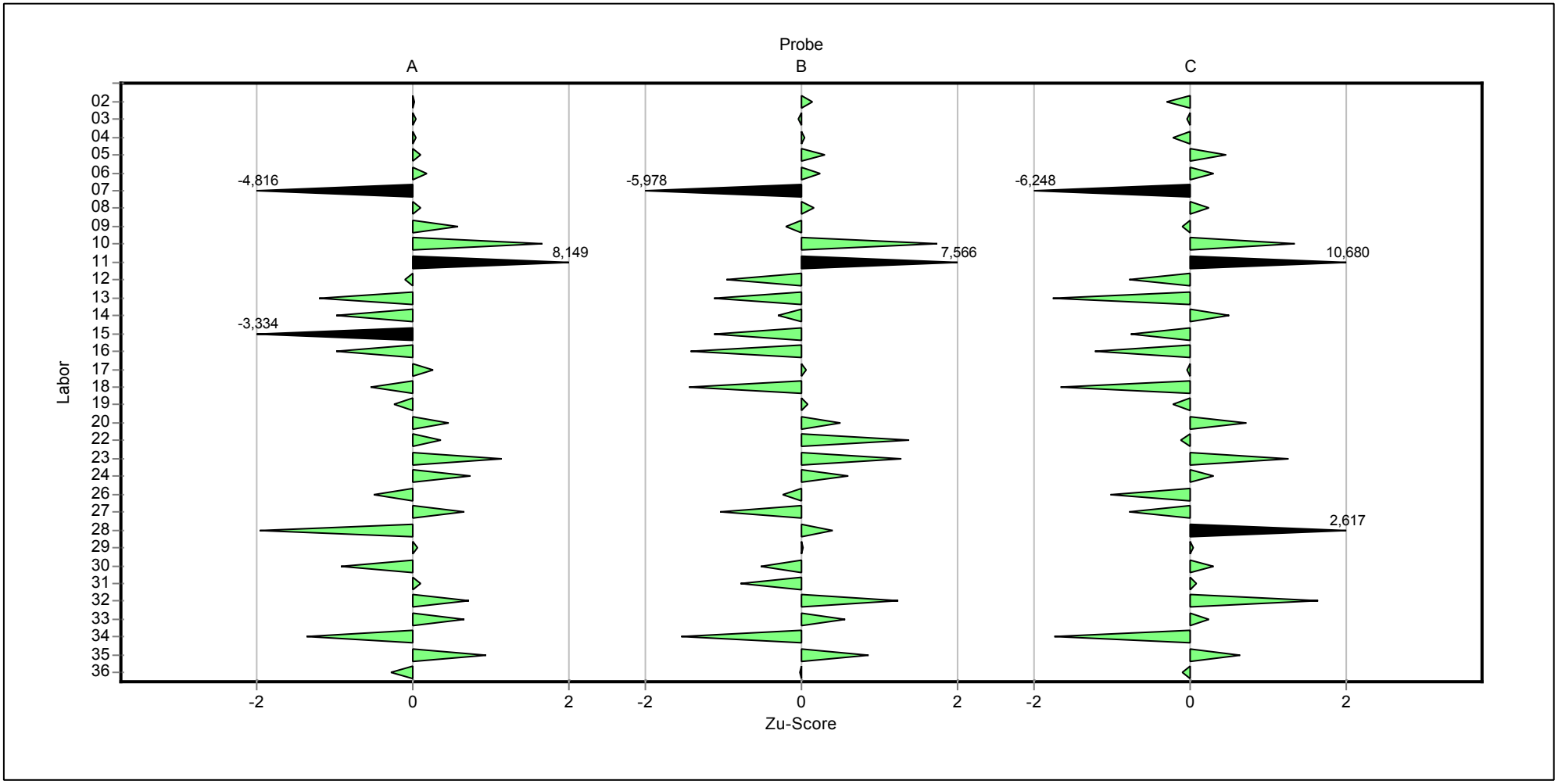
Übersicht Zu-Scores

Merkmal: Iopamidol



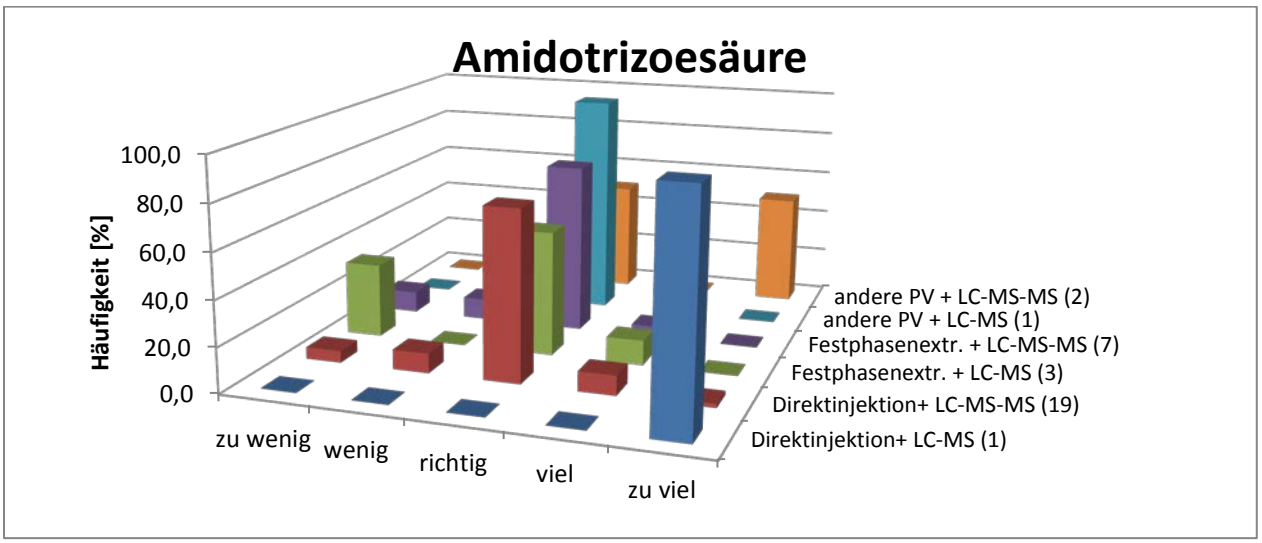
Übersicht Zu-Scores

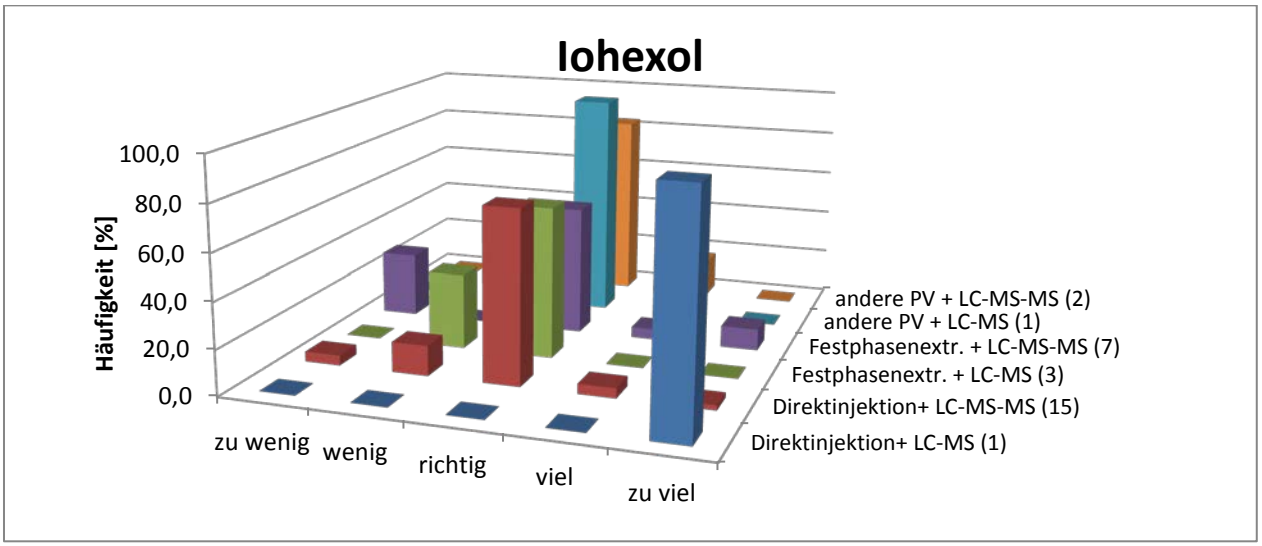
Merkmal: Iopromid

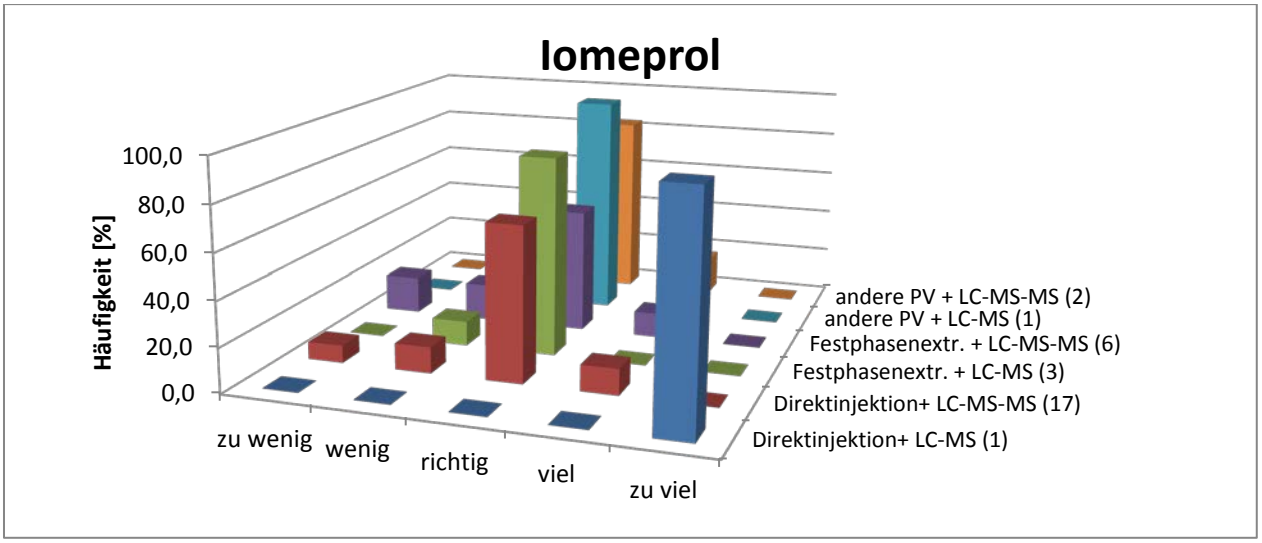


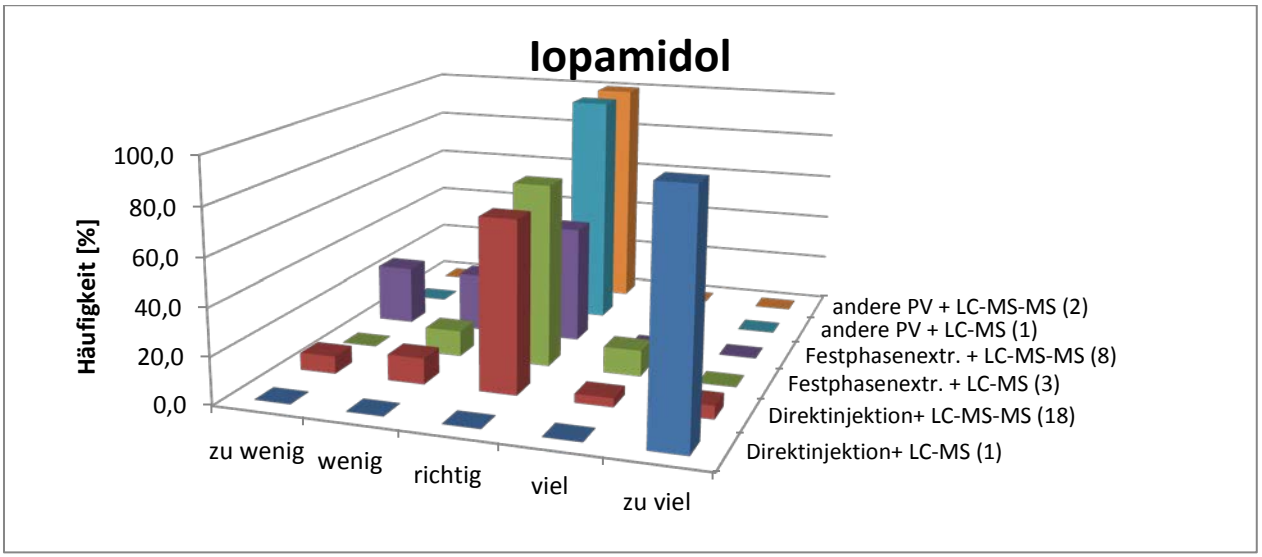
Anlage: Verfahrensspezifische Auswertung

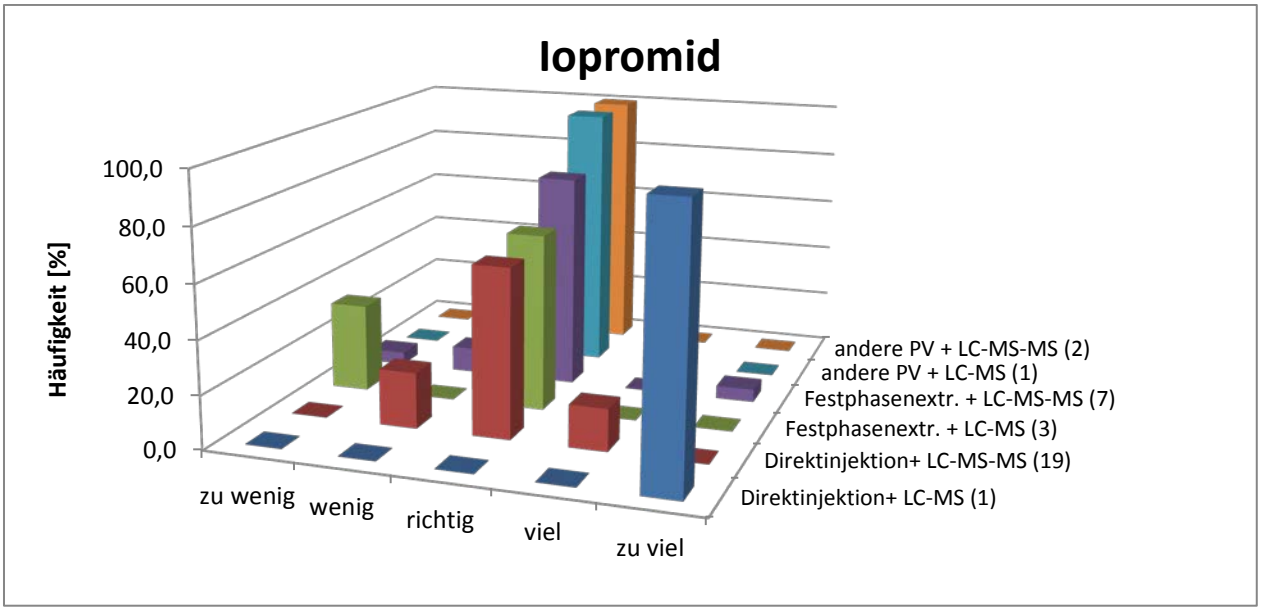
richtig:	Werte mit einem z_u-Score innerhalb ± 1
viel:	Werte mit z_u-Scores zwischen +1 und +2
wenig:	Werte mit z_u-Scores zwischen -1 und -2
zu viel:	Werte mit z_u-Scores > +2
zu wenig:	Werte mit z_u-Scores < -2








Iopamidol
Häufigkeit [%]
100,0
80,0
60,0
40,0
20,0
0,0
zu wenig
wenig
richtig
viel
zu viel
andere PV + LC-MS-MS (2)
andere PV + LC-MS (1)
Festphasenextr. + LC-MS-MS (8)
Festphasenextr. + LC-MS (3)
Direktinjektion+ LC-MS-MS (18)
Direktinjektion+ LC-MS (1)


Iopromid
Häufigkeit [%]
100,0
80,0
60,0
40,0
20,0
0,0
zu wenig
wenig
richtig
viel
zu viel
andere PV + LC-MS-MS (2)
andere PV + LC-MS (1)
Festphasenextr. + LC-MS-MS (7)
Festphasenextr. + LC-MS (3)
Direktinjektion+ LC-MS-MS (19)
Direktinjektion+ LC-MS (1)