

TEXTE

42/2015

Validierung von Analyseverfahren, die im Rahmen des Projektes HORIZONTAL entwickelt, jedoch nicht validiert wurden

Kurzfassung

TEXTE 42/2015

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3711 26 325
UBA-FB 002060

**Validierung von Analyseverfahren, die im
Rahmen des Projektes HORIZONTAL
entwickelt, jedoch nicht validiert wurden**

Kurzfassung

von

Dr. Holger Scharf, Dr. Detlef Lück, Dr. Ute Kalbe, Dr. Petra Lehnik-Habrink,
Dr. Nicole Bandow, Dr. Wolfgang Berger, Andreas Buchholz
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de
 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
12200 Berlin

Abschlussdatum:

Dezember 2014

Redaktion:

Fachgebiet III 2.5 Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung
Dr. Andrea Roskosch

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/validierung-von-analyseverfahren-die-im-rahmen-des>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Mai 2015

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3711 26 325 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle 1: Verfahrenskenn Daten für die Bestimmung von Quecksilber mit CV-AFS (CEN/TS 16175-2)	8
Tabelle 2: Verfahrenskenn Daten für die Untersuchung von Klärschlamm mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171	9
Tabelle 3: Verfahrenskenn Daten für die Untersuchung von Kompost mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171.....	10
Tabelle 4: Verfahrenskenn Daten für die Untersuchung von Boden mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171.....	11
Tabelle 5: Verfahrenskenn Daten für die Analyse von PAK mit FprCEN/TS 16181 (Summenparameter)	14
Tabelle 6: Verfahrenskenn Daten für die Analyse von PCB mit EN 16167 (Summenparameter)	14
Tabelle 7: Verfahrenskenn Daten für die Analyse von Dioxinen, Furanen und dl-PCB mit CEN/TS 16190 (Summenparameter)	15

Abkürzungsverzeichnis

CEN	Europäisches Komitee für Normung
CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
CV-AFS	Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie
DIN	Deutsches Institut für Normung
dI-PCB	Dioxin vergleichbare polychlorierte Biphenyle
GC-ECD	Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion
GF-AAS	Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
HR GC-MS	Gaschromatographie mit hochauflösender massenspektrometrischer Detektion
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISO	Internationale Normungsorganisation
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
16 EPA PAK	Summe der 16 PAK-Einzelsubstanzen, die von der amerikanischen Umweltbehörde US EPA als Leitsubstanzen ausgewählt wurden
15 EPA PAK	Summe 16 PAK ohne Acenaphthylen
PCB	Polychlorierte Biphenyle
Summe 7 PCB	Summe 6 PCB nach Ballschmiter plus PCB 118
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff

Abkürzungen für Proben und Analyten im Teilprojekt „Organische Parameter“

SOPAH	Boden kontaminiert mit PAK
COPAH	Kompost kontaminiert mit PAK
SLPAH	Klärschlamm kontaminiert mit PAK
SOPCB	Boden kontaminiert mit PCB
COPCB	Kompost kontaminiert mit PCB
SLPCB	Klärschlamm kontaminiert mit PCB
SODIO	Boden kontaminiert mit Dioxinen, Furanen und dl-PCB
CODIO	Kompost kontaminiert mit Dioxinen, Furanen und dl-PCB
SLDIO	Klärschlamm kontaminiert mit Dioxinen, Furanen und dl-PCB
NAPHTHA	Naphthalin
ACENYLEN	Acenaphthylen
ACENTHEN	Acenaphthen
FLUOREN	Fluoren
PHENANTH	Phenanthren
ANTHRAC	Anthracen
FLUORANT	Fluoranthen
PYREN	Pyren
BENZAANT	Benz[a]anthracen
CHRYSEN	Chrysen
BENZBFLU	Benzo[b]fluoranthen
BENZKFLU	Benzo[k]fluoranthen
SUMBKFLU	Sum Benzo[b+k]fluoranthen
BENZAPYR	Benzo[a]pyren
BENZGHIP	Benzo[ghi]perylen
DIBENZAH	Dibenz[ah]anthracen
IND123CD	Indeno[1,2,3cd]pyren

Kurzbericht

Das im Umweltforschungsplan 2011 des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit ausgeschriebene und in diesem Bericht dargestellte Forschungs- und Entwicklungsvorhaben hatte zum Ziel, für einen Teil der im Rahmen des EU-Projektes HORIZONTAL entwickelten Analysenverfahren die erforderlichen Validierungsdaten zu generieren. Gemäß Aufgabenbeschreibung des Umweltbundesamtes (UBA) vom 29.09.2011 sollten die folgenden Verfahren für die Bestimmung von umweltrelevanten Schadstoffen in Klärschlamm, behandeltem Bioabfall und Boden validiert werden, wobei die im Rahmen des EU-Projektes HORIZONTAL ausgearbeiteten Analysenvorschriften als Grundlage dienten:

Teilprojekt „Anorganische Parameter“:

- CEN/TS 16170 (Elemente, ICP-OES)
- CEN/TS 16171 (Elemente, ICP-MS)
- CEN/TS 16172 (Elemente, GF-AAS)
- CEN/TS 16175-2 (Quecksilber, CV-AFS)

Teilprojekt „Organische Parameter“:

- FprCEN/TS 16181 (PAK, GC-MS und HPLC)
- EN 16167 (PCB, GC-MS und GC-ECD)
- CEN/TS 16190 (Dioxine, Furan und dl-PCB, HR GC-MS)

Zu beiden Teilprojekten wurden separate Ringversuche organisiert und durchgeführt, wobei zunächst für alle drei Matrices (Klärschlamm, behandelter Bioabfall und Boden) geeignete Ausgangsmaterialien mit relevanten Analytgehalten beschafft und aufgearbeitet werden mussten.

Die im Hinblick auf die Bestimmung der anorganischen Parameter an zahlreichen Kandidatenmaterialien durchgeföhrten Analysen ergaben insbesondere für Klärschlamm und behandelten Bioabfall (Kompost) sehr niedrige Gehalte für die als umweltrelevant eingestuften Elemente Mo, Sb und Tl. Um das Risiko von Analysenergebnissen unterhalb der Bestimmungsgrenzen zu minimieren, wurden diese Elemente daher nicht in die Liste der im Rahmen des Validierungsringversuchs zu bestimmenden Parameter aufgenommen. Letztere beschränkte sich somit auf die Elemente Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, V und Zn.

Für das Teilprojekt „Organische Parameter“ konnte auf Klärschlammproben mit geeigneten PAK- und Dioxin-Gehalten sowie auf einen Bioabfall mit geeigneten PAK-Gehalten zurückgegriffen werden. Im Gegensatz dazu mussten von den weiteren zur Verfügung stehenden Materialien der PCB-haltige Klärschlamm und der PAK- und PCB-haltige Boden wegen zu hoher Analytgehalte mit unbelastetem Klärschlamm bzw. Boden verschnitten werden. Bei den übrigen benötigten Analyt-Matrix-Kombinationen erfolgte eine Dotierung der entsprechenden Matrices mit den relevanten Analyten durch Zugabe von Einzelsubstanzen oder geeignetem kontaminierten bodenähnlichen Material.

Alle präparierten Probenchargen wurden unter Verwendung eines rotierenden Probenteilers nach dem „Cross-Riffing“-Verfahren homogenisiert und in Teilproben aufgeteilt. Von diesen wurden jeweils 6 zufällig entnommen und für den Homogenitätstest verwendet. Die

Auswertung der dabei erhaltenen Analysenergebnisse erfolgte mittels einfaktorieller Varianzanalyse (ANOVA) und bestätigte für alle Analyt-Matrix-Kombinationen eine für den beabsichtigten Einsatzzweck ausreichende Homogenität.

An den Validierungsringversuchen beteiligten sich insgesamt 54 Laboratorien aus 13 europäischen und 2 asiatischen Ländern. Der Anteil internationaler Teilnehmer war dabei im Teilprojekt „Anorganische Parameter“ mit 34 % bei insgesamt 29 Laboratorien nur unwesentlich geringer als im Teilprojekt „Organische Parameter“ mit 38 % bei insgesamt 34 Laboratorien.

Die Auswertung der Ringversuche erfolgte gemäß DIN ISO 5725-2 unter Verwendung der Software ProLab Plus (QuoData GmbH Dresden).

Im Hinblick auf die Bewertung der Richtigkeit der von den Ringversuchsteilnehmer durchzuführenden Analysen wurden Kontrollproben (Referenzlösungen) präpariert, die neben den drei Matrices Klärschlamm, Kompost und Boden als zusätzliche Probe zu analysieren waren.

Diese Kontrollproben wurden gemeinsam mit den konfektionierten Klärschlamm-, Kompost- und Bodenproben an die Ringversuchsteilnehmer versandt. Außerdem wurden den Ringversuchsteilnehmern die relevanten Normen und Normentwürfe, verfahrensspezifische Vorgaben sowie die Datenmasken zur Übermittlung der Ergebnisse übergeben.

Anorganische Parameter:

Gefordert wurde von den Ringversuchsteilnehmern die Extraktion (und nachfolgende Analyse) von jeweils drei Teilproben der Klärschlamm-, Kompost- und Bodenprobe sowohl mit Salpetersäure gemäß EN 16173 als auch mit Königswasser gemäß EN 16174, Methode A (Extraktion in einer offenen Apparatur unter Rückflussbedingungen) und Methode B (mikrowellenunterstützte Druckextraktion). Zur Bewertung der Richtigkeit der von den Laboratorien durchzuführenden matrixangepassten Kalibrierungen war darüber hinaus eine synthetische Extraktionslösung mit bekannten Elementkonzentrationen als Kontrollprobe zu analysieren.

Bzgl. des Einsatzes der zu validierenden Prüfverfahren verteilte sich die Anzahl der von den Laboratorien gemachten Zusagen wie folgt: ICP-OES (27), ICP-MS (17), CV-AFS (11) und GF-AAS (2). Die geringe Resonanz in Bezug auf die GF-AAS ist als Indiz dafür zu werten, dass diese analytische Methode insbesondere von kommerziellen Prüflaboratorien kaum noch für die routinemäßige Untersuchung von umweltrelevanten Proben eingesetzt wird. Die ursprüngliche Absicht, Validierungsdaten für die CEN/TS 16172 zu generieren, musste daher aufgegeben werden.

Die von den Ringversuchsteilnehmern übermittelten Ergebnisse zeigten, dass von einigen Laboratorien die vereinbarten Analysen nicht im vollen Umfang durchgeführt wurden. Entweder wurden nicht alle drei geforderten Extraktionsvarianten (EN 16173 sowie EN 16174, Methode A und Methode B) angewandt oder aber es wurden nicht alle drei Matrices analysiert. Darüber hinaus wurde für einige Elemente wegen unzureichender Leistungsfähigkeit der eingesetzten Messgeräte lediglich die Bestimmungsgrenze angegeben.

Im Falle der Quecksilberbestimmung musste festgestellt werden, dass nur 6 Laboratorien - wie gefordert - die CV-AFS eingesetzt hatten. Entgegen der bei der Anmeldung gemachten Zusage übermittelten 3 Laboratorien Ergebnisse, die mit der CV-AAS erhalten wurden; 2 Laboratorien setzten Feststoffanalysatoren ein, deren Messprinzip ebenfalls auf der Atomabsorption basiert. Diese Datensätze wurden aus der weiteren Betrachtung ausgeklammert.

Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden die Ergebnisse einzelner Teilnehmer für diejenigen Analyten, deren in der Kontrollprobe ermittelte Konzentration um mehr als 30 % vom Sollwert abwich. Dies wurde als Indiz für eine nicht qualitätsgerechte Kalibrierung der Messungen gewertet, bedingt entweder durch eine fehlende Kontrolle der verwendeten Standardlösungen oder aber durch eine unsachgemäße Matrixanpassung der Kalibrierlösungen. Alle übrigen Ringversuchsergebnisse wurden in die statistische Auswertung einbezogen, die insgesamt 225 unterschiedliche Kombinationen von Analyt, Matrix, Extraktionsvariante und Analysenmethode umfasste.

Die Ringversuchsergebnisse sind sowohl in tabellarischer als auch in graphischer Form im Anhang 1 dieses Berichtes ausführlich dokumentiert. In den nachfolgenden vier Tabellen (Tabelle 1 bis 4) sind die für das Teilprojekt „Anorganische Parameter“ ermittelten Verfahrenskenndaten zusammenfassend dargestellt. Dabei bedeuten:

- \bar{x} Gesamtmittelwert (ohne Ausreißer)
- CV_R Vergleichsvariationskoeffizient
- CV_r Wiederholvariationskoeffizient
- N_{Lab} Anzahl der Labore

Tabelle 1: Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Quecksilber mit CV-AFS (CEN/TS 16175-2)

Probe	Extraktionsmethode	\bar{x} (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}
Klärschlamm	EN 16173	0,579	19,7	10,1	6
	EN 16174, Methode A	0,653	15,3	8,7	6
	EN 16174, Methode B	0,608	17,6	12,4	6
Kompost	EN 16173	0,0784	30,1	8,6	6
	EN 16174, Methode A	0,0897	34,2	10,7	6
	EN 16174, Methode B	0,0836	23,4	12,2	6
Boden	EN 16173	0,878	12,8	4,2	6
	EN 16174, Methode A	0,871	4,9	2,1	6
	EN 16174, Methode B	0,883	11,2	3,0	6

Tabelle 2: Verfahrenskenndaten für die Untersuchung von Klärschlamm mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171

Element	Extraktionsmethode	ICP-OES (CEN/TS 16170)				ICP-MS (CEN/TS 16171)			
		\bar{x} (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	\bar{x} (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}
Ag	EN 16173	5,439	17,6	5,8	22	4,968	39,1	7,9	16
	EN 16174 A	6,070	10,7	2,1	23	6,137	10,0	2,4	13
	EN 16174 B	6,146	15,1	3,9	24	6,256	14,2	6,8	16
As	EN 16173	4,381	19,9	11,7	20	3,778	22,3	3,4	16
	EN 16174 A	4,373	31,7	7,7	20	3,397	14,8	3,6	13
	EN 16174 B	4,213	23,8	14,0	21	3,901	25,6	4,3	16
Cd	EN 16173	1,007	18,0	5,7	20	0,972	16,4	4,6	16
	EN 16174 A	1,002	14,0	4,1	19	0,991	22,5	4,0	13
	EN 16174 B	0,976	19,7	4,3	22	1,007	17,4	5,4	16
Co	EN 16173	2,555	22,5	4,6	24	2,681	11,0	3,6	16
	EN 16174 A	2,329	15,0	4,9	22	2,337	12,6	2,8	13
	EN 16174 B	2,838	24,8	9,9	25	2,820	13,6	7,3	16
Cr	EN 16173	18,60	14,2	3,5	25	18,38	12,9	3,7	16
	EN 16174 A	18,99	10,3	3,4	23	18,86	8,9	4,0	13
	EN 16174 B	19,86	13,6	3,7	26	19,51	11,8	6,1	16
Cu	EN 16173	967,4	10,3	2,6	25	944,4	11,4	2,4	15
	EN 16174 A	959,7	8,3	1,4	23	953,5	8,3	2,3	12
	EN 16174 B	978,3	10,6	1,9	26	952,5	10,9	3,8	15
Hg	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,582	24,6	11,7	12
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,605	24,8	9,2	10
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,633	29,0	12,1	12
Ni	EN 16173	18,23	12,9	3,7	25	18,66	8,9	3,7	16
	EN 16174 A	18,30	11,3	2,6	23	18,94	6,3	3,7	13
	EN 16174 B	18,97	13,4	3,9	26	19,09	11,1	4,4	16
Pb	EN 16173	27,98	13,1	3,3	23	27,99	13,0	3,4	16
	EN 16174 A	27,30	12,1	2,5	21	28,26	9,9	2,5	13
	EN 16174 B	29,20	15,2	3,8	24	28,04	11,4	4,1	16
Se	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,883	18,3	7,9	13
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,811	10,8	1,8	11
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,861	15,7	9,5	13
Sn	EN 16173	11,57	70,3	19,1	22	12,20	73,7	18,7	16
	EN 16174 A	33,85	21,3	2,2	20	34,75	9,5	2,9	13
	EN 16174 B	35,05	10,3	3,7	23	36,69	15,8	6,9	16
V	EN 16173	5,564	11,0	4,0	25	5,642	12,5	3,1	13
	EN 16174 A	5,365	11,2	1,9	23	5,440	11,0	3,6	12
	EN 16174 B	5,971	14,8	4,2	26	6,132	12,8	2,3	12
Zn	EN 16173	1035	12,0	2,4	25	1025	13,1	2,6	15
	EN 16174 A	1017	9,8	2,2	23	1052	9,4	2,0	13
	EN 16174 B	1044	12,2	2,3	25	1045	11,2	2,1	15

Tabelle 3: Verfahrenskenndaten für die Untersuchung von Kompost mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171

Element	Extraktionsmethode	ICP-OES (CEN/TS 16170)				ICP-MS (CEN/TS 16171)			
		\bar{x} (mg/kg)	CV_R (%)	CV_f (%)	N_{Lab}	\bar{x} (mg/kg)	CV_R (%)	CV_f (%)	N_{Lab}
Ag	EN 16173	0,229	81,4	13,7	10	0,180	41,4	12,8	12
	EN 16174 A	0,318	83,8	19,8	11	0,212	27,3	8,8	10
	EN 16174 B	0,175	24,6	10,5	10	0,238	40,0	15,1	12
As	EN 16173	5,395	23,8	7,7	20	5,041	13,9	3,2	16
	EN 16174 A	5,322	21,6	7,3	20	5,101	14,3	3,4	13
	EN 16174 B	5,482	22,0	5,7	21	5,483	19,5	4,4	16
Cd	EN 16173	0,550	24,0	7,3	19	0,554	9,2	4,3	16
	EN 16174 A	0,554	23,0	4,6	19	0,572	7,3	4,1	13
	EN 16174 B	0,504	27,2	8,0	21	0,583	11,2	5,9	16
Co	EN 16173	6,679	13,9	3,4	25	6,934	8,9	3,1	16
	EN 16174 A	6,613	16,4	5,3	22	6,898	9,1	2,7	13
	EN 16174 B	7,184	18,4	3,8	26	7,041	12,7	2,7	16
Cr	EN 16173	29,33	23,7	6,3	25	29,46	21,4	6,3	16
	EN 16174 A	28,60	18,1	5,3	23	29,73	10,2	3,8	13
	EN 16174 B	34,13	22,9	5,9	26	34,35	21,3	7,1	16
Cu	EN 16173	45,13	10,2	2,6	25	43,68	12,0	2,7	15
	EN 16174 A	45,48	10,4	6,1	23	43,86	10,1	3,0	12
	EN 16174 B	45,81	14,9	4,5	26	44,34	9,8	2,8	15
Hg	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,0911	28,5	12,6	10
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,0867	26,0	23,4	8
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,0891	28,5	26,3	11
Ni	EN 16173	22,49	13,5	3,8	25	23,56	14,5	4,2	16
	EN 16174 A	22,36	14,0	3,0	23	23,31	13,2	1,8	13
	EN 16174 B	23,50	16,8	2,5	26	24,64	16,2	5,1	16
Pb	EN 16173	32,04	11,9	4,9	23	34,42	8,2	5,8	16
	EN 16174 A	32,18	11,5	5,3	21	34,06	8,7	3,8	13
	EN 16174 B	33,18	9,9	4,1	24	33,51	11,5	4,2	16
Se	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,458	70,8	11,5	11
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,364	48,3	12,9	11
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,495	75,7	15,3	12
Sn	EN 16173	1,678	65,5	9,0	14	1,339	63,4	20,9	15
	EN 16174 A	2,596	29,4	8,3	19	2,713	14,5	5,5	13
	EN 16174 B	2,886	38,9	25,5	21	3,019	21,2	13,3	16
V	EN 16173	24,19	28,6	6,6	25	23,86	27,5	4,7	13
	EN 16174 A	24,74	19,6	3,3	23	25,82	11,2	2,2	12
	EN 16174 B	29,84	27,3	5,6	26	30,95	24,3	6,9	13
Zn	EN 16173	168,3	9,9	2,6	25	168,4	12,0	3,2	15
	EN 16174 A	162,1	11,8	2,7	23	166,6	10,8	1,9	13
	EN 16174 B	164,4	13,2	2,6	25	167,7	11,6	2,8	15

Tabelle 4: Verfahrenskenndaten für die Untersuchung von Boden mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171

Element	Extraktionsmethode	ICP-OES (CEN/TS 16170)				ICP-MS (CEN/TS 16171)			
		\bar{x} (mg/kg)	CV_R (%)	CV_f (%)	N_{Lab}	\bar{x} (mg/kg)	CV_R (%)	CV_f (%)	N_{Lab}
Ag	EN 16173	0,635	25,4	4,9	13	0,620	32,2	6,9	15
	EN 16174 A	0,629	29,8	6,2	16	0,614	5,8	4,2	13
	EN 16174 B	0,824	52,0	6,5	16	0,688	26,9	9,0	15
As	EN 16173	45,13	7,0	2,1	23	44,95	9,7	2,5	16
	EN 16174 A	46,93	8,5	1,7	22	46,01	6,2	2,6	13
	EN 16174 B	47,90	10,5	2,8	24	45,25	7,7	2,8	16
Cd	EN 16173	13,26	13,4	3,4	25	13,06	12,5	3,9	16
	EN 16174 A	12,89	10,1	2,3	23	13,44	6,2	4,2	13
	EN 16174 B	13,06	11,0	4,1	26	13,40	6,9	3,7	16
Co	EN 16173	3,790	9,7	3,0	24	3,881	6,4	2,6	16
	EN 16174 A	3,989	10,7	2,2	22	3,792	8,5	2,3	13
	EN 16174 B	4,195	15,3	2,6	25	3,908	7,2	3,3	16
Cr	EN 16173	21,79	8,1	3,3	25	21,18	9,2	3,8	16
	EN 16174 A	21,86	7,6	1,8	23	21,09	8,7	3,5	13
	EN 16174 B	22,70	13,1	2,7	26	21,78	8,7	5,0	16
Cu	EN 16173	35,50	7,6	3,4	25	34,37	10,5	4,0	15
	EN 16174 A	35,82	7,4	1,7	23	34,35	10,1	4,3	12
	EN 16174 B	36,35	8,6	3,6	26	35,54	6,3	4,2	15
Hg	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	0,771	21,5	7,1	12	
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	0,851	12,3	6,5	10	
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	0,876	12,1	3,4	12	
Ni	EN 16173	7,013	12,7	3,3	25	6,767	11,9	6,8	16
	EN 16174 A	7,050	12,4	2,5	23	7,004	9,4	4,9	13
	EN 16174 B	7,423	15,2	2,3	26	7,094	7,6	5,2	16
Pb	EN 16173	74,01	8,5	4,6	23	75,25	7,5	4,8	16
	EN 16174 A	74,94	10,4	3,2	21	74,74	9,2	4,1	13
	EN 16174 B	77,53	15,2	5,8	24	74,60	7,2	5,4	16
Se	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	0,484	44,0	13,9	12	
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	0,531	20,7	15,0	12	
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	0,577	41,2	11,6	12	
Sn	EN 16173	3,153	59,3	23,9	19	2,538	55,7	32,5	16
	EN 16174 A	10,86	18,5	7,9	20	10,58	12,6	7,9	13
	EN 16174 B	11,49	17,2	14,2	23	11,38	22,8	20,9	16
V	EN 16173	6,225	15,7	4,8	25	6,021	13,9	4,5	13
	EN 16174 A	6,977	11,4	2,6	23	6,467	11,2	4,1	12
	EN 16174 B	7,682	16,0	4,0	26	7,443	16,4	6,2	13
Zn	EN 16173	178,6	9,4	1,8	25	170,3	11,4	1,4	15
	EN 16174 A	176,8	11,1	2,3	23	173,45	9,1	3,3	13
	EN 16174 B	185,5	15,8	1,9	25	174,1	9,5	1,6	15

Wie zu erwarten war, ergaben sich bei der Analyse der Ringversuchsproben nach Extraktion mit Königswasser in einer offenen Apparatur unter Rückflussbedingungen (EN 16174, Methode A) fast ausnahmslos die geringsten Wiederholvariationskoeffizienten. Das hängt zweifellos mit der im Vergleich zu den beiden mikrowellenunterstützten Extraktionsvarianten (EN 16173 und EN 16174, Methode B) deutlich größeren Probeneinwaage zusammen. Daraus resultieren höhere Elementkonzentrationen in den zu analysierenden Extraktionslösungen und gleichzeitig wird der Einfluss eventuell vorliegender Probeninhomogenitäten reduziert.

Bei den Analysen mit ICP-OES und ICP-MS lagen die Wiederholvariationskoeffizienten überwiegend unter 5 % und damit auf einem sehr guten Niveau. Die für einige Elemente ermittelten höheren Werte korrelieren zumeist mit den sehr geringen Analytkonzentrationen in den Extraktionslösungen. Inakzeptabel große Ergebnistreuungen ergaben sich lediglich bei den Zinnbestimmungen. Es ist eine bekannte Tatsache, dass Sn in salpetersauren Lösungen oxidiert wird und sukzessive als Zinndioxid ausfällt. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Analysen erheblich beeinträchtigt; bei Einsatz der Extraktionsmethode EN 16173 in stärkerem Maße als bei der Extraktion mit Königswasser.

Die Wiederholvariationskoeffizienten der Quecksilberbestimmungen mit CV-AFS sind insgesamt zufriedenstellend (in allen Fällen unter 13 %), obwohl auffällt, dass sie bei der Analyse der Klärschlamm- und der Kompostprobe im Vergleich zur Bodenprobe deutlich größer sind. Das hängt vermutlich mit den hohen TOC-Gehalten der beiden Proben und dem damit verbundenen Risiko für das Vorliegen von störenden organischen Verbindungen in den Extraktionslösungen zusammen.

Grundsätzlich sind die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten im gleichen Kontext wie die Wiederholvariationskoeffizienten zu bewerten – auch hier kann der Einfluss der eingesetzten Extraktionsvariante nicht vernachlässigt werden. Ohne Vorbehalte zu akzeptieren sind Vergleichsvariationskoeffizienten unter 20 %, was auf den weitaus größten Teil der Ringversuchsergebnisse zutrifft. Als mögliche Ursachen für größere Streuungen der Analysenergebnisse sind neben den zum Teil sehr geringen Elementkonzentrationen in den Extraktionslösungen auch Einflussfaktoren wie die laborinterne Umsetzung der vorgegebenen Extraktionsvorschriften sowie Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Spektrometer in Betracht zu ziehen. Eine weitere Fehlerquelle könnte eine unzureichende Kompensation spektraler Störungen bei der ICP-OES oder isobarer Interferenzen bei der ICP-MS sein.

Vergleicht man die mit ICP-OES bzw. ICP-MS erhaltenen Analysenergebnisse, so lässt sich für keines der Elemente eine signifikante Abhängigkeit vom Extraktionsverfahren oder der eingesetzten Bestimmungsmethode nachweisen. Zumindest tendenziell ergaben sich bei Einsatz der ICP-MS allerdings etwas kleinere Vergleichsvariationskoeffizienten als bei den mit ICP-OES durchgeführten Analysen. Die Ursache liegt offensichtlich in den niedrigeren Bestimmungsgrenzen dieser Analysenmethode und der damit verbundenen Möglichkeit, die Extraktionslösungen vor den Messungen stärker zu verdünnen als dies im Falle der ICP-OES realisierbar ist. Damit lassen sich matrixbedingte Störeinflüsse auf ein Minimum reduzieren.

Bei den Quecksilberbestimmungen mit CV-AFS bzw. ICP-MS ist eine weitgehende Übereinstimmung der mit den beiden Analysenverfahren erhaltenen Ergebnisse zu konstatieren. Das gilt für alle drei untersuchten Matrices und sowohl für die ermittelten Quecksilbergehalte als auch für die entsprechenden Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizienten.

Eine vergleichende Bewertung der bei der Durchführung der Analysen einzusetzenden Extraktionsverfahren war nicht Gegenstand des Validierungsprojektes. Dennoch können die

erhaltenen Ringversuchsergebnisse nicht losgelöst von der Probenvorbereitung betrachtet werden, zumal ein möglicher Einfluss der eingesetzten Extraktionsvariante auf die Analysenergebnisse in der analytischen Praxis in jedem Falle zu beachten ist.

Berücksichtigt man die jeweiligen Vergleichsvariationskoeffizienten, dann lässt sich lediglich für Sn ein signifikanter Einfluss der eingesetzten Extraktionsvariante auf die erhaltenen Analysenergebnisse feststellen. Auch wenn die Ergebnisse des Validierungsringversuchs für die übrigen Elemente keine eindeutigen Belege für eine Abhängigkeit der ermittelten Gehalte vom Extraktionsverfahren liefern, kann dennoch nicht in jedem Falle von einer Gleichwertigkeit der drei Extraktionsvarianten ausgegangen werden. So zum Beispiel zeigte sich bei zahlreichen von der BAM durchgeführten Ringversuchen, dass nach der mikrowellenunterstützten Extraktion mit Königswasser (EN 16174, Methode B) in bestimmten Proben insbesondere für Cr und V deutlich höhere Gehalte ermittelt wurden als beim Einsatz einer offenen Extraktionsapparatur (EN 16174, Methode A). Zumindest tendenziell ist das auch anhand der Ergebnisse des Validierungsringversuchs erkennbar.

Organische Parameter:

Basis für die Durchführung der Validierungsringversuche waren die Normen FprCEN/TS 16181 (PAK, Stand März 2012) [11], EN 16167 (PCB, Stand August 2012) [12] sowie CEN/TS 16190 (Dioxine, Furane, dl-PCB, Stand Februar 2012) [13]. Die im Zeitraum von März 2012 bis zur Ausgabe der Ringversuchsproben im Oktober 2013 im Rahmen der Einspruchsphase bei dem zuständigen Normungsgremium (CEN/TC 400/WG 3 und dem entsprechenden ISO-Spiegelgremium TC 190/SC3/WG6) eingegangenen Kommentare wurden in die jedem Teilnehmer zur Verfügung gestellten Normen und technischen Spezifikationen eingearbeitet.

Im Gegensatz zu den Verfahrensvorschriften für die Bestimmung der anorganischen Parameter beinhalten alle drei Normentwürfe für die organischen Analytgruppen sowohl die Probenvorbereitungsschritte Extraktion und Extraktreinigung als auch die eigentliche Messung. Sowohl für die Extraktion als auch für die Clean-up-Verfahren kann der Anwender der Norm unter mehreren Varianten wählen. Im Rahmen der Validierungsringversuche konnten nicht alle Extraktions- und Clean-up-Varianten und deren mögliche Kombinationen getestet werden. Bei der Auswahl der Teilnehmer wurde aber darauf geachtet, dass die zwei Messverfahren zur Bestimmung der PAK (HPLC und GC-MS) und zur Bestimmung der PCB (GC-ECD und GC-MS) gleichermaßen repräsentiert waren, um für die Messmethoden eine abgesicherte statistische Auswertung zu ermöglichen. Die PAK wurden von 9 Teilnehmern mit HPLC und von 17 mit GC-MS quantifiziert. Für die PCB wurden 8 Ergebnisse mit GC-ECD und 17 mit GC-MS generiert. An dem Ringversuch zur Dioxinanalyse nahmen insgesamt 12 Laboratorien teil.

Die Ringversuchsergebnisse sind sowohl in tabellarischer als auch in graphischer Form im Anhang 2 dieses Berichtes ausführlich dokumentiert. In den nachfolgenden zusammenfassenden Tabellen (Tabellen 5 bis 7) sind nur die Verfahrenskennwerte für die Summenparameter dargestellt.

Dabei bedeutet:

- l_0 Anzahl der teilnehmenden Labore
- l Anzahl der Labore nach Ausreißereliminierung
- n_0 Anzahl der Einzelmesswerte
- n Anzahl der ausreißerfreien Einzelmesswerte
- \bar{x} Gesamtmittelwert (ohne Ausreißer)
- S_R Vergleichsstandardabweichung
- CV_R Vergleichsvariationskoeffizient
- S_r Wiederholstandardabweichung
- CV_r Wiederholvariationskoeffizient

Tabelle 5: Verfahrenskenn Daten für die Analyse von PAK mit FprCEN/TS 16181 (Summenparameter)

Parameter	Matrix	l_0	l	n_0	n	\bar{x} mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Summe 15 EPA PAK	SOPAH	29	27	87	81	2,242	0,672	29,99	0,160	7,16
	COPAH	29	27	87	81	2,782	0,723	25,98	0,138	4,96
	SLPAH	29	28	87	84	2,726	0,95	34,84	0,163	5,98

Tabelle 6: Verfahrenskenn Daten für die Analyse von PCB mit EN 16167 (Summenparameter)

Parameter	Matrix	l_0	l	n_0	n	\bar{x} mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Summe 7 PCB	SOPCB	27	27	81	81	3,14	0,641	20,41	0,185	5,89
	COPCB	27	25	81	75	2,81	0,545	19,42	0,120	4,28
	SLPCB	27	26	81	78	2,91	0,666	22,89	0,178	6,13

Tabelle 7: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Dioxinen, Furanen und dl-PCB mit CEN/TS 16190 (Summenparameter)

Parameter	Matrix	I_o	I	n_o	n	\bar{x} mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
NATO/CCMS-TEQ	SODIO	12	12	35	35	480,0	74,51	15,52	36,31	7,56
	CODIO	12	12	35	35	1321	142,9	10,82	91,99	6,97
	SLDIO	12	12	35	35	166,6	28,45	17,08	9,34	5,60
WHO-TEQ 2005	SODIO	11	11	32	32	382,0	63,86	16,72	27,05	7,08
	CODIO	11	11	32	32	1162	116,1	10,00	72,72	6,26
	SLDIO	11	10	31	29	533	39,11	7,34	16,59	3,11

Die Vergleichsvariationskoeffizienten für die drei Analytgruppen und Matrices zeigen, dass die Unterschiede zwischen den Analytgruppen größer sind als die Unterschiede für eine Gruppe in den drei Matrices. Die größten Vergleichsvariationskoeffizienten wurden für die Analyse der Summe PAK (je nach Matrix 26-35 %) ermittelt. Für die Summe der 7 PCB liegt der Vergleichsvariationskoeffizient zwischen 19 und 23 %. Am niedrigsten ist der Vergleichsvariationskoeffizient für die Summe der Toxizitätsäquivalente für Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB mit 7 -17 %. Die Vergleichsvariationskoeffizienten liegen damit im Bereich der allgemein für die Analyse von organischen Verbindungen typischen Werte zwischen 25 und 50 %. Eine Ursache für die höheren Werte bei den PAK und PCB könnten die jeweils zwei verschiedenen zugelassen Methoden zur Analyse sein (PAK: HPLC+Fluoreszenzdetektor und GC-MS; PCB: GC-ECD und GC-MS). Möglicherweise wird die Streuung der Messwerte hierdurch erhöht. Allerdings muss bei dieser Zusammenfassung beachtet werden, dass nur die Summenparameter aufgeführt wurden. Die Gehalte der Einzelsubstanzen unterscheiden sich in den jeweiligen Proben um mehrere Größenordnungen. Das führt dazu, dass die Substanzen mit sehr geringen Gehalten den Summenparameter und auch den Variationskoeffizient nur im geringen Maße beeinflussen. Da der Vergleichsvariationskoeffizient in der Regel für kleinere Gehalte größer wird, kann der Summenparameter einen besseren Vergleichsvariationskoeffizienten als die Einzelsubstanzen aufweisen und erschwert den Vergleich. Die Wiederholvariationskoeffizienten liegen im Bereich von 3,1 % bis 7,6 % und zeigen keinen Trend zur Abhängigkeit von der Analytgruppe oder Matrix. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die in den Normen beschriebenen Analysemethoden für alle drei Matrices im gleichen Maße geeignet sind und bestätigen, dass der horizontale Ansatz für die Normen sinnvoll ist.

Schlussfolgerungen

Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann konstatiert werden, dass die im Rahmen des EU-Projektes HORIZONTAL entwickelten Verfahrensvorschriften CEN/TS 16170 (ICP-OES), CEN/TS 16171 (ICP-MS) und CEN/TS 16175-2 (CV-AFS) für die Analyse von Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden grundsätzlich geeignet sind. Für den größten Teil der in die Untersuchungen einbezogenen Elemente konnten Validierungsdaten generiert werden, die den an Normverfahren zu stellenden Anforderungen genügen. Auch bei den übrigen Elementen kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Ringversuchsergebnisse ein realistisches Bild der aktuell erreichten Leistungsfähigkeit der bewerteten Analysenverfahren wiedergeben.

Die Ergebnisse des Validierungsringversuches für die Verfahrensvorschriften CEN/TS 16181 (PAK mit HPLC und GC), CEN/TS 16167 (PCB mit GC-MS und GC-ECD) und CEN/TS 16190 (Dioxine, Furane und dl-PCB mit HR-GC-MS) zeigen, dass diese Verfahren grundsätzlich geeignet sind, um die relevanten Analyten in Klärschlamm, behandeltem Bioabfall und Boden zu bestimmen. Die ermittelten Verfahrenskennwerte entsprechen auch hier den Anforderungen.

Die Ergebnisse wurden dem Umweltbundesamt als Auftraggeber des Validierungsprojektes vorgestellt und erläutert sowie in den zuständigen CEN-Normungsgremien diskutiert. Die ermittelten Verfahrenskennwerte wurden als geeignet angesehen, die entsprechenden Verfahrensvorschriften zu validieren, und die weiteren Schritte zur Implementierung der Daten in die Normen eingeleitet. Über die überarbeiteten Normentwürfe prEN 16170, prEN 16171, prEN 16175-2, die das Teilprojekt „Anorganische Parameter“ betreffen, wurde von Mai bis September 2014 abgestimmt. Wenn die Abstimmungsergebnisse bekannt gegeben werden und positiv ausfallen, ist mit einer Veröffentlichung der vollständigen Normen im Frühjahr 2015 zu rechnen. Vom CEN/TC 400 wurde des Weiteren beschlossen, den Status der Technischen Spezifikation CEN/TS 16172 „Sludge, treated biowaste and soil – Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS)“ zunächst bis zur turnusmäßigen systematischen Überprüfung 2016 beizubehalten und erst danach über eine Zurückziehung zu entscheiden.

Für die organischen Parameter werden derzeit die Vorschläge für die neuen Normungsprojekte (NWIP) für die Verfahren FprCEN/TS 16181 (PAK), EN 16167 (PCB) und CEN/TS 16190 (Dioxine, Furane und dl-PCB) unter Mitwirkung der BAM vorbereitet und die Validierungsdaten in die Normentwürfe eingearbeitet. Die überarbeiteten Dokumente können voraussichtlich im Februar 2015 in die verkürzte Umfrage (UAP) gegeben werden.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse, dass der horizontale Ansatz in den Normen über die drei Matrices anwendbar ist.