

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 299 71 224
UBA-FB 000303



Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)

von

Dr. Heike Traub
Dr. Matthias Koch
Dr.-Ing. Detlef Lück
Dr. Tin Win
Dr. Petra Lehnik-Habrink
Dipl.-Chem. Karin Schultze

Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), Berlin

Dr. Ulrich Saring
Dipl.-Geoökologe Richardo Plagemann
Sakosta Euro Consult GmbH, München

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 10,00 €

durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 5.1
Prof. Dr. Dr. Konstantin Terytze

Berlin, August 2002

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 000303	2.	
4. Titel des Berichts Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)		
5. Autor(en); Name(n), Vorname(n) Traub Heike, Koch Matthias, Lück Detlef, Win Tin, Lehnik-Habrink Petra, Schultze Karin, Saring Ulrich*, Plagemann Ricardo*	8. Abschlussdatum August 2001	
	9. Veröffentlichungsdatum	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Zweiggelände Adlershof Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin	10. UFOPLAN–Nr. 299 71 224	
	11. Seitenzahl 339	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin	12. Literaturangaben 130	
	13. Tabellen u. Diagramme 86	
	14. Abbildungen 77	
15. Zusätzliche Angaben * Unterauftrag für Teil III „Evaluierung von Vor-Ort- Analytikverfahren“: Sakosta Euro Consult GmbH, Lochhausener Str. 205, D-81249 München		
16. Zusammenfassung Ziel dieses Projektes war die Evaluierung ausgewählter Verfahren zur Bestimmung anorganischer und organischer Schadstoffe in Böden durch Vergleichsuntersuchungen und Ringversuche. Um die Entwicklung einer Norm für die Bestimmung von Schwermetallen in Bodenextrakten mittels ICP-OES zu unterstützen, wurde der Einfluss spektraler und nichtspektraler Störungen auf die Richtigkeit der Ergebnisse untersucht. Für die Bestimmung von Cr(VI) wurden verschiedene Extraktionsverfahren (DIN 19734, DIN 38414-S4, EPA Methode 3060A und die Extraktion mit 0,1 mol/l K ₂ HPO ₄ -Lösung bei pH 11,4) miteinander verglichen. Um die überarbeitete Vorschrift zur Bestimmung von Cyaniden in Bodenproben ISO DIS 11262 (12/1998) zu validieren, wurde ein Ringversuch durchgeführt. Ferner wurde ein Säulenelutionsverfahren zur Ermittlung der Mobilität anorganischer Schadstoffe im Boden im Hinblick auf eine Kontamination des Grundwassers entwickelt. Die ermittelten Elementkonzentrationen im Eluat wurden mit den Ergebnissen anderer Extraktionsverfahren (z.B. Bodensättigungsextrakt) verglichen. Die in der BBodSchV aufgeführten Verfahren zur Bestimmung der organischen Parameter PAK, PCB, OCP und PCP wurden evaluiert. Die Teilschritte der Verfahren (Extraktion clean-up, analytische Bestimmung) wurden anhand von jeweils drei Versuchsböden eingehend untersucht. Des weiteren wurden Ringversuche zur Evaluierung der Verfahren herangezogen. Basierend auf der Vornorm DIN V 19736 wurde das Elutionsverhalten von PAK untersucht. Im Mittelpunkt der Elutionsversuche stand die Ermittlung stabiler Gleichgewichtsbedingungen zum Zwecke der Vereinfachung des Normentwurfes. Um Vor-Ort-Analytikverfahren für die Bestimmung von Schwermetallen in unterschiedlichen Böden bzw. für BTEX und LHKW in Bodenluft zu evaluieren, wurde ein Feldringversuch durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen das Potential, aber auch die Grenzen der Vor-Ort-Verfahren im Vergleich zu den Laborverfahren auf. Basierend auf der BBodSchV werden Vorschläge zur Handhabung der Messunsicherheit und zur Vergleichbarkeit unterschiedlicher Verfahren gemacht und die Wichtigkeit von zertifizierten Referenzmaterialien diskutiert.		
17. Schlagwörter Evaluierung von Analysenverfahren, ICP-OES, Chrom(VI), Cyanid, Säulenelution, Bodenluft, Vor-Ort-Analytik, PAK, OCP, PCB, PCP, Referenzmaterialien, Messunsicherheit		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 000303	2.	3.
4. Report Title Evaluation of methods for the analysis of soils according to § 8 of the German Federal Soil Protection Act (BBodSchG)		
5. Author(s); Family Name(s), First Name(s) Traub Heike, Koch Matthias, Lück Detlef, Win Tin, Lehnik-Habrink Petra, Schultze Karin, Saring Ulrich*, Plagemann Ricardo*		8. Report Date August 2001
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Branch Adlershof Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin		10. UFOPLAN–Ref. No. 299 71 224
		11. No. of Pages 339
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency) Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin		12. No. of References 130
		13. No. of Tables, Diagrams 86
		14. No. of Figures 77
15. Supplementary Notes * Subcontract for Part III “Evaluation of field methods”: Sakosta Euro Consult GmbH, Lochhausener Str. 205, D-81249 München		
16. Abstract The aim of the project was to evaluate selected methods for the determination of inorganic and organic pollutants in soils by comparative investigations and proficiency testing schemes. To support the development of a standard for the determination of heavy metals in soil extracts with ICP-OES, the influence of spectral and non spectral interferences on the accuracy of the results was investigated. Several methods for the determination of Cr(VI) (DIN 19734, DIN 38414-S4, EPA Method 3060A and extraction with 0,1 mol/l K₂HPO₄ solution at pH 11,4) are compared. To validate the revised procedure for the determination of cyanide in soil samples ISO DIS 11262 (12/1998) a round robin test was performed. Besides a column leaching method was developed to measure the mobility of inorganic pollutants in soil with respect to groundwater contamination. The determined element concentrations in the leachate are compared with the results of other extraction methods (e.g. soil saturation extract). The methods for the determination of the organic parameters PAH, PCB, OCP as well as PCP fixed in the German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) were evaluated. The individual steps of the procedures (extraction, clean-up, analytical method) were examined in detail by means of three different soils for each parameter. Furthermore, proficiency testing schemes were used for the evaluation of methods. Based on draft standard DIN V 19736 the leaching behaviour of PAH in soil samples was investigated. The determination of stable equilibrium conditions was in the centre of leaching experiments for the purpose of simplification of the draft standard. To evaluate field methods for the determination of heavy metals in different soil types or for BTEX and highly volatile halogenated hydrocarbons in soil gas a proficiency test was performed. The results demonstrate the potential, but although the limits of field methods compared to laboratory methods. Based on the BBodSchV proposals are made to handle measurement uncertainty, comparability of different methods and to discuss the importance of certified reference materials.		
17. Keywords Evaluation of analytical methods, ICP-OES, Chromium(VI), Cyanide, column leaching, soil gas, field methods, PAH, OCP, PCB, PCP, reference materials, measurement uncertainty		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	10
Abbildungsverzeichnis	12
Tabellenverzeichnis	17
Zusammenfassung	22
Abstract... ..	27
Einführung	32
 Teil I: Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung	
anorganischer Schadstoffe	36
 1 Einleitung und Zielstellung	36
 2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem	
Plasma (ICP-OES)	39
2.1 Einführung und Aufgabenstellung	39
2.2 Störungen bei der Analyse von Bodenextrakten mittels ICP-OES	39
2.2.1 Allgemeiner Überblick über Störungen bei der ICP-OES	40
2.2.2 Untersuchung der Störungen bei der ICP-OES – Analyse von	
Bodenextrakten	42
2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	57
 3 Chrom(VI)	58
3.1 Einführung und Aufgabenstellung	58
3.2 Vergleichsuntersuchung zur Bestimmung von Cr(VI)	59
3.2.1 Charakterisierung der für die Vergleichsuntersuchung verwendeten	
Bodenprobe	59

3.2.2	Durchführung der Vergleichsuntersuchung und Ergebnisse	60
3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	68
4	Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid und Gesamtcyanid	70
4.1	Einführung und Aufgabenstellung	70
4.2	Ringversuche zur Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid und Gesamtcyanid	71
4.2.1	Charakterisierung der BAM-Ringversuchsproben	71
4.2.2	Ergebnisse der Ringversuche	72
4.2.3	Bewertung der Ergebnisse der Ringversuche	75
4.3	Untersuchungen zu den die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid beeinflussenden Faktoren	76
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	82
5	Extraktionsverfahren zur Herstellung von Bodensättigungs- extrakten und zur Sickerwasserprognose	84
5.1	Einführung und Aufgabenstellung	84
5.2	Säulenelution in der Kreislaufapparatur	85
5.2.1	Aufbau einer Säulenelutionsapparatur und Durchführung der Säulenelution	85
5.2.2	Erfahrungen bei Packen der Säulen und bei der Elution unterschiedlicher Bodenproben	86
5.3	Vergleichsuntersuchung mit einem Rieselfeldboden	89
5.3.1	Charakterisierung des Rieselfeldbodens RF 68	89
5.3.2	Säulenelution des Bodens RF 68 in der Kreislaufapparatur	91
5.3.3	Vergleich verschiedener Elutions- und Extraktionsverfahren	100
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	106
6	Zusammenfassung – anorganische Schadstoffe	108
7	Literatur (zu Teil I)	111

Teil II: Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung

	organischer Schadstoffe	118
1	Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)	118
1.1	Aufgabenstellung.....	118
1.2	Material und Methoden zur Verfahrensevaluierung.....	118
1.2.1	Methoden.....	118
1.2.2	Material.....	122
1.3	Ergebnisse der Untersuchungen zur Verfahrensevaluierung.....	124
1.3.1	Extraktion	124
1.3.2	Clean-up	131
1.3.3	Analytische Bestimmung.....	133
1.4	Vergleichende Untersuchungen der Analysenverfahren in Ringversuchen	134
1.5	Zusammenfassung – PAK-Analysenverfahren	137
1.6	Bodenelution.....	138
1.6.1	Ermittlung von Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsbedingungen ...	139
1.6.2	Feststellung von Prüfwertüberschreitungen	145
1.6.3	Zusammenfassung – Bodenelution.....	146
2	Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB)	147
2.1	Material und Methoden	147
2.1.1	Methoden.....	147
2.1.2	Untersuchungsmaterial	149
2.2	Vergleich der Extraktionsverfahren.....	152
2.3	Vergleich verschiedener clean up-Varianten.....	160
2.4	Zusammenfassung – PCB-Analysenverfahren.....	162
3	Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP)	164
3.1	Material und Methoden	164
3.1.1	Methoden.....	164

3.1.2	Bodenmaterial.....	164
3.2	Durchführung der Verfahren	167
3.3	Ergebnisse.....	169
3.4	Zusammenfassung – OCP-Analysenverfahren.....	180
4	Bestimmung von Pentachlorphenol (PCP).....	182
4.1	Material und Methoden	182
4.1.1	Bodenmaterial.....	182
4.1.2	Methoden.....	183
4.2	Ergebnisse des 5. BAM-Ringversuches „Altlasten“	183
4.3	Zertifizierung eines mit PCP kontaminierten Bodens	185
4.3.1	Teilnehmer und eingesetzte Methoden.....	185
4.3.2	Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches.....	186
5	Literatur (zu Teil II).....	189
Teil III: Evaluierung von Vor-Ort-Analytikverfahren.....		191
1	Einleitung	191
2	Aufgaben- und Zielstellung	194
3	Konzept und Durchführung	196
3.1	Vorgehensweise.....	196
3.2	Vorbereitung und Konzeption des Feldringversuches	198
3.3	Durchführung des Feldringversuches.....	204
4	Ergebnisse	212
4.1	Ergebnisse des Feldringversuches	212
4.1.1	Auswerteverfahren	212
4.1.2	Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA	213
4.1.3	BTEX- und LHKW-Analyse mittels Vor-Ort-Analysengeräten	235
4.2	Ergebnisse aus Recherchen	242

5	Diskussion.....	243
5.1	Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA	243
5.2	BTEX- und LHKW-Analyse mittels Vor-Ort-Analysengeräten	246
5.3	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS)	249
5.4	Laserinduzierte Plasma-Atomemissionsspektrometrie (Laser-AES)	251
5.5	Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)	254
6	Ausblick	257
7	Literatur (zu Teil III)	259
8	Internetseitenverzeichnis	262
 Teil IV: Anwendung matrixbezogener Referenzmaterialien und		
Vorschlag zur Einschätzung der Messunsicherheit bei		
Bodenuntersuchungen		
		263
1	Einleitung	263
2	Ermittlung der individuellen Messunsicherheit im Labor	265
2.1	Boden-ZRM vorhanden	266
2.1.1	Prüfung auf Signifikanz zwischen Soll- und Ist-Wert der ZRM-Analyse, ausführliches „statistisches“ Verfahren	267
2.1.2	Pragmatisches Verfahren	269
2.1.3	Ermittlung der Differenz zwischen Soll- und Ist-Wert des ZRM	270
2.2	Zertifiziertes Referenzmaterial nicht vorhanden – Dotierung möglich	272
2.3	ZRM nicht vorhanden – Dotierung nicht möglich, Vergleich mit Ringversuchsdaten	274
3	Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit von Boden- untersuchungsverfahren	275

4	Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien	277
5	Literatur (zu Teil IV) + Adressen der Referenzmaterialhersteller.....	280
	Anhang (zu Teil I).....	282
	Anhang (zu Teil III).....	297
	Anhang 1: Übersicht über kontaktierte Unternehmen und Institutionen im Bereich Vor-Ort-Analytik (Hersteller bzw. Vertreiber und Anwender)	298
	Anhang 2: Messdaten und statistische Kenndaten des Feldringversuches – Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA	302
	Anhang 3: Messdaten und statistische Kenndaten des Feldringversuches – Vor-Ort-Analyse von BTEX und LHKW in der Bodenluft mittels tragbarer Analysengeräte	323
	Anhang 4: Korngrößenverteilung der 16 für den Feldringversuch selbst hergestellten Böden	332

Abkürzungen und Symbole

1,2-Di	1,2-Dichlorethan
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemissionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
ASE TM	Beschleunigte Lösemittel Extraktion (Accelerated Solvent Extraction)
Aufl.	Auflösung (spektrale)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BL	Bodenluft
BTEX	Leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe
c	Konzentration
dest.	destilliert(es)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V., Deutsche Industrienorm
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
E-Benzol	Ethylbenzol
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EPA	Environmental Protection Agency
f	Freiheitsgrad
F	Fluoreszenz
FIA	Fließinjektionsanalyse
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
ges.	gesamt
h	Stunde(n)
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyklohexan
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
IC	Ionenchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
IR	Infrarot
IS	Interner Standard
ISO	International Organization of Standardization
kg	Kilogramm
l / L	Liter
λ	Wellenlänge
LASS	Laser Spark Spectroscopy
LHKW	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
mg	Milligramm
µg	Mikrogramm
min	Minuten
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
M/z	Masse/Ladung
NAZ	Normale Analytische Beobachtungszone
OCP	Organochlorpestizide
OES	Optische Emissionsspektrometrie
OFD	Oberfinanzdirektion Hannover
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol
PE	Petrolether
Per	Perchlorethan
PG	Prüfgröße
PID	Photoionisationsdetektor
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RM	Referenzmaterial
RSD	relative Standardabweichung
s	Standardabweichung (geschätzt)
Σ	Summe
SD	Standardabweichung
SI	Wiederholstandardabweichung
SR	Vergleichsstandardabweichung
Tab.	Tabelle(n)
Tetra	Tetrachlormethan
TIC	Total inorganic carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TOC	Total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
Tri	Trichlorethan
UG	Untergrund
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett(-Detektor)
VI	Wiederholvariationskoeffizient
VR	Vergleichsvariationskoeffizient
VR _{Soll}	Sollwert für den Vergleichsvariationskoeffizienten
X _{Soll}	Sollwert (des Ringversuches)
ZRM	zertifiziertes Referenzmaterial

Abbildungsverzeichnis

Teil I:

Abbildung 1	Störungen durch Fe auf den Cd-Linien bei 214,438 nm bzw. 226,502 nm	49
Abbildung 2	Vergleich der nach unterschiedlichen Extraktionsverfahren ermittelten Cr(VI)-Gehalte im Boden „Galvanik / Wedding“	64
Abbildung 3	Extraktion mit K ₂ HPO ₄ -Lösung bei pH 11,4: Abhängigkeit des extrahierbaren Cr(VI)-Anteils von der Extraktionszeit	66
Abbildung 4	schematischer Aufbau der Säulenelutionsapparatur	85
Abbildung 5	Änderung der Leitfähigkeit des Eluates während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 1 ml/min	93
Abbildung 6	Änderung der Leitfähigkeit des Eluates während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 3 ml/min	93
Abbildung 7	Änderung der Leitfähigkeit des Eluates während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 6 ml/min	94
Abbildung 8	Änderung des pH-Wertes der Eluate während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei unterschiedlichen Flussraten	94
Abbildung 9	Änderung der Leitfähigkeit der Eluate innerhalb von 3 h bzw. 6 h während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 6 ml/min	97
Abbildung 10	Vergleich der Elementkonzentrationen für Cd, Co und Cr in den Eluaten des Rieselfeldbodens RF 68 nach 3-, 6- bzw. 24-stündiger Säulenelution bei 6 ml/min	99
Abbildung 11	Vergleich der Elementkonzentrationen für Cu, Ni und Zn in den Eluaten des Rieselfeldbodens RF 68 nach 3-, 6- bzw. 24-stündiger Säulenelution bei 6 ml/min	99

Teil II:

Abbildung 1	Σ ₁₆ EPA-PAK-Gehalte von Boden 1 in Abhängigkeit von Extraktionsmittel, Extraktionsmethode und Feuchtegehalt des Bodens	125
Abbildung 2	Σ ₁₆ EPA-PAK-Gehalte von Boden 2 in Abhängigkeit von Extraktionsmittel und Extraktionsmethode	126
Abbildung 3	Σ ₁₆ EPA-PAK-Gehalte von Boden 3 (Blumenerde) in Abhängigkeit von Extraktionsmittel und Extraktionsmethode	126
Abbildung 4	Gegenüberstellung der prozentualen PAK-Extraktionswiederfindung, gemittelt über Boden 1, 2 und 3. Als Referenzwert (100%) wurde Ultraschall/Toluol gewählt. Angegeben sind die zweifachen Standardabweichungen	127
Abbildung 5	Ergebnisse der clean-up Untersuchungen an Versuchsboden 1	131
Abbildung 6	Abschätzungen der PAK-Wiederfindungen über die absoluten Peakflächen (ohne Berücksichtigung der internen Standards)	132

Abbildung 7	Vergleich von GC-MS und HPLC-F/UV-Bestimmung anhand der Acetonitril-Extrakte von Boden 1; Ergebnisse mit zweifacher Standardabweichung	133
Abbildung 8	Säulenelutionsversuch mit Boden 1; Flussrate 0,8 ml/min bzw. 0,2 ml/min; 1.Fraktion nach Abnahme eines Vorlaufes von ca. 1300 ml	140
Abbildung 9	Eluatkonzentrationen der PAK-Gruppen nach Auswertung des Kreislaufelutionsversuches, durchgeführt am Teerwerk-Versuchsboden	144
Abbildung 10	Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von sandigem gering belasteten Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)	155
Abbildung 11	Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von sandigem dotierten Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)	157
Abbildung 12	Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von sandigem dotierten feuchten Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)	158
Abbildung 13	Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von humushaltigem dotierten trockenen Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)	160
Abbildung 14	Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für α -HCH	170
Abbildung 15	Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für β -HCH.....	170
Abbildung 16	Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für p,p'-DDE.....	171
Abbildung 17	Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für o,p'-DDT.....	171
Abbildung 18	Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für p,p'-DDT.....	172
Abbildung 19	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für α -HCH	174
Abbildung 20	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für β -HCH.....	174
Abbildung 21	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für γ -HCH	175
Abbildung 22	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für δ -HCH	175

Abbildung 23	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für o,p'-DDE	176
Abbildung 24	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für p,p'-DDE	176
Abbildung 25	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für o,p'-DDT	177
Abbildung 26	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für p,p'-DDT	177
Abbildung 27	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für o,p'-DDD	178
Abbildung 28	Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für p,p'-DDD	178
Abbildung 29	Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuchs für BAM-U008	187
Abbildung 30	Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuchs für BAM-U009	187

Teil III:

Abbildung 1	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Simulierung einer Bodenluftentnahmestelle	204
Abbildung 2	Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Auswertung der Daten aus dem Feldringversuch.....	213
Abbildung 3	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Blei, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (niedriges Konzentrationsniveau).....	216
Abbildung 4	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Blei, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (hohes Konzentrationsniveau)	217
Abbildung 5	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Chrom, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (niedriges Konzentrationsniveau).....	218
Abbildung 6	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Chrom, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (hohes Konzentrationsniveau)	218
Abbildung 7	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Kupfer, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (niedriges Konzentrationsniveau).....	219
Abbildung 8	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Kupfer, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (hohes Konzentrationsniveau)	219

Abbildung 9	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Nickel, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (niedriges Konzentrationsniveau).....	221
Abbildung 10	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Nickel, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (hohes Konzentrationsniveau)	221
Abbildung 11	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Zink, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (niedriges Konzentrationsniveau).....	222
Abbildung 12	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Zink, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden (hohes Konzentrationsniveau)	223
Abbildung 13	Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Blei-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	224
Abbildung 14	Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Chrom-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	225
Abbildung 15	Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Kupfer-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	225
Abbildung 16	Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Nickel-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	226
Abbildung 17	Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Zink-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	226
Abbildung 18	Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Blei-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	228
Abbildung 19	Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Chrom-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	228
Abbildung 20	Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Kupfer-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	229
Abbildung 21	Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Nickel-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	229
Abbildung 22	Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Zink-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor	230
Abbildung 23	Ergebnisse der RFA- und Laboranalysen des zertifizierten Referenzbodens auf Schwermetalle.....	231
Abbildung 24	Ergebnisse der RFA-Analysen auf Blei von ausgewählten Teilnehmern mit gleichem RFA-Gerät	233
Abbildung 25	Ergebnisse der RFA-Analysen auf Chrom von ausgewählten Teilnehmern mit gleichem RFA-Gerät	233
Abbildung 26	Ergebnisse der RFA-Analysen auf Kupfer von ausgewählten Teilnehmern mit gleichem RFA-Gerät	234
Abbildung 27	Ergebnisse der RFA-Analysen auf Nickel von ausgewählten Teilnehmern mit gleichem RFA-Gerät	234

Abbildung 28	Ergebnisse der RFA-Analysen auf Zink von ausgewählten Teilnehmern mit gleichem RFA-Gerät	235
Abbildung 29	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Benzol und Toluol. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert.	237
Abbildung 30	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Ethylbenzol und ortho-Xylol. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert.	237
Abbildung 31	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert.....	238
Abbildung 32	Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Trichlorethen und Tetrachlorethen. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert.	238
Abbildung 33	Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die BTEX-Analysen vor Ort und im Labor	239
Abbildung 34	Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die LHKW-Analysen vor Ort und im Labor	240
Abbildung 35	Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die BTEX-Analysen vor Ort und im Labor	241
Abbildung 36	Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die LHKW-Analysen vor Ort und im Labor	241

Tabellenverzeichnis

Teil I:

Tabelle 1	Übersicht über die von Laboratorien verwendeten Spektrometer.....	44
Tabelle 2	Ergebnisse der Bestimmung der Konzentrationsäquivalente	51
Tabelle 3	Boden „Galvanik / Wedding“: mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbare Elementgehalte.....	60
Tabelle 4	Zusammenfassung der nach unterschiedlichen Extraktionsverfahren ermittelten Cr(VI)-Gehalte im Boden „Galvanik / Wedding“	63
Tabelle 5	Vergleich der ICP-OES - Ergebnisse für Cr(gesamt) mit denen der photometrischen Cr(VI)-Bestimmung für den Boden „Galvanik / Wedding“	67
Tabelle 6	Charakterisierung der BAM-Ringversuchsproben	72
Tabelle 7	Gehalt an Hauptbestandteilen in den BAM-Ringversuchsproben.....	72
Tabelle 8	5. BAM-Ringversuch „Altlasten“: Gesamtcyanid.....	73
Tabelle 9	5. BAM-Ringversuch „Altlasten“: leicht freisetzbare Cyanid	73
Tabelle 10	VKI-Ringversuch: Gesamtcyanid	73
Tabelle 11	VKI-Ringversuch: leicht freisetzbare Cyanid.....	74
Tabelle 12	Nachuntersuchung der Proben des VKI-Ringversuches: Gesamtcyanid	74
Tabelle 13	Nachuntersuchung der Proben des VKI-Ringversuches: leicht freisetzbare Cyanid	74
Tabelle 14	Proben des BAM-Ringversuches: Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid	77
Tabelle 15	Proben des BAM-Ringversuches: Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation.....	77
Tabelle 16	Proben des VKI-Ringversuches: Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid	77
Tabelle 17	Proben des VKI-Ringversuches: Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation	77
Tabelle 18	Proben des BAM-Ringversuches: Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid bei Erhöhung der Pufferkonzentration.....	78
Tabelle 19	Proben des BAM-Ringversuches: Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid bei Erhöhung von Pufferkonzentration und –volumen.....	79
Tabelle 20	Proben des BAM-Ringversuches: Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation bei Erhöhung von Pufferkonzentration und –volumen	80

Tabelle 21	Proben: BAM-63 µm und BAM-250 µm; Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid bei Erhöhung von Pufferkonzentration und –volumen.....	81
Tabelle 22	Proben: BAM-63 µm und BAM-250 µm; Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation bei Erhöhung von Pufferkonzentration und –volumen	81
Tabelle 23	Angaben zur Säulenelution des Bodens „DB Gleisbettsanierung“ und des Marschbodens „Boden 3“	88
Tabelle 24	Rieselfeldboden RF 68: Gehalt an Hauptbestandteilen.....	90
Tabelle 25	Rieselfeldboden RF 68: mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbare Elementgehalte	90
Tabelle 26	Angaben zur Säulenelution des Rieselfeldbodens RF 68 (1. Versuchsreihe)	92
Tabelle 27	Elementkonzentrationen in den Säuleneluaten des Rieselfeldbodens RF 68 nach 24-stündiger Elution bei 1 ml/min, 3 ml/min bzw. 6 ml/min	95
Tabelle 28	Angaben zur Säulenelution des Rieselfeldbodens RF 68 (2. Versuchsreihe)	96
Tabelle 29	Elementkonzentrationen in den Säuleneluaten des Rieselfeldbodens RF 68 nach 3- bzw. 6-stündiger Elution bei 6 ml/min	97
Tabelle 30	Vergleich DIN 38414 - S4 und DIN 19730.....	101
Tabelle 31	Sollwerte des 6. BAM-Ringversuches „Altlasten“: mit 1 mol/l NH ₄ NO ₃ -Lösung extrahierbare Elementgehalte des Bodens RF 68	101
Tabelle 32	Vergleich der Elementkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt, im Eluat nach DIN 38414-S4, im Säuleneluat (24 h bei 6 ml/min) und im NH ₄ NO ₃ -Extrakt nach DIN 19730 für den Rieselfeldboden RF 68.....	102
Tabelle 33	Vergleich der verfügbaren Anteile des Rieselfeldbodens RF 68 nach Herstellung eines Bodensättigungsextraktes, nach Elution mit Wasser (DIN 38414 - S4), nach Säulenelution (24 h bei 6 ml/min) und nach Extraktion mit 1 mol/l NH ₄ NO ₃ -Lösung (DIN 19730).....	103
Tabelle 34	Gegenüberstellung der Elementkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt bzw. in den Säuleneluaten (6 h bei 6 ml/min und 24 h bei 6 ml/min) mit den Prüfwerten der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser	105

Teil II:

Tabelle 1	PAK-Verfahren zur Bodenuntersuchung lt. BBodSchV (Anhang 1).....	119
Tabelle 2	Verwendete Extraktionsmittel und –methoden	120

Tabelle 3	Übersicht über die clean-up-Methoden der PAK-Verfahren lt. BBodSchV	121
Tabelle 4	Physikalisch-chemische Charakterisierung der drei Versuchsböden	122
Tabelle 5	Mittelwert-t-Test zur Bewertung der verschiedenen Extraktionsmethoden. Referenzmethode: Ultraschall/Toluol	128
Tabelle 6	Mittelwert-t-Test zur Bewertung der verschiedenen Extraktionsmethoden. Referenzmethode: Ultraschall/Aceton/Petrolether	128
Tabelle 7	Boden- und Ringversuchsscharakteristik des 2. und 5. BAM-RV (PAK-Bestimmung)	135
Tabelle 8	Übersicht über die wichtigsten Methoden und Anzahl der Teilnehmer (PAK-Bestimmung) des 5. BAM-RV „Altlasten“	135
Tabelle 9	Vergleich der Ringversuchs- und Sollwerte des 2. BAM-RV „Altlasten“	136
Tabelle 10	Charakterisierung der Versuchsböden für die Säulenelutionsversuche	138
Tabelle 11	Ermittlung von Gleichgewichts- / Nichtgleichgewichtsbedingungen an unterschiedlichen Einwaagen von Boden 1 bei konstanter Flussrate	139
Tabelle 12	Bedingungen für den Säulenelutionsversuch mit einem Teerwerksboden.....	141
Tabelle 13	Ergebnisse aus dem Säulenelutionsversuch mit einem Teerwerksboden.....	142
Tabelle 14	Bedingungen für den Kreislauf-Elutionsversuch	144
Tabelle 15	PCB-Analysenverfahren lt. BBodSchV (Anhang 1) und Hausverfahren.....	148
Tabelle 16	Ergebnisse der Screeninganalyse am Rieselfeldboden (Kornfraktion 0,125-0,25 mm)	149
Tabelle 17	Ergebnisse der Screeninganalyse am Rieselfeldboden (Kornfraktion 0,25-0,50 mm)	149
Tabelle 18	Herstellung des PCB-haltigen Bodens durch Verschneiden	151
Tabelle 19	Übersicht über Extraktionsverfahren.....	153
Tabelle 20	Undotierter Rieselfeldboden – GC-ECD-Messungen	154
Tabelle 21	Undotierter Rieselfeldboden – GC-MSD-Messungen	155
Tabelle 22	Dotierter Rieselfeldboden – GC-ECD-Messungen	156
Tabelle 23	Dotierter Rieselfeldboden – GC-MSD-Messungen	156
Tabelle 24	Dotierter feuchter Rieselfeldboden – GC-ECD-Messungen	157
Tabelle 25	Dotierter feuchter Rieselfeldboden – GC-MSD-Messungen.....	158
Tabelle 26	Dotierter humushaltiger Boden – GC-ECD-Messungen	159
Tabelle 27	Dotierter humushaltiger Boden – GC-MSD-Messungen	159
Tabelle 28	Clean up-Varianten.....	160
Tabelle 29	Vergleich der clean up-Varianten anhand der PCB-Einzelgehalte bzw. der Summe 6 PCB	161
Tabelle 30	Methodenübersicht	164

Tabelle 31	Sekundäreigenschaften der Versuchsböden	165
Tabelle 32	TOC/TIC-Gehalte und pH-Werte der 3 Niveaus "PCP im Boden"	182
Tabelle 33	Übersicht über die wichtigsten Methoden und Anzahl der Teilnehmer (PCP-Bestimmung)	183
Tabelle 34	Ergebnis des 5. BAM-Ringversuches "Altlasten"; Parameter-PCP (nach ISO 5725, Teil 2)	183
Tabelle 35	Teilnehmer und eingesetzte Methoden beim Zertifizierungs- Ringversuch	186
Tabelle 36	Ergebnisse des Zertifizierungsringsversuches	188
Tabelle 37	Relative Unsicherheiten repräsentativer PCP-Gehaltsbestimmungen	188
Tabelle 38	Zertifizierte PCP-Gehalte für BAM-U008 und BAM-U009	188

Teil III:

Tabelle 1	„Ausgangsböden“ zur Herstellung der im Rahmen des Feldringversuches zu untersuchenden Böden.....	200
Tabelle 2	Kurzcharakterisierung der acht mit Schwermetallen verunreinigten Böden für die Vor-Ort-Analyse mittels RFA	201
Tabelle 3	Kurzcharakterisierung der acht mit PAK verunreinigten Böden für die Vor-Ort-Analyse mittels mobilem GC/MS.....	202
Tabelle 4	BTEX- bzw. LHKW-Konzentrationen der im Feldringversuch zu untersuchenden Prüfgase BL 1 und BL 2.....	203
Tabelle 5	Hersteller bzw. Vertreiber von Vor-Ort-Analysengeräten, die am Feldringversuch teilgenommen haben	205
Tabelle 6	Anwender von Vor-Ort-Analysenverfahren, die am Feldringversuch teilgenommen haben	205
Tabelle 7	Referenzlabore, in denen die Boden- und Bodenluftproben parallel zu den Vor-Ort-Analysen untersucht wurden	206
Tabelle 8	Übersicht über die gerätetechnischen und analysen- spezifischen Parameter der Vor-Ort-Analytik mittels RFA.....	207
Tabelle 9	Übersicht über die angewendeten Probenahmetechniken und die eingesetzten Detektoren zur Vor-Ort-Analytik von Bodenluft.....	209
Tabelle 10	Über die Dauer des Feldringversuches im Referenzlabor gemessene BTEX- bzw. LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft BL 1	210
Tabelle 11	Über die Dauer des Feldringversuches im Referenzlabor gemessene BTEX- bzw. LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft BL 2	211
Tabelle 12	Der Feldringversuchsteilnehmer und der Referenzlabore verwendete Verfahren	214
Tabelle 13	Für die untersuchten BTEX- und LHKW-Komponenten verwendete Abkürzungen bzw. Bezeichnungen	236

Anhang (zu Teil I):

Tabelle 1	Zusammenfassung der Ergebnisse zu Störungen bei der ICP-OES - Analyse von Königswasserextrakten von Bodenproben	283
-----------	---	-----

Zusammenfassung

Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)

Das Bundes-Bodenschutzgesetz legt die Bedingungen für einen effektiven Bodenschutz und für die Sanierung von Altlasten fest. In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) sind die Grenzwerte und die Verfahren zur Bestimmung umweltgefährlicher Stoffe in Böden festgeschrieben.

Ziel dieses Projektes war es ausgewählter Verfahren durch Vergleichsuntersuchungen und Ringversuche zu evaluieren. Neue Verfahren zur Bestimmung anorganischer und organischer Schadstoffe sollten entwickelt und mit den bestehenden Standardverfahren verglichen werden.

Trotz des weit verbreiteten Einsatzes der ICP-OES gibt es bis heute keine nationale bzw. internationale Norm für die Bestimmung von Schwermetallen in Bodenextrakten mit dieser Methode. Unter besonderer Berücksichtigung von Königswasserextrakten von Bodenproben wurde der Einfluss spektraler und nichtspektraler Störungen auf die Richtigkeit der Ergebnisse systematisch untersucht. Außerdem wurden Konzentrationsäquivalente ermittelt. Basierend auf diesen Resultaten wurde ein Norm-Entwurf bei der entsprechenden ISO TC 190 – Arbeitsgruppe eingereicht.

Um Verfahren zur Bestimmung von Chrom(VI) im Boden zu untersuchen, wurden bereits vorhandene Verfahren miteinander verglichen. Dazu wurden Bodenproben mit phosphatgepufferter Aluminiumsulfat-Lösung (DIN 19734), mit Wasser nach DIN 38414 - S4 und mit 0,1 mol/l K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4 und Raumtemperatur extrahiert. Ferner wurden Proben mit Na_2CO_3 / NaOH - Lösung (pH 13,5) unter Erhitzen auf 90 - 95 °C extrahiert (EPA-Methode 3060A). Mit Hilfe dieser Methode kann das gesamte Chrom(VI) bestimmt werden, während die anderen Methoden nur das lösliche Cr(VI) erfassen. Die Extraktion mit K_2HPO_4 -Lösung unter Erhitzen führt zu

den gleichen Ergebnissen wie die EPA-Methode, wobei die Extrakte jedoch im Hinblick auf die photometrischen Bestimmung einfacher zu handhaben sind.

Um die überarbeitete Vorschrift zur Bestimmung von Cyaniden in Bodenproben ISO DIS 11262 (12 / 1998) zu validieren, wurde ein Ringversuch durchgeführt. Der dabei erhaltene hohe Vergleichsvariationskoeffizient für leicht freisetzbare Cyanid deutet auf Mängel bei der Methode hin. Durch umfangreiche Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Pufferkonzentration und das Puffervolumen erhöht werden müssen, um die Pufferkapazität von kalkhaltigen Böden zu kompensieren und den für die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid vorgeschriebenen pH-Wert von 4 zu erreichen.

Die Gewinnung eines Bodensättigungsextraktes ist eine Methode um die Mobilität von anorganischen Schadstoffen im Boden im Hinblick auf eine Kontamination des Grundwassers zu ermitteln. Im Rahmen des Projektes wurde ein Säulenelutionsverfahren zur Bestimmung von Spurenelementen entwickelt. Beim für die Untersuchungen verwendeten Boden sind die im Säuleneluat ermittelten Elementkonzentrationen mit denen im Bodensättigungsextrakt vergleichbar, während die Analyse anderer Extrakte, wie z.B. der Ammoniumnitratextrakte (DIN 19730) oder der Eluate mit Wasser (DIN 38414 – S4), zu anderen Ergebnissen führt. Um zu untersuchen, inwieweit dies auch für andere Bodenmaterialien zutrifft, sind weitere Versuche notwendig.

Die Evaluierung der Verfahren zur Bodenuntersuchung lt. BBodSchV umfasste vier Schadstoffgruppen aus dem Bereich organischer Umweltkontaminanten. Dazu gehörten die Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die Polychlorierten Biphenyle (PCB), die Organochlorpestizide (OCP) sowie Pentachlorphenol (PCP).

Die existierenden Analysenverfahren wurden für jeden Parameter (PAK, PCB, OCP und PCP) anhand von drei trockenen Böden miteinander verglichen. Zusätzlich wurden Versuche mit feuchtem Bodenmaterial durchgeführt. Die Teilschritte der Verfahren (Extraktion, clean-up, analytische Bestimmung) wurden eingehend untersucht. Für die Evaluierung der Verfahren wurden zudem auch sekundäre Verfahrensmerkmale, wie

z.B. Arbeits- und Zeitaufwand sowie Handhabbarkeit der Verfahren in Betracht gezogen.

Der Vergleich von vier PAK-Verfahren lt. BBodSchV (Merkblatt Nr.1 – LUA, DIN ISO 13877, VDLUFA, Handbuch-Altlasten Bd.7) zeigte zunächst, dass die Wiederholstandardabweichungen der einzelnen Verfahren einander sehr ähnlich sind. Diese lagen bei ca. 2 – 6 %. Ein Vergleich der Verfahren bezüglich der PAK-Gehalte machte deutlich, dass die Wahl des Referenzverfahrens die Auswertung wesentlich beeinflusst. Eine Aussage über signifikante Verfahrensunterschiede wird dadurch erschwert, dass innerhalb der einzelnen Verfahren Alternativmöglichkeiten zulässig sind. Es zeigte sich jedoch die Tendenz, dass Heißextraktionen (besonders ASE) zu geringfügig höheren PAK-Wiederfindungen führen als Kaltextraktionen (z.B. Schütteln). Hinsichtlich der sekundären Verfahrenseinschätzung kommt man zu dem Schluss, dass die Verfahren lt. VDLUFA und Handbuch-Altlasten sehr zeitintensiv sind. Bei diesen beiden Verfahren sind interne Standards zwingend erforderlich, da ansonsten mit systematischen Fehlern von ca. 10 % zu rechnen ist. Die Messmethoden GC-MS und HPLC-F/DAD sind für die PAK-Bestimmung in Böden geeignet. Der Mehraufwand bei der GC-MS-Methode durch die empfohlene Verwendung interner Standards zahlt sich durch die höhere Trennleistung dieser Methode aus.

Im Rahmen der PCB-Bestimmung wurden drei Verfahren lt. BBodSchV (E DIN ISO 10382, DIN 38414-20, VDLUFA-Methodenbuch Bd. VII) miteinander verglichen. Bis auf die Ergebnisse aus einer Versuchsreihe zeigten diese drei PCB-Verfahren vergleichbare Ergebnisse. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die ASE-Extraktion (gemäß BAM-Hausverfahren) bei allen untersuchten Böden zur höchsten PCB-Wiederfindung führt. Sowohl GC-ECD als auch GC-MS sind geeignet, um PCB-haltige Böden zu analysieren. Es wird empfohlen, mit einem internen Standard zu arbeiten, welcher der Bodenprobe vor Beginn der Extraktion zugesetzt wird. Bezüglich des Arbeits- und Zeitbedarfs der verglichenen Extraktionsverfahren ist die Schüttelmethode gemäß VDLUFA die aufwendigste.

Für die OCP-Bestimmung in Böden waren zwei Verfahren Gegenstand der Evaluierung (E DIN ISO 10382, VDLUFA). Aus den Ergebnissen der Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass beide Verfahren Unzulänglichkeiten aufweisen und einer Überarbeitung bedürften. Das VDLUFA-Verfahren ist hinsichtlich einer 16-stündigen Extraktion wesentlich zeitaufwendiger als das ISO-Verfahren. Des weiteren treten beim VDLUFA-Verfahren Probleme bei der Probenaufbereitung durch restliches Aceton auf. Positiv zu bewerten ist beim VDLUFA-Verfahren jedoch die Zugabe des internen Standards vor Beginn der Extraktion im Gegensatz zum ISO-Verfahren. Für die analytische Bestimmung von OCP kann sowohl auf GC-ECD als auch auf GC-MS zurückgegriffen werden. Beide Messmethoden führen zu vergleichbaren Ergebnissen.

Bei der PCP-Bestimmung in Boden zeigten sowohl Laborvergleichsuntersuchungen als auch Ringversuchsergebnisse, dass die Anwendung des Normentwurfes E DIN ISO 14154 zu systematischen Minderbefunden führt. Für eine hohe Extraktionsausbeute scheint ein alkalisch/wässriges-System besser geeignet zu sein, als das in E DIN ISO 14154 genannte Hexan/Aceton-Gemisch. Auch unpolare organische Lösungsmittel (z.B. Hexan, Petrolether) führen nicht zu einer vollständigen PCP-Extraktion aus Böden.

Im Rahmen der Entwicklung eines Bodenelutionsverfahrens wurden ausgehend von der Vornorm DIN V 19736 PAK-Untersuchungen an zwei verschiedenen Böden durchgeführt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass die 16 EPA-PAK ein sehr unterschiedliches Elutionsverhalten aufweisen. Für die niedermolekularen PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen) konnten nicht in jedem Fall Gleichgewichtsverhältnisse erzielt werden. Diese sind jedoch eine wesentliche Voraussetzung für die Vereinfachung der Säulenelutionsversuche hinsichtlich der Berechnung von Eluatkonzentrationen. Für die höhermolekularen PAK ab Fluoranthren können Gleichgewichtsverhältnisse relativ leicht erhalten werden. Diese werden durch eine lange Kontaktzeit Boden/Wasser erreicht, welche durch lange Säulen und geringe Flussraten realisiert werden können. Entsprechend der abnehmenden Löslichkeit der PAK mit zunehmender molarer Masse

tragen die höhermolekularen PAK-Komponenten ab Benzo[b]fluoranthen nur noch unwesentlich zum PAK₁₅-Wert gemäß BBodSchV bei.

Mobile Messtechniken (z.B. mobile RFA, GC-MS, Ionenmobilitätsspektrometrie) gewinnen zunehmend an Bedeutung. Um Vor-Ort-Analytikverfahren für die Bestimmung von Schwermetallen in unterschiedlichen Böden bzw. für BTEX und leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) in Bodenluft zu evaluieren, wurde ein Feldringversuch durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen das Potential, aber auch die Grenzen der Vor-Ort-Verfahren im Vergleich zu den Laborverfahren auf.

Forderungen nach ausreichender Qualitätssicherung in Routinelaboratorien sind bereits im Anhang 1 der BBodSchV detailliert aufgeführt. Dennoch bereitet die konkrete Umsetzung dieser Maßnahmen in der Praxis zur Zeit noch erhebliche Probleme. Insbesondere die Ermittlung der Messunsicherheit auf der Basis des GUM-Konzeptes ist schwierig zu handhaben. Deshalb wird ein in der Praxis gangbarer Weg auf der Grundlage der Anwendung von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM), der Dotierung oder von Ringversuchsergebnissen vorgeschlagen. Zusätzlich wird ein Konzept vorgeschlagen, wie die Gleichwertigkeit von Analysenverfahren statistisch geprüft werden könnte. Als eine Möglichkeit der Qualitätskontrolle wird die Verwendung von ZRM in Routinelaboratorien in Verbindung mit laborinternen Referenzmaterialien vorgeschlagen. Die Anzahl der zertifizierten Boden-Referenzmaterialien weltweit, vor allem solche für die extrahierbare Gehalte zertifiziert sind, ist sehr gering. Deshalb wird ein Programm zur ZRM-Herstellung für Bodenuntersuchungen auf der Grundlage der Grenzwerte des Anhang 2 der BBodSchV angeregt.

Die Ergebnisse des Vorhabens unterstützen die (Weiter-)Entwicklung internationaler und nationaler Normen und stellen einen möglichen Beitrag zu einer zukünftigen Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) dar.

Abstract

Evaluation of methods for the analysis of soils according to § 8 of the German Federal Soil Protection Act (BBodSchG)

The German Federal Soil Protection Act establishes the conditions for effective soil protection and remediation of contaminated sites. In the German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) limiting values and methods for the determination of environmentally harmful substances in soils are fixed.

The aim of this project was to evaluate selected methods by comparative investigations and proficiency testing schemes. New methods for the determination of inorganic and organic pollutants should be developed and compared with the existing standard methods.

Despite the widespread use of ICP-OES up to now no national or international standard is available for the determination of heavy metals in soil extracts with this analytical method. The influence of spectral and non spectral interferences on the accuracy of the results was systematically investigated, especially based on aqua regia soil extracts. Analyte concentration equivalents were determined, too. Based on these results a proposal for a standard was submitted to the corresponding working group of ISO TC 190.

To investigate methods for the determination of hexavalent chromium in soil existing methods are compared. Soil samples are extracted with phosphate-buffered aluminium sulphate solution (German standard DIN 19734), with water according to DIN 38414 - S4 and with 0,1 mol/l K_2HPO_4 solution at pH 11,4 at room temperature. Also samples are extracted using Na_2CO_3 / NaOH solution (pH 13,5) and heating at 90 - 95 °C (EPA Method 3060A). With this method the total chromium(VI) could be determined, whereas the other methods quantify only the soluble Cr(VI). The extraction with K_2HPO_4 solution under heating gives the same results as the EPA method, but this extracts are easier to handle with regard to the photometric determination.

To validate the revised procedure for the determination of cyanide in soil samples ISO DIS 11262 (12 / 1998) a round robin test was performed. The high reproducibility standard deviation for easily-liberatable cyanide indicates deficiencies of the analytical method. Detailed investigations show, that the concentration and volume of the buffer solution must be increased to compensate the buffer capacity of calcareous soils and to reach pH 4 for the determination of easily-liberatable cyanide.

A soil saturation extract is one method to measure the mobility of inorganic pollutants in soil with respect to groundwater contamination. In a frame of the project a column leaching method for the determination of trace elements was developed. For the investigated soil sample the determined element concentrations in the leachate are comparable to the concentrations in the soil saturation extract, whereas the analysis of other extracts like ammonium nitrate extracts (DIN 19730) or eluates with water (DIN 38414 – S4) gives different results. Additional investigations with different soil types are necessary.

The evaluation of the procedures for soil investigation according to BBodSchV included four pollutant groups from the field of organic environmental contaminants - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), Polychlorinated Biphenyles (PCB), Organochloro-pesticide (OCP) as well as Pentachlorophenol (PCP). The existing procedures were compared for each parameter (PAK, PCB, OCP and PCP) by means of three dry soils. Additional experiments were carried out with moist soils. The individual steps of the procedures (extraction, clean-up, analytical determination) were examined in detail. Moreover, secondary features such as work- and time requirements as well as practicability of the procedures were also taken into account for the evaluation of the procedures.

The comparison of the four PAH-procedures according to BBodSchV (LUA-Merkblätter No.1, DIN ISO 13877, VDLUFA, Handbuch-Altlasten vol. 7) showed at first, that the standard deviations of the individual procedures are very similar to each other. These were approx. 2 – 6 %. A comparison of the procedures concerning the PAH-contents illustrates, that the choice of the reference procedure influences the

evaluation result essentially. A prediction about significant differences between the procedures is complicated because alternative possibilities are permissible within the individual procedures. The results show the tendency, that hot extraction methods (especially ASE) lead to slightly higher PAH-recoveries than cold extraction methods (e.g. shaking). With regard to the secondary features of the procedures one comes to the conclusion, that the procedures according to VDLUFA and Handbuch-Altlasten are very time-consuming. In the case of these two procedures, internal standards are urgently required, otherwise it is to count with systematic errors of approx. 10%.

The analytical methods GC-MS and HPLC-F/DAD are suitable for the PAH-determination in soils. The additional expenditure for GC-MS by the recommended use of internal standards is compensated by a higher separation performance of this method.

Within the framework of the PCB-determination, three analytical procedures according to BBodSchV (E DIN ISO 10382, DIN 38414-20, VDLUFA-Methodenbuch vol. VII) were compared. Except for the results from one series of experiments, these three PCB-procedures showed comparable results. Further, it has been shown, that the ASE-extraction (in accordance with the BAM in-house procedure) leads to the highest PCB-recoveries for all analysed soils. The methods GC-ECD as well as GC-MS are suitable to analyse PCB-containing soils. It is recommended to work with an internal standard, which is added before the extraction of the soil sample. Concerning the work- and time-requirement of the compared extraction procedures, the shaking method according to VDLUFA is the most extensive one.

Two analytical procedures were subject of evaluation for the OCP-determination in soils (E DIN ISO 10382, VDLUFA). It can be concluded from the results of the investigations that both procedures show deficiencies and a revision would be needed. The VDLUFA-procedure is considerably more time-consuming with regard to a 16-hour extraction than the ISO-procedure. Furthermore, problems occur in the case of the VDLUFA procedure during sample preparation because of remaining acetone. However, in the case of the VDLUFA-procedure it is positive, that the internal standard is added before extraction in contrast to the ISO-procedure. For the analytical

determination of OCP, the GC-ECD and GC-MS are equally well suitable. Both methods of measurement lead to comparable results.

In the case of the PCP-determination in soil, both laboratory investigations and results of interlaboratory comparisons showed, that the application of the draft standard E DIN ISO 14154 leads to systematic deficits in PCP-recovery. For a high extraction yield an alkaline/aqueous-system seems more suitable than the hexane/acetone-mixture mentioned in E DIN ISO 14154. Also non polar organic solvents (e.g. hexane, petrolether) do not lead to a complete PCP-extraction from soils.

Within the framework of the development of a soil leaching procedure, PAH-investigations at two different soils were carried out based on draft standard DIN V 19736. Within the results of these investigations it was found, that the 16 EPA-PAK show a very different leaching behaviour. For the low molecular PAH (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene), equilibrium conditions could not always be achieved. However, this is an essential precondition for the simplification of the soil leaching procedure with regard to the calculation of leachate concentrations. For high molecular PAH beginning from fluoranthene, equilibrium conditions can be obtained relatively easy. These are achieved through a long contact time of soil/water, those can be implemented by long columns and low flow rates. In accordance with the decreasing solubility of the PAH with increasing molar mass, the high molecular PAH components beyond benzo[b]fluoranthene have only a negligible contribution to the PAK₁₅ value stated in BBodSchV.

Field methods (for example portable XRF, GC-MS, Ion Mobility Spectroscopy) become more and more important for on-site measurements. To evaluate these methods for the determination of heavy metals in different soil types or for BTEX and highly volatile halogenated hydrocarbons in soil gas a proficiency test was performed. The results demonstrate the potential, but although the limits of field methods compared to laboratory methods.

Methods for quality assurance in routine laboratories are already detailed described in Annex 1 BBodSchV. Nevertheless handling these procedures are still causing severe problems in practice. Especially the calculation of measurement uncertainty based on the GUM-concept is difficult to handle. Therefore a practicable way based on the use of certified reference materials (CRM), sample spiking or results from proficiency tests is proposed. To judge the comparability of different methods a statistic concept of equivalence is discussed. Use of CRM in routine laboratories in connection with in-house reference materials as a procedure of quality control is proposed. The number of soil CRM worldwide, especially those with extractable contents, is very low. A program for CRM development for soil analysis should be started, taken into account the limiting values fixed in Annex 2 BBodSchV.

The results of the project support the development of international and national standards and can be a contribution to future revision of the German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance.

Einführung

In seiner Multifunktionalität ist der Boden Puffer, Filter, Lebensraum und nicht zuletzt Grundlage der menschlichen Ernährung und Kultur. Nach den Umweltmedien Wasser und Luft wurde deshalb mit dem vollständigen Inkrafttreten des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG)* am 1. März 1999 auch der Boden besonderem umweltrechtlichem Schutz unterstellt. Das Gesetz verpflichtet zur Sanierung von Böden und zur Vorsorge gegen künftige Bodenbelastungen. Um das im Umweltrecht verankerte Vorsorgeprinzip umzusetzen und um der politisch-administrativen Praxis eine bundeseinheitliche Entscheidungsgrundlage zu geben, werden in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)** sowohl die Verfahren zur Untersuchung von Böden, Bodenmaterialien und Bodenluft, als auch Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte für unterschiedliche Schadstoffe vorgegeben.

Im Zuge der Kontrolle der Einhaltung von Grenzwerten und der Überprüfung der Notwendigkeit und Effizienz von Sanierungsmaßnahmen ist auch in den nächsten Jahren mit einem weiteren Anstieg der Anzahl der Untersuchungen im Bereich der chemischen Analytik zu rechnen. Um die zeit- und kostenintensive Analytik im Labor zu entlasten, werden zunehmend mobile Messtechniken (Vor-Ort-Analytik) eingesetzt. Vor Ort verfügbare Analysenergebnisse ermöglichen eine schnelle Erkundung großer altlastenverdächtiger Flächen, eine gezielte Probenahme für Laboranalysen und eine flexiblere Steuerung und Überwachung von Sanierungsmaßnahmen. Die Richtigkeit und die Vergleichbarkeit der ermittelten Analysenergebnisse spielt dabei sowohl bei der Labor-, als auch Vor-Ort-Analytik eine entscheidende Rolle, da Fehlentscheidungen aufgrund falscher Ergebnisse auch zu ökonomischen Schäden führen können. Die Entwicklung und Validierung zuverlässiger Analysenverfahren für die Bestimmung anorganischer und organischer Schadstoffe in Böden ist daher weiterhin eine aktuelle Aufgabe.

* : Gesetz zum Schutz des Bodens (BBodSchG) vom 17. März 1998;
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 16, S 502 – 510, ausgegeben zu Bonn am 24. März 1998,
in Kraft seit 1. März 1999

** : Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999;
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 36, S. 1554 – 1582, ausgegeben zu Bonn am 16. Juli 1999,
in Kraft seit 17. Juli 1999

Im Rahmen des Vorhabens „Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)“ sollten Verfahren zur Bestimmung anorganischer und organischer Schadstoffe durch Laborvergleichsmessungen und durch Ringversuche evaluiert werden. Um bei der Fortschreibung und Anpassung oder Änderung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung robuste und validierte Analysenverfahren empfehlen zu können, müssen diese hinsichtlich des Anwendungsbereiches, aber auch der Unempfindlichkeit gegenüber Störreaktionen begleitender Matrixkomponenten geprüft werden. Ferner sollten neu entwickelte, aber auch Varianten bestehender Analysenverfahren mit bereits standardisierten Verfahren verglichen werden. Die Ergebnisse sollten in die nationale und internationale Normungsarbeit einfließen. Außerdem galt es die Möglichkeiten und Grenzen von Vor-Ort-Analytikverfahren zu ermitteln. Weitere Schwerpunkte sollten die Entwicklung eines für Routinelaboratorien praktikablen Konzeptes zur Ermittlung der Messunsicherheit sein und die Ausarbeitung eines Programms für die zukünftige Bereitstellung von Boden-Referenzmaterialien.

Das Vorhaben gliedert sich in 4 verschiedene Teilvorhaben. Die Teile befassen sich mit der Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung anorganischer bzw. organischer Schadstoffe und der Evaluierung von Vor-Ort-Analytikverfahren. Außerdem wird auf die Ermittlung der Messunsicherheit und die Anwendung zertifizierter Referenzmaterialien eingegangen. Die Teile I, II und IV wurden von Laboratorien der BAM bearbeitet, das Teilvorhaben zur Vor-Ort-Analytik (Teil III) von der Sakosta Euro Consult GmbH, München.

Der vorliegende Bericht greift die Struktur des Vorhabens auf und besteht deshalb ebenfalls aus 4 Teilen.

Teil I: Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung anorganischer Schadstoffe

Im Rahmen dieses Teilvorhabens wurden 4 unterschiedliche Bereiche bearbeitet. Eine Aufgabe war die Untersuchung des Einflusses spektraler und nichtspektraler Störungen bei der Analyse matrixbelasteter Extraktionslösungen mittels Optischer Emissions-

spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), um einen Beitrag zur Ausarbeitung einer ICP-OES - Norm zur Bestimmung von Spurenelementen in Bodenextrakten zu leisten. Außerdem sollten unterschiedliche Verfahren zur Bestimmung von Chrom(VI) vergleichend bewertet und die modifizierte Norm zur Bestimmung von Cyaniden evaluiert werden. In einem weiteren Teilbereich sollten Untersuchungen zur Eignung von Säulenelutionen zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden – Grundwasser hinsichtlich anorganischer Schadstoffe durchgeführt werden. Die Effizienz des entwickelten Säulenelutionsverfahrens sollte im Vergleich zu den in der BBodSchV genannten Verfahren bewertet werden.

Teil II: Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung organischer Schadstoffe

Die Evaluierung der Verfahren zur Bodenuntersuchung lt. BBodSchV umfasst vier Schadstoffgruppen aus dem Bereich organischer Umweltkontaminanten. Dazu gehören die Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die Polychlorierten Biphenyle PCB), die Organochlorpestizide (OCP) sowie Pentachlorphenol (PCP).

Die existierenden Analysenverfahren sollten für jeden dieser Parameter anhand von unterschiedlichen Bodenmaterialien (u.a. trockene und feuchte Böden) miteinander verglichen werden. Dabei galt es jeden der Teilschritte der Verfahren (Extraktion, clean-up, analytische Bestimmung) eingehend zu untersuchen. Außerdem sollten sekundäre Verfahrensmerkmale, wie z.B. Arbeits- und Zeitaufwand sowie Handhabbarkeit der Verfahren, bei der Bewertung berücksichtigt werden. Im Rahmen der Entwicklung eines Bodenelutionsverfahrens sollten ausgehend von der Vornorm DIN V 19736 PAK-Untersuchungen an verschiedenen Böden durchgeführt werden.

Teil III: Evaluierung von Vor-Ort-Analytikverfahren

Im Rahmen des dritten Teilvorhabens galt es verschiedene Vor-Ort-Analytikverfahren zur Bestimmung von z.B. Schwermetallen oder polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden bzw. zur Bestimmung von leichtflüchtigen aromatischen und halogenierten Kohlenwasserstoffen (BTEX, LHKW) in Bodenluft mittels tragbarer oder mobiler Analysengeräten zu evaluieren. Die Ergebnisse eines Vor-Ort-Analytik-

Ringversuch sollten mit den im Labor erhaltenen Resultaten verglichen werden, um den Einsatzbereich der Verfahren zu prüfen, aber auch mögliche Fehlergrenzen zu ermitteln.

Teil IV: Anwendung matrixbezogener Referenzmaterialien und Vorschlag zur Einschätzung der Messunsicherheit bei Bodenuntersuchungen

Im Rahmen dieses Teiles sollte eine für Routinelaboratorien praktikable Möglichkeit zur Ermittlung der Messunsicherheit erarbeitet werden.. Außerdem galt es ein Konzept zur Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit von Analysenverfahren vorzuschlagen. Da zertifizierte Referenzmaterialien einen sehr wichtigen Beitrag zur Qualitätssicherung in den Laboratorien leisten, sollte ausgehend von Anhang 2 der BBodSchV ein Programm für die zukünftige Bereitstellung von Bodenreferenzmaterialien erarbeitet werden.

Teil I: Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung anorganischer Schadstoffe

1 Einleitung und Zielstellung

Am 1. März 1999 ist das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) ¹ in Kraft getreten. Das Gesetz legt bundeseinheitliche Anforderungen an die Sanierung von Altlasten, aber auch Maßnahmen zum Schutz des Bodens fest.

Im Rahmen dieses Vorhabens sollten die im Anhang 1 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) ² genannten Verfahren zur Bestimmung anorganischer Schadstoffe in Böden (z.B. Elementverunreinigungen, Chrom(VI), Cyanide) einer Evaluierung unterzogen werden. Die entsprechenden Anwendungsbereiche sollten charakterisiert und die Grenzen der Analyseverfahren aufgezeigt werden. Dazu galt es vergleichende Untersuchungen unter Berücksichtigung alternativer Verfahren durchzuführen. Die gewonnenen Erkenntnisse über neue Verfahren bzw. Verfahrensvarianten und Einsatzbereiche sowie die ermittelten Präzisions- und Vergleichbarkeitsdaten sollen in die nationale und internationale Normung einfließen.

Im Folgenden wird auf die einzelnen Bereiche kurz eingegangen.

Mit der DIN 38406 - E22 ³ wurde die ICP-OES 1988 als verbindliche Methode zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung eingeführt. Dies hat dazu beigetragen, dass sich die ICP-OES in der Umweltanalytik zur Bestimmung von Spurenelementen neben der Atomabsorptionsspektrometrie zunehmend durchgesetzt hat. Dennoch ist bis heute weder eine nationale noch eine internationale Norm zur Bestimmung von Elementverunreinigungen in Bodenextrakten verfügbar. Erfahrungen aus Ringversuchen zeigen, dass von Seiten der Laboratorien noch Schwächen hinsichtlich des Umgangs mit den durch die sehr komplexe Matrix Boden bedingten Schwierigkeiten besteht. Deshalb sollten die die Bestimmung von Spurenelementen beeinflussenden

Faktoren systematisch untersucht werden, um Fakten zu liefern, die die Normungsarbeit unterstützen.

Im Anhang 1 der BBodSchV sind zur Zeit zwei Verfahren zur Bestimmung von Chrom(VI) in Böden zitiert: DIN 19734⁴ und das Bestimmungsverfahren zur Chrom(VI)-Bestimmung in Wasser DIN 38405-24⁵. Zur Zeit ist noch wenig über die Vergleichbarkeit der beiden Verfahren bekannt. Schwerpunkt dieser Teilaufgabe sollten vergleichende Untersuchungen unter Berücksichtigung weiterer Verfahren sein. Deshalb wurden die Extraktion mit NaOH / Na₂CO₃-Lösung bei 90 – 95 °C (EPA-Methode 3060A⁶) und die Extraktion mit K₂HPO₄ bei einem pH-Wert von 11,4 (Vorschrift des DHI, Dänemark) mit einbezogen. Die beiden letztgenannten Verfahren sind vor allem deshalb von Interesse, da bisher durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass in einer stark alkalischen Extraktionslösung der Chrom(III)-Anteil im Boden vollständig abgetrennt werden kann. Außerdem ist die Extraktionseffizienz teilweise höher als bei den bisher eingesetzten Verfahren. Ziel ist es, für die sichere Bestimmung von Chrom(VI)-Belastungen in Böden möglichst nur ein praxisnahes und zuverlässiges Analysenverfahren festzulegen.

Nach langjähriger Normungsarbeit wurde im Dezember 1998 die internationale Fassung der ISO DIS 11262 verabschiedet. Die Änderungen gegenüber des in der BBodSchV zitierten Normentwurfs E DIN ISO 11262 von 1994⁷ sind so wesentlich, dass neue Validierungsdaten erhoben werden müssen. Die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate ist bei diesem schwierigen Parameter noch nicht gewährleistet, da die Definitionen der Anteile an leicht freisetzbarem Cyanid und komplex gebundenem Cyanid ganz entscheidend von den Bedingungen während der Destillation abhängen. Deshalb sollte in einem Ringversuch die Datenbasis zur Validierung der ISO DIS 11262 erweitert werden. Außerdem galt es die Abhängigkeit der Ergebnisse von den apparativen Gegebenheiten und den Arbeitsbedingungen systematisch zu untersuchen und Lösungen zur Beseitigung möglicher Schwierigkeiten zu entwickeln.

Bei vielen Altlasten besteht eine Gefahr für das Grundwasser oder hat belastetes Sickerwasser bereits eine Grundwasserkontamination verursacht. Eine direkte

in situ-Gewinnung von Sickerwasser ist in der Realität jedoch meist nicht möglich. Deshalb können laut BBodSchV die Stoffkonzentrationen anorganischer Spurenstoffe im Sickerwasser mit den Ergebnissen des Bodensättigungsextraktes gleichgesetzt werden. Andere Elutions- oder Extraktionsverfahren sind laut BBodSchV zulässig, wenn die Gleichwertigkeit durch Bezug auf den Bodensättigungsextrakt sichergestellt ist. Zur Ermittlung der Konzentrationen organischer Stoffe werden neben Lysimetern Säulenversuche empfohlen. Im Rahmen der Arbeit galt es Untersuchungen zur Eignung von Säulenelutionen zur Beurteilung des Wirkungspfad des Boden – Grundwasser hinsichtlich anorganischer Schadstoffe durchzuführen. Die Effizienz des zu entwickelnden Säulenelutionsverfahrens sollte sowohl im Vergleich zur DIN 38414 - S4⁸ und DIN 19730⁹, als auch zum Verfahren zur Gewinnung eines Bodensättigungsextraktes nach BBodSchV² (basierend auf der Vornorm DIN V 19735¹⁰) bewertet werden.

2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

2.1 Einführung und Aufgabenstellung

Die Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) hat sich in den letzten Jahren im Bereich der Umweltanalytik zunehmend als Analyse-methode der Wahl durchgesetzt, da sie einen hohen Probendurchsatz bei gleichzeitiger Multielementbestimmung ermöglicht. Dennoch gibt es für die Bestimmung von Spurenelementen in Bodenextrakten mittels ICP-OES bis heute keine nationale bzw. internationale Norm. Deshalb wird in der BBodSchV bei entsprechenden Untersuchungen auf das aus der Wasseranalytik bekannte Verfahren nach DIN EN ISO 11885 ¹¹ verwiesen, ohne dass dabei die durch das viel komplexere Material Boden bedingten Probleme berücksichtigt werden. Neben den Störungen durch die für den Aufschluss oder die Extraktion verwendeten Reagenzien können auch Interferenzen durch die in der Probenlösung ebenfalls vorhandenen Hauptbestandteile (z.B. Al, Ca, Fe, K, Mg, Na) und durch nicht vollständig zerstörte organische Bodenbestandteile auftreten. Außerdem sind spektrale Störungen der zu bestimmenden Analyten untereinander möglich.

Im Rahmen des Vorhaben galt es die bei der Analyse von Bodenextrakten auftretenden Störungen systematisch zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen zur Unterstützung der Normungsarbeit auf diesem Gebiet beitragen.

2.2 Störungen bei der Analyse von Bodenextrakten mittels ICP-OES

Störungen haben immer dann ein fehlerhaftes Analysenergebnis zur Folge, wenn sie nicht erkannt und anschließend beseitigt werden. Der bei der Bestimmung von Spurenelementen in Bodenextrakten auftretende Matrixeffekt hat mehrere unterschiedliche Störungen zur Folge. Bei der ICP-OES - Analyse spielt deshalb die

Ermittlung aller möglichen Störeinflüsse durch die Inhaltsstoffe in den Extraktionslösungen eine große Rolle. Darauf basierend können dann die jeweils geeigneten Messbedingungen (z.B. Wahl der Analytlinien, Wahl der Untergrundmesspunkte, Kalibriertechnik) festgelegt werden.

Auf den Aufbau und das Prinzip der ICP-OES wird hier nicht näher eingegangen, sondern auf entsprechende Literatur verwiesen^{12, 13}.

2.2.1 Allgemeiner Überblick über Störungen bei der ICP-OES

Störungen sind Effekte der Probenbestandteile, die zu systematischen oder zufälligen Abweichungen des Messwertes vom wahren Wert führen. Man unterscheidet zwei Arten von Störungen - spektrale und nichtspektrale Störungen.

Spektrale Störungen:

Die ICP-Spektren sind aufgrund der hohen Temperaturen im Plasma (je nach Zone 6000 - 10000 K) sehr linienreich. Als Folge davon treten oft vollständige oder teilweise Überlagerungen der Analysenlinie mit nicht abgetrennten anderen Spektrallinien auf, wobei das Ausmaß der spektralen Störung entscheidend von der Auflösung des Spektrometers abhängt. Neben Linienüberlagerungen kann es auch zu Überlappungen mit Molekülbanden (z.B. NO^+ -, NH^2 -, CH^- oder OH^- -Banden) kommen (Bandenüberlagerungen). Diese mehratomigen Teilchen bilden sich aus dem Lösungsmittel (z.B. Wasser, Säuren) und dem Plasmagas. Rekombinationskontinua (Kontinuumsüberlagerungen) z.B. durch Al zwischen 190 nm und 220 nm und Streulicht (Fehlstrahlungsüberlagerungen) tragen zur Anhebung des Untergrundes in der Nähe der zu messenden Linie bei.

Nichtspektrale Störungen:

Nichtspektrale Störungen sind Störungen, die durch veränderten Proben-transport, andere Zerstäubungseigenschaften oder andere Anregungsbedingungen im Plasma hervorgerufen werden. Anregungs- und Ionisationsinterferenzen durch leicht

ionisierbare Elemente spielen dabei eine große Rolle. Hohe Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalielelementen beeinflussen die im Plasma ablaufenden Prozesse (z.B. Änderung der Temperatur und Verschiebung des Ionisationsgleichgewichtes). Ob dabei eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Signalintensität auftritt, hängt stark von den gewählten Arbeitsbedingungen wie Beobachtungshöhe, Generatorleistung und Zerstäubergasflussrate ab ¹⁴⁻¹⁷.

Störungen durch Ablagerungen im Probenzuführsystem und durch Verschleppungen (Memory-Effekte) können durch Spülen mit einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Wasser, verdünnte Säuren) zwischen den Proben beseitigt werden.

Eine andere Art der nichtspektralen Störungen stellen die Transportinterferenzen dar. Unterschiedliche physikalische Eigenschaften zwischen Kalibrier- und Analysenlösung haben ein anderes Verhalten bei der Zerstäubung und beim Transport des Aerosols durch die Zerstäuberkammer zum Plasma zur Folge. Änderungen der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Dichte durch hohe Konzentrationen an gelösten Stoffen (Salze, organische Verbindungen) und durch hohe Säurekonzentrationen führen zu einer Veränderung der Tropfengrößenverteilung des Aerosols. Dadurch ändert sich der Anteil an Probenlösung, der letztendlich als feines Aerosol das Plasma erreicht.

Spektrometer mit radialer bzw. axialer Bauweise:

Im folgenden Abschnitt soll kurz auf Unterschiede zwischen Spektrometern mit radialen bzw. axialer Bauweise hinsichtlich spektraler und nichtspektraler Interferenzen eingegangen werden (siehe dazu auch Brenner et al. ¹⁸).

Bei den Geräten mit traditioneller radialer Bauweise (Querbeobachtung) erfolgt die Beobachtung der emittierten Strahlung seitlich von der ICP-Fackel. Seit einigen Jahren sind aber auch Geräte auf dem Markt, bei denen die Torch in axialer Richtung beobachtet wird. Die höhere Strahlungsintensität bei Längsbeobachtung führt bei einfachen Probenmatrizes zu einer Erhöhung des Analysensignals, nicht jedoch des Grundrauschens ¹⁹. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen verbessern sich dadurch deutlich. Bei einer komplexen Matrix verstärkt sich dagegen das Grundrauschen sehr stark, was bei gleichem Analysensignal zu schlechteren Bestimmungsgrenzen führt. Außerdem nehmen die Anregungs- und Ionisationsinterferenzen zu ²⁰. Da inzwischen

viele Geräte einen freien Wechsel zwischen beiden Beobachtungspositionen ermöglichen, können je nach Art und Zusammensetzung der Probe die optimalen Messbedingungen gewählt werden.

2.2.2 Untersuchung der Störungen bei der ICP-OES – Analyse von Bodenextrakten

Im Folgenden wird basierend auf eigenen Untersuchungen unterstützt durch Informationen aus der Literatur auf mögliche Störungen bei der ICP-OES – Analyse von Bodenextrakten eingegangen.

Da die Extraktion mit Königswasser nach DIN ISO 11466 ²¹ zur Bestimmung der Spurenelementgehalte in Böden international am weitesten verbreitet ist und zahlreiche Grenzwerte ^{2, 22} auf den mit Königswasser extrahierbaren Gehalten basieren, lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Störungen bei der Analyse dieser Extrakte.

Einfluss der für die Extraktion verwendeten Säuren:

Die Proben für die Atomspektrometrie liegen meist direkt in Form von sauren Lösungen vor, oder sie werden zur Stabilisierung angesäuert. Deshalb ist der Einfluss von Säuren auch das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Einen Überblick über die durch Säuren hervorgerufenen Störungen findet sich bei Todoli et al. ²³.

Untersuchungen zum Einfluss von Mineralsäuren zeigen, dass bereits geringe Säurekonzentrationen zu merklichen Signaländerungen führen können ²⁴.

Hohe Säurekonzentrationen bewirken eine Intensitätsabnahme, wobei das Ausmaß sowohl von der Art als auch von der Konzentration der Säure abhängt ^{25 - 27}. Die Signaldepression nimmt in der Reihenfolge $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4 \ll \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ zu ²⁸. Außerdem besteht eine Abhängigkeit vom Zerstäubertyp ^{29, 30}, von der Art der Zerstäuber kammer ³¹ und von der Konstruktion des Hochfrequenzgenerators ²⁸.

Eigene Untersuchungen zum Einfluss der Königswasserlösung (21 ml HCl + 7 ml HNO₃ auf 100 ml) mit dem Spektrometer JY 38 S von Jobin Yvon mit Meinhard-Zerstäuber haben gezeigt, dass die Intensität im Vergleich zu Wasser um

durchschnittlich etwa 8 % abnimmt. Die Signaldepression ist vom untersuchten Element und von der Art der Linie (Atom- oder Ionenlinie) unabhängig. Die beobachtete Intensitätsabnahme ist auf Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Lösung durch die Säuren (Zunahme der Dichte und der Viskosität) und nicht auf Änderungen der Anregungsbedingungen im Plasma zurückzuführen.

Zur Beseitigung dieser Transportinterferenz muss die Säurekonzentration in den Kalibrierlösungen an die Konzentration in den Proben angeglichen werden.

Störungen durch die Matrixelemente sowie der Analyten untereinander:

Durch die hohen Säurekonzentrationen werden auch Matrixelemente (z.B. Al, Ca, Fe, K, Mg, Na) gelöst, die als Hauptbestandteile in den Bodenproben in unterschiedlichen Bindungsformen vorhanden sind. Bei der ICP-OES muss deshalb mit spektralen und nichtspektralen Störungen - verursacht durch die Anwesenheit dieser Elemente - gerechnet werden. Die Angleichung der Säurekonzentration in den Kalibrierlösungen reicht daher allein nicht aus, um störungsfreie Ergebnisse zu erhalten. Der Verzicht auf eine Anpassung der Matrixelemente führt zu Mehr- bzw. Minderbefunden, wobei die Größe der Abweichung vom wahren Wert von der Analytlinie und damit vom Element abhängt, da jede Linie in anderer Weise beeinflusst wird.

Bei der Vorauswahl störfreier und für die Problemstellung ausreichend empfindlicher Analysenlinien können Wellenlängentabellen (z.B. Angaben der Gerätehersteller oder Bücher ^{32, 33}) hilfreich sein. Dabei sollte allerdings beachtet werden, dass oft nicht alle Linien der Störelemente aufgeführt sind. Ferner liefert der Artikel von Daskalova et al. ³⁴ eine Übersicht über spektrale Störungen bei der Analyse von Umweltproben durch Al, Ca, Fe, K, Mg, Na und Ti für zahlreiche Analyten bzw. Linien. Die in der Norm für die Wasseranalytik DIN EN ISO 11885 ¹¹ angeführten Linien und die dazugehörenden interferierenden Elemente können nur bedingt eingesetzt werden, da die Konzentrationen an Matrixelementen in den Extrakten von Bodenproben meist völlig anders sind.

Da das Ausmaß der Überlappung der Analytlinien mit Spektrallinien anderer Probeninhaltsstoffe von der spektralen Auflösung des jeweiligen Spektrometers

abhängt, ist eine vorausgehende Untersuchung der Interferenzen im Rahmen einer Methodenentwicklung unbedingt erforderlich.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die von den Laboratorien verwendeten Spektrometer und die spektrale Auflösung dieser Geräte. Die Daten wurden Fragebögen entnommen, die von den Teilnehmern des 3. BAM-Ringversuches „Altlasten“³⁵ ausgefüllt wurden. Die Angaben zum Typ und zur spektralen Auflösung stammen von den Herstellern und aus Marktübersichten^{36, 37}.

Tabelle 1: Übersicht über die von Laboratorien verwendeten Spektrometer
(Quelle: Fragebögen zum 3. BAM-Ringversuch Altlasten)

Hersteller	Modell	Typ des Spektrometers	spektrale Auflösung
Perkin Elmer	Plasma 40		
	Plasma 100		
	Plasma 400	sequentiell	0,016 nm
	Plasma 1000	sequentiell	0,007 nm oder 0,010 nm je nach Gitter
	Plasma 2000	sequentiell (2 Mono-chromatoren)	0,007 nm oder 0,010 nm je nach Gitter
	Optima 3000	simultan	0,006 nm bei 200 nm
	Optima 3000 DV	radial oder axial, simultan	0,006 nm bei 200 nm
Thermo Jarrell Ash	Trace Scan (16)	sequentiell	höchste Aufl.: 0,008 nm
	Atom Scan 16	sequentiell	höchste Aufl.: 0,009 nm
	Atom Scan 25	sequentiell	höchste Aufl.: 0,008 nm
Jobin Yvon, Instruments S.A.	JY 24	sequentiell	0,017 nm, 0,011 nm oder 0,009 nm je nach Gitter

Fortsetzung Tabelle 1:

Hersteller	Modell	Typ des Spektrometers	spektrale Auflösung
Spectro	Spectroflame Modula ICP-D	Poly- und / oder Monochromator	0,008 nm bei 200 nm
Unicam / Phillips	PU 7000	axial, simultan	
Varian	Liberty		(Liberty Serie II: 0,006 nm bei 200 nm)
	Liberty 110	sequentiell	0,018 nm (1. Ordnung) bzw. 0,006 nm (4. Ordnung)
	Liberty 200		
	Liberty 220	sequentiell	0,018 nm (1. Ordnung) bzw. 0,006 nm (4. Ordnung)
	Liberty 050 AX Turbo		
	Liberty 150 AX Turbo		
Fisons / ARL	ARL 3410	sequentiell	0,011 nm oder 0,008 nm (1. Ordnung) je nach Gitter
	Accuris	simultan	
	Maxim (III)	simultan	0,004 nm bei 200 nm, 0,016 nm bei 800 nm
Leeman Lab's INC.	PS 3000		
GBS Scientific Equipment	Integra XM		Standard: 0,009 nm bei 200 nm; Gitter mit 2400 Linien/mm: 0,004 nm bei 200 nm

Da in den Königswasserextrakten von Bodenproben hohe Konzentrationen an Matrixelementen vorkommen, galt es die durch die Anwesenheit dieser Elemente verursachten spektralen und nichtspektralen Störungen zu untersuchen. Ferner kann es zu Interferenzen der zu bestimmenden Elemente untereinander kommen. Deshalb wurden im Rahmen der Arbeit die spektralen Störungen durch Al, As, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti und V auf den empfindlichsten Linien der Analyten As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl und Zn ermittelt. Bei der Linienauswahl wurden die Analytlinien berücksichtigt, die aufgrund von Literaturempfehlungen und eigener Erfahrungen für die Analyse von Bodenextrakten geeignet sind. Für die Versuche kamen synthetische Lösungen zum Einsatz, die jeweils nur ein Störelement in einer Konzentration von

100 mg/l bzw. 500 mg/l enthielten, um die durch die einzelnen Bestandteile hervorgerufenen Interferenzen unabhängig voneinander untersuchen zu können. Alle Lösungen wurden im Säuregehalt an den der Königswasserextrakte angepasst.

In Tabelle 1 des Anhangs sind alle Ergebnisse zusammengestellt. In der Tabelle werden auch Störungen aufgeführt, die bei dem für die Untersuchungen verwendeten Spektrometer PE Optima 3000 (Auflösung: 6 pm bei 200 nm) keine Interferenz hervorrufen, bei Geräten mit schlechterer Auflösung jedoch zu Problemen führen können.

Auf einzelne, bei der Analyse von Bodenextrakten typische Störungen wird im Folgenden näher eingegangen.

Anhebung des Untergrundes:

Das Arbeiten mit Untergrundkorrektur ist eine wichtige Voraussetzung für richtige Messungen, da die Emissionslinien der meisten Elemente je nach Zusammensetzung der Matrix einen unterschiedlichen spektralen Untergrund besitzen.

Zu einer Erhöhung des Untergrundes tragen vor allem Al, Ca und Mg bei. Ein schräger Untergrund kommt durch die Lage einer Analytlinie auf der Flanke einer emissionsstarken Linie in der Nachbarschaft zustande. Dieser Fall tritt beispielsweise bei der As-Linie bei 193,696 nm und der Pb-Linie bei 220,353 nm durch benachbarte, intensitätsstarke Al-Linien auf. Im Falle der Cd-Linie bei 228,802 nm kommt es bei Fe-Konzentrationen > 500 mg/l durch benachbarte Fe-Linien ($\lambda = 228,725$ nm, 228,763 nm und 228,903 nm) zu einer Anhebung des Untergrundes. Durch die Wahl geeigneter Untergrundmessstellen kann diese Art der Störung kompensiert werden. Die neben den Linien gewählten Messpunkte sollten den Punkt unter der Analysenlinie repräsentieren, wobei auf- oder absteigende Basislinien werden durch die Wahl zweier Korrekturpunkte, durch die eine Ausgleichsgerade gelegt wird, erfasst werden. So können Änderungen des Untergrundes, während jeder Messung automatisch erfasst und durch Subtraktion ausgeglichen werden.

Störungen durch leicht ionisierbare Elemente (z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle):

Hohe Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalielementen führen im Bereich der Normalen Analytischen Beobachtungszone (NAZ)^{*} zu einer Signaldepression^{16, 38, 39}, welche mit zunehmender Störelementkonzentration zunimmt. Das Ausmaß der Matrixstörung nimmt dabei in der Reihenfolge $K < Na < Mg < Ca$ zu⁴⁰ und ist von der Energie der Analytlinie (Atomlinie: Anregungsenergie; Ionenlinie: Anregungs- + Ionisationsenergie) abhängig¹⁵. Ferner beeinflussen die Arbeitsbedingungen (Generatorleistung, Zerstäubergasfluss) den Effekt^{16, 41}. Die leicht ionisierbaren Elemente verschieben das Ionisationsgleichgewicht im Plasma und beeinflussen somit die Empfindlichkeit der Analytlinie. Die Störung ist deshalb bei Ionenlinien stärker ausgeprägt als bei Atomlinien. Diese Art der nichtspektralen Störung - vor allem durch Ca - spielt in der Bodenanalytik eine große Rolle, da Ca-Konzentrationen von 1000 mg/l in Bodenextrakten keine Seltenheit sind.

Die vollständige Korrektur der Störung ist nur dann mit einem internen Standard möglich, wenn die Energie der Linie des Referenzelements etwa der der Analytlinie entspricht. Das Standard-Additionsverfahren ist zur Korrektur dieser nichtspektralen Störungen geeignet, bei der Multielementanalyse erhöht sich dadurch allerdings der Arbeits- und Zeitaufwand erheblich. Außerdem lassen sich Anregungsinterferenzen durch hohe Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalielementen durch Verdünnen der Probe oder durch eine Anpassung der Störelementkonzentrationen zwischen den Proben und den Kalibrierlösungen beseitigen. Bei der Bestimmung niedriger Konzentrationen ist der in die Kalibrierlösungen infolge der Matrixanpassung eingetragene Analytgehalt zu beachten. Für die Matrixnachstellung sollten deshalb möglichst reine Substanzen verwendet werden. Andernfalls muss der Analyteintrag separat bestimmt werden, um ihn bei der Analyse berücksichtigen zu können.

^{*} : Die Normale Analytische Beobachtungszone ist die Zone des Plasmas, die unter den üblicherweise verwendeten Messbedingungen von der Strahlungsführung für die Messung erfasst wird.

Teilweise und vollständige Linienüberlagerungen:

Da die ICP-Spektren aufgrund der hohen Temperaturen im Ar-Plasma sehr linienreich sind, kommt es häufig zu teilweisen oder vollständigen Linienüberlagerungen zwischen den Analytlinien und den Spektrallinien der Hauptbestandteile.

Bei der Analyse von Königswasserextrakten spielen die durch Eisen verursachten spektralen Störungen die größte Rolle, da die Fe-Konzentration bis zu 1000 mg/l (zum Teil auch darüber) betragen kann und Fe ein sehr linienreiches Spektrum mit mehr als 20000 Linien emittiert ⁴².

Linieninterferenzen treten erst ab einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Stör- zu Analyseelement auf. Problematisch ist deshalb vor allem die Bestimmung von Cd, da in den Königswasserextrakten überwiegend Konzentrationen deutlich kleiner als 1 mg/l bestimmt werden müssen. Aufgrund der oft sehr hohen Fe-Konzentration im Extrakt sind Konzentrationsverhältnisse für Fe : Cd von 1000 : 1 und größer keine Seltenheit.

Bei den Cd-Linien bei 214,438 nm und 226,502 nm tritt jeweils eine Linienkoinzidenz, also eine vollständige Linienüberlagerung mit Eisen-Linien auf. Die Abbildung 1 zeigt die durch Fe vorgetäuschte Elementkonzentration in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration. Es besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Interferenz und der Konzentration des Störelements. 100 mg/l Fe täuschen bereits eine Cd-Konzentration von etwa 0,12 mg/l vor, so dass die Linien bei 214 nm und 226 nm für die Cd-Bestimmung meist nicht verwendet werden können. Ein Ausweichen auf die Cd-Linie bei 228,802 nm ist nur bei geringen As-Konzentrationen möglich, da diese Linie durch die As-Linie bei 228,812 nm spektral gestört ist. Da die As-Konzentration in vielen Fällen aber gering ist und spektrale Störungen erst ab einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Stör- zu Analyseelement auftreten, kann die Cd-Bestimmung meistens bei 228 nm durchgeführt werden.

Neben den Linienkoinzidenzen kann es auch zu teilweisen Linienüberlagerungen (= Flankenstörungen) kommen. Bei der Cu Linie bei 324,754 nm tritt auf der linken Seite eine Störung durch mehrere Fe Linien im Abstand von weniger als 50 pm auf.

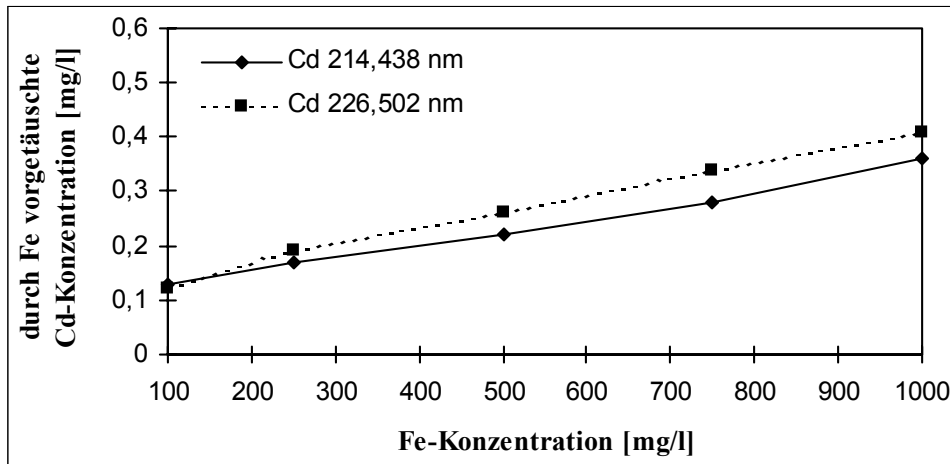


Abbildung 1: Störungen durch Fe auf den Cd-Linien bei 214,438 nm bzw. 226,502 nm (Geräte- und Arbeitsbedingungen: siehe Anhang)

Interferenzen durch Si spielen bei der Analyse von Königswasserextrakten nur eine geringe Rolle, da die Silikat-Matrix kaum angegriffen wird. Allerdings kann es bei der Ni-Linie bei 221,648 nm durch die intensitätsstarke Si-Linie bei 221,669 nm zu einer teilweisen Linienüberlagerung kommen.

Durch die völlig unterschiedliche chemische Zusammensetzung verschiedener Bodentypen sowie durch unterschiedliche Schadstoffspektren kann es jeweils zu anderen Störungen kommen. Dabei sind auch Störungen der zu bestimmenden Elemente untereinander zu beachten, da z.B. die Elemente Cr, Cu und Ni ebenfalls sehr linienreiche Emissionsspektren besitzen⁴². Beispiele dafür sind die Linienüberlagerungen der Zn-Linie bei 213,856 nm durch Cu ($\lambda = 213,853$ nm) und durch Ni ($\lambda = 213,858$ nm) und die Störung der Ni-Linie bei 232,003 nm durch Cr ($\lambda = 232,008$ nm).

Beim für die Untersuchungen verwendeten Spektrometer PE Optima 3000 werden die beiden sehr eng benachbarten Linien von Cr ($\lambda = 206,149$ nm) und Zn ($\lambda = 206,200$ nm) gerade noch getrennt. Wenn ein Element in hoher, das andere jedoch in sehr niedriger Konzentration vorliegt, kann es allerdings zu einer Beeinflussung kommen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Konzentrationsäquivalente, d.h. die von 100 mg/l Störelement auf der Analytlinie vorgetäuschte Analytkonzentration ^{43, 44} ermittelt. Damit kann das Ausmaß der zu erwartenden Störung abhängig von der Störelementkonzentration abgeschätzt werden.

Beispielsweise führt eine Fe-Konzentration von 500 mg/l im Königswasserextrakt, welche 1,6 % extrahierbarem Eisen entspricht, auf der Cd-Linie bei 226,502 nm zu einer vorgetäuschten Cd-Konzentration von 0,26 mg/l bzw. einem vorgetäuschten Cd-Gehalt von ca. 8,6 mg/kg. 1000 mg/l Fe im Extrakt (3,2 % extrahierbares Fe) täuschen dagegen bereits 0,41 mg/l Cd, bzw. 13,5 mg/kg Cd vor.

Die Konzentrationsäquivalente sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind nur eingeschränkt auf andere Spektrometer übertragbar, da das Auftreten der Störungen, vor allem bei teilweisen Linienüberlagerungen, von der spektralen Auflösung des Gerätes abhängt und die Intensitäten mit den Arbeitsbedingungen (z.B. Generatorleistung, radiale oder axiale Beobachtungsposition, Beobachtungshöhe) variieren. Dennoch können die Daten als Anhaltspunkt für mögliche Störungen und damit als Hilfestellung bei der Linienauswahl dienen.

Tabelle 2: Ergebnisse der Bestimmung der Konzentrationsäquivalente

ICP-OES: Optima 3000 mit Cross-Flow-Zerstäuber
 (Geräte- und Arbeitsbedingungen: siehe Anhang);
 Ergebnisse mit Untergrundkorrektur,
 Auswertung über die Peakfläche

Konzentrationsäquivalent [mg/l] = $\frac{\text{von 100 mg/l Störelement auf der Analytlinie vorgetäuschte Analytkonzentration}}{\text{Analytkonzentration}}$

Analyt	Analytlinie [nm]	Störelement	Art der Störung	von x mg/l Störelement vorgetäuschte Analytkonzentration	
				100 mg/l	500 mg/l
Cd	214,438	Fe	vollständige Linienüberlagerung	0,13 mg/l	0,22 mg/l
Cd	226,502	Fe	vollständige Linienüberlagerung	0,12 mg/l	0,26 mg/l
Cd	226,502	Ti	teilweise Linienüberlagerung	0,11 mg/l	0,23 mg/l
Cd	228,802	As	teilweise Linienüberlagerung	6,38 mg/l	30,5 mg/l
Co	228,616	Ti	vollständige Linienüberlagerung	0,30 mg/l	1,20 mg/l
Co	230,786	Ni	teilweise Linienüberlagerung	0,85 mg/l	3,86 mg/l
Co	238,892	Fe	teilweise Linienüberlagerung	0,08 mg/l	0,19 mg/l
Co	238,892	Ni	vollständige Linienüberlagerung	0,24 mg/l	0,95 mg/l
Co	238,892	V	vollständige Linienüberlagerung	0,13 mg/l	0,39 mg/l
Cr	205,559	Mo	teilweise Linienüberlagerung	0,18 mg/l	0,78 mg/l
Cr	205,559	Ni	teilweise Linienüberlagerung	0,32 mg/l	1,34 mg/l
Cr	267,716	Mn	teilweise Linienüberlagerung	0,04 mg/l	0,04 mg/l
Cu	224,700	Fe	vollständige Linienüberlagerung	0,17 mg/l	0,48 mg/l

Fortsetzung Tabelle 2:

Analyt	Analytlinie [nm]	Störelement	Art der Störung	von x mg/l Störelement vorgetäuschte Analytkonzentration	
				100 mg/l	500 mg/l
Cu	224,700	Ti	vollständige Linienüberlagerung	0,12 mg/l	0,26 mg/l
Cu	324,754	Cr	teilweise Linienüberlagerung	0,08 mg/l	0,08 mg/l
Cu	327,396	Ti	teilweise Linienüberlagerung	0,07 mg/l	0,08 mg/l
Mn	260,568	Co	vollständige Linienüberlagerung	0,10 mg/l	0,46 mg/l
Mn	260,568	Cr	vollständige Linienüberlagerung	0,018 mg/l	0,051 mg/l
Mn	260,568	Mo	teilweise Linienüberlagerung	0,052 mg/l	0,057 mg/l
Mn	279,482	Mg	vollständige Linienüberlagerung	5,00 mg/l	19,3 mg/l
Mn	279,482	Mo	teilweise Linienüberlagerung	0,10 mg/l	0,28 mg/l
Mn	279,482	V	vollständige Linienüberlagerung	0,29 mg/l	1,30 mg/l
Mn	294,920	Cr	teilweise Linienüberlagerung	0,04 mg/l	0,15 mg/l
Mn	294,920	Fe	vollständige Linienüberlagerung	0,058 mg/l	0,24 mg/l
Mn	294,920	Mo	teilweise Linienüberlagerung	0,059 mg/l	0,091 mg/l
Mn	294,920	V	vollständige Linienüberlagerung	0,53 mg/l	2,36 mg/l
Mn	403,075	Cr	teilweise Linienüberlagerung	0,11 mg/l	0,46 mg/l
Mn	403,075	Fe	teilweise Linienüberlagerung	0,092 mg/l	0,40 mg/l
Mn	403,075	Mo	teilweise Linienüberlagerung	0,066 mg/l	0,10 mg/l
Mn	403,075	Ti	teilweise Linienüberlagerung	0,64 mg/l	3,12 mg/l

Fortsetzung Tabelle 2:

Analyt	Analytlinie [nm]	Störelement	Art der Störung	von x mg/l Störelement vorgetäuschte Analytkonzentration	
				100 mg/l	500 mg/l
Ni	232,003	Cr	vollständige Linienüberlagerung	2,33 mg/l	11,3 mg/l
Ni	232,003	V	teilweise Linienüberlagerung	0,11 mg/l	0,47 mg/l
Pb	217,000	Fe	vollständige Linienüberlagerung	0,26 mg/l	0,87 mg/l
Pb	217,000	Mo	teilweise Linienüberlagerung	1,20 mg/l	5,88 mg/l
Pb	217,000	Ni	teilweise Linienüberlagerung	0,42 mg/l	1,86 mg/l
Pb	217,000	V	teilweise Linienüberlagerung	0,42 mg/l	1,55 mg/l
Pb	220,353	Co	teilweise Linienüberlagerung	0,13 mg/l	0,68 mg/l
Pb	220,353	Ti	teilweise Linienüberlagerung	0,072 mg/l	0,42 mg/l
Pb	224,688	Co	vollständige Linienüberlagerung	1,25 mg/l	4,17 mg/l
Pb	224,688	Cu	vollständige Linienüberlagerung	4880 mg/l	23900 mg/l
Pb	224,688	Fe	vollständige Linienüberlagerung	14,0 mg/l	55,6 mg/l
Pb	224,688	Mo	vollständige Linienüberlagerung	11,3 mg/l	54,8 mg/l
Pb	224,688	Ti	teilweise Linienüberlagerung	2,28 mg/l	8,99 mg/l
Pb	261,418	Co	vollständige Linienüberlagerung	2,08 mg/l	10,5 mg/l
Pb	261,418	Fe	vollständige Linienüberlagerung	2,32 mg/l	11,6 mg/l
Pb	283,306	Fe	vollständige Linienüberlagerung	0,27 mg/l	1,63 mg/l
Tl	190,801	Co	teilweise Linienüberlagerung	0,82 mg/l	4,00 mg/l

Fortsetzung Tabelle 2:

Analyt	Analytlinie [nm]	Störelement	Art der Störung	von x mg/l Störelement vorgetäuschte Analytkonzentration	
				100 mg/l	500 mg/l
Tl	190,801	Mo	teilweise Linienüberlagerung	0,19 mg/l	0,89 mg/l
Tl	190,801	V	teilweise Linienüberlagerung	0,67 mg/l	2,69 mg/l
Tl	276,787	Mn	vollständige Linienüberlagerung	1,85 mg/l	8,62 mg/l
Tl	276,787	Ni	teilweise Linienüberlagerung	0,40 mg/l	0,50 mg/l
Tl	351,924	Ti	vollständige Linienüberlagerung	0,25 mg/l	1,25 mg/l
Tl	351,924	V	vollständige Linienüberlagerung	0,26 mg/l	1,25 mg/l
Zn	202,548	Cr	teilweise Linienüberlagerung	0,31 mg/l	2,28 mg/l
Zn	202,548	Cu	vollständige Linienüberlagerung	1,12 mg/l	5,95 mg/l
Zn	202,548	Ni	teilweise Linienüberlagerung	0,19 mg/l	1,21 mg/l
Zn	213,856	Cu	teilweise Linienüberlagerung	0,22 mg/l	1,85 mg/l
Zn	213,856	Ni	vollständige Linienüberlagerung	0,12 mg/l	1,46 mg/l

Im Falle von vollständigen, aber auch teilweisen Linienüberlagerungen sollte auf störfreie Analysenlinien ausgewichen werden. Als Alternative stehen mathematische Methoden zur Korrektur spektraler Störungen zur Verfügung, die zum Teil bereits in die Gerätesoftware integriert sind. Bei vollständigen Linienüberlagerungen kann z.B. die Interelementkorrektur, bei teilweisen Überlagerungen und bei strukturiertem Untergrund durch viele eng benachbarte Linien das Multikomponenten-Spektral-Fitting (MSF) verwendet werden.

Störungen durch organische Bestandteile in Bodenextrakten:

In der Norm DIN ISO 11466 ²¹ wird darauf hingewiesen, dass bei Materialien mit mehr als 20 % Massenanteil an organisch gebundenem Kohlenstoff die Menge an Königswasser zur vollständigen Oxidation nicht mehr ausreicht. Versuche mit einem Rieselfeldboden (Gehalt an organischem Kohlenstoff: 23 %) zeigten, dass etwa 1/3 des ursprünglich vorhandenen organischen Kohlenstoffs durch die Umsetzung mit Königswasser nicht vollständig zersetzt wurden. Bei der Elution mit Wasser oder der Extraktion mit Neutralsalzlösungen (z.B. NH_4NO_3) werden lösliche organische Verbindungen (z.B. kurzkettige Carbonsäuren) aus der Bodenprobe herausgelöst. Deshalb muss vor allem in Extrakten humusreicher Boden mit der Anwesenheit organischer Substanzen gerechnet werden.

Durch die organischen Substanzen werden die physikalischen Eigenschaften der Probe verändert. Eine Herabsetzung der Oberflächenspannung bewirkt eine Reduktion der mittleren Tropfengröße des von einem pneumatischen Zerstäubers erzeugten Aerosols. Letztendlich gelangt mehr Probe ins Plasma, wodurch es zu einer Intensitätserhöhung kommt ^{26, 45}. Der positive Interferenzeffekt ist von der Art (Atom- oder Ionenlinie) und der Energie der Analytlinie unabhängig. Das Ausmaß der Störung hängt allerdings vom verwendeten Probeneinführungssystem und den Arbeitsbedingungen (z.B. Generatorleistung, Zerstäubergasfluss) ab ⁴⁶. Die Veränderungen bei der Aerosolbildung und beim Transport des Aerosols zum Plasma können durch die Verwendung eines internen Standard kompensiert werden.

Störungen der Analyse wässriger Extrakte und von NH_4NO_3 -Extrakten:

In wässrigen Extrakten (Bodensättigungsextrakte ¹⁰, Säuleneluate, Eluate nach S4 ⁸), aber auch in NH_4NO_3 -Extrakten findet man vor allem hohe Konzentrationen an Ca, K, Mg und Na, während Al und Fe nur in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen vorliegen. Deshalb ist bei der Analyse dieser Proben vor allem mit Ionisations- und Anregungsinterferenzen zu rechnen.

Ferner kann es zu spektralen Störungen der zu bestimmenden Analyten untereinander kommen, wenn die mobilen Elemente wie Cd und Zn in vergleichsweise hohen Konzentrationen im Extrakt vorliegen, während Cr und Pb häufig in Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze quantifiziert werden müssen.

Hohe Konzentrationen an gelösten Komplexbildnern oder Neutralsalzen (DTPA, NH_4NO_3 , CaCl_2) führen zu Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Probe und damit zu Veränderungen bei der Zerstäubung und beim Aerosoltransport. Eine Anpassung der Kalibrierlösungen hinsichtlich des Salzgehaltes an die Proben ist deshalb erforderlich. Um Störungen durch Abscheidungen von auskristallisierenden Salzen zu verhindern, muss das Probenzufuhrsystem zwischen den Proben durch gründliches Spülen mit Wasser gereinigt werden.

2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen des Vorhabens wurden die bei der Analyse von Bodenextrakten auftretenden Störungen untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf der systematischen Erfassung der durch die Matrixelemente in den Proben hervorgerufenen Interferenzen. Außerdem wurden spektrale Störungen der zu bestimmenden Analyten untereinander bestimmt. Die ermittelten Konzentrationsäquivalente können dazu dienen, das Ausmaß der zu erwartenden Störung abhängig von der Störelementkonzentration abzuschätzen, um dann je nach Matrixzusammensetzung die für die Analyse geeigneten Linien auszuwählen. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf andere Geräte muss beachtet werden, dass dies nur eingeschränkt möglich ist, da Unterschiede hinsichtlich des Spektrometertyps, der spektralen Auflösung, des Probenzuführsystems und bei den Arbeitsbedingungen bestehen.

Bei der Sitzung von ISO/TC 190/SC 3/WG 1 „Trace Elements“ im November 2000 wurde ein erster Entwurf für eine ICP-OES – Norm eingereicht. Die im Rahmen des Vorhabens gewonnenen Ergebnisse zu möglichen Störungen stellen zusammen mit praktischen Erfahrungen bei der Analyse von Bodenextrakten mittels ICP-OES die Basis für diesen Norm-Entwurf dar. Ziel ist es, für die Anwender in den Laboratorien mögliche Fehlerquellen aufzuzeigen und praktikable Hinweise zur Entwicklung einer Messstrategie zu geben. Kommentare der Mitglieder der ISO-Arbeitsgruppe und Erfahrungen anderer Anwender der ICP-OES in der Bodenanalytik sollen zu einer Weiterentwicklung des ICP-Normentwurfs beitragen.

3 Chrom(VI)

3.1 Einführung und Aufgabenstellung

Das Element Chrom kommt in Böden sowohl in der weitgehend ungiftigen 3-wertigen Form als auch als toxisches Chrom(VI) vor. Als Cr(III) bildet es bereits bei pH-Werten < 7 Hydroxokomplexe und bei höheren pH-Werten schwerlösliches Chromhydroxid⁴⁷. Außerdem bildet das Kation Komplexe mit (mobilen) Huminstoffen und mit an die Mineraloberfläche adsorbierten organischen Molekülen^{48, 49}.

Die Cr(VI)-Anionen CrO_4^- , HCrO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sind dagegen relativ mobil. Reduzierende Bodenbestandteile (z.B. Huminstoffe) können das toxische Cr(VI) in die 3-wertige Form überführen^{50, 51}. Auf der anderen Seite ist auch die Oxidation von Cr(III) möglich, vor allem in Böden mit einem hohen Anteil an Mn(IV)-oxiden. Für die Abschätzung der von einem Boden ausgehenden Gefahr für Mensch und Umwelt reicht es deshalb nicht aus den Gehalt an Gesamt-Chrom zu kennen.

In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung sind zur Bestimmung von Cr(VI) in Böden zwei Verfahren zitiert: Extraktion mit phosphatgepufferter Aluminiumsulfatlösung nach DIN 19734⁴ oder Elution mit Wasser und Abtrennung von Cr(III) in Anlehnung an die Norm DIN 38405-24⁵. In beiden Fällen erfolgt die Bestimmung von Cr(VI) photometrisch nach Umsetzung mit 1,5-Diphenylcarbazid.

Im Rahmen des Projektes sollte zusätzlich auch die Extraktion mit NaOH / Na_2CO_3 bei 90 – 95 °C (EPA-Methode 3060A⁶) untersucht werden. Außerdem wurde eine vom DHI Water & Environment, Dänemark erarbeitete Vorschrift zur Extraktion von Cr(VI) mit K_2HPO_4 bei einem pH-Wert von 11,4 in die Vergleichsuntersuchung mit einbezogen.

3.2 Vergleichsuntersuchung zur Bestimmung von Cr(VI)

Im Rahmen der Vergleichsuntersuchung wurde Chrom(VI) nach DIN 19734 ⁴, im Eluat nach DIN 38414 – S4 ⁸ und nach Heißextraktion mit NaOH / Na₂CO₃ (in Anlehnung an EPA-Methode 3060A ⁶) bestimmt. Außerdem wurden Bodenproben mit 0,1 mol/l K₂HPO₄ bei einem pH-Wert von 11,4 in Anlehnung an eine Vorschrift des DHI, Dänemark extrahiert.

Die Methoden der EPA und des DHI haben den Vorteil, dass Cr(VI) während der Extraktion mit NaOH / Na₂CO₃ bei pH 13,5 bzw. K₂HPO₄ bei pH 11,4 stabilisiert und Cr(III) als Hydroxid quantitativ abgetrennt wird.

3.2.1 Charakterisierung der für die Vergleichsuntersuchung verwendeten Bodenprobe

Für die umfangreichen Untersuchungen konnte ein stark mit Bauschutt versetzter Sandboden (Sanierungsaushub) vom Gelände eines Galvanik-Betriebes in Berlin-Wedding in ausreichender Menge beschafft werden. Das Ausgangsmaterial wurde an der Luft getrocknet und der Anteil ≤ 2 mm abgesiebt. Für die Bestimmung von Cr(VI) wurde vom Feinboden die Fraktion $\leq 0,5$ mm durch Siebung abgetrennt.

Charakterisierung des Bodens „Galvanik / Wedding“:

- Sandboden, mit Bauschutt versetzt; Korngröße: $\leq 0,5$ mm

Tabelle 3: Boden „Galvanik / Wedding“:
mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbare Elementgehalte
(Fraktion ≤ 2 mm; Analyse mittels ICP-OES)

Element	Gehalt [mg/kg]
As	12
Cd	0,2
Co	4,1
Cr(gesamt)	730
Cu	70
Mn	230
Ni	10
Pb	110
V	17
Zn	150

3.2.2 Durchführung der Vergleichsuntersuchung und Ergebnisse

Für die Vergleichsuntersuchung wurden jeweils mehrere Teilproben des Bodens „Galvanik / Wedding“ extrahiert und anschließend Cr(VI) in den Extrakten bestimmt.

Bei der Bestimmung von Cr(VI) im Boden nach DIN 19734 wird der Boden mit einer phosphatgepufferten Aluminiumsulfatlösung bei $\text{pH } 8,0 \pm 0,2$ eine halbe Stunde lang mit Hilfe eines Horizontalschüttlers geschüttelt (Verhältnis Boden zu Extraktionslösung 1 : 5). Die Sulfid/Hypochlorit-Behandlung dient der Beseitigung oxidierender bzw. reduzierender Stoffe. Um eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) zu verhindern, werden oxidierend Stoffe im Bodenextrakt durch Zugabe einer Natriumsulfit-Lösung reduziert. Überschüssiges Sulfit, aber auch andere reduzierende Stoffe werden anschließend mit Hypochlorit oxidiert. Der Hypochlorit-Überschuß wird nach Ansäuern mit Phosphorsäure durch Zugabe von Natriumchlorid zu Chlor umgesetzt, welches mit Hilfe eines Luftstromes aus der Lösung ausgeblasen wird. Die Extraktion der

Bodenproben nach DIN 19734 wurde sowohl mit als auch ohne Sulfid / Hypochlorit-Behandlung durchgeführt.

Ferner wurde ein Teil des Bodens mit Wasser nach DIN 38414 – S4 (Verhältnis Boden zu Wasser 1 : 10) 24 h bei Raumtemperatur im Schüttler eluiert.

In beide Fällen wurde der Boden abzentrifugiert (Zentrifuge mit etwa 2000 g) und das Zentrifugat durch einen Membranfilter filtriert.

Im folgenden Abschnitt wird die Extraktion von Cr(VI) nach der Vorschrift des DHI kurz wiedergegeben, da diese Arbeitsanweisung bisher nicht in deutscher Sprache vorliegt. Außerdem wird auf die von Seiten der BAM eingeführten Modifikationen hingewiesen.

Durchführung der Extraktion von Cr(VI) mit K_2HPO_4 bei einem pH-Wert von 11,4 (Vorschrift des DHI Water & Environment, Dänemark: „Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold“, Mai 2000):

Nach der dänischen Vorschrift werden 10 g Boden mit 200 ml 0,1 mol/l KH_2PO_4 – Lösung versetzt. Der Boden wird in der Flüssigkeit aufgeschüttelt und der pH-Wert der Lösung mit 3 mol/l KOH-Lösung auf 11,4 eingestellt.

In Abweichung von dieser Vorschrift wurde K_2HPO_4 für die Extraktion verwendet. Außerdem wurde der pH-Wert der K_2HPO_4 -Lösung bereits vor der Zugabe zum Boden auf 11,4 eingestellt. Nach der Zugabe der Lösung zur Bodenprobe wurde der pH-Wert dann erneut geprüft und gegebenenfalls auf 11,4 eingestellt. Wenn nach der dänischen Vorschrift gearbeitet wird, besteht die Gefahr, dass in der Zeit zwischen der Zugabe der Extraktionslösung und der Einstellung der pH-Wertes auf 11,4 durch die saure Reaktion bei der Dissoziation von KH_2PO_4 Cr(VI)-Verluste durch Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) auftreten. Dies kann durch die Zugabe einer bereits auf pH 11,4 eingestellten Extraktionslösung zur Bodenprobe vermieden werden.

Die Proben werden 17 h bei Raumtemperatur in einem Überkopfschüttler extrahiert. Danach wird die Suspension zentrifugiert und der klare Überstand durch einen 0,45 µm Membranfilter filtriert.

In Anlehnung an die dänischen Vorschrift wurde die Extraktion bei einem Verhältnis Boden zu Extraktionslösung von 1 : 20 durchgeführt. Ergänzend dazu wurde Cr(VI) auch bei einem Feststoff zu Flüssigkeitsverhältnis von 1 : 10 und 1 : 5 extrahiert. Bei letzterem entspricht des Verhältnis Boden zu Extraktionslösung dem der DIN 19734.

Bei der Extraktion von Cr(VI) in Anlehnung an die EPA-Methode 3060A werden 2,5 g Boden mit 50 ml einer 0,28 M Na_2CO_3 / 0,5 M NaOH-Lösung versetzt. Die Extraktion erfolgt durch 60-minütiges Erhitzen auf 90 – 95 °C unter Rühren (Magnetrührer). Der pH-Wert der Na_2CO_3 / NaOH-Extraktionslösung beträgt 13,5. Die Bedingungen dienen dazu Cr(VI) zu lösen und gleichzeitig gegen Reduktion zu Cr(III) zu stabilisieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch einen 0,45 µm Membranfilter filtriert. Für die photometrische Bestimmung muss die Lösung angesäuert werden (mit H_3PO_4). Wegen der CO_2 -Bildung ist sehr vorsichtiges Arbeiten notwendig, um Verlust durch Schäumen der Probenlösung zu verhindern.

Cr(VI) wurde in allen Extrakten nach Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid photometrisch bestimmt. Wegen der hohen Cr(VI)-Konzentrationen konnten die Lösungen verdünnt werden. Die Eigenfärbung der Bodenextrakte wurde ebenso wie die Reagenzienblindwerte bei der Messung bzw. bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt. Zur Überprüfung der Richtigkeit wurden Cr(VI) auch mittels Ionenchromatographie (IC) als unabhängiger Bestimmungsmethode quantifiziert. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede zur photometrischen Bestimmung festgestellt werden.

Die nach den unterschiedlichen Extraktionsverfahren ermittelten Cr(VI)-Gehalte sind in der Tabelle 4 bzw. in der Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 4: Zusammenfassung der nach unterschiedlichen Extraktionsverfahren ermittelten Cr(VI)-Gehalte im Boden „Galvanik / Wedding“
(Ergebnisse der Photometrie und der Ionenchromatographie)

Extraktionsverfahren	Anzahl der Proben	Photometrie		Ionen- chromatographie	
		MW [mg/kg]	SD [mg/kg]	MW [mg/kg]	SD [mg/kg]
DIN 19734 mit $\text{SO}_3^-/\text{OCl}^-$ -Behandlung	4	140,5	5,6	141,7	7,1
DIN 19734 ohne $\text{SO}_3^-/\text{OCl}^-$ -Behandlung	4	140,9	6,5	143,0	7,1
DIN 38414 – S4	4	121,7	1,2	123,2	1,0
Vorschrift des DHI; Boden : Extraktionslösung 1 : 20	7	194,1	5,5	202,4	6,9
Vorschrift des DHI; Boden : Extraktionslösung 1 : 10	4	193,8	1,8	198,6	1,1
Vorschrift des DHI; Boden : Extraktionslösung 1 : 5	7	167,6	1,8	170,2	1,7
EPA-Methode 3060A	4	322,1	16,7	364,5	24,2
Heißextraktion mit K_2HPO_4 / 1 h	4	271,1	12,7	286,7	12,9
Heißextraktion mit K_2HPO_4 / 2 h	3	298,9	22,8	306,8	22,5
Heißextraktion mit K_2HPO_4 / 3 h	2	289,5	3,2	309,8	14,1

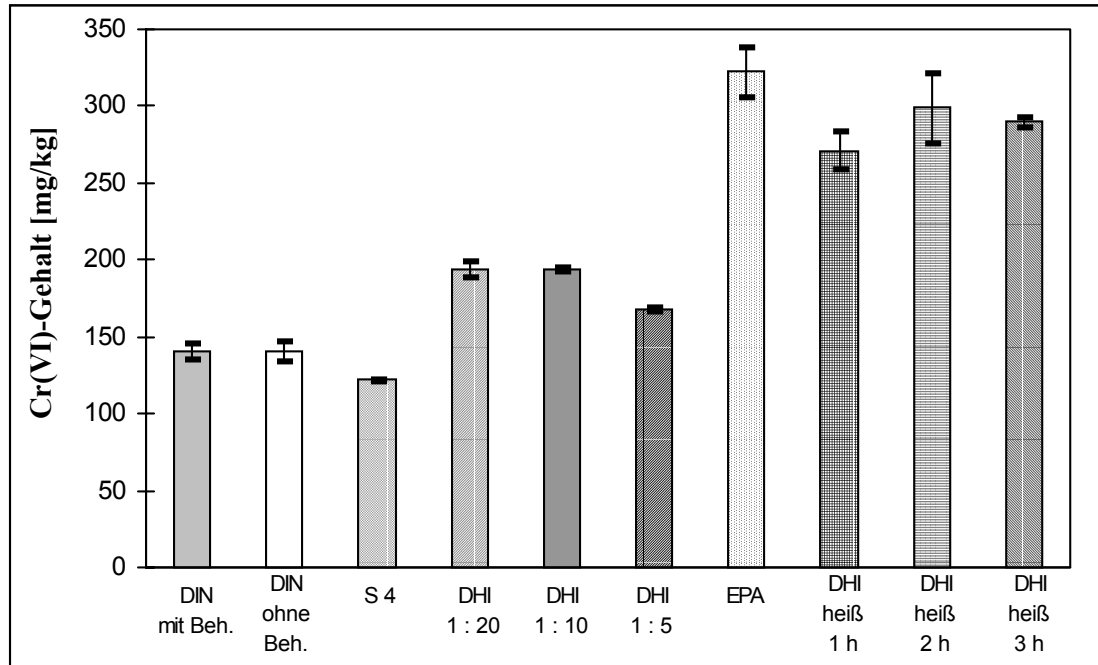


Abbildung 2: Vergleich der nach unterschiedlichen Extraktionsverfahren ermittelten Cr(VI)-Gehalte im Boden „Galvanik / Wedding“
photometrische Bestimmung; MW ± SD in mg/kg)

- Legende:
- DIN mit Beh. = Extraktion nach DIN 19734 mit Sulfit/Hypochlorit-Behandlung
 - DIN ohne Beh. = Extraktion nach DIN 19734 ohne Sulfit/Hypochlorit-Behandlung
 - S4 = Elution mit Wasser nach DIN 38414 – S4
 - DHI 1 : 20 = Extraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4;
Verhältnis Boden zu Extraktionslösung 1 : 20
 - DHI 1 : 10 = Extraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4;
Verhältnis Boden zu Extraktionslösung 1 : 10
 - DHI 1 : 5 = Extraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4;
Verhältnis Boden zu Extraktionslösung 1 : 5
 - EPA = Extraktion mit Na_2CO_3 / $NaOH$ (EPA-Method 3060A)
 - DHI heiß 1 h = 1 h Heißextraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4
 - DHI heiß 2 h = 2 h Heißextraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4
 - DHI heiß 3 h = 3 h Heißextraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass sich die Resultate der Extraktion nach DIN 19734 mit Sulfit/Hypochlorit-Behandlung zur Beseitigung oxidierender bzw. reduzierender Stoffe nicht von denen ohne diese Behandlung unterscheiden.

Das Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg hat im Auftrag des Umweltbundesamtes einen Ringversuch zur Bestimmung von löslichem

Chrom(VI) in Böden durchgeführt ⁵², an dem auch die BAM teilgenommen hat. Die Chrom(VI)-Bestimmung sollte dabei nach der Norm DIN 19734 erfolgen. Insgesamt wurden die beiden Testböden sowohl ohne, als auch nach Aufstockung mit Cr(VI) bzw. Cr(III) mit phosphatgepufferter Aluminiumsulfatlösung extrahiert. Um zu überprüfen, ob die aufwendige Behandlung mit Sulfit / Hypochlorit wegfallen kann, wurde ferner die Bestimmung auch ohne diese Behandlung durchgeführt. Auch dieser Ringversuch ergab keinen Unterschied zwischen den Gehalten mit bzw. ohne Probenbehandlung mit Sulfit / Hypochlorit bei der Bestimmung von Cr(VI) in nicht aufgestockten Bodenproben. Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass bei Böden, bei denen sich bereits ein Gleichgewicht eingestellt hat, auf die recht aufwendige Vorbehandlung verzichtet werden kann.

Den niedrigsten Cr(VI)-Gehalt (ca. 14 % weniger als bei der Extraktion nach DIN 19734) findet man, wenn die Bodenprobe mit Wasser nach DIN 38414 - S4 eluiert wird. Eine Beseitigung oxidierender bzw. reduzierender Stoffe durch die Sulfit / Hypochlorit-Behandlung wurde nicht durchgeführt. Die Extraktionen nach S4 bzw. nach DIN 19734 unterscheiden sich hinsichtlich der Extraktionsdauer sehr stark voneinander - 24 Stunden im Vergleich zu 0,5 Stunden. Innerhalb von 24 h können bei einem niedrigen pH-Wert oxidierende bzw. reduzierende Stoffe aus dem Boden zu einer Veränderung des Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnisses führen. Der Cr(VI)-Minderbefund bei der Extraktion nach S4 kann möglicherweise auf die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) durch im Bodenextrakt vorhandene reduzierende Stoffe (z.B. organische Bestandteile ^{51, 53}) zurückgeführt werden. Außerdem wird der pH-Wert bei der Elution mit Wasser nicht kontrolliert, sondern stellt sich in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften ein. Nach 24-stündiger Elution wurde in den S4-Lösungen ein pH-Wert von 10,2 gemessen.

Bei der Extraktion des Bodens nach der Vorschrift des DHI wird deutlich mehr Cr(VI) gefunden als bei der Extraktion nach DIN 19734. Die höheren Cr(VI)-Gehalte sind unabhängig davon, ob bei einem Verhältnis Boden zu Extraktionslösung von 1 : 20 oder von 1 : 10 gearbeitet wird. Bei dem der DIN 19734 entsprechenden Verhältnis von 1 : 5 ist der extrahierbare Cr(VI)-Anteil allerdings etwas geringer. Wahrscheinlich wird eine

Sättigung an Cr(VI) in der Lösung erreicht, so dass weiteres Cr(VI) nicht aus der Bodenprobe herausgelöst werden kann.

Um den Einfluss der Extraktionszeit auf den extrahierbaren Anteil zu untersuchen, wurden Teilproben des Bodens unterschiedlich lange mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4 extrahiert (Verhältnis Boden zu Extraktionslösung 1 : 20). Die Resultate sind in der Abbildung 3 dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass bereits nach 1 Stunde der leichtlösliche Cr(VI)-Anteil aus der Bodenprobe herausgelöst wurde, da nach dieser Zeit der extrahierbare Cr(VI)-Gehalt dem nach DIN 19734 extrahierbaren Anteil von 140 mg/kg entspricht. Um weiteres Cr(VI) zu erfassen sind dagegen erheblich längere Extraktionszeiten, d.h. eine Extraktion über Nacht, erforderlich.

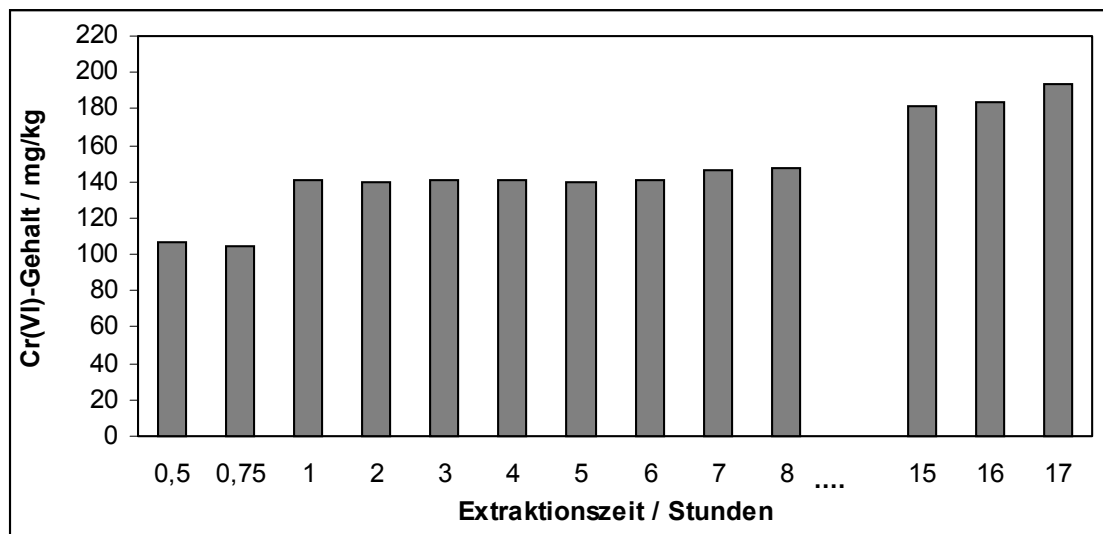


Abbildung 3: Extraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4;
Abhängigkeit des extrahierbaren Cr(VI)-Anteils von der Extraktionszeit

Bei der Extraktion nach DIN 19734 wird nur das lösliche Cr(VI) herausgelöst. Bei erhöhter Temperatur werden bei der EPA-Methode dagegen auch schwerlösliche Cr(VI)-Verbindungen (z.B. $BaCrO_4$, $PbCrO_4$) erfasst. In den Lösungen nach Heißextraktion mit Na_2CO_3 / NaOH-Lösung wird deshalb mit etwas 320 mg/kg Cr(VI) der höchste Wert bestimmt.

Um den Einfluss der Temperatur auf den extrahierbaren Cr(VI)-Anteil zu ermitteln, wurden Teilproben des Bodens auch mit 0,1 mol/l K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4 (Extraktionslösung der DHI-Vorschrift) bei einer Temperatur von 90 – 95 °C ein, zwei bzw. drei Stunden lang extrahiert. Das Verhältnis Boden zu Extraktionslösung betrug wie bei der DHI- und der EPA-Vorschrift 1 : 20. Die Ergebnisse (Tabelle 4 bzw. Abbildung 2) zeigen, dass nach 2-stündiger Heißextraktion der Cr(VI)-Gehalt etwa dem nach Extraktion mit Na_2CO_3 / NaOH-Lösung entspricht. Während nach 1 Stunde noch nicht das gesamte Cr(VI) extrahiert wurde, führt eine Verlängerung der Extraktionszeit von 2 auf 3 h zu keiner Erhöhung des extrahierbaren Anteils.

In einem Teil der Extrakten wurde Cr(gesamt) mittels ICP-OES nach dem Verfahren der Standardaddition ermittelt. Für die ICP-OES – Analyse wurden die Extrakte verdünnt und mit Salpetersäure stabilisiert (pH < 2). Die ICP-OES – Ergebnisse sind in Tabelle 5 im Vergleich zu denen der photometrischen Bestimmung aufgeführt.

Tabelle 5: Vergleich der ICP-OES – Ergebnisse für Cr(gesamt) mit denen der photometrischen Cr(VI)-Bestimmung für den Boden „Galvanik / Wedding“

Extraktionsverfahren	Cr(gesamt) / ICP-OES			Cr(VI) / Photometrie		
	MW [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]	MW [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
DIN 19734 mit SO_3^-/OCl^- -Behandlung	141,0	8,3	5,9	140,5	5,6	4,0
DIN 19734 ohne SO_3^-/OCl^- -Behandlung	140,1	6,3	4,5	140,9	6,5	4,6
Vorschrift des DHI; Boden : Extraktions- lösung 1 : 20	188,1	2,2	1,2	194,1	5,5	2,8

Da sich die Resultate der ICP-OES und der Photometrie nicht signifikant voneinander unterscheiden, liegt in den untersuchten Extrakten nur Cr(VI) vor. Eine Bestimmung

von Cr(VI) als Cr(gesamt) mit Hilfe der ICP-OES oder der AAS ist deshalb möglich. Die Analyse der Extrakte mittels ICP-OES bzw. Graphitrohrföfen-AAS wird auch in der Vorschrift des DHI vorgeschlagen. Spektroskopische Methoden können immer dann eingesetzt werden, wenn Cr(III) bereits durch die Wahl der Extraktionsbedingungen abgetrennt wurde und somit nur Cr(VI) im Extrakt vorliegt. Dies ist beispielsweise bei der Extraktion nach der Vorschrift des DHI gegeben, da beim dort verwendeten pH-Wert von 11,4 davon ausgegangen werden kann, dass Cr(III) gebunden oder ausgefallen ist und somit nur Cr(VI) extrahiert wird.

3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen der Vergleichsuntersuchung wurde Chrom(VI) nach DIN 19734, im Eluat nach DIN 38414 – S4 und nach Heißextraktion mit NaOH / Na₂CO₃ (in Anlehnung an EPA-Methode 3060A) bestimmt. Außerdem wurde der Boden „Galvanik / Wedding“ mit 0,1 mol/l K₂HPO₄ bei einem pH-Wert von 11,4 nach einer modifizierten Vorschrift des DHI, Dänemark extrahiert.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass nach der Heißextraktion nach EPA die höchsten Cr(VI)-Gehalte ermittelt werden. Unter diesen Bedingungen werden auch die schwerlöslichen Chromate (z.B. Bariumchromat, Bleichromat) aus der Bodenprobe herausgelöst, während nach DIN 19734 nur das lösliche Cr(VI) erfasst wird. Den niedrigsten Cr(VI)-Gehalt (ca. 14 % weniger als bei der Extraktion nach DIN 19734) findet man, wenn die Bodenprobe mit Wasser nach DIN 38414 - S4 eluiert wird. Der Minderbefund ist sehr wahrscheinlich auf die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) durch im Bodenextrakt vorhandene reduzierende Stoffe (z.B. organische Bestandteile) zurückgeführt werden.

Die Extraktion nach DIN 19734 wurde sowohl mit als auch ohne die Behandlung zur Beseitigung oxidierender bzw. reduzierender Stoffe durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass auf die recht aufwendige Sulfit / Hypochlorit-Behandlung verzichtet werden kann.

Nach 17-stündiger Extraktion mit K_2HPO_4 -Lösung bei pH 11,4 bei Raumtemperatur werden für den Boden „Galvanik / Wedding“ etwa 40 % höhere Cr(VI)-Gehalte ermittelt als nach der DIN-Methode. Führt man dagegen die Extraktion mit K_2HPO_4 bei einer Temperatur von 90 – 95 °C durch, so findet man nach 2 Stunden Extraktionsdauer etwa den Gehalt, der nach der EPA-Methode bestimmt wurde. Um den gesamten Gehalt an Cr(VI) in einem Boden zu ermitteln, ist somit das Heißextraktionsverfahren erforderlich.

Die Methoden der EPA und des DHI haben den Vorteil, dass Cr(VI) bei der Extraktion mit $\text{NaOH} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ bei pH 13,5 bzw. K_2HPO_4 bei pH 11,4 durch die Verwendung einer stark alkalischen Extraktionslösungen aufgrund der im alkalischen Bereich im Gegensatz zu Cr(III) sehr guten Löslichkeit vollständig abgetrennt und gleichzeitig stabilisiert wird. Durch die Verwendung einer $\text{NaOH} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei der EPA-Vorschrift werden allerdings auch große Mengen an Humin- und Fulvinsäuren aus der Bodenprobe herausgelöst. Dadurch sind die Extrakte zum Teil sehr dunkel gefärbt. Bei der photometrischen Bestimmung geringer Cr(VI)-Konzentrationen ist ein Verdünnen der Extrakte nicht mehr möglich. Beim Ansäuern der unverdünnten Extrakte fallen u.a. die Fulvinsäuren aus, so dass die Lösungen vor der Umsetzung mit Diphenylcarbazid filtriert werden müssen. Dieses Problem tritt bei der Verwendung einer 0,1 mol/l K_2HPO_4 -Lösung für die Extraktion nicht in dem Maße auf. Hinzu kommt, dass beim Einsatz der EPA-Methode der Carbonatanteil (durch Na_2CO_3) durch Säurezugabe zerstört werden muss, um die photometrische Bestimmung zu ermöglichen. Diese Prozedur kann bei unvorsichtiger Anwendung zu Analytverlusten führen. Die Extraktion bei hoher Temperatur nach der DHI-Methode weist diesen Nachteil nicht auf und könnte zukünftig als Normvorschlag in die ISO-Normung eingebracht werden.

4 Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid und Gesamtcyanid

4.1 Einführung und Aufgabenstellung

Cyanide können in Böden als Cyanidionen und als komplexe Cyanide vorkommen. Sie werden als leicht freisetzbares Cyanid, komplexes Cyanid oder Gesamtcyanid bestimmt. In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung wird der Normentwurf E DIN ISO 11262 (1994) ⁷ „Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Cyaniden“ als Bestimmungsverfahren festgelegt. Grundlage des Verfahrens ist die destillative Abtrennung von leicht freisetzbarem Cyanid bzw. Gesamtcyanid, wobei der jeweils unter spezifischen Bedingungen freigesetzte Cyanwasserstoff in einer Natriumhydroxid-Lösung absorbiert wird.

Inzwischen wurde die in der BBodSchV aufgeführte Norm aber überarbeitet. Die Änderungen gegenüber der E DIN ISO 11262 von 1994 sind so weitreichend, dass neue Validierungsdaten erhoben werden müssen. Deshalb sollte auf der Basis der ISO DIS 11262 ⁵⁴ vom Dezember 1998 ein Ringversuch zur Validierung des Verfahrens durchgeführt werden.

Ergebnisse eines 1999 vom VKI (seit 2000 DHI Water & Environment) in Dänemark durchgeführten Ringversuches und Resultate eigener Untersuchungen an diesen Materialien sollten ebenfalls mit in die Bewertung einfließen.

Außerdem sollten systematische Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Ergebnisse von den apparativen Gegebenheiten und den Arbeitsbedingungen durchgeführt werden. Da es sich um verfahrensdefinierte Parameter handelt, können selbst geringfügige Abweichungen gravierende Auswirkungen auf die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate haben.

4.2 Ringversuche zur Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid und Gesamtcyanid

Um die Datenbasis zur Validierung der ISO DIS 11262 von 1998 ⁵⁴ zu erweitern wurde im September 1999 ein Ringversuch für die Bestimmung von Gesamtcyanid und leicht freisetzbarem Cyanid in Böden im Rahmen der BAM-Ringversuche „Altlasten“ ⁵⁵ durchgeführt. Neben der Bewertung der Kompetenz der beteiligten Laboratorien sollte auch die Routinetauglichkeit der überarbeiteten Verfahrensvorschrift überprüft werden. Die entsprechende Arbeitsanweisung wurde den teilnehmenden Laboratorien im Vorfeld des Ringversuches zugesandt.

4.2.1 Charakterisierung der BAM-Ringversuchsproben

Für den BAM-Ringversuch wurde ein schwach lehmiger Sandboden vom Gelände eines ehemaligen Gaswerkes in der Region Berlin – Brandenburg verwendet. Das Probenmaterial wurde von einem Haufwerk ausgekofferten Bodens entnommen. Nach der Lufttrocknung und der Abtrennung größerer Anteile erfolgte eine schonende Zerkleinerung von Agglomeraten. Nach der Siebfraktionierung wurden die Fraktionen mit der Korngrößenverteilung 63 – 125 µm und 125 – 250 µm weiterverarbeitet. Insgesamt wurden 3 verschiedene Konzentrationsniveaus (Niveau 1, 2 bzw. 3) hergestellt. Die Konfektionierung der Einzelproben erfolgte nach dem Cross-Riffing-Verfahren ⁵⁶. Die Ringversuchsproben wurden in Braunglasflaschen mit Schraubverschluss und Teflondichtung bis zum Versand bei – 20 °C gelagert. Die Homogenität und Stabilität der Proben wurde durch umfangreiche Untersuchungen an der BAM belegt.

Tabelle 6: Charakterisierung der BAM-Ringversuchsproben

Parameter	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Korngrößenspektrum	63 – 125 µm	125 – 250 µm	125 – 250 µm
C [%]	1,75	1,30	0,81
H [%]	0,37	0,24	0,17
N [%]	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
TOC [%]	1,48	1,14	0,76
TIC [%]	0,21	0,11	0,06
pH-Wert in Wasser	7,60	7,53	7,18
pH-Wert in CaCl ₂	7,51	7,54	7,11
Trockenrückstand [%]	97,7	98,6	99,1

TOC, TIC: DIN ISO 10694⁵⁷; pH-Wert: DIN ISO 10390⁵⁸; Trockenrückstand: DIN ISO 11465⁵⁹

Tabelle 7: Gehalt an Hauptbestandteilen in den BAM-Ringversuchsproben
(Bestimmung mittels RFA; Angaben in Gewichts-%)

Element	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Al	5,5	3,9	3,0
Ca	4,3	2,8	1,6
Fe	2,5	1,6	1,1
K	2,1	1,6	1,4
Na	0,58	0,47	0,45
Mg	0,66	0,42	0,25
S	2,6	2,0	1,1
Si	29,1	34,2	38,5
Ti	0,32	0,19	0,14

4.2.2 Ergebnisse der Ringversuche

Im Folgenden wird auf die Ergebnisse des BAM-Ringversuches⁵⁵ für die 3 unterschiedlichen Konzentrationsniveaus näher eingegangen. Außerdem werden die Resultate des VKI-Ringversuches⁶⁰ und von Nachuntersuchungen der Proben bei der BAM bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt. Die Tabelle 8 zeigt die Resultate des 5. BAM-Ringversuchs „Altlasten“ für Gesamtcyanid, die Tabelle 9 die für das leicht freisetzbare Cyanid⁵⁵.

Die Sollwerte für Gesamtcyanid wurden durch Analysen der Proben in mehreren BAM-Laboratorien unter strikter Einhaltung der ISO DIS 11262 ⁵⁴ ermittelt.

Tabelle 8: 5. BAM-Ringversuch „Altlasten“: Gesamtcyanid

Probe	Sollwert [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SR [mg/kg]	VR [%]
Niveau 1	119	107,0	32,14	30,04
Niveau 2	87,5	77,69	21,35	27,48
Niveau 3	53,3	50,74	15,15	29,86

Tabelle 9: 5. BAM-Ringversuch „Altlasten“: leicht freisetzbare Cyanid

Probe	Sollwert [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SR [mg/kg]	VR [%]
Niveau 1	5,0	4,717	4,317	91,53
Niveau 2	4,5	3,063	2,157	70,42
Niveau 3	3,5	2,758	2,326	84,34

Das VKI in Dänemark hat Ende 1999 ebenfalls einen entsprechenden Ringversuch mit mehreren unterschiedlichen Böden (Probe C, D, E und F) durchgeführt. Bei den Proben des VKI handelt es sich um natürliche mit Cyanid kontaminierte Böden.

Die Tabellen 10 und 11 zeigen die Ergebnisse für Gesamtcyanid und leicht freisetzbare Cyanid ⁶⁰.

Tabelle 10: VKI-Ringversuch: Gesamtcyanid

Probe	Sollwert [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SR [mg/kg]	VR [%]
C	163	175	28,5	16,3
D	283	275	87	31,6
E	2520	2225	367	16,5
F	0,51	0,54	0,23	42,6

Tabelle 11: VKI-Ringversuch: leicht freisetzbare Cyanid

Probe	Sollwert [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SR [mg/kg]	VR [%]
C	6,3	7,6	2,4	31,6
E	108	93	34	36,6
F	0,29	0,19	0,12	63,2

Die vom VKI für den Ringversuch verwendeten Proben wurden anschließend auch von der BAM untersucht. In den Tabellen 12 und 13 sind die Ergebnisse für Gesamtcyanid und leicht freisetzbare Cyanid nach photometrischer Bestimmung dargestellt. Die von der BAM ermittelten Gehalte liegen mit Ausnahme von leicht freisetzbarem Cyanid in Probe F alle oberhalb der Gesamtmittelwerte der Teilnehmer des VKI-Ringversuches.

Tabelle 12: Nachuntersuchung der Proben des VKI-Ringversuches: Gesamtcyanid

Probe	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
C	197,8	0,205	0,10
E	3256	35,5	1,09
F	0,83	0,008	0,96

Tabelle 13: Nachuntersuchung der Proben des VKI-Ringversuches: leicht freisetzbare Cyanid

Probe	Gehalt [mg/kg]
C	12,3
E	171,7
F	0,22

4.2.3 Bewertung der Ergebnisse der Ringversuche

Die Ergebnisse des BAM-Ringversuches ⁵⁵ für den Parameter Gesamtcyanid zeigen eine relativ große Streuung der Labormittelwerte. Der Vergleichsvariationskoeffizient (VR) für die 3 Niveaus liegt jeweils etwa bei 30 %. Der Ringversuch des VKI ⁶⁰ ergibt ein ähnliches Bild.

Die Ursachen für die Fehlbestimmungen hinsichtlich des Gesamtcyanids liegen sowohl bei der verwendeten Apparatur, als auch bei der Durchführung der Analyse seitens der Laboratorien. Um eine gute Durchmischung der Probe im Rundkolben während der Heizphase zu erreichen, sollte das Gaseinleitungsrohr bis zum Boden des Kolbens reichen. Von großer Bedeutung ist ferner die Verwendung einer konstanten Probeneinwaage. Die in der BAM durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass eine Reduktion von 10 g auf 1 g bei ansonsten gleichen Durchführungsbedingungen zu einem Mehrbefund von ca. 15 % führt. Weitere Faktoren, die die Richtigkeit der Ergebnisse beeinflussen, sind die Ermittlung und Berücksichtigung einer Wiederfindungsrate für die Apparatur und die Herstellung der Kalibrierlösungen für die Cyanidbestimmung.

Für das leicht freisetzbare Cyanid traten beim BAM-Ringversuch extrem hohe Vergleichsvariationskoeffizienten (VR) zwischen 70 % und 91 % auf. Auch die Resultate des VKI zeigen eine recht hohe Streuung. Bei diesem verfahrensdefinierten Parameter können offensichtlich selbst geringfügige Abweichungen von den Vorgaben gravierend Auswirkungen auf das Ergebnis haben.

4.3 Untersuchungen zu den die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid beeinflussenden Faktoren

Um die Ursachen der bei den Ringversuchen beobachteten großen Streuung bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid zu ermitteln, wurden systematische Untersuchungen mit den Proben des BAM-Ringversuches, denen des VKI-Ringversuches und weiteren Bodenproben der BAM (BAM-63 μm , BAM-250 μm) durchgeführt.

Die Arbeitsbedingungen (verwendete Apparatur, Durchführung) spielen bei der Abtrennung des leicht freisetzbaren Cyanids eine große Rolle, da es sich bei diesem um das bei pH 4 und Siedetemperatur aus seinen Verbindungen zu Cyanwasserstoff umsetzbare Cyanid handelt. Es wurde deshalb angenommen, dass der pH-Wert die entscheidende Einflussgröße ist.

Die Bestimmung der Cyanidionen in der Absorptionslösung erfolgte jeweils photometrisch.

1. Versuchsreihe:

10 g Boden wurden mit 100 ml Wasser versetzt und 1 h geschüttelt. Danach wurde der pH-Wert bestimmt. Anschließend wurde durch die Zugabe von NaOH ein pH von $8,0 \pm 0,2$ eingestellt. Nach Zugabe von 10 ml ZnSO_4 -Lösung und 50 ml Puffer (10,2 g Kaliumhydrogenphthalat / 1000 ml; pH $4,0 \pm 0,2$) wurde der pH-Wert der Suspension erneut gemessen.

Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Bodenproben sind in den Tabellen 14 und 16 dargestellt. Die Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids erfolgte nach ISO DIS 11262. Zusätzlich wurde der pH-Wert im Kolben nach der Destillation bestimmt. Die Ergebnisse für die untersuchten Böden finden sich in den Tabellen 15 und 17.

Tabelle 14: Proben des BAM-Ringversuches:
Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid

Probe	pH-Wert nach 1 h Schütteln	zugegebene Menge an NaOH (c = 1 mol/l)	pH-Wert nach NaOH-Zugabe	pH-Wert nach Zugabe von ZnSO ₄ -Lösung und 50 ml Puffer	pH-Wert nach 1 h Stehenlassen
Niv. 1	7,80	1 Tropfen	8,09	5,00	5,80
Niv. 3	7,66	2 Tropfen	8,09	4,34	4,66

Tabelle 15: Proben des BAM-Ringversuches:
Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation

Probe	Einwaage Boden [g]	pH-Wert nach der Destillation	Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid [mg/kg]
Niveau 1	10,03	6,02	5,3
Niveau 1	10,17	6,18	5,7
Niveau 1	10,16	6,25	5,2
Niveau 3	10,00	4,67	3,5
Niveau 3	9,97	4,64	4,1
Niveau 3	10,00	4,69	3,5

Tabelle 16: Proben des VKI-Ringversuches:
Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid

Probe	pH-Wert nach 1 h Schütteln	zugegebene Menge an NaOH (c = 1 mol/l)	pH-Wert nach NaOH-Zugabe	pH-Wert nach Zugabe von ZnSO ₄ -Lösung und 50 ml Puffer	pH-Wert nach 1 h Stehenlassen
C	7,77	1 Tropfen	8,06	4,83	5,14
E	7,15	8 Tropfen	7,80	5,43	5,80
F	5,36	11 Tropfen	7,90	3,87	3,88

Tabelle 17: Proben des VKI-Ringversuches:
Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation

Probe	Einwaage Boden [g]	pH-Wert nach der Destillation	Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid [mg/kg]
C	10,21	6,12	12,3
E	10,09	6,69	171,7
F	10,07	3,74	0,22

Wie bereits erwähnt handelt es sich definitionsgemäß beim leicht freisetzbaren Cyanid um den Anteil an Cyanid, der sich bei pH 4 und Siedetemperatur zu Cyanwasserstoff umsetzen lässt. Die durchgeführten Versuche zeigen, dass die Kapazität des zu verwendenden Puffers für die reproduzierbare Einstellung des vorgegeben pH-Wertes nicht ausreicht, da die für die Untersuchung verwendeten Böden selbst eine alkalische Reaktion zeigen. Bei den Böden lag der pH-Wert nach der Pufferzugabe zum Teil deutlich oberhalb von pH 4 (Ausnahme: Probe F). Dies hat zwangsläufig Auswirkungen auf die Effizienz der HCN-Freisetzung und damit auch auf die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse.

Durch weitere Versuche sollte untersucht werden, ob eine Einstellung der Suspension auf den vorgegebenen pH-Wert von 4 durch eine Erhöhung der Pufferkonzentration erreicht werden kann.

2. Versuchsreihe: 3-fache Konzentration an Kaliumhydrogenphthalat im Puffer

10 g Boden wurden mit 100 ml Wasser versetzt und 1 h geschüttelt. Danach wurde der pH-Wert bestimmt und anschließend durch Zugabe von NaOH auf $\text{pH } 8,0 \pm 0,2$ eingestellt. Nach Zugabe von 10 ml ZnSO_4 -Lösung und 100 ml Pufferlösung (3-fache Konzentration wie in der ISO DIS 11262, d.h. 30,6 g Kaliumhydrogenphthalat auf 1000 ml) wurde der pH-Wert erneut gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Proben des BAM-Ringversuches:
Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid
bei Erhöhung der Pufferkonzentration

Probe	pH-Wert nach 1 h Schütteln	zugegebene Menge an NaOH (c = 1 mol/l)	pH-Wert nach NaOH- Zugabe	pH-Wert nach Zugabe von ZnSO_4 -Lösung und 50 ml Puffer	pH-Wert nach 1 h Stehenlassen
Niv. 1	7,84	1 Tropfen	8,31	4,51	4,53
Niv. 3	7,79	1 Tropfen	8,20	4,02	4,10

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der Pufferkonzentration um den Faktor 3 noch nicht ausreicht, um in allen Fällen einen pH-Wert von 4 in der Suspension zu erreichen.

3. Versuchsreihe: *5-fache Konzentration an Kaliumhydrogenphthalat im Puffer*
+ doppeltes Volumen an Pufferlösung zugesetzt

10 g Boden wurden mit 50 ml Wasser versetzt und 1 h geschüttelt. Danach wurde der pH-Wert der Suspension bestimmt und anschließend durch Zugabe von NaOH auf $\text{pH } 8,0 \pm 0,2$ eingestellt. Nach Zugabe von 10 ml ZnSO_4 -Lösung und 100 ml Pufferlösung (5-fache Konzentration wie in der ISO DIS 11262, d.h. 51 g Kaliumhydrogenphthalat auf 1000 ml) wurde der pH-Wert erneut gemessen.

Die Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids erfolgte in Anlehnung an die ISO DIS 11262, wobei anstelle von 100 ml Wasser nur 50 ml Wasser zum Boden zugesetzt wurden. Außerdem wurde eine Pufferlösung mit der 5-fachen Konzentration an Kaliumhydrogenphthalat verwendet. Das Volumen an Pufferlösung wurde ferner von 50 ml auf 100 ml erhöht. Insgesamt blieb das zum Boden zugesetzte Flüssigkeitsvolumen aber gleich (50 ml Wasser + 100 ml Puffer, anstelle von 100 ml Wasser + 50 ml Puffer), so dass weiterhin mit einem 500ml-Rundkolben gearbeitet werden konnte.

Die Ergebnisse für die Proben des BAM-Ringversuches (Niveau 1 und 3) sind in den Tabellen 19 und 20 zusammengefasst.

Tabelle 19: Proben des BAM-Ringversuches:
 Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid
 bei Erhöhung von Pufferkonzentration und -volumen

Probe	pH-Wert nach 1 h Schütteln	zugegebene Menge an NaOH ($c = 1 \text{ mol/l}$)	pH-Wert nach NaOH- Zugabe	pH-Wert nach Zugabe von ZnSO_4 -Lösung und 100 ml Puffer	pH-Wert nach 1 h Stehenlassen
Niv. 1	7,73	-	-	4,02	4,11
Niv. 3	7,56	1 Tropfen	7,89	3,82	3,91

Tabelle 20: Proben des BAM-Ringversuches:
Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation
bei Erhöhung von Pufferkonzentration und -volumen

Probe	Einwaage Boden [g]	pH-Wert nach der Destillation	Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid [mg/kg]
Niveau 1	10,53	4,26	9,2
Niveau 1	10,16	4,21	7,4
Niveau 3	10,04	3,88	3,7
Niveau 3	10,11	3,87	4,3

Die Versuche zeigen, dass durch eine Vergrößerung der Pufferkonzentration auf das 5-Fache und des zugesetzten Volumens auf das Doppelte auch bei Böden, die eine alkalische Reaktion zeigen, eine Einstellung des pH-Wertes in der Suspension auf etwa 4 erreicht werden kann. Dieser pH-Wert konnte annähernd auch nach der destillativen Abtrennung des leicht freisetzbaren Cyanids ermittelt werden. Unter den gewählten Bedingungen kann somit davon ausgegangen werden, dass tatsächlich nur der nach der Norm als leicht freisetzbar definierte Anteil des Cyanids im Boden bestimmt wurde.

Um die generelle Anwendbarkeit des modifizierten Normverfahrens auch für andere Böden zu belegen, wurden zusätzlich die Proben BAM-63 μm und BAM-250 μm untersucht. Die in den Tabellen 21 und 22 zusammengefassten Ergebnisse bestätigen, dass durch eine Erhöhung von Pufferkonzentration und -volumen ein konstanter pH-Wert von etwa 4 in der Suspension erreicht werden kann.

Tabelle 21: Proben: BAM-63 µm und BAM-250 µm;
Verhalten des pH-Wertes bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid
bei Erhöhung von Pufferkonzentration und -volumen

Probe	pH-Wert nach 1 h Schütteln	zugegebene Menge an NaOH (c = 1 mol/l)	pH-Wert nach NaOH- Zugabe	pH-Wert nach Zugabe von ZnSO ₄ -Lösung und 100 ml Puffer	pH-Wert nach 1 h Stehenlassen
BAM- 63 µm	7,68	1 Tropfen	7,86	4,24	4,54
BAM- 63 µm	7,77	-	-	4,27	4,44
BAM- 250 µm	7,60	1 Tropfen	8,11	3,84	3,96
BAM- 250 µm	7,76	-	-	3,85	3,93

Tabelle 22: Proben: BAM-63 µm und BAM-250 µm;
Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid und pH-Wert nach der Destillation
bei Erhöhung von Pufferkonzentration und -volumen

Probe	Einwaage Boden [g]	pH-Wert nach der Destillation	Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid [mg/kg]
BAM-63 µm	10,29	4,56	8,7
BAM-63 µm	10,02	4,47	10,0
BAM-250 µm	10,09	4,04	1,5
BAM-250 µm	10,02	4,04	1,6

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Die Ergebnisse des 1999 durchgeführten BAM-Ringversuches für den Parameter Gesamtcyanid zeigen eine relativ große Streuung der Labormittelwerte (VR etwa 30 %). Mögliche Ursachen für die Fehlbestimmungen hinsichtlich des Gesamtcyanids liegen bei der mangelnden Durchmischung der Suspension im Kolben während der Heizphase und der Abweichung von der in der Norm angegebenen Einwaage von 10 g Boden. Außerdem spielen die Ermittlung und Berücksichtigung einer Wiederfindungsrate für die Apparatur und die Herstellung der Kalibrierlösungen für die Cyanidbestimmung für die Richtigkeit der Ergebnisse eine große Rolle.

Für das leicht freisetzbare Cyanid traten beim BAM-Ringversuch extrem hohe Vergleichsvariationskoeffizienten zwischen 70 % und 91 % auf. Bei diesem verfahrensdefinierten Parameter können offensichtlich selbst geringfügige Abweichungen von den Vorgaben gravierend Auswirkungen auf das Ergebnis haben. Als Fazit des Ringversuches und der daran anschließenden systematischen Untersuchungen zu den die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid beeinflussenden Faktoren wurde festgestellt, dass die Vorschrift im Hinblick auf eine bessere Routinetauglichkeit erneut überarbeitet werden muss. Durch die durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass die Kapazität des zu verwendenden Puffers bei Böden, die selbst eine alkalische Reaktion zeigen, zur Einstellung des vorgegebenen pH-Wertes von 4 nicht ausreicht.

Die Kommentierungen zur ISO DIS 11262 von 1998 wurden der entsprechenden Arbeitsgruppe des ISO TC 190 zugeleitet und sind inzwischen in die Norm eingearbeitet worden. Im Anhang zur Norm wird deshalb jetzt auf die Erhöhung der Pufferkonzentration und des Puffervolumens hingewiesen. Außerdem wurden Vorschläge aus Dänemark zur Änderung der Reagenzienzugabe (zuerst SnCl_2 , dann CuSO_4) und zur Steigerung der Dispersion von adhäsiven Partikeln durch Zusatz von Ethanol berücksichtigt. Neuere Versuche zeigen allerdings, dass es bei manchen Bodenproben durch die Ethanolzugabe bei gleichzeitiger Gegenwart von Luftsauerstoff

(nach der Norm wird HCN durch Durchsaugen von Luft ausgetrieben) zu einer Verfärbung der Absorptionslösung und zu Minderbefunden bei der photometrischen Cyanid-Bestimmung kommen kann. Die dazu führenden Reaktionsabläufe sind derzeit noch nicht bekannt.

Im September 2001 wird von der BAM im Rahmen des 7. BAM-Ringversuches „Altlasten“ erneut ein Ringversuch zur Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid und Gesamtcyanid in Bodenproben durchgeführt. Die teilnehmenden Laboratorien wurden bereits im Vorfeld des Ringversuches über die wesentlichen Änderungen der Norm ISO CD 11262 (Stand 2000) zur Bestimmung von Cyaniden im Hinblick auf die Norm E DIN ISO 11262 von 1994 informiert, damit sie ihre Verfahrensweise auf den aktuellen Stand umstellen können.

Der zunehmende Trend zur Automatisierung wird dadurch berücksichtigt, dass die zukünftige Normungsarbeit sich auch auf die Erarbeitung einer Norm zur Bestimmung von Cyanid mit einem FIA-System konzentrieren wird, da dadurch Zeit und Kosten eingespart werden können. Ein entsprechender niederländischer Normvorschlag liegt bereits vor und kann demnächst bearbeitet werden.

5 Extraktionsverfahren zur Herstellung von Bodensättigungsextrakten und zur Sickerwasserprognose

5.1 Einführung und Aufgabenstellung

Um das Auslaugverhalten von Böden zu ermitteln, existieren verschiedene Elutions- und Extraktionsverfahren. Diese Stand- oder Schüttelversuche im Labor können die reale Verhältnisse jedoch nur näherungsweise abbilden, da u.a. das Verhältnis von Wasser bzw. Extraktionsmittel zu Feststoff in der Natur wesentlich geringer und die Verweilzeit eine andere ist. Lysimeter- und mit Einschränkungen Säulenversuche kommen den realen Verhältnissen am nächsten. Lysimeter sind aber insbesondere aufgrund langer Laufzeiten und damit verbundener hoher Kosten in der Praxis kaum einsetzbar. Außerdem muss sichergestellt sein, dass die Lysimeter durch die verwendeten Baumaterialien die Sickerwässer nicht maßgeblich in ihrer Spurenelementzusammensetzung beeinflussen ⁶¹.

Im Rahmen des Vorhabens sollten Untersuchungen zur Eignung von Säulenelutionen zur Beurteilung des Wirkungspfad des Boden – Grundwasser hinsichtlich anorganischer Schadstoffe durchgeführt werden. Dazu sollte ein entsprechendes Verfahren zur Elution unter Kreislaufbedingungen entwickelt werden. Die Effizienz dieses Säulenelutionsverfahrens sollte im Vergleich zur Elution mit Wasser nach DIN 38414 - S 4 ⁸ und zur Extraktion mit 1 mol/l Ammoniumnitratlösung (DIN 19730) ⁹ untersucht werden. Ferner liegt eine Vornorm DIN V 19735 ¹⁰ vor, in der die Herstellung eines Bodensättigungsextraktes beschrieben wird. Die Gewinnung eines Sättigungsextraktes wird ebenfalls in der BBodSchV beschrieben ². Die Resultate dieses Verfahrens sollten ebenfalls in die vergleichenden Untersuchungen mit einbezogen werden, da laut BBodSchV die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser mit den Ergebnissen des Bodensättigungsextraktes gleichgesetzt werden können.

5.2 Säulenelution in einer Kreislaufapparatur

5.2.1 Aufbau einer Säulenelutionsapparatur und Durchführung der Säulenelution

Eine für Säulenversuche nach DIN V 19736 ⁶² zur Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser geeignete Apparatur wurde dahingehend modifiziert, dass damit eine kontinuierliche Elution mit destilliertem Wasser unter Kreislaufbedingungen möglich ist (siehe Abbildung 4). Für die Elution wurden Glassäulen mit einer Länge von 25 cm, einem Innendurchmesser von 6 cm und einem Gesamtvolumen von ca. 570 ml verwendet. Um die Änderung der Leitfähigkeit während der Elution verfolgen zu können, wurde zwischen Säulenausgang und Vorratsflasche eine Durchflusszelle mit einer Leitfähigkeitsmesszelle eingebaut. Außerdem wurde von Zeit zu Zeit der pH-Wert der Eluate mit Hilfe einer pH-Elektrode ermittelt.

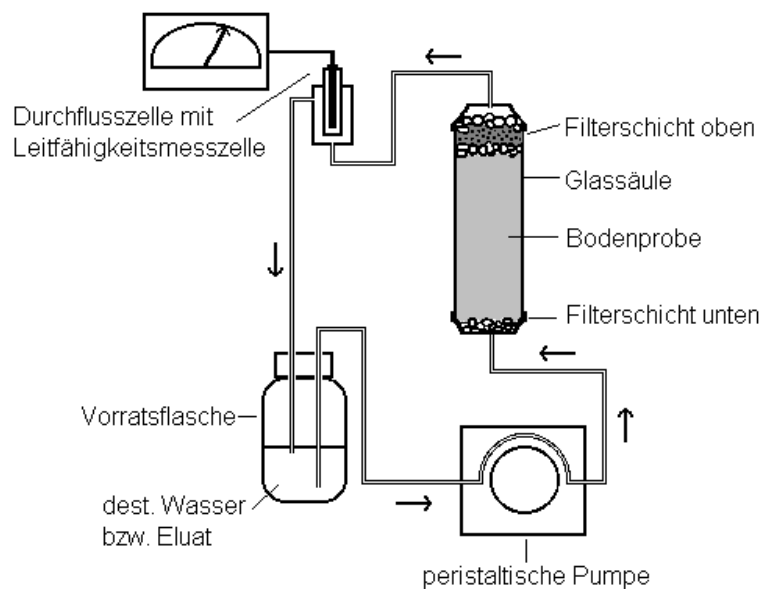


Abbildung 4: schematischer Aufbau der Säulenelutionsapparatur

Packen der Säulen und Durchführung der Elution:

Die Glassäule wird aufrecht an einer Halterung befestigt. Die untere Öffnung der Säule wird mit etwas Glaswolle gefüllt und mit einer Schraubverschlusskappe verschlossen. In einer Vorratsflasche wird ein definiertes Volumen an destilliertem Wasser vorgelegt. Mittels einer peristaltischen Pumpe wird die Säule langsam von unten mit Wasser geflutet. Nach dem Einbau der unteren Filterschicht (Quarzsand, Korngröße 1 – 2 mm) wird die Bodenprobe portionsweise bei gleichzeitiger Flutung der Säule eingebaut. Durch den Einbau unter Wasser werden Gaseinschlüsse verhindert. Der Wasserspiegel sollte während des Einbaus immer nur knapp oberhalb des Bodens stehen, um eine Korngrößenseparation durch Sedimentation zu verhindern. Auf das Bodenmaterial wird eine 3-lagige Filterschicht aufgebracht bestehend aus ca. 1 cm Quarzsand (Korngröße 1 - 2 mm), ca. 1 cm feiner Quarzsand (Korngröße < 0,5 mm) und zum Abschluss nochmals ca. 1 cm Quarzsand (Korngröße 1 – 2 mm). Dadurch wird der Austrag an Feinmaterial minimiert und gleichzeitig ein Verstopfen der Schläuche verhindert. Außerdem wird zwischen Filterschicht und Säulenauslauf ca. 1 – 2 cm frei gelassen, damit sich gegebenenfalls Resttrübungen im Eluat absetzen können. Die Glassäule wird oben mit einer Kappe verschlossen. Vom Ausgang der Säule wird das Eluat wieder zurück in die Vorratsflasche geleitet, so dass unter Kreislaufbedingungen gearbeitet werden kann.

Während der Elution wird die Säule unter vollständig wassergesättigten Bedingungen von unten nach oben durchströmt. Eine konstante Flussrate wird dabei mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe aufrechterhalten.

5.2.2 Erfahrungen beim Packen der Säulen und bei der Elution unterschiedlicher Bodenproben

Vorversuche mit einem sandigen Bodenmaterial (DB Gleisbettsanierung, ≤ 2 mm, lufttrocken) zeigten, dass sich sandige Böden sehr gut portionsweise unter Wasser einbauen lassen. Durch Klopfen an die Glassäule konnte die Entstehung von Hohlräumen verhindert werden und so eine gleichmäßige Packung der Säule mit dem

Boden erreicht werden. Die Probe wurde mit destilliertem Wasser bei einer Flussrate von 1 ml/min eluiert. Innerhalb eines Zeitraumes von 24 h wurden keine Hohlräume oder Risse in der Bodensäule beobachtet. Die oben aufgebrauchten Filterschichten aus feinem und grobem Quarzsand reichten aus, um den Austrag von Feinmaterial zu verhindern.

Beim Packen einer Säule mit einem stark tonhaltigen Boden (Boden 3 = Marschboden aus der Nähe von Nordenham, < 0,25 mm, lufttrocken) zeigten sich dagegen Probleme. Beim Einbau unter Wasser verklumpte das Material sofort sehr stark. Dadurch bildeten sich mit Wasser gefüllte Hohlräume. Durch Rühren mit einem Glasstab wurde versucht eine möglichst homogene Masse zu erhalten. Nach dem Einbau jeder Schicht wurde einige Minuten gewartet, um den Boden quellen zu lassen. Dabei sackte der mit Wasser gesättigte Boden etwas in sich zusammen. Anschließend wurde das Material jedes Mal verdichtet, um eine möglichst gleichmäßige Packung zu erzielen. Dennoch zeigten sich bei der Elution mit Wasser bereits nach kurzer Zeit Hohlräume und Risse in der Bodensäule. Ferner nahm das Volumen an Wasser in der Vorratsflasche zu Beginn der Elution weiter ab, da der Boden in der Säule immer noch etwas aufquoll. Trotz mehrerer ca. 2 – 3 cm dicker Filterschichten aus feinem und grobem Quarzsand am oberen Ende der Säule konnte das Auswaschen von Feinmaterial nicht verhindert werden. Diese sehr feinen Bodenbestandteile setzten sich mit der Zeit in den Schläuchen ab. Ein vollständiges Verstopfen der Schläuche - auch des Pumpenschlauches mit einem Innendurchmesser von nur 1,3 mm - trat aber nicht auf. Weitere Versuche mit diesem Boden zeigten, dass auch mit einem stark tonhaltigen Material gefüllte Bodensäulen selbst bei höheren Flüssen - verwendet wurden Flussraten von 1 - 8 ml/min - durchströmt werden können. Aufgrund der starken Trübung des Säuleneluates des Marschbodens war vor der Bestimmung der Elementkonzentrationen eine Zentrifugation und anschließend eine Filtration (Membranfilter 0,45 µm) erforderlich.

In Tabelle 23 ist jeweils die für die Elution verwendete Menge an Bodenprobe, das insgesamt eingesetzte Volumen an destilliertem Wasser und das erhaltene, für die Elementbestimmung zur Verfügung stehende Volumen an Eluat zusammengestellt. Das für die Elution insgesamt eingesetzte Volumen an Wasser wurde immer so gewählt,

dass sich mindestens 150 ml Eluat in der Vorratsflasche befanden und damit für die Elementbestimmung vorhanden waren. Weil der Marschboden sehr stark quellt, musste für die Elution ein viel größeres Volumen an Wasser bei einer im Vergleich zum Sandboden geringeren Menge an lufttrockenem Boden eingesetzt werden. Die für die vollständige Wassersättigung des Bodens in der Säule notwendige Wassermenge ist somit stark bodenartabhängig. Dadurch ergibt sich für verschiedene Böden bei der Säulenelution jeweils ein unterschiedliches Feststoff- zu Wasser-Verhältnis. Dies gilt allerdings auch für die Gewinnung des Bodensättigungsextraktes.

Tabelle 23: Angaben zur Säulenelution des Bodens „DB Gleisbettsanierung“ und des Marschbodens „Boden 3“

	DB Gleisbettsanierung	Marschboden „Boden 3“
Masse Boden (lufttrocken)	ca. 670 g	ca. 420 g
Volumen dest. Wasser	400 ml	700 ml
Flussrate	1 ml/min	1 ml/min
Dauer der Elution	24 h	24 h
Volumen Eluat	ca. 200 ml	ca. 170 ml
Leitfähigkeit Eluat (nach 24 h)	690 $\mu\text{S}/\text{cm}$	220 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH-Wert Eluat (nach 24 h)	7,8	6,2

In den Säuleneluaten des Bodens „DB Gleisbettsanierung“ konnten nur Cu mit 60 $\mu\text{g}/\text{l}$, Ni mit 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ und Zn mit 15 $\mu\text{g}/\text{l}$ bestimmt werden. Das Material wurde für die weiteren Untersuchungen nicht mehr verwendet, da auch die Untersuchung der mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalte gezeigt hatte, dass der Boden kaum mit Schwermetallen belastet ist.

Im Eluat des Marschbodens nach 24-stündiger Säulenelution in der Kreislaufapparatur bei 1 ml/min wurde mittels ICP-OES eine Zn-Konzentration von 300 $\mu\text{g}/\text{l}$ ermittelt. Die Konzentrationen der anderen relevanten Elemente (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni und Pb) waren alle deutlich niedriger bzw. lagen unter der Bestimmungsgrenze der ICP-OES.

Um ein möglichst breites Spektrum an Elementen in die Untersuchung miteinbeziehen zu können, wurde für die weiteren Untersuchungen der Rieselfeldboden RF 68 ausgewählt.

5.3 Vergleichsuntersuchung mit einem Rieselfeldboden

Beim für die Versuche verwendeten Boden (RF 68) handelt es sich um einen sandigen Boden vom Areal der ehemaligen Rieselfelder Hobrechtsfelde an der nördlichen Stadtgrenze Berlins. Die länger als ein Jahrhundert erfolgte Beaufschlagung der Felder mit Abwasser hat zu einer großflächigen Belastung der Böden mit einer Vielzahl von anorganischen und organischen Schadstoffen geführt⁶³. Der für die Untersuchungen verwendete Boden wurde aus dem A-Horizont (Schürftiefe 5 – 15 cm) entnommen. Nach der Lufttrocknung und der Aussonderung von Fremdkörpern (u.a. Pflanzenreste) wurde der Feinbodenanteil (≤ 2 mm) abgesiebt. Der Feinboden wurde anschließend mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers homogenisiert (Cross-Riffling-Verfahren⁵⁶) und in Teilproben aufgeteilt.

5.3.1 Charakterisierung des Rieselfeldbodens RF 68

- Korngrößenverteilung der konfektionierten Proben (durch Trockensiebung ermittelt):
 $< 63 \mu\text{m}$: ca. 7 %, $63 - 200 \mu\text{m}$: ca. 26 %, $200 - 630 \mu\text{m}$: ca. 58 %,
 $0,63 - 2,0 \text{ mm}$: ca. 9 % → Bodenart: Mittelsand
- Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (DIN ISO 10694⁵⁷): $< 0,1$ %
- Gehalt an organischem Kohlenstoff (DIN ISO 10694⁵⁷): 2,2 %
- Gehalt an Trockensubstanz (105 °C, DIN ISO 11465⁵⁹): 98,4 %
- Glühverlust (550 °C, DIN 38414-S3⁶⁴): 9,0 %

Tabelle 24: Rieselfeldboden RF 68:
Gehalt an Hauptbestandteilen
(Bestimmung mittels RFA; Angaben in % bezogen auf die lufttrockene Probe)

Element	Gehalt [%]
Al	3,6
Ca	0,6
Fe	0,7
K	0,6
Si	35,3
restliche Elemente	jeweils < 0,6 %

Tabelle 25: Rieselfeldboden RF 68:
mit Königswasser nach DIN ISO 11466 extrahierbare Elementgehalte
(Fraktion ≤ 2 mm; Bestimmung mittels ICP-OES)

Element	Gehalt [mg/kg]
As	2
Cd	9
Cr(gesamt)	650
Cu	150
Hg *	2
Ni	30
Pb	150
Zn	500

- * Durch direkte Pyrolyse des Bodens RF 68 und anschließende AAS in einem Hg-Analysensystem wurde ein Hg-Gehalt von 2,8 mg/kg ermittelt.

5.3.2 Säulenelution des Bodens RF 68 in der Kreislaufapparatur

1. Versuchsreihe: Boden RF 68, Flussrate 1 ml/min, 3 ml/min bzw. 6 ml/min,

Dauer der Elution jeweils 24 h

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Versuchsbedingungen auf die eluierbaren Elementkonzentrationen wurden Teilproben des Rieselfeldbodens RF 68 verwendet. Um zu überprüfen, ob sich innerhalb von 24 h ein Gleichgewicht zwischen dem Elementgehalt im Boden und der Konzentration im Eluat einstellt, können entweder unterschiedliche Probenmengen in Säulen unterschiedlicher Länge vergleichend untersucht werden oder es können Versuche mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Bei Gleichgewichtsbedingungen stellen sich die gleichen Konzentrationen unabhängig von der Probenmenge bzw. der Fließgeschwindigkeit ein. Um dies zu überprüfen wurden Elutionen bei 1 ml/min, 3 ml/min und 6 ml/min durchgeführt. Es wurde immer jeweils mit 3 Säulen parallel gearbeitet.

Der Rieselfeldboden wurde portionsweise unter Wasser in die Glassäule eingebaut. Nach Durchmischen und Verdichten der Schichten mit einem Kunststoffspatel konnte die Entstehung von Hohlräumen verhindert und eine gleichmäßige Packung der Säule mit der Bodenprobe erreicht werden. Die Elutionen wurden mit destilliertem Wasser bei Flussraten von 1 ml/min, 3 ml/min und 6 ml/min durchgeführt. Innerhalb eines Zeitraumes von 24 h wurden keine Hohlräume oder Risse in der Bodensäule beobachtet. Die oben aufgebracht, jeweils ca. 1 cm hohen Filterschichten aus feinem und grobem Quarzsand reichten aus, um den Austrag von Feinmaterial zu verhindern.

Tabelle 26: Angaben zur Säulenelution des Rieselfeldbodens RF 68

	RF 68 Fluss 1 ml/min	RF 68 Fluss 3 ml/min	RF 68 Fluss 6 ml/min
Masse Boden (lufttrocken)	ca. 620 g	ca. 620 g	ca. 620 g
Volumen dest. Wasser	400 ml	400 ml	400 ml
Flussrate	1 ml/min	3 ml/min	6 ml/min
Dauer der Elution	24 h	24 h	24 h
Volumen Eluat	ca. 160 ml	ca. 160 ml	ca. 160 ml
Leitfähigkeit Eluat (nach 24 h)	2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2480 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2460 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH-Wert Eluat (nach 24 h)	5,61	5,57	5,59

Die Abbildungen 5, 6 und 7 zeigen die Änderung der Leitfähigkeit innerhalb von 24 Stunden während der Elution des Bodens RF 68 bei einer Flussrate von 1 ml/min, 3 ml/min bzw. 6 ml/min. In allen drei Fällen nimmt die Leitfähigkeit zu Beginn der Elution stark zu, da durch das die Säule durchströmende Wasser die mobile Fraktion sofort aus dem Boden herausgelöst wird. Das die Säule verlassende Eluat mischt sich in der Vorratsflasche mit dem darin noch vorliegenden destillierten Wasser. Dadurch nimmt die Leitfähigkeit des Eluats wieder ab. Bei einer Flussrate von 1 ml/min hat sich nach ca. 6 - 7 Stunden ein Gleichgewicht im Eluat hinsichtlich der Leitfähigkeit eingestellt. Bei einem Fluss von 3 ml/min ist dies bereits nach ca. 3 ½ Stunden der Fall, bei einem Fluss von 6 ml/min nach ca. 2 ½ Stunden. Nach der Gleichgewichtseinstellung unterscheiden sich die Eluate praktisch nicht mehr hinsichtlich der Leitfähigkeit.

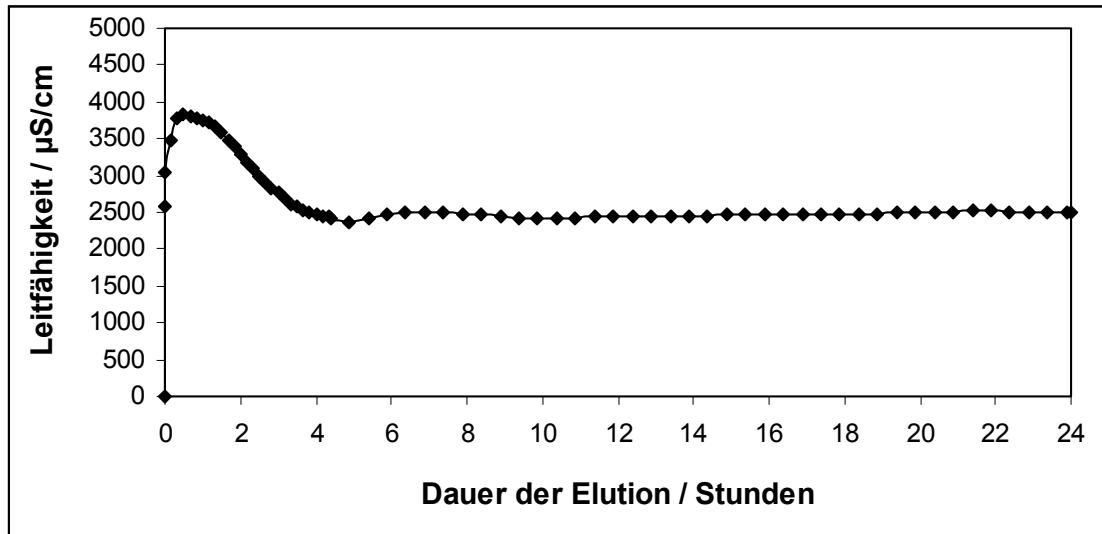


Abbildung 5: Änderung der Leitfähigkeit des Eluates während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 1 ml/min

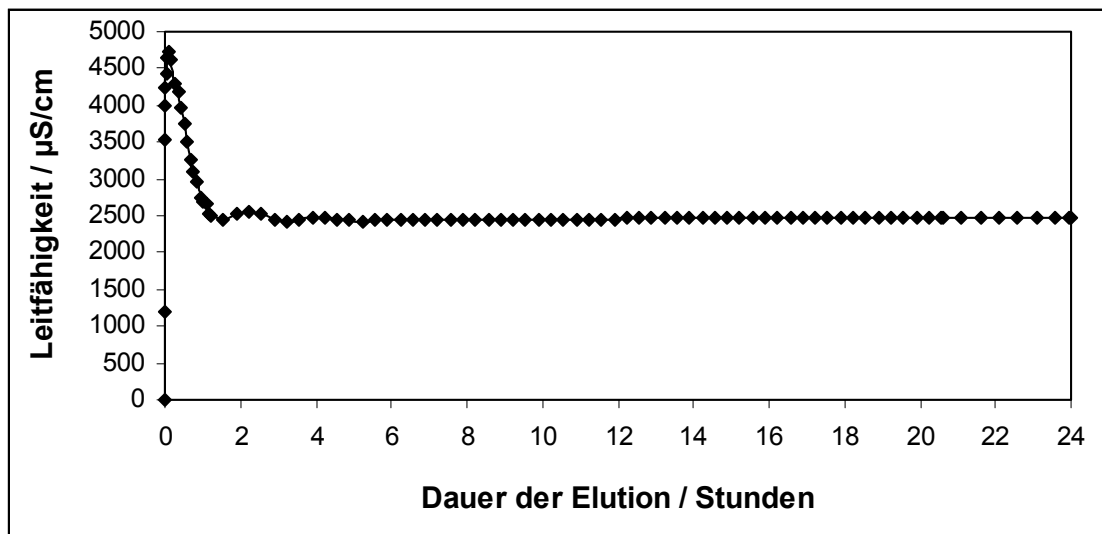


Abbildung 6: Änderung der Leitfähigkeit des Eluates während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 3 ml/min

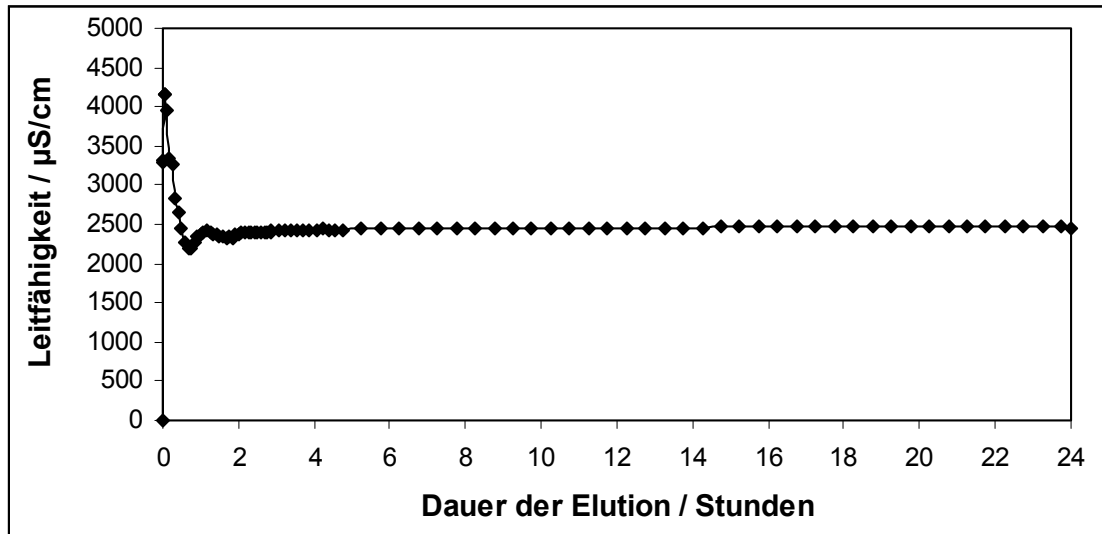


Abbildung 7: Änderung der Leitfähigkeit des Eluates während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 6 ml/min

Abbildung 8 zeigt die Änderung des pH-Wertes der Eluate während der Elution des bei unterschiedlichen Flussraten. Auch hier ergibt sich ein für alle Eluate sehr ähnlicher Verlauf, wobei sich nach 24 h überall annähernd der gleiche pH-Wert eingestellt hat.

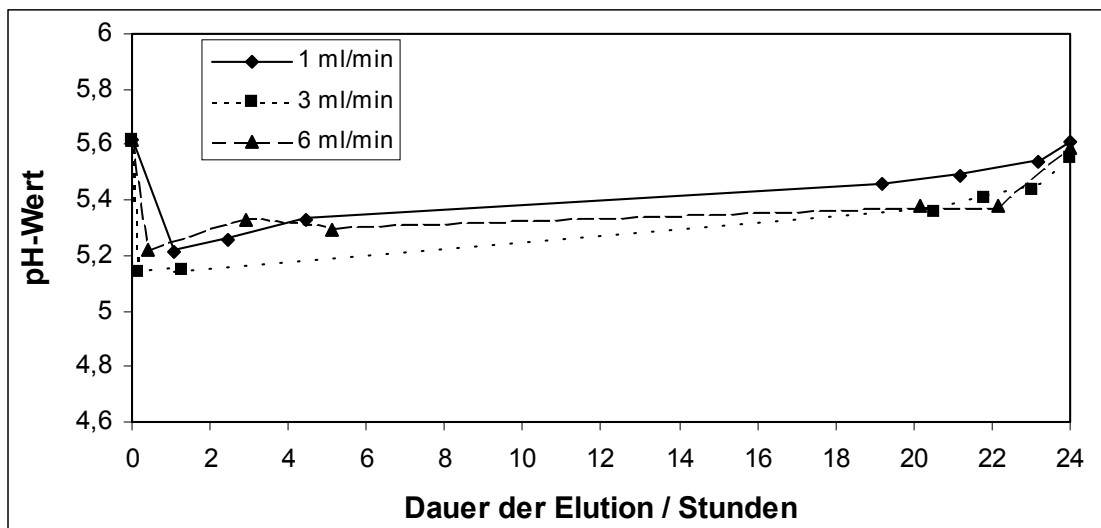


Abbildung 8: Änderung des pH-Wertes der Eluate während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei unterschiedlichen Flussraten

Tabelle 27: Elementkonzentrationen in den Säuleneluaten des Rieselfeldbodens RF 68 nach 24-stündiger Elution bei 1 ml/min, 3 ml/min bzw. 6 ml/min (Mittelwert und RSD aus 3 Proben)

	RF 68: Fluss 1 ml/min		RF 68: Fluss 3 ml/min		RF 68: Fluss 6 ml/min	
Element	Mittelwert [µg/l]	RSD [%]	Mittelwert [µg/l]	RSD [%]	Mittelwert [µg/l]	RSD [%]
As	8,4	6,04	8,9	7,36		
Cd	123	2,12	125	0,49	125	0,74
Co	32	2,22	31	0,82	32	3,19
Cr	61	3,57	63	5,08	64	4,17
Cu	930	1,85	931	1,61	921	0,96
Hg	0,26	13,3	0,19	21,7		
Ni	1133	1,77	1130	0,72	1130	0,78
Pb	2,0	12,8	3,2	36,3		
Zn	12489	1,91	12522	0,06	12505	0,92

In Tabelle 27 sind die in den Säuleneluaten gemessenen Elementkonzentrationen nach 24-stündiger Elution bei 1 ml/min, 3 ml/min und 6 ml/min zusammengestellt. As und Pb wurden mittels Graphitrohrföfen-AAS, die Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Ni und Zn mittels ICP-OES und Hg mit Hilfe eines Hg-Analysators bestimmt. Da sich allen Eluaten unabhängig von der Fließgeschwindigkeit innerhalb von 24 h die gleichen Elementkonzentrationen eingestellt haben, liegt in allen Fällen ein Gleichgewicht zwischen dem Elementgehalt im Boden und der Konzentration im Eluat vor.

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass vor allem bei hohen Flussraten eine Verkürzung der Elutionsdauer möglich ist. Dadurch könnten eine deutliche Arbeitszeiterparnis im Labor erreicht werden. Mögliche Auswirkungen auf die eluierbaren Elementgehalte sollten deshalb in einer zweiten Versuchsreihe ermittelt.

2. Versuchsreihe: Boden RF 68, Flussrate 6 ml/min, Dauer der Elution 3 h bzw. 6 h

Für diese Untersuchungen wurden je 2 Säulen mit dem Rieselfeldboden RF 68 gefüllt und bei einer Flussrate von 6 ml/min 3 h bzw. 6 h mit destilliertem Wasser unter Kreislaufbedingungen eluiert (siehe Tabelle 28).

Tabelle 28: Angaben zur Säulenelution des Rieselfeldbodens RF 68

	RF 68 Dauer der Elution 3 h	RF 68 Dauer der Elution 6 h
Masse Boden (lufttrocken)	ca. 600 g	ca. 600 g
Volumen dest. Wasser	400 ml	400 ml
Flussrate	6 ml/min	6 ml/min
Dauer der Elution	3 h	6 h
Volumen Eluat	ca. 160 ml	ca. 160 ml
Leitfähigkeit Eluat (nach 3 bzw. 6 h)	2400 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2420 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH-Wert Eluat (nach 3 bzw. 6 h)	5,35	5,38

Die Abbildung 9 zeigt die Änderung der Leitfähigkeit innerhalb der Elutionsdauer von 3 h bzw. 6 h bei einer Flussrate von 6 ml/min.

Die Abbildung veranschaulicht, dass sich bereits nach etwa 1 Stunde ein Gleichgewicht mit einer Leitfähigkeit von etwa 2400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ eingestellt hat. Die nach 3- bzw. 6-stündiger Säulenelution gewonnenen Eluate unterscheiden sich hinsichtlich der Leitfähigkeit nicht von denen nach 24-stündiger Elution (siehe Tabelle 26 + 28). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass sich beim für die Versuche verwendeten Rieselfeldboden möglicherweise bereits nach sehr kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen den Elementgehalten im Boden und den Konzentrationen im Eluat einstellt.

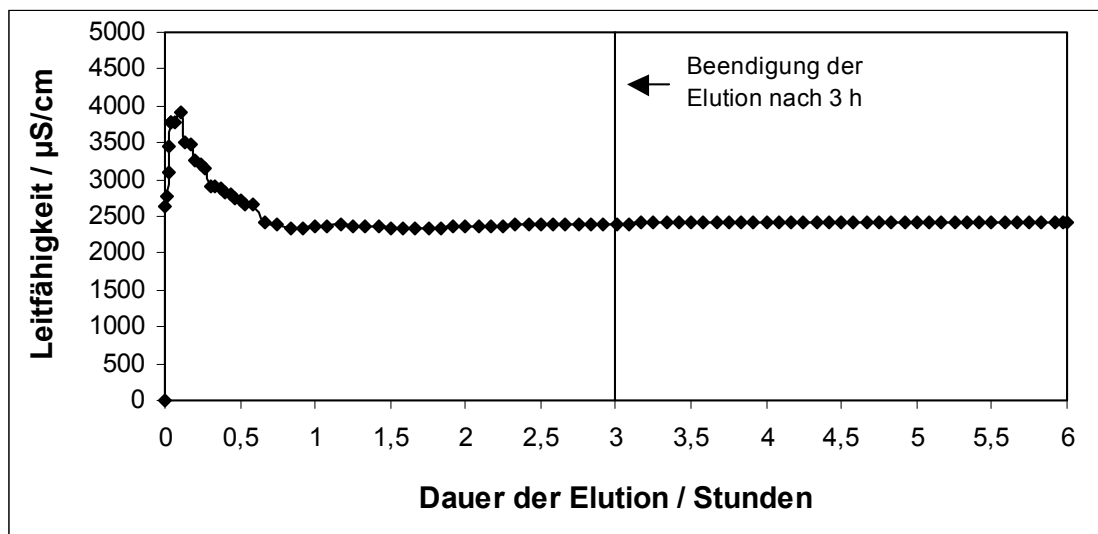


Abbildung 9: Änderung der Leitfähigkeit der Eluate innerhalb von 3 h bzw. 6 h während der Elution des Rieselfeldbodens RF 68 bei einer Flussrate von 6 ml/min

Tabelle 29: Elementkonzentrationen in den Säuleneluatens des Rieselfeldbodens RF 68 nach 3- bzw. 6-stündiger Elution bei 6 ml/min (Ergebnisse der Analyse mittels ICP-OES; MW und RSD aus 2 Proben)

Element	RF 68 Elutionsdauer 3 h		RF 68 Elutionsdauer 6 h	
	Mittelwert [µg/l]	RSD [%]	Mittelwert [µg/l]	RSD [%]
Cd	120	3,00	125	0,68
Co	30	0,47	31	5,25
Cr	53	3,87	54	0,92
Cu	845	2,04	873	0,19
Ni	1079	2,87	1122	1,27
Zn	12251	2,85	12802	0,90

In Tabelle 29 sind die in den Säuleneluaten gemessenen Elementkonzentrationen nach 3- bzw. 6-stündiger Elution in der Kreislaufapparatur zusammengestellt. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass sich die Konzentrationen der untersuchten Elemente nicht unterscheiden.

In den Abbildungen 10 und 11 werden die in den Säuleneluaten nach 3- bzw. 6-stündiger Elution ermittelten Elementkonzentrationen mit denen nach 24-stündiger Elution bei 6 ml/min verglichen. Man erkennt, dass sich die Konzentrationen von Cd, Co, Ni und Zn im Eluat mit zunehmender Elutionsdauer nicht verändern. Bei Cu und vor allem bei Cr ist eine Zunahme nach 24-stündiger Elution im Vergleich zu den kürzeren Elutionszeiten zu beobachten. Die Cu-Konzentration nimmt um ca. 9 % (3 h im Vergleich zu 24 h) bzw. ca. 5 % (6 h) zu, die Cr-Konzentration sogar um ca. 20 %. Die einzelnen Elemente weisen in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Bodens (z.B. Bodenart, Gehalt und Art der organischen Bodensubstanz, pH-Wert, Redoxbedingungen) eine unterschiedliche Mobilität auf. Cd, Ni und Zn sind relativ mobil, während Pb und 3-wertiges Cr überwiegend immobilisiert vorliegen^{65, 66}. Untersuchungen haben gezeigt, dass das im Rieselfeldboden vorhandene Cr praktisch nur als Cr(III) vorliegt, da Cr(VI) im sauren Boden in Gegenwart großer Mengen an organischer Bodensubstanz inzwischen reduziert wurde⁶⁷. Die Resultate der Säulenelutionen deuten darauf hin, dass sich bei sehr fest an den Boden gebundenen Elementen wie z.B. Cr(III) erst nach längerer Elutionsdauer ein Gleichgewicht zwischen dem Gehalt im Boden und der Konzentration im Eluat eingestellt. Nach 24-stündiger Säulenelution bei unterschiedlichen Flussraten konnte auch für Cr kein Unterschied zwischen den einzelnen Eluaten festgestellt werden (siehe Tabelle 27). Eine starke Verkürzung der Elutionsdauer auf 3 bzw. 6 Stunden ist deshalb nicht sinnvoll.

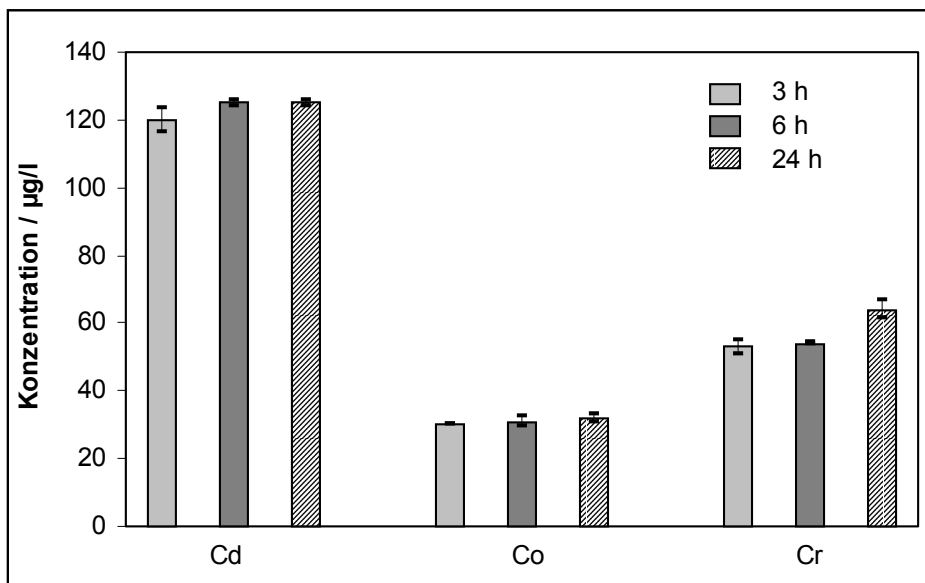


Abbildung 10: Vergleich der Elementkonzentrationen für Cd, Co und Cr in den Eluaten des Rieselfeldbodens RF 68 nach 3-, 6- bzw. 24-stündiger Säulenelution bei 6 ml/min (MW $\pm$ SD aus 2 bzw. 3 Proben)

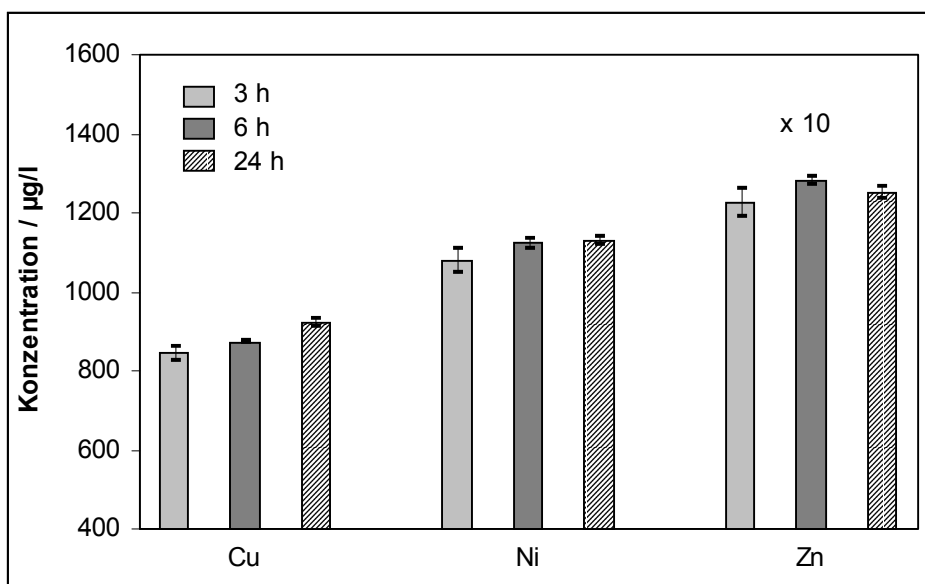


Abbildung 11: Vergleich der Elementkonzentrationen für Cu, Ni und Zn in den Eluaten des Rieselfeldbodens RF 68 nach 3-, 6- bzw. 24-stündiger Säulenelution bei 6 ml/min (MW $\pm$ SD aus 2 bzw. 3 Proben)

Anmerkung: Die Zn-Konzentrationen sind jeweils mit dem Faktor 10 zu multiplizieren.

5.3.3 Vergleich verschiedener Elutions- und Extraktionsverfahren

Das ausgearbeitete Säulenelutionsverfahren in der Kreislaufapparatur sollte im Vergleich zum Bodensättigungsextrakt nach BBodSchV² (basierend auf der Vornorm DIN V 19735¹⁰), zur Elution mit Wasser nach DIN 38414 – S4⁸ und zur Extraktion mit 1 mol/l Ammoniumnitratlösung (DIN 19730)⁹ bewertet werden.

Durchführung der Elutionen bzw. Extraktionen:

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Verfahren kurz dargestellt. Für die genaue Versuchsdurchführung wird auf die BBodSchV bzw. die entsprechenden DIN-Normen verwiesen.

Alle gewonnenen Eluate bzw. Extrakte wurden mit Salpetersäure stabilisiert und bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

Herstellung des Bodensättigungsextraktes nach BBodSchV:

In der BBodSchV² wird ein Verfahren beschrieben, um aus bereits luftgetrockneten und gesiebten Proben einen Bodensättigungsextrakt herzustellen. Das Verfahren sieht zunächst einen Befeuchtungsschritt vor. Im angefeuchteten Zustand wird die Probe 24 h lang bei einer Temperatur von 5 °C aufbewahrt. Danach wird unter Rühren langsam so viel Wasser zugegeben, bis die Fließgrenze erreicht ist. Beim Rieselfeldboden RF 68 wurden zu ca. 250 g Boden insgesamt etwa 95 ml Wasser zugegeben. Die Probe wird anschließend erneut für 24 h bei 5 °C im Kühlschrank gelagert. Nach dem Zentrifugieren in einer Kühlzentrifuge wird die überstehende Lösung dekantiert und über einen Membranfilter (0,45 µm) filtriert.

Elution mit Wasser nach DIN 38414 – S4, bzw.

Extraktion mit 1 mol/l Ammoniumnitratlösung nach DIN 19730:

Tabelle 30: Vergleich DIN 38414 – S4 ⁸ und DIN 19730 ⁹

DIN 38414 - S4	DIN 19730
Elutionsmittel: destilliertes Wasser	Extraktionsmittel: 1 mol/l NH ₄ NO ₃ -Lösung
Verhältnis Boden zu Wasser: 1 : 10	Verhältnis Boden zu NH ₄ NO ₃ -Lösung: 1 : 2,5
24 h Überkopfschüttler	2 h Überkopfschüttler
Zentrifugation + überstehende Lösung dekantieren und filtrieren (Membranfilter 0,45 µm)	überstehende Lösung dekantieren und filtrieren (Membranfilter 0,45 µm)

Aus 3 Teilproben des Rieselfeldbodens wurde jeweils ein Bodensättigungsextrakt hergestellt. Ferner wurden weitere 3 Teilproben mit Wasser nach S4 eluiert.

Da der Boden RF 68 im September 2000 für den 6. BAM-Ringversuch „Altlasten“ ⁶⁸ hinsichtlich der mit NH₄NO₃-Lösung extrahierbaren Elementgehalte verwendet wurde, liegen entsprechende Sollwerte (Tabelle 31) vor.

Tabelle 31: Sollwerte des 6. BAM-Ringversuches „Altlasten“ ⁶⁸:
mit 1 mol/l NH₄NO₃-Lösung extrahierbare Elementgehalte des Bodens RF 68

	Cd	Cu	Ni	Pb *	Zn
X _{Soll} [µg/kg]	490	1480	3210	47	42200
VR _{Soll} [%]	10	8	8	-	7

* Pb wurde wegen des sehr niedrigen extrahierbaren Gehaltes nicht in die Bewertung des Ringversuches miteinbezogen.

Die Tabellen 32 bzw. 33 stellen die Ergebnisse der Analyse der Bodensättigungsextrakte, der Eluate nach S4 und der Säuleneluate (24 h bei 6 ml/min) denen der Extraktion mit NH_4NO_3 -Lösung für den Rieselfeldboden RF 68 gegenüber.

As und Pb wurden mittels Graphitrohrföfen-AAS, die Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Ni und Zn mittels ICP-OES und Hg mit Hilfe eines Hg-Analysators bestimmt. Die NH_4NO_3 -Extrakte wurden im Rahmen der Sollwertermittlung für den 6. BAM-Ringversuch „Altlasten“ mittels ICP-OES untersucht (Anzahl der Proben: 7).

Tabelle 32: Vergleich der Elementkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt, im Eluat nach DIN 38414 - S4, im Säuleneluat (24 h bei 6 ml/min) und im NH_4NO_3 -Extrakt nach DIN 19730 für den Rieselfeldboden RF 68;
Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$

Element	Bodensättigungs- extrakt		DIN 38414 – S4		Säulenelution (24 h, 6 ml/min)		Extraktion mit NH_4NO_3 -Lösung	
	Mittelwert	SD	Mittelwert	SD	Mittelwert	SD	Mittelwert	SD
As	5,74	0,17	10,3	0,2				
Cd	125,8	1,4	12,2	1,0	125,0	0,9	195,0	4,1
Co	38,9	1,1			32,0	1,0		
Cr	61,2	1,1	75,2	3,7	63,9	2,7		
Cu	853,3	12,2	256,4	3,0	920,8	8,8	598,6	9,2
Hg	0,48	0,04	0,57	0,07				
Ni	1127	11	153,0	5,6	1130	8,8	1296	26
Pb	4,48	0,68	25,4	0,6			18,8 *	
Zn	14162	37	1488	59	12505	115	17175	375

* : Konzentration entsprechend dem Pb-Sollwert des 6. BAM-Ringversuches „Altlasten“

Tabelle 33: Vergleich der verfügbaren Anteile des Rieselfeldbodens RF 68 nach Herstellung eines Bodensättigungsextraktes, nach Elution mit Wasser (DIN 38414 - S4), nach Säulenelution (24 h bei 6 ml/min) und nach Extraktion mit 1 mol/l NH_4NO_3 -Lösung (DIN 19730); Angaben in $\mu\text{g/kg}$ bezogen auf den Gehalt an Trockensubstanz

	Bodensättigungs- extrakt		DIN 38414 – S4		Säulenelution (24 h, 6 ml/min)		Extraktion mit NH_4NO_3-Lösung	
Element	Mittelwert	SD	Mittelwert	SD	Mittelwert	SD	Mittelwert	SD
As	2,27	0,07	103,3	1,6				
Cd	49,80	0,55	121,9	10,2	81,99	1,60	489	10
Co	15,39	0,45			21,00	0,72		
Cr	24,25	0,45	753,3	37,4	41,93	2,20		
Cu	337,9	4,9	2568	30	603,5	13,5	1501	23
Hg	0,19	0,02	5,69	0,73				
Ni	446,3	4,4	1532	56	740,5	15,6	3249	64
Pb	1,78	0,27	254,2	6,0			47 *	
Zn	5608	15	14906	595	8196	183	43060	940

* : Pb-Sollwert des 6. BAM-Ringversuches „Altlasten“ (siehe Tabelle 31)

Der Vergleich der in Tabelle 32 zusammengefassten Resultate zeigt, dass die Elementkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt annähernd mit denen im Säuleneluat übereinstimmen. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Gleichgewichtskonzentration. Dies kann nur durch nähere Untersuchungen geklärt werden. Durch die bei den beiden Verfahren unterschiedlichen Masse- zu Volumenverhältnisse ergeben sich bei der Umrechnung jedoch andere verfügbare Elementgehalte der Bodenprobe (Tabelle 33). Die Gehalte nach Säulenelution sind im Vergleich zum Bodensättigungsextrakt höher, im Vergleich zum S4-Eluat aber deutlich geringer.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des Säulenelutionsverfahrens ist mit der anderer Verfahren vergleichbar.

Die nach Extraktion mit NH_4NO_3 -Lösung ermittelten Elementgehalte liegen deutlich über denen der anderen Verfahren. Extraktionsverfahren mit einer ungepufferten

Salzlösung (z.B. 1 mol/l NH_4NO_3) weisen wegen ihrer Fähigkeit zum Kationenaustausch erwartungsgemäß eine höhere Extraktionseffizienz auf.

Im Folgenden soll die Säulenelution mit Wasser in der Kreislaufapparatur näher mit dem Bodensättigungsextrakt nach BBodSchV verglichen werden. Das Verhältnis Boden zu Wasser beträgt für den Rieselfeldboden RF 68 beim Bodensättigungsextrakt etwa 2,5 : 1, bei der Säulenelution etwa 1,6 : 1, beim S4-Verfahren dagegen 1 : 10. Bei den beiden erstgenannten Verfahren kommt das Verhältnis Feststoff : Wasser den natürlichen Verhältnissen wesentlich näher. Die Ähnlichkeit hinsichtlich der Extraktionsbedingungen zwischen dem Bodensättigungsextrakt und dem Eluat der Säulenelution zeigt sich auch darin, dass sowohl die Konzentrationen der Matrixelemente (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na) als auch die der Spurenelemente im Säuleneluat recht gut mit denen im Bodensättigungsextrakt übereinstimmen (Tabelle 34). Das entwickelte Säulenelutionsverfahren unter Kreislaufbedingungen ist zumindest für den für die Vergleichsuntersuchung verwendeten Rieselfeldboden RF 68 für die Abschätzung der Elementkonzentrationen im Bodensickerwasser geeignet. Außerdem ist die Säulenelution mit vertretbarem apparativem, aber auch Arbeits- und Zeitaufwand (Elution über Nacht) durchzuführen

Tabelle 34: Gegenüberstellung der Elementkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt bzw. in den Säuleneluat (6 h mit 6 ml/min und 24 h mit 6 ml/min) mit den Prüfwerten der BBodSchV² für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser; Angaben in µg/l

Element	Bodensättigungs- extrakt	Säulenelution 6 h, 6 ml/min	Säulenelution 24h, 6 ml/min	Prüfwerte Pfad Boden - Grundwasser
Al	400	450	450	
As	5,7			10
Ca	550000	620000	600000	
Cd	126	125	126	5
Co	39	31	32	50
Cr _{ges}	61	54	64	50
Cu	853	873	921	50
Hg	0,48			1
Fe	400	370	380	
K	30000	36000	36000	
Mg	15000	15000	14800	
Mn	3000	2800	2800	
Na	6000	6500	6600	
Ni	1127	1122	1130	50
Pb	4,5			25
Zn	14162	12802	12505	500

Für anorganische Parameter können laut BBodSchV die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser mit den Ergebnissen des Bodensättigungsextraktes gleichgesetzt werden. Für die Elemente Cd, Cr(gesamt), Cu, Ni und Zn werden die in der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser festgelegten Prüfwerte zum Teil sehr deutlich überschritten (Tabelle 34). Infolge der Bodenversauerung und des Verlustes von Bindungsplätzen durch die Alterung der organischen Bodensubstanz nach Ende der Verrieselung von Abwasser auf dem Areal der Rieselfelder Hobrechtsfelde 1984⁶³ wird eine zunehmende Schwermetallmobilität und damit auch eine Gefährdung des

Grundwassers beobachtet⁶⁹. Dies wird durch die Ergebnisse der Analyse der Bodensättigungsextrakte bzw. Säuleneluat bestätigt.

Wird die Konzentration im Bodensättigungsextrakt dagegen aus der Konzentration im S4-Eluat oder im NH_4NO_3 -Extrakt unter Verwendung der in der DIN V 19735¹⁰ genannten Regressionsparameter abgeleitet, so erhöht sich die aus Probenahme, Aufbereitung und Analyse resultierende Unsicherheit durch die Wertetransformation erheblich⁷⁰. Nach den Ergebnissen eines von der Umweltbehörde Hamburg im Auftrag des DIN 1999 durchgeführten Ringversuches und der Einbeziehung der statistischen Analyse der Basisdaten ist die DIN V 19735 kein geeignetes Verfahren zur Abschätzung von Konzentrationen im Bodensättigungsextrakt⁷¹. Da die in der BBodSchV geforderte Gleichwertigkeit nicht gegeben ist, sollte die Gefährdungsabschätzung für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser deshalb auf der direkten Ermittlung der Stoffkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt basieren^{70, 71}.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurde eine in der Vornorm DIN V 19736 für Säulenelutionen beschriebene Apparatur dahingehend modifiziert, dass eine kontinuierliche Elution mit destilliertem Wasser unter Kreislaufbedingungen möglich ist. Ziel war es, das Auslaugverhalten von Böden hinsichtlich anorganischer Schadstoffe unter Feststoff zu Wasser – Verhältnissen, die den natürlichen Bedingungen möglichst nahe kommen, zu simulieren.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Säulenelution eine vielversprechende Methode zur Ermittlung der Sickerwasserkonzentrationen darstellt. Sie ist mit vertretbarem apparativem, aber auch Arbeits- und Zeitaufwand (Elution über Nacht) durchzuführen und liefern bei ausreichender experimenteller Erfahrung reproduzierbare Ergebnisse. Versuche mit dem Rieselfeldboden RF 68 ergaben, dass die Elementkonzentrationen in den Eluaten bei einer Elutionsdauer von 24 h unabhängig von der Flussrate (1 ml/min, 3 ml/min bzw. 6 ml/min) sind. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich in allen Fällen ein Gleichgewicht zwischen dem Elementgehalt

im Boden und der Konzentration im Eluat eingestellt hat. Eine Verkürzung der Elutionszeit auf 3 h bzw. 6 h führt dagegen vor allem bei weniger mobilen Elementen, wie z.B. Cr(III), zu Minderbefunden.

Die Untersuchungen für den Rieselfeldboden zeigten außerdem, dass die Konzentrationen der Spurenelemente im Säuleneluat recht gut mit denen im Bodensättigungsextrakt nach BBodSchV übereinstimmen. Da die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung den Bodensättigungsextrakt als Bezugspunkt fest schreibt, ist das entwickelte Säulenelutionsverfahren unter Kreislaufbedingungen (Flussrate 6 ml/min, Elutionsdauer 24 h) aufgrund der Gleichwertigkeit der Ergebnisse ebenfalls zur Abschätzung der Elementkonzentrationen im Bodensickerwasser geeignet. Inwieweit dies auch für andere Böden gilt, muss durch weitere vergleichende Untersuchungen mit möglichst unterschiedlichen Bodenmaterialien belegt werden.

Um die für die Versuche notwendige Probenmenge zu reduzieren, ist die Verwendung kürzerer Säulen zu prüfen.

Da bei der Gewinnung des Bodensättigungsextrakte je nach Boden zum Teil nur sehr geringe Volumina an Extrakt gewonnen werden können, gleichzeitig aber nach der BBodSchV eine Vielzahl von Parametern bestimmt werden müssen, ist der Einsatz empfindlicher Multielementmethoden (z.B. ICP-MS, totalreflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse) für die Analyse dieser Proben zu untersuchen.

6 Zusammenfassung – anorganische Schadstoffe

Im Rahmen dieses Teiles des Vorhabens sollten die im Anhang 1 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) genannten Verfahren zur Bestimmung anorganischer Schadstoffe in Böden (z.B. Chrom(VI), Cyanide, Elementverunreinigungen) einer Evaluierung unterzogen werden. Dies sollte zum einen durch die aus Ringversuchen und Laboruntersuchungen gewonnenen Ergebnisse geschehen. Zum anderen galt es alternative Verfahren bei den Vergleichsuntersuchungen zu berücksichtigen. Die gewonnenen Erkenntnisse zur Verbesserung der in der BBodSchV genannten Verfahren, aber auch über neue Verfahren bzw. Verfahrensvarianten sowie die ermittelten Präzisions- und Vergleichbarkeitsdaten sollten in die nationale und internationale Normung einfließen.

Im Rahmen des Vorhaben wurden die bei der Analyse von Bodenextrakten mittels ICP-OES auftretenden Störungen durch z.B. Säuren, Matrixelemente wie Al, Ca, Fe, K, Na und organische Inhaltsstoffe untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf der systematischen Erfassung der durch die Matrixelemente in den Proben hervorgerufenen spektralen und nichtspektralen Interferenzen. Außerdem wurden spektrale Störungen der zu bestimmenden Analyten untereinander bestimmt. Durch die ermittelten Konzentrationsäquivalente kann das Ausmaß der zu erwartenden Störung abhängig von der Störelementkonzentration abgeschätzt werden, um dann je nach Matrixzusammensetzung der Probe die für die Analyse geeigneten Linien auszuwählen. Die im Rahmen des Vorhabens gewonnenen Ergebnisse stellten zusammen mit praktischen Erfahrungen bei der Analyse von Bodenextrakten mittels ICP-OES die Basis für einen ersten Norm-Entwurf dar, der im November 2000 der entsprechenden ISO TC 190 - Arbeitsgruppe zugeleitet wurde.

Um dem Ziel näher zu kommen für die Bestimmung von Chrom(VI) in Böden ein praxisnahes und zuverlässiges Analysenverfahren festzulegen, wurde Cr(VI) im Rahmen einer Vergleichsuntersuchung nach unterschiedlichen Verfahren aus einem Boden vom Gelände eines ehemaligen Galvanik-Betriebes extrahiert. Die Extraktion

erfolgte dabei nach DIN 19734, nach DIN 38414-S4 und nach der EPA-Methode 3060A (Heißextraktion mit NaOH / Na₂CO₃ bei pH 13,5) Außerdem kam eine vom DHI, Dänemark erarbeitete Vorschrift in leicht modifizierter Form zum Einsatz, bei der der Boden mit 0,1 mol/l K₂HPO₄ bei einem pH-Wert von 11,4 extrahiert wird.

Die Extraktion nach DIN 19734 wurde sowohl mit als auch ohne die Behandlung zur Beseitigung oxidierender bzw. reduzierender Stoffe durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass auf die Sulfit / Hypochlorit-Behandlung verzichtet werden kann.

Die Versuche ergaben ferner, dass nach der Heißextraktion nach EPA die höchsten Cr(VI)-Gehalte ermittelt werden. Unter diesen Bedingungen werden auch die schwerlöslichen Chromate z.B. die des Bariums und des Bleis aus der Bodenprobe herausgelöst, während nach DIN 19734 nur das lösliche Cr(VI) erfasst wird.

Nach Extraktion mit K₂HPO₄-Lösung bei pH 11,4 bei Raumtemperatur wurden für den untersuchten Boden im Vergleich zur DIN-Methode ebenfalls höhere Cr(VI)-Gehalte ermittelt. Der EPA-Vorschrift vergleichbare Ergebnisse erhält man, wenn die Extraktion mit K₂HPO₄ bei einer Temperatur von 90 – 95 °C durchgeführt wird. Um den gesamten Gehalt an Cr(VI) in einem Boden zu ermitteln, ist demnach ein Heiextraktionsverfahren erforderlich.

Um die Datenbasis zur Validierung der ISO DIS 11262 zur Bestimmung von Cyaniden in Böden zu erweitern, wurde 1999 ein Ringversuch durchgeführt. Die dabei für den Parameter Gesamtcyanid gefundene relativ große Streuung der Labormittelwerte (VR etwa 30 %) hat ihre Ursachen möglicherweise bei der mangelnden Durchmischung der Suspension im Kolben während der Heizphase und der Abweichung von der in der Norm angegebenen Einwaage von 10 g Boden. Außerdem spielen die Ermittlung und Berücksichtigung einer Wiederfindungsrate für die Apparatur und die Herstellung der Kalibrierlösungen für die Cyanidbestimmung für die Richtigkeit der Ergebnisse eine große Rolle.

Für das leicht freisetzbare Cyanid traten beim Ringversuch extrem hohe Vergleichsvariationskoeffizienten zwischen 70 % und 91 % auf. Es zeigte sich, dass bei diesem verfahrensdefinierten Parameter selbst geringfügige Abweichungen von den

Vorgaben gravierend Auswirkungen auf das Ergebnis haben können. Deshalb musste die Vorschrift für die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid im Hinblick auf eine bessere Routinetauglichkeit erneut überarbeitet werden.

Durch Versuche mit mehreren Böden konnte gezeigt werden, dass die Kapazität des zu verwendenden Puffers bei Böden, die selbst eine alkalische Reaktion zeigen, zur Einstellung des vorgegebenen pH-Wertes von 4 nicht ausreicht. Im Anhang zur Norm wird deshalb jetzt auf die Erhöhung der Pufferkonzentration und des Puffervolumens hingewiesen.

Im Rahmen des Vorhabens wurde ein Säulenverfahren zur Elution anorganischer Schadstoffe aus Bodenproben mit destilliertem Wasser unter Kreislaufbedingung entwickelt. Versuche mit einem Rieselfeldboden ergaben, dass die Elementkonzentrationen in den Eluat bei einer Elutionsdauer von 24 h unabhängig von der Flussrate (1 ml/min, 3 ml/min bzw. 6 ml/min) sind. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich in allen Fällen ein Gleichgewicht zwischen dem Elementgehalt im Boden und der Konzentration im Eluat eingestellt hat. Eine Verkürzung der Elutionszeit auf 3 h bzw. 6 h führt dagegen vor allem bei weniger mobilen Elementen, wie z.B. Cr(III), zu Minderbefunden.

Die Ergebnisse des Säulenelutionsverfahrens wurden mit den Resultaten der Normverfahren DIN 19730 und DIN 38414-S4, aber auch mit den Konzentrationen im Bodensättigungsextrakt nach BBodSchV verglichen. Die Untersuchungen mit dem Rieselfeldboden zeigten, dass die Konzentrationen der Spurenelemente im Säuleneluat recht gut mit denen im Bodensättigungsextrakt übereinstimmen, während nach den beiden anderen Verfahren andere Werte ermittelt wurden.

Da die BBodSchV den Bodensättigungsextrakt als Bezugspunkt fest schreibt, ist das entwickelte Säulenelutionsverfahren unter Kreislaufbedingungen (Flussrate 6 ml/min, Elutionsdauer 24 h) aufgrund der Gleichwertigkeit der Ergebnisse möglicherweise ebenfalls zur Abschätzung der Elementkonzentrationen im Bodensickerwasser geeignet. Inwieweit dies auch für andere Böden zutrifft, muss durch weitere Vergleichsuntersuchungen mit möglichst unterschiedlichen Bodenmaterialien belegt werden.

7 **Literatur (zu Teil I)**

1. Gesetz zum Schutz des Bodens (BBodSchG) vom 17. März 1998.
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 16, S. 502 - 510,
ausgegeben zu Bonn am 24. März 1998; in Kraft seit 1. März 1999
2. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999.
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 36, S. 1554 - 1582,
ausgegeben zu Bonn am 16. Juli 1999; in Kraft seit 17. Juli 1999
3. DIN 38406-22, März 1988: Wasserbeschaffenheit - Kationen (Gruppe E), Teil 22:
Bestimmung der 33 Elemente Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe,
K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn und Zr durch
Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (E 22)
4. DIN 19734, Januar 1999: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Chrom(VI) in
phosphatgepufferten Lösungen
5. DIN 38405-24, Mai 1987: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-
und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D), Teil 24: Photometrische
Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24)
6. EPA-Method 3060A, Revision 1, Dezember 1996: Alkaline digestion for
hexavalent chromium
7. E DIN ISO 11262, Juni 1994: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cyaniden
8. DIN 38414-4, Oktober 1984: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-
und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S);
Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4)
9. DIN 19730, Juni 1997: Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen
mit Ammoniumnitratlösung
10. DIN V 19735, Vornorm, Februar 1999: Bodenbeschaffenheit – Ableitung von
Konzentrationen im Bodenwasser aus ammoniumnitratextrahierbaren Gehalten
oder Eluatgehalten

11. DIN EN ISO 11885 (1998)
„Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie“; Stand: April 1998
12. Thompson M., Walsh J.N.: A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. (1983), Blackie & Sons Ltd.; Glasgow, London
13. Boumans P.W.J.M. (Editor): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 1: Methodology, Instrumentation and Performance. (1987), John Wiley & Sons; New York, Chichester
14. Blades M.W., Horlick G.: Interference from easily ionizable element matrices in inductively coupled plasma emission spectrometry – a spatial study. Spectrochim. Acta, 36B (1981) 9, 881 – 900
15. Thompson M., Ramsey M.H.: Matrix effects due to calcium in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: Their nature, source and remedy. Analyst, 110 (1985), 1413 - 1422
16. Kovacic N., Budic B., Hudnik V.: Matrix effects from magnesium and lithium in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. J. Anal. At. Spectrom., 4 (1989), 33 – 37
17. Tripkovic M.R., Holclajtner-Antunovic I.D.: Study of matrix effects of easily and non-easily ionizable elements in an inductively coupled argon plasma. J. Anal. At. Spectrom., 8 (1993), 349 – 357
18. Brenner I.B., Zander A.T.: Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review. Spectrochim. Acta, Part B, 55 (2000), 1195 – 1240
19. Dubuisson C., Poussel E., Mermet J.-M.: Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects. J. Anal. At. Spectrom., 12 (1997), 281 – 286
20. Ivaldi J.C., Tyson J.F.: Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry. Spectrochim. Acta, 50B (1995), 1207 – 1226
21. DIN ISO 11466, Juni 1997: Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente

22. 2. Novelle der Verordnung zur Klärschlammabfuhr in der Landwirtschaft (Klärschlammverordnung) (AbfKlärV) vom 15. April 1992. Bundesgesetzblatt, Teil 1, S. 912 - 934, Anlage 1
23. Todoli J.-L., Mermet J.-M.: Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction.
Spectrochim. Acta, 54B (1999) , 895 – 929
24. Marichy M., Mermet M., Mermet J.-M.: Some effects of low acid concentrations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.
Spectrochim. Acta, 45B (1990), 11, 1195 – 1201
25. Fernandez A., Murillo M., Carrion N., Mermet J.-M.: Influence of operating conditions on the effect of acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. J. Anal. At. Spectrom., 9 (1994), 217 - 221
26. Greenfield S., McGeachin H. McD., Smith P.B.: Nebulization effects with acid solutions in I.C.P. spectrometry. Anal. Chim. Acta, 84 (1976), 67 – 78
27. Schramel P., Ovcar - Pavlu J.: Abhängigkeit des Messsignals von der Säurekonzentration der Probe bei der ICP-Emissionsspektralanalyse.
Fres. Z. Anal. Chem., 298 (1979), 28 – 31
28. Chudinov E.G., Ostroukhova I.I., Varvanina G.V.: Acid effects in ICP-AES.
Fres. Z. Anal. Chem., 335 (1989), 25 – 33
29. Carre M., Lebas K., Marichy M., Mermet M., Poussel E., Mermet J.-M.: Influence of the sample introduction system on acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.
Spectrochim. Acta, 50B (1995), 4 - 7, 271 – 283
30. Todoli J.-L., Mermet J.-M., Canals A., Hernandis V.: Acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with different nebulizers operated at very low sample consumption rates. J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998), 55 - 62
31. Maestre S., Mora J., Todoli J.-L., Canals A.: Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. J. Anal. At. Spectrom., 14 (1999), 61 – 67

32. Harrison G.R.(Editor): Massachusetts Institut of Technology: Wavelength Tables with Intensities in Arc, Spark or Discharge Tube. (1969), The M.I.T. Press; Cambridge, Massachusetts, London
33. Boumans P.W.J.M.: Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasmas Atomic Emission Spectrometry. Vol. 1 + 2 (1980), Pergamon Press; Oxford, New York, Toronto
34. Daskalova N., Boevski J.V.: Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 54B (1999), 1099 – 1122
35. Bericht zum 3. BAM-Ringversuch „Altlasten“: Organochlorpestizide im Boden, Elementverunreinigungen im Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (1998)
36. Marktübersicht Analytische Atomspektrometrie: *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 42 (1994), Nr. 3, M 13 – M 23
37. Marktübersicht Atomspektrometrie: *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 46 (1998), Supplement, S 107 – S 111
38. Blades M.W., Horlick G.: The vertical spatial characteristics of analyte emission in the inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, 36B (1981), 9, 861 – 880
39. Budic B., Hudnik V.: Matrix effects of potassium chloride and phosphoric acid in argon inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994), 53 – 57
40. Maessen F.J.M.J., Balke J., de Boer J.L.M.: Preservation of accuracy and precision in the analytical practice of low power ICP-AES. *Spectrochim. Acta*, 37B (1982), 6, 517 – 526
41. Brenner I.B., Zischka M., Maichin B., Knapp G.: Ca and Na interference effects in axially viewed ICP using low and high aerosol loadings. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998), 1257 – 1264
42. Montaser A., Golightly D.W.(Editors): Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry. (1987), VCH, New York

43. Barnes R.M., Mahanti H.S.: Analysis of bauxite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.
Spectrochim. Acta, 38B (1983), 1 - 2, 193 – 197
44. US - EPA Method 6010: Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Stand: Revision 0, September 1986
45. Canals A., Wagner J., Browner R.F., Hernandis V.: Empirical model for estimating drop size distribution of aerosols generated by inductively coupled plasma nebulizers. Spectrochim. Acta, 43B (1988), 9 - 11, 1321 – 1335
46. Dubuisson C., Poussel E., Mermet J.-M., Todoli J.-L.: Comparison of the effect of acetic acid with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions.
J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998), 63 - 67
47. Scheffer F., Schachtschabe P.(Hrsg.): Lehrbuch der Bodenkunde.
13. Auflage (1992); Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
48. James B.R., Bartlett R.J.: Behavior of chromium in soils.V. Fate of organically complexed chromium(III) added to soil. J. Environ. Qual. 12 (1983) 2, 169 – 172
49. James B.R., Bartlett R.J.: Behavior of chromium in Soils: VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation.
J. Environ. Qual. 12 (1983) 2, 173 – 176
50. Eary L.E., Rai D.: Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions.
Soil Sci. Am. J. 55 (1991) 3, 676 – 683
51. Wittbrodt P.R., Palmer C.D.: Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic Acid. Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1, 2255 - 263
52. Rüdell H., Hammel W., Wenzel A.: Verteilung und Wirkung von Cr(VI) am Beispiel unterschiedlich belasteter Böden. UBA-Texte 20/01,
Umweltbundesamt (2001)
53. Wittbrodt P.R., Palmer C.D.: Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes and Fe(III) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances. Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 8, 2470 – 2477

54. ISO DIS 11262, December 1998: Soil quality – Determination of cyanide
55. Bericht zum 5. BAM-Ringversuch „Altlasten“: Pentachlorphenol, AOX, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Cyanide im Boden, Mineralölkohlenwasserstoffe im Baustoff. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (2000)
56. van der Veen A.M.H., Nater D.A.G.: Sample preparation from bulk samples: an overview. Fuel Processing Technology, 36 (1993), 1 - 7
57. DIN ISO 10694, August 1996: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse)
58. DIN ISO 10390, Mai 1997: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes
59. DIN ISO 11465, Dezember 1996: Bodenbeschaffenheit- Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehaltes auf Grundlage der Masse
60. Method Investigation of ISO/DIS 11262 Cyanide in Soil – Interlaboratory Comparison, Final statistical report. VKI, Denmark, March 2000
61. Bielert U., Heinrichs H., Becker K.-W.: Validierung von Boden-Eluatgehalten zur Prognose von Inhaltsstoffen des Boden-Sickerwassers für das untergesetzliche Regelwerk / BBodSchV. UBA-Texte 86/99, Umweltbundesamt (1999)
62. DIN V 19736, Vornorm, Oktober 1998: Bodenbeschaffenheit- Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser
63. Kratz W.: in: Landesumweltamt Brandenburg: Rieselfelder Brandenburg – Berlin. Studien und Tagungsberichte, Band 9 (1995)
64. DIN 38414-3, November 1985: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (S 3)
65. Cambier P.: Contamination of soils by heavy metals and other trace elements: a chemical perspective. Analysis, 22 (1994), 2, M 21 – M 24
66. Alloway B.J. (Hrsg.): Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Weinheim, New York, An Imprint of Chapman & Hall, Glasgow; (1995) second edition

67. Fischer W.R. Cram S., Lühr C., Böhm B.: in: Renger M., Alaily F., Wessolek G. (Hrsg.): Bodenökologie und Bodengenese, Tagungsband Mobilität und Wirkung von Schadstoffen in urbanen Böden. Heft 26 (1998), 23 – 29, TU Berlin, Selbstverlag
68. Bericht zum 6. BAM-Ringversuch „Altlasten“: Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden, Elementverunreinigungen im Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (2000)
69. Hoffmann C., Renger M.: in: Renger M., Alaily F., Wessolek G. (Hrsg.): Bodenökologie und Bodengenese, Tagungsband Mobilität und Wirkung von Schadstoffen in urbanen Böden. Heft 26 (1998), 30 – 39, TU Berlin, Selbstverlag
70. Utermann J., Gäbler H.-E., Hindel R., Kues J., Mederer J., Pluquet E.: Schwermetalle im Bodenwasser – ein Vergleich von drei Extraktionsverfahren. Z. angew. Geol., 44 (1998), 4. 204 – 209
71. Lichtfuss R.: Ringversuch „Bodensättigungsextrakt 1999“, Methodentest zur Vornorm DIN V 19735 „Bodenbeschaffenheit – Ableitung von Elementkonzentrationen im Bodenwasser aus ammoniumnitratextrahierbaren Gehalten und Eluatgehalten“. Forschungsbericht FKZ 298 74 248, Umweltbehörde Hamburg (1999)

Teil II: Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung organischer Schadstoffe

Im Rahmen dieses Projektes wurden vier Schadstoffgruppen aus dem Bereich der organischen Parameter für die Evaluierung von Verfahren zur Bodenuntersuchung lt. BBodSchV ausgewählt. Dazu gehörten die Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die Polychlorierten Biphenyle (PCB), die Organochlorpestizide (OCP) und Pentachlorphenol (PCP).

1 Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

1.1 Aufgabenstellung

Die Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)¹ enthält in Anhang 1 vier Analysenverfahren zur PAK-Bestimmung (16 EPA-PAK). Ziel und Aufgabe des PAK-Teilprojektes war es, eine Evaluierung dieser in der BBodSchV genannten PAK-Verfahren durchzuführen. Dazu sollten sowohl Laborvergleichsuntersuchungen als auch Ergebnisse aus Ringversuchen beitragen. Neben den Kenngrößen Richtigkeit und Präzision – den Hauptmerkmalen für die Vergleichbarkeit der Verfahren – spielten bei der Bewertung auch Punkte wie Zeit- und Kostenaufwand, Durchführbarkeit und Robustheit der Verfahren eine Rolle.

Den Schwerpunkt der Arbeiten bildete ein systematischer Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren in Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit.

1.2 Material und Methoden zur Verfahrensevaluierung

1.2.1 Methoden

Die zu evaluierenden PAK-Verfahren lt. BBodSchV (Anhang 1, Tab.5) sind in der folgenden Tabelle mit ihren wesentlichen Merkmalen zusammengefasst.

Tabelle 1: PAK-Verfahren zur Bodenuntersuchung lt. BBodSchV (Anhang 1)

Verfahren	Extraktionsverfahren		Clean-up	Messung, (Bestimmungsgrenze)	Kalibrierung
	Extraktionsmittel	Extraktionsmethode			
Merkblatt Nr.1 des LUA-NRW, 1994, *) ²	Toluol	Soxhlet bzw. Ultraschall	fakultativ: über Kieselgel, Florisil oder Aluminiumoxid	GC-MS, (≥ 0,05 mg/kg je Einzelverbindung)	Externe(r) od. interne(r) Standard(s)
	Tetrahydrofuran oder Acetonitril	Ultraschall (1h, 40°C)	fakultativ: über Benzolsulfonsäure modifizierte Kieselgel-Kartusche	HPLC-UV/F, (≥ 0,05 mg/kg je Einzelverbindung)	Externer Standard
ISO 13877, 1998, ³	geringe Kontamination: Aceton/Petrolether,	Schütteln (0,5h)	Na ₂ SO ₄ , Aluminiumoxid (11% H ₂ O), Kuderna-Danish	HPLC-UV/F (≥ 0,01 mg/kg je Einzelverbindung)	
	hohe Kontamination: Toluol bzw. Hexan, Cyclohexan, Acetonitril	Soxhlet bzw. Ultraschall	kein clean-up		
Handbuch Altlasten Bd.7, LfU Hessen, 1998, ⁴	Wasser/Aceton/Petrolether + NaCl	Schütteln (6-16h)	Na ₂ SO ₄ , Kuderna-Danish, evtl. umlösen fakultativ: über Kieselgel (5% H ₂ O)	HPLC-UV/F, GC-MS	Externer Standard
VDLUFA, Methodenbuch VII, 1998, ⁵	Wasser/Aceton/Petrolether + NaCl	Schütteln (16h)	Na ₂ SO ₄ , Kuderna-Danish, über Kieselgel (10% H ₂ O)	HPLC-UV/F, GC-FID, GC-MS	Interne(r) Standard(s)
ISO/TC190/SC3/WG6, ISO/WD 18287, 2000, **), ⁶	Methode A: Aceton/Petrolether,	Schütteln (6-16h) bzw. Ultraschall, Mikrowelle, ASE	Na ₂ SO ₄ , Kuderna-Danish, fakultativ: über Kieselgel (10% H ₂ O)	GC-MS	Interne(r) Standard(s)
	Methode B: Wasser/Aceton/Petrolether + NaCl,	Schütteln (6-16h)			

*) empfohlenes Verfahren lt. BBodSchV; **) nicht aufgeführt in BBodSchV

Für den systematischen Vergleich der zu bewertenden Analysenverfahren wurden die Verfahrensschritte Extraktion, clean-up und Messung einzeln betrachtet. Diese Herangehensweise wurde bevorzugt, da auf diese Art die Ursachen möglicher Verfahrensunterschiede besser erkannt und den Verfahrensschritten zugeordnet werden können.

Vergleich der Extraktionsmethoden

Jede zu bewertende Extraktionsmethode wurde mit jeweils drei bzw. vier verschiedenen Extraktionsmitteln durchgeführt (Tab. 2). Durch dieses, über die Anforderungen der BBodSchV hinausgehende systematische Vergleichsverfahren, werden Aussagen sowohl über optimale Extraktionsmethoden als auch Extraktionsmittel möglich.

Tabelle 2: Verwendete Extraktionsmittel und -methoden

Extraktionsmittel	Ultraschall	Soxhlet	ASE	Schütteln
Toluol	+	+	+	+
Acetonitril	+	+	+	+
Aceton/Petrolether (2:1)	+	+	+	+
Aceton/Petrolether/Wasser/NaCl	-	-	-	+

Die gewählten Extraktionsbedingungen orientierten sich an den BBodSchV-Methoden:

Ultraschall: 1 Stunde, 40°C

Soxhlet: 7 Stunden (ca. 80 Zyklen)

ASE: 125°C, 140 bar, 5 Minuten statische Phase, 2 Zyklen

Schütteln-1: 30 Minuten: Toluol, Acetonitril, Aceton/Petrolether (2:1)

Schütteln-2: 16 Stunden: Aceton/Petrolether/Wasser/NaCl

Die im Rahmen der Extraktionsuntersuchungen gewonnenen Bodenextrakte wurden ohne weiteres clean-up mittels GC-MS (mit internem Standard) gemessen.

Vergleich der clean-up-Methoden

Eine Übersicht über die clean-up-Methoden, die innerhalb der PAK-Verfahren lt. BBodSchV existieren, ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht über die clean-up-Methoden der PAK-Verfahren lt. BBodSchV

Verfahren	Extrakt in	Extraktvol. auf Säule	Adsorbens	Adsorbensmenge	Säulenkon-ditionierung	Elutionsmittel	Elutionsvol.
Merkblatt Nr.1, LUA	Acetonitril	1 ml	Benzolsulfonsäure mod. Kieselgel	0,5 g	ca. 5 ml	Acetonitril	5 ml
ISO 13877	Petrolether	1 ml	Alox (11% H_2O)	2 g	Keine	Petrolether	8 ml
VDLUFA	PE/ CH_2Cl_2 (4:1)	1 ml	Kieselgel (10% H_2O)	10 g	20 ml	PE/ CH_2Cl_2 (4:1)	100 ml
Merkblatt Nr.1, LUA	Toluol	50 ml	Florisil (0% H_2O)	1 g	20 ml	Toluol	5 ml

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, werden für den Probenreinigungsschritt verschiedene polare Adsorbentien unterschiedlicher Aktivität mit unterschiedlichen chromatographischen Bedingungen verwendet. Hinzu kommen die in den Verfahren teilweise zulässigen „Alternativ“-Adsorbentien - so kann lt. Merkblätter Nr.1 (LUA) anstelle von wasserfreiem Florisil auch Kieselgel oder Aluminiumoxid verwendet werden.

Für die Überprüfung der clean-up-Methoden auf systematische Fehler wurden Extrakte von Boden 1 verwendet. Den Extrakten wurden vor dem clean-up die internen PAK-Isotopenstandards zugesetzt. Die Messungen der gereinigten Extrakte erfolgten mittels GC-MS. In die Vergleichsuntersuchungen einbezogen wurden die Adsorbentien Aluminiumoxid, Kieselgel und Florisil mit jeweils 0% und 10% Wassergehalt.

Vergleich der Messmethoden

Entsprechend der BBodSchV werden für die PAK-Bestimmung grundsätzlich zwei Messmethoden eingesetzt: GC-MS (meist mit internem Standard) und HPLC mit Fluoreszenzdetektion (mit und ohne internem Standard) (vgl. Tab.1).

Ein Vergleich beider Messmethoden wurde an Versuchsboden 1 (Tab.4) durchgeführt. Dazu wurden ausschließlich die Acetonitril-Extrakte verwendet, da diese sowohl direkt mit GC-MS als auch mit HPLC-F gemessen werden konnten. Dadurch konnten Beiträge

zur Ergebnisunsicherheit vermieden werden, die nicht direkt mit der Messmethode in Zusammenhang stehen (z.B. Umlösen der Extrakte).

1.2.2 Material

Versuchsböden

Für die Evaluierung der BBodSchV-Verfahren im Rahmen der Laborvergleichsuntersuchungen wurden drei Versuchsböden ausgewählt, die in Tabelle 4 charakterisiert sind.

Tabelle 4: Physikalisch-chemische Charakterisierung der drei Versuchsböden

Charakteristik	Boden 1	Boden 2	Boden 3
Herkunft	Ehemaliger Gaswerksstandort	Ehemaliger Gaswerksstandort	Blumenerde (Supermarkt)
Korngröße [μm]	250 –500	250 - 500	< 125
pH-Wert	7,6	7,1	5,5 – 6,5
Trockensubstanz [%]	98,6	99,0	86,3
TOC [%]	1,3	1,9	36,3
C [%]	1,5	2,3	38,4
H [%]	0,2	0,2	5,3
N [%]	n.n.	n.n.	2,7
Bemerkungen	PAK-belastet, cyanidhaltig,	PAK-belastet	PAK-unbelastet, Torfprodukt, Gemisch aus wenig und stark zersetztem Hochmoortorf

Die Versuchsböden 1 und 2 stammen von Beprobungen an Standorten ehemaliger Gaswerke in der Region Berlin-Brandenburg. Die Böden wurden bis zur Massekonstanz luftgetrocknet und anschließend siebfraktioniert. Für die PAK-Untersuchungen wurde die Korngrößenfraktion 250-500 μm verwendet, nachdem die Böden am Rhönradmischer 6 Stunden homogenisiert wurden.

Als 3. Versuchsboden wurde ein Material ausgewählt, das über einen sehr hohen organischen Kohlenstoff-Anteil verfügt. Dieses käuflich erworbene Bodenmaterial

(Blumenerde) besaß einen ursprünglichen Feuchtegehalt von ca. 64 %. Die schonende Lufttrocknung über einen Zeitraum von ca. 2 Monaten verringerte den Feuchtegehalt auf ca. 13 %. Dieser vorgetrocknete Boden, der PAK-unbelastet war, wurde mit einem PAK-haltigen Teerwerksboden-Extrakt versetzt. Nach der PAK-Dotierung (dotierter PAK-Gehalt: 280 mg/kg) wurde der Boden zwecks Gleichgewichtseinstellung 3 Monate bei Raumtemperatur trocken gelagert. Im Anschluss daran erfolgte die Homogenisierung des Bodens. Die Lagerung der drei Versuchsböden erfolgte dunkel bei 4°C.

Geräte

Extraktionsapparaturen:

Ultraschallbad Modell Sonorex RK 3570 (Fa. Bandelin), Schüttelmaschine Modell 3018 (Fa. GFL), ASETM 200 (Fa. Dionex), Soxhlet (30ml Aufsatz)

Säulenelutionsapparatur: Behrotest (Fa. Behr) mit 4-Kanal-Peristaltikpumpe, 4 parallele Elutionssäulen (16cm x 6cm ID) bzw. (32cm x 6cm ID)

Messgeräte:

GC-MS: Gaschromatograph HP 5890plus, Massenspektrometer GCQ (Fa. Finnigan)

Säule: BPX-5 (30m x 0,25mm; 0,25µm Film), Inj.: 2µl splitless;

Temp.-prog.: 60°C(4min)---30°C/min---120°C(0min)---°C/min---330°C(1min);

Trärgas He (5.0) 0,8 ml/min const. flow

MS: scan m/z 120 – 300 (Ion trap)

HPLC (Fa. Gynkoteck) mit Autosampler, Degaser und Säulenofen:

Säule: UltraSep ES PAH, 5 µm, 125x2 mm (Fa. SEPSERV); mobile Phase: Methanol-Wasser-Gradient, Flussrate: 0,25 ml/min, Ofentemp.: 25°C, Detektion: programmierter Fluoreszenz- und Diodenarray-Detektor

Chemikalien

Alle verwendeten organischen Lösungsmittel (Toluol, Acetonitril, Aceton, Petrolether) entsprachen der Reinheit „zur organischen Rückstandsanalyse“.

Für die GC-MS-Untersuchungen wurden PAK-Stammlösungen (in Toluol) aus PAK-Festsubstanzen (Fa. Promochem) hergestellt. Als interne Standards wurden die 16 perdeutierten EPA-PAK verwendet, deren Stammlösungen ebenfalls aus Festsubstanzen angesetzt wurden.

Für die HPLC-Messungen wurde als Kalibriersubstanz die zertifizierte EPA-PAK-Standardlösung 1647d (NIST) verwendet.

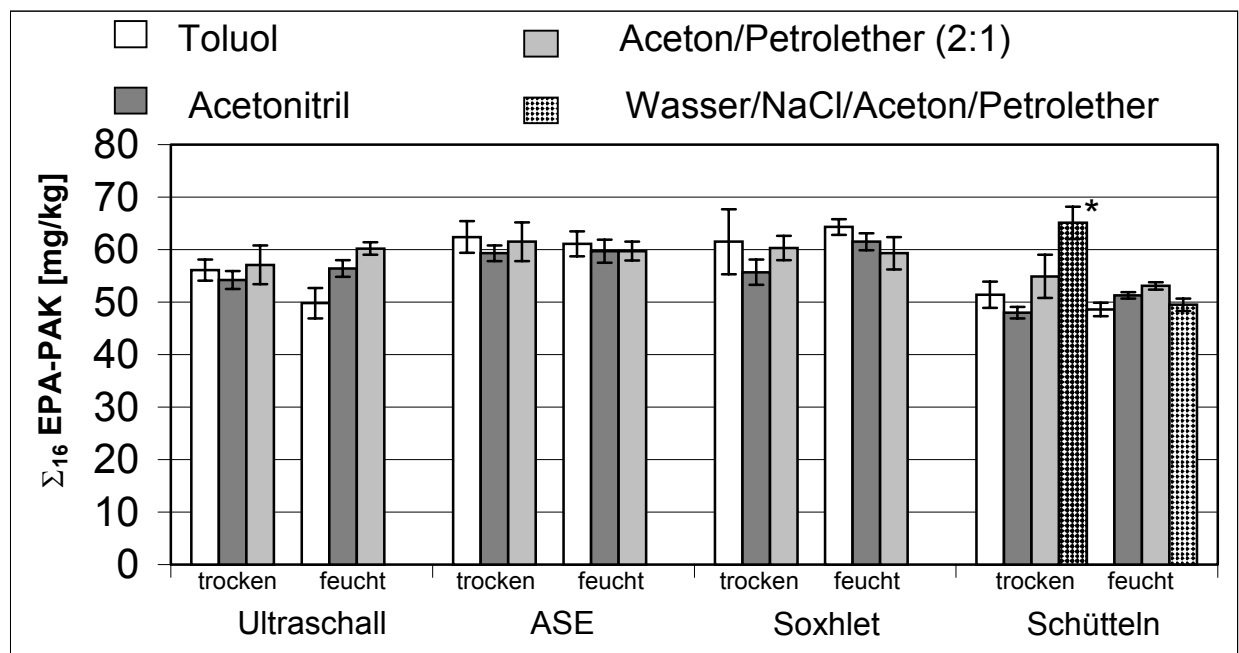
1.3 Ergebnisse der Untersuchungen zur Verfahrensevaluierung

1.3.1 Extraktion

Für den Vergleich unterschiedlicher Extraktionsmethoden ist es notwendig, die nachfolgenden Verfahrensschritte (clean-up, Messung) für alle Proben identisch zu handhaben, damit zusätzliche Fehlerquellen vermieden werden. Für die drei innerhalb des Projektes untersuchten Böden wurde bei den Extraktionsuntersuchungen auf ein clean-up verzichtet. Alle Messungen wurden mittels GC-MS durchgeführt. Ein zusätzlicher Arbeitsschritt ergab sich lediglich bei den Aceton/Petrolether-Extraktionsgemischen, die zum Zwecke der Entfernung des Acetons mit Wasser ausgeschüttelt wurden.

Neben der Untersuchung von eventuellen Matrixabhängigkeiten der Extraktionsmethoden (Boden 1, 2 und 3) wurde zusätzlich der Einfluss des Feuchtegehaltes betrachtet (Boden 1). Ausgehend von luftgetrockneten, abgelagerten Bodenmaterialien wurde Boden 1 nachträglich auf einen Feuchtegehalt von 5 % eingestellt. Ein höherer Feuchtegehalt war nicht möglich, da ansonsten die Rieselfähigkeit und damit die Homogenisierbarkeit des Bodens beeinträchtigt worden wäre. Als besonders gut wasseraufnahmefähig erwies sich der TOC-reiche Boden 3, der für einen zusätzlichen Extraktionsversuch auf einen Feuchtegehalt von 48 % eingestellt wurde.

Die Ergebnisse des systematischen Extraktionsmethodenvergleiches sind in den Abbildungen 1, 2 und 3 graphisch dargestellt. Angegeben sind die Mittelwerte der Σ_{16} PAK-Gehalte der drei Versuchsböden zusammen mit den entsprechenden Standardabweichungen (2s), ermittelt aus jeweils 4 Einzelbestimmungen.



*) ohne internen Standard

Abbildung 1: Σ_{16} EPA-PAK-Gehalte von Boden 1 in Abhängigkeit von Extraktionsmittel, Extraktionsmethode und Feuchtegehalt des Bodens

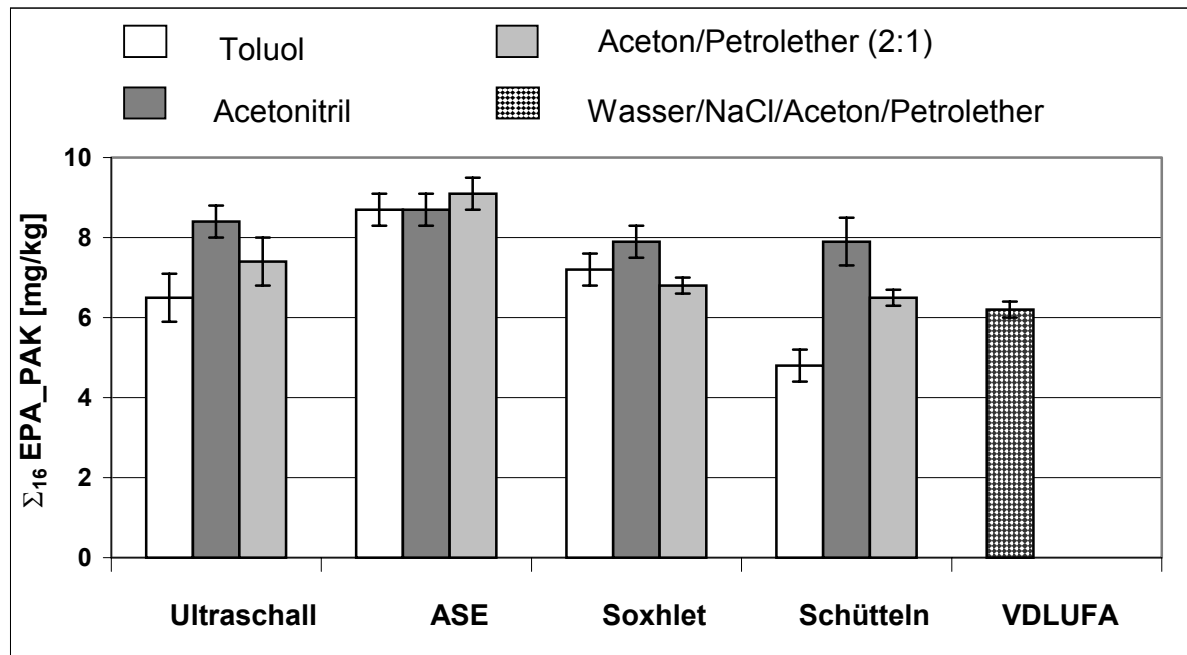


Abbildung 2: Σ_{16} EPA-PAK-Gehalte von Boden 2 in Abhängigkeit von Extraktionsmittel und Extraktionsmethode

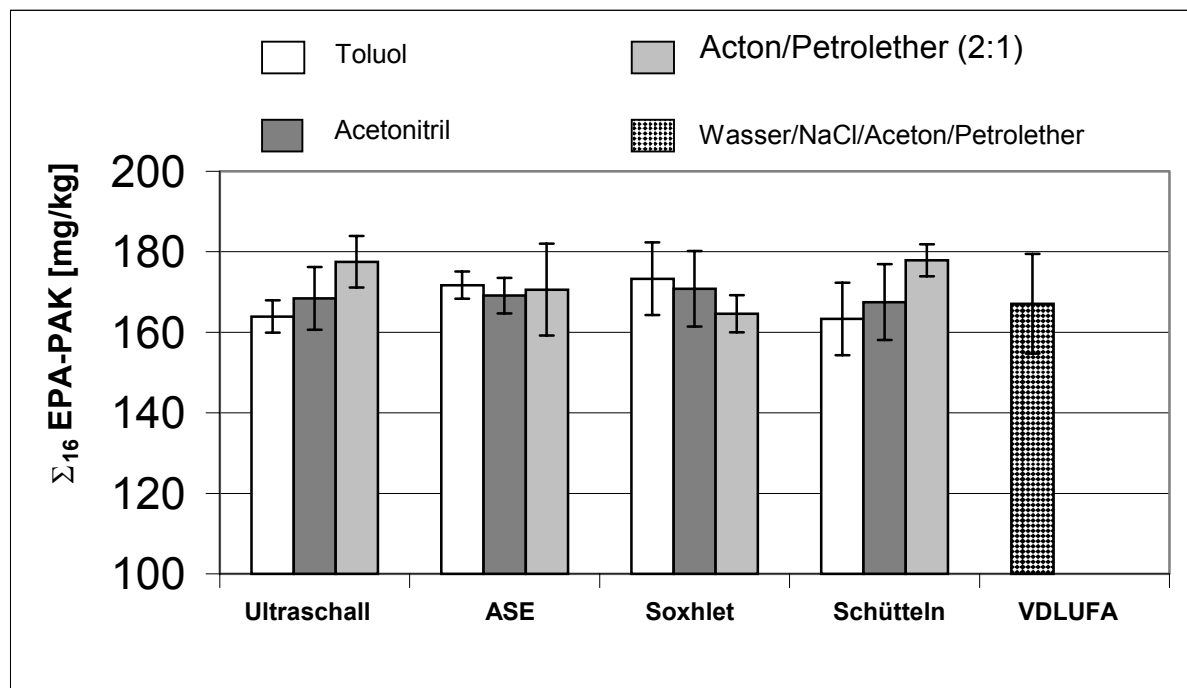


Abbildung 3: Σ_{16} EPA-PAK-Gehalte von Boden 3 (Blumenerde) in Abhängigkeit von Extraktionsmittel und Extraktionsmethode

Für die Bewertung der Methodenvergleichbarkeit wurde die Kombination Ultraschall/Toluol (Merkblatt Nr. 1, LUA) als (eine mögliche) Referenzmethode festgelegt. Bevor der Mittelwert-t-Test als statistisches Entscheidungskriterium der Methodenvergleichbarkeit herangezogen wurde, musste ein Varianzen-F-Test durchgeführt werden. Dieser zeigte keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Methodenstreuungen. Für den Mittelwert-t-Test wurden die Ergebnisse aus den Abb.1-3 zusammengefasst und als prozentuale Extraktionswiederfindung in Bezug auf die Referenzmethode (Ultraschall/Toluol) dargestellt (Abb.4).

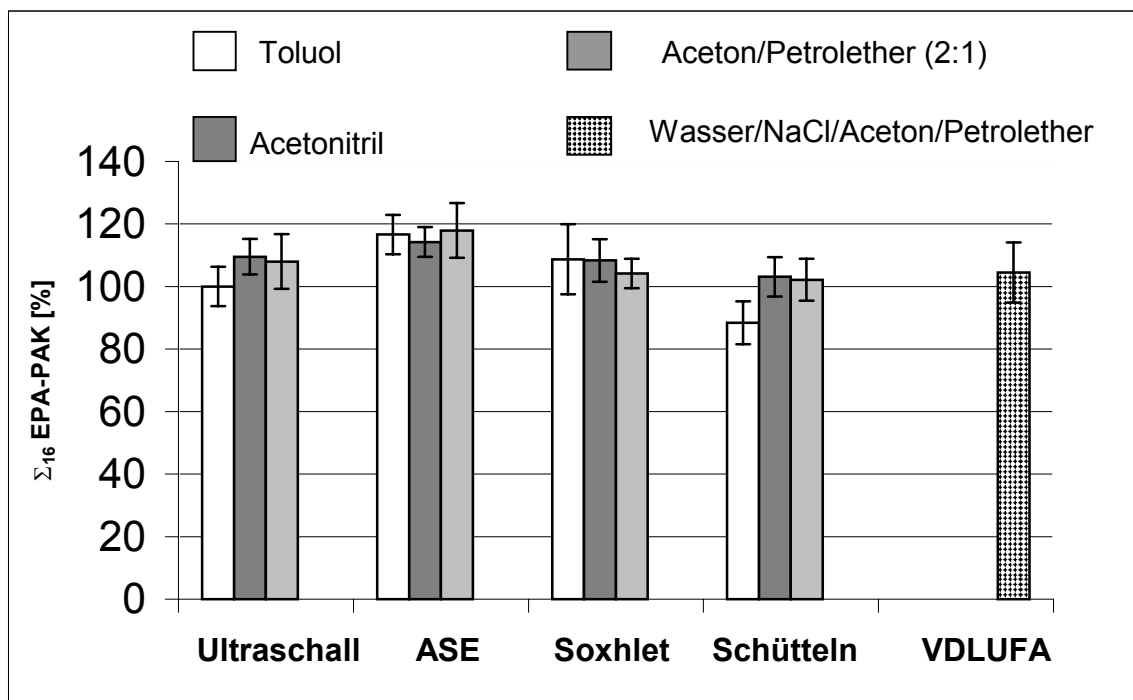


Abbildung 4: Gegenüberstellung der prozentualen PAK-Extraktionswiederfindung, gemittelt über Boden 1, 2 und 3. Als Referenzwert (100%) wurde Ultraschall/Toluol gewählt. Angegeben sind die zweifachen Standardabweichungen.

In Abhängigkeit vom Extraktionsmittel wurden für Ultraschall-, ASE-, Soxhlet- und Schüttelmethode die entsprechenden Prüfgrößen (PG) nach Gl.1 berechnet.

$$(Gl. 1) \quad PG = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad \bar{x}_1, \bar{x}_2: \text{ zu vergleichende Mittelwerte 1 und 2 } \\ N_1, N_2: \text{ Anzahl der Wiederholbestimmungen}$$

bei $N_1 = N_2 = N$ ergeben sich die Freiheitsgrade $f = 2 \cdot N - 2$ und somit:

$$(Gl. 2) \quad s_d = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{2}}$$

s_1^2, s_2^2 : Varianzen der Mittelwerte 1 und 2

Unter Berücksichtigung der statistischen Sicherheit (P) betragen die t-Tabellenwerte für die Freiheitsgrade f (f= 6, da N= 4):

t-Tabellenwert (P= 95 %): 2,447

t-Tabellenwert (P= 99 %): 3,707

t-Tabellenwert (P= 99,9 %): 5,959

Die Entscheidung, welche Art von Unterschied vorliegt, wird nach folgenden Regeln gefällt :

$PG \leq \text{Tabellenwert (95 \%)}$	dann 'zufälliger Unterschied'
$\text{Tabellenwert (95 \%)} < PG \leq \text{Tabellenwert (99 \%)}$	dann 'wahrscheinlicher Unterschied'
$\text{Tabellenwert (99 \%)} < PG \leq \text{Tabellenwert (99,9 \%)}$	dann 'signifikanter Unterschied'
$\text{Tabellenwert (99,9 \%)} < PG$	dann 'hochsignifikanter Unterschied'

Danach ergab der Extraktionsmethodenvergleich folgende Ergebnisse:

Tabelle 5: Mittelwert-t-Test zur Bewertung der verschiedenen Extraktionsmethoden.
Referenzmethode: Ultraschall/Toluol

Extraktionsmittel	Ultraschall	ASE	Soxhlet	Schütteln	VDLUFA
Toluol	Referenz	+++	+	++	
Acetonitril	++	+++	+	-	
Aceton/Petrolether	+	+++	-	-	
Aceton/Petrolether/NaCl/Wasser					-

(-) zufälliger Unterschied, (+) wahrscheinlicher Unterschied, (++) signifikanter Unterschied, (+++) hochsignifikanter Unterschied.

Dass die Bewertung der Methodenvergleichbarkeit stark von der festgelegten Referenzmethode abhängt, zeigt Tabelle 5 sehr deutlich. Hier wurde die Kombination Ultraschall/Aceton-Petrolether als Referenzmethode festgelegt.

Tabelle 6: Mittelwert-t-Test zur Bewertung der verschiedenen Extraktionsmethoden.
Referenzmethode: Ultraschall/Aceton/Petrolether

Extraktionsmittel	Ultraschall	ASE	Soxhlet	Schütteln	VDLUFA
Toluol	+	+	-	+++	
Acetonitril	-	+	-	-	
Aceton/Petrolether	Referenz	+	-	-	
Aceton/Petrolether/NaCl/Wasser					-

Werden die verschiedenen Extraktionsmethoden hinsichtlich ihres Arbeits-, Zeit- und Lösungsmittelaufwandes verglichen, so kann folgendes festgestellt werden:

Soxhlet- und VDLUFA-Schütteltechnik sind zeitaufwendige Extraktionsmethoden (Extraktionsdauer: mehrere Stunden), bei denen mit großen Mengen an Lösungsmitteln gearbeitet wird. Im Gegensatz dazu liefert die ASE in kurzer Zeit (ca. 15 Minuten) Extrakte, die mit einem geringen Lösungsmittelaufwand erzeugt werden. Ultraschall und Schüttelextraktion sind vom Arbeits- und Zeitaufwand vertretbar.

Die für die PAK-Extraktion möglichen Lösungsmittel lt. BBodSchV unterscheiden sich in ihrer Polarität und somit in ihrer Mischbarkeit mit Wasser. Das unpolarste der vorgesehenen Extraktionsmittel ist Toluol, welches mit Wasser nicht mischbar ist. Werden feuchte, nicht vorbehandelte Böden mit Toluol extrahiert, kann es zu Minderbefunden kommen (vgl. Abb. 1, Ultraschallextraktion). Bei den Kaltextraktionen US und Schütteln führten die Toluol-Extraktionen tendenziell zu geringeren Ergebnissen als mit den polarerer Lösungsmitteln (vgl. Abb.2 u. 3). Ein weiterer Nachteil des Extraktionsmittels Toluol ist sein gaschromatographisches Verhalten. Bei zu geringer Ofenstarttemperatur ($\leq 50^{\circ}\text{C}$) treten für die niedermolekularen PAK (bis Anthracen) Doppelpeaks auf. Erhöht man die Ofenstarttemperatur (60°C), so verringert sich die Auflösung, was bei Substanzpaaren wie z.B. Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen zu Integrationsproblemen führt.

Acetonitril zeigte ein zufriedenstellendes PAK-Extraktionsverhalten und führt aufgrund seiner Mischbarkeit mit Wasser nicht zu Benetzungsdefekten mit feuchten Bodenpartikeln. Außerdem können Acetonitril-Extrakte sowohl mittels HPLC als auch mittels GC-MS gemessen werden.

Das Extraktionsgemisch Aceton/Petrolether wird besonders bei feuchten Böden als geeignete Alternative zur chemischen Trocknung mit Natriumsulfat angesehen. Nach den vorliegenden Ergebnissen der Extraktionsversuche kann die lt. E DIN ISO 13877 vorgesehene Extraktionsprozedur (15 Minuten mit Aceton extrahieren, danach Petrolether-Zugabe und nochmals 15 Minuten extrahieren) vereinfacht werden, indem das Aceton/Petrolether-Gemisch zu Beginn zum Boden gegeben und dann 30 Minuten extrahiert wird. Die Extraktion eines Bodens mit 48 % Feuchte (Boden 3) zeigte, dass

die durch den hohen Wassergehalt erfolgte Phasentrennung während der Extraktion nicht nachteilig auf die PAK-Wiederfindung niederschlägt.

Die Extraktion mit einem Gemisch aus Wasser/Aceton/Petrolether/NaCl gemäß der VDLUFA- und Handbuch-Altlasten-Methoden ergibt einen mehrphasigen Extrakt, dessen obere organische Phase ein undefiniertes Volumen hat (theoretisch: 150 ml; praktisch: 135-140 ml). Wenn das Verfahren ohne internen Standard durchgeführt wird, wie es Altlasten-Handbuch Bd.7 vorsieht, dann entsteht allein durch die nachfolgende Aliquotierung des Extraktes ein systematischer Mehrbefund von ca. 10 % (vgl. Abb.1).

Bei der PAK-Bestimmung mittels GC-MS wird nach fast allen BBodSchV-Verfahren (außer Handbuch Altlasten Bd.7) mit internen deuterierten PAK-Standards gearbeitet, die auf den zu extrahierenden Boden gegeben werden. Diese Vorgehensweise verringert systematische und zufällige Verfahrensfehler, unter anderem auch die stets schwankende MS-Empfindlichkeit. Werden Bodenextrakte aufgrund hoher PAK-Konzentration jedoch nicht eingeeengt, müssten entsprechend größere Mengen an internen Standard auf den Boden gegeben werden. Das stellt bei Isotopenstandards ein erhebliches Kostenproblem dar.

Ein weiterer Aspekt ist die in der Methode (Altlasten-Handbuch Bd.7) gegebene Möglichkeit der direkten GC-Injektion des Aceton/Petrolether-Extraktes. Beim ersten Versuchsboden zeigte sich, dass eine direkte Injektion aufgrund der hohen PAK-Konzentration durchaus möglich ist. Jedoch werden durch Aceton erhebliche Anteile an polaren Bodenmatrix-Komponenten gelöst, die zur Verunreinigung des GC-Systems beitragen. Eine Abtrennung des Acetons (und somit auch organischer polarer Matrixkomponenten) durch Ausschütteln des Extraktes mit Wasser erscheint daher sehr sinnvoll. Diese Variante der Aufarbeitung von Aceton/Petrolether-Extrakten ist bei den Verfahren E DIN ISO 13877, VDLUFA-Methodenbuch VII und ISO/TC190/WD18287 mit unterschiedlichen Wassermengen vorgesehen und wurde auch bei den vorliegenden Extraktionsuntersuchungen angewendet.

1.3.2 Clean-up

Vorrangiges Ziel der Versuche war die Überprüfung der clean-up-Methoden lt. BBodSchV im Hinblick auf systematische Fehler. Diese könnten einerseits durch Wiederfindungsverluste von PAK-Komponenten und andererseits durch uneffektive Entfernung störender Begleitstoffe beim clean-up-Schritt hervorgerufen werden.

Die Ergebnisse der clean-up-Versuche, die entsprechend der Angaben in Tabelle 3 durchgeführt wurden, sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Messungen erfolgten über GC-MS unter Verwendung interner deuterierter PAK-Standards.

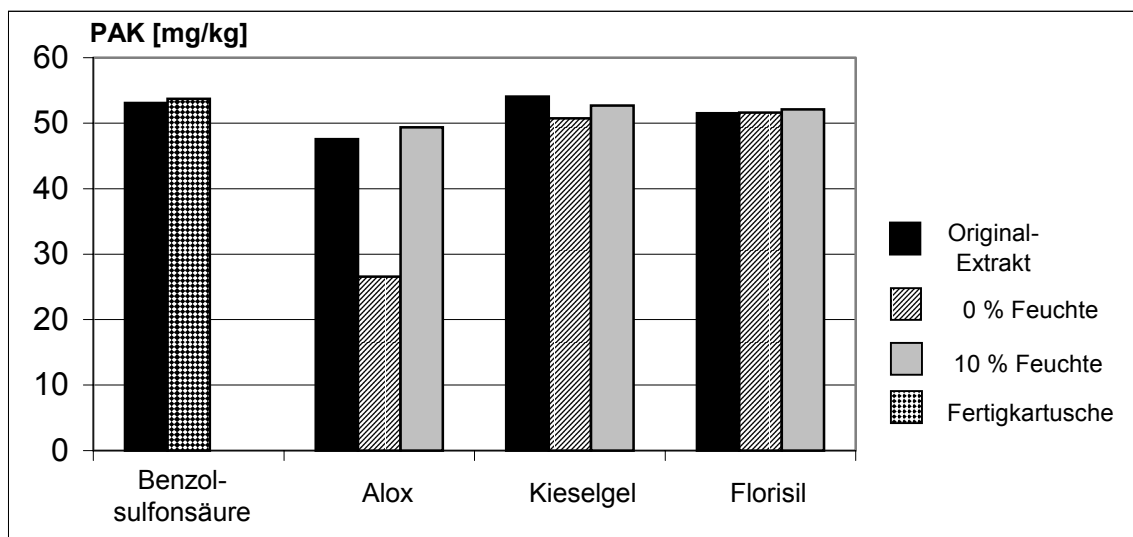


Abbildung 5: Ergebnisse der clean-up Untersuchungen an Versuchsboden 1

Die Ergebnisse in Abbildung 5 zeigen, dass bis auf die Reinigung mit Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I, 0% Wasser) keine Wiederfindungsverluste für PAK auftreten. Die Minderbefunde bei Alox(0%H₂O) werden durch die höhermolekularen PAK-Komponenten ab Benz[a]anthracen hervorgerufen. Für diese PAKs betrug die Wiederfindung 0%. Die niedermolekularen PAKs von Naphthalin bis Pyren zeigten hingegen Wiederfindungsraten von 100%.

Diese, mit internen deuterierten PAK-Isotopenstandards durchgeführten Versuche, spiegeln jedoch nicht die absoluten PAK-Wiederfindungsraten beim clean-up wider. Die absoluten PAK-Wiederfindungsraten sind mittels GC-MS nur mit einer hohen Unsicherheit bestimmbar, da die MS-Flächencounts mit relativ hohen Schwankungen

behaftet sind. Jedoch ist eine Abschätzung der absoluten PAK-Wiederfindungsraten möglich, die in Abbildung 6 dargestellt sind.

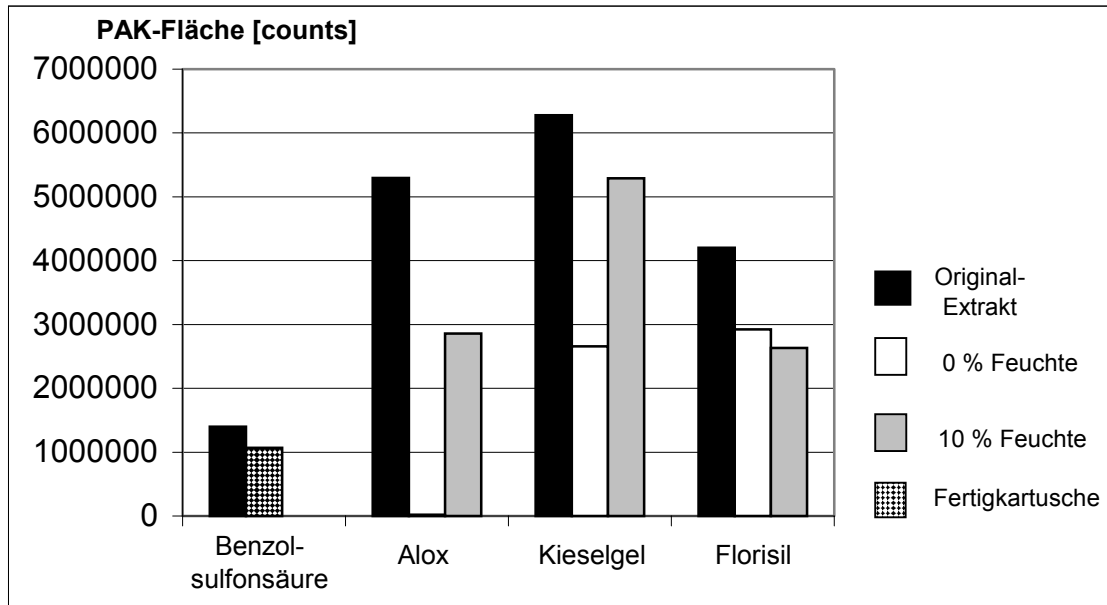


Abbildung 6: Abschätzungen der PAK-Wiederfindungen über die absoluten Peakflächen (ohne Berücksichtigung der internen Standards)

Aus Abbildung 6 sind die unterschiedlich hohen absoluten PAK-Wiederfindungsverluste beim clean-up erkennbar, wenn man die Flächencounts der Σ_{16} EPA-PAK zugrunde legt. Wird ein PAK-Analysenverfahren ohne internen Standard durchgeführt, wie z.B. bei der HPLC-F üblich, so können erhebliche Abweichungen der Analysenwerte ohne und mit clean-up auftreten. Besonders deutlich wird die Adsorptionskraft des aktiven Aluminiumoxids (0 % Wasser) beim clean-up. Hier beträgt die PAK-Wiederfindung beim clean-up ca. 0,4 % im Vergleich zum unbehandelten Extrakt.

In dem Maße, wie aktives Aluminiumoxid die PAKs adsorbiert, wurden auch andere organische Extrakt-Begleitstoffe von Boden 1 wie z.B. Indene, Furane, Thiophene, Imidazole adsorbiert. Die Hauptbegleitsubstanz Schwefel wurde nur teilweise aus dem Extrakt entfernt. Bei allen anderen clean-up-Methoden wurden keine signifikanten Reinigungseffekte der Extrakte beobachtet. Sind die Begleitstoffe den PAKs relativ

ähnlich (aromatische, wenig polare Substanzen), ist die Selektivität der verwendeten Adsorbentien für eine effektive Abtrennung der Begleitstoffe nicht ausreichend.

1.3.3 Analytische Bestimmung

Für die Vergleichsuntersuchungen der Messmethoden GC-MS und HPLC-F/UV wurden die Acetonitril-Extrakte von Boden 1 verwendet. Acetonitril bietet gegenüber den anderen benutzten Lösungsmitteln Toluol und (Aceton)/Petrolether die Möglichkeit der direkten Verwendung für GC-MS- und RP-HPLC-Messungen. Somit können Fehlerquellen durch eventuelles Umlösen vermieden werden.

Die Bodenproben wurden zunächst ohne deuterierte Isotopenstandards extrahiert. Für die HPLC konnten die Originalextrakte bzw. Verdünnungen davon verwendet werden, für die GC-MS wurden die Extrakte nachträglich mit einer Isotopen-Stammlösung der 16 EPA-PAK versetzt. Der Vergleich beider Bestimmungsmethoden ist in Abbildung 7 dargestellt.

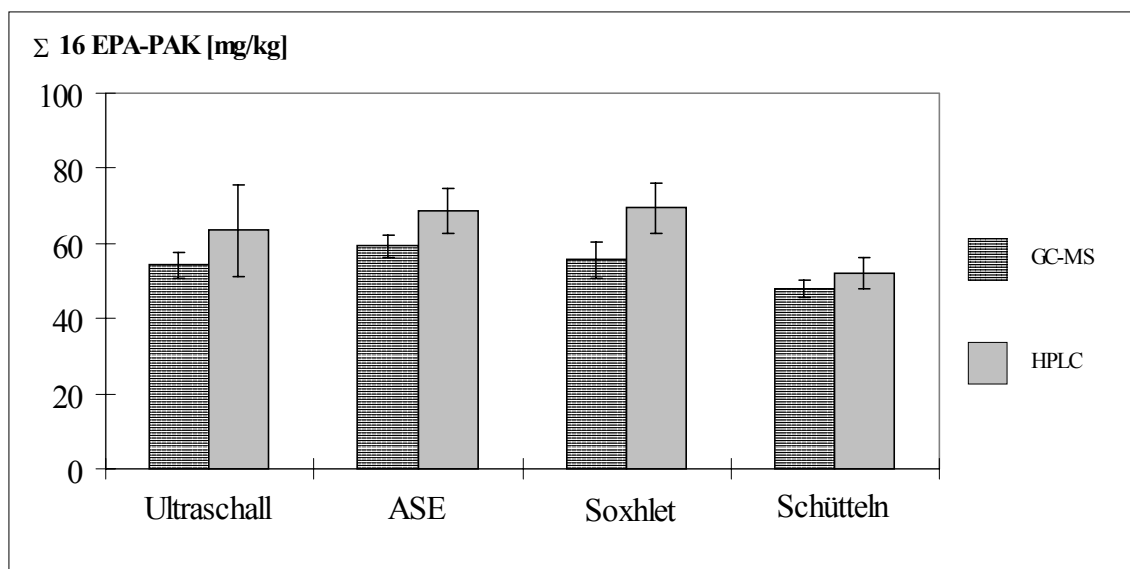


Abbildung 7: Vergleich von GC-MS und HPLC-F/UV-Bestimmung anhand der Acetonitril-Extrakte von Boden 1; Ergebnisse mit zweifacher Standardabweichung

Deutlich erkennbar sind die systematisch höheren Werte der HPLC- gegenüber der GC-MS-Bestimmung (5-20 %). Die größten Unterschiede (prozentual) wurden bei den

Verbindungen Acenaphthen, Benz[a]anthracen, Chrysen und Benzo[a]pyren verzeichnet. Eine mögliche Ursache der HPLC-Mehrfunde könnte sein, dass die im Boden enthaltenen alkylierten PAK teilweise miterfasst wurden. Ein Trennproblem bei der GC-Methode stellt lediglich das Isomerenpaar Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen dar.

Hinsichtlich der Messpräzisionen beider Methoden (HPLC, GC) können keine Unterschiede festgestellt werden. Anzumerken ist jedoch, dass für die GC-Messungen ein bzw. mehrere interne Standards (im Idealfall 16 EPA-Isotopen-PAK) notwendig sind. Für die HPLC-Methode kann eine der GC vergleichbare Präzision auch ohne interne Standards erreicht werden.

Die auf unterschiedlicher Grundlage basierenden PAK-Stammlösungen (**HPLC**: Standardlösung 1647d, NIST; **GC**: Festsubstanzen, Promochem / gravimetrisch angesetzte Lösung) wurden durch das jeweils andere Messverfahren in guter Übereinstimmung bestätigt. Das könnte den Schluss zulassen, dass die Unterschiede der beiden Bestimmungsmethoden (vgl. Abb. 7) durch Begleitstoffe des Bodenextraktes hervorgerufen werden.

1.4 Vergleichende Untersuchungen der Analysenverfahren in Ringversuchen

Entsprechend einer Verwaltungsvereinbarung zwischen der BAM und der OFD Hannover vom 15.9.95 veranstaltet die BAM in regelmäßigen Abständen Ringversuche für die Prüfbereiche „Organisch-chemische Bodenanalytik“ und „Anorganisch-chemische Bodenanalytik“ im Rahmen der Altlastenanalytik auf Bundesliegenschaften.

Zu dem 2. und 5. BAM-Ringversuch „Altlasten“ aus den Jahren 1997 und 1999^{7,8} gehörte auch die Bestimmung der 16 PAK (EPA-Liste). Freigestellt war die PAK-Bestimmung mittels HPLC-UV/F oder GC/MS nach DIN 13877, den Merkblättern des Landesumweltamtes (LUA) Nordrhein-Westfalen oder gemäß dem Handbuch-Altlasten des Hessischen Landesamtes für Umweltschutz, Band 7.

In der folgenden Tabelle sind die zu untersuchenden Bodenmaterialien, die Ergebnisse der PAK-Analysen einschließlich der Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten sowie die Anzahl der Ringversuchsteilnehmer aufgeführt.

Tabelle 7: Boden- und Ringversuchsscharakteristik des 2. und 5. BAM-RV (PAK-Bestimmung)

BAM-Altlasten-RV	Charakterisierung	Σ_{16} EPA-PAK [mg/kg]	VI [%]	VR [%]	RV-Teilnehmer
Nr. 2	Fraktion 1: 80-250 μm	68,0	3,6	16,5	50
	Fraktion 2: 250-500 μm	60,5	5,5	24,3	97
Nr. 5	Niveau 1: 63-125 μm	103,7	3,0	14,0	91
	Niveau 2: 125-250 μm	59,1	3,8	17,5	92
	Niveau 3: 125-250 μm	36,6	3,5	22,7	86

Der Boden des 5. BAM-Ringversuches entsprach dem Versuchsboden 1 aus den Laborvergleichsuntersuchungen dieses Projektes (feinere Korngrößenfraktion). In Tabelle 8 sind die Teilgruppen der Laboratorien gemäß den durchgeführten Analysen aufgelistet.

Tabelle 8: Übersicht über die wichtigsten Methoden und Anzahl der Teilnehmer (PAK-Bestimmung) des 5. BAM-RV „Altlasten“

Extraktion	Sox./Heißeextr.: 50	US/KE/Schütteln: 67	ASE: 11	Sonst./keine Angabe: 6
Lösungsmittel	polar: 50	unpolar: 37		keine Angabe: 2
Bestimmungsmethode	GC-MS:	HPLC: 74	GC-FID: 4	GC u. HPLC: 2
Clean-up	ja: 53	nein: 81		

Deutliche Unterschiede zwischen den Mittelwerten (Summe der 16 PAK) der eingesetzten Methoden sind nicht erkennbar; lediglich beim Vergleich von Soxhlet/Heißeextraktion mit US/KE/Schütteln sowie von GC-MS mit HPLC scheinen jeweils erstere rund 5 % höhere Wiederfindungen aufzuweisen. Die beim Isomerenpaar Benzo[b]-/Benzo[k]fluoranthen verglichen mit anderen Einzel-PAK ähnlicher Konzentration erhöhter Vergleichsstreuungen sind offensichtlich auf die Trennprobleme bei der GC-MS-Analytik zurückzuführen. Acht Laboratorien haben mittels GC keine Trennung dieser beiden PAK erreicht. Der Stand der Vergleichbarkeit zwischen den Teilnehmern dürfte unter den vorliegenden Bedingungen (homogenisierter, trockener

Sandboden mit „natürlicher“ und gealterter PAK-Kontamination ohne nennenswerten Störkomponenten, wie etwa ein hoher MKW-Gehalt) kaum zu verbessern sein ⁸.

Die in Tabelle 7 aufgeführten PAK-Gehalte des 5. Ringversuches entsprechen den Gesamtmittelwerten der Ringversuchsteilnehmer. Beim 2. Ringversuch wurden von der BAM die in Tabelle 7 aufgeführten Sollwerte bestimmt. Zur Sollwertermittlung kamen verschiedene Methoden zum Einsatz:

- Mikrowellenunterstützte Extraktionen mit Methanol, Acetonitril, Cyclohexan/Aceton (1:1)
- ASE mit Methanol, Acetonitril, Cyclohexan/Aceton (1:1)
- Soxhlet-Extraktionen mit Cyclohexan/Aceton (1:1), Methanol und Acetonitril
- Ultraschallunterstützte Extraktionen mit Acetonitril

Zur Analytik wurde die HPLC mit DAD-F-Detektion eingesetzt. Die mittels HPLC-Analytik bestimmten Gehalte und Wiederholstreuungen wurden durch die GC-MS-Analytik (16 deuterierte PAK als interne Standards, in Anlehnung an die Merkblätter Nr.1, LUA-NRW, nach Extraktion mit Cyclohexan/Aceton 1:1) bestätigt ⁷. Die aus dem 2. Ringversuch ermittelten Daten sind in Tabelle 9 den vorgegebenen BAM-Sollwerten gegenübergestellt.

Tabelle 9: Vergleich der Ringversuchs- und Sollwerte des 2. BAM-RV „Altlasten“

	RV-Daten des 2. BAM-RV „Altlasten“		Sollwerte des 2. BAM-RV „Altlasten“ [mg/kg]	
	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 1	Fraktion 2
Gesamtmittel [mg/kg]	65,4	54,9	68,0	60,5
Wiederhol-Standardabweichung SI [mg/kg]	2,3	3,0	4,8	4,2
Wiederholvariationskoeffizient VI [%]	3,6	5,5	7,0	7,0
Vergleichs-Standardabweichung SR [mg/kg]	10,8	13,3	8,2	7,3
Vergleichs-Variationskoeffizient VR [%]	16,5	24,3	12,0	12,0

Sowohl die Sollwerte als auch die Ergebnisse des 2. BAM-Altlasten-RV zeigen, dass bei Anwendung unterschiedlicher Analysenverfahren (gemäß Liste BBodSchV, Anhang 1) und den damit bedingten unterschiedlichen Extraktions-, clean-up- und Messmethoden vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

1.5 Zusammenfassung – PAK-Analysenverfahren

Der Vergleich von vier PAK-Verfahren lt. BBodSchV (Merkblatt Nr.1 – LUA, ISO 13877, VDLUFA, Handbuch-Altlasten Bd.7) zeigte zunächst, dass die Wiederholstandardabweichungen der einzelnen Verfahren einander sehr ähnlich sind. Diese lagen bei ca. 2-6%. Ein Vergleich der Verfahren bezüglich der PAK-Gehalte machte deutlich, dass die Wahl des Referenzverfahrens die Auswertung wesentlich beeinflusst. Eine Aussage über signifikante Verfahrensunterschiede wird zusätzlich noch dadurch erschwert, dass innerhalb der einzelnen Verfahren Alternativmöglichkeiten zulässig sind. Es zeigte sich jedoch die Tendenz, dass Heiextraktionen (besonders ASE) zu geringfügig höheren PAK-Wiederfindungen führen als Kaltextraktionen (z.B. Schütteln). Hinsichtlich der sekundären Verfahrenseinschätzung kommt man zu dem Schluss, dass die Verfahren lt. VDLUFA und Handbuch-Altlasten sehr zeitintensiv sind. Bei diesen beiden Verfahren sind interne Standards dringend erforderlich, da ansonsten mit systematischen Fehlern von ca. 10 % zu rechnen ist. Das Verfahren zur PAK-Bestimmung nach Handbuch-Altlasten Bd.7 sieht jedoch eine GC-MS-Bestimmung ohne interne Standards vor und weist auf die systematischen Verfahrensfehler hin.

Die Messmethoden GC-MS und HPLC-F/DAD sind für die PAK-Bestimmung in Böden geeignet. Der Mehraufwand bei der GC-MS-Methode durch die empfohlene Verwendung interner Standards macht sich durch eine höhere Trennleistung bezahlt.

Ähnliche Aussagen über die Leistungsfähigkeit und Vergleichbarkeit der verschiedenen PAK-Verfahren lt. BBodSchV wurden nach der Auswertung von zwei Ringversuchen „PAK in Boden“ erhalten.

1.6 Bodenelution

Die Bestimmung der Konzentration organischer Stoffe (hier: PAK) im Bodensickerwasser wurde mit Hilfe von Säulenelutionsversuchen auf der Grundlage von DIN V 19736 ⁹ durchgeführt. Als Apparatur diente eine Säulenelutionsgerät der Fa. Behr.

Für die Säulenelutionsversuche wurden 2 Versuchsböden verwendet, deren Merkmale in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind.

Tabelle 10: Charakterisierung der Versuchsböden für die Säulenelutionsversuche

	Elutionsboden 1	Elutionsboden 2
Herkunft	Ehemaliges Gaswerk aus Region Berlin-Brandenburg	Ehemaliges Teerwerk aus Region Berlin-Brandenburg
Korngröße [µm]	250 – 500	250-1000
TOC [%]	1,9	1,2
C %	2,3	0,8
H %	0,2	0,05
N %	n.n.	n.n.
Trockensubstanz [%] nach ISO 11465	99,0	99,1
Σ ₁₆ EPA-PAK [mg/kg]	ca. 57	ca. 1386

Im Rahmen der durchgeführten Projektarbeiten standen zwei Themen im Mittelpunkt:

- a.) Ermittlung von Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsbedingungen der PAK
- b.) Feststellung von Prüfwertüberschreitungen bzgl. BBodSchV, Anhang 2, Pkt. 3.1

Die Kenntnis von Gleichgewichts-/Nichtgleichgewichtsverhältnissen ist eine wesentliche Voraussetzung für die Ableitung von Sickerwasserkonzentrationen bzw. Freisetzungsraten. Das Vorliegen von Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsverhältnissen kann gemäß DIN V 19736 entweder durch Variation der Elutionsgeschwindigkeit oder durch Variation der Bodenmenge bestimmt werden.

1.6.1 Ermittlung von Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsbedingungen

Für die Ermittlung von Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsbedingungen wurden drei Bodeneinwaagen (150g, 250g, 450g) von Elutionsversuchsboden 1 mit einer konstanten Elutionsgeschwindigkeit von 0,8 ml/min aufwärts (von unten nach oben) eluiert. Nach Abnahme eines Eluat-Vorlaufes gemäß DIN V 19736 zur Verringerung der Eluat-Trübung wurden an den beiden darauffolgenden Tagen die erhaltenen Bodeneluate für die PAK-Bestimmung aufgearbeitet. Die Ergebnisse der nachfolgenden GC-MS-Bestimmung sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Ermittlung von Gleichgewichts- / Nichtgleichgewichtsbedingungen an unterschiedlichen Einwaagen von Boden 1 bei konstanter Flussrate

Tag	Eluatmenge (L)	Σ_{16} EPA-PAK [$\mu\text{g/L}$] 150g-Säule	Σ_{16} EPA-PAK [$\mu\text{g/L}$] 250g-Säule	Σ_{16} EPA-PAK [$\mu\text{g/L}$] 450g-Säule
1	1200 ml	13,4	26,5	35,3
2	1300 ml	9,2	22,6	32,8

Wie sich in späteren Versuchen zeigte, hat die Eluat-Vorlaufzeit einen wesentlichen Einfluss auf die Startbedingungen des Säulenversuches. Wurde die Vorlaufzeit zu kurz gewählt, kam es besonders bei Naphthalin zu stark erhöhten Eluatkonzentrationen in der ersten Messfraktion. Die Einhaltung eines Eluat-Vorlaufes gemäß DIN V 19736, der das 5-15-fache des Porenvolumens beinhaltet, hat sich in den durchgeführten Elutionsversuchen als geeignet erwiesen.

Die Ergebnisse in Tabelle 11 spiegeln eine deutliche Abhängigkeit der PAK-Eluatkonzentration von der eingesetzten Bodenmenge wider. Daraus kann man schließen, dass unter den gewählten Elutionsbedingungen keine Gleichgewichtsbedingungen vorliegen. Betrachtet man die Einzelsubstanzen, so erkennt man signifikante Unterschiede zwischen den 16 PAKs. Für Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen wurden Nichtgleichgewichtsbedingungen ermittelt. Das heißt, ihre Konzentrationen im Bodeneluat war abhängig von der eingesetzten Bodenmenge. Für die restlichen der 16 EPA-PAK lagen Gleichgewichtsbedingungen vor. Für Benz[a]anthracen und höhere PAKs konnten unabhängig von der Bodenmenge nur noch Eluat-Konzentrationen von

ca. 0,05 - 0,3 µg/L ermittelt werden. Die hochmolekularen PAKs Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[a,h]anthracen und Benzo[g,h,i]perylen konnten im Eluat nicht mehr nachgewiesen werden.

Eine Vereinfachung der DIN V 19736 in Bezug auf die Unterscheidung Gleichgewichts-Nichtgleichgewichtsbedingungen erhält man nach einer Verfahrensmodifikation gemäß LUA-Merkblätter Nr. 20¹⁰. Diese sehen eine Verdopplung der Säulenlänge (32 cm) und eine Elutionsrate von ca. 0,2 ml/min vor. Demnach entsteht eine theoretische Kontaktzeit zwischen Eluat und Boden von ca. 24 Stunden. Diese Kontaktzeit sollte lt. LUA-Merkblätter Nr. 20 für die meisten Substanzen ausreichend sein, um Gleichgewichtsbedingungen sicherzustellen. Diese Vorgehensweise wurde am Beispiel des Elutionsversuchsbodens 1 getestet, indem unterschiedliche Bodeneinwaagen (450g, 1000g) mit einer Flussrate von ca. 0,2 ml/min aufwärts eluiert wurden.

Im Ergebnis dieser Untersuchung hat sich gezeigt, dass unter den Bedingungen einer längeren Boden/Wasser-Kontaktzeit annähernd ein Gleichgewichtszustand für alle PAK-Komponenten erreicht werden kann. Die Abbildung 8 verdeutlicht den Einfluss der Elutionsgeschwindigkeit auf die Eluatkonzentration der niedermolekularen PAKs von Naphthalin bis einschließlich Anthracen.

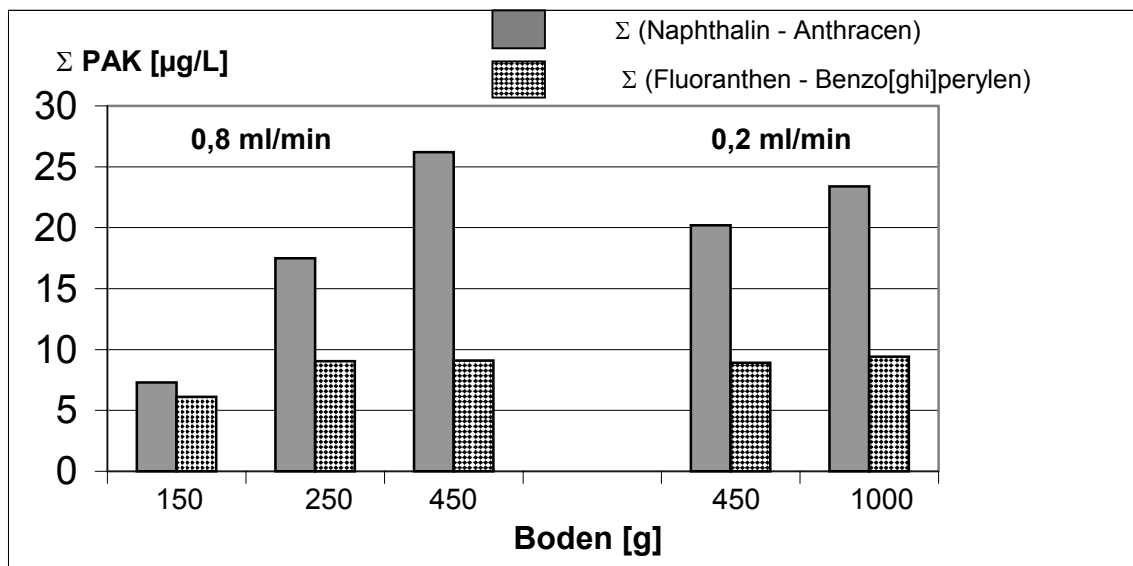


Abbildung 8: Säulenelutionsversuch mit Boden 1; Flussrate 0,8 ml/min bzw. 0,2 ml/min;

1. Fraktion nach Abnahme eines Vorlaufes von ca. 1300 ml

In Abbildung 8 erkennt man für die Summe der 10 höhermolekularen PAKs von Fluoranthen bis Benzo[ghi]perylen unabhängig von der Flussrate und der eingesetzten Bodenmenge annähernd konstante Eluatkonzentrationen. Bei diesen PAK-Komponenten stellen sich bereits bei einer relativ hohen Flussrate von 0,8 ml/min Gleichgewichtsbedingungen ein. Für die niedermolekularen PAKs bis einschließlich Anthracen steigt bei einer Flussrate von 0,8 ml/min die Eluatkonzentration proportional zu der eingesetzten Bodenmenge an. Erhöht man die Kontaktzeit Boden/Wasser durch Verringerung der Flussrate auf 0,2 ml/min, so erhält man eine deutliche Angleichung der Eluatkonzentrationen der „niederen“ PAKs für verschiedene Bodeneinwaagen.

Mit einem zweiten, sehr hoch PAK-belasteten Versuchsboden (ehemaliger Teerwerksboden aus der Region Berlin-Brandenburg; PAK₁₆ 1386 mg/kg) sollte ermittelt werden, ob die geringe Flussrate von ca. 0,2 ml/min ausreichend ist, für alle PAK-Komponenten Gleichgewichtsbedingungen zu gewährleisten. Weiterhin sollte mit Hilfe dieses zweiten Bodens überprüft werden, ob die Sättigungskonzentration der hochmolekularen PAK (ab Fluoranthen) bei Boden 1 tatsächlich schon erreicht war.

Folgende Versuchsbedingungen wurden für den Säulenelutionsversuch gewählt:

Boden: Ehemaliges Teerwerk (0,25 – 1 mm)

1. Säule: 200 g Boden
2. Säule: 1000 g Boden

Vorlaufphase: 1700 ml Eluat

Tabelle 12: Bedingungen für den Säulenelutionsversuch mit einem Teerwerksboden

Fraktion	Sammelzeit (Tage)	Eluat der 200g-Säule (ml)	Eluat der 1000g-Säule (ml)	Mittlere Flussrate (ml/min)
1	5	930	980	0,13
2	7	1250	1330	0,13
3	1	1260	1340	0,90

Die Ergebnisse dieses Elutionsversuches sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse aus dem Säulenelutionsversuch mit einem Teerwerksboden

PAK	200g-Säule [µg/L]			1000g-Säule [µg/L]			Totalextraktion mg/kg
	1. Frak.	2. Frak.	3. Frakt.	1. Frakt.	2. Frakt.	3. Frakt.	
Naphthalin	1,07	4,04	5,56	20,67	27,64	40,49	16,1
Acenaphthylen	20,32	35,60	38,67	82,77	57,22	59,67	35,1
Acenaphthen	62,56	68,89	61,20	102,81	63,66	65,63	55,7
Fluoren	42,44	67,06	104,07	106,80	83,95	80,61	109,0
Phenanthren	13,29	70,59	132,66	266,62	286,91	329,22	419,5
Anthracen	31,48	39,43	51,88	78,61	66,44	75,94	102,6
Fluoranthren	43,78	43,68	39,98	52,70	42,95	45,63	201,8
Pyren	23,71	24,27	23,77	24,76	23,73	23,83	132,1
Benz[a]anthracen	1,25	1,17	1,32	1,37	1,44	1,51	53,9
Chrysen	1,66	1,51	1,69	1,80	1,97	2,31	56,8
Benzo[b]fluoranthren	0,15	0,12	0,13	0,15	0,14	0,14	70,1
Benzo[k]fluoranthren	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	22,6
Benzo[a]pyren	0,18	0,13	0,13	0,18	0,15	0,14	38,0
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,11	0,09	0,08	0,12	0,09	0,07	22,9
Dibenz[ah]anthracen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	5,0
Benzo[ghi]perylen	0,07	0,06	0,06	0,09	0,07	0,05	20,0
Σ₁₆ PAK [µg/L]	242	357	461	739	656	725	1386 mg/kg

Die Ergebnisse in Tabelle 13 können wie folgt zusammengefasst werden:

Trotz der geringen Flussrate für Fraktion 1 und 2 (0,13 ml/min) stellten sich keine Gleichgewichtsbedingungen für die niedermolekularen PAK-Komponenten ein. Besonders deutlich sind die Unterschiede der Eluatkonzentrationen zwischen der 200g- und 1000g (Boden)-Säule für Naphthalin und Phenanthren. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Resultaten aus dem ersten Säulenelutionsversuch (Boden 1), bei dem nach Verringerung der Flussrate von ca. 0,8 ml/min auf 0,2ml/min annähernd Gleichgewichtsbedingungen erhalten wurden.

Keinen sichtbaren Einfluss auf die Eluatkonzentrationen hatte die Erhöhung der Flussrate von 0,13 ml/min auf 0,9 ml/min (Tab. 13, 3. Fraktion).

Bestätigt werden konnte die Erkenntnis aus dem ersten Versuch, dass sich ab Fluoranthren Gleichgewichtsbedingungen einstellen. Das heißt, für die 200g- und 1000g- (Boden)-Säule wurden für die hochmolekularen PAK ab Fluoranthren vergleichbare Eluatkonzentrationen erhalten. Die absoluten Eluatkonzentrationen für Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen und Chrysen lagen jedoch deutlich über denen aus dem ersten Säulenelutionsversuch (Boden 1). Ab Benzo[b]fluoranthren konnten keine signifikanten Unterschiede der Eluatkonzentrationen für die beiden Versuchsböden (Boden 1: PAK₁₆

57 mg/kg und Boden 2: PAK₁₆ 1386 mg/kg) festgestellt werden. Die maximale Eluatkonzentration je Einzelsubstanz für die höhermolekularen PAKs ab Benzo[b]fluoranthen betrug ca. 0,2 µg/L.

Bei beiden Versuchsböden konnten zwei „Sprünge“ in den Eluatkonzentrationen beobachtet werden. So verringerten sich die Eluatkonzentrationen zwischen Pyren und Benz[a]anthracen sowie zwischen Chrysen und Benzo[b]fluoranthen um jeweils etwa eine Zehnerpotenz.

Das Ziel, Gleichgewichtsbedingungen für alle PAK-Komponenten zu gewährleisten, müsste prinzipiell auf drei Wegen erreichbar sein:

- Erhöhung der Bodeneinwaage
- Verringerung der Flussrate
- Kreislaufprinzip

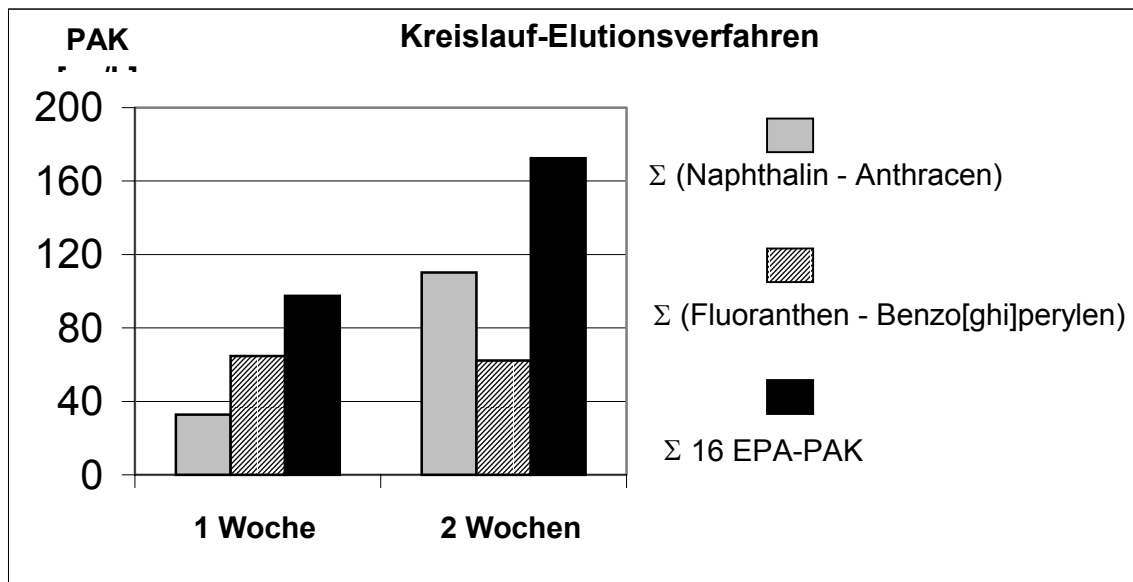
Alle drei Varianten basieren auf einer Erhöhung der Kontaktzeit Boden/Sickerwasser. Mit einer Bodeneinwaage von 1000g und einer Flussrate von 0,13 ml/min konnte das angestrebte Ziel jedoch nicht in allen Fällen realisiert werden. Eine weitere Erhöhung der Bodeneinwaage bzw. Verringerung der Flussrate stößt an die Grenzen praktischer Realisierbarkeit. Daher blieb das Kreislaufprinzip als dritte zu testende Verfahrensvariante. Nachteilig, aber unvermeidbar, war bei dieser Form des Säulenelutionsversuches die Verwendung von Schlauchmaterialien (PVC), die ein Adsorptionspotential für PAK besitzen.

Ausgehend von einer Bodeneinwaage von ca. 1000g (Elutionsversuchsboden 2: 1386 mg/kg, voreluert) wurde mit einer konstanten Flussrate von 0,8 ml/min ein Wasservolumen von ca. 950 ml für 1 Woche bzw. 2 Wochen im Kreislauf gefördert. Bei einem freien Säulenvolumen (Poren-, Zwischenkorn- und Bodenüberstandsvolumen) von ca. 500 ml ergeben sich die in Tabelle 14 dargestellten Bedingungen.

Tabelle 14: Bedingungen für den Kreislauf-Elutionsversuch

Flussrate [ml/min]	Umlaufzeit [min]	Gefördertes Volumen [ml]	Freies Säulenvolumen [ml]	Theor. Anzahl der Substitutionen des freien Säulenvolumens
0,8	10080 (1 Woche)	8064	500	16,13
0,8	20160 (2 Wochen)	16128	500	32,26

Nach Extraktion der ca. 950 ml Umlaufeluat mit n-Hexan wurden folgende, in Abbildung 9 dargestellte PAK-Konzentrationen für das Eluat bestimmt.

**Abbildung 9:** Eluatkonzentrationen der PAK-Gruppen nach Auswertung des Kreislauf-elutionsversuches, durchgeführt am Teerwerk-Versuchsboden

Aus Abbildung 9 erkennt man den bereits aus vorangegangenen Versuchen bekannten Effekt, dass die Konzentrationen der niedermolekularen PAK bis einschließlich Anthracen abhängig sind von der Bodenmenge bzw. der Elutionszeit. Das heißt, auch nach einer Woche konnten mit einem Durchsatzvolumen von ca. 8 L Wasser und einem theoretischen 16-maligen vollständigen Säulenaustausch keine Gleichgewichtszustände für diese PAK-Komponenten im Eluat erreicht werden. Bestätigt werden konnte hingegen auch im Kreislaufelutionsversuch die Tatsache, dass sich bei den höhermolekularen PAKs ab Fluoranthen stabile Gleichgewichtskonzentrationen einstellen.

1.6.2 Feststellung von Prüfwertüberschreitungen

Entsprechend der BBodSchV (Anhang 2, Pkt. 3.1) werden für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser zwei Prüfwerte unterschieden:

- PAK₁₅ (ohne Naphthalin): 0,20 µg/L
- Naphthalin: 2 µg/L

Der Prüfwert für PAK₁₅ wurde mit beiden Versuchsböden unabhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen weit überschritten. Entsprechend ihrer höheren Löslichkeit in Wasser tragen die niedermolekularen PAK-Komponenten wesentlich stärker zur Prüfwertüberschreitung bei als die höhermolekularen PAK.

Der Naphthalin-Prüfwert lt. BBodSchV von 2 µg/L wurde bei Boden 1 nur bei 450 g Einwaage überschritten (absoluter Naphthalin-Gehalt im Boden ca. 3 mg/kg). Bei Boden 2 traten in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen Naphthalin-Konzentrationen von 1-40 µg/L auf (absoluter Naphthalin-Gehalt im Boden ca. 16 mg/kg). Wie der Kreislaufelutionsversuch am bereits voreluierten Boden 2 zeigte, tritt für Naphthalin relativ schnell ein merklicher Auswascheffekt ein. Das führt nach anfänglich sehr hohen Eluatkonzentrationen zum schnellen Absinken des Naphthalinwertes nach kurzer Zeit.

Für Naphthalin kann nach jetzigem Verfahrensstand der Säulenelutionsversuche nur eine Freisetzungsrates berechnet werden (Einheit: mg/kg*d), da nicht sicher von Gleichgewichtsbedingungen ausgegangen werden kann. Dementsprechend wäre kein direkter Bezug zum Prüfwert lt. BBodSchV vorhanden, der die Einheit µg/L besitzt. Das gleiche gilt für den PAK₁₅-Prüfwert, da dieser auch PAK-Komponenten beinhaltet, bei denen Nichtgleichgewichtsbedingungen vorherrschen können (Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen).

1.6.3 Zusammenfassung – Bodenelution

Im Rahmen der Entwicklung eines Bodenelutionsverfahrens wurden ausgehend von der Vornorm DIN V 19736 PAK-Untersuchungen an zwei verschiedenen Böden durchgeführt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, die 16 EPA-PAK ein sehr unterschiedliches Elutionsverhalten aufweisen. Für die niedermolekularen PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen) konnten nicht in jedem Fall Gleichgewichtsverhältnisse erzielt werden. Diese sind jedoch eine wesentliche Voraussetzung für die Vereinfachung der Säulenelutionsversuche hinsichtlich der Berechnung von Eluatkonzentrationen. Liegen nämlich Nichtgleichgewichtsbedingungen vor, wie es für die o.g. niedermolekularen PAK-Komponenten leicht möglich ist, ergeben sich so genannte Freisetzungsraten, die nicht mit den Prüfwerten lt. BBodSchV korrelierbar sind.

Für die höhermolekularen PAK ab Fluoranthen können Gleichgewichtsverhältnisse relativ leicht erhalten werden. Diese werden durch eine lange Kontaktzeit Boden/Wasser erreicht, welche durch lange Säulen und geringe Flussraten realisiert werden können. Entsprechend der abnehmenden Löslichkeit der PAK mit zunehmender molarer Masse tragen die PAK-Komponenten ab Benzo[b]fluoranthen nur noch unwesentlich zum PAK₁₅-Wert (ohne Naphthalin) bei.

2 Bestimmung von Polychlorierten Biphenylen (PCB)

Die Bestimmung der PCB im Rahmen dieses Teilprojektes bezieht sich auf die 6 PCB-Kongenere (Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180 nach Ballschmiter).

2.1 Material und Methoden

2.1.1 Methoden

In der Bundesbodenschutz-Verordnung werden für die Bestimmung von PCB drei verschiedene Untersuchungsmethoden vorgeschlagen. Die genannten Untersuchungsmethoden

E DIN ISO 10382	Soil quality – Gas chromatographic determination of the contents of polychlorinated biphenyls (PCB) and organochloro pesticides (OCP) (Stand 02.98)
DIN 38414-20	Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (Stand 01.96)
VDLUFA- Methoden-Handbuch Band VII	Bestimmung ausgewählter PCB-Einzelkomponenten und chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden, Klärschlämmen und Komposten

unterscheiden sich insbesondere im Extraktionsschritt. Ziel der Arbeiten war ein Vergleich der Methoden in Bezug auf ein akkreditiertes Hausverfahren, bei welchem die ASE zur Extraktion eingesetzt wird.

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die verschiedenen Verfahren.

Tabelle 15: PCB-Analysenverfahren lt. BBodSchV (Anhang 1) und Hausverfahren

Verfahren	Extraktion	Clean-up	Messung
E DIN ISO 10382: 02.98	Schütteln mit Aceton (15min) + 2 x Schütteln mit Petrolether (je 15 min) + H ₂ O u. NaSO ₄	Nach Bedarf: Al ₂ O ₃ ggf. weitere Reinigungsschritte mit TBA	GC-ECD Optional GC-MS
DIN 384141-20 01.96	Soxhlet (Pentan oder Hexan)	nach Bedarf: über NaSO ₄ , AgNO ₃ /Kieselgel oder oder anderes geeignetes Verfahren	GC-ECD
VDLUFA-Methoden- handbuch Band VII	Wasser/Aceton/Petrol- ether +NaCl Schütteln (16h)	nach Bedarf: GPC oder Kieselgel (10 % H ₂ O) + NaSO ₄ oder Florisil (3 % H ₂ O) ggf. weitere Reinigungsschritte mit AgNO ₃ oder TBA	GC-ECD
Referenzverfahren (nicht nach BBodSchV)	ASE	Nach Bedarf	GC-ECD

Die Untersuchungen sollten an verschiedenen natürlich belasteten Böden (sandig, humushaltig) mit unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten durchgeführt werden. Die PCB-Gehalte sollten relevant bezüglich der in der Bundesbodenschutz-Verordnung genannten Prüfwerten sein.

In der BbodSchV sind folgende Prüf-, Maßnahmen- und Vorsorgewerte genannt (Angaben Summe 6 PCB in mg/kg TM):

Wirkungspfad Boden-Mensch

Prüfwerte

Kinderspielflächen	0,4
Wohngebiete	0,8
Park – u. Freizeitanlagen	2
Industrie- u. Gewerbegrundst.	40

Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze

Maßnahmewert	0,2
--------------	-----

Wirkungspfad Boden-Grundwasser

Prüfwert	0,01
----------	------

2.1.2 UntersuchungsmaterialUndotierter sandiger Rieselfeldboden

Als natürlich belastetes Material stand nur ein sandiger Rieselfeldboden der Kornfraktion 0,125-0,25 mm zur Verfügung. In Screeninganalysen wurde der Trockenverlust, der pH-Wert, der TOC-Wert und der CHN-Gehalt ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16: Ergebnisse der Screeninganalyse am Rieselfeldboden (Kornfraktion 0,125-0,25 mm)

Trockenverlust	0,95 %
pH-Wert	5,84
TOC	17600 mg/kg
C	1,62 %
H	0,34 %
N	< 0,1 %

In Spotttests wurde ein PCB-Gehalt von < 0,2 mg/kg (Summe 6 PCB) ermittelt.

Dotierter sandiger Rieselfeldboden

Um einen Methodenvergleich auch für Prüfwerte im Bereich über 1 mg/kg durchführen zu können, musste Boden dotiert werden. Dafür wurde die Kornfraktion 0,25 – 0,50 mm des o.g. Rieselfeldbodens ausgewählt. Die Ergebnisse des Screeningtests des undotierten Ausgangsmaterials sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Screeninganalyse am Rieselfeldboden (Kornfraktion 0,25-0,50 mm)

pH-Wert	6,12
TOC	7350 mg/kg
C	0,59 %
H	< 0,1 %
N	< 0,1 %

Der Rieselfeldboden der Kornfraktion $0,25 - 0,50 \mu\text{m}$ wurde mit einem Chlophengemisch A 40 : A 50 : A 60 im Verhältnis 2 : 1 : 1 gespikt. Die im Spotttest ermittelte Ausgangskonzentration lag bei $0,07 \text{ mg/kg}$.

Die Konzentration des Chlophengemisches wurde so berechnet, dass ca. 800g Boden gespikt werden sollten, um nach 3-maligem Verschneiden eine Endkonzentration von ca. 3 mg/kg Summe 6 PCB zu erhalten. Dieser Wert liegt in der Größenordnung des Prüfwertes entsprechend der BBodSchV für Park- und Freizeitanlagen.

Es wurden parallel je ca. 400g Boden mit dem Chlophengemisch (Konzentration $1,535 \text{ mg/g}$ Summe 6 PCB in Hexan) und Hexan versetzt und 2 h am Vakuumrotationsverdampfer rotiert. Anschließend wurde das Gemisch 24 h stehen gelassen. Danach wurde das Lösungsmittel langsam abrotiert. Der Boden wurde mehrere Tage an der Luft getrocknet bis kein Lösungsmittelgeruch mehr wahrnehmbar war. Zur Überprüfung wurde der Hexangehalt des luftgetrockneten Bodens mit GC-MSD und Headspace-Technik bestimmt. Der Wert lag bei $105 \mu\text{g/g}$.

Der Boden wurde danach 3mal mit dem Ausgangsmaterial im Verhältnis 1:1 verschnitten. Dazu wurde das Material 6 h am Rhönräd gemischt. Nach jedem Verschneiden wurde zur Kontrolle eine Analyse durchgeführt. Die Einzeldaten sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Zur Alterung wurde der Boden 9 Monate in einem Edelstahlfass bei Normaltemperatur gelagert.

Tabelle 18: Herstellung des PCB-haltigen Bodens durch Verschneiden

Material	Boden	PCB-Gehalt		Konz. theor.	Analysen- ergebnis
		absolut			Summe 6 PCB
	g	mg		mg/kg	mg/kg
Boden gespikt mit Chlophen	796.80	0.0562	Grundwert		
		20.1392	Spikeanteil		
dazu Boden ungespikt	802.60	0.0558	Grundwert		
Summe 1. Verschnitt	1599.48	20.2512		12.6611	
Entnahme Probe zur Analyse	14.40			12.6611	12.13
Summe vor 2. Verschnitt	1585.08	20.0689			
dazu Boden ungespikt	1695.70	0.1190	Grundwert		
Summe 2. Verschnitt	3280.78	20.1879		6.1534	
Entnahme Probe zur Analyse	35.60			6.1534	5.96
Summe vor 3. Verschnitt	3245.18	19.9689			
dazu Boden ungespikt	3073.00	0.2150	Grundwert		
Summe 3. Verschnitt	6318.18	20.1839		3.1946	
Entnahme Probe zur Analyse	11.50			3.1946	3.19
Endmenge	6306.68			3.1946	

Zur Probenhomogenisierung und Konfektionierung wurde das Cross-riffling-Verfahren durchgeführt. Dazu wurden im 1. Teilungsschritt über einen Probenteiler 8 Teilproben hergestellt. Diese 8 Teilproben (je Teilprobe ca. 750g) wurden anschließend noch mal in 8 Teilproben (je Teilprobe ca. 90g) geteilt. Im Cross-riffling-Schritt wurden diese 8 x 8 Teilproben untereinander gemischt und anschließend wieder geteilt. Im Ergebnis wurden 64 homogene Teilproben hergestellt. Dieses Material wurde für den Vergleich der Extraktionsverfahren eingesetzt.

Dotierter feuchter Rieselfeldboden

Um Aussagen zum Einfluss des Feuchtegehaltes des Bodenmaterials machen zu können, wurde dem dotierten Rieselfeldboden Wasser zugesetzt. In Vorversuchen wurden die Wassermengen variiert. Ziel war ein möglichst hoher Wasseranteil, wobei das Bodenmaterial gerade noch rieselfähig sein sollte. Da es sich bei dem Rieselfeldboden um ein sehr sandiges Material handelte, war die Feuchtigkeitsaufnahmekapazität gering. Bei einem Wassergehalt von 6-7 % war der Boden gerade noch gut mischbar. Ca. 365g Boden wurden 25ml Wasser zugesetzt und 24h in einem Überkopfschüttler homogenisiert. Zur Bestimmung des Wassergehalts nach DIN ISO 11465 wurden 6 Proben im Trockenschrank bei 105°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Der Boden hatte einen Wassergehalt von 6,33%. Die Standardabweichung von 6 Proben betrug 0,33%. Damit wurde davon ausgegangen, dass die Feuchtigkeit homogen im Boden verteilt war.

Dotierter humushaltiger Boden

Da ein humushaltiger, mit PCB bereits belasteter Boden nicht zur Verfügung stand, wurde luftgetrocknete, gesiebte Blumenerde mit dem bereits für die Dotierung des Rieselfeldbodens eingesetzten Chlophengemisch (Konzentration 1,535 mg/g Summe 6 PCB in Hexan) gespikt. Der gleiche Boden wurde auch für die PAK- und OCP-Bestimmung eingesetzt. Dazu wurden 590g Blumenerde mit 2ml Chlophengemisch (2,026mg Summe 6 PCB absolut) und 580g Petrolbenzin gemischt und eine Woche stehen gelassen. Durch offenes Stehen lassen wurde das Lösungsmittel entfernt. Im Anschluss wurde das Material 3 Monate bei Raumtemperatur gealtert.

2.2 Vergleich der Extraktionsverfahren

Nach den ersten Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass ein exakter Vergleich der Extraktionsverfahren nur sinnvoll ist, wenn von Beginn an dem Boden ein gleicher interner Standard zugegeben wird.

In den zu vergleichenden Normen sind verschiedene interne Standards angegeben:

E DIN ISO 10382	PCB 155
VDLUFA	1,3,5-Tribrombenzol, Mirex, ϵ -HCH
DIN 38414-20	PCB 209
ASE	PCB 209

Als einheitlicher interner Standard wurde PCB 209 gewählt. Zum einen war die Substanz verfügbar und zum anderen hat sich PCB 209 in jahrelangen Erfahrungen bewährt.

Die in den Normen genannten Mengen sowohl an Boden als auch an Lösungsmittel wurden eingesetzt. Nach der Extraktion wurden die Extrakte auf ein definiertes Volumen eingengt, so dass der ISTD jeweils in gleicher Größenordnung vorlag.

Tabelle 19 zeigt einen Überblick über die eingesetzten Mengen. Um Aussagen treffen zu können, welches Verfahren die beste Extraktionswirkung hat, war es sinnvoll, die Extrakte ohne weitere Probenaufbereitung zu vermessen. In Voruntersuchungen hatte sich gezeigt, dass die Bodenextrakte klar sind und auf ein clean up verzichtet werden kann.

Tabelle 19: Übersicht über Extraktionsverfahren

Verfahren	Boden	ISTD	Extraktion	Extraktbearbeitung	Messlösung
E DIN ISO 10382	20 g	80 μ l	Schütteln mit 50 ml Aceton (15 min) + 2x 50 ml PE (je 15 min)	Entfernung des Acetons durch Ausschütteln mit 2x 500ml Wasser, trocknen mit Na ₂ SO ₄ ; Abtrennen, Zugabe von weniger als 20 ml CH; Entfernung des PE durch Abrotieren	Auffüllen auf 20 ml 1:4 verdünnen
VDLUFA	20 g	100 μ l	16 h Schütteln mit Gemisch aus 100 ml Wasser, 40 g NaCl, 100 ml Aceton, 50 ml PE	Abnahme von 50 ml org. Phase; Zugabe von 10 g Na ₂ SO ₄ ; Abtrennen, Na ₂ SO ₄ waschen mit knapp 10 ml CH; Vereinigen von CH mit PE-Extrakt; Entfernung des PE durch Abrotieren	Auffüllen auf 10 ml 1:4 verdünnen
DIN 38414 S 20	20 g	80 μ l	Soxhletextraktion mit 75 ml Hexan	Einengen auf knapp 20 ml	Auffüllen auf 20 ml 1:4 verdünnen
ASE	10 g	40 μ l	ASE mit Aceton/CH 1/1 ca. 18 ml	Entfernung des Acetons durch Abrotieren auf knapp 10 ml	Auffüllen auf 10 ml 1:4 verdünnen

Untersuchung des undotierten Rieselfeldbodens

Die Messungen wurden mit einem GC-ECD-System HP 5890 durchgeführt. Folgende Messparameter wurden eingestellt:

GC-Säule:	60 m XLB (schwach polar)
	0,32 mm ID, 0,25 µm Filmdicke
Trärgas:	Wasserstoff
Make-up-Gas:	Stickstoff
Dosierung:	1 µl splitless/split
Injektortemperatur:	250°C
Temperaturprogramm:	50°C (1min); mit 50°C/min auf 168°C (0min); mit 4°C/min auf 310°C (20min)

Die Ergebnisse von 4 Extraktionen sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Undotierter Rieselfeldboden – GC-ECD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
E DIN ISO 10382	0,145	0,136	0,147	0,139	0,141	0,005	3,70
VDLUFA	0,156	0,141	0,135	0,156	0,147	0,011	7,45
DIN 38414-20	0,146	0,160	0,147		0,151	0,008	5,29
ASE	0,195	0,204	0,191	0,202	0,198	0,006	2,96

Die Ergebnisse, welche mit den in der Bodenschutzverordnung genannten Verfahren erzielt wurden, sind vergleichbar.

Die höchsten Extraktionsausbeuten werden mit der ASE erzielt. Allerdings zeigt sich im GC-ECD-Chromatogramm ein starker Untergrund, was ohne ein clean up durchaus zu Mehrbefunden führen kann. Der Einfluss des Untergrundes ist um so größer, je kleiner die eigentlichen Messwerte sind. Die Extraktion wurde wiederholt. Ohne clean up wurden die Werte bestätigt.

Parallel wurde der ASE-Extrakt an einem GC-MSD HP 6890/5973 gemessen. Folgende Messparameter wurden eingestellt:

GC-Säule: 60 m HT 8 (schwach polar)
 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke
 Trägergas: Helium
 Dosierung: 1 µl splitless/split
 Injektortemperatur: 250°C
 Temperaturprogramm: 50°C (1min); mit 50°C/min auf 168°C (0min); mit 4°C/min auf 310°C (20min)
 Massenspektren: 256, 292, 326, 360, 394, 498

Durch das Arbeiten im Single-Ion-Modus kann man den Untergrund unterdrücken. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Undotierter Rieselfeldboden – GC-MSD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
ASE	0,171	0,161	0,153		0,162	0,009	5,58

Die MSD-Ergebnisse sind deutlich niedriger als die mit dem ECD ermittelten Messwerte.

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse in graphischer Form.

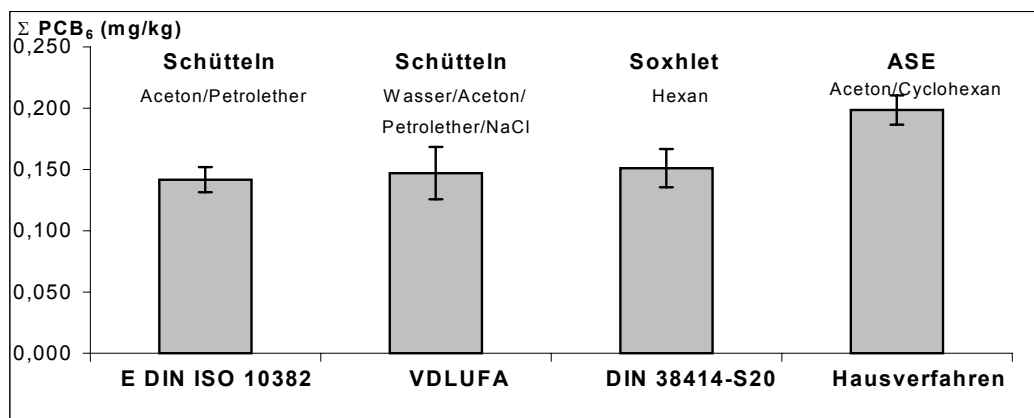


Abbildung 10: Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von sandigem gering belasteten Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)

Bei der Untersuchung von sandigem Boden mit geringer PCB-Belastung zeigen sich keine gravierenden Unterschiede bei der Analyse nach den drei in der BBodSchV genannten Verfahren. Zeigt sich in den Chromatogrammen ein deutlicher Untergrund, ist unbedingt ein clean up durchzuführen, da es ansonsten zu Mehrbefunden führen kann. Die prozentuale Standardabweichung ist bei dem VDLUFA-Verfahren bedingt durch die aufwendige nasschemische Probenextraktion am größten.

Untersuchung von dotierten Rieselfeldboden

Für den Vergleich der Verfahren wurde wiederum der interne Standard PCB 209 vor der Extraktion zum Boden dazugegeben. Ein clean up wurde nicht durchgeführt. Zur Ergebnisabsicherung wurden die Extrakte parallel mittels GC-ECD und GC-MSD vermessen. Die Ergebnisse der GC-ECD-Messungen sind in Tabelle 22 und die Ergebnisse der GC-MSD-Messungen sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 22: Dotierter Rieselfeldboden – GC-ECD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
E DIN ISO 10382	1,418	1,271	1,301	1,307	1,324	0,064	4,86
VDLUFA	2,214	2,504	2,306	2,021	2,261	0,200	8,86
DIN 38414-20	1,674	1,744	1,924	1,899	1,810	0,121	6,68
ASE	2,782	2,765	2,687	2,653	2,722	0,062	2,27

Tabelle 23: Dotierter Rieselfeldboden – GC-MSD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
E DIN ISO 10382	1,232	1,311	1,518	1,249	1,328	0,131	9,89
VDLUFA	2,039	2,772	2,421	2,029	2,316	0,355	15,33
DIN 38414-20	1,799	1,898	1,959		1,987	0,213	10,74
ASE	3,026	3,088	3,136	2,715	2,991	0,189	6,33

Für die ECD- bzw. MSD-Messungen wurde derselbe Extrakt vermessen. Die Ergebnisse sind vergleichbar. Die Schüttelextraktionen mit Aceton und Petrolether nach der Methode E DIN ISO 10382 liefern deutlich geringere Werte (weniger als 50 % bezogen auf ASE) als die anderen 3 Verfahren. Die zur Absicherung der Werte wurden die Schüttelextraktionen mit Aceton/Petrolether wiederholt. Die o.g. Messwerte wurden bestätigt. Die ASE-Extraktionen zeigen die höchste Extraktionsausbeute. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse in grafischer Form dargestellt.

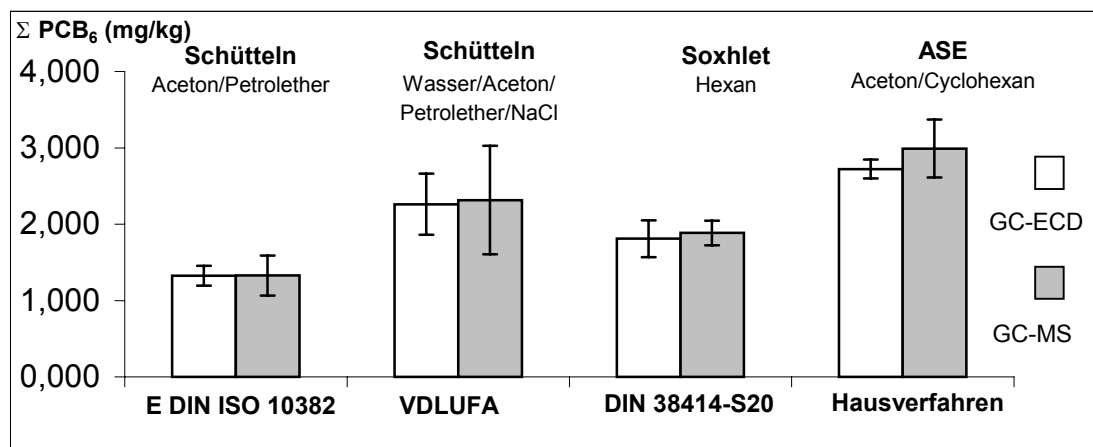


Abbildung 11: Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von sandigem dotierten Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)

Untersuchung von feuchtem dotierten Rieselfeldboden

Die Extraktionsverfahren wurden analog zum trockenen dotierten Rieselfeldboden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 und 25 zusammengefasst.

Tabelle 24: Dotierter feuchter Rieselfeldboden – GC-ECD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
E DIN ISO 10382	2,618	2,599	2,600	2,603	2,605	0,009	0,35
VDLUFA	2,429	2,451	2,441	2,439	2,440	0,009	0,38
DIN 38414-20	2,347	2,140	2,227	2,199	2,228	0,087	3,90
ASE	2,654	2,648	2,616	2,634	2,638	0,017	0,64

Tabelle 25: Dotierter feuchter Rieselfeldboden – GC-MSD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	%STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
E DIN ISO 10382	2,422	2,732	2,733	2,697	2,646	0,150	5,68
VDLUFA	2,593	2,507	2,541	2,665	2,576	0,069	2,68
DIN 38414-20		2,332	2,479	2,176	2,329	0,151	6,49
ASE	2,858	2,705	2,689	2,477	2,682	0,147	5,84

Bei den Extraktionen, die mit einem Gemisch von polaren und unpolaren Lösungsmittel arbeiten, zeigten sich nur geringfügige Unterschiede. Die Ergebnisse nach dem Verfahren DIN 38414-20 sind etwas geringer. Hier wurde die Soxhletextraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel (Hexan) durchgeführt. Der Boden wurde ohne ein vorheriges Verreiben mit Natriumsulfat eingesetzt. Im Lösungsmittelextrakt zeigten sich keine sichtbaren Spuren von Wasser. Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse in graphischer Form.

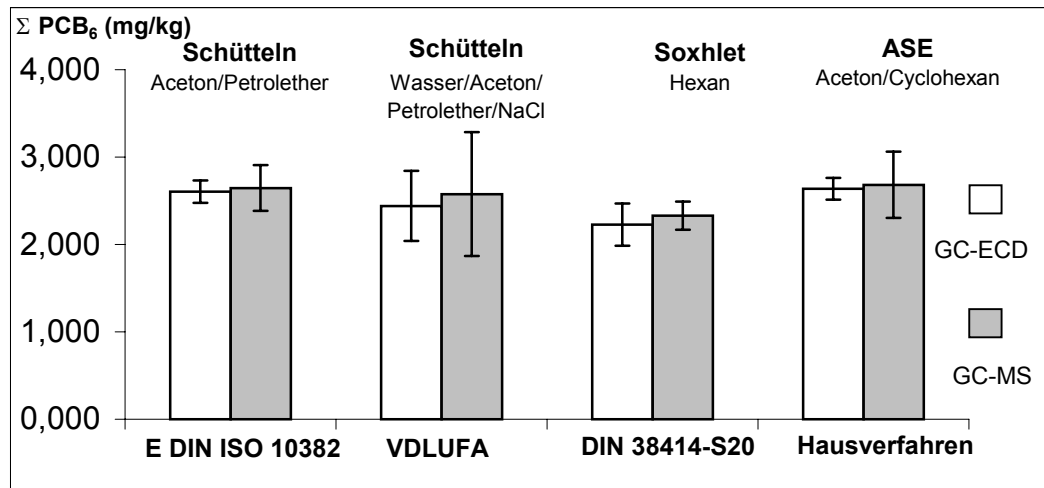


Abbildung 12: Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von sandigem dotierten feuchten Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)

Untersuchung von dotiertem humushaltigen Boden

Der dotierte humushaltige Boden wurden nach 3 Monaten Lagerung nochmals 2 h am Überkopfschüttler gemischt und anschließend wurden jeweils 4 Proben für die genannten Extraktionsverfahren eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 und 27 zusammengestellt.

Tabelle 26: Dotierter humushaltiger Boden – GC-ECD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
E DIN ISO 10382	3,732	3,701	3,546	3,631	3,652	0,083	2,27
VDLUFA	4,119	3,862	3,996		3,992	0,128	3,22
DIN 38414-20	3,892	3,929	3,960	3,827	3,902	0,057	1,47
ASE	4,413	4,432	3,823	4,291	4,240	0,285	6,72

Tabelle 27: Dotierter humushaltiger Boden – GC-MSD-Messungen

Verfahren	1. Extr.	2. Extr.	3. Extr.	4. Extr.	Mittelwert	STABW	STABW
	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB	Σ 6 PCB		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
E DIN ISO 10382	4,270	4,103	3,960		4,111	0,155	3,77
VDLUFA	3,963	4,119	3,816	4,274	4,043	0,197	4,88
DIN 38414-20	3,912	4,204	3,950	3,716	3,946	0,200	5,08
ASE	4,184	4,050	4,125		4,120	0,067	1,63

Die Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede in den verschiedenen Extraktionsverfahren. Die Extrakte ließen sich ohne clean up störungsfrei vermessen. Auch hier zeigt die ASE-Extraktion die höchste Extraktionsausbeute, wobei die Unterschiede im Vergleich zum dotierten sandigen Boden nicht so gravierend sind. Abbildung 13 verdeutlicht diese Aussage.

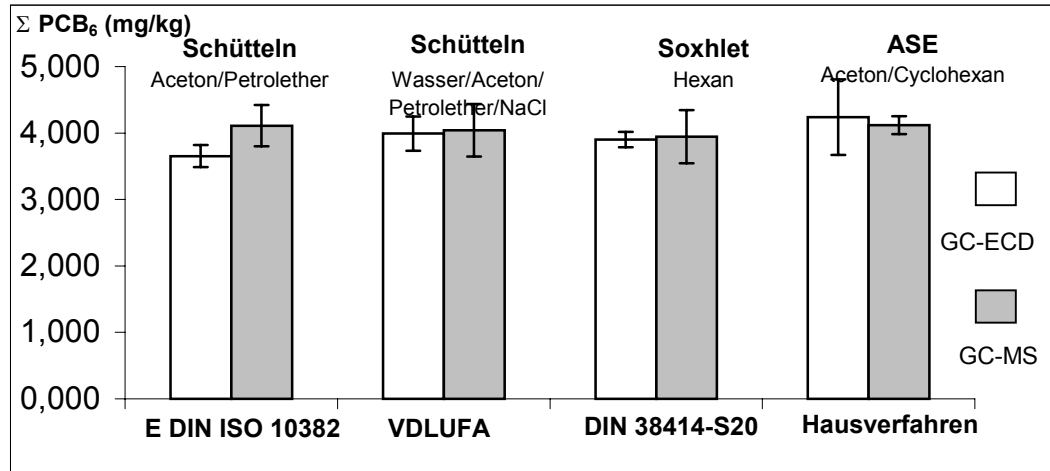


Abbildung 13: Vergleich der Extraktionsmethoden anhand von humushaltigem dotierten trockenen Boden (GC-ECD bzw. GC-MSD-Messungen)

2.3 Vergleich verschiedener clean up-Varianten

In den in der Bodenschutzverordnung genannten Prüfverfahren sind verschiedene clean up-Methoden und Materialien zur Extraktreinigung genannt. Tabelle 28 gibt einen Überblick über die verschiedenen clean up-Varianten.

Tabelle 28: Clean up-Varianten

Variante	Norm	Durchführung
Kartuschen	Hausverfahren (DIN 51527 T1)	Material: Kombination Kieselgel- und Benzolsulfonsäure-Kartusche Konditionierung mit 6 ml Hexan Aufgabe von 0,5 ml Probe; Einspülen mit 0,5 ml Hexan; Elution mit 3 ml Hexan – Aufkonzentrieren auf 2 ml
SiO ₂ /AgNO ₃	DIN 38414-20	Material: mit AgNO ₃ modifiziertes Kieselgel (2g) Konditionierung mit 30 ml Hexan Aufgabe von 1ml Probe; Elution mit 40 ml Hexan – Aufkonzentrieren auf 4 ml
Al ₂ O ₃	E DIN ISO 10382	Material: mit 11% Wasser desaktiviertes Al ₂ O ₃ (2g) Aufgabe von 1ml Probe auf unkonditioniertes Material; Elution mit 15 ml PE Eluat wird auf 1 ml aufkonzentriert und 3 ml CH zugefügt
SiO ₂	VDLUFA	Material: mit 10% Wasser desaktiviertes Kieselgel (4g) Konditionierung mit 10 ml PE Aufgabe von 1ml Probe; Elution mit 25 ml PE/Aceton (1+4) Eluat wird auf 1 ml aufkonzentriert und 3 ml CH zugefügt
Florisil	VDLUFA	Material: mit 3% Wasser desaktiviertes Florisil (5g) Konditionierung mit 15 ml PE Aufgabe von 1ml Probe; Elution mit 60 ml PE/Dichlormethan (1+4) Eluat wird auf 1 ml aufkonzentriert und 3 ml CH zugefügt

Zur Bewertung des Einflusses des Probenreinigungsschrittes auf den PCB-Gehalt muss von einem Bodenextrakt ausgegangen werden. Dazu wurden die Soxhlet-Extrakte vereinigt. Das clean up wurde für jedes Verfahren viermal durchgeführt und jeweils einmal vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 29: Vergleich der clean up-Varianten anhand der PCB-Einzelgehalte bzw. der Summe 6 PCB

PCB	Mittelwert von	Mischprobe	Mischprobe	Mischprobe	Mischprobe	Mischprobe	Mischprobe
	DIN 38414-20, ohne clean up	ohne clean up	Kartuschen	SiO ₂ /AgNO ₃	Al ₂ O ₃ 11% H ₂ O	SiO ₂ 10% H ₂ O	Florisil 3% H ₂ O
	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)
			DIN 51527	DIN 38414-20	E DIN ISO 10382	VDLUFA	VDLUFA
28	1,69	1,57	1,69	1,57	1,48	1,67	1,29
52	19,02	18,94	17,11	17,92	18,36	18,88	17,37
101	35,42	35,18	27,28	31,32	31,74	34,33	31,73
153	35,57	35,17	34,49	35,69	34,67	35,18	33,74
138	43,95	43,41	41,66	44,59	42,76	43,52	42,05
180	15,40	15,25	14,50	15,18	15,49	15,42	14,33
Summe	151,04	149,51	136,73	146,26	144,48	149,00	140,51

Bei der Reinigung über die Kombination Kieselgel- und Benzolsulfonsäure-Kartusche bzw. mit Silbernitrat modifiziertem Kieselgel sind die Chromatogramme am besten auswertbar, d.h. der Untergrund ist relativ gering. Eine aussagekräftige Beurteilung der Wirksamkeit von clean up-Materialien kann nur anhand von stark verschmutzten Probenextrakten durchgeführt werden und ist entscheidend von der Art der Verunreinigung abhängig. Verallgemeinernde Aussagen lassen sich diesbezüglich nicht machen. Ziel muss in jedem Fall ein auswertbares Chromatogramm, möglichst frei von störendem Untergrund, sein.

2.4 Zusammenfassung – PCB-Analysenverfahren

Der Vergleich der in der Bundesbodenschutz-Verordnung genannten Prüfmethoden zur PCB-Bestimmung mit dem Hausverfahren der BAM, welches auf der ASE-Extraktion mit einem Gemisch aus polarem und unpolarem Lösungsmittel beruht, zeigt folgende Ergebnisse:

- Die Extraktionsausbeute der ASE-Extraktion ist für alle 4 untersuchten Böden am größten. Bei gering belastetem Boden zeigen die ECD-Chromatogramme einen größeren Untergrund im Vergleich zu den anderen Verfahren. Das ist aber nicht der Grund für Mehrbefunde, da auch Messungen mit dem GC-MSD im Single-Ion-Modus diese Aussage bestätigen.
- Bis auf den dotierten trockenen sandigen Boden zeigen die drei in der BBodSchV bei den anderen untersuchten Böden vergleichbare Ergebnisse.
- Von der Praktikabilität der Extraktionsverfahren ist das Schüttelverfahren mit Wasser, Aceton und Petrolether in Anwesenheit von NaCl nach dem VDLUFA-Methodenhandbuch Bd. VII das aufwendigste Verfahren. Es ist hier zwingend erforderlich mit einem internen Standard zu arbeiten und diesen bereits vor der Extraktion zuzugeben, da durch eine Aliquotierung ansonsten die Berechnung des PCB-Gehaltes nicht ohne weiteres möglich ist.
- Das Verfahren E DIN ISO 10382 – Schütteln mit Aceton/Petrolether- ist noch im Entwurfsstadium. In Abweichung von diesem Normenentwurf war der PCB-Kalibrierstandard nicht in Petrolbenzin sondern in Cyclohexan. Petrolbenzin ist aufgrund seines geringen Siedepunktes und damit seines hohen Dampfdrucks bei Raumtemperatur als Lösungsmittel für einen Kalibrierstandard ungeeignet. Es wird immer zu Aufkonzentrationen kommen.
- Das Verfahren DIN 38414-20 – Soxhletextraktion mit Hexan – ist unkompliziert. Allerdings muss feuchter Boden zuvor mit Na₂SO₄ verrieben werden.
- Eine Aufreinigung des Probenextraktes sollte nicht zwingend durchgeführt werden. Ist der Probenextrakt klar und sind die Chromatogramme ohne

Untergrundstörungen kann auf ein clean up verzichtet werden. Muss eine Extraktreinigung durchgeführt werden, ist es von der Art der Verunreinigung abhängig, welches clean up-Material geeignet ist. Die getesteten Materialien zeigen vergleichbare Ergebnisse.

- Sowohl GC-ECD als auch GC-MSD sind geeignet, um die Proben zu analysieren. Es sollte immer mit einem internen Standard gearbeitet werden, der der Probe von Beginn an zugesetzt werden sollte. Der für die GC-MSD-Messungen wünschenswerte Einsatz von Isotopen zur Kalibrierung über das Gesamtverfahren ist aus Kostengründen nicht möglich. Als Kompromiss können Isotope der Messlösung zugesetzt werden, allerdings muss in diesem Fall durch einen weiteren internen Standard die Wiederfindung bei der Extraktion berücksichtigt werden.

3 Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP)

Die Untersuchungen im diesem OCP-Teilprojekt beziehen sich auf folgende sieben Organochlorpestizide gemäß BBodSchV: HCB, HCH (α , β , γ), DDT (o,p', p,p'), Aldrin.

3.1 Material und Methoden

3.1.1 Methoden

Laut Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) sind folgende Verfahren Grundlage des Evaluierungsverfahrens zur Bestimmung von OCP:

- E DIN ISO 10382
- VDLUFA Methodenbuch VII

Eine Übersicht zur Beschreibung der Verfahren wird in Tabelle 30 gezeigt:

Tabelle 30: Methodenübersicht

Verfahren	Bezeichnung des Verfahrens	Evaluierungsverfahren	Extraktionsmethode	Extraktionsmittel	Volumenverhältnis Aceton/PE bzw. Aceton/Hexan	
					trockene Probe	feldfrische Probe
1	E DIN ISO 10382	X	Schütteln	Aceton/PE	1:2	1:1
2	VDLUFA	X	Schütteln	Wasser/NaCl/Aceton/PE	2:1	2:1
3	Hausverfahren (Referenzverfahren)	-	ASE	Aceton/n-Hexan	1:1	1:1
4	Vergleichsverfahren	-	ASE	n-Hexan	-	-

3.1.2 Bodenmaterial

Es wurden drei Versuchsböden für die Verfahrensevaluierung untersucht.

Boden 1 ist ein Sandboden mit gealterter DDT- und HCH-Belastung, der ebenfalls im Rahmen einer Zertifizierung untersucht wurde. Die bei der Verfahrensevaluierung

erhaltenen Ergebnisse wurden mit den zertifizierten Werten des Materials verglichen. Boden 1 enthält niedrige OCP-Gehalte ($< 500 \mu\text{g/kg}$), die nicht im Bereich der Prüfwerte lt. BBodSchV liegen.

Boden 2 ist ein Versuchsboden mit höheren OCP-Gehalten ($> 10 \text{ mg/kg}$), der im Bereich der Prüfwerte lt. BBodSchV liegt. Er besitzt ebenfalls eine „natürlich“ gealterte DDT- und HCH-Belastung.

Boden 3 ist ein humusreicher Versuchsboden, der mit einem OCP-Extrakt dotiert und nach Entfernen des Lösungsmittels drei Monate gelagert wurde. Bei der Blumenerde handelt es sich um das gleiche Material, welches für die PAK- und PCB-Untersuchungen verwendet wurde.

Die Charakterisierung der homogenisierten Böden in Bezug auf ihre Sekundäreigenschaften ist in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Sekundäreigenschaften der Versuchsböden

Charakteristik	Boden 1	Boden 2	Boden 3
Korngröße [μm]	250-500	125-250	125-250
pH-Wert (DIN ISO 10390)	8,52	7,85	5,85
Trockengehalt (DIN ISO 11465) [%]	99,0	99,0 91,5*	85,7
TOC-Gehalt (DIN ISO 10694) [%]	0,25	1,32	39,10
CHN-Analyse :			
C [%]	0,23	1,44	36,58
H [%]	0,06	0,15	4,99
N [%]	n.n.	n.n.	2,49
AOX- bzw. EOX*-Gehalt (DIN 38414) [mg/kg]	$< 0,1^*$	210,1	387,5

* Trockengehalt des Bodens nach Befeuchtung

Vorbereitung der Versuchsböden

Es wurden Versuchsböden mit möglichst gealterter DDT- und HCH-Belastung für die Verfahrensevaluierung eingesetzt (Boden 1 und Boden 2).

Nachdem der Boden bis zur Massekonstanz luftgetrocknet und siebfraktioniert war, wurde die ausgewählte Korngrößenfraktion am Rhönradmischer vorhomogenisiert und anschließend nach einem statistischen Verfahren („cross-riffling“) homogenisiert und konfektioniert.

Nach Trocknung, Siebfraktionierung und Homogenisierung des Bodens wurden die zu evaluierenden Verfahren E DIN ISO 10382 und VDLUFA sowie das ASE-Hausverfahren auf den Boden angewendet.

Vorbereitung eines angefeuchteten Bodens

Um Aussagen zum Einfluss des Feuchtegehaltes des Bodens auf die Evaluierungsverfahren machen zu können, wurde dem Boden 2 ein möglichst hoher Wasseranteil zugesetzt. Da der Boden sehr sandig war, war die Aufnahmekapazität des Bodens an Wasser gering. Zur Bestimmung der relativen Feuchte nach DIN ISO 11465 wurden 5 Proben untersucht. Der angefeuchtete Boden 2 besitzt eine relative Feuchte von 8,5 %. Die Standardabweichung des Mittelwertes beträgt 0,23 %. Damit kann man davon ausgehen, dass die Feuchtigkeit im Boden homogen verteilt ist. Die Homogenisierung des feuchten Bodens erfolgte 110 Stunden am Überkopfschüttler.

Dotierung

In Fällen, in denen keine OCP-haltigen Versuchsböden gefunden wurden, musste der Boden nach Lufttrocknung und Siebfraktionierung dotiert werden. Boden 3 resultiert aus der Dotierung mit einem OCP-Bodenextrakt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgte eine dreimonatige Lagerung des Materials zwecks Alterung. Die Homogenisierung des Bodens 3 wurde mittels Überkopfschüttler 120 Stunden vorgenommen.

3.2 Durchführung der Verfahren

E DIN ISO 10382

Bei dem getrockneten Boden wurde die in der Norm vorgegebene Variante eines gefriergetrockneten Bodens angewendet:

Die gemäß der Norm geforderte Menge von 20 g wurde auf 10 g reduziert, da das Material homogenisiert wurde. Die Extraktionsmengen an Aceton und Petrolether (PE) wurden ebenfalls halbiert.

Extraktion:

10 g Boden (gravimetrische Einwaage) – Zugabe von 500 µl PCB31 als interner Standard (gravimetrische Einwaage) – Standard ca. 10 min auf dem Boden einwirken lassen – Zugabe von 25 ml Aceton und 15 min schütteln – Zugabe von 25 ml PE und 15 min schütteln – nochmalige Zugabe von 25 ml PE und 15 min schütteln – Extrakt in einen Scheidetrichter überführen durch Dekantieren – zweimaliges Schütteln mit jeweils 250 ml Wasser, um das Aceton zu entfernen – wässrige Phase ablassen – organische Phase zweimal über Na₂SO₄ trocknen – Reinigung der organischen Phase über ein Faltenfilter und gegebenenfalls mittels clean-up-Kartuschen

Bei dem angefeuchteten Boden wurde die in der Norm vorgegebene Variante einer feldfeuchten Probe angewendet:

Extraktion:

10 g Boden (gravimetrische Einwaage) – Zugabe von 500 µl PCB31 als interner Standard (gravimetrische Einwaage) – Standard ca. 10 min auf dem Boden einwirken lassen – Zugabe von 100 ml Aceton und 15 min schütteln – Zugabe von 50 ml PE und 15 min schütteln – nochmalige Zugabe von 50 ml PE und 15 min schütteln – Extrakt in einen Scheidetrichter überführen durch Dekantieren – zweimaliges Schütteln mit jeweils 250 ml Wasser, um das Aceton zu entfernen – wässrige Phase ablassen – organische Phase zweimal über Na₂SO₄ trocknen – Reinigung der organischen Phase über ein Faltenfilter

VDLUFA Methodenbuch VII

Die laut Norm geforderte Menge von 20 g wurde auch bei diesem Verfahren auf 10 g reduziert.

Der interne Standard (IST) wurde entsprechend der Norm von Anfang an zugesetzt. Es wurde ebenfalls der gleiche IST (PCB31) wie bei E DIN ISO 10382 verwendet, um die Verfahren besser vergleichen zu können. Die Durchführung der Extraktion beim trockenen Boden unterscheidet sich nur im Vergleich zum feuchten Boden darin, dass beim trockenen Boden 100 ml Wasser dazugegeben werden, beim feuchten Boden dagegen nur 99 ml Wasser.

Extraktion:

10 g Boden (gravimetrische Einwaage) – Zugabe von 500 µl PCB31 als interner Standard (gravimetrische Einwaage) – Standard ca. 10 min auf dem Boden einwirken lassen – Zugabe von 100 ml Wasser bzw. 99 ml Wasser + 40 g NaCl + 100 ml Aceton + 50 ml PE und 16 h schütteln – Aliquot (70 ml) der organischen Phase abnehmen – Entfernen des Wassers durch dreimaliges Trocknen über Na₂SO₄ – Reinigung des Extraktes über ein Faltenfilter bzw. über SiO₂-Kartuschen

ASE

10 g Boden (gravimetrische Einwaage) werden in ASE-Kartuschen eingewogen – Dotierung von 500 µl PCB31 als interner Standard (gravimetrische Einwaage) – Auffüllen der Kartuschen mit Seesand, falls erforderlich – Extraktion erfolgt mit dem Extraktionsmittel (n-Hexan/Aceton 1:1) 5 min bei 140 bar und 100°C

Quantitative Analyse:

Für die quantitative Bestimmung der Extrakte wurde bei allen Verfahren PCB31 als interner Standard (IST) eingesetzt, da bei der Zertifizierung des Bodens 1 mit dem Standard sehr gute Ergebnisse erhalten wurden und somit eine bessere Vergleichbarkeit mit den Evaluierungsergebnissen erreicht wird. Die Analyse der Extrakte erfolgte mittels GC-MS. Vergleichsanalysen mittels GC-ECD sind beim Boden 1 vorhanden.

Zusätzlich zum Vergleich der Evaluierungsverfahren mit dem Hausverfahren wurde beim Boden 1 ein Vergleichsverfahren eingesetzt, um den Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Extraktionsausbeute besser beurteilen zu können.

Außerdem erfolgte die Charakterisierung des homogenisierten Bodens in Bezug auf seine Sekundäreigenschaften (Tab.31).

3.3 Ergebnisse

Boden 1

Für die Durchführung und Auswertung der Verfahrensevaluierung am Boden 1 konnten die gewonnenen Ergebnisse des 3. BAM-Ringversuches „Altlasten“¹¹ und die der BAM-internen Zertifizierung des Materials¹² eingesetzt werden.

In den Abbildungen 14 bis 18 werden die Ergebnisse der Evaluierungsverfahren E DIN ISO 10382 als Verfahren 1 und VDLUFA als Verfahren 2 dargestellt. Das Verfahren 3 entspricht der Hausmethode des Labors I.23¹³, der ASE mit dem Extraktionsmittelgemisch n-Hexan/Aceton (1:1). Zusätzlich zu dem Hausverfahren sind die Ergebnisse, die bei der ASE mit dem Extraktionsmittel n-Hexan erhalten werden, als Verfahren 4 dargestellt, um den Einfluss des Lösungsmittels (LM) auf die Extraktionsausbeute zu verdeutlichen.

In den Abbildungen 14 bis 18 werden jeweils die Mittelwerte der Verfahren mit ihren Standardabweichungen dargestellt.

Die Mittelwerte der Evaluierungsverfahren E DIN ISO 10382 (Verfahren 1) und VDLUFA (Verfahren 2) resultieren aus Vierfachbestimmungen (4 Einwaagen) des untersuchten Bodens, die Ergebnisse der ASE (Verfahren 3 und 4) aus Sechsfachbestimmungen bei der Zertifizierung des Bodens.

Für die Bewertung der Methodenvergleichbarkeit werden die Ergebnisse aus der BAM-internen Zertifizierung des Materials „Organochlorpestizide in Boden“¹² herangezogen. Der zertifizierte Wert (durchgezogene Linie) und der als gestrichelte Linie dargestellte

95% Vertrauensbereich (+95% VI, -95% VI) je Einzel- OCP sind als Ergebnis des Zertifizierungs-Ringversuchs in den Abbildungen 14 bis 18 wiedergegeben.

Als Referenzverfahren wird die ASE mit dem Extraktionsmittelgemisch n-Hexan/Aceton 1:1 (Verfahren 3) für die Bewertung der Verfahrensevaluierung festgelegt, da die Ergebnisse dieses Verfahrens sehr gut mit den zertifizierten Werten übereinstimmen.

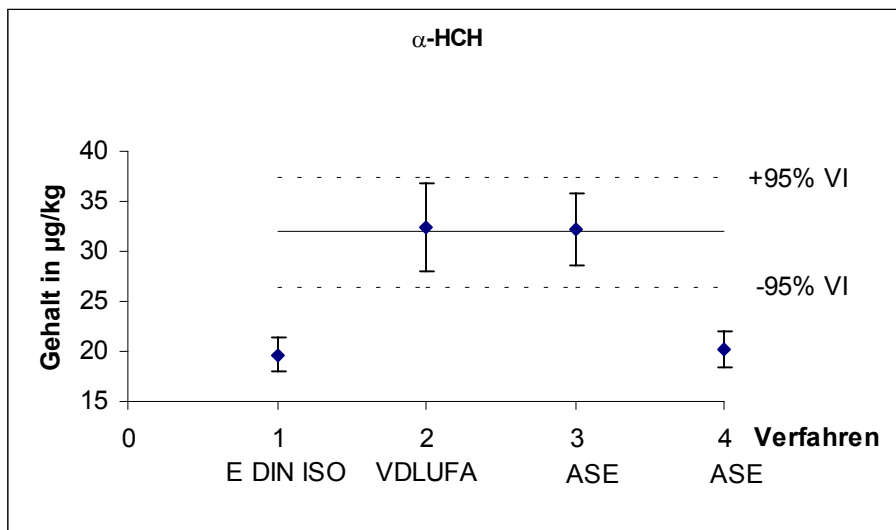


Abbildung 14: Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für α-HCH

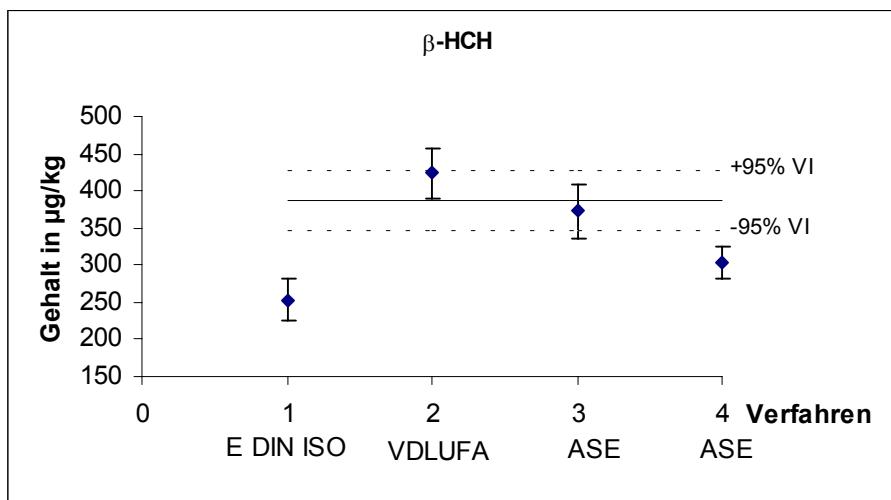


Abbildung 15: Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für β-HCH

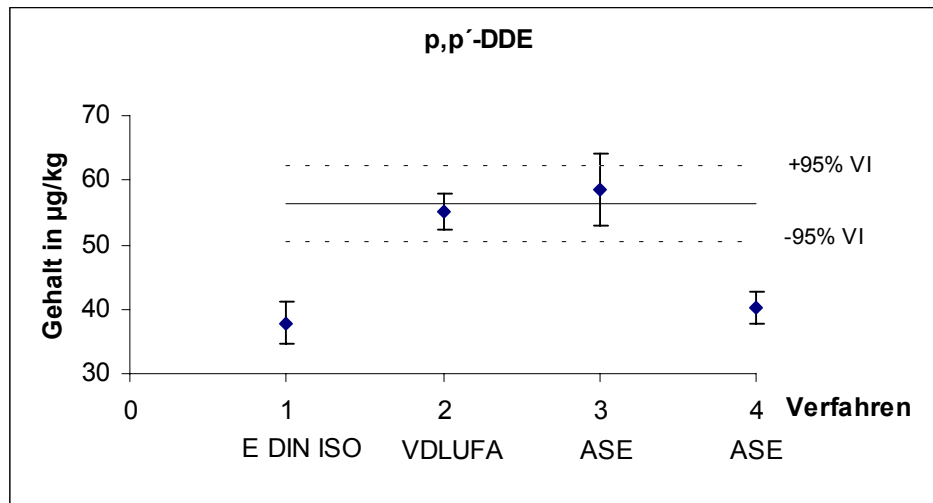


Abbildung 16: Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für p,p'-DDE

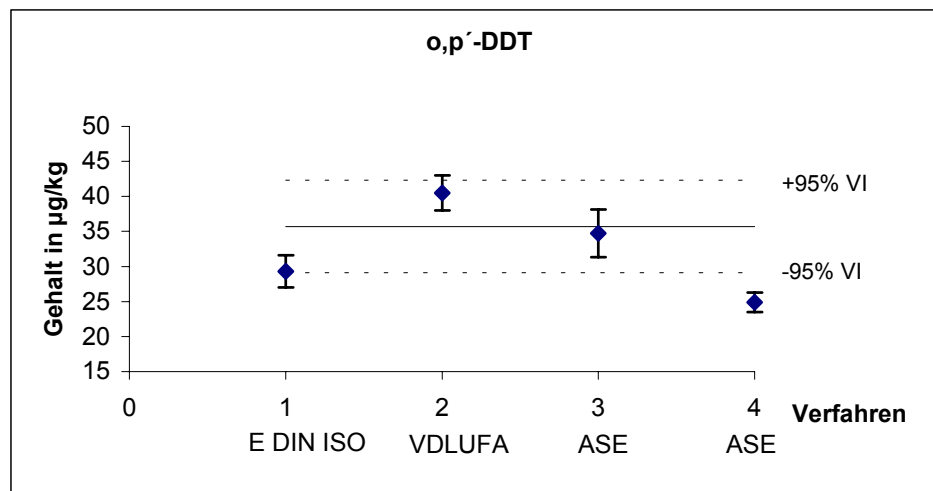


Abbildung 17: Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für o,p'-DDT

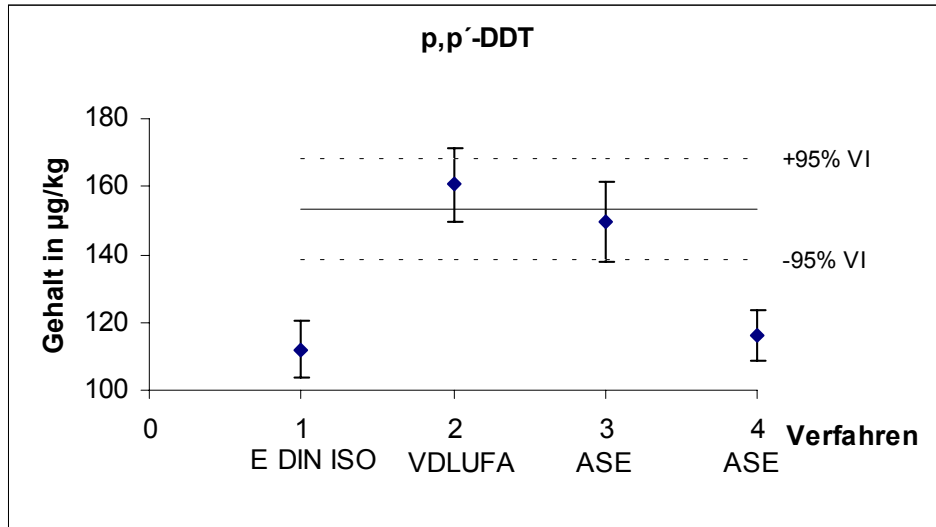


Abbildung 18: Mittelwerte der Verfahren 1 und 2 der Verfahrensevaluierung, der Verfahren 3 und 4 des Zertifizierungs-Ringversuchs, des zertifizierten Wertes und des Vertrauensbereiches für p,p'-DDT

Die Schüttelextraktion mit dem Gemisch aus Wasser/NaCl/Aceton/Petrolether/ nach VDLUFA lieferte OCP-Werte, die deutlich höher liegen als die der E DIN ISO 10382. Eine Ursache könnten die wesentlich längere Extraktionszeit von 16 Stunden gegenüber 45 Minuten mit Aceton/Petrolether bei E DIN ISO 10382 sein sowie die stärkere Polarität des Extraktionsmittels nach VDLUFA gegenüber E DIN ISO 10382.

Der Einfluß der Polarität des Extraktionsmittels auf die Extraktionsausbeute ist bei der OCP-Gehaltsbestimmung nicht zu vernachlässigen. Das wird besonders beim Vergleich der Ergebnisse der Verfahren 3 und 4 deutlich, die identische Extraktions- und Analysenbedingungen besitzen und sich lediglich im Extraktionsmittel unterscheiden. Die Minderbefunde beim Verfahren 4 sind auf das unpolarere LM n-Hexan gegenüber dem LM-Gemisch Aceton/n-Hexan (1:1) zurückzuführen.

Beim Vergleich der Ergebnisse des VDLUFA-Verfahrens mit den zertifizierten Werten des Bodens wird bei den entsprechenden OCP eine gute Übereinstimmung deutlich, d.h. die Werte des VDLUFA-Verfahrens liegen bei den analysierten OCP (Abb.14-18) im 95% Vertrauensbereich des zertifizierten Materials.

Die wesentlich geringeren Werte der Schüttelextraktion der E DIN ISO 10382 liegen bis auf o,p'-DDT außerhalb des 95% Vertrauensintervalls des zertifizierten Materials.

Da der interne Standard bei beiden Verfahren an der gleichen Stelle zugegeben wurde, sind für die unterschiedlichen Ergebnisse nur die Reihenfolge und das Volumenverhältnis der Extraktionsmittel (Polarität) sowie die Dauer der Extraktion entscheidend. Die Extraktionsdauer bei der E DIN ISO 10382 von 45 Minuten erscheint speziell bei Kaltextraktionsverfahren von kontaminierten Realböden mit Langzeitexposition zu kurz und führt wahrscheinlich zu Minderbefunden bei der OCP-Bestimmung.

Vorbehalte bzgl. Ergebnisbewertung

Die in diesem Zwischenbericht dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Untersuchungen an einem trockenen Sandboden mit niedrigen OCP-Gehalten ($< 500 \mu\text{g/kg}$), die nicht im Bereich der Prüfwerte lt. BBodSchV liegen.

Eine exakter Vergleich der Ergebnisse der untersuchten Verfahren ist nur zwischen den Evaluierungsverfahren (Verfahren 1 und 2) sowie zwischen den Verfahren bei der Zertifizierung des Bodens (Verfahren 3 und 4) möglich, da nur diese Verfahren identische Analysenbedingungen sowie den gleichen internen Standard besitzen. Die Ergebnisse der Evaluierungsverfahren (E DIN ISO 10382 und VDLUFA) sind deshalb in Bezug auf den zertifizierten Wert, den 95% Vertrauensbereich des zertifizierten Wertes und dementsprechend in Bezug auf die Verfahren 3 und 4 in den Abbildungen 14 bis 18 unter Vorbehalt zu betrachten.

Boden 2

Die Balkendiagramme in den Abbildungen 19 bis 28 entsprechen den Mittelwerten der analysierten OCP mit ihren Standardabweichungen.

Die in den Abbildungen dargestellten Mittelwerte der Evaluierungsverfahren E DIN ISO 10382 und VDLUFA sowie die des Hausverfahrens resultieren aus Fünf-fachbestimmungen (5 Einwaagen) des untersuchten Bodens nach Lufttrocknung und aus

Sechsfachbestimmungen nach Einstellung des Bodens auf einen Feuchtegehalt von 8,5 %.

Als Referenzverfahren für die Bewertung der Verfahrensevaluierung dient auch hier die ASE mit dem Extraktionsmittelgemisch n-Hexan/Aceton 1:1.

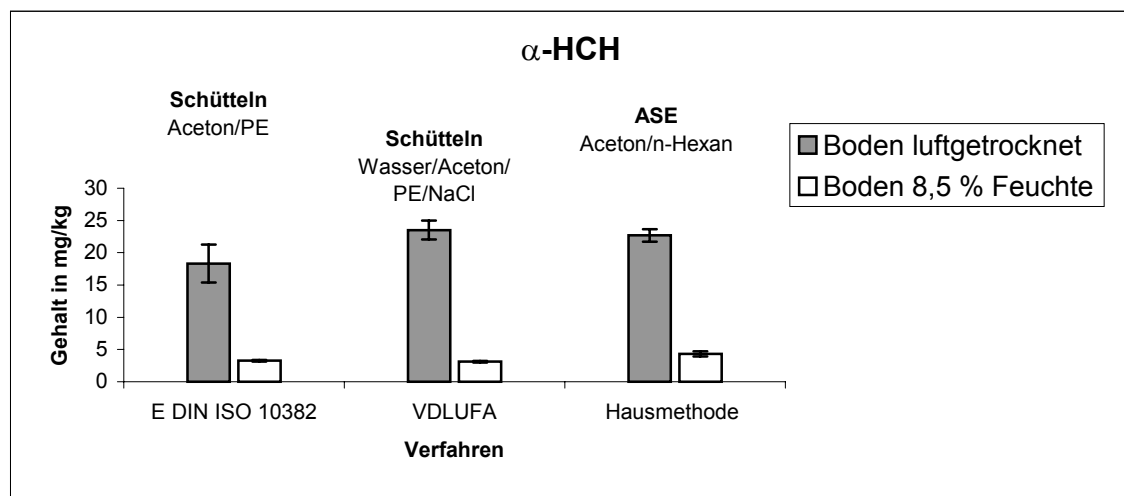


Abbildung 19: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für α -HCH

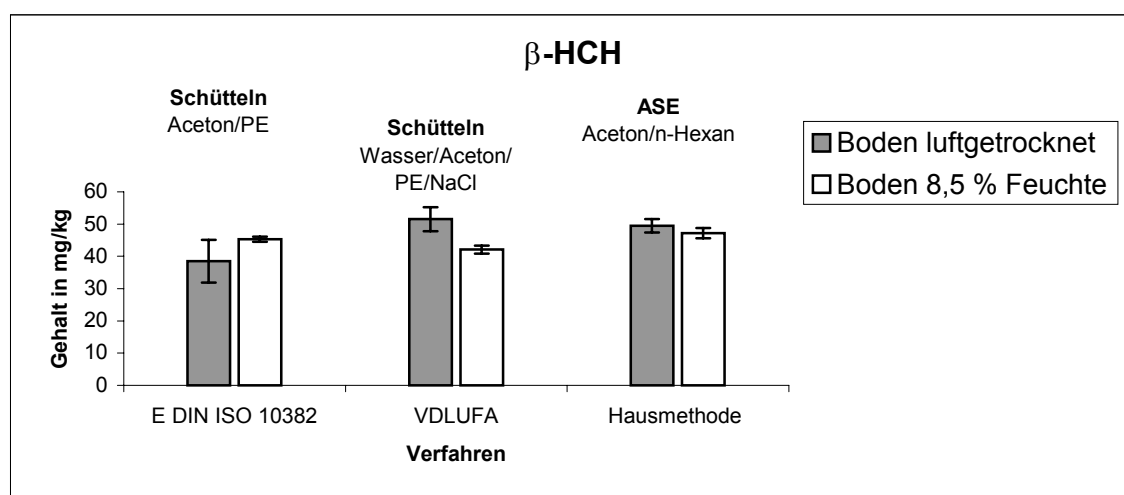


Abbildung 20: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für β -HCH

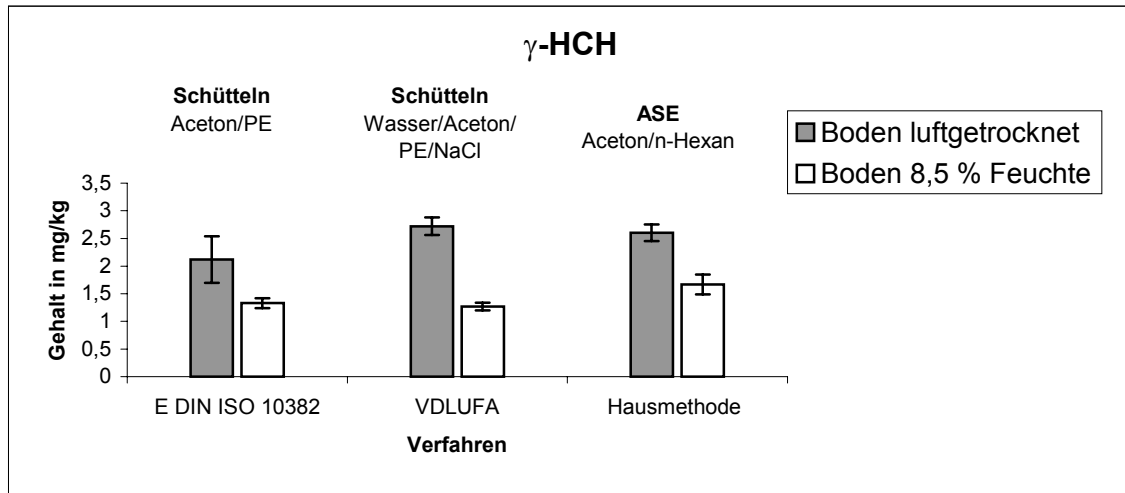


Abbildung 21: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für γ -HCH

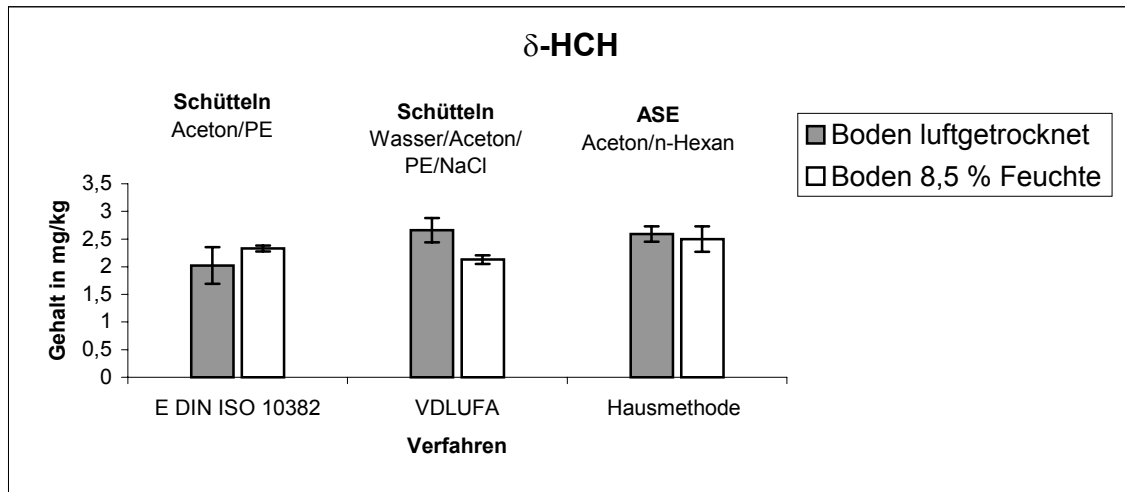


Abbildung 22: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für δ -HCH

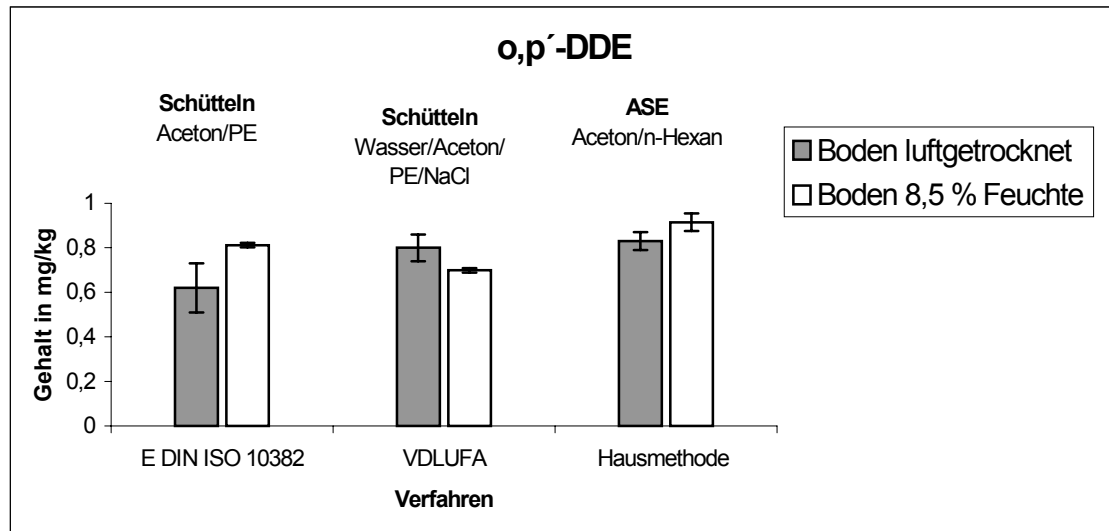


Abbildung 23: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für o,p'-DDE

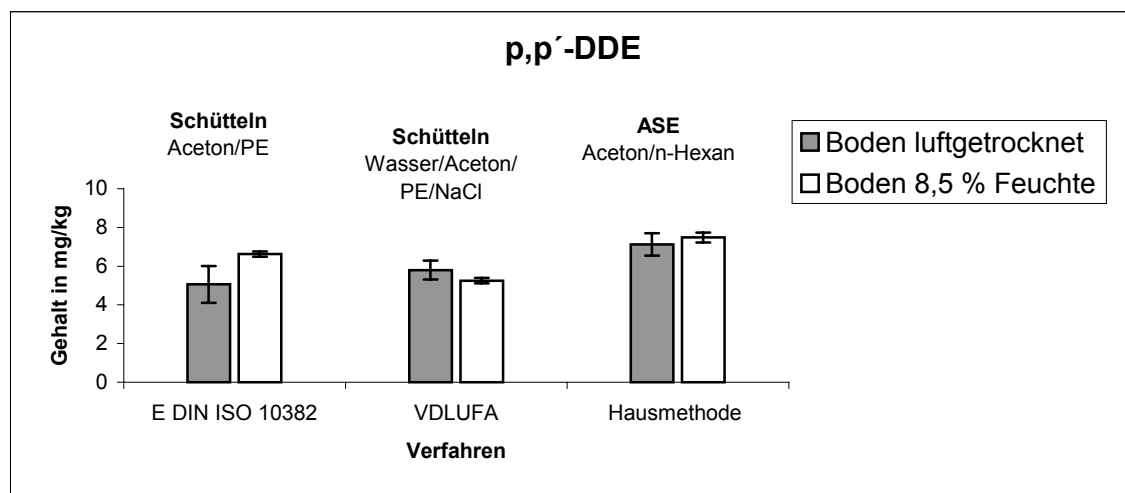


Abbildung 24: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für p,p'-DDE

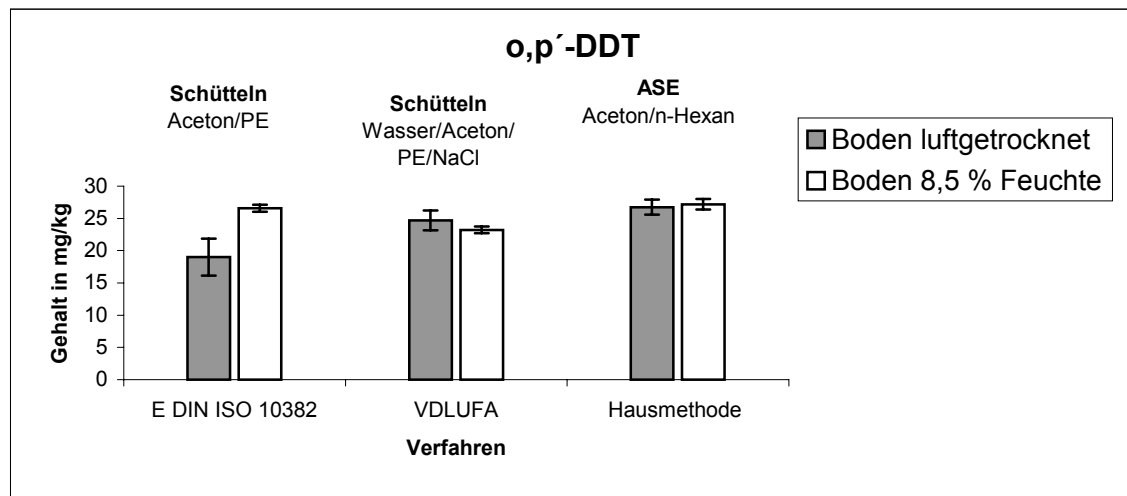


Abbildung 25: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für o,p'-DDT

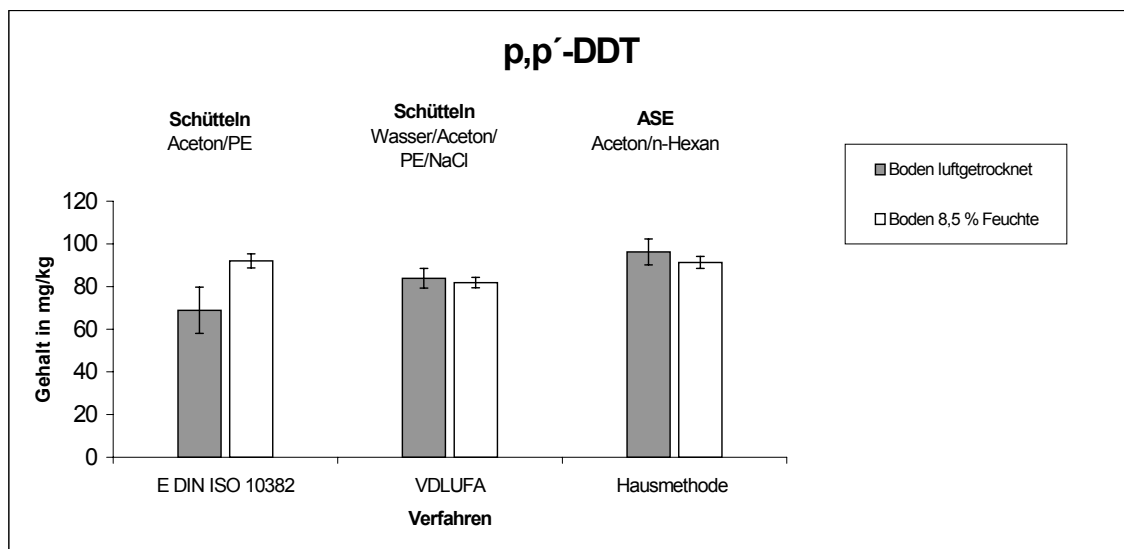


Abbildung 26: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für p,p'-DDT

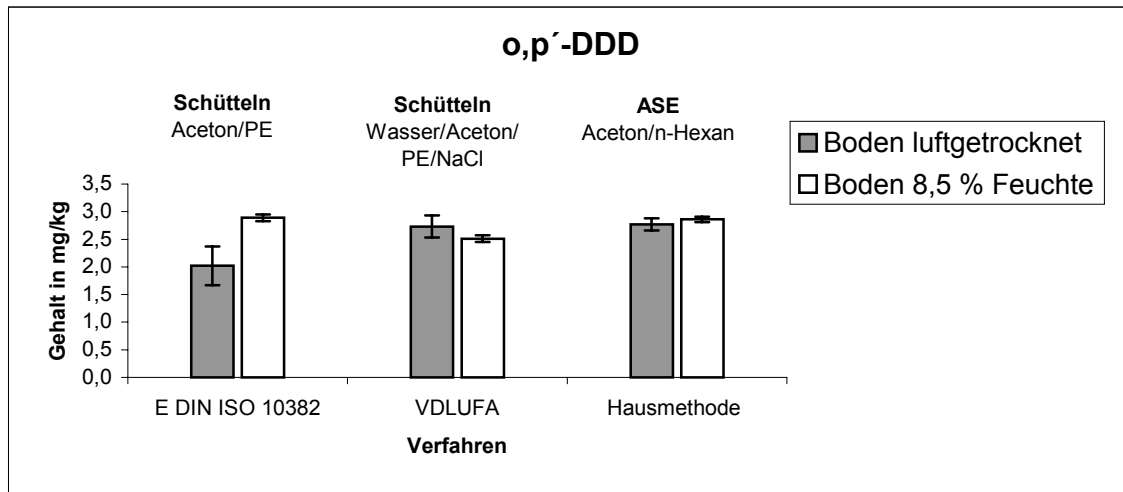


Abbildung 27: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für o,p'-DDD

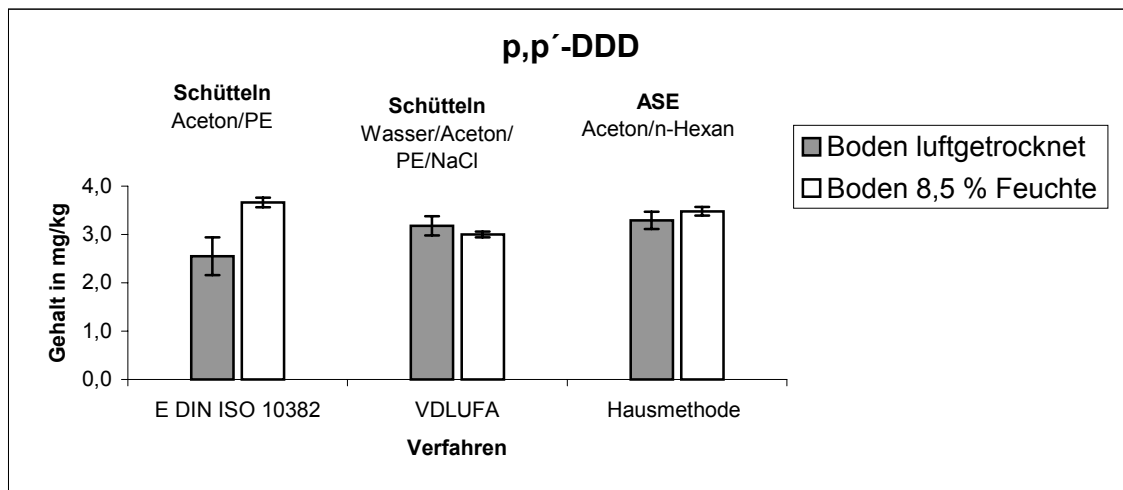


Abbildung 28: Ergebnisse der OCP-Bestimmung in Boden, Vergleich der Extraktionsverfahren für p,p'-DDD

Boden 2 – getrocknet

Die Schüttelextraktion mit dem Gemisch aus Wasser/NaCl/Aceton/Petrolether/ nach VDLUFA lieferte OCP-Werte, die auch bei dem Boden 2 im getrockneten Zustand deutlich höher liegen als die der E DIN ISO 10382.

Beim Vergleich der Ergebnisse des VDLUFA-Verfahrens mit den Ergebnissen des ASE-Hausverfahrens wird bei den entsprechenden OCP eine gute Übereinstimmung deutlich, d.h. die OCP-Mittelwerte des VDLUFA-Verfahrens und ASE-Hausverfahrens liegen wesentlich dichter zusammen als die des E DIN ISO 10382 und ASE-Hausverfahrens.

Die aus der Schüttelextraktion E DIN ISO 10382 resultierenden OCP-Gehalte des luftgetrockneten Bodens liegen tendenziell geringer als die der anderen zwei Extraktionsverfahren (VDLUFA- Schüttelextraktion und ASE). Diese Tendenz wurde bei der Untersuchung eines luftgetrockneten Bodens mit niedrigen OCP-Gehalten (Boden 1) ebenfalls festgestellt.

Da der interne Standard bei beiden Verfahren an der gleichen Stelle zugegeben wurde, sind für die unterschiedlichen Ergebnisse nur die Reihenfolge und das Volumenverhältnis der Extraktionsmittel (Polarität) sowie die Dauer der Extraktion entscheidend. Die Extraktionsdauer bei der E DIN ISO 10382 von 45 Minuten erscheint speziell bei Kaltextraktionsverfahren von trockenen Realböden mit Langzeitexposition zu kurz und oder die Polarität des Extraktionsmittels ist zu gering, so dass es zu Minderbefunden bei der OCP-Bestimmung kommen kann.

Boden 2 – Feuchte 8,5 %

Der Boden 2 im feuchten Zustand lieferte Minderbefunde bei der Bestimmung der leichtflüchtigen OCP α - und γ -HCH unter Anwendung beider Evaluierungsverfahren sowie des Hausverfahrens (Abbildungen 19 und 21).

Im Unterschied zum getrockneten Boden werden bei Anwendung der E DIN ISO 10382 auf den feuchten Boden mit Ausnahme von α - und γ -HCH deutlich höhere OCP-Gehalte analysiert. Das nach E DIN ISO 10382 für feldfrische Böden einzusetzende Volumenverhältnis der Extraktionsmittel könnte hinsichtlich seiner stärkeren Polarität

zu einer effektiveren Extraktion führen als das beim Einsatz des Extraktionsmittelgemisches mit nicht so starker Polarität bei trockenen Böden (Tab.30).

3.4 Zusammenfassung – OCP-Analysenverfahren

- Das Herstellen der Kalibrierstandards im Lösungsmittel Petrolether (PE) ist bei der E DIN ISO 10382 aufgrund der hohen Flüchtigkeit von PE nicht zu empfehlen.
- Die Zugabe des internen Standards beim VDLUFA-Verfahren vor Beginn der Extraktion ist vorteilhafter als bei der E DIN ISO 10382 nach der Extraktion.
- Nachteilig beim VDLUFA- Verfahren ist gegenüber der E DIN ISO 10382 das nicht vollständig entfernte Aceton, da bei diesem Verfahren nicht mit einem Überschuss an Wasser gearbeitet wird. Das nicht entfernte Aceton kann somit zwei negative Auswirkungen haben, einerseits erhebliche Anteile an polaren Bodenmatrix-Komponenten herauslösen, die zur Verunreinigung des GC-Systems beitragen können, andererseits muss auch mit einem gewissen Anteil der Extrakte an Wasser gerechnet werden. Beim Einrotieren der Extrakte und Auffüllen mit n-Hexan konnte festgestellt werden, dass beim VDLUFA- Verfahren das Trocknen der Extrakte über Na_2SO_4 von einer Stunde nicht ausreicht. Hier sollte ein dreimaliges Trocknen über Na_2SO_4 durchgeführt werden.
- Die bei der Zertifizierung des Boden 1 angewandten GC/MS- und GC/ECD- Analysenmethoden zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen ihren Ergebnissen. Vorteilhafter ist bei der GC/MS-Analysenmethode die Registrierung der Massen im Single-Ion-Recording (SIR)-Mode, die im Gaschromatogramm nicht nur zur Verbesserung des Untergrundes führt, sondern auch durch die Selektivität der Massen oft ein zusätzliches clean-up der Extrakte unnötig macht.
- Aus den Ergebnissen der zu evaluierenden Verfahren (E DIN ISO 10382 und VDLUFA) kann geschlussfolgert werden, dass beide Verfahren verbesserungswürdig sind, wobei das VDLUFA-Verfahren in der Probenextraktion zeitaufwendiger (16 Stunden) ist, jedoch eventuell gerade deshalb bei natürlich

belastete Böden vergleichbarere Werte zum ASE-Hausverfahren liefert, als das E DIN ISO-Verfahren mit Extraktionszeiten von 45 min je Probe.

- Nachteilig für das E DIN ISO-Verfahren könnte die geringere Polarität des Extraktionsmittels bei trockenen Böden mit natürlicher OCP-Belastung sein, die einer längeren Alterung unterlagen.

4 Bestimmung von Pentachlorphenol (PCP)

Im Rahmen der Verwaltungsvereinbarung zwischen der BAM und der OFD Hannover vom 15.9.95 ist die BAM mit der Durchführung von Ringversuchen zur Altlastenanalytik auf Bundesliegenschaften beauftragt. Für den 5. BAM-Ringversuch "Altlasten", durchgeführt im September 1999, wurde u.a. "Pentachlorphenol (PCP) im Boden" als ein zu untersuchender Parameter bereitgestellt. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse sind dem Bericht zum 5. BAM-Ringversuch „Altlasten“⁸ entnommen.

4.1 Material und Methoden

4.1.1 Bodenmaterial

Bei dem Ausgangsmaterial handelte es sich um einen nordostdeutschen Sandboden, der im Bereich eines Sägewerkes entnommen und durch langjährigen Eintrag mit Pentachlorphenol belastet ist. Nach Lufttrocknung bis zur Gewichtskonstanz und Abtrennung gröberer Anteile wurde der Boden siebfractioniert. Die Korngrößenfraktion 63 - 125µm wurde nach Vorhomogenisierung geteilt, danach mit unterschiedlichen Anteilen eines PCP-freien Sandbodens vereinigt und nach statistischer Homogenisierung ("Cross-riffling") konfektioniert. Daraus resultierten Niveau 1 und Niveau 3. Die Korngrößenfraktion 125 - 250 µm wurde ohne Verschneidung am Rhönradmischer vorhomogenisiert und nach dem "Cross-riffling" konfektioniert (Niveau 2).

Tabelle 32: TOC/TIC-Gehalte und pH-Werte der 3 Niveaus "PCP im Boden"

	Niveau 1 (63 - 125 µm)	Niveau 2 (125 - 250 µm)	Niveau 3 (63 - 125 µm)
org. Kohlenstoff (TOC)	1,75 %	-	1,17 %
anorg. Kohlenstoff (TIC)	< 0,01 %	-	< 0,01 %
pH-Wert in Wasser	6,52	6,99	6,29

4.1.2 Methoden

Zur Ermittlung der PCP-Gehalte kamen im Rahmen eines Methodenvergleiches verschiedener BAM-Laboratorien folgende Verfahren zum Einsatz:

- ♦ Acetylierung nach ASE ("Accelerated Solvent Extraction") mit Cyclohexan, GC-ECD-Analytik
- ♦ E DIN ISO 14154, GC-ECD-Analytik, ¹⁴
- ♦ Kapillar-Elektrophorese nach ASE mit Methanol ohne Derivatisierung des PCP
- ♦ HPLC-MS nach ASE mit Methanol ohne Derivatisierung des PCP

In Tabelle 33 sind die Ringversuchsteilnehmer entsprechend ihrer eingesetzten Methoden zu Gruppen zusammengefasst.

Tabelle 33: Übersicht über die wichtigsten Methoden und Anzahl der Teilnehmer (PCP-Bestimmung)

Extraktion	Sox/Heißext.: 40	US/KE/Schütteln: 62	-	sonst./keine Angabe: 1
Extraktionsmittel	polar: 66	unpolar: 10	wässrig: 17	sonst./keine Angabe: 10
Wiederfindungsrate*	98 %	74 %	116 %	-
Best.imm.-methode	GC-ECD: 54	GC-MS: 48	HPLC: 1	-

*) Bezogen auf den Gesamtmittelwert des Ringversuches

4.2 Ergebnisse des 5. BAM-Ringversuches „Altlasten“

Die in Tabelle 34 dargestellten Ergebnisse des 5. BAM-Ringversuches "Altlasten" resultieren aus den Gesamtmittelwerten aller Ringversuchsteilnehmer.

Tabelle 34: Ergebnis des 5. BAM-Ringversuches "Altlasten"; Parameter-PCP (nach ISO 5725, Teil 2)

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
PCP [mg/kg]	3,63	2,42	1,71
Rel. Wiederholstandardabweichung [%]	5,4	6,0	5,7
Rel. RV-Vergleichsstandardabweichung [%]	39,3	41,4	38,6

Drei der insgesamt vier eingesetzten BAM-Verfahren führten verglichen mit den Gesamtmittelwerten des Ringversuches zu signifikant erhöhten Gehalten. Die in der BAM nach E DIN ISO 14154 erhaltenen Werte waren mit den Konsensuswerten des Ringversuches vergleichbar. Dies legt den Schluss nahe, dass der empfohlene Normentwurf zu Unterbefunden neigt.

Deutliche Unterschiede bei den Gesamtmittelwerten sowohl hinsichtlich der Bestimmungsmethode (GC-MS vs. GC-ECD) als auch des Extraktionsverfahrens (Soxhlet/Heißextraktion vs. Ultraschall/Kaltextraktion/Schütteln) sind aus den Ringversuchsdaten nicht erkennbar. Dagegen zeigt ein Vergleich der Teilgruppen (Tab.33) mit Verwendung polarer (überwiegend Aceton, zumeist im Gemisch mit Cyclohexan) bzw. unpolarer Extraktionsmittel (Hexan, Petrolether) sowie wässrige Extraktion (alkalisch) auffallende Unterschiede bezüglich der Wiederfindungsraten (Tab.33). Die Hexan/Aceton-Extraktion wurde von der Mehrzahl der Laboratorien eingesetzt, so dass deren Ergebnisse den Gesamtmittelwert wesentlich beeinflussen. Dagegen liefert die wässrig-alkalische Extraktion tendenziell über dem Ringversuchsmittelwert liegende Ergebnisse, die jedoch gut mit den in der BAM ermittelten Gehalten übereinstimmen und daher vermutlich den tatsächlichen Gehalten entsprechen, während mit unpolaren Lösungsmitteln häufig keine vollständige Extraktion des Analyten gelingt. Offensichtlich sind die meisten Laboratorien, die mit Hexan/Aceton extrahiert haben, dem Normentwurf E DIN ISO 14154 gefolgt. Dieser ist jedoch aus mehreren Gründen problematisch. Zum einen ist die Extraktions- und Aufarbeitungsprozedur sehr aufwendig. Des weiteren reicht bei wortgetreuer Durchführung des Normentwurfes die NaOH-Menge nicht aus, um die dem Boden zugesetzte Salzsäure zu neutralisieren. Schließlich soll das acetylierte PCP aus 70 ml Kaliumcarbonatlösung einmalig mit nur 5 ml Hexan extrahiert werden. Ein solcher Analysengang dürfte zu großen Vergleichsstreuungen und insgesamt zu Minderbefunden durch Analytverluste führen.

4.3 Zertifizierung eines mit PCP kontaminierten Bodens

Die aus dem 5. BAM-Ringversuch „Altlasten“ gewonnenen Erkenntnisse führten für den Zertifizierungs-Ringversuch der Niveaus 2 (BAM-U009) und 3 (BAM-U008) (vgl. Tab.34) zu folgenden Festlegungen:

- Zertifizierung von zwei Boden-Referenzmaterialien im Gehaltsbereich von 2 – 3 mg PCP/kg Boden
- Durchführung der Zertifizierung als BAM-interne Laborvergleichsuntersuchung
- Verwendung von unterschiedlichen Extraktionsmethoden, Lösungsmitteln und analytischen Bestimmungsverfahren
- Benutzung von Referenzsubstanzen zertifizierter Reinheit
- Überkreuzvergleich der Kalibrierlösungen der Ringversuchs-Teilnehmer

4.3.1 Teilnehmer und eingesetzte Methoden

Aus ökonomischen Gründen und unter Berücksichtigung der Ergebnisse des 5. BAM-Ringversuchs „Altlasten“ wurde beschlossen, die Zertifizierung als BAM-interne Laborvergleichsuntersuchung durchzuführen. Diese Möglichkeit wird im BAM-Leitfaden für die Herstellung und Zertifizierung von Referenzmaterialien¹⁵ unterstützt. Es nahmen drei Laboratorien der BAM mit fünf unabhängigen Messplätzen an der Zertifizierung teil, wobei unterschiedliche Extraktionsmethoden, Extraktionsmittel und analytische Nachweisverfahren eingesetzt wurden. In Tabelle 35 sind die an den unterschiedlichen Messplätzen eingesetzten Extraktionsmethoden, die Extraktionsmittel und die analytischen Nachweismethoden sowie die im Zertifizierungsbericht benutzten Kurzbezeichnungen für die Methoden zusammengefasst¹⁶.

Tabelle 35: Teilnehmer und eingesetzte Methoden beim Zertifizierungs-Ringversuch

Messplatz/ BAM-Labor	Extraktions- methode	Extraktionsmittel	Analysen- methode	Methoden- bezeichnung
1 / I.21	ASE™	Cyclohexan/Aceton (1:1)	GC/ECD	1-GC/ECD
2 / I.22	Ultraschall	Cyclohexan/Aceton (1:1)	GC/ECD	2-GC/ECD
3 / I.22	Ultraschall	Cyclohexan/Aceton (1:1)	GC/MS	3-GC/MS
4 / I.23	ASE™	Methanol	CE/UV	4-CE/UV
5 / I.23	ASE™	Methanol	HPLC/MS	5-HPLC/MS

Zur Quantifizierung wurden bei allen Methoden interne Standards eingesetzt, bei der GC/MS wurde dazu ein Isotopenstandard benutzt.

4.3.2 Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches

Der Zertifizierungs-Ringversuch wurde an allen Messplätzen gleichzeitig begonnen und unabhängig durchgeführt. Von beiden zu zertifizierenden Materialien waren jeweils vier unabhängige PCP-Gehaltsbestimmungen durchzuführen.

Die Extraktions- und Analysenbedingungen sowie die einzelnen Messwerte und die Analysenauswertung sind in Anlage D aufgeführt.

Die Mittelwerte der BAM-Messplätze mit ihren Standardabweichungen, der zertifizierte Wert (durchgezogene Linie) und der auf der Standardabweichung des Mittelwertes der Messplatzmittelwerte basierende Vertrauensbereich (gestrichelte Linie) sind als Ergebnis des Zertifizierungs-Ringversuchs in den Abbildungen 29 und 30 graphisch wiedergegeben.

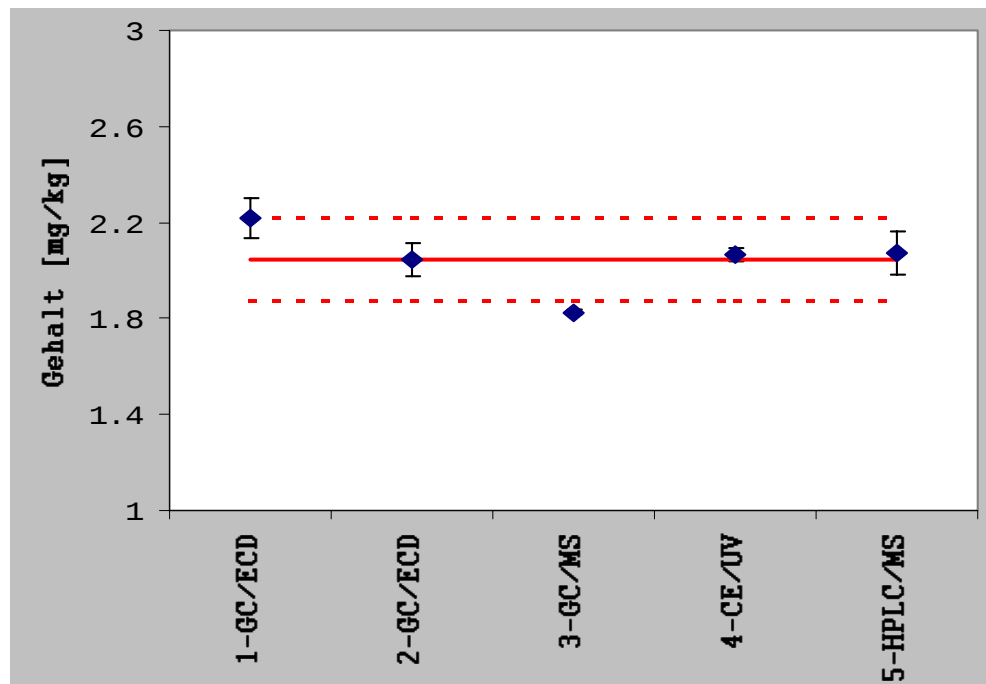


Abbildung 29: Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuchs für BAM-U008

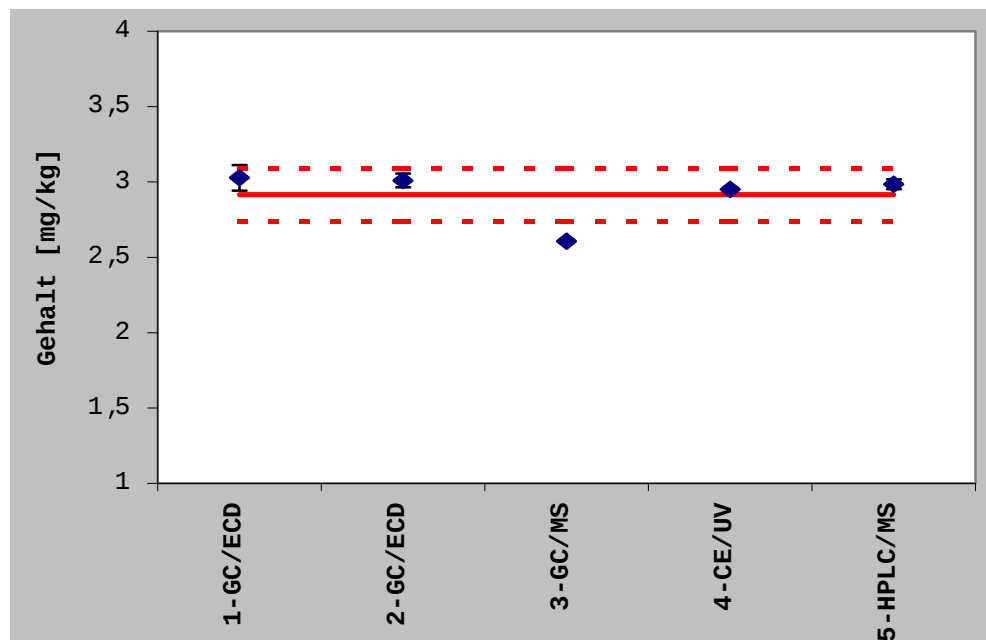


Abbildung 30: Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuchs für BAM-U009

Die statistische Auswertung des Zertifizierungs-Ringversuchs ergab für die Mittelwerte der Messplatzmittelwerte und deren Standardabweichung die in Tabelle 36 dargestellten Werte.

Tabelle 36: Ergebnisse des Zertifizierungsringversuches

CRM	PCP-Gehalte in mg/kg	
	Mittelwert der Messplatzmittelwerte	Standardabweichung des Mittelwertes
BAM-U008	2,05	0,06
BAM-U009	2,92	0,08

Tabelle 37 enthält die relativen Unsicherheiten repräsentativer PCP-Gehaltsbestimmungen.

Tabelle 37: Relative Unsicherheiten repräsentativer PCP-Gehaltsbestimmungen

Messplatz-Verfahren	Relative Unsicherheit in %	
	BAM-U008	BAM-U009
3-GC/MS	2,8	2,9
4-CE/UV	2,5	2,5
5-HPLC/MS	3,1	3,0

Die auf die Reinheit der Kalibriersubstanzen korrigierten zertifizierten Werte, deren Unsicherheiten und die entsprechenden Vertrauensintervalle sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Zertifizierte PCP-Gehalte für BAM-U008 und BAM-U009

CRM	PCP-Gehalt in mg/kg		
	Zertifizierter Wert, korrigiert	Unsicherheit des Wertes	Halbe Breite des Vertrauensintervalls
BAM-U008	2,04	0,07	0,18
BAM-U009	2,91	0,09	0,23

Die zertifizierten PCP-Gehalte in Tabelle 38 bestätigen die bereits im Vorfeld des 5. BAM-Ringversuches „Altlasten“ erhaltenen höheren PCP-Werte gegenüber den Ergebnissen des 5. BAM-Ringversuches.

5 Literatur (zu Teil II)

1. BBodSchV, Juli 1999, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
2. Merkblätter des Landesumweltamtes (LUA) NRW, Nr. 1, 1994, Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben
3. DIN ISO 13877, Januar 2001, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) – Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)-Verfahren (ISO 13877, 1998)
4. Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 1, Hessische Landesanstalt für Umwelt, 1998, Arbeitsblatt für das Vorgehen bei der Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich
5. VDLUFA-Methodenbuch VII, 1. Teillieferung, 1996, Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden, Klärschlämmen und Komposten
6. ISO/WD 18287 Soil quality, März 2000, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)
7. Becker, R.: Bericht zum 2. BAM-Ringversuch “Altlasten”. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Boden; Sediment / Elementverunreinigungen. Dezember 1997
8. Becker, R.: Bericht zum 5. BAM-Ringversuch “Altlasten”. Pentachlorphenol, AOX, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Cyanide im Boden; Mineralölkohlenwasserstoffe im Baustoff. Januar 2000
9. DIN V 19736, Oktober 1998, Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser
10. Merkblätter des Landesumweltamtes (LUA) NRW, Nr.20, März 2000, Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)

11. Becker, R., Scharf, H. und Fritz, T.: Bericht zum 3. BAM-Ringversuch „Altlasten“. Organochlorpestizide im Boden; Elementverunreinigungen im Boden. Mai 1998
12. Schultze, K. et al.: Bericht zum Zertifikat des Referenzmaterials „Organochlorpestizide in Boden“, Oktober 2000
13. StAA-Nr.: I.23-100, Januar 1999, Extraktion organischer Inhaltsstoffe aus festen Proben mittels Accelerated Solvent Extraction (ASE)
14. E DIN ISO 14154, Juni 1998, Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen in Böden – Gaschromatographisches Verfahren
15. Guidelines for the production and certification of BAM reference materials, BAM, 1997
16. Walter, W.: Bericht zum Zertifikat des Referenzmaterialien „Pentachlorphenol in Boden“ (Entwurf). Juli 2001

Teil III: Evaluierung von Vor-Ort-Analytikverfahren

1 Einleitung

Für die Analyse von Umweltschadstoffen wurden in den letzten Jahren bzw. Jahrzehnten zahlreiche nationale und internationale Normen und Regelwerke entwickelt. Sie bilden eine unabdingbare Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Messergebnissen, die zu unterschiedlichen Zeiten an unterschiedlichen Orten erhalten wurden. Daneben stellen standardisierte Verfahren für die Probengewinnung und –aufbereitung das zweite wesentliche Standbein für eine fundierte Bewertung und für die Zulässigkeit einer Absolutbetrachtung von Messergebnissen dar.

Der Ausgangspunkt der Normungsaktivitäten im Umweltschadstoffbereich lag zunächst im Bestreben, die Qualität des Schutzgutes Wasser - in seiner lebensnotwendigen Form als Trinkwasser – ausreichend beurteilen zu können. Im Zuge der Sensibilisierung unserer Gesellschaft für ökologische Belange wurden diese Aktivitäten zunächst auf den Bereich der Atmosphäre ausgedehnt (Immissionsmessungen). Erst seit gut 20 Jahren werden verstärkt Anstrengungen unternommen, auch dem schützenswerten Gut „Boden“ den Stellenwert einzuräumen, der ihm als Voraussetzung für eine nachhaltige Entwicklung zusteht.

Die Legislative der Bundesrepublik Deutschland trug dieser Notwendigkeit durch Einführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) vom 17. März 1998 und einer nachgeschalteten Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 Rechnung. Darin werden unter anderem konkrete Vorgaben hinsichtlich der bei Bodenuntersuchungen anzuwendenden Bestimmungsverfahren gemacht.

Bei den in der BBodSchV genannten Verfahren handelt es sich im Regelfalle um solche, die in stationären Umweltlaboratorien routinemäßig eingesetzt werden bzw. werden können. Dem Umstand, dass insbesondere in den letzten Jahren zunehmend Vor-Ort-Analysenverfahren entwickelt wurden, trägt die BBodSchV nur insoweit

Rechnung, dass sie die prinzipielle Anwendung solcher Verfahren bei der Festlegung von Probenahmestellen zulässt (BBodSchV, Anhang 1, Nummer 2.1):

„Soll die räumliche Verteilung der Schadstoffe ermittelt werden, ist die zu untersuchende Fläche oder Teilfläche grundsätzlich unter Zuhilfenahme eines Rasters repräsentativ zu beproben. Soweit aus Vorkenntnissen, bei altlastverdächtigen Altstandorten insbesondere nach den Ergebnissen der Erfassung, eine Hypothese über die räumliche Verteilung der Schadstoffe abgeleitet werden kann, ist diese bei der Festlegung der Probenahmestellen und des Rasters zu berücksichtigen. Für die Festlegung von Probenahmestellen können auch Ergebnisse aus einer geeigneten Vor-Ort-Analytik herangezogen werden.“

Die Forderung nach einem „geeigneten“ Verfahren, hier im Sinne eines Verfahrens, dass mit hinreichender Sicherheit die Bestimmung unterschiedlicher Schadstoffgehalte erlaubt, zeigt ein allgemeines Problem der Vor-Ort-Analytik. Unter dem Begriff „Vor-Ort-Analytik“ wird die Gesamtheit von Methoden verstanden, deren einzige Gemeinsamkeit in dem Umstand besteht, dass sie vor Ort einsetzbar sind. Als zwei Extremfälle in diesem Zusammenhang können einerseits unspezifische Teststäbchen und andererseits komplexe, in einem mobilen Container installierte Laborgerätschaften, wie z. B. ein Gaschromatograph mit massenspektrometrischer Detektion, genannt werden.

Wenngleich aufgrund der Vielfalt und aller damit verbundenen Folgen der auf dem Markt angebotenen Vor-Ort-Analysenverfahren bzw. -Gerätschaften eine globale Aussage nur beschränkt zulässig ist, ist dennoch ein Wesensmerkmal von Vor-Ort-Analytik hervorzuheben: Messergebnisse werden vor Ort in unmittelbarer Nähe zur Probenahmestelle produziert. Hierdurch entsteht in aller Regel ein zeitlicher Vorteil, da Transportwege in stationäre Laboratorien entfallen und unmittelbar auf analytische Befunde reagiert werden kann. Daher sind Vor-Ort-Messungen in Bereichen wie Arbeitsschutz, Prozesssteuerung und Medizin zum unverzichtbaren Mittel geworden. Einhergehend mit dem zeitlichen Vorteil ergeben sich meist auch positive wirtschaftliche Konsequenzen.

Aufgrund der natürlichen und anthropogen bedingten Heterogenität von Böden und Schadstoffverteilungen in Böden müssen jedoch bei der Erkundung von Altlasten und altlastenverdächtigen Standorten besondere Anforderungen an die Analysenqualität gestellt werden.

Hier jedoch ist der derzeitige Kenntnisstand noch als unzureichend einzustufen. Eine Validierung und Standardisierung bzw. Normung ist für die meisten Vor-Ort-Verfahren noch nicht erfolgt. Dies führt in letzter Konsequenz dazu, dass die Akzeptanz dieser Verfahren bei den involvierten Parteien, insbesondere bei den Fach- und Vollzugsbehörden, den anwendenden Ingenieurbüros bzw. Umweltlabors und nicht zuletzt bei den kostentragenden Auftraggebern (z. B. Zustands- oder Handlungsstörer) und der Justiz gering ist.

Das Bundesumweltministerium hat in Zusammenarbeit mit dem Bundesumweltamt in Vergegenwärtigung dieser Gesamtsituation und im Hinblick auf eine Novellierung der BBodSchV die Initiative ergriffen und ein Umweltforschungsplanvorhaben in die Wege geleitet, welches weitere Erkenntnisse auf diesem Gebiet bringen soll.

2 Aufgaben- und Zielstellung

Das Umweltministerium hat mit dem Umweltbundesamt im Zuge des Umweltforschungsplanes (UFOPLAN) 1999 das Forschungs- und Entwicklungsvorhaben **Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach dem BBodSchG** ausgeschrieben. Das Vorhaben gliedert sich in die beiden Bereiche Labor-Bestimmungsverfahren und Vor-Ort-Analytik-Verfahren. Mit dem Gesamtprojekt wurde die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin, beauftragt. Der Bereich **Evaluierung von Vor-Ort-Analysenverfahren** wurde von der BAM an die Sakosta Euro Consult GmbH, München, untervergeben.

Evaluierung ist in diesem Zusammenhang die Feststellung oder der Nachweis, dass ein Verfahren unter fallbezogenen Bedingungen oder Voraussetzungen hinreichend zuverlässig funktioniert.

Für die Evaluierung von Vor-Ort-Verfahren wurden vom Umweltbundesamt vier Methoden bzw. Methodenkombinationen ausgewählt, die matrixbezogen und schadstoffspezifisch im Rahmen von Vergleichsuntersuchungen überprüft werden sollten. Die BAM fügte dieser Aufgabe das Problemfeld der Vor-Ort-Bodenluftanalytik hinzu. In stationären Laboratorien sollten hierzu Vergleichsmessungen durchgeführt werden.

Ausgewählte Untersuchungsverfahren:

- (1) Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)
- (2) Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
- (3) Laserinduzierte Plasma-Atomemissionsspektrometrie (Laser-AES)
- (4) Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS)
- (5) Analyse von Bodenluft

Es sollten möglichst drei unterschiedliche Bodenarten mit einem breiten Schadstoffspektrum in unterschiedlichen Konzentrationsniveaus in die Untersuchungen ein-

bezogen werden. Für die einzelnen Methoden wurden folgende analytischen Parameter abgestimmt:

- (1) Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)
Überprüfung der Anwesenheit von organischen Stoffen (Screening) mit dem Schwerpunkt der Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)
- (2) Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
Parameter: Elemente Cd, Pb, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Tl, As, Sb, Sn
- (3) Laser-Plasma-Atomemissionsspektrometrie (Laser-AES)
Parameter: Elemente Cd, Pb, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Tl, As, Sb, Sn
- (4) Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS)
Parameter: Pentachlorphenol (PCP) und/oder Nitroaromaten
- (5) Analyse von Bodenluft
Parameter: Leichtflüchtige aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe (BTX, LHKW) mittels tragbarer Analysengeräte

Falls für die Evaluierung die Durchführung von Ringversuchen nicht möglich ist, sollte die kritische Betrachtung vorhandener Erkenntnisse und - falls erforderlich – deren Besprechung mit Fachleuten erfolgen.

Zielsetzung der Evaluierung ist es, den Einsatzbereich der Verfahren hinsichtlich orientierender Messungen zu prüfen, zu präzisieren und wenn möglich Fehlergrenzen zu ermitteln. Perspektivisch gesehen ist das Ziel zu verfolgen, im Hinblick auf eine Fortschreibung der BBodSchV eine Aufnahme bestimmter Vor-Ort-Verfahren in die Verordnung zu prüfen.

3 Konzept und Durchführung

3.1 Vorgehensweise

Zur Durchführung des Forschungsvorhabens wurde ein Konzept erarbeitet, welches aus sechs einzelnen Arbeitsphasen aufgebaut war. Da eine scharfe zeitliche und fachliche Abgrenzung der einzelnen Phasen voneinander nicht möglich und auch nicht sinnvoll war, erfolgte über die gesamte Laufzeit des Forschungsvorhabens eine parallele, phasenübergreifende Bearbeitung der einzelnen nachfolgend aufgelisteten Phasen:

- Phase 1: Informationsbeschaffung
- Phase 2: Informationsauswertung
- Phase 3: Kontaktaufnahme mit Geräteherstellern und Anwendern
- Phase 4: Vorbereitung und Durchführung eines Feldringversuches
- Phase 5: Versuchsauswertung
- Phase 6: Dokumentation mit Schlussfolgerungen / Ausblick

Zu Beginn wurden v.a. Informationen über Hersteller von entsprechenden Analysengeräten und über Unternehmen, die mit diesen Geräten entsprechende Erfahrungen bei Vor-Ort-Analysen aufweisen beschafft. Des weiteren wurden Informationen über Bezugsmöglichkeiten für kontaminierte Böden als Grundlage zur Herstellung der für den Feldringversuch benötigten Böden eruiert. Hierbei wurden v.a. folgende Informationsquellen genutzt:

- Fachliteratur (Bücher, Zeitschriften)
- Internet
- Messen / Veranstaltungen
- Befragung von a priori bekannten Fachleuten (u. a. Behörden, Verbänden, Fachfirmen)

Zusätzlich wurde ein Aufruf in den zwei renommierten „Altlastenspektrum“ und „TerraTech“ geschaltet, in dem das Vorhaben skizziert und um Mitarbeit geworben wurde.

Die eingeholten Informationen wurden im Hinblick auf die Beantwortung folgender Fragen ausgewertet:

- Welche Hersteller bieten welche Analysengeräte an, die im Sinne des Projektes einsetzbar sind. Gegebenenfalls: Wer hat diese Geräte wofür gekauft ?
- Welche Firmen / Institutionen bieten die zu betrachtenden Analysenverfahren als Dienstleistungen an oder haben anderweitig Erfahrungen mit diesen Verfahren ?
- Welche Entsorgungsfirmen/Bodenbehandlungsanlagen können mit den entsprechenden Schadstoffen verunreinigte Böden bereitstellen ?

Anschließend wurde durch eine gezielte Kontaktaufnahme mit den ermittelten Unternehmen weitere Detailinformationen eingeholt. Hierzu zählen insbesondere projektspezifische Erfahrungen dieser Unternehmen (weitere schriftliche Unterlagen) und „Links“ zu weiteren, bisher nicht eruierten Unternehmen. Des weiteren wurden konkrete Folgemaßnahmen besprochen, wie z. B. die Teilnahme am geplanten Feldringversuch.

Mit den Vor-Ort-Analysenverfahren, bei denen eine ausreichende Anzahl an Anwendern und Geräteherstellern eruiert und für die Mitarbeit bzw. die Teilnahme am Feldringversuch gewonnen werden konnte, wurde ein Feldringversuch unter Beaufsichtigung durch die Sakosta Euro Consult GmbH durchgeführt. Für die Vor-Ort-Verfahren zur Bodenuntersuchung wurden kontaminierte Böden zur Verfügung gestellt, die von der Sakosta Euro Consult GmbH erworben und entsprechend konditioniert wurden (siehe Kapitel 3.2). Für die Vor-Ort-Verfahren zur Bodenluftanalyse wurden zertifizierte Prüfgase bekannter Konzentrationen verwendet. Zur Bewertung und zum Vergleich der Vor-Ort-Analysenverfahren mit normierten Laborverfahren wurden die Böden und die Prüfgase parallel in zwei akkreditierten Prüflaboratorien analysiert. Die aus dem Feldringversuch erhaltenen Analysendaten wurden einer statistischen Auswertung unterzogen, wobei insbesondere die Vor-Ort-Ergebnisse den im Labor erhaltenen Ergebnissen gegenübergestellt wurden.

Für die Verfahren, die noch keine praktische Anwendung bei der Vor-Ort-Analytik von Böden finden und die somit nicht in den Feldringversuch miteinbezogen werden konnten, wurden die aus den genannten Informationsquellen gewonnenen und dokumentierten Daten einer Bewertung hinsichtlich der gestellten Fragestellung unterzogen.

Auf Grundlage der so ermittelten Forschungsergebnisse wurden die zu betrachteten Verfahren evaluiert und Vorschläge für weitere Maßnahmen bzw. weiterführende Arbeiten formuliert.

3.2 Vorbereitung und Konzeption des Feldringversuches

Insgesamt wurden 108 Unternehmen kontaktiert, die als potentielle Hersteller/Vertreiber von Vor-Ort-Analysengeräten bzw. Anwender von Vor-Ort-Analysenverfahren angesehen wurden. Hiervon wurden insgesamt 7 Hersteller/Vertreiber von Vor-Ort-Analysengeräten und 17 Anwender der zu berücksichtigten Vor-Ort-Analysenverfahren eruiert, die Interesse an einer unvergüteten Teilnahme am geplanten Feldringversuch bekundeten. Zwei Anwender von Vor-Ort-Analytik waren nur bereit am Feldversuch teilzunehmen, wenn die hierfür anfallenden Kosten erstattet worden wären.

Im wesentlichen beschränkt sich die derzeit professionell angewendete Vor-Ort-Analytik von Böden und Bodenluft auf die Verfahren mittels mobilem bzw. tragbarem RFA und GC bzw. GC/MS. Am häufigsten wird die Vor-Ort-Analytik von Bodenluft auf leichtflüchtige halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe mittels mobilem bzw. tragbarem GC/FID bzw. GC/PID angewendet. Es konnten keine Unternehmen eruiert werden, die Vor-Ort-Analytik von Böden mittels mobilem IMS bzw. Laser-AES anwenden.

Für eine genauere und standardisierte Beurteilung der Erfahrungen und Kenntnisse der Anwender und um eine größtmögliche Praxisnähe des Feldringversuches zu

gewährleisten, wurde ein Fragebogen erarbeitet, der an die Hersteller bzw. Anwender verteilt wurde, die Interesse an der Teilnahme am Feldringversuch geäußert hatten. Darüber hinaus wurden Details zu den eingesetzten Vor-Ort-Analysenmethoden in persönlichen Gesprächen mit den Teilnehmern des Feldringversuches erörtert. Die Teilnehmer am Feldringversuch und die von Ihnen eingesetzten Vor-Ort-Analyseverfahren werden bei der Darstellung der Durchführung des Feldringversuches im Kapitel 3.3 vorgestellt. Eine Auflistung aller kontaktierten Unternehmen ist im Anhang beigelegt.

Für die Vor-Ort-Analyse von Böden auf Schwermetalle mittels RFA und auf PAK mittels GC/MS wurden entsprechend belastete Böden in ausreichenden Mengen zur Verfügung gestellt werden. Für die Untersuchung von Bodenluft mittels mobilem GC wurde ein System bzw. Versuchsaufbau zur Generierung von kontaminierter Bodenluft entwickelt werden. Die Realisierung dieser beiden Punkte wird in den folgenden zwei Abschnitten beschrieben.

Bodenherstellung

Sowohl für die Schwermetallanalytik mittels RFA als auch für die PAK-Analytik mittels GC/MS wurden jeweils acht Böden zur Verfügung gestellt, die sich in ihrer Bodenart, ihrem Humusgehalt und ihrer Schadstoffbelastung unterschieden. Es musste sichergestellt sein, dass die Böden soweit konditioniert sind, dass alle Teilnehmer möglichst identisches Untersuchungsmaterial erhalten. Hierzu bestand die Möglichkeit fertige Referenzböden zu erwerben. Diese erfüllten die für die Fragestellung geforderten Spezifikationen (2 Konzentrationsniveaus, 2 Kornverteilungen, 2 Humusgehalte). Des weiteren handelt es sich hierbei in der Regel um trockene Pulver, die mit dem in der Praxis zu untersuchendem Bodenmaterial nicht gleichgesetzt werden können. Ziel war es, möglichst naturnahe Böden mit einer möglichst homogenen Schadstoffverteilung einzusetzen. Daher wurden die benötigten Böden für die RFA- und GC/MS-Vor-Ort-Verfahren selbst hergestellt. Hierzu wurde entsprechend schadstoffbeaufschlagter Boden über die AB Umwelttechnik GmbH in 93354 Biburg und der Züblin

Umwelttechnik GmbH in 71063 Sindelfingen erworben und weiterverarbeitet. Folgende Böden dienten als Ausgangsmaterial:

Tabelle 1: „Ausgangsböden“ zur Herstellung der im Rahmen des Feldringversuches zu untersuchenden Böden

Bodenbezeichnung	Beschreibung
PAK 1	Kies, sandig, schluffig mit hoher PAK-Belastung
SM 1	Sand, schluffig mit hoher Schwermetallbelastung und geringer PAK-Belastung
SM 2	Schluff/Ton mit hoher Schwermetallbelastung und geringer PAK-Belastung
SM 3	Schluff/Ton mit hoher Schwermetallbelastung
Sand 1	Quarzsand (0,6 – 1,2 mm)
Sand 2	Quarzsand (0,4-0,8 mm)
Sand 3	Quarzsand (0,06 – 0,25 mm)
Erde 1	Blumenerde

In einem ersten Aufbereitungsschritt wurde das erworbene Ausgangsmaterial auf 2 mm gesiebt, luftgetrocknet und in Abhängigkeit der Bodenbeschaffenheit bei kleinster Einstellung mit einem Backenbrecher gebrochen. Anschließend wurde durch gezielte Vermischung der aufbereiteten Ausgangsböden in unterschiedlichen Anteilen, die benötigten Böden unterschiedlicher Bodenart und unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Die Homogenisierung der Böden erfolgte durch mehrstündiges Mischen in einem Betonmischer.

Abschließend erfolgt eine Charakterisierung der erhaltenen Böden durch:

- Bestimmung der Siebkornkurve
- Bestimmung des Humusgehaltes
- Mehrfachanalyse auf die relevanten Schadstoffparameter in zwei Referenzlabors

In den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 sind die acht mit Schwermetallen und die acht mit PAK beaufschlagten Böden kurz charakterisiert:

Tabelle 2: Kurzcharakterisierung der acht mit Schwermetallen verunreinigten Böden für die Vor-Ort-Analyse mittels RFA

Bodenbezeichnung	Schwermetallgehalt	Bodenart	Humusgehalt [%]	Trockensubstanz [%]
ANO-2-G	„niedrig“	Sand: 92 % Schluff: 5 % Ton: 3 %	1,31	96
ANO-2-GH	„niedrig“	Sand: 90 % Schluff: 7 % Ton: 3 %	4,02	89
ANO-2-F	„niedrig“	Sand: 68 % Schluff: 22 % Ton: 10 %	1,24	98
ANO-2-FH	„niedrig“	Sand: 68 % Schluff: 24 % Ton: 8 %	4,11	91
ANO-1-G	„hoch“	Sand: 79 % Schluff: 19 % Ton: 2 %	5,18	92
ANO-1-GH	„hoch“	Sand: 77 % Schluff: 21 % Ton: 2 %	9,05	86
ANO-1-F	„hoch“	Sand: 64 % Schluff: 30 % Ton: 6 %	3,69	99
ANO-1-FH	„hoch“	Sand: 65 % Schluff: 29 % Ton: 6 %	7,99	94

Tabelle 3: Kurzcharakterisierung der acht mit PAK verunreinigten Böden für die Vor-Ort-Analyse mittels mobilem GC/MS

Bodenbezeichnung	PAK-Gehalt	Bodenart	Humusgehalt [%]	Trocken-substanz [%]
ORG-2-G	„niedrig“	Sand: 67 % Schluff: 33 % Ton: - %	0,46	97
ORG-2-GH	„niedrig“	Sand: 68 % Schluff: 32 % Ton: - %	3,76	92
ORG-2-F	„niedrig“	Sand: 39 % Schluff: 57 % Ton: 4 %	0,93	95
ORG-2-FH	„niedrig“	Sand: 42 % Schluff: 54 % Ton: 4 %	3,59	89
ORG-1-G	„hoch“	Sand: 64 % Schluff: 21 % Ton: 15 %	1,61	96
ORG-1-GH	„hoch“	Sand: 64 % Schluff: 21 % Ton: 15 %	4,54	91
ORG-1-F	„hoch“	Sand: 48 % Schluff: 30 % Ton: 22 %	1,54	95
ORG-1-FH	„hoch“	Sand: 45 % Schluff: 32 % Ton: 23 %	5,79	89

Die Korngrößenverteilungen der insgesamt 16 Böden sind im Anhang 4 beigefügt.

Versuchsaufbau für Bodenluftanalyse

Zur Durchführung der Vor-Ort-Analysen von Bodenluft auf BTEX und LHKW mittels tragbarer Analysengeräte, wurde eine Versuchsaufbau, welcher eine stationäre Bodenluftmessstelle simuliert, konzipiert. Um die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse zu gewährleisten, wurde die simulierte Bodenluftmessstelle mit einem zertifizierten Prüfgas bekannter Konzentration versorgt. Es wurden zwei Prüfgase analysiert. Jedes dieser Prüfgase war ein Gasgemisch aus den BTEX- und LHKW-Komponenten Benzol,

Toluol, Ethylbenzol und o-Xylol sowie Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethen („Tri“) und Tetrachlorethen („Per“) in unterschiedlichen Konzentrationen. Die Zusammensetzungen der zwei zu untersuchenden Prüfgase sind in der nachfolgenden Tabelle 4 inkl. der vom Hersteller angegebenen Analysentoleranz dargestellt:

Tabelle 4: BTEX- bzw. LHKW-Konzentrationen der im Feldringversuch zu untersuchende Prüfgase BL 1 und BL 2

Parameter	Konzentration BL 1 [mg/m ³]	Konzentration BL 2 [mg/m ³]
Benzol	0,9 ± 20 %	0,9 ± 20 %
Toluol	2,6 ± 20 %	2,2 ± 20 %
Ethylbenzol	3,4 ± 20 %	3,3 ± 20 %
o-Xylol	3,1 ± 20 %	2,8 ± 20 %
Tetrachlormethan	1,1 ± 20 %	61 ± 5 %
1,2-Dichlorethan	3,5 ± 20 %	48 ± 5 %
Trichlorethen	2,3 ± 20 %	38 ± 5 %
Tetrachlorethen	2,2 ± 20 %	56 ± 5 %

Der Versuchsaufbau wurde so gestaltet, dass sowohl eine indirekte Probenahme mittels einer Spritze über ein Septum als auch eine direkte Probenahme über ein Schlauchstutzen möglich war. In der „Bodenluftmessstelle“ wurde, in Anlehnung an die Vorgaben der Verwaltungsvereinbarung OFD Hannover-BAM „Anforderungen an Untersuchungsmethoden kontaminationsverdächtiger/kontaminierter Flächen und Standorte auf Bundesliegenschaften“ ein Bodenluftvolumenstrom von ca. 60 l/h aufrechterhalten. Des weiteren wurden für den Transfer von der „Bodenluftmessstelle“ zum Feldanalysengerät 10 l-Tedlar-Beutel bereit gestellt. Somit standen alle gängigen Probenahmeverfahren zur Vor-Ort-Analyse von Bodenluft zur Auswahl. Nachfolgend ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

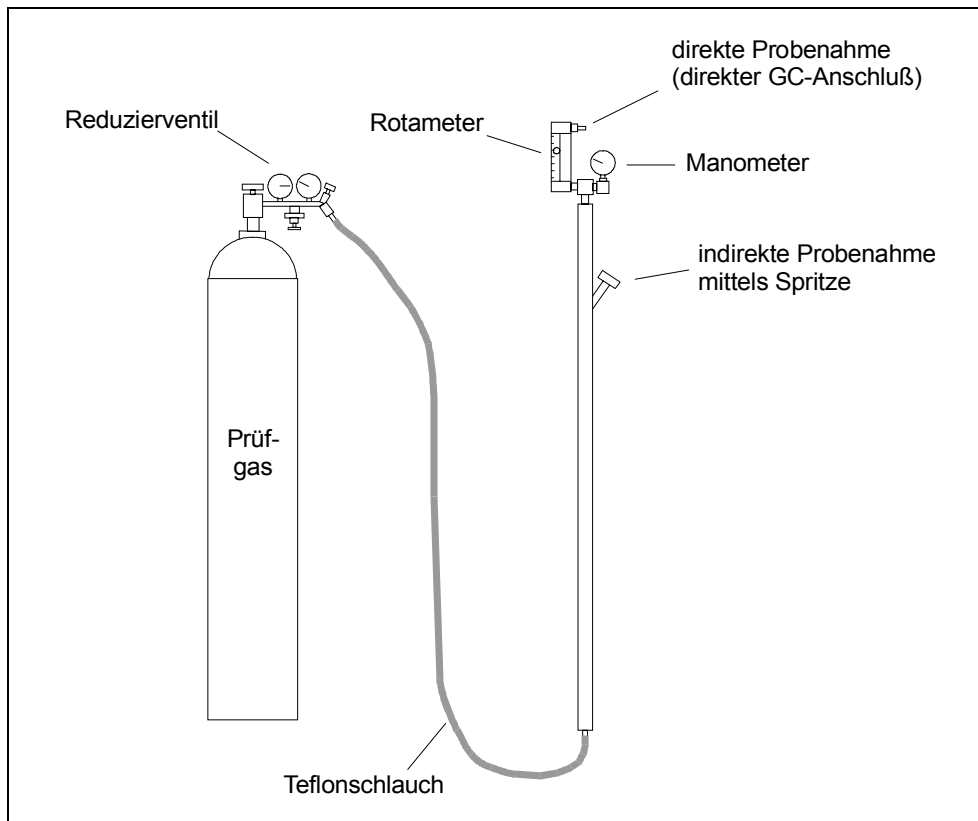


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Simulation einer Bodenluftentnahmestelle

3.3 Durchführung des Feldringversuches

Der Feldringversuch wurde im Zeitraum vom 10.10. bis 12.10.2000 auf dem Betriebsgelände der C.A.U. GmbH Gesellschaft für Consulting und Analytik im Umweltbereich in 63303 Dreieich durchgeführt.

In der Woche vor Durchführung des Feldringversuches sagten 8 Interessenten kurzfristig Ihre Teilnahme am Feldringversuch aus betrieblichen, aufwandstechnischen bzw. personellen Gründen ab. Da es sich hierbei auch um Unternehmen handelte, die PAK mittels mobilem GC/MS anwenden, reduzierte sich die Anzahl der Teilnehmer dieses Verfahrens auf einen Anwender.

In den nachfolgenden Tabellen 5,6 und 7 sind die Hersteller/Vertreiber und Anwender aufgelistet, die am Feldversuch teilgenommen haben sowie die zwei Referenzlabore, in denen die Böden bzw. die Bodenluft parallel zu den Vor-Ort-Analysen nach genormten Verfahren auf Schwermetalle und PAK bzw. BTEX und LHKW analysiert wurden.

Tabelle 5: Hersteller bzw. Vertreiber von Vor-Ort-Analysengeräten, die am Feldringversuch teilgenommen haben

Name	Verfahren
Meta GmbH, Dresden	BL (GC)
Noran Instruments GmbH, Bruchsal	RFA
Oxford Instruments GmbH, Wiesbaden	RFA
SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve	RFA
World Wide Analytical Systems GmbH, Neuhausen	RFA

Tabelle 6: Anwender von Vor-Ort-Analysenverfahren, die am Feldringversuch teilgenommen haben

Name	Verfahren
Aquaterra GmbH, Bergisch-Gladbach	BL (GC)
Clayton GbRmbH, Ludwigshafen	RFA
G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH, Tuttendorf	BL (GC)
NAFU GmbH & Co. KG, Berlin	BL (IR)
Umweltschutz Nord GmbH & Co., Ganderkesee	BL (GC)
Dr. Rietzler & Heidrich GmbH, Nürnberg	BL (GC)
UFZ-Leipzig, Leipzig	RFA, GC/MS (PAK + BL)
vedewa r. V., Stuttgart	RFA

Tabelle 7: Referenzlabore, in denen die Boden- und Bodenluftproben parallel zu den Vor-Ort-Analysen untersucht wurden

Name	Verfahren für Schwermetall-analyse ⁽¹⁾	Verfahren für PAK-Analyse ⁽¹⁾	Verfahren für BTEX-/LHKW-Analyse ⁽²⁾
C.A.U. GmbH Gesellschaft für Consulting und Analytik im Umweltbereich mbH, Dreieich	DIN EN ISO 11885 / DIN EN 1483 (Aufschluss: DIN 38414-7)	US-EPA 8270	DIN 38407-F9 (BTEX), DIN EN ISO 10301 (LHKW)
Sakosta Euro Consult GmbH, München	dito	dito	dito

⁽¹⁾ = Untersuchungsmatrix: Boden

⁽²⁾ = Untersuchungsmatrix: Bodenluft

PAK-Analysen mittels GC/MS

Der mobile GC/MS der UFZ-Leipzig wurde während der Anreise derart beschädigt, dass eine Vor-Ort-Reparatur nicht möglich war. Somit wurde von keinem Teilnehmer die Vor-Ort-Analytik von PAK mittels GC/MS durchgeführt.

Schwermetallanalysen mittels RFA

Jeder Teilnehmer erhielt jeweils die im vorhergehenden Kapitel 3.2 beschriebenen acht Böden, die vorab durch die Sakosta Euro Consult GmbH in 500 ml-Braungläser mit Twist-off-Verschluß abgefüllt worden waren. Zusätzlich wurde den Teilnehmern ein zertifizierter Referenzboden, der von der BAM zur Verfügung gestellt wurde zur Analyse überreicht. Von jedem dieser neun Böden sollten die Teilnehmer jeweils fünf Proben entnehmen, aufbereiten und analysieren. Die ermittelten Analysenergebnisse wurden von den Teilnehmern in vorgefertigte Datenerfassungsblätter, die Ihnen ausgehändigt wurden, händisch eingetragen. Die Art der Probenaufbereitung wurde jedem Teilnehmer selbst überlassen.

Von den sieben Teilnehmern wurde lediglich von einem Teilnehmer eine Probenvorbereitung durchgeführt (Mahlen und Pressen). Die restlichen sechs Teilnehmer führten keine Probenvorbereitung durch. Der Boden wurde lediglich in die Messküvetten gefüllt

und leicht angedrückt. Der Referenzboden konnte aufgrund zeitlicher Knappheit von einigen Teilnehmer nicht mehrfach bzw. gar nicht untersucht werden. In der nachfolgenden Tabelle 8 sind die wichtigsten Parameter der RFA-Geräte und der Untersuchungsbedingungen aufgelistet:

Tabelle 8: Übersicht über die gerätetechnischen und analysenspezifischen Parameter der Vor-Ort-Analytik mittels RFA

Teiln.-Nr.	Anregungsquelle	Detektor	Abtastzeit [sec/Quelle]	Kalibriermethode	Analysengerät
2	Isotopenquelle (Cd 109, Fe 55, Am 241)	HgJ ₂	200	Standards u. Referenzböden mit stat. Auswertung	Spectrace 9000
5	Isotopenquelle (Cd 109, Fe 55, Am 241)	HgJ ₂	200	Fundamentalparameter + NIST-Standard	Spectrace 9000
6	Röhre (3 Energiebereiche)	Si(Li)	100	Fundamentalparameter + NIST-Standard	Spectrace QuanX
7	Rh-Röhre 50 W (5 Energiebereiche)	Si(Li)-Detektor mit N ₂ -Kühlung		Referenzböden	Oxford ED2000
8	Pd-Röhre 400 W (4 Energiebereiche)	Si(Li)-Detektor mit N ₂ -Kühlung	150 – 300	Fundamentalparameter mit Standards	Spectro X-LAB2000
9	Pd-Röhre 50 W (3 Energiebereiche)	Si(Li)	150 – 400	Fundamentalparameter mit Standards	Spectro XEPOS
11	Isotopenquelle (Cd 109, Fe 55, Am 241)	HgJ ₂	200	Werkskalibrierung	Spectrace 9000
12	Isotopenquelle (Cd 109)	Si-Pin-Diode	≤ 300	Fundamentalparameter + NIST-Standard	Niton XL-701s

Bodenluftanalyse auf BTEX und LHKW

Die Vor-Ort-Analyse von Bodenluft auf BTEX und LHKW mittels mobilen Analysengeräten wurde mit einem Versuchsaufbau, der eine Bodenluftentnahmestelle simuliert und zertifiziertem Prüfgas durchgeführt. Das Prüfgas wurde von den Teilnehmern sowohl direkt an einem Probenahmestutzen als auch indirekt entnommen. Um sicherzustellen, dass das System vollständig konditioniert und die gesamte Fremdluft aus dem System entfernt ist, wurde das System über den Zeitraum von 60 Minuten vor der ersten Probenahme mit dem Prüfgas bei einem Volumenstrom von ca. 10 ml/min gespült. Da das Totvolumen des Systems ca. 0,66 l betrug (0,6 l für die Messsonde, 0,06 l für die Schlauchverbindung), entspricht dies ca. dem 9-fachen des Totvolumens des Systems. Die „Bodenluftbeprobung“ durch die verschiedenen Teilnehmer erstreckte sich über den gesamten Tag. Um sicherzustellen, dass das System keinen Drift in den Bodenluftkonzentration im Laufe des Messtages aufweist (z.B. durch Sorptionseffekte), wurden durch die Sakosta Euro Consult GmbH in regelmäßigen Abständen „Bodenluftproben“ entnommen und sofort im Labor der C.A.U. GmbH analysiert.

Die nachfolgende Tabelle 9 gibt einen Überblick über die von den Teilnehmern angewendeten Probenahmetechniken sowie die eingesetzten Detektoren.

Tabelle 9: Übersicht über die angewendeten Probenahmetechniken und die eingesetzten Detektoren zur Vor-Ort-Analytik von Bodenluft

Teiln.-Nr.	Detektor	Probenahmeverfahren	Kalibrierverfahren
1	BTX: PID LHKW: ECD	direkt	mit in Gasmaus selbst hergestellten Standards, BTEX: 5 Stk. (1 – 20 mg/m ³) LHKW: 5 Stk. (0,5 – 10 mg/m ³)
2	2 x SSD (Solid State Detektor)	direkt	5 Prüfgase (1 – 100 mg/m ³), keine Kontrollstandards verwendet
3	BTX: FID LHKW > 10 mg/m ³ : FID LHKW < 10 mg/m ³ : ECD	indirekt mittels Glaspasteurpipetten	5 aus Reinsubstanz selbst hergestellte Prüfgase (5 – 200 mg/m ³), 1 Kontrollstandard (20 mg/m ³) am Ende der Analysen
4	BTX: TID LHKW: PID	direkt	in Meta-Prüfgasbox selbst hergestellte Prüfgase BTEX: 1 Stk. (63 mg/m ³), LHKW: 1 Stk. (100 mg/m ³)
6	GC/MS	indirekt mittels Tedlar-Beutel	
10	BTEX + LHKW: PID (10,2 eV)	direkt	1 Prüfgas, je Substanz (2 ppm)
13	IR	direkt	anhand von Referenzspektren (Linearität von 1 – 100 ppm), keine Standards

Bei Teilnehmer 6 trat während des Feldringversuches ein Defekt in der Dosiereinheit auf, der Vor-Ort nicht behoben werden konnte. Durch diesen Defekt war es nicht möglich definierte bzw. reproduzierbare Bodenluftvolumina in den GC einzupritzen. Die Analyseergebnisse von Teilnehmer 6 wurden daher nicht berücksichtigt.

In den nachfolgenden Tabellen 10 und 11 sind die im Referenzlabor über die Dauer des Feldversuches gemessenen Bodenluftkonzentrationen aufgelistet:

Tabelle 10: Über die Dauer des Feldversuches im Referenzlabor gemessene BTEX- bzw. LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft BL 1

	Bodenluftkonzentrationen BL 1 [mg/m³]						Sollkonzentration
Datum	10.10.2000			11.10.2001			[mg/m³] (laut Herstellerangaben)
Probenbezeichnung	BL 1-1	BL 1-2	BL 1-3	BL 1-4	BL 1-5	BL 1-6	
Uhrzeit Parameter	12:55	14:00	15:50	12:00	15:10	17:50	
Benzol	---	---	---	---	---	---	0,9
Toluol	2,3	2,3	2,5	2,4	2,1	2,3	2,6
Ethylbenzol	3,4	3,5	3,8	3,6	3,2	3,6	3,4
o-Xylol	3,3	3,2	3,3	3,3	2,8	3,3	3,1
Tetrachlormethan	1,7	1,9	1,7	1,8	1,8	1,9	1,1
1,2-Dichlorethan	---	---	---	---	---	---	3,5
Trichlorethen	2,1	2,0	2,2	2,0	2,0	2,1	2,3
Tetrachlorethen	1,9	1,8	2,1	1,8	1,8	1,7	2,2

Tabelle 11: Über die Dauer des Feldversuches im Referenzlabor gemessene BTEX- bzw. LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft BL 2

	Bodenluftkonzentrationen BL 2 [mg/m ³]						Sollkonzentration
Datum	10.10.2000			11.10.2001			[mg/m ³] (laut Herstellerangaben)
Probenbezeichnung	BL 2-1	BL 2-2	BL 2-3	BL 2-4	BL 2-5	BL 2-6	
Uhrzeit Parameter	10:00	12:00	16:00	11:00	13:15	16:45	
Benzol	---	---	---	---	---	---	0,9
Toluol	2,6	2,4	2,6	2,5	2,0	2,4	2,2
Ethylbenzol	3,9	3,5	3,9	3,8	3,0	3,6	3,3
o-Xylol	3,4	2,9	3,3	3,5	3,3	3,0	2,8
Tetrachlormethan	---	---	---	---	---	---	61,3
1,2-Dichlorethan	---	---	---	---	---	---	48,0
Trichlorethen	43,1	40,1	43,3	43,0	36,6	41,2	38,3
Tetrachlorethen	65,7	61,2	65,7	64,2	60,2	62,0	55,9

Die Komponenten Benzol und 1,2-Dichlorethan wurden nicht bestimmt. Aus den Ergebnissen der analysierten Parameter ist erkennbar, dass im Verlauf der Messkampagne an beiden Tagen kein Konzentrationsdrift in der Apparatur zur Bodenluftprobenahme aufgetreten ist.

4 Ergebnisse

4.1 Ergebnisse des Feldringversuches

4.1.1 Auswerteverfahren

Zur Beurteilung der Analysenverfahren wurden sowohl die Messdaten, die im Feldringversuch mit den Vor-Ort-Analysenverfahren als auch die Messdaten, die im Labor mit den entsprechenden Laborverfahren ermittelt wurden, jeweils für sich gemäß DIN 38402 A-41 und A-42 ausgewertet. Die so bereinigten Messdaten (Eliminierung von Ausreißern 1., 2. und 3. Art) der Vor-Ort-Analysen und der Laboranalysen wurden zur Bewertung herangezogen. Dies bedeutet, dass alle herangezogenen statistischen Kennzahlen (Mittelwerte, Varianzen, Variationskoeffizienten etc.) ausschließlich auf Grundlage der ausreißerfreien Daten ermittelt wurden.

Bei einem Ausreißer Typ 1 handelt es sich um einen einzelnen Ausreißerwert innerhalb einer Mehrfachbestimmung eines Labors, der die Standardabweichung der Mehrfachbestimmung deutlich vergrößert und der die Lage des Mittelwertes aus der Mehrfachbestimmung deutlich verschiebt. Bei einem Ausreißer Typ 2 handelt es sich um einen „Laborausreißer“. Dieser liegt dann vor, wenn sich der Mittelwert aus den Mehrfachbestimmungen des betreffenden Labors stark von den übrigen Labormittelwerten unterscheidet. Bei einem Ausreißer Typ 3 handelt es sich wie beim Ausreißer Typ 2 um einen „Laborausreißer“. In diesem Fall ist die Standardabweichung, die sich aus den Mehrfachbestimmungen des betreffenden Labors ergibt, deutlich größer als die übrigen Standardabweichungen.

In der nachfolgenden Abbildung ist die Vorgehensweise schematisch dargestellt:

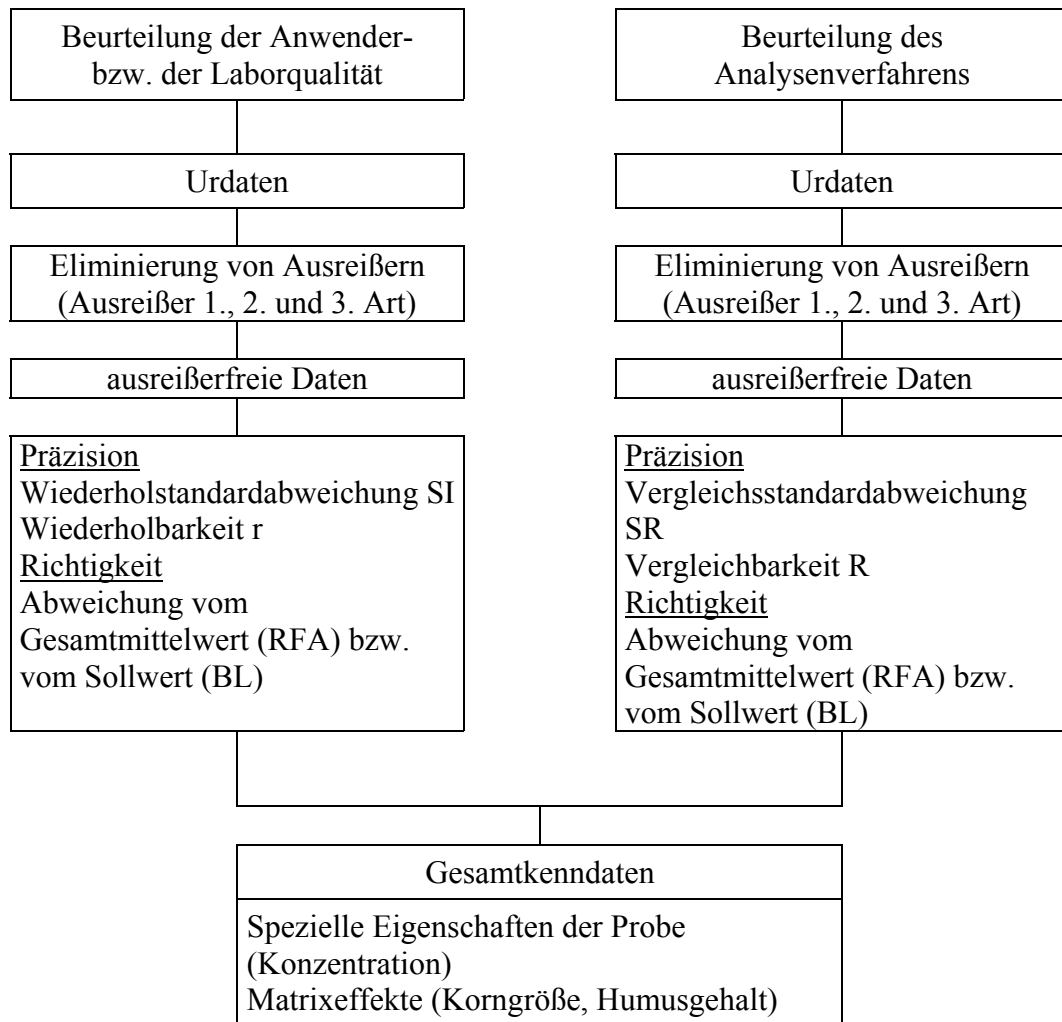


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Auswertung der Daten aus dem Feldringversuch

4.1.2 Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine Methode zur Analyse verschiedenster Elemente, u.a. auch der gängigen umweltrelevanten Schwermetalle wie Blei, Kupfer, Chrom etc. Auf eine Beschreibung des Messprinzips der RFA wird an dieser Stelle verzichtet, da es als hinlänglich bekannt angesehen werden kann.

Für die Vor-Ort-Untersuchung von Böden mittels RFA existieren bereits tragbare Geräte mit Isotopenquellenanregung (Spectrace 6000 bzw. 9000 von Noran, X-MET

von Metorex, Niton), die aufgrund ihrer relativ kleinen Größe und des Batteriebetriebes voll geländetauglich sind. Daneben gibt es auch Geräte mit Röhrenanregung, die zwar feldtauglich, jedoch nicht tragbar sind und somit eine entsprechende Messwagen-ausrüstung benötigen (z.B. die Geräte von Spectro und Oxford Instruments). Neben der Einsatzmöglichkeit zur schnellen Multielementanalyse liegen die Vorteile der RFA v.a. in einem geringem Probenaufbereitungsaufwand und in einem hohen Automatisierungs-grad des Mess- und Auswertverfahrens. Demgegenüber stehen Nachteile wie Unsicher-heiten hinsichtlich der matrixspezifischen Kalibrierung und die hohen Gerätekosten. Wie bereits im Kapitel 3 beschrieben wurden im Rahmen des Feldringversuches mittels RFA acht verschiedene Böden unterschiedlicher Bodenart, Schwermetallkonzentration und Humusgehalt untersucht. Die verwendeten RFA-Geräte und ihre Spezifikationen wurden bereits in Kapitel 3.2 beschrieben und können dort nachgelesen werden. Zur besseren Beurteilung der in diesem Kapitel dargestellten Analysenergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 12, kurz die Anregungsquelle und die Art der Probenaufbereitung der einzelnen Teilnehmer erneut aufgelistet:

Tabelle 12: Der Feldringversuchsteilnehmer und der Referenzlabore verwendete Verfahren

Teilnehmer	Anregungsquelle / Verfahren	Probenaufbereitung
2, 5, 11	3-Isotopenanregungsquelle (Cd 109, Fe 55, Am 241)	Keine Aufbereitung, nur vollständiges Befüllen der Messküvette
12	1-Isotopenanregungsquelle (Cd 109)	dito
6, 7, 8, 9	Röhre	dito
Referenzlabor 1	ICP + AAS	Schwermetallaufschluss gemäß DIN 38414-7
Referenzlabor 2	dito	dito

Mit Ausnahme des von der BAM zur Verfügung gestellten zertifizierten Referenzboden wurden die restlichen acht Böden zur Durchführung des Feldringversuches selbst hergestellt (siehe Kap. 3.2). Daher können für die acht selbst hergestellten Böden keine konkreten Sollkonzentrationen angegeben werden und es waren a priori gewisse Unsicherheiten betreffend der Homogenität der Böden vorhanden. Es sei vorweggenommen, dass die Variationskoeffizienten innerhalb der Mehrfachbestimmungen eines Teilnehmers bzw. eines Labors bis auf einige Ausnahmen im

Größenbereich $< 15 \%$ liegen. Dies entspricht größenordnungsmäßig den Schwankungsbreiten, die bei käuflich erwerblichen Referenzböden angegeben wird. Des weiteren ist diesbezüglich festzustellen, dass die Schwankungsbreiten zwischen den einzelnen Teilnehmern bzw. zwischen den Laboren generell deutlicher ausfällt, als die Schwankungsbreiten innerhalb der Mehrfachbestimmungen der Teilnehmer bzw. der Labore. Dieser Sachverhalt zeigt, dass die Schadstoffe in den Böden gut homogen verteilt sind und die ermittelten Differenzen nur untergeordnet auf eventuelle Inhomogenitäten der untersuchten Böden zurückzuführen sind.

Es konnten keine Böden erworben werden, die alle zu betrachtenden Schwermetalle in ausreichender Konzentration enthielten. Die acht Böden waren v.a. mit Blei, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink und untergeordnet mit geringen Konzentrationen an Quecksilber und Cadmium belastet, die unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen der RFA-Geräte liegen und somit nicht auswertbar sind (siehe Kap. 3.2). Daher werden für die acht Böden ausschließlich die Ergebnisse der fünf o.g. Schwermetalle beschrieben und diskutiert.

Da die ermittelten Ergebnisse der RFA-Analysen der acht Böden deutlich elementspezifische Trends zeigen, werden nachfolgend die RFA-Ergebnisse des Feldringversuches für diese Böden auch elementspezifisch dargestellt.

Da sich die Matrix des zu untersuchenden zertifizierten Referenzbodens deutlich von der Matrix der selbst hergestellten Böden unterscheidet (feines getrocknetes Pulver) und eine matrixspezifische Betrachtung bei nur einem Referenzboden nicht möglich ist, sind die Ergebnisse der RFA- und der Laboranalytik für den zertifizierten Referenzboden gesondert, in Anschluss an die Analysenergebnisse der acht Böden dargestellt.

Die Ergebnisse der Schwermetallanalyse von Böden mittels RFA berücksichtigt nicht die Trockensubstanz des Bodens. Der Schwermetallgehalt wird daher in mg/kg Gesamtmasse Boden angegeben. Demgegenüber ermitteln die Laborverfahren, die Schwermetallgehalte bezogen auf die Trockensubstanz des untersuchten Bodens. Um

die Ergebnisse der RFA- und der Laboranalysen miteinander vergleichen zu können, sind in den folgenden Abbildungen alle Schwermetallgehalte auf die Gesamtmasse des Bodens ohne Berücksichtigung der Trockensubstanz bezogen.

Blei

Die Ergebnisse der Vor-Ort-Analysen mittels RFA und der Laboranalysen für die Böden mit geringen und hohen Bleigehalten sind in den nachfolgenden Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

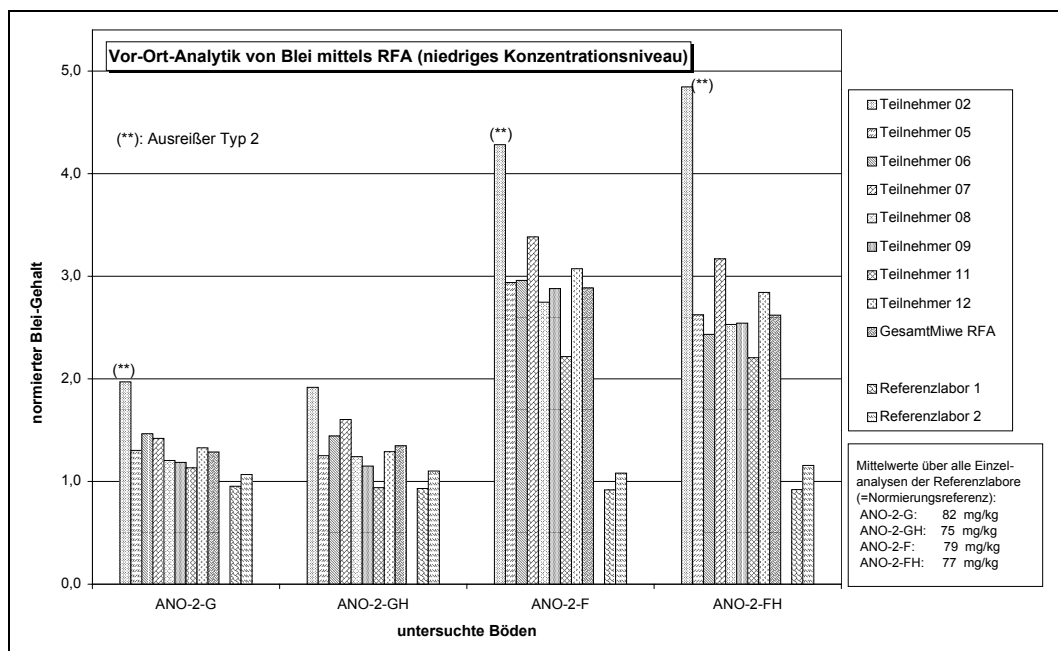


Abbildung 3: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Blei, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

Bei der groben Körnung (ANO-2-G, ANO-2-GH) liegen die ermittelten RFA- und Laborergehalte in vergleichbarer Größenordnung. Tendenziell liegen die RFA-Ergebnisse über den Laborergebnissen. Bei den feinkörnigen Böden (ANO-2-F, ANO-2-FH) liegen die mittels RFA nachgewiesenen Bleigehalte ca. 2- bis 2,5fach höher als die Laboranalysen. Somit ist eine Matrixabhängigkeit derart gegeben, dass bei feinkörnigeren Böden die RFA gegenüber der Labormethode Überbefunde liefert. Ein Einfluss des Humusgehaltes auf die Analysenergebnisse ist nicht erkennbar.

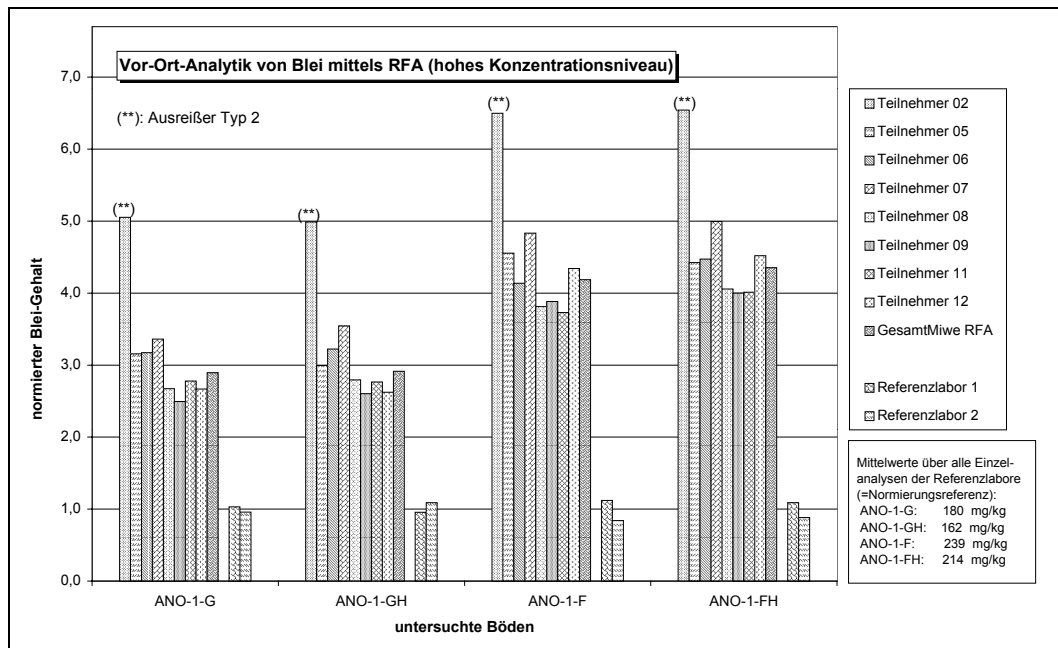


Abbildung 4: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Blei, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

Bei den grobkörnigen Böden (ANO-1-G, ANO-1-GH) liefert die RFA Bleigehalte, die ca. 2,5-fach höher sind als die Laboranalysenergebnisse. Bei den feinkörnigen Böden (ANO-1-F, ANO-1-FH) ist dieser Sachverhalt deutlich verstärkt. Die RFA-Ergebnisse liegen ca. 4-fach über den Laborergebnissen. Ein Einfluss des Humusgehaltes auf die Analysenergebnisse ist nicht erkennbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der Vor-Ort-Analytik von Blei mittels RFA ein doppelter Matrixeffekt auftritt, der zu höheren Bleigehalten bei der RFA im Vergleich zu den Laborverfahren führt:

1. durch feinere Bodenart
2. durch höhere Konzentration

Chrom

Die Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik und der Laboranalytik auf Chrom sind in den nachfolgenden Abbildungen 5 und 6 dargestellt.

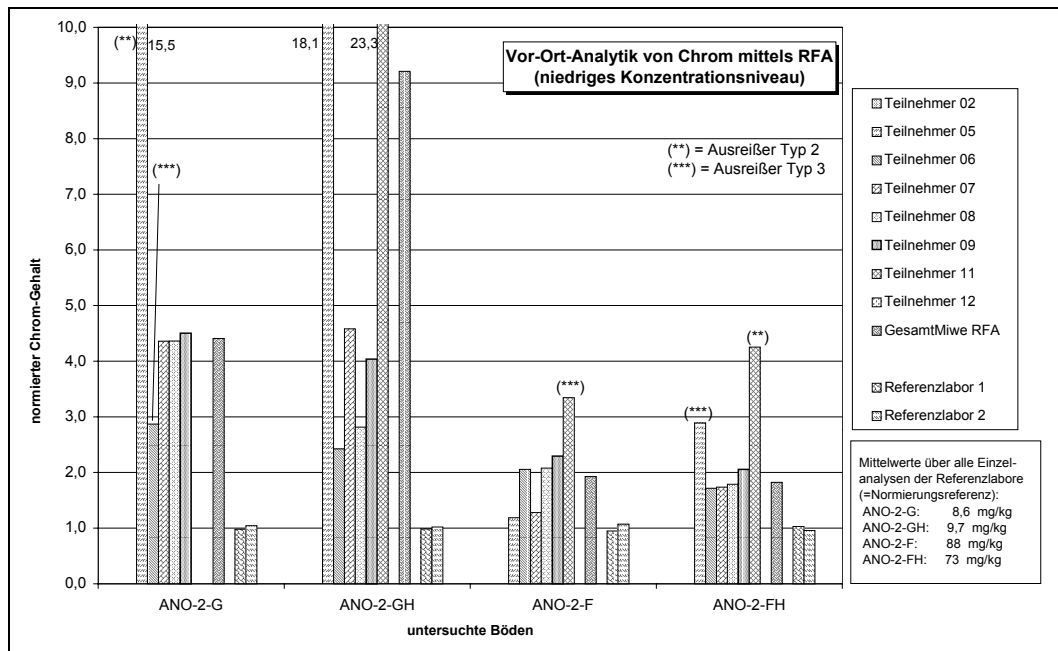


Abbildung 5: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Chrom, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

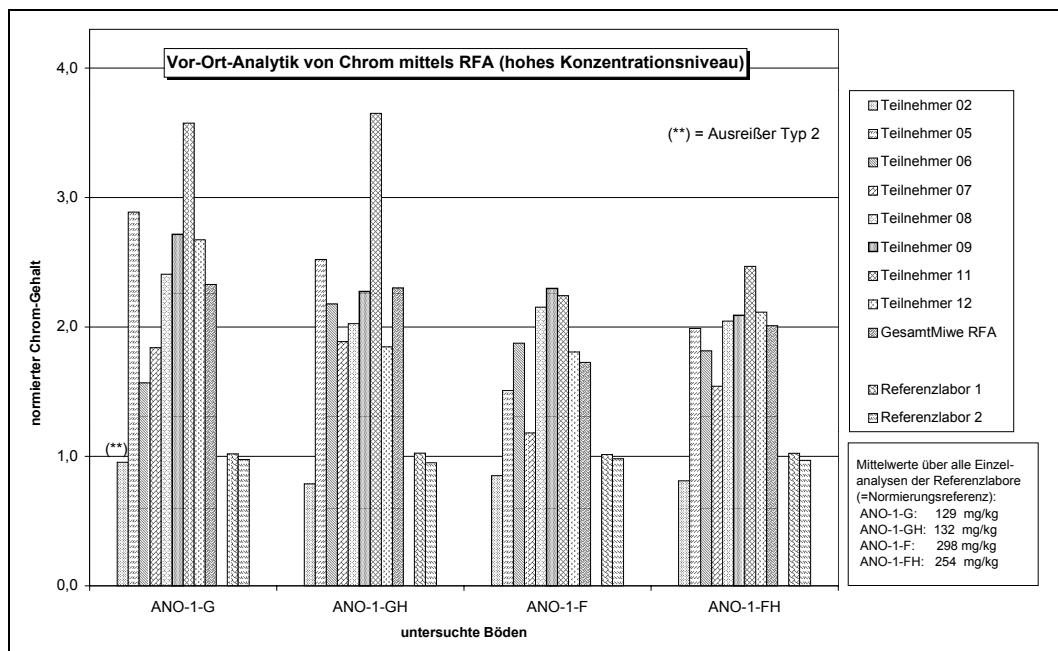


Abbildung 6: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Chrom, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

Für das Element Chrom ergaben die Ergebnisse des Vor-Ort-Feldringversuches, dass die RFA generell ca. doppelt so hohe Werte liefert wie das Laborverfahren. Ein Einfluss der Matrix des Bodens (Bodenart, Humusgehalt) oder des Konzentrationsniveaus ist hierbei nicht erkennbar. Auffällig ist die bei nahezu allen untersuchten Böden sehr hohe Streubreite über alle RFA-Werte hinweg. Bei den vier Böden mit niedrigem Chrom-Konzentrationsniveau ergaben die Ergebnisse der Teilnehmer 02 und 12 (beide verwenden RFA-Geräte mit Isotopenquellenanregung) Chrom-Gehalte, die unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze liegen.

Kupfer

Die Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik und Laboranalytik auf Kupfer sind in den nachfolgenden Abbildungen 7 und 8 dargestellt.

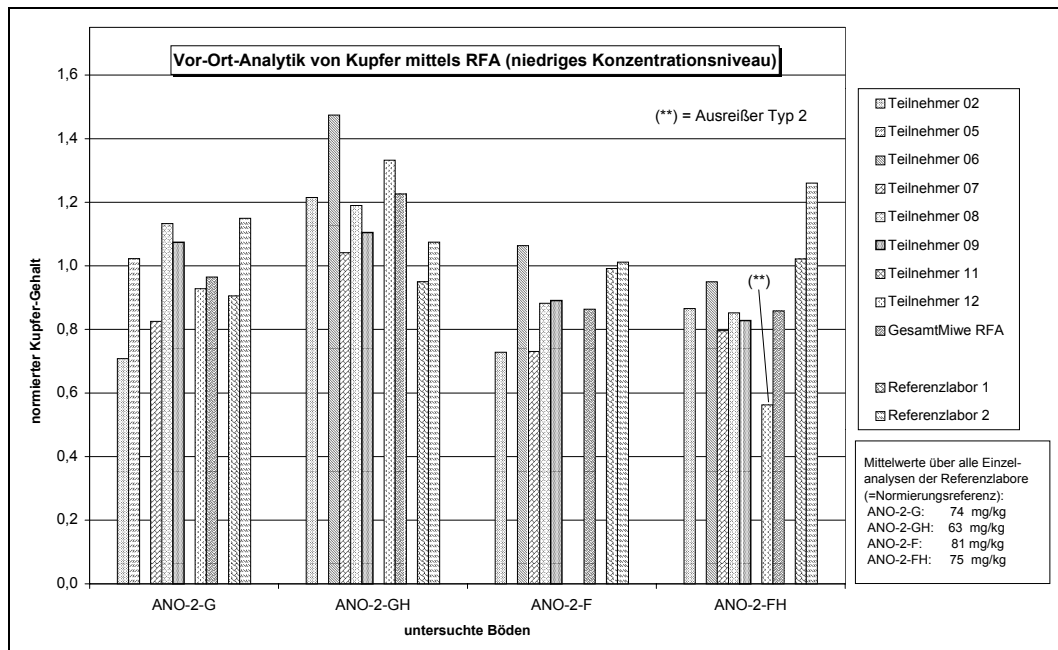


Abbildung 7: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Kupfer, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

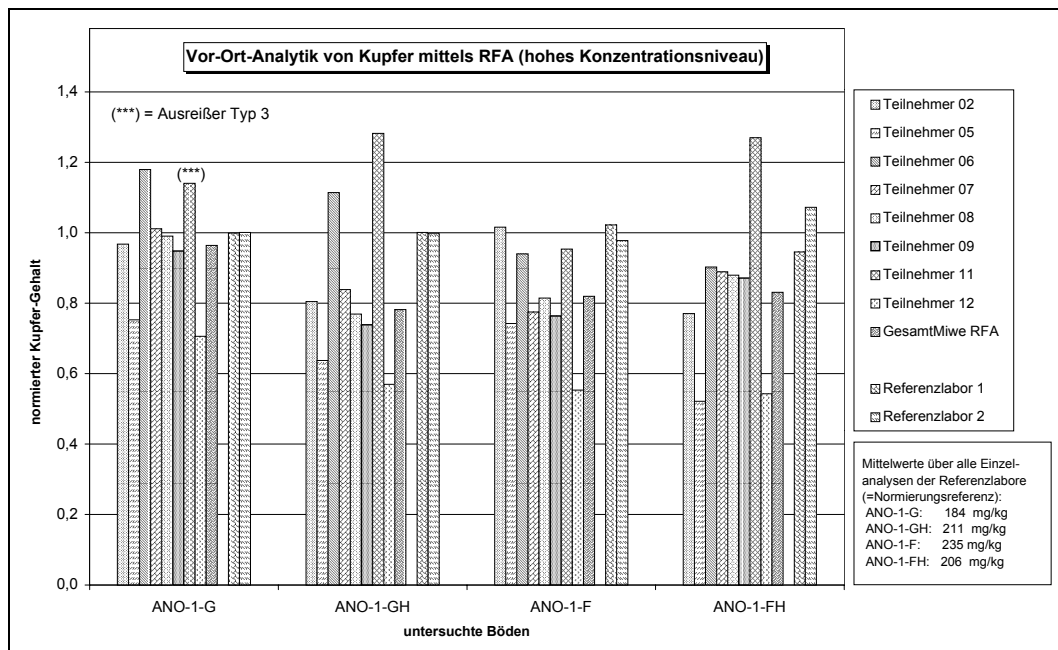


Abbildung 8: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Kupfer, normiert auf den Mittelwert über alle Analyseergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

Bei der Analyse der Böden auf Kupfer wurden mit RFA und mit den Laborverfahren Konzentrationen nachgewiesen, die unabhängig von der Bodenart, dem Humusgehalt oder den Absolutkonzentrationen in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Tendenziell liegen die Laborwerte etwas höher als die mittels RFA erhaltenen Kupferkonzentrationen. Bei den vier Böden mit niedrigen Kupferkonzentrationen zeigt sich auch beim Element Kupfer, dass die RFA bezüglich der Hintergrund- und Prüfwerte der BBodSchV, teilweise über eine nicht ausreichend niedrigen Bestimmungsgrenze verfügt. Dies trifft insbesondere auf die Teilnehmer 05 und 11 zu (beides RFA-Geräte mit Isotopenquellenabregung).

Nickel

Die Ergebnisse der Vor-Ort-Analysen und der Laboranalysen für Nickel sind in den nachfolgenden Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

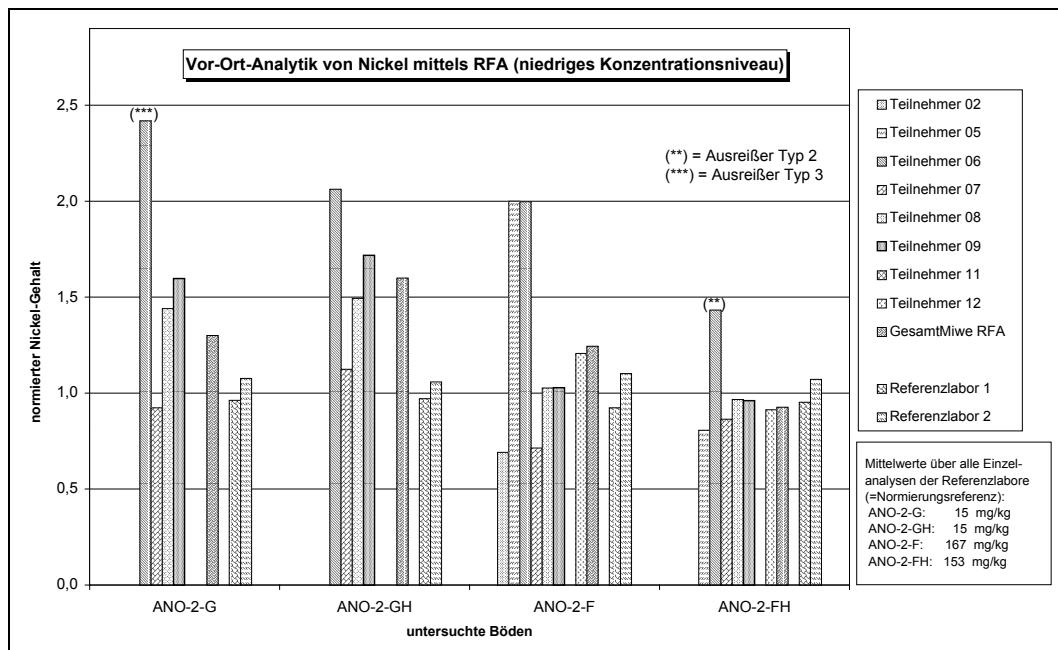


Abbildung 9: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Nickel, normiert auf den Mittelwert über alle Analyseergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

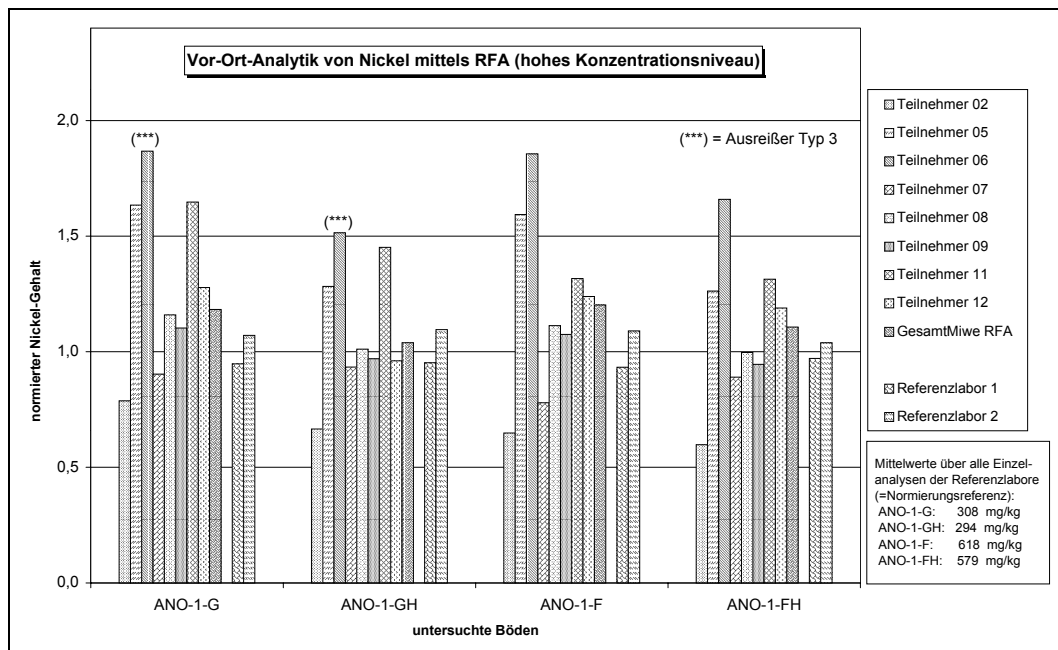


Abbildung 10: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Nickel, normiert auf den Mittelwert über alle Analyseergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

Die mit RFA erhaltenen Nickelgehalte sind unabhängig vom Konzentrationsniveau, der Bodenart und dem Humusgehaltes mit den Ergebnissen der Laboranalysen vergleichbar. Die RFA-Werte weisen gegenüber den Laborwerten bei beiden Konzentrationsniveaus insgesamt eine größere Streubreite auf, ohne dass hierbei ein Matrix- bzw. ein Konzentrationseinfluss erkennbar ist. Bei den Böden mit niedrigem Nickel-Konzentrationsniveau werden die z.T. relativ hohen Bestimmungsgrenzen der RFA-Geräte erkennbar. Die Teilnehmern 02, 11 bzw. 05 und 12 ermittelten teilweise Nickel-Gehalte, die unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze liegen.

Zink

Die Ergebnisse der Vor-Ort-Analysen und der Laboranalysen für Zink sind in den nachfolgenden Abbildungen 11 und 12 dargestellt.

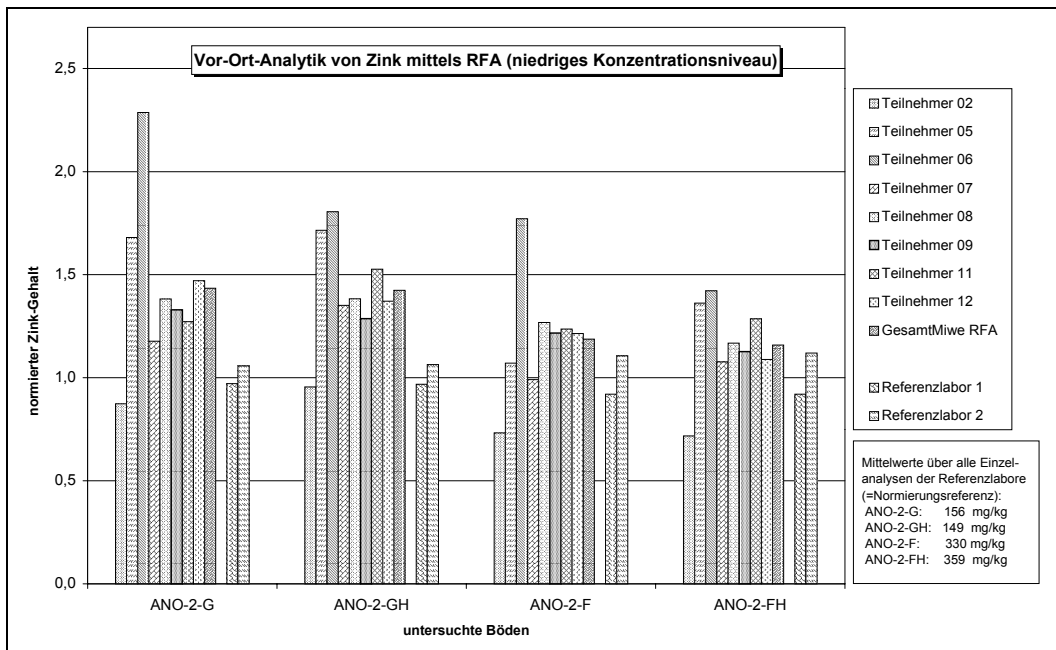


Abbildung 11: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Zink, normiert auf den Mittelwert über alle Analysenergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

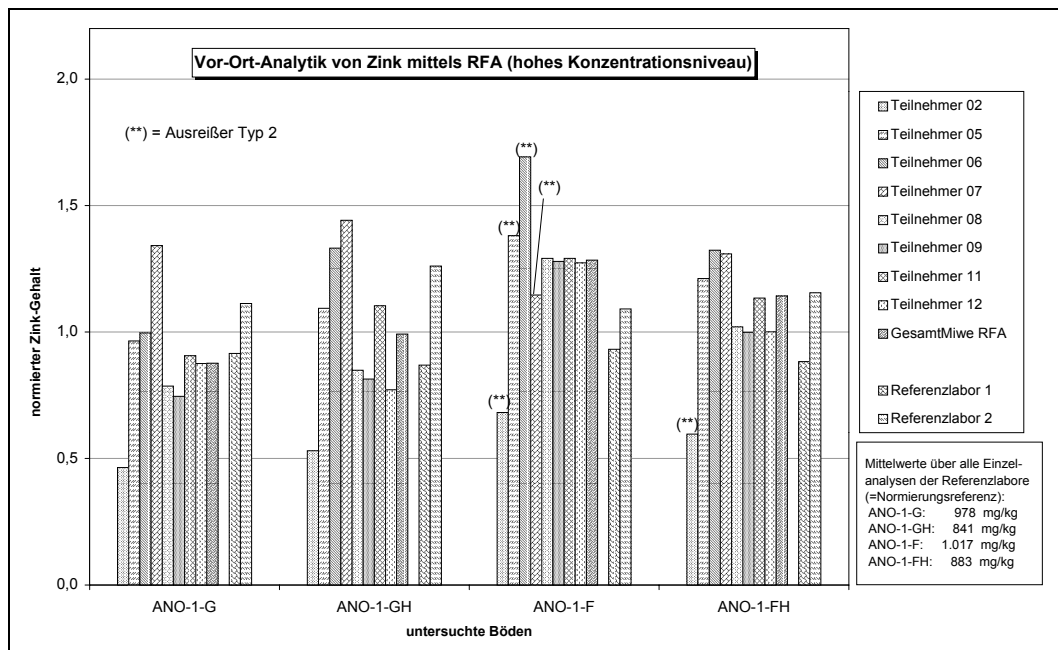


Abbildung 12: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalytik auf Zink, normiert auf den Mittelwert über alle Analyseergebnisse der zwei Referenzlabore zu einem Boden

Auch für die Analyse des Elementes Zink liegen die mit RFA und mittels Laborverfahren detektierten Werte in einem vergleichbaren Bereich. Eine Beeinflussung durch die Bodenart oder den Humusgehalt bzw. durch die Höhe des Zinkgehaltes ist nicht ableitbar.

Präzision der Vor-Ort-Analytik mittels RFA und der Laboranalytik

Zur Beurteilung der im Mittel erreichten „laborinternen“ bzw. verfahrensspezifischen Präzision (Wiederhol- bzw. Vergleichspräzision) wurden der Wiederholvariationskoeffizient VI (VI_{RFA} und VI_{Lab}) bzw. der Vergleichsvariationskoeffizient VR (VR_{RFA} und VR_{Lab}) betrachtet.

Der VI-Wert kann als prozentuales Maß für die mittlere Streuung der Einzelwerte aus den Mehrfachbestimmungen jedes einzelnen Anwenders bzw. Labors um den

zugehörigen Anwender- bzw. Labormittelwert und somit als ein Maß für die Präzision des jeweiligen RFA-Anwenders bzw. Labors betrachtet werden.

Der VR-Wert ist ein prozentuales Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Gesamtmittelwert aus allen Einzelwerten und somit ein Maß für die Verfahrenspräzision. Die ermittelten VI- und VR-Werte sind neben anderen statistischen Kenndaten für die Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA im Anhang 2 dargestellt. In den nachfolgenden Abbildungen 13 bis 22 sind für jedes der fünf betrachteten Schwermetalle, die bei den acht untersuchten Böden ermittelten VR- und VI-Werte dargestellt.

Wiederholvariationskoeffizient

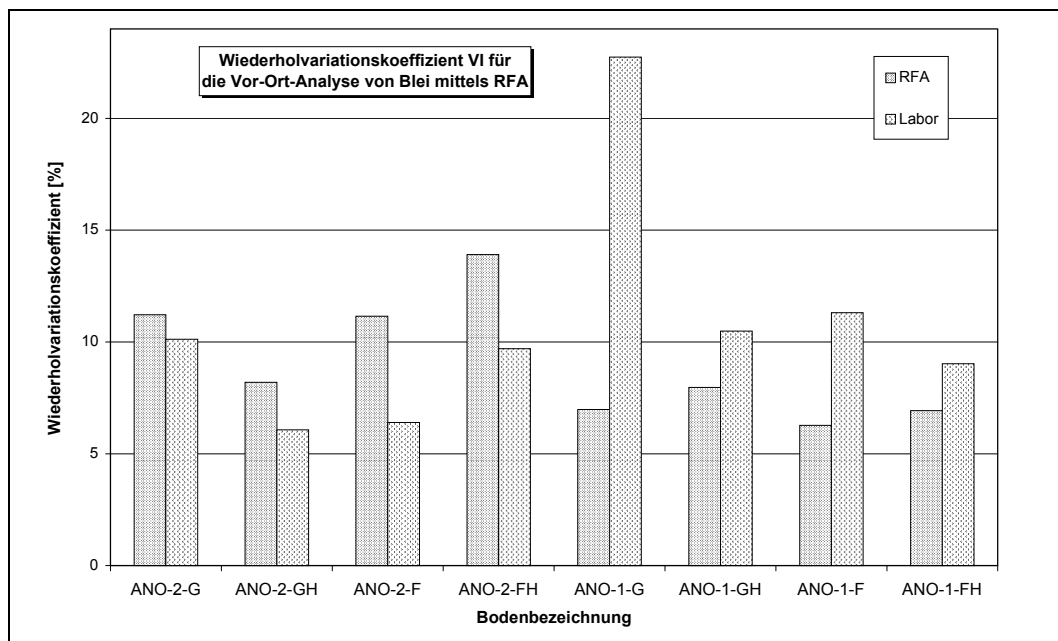


Abbildung 13: Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Blei-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

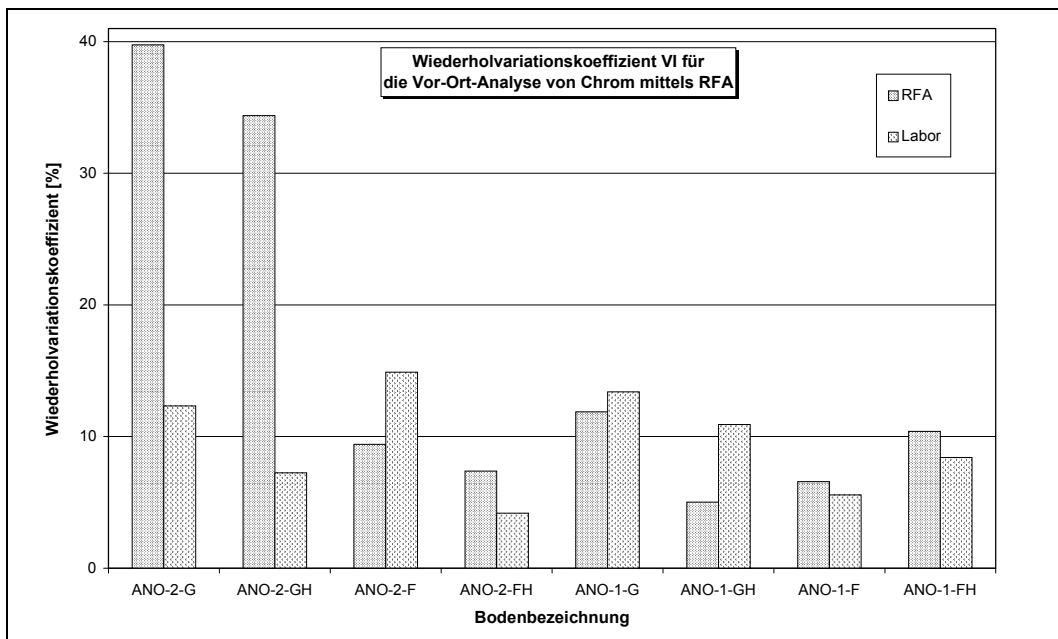


Abbildung 14: Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Chrom-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

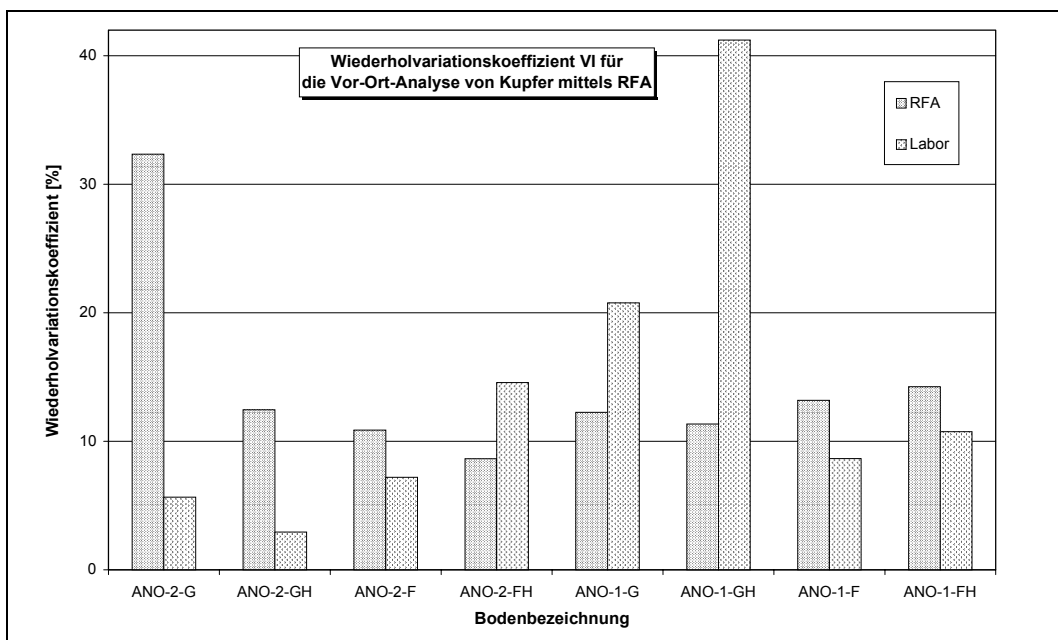


Abbildung 15: Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Kupfer-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

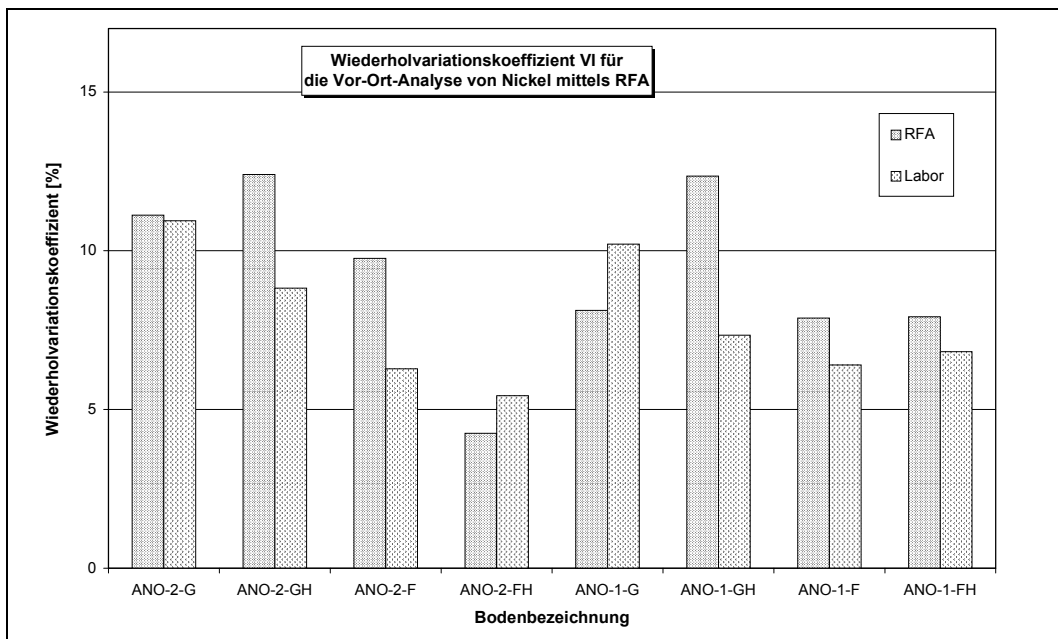


Abbildung 16: Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Nickel-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

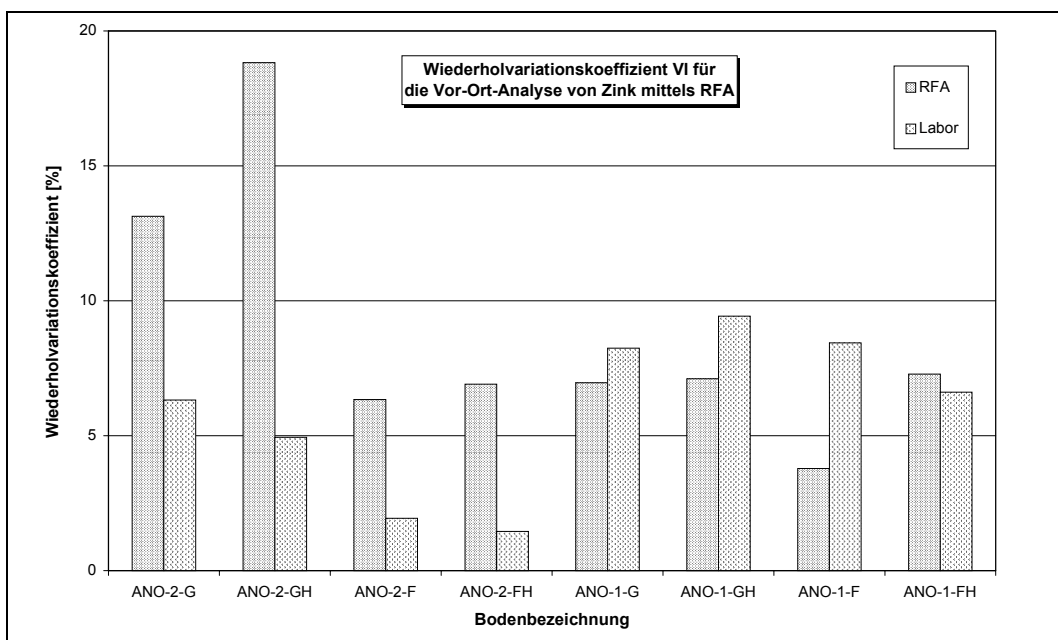


Abbildung 17: Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die Zink-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

Beim Vergleich der jeweiligen VI-Werte der RFA-Analysen (VI_{RFA}) mit den jeweiligen VI-Werte der Laboranalysen (VI_{Lab}) eines Bodens für ein Schwermetall, kann beobachtet werden, dass die RFA-Analysen eher höhere VI-Werte liefern als die Laboranalysen. Insgesamt liegen die ermittelten VI_{RFA} - und VI_{Lab} -Werte vorwiegend im Bereich von 5 – 15 %. Verglichen mit den Ergebnissen aus Labor-Ringversuchen liegen die VI_{RFA} - und VI_{Lab} -Werte eher etwas über den aus Labor-Ringversuchen für Schwermetalle zu erwartenden Werten. Als Ursache hierfür kommen größere Inhomogenitäten in der Schadstoffverteilung der untersuchten Böden im Vergleich zu den in Ringversuchen eingesetzten zertifizierten Referenzböden in Betracht. Eine Matrixabhängigkeit der Wiederholpräzision ist nicht eindeutig erkennbar. Unter Umständen deutet sich an, dass v.a. bei den RFA-Analysen die Wiederholpräzision bei den höheren Konzentrationsniveaus etwas geringer ist als bei den niedrigeren Konzentrationsniveaus. Berücksichtigt man, dass die analytischen Bestimmungsgrenzen der RFA-Verfahren generell höher liegen als die der Laborverfahren und dass die Schwermetallgehalte der untersuchten Böden zum Teil nahe bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenzen der eingesetzten RFA-Geräte lagen, ist dies ein zu erwartender Sachverhalt, da in der Regel die Streubreite innerhalb von Mehrfachbestimmungen bei Annäherung der Schwermetallgehalte an die analytische Bestimmungsgrenze zunimmt.

Vergleichsvariationskoeffizient

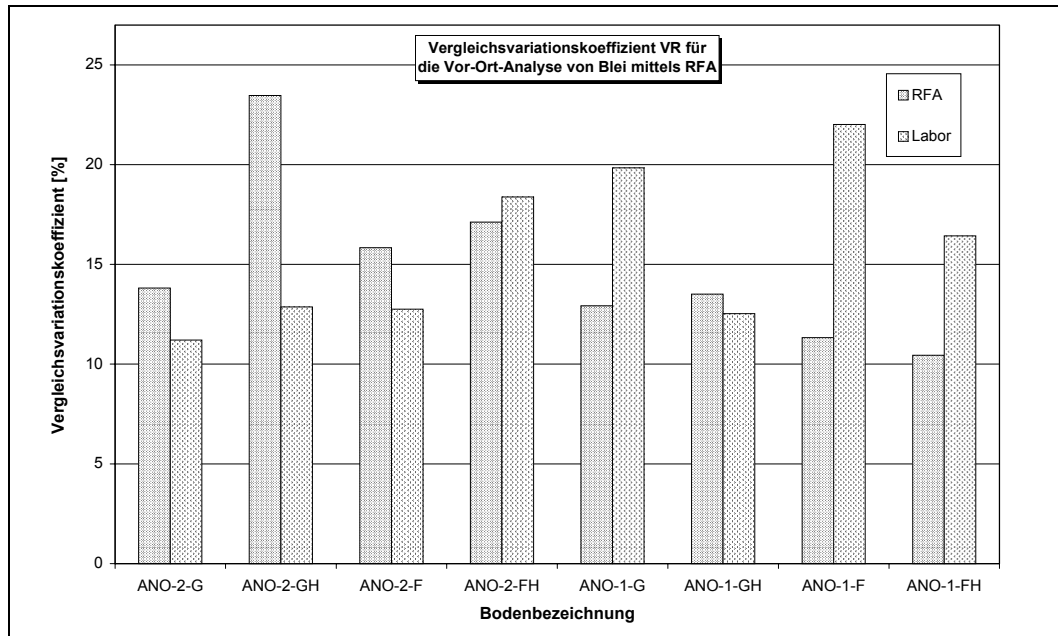


Abbildung 18: Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Blei-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

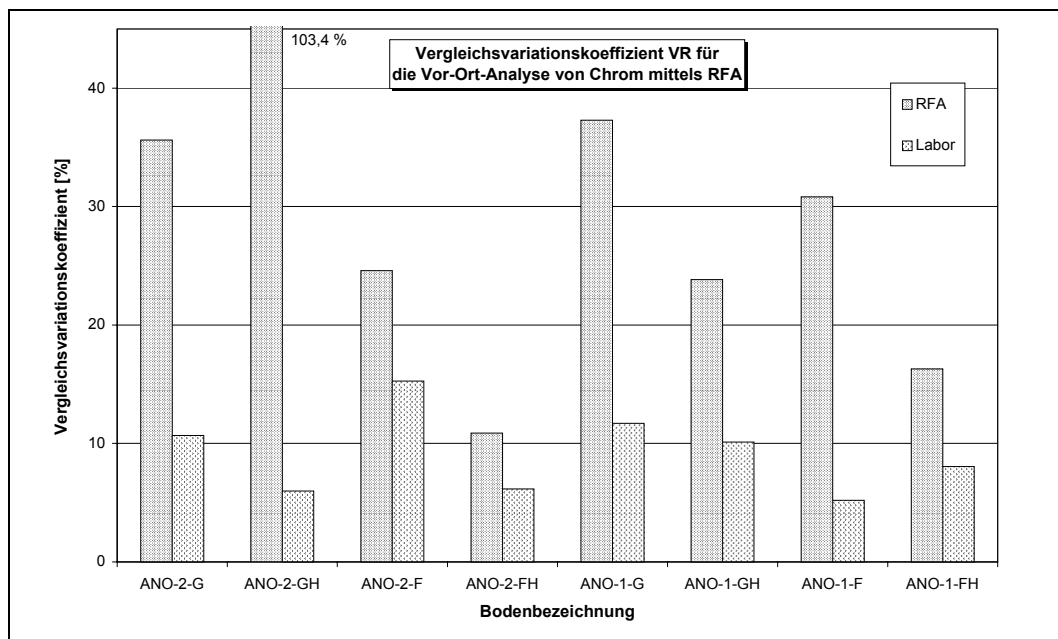


Abbildung 19: Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Chrom-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

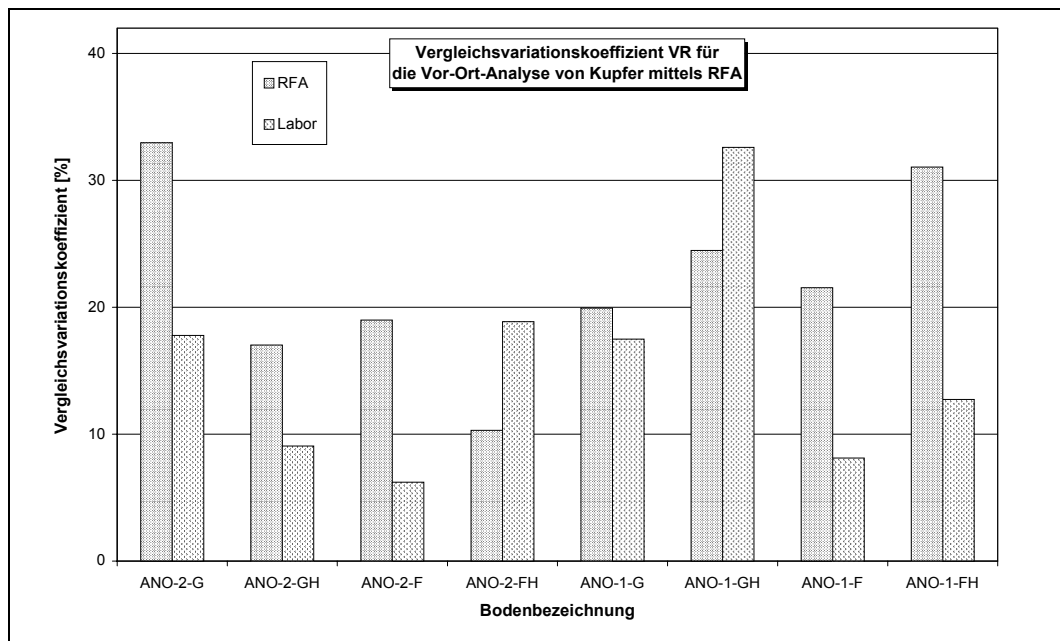


Abbildung 20: Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Kupfer-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

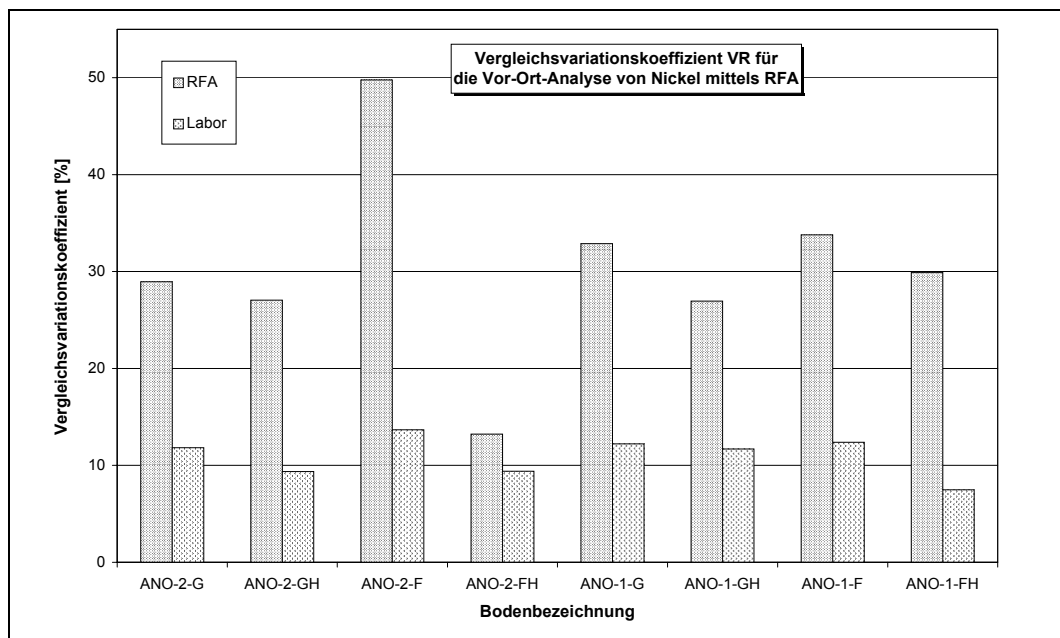


Abbildung 21: Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Nickel-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

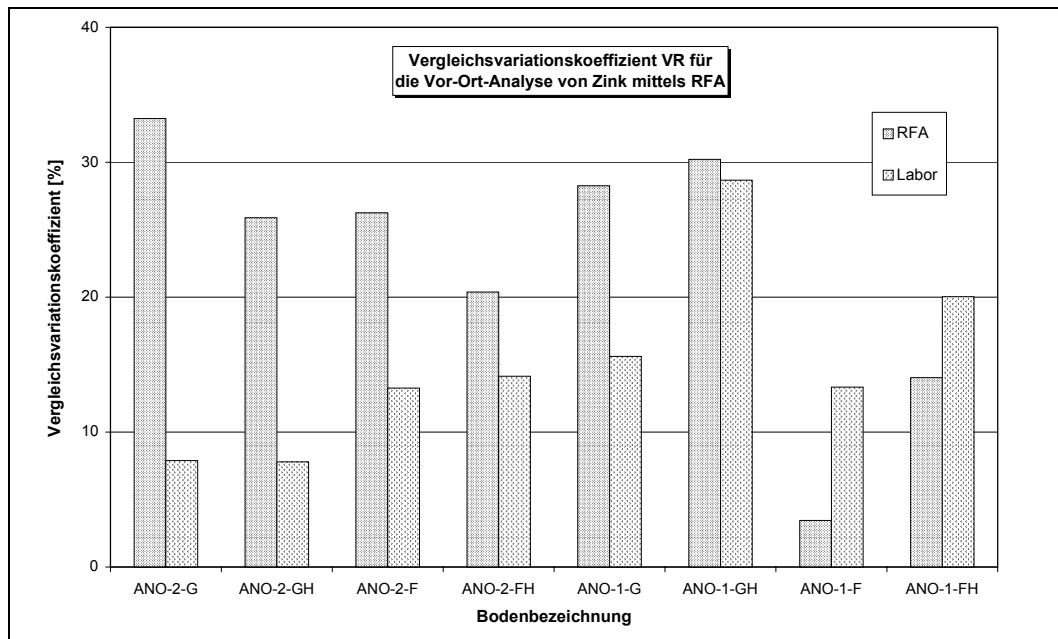


Abbildung 22: Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die Zink-Analyse mittels RFA vor Ort und im Labor

Die ermittelten VR-Werte der RFA-Analysen (VR_{RFA}) sind größer als die VR-Werte der entsprechenden Laboranalysen (VR_{Lab}). Hierbei liegen die VR_{Lab} -Werte überwiegend in einem für Labor-Ringversuche nicht unüblichen Bereich von ca. 5 - 20 %. Demgegenüber liegen die VR_{RFA} -Werte vorwiegend in einem Wertebereich von 10 bis 35 %, was im Vergleich mit gängigen Ergebnissen aus Labor-Ringversuchen für Schwermetalle eher als hoch einzustufen ist. Eine Matrixabhängigkeit der Vergleichspräzision ist aus den Ergebnissen des Feldringversuches nicht ableitbar.

Ergebnisse des zertifizierten Referenzbodens

In der nachfolgenden Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Untersuchung des zertifizierten Referenzbodens auf Schwermetalle mittels RFA und mittels Laborverfahren dargestellt.

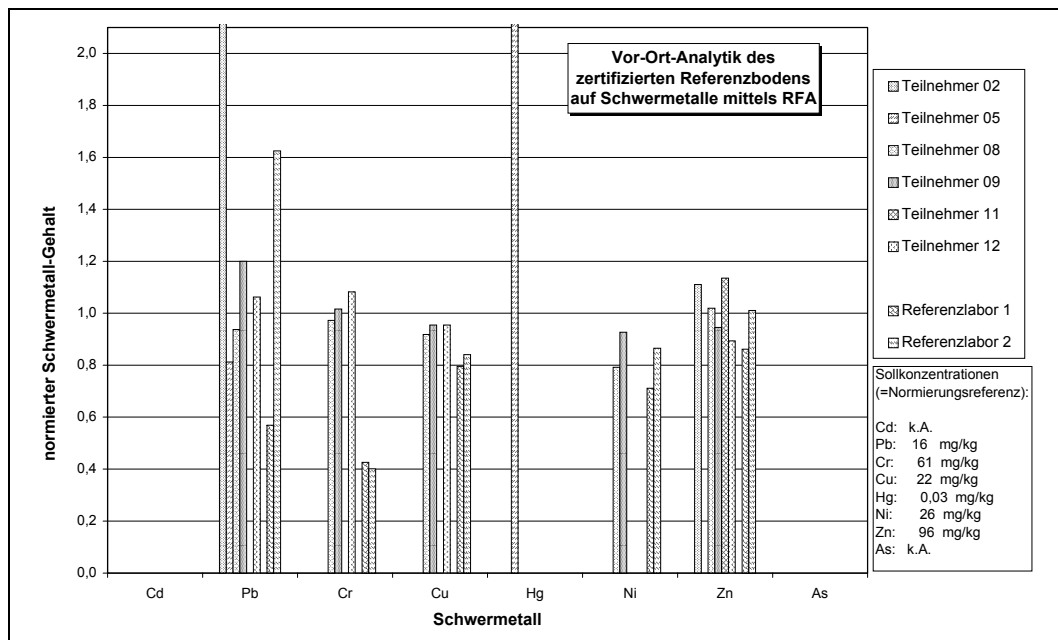


Abbildung 23: Ergebnisse der RFA- und Laboranalysen des zertifizierten Referenzbodens auf Schwermetalle

Aufgrund der relativ geringen Schwermetallgehalte des Referenzbodens ergaben die RFA-Analysen teilweise Schwermetall-Gehalte, die unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze lagen. Dies betrifft v.a. die RFA-Geräte mit Isotopenquellenanregung.

Für das Element Blei ergaben die Analysenergebnisse des Referenzlabors 1 Konzentrationen, die den Sollwert um ca. 40 % unterschreiten. Die Analysenergebnisse von Blei des Referenzlabors 2 überschreiten den Sollwert um ca. 60 %.

Bei Chrom stimmen die Ergebnisse der RFA-Analysen sehr gut mit dem Sollwert überein. Die Ergebnisse der Laboranalysen ergaben Chromgehalte, die nur ca. 40 % des Sollwertes entsprechen. Dieser Befund, dass die RFA-Analysen des Referenzbodens im Vergleich zu den Laboranalysen ca. doppelt so hohe Chrom-Konzentrationen liefern stimmt sehr gut mit dem Ergebnissen der Chromanalysen der acht selbst hergestellten Böden überein. Da die RFA-Analysenergebnisse für Chrom sehr gut mit dem Chrom-Sollwert des Referenzbodens übereinstimmen, lässt sich für die acht selbst hergestellten Böden ableiten, dass die RFA-Analysenergebnisse den wahren Chrom-Gehalt der Böden wiedergeben.

Bei Kupfer und Nickel ergeben sowohl die RFA-Analysen als auch die Laboranalysen Konzentrationen vergleichbarer Größenordnung, die den Sollwert bei Kupfer um 10 bis 20 % und bei Nickel um ca. 20 % unterschreiten.

Für das Element Zink liegen die mittels RFA und mittels Laborverfahren detektierten Konzentrationen in einem vergleichbaren Bereich und entsprechen dem Sollwert mit einem Schwankungsbereich von ca. ± 10 %.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bis auf Teilnehmer 2 bei Blei und Teilnehmer 5 bei Quecksilber mittels RFA Schwermetallgehalte im Referenzboden nachgewiesen wurden, die für alle detektierbaren Schwermetalle in der Größenordnung von ca. ± 20 vom Sollwert abweichen.

Vergleich drei Anwender mit Noran Spectrace 9000

Da die Teilnehmer 2, 5 und 11 alle mit dem gleichen RFA-Gerät (Noran Spectrace 9000) und vergleichbaren Methoden (Probenvorbereitung, Abtastraten etc., vgl. Kapitel 3.3) gemessen haben, werden nachfolgend die Ergebnisse dieser drei Teilnehmer nochmals isoliert betrachtet.

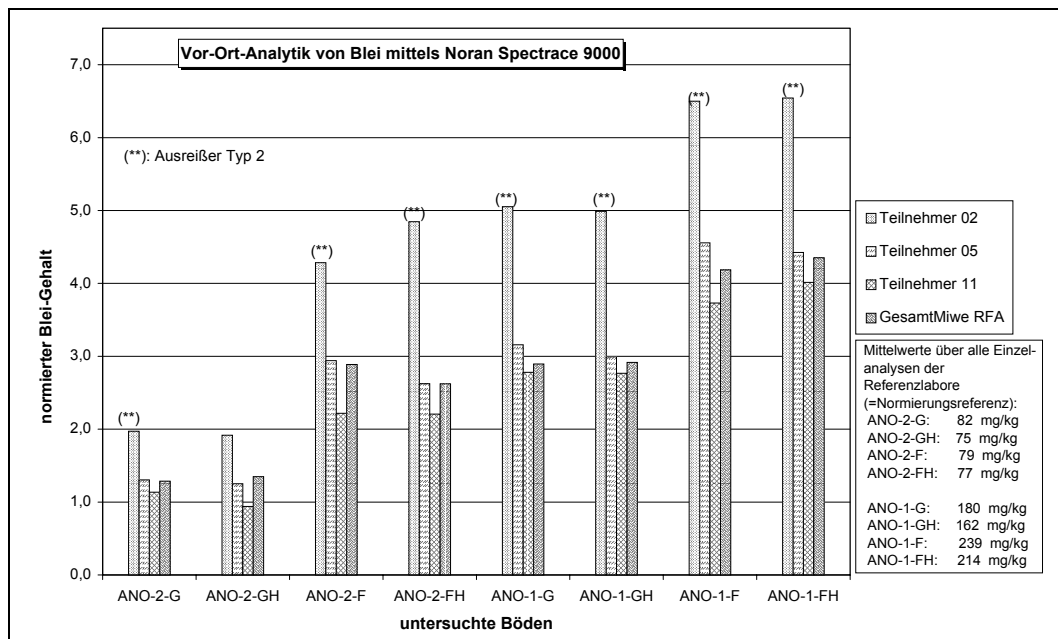


Abbildung 24: Ergebnisse der RFA-Analysen auf Blei von ausgewählten Teilnehmer mit gleichem RFA-Gerät

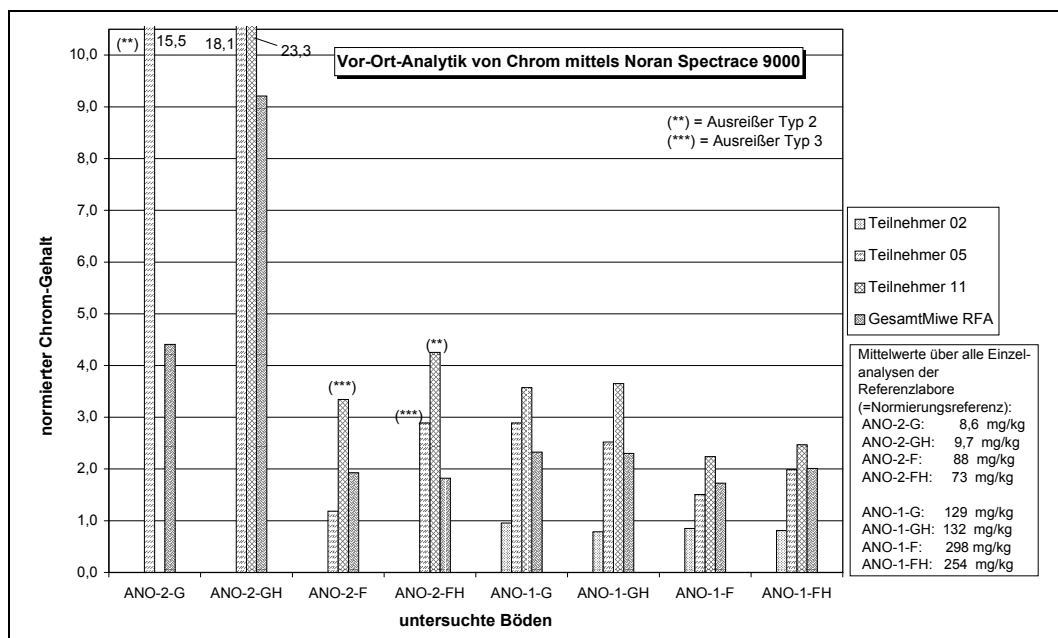


Abbildung 25: Ergebnisse der RFA-Analysen auf Chrom von ausgewählten Teilnehmer mit gleichem RFA-Gerät

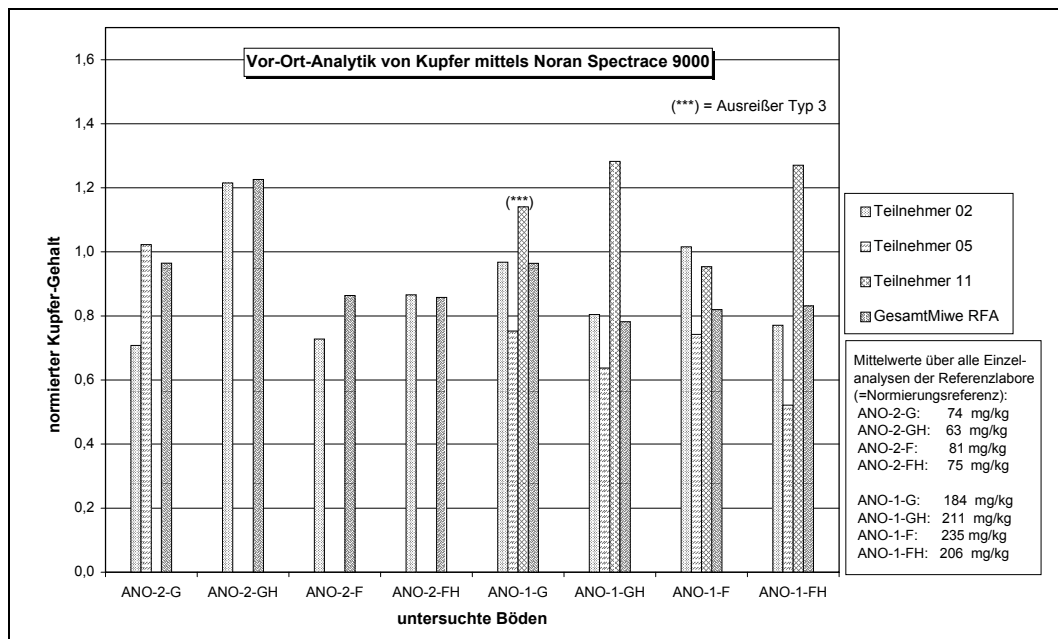


Abbildung 26: Ergebnisse der RFA-Analysen auf Kupfer von ausgewählten Teilnehmer mit gleichem RFA-Gerät

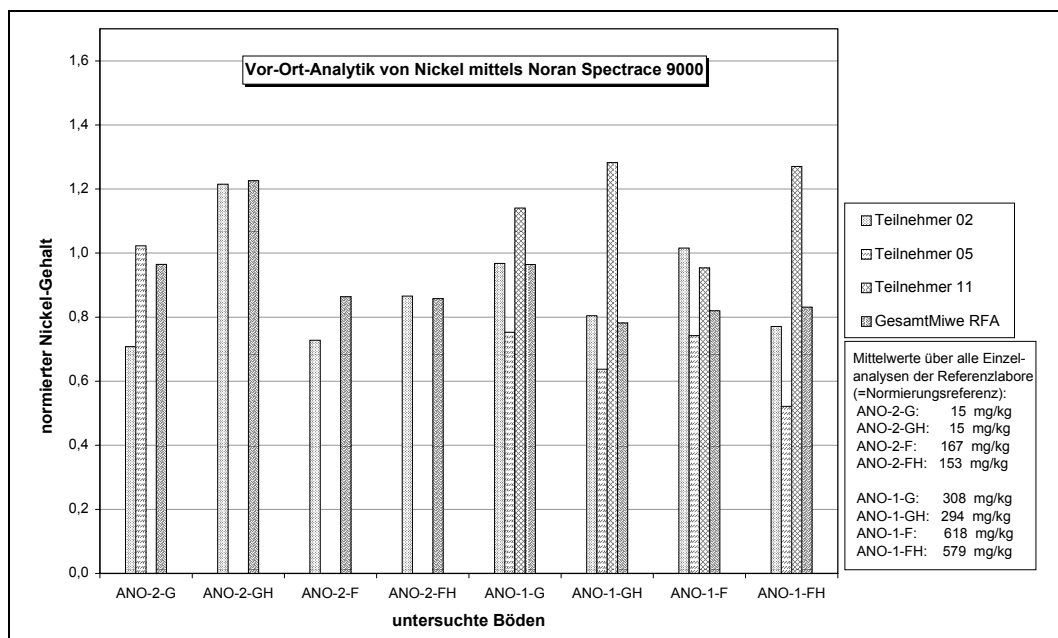


Abbildung 27: Ergebnisse der RFA-Analysen auf Nickel von ausgewählten Teilnehmer mit gleichem RFA-Gerät

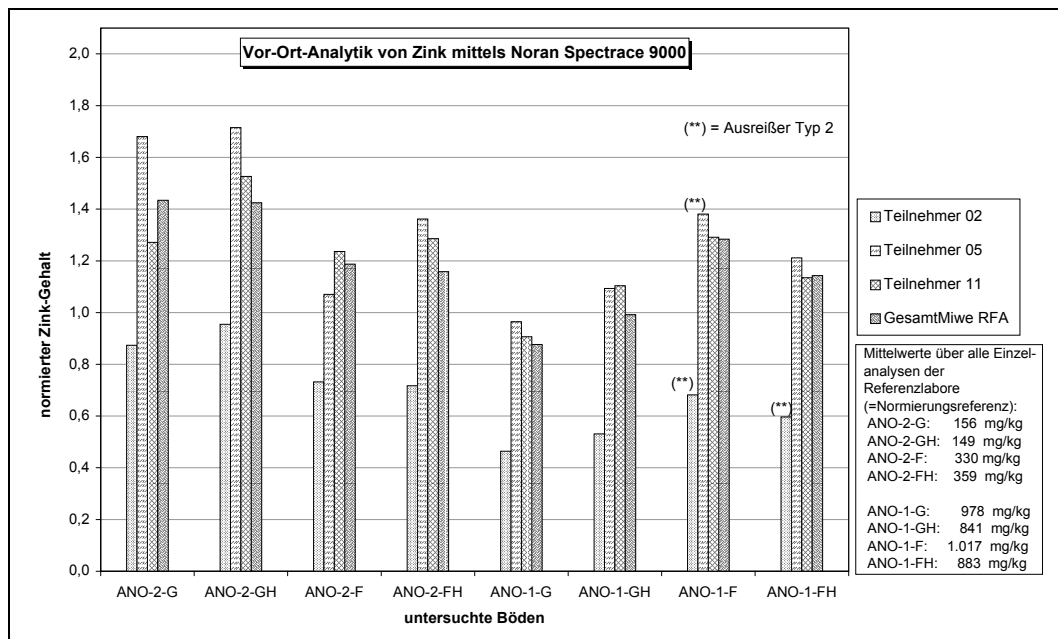


Abbildung 28: Ergebnisse der RFA-Analysen auf Zink von ausgewählten Teilnehmer mit gleichem RFA-Gerät

Die Differenzen zwischen den Analysenergebnisse der drei Teilnehmer für jeweils ein Schwermetall zeigen bei allen acht Böden ein analoges Muster. Von Element zu Element sind diese Differenzen in den Analysenergebnisse der drei Teilnehmer jedoch deutlich unterschiedlich. Dies bedeutet, dass die Ausprägungen der Differenzen der Analysenergebnisse gleicher RFA-Geräte elementspezifisch sind.

4.1.3 BTEX- und LHKW-Analyse mittels Vor-Ort-Analysengeräten

Für die Vor-Ort-Analyse von Bodenluft auf leichtflüchtige halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe ergab die Marktrecherche, dass es eines der am häufigsten angewendeten Vor-Ort-Analysenverfahren ist. Hierbei werden sowohl spezielle tragbare GC als auch „Standardlaborgeräte, die fest in einem Messwagen installiert werden, verwendet. Die tragbaren GC sind überwiegend mit einem PID, die nicht tragbaren im Messwagen eingesetzten Laborgeräte vor allem ECD und FID als Detektoren ausge-

stattet. Des weiteren finden in den tragbaren GC in der Regel spezielle kürzere Säulen Verwendung, die über eine geringere Trennleistung als die in Laborgeräten eingesetzten Säulen verfügen.

In den nachfolgenden Abbildungen 29 bis 32 sind die Analysenergebnisse der Bodenluftuntersuchungen sowohl der Feldversuchsteilnehmer als auch der Referenzlabore dargestellt. Die Analysenergebnisse wurden auf die jeweilige vom Prüfgashersteller angegebenen Sollkonzentrationen normiert. Hierdurch ergibt sich auch bei unterschiedlichen Sollkonzentrationen eine direkte Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse. Die untersuchten Einzelsubstanzen wurden in den Abbildungen wie folgt abgekürzt:

Tabelle 13: Für die untersuchten BTEX- und LHKW-Komponenten verwendete Abkürzungen bzw. Bezeichnungen

Stoffname	Verwendete Bezeichnung
Benzol	Benzol
Toluol	Toluol
Ethylbenzol	E-Benzol
ortho-Xylol	o-Xylol
Tetrachlormethan	Tetra
1,2-Dichlorethan	1,2-Di
Trichlorethen	Tri
Tetrachlorethen	Per

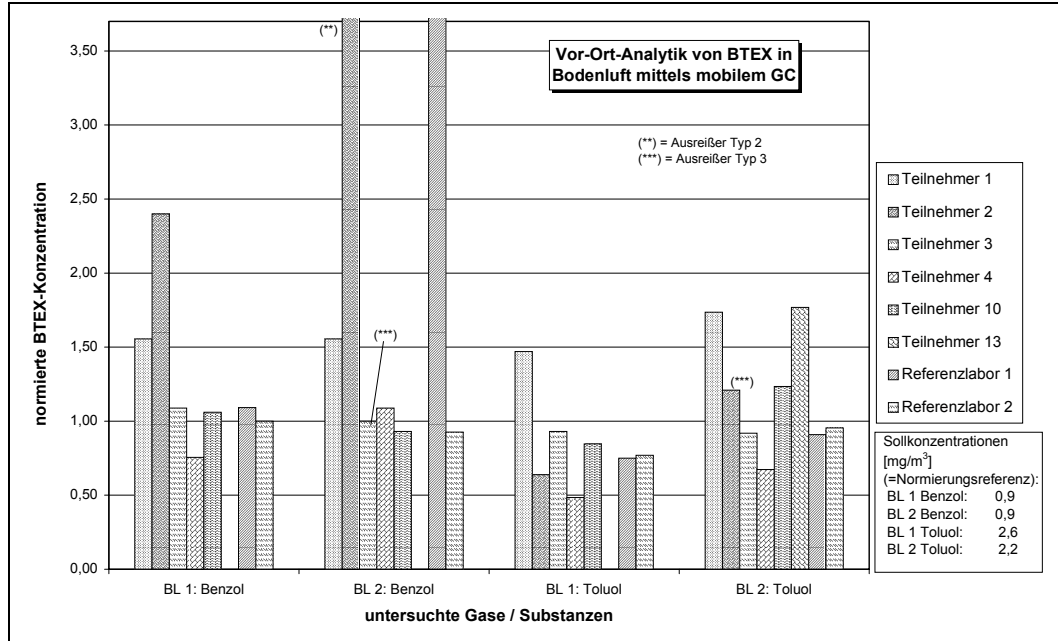
BTEX

Abbildung 29: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Benzol und Toluol. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert

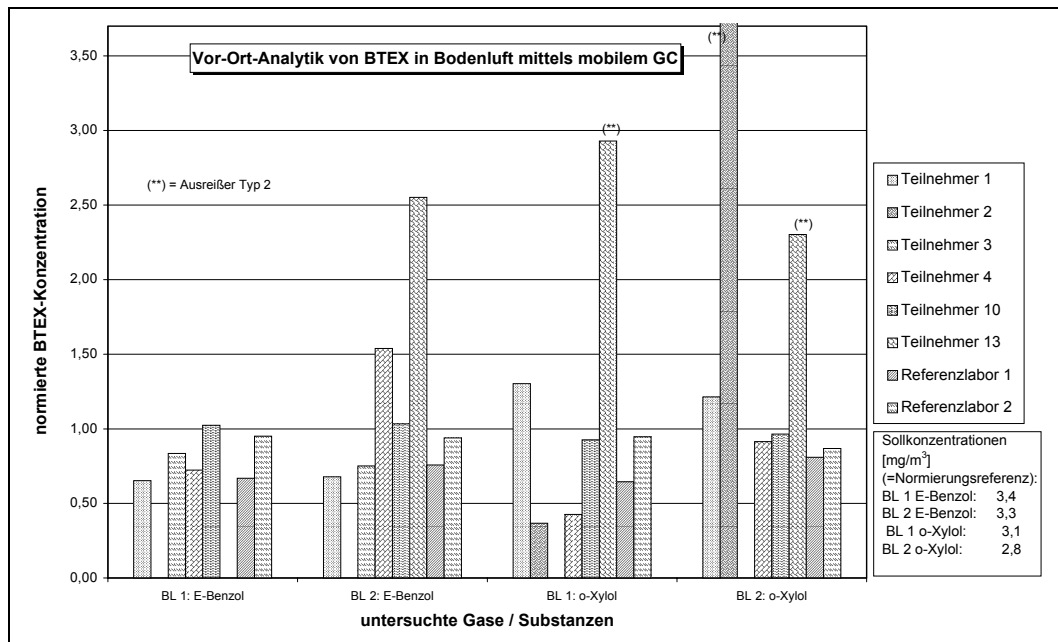


Abbildung 30: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Ethylbenzol und ortho-Xylol. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert

LHKW

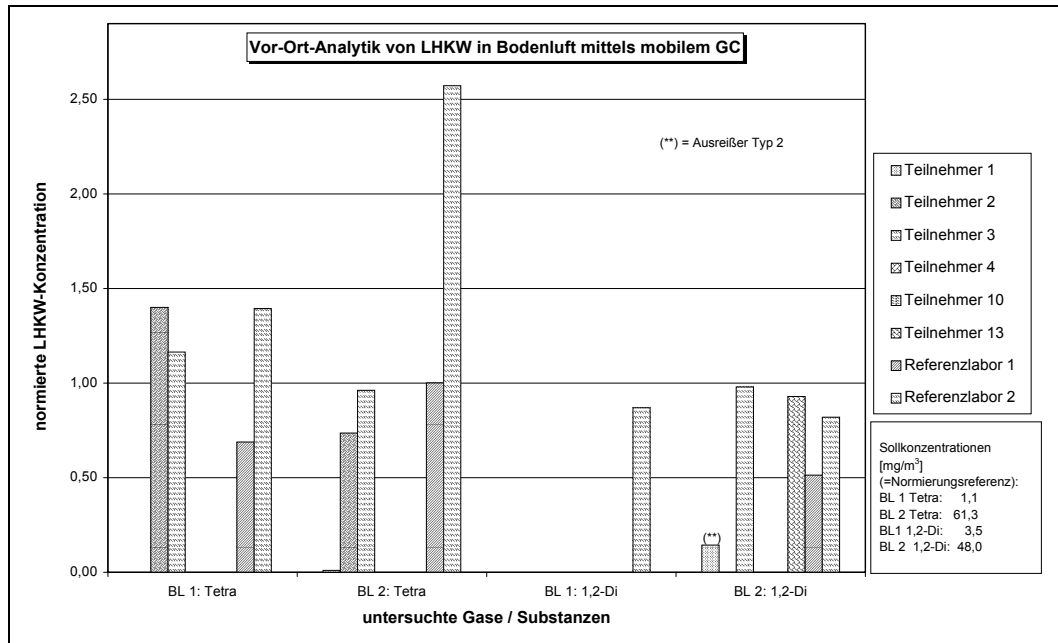


Abbildung 31: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert

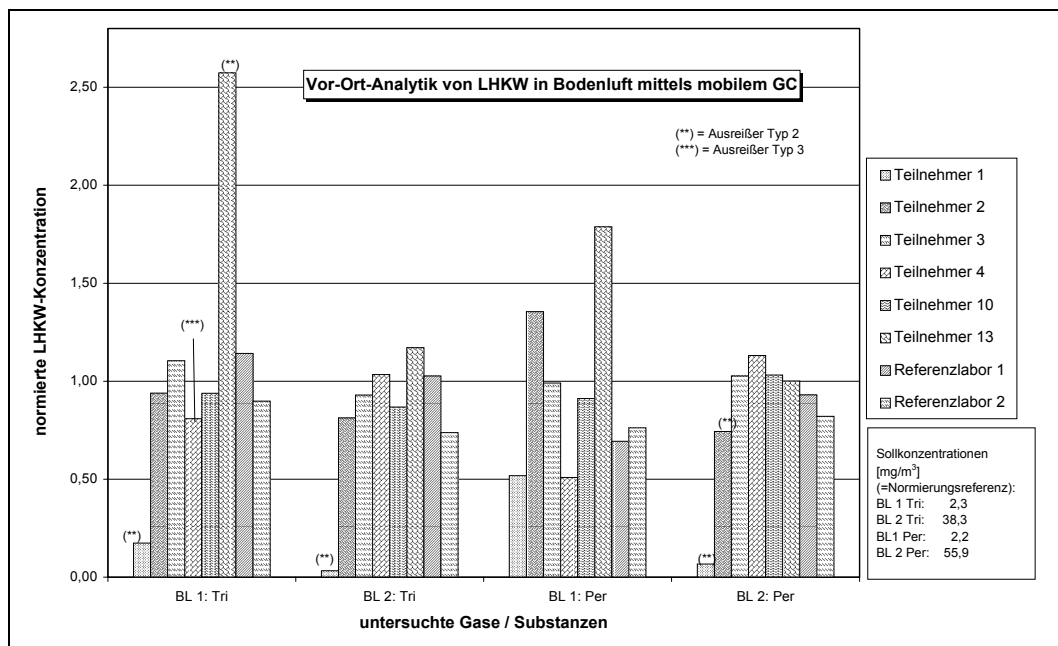


Abbildung 32: Ergebnisse der Vor-Ort- und Laboranalyse auf Trichlorethen und Tetrachlorethen. Die Analysenergebnisse sind auf die vom Hersteller der verwendeten Prüfgase angegebenen Sollwerte normiert.

Präzision der Vor-Ort- und Laboranalytik von Bodenluft

Analog zur RFA wurden zur Beurteilung der im Mittel erreichten „anwenderinternen“ bzw. verfahrensspezifischen Präzision der Vor-Ort-Analytik von Bodenluft (Wiederhol- bzw. Vergleichspräzision) der Wiederholvariationskoeffizient VI ($VI_{\text{Gelände}}$ und VI_{Lab}) bzw. der Vergleichsvariationskoeffizient VR ($VR_{\text{Gelände}}$ und VR_{Lab}) betrachtet.

Die ermittelten VI- und VR-Werte können den Datenblättern im Anhang 3 entnommen werden. In den nachfolgenden Abbildungen 33 bis 36 sind für jede der acht untersuchten leichtflüchtigen Komponenten, die bei den zwei untersuchten Gasen BL 1 und BL 2 ermittelten VR- und VI-Werte dargestellt.

Wiederholvariationskoeffizient

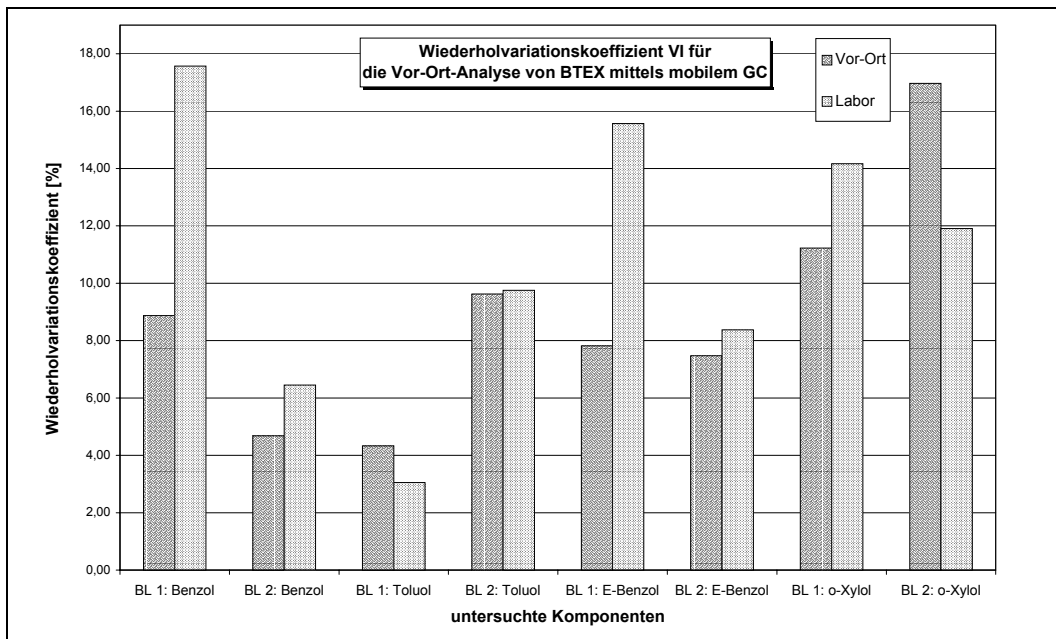


Abbildung 33: Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die BTEX-Analysen vor Ort und im Labor

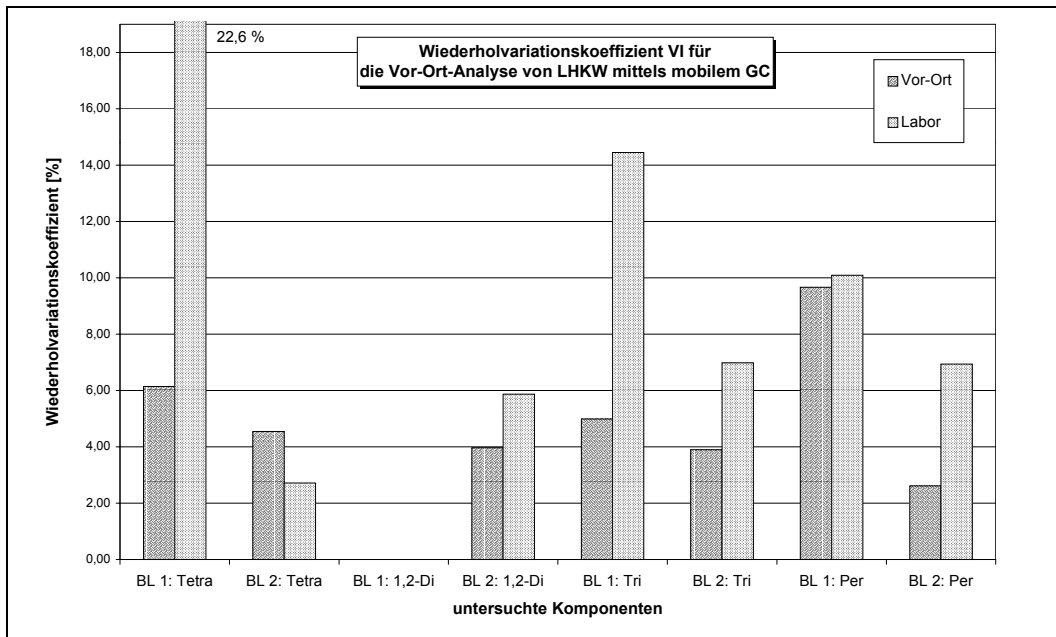


Abbildung 34: Gegenüberstellung der Wiederholvariationskoeffizienten für die LHKW-Analysen vor Ort und im Labor

Die Vor-Ort-Analysen liefern sowohl bei BTEX als auch bei LHKW niedrigere VI-Werte ($VI_{\text{Gelände}}$) als die entsprechenden Ergebnisse der Laboranalysen. Ausgenommen hiervon ist lediglich die Untersuchung der Bodenluft BL 1 auf Toluol. Die ermittelten $VI_{\text{Gelände}}$ -Werte liegen vorwiegend im Bereich $\leq 3\%$, während die ermittelten VI_{Lab} -Werte vorwiegend im Bereich $\leq 7\%$ liegen. Sowohl bei Vor-Ort- als auch bei den Laboranalysen ist der generelle Trend zu beobachten, dass die VI-Werte bei der Analyse der Bodenluft BL 1 höher sind als bei der Analyse des Prüfgases BL 2. Bei den LHKW-Analysen kann dieser Befund u.a. auf die höheren LHKW-Gehalte in BL 2 zurückgeführt werden.

Vergleichsvariationskoeffizient

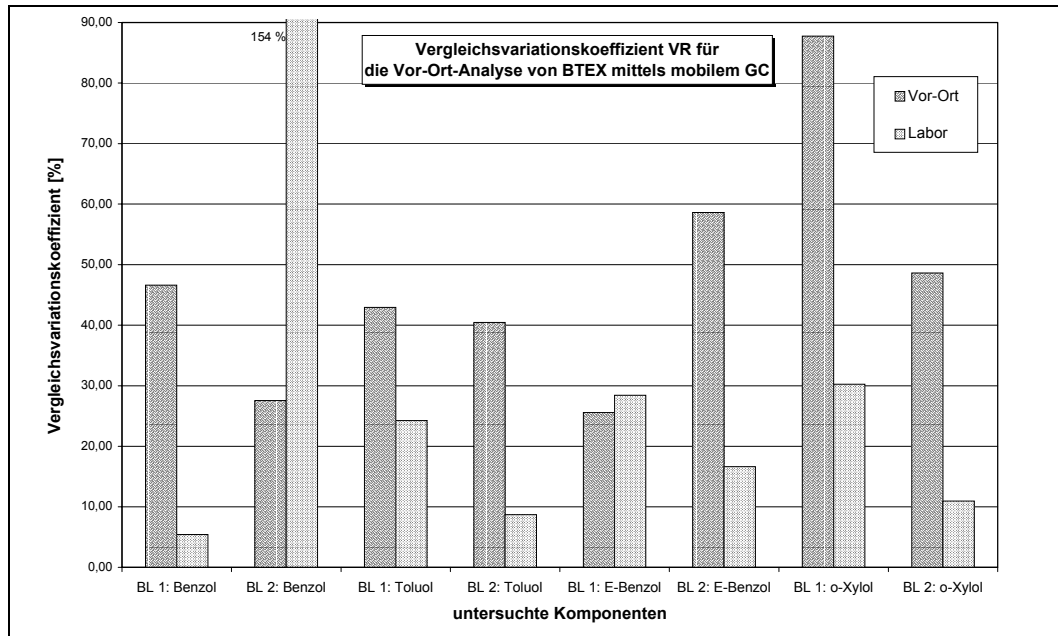


Abbildung 35: Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die BTEX-Analysen vor Ort und im Labor

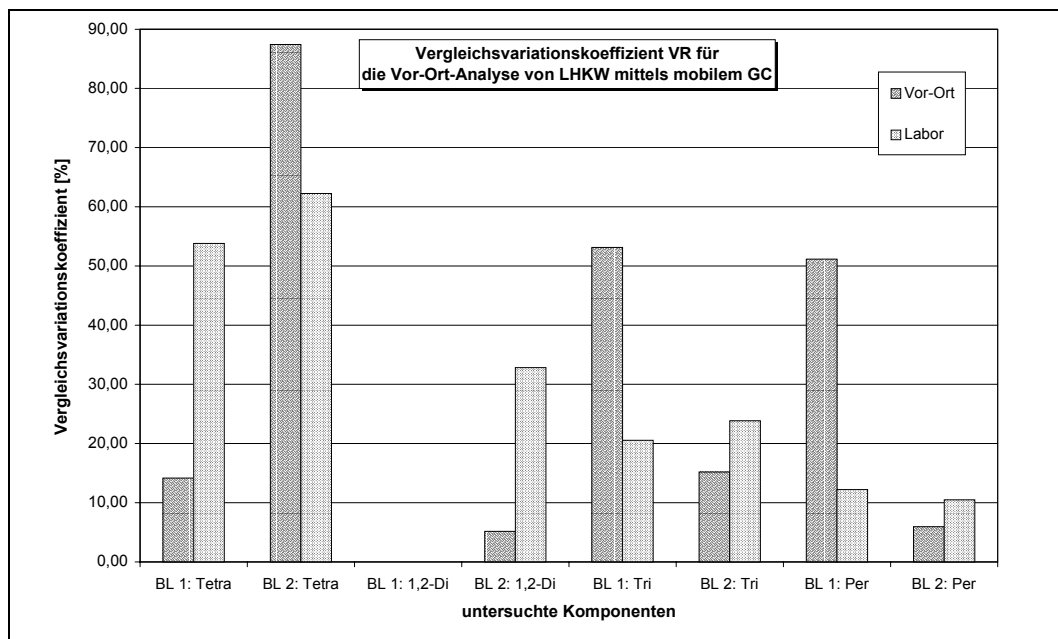


Abbildung 36: Gegenüberstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten für die LHKW-Analysen vor Ort und im Labor

Die ermittelten VR-Werte zeigen im Vergleich zu den VI-Werten ein umgekehrtes Verhalten, d.h. die VR-Werte der Vor-Ort-Analysen ($VR_{\text{Gelände}}$) sind größer als die VR-Werte der entsprechenden Laboranalysen (VR_{Lab}). Hierbei liegen die VR_{Lab} -Werte überwiegend in einem für Labor-Ringversuche eher hohen Bereich von ca. $\leq 30\%$. Die $VR_{\text{Gelände}}$ -Werte liegen für die BTEX-Komponenten im Bereich von ca. 25 bis 85 %. Bei den LHKW-Komponenten ergeben sich $VR_{\text{Gelände}}$ -Werte, die den Bereich von ca. 5 bis 85 % abdecken. Diese Werte liegen deutlich über den aus Laborringversuchen bekannten VR-Werten.

4.2 Ergebnisse aus Recherchen

Bei dem im Rahmen dieses F+E-Projektes durchgeführten Feldringversuch war auch die vergleichende Anwendung von GC/MS vorgesehen. Hierfür wurden, wie weiter vorne beschrieben, acht verschiedene Böden präpariert. Bedauerlicherweise hat von zahlreichen bekannten bzw. eruierten Anwendern sich letztendlich nur ein Unternehmen bereit erklärt, mit diesem Verfahren teilzunehmen, das Umweltforschungszentrum Leipzig (UFZ). Bei der Anfahrt von Leipzig nach Dreieich wurde das Gerät unglücklicherweise derart beschädigt, dass eine kurzfristige Reparatur vor Ort innerhalb des Ringversuchszeitraumes nicht möglich war.

Somit liegen keine im Feld erhaltenen Messergebnisse vor, die Evaluierung dieses Verfahrens bezieht sich daher auf Literaturstudien und den Erfahrungsaustausch mit Anwendern (siehe Kap. 5.3).

Die Recherche über und Befragung von potentiellen Anwendern von Vor-Ort-Verfahren ergab, dass eine professionelle Anwendung von mobiler Laser-AES und IMS in der Bodenanalytik bisher nicht stattgefunden hat. Die Evaluierung dieser Verfahren bezieht sich daher im nachfolgenden auf dokumentierte Ergebnisse, die bei der Anwendung dieser Verfahren in anderen Matrices gewonnen wurden sowie auf Aussagen von Geräteherstellern und Anwendern (siehe Kap. 5.4).

5 Diskussion

5.1 Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA

Die Ergebnisse der Schwermetallanalyse mittels RFA zeigen bei Vergleich mit genormten Laborverfahren (ICP, AAS) elementspezifische Unterschiede.

Bei Blei und Chrom werden mit der RFA deutlich höhere Gehalte ermittelt als mit den Laborverfahren. Bei Kupfer, Nickel und Zink stimmen die RFA-Analysenergebnisse gut mit den Labor-Analysenergebnissen überein.

Bei Blei ist die Ausprägung der Überhöhung gegenüber den Laborergebnissen von der Bodenart und der Konzentration abhängig. Je feiner die Bodenart und je höher der Bleigehalt ist, umso stärker erhält man mit der RFA Mehrbefunde gegenüber der Labormethode. Bei den anderen Metallen sind keine Matrixeinflüsse (Bodenart, Humusgehalt) oder Abhängigkeiten vom Schwermetallgehalt erkennbar.

Es ist davon auszugehen, dass die mittels ICP bzw. AAS gemessenen Gehalte für Blei und Chrom Unterbefunde darstellen, da das bei diesen Methoden gewählte Aufschlussverfahren (Königswasseraufschluss gemäß DIN 38414-7) keinen Totalaufschluss darstellt. Der Umstand des unvollständigen Aufschlusses mittels Königswasser kann als hinreichend bekannt angesehen werden. Indirekt bestätigt wird dies durch die Analysenergebnisse des zertifizierten Referenzbodens, die zeigen, dass die RFA-Ergebnisse die tatsächlichen Chromgehalte der Böden wiedergeben und die Laborverfahren bei Chrom eher Unterbefunde liefern.

Die Präzision und Reproduzierbarkeit der Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA innerhalb von Parallelbestimmungen ist größenordnungsmäßig mit der Präzision und Reproduzierbarkeit der genormten Laborverfahren vergleichbar. Bei Betrachtung der Variationskoeffizienten der RFA-Analysen (siehe Anhang 2), zeigt sich, dass eine Probenvorbereitung durch Mahlen (Teilnehmer 7) vielfach zu geringeren Schwankungsbreiten innerhalb der Mehrfachbestimmungen führt. Die Variationskoeffizienten bei

Teilnehmer 7 fallen häufig auch deutlich geringer aus, als die Variationskoeffizienten der entsprechenden Laboranalysen.

Bei den Schwermetallanalysen mittels RFA treten deutliche Schwankungen von Anwender zu Anwender auf (Vergleichspräzision), so dass unter Umständen die Vergleichbarkeit der Vor-Ort-Messergebnisse unterschiedlicher RFA-Anwender nicht im notwendigen Maß gewährleistet ist. Dieser Sachverhalt wird sehr deutlich beim Vergleich der Messergebnisse der Teilnehmer 2, 5 und 11, die alle das gleiche RFA-Gerät bzw. Modell eingesetzt haben und dennoch zu zum Teil deutlich unterschiedlichen Ergebnissen kommen, ohne dass hierbei z.B. eine element- oder matrixspezifische Tendenz erkennbar wäre. Ursachen hierfür können u.a. sein:

- Die Verwendung unterschiedlicher Anregungsquellen
- Das Alter der Anregungsquelle bei Isotopenquellenanregung
- Art der Kalibrierung

Diesem Sachverhalt kommt erhöhte Bedeutung zu, da es sich bei den hier untersuchten Böden um gut homogenisierte Böden mit einer Korngröße ≤ 2 mm handelt, die nahezu Idealbedingungen für Bodenuntersuchungen darstellen. Im Gelände werden häufig Auffüllungen anthropogenen Ursprungs angetroffen, die sehr inhomogen sowohl hinsichtlich ihrer Schadstoffverteilung als auch ihrer Matrixzusammensetzung sind. Hier stellt sich die Frage, inwieweit die Vergleichbarkeit der RFA-Analysenergebnisse mit Laborergebnissen durch inhomogene Bodenmatrizes weiter abnimmt und zusätzliche Matrixeffekte auftreten und damit die Richtigkeit der Analysenergebnisse beeinflusst wird.

Ein Problem bei der Vor-Ort-Schwermetallanalyse von Böden mittels RFA ist die im Vergleich zu Laborverfahren höhere Bestimmungsgrenze der RFA-Geräte (z.T. im Bereich 50-100 mg/kg, je nach Element), die v.a. bei den tragbaren und sehr handlichen Geräten mit Isotopenquellenanregung z.T. über den Prüfwerten und Hintergrundwerten der BBodSchV liegen. Die Bestimmungsgrenze der Geräte mit Röhrenanregung liegt deutlich niedriger (bis zu 10 mg/kg), jedoch sind diese Geräte nicht tragbar und somit

nicht so uneingeschränkt vor Ort einsetzbar wie die Geräte mit Isotopenquellenanregung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die RFA ein sehr leistungsfähiges Verfahren ist, welches, wenn die Richtigkeit der Analysenergebnisse gewährleistet ist, eine gute, mit den genormten Laborverfahren vergleichbare Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse aufweist. Inwieweit eine Probenaufbereitung durch Mahlen erforderlich ist, hängt im wesentlichen von der Fragestellung ab. Die Ergebnisse zeigen, dass die mittels RFA ohne Probenaufbereitung erzielbaren Reproduzierbarkeiten, für den Einsatz zur Festlegung von Probenahmepunkten völlig ausreichend sind. Über die Notwendigkeit einer Probenaufbereitung bei darüber hinausgehenden Fragestellungen, die genauere Analysenergebnisse erfordern, kann aufgrund der geringen Datenmenge hierzu (nur 1 Teilnehmer bereitete die Proben mittels Mahlen auf), keine weiterführenden Aussagen getroffen werden. Der Feldversuch zeigte deutlich, dass ein großer Vorteil des RFA-Verfahrens, der sehr hohe Probendurchsatz im Gelände, auch bei Mahlen der Proben, darstellt.

Die RFA-Geräte neuester Bauart mit Isotopenquellenanregung ermöglichen eine relativ einfache Analysendurchführung bei einem sehr guten Handling und einem sehr geringen apparativem Aufwand und bieten somit beste Voraussetzungen für eine effektive und schnelle Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen. Es besteht noch Klärungsbedarf für einige Sachverhalte, auf welche die weitere Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet ihre Schwerpunkte legen sollte. Dies sind v.a.:

- Notwendigkeit einer Probenvorbereitung bei weiterführenden Fragestellungen, v.a. unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in diesem Feldringversuch relativ homogene Böden untersucht wurden, die diese Problematik unter Umständen entschärfen.
- Aufgrund der teilweise deutlichen Schwankungen der Analysenergebnisse von RFA- zu RFA-Anwender bleiben Unsicherheiten bezüglich der Richtigkeit der erhaltenen Analysenergebnisse.

- Teilweise unsichere Vergleichbarkeit durch die relativ starken Abweichungen zwischen einzelnen Anwendern auch bei Verwendung baugleicher Geräte und vergleichbarer Messbedingungen.
- Unklarheit darüber, ob heterogene Bodenmatrizes die Vergleichbarkeitsproblematik verstärken.
- Mangelnde Kenntnisse über mögliche Matrixeffekte bei der Analyse von Schwermetallen, die in dieser Untersuchung nicht ausreichend erfasst wurden (z.B. Cadmium, Quecksilber).

Der Einsatz der RFA als Vor-Ort-Analysenverfahren zur Schwermetalluntersuchung von Böden kann gemäß BBodSchV (Anhang 1, Nummer 2.1) zur Festlegung von Probenahmestellen empfohlen werden. Bevor ein Einsatz der RFA als Standardmethode im Zuge einer orientierenden Untersuchung in Erwägung gezogen wird, sollten jedoch die oben genannten Sachverhalte geklärt werden.

5.2 BTEX- und LHKW-Analyse mittels Vor-Ort-Analysengeräten

Die Untersuchung von Bodenluft mittels mobilen Analysengeräten ergab insgesamt relativ geringe Streubreiten innerhalb der 5 Wiederholungsmessungen des jeweiligen Teilnehmers, unabhängig davon, wie genau der gemessene Wert mit dem Sollwert des zu messenden Prüfgases übereinstimmt. Die unterschiedlichen eingesetzten Detektoren detektieren einige Stoffe z.T. schlecht bzw. gar nicht (z.B. PID: kein Nachweis von Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan aufgrund der ungenügenden Ionisierungsenergie, FID: zu hohe Bestimmungsgrenzen zum Nachweis geringer LHKW-Konzentrationen).

Bei einigen Teilnehmern konnten die unbefriedigenden Ergebnisse zum Teil mit einer nicht ausreichenden Kalibrierung erklärt werden (Einpunktkalibrierung mit Standardkonzentration außerhalb des zu messenden Konzentrationsniveaus, durch selbst vor Ort angesetzte Standards Unsicherheiten betreffend der tatsächlichen

Standardkonzentration). Der gegenüber dem Labor erschwerte Umgang mit Standards im Gelände, falls nicht handliche geringvolumige, aber kostenintensivere Prüfgasflaschen verwendet werden, stellt einen wichtiger Unsicherheitsfaktor der Vor-Ort-Bodenluftuntersuchung mittels GC dar. Bei Verwendung eines IR-Gerätes wird auf Referenzspektren zurückgegriffen, so dass das Problem des Standardhandlings im Gelände nicht relevant ist.

Des weiteren zeigen die teilweise unterschiedlichen Ergebnisse der BTEX-Analysen der untersuchten Bodenluft BL 1 und BL 2, dass bei Anwesenheit hoher LHKW-Konzentrationen, die Analyse von geringeren BTEX-Konzentrationen aufgrund von Peaküberlagerungen teilweise zu Überbefunden führt.

Die Ergebnisse des Teilnehmers 13 zeigen mit Ausnahme von 1,2-Dichlormethan, dass das eingesetzte tragbare IR-Gerät entweder deutlich zu hohe BTEX- und LHKW-Werte ermittelte bzw. BTEX- und LHKW-Werte nachwies, die unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze lagen. Somit kann festgestellt werden, dass das eingesetzte IR-Gerät zur Vor-Ort-Analyse von BTEX und LHKW in der Bodenluft unter den gegebenen Bedingungen nicht geeignet war.

Die sehr gute Wiederholpräzision der Vor-Ort-Analysen ist auf die überwiegend durchgeführte direkte Probenahme zurückzuführen, da hierdurch die als eine Hauptfehlerquelle bekannte Überführung der Bodenluft bei der indirekten Probenahme entfällt. Wird bei der Vor-Ort-Analyse von Bodenluft eine indirekte Probenahme durchgeführt, erfolgt die Vor-Ort-Analyse in der Regel sofort nach der Probenahme. Bei den Laborverfahren ist dies nicht so. Hier fällt eine längere Zeitspanne zwischen der Probenahme und der Analyse an, so dass angenommen werden kann, dass auch bei indirekten Probenahmeverfahren die Wiederholpräzision der betrachteten Vor-Ort-Verfahren zur Bodenluftanalyse besser ist, als die Wiederholpräzision entsprechender Laborverfahren. Die unzureichende Vergleichspräzision kann vor allem mit dem Einsatz von unterschiedlichen Detektoren und der unterschiedlichen Vorgehensweise

bei der Kalibrierung der Analysengeräte (unterschiedlich hergestellte und unterschiedliche Anzahl an Standards) erklärt werden.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Vor-Ort-Analyse von BTEX und LHKW in der Bodenluft mittels mobilem GC vergleichbare Analysenergebnisse liefert unter der Voraussetzung, dass die Kalibrierung analog erfolgt wie im Labor. Hierbei besteht bei Berücksichtigung des etwas eingeschränkten Einsatzbereiches von tragbaren zu nicht tragbaren Analysengeräten aufgrund der einfacheren Geräteausstattung der tragbaren GC (Detektor, Säulen) qualitativ kein Unterschied zwischen den tragbaren und nicht tragbaren Geräten. Sind alle relevanten Schadstoffkomponenten bekannt und mittels der verwendeten Geräte detektierbar, eignet sich das Verfahren sowohl zur Festlegung von Bohrpunkten im Zuge einer Untergrunduntersuchung als auch zum Einsatz bei orientierenden Untersuchungen.

Der Einsatz von tragbaren IR-Geräten für die Vor-Ort-Analyse von BTEX und LHKW in der Bodenluft ist auf Grundlage der dargelegten Befunde nicht sinnvoll. Es treten bei Mehrstoffgemischen Querempfindlichkeiten auf, die zu den dokumentierten Falschergebnissen führen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass bei dem Feldversuch statt realer Bodenluft Prüfgase untersucht wurden, die neben den bekannten Schadstoffen keine weiteren mittels IR detektierbaren Komponenten enthielten. Im realen Schadensfall sind in der Regel neben den relevanten Schadstoffparametern BTEX und LHKW weitere leichtflüchtige organische Komponenten (z.B. Abbauprodukte) in der Bodenluft enthalten, die mit erfasst werden und zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen können. Bei Berücksichtigung der bekannten Leistungsmerkmalen der IR ist durchaus denkbar, dass tragbare IR-Geräte für die Vor-Ort-Analyse von Bodenluft eingesetzt werden können, falls die Bodenluft (idealerweise) mit nur einer leichtflüchtigen Substanz verunreinigt ist bzw. nur eine begrenzte Anzahl an bekannten leichtflüchtigen Komponenten enthält. Zur Bewertung dieses Sachverhaltes ist derzeit jedoch keine ausreichende Datengrundlage vorhanden.

Ein Nachteil aller hier betrachteten Verfahren liegt darin, dass einige der BTEX- und LHKW-Komponenten

- nicht mit ausreichender Richtigkeit,
- nicht mit ausreichender Sicherheit bezüglich der Identifizierung oder
- gar nicht

detektiert werden und somit bei nicht bekannter Zusammensetzung der Bodenluft Fehlinterpretationen auftreten können. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes erscheint der Vor-Ort-Einsatz von GC/MS-Geräten zur Vor-Ort-Analyse von BTEX und LHKW als die beste Lösung um alle Komponenten zu erfassen und Fehlinterpretationen möglichst zu vermeiden. Über eine massenspektrometrische Detektion werden die Einsatzdefizite anderer Detektoren sehr gut kompensiert, zum anderen entfällt dadurch die Erfordernis, bisweilen zwei unterschiedliche Detektoren zugleich einsetzen zu müssen.

5.3 Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS)

Die Gaschromatographie eignet sich zur Bestimmung aller gasförmigen oder unzersetzt verdampfenden Stoffe, d. h. im wesentlichen von organischen Verbindungen. Auf eine Beschreibung des physikalischen Prinzips der GC/MS wird an dieser Stelle verzichtet, da es als hinlänglich bekannt angesehen werden kann.

Mit Hilfe der GC/MS bietet sich die Möglichkeit, einen weiten Bereich von organischen Kontaminationen in einem Probelauf zu erfassen (Screening) und so ein gutes Gesamtbild der Schadstoffzusammensetzung zu gewinnen. Zudem erlauben diese Systeme bei entsprechender Probenvorbehandlung eine quantitative Bestimmung von Stoffkonzentrationen mit sehr guter Nachweisempfindlichkeit.

GC/MS-Systeme sind feldfähig, d. h. außerhalb stationärer Labors einsetzbar, benötigen jedoch im Regelfalle eine Spannungsversorgung von 220 V, die z. B. über einen Generator bereitzustellen ist.

Unseren Informationen zufolge sind mittlerweile netzunabhängige, tragbare GC/MS-Systeme verfügbar, über deren Qualität liegen uns keine näheren Angaben vor.

Für die mobile GC/MS-Analytik werden im Regelfalle robuste Systeme eingesetzt, die für den stationären Laboreinsatz entwickelt wurden, sich aber aufgrund ihrer nicht allzu großen Abmessungen auch für den Einbau in Kraftfahrzeuge (Kleinbusse, Klein-LKW) eignen. Werden Feldanalysen nach den gleichen Regeln und Normen wie stationäre Laboranalysen ausgeführt, insbesondere, was die Art und Weise der Probenvorbereitung bzw. –aufarbeitung anbelangt, ergibt sich vor dem Hintergrund der Evaluierung die Aussage, daß das Verfahren anerkannt ist und hinreichend zuverlässig funktioniert.

Im Regelfalle werden jedoch bei Feldanalysen Verfahrensänderungen durchgeführt, die sowohl die GC/MS-Gerätetechnik, wie auch die Probenvorbereitung betreffen. Ziel dieser Änderungen ist es zum einen, den (apparate-)technischen und zeitlichen Aufwand bei der Probenvorbereitung zu verringern und zum anderen die Analyselaufzeiten zu verkürzen.

Als mögliche Veränderungen seien hier genannt:

- Einbau von kürzeren Säulen
- Höherer Gasfluß und damit verkürzte Retentionszeiten
- Kalibrierung über mehrere Dekaden
- Veränderte/Vereinfachte Extraktionsverfahren im Vergleich zu genormten Verfahren, z. B. Ultraschallextraktion
- Einbau einer Silikonmembran zwischen GC- und MS-Einheit zur Reduzierung von Wasserproblemen im MS

Je nach gewählter Veränderung kann sich auch die Genauigkeit der Methode verändern. In der Literatur beschriebene Vergleichsmessungen belegen für den jeweiligen

Einzelfall, dass im Gelände durchaus mit Laborergebnissen vergleichbare Messwerte erhalten werden.

Jedoch muss bei jeder Abänderung der Verfahrensweise vom Laborstandard herausgefunden werden, wie sich diese Veränderung auf die Ergebnisqualität auswirkt. So kann die Verwendung von kürzeren Säulen zu Identifizierungsproblemen führen, da eine saubere Einzelstofftrennung nicht immer sicher gelingt. Probleme können beim Vorhandensein höhersiedender Komponenten (z. B. schwere Gasöle) auftreten, die Gefahr der Säulenüberladung kann gegeben sein.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass mobile GC/MS-Systeme eine laboräquivalente Multiparameteranalytik bieten können. Die mobile GC/MS stellt eine Screeningmethode mit höchstem Informationsgehalt dar. Ein Einsatz bei orientierenden Messungen ist aus unserer Sicht grundsätzlich zu befürworten. Eine tiefergehende Bewertung der Ergebnisqualität und der Genauigkeit der Messergebnisse muss an das konkret angewandte GC/MS-System mit seiner jeweiligen Spezifikation sowie die Art der Probenvorbereitung gekoppelt werden. Sie kann nur über entsprechende Maßnahmen (Methodenvalidierung, Praxisversuche) erfolgen.

5.4 Laserinduzierte Plasma-Atomemissionsspektrometrie (Laser-AES)

Die Laser-AES, die auch unter den Bezeichnungen LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) und LASS (Laser Spark Spectroscopy) bekannt ist, ist eine Analysenmethode zur berührungslosen und nicht zerstörenden Untersuchung von Metallen in Feststoffen. Ein fokussierter Laserstrahl erzeugt hierbei ein lokales Plasma auf der Oberfläche der zu untersuchenden Probe, welches Elektronen innerhalb des Atomverbundes zu diskreten Energieübergängen anregt. Die Art und Intensität der von der Probe emittierten Strahlung (Wiederherstellung des energetischen Ausgangszustandes) lässt Rückschlüsse auf die Art und den Gehalt von in der Probe enthaltenen Metallen und auch Nichtmetallen zu, wobei eine Simultanbestimmung möglich ist.

Ein professioneller Einsatz bei der Untersuchung von Bodenproben im Altlastenbereich fand nach unserer Kenntnis bisher weder im Labor noch im Gelände statt.

Durchaus positive Erfahrungen wurden bisher bei der Analyse von behandeltem Altholz auf anorganische Holzschutzmittel gesammelt, die jedoch nur beschränkt auf das Medium Boden übertragbar sind.

Kennzeichnend für das Verfahren ist, ähnlich wie bei der RFA, eine sehr geringe Eindringtiefe der Anregungsstrahlung in der Probe (Größenordnung 1 μm).

Inhomogene Schadstoffverteilungen in der Probe bedingen daher große Schwankungen im Messergebnis. Begegnet wird dieser Problematik zum einen durch die Herstellung einer ausreichend homogenen Probe, die neben der zwingend erforderlichen Homogenisierung im engeren Sinne (Mischen) ein Mahlen und/oder Pressen sowie eine Beschränkung auf eine maximal zulässige Korngröße (z. B. 2 mm) bedeutet. Letzterer Umstand ist insofern nicht als nachteilig einzustufen, als die BBodSchV ohnehin im Regelfalle die Untersuchung der Fraktion < 2 mm vorsieht. Zum anderen werden an einer Probe zahlreiche Messungen ausgeführt und daraus der Mittelwert bestimmt. Bei hohen Repeitionsraten (Frequenz der Laserpulse, was der Anzahl der Messungen pro Zeit und Probe entspricht) wirkt sich eine Erhöhung der Anzahl der Bestimmungen nur untergeordnet auf die Dauer der Messkampagne aus, da andere Arbeitsschritte wie z. B. die Probenvorbereitung den zeitlimitierenden Faktor darstellen.

Matrixeinflüsse, insbesondere das Problem des Wassergehaltes der Probe werden bei der Laser-AES als weniger ausschlaggebend als bei der RFA beurteilt, da die durch die Laserenergie freigesetzte Substanzmenge nahezu matrixunabhängig verdampft.

Nachdem physikalisch bedingt (fokussierter Laserpuls) nur sehr punktuelle Informationen über eine Probe erhalten werden (Auftreffbereich des Laser < 1 mm) ist es wichtig, die Probe bei der Mehrfachmessung an mehreren Stellen zu untersuchen, was prinzipiell durch Bewegung des Lasers oder der Probe realisiert werden kann. Hier ist eine Automatisierung im Sinne eines Fließbandes denkbar.

Die Qualität der Messergebnisse wird zusätzlich von der Einhaltung eines konstanten Abstandes zwischen Messgut und Laser bedingt, da die Güte der Fokussierung des Lasers das Messergebnis beeinflusst.

Besonders für den Geländeeinsatz wichtig ist die Handlichkeit der Geräte. Hier ist insbesondere eine Trennung von Messkopf/Laser und Auswerteeinheit/Elektronik von Vorteil. Alternativ hierzu erlaubt eine faseroptische Führung des Laserpulses und des Emissionssignals größere Distanzen zwischen Probe und Messgerät/Laser.

Bei der Untersuchung von Holzproben zeigte sich, dass die Ergebnisqualität der RFA höher als die der Laser-AES war. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei einer spezifizierteren Anwendung (d. h. Mittelwertbildung aus mehreren Messungen an **einer** Probe durch Scannen) eine ausreichende Genauigkeit erzielbar ist. Aufgrund der Matrixabhängigkeit des Verfahrens ist das Erfordernis für eine matrixabhängige Kalibrierung gegeben.

Die mit dem Verfahren erzielbaren Bestimmungsgrenzen sind aller Voraussicht nach als ausreichend im Hinblick auf die Hintergrundwerte der BBodSchV zu beurteilen.

Im Oktober 2000 fand eine internationale LIBS-Tagung in Pisa, Italien, statt. Leider war zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichtes noch kein Tagungsband verfügbar. Möglicherweise wurden auf dieser Tagung weitere Erkenntnisse in Bezug auf dieses F+E-Vorhaben vorgestellt.

Es ist denkbar, dass die Laser-AES zukünftig eine technische Alternative zur RFA auch im Bereich der Umweltschadstoffuntersuchungen darstellt. Eine vergleichende Betrachtung RFA – Laser-AES bei der Anwendung in der Vor-Ort-Bodenuntersuchung in Form von Praxistests ist anzustreben.

5.5 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist eine noch relativ junge Analysenmethode, die sich auf dem Gebiet der schnellen Detektion von Kampfstoffen fest etabliert hat.

Bei der IMS werden Wassermoleküle in einer Ionisationskammer durch Betastrahler, UV-Strahlung oder Laser ionisiert. Die hierbei aus dem Wasser entstehenden positiven und negativen Ionen (sog. Reaktantionen) reagieren mit den zu untersuchenden organischen Molekülen unter Bildung von charakteristischen Produkten. In einer Driftkammer werden diese Ionen in einem Hochspannungsfeld zu einer Detektorelektrode hin beschleunigt. Je nach Polung des Feldes werden entweder die negativen oder die positiven Ionen beschleunigt. Aus der Driftzeit und Signalintensität lassen sich nach einer Kalibrierung Rückschlüsse auf die Art und Menge der untersuchten Stoffe ziehen.

Umfangreichere Erfahrungen liegen bei der IMS wie oben bemerkt in der Aufspürung von Kampfstoffen vor, also bei der Detektion von gasförmigen Verbindungen. Diese Stoffe können ohne vorherige Probenaufbereitung direkt analysiert werden. Das IMS-Gerät agiert hier ähnlich wie ein Photoionisationsdetektor als Spürnase, jedoch mit dem großen Vorteil, nicht nur summarische Signale zu liefern. Daher rühren auch die Einsätze zum Arbeits- und Personenschutz bei der orientierenden Erkundung militärischer Altlasten.

Prinzipiell zeichnet sich das IMS durch ein hohes Nachweisvermögen und kurze Analysenzeiten für eine Vielzahl von Verbindungen aus. Dies gilt vor allem dann, wenn Einzelsubstanzen in einer störungsfreien Atmosphäre erfasst werden.

Es ist zu beachten, dass eine ausreichende Vorkenntnis über das zu untersuchende Objekt vorhanden sein muss, da zahlreiche Einflussfaktoren eine größere Ergebnisunsicherheit produzieren. Im Extremfall kann die IMS zu Falschaussagen bezüglich der Art und der Konzentration des detektierten Stoffes führen.

Vorab sollte geprüft werden, ob sich zu untersuchende Stoffe bei der IMS gegenseitig stören und beeinflussen können.

Die Signalintensität einzelner zu messender Spezies ist neben der Konzentration von einigen anderen Faktoren abhängig. So führt eine Zunahme der relativen Luftfeuchte bei manchen Stoffen zu höheren, bei den meisten jedoch zu niedrigeren Nachweisempfindlichkeiten. Eine lineare Abhängigkeit ist hierbei nicht gegeben.

Ein weiterer Einflussfaktor ist der limitierte Vorrat an Reaktantionen im Reaktionsraum. Bei kleinen relativen Luftfeuchten ($< 10\%$) wurde beobachtet, dass die Reaktantionen fast vollständig durch Reaktion mit den zu analysierenden Spezies verbraucht werden. Dies kann bei hohen Analytkonzentrationen zu Minderbefunden führen.

Zu beachten ist, dass höhere Driftraumtemperaturen grundsätzlich eine bessere Messempfindlichkeit liefern.

Als problematisch sind Messungen zu bezeichnen, bei denen Substanzgemische in sehr hohen Konzentrationen vorliegen. Hier können Überladungserscheinungen zu falschen Aussagen führen. Eine Verdünnung der Proben kann hier Abhilfe schaffen.

Im allgemeinen kann die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer detektierbarer Stoffe auch bei geringeren Konzentrationen zu Interpretationsproblemen führen. Abhilfe kann hier eine der Ionisationskammer vorgeschaltete Kapillarsäule schaffen, die ähnlich wie bei der Gaschromatographie eine Auftrennung in Einzelsubstanzen vornimmt. Die Retentionszeiten liegen hier im Bereich von Sekunden bis zu etwa 2 Minuten, so dass nach wie vor Ergebnisse in kurzer Zeit erhalten werden.

Bei der Chromatographiesäule muss jedoch darauf geachtet werden, dass die zu detektierenden Substanzen nicht zurückgehalten werden. Auch andere Substanzen sollten nicht zurückgehalten werden, da sie möglicherweise im Laufe der Zeit das Verhalten der Säule verändern.

Zweckmäßigerweise sollte ein IMS mit vorgeschalteter Trennsäule den wahlweisen Betrieb mit und ohne Trennsäule erlauben.

Den Gedanken der Kopplung GC/IMS konsequent zu Ende gedacht gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass ein IMS letztlich nur mehr als Detektor für die Gaschromatographie fungiert. Hierfür erscheinen jedoch andere Detektoren praktikabler.

Für quantitative Bestimmungen in Bodenproben ist eine Probenbehandlung erforderlich. Diese kann beispielsweise in einer Lösemittlextraktion oder einer Thermodesorption, bestehen.

Resümierend betrachtet ist die IMS eine Methode, die für die Vor-Ort-Analyse von Bodenproben (noch) nicht ausreichend entwickelt ist. Es erscheint zumindest fraglich, ob die Methode angesichts der oben skizzierten Problemfelder in einem Vor-Ort-Umfeld unbekannter Schadstoffzusammensetzung in der Lage ist, hinreichend zuverlässige Ergebnisse zu produzieren.

6 Ausblick

Die Ergebnisse dieses Vorhabens zeigen, dass methodische und apparative Grundvoraussetzungen für Vor-Ort-Analysen-Verfahren bei den hier zu betrachtenden Verfahren vorhanden sind. Abgesehen von dem Verfahren der mobilen GC/MS, bei dem eine analoge Anwendung wie bei stationären Laborverfahren prinzipiell denkbar ist, stehen hinsichtlich einer matrixbezogenen Validierung der Verfahren noch große Anstrengungen bevor. Ein erster großer Schritt hierzu ist durch die Durchführung eines Feldringversuches zur Untersuchung von Böden mittels RFA bei gleichzeitiger Messung in stationären Referenzlaboratorien getan worden. Weitere vergleichbare Aktionen erscheinen für andere Verfahren zwingend notwendig.

Je weiter sich die mobile GC/MS vom Laborstandard wegbewegt, was im Sinne einer schnellen Vor-Ort-Analytik durchaus sinnvoll erscheint (beispielsweise durch verkürzte Säulen, höhere Trägergasdrücke oder apparative Einbauten), um so wichtiger wird auch hier der positive Nachweis einer zuverlässigen Funktionsweise.

Bei den anderen hier zu betrachtenden Bodenuntersuchungsmethoden (IMS, Laser-AES) ist die notwendige Produktreife für die geforderte Aufgabenstellung noch nicht erreicht oder mangels Anwendererfahrung noch keine eindeutige Tendenz in der Aussage möglich.

Die umfangreichen Einflüsse einer repräsentativen (oder eben nicht repräsentativen) Probenahme, verschiedene Wege in der Probenaufbereitung, unterschiedlichste Matrixeinfüsse und Querempfindlichkeiten bei Bodenanalysen bedingen gerade bei der Vor-Ort-Bodenuntersuchung einen ausgedehnten weiteren Forschungsbedarf.

Klare und präzise Vorgaben auf zumindest nationaler Ebene für die Probengewinnung, Probenvorbereitung, Analyse und Qualitätssicherung, und der Nachweis, dass unterschiedliche Verfahren zu vergleichbaren Ergebnissen führen, sind die Voraussetzung dafür, dass die praktische Bedeutung der Vor-Ort-Analytik als effizientes Werkzeug in der Bodenuntersuchung zunimmt. Hinzu kommt, dass, ähnlich wie derzeit im gesetzlich

nicht geregelten Bereich der Akkreditierung gemäß DIN EN 45001 bzw. ISO 17025 praktiziert, Handlungsinstrumente geschaffen werden müssen, die die Kompetenz der Anwender solcher Verfahren bestätigen. Dies könnte beispielsweise über eine Fortentwicklung der Notifizierung gemäß § 18 BBodSchG geschehen.

Durch die vorgenannten „technischen“ Voraussetzungen sowie durch größere Anstrengungen im Bereich von Informationsmanagement, Marketing und Promotion sollte es möglich sein, einen Paradigmenwechsel in den Köpfen von Verwaltungen, Anwendern und Auftraggebern zu vollziehen, weg von der Glaubensauffassung, dass im Labor erhaltene, auf 3 signifikante Stellen angegebene Messergebnisse die alleinige Wahrheit der Bodenuntersuchung darstellen.

7 Literatur (zu Teil III)

1. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft: Schnellerkennungsmethoden für Holzkontamination – Stand der Entwicklung (1999)
2. DIN 38402 Teil 41: Allgemeine Angaben – Ringversuche, Planung und Organisation (1984).
3. DIN 38402 Teil 42: Allgemeine Angaben – Ringversuche, Auswertung (1984).
4. EPA-Method 6200: Field Portable X-RAY Fluorescence Spectrometry for the Determination of elemental Concentrations in Soil and Sediment (1998).
5. Ertel T., Bessey B., Kern F., Maurer A.: Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung: Ergebnisse eines Feldtests, TerraTech (1997) 3, 19-22.
6. Ertel T., Buchardi F., Schulz W., Bundschuh R.: Entwurf der Handlungsempfehlung zum Einsatz von Vor-Ort-Analytik.
7. Ertel T., Kern F.: Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung: Einsatzbereiche und – strategien für am Markt verfügbare Geräte, TerraTech 2 (1997), S 24-26.
8. Flachowsky J.: Planung, Strategin und Einsatzmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik bei Bodenuntersuchungen. Fachtagung „Bodenschutz und Sanierung von kontaminierter Böden“ 3.-4.12.1996, Umweltinstitut Offenbach (1996).
9. Funk W., Dammann V., Donnervert G.: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1992).
10. Gottlieb J., Hötzl H., Huck K., Niessner R. (Hrsg.): Field Screening Europe, Proceedings, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997).
11. Hein H., Kunze W.: Umweltanalytik, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).
12. Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e. V.: Abschlußbericht zum Thema „Innovative Methoden-Entwicklung zur Schnelleinstufung von Material zur Kalihaldenandeckung“ (Teilbericht iba Heiligenstadt) (1999).
13. Kali-Umwelttechnik GmbH: Abschlußbericht zum Thema „Innovative Methoden-Entwicklung zur Schnelleinstufung von Material zur Kalihaldenandeckung“ (Teilbericht K-UTEC GmbH Sondershausen) (1999).
14. Koeppe P.: Anwendung der Röntgenmikroanalyse (RMA) zur quantitativen Elementbestimmung in Bodenlösungen. Bericht des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A, Bd. 110 (1994).

15. Krippendorf A., Adler J.: Analytik rüstungsspezifischer Sprengstoff-Verbindungen mittels Ionenbeweglichkeitsspektroskopie. Tagungsband der Fachtagung „Sanierung kontaminierter Böden“ vom 05.-07.10.1998 in Münster (1998).
16. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Statusbericht Altlasten. Materialien zur Altlastenbearbeitung Band 27 (1997).
17. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Verfahrensempfehlung für die Probenahme und Analytik von Bodenluft. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle Baden-Württemberg. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 6/93 (1993).
18. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Sinsheim. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 23/95 (1995).
19. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 28/96 (1996).
20. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Literaturstudie Vor-Ort-Analytik. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 27/96 (1996).
21. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Statusbericht Altlasten. Materialien zur Altlastenbearbeitung Band 27 (1997).
22. Landesumweltschutzanstalt Nordrhein-Westfalen: Praxisleitfaden zum Einsatz der Ionenmobilitätspektrometrie bei der Untersuchung von Rüstungsaltlasten, Merkblatt-Nr. 21 (2000).
23. Marr, I.L.: Umweltanalytik, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1988).
24. Mobilab Hamburg MM1 Umwelttechnik GmbH: Abschlußbericht zum Thema „Innovative Methoden-Entwicklung zur Schnelleinstufung von Material zur Kalihaldenandeckung“ (Teilbericht MOBILAB) (1999).
25. Naumer H., Adelhelm M.: Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1997).
26. Piorek, S., and J.R. Pasmore: Standardless, in Situ Analysis of Metallic Contaminants in the Natural Environment with a PC-Based, High Resolution Portable X-Ray Analyzer. Third International Symposium on Field Screening Methods for Hazardous Waste and Toxic Chemicals, Las Vegas, Nevada. 24. – 26. Feb. 1993. Vol. 2, S. 1135-1151.
27. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Vor-Ort-Analytik. Materialien zur Altlastenbehandlung (1999).

28. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle: Schnelle Vor-Ort-Analytik, UFZ-Bericht Nr. 21/1998.
29. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle: Optimierung umweltverträglicher Analysenverfahren für Mineralkohlenwasserstoffe im Boden, UFZ-Bericht Nr. 12/1997.
30. VDI 3865, Bl. 2: Messen organischer Bodenverunreinigungen, Techniken für die aktive Entnahme von Bodenluftproben, Beuth Verlag Berlin/Köln (1998).
31. Wollin K.-M., Levsen K.: Schnelle Vor-Ort-Analytik zur Untersuchung von Rüstungsaltslasten. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. (1999) 11 (6), S. 353-364.

8 Internetseitenverzeichnis

1. www.vogel-medien.de: Homepage der Zeitschrift „LaborPraxis“
2. www.hoppenstedt.com: Homepage der Zeitschrift „LABO Magazin“
3. www.LabTops.de: Homepage der Zeitschrift „LabTops“
4. www.analytik.de: allgemeine und spezielle, breit gefächerte Informationen zu Analytikthemen
5. www.messweb.de: allgemeine und spezielle, breit gefächerte Informationen zu Analytikthemen
6. www.laborprodukte.de: allgemeine und spezielle, breit gefächerte Informationen zu Analytikthemen
7. www.laboratorien.de: allgemeine und spezielle, breit gefächerte Info zu Analytikthemen
8. www.hnu.com: Homepage des Geräteherstellers HNU Systems
9. www.clu-in.com/chartext.htm: Zugriff auf zahlreiches Infomaterial zu Forschungsprogrammen der US-EPA, u.a. eine Enzyklopädie zu Vor-Ort-Analysenmethoden
10. www.frtr.gov/site: Federal Remediation Technologies Roundtable
11. www.wista.de/zub/hp_llad.html: Laser Labor Adlershof

Teil IV: Anwendung matrixbezogener Referenzmaterialien und Vorschlag zur Einschätzung der Messunsicherheit bei Bodenuntersuchungen

1 Einleitung

Der Bedeutung dieses Themas entsprechend wurden im Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung im Kapitel 4 Festlegungen für die Qualitätssicherung getroffen. Unterteilt in die Punkte 4.1 „Probennahme und Probenlagerung“ und 4.2 „Probenvorbehandlung und Analytik“ sind explizit Maßnahmen beschrieben, um die Präzision, insbesondere aber auch die Richtigkeit zu ermitteln und zu dokumentieren. Bei den internen Qualitätssicherungsmaßnahmen ist festgelegt, dass einerseits unabhängige Mehrfachbestimmungen und Kalibrierungen von Mess- und Prüfmitteln und andererseits der Einsatz von zertifizierten und/oder laborinternen Referenzmaterialien zur Qualitätskontrolle angewendet werden müssen. Für die externe Qualitätskontrolle ist die Kompetenzbestätigung nach DIN EN 45001 bzw. DIN EN ISO/IEC 17025 und die Teilnahme an Vergleichsprüfungen insbesondere an Ringversuchen nachzuweisen. Die eingesetzten Prüfverfahren müssen zuverlässig die Prüf-, Maßnahme- und Vorsorgewerte nach Anhang 2 ermitteln, um die Einhaltung sicher beurteilen zu können. Weiterhin wird gefordert, dass die Messunsicherheit nach DIN 1319-3 sowie DIN 1319-4 anzugeben ist.

Zur Analysenkontrolle kommen hauptsächlich zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM), die als Matrix-Referenzmaterialien bezeichnet werden, zum Einsatz. In realen Böden sind die Analytkonzentrationen (Messgrößen) in einer vorgegebenen chemischen Umgebung genau bekannt. Diese Materialien werden zur Validierung der Analysenverfahren sowie deren Verifizierung im Labor eingesetzt. Zusätzlich werden zur Kalibrierung der Messgeräte Reinstoffe oder kommerzielle Standardlösungen eingesetzt, die möglichst auch zertifiziert sein sollten.

Voraussetzung für die Ermittlung zuverlässiger Analysenwerte ist die Anwendung validierter Analysenverfahren¹.

Diese Forderung wird von genormten Analysenverfahren zu Bodenuntersuchung (DIN- oder ISO-Normen) erfüllt. Jeder Schritt der Analyendurchführung ist exakt beschrieben: Die Probenvorbehandlung, die aus der Laborprobe zur der Analysenprobe führt, der Einsatz des Extraktions- oder Aufschlussverfahrens zur Herstellung der Analysenlösung, die zuverlässige Identifikation der chemischen Spezies, die Quantifizierung des Analyten auf der Grundlage der Kalibrierung des Messgerätes sowie der Umrechnung des Analytgehaltes auf die Trockenmasse der Bodenprobe. Bei Bodenuntersuchungen werden häufig Bestimmungsverfahren eingesetzt, die nicht die echten Totalgehalte ermitteln, sondern nach vorgegebenen Extraktionsvorschriften die extrahierbaren bzw. eluierbare Schadstoffgehalte bestimmen. Aufgrund dieser Besonderheit der umweltanalytischen Messverfahren ist die exakte Einhaltung der Extraktionsvorschrift von ausschlaggebender Bedeutung.

Das Analyseverfahren ohne die Probenvorbehandlung wird in unabhängigen Laboratorien an homogenen, typischen Bodenproben erprobt und im Rahmen von Ringversuchen überprüft. Daraus werden Kenndaten für die Genauigkeit des Analysenverfahrens ermittelt, die als Validierungsdaten in der Norm aufgeführt sind. Diese Ringversuchsdaten spiegeln allerdings nur die Präzision des Gesamtverfahrens unter Vergleichsbedingungen wider. Die Messunsicherheit des jeweiligen Labors muss mit Hilfe geeigneter Methoden von jedem Labor ermittelt und zusammen mit dem Messergebnis angegeben werden.

2 Ermittlung der individuellen Messunsicherheit im Labor

Die Ermittlung der Messunsicherheit soll nach der BBodSchV auf der Grundlage der DIN 1319-3 und DIN 1319-4 erfolgen. Diese dort angegebene Vorgehensweise ist nach internationaler Abstimmung bereits im Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen ² beschrieben. Danach ist die Messgröße in einem Modell in eine funktionale Beziehung (Modellfunktion) zu den Eingangsgrößen zu setzen und weitere geschätzte Unsicherheiten sind als Standardabweichungen quadratisch zu addieren. Diese Methode, die für chemische Messungen ausführlich und beispielhaft für verschiedene Messverfahren der analytischen Chemie im EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ ³ beschrieben ist, ist bisher noch nicht in die Routine der Bodenuntersuchungslabors eingeführt. Die Anwendung dieser Fundamentalmethode (Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets) wird für chemische Messungen allgemein als schwierig beurteilt, da häufig funktionale Zusammenhänge bei mehrstufigen Analysenverfahren nicht formuliert werden können. Als Hauptproblem bleibt zusätzlich auch die Unkenntnis systematischer Fehler, die mit dieser Vorschrift nicht ermittelt oder abgeschätzt werden können. Sie sind nur mit geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien messtechnisch zu ermitteln. Mit der Verwendung von ZRM wird auch die Basis für eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse geschaffen, da bei der Herstellung der ZRM unter Berücksichtigung der ISO Leitfäden auch die Rückführbarkeit auf SI-Einheiten (traceability) gewährleistet sein muss, führt ein Vergleich der Messung eines geeigneten ZRM mit dem zertifizierten Wert zu einer Beurteilung der Richtigkeit und zur Berechnung der Messunsicherheit.

Im Folgenden soll daher ein praktikabler Weg beschrieben werden, der auf der Verwendung von Boden-ZRM, der Anwendung von bekannten Analytzusätzen (Dotierung, Additionsmethode) sowie auf die Berücksichtigung von Ringversuchsdaten beruht ⁴.

Die „Kontrollmöglichkeiten“ bei analytisch-chemischen Untersuchungen können in bezug auf die Vorgehensweise zur Ermittlung einer Unsicherheit in 4 Kategorien eingeteilt werden:

1. Zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) vorhanden
⇒ Soll – Ist – Vergleich nach Analyse des ZRM
2. ZRM nicht vorhanden – Dotierung möglich
⇒ Wiederfindungsrate
3. ZRM nicht vorhanden – Dotierung nicht möglich
⇒ Streuung aus Ringversuchsdaten
4. Präzisionsanalytik
⇒ Unsicherheitsbudget

Der Punkt 4 wird hier nicht weiter behandelt.

Weitere Informationen liefern der EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“³ und Noack⁴.

2.1 Boden-ZRM vorhanden

Wenn für ein gegebenes Analysenproblem ein ZRM existiert, dann sollte zur Kontrolle der Richtigkeit der Probenuntersuchung dieses ZRM zeitgleich nach genau dem gleichen Verfahren analysiert werden wie die zu untersuchende Probe. Die Abweichung des Ergebnisses vom Sollwert (= zertifizierter Wert) kann dann als Maß für die Richtigkeit des Analysenergebnisses der zu untersuchenden Probe angesehen werden.

Voraussetzung hierfür ist, dass die Zusammensetzung des ZRM der zu untersuchenden Probe so ähnlich ist, dass das Ergebnis der ZRM-Analyse repräsentativ für die zu untersuchende Probe ist.

Die Abweichung zwischen Soll- und Istwert kann dann als Maß für den systematischen Unsicherheitsbeitrag an der Gesamtunsicherheit gewertet werden.

Es soll der Fall betrachtet werden, dass keine Korrektur einer eventuellen systematischen Abweichung vorgenommen wird.

Es im einzelnen dann wie folgt vorzugehen:

2.1.1 Prüfung auf Signifikanz zwischen Soll- und Ist-Wert der ZRM-Analyse, ausführliches „statistisches“ Verfahren

Datensatz 1:

$\bar{X}_1$: Zertifizierter Wert, n_1 Anzahl Labormittelwerte des zertifizierten Elementgehalts des Referenzmaterials, s_1 : Standardabweichung der n_1 Labormittelwerte für den zertifizierten Analytgehalt des Referenzmaterials

Datensatz 2:

$\bar{X}_2$: Gesamtmittelwert der durchgeführten Analyse des ZRM, n_2 Einzelbestimmungen am ZRM, s_2 : Standardabweichung der n_2 Einzelbestimmungen am ZRM

F-Test:

Prüfung auf signifikanten Unterschied zwischen s_1 und s_2 :

Fall 1: $S_1 > S_2$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad f_1 = n_1 - 1 \quad f_2 = n_2 - 1$$

Fall 2: $S_2 > S_1$

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} \quad f_1 = n_2 - 1 \quad f_2 = n_1 - 1$$

Anschließend erfolgt der Vergleich der Prüfgröße F mit dem Tabellenwert $F(95\%)$ der F – Verteilung für $f_1 = n_1 - 1$ und $f_2 = n_2 - 1$ Freiheitsgrade auf dem 95%-Wahrscheinlichkeitsniveau:

$F < F(95\%)$: Zwischen s_1 und s_2 kann kein systematischer Unterschied festgestellt werden!

$F > F(99\%)$: s_1 und s_2 unterscheiden sich systematisch!

Prüfung durch t-Test:

Die „Signifikanzkontrolle“ des Analysenergebnisses des ZRM darf nicht durch einen bloßen Vergleich des mit der ZRM erzielten Analysenergebnisses mit dem zertifizierten Wert erfolgen. Da sowohl der zertifizierte Wert als auch das eigene Analysenergebnis jeweils eine eigene (und nicht unbedingt gleiche) Unsicherheit besitzen, muss die Richtigkeitskontrolle über einen t-Test durchgeführt werden:

s_1 und s_2 unterscheiden sich nicht signifikant:

$$P = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad f = n_1 + n_2 - 2$$

s_1 und s_2 unterscheiden sich möglicherweise signifikant:

$$P = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad f = \frac{\left[\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right) + \left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)\right]^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}$$

Anschließend erfolgt der Vergleich der Prüfgröße P mit dem Tabellenwert $TAU(95\%)$ der t – Verteilung für $f = n_1 + n_2 - 2$ Freiheitsgrade auf dem 95%-Wahrscheinlichkeitsniveau:

$P < TAU(95\%)$: Zwischen $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ kann kein systematischer Unterschied festgestellt werden!

$P > TAU(99\%)$: $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ unterscheiden sich systematisch!

2.1.2 Pragmatisches Verfahren

Das Verfahren der Signifikanzprüfung kann erheblich vereinfacht werden. Man vergleicht dazu die Differenz zwischen zertifiziertem Wert und Mittelwert der Kontrollanalysen mit dem Vertrauensbereich des Mittelwertes der Kontrollanalyse.

Ist die absolute Differenz größer als der Vertrauensbereich, dann liegt eine systematische Abweichung vor, d.h. das Verfahren ist dann mit einem „systematischen Fehler“ behaftet.

$$|\bar{x} - x_{\text{ref}}| > t_{n-1;0,95} \cdot s / \sqrt{n}$$

Dabei bedeuten:

$|\bar{x} - x_{\text{ref}}|$: Absolute Differenz zwischen zertifiziertem Wert und Mittelwert der Kontrollanalyse

n : Anzahl der Kontrollanalysen

t : Tabellenwert der t-Verteilung für $n - 1$ Freiheitsgrade auf dem Signifikanzniveau 0,95 (zweiseitig)

Ist $n > 10$, kann näherungsweise anstatt des t-Wertes auch der Faktor 2 verwendet werden:

$$|\bar{x} - x_{\text{ref}}| > 2 \cdot s / \sqrt{n}$$

Das Prüfkriterium gilt unter der Voraussetzung, dass die Standardunsicherheit des Referenzwertes x_{ref} gegenüber der Standardabweichung des Mittelwertes $\bar{x}$ vernachlässigt werden kann.

Ist das nicht der Fall, so lautet das Prüfkriterium:

$$|\bar{x} - x_{\text{ref}}| > 2 \sqrt{\frac{s^2}{n} + s(x_{\text{ref}})^2}$$

$s(x_{\text{ref}})$ ist dabei die Standardabweichung des zertifizierten Wertes.

Von der Verwendung der t-Verteilung ist in diesem Fall abzuraten, da die Zuordnung von Freiheitsgraden zu der kombinierten Standardunsicherheit Probleme bereitet.

2.1.3 Ermittlung der Differenz zwischen Soll- und Ist-Wert des ZRM

$$\Delta = \bar{X}_{\text{soll}} - \bar{X}_{\text{Ist}}$$

Die Differenz Δ ist gleich Null, wenn kein systematischer Unterschied festgestellt werden konnte.

Bei der Einbeziehung dieser Differenz Δ ist zu berücksichtigen, dass sowohl der zertifizierte Wert $\bar{X}_{\text{soll}}$ als auch das Ergebnis der Kontrollanalyse selbst $\bar{X}_{\text{Ist}}$ eine Unsicherheit aufweisen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass im allgemeinen der zertifizierte Wert eines Referenzmaterials ein Mittelwert ist, der seinerseits aus mehreren Labor-Mittelwerten ermittelt wird. Dabei werden jedoch die jeweiligen Labormittelwerte i. a. als „Einzelwerte“ angesehen.

Es gehen in die Unsicherheitsbetrachtung somit folgende Parameter ein:

$\bar{X}_{\text{Soll}}$: Zertifizierter Wert des als Kontrollprobe verwendeten ZRM

m : Anzahl der Labormittelwerte aus denen der zertifizierte Wert $\bar{X}_{\text{soll}}$ ermittelt wurde.

$s(\bar{X}_{\text{soll}})$: Standardabweichung von m Labormittelwerten aus dem Zertifizierungs-Ringversuch

$u(\bar{X}_{\text{soll}})$: Unsicherheit des zertifizierten Wertes als Standardunsicherheit ausgedrückt:

$$u(\bar{X}_{\text{soll}}) = s(\bar{X}_{\text{soll}}) / \sqrt{m}$$

n : Anzahl der Analysen des ZRM als Kontrollprobe

$\bar{X}_{\text{Ist}}$: Mittelwert von n Analysen des ZRM

$s(\bar{X}_{\text{Ist}})$: Standardabweichung von n Analysen des ZRM

$u(\bar{X}_{\text{Ist}})$: Unsicherheit der Analyse des ZRM als Standardunsicherheit ausgedrückt: $u(\bar{X}_{\text{Ist}}) = s(\bar{X}_{\text{Ist}}) / \sqrt{n}$

N : Anzahl der Bestimmungen an der Analysenprobe

S_{Probe} : Standardabweichung von N Bestimmungen der Analysenprobe

Ermittlung der Wiederholstreuung an der Probe:

$$s_{\text{Probe}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_{\text{Probe}})^2}{N - 1}}$$

Berechnung der kombinierten Unsicherheit:

$$u_{\text{kombiniert}} = \sqrt{(\bar{x}_{\text{soll}} - \bar{x}_{\text{Ist}})^2 + u^2(\bar{x}_{\text{soll}}) + \frac{s^2(\bar{x}_{\text{Ist}})}{n} + \frac{s_{\text{Probe}}^2}{N}}$$

Daraus ergibt sich dann die erweiterte Unsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor k, der mit k=2 gewählt wird:

$$u_{\text{erweitert}} = k \cdot u_{\text{kombiniert}}$$

2.2 Zertifiziertes Referenzmaterial nicht vorhanden – Dotierung möglich

Während der durch Zufallsstreuungen verursachte Beitrag zur Gesamtunsicherheit ebenfalls durch die wiederholte Analyse der Probe ermittelt werden kann, ist eine direkte Ermittlung des systematischen Anteils nicht möglich.

Ermittlung der Wiederfindungsrate:

Die „Wiederfindungsrate“ ergibt sich aus der Differenz zwischen den Ergebnissen ohne und nach Dotierung bezogen auf die dotierte Menge an Analyt bzw. dessen Massenanteil $w(x)$:

$$W_{x,rel} = 100 \cdot \frac{w(x)_{\text{Dotiert}} - w(x)_{\text{undotiert}}}{w(x)_{\text{Zugabe}}}$$

$$\Delta = w(x)_{\text{Dotiert}} - w(x)_{\text{undotiert}} - w(x)_{\text{Zugabe}}$$

Dabei bedeuten:

$w(x)_{\text{Dotiert}}$: Ermittelter Anteil des Analyten nach Dotierung

$w(x)_{\text{undotiert}}$: Ermittelter Anteil des Analyten vor Dotierung

$w(x)_{\text{Zugabe}}$: Theoretischer Anteil des dotierten Analyten

Die Unsicherheit der Differenz Δ setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen:

u_{Zugabe} : Unsicherheit der zugegebenen Menge an Analyt

$u_{\text{Wiederfindung}}$: Unsicherheit im Wiederfindungsversuch

u_{Probe} : Unsicherheit für das Ergebnis der undotierten Probe

Ist die Anzahl der Wiederfindungsversuche gleich m und die Anzahl der Analysen an der undotierten Probe gleich N , dann gilt für die Unsicherheit der gefundenen Differenz Δ :

$$u^2(\Delta) = u_{\text{Zugabe}}^2 + \frac{s_{\text{Wiederfindung}}^2}{m} + \frac{s_{\text{Probe}}^2}{N}$$

Ermittlung der Wiederholstreuung an der Analysenprobe:

$$s_{\text{Probe}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Berechnung der kombinierten Unsicherheit:

$$u_{\text{kombiniert}} = \sqrt{\Delta^2 + u_{\text{Zugabe}}^2 + \frac{s_{\text{Wiederfindung}}^2}{m} + \frac{s_{\text{Probe}}^2}{N} + \frac{s_{\text{Probe}}^2}{N}}$$

Berechnung der erweiterten Unsicherheit:

$$u_{\text{erweitert}} = k \cdot u_{\text{kombiniert}} \quad \text{in der Regel mit } k=2$$

2.3 ZRM nicht vorhanden - Dotierung nicht möglich, Vergleich mit Ringversuchsdaten

Ist eine Dotierung nicht möglich, weil z. B. die Bindungsform des Analyten in der Probe nicht genau bekannt ist, dann kann für den systematischen Beitrag zur Unsicherheit der Vergleich des eigenen Messergebnisses in einem Ringversuch mit Ringversuchsdaten herangezogen werden. Der systematische Beitrag zur Unsicherheit ergibt sich dann als Differenz zwischen dem Ringversuchs – Mittelwert und dem eigenen Messergebnis („Ist – Wert“):

$$\Delta = \bar{X}_{\text{Ringversuch}} - \bar{X}_{\text{Ist}}$$

Hier ist – ebenso wie bei der Untersuchung von ZRM – zunächst die Differenz Δ auf Signifikanz zu testen, d.h. es ist zu prüfen, ob zwischen dem Ringversuchs – Mittelwert und dem „Ist – Wert“ ein signifikanter Unterschied besteht (siehe Kapitel 2.1.1).

Die Unsicherheit der Differenz Δ setzt sich aus der „Ringversuchsstreuung“ (m Labormittelwerte) und der Laborstreuung (N Parallelanalysen) bei der Analyse an der Probe zusammen:

$$u^2(\Delta) = \frac{s_{\text{Ringversuch}}^2}{m} + \frac{s_{\text{Probe}}^2}{N}$$

Ermittlung der Wiederholstreuung an der Probe:

$$s_{\text{Probe}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Berechnung der kombinierten Unsicherheit:

$$u_{\text{kombiniert}} = \sqrt{\Delta^2 + \frac{s_{\text{Ringversuch}}^2}{m} + \frac{s_{\text{Probe}}^2}{N} + \frac{s_{\text{Probe}}^2}{N}}$$

Berechnung der erweiterten Unsicherheit:

$$u_{\text{erweitert}} = k \cdot u_{\text{kombiniert}}$$

3 Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit von Bodenuntersuchungsverfahren

Nach Punkt 3.1.3 im Anhang 1 der BBodSchV können auch in begründeten Fällen andere Verfahren als die im Anhang 1 aufgeführten angewendet werden, wenn nachgewiesen und dokumentiert ist, dass diese „gleichwertig oder vergleichbar sind“. Der Nachweis einer Gleichwertigkeit von neu entwickelten Analysenverfahren in Bezug auf ein Referenzverfahren ist nur sehr schwer zu führen, da geeignete Methoden entweder messtechnisch sehr aufwendig sind oder geeignete statistische Auswerteverfahren fehlen. Aufgrund der in der Praxis der Bodenuntersuchungen eingesetzten Geräte, Extraktionsmethoden, clean-up Schritten, Analysenmethoden und Detektionsprinzipien treten im Vergleich mit standardisierten Referenzverfahren (Normverfahren) zahlreiche Varianten auf. Wegen der auftretenden Streuungen der Messergebnisse, die durch zufällige aber auch systematische Fehler verursacht sein können, ist der Nachweis der völligen Gleichwertigkeit nicht zu erbringen. Daher sollte eine statistische Prüfung erfolgen, bei der zwei Verfahren als gleichwertig angesehen werden, wenn eine vorgegebene Schranke signifikant unterschritten wird (Äquivalenzprinzip). Dieses Verfahren wird in der Medizin erfolgreich angewendet und könnte auch bei Bodenuntersuchungsverfahren zum Ziel führen. Die Gleichwertigkeit bezieht sich dabei nicht nur auf die mittlere Abweichung vom Referenzwert (Wiederfindungsrate), sondern auch auf die zufälligen Abweichungen (Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung).

Es müsste ein statistisches Konzept ausgearbeitet werden, bei dem Ergebnisse aus Boden-Ringversuchen, bei denen Bodenparameter mit unterschiedlichen Messverfahren bestimmt wurden, hinsichtlich der Gleichwertigkeit beurteilt werden können. Die vorzugebenden Bewertungsschranken könnten ebenfalls aus diesen Ringversuchen für

verschiedene organische bzw. anorganische Schadstoffe oder Schadstoffgruppen in typischen Bodenmatrizes abgeleitet werden.

Weiterhin ist ein statistisches Konzept erforderlich, um die Prüfung der Gleichwertigkeit durch Messungen in einem Labor vornehmen zu können. Zur Zeit ist die Entwicklung analytischen Methoden für Bodenuntersuchungen sehr dynamisch und es benötigt einige Zeit, um neue Messverfahren in Normungsgremien bis zu einer validierten und verabschiedeten Norm zu entwickeln. Die Prüflaboratorien könnten anhand dieser statistischen Methode durch eigene Messungen vorzugsweise mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien oder anderen geeigneten Bodenproben nach einem vorgegebenen Schema selbst Untersuchungen durchführen und den statistischen Nachweis der Äquivalenz führen. Damit wäre die Aussage der Gleichwertigkeit von Bodenverfahren statistisch objektivierbar. In einem weiteren Schritt wäre es für die Prüflaboratorien hilfreich, wenn eine geeignete Software für diesen Zweck entwickelt werden würde, die kommerziell erhältlich wäre. Diese Entwicklung ist aber zukünftigen Projekten vorbehalten und übersteigt den Rahmen dieses Vorhabens.

Die Begriffe Vergleichbarkeit und Gleichwertigkeit (Äquivalenz) sind eindeutig zu definieren, da sie unterschiedliche Bedeutung haben. Die Gleichwertigkeit von Bestimmungsverfahren bezieht sich auf Eigenschaften verschiedener Messmethoden hinsichtlich der Streuungsparameter und Richtigkeit der Analysengehalte. Die Vergleichbarkeit hingegen ist ein verfahrensspezifischer Kennwert. Dabei wird mit dem gleichen Messverfahren gearbeitet, dieses aber unter unterschiedlichen Laborbedingungen angewendet. Da hier eine Reihe von Fehlern bei der manuellen Anwendung von Bestimmungsverfahren, einschließlich abweichender Kalibrierung von Messgeräten auftreten können, ist der Nachweis der Vergleichbarkeit sehr eng verbunden mit dem Begriff der Verifizierung validierter Verfahren sowie mit dem Begriff der Rückführbarkeit (traceability) von Messergebnissen aus der Metrologie.

4 Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien

Der Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien für die Qualitätssicherung chemischer Bodenuntersuchungsverfahren in Laboratorien ist ein unverzichtbares Mittel, um systematische Messabweichungen zu ermitteln und die Messunsicherheit der Probengehalte zu berechnen (siehe Kapitel 2.1). Ebenso ist - wie unter Kapitel 3 dargestellt - die objektive Bewertung der Gleichwertigkeit von angepassten, modifizierten Messverfahren im Labor mit Hilfe des Einsatzes von ZRM möglich⁵⁻⁸. Für die Validierung von Messverfahren aber auch für die Verifizierung von Normverfahren im Labor ist die Verwendung von ZRM das am besten geeignete Konzept für die Qualitätssicherung analytisch chemischer Messungen. Große Beiträge zur Messunsicherheit liefert erfahrungsgemäß die Homogenität der Schadstoffverteilung in Bodenproben und damit die Repräsentativität der Analysenportion, die zur Messungen gelangt. Daher sind Mehrfachmessungen im allgemeinen bei Bodenuntersuchungen unverzichtbar. Zusätzlich sind komplexe Extraktions- und empfindliche Bestimmungsverfahren anzuwenden, die bei sehr niedrigen Konzentrationen der Schadstoffe in Umweltproben leicht zu Blindwertproblemen führen. Die zuverlässige Kalibrierung der Messgeräte mit Hilfe von stöchiometrisch genau bekannten Reinstoffen, die für Kalibrierlösungen verwendet werden, stellen eine weitere, wichtige Quelle von Unsicherheiten bei der Vergleichbarkeit von Messergebnissen dar. Untersucht man im gleichen Analysendurchgang ein zertifiziertes Boden-Referenzmaterial mit möglichst gleicher Matrix-Zusammensetzung wie die der Untersuchungsprobe, so können Fehlerquellen nach Vergleich mit dem zertifizierten Referenzgehalt erkannt werden und ggf. Korrekturmaßnahmen eingeleitet werden. Steht kein geeignetes Referenzmaterial zur Verfügung, bleibt nur die Dotierung der Probe, die sehr eingeschränkt aussagefähig ist, da die chemische Bindungsform des zugesetzten Schadstoffes häufig nicht der des in der Probe enthaltenen Schadstoffes entspricht.

Boden-Referenzmaterialien stehen zur Zeit in nur sehr begrenzter Anzahl zur Verfügung. Die RM-Hersteller⁹⁻¹² haben in ihrem Programm einige Böden, Sedimente oder Boden-Klärschlamm-Gemische verfügbar. Aber diese sind meist nur für die echten

Gesamtgehalte zertifiziert und nur bei einigen Proben auch für z. B. mit Königswasser extrahierbare Elementgehalte. Die Zahl der Boden-ZRM mit zertifizierten organischen Schadstoffgehalten ist noch geringer.

In der BBodSchV wird die Verwendung von Referenzmaterial als qualitätssichernde Maßnahme vorgeschrieben (Anlage 1, Punkt 4.2). Um die Kosten für Routineuntersuchungen zu verringern ist auch der Einsatz von laborinternen RM vorgesehen. Sinnvoll ist der Einsatz laborinterner RM erst, wenn der „metrologische Anschluss“, d. h. eine Prüfung auf Gleichwertigkeit mit einem zertifiziertes RM erfolgt ist. Dann kann zur Routineprüfung von Untersuchungsproben dieses Material regelmäßig eingesetzt und das häufig sehr teure ZRM für Vergleichsuntersuchungen aufgespart werden. Dieses Konzept ist leider zur Zeit noch nicht in die Praxis eingeführt, da zahlreiche Boden-ZRM auch weltweit nicht zur Verfügung stehen.

In künftigen Projekten sollte daher die Herstellung von Boden-ZRM stärker gefördert werden, um Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der erfolgten Bodenuntersuchungsergebnisse bei einem Schadensfall oder bei vorsorgender Untersuchung zu belegen. Die ermittelten Schadstoffgehalte bei Bodenuntersuchungen stellen in der Regel die Grundlage für weitreichende Sanierungsentscheidungen dar, die einen sehr hohen Finanzbedarf erfordern und daher auf objektiv verlässlicher Basis erstellt sein müssen.

Nach Forderungen der BBodSchV sollten vorrangig folgende ZRM den Prüflaboratorien zur Verfügung stehen:

a) nach Anhang 2 der BBodSchV, Nr. 1.3 sowie 1.4

sandiger Boden sowie Oberboden mit mäßigem Pflanzenanteil für die Parameter:

- mit Königswasser extrahierbare Elementgehalte für
Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber und Cyanid, gesamt sowie
- nach Analysenverfahren des Anhang 1
Aldrin, Benzo(a)pyren, Hexachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan (HCH-Gemisch), Pentachlorphenol und Polychlorierte Biphenyle (PCB₆),
Dioxine/Furane PCDD/F

b) nach Anhang 2 der BBodSchV, Nr. 2.2, Nr. 2.3 und 2.4

Ackerböden oder Böden aus Nutzgärten

- mit Königswasser extrahierbare Elementgehalte für
Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Thallium sowie
- mit 1 mol/L Ammoniumnitratlösung extrahierbaren Elementanteile für
Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Thallium und Zink und
- nach Analysenverfahren des Anhang 1
Benzo(a)pyren und Polychlorierte Biphenyle (PCB₆)

c) nach Anhang 2 der BBodSchV, Nr. 4.1 und 4.3

Böden der Bodenarten Ton, Lehm/Schluff und Sand

- mit Königswasser extrahierbaren Elementgehalte – wenn möglich, unter
Berücksichtigung des Boden-pH-Wertes für
Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink

d) nach Anhang 2 der BBodSchV, Nr. 4.2

Böden mit Humusgehalt $> 8 \%$ und $\leq 8 \%$ für

- nach Analysenverfahren des Anhang 1
Benzo(a)pyren, Polychlorierte Biphenyle (PCB₆) und Polycyclische
Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK₁₆)

Die zu zertifizierenden Schadstoffgehalte sollten sich dabei an den Vorsorgewerten orientieren.

Um der steigenden Zahl der Bodenuntersuchungen Rechnung zu tragen, bei denen noch keine Maßnahmen-, Prüf- oder Vorsorgewerte festgelegt sind, sollten auch ZRM für folgende Schadstoffe oder Schadstoffgruppen entwickelt werden:

- Boden mit Mineralölkohlenwasserstoffgehalten
- Boden mit Benzolderivatgehalten (BTEX)
- Boden mit Chrom(VI)-gehalten

Falls das Elementspektrum der Referenzmaterialkandidaten geeignet ist, könnten auch weitere Elemente, wie z. B. Antimon, Cobalt, Selen, Zinn in die Liste der zu

zertifizierenden Elementgehalte aufgenommen werden. Dies gilt ebenso für die organischen Schadstoffgruppen Chlorphenole, Organochlorpestizide, PAK und weitere.

5 Literatur (zu Teil IV) + Adressen der Referenzmaterialhersteller

1. Kromidas S.: Handbuch Validierung in der Analytik. (2000) Wiley – VCH; Weinheim, Berlin
2. Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen. (1995), Beuth Verlag, Köln; Guide to the Expression of Uncertainty. (1993), ISO International Organization for Standardization, Genf
3. Ellison S.L.R., Rösslein M., Williams A. (Editors): EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“. second edition (2000); <http://www.eurachem.bam.de>
4. Noack S.: Problemstellung bei Unsicherheitsermittlungen für Chemische Analysenverfahren, Diskussion und Lösungsvorschläge. Vortrag im Rahmen der Weiterbildung der Begutachter des SK-Chemie des DAP am 25.10.2001
5. ISO Guide 31: Reference materials – Contents of certificates and labels. (2000), ISO International Organization for Standardization, Genf
6. ISO Guide 32: Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials. (1997), ISO International Organization for Standardization, Genf
7. ISO Guide 33: Uses of certified reference materials. (2000), ISO International Organization for Standardization, Genf
8. ISO Guide 35: Certification of reference materials – General and statistical principles. (1989), ISO International Organization for Standardization, Genf
9. The Office of Reference Materials, LGC, Queens Road Teddington, Middlessex TW 11 OLY, Great Britain; <http://www.lgc.co.uk>

10. Institute of Reference Materials and Measurement (IRMM), Management of Reference Materials (MRM) unit, Retieseweg, B-2440 Geel, Belgien;
<http://www.irmm.jrc.be>
11. National Institute of Standards and Technology (NIST), Standard Reference Materials Programme, Customer Relations Department, Building 202, Room 204, Gaithersburg, MD 20899-0001 USA; <http://ois.nist.gov/srm>
12. Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Abteilung I Analytische Chemie, Referenzmaterialien; Richard-Willstätter-Str. 11, D-12489 Berlin; <http://www.bam.de/crm>

Anhang zu Teil I

Evaluierung von Verfahren zur Bestimmung anorganischer Schadstoffe

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse zu Störungen bei der ICP-OES – Analyse von Königswasserextrakten von Bodenproben

ICP-OES: Perkin Elmer Optima 3000 (Simultanspektrometer), Cross-Flow-Zerstäuber, peristaltische Pumpe: Fluss 1 ml/min
 spektrale Auflösung (Modus: normal): 6 pm bei 200 nm; Beobachtungshöhe: 15 mm (radiale Beobachtung)
 Generatorleistung: 1300 W; Plasmagas: 15 l/min; Hilfsgas: 0,5 l/min; Zerstäubergas: 0,8 l/min;

Legende:

UG: parallele Untergrundverschiebung (wenn nicht anders angegeben)

(?): keine entsprechende Störelementlinie in den Wellenlängentabellen gefunden

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
As	193,696			Al	starke UG-Erhöhung, schräg durch benachbarte Linie	Fe	Linie bei 193,663 nm (genug Abstand)
				V	starke UG-Erhöhung wegen Linie bei 193,68 nm		
				Ca, Mg, Ti	starke UG-Erhöhung		
				Cr, Fe, Mn, Mo	UG-Erhöhung		
As	197,197			Al, Ca, Mg	starke UG-Erhöhung		
				Cr, Cu, Fe, Mo, Ti, V	UG-Erhöhung		

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Cd	214,438	Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 214,445 nm	Ca, Cr, Cu, Ni	schwache UG-Erhöhung	As	Linie bei 214,410 nm (genug Abstand)
						Fe	Linien bei 214,390 nm und 214,519 nm (genug Abstand)
						Mo	Linie bei 214,407 nm (genug Abstand)
						Ti	Linien bei 214,361 nm und 214,390 nm (genug Abstand)
						V	Linie bei 214,371 nm (genug Abstand)
Cd	226,502	Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 226,505 nm	Ni	UG-Erhöhung durch benachbarte Linien bei 226,446 nm und 226,535 nm	Fe	Linien bei 226,439 nm, 226,459 nm und 226,599 nm
		Ti	teilweise Linienüberlagerung mit Ti 226,514 nm	Al, As, Ca	schwache UG-Erhöhung	Mo	benachbarte Linie bei 226,474 nm

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Cd	228,802	As	teilweise Linienüberlagerung mit As 228,812 nm	Ni	UG-Erhöhung durch benachbarte Linien bei 228,765 nm und 228,839 nm	Fe	benachbarte Linie bei 228,763 nm (UG-Erhöhung / Flankenstörung möglich)
				Ca, Mg, Ti, V	UG-Erhöhung		
Co	228,616	Ni	vollständige Linienüberlagerung mit Ni (?)	Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ti, V	UG		
		Ti	vollständige Linienüberlagerung mit Ti 228,618 nm	Cr	UG durch benachbarte Linien (?)		
Co	230,786	Ni	teilweise Linienüberlagerung mit Ni 230,779 nm	Al, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ti, V	UG	Cr	Linie bei 230,72 nm
				Fe	schräger Untergrund durch Linie bei 230,731 nm	Ni	Linie bei 230,817 nm

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Co	238,892	Fe	teilweise Linienüberlagerung mit Fe 238,863 nm	Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ti	schwache Untergrunderhöhung		
		Ni	vollständige Linienüberlagerung mit Ni 238,892 nm				
		V	vollständige Linienüberlagerung mit V 238,892 nm				
Cr	205,552	Mo	teilweise Linienüberlagerung mit Mo 205,567 nm	Fe	UG-Erhöhung durch benachbarte Linie bei 205,529 nm		
		Ni	teilweise Linienüberlagerung mit Ni 205,550 nm	Al, Ca, Mg, Mn, Ti, V	UG-Erhöhung		
Cr	206,149	Zn	teilweise Linienüberlagerung mit Zn 206,200 nm	Al, Ca, Fe, Mg, Ti, V	schwache UG-Erhöhung		

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Cr	267,716	Mn	teilweise Linienüberlagerung mit Mn 267,725 nm	Mo	UG-Erhöhung und Flankenstörung durch Mo 267,648 nm	Fe	benachbarte Linien bei 267,611 nm, 267,688 nm und 267,805 nm (UG)
				V	schräger UG wegen Linie bei 267,780 nm		
				Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Ti	UG-Erhöhung		
Cu	224,700	Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 224,691 nm	Al, Ca, Mg, Mn, Ni, V	UG-Erhöhung	Fe	benachbarte Linien bei 224,746 nm und 224,769 nm
		Ti	Linienüberlagerung (?)			Ni	eng benachbarte Linie bei 224,723 nm
Cu	324,754			Ca, Fe, Mn, Ti, V	UG-Erhöhung	Fe	Flankenstörung durch Linien bei 324,696 nm + 324,717 nm + 324,739 nm (liegen übereinander); benachbarte Linie bei 324,821 nm
						Cr	Flankenstörung durch Linie bei 324,727 nm (bei ≥ 500 mg/l)
						V	Linie bei ca. 324,72 nm (?)

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Cu	327,396			Al, Cr, Mg, Mn, Ti, V	UG-Erhöhung	Ca	Flankenstörung durch Linie bei 327,396 nm (bei ≥ 500 mg/l)
						Fe	eng benachbarte Linie bei 327,445 nm (Flankenstörung)
						Ti	Flankenstörung durch Linie bei 327,405 nm und benachbarte Linie bei 327,529 nm (bei ≥ 500 mg/l)
						V	Linien bei ca. 327,42 nm + 327,44 nm (?)
Mn	257,610			Co, Fe	schwache UG-Erhöhung	Al	Linie bei 257,510 nm (genug Abstand)
						Cr	Linie bei 257,580 nm (schwach)
						Fe	Linie bei 257,574 nm
						V	Linie bei 257,729 nm
Mn	260,568	Co	vollständige Linienüberlagerung mit Co 260,568 nm	Fe	UG-Erhöhung	Co	Linie bei 260,612 nm
		Cr	vollständige Linienüberlagerung mit Cr 260,561 nm			Fe	Linien bei 260,565 nm + 260,542 nm
		Mo	teilweise Linienüberlagerung mit Mo 260,593 nm			Ti	Linie bei 260,515 nm (genug Abstand)

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Mn	279,482	Mg	vollständige Linienüberlagerung mit Mg 279,553 nm	Ca	schräger UG durch Ca-Linie bei ca. 279,55 nm (?)	Mo	Linien bei ca. 279,53 nm (?) + ca. 279,55 nm (?)
		Mo	teilweise Linienüberlagerung mit Mo 279,457 nm	Co, Cr, Mo, Ti	UG-Erhöhung	V	Linie bei 279,430 nm
		V	vollständige Linienüberlagerung mit V 279,483 nm	Fe	UG durch Fe-Linien bei 279,470 nm, 279,500 nm + 279,554 nm		
Mn	294,920	Cr	teilweise Linienüberlagerung mit Cr 294,944 nm	Cr, Mg, Mo, Ti	UG-Erhöhung	V	Linie bei 294,963 nm
		Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 294,921 nm				
		Mo	teilweise Linienüberlagerung mit Mo-Linie (?)				
		V	vollständige Linienüberlagerung mit V 294,917 nm				
Mn	403,075	Cr	teilweise Linienüberlagerung mit Cr 403,068 nm	Al, Ca, V	UG-Erhöhung (schwach)	Cr	Linie bei 403,113 nm (eng benachbart)
		Fe	teilweise Linienüberlagerung mit Fe 403,049 nm			Mo	Linie bei 402,994 nm
		Mo	teilweise Linienüberlagerung mit Mo-Linie (?)			V	Linie bei 403,122 nm (eng benachbart)
		Ti	teilweise Linienüberlagerung mit Ti 403,051 nm				

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Ni	221,647			Fe	UG-Erhöhung durch benachbarte Linien bei 221,706 nm + ca. 221,6 nm (?)	V	Linie bei 221,603 nm (genug Abstand)
				Al, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ti, V	UG-Erhöhung		
Ni	231,604			Fe	UG-Erhöhung durch benachbarte Linien bei 231,485 nm und 231,738 nm	V	Linie bei 231,563 nm (genug Abstand)
				Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Ti, V	UG-Erhöhung		
Ni	232,003	Cr	vollständige Linienüberlagerung mit Cr 232,008 nm	Fe	starke UG-Erhöhung durch Linien bei 232,031 nm (Flankenstörung möglich) und 231,854 nm	Mn	benachbarte Linie bei 232,045 nm
		V	teilweise Linienüberlagerung mit V 232,016 nm	Al, Ca, Mg, Mn, Ti	UG-Erhöhung		

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Pb	217,000	Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 216,995 nm	Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ti, V, Zn	starke UG-Erhöhung	Fe	Linie bei 217,019 nm (benachbart)
		Mo	teilweise Linienüberlagerung mit Mo 217,02 nm (?)	Cu	starke UG-Erhöhung (schräg) durch Linie bei 216,953 nm	Mo	Linie bei 216,951 nm (benachbart)
		Ni	teilweise Linienüberlagerung mit Ni 216,961 nm				
		V	teilweise Linienüberlagerungen mit V 216,985 nm + V 217,007 nm				
Pb	220,353	Co	teilweise Linienüberlagerung mit Co 220,343 nm	Al	schräger UG durch intensive Linie bei 220,463 nm	Co	Linie bei 220,296 nm (benachbart)
		Fe	teilweise Linienüberlagerung mit Fe 220,346 nm (≥ 750 mg/l Fe)	Ca, Cu, Ni	UG-Erhöhung (stark)	Cr	Linien bei ca. 220,28 nm (?) + 220,391 nm (genug Abstand)
		Ti	teilweise Linienüberlagerung mit Ti 220,361 nm	Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, V, Zn	UG-Erhöhung (schwach)	Fe	Linie bei 220,408 nm

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Pb	224,688	Co	vollständige Linienüberlagerung mit Co 224,65 nm (?)	Al, Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zn	UG-Erhöhung (stark bis sehr stark)	Ni	Linie bei 224,723 nm (benachbart)
		Cu	vollständige Linienüberlagerung mit Cu 224,700 nm				
		Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 224,691 nm				
		Mo	vollständige Linienüberlagerung mit Mo 224,695 nm				
		Ti	teilweise Linienüberlagerung mit Ti 224,70 nm (?)				
Pb	261,418	Co	vollständige Linienüberlagerung mit Co 261,436 nm	Al, Ni, Ti, Zn	UG-Erhöhung (schwach)	Al	Linie bei ca. 261,39 nm (?) (direkt benachbart)
		Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 261,418 nm (sehr intensitätsstarke Linie)	Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo	UG-Erhöhung (stark)	Cr	Linien bei 261,350 nm, 261,457 nm + 261,463 nm (eng benachbart)
						Mn	Linien bei 261,359 nm + 261,404 nm (benachbart)

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Pb Fortsetzung	261,418					Mo	Linien bei 261,372 nm + 261,539 nm (benachbart)
						Ni	Linie bei 261,519 nm (genug Abstand)
						Ti	Linie bei ca. 261,37 nm (?) (benachbart)
						V	Linien bei 261,441 nm (sehr eng benachbart), 261,540 nm + 261,40 nm (?)
Pb	283,306	Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 283,310 nm	Al, Co, Cu, Ni, Zn	UG-Erhöhung (schwach)	Cr	Linien bei 283,246 nm (intensiv), 283,279 nm + 283,339 nm
				Ca, Cr, Mg, Mn, Mo, Ti, V	UG-Erhöhung (stark bis sehr stark)	Fe	Linie bei 283,244 nm (genug Abstand)
						Mo	Linien bei 283,266 nm + 283,379 nm (benachbart)
						Ti	Linie bei 283,266 nm (dadurch UG)

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Tl	190,801	Co	teilweise Linienüberlagerung mit Co 190,79 nm (?)	Al, Ca	UG-Erhöhung (stark)	Mn	intensive Linie bei $\lambda > 190,83$ nm (dadurch UG)
		Mo	teilweise Linienüberlagerung mit Mo 190,806 nm	Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Zn	UG-Erhöhung	V	Linie bei 190,768 nm (benachbart)
		V	teilweise Linienüberlagerung mit V 190,779 nm	Ti	schräger UG durch intensive Linie bei ca. 190,76 nm (?)		
Tl	276,787	Mn	vollständige Linienüberlagerung mit Mn 276,79 nm (?)	Ca, Co, Ti	UG-Erhöhung	Al	Linie bei ca. 276,75 nm (?) (eng benachbart)
		Ni	teilweise Linienüberlagerung mit Ni 276,76 nm (?)	Cr	schräger UG durch Cr-Linie bei 276,754 nm	Cr	Linien bei 276,728 nm + 276,815 nm (eng benachbart)
				Cu	UG-Erhöhung (schwach)	Mn	Linie bei 276,745 nm (benachbart)
				Fe	schräger UG durch eng benachbarte Fe-Linie bei 276,752 nm	Ti	Linie bei 276,820 nm (eng benachbart)
				Mg	schräger UG durch sehr eng benachbarte Mg-Linien bei ca. 276,76 nm (?), 276,835 nm + 276,846 nm		

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Tl Fort- setzung	276,787			Mo	UG (wellig) durch Mo-Linien bei ca. 276,76 nm (?) + 276,809 nm		
				V	UG durch benachbarte intensive V-Linie bei 276,813 nm		
Tl	351,924	Ti	vollständige Linienüberlagerung mit Ti 351,924 nm	Ca	UG-Erhöhung (stark)	Cr	Linie bei 351,945 nm (eng benachbart)
		V	vollständige Linienüberlagerung mit V 351,917 nm	Co	schräger UG durch intensive Co-Linie bei 351,835 nm	Fe	Linie bei 351,888 nm (benachbart)
				Cr, Fe, Mn, Mo	UG-Erhöhung	Mo	Linie bei 351,857 nm (genug Abstand)
				Mg	UG-Erhöhung (schwach)		
				Ni	UG-Erhöhung (stark) durch eng benachbarte Ni-Linien bei 351,863 nm + 351,977 nm		
Zn	202,548	Cr	teilweise Linienüberlagerung mit Cr 202,559 nm	Mg	schräger UG durch Linie bei 202,582 nm	Mo	Linie bei 202,58 nm (?)
		Cu	vollständige Linienüberlagerung mit Cu 202,548 nm	Al, Ca, Fe, Mn, Mo, Ti, V	schwache UG-Erhöhung		
		Ni	teilweise Linienüberlagerung mit Ni 202,538 nm				

Fortsetzung Tabelle 1:

Element	λ [nm]	Linienüberlagerung		Untergrunderhöhung		Sonstiges	
		Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung	Störelement	Beschreibung der Störung
Zn	206,191	Cr	teilweise Linienüberlagerung mit Zn 206,149 nm	Al, Ca, Fe, Mg, Ti, V	schwache UG-Erhöhung		
		Mo	Linienüberlagerung bei ≥ 500 mg/l (?)				
Zn	213,856	Cu	teilweise Linienüberlagerung mit Cu 213,853 nm	Fe	schwache UG-Erhöhung durch Linien bei 213,801 nm und 213,970 nm	Ti	benachbarte Linie bei 213,837 nm
		Fe	vollständige Linienüberlagerung mit Fe 213,859 nm (≥ 750 mg/l)	Ca, Mg, Ti, V	schwache UG-Erhöhung		
		Ni	vollständige Linienüberlagerung mit Ni 213,858 nm			V	Linie bei 213,816 nm (genug Abstand)

Anhang zu Teil III

Evaluierung von Vor-Ort-Analytikverfahren

Anhang 1: Übersicht über kontaktierte Unternehmen und Institutionen im Bereich Vor-Ort-Analytik (Hersteller bzw. Vertreiber und Anwender)

1. AICON Amann Infutec Consult AG, Crailsheim
2. AIRMOTEC Vetriebsgesellschaft für innovative Vor-Ort-Umweltmesstechnik mbH, 45138 Essen
3. Alab Analysenlabor GmbH, 10559 Berlin
4. Analytik Dr. Koehler GmbH, 39288 Burg
5. ANECO Umweltanalytik, 41068 Mönchengladbach
6. Ansyco, 76131 Karlsruhe
7. AQUATERRA GmbH, Schloßstraße 20, 51429 Bergisch-Gladbach
8. ARCADIS Trischler & Partner GmbH, 64295 Darmstadt
9. Axel Semrau GmbH & Co, 45549 Sprockhövel
10. B. Linde Ing.-Büro, 23560 Lübeck
11. BGI AG, 22083 Hamburg
12. Biolipsia, 04523 Pegau-Wiederau
13. Biologische Bodensanierung Günter Meyer GmbH, 51491 Overath
14. Bio-System, 78467 Konstanz
15. Bruker-Daltonik GmbH, 28359 Bremen
16. BRUKER-SAXONIA Analytik GmbH, Leipzig
17. C.A.U. GmbH, 63303 Dreieich
18. Chemisches Labor Dr. Vogt, 76187 Karlsruhe
19. Clayton, 67865 Ludwigshafen
20. CUTEC-Institut,
21. Dames & Moore GmbH, 63303 Dreieich
22. DBI Gas und Umwelttechnik GmbH, 04347 Leipzig
23. Dorsch Consult Ingenieurgesellschaft mbH, 80686 München
24. Dr. Eisele Chemisches Untersuchungslabor GmbH, 72108 Rottenburg
25. Dr. Friedrich W. Hug Geoconsult GmbH, 61476 Kronberg
26. Dr. Jungbauer & Partner Umwelt Consult GmbH, 70499 Stuttgart

27. Dr. Rietzler & Heidrich GmbH, 87616 Marktoberdorf
28. Dr. Weißling Gruppe, 48341 Altenberge
29. Elementar Analysensysteme GmbH, 63405 Hanau
30. FER - Umwelt- Bau – Sicherheitstechnik GmbH, 39106 Magdeburg
31. Institut Fresenius GmbH, 65232 Taunusstein
32. Fugro Consult GmbH, 12681 Berlin
33. G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH, 09633 Tuttendorf
34. GALAB, 21502 Geesthacht
35. Gerling Consulting Gruppe GmbH, 51145 Köln
36. GFE Geologische Forschung und Erkundung GmbH, 06036 Halle
37. GUT Gesellschaft für Umweltplanung mbH, 14482 Potsdam
38. HNU Systems GmbH, 82216 Maisach
39. HOCHTIEF Umwelt GmbH, Zentrallabor, 45128 Essen
40. HPC Harress Pickel Consult GmbH, 86655 Harburg
41. HYDRODATA mbH, 61440 Oberursel
42. IABG mbH, 85521 Ottobrunn
43. ICP Ingenieurgesellschaft Prof. Czurda & Partner GmbH, 76227 Karlsruhe
44. IFU, 39576 Stendal
45. IGI Niedermeyer Institute GmbH, 91747 Westheim
46. IGU Institut für Industriellen und Geotechnischen Umweltschutz Dr. Bauer GmbH, 35463 Fernwald
47. IGUS Analytik GmbH, 01109 Dresden
48. IHU - Geologie und Analytik GmbH, 39576 Stendal
49. Industrie- und Umweltlaboratorium Vorpommern GmbH, 17489 Greifswald
50. Ingenieurbüro für Altlastensanierung Dr. Ing. Hans-D. Sonnen, 13467 Berlin
51. Ingenieurgesellschaft für Umwelttechnik mbH (IUT), 79199 Kirchzarten
52. Ingenieurgesellschaft Wasser- und Tiefbau mbH, GB Ökologie und Umweltberatung Bitterfeld, 06734 Bitterfeld
53. INNOLAB GmbH & Co. KG, 86655 Harburg
54. Institut Dr. Jäger, 72072 Tübingen

55. Institut für Boden- und Umweltanalyse, 71634 Ludwigsburg
56. Institut für Chemie und Umweltschutz, (TÜV-Nord-Umwelt), Hamburg
57. Institut für Industriellen und Geotechnischen Umweltschutz GmbH (IGU), 35440 Linden
58. Institut für Umwelt-Analyse GmbH (IFUA), 33729 Bielefeld,
59. Institut für Umweltanalytik und Technologie GmbH, 02730 Ebersbach
60. Institut für Umwelttechnologien GmbH, 12489 Berlin-Adlershof
61. Intergeo GmbH, 01454 Radeberg
62. Kirchner GmbH, 20149 Hamburg
63. KÖLSCH GmbH, 57074 Siegen
64. K-UTEC GmbH, Sondershausen
65. Labor Adlershof GmbH, 12484 Berlin
66. Labor für Umweltanalytik GmbH (LUA), 19061 Schwerin
67. Labor für Umweltanalytik GmbH, 02991 Lauta
68. Laborgesellschaft für Umweltschutz mbH (LGU), 67433 Neustadt
69. Landesamt für Umweltschutz Bayern, Abteilung Abfallwirtschaft
70. Landesamt für Umweltschutz Bayern, Abteilung Abfallwirtschaft, Unterabteilung Altlasten
71. Landesamt für Umweltschutz Bayern, Referat Z 5, Analytik
72. Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland/Pfalz in Mainz
73. Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt LUFA der LMS – Landwirtschaftsberatung Mecklenburg-Vorpommern, 18059 Rostock
74. Laser-Laboratorium-Göttingen e.V.
75. LFU Labor für Umweltanalytik, 13627 Berlin
76. Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA), 90431 Nürnberg
77. Liebermann + Schneider GmbH,
78. LUBAG GmbH, 93059 Regensburg
79. LUCON GmbH, 06606 Naumburg
80. meta Meßtechnische Systeme GmbH, 48341 Altenberge
81. Millieu-Analytik GmbH, 39108 Magdeburg

82. NAFU Naturwissenschaftliches Forschungs- und Untersuchungslaboratorium GmbH & Co. KG Niederlassung Berlin, 12249 Berlin
83. Nickol & Partner GmbH, 82194 Gröbenzell
84. NORAN Instruments GmbH, 76646 Bruchsal
85. NORDTEST Prüfgesellschaft mbH, 18069 Rostock
86. NORDUM Umwelt und Analytik GmbH, 18196 Kessin b. Rostock
87. NUTECH GmbH, 24536 Neumünster
88. Orga Lab GmbH Labor für Umwelt- und Problemstoffanalytik, 90513 Zirndorf
89. Oxford Instruments GmbH, 65205 Wiesbaden
90. Peschla & Rochmes GmbH, 67657 Kaiserslautern
91. Prof. Dr.-Ing. Jessberger & Partner GmbH, 44793 Bochum
92. Sakosta Euro Consult GmbH, 81249 München
93. Spectro Analytical Instruments, 47533 Kleve
94. Standort Institut für Boden- und Umweltanalyse, 71634 Ludwigsburg
95. Star Optron GmbH, 68309 Mannheim
96. Fa. Tauber, Wiesbaden
97. TÜV Pfalz – Fachbereich Umweltschutz,
98. TÜV Rheinland, 51105 Köln
99. TÜV Thüringen Rudisleben, 99334 Rudisleben
100. U & A Consult Gesellschaft für Umwelt & Analytik mbH, 13057 Berlin
101. Umweltschutz Nord, 27777 Ganderkesee
102. UVR-FIA GmbH Verfahrensentwicklung Umweltschutztechnik Recycling, 09596 Freiberg
103. UW Umweltwirtschaft GmbH
104. Varian Deutschland GmbH, 64289 Darmstadt
105. vedewa GmbH, 70188 Stuttgart
106. WCI Umwelttechnik GmbH, 30974 Wennigsen
107. Worlwide Analytical Systems GmbH, 47533 Kleve
108. ZEUS GmbH Umweltanalytik und Verfahrenstechnik, 47137 Duisburg

Anhang 2: Meßdaten und statistische Kenndaten des Feldringversuches - Vor-Ort-Analyse von Schwermetallen mittels RFA

Die Analysenergebnisse der beiden Referenzlabore geben die Schwermetallgehalte in mg/kg Trockensubstanz an. Die Ergebnisse der Schwermetallanalysen mittels RFA geben die Schwermetallgehalte in mg/kg Gesamtmasse an, ohne Berücksichtigung der Trockensubstanz.

Ausreißer des Typs 1 sind mit einem * gekennzeichnet. Ausreißer des **Typs 2** sind **fettgedruckt**, Ausreißer des Typs 3 sind unterstrichen hervorgehoben.

ANO-1-F: Blei									
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	1598	1632	1534	1488	1501	1550,60	62,30	4,02	4,62
Teilnehmer 5	1110	1130	1002	1061	1131	1086,80	55,26	5,08	0,74
Teilnehmer 6	946	955	995	989	1050	987,00	41,05	4,16	-0,11
Teilnehmer 7	1170	1165	1048	1118	1264	1153,00	79,06	6,86	1,29
Teilnehmer 8	867	857	968	964	892	909,60	53,06	5,83	-0,82
Teilnehmer 9	919	866	982	990	877	926,80	57,62	6,22	-0,66
Teilnehmer 11	990	860	780	880	940	890,00	80,00	8,99	-1,00
Teilnehmer 12	1020	1100	1100	960	1000	1036,00	62,29	6,01	0,31
Referenzlabor 1	280	300	250	250		270,00	24,49	9,07	0,49
Referenzlabor 2	228	211	168			202,33	30,92	15,28	-0,79
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore	7		2						
Anzahl Analysenwerte	35		7						
Mittelwert aller Einzelwerte	998		241						
Standardabw. aller Einzelwerte	108,43		43,90						
Varkoeff. aller Einzelwerte	10,86		18,21						
VR in %	11,33		22,02						
VI in %	6,27		11,31						
oberer Toleranzwert	1.237		360,11						
unterer Toleranzwert	783		144						

ANO-1-F: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	250	267	252	244	254	253,40	8,47	3,34	-1,85
Teilnehmer 5	430	461	424	478	453	449,20	22,29	4,96	-0,46
Teilnehmer 6	561	467	576	560	627	558,20	57,83	10,36	0,23
Teilnehmer 7	365	323	377	353	341	351,80	20,96	5,96	-1,15
Teilnehmer 8	635	643	667	634	627	641,20	15,50	2,42	0,67
Teilnehmer 9	640	667	690	701	724	684,40	32,21	4,71	0,89
Teilnehmer 11	620	*900	670	700	680	667,50	34,03	5,10	0,80
Teilnehmer 12	570	480	570	490	580	538,00	48,68	9,05	0,13
Referenzlabor 1	280	300	310	330		305,00	20,82	6,83	0,26
Referenzlabor 2	296	288	302			295,33	7,02	2,38	-0,36

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	39	7
Mittelwert aller Einzelwerte	514	301
Standardabw. aller Einzelwerte	150,5	16,12
Varkoeff. aller Einzelwerte	29,27	5,36
VR in %	30,82	5,20
VI in %	6,58	5,56
oberer Toleranzwert	896	333
unterer Toleranzwert	233	270

ANO-1-F: Kupfer

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	235	248	232	232	246	239	7,8	3,27	0,99
Teilnehmer 5	207	166	132	215	152	174	35,6	20,44	-0,48
Teilnehmer 6	199	223	211	213	258	221	22,5	10,18	0,61
Teilnehmer 7	173	177	176	197	187	182	9,9	5,44	-0,28
Teilnehmer 8	185	187	194	202	189	191	6,8	3,56	-0,03
Teilnehmer 9	190	173	176	176	182	179	6,8	3,77	-0,35
Teilnehmer 11	150	230	230	260	250	224	43,4	19,36	0,67
Teilnehmer 12	190	130	110	100	120	130	35,4	27,20	-1,64
Referenzlabor 1	260	200	260	250		243	28,7	11,84	-0,48
Referenzlabor 2	236	226	233	233		232	4,2	1,83	0,61

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	40	8
Mittelwert aller Einzelwerte	193	237
Standardabw. aller Einzelwerte	40,13	19,82
Varkoeff. aller Einzelwerte	20,84	8,35
VR in %	21,5	8,1
VI in %	13,2	8,7
oberer Toleranzwert	286	277
unterer Toleranzwert	116	200

ANO-1-F: Nickel

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	399	423	378	418	386	401	19,6	4,9	-1,32
Teilnehmer 5	1036	929	873	1001	1088	985	85,4	8,7	0,80
Teilnehmer 6	1022	1103	1216	1171	1227	1148	85,6	7,5	1,34
Teilnehmer 7	485	466	500	490	468	482	14,6	3,0	-1,01
Teilnehmer 8	693	691	705	683	668	688	13,7	2,0	-0,21
Teilnehmer 9	699	674	659	670	622	665	28,0	4,2	-0,30
Teilnehmer 11	700	910	730	920	810	814	100,6	12,4	0,23
Teilnehmer 12	760	710	780	790	790	766	33,6	4,4	0,07
Referenzlabor 1	530	580	600	620		583	38,6	6,6	-0,57
Referenzlabor 2	711	699	633			681	42,0	6,2	0,69
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8		2						
Anzahl Analysenwerte	40		7						
Mittelwert aller Einzelwerte	744		625						
Standardabw. aller Einzelwerte	239		64						
Varkoeff. aller Einzelwerte	32,1		10,3						
VR in %	33,79		12,38						
VI in %	7,88		6,40						
oberer Toleranzwert	1.349		788						
unterer Toleranzwert	297		477						

ANO-1-F: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	699	699	709	680	681	694	12,6	1,8	-13,66
Teilnehmer 5	1394	1482	1331	1383	1435	1405	56,8	4,0	2,17
Teilnehmer 6	1664	1680	1821	1752	1694	1722	64,4	3,7	9,17
Teilnehmer 7	1154	1132	1178	1165	1202	1166	26,2	2,2	-3,13
Teilnehmer 8	1317	1343	1322	1292	1297	1314	20,5	1,6	0,17
Teilnehmer 9	1317	1344	1311	1287	1249	1302	35,7	2,7	-0,11
Teilnehmer 11	1220	1410	1250	1300	1390	1314	83,8	6,4	0,17
Teilnehmer 12	1330	1330	1260	1280	1280	1296	32,1	2,5	-0,23
Referenzlabor 1	890	990	1100	850		958	111,8	11,7	-0,54
Referenzlabor 2	1116	1132	1116			1121	9,2	0,8	1,25
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore	4		2						
Anzahl Analysenwerte	20		7						
Mittelwert aller Einzelwerte	1306		1028						
Standardabw. aller Einzelwerte	46		118						
Varkoeff. aller Einzelwerte	3,5		11,5						
VR in %	3,45		13,33						
VI in %	3,78		8,44						
oberer Toleranzwert	1.397		1.3167						
unterer Toleranzwert	1.217		766						

ANO-1-FH: Blei

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	1488	1487	1353	1323	1342	1399	81,9	5,9	4,56
Teilnehmer 5	926	953	966	938	*824	946	17,4	1,8	0,15
Teilnehmer 6	1009	950	1044	909	869	956	71,4	7,5	0,25
Teilnehmer 7	1123	927	1131	1094	1063	1068	83,0	7,8	1,34
Teilnehmer 8	879	859	789	883	928	868	50,7	5,8	-0,68
Teilnehmer 9	868	860	790	854	903	855	41,0	4,8	-0,81
Teilnehmer 11	830	770	940	850	900	858	65,3	7,6	-0,78
Teilnehmer 12	1010	1010	870	1060	880	966	85,6	8,9	0,35
Referenzlabor 1	260	250	220	260		248	18,9	7,6	0,49
Referenzlabor 2	226	182	194			201	22,7	11,3	-0,77
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			7						
Anzahl Analysenwerte			34						
Mittelwert aller Einzelwerte			930						
Standardabw. aller Einzelwerte			94						
Varkoeff. aller Einzelwerte			10,1						
VR in %			10,4						
VI in %			6,9						
oberer Toleranzwert			1136						
unterer Toleranzwert			745						

ANO-1-FH: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	233	205	228	209	156	206	30,5	14,8	-3,90
Teilnehmer 5	415	530	540	538	490	506	60,7	12,0	-0,07
Teilnehmer 6	438	509	524	395	444	462	53,5	11,6	-0,63
Teilnehmer 7	362	464	366	386	383	392	41,5	10,6	-1,52
Teilnehmer 8	542	522	525	500	513	520	15,5	3,0	0,10
Teilnehmer 9	551	528	531	522	526	532	11,3	2,1	0,23
Teilnehmer 11	550	550	710	610	720	628	83,2	13,2	1,30
Teilnehmer 12	570	480	460	560	620	538	66,5	12,4	0,30
Referenzlabor 1	290	290	280	310		293	12,6	4,3	0,29
Referenzlabor 2	294	300	237			277	34,8	12,6	-0,39
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			7						
Anzahl Analysenwerte			34						
Mittelwert aller Einzelwerte			511						
Standardabw. aller Einzelwerte			84						
Varkoeff. aller Einzelwerte			16,5						
VR in %			16,3						
VI in %			10,4						
oberer Toleranzwert			691						
unterer Toleranzwert			355						

ANO-1-FH: Kupfer

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	146	159	175	152	163	159	11,1	7,0	-0,26
Teilnehmer 5	147	38	114	133	106	108	42,1	39,1	-1,35
Teilnehmer 6	202	171	206	182	170	186	17,0	9,1	0,23
Teilnehmer 7	192	180	187	182	176	183	6,2	3,4	0,19
Teilnehmer 8	228	180	165	160	174	181	27,2	15,0	0,16
Teilnehmer 9	217	184	161	163	174	180	22,8	12,7	0,13
Teilnehmer 11	260	260	210	300	280	262	33,5	12,8	1,41
Teilnehmer 12	95	105	125	125	110	112	13,0	11,6	-1,26
Referenzlabor 1	190	240	190	210		208	23,6	11,4	-0,45
Referenzlabor 2	243	254	209			235	23,5	10,0	0,54

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	40	7
Mittelwert aller Einzelwerte	171	219
Standardabw. aller Einzelwerte	51,0	26,2
Varkoeff. aller Einzelwerte	29,8	11,9
VR in %	31,0	12,7
VI in %	14,2	10,7
oberer Toleranzwert	300	278
unterer Toleranzwert	77	166

ANO-1-FH: Nickel

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	333	349	332	337	378	346	19,2	5,6	-1,73
Teilnehmer 5	690	781	736	700	745	730	36,6	5,0	0,39
Teilnehmer 6	994	856	1027	886	1036	960	83,2	8,7	1,39
Teilnehmer 7	494	551	501	519	508	515	22,3	4,3	-0,74
Teilnehmer 8	589	577	576	551	589	576	15,5	2,7	-0,38
Teilnehmer 9	551	544	546	536	557	547	7,9	1,4	-0,55
Teilnehmer 11	740	860	640	710	850	760	94,1	12,4	0,52
Teilnehmer 12	660	750	630	680	720	688	47,6	6,9	0,21
Referenzlabor 1	630	580	550	630		598	39,5	6,6	-0,40
Referenzlabor 2	689	600	629			639	45,4	7,1	0,50

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	40	7
Mittelwert aller Einzelwerte	640	615
Standardabw. aller Einzelwerte	182,1	44,3
Varkoeff. aller Einzelwerte	28,4	7,2
VR in %	29,9	7,5
VI in %	7,9	6,8
oberer Toleranzwert	1101	711
unterer Toleranzwert	300	526

ANO-1-FH: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	524	529	532	*500	523	527	4,2	0,8	-3,57
Teilnehmer 5	1068	1089	1038	1081	1073	1070	19,5	1,8	0,41
Teilnehmer 6	1266	1064	1271	1080	1165	1169	98,5	8,4	1,07
Teilnehmer 7	1283	1020	1111	1238	1128	1156	105,1	9,1	0,98
Teilnehmer 8	957	963	882	838	867	901	55,8	6,2	-0,80
Teilnehmer 9	936	929	861	828	856	882	47,8	5,4	-0,94
Teilnehmer 11	910	1100	930	950	1120	1002	99,8	10,0	-0,05
Teilnehmer 12	900	860	940	860	860	884	35,8	4,0	-0,93
Referenzlabor 1	870	910	790	750		830	73,0	8,8	-0,63
Referenzlabor 2	1110	1108	1039			1086	40,4	3,7	0,69
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			7						
Anzahl Analysenwerte			35						
Mittelwert aller Einzelwerte			1009						
Standardabw. aller Einzelwerte			135,3						
Varkoeff. aller Einzelwerte			13,4						
VR in %			14,0						
VI in %			7,3						
oberer Toleranzwert			1308						
unterer Toleranzwert			739						

ANO-1-G: Blei

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	858	946	951	867	924	909	43,9	4,8	5,47
Teilnehmer 5	597	563	543	570	544	563	22,2	3,9	0,67
Teilnehmer 6	539	557	578	614	567	571	28,0	4,9	0,71
Teilnehmer 7	610	653	589	599	574	605	29,9	4,9	1,19
Teilnehmer 8	481	565	440	459	458	481	49,4	10,3	-0,62
Teilnehmer 9	442	497	445	424	437	449	28,0	6,2	-1,12
Teilnehmer 11	450	490	490	510	560	500	40,0	8,0	-0,32
Teilnehmer 12	440	430	530	520	480	480	45,3	9,4	-0,63
Referenzlabor 1	151	276	180	200		202	53,4	26,5	0,30
Referenzlabor 2	217	174	171			187	25,7	13,7	-0,44
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			7						
Anzahl Analysenwerte			34						
Mittelwert aller Einzelwerte			521						
Standardabw. aller Einzelwerte			64,5						
Varkoeff. aller Einzelwerte			12,4						
VR in %			12,9						
VI in %			7,0						
oberer Toleranzwert			663						
unterer Toleranzwert			392						

ANO-1-G: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	123	127	122	118	124	123	3,27	2,66	-1,82
Teilnehmer 5	320	420	363	421	334	372	47,3	12,7	0,51
Teilnehmer 6	211	217	200	168	213	202	19,9	9,9	-1,01
Teilnehmer 7	245	222	247	234	236	237	10,0	4,2	-0,65
Teilnehmer 8	226	337	322	333	331	310	47,2	15,2	0,07
Teilnehmer 9	363	356	331	330	367	349	17,7	5,1	0,35
Teilnehmer 11	530	440	420	510	400	460	57,0	12,4	1,14
Teilnehmer 12	290	350	400	350	330	344	39,7	11,6	0,31
Referenzlabor 1	120	140	170	140		143	20,6	14,5	0,15
Referenzlabor 2	154	125	130			136	15,5	11,4	-0,23

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	40	7
Mittelwert aller Einzelwerte	300	140
Standardabw. aller Einzelwerte	106,4	17,4
Varkoeff. aller Einzelwerte	35,5	12,5
VR in %	37,3	11,7
VI in %	11,9	13,4
oberer Toleranzwert	582	174
unterer Toleranzwert	106	109

ANO-1-G: Kupfer

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	180	189	172	189	161	178	11,9	6,7	0,02
Teilnehmer 5	143	161	113	151	125	139	19,5	14,0	-1,18
Teilnehmer 6	218	191	201	261	215	217	26,8	12,3	1,02
Teilnehmer 7	189	192	191	197	162	186	13,8	7,4	0,22
Teilnehmer 8	200	207	149	185	171	182	23,3	12,8	0,13
Teilnehmer 9	177	225	152	150	169	175	30,4	17,4	-0,09
Teilnehmer 11	*350	200	240	180	220	210	25,8	12,3	0,84
Teilnehmer 12	120	*460	130	150	120	130	14,1	10,9	-1,44
Referenzlabor 1	160	270	200	170		200	49,7	24,8	0,00
Referenzlabor 2	219	172	210			200	24,9	12,5	0,01

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	38	7
Mittelwert aller Einzelwerte	178	200
Standardabw. aller Einzelwerte	34,3	38,0
Varkoeff. aller Einzelwerte	19,3	19,0
VR in %	19,9	17,5
VI in %	12,2	20,8
oberer Toleranzwert	255	274
unterer Toleranzwert	111	133

ANO-1-G: Nickel

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	263	218	265	217	251	243	23,7	9,8	-1,15
<u>Teilnehmer 5</u>	<u>445</u>	<u>481</u>	<u>594</u>	<u>572</u>	<u>428</u>	<u>504</u>	<u>75,0</u>	<u>14,9</u>	<u>0,96</u>
Teilnehmer 6	588	548	590	558	595	576	21,3	3,7	1,46
Teilnehmer 7	272	283	284	273	280	278	5,6	2,0	-0,81
Teilnehmer 8	361	360	349	363	354	357	5,8	1,6	-0,07
Teilnehmer 9	331	343	342	331	352	340	8,9	2,6	-0,23
Teilnehmer 11	530	590	530	460	430	508	63,4	12,5	0,99
Teilnehmer 12	380	390	400	400	400	394	8,9	2,3	0,20
Referenzlabor 1	280	300	370	320		318	38,6	12,2	-0,45
Referenzlabor 2	389	345	342			359	26,3	7,3	0,54

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	6	2
Anzahl Analysenwerte	30	7
Mittelwert aller Einzelwerte	365	335
Standardabw. aller Einzelwerte	109,4	38,2
Varkoeff. aller Einzelwerte	30,0	11,4
VR in %	32,9	12,2
VI in %	8,1	10,2
oberer Toleranzwert	653	422
unterer Toleranzwert	152	257

ANO-1-G: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	448	433	454	489	444	454	21,2	4,7	-1,88
Teilnehmer 5	1030	954	972	820	940	943	76,9	8,2	0,29
Teilnehmer 6	949	920	961	982	1060	974	52,8	5,4	0,40
Teilnehmer 7	1340	1284	1293	1329	1063	1262	113,6	9,0	1,56
Teilnehmer 8	783	773	743	792	754	769	20,3	2,6	-0,41
Teilnehmer 9	735	719	779	727	736	739	23,3	3,2	-0,60
Teilnehmer 11	860	960	810	980	820	886	79,2	8,9	0,10
Teilnehmer 12	830	910	870	700	970	856	101,4	11,8	-0,01
Referenzlabor 1	890	930	970	1100		973	91,1	9,4	-0,58
Referenzlabor 2	1212	1246	1090			1183	82,0	6,9	0,67

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	38	7
Mittelwert aller Einzelwerte	857	1063
Standardabw. aller Einzelwerte	230,2	137,9
Varkoeff. aller Einzelwerte	26,9	13,0
VR in %	28,3	15,6
VI in %	7,0	8,2
oberer Toleranzwert	1440	1421
unterer Toleranzwert	427	753

ANO-1-GH: Blei

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	888,00	805,00	778,00	813,00	757,00	808,20	49,8	6,2	4,99
Teilnehmer 5	469,00	505,00	490,00	476,00	*616,00	485	15,9	3,3	0,19
Teilnehmer 6	507,00	588,00	565,00	505,00	445,00	522	56,2	10,8	0,74
Teilnehmer 7	612,00	576,00	539,00	*781,00	569,00	574	30,0	5,2	1,51
Teilnehmer 8	458,00	459,00	414,00	430,00	502,00	453	33,6	7,4	-0,32
Teilnehmer 9	451,00	400,00	400,00	405,00	451,00	421	27,1	6,4	-0,83
Teilnehmer 11	480,00	470,00	470,00	410,00	410,00	448	34,9	7,8	-0,40
Teilnehmer 12	500,00	390,00	435,00	410,00	390,00	425	45,8	10,8	-0,77
Referenzlabor 1	160,00	170,00	180,00	210,00		180	21,6	12,0	-0,38
Referenzlabor 2	214,00	196,00				205	12,7	6,2	0,65
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			7		2				
Anzahl Analysenwerte			33		6				
Mittelwert aller Einzelwerte			472		188				
Standardabw. aller Einzelwerte			61,3		21,9				
Varkoeff. aller Einzelwerte			13,0		11,6				
VR in %			13,5		12,5				
VI in %			8,0		10,5				
oberer Toleranzwert			607		240				
unterer Toleranzwert			350		144				

ANO-1-GH: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	93	106	118	103	100	104	9,2	8,8	-2,94
Teilnehmer 5	331	307	358	343	327	333	19,0	5,7	0,37
Teilnehmer 6	290	275	276	290	308	288	13,4	4,7	-0,24
Teilnehmer 7	243	261	252	247	244	249	7,4	3,0	-0,81
Teilnehmer 8	271	268	269	264	266	268	2,7	1,0	-0,54
Teilnehmer 9	316	327	289	275	296	301	20,9	6,9	-0,05
Teilnehmer 11	460	*620	480	480	510	483	20,6	4,3	2,27
Teilnehmer 12	230	250	240	260	240	244	11,4	4,7	-0,88
Referenzlabor 1	130	160	170	170		158	18,9	12,0	0,25
Referenzlabor 2	141	151				146	7,1	4,8	-0,50
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			7		2				
Anzahl Analysenwerte			34		6				
Mittelwert aller Einzelwerte			304		154				
Standardabw. aller Einzelwerte			73,6		16,1				
Varkoeff. aller Einzelwerte			24,2		10,5				
VR in %			23,8		10,1				
VI in %			5,0		10,9				
oberer Toleranzwert			461		185				
unterer Toleranzwert			168		122				

ANO-1-GH: Kupfer

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	131	204	180	161	171	169	26,7	15,8	0,10
Teilnehmer 5	112	152	131	155	121	134	18,9	14,1	-0,85
Teilnehmer 6	232	280	202	213	246	235	30,5	13,0	1,44
Teilnehmer 7	184	170	164	187	178	177	9,6	5,4	0,25
Teilnehmer 8	164	146	168	160	172	162	10,0	6,2	-0,07
Teilnehmer 9	156	143	162	168	149	156	10,0	6,4	-0,25
<u>Teilnehmer 11</u>	<u>500</u>	<u>300</u>	<u>170</u>	<u>190</u>	<u>190</u>	<u>270</u>	<u>138,4</u>	<u>51,3</u>	<u>2,17</u>
Teilnehmer 12	120	130	130	100	120	120	12,2	10,2	-1,25
Referenzlabor 1	130	190	260	400		245	116,2	47,4	0,00
Referenzlabor 2	233	256				245	16,3	6,7	0,00

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	7	2
Anzahl Analysenwerte	35	6
Mittelwert aller Einzelwerte	165	245
Standardabw. aller Einzelwerte	38,4	90,3
Varkoeff. aller Einzelwerte	23,3	36,9
VR in %	24,5	32,6
VI in %	11,3	41,2
oberer Toleranzwert	262	413
unterer Toleranzwert	93	93

ANO-1-GH: Nickel

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	225	152	232	157	211	195	38,1	19,5	-1,50
Teilnehmer 5	298	398	372	460	354	376	59,4	15,8	0,72
<u>Teilnehmer 6</u>	<u>555</u>	<u>583</u>	<u>237</u>	<u>286</u>	<u>562</u>	<u>445</u>	<u>168,4</u>	<u>37,9</u>	<u>1,41</u>
Teilnehmer 7	272	284	272	271	271	274	5,6	2,0	-0,43
Teilnehmer 8	304	293	300	292	295	297	5,1	1,7	-0,11
Teilnehmer 9	292	285	280	276	290	285	6,7	2,4	-0,28
Teilnehmer 11	410	330	470	470	450	426	59,0	13,8	1,22
Teilnehmer 12	320	230	290	260	310	282	37,0	13,1	-0,32
Referenzlabor 1	290	320	330	360		325	28,9	8,9	-0,42
Referenzlabor 2	372	376				374	2,8	0,8	0,79

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	7	2
Anzahl Analysenwerte	35	6
Mittelwert aller Einzelwerte	305	341
Standardabw. aller Einzelwerte	78,3	33,8
Varkoeff. aller Einzelwerte	25,7	9,9
VR in %	26,9	11,7
VI in %	12,4	7,3
oberer Toleranzwert	503	424
unterer Toleranzwert	159	264

ANO-1-GH: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	439	449	432	462	465	446	14,3	3,2	-1,61
Teilnehmer 5	933	885	846	915	1017	919	63,8	6,9	0,32
Teilnehmer 6	1076	1220	1117	1172	1014	1120	80,4	7,2	1,07
Teilnehmer 7	1276	1144	1206	1223	*1554	1212	54,4	4,5	1,42
Teilnehmer 8	736	710	678	684	761	714	35,0	4,9	-0,50
Teilnehmer 9	698	671	623	698	733	685	40,9	6,0	-0,62
Teilnehmer 11	1060	820	890	1000	870	928	98,8	10,7	0,35
Teilnehmer 12	620	620	685	660	660	649	28,4	4,4	-0,77
Referenzlabor 1	1000	790	800	810		850	100,3	11,8	-0,50
Referenzlabor 2	1189	1276				1233	61,5	5,0	0,81

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	38	6
Mittelwert aller Einzelwerte	834	978
Standardabw. aller Einzelwerte	239,5	214,0
Varkoeff. aller Einzelwerte	28,7	21,9
VR in %	30,2	28,7
VI in %	7,1	9,4
oberer Toleranzwert	1367	1606
unterer Toleranzwert	353	463

ANO-2-F: Blei

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	361	332	327	346	334	340	13,7	4,0	2,89
Teilnehmer 5	199	241	201	273	253	233	32,6	14,0	0,11
Teilnehmer 6	262	226	209	259	219	235	24,1	10,2	0,15
Teilnehmer 7	274	270	281	258	260	269	9,6	3,6	1,03
Teilnehmer 8	217	231	203	201	239	218	16,8	7,7	-0,32
Teilnehmer 9	214	233	226	217	253	229	15,6	6,8	-0,01
Teilnehmer 11	150	170	190	170	200	176	19,5	11,1	-1,53
Teilnehmer 12	260	240	310	200	210	244	43,9	18,0	0,39
Referenzlabor 1	*150	77	75	71		74	3,1	4,1	-0,68
Referenzlabor 2	86	95	82			88	6,7	7,6	0,61

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	7	2
Anzahl Analysenwerte	35	6
Mittelwert aller Einzelwerte	229	81
Standardabw. aller Einzelwerte	35,2	8,6
Varkoeff. aller Einzelwerte	15,4	10,7
VR in %	15,8	12,8
VI in %	11,1	6,4
oberer Toleranzwert	306	103
unterer Toleranzwert	160	61

ANO-2-F: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	90	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 5	134	116	72	82	119	105	26,3	25,2	-1,70
Teilnehmer 6	200	179	171	192	164	181	14,8	8,2	0,24
Teilnehmer 7	113	113	117	113	108	113	3,2	2,8	-1,49
Teilnehmer 8	182	179	190	183	183	183	4,0	2,2	0,29
Teilnehmer 9	205	204	188	202	213	202	9,1	4,5	0,69
<u>Teilnehmer 11</u>		<u>380</u>	<u>290</u>	<u>290</u>	<u>220</u>	<u>295</u>	<u>65,6</u>	<u>22,2</u>	<u>2,67</u>
Teilnehmer 12	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Referenzlabor 1	85	80	87	89		85	3,9	4,5	-0,36
Referenzlabor 2	82	87	120			96	20,6	21,4	0,44

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	4	2
Anzahl Analysenwerte	20	7
Mittelwert aller Einzelwerte	170	90
Standardabw. aller Einzelwerte	35,9	13,6
Varkoeff. aller Einzelwerte	21,1	15,1
VR in %	24,6	15,3
VI in %	9,4	14,9
oberer Toleranzwert	264	119
unterer Toleranzwert	93	64

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

ANO-2-F: Kupfer

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	49	70	68	62	46	59	11,0	18,6	-0,90
Teilnehmer 5	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 6	76	87	88	92	88	86	6,0	7,0	1,09
Teilnehmer 7	61	58	*51	60	58	59	1,5	2,5	-0,88
Teilnehmer 8	70	71	72	73	*92	72	1,3	1,8	0,10
Teilnehmer 9	72	62	76	64	87	72	10,1	13,9	0,15
Teilnehmer 11	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 12	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Referenzlabor 1	84	74	91	79		82	7,3	8,9	-0,14
Referenzlabor 2	87	83	81			84	3,1	3,7	0,18

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	5	2
Anzahl Analysenwerte	23	7
Mittelwert aller Einzelwerte	70	83
Standardabw. aller Einzelwerte	12,5	5,5
Varkoeff. aller Einzelwerte	17,9	6,6
VR in %	19,0	6,2
VI in %	10,9	7,2
oberer Toleranzwert	100	93
unterer Toleranzwert	46	73

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

ANO-2-F: Nickel

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	153	102	131	97	93	115	25,9	22,5	-1,17
Teilnehmer 5	370	291	325	321	359	333	31,7	9,5	0,92
Teilnehmer 6	362	336	334	303	329	333	21,0	6,3	0,92
Teilnehmer 7	119	115	121	121	119	119	2,4	2,1	-1,12
Teilnehmer 8	160	173	180	173	169	171	7,3	4,3	-0,46
Teilnehmer 9	170	171	*178	172	172	171	1,0	0,6	-0,46
Teilnehmer 11	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 12	200	230	210	160	205	201	25,6	12,7	-0,08
Referenzlabor 1	165	143	150	170		157	12,6	8,0	-0,59
Referenzlabor 2	185	182	195			187	6,8	3,6	0,71

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	7	2
Anzahl Analysenwerte	34	7
Mittelwert aller Einzelwerte	207	170
Standardabw. aller Einzelwerte	89,2	18,9
Varkoeff. aller Einzelwerte	43,1	11,1
VR in %	49,8	13,7
VI in %	9,8	6,3
oberer Toleranzwert	480	219
unterer Toleranzwert	49	126

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

ANO-2-F: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	243	238	237	257	233	242	9,3	3,9	-1,63
Teilnehmer 5	389	327	313	339	399	353	38,4	10,9	-0,42
Teilnehmer 6	609	540	577	602	596	585	27,7	4,7	1,60
Teilnehmer 7	316	329	326	321	343	327	10,2	3,1	-0,70
Teilnehmer 8	405	431	424	400	433	419	15,2	3,6	0,22
Teilnehmer 9	388	433	386	400	402	402	18,8	4,7	0,08
Teilnehmer 11	390	430	430	360	430	408	31,9	7,8	0,13
Teilnehmer 12	410	405	430	350	410	401	30,1	7,5	0,07
Referenzlabor 1	310	320	300	310		310	8,2	2,6	-0,64
Referenzlabor 2	373	370	375	388		377	7,9	2,1	0,75

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	40	7
Mittelwert aller Einzelwerte	392	337
Standardabw. aller Einzelwerte	95,1	34,0
Varkoeff. aller Einzelwerte	24,3	10,1
VR in %	26,3	13,3
VI in %	6,3	1,9
oberer Toleranzwert	634	433
unterer Toleranzwert	207	253

ANO-2-FH: Blei

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	344	374	407	359	383	373	23,9	6,4	4,69
Teilnehmer 5	207	217	174	185	228	202	22,4	11,1	0,01
Teilnehmer 6	205	183	188	180	182	188	10,2	5,4	-0,44
Teilnehmer 7	282	227	252	236	224	244	23,8	9,7	1,16
Teilnehmer 8	204	242	162	163	204	195	33,5	17,2	-0,21
Teilnehmer 9	205	253	177	161	184	196	35,6	18,1	-0,18
Teilnehmer 11	130	170	180	160	210	170	29,2	17,1	-0,97
Teilnehmer 12	186	181	253	230	245	219	33,5	15,3	0,47
Referenzlabor 1	77	76	74	85		78	4,8	6,2	-0,45
Referenzlabor 2	108	88				98	14,1	14,4	0,81
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			7	2					
Anzahl Analysenwerte			35	6					
Mittelwert aller Einzelwerte			202	85					
Standardabw. aller Einzelwerte			33,9	12,7					
Varkoeff. aller Einzelwerte			16,8	15,0					
VR in %			17,1	18,4					
VI in %			13,9	9,7					
oberer Toleranzwert			275	118					
unterer Toleranzwert			136	55					

ANO-2-FH: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 5	198	242	120	234	266	212	56,9	26,8	5,09
Teilnehmer 6	125	131	125	105	143	126	13,8	10,9	-0,63
Teilnehmer 7	134	125	124	128	126	127	4,0	3,1	-0,50
Teilnehmer 8	133	125	139	131	127	131	5,5	4,2	-0,22
Teilnehmer 9	151	142	156	149	156	151	5,8	3,8	1,11
Teilnehmer 11	320	310	320	310	300	312	8,4	2,7	11,59
Teilnehmer 12	135	140	155	150	162	148	11,0	7,4	0,90
Referenzlabor 1	84	*280	79	86		83	3,6	4,3	0,46
Referenzlabor 2	79	75				77	2,8	3,7	-0,76
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore			5	2					
Anzahl Analysenwerte			20	5					
Mittelwert aller Einzelwerte			134	81					
Standardabw. aller Einzelwerte			12,7	4,4					
Varkoeff. aller Einzelwerte			9,5	5,5					
VR in %			10,9	6,2					
VI in %			7,4	4,2					
oberer Toleranzwert			166	91					
unterer Toleranzwert			107	71					

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

ANO-2-FH: Kupfer

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	50	71		62	78	65	12,09	18,53	0,08
Teilnehmer 5	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 6	89	67	66	74	62	72	10,6	14,9	0,93
Teilnehmer 7	66	55	57	61	61	60	4,2	7,1	-0,76
Teilnehmer 8	66	66	68	60	61	64	3,5	5,4	-0,08
Teilnehmer 9	61	66	63	61	61	62	2,2	3,5	-0,37
Teilnehmer 11	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 12	40	35	50	40	47	42	6,0	14,2	-3,64
Referenzlabor 1	80	86	71	71		77	7,3	9,5	-0,38
Referenzlabor 2	109	80				95	20,5	21,7	0,73

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	5	2
Anzahl Analysenwerte	24	6
Mittelwert aller Einzelwerte	65	83
Standardabw. aller Einzelwerte	7,8	14,1
Varkoeff. aller Einzelwerte	12,1	17,0
VR in %	10,3	18,9
VI in %	8,6	14,6
oberer Toleranzwert	80	115
unterer Toleranzwert	52	52

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

ANO-2-FH: Nickel

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
<u>Teilnehmer 5</u>	<u>138</u>	<u>82</u>	<u>143</u>	<u>106</u>	<u>147</u>	<u>123</u>	<u>28,2</u>	<u>22,9</u>	<u>-1,28</u>
Teilnehmer 6	261	195	201	212	226	219	26,3	12,0	3,13
Teilnehmer 7	137	130	125	128	140	132	6,3	4,8	-0,67
Teilnehmer 8	153	146	151	146	143	148	4,1	2,8	0,25
Teilnehmer 9	152	144	150	148	140	147	4,8	3,3	0,21
Teilnehmer 11	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 12	128	150	140	143	137	140	8,1	5,8	-0,14
Referenzlabor 1	160	*250	150	170		160	10,0	6,3	-0,53
Referenzlabor 2	185	175				180	7,1	3,9	0,72

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	4	2
Anzahl Analysenwerte	20	5
Mittelwert aller Einzelwerte	142	168
Standardabw. aller Einzelwerte	8,5	13,5
Varkoeff. aller Einzelwerte	6,0	8,0
VR in %	13,2	9,4
VI in %	4,2	5,4
oberer Toleranzwert	191	201
unterer Toleranzwert	113	138

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

ANO-2-FH: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	250	258	266	249	265	258	8,0	3,1	-2,08
Teilnehmer 5	442	472	521	503	508	489	31,9	6,5	0,73
Teilnehmer 6	535	536	501	487	495	511	23,1	4,5	0,95
Teilnehmer 7	*436	387	383	385	393	387	4,3	1,1	-0,38
Teilnehmer 8	408	*1790	428	410	432	420	12,3	2,9	0,03
Teilnehmer 9	399	*1560	420	397	403	405	10,5	2,6	-0,15
Teilnehmer 11	470	540	420	470	410	462	51,7	11,2	0,46
Teilnehmer 12	400	360	450	390	395	391	39,4	10,1	-0,33
Referenzlabor 1	360	360	*470	370		363	5,8	1,6	-0,60
Referenzlabor 2	446	438				442	5,7	1,3	0,79

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	37	5
Mittelwert aller Einzelwerte	416	395
Standardabw. aller Einzelwerte	81,5	43,4
Varkoeff. aller Einzelwerte	19,6	11,0
VR in %	20,4	14,1
VI in %	6,9	1,5
oberer Toleranzwert	615	514
unterer Toleranzwert	264	289

ANO-2-G: Blei

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	153	183	139	156	179	162	18,5	11,4	3,63
Teilnehmer 5	92	98	114	110	122	107	12,1	11,3	0,09
Teilnehmer 6	152	124	116	111	99	120	19,9	16,5	0,94
Teilnehmer 7	118	117	116	*124	116	117	1,0	0,8	0,70
Teilnehmer 8	107	97	97	99	95	99	4,7	4,7	-0,49
Teilnehmer 9	103	99	94	93	99	98	4,1	4,2	-0,59
Teilnehmer 11	86	80	110	80	110	93	15,5	16,7	-0,91
Teilnehmer 12	101	109	96	115	125	109	11,5	10,5	0,21
Referenzlabor 1	80	83	82	*100		82	1,5	1,9	-0,43
Referenzlabor 2	102	81				92	14,8	16,2	0,58

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	7	2
Anzahl Analysenwerte	34	5
Mittelwert aller Einzelwerte	106	86
Standardabw. aller Einzelwerte	14,3	9,2
Varkoeff. aller Einzelwerte	13,5	10,8
VR in %	13,8	11,2
VI in %	11,2	10,1
oberer Toleranzwert	137	106
unterer Toleranzwert	78	67

ANO-2-G: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 5	132	127	*162	122	121	133	16,9	12,7	6,29
<u>Teilnehmer 6</u>	<u>14</u>	<u>32</u>	<u>23</u>	<u>36</u>	<u>18</u>	<u>25</u>	<u>9,3</u>	<u>37,7</u>	<u>-1,07</u>
Teilnehmer 7	38,6	39,9	34,7	38,7	34,9	37	2,4	6,4	-0,03
Teilnehmer 8	26	27	30	27	*77	37	22,2	59,3	-0,03
Teilnehmer 9	37	29	33	32	*62	39	13,4	34,7	0,05
Teilnehmer 11	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 12	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Referenzlabor 1	8,9	9,5	9,5	7,1		9	1,1	13,0	-0,20
Referenzlabor 2	10	8,6				9	1,0	10,6	0,36

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)	u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze
Anzahl RFA-Anwender / Labore	3	2	
Anzahl Analysenwerte	15	6	
Mittelwert aller Einzelwerte	38	9	
Standardabw. aller Einzelwerte	13,9	1,0	
Varkoeff. aller Einzelwerte	36,8	11,5	
VR in %	35,6	10,7	
VI in %	39,8	12,3	
oberer Toleranzwert	68	11	
unterer Toleranzwert	13	7	

ANO-2-G: Kupfer

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	46	59	52			52	6,5	12,4	-0,88
Teilnehmer 5	53	89	56	149	31	76	46,0	60,8	0,00
Teilnehmer 6	365	149	296	81	111	200	123,6	61,7	-3,30
Teilnehmer 7	59	62	58	61	62	61	1,4	2,3	-0,48
Teilnehmer 8	80	*99	80	76	78	84	10,3	12,3	0,47
Teilnehmer 9	78	*96	75	73	75	79	9,4	11,9	0,31
Teilnehmer 11	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 12	48	55	70	105	65	69	22,1	32,2	
Referenzlabor 1	66	74	69	*120		70	25,4	30,9	-0,56
Referenzlabor 2	92	85				89	4,9	5,6	0,81

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)	u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze
Anzahl RFA-Anwender / Labore	6	2	
Anzahl Analysenwerte	26	5	
Mittelwert aller Einzelwerte	71	77	
Standardabw. aller Einzelwerte	23,5	20,0	
Varkoeff. aller Einzelwerte	32,9	23,8	
VR in %	33,0	17,8	
VI in %	32,3	5,7	
oberer Toleranzwert	124	105	
unterer Toleranzwert	28	50	

ANO-2-G: Nickel

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 5	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
<u>Teilnehmer 6</u>	<u>28</u>	<u>32</u>	<u>43</u>	<u>28</u>	<u>47</u>	<u>36</u>	<u>8,8</u>	<u>24,9</u>	<u>2,25</u>
Teilnehmer 7	13,9	13,5	12,3	16,9	11,3	14	2,1	15,6	-1,31
Teilnehmer 8	20	24	20	21	21	21	1,6	7,8	0,28
Teilnehmer 9	24	27	19	21	22	23	3,0	13,5	0,60
Teilnehmer 11	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 12	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Referenzlabor 1	15	16	16	12		15	1,9	12,8	-0,34
Referenzlabor 2	17	16				17	0,7	4,3	0,61

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)	
Anzahl RFA-Anwender / Labore	3	2	u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze
Anzahl Analysenwerte	14	6	
Mittelwert aller Einzelwerte	19	15	
Standardabw. aller Einzelwerte	4,8	1,8	
Varkoeff. aller Einzelwerte	25,2	11,4	
VR in %	28,9	11,8	
VI in %	11,1	10,9	
oberer Toleranzwert	34	19	
unterer Toleranzwert	11	12	

ANO-2-G: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	137	135	128	154	126	136	11,1	8,1	-1,31
Teilnehmer 5	267	254	249	303	235	262	25,8	9,9	0,44
Teilnehmer 6	364	326	386	342	362	356	22,9	6,4	1,52
Teilnehmer 7	197	197	165	189	168	183	15,6	8,5	-0,60
Teilnehmer 8	211	219	214	223	209	215	5,8	2,7	-0,12
Teilnehmer 9	200	210	205	217	203	207	6,7	3,2	-0,24
Teilnehmer 11	170	230	210	200	180	198	23,9	12,1	-0,38
Teilnehmer 12	210	205	195	250	185	209	24,8	11,9	0,07
Referenzlabor 1	150	170	160	150		158	9,6	6,1	-0,39
Referenzlabor 2	180	163				172	12,0	7,0	0,68

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	40	6
Mittelwert aller Einzelwerte	223	162
Standardabw. aller Einzelwerte	66,8	11,7
Varkoeff. aller Einzelwerte	29,9	7,2
VR in %	33,2	7,9
VI in %	13,1	6,3
oberer Toleranzwert	397	190
unterer Toleranzwert	90	138

ANO-2-GH: Blei

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	140	147	139	140	154	144,00	6,4	4,5	1,70
Teilnehmer 5	103	100	92	87	88	94	7,2	7,6	-0,32
Teilnehmer 6	112	117	128	92	93	108	15,6	14,4	0,28
Teilnehmer 7	120	122	124	116	*368	121	3,4	2,8	0,76
Teilnehmer 8	89	99	98	93	88	93	5,0	5,4	-0,35
Teilnehmer 9	85	83	87	91	86	86	3,0	3,4	-0,66
Teilnehmer 11	84	65	65	61	78	71	9,9	14,0	-1,35
Teilnehmer 12	110	87	92	97	99	97	8,6	8,9	-0,19
Referenzlabor 1	75	76	85	79		79	5,5	7,0	-0,55
Referenzlabor 2	90	96				93	4,2	4,6	0,75
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8		2						
Anzahl Analysenwerte	39		5						
Mittelwert aller Einzelwerte	101		84						
Standardabw. aller Einzelwerte	22,7		9,0						
Varkoeff. aller Einzelwerte	22,4		10,7						
VR in %	23,5		12,9						
VI in %	8,2		6,1						
oberer Toleranzwert	152		107						
unterer Toleranzwert	56		64						

ANO-2-GH: Chrom

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 5	202	137	92	195	202	166	49,4	29,8	0,83
Teilnehmer 6	27	24	26	15	19	22	5,1	22,8	-0,78
Teilnehmer 7	42	41	43	42	42	42	0,7	1,7	-0,53
Teilnehmer 8	27	29	25	23	25	26	2,3	8,8	-0,73
Teilnehmer 9	39	38	38	32	38	37	2,8	7,6	-0,59
Teilnehmer 11	220	260	260	190	140	214	50,8	23,7	1,32
Teilnehmer 12	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Referenzlabor 1	9,5	10	*20	11		10	0,8	7,5	-0,23
Referenzlabor 2	10	11				11	0,7	6,7	0,31
	RFA (gesamt)		Labore (gesamt)						
Anzahl RFA-Anwender / Labore	6		2		u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze				
Anzahl Analysenwerte	30		5						
Mittelwert aller Einzelwerte	84		10						
Standardabw. aller Einzelwerte	81,8		0,7						
Varkoeff. aller Einzelwerte	96,8		6,5						
VR in %	103,4		6,0						
VI in %	34,4		7,2						
oberer Toleranzwert	269		12						
unterer Toleranzwert	0		9						

ANO-2-GH: Zink

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 2	148	142	134	136	153	143	8,0	5,6	-1,42
Teilnehmer 5	291	208	273	258	251	256	31,0	12,1	0,67
Teilnehmer 6	335	280	234	271	228	270	43,0	15,9	0,88
Teilnehmer 7	189	189	184	194	253	202	28,8	14,3	-0,22
Teilnehmer 8	209	211	214	195	204	207	7,4	3,6	-0,12
Teilnehmer 9	200	192	192	189	188	192	4,7	2,5	-0,42
Teilnehmer 11	310	190	190	220	230	228	49,2	21,6	0,24
Teilnehmer 12	175	159	168	181	172	171	8,2	4,8	-0,16
Referenzlabor 1	150	170	160	170		163	9,6	5,9	-0,43
Referenzlabor 2	179	178				179	0,7	0,4	0,76

	RFA (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl RFA-Anwender / Labore	8	2
Anzahl Analysenwerte	40	6
Mittelwert aller Einzelwerte	213	168
Standardabw. aller Einzelwerte	52,1	11,1
Varkoeff. aller Einzelwerte	24,5	6,6
VR in %	25,9	7,8
VI in %	18,8	4,9
oberer Toleranzwert	342	196
unterer Toleranzwert	114	143

Anhang 3: Meßdaten und statistische Kenndaten des Feldringversuches - Vor-Ort-Analyse von BTEX und LHKW in der Bodenluft mittels tragbarer Analysengeräte

BL 1: Toluol

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	4	3,9	3,9	3,6	3,7	3,82	0,16	4,30	1,50
Teilnehmer 2	1,7	1,6	1,5	1,7	1,8	1,66	0,11	6,87	-0,66
Teilnehmer 3	2,3	2,4	2,3	2,4	2,7	2,42	0,16	6,79	0,14
Teilnehmer 4	1,4	1	1,4	1,2	1,3	1,26	0,17	13,28	-1,09
Teilnehmer 10	2,33	2,14	2,18	2,17	2,18	2,20	0,07	3,39	-0,08
Teilnehmer 13	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Referenzlabor 1	1,8	1,7	2,1	2,2		1,95	0,24	12,21	-0,05
Referenzlabor 2	2,3	1,2	2,5			2,00	0,70	35,00	0,05
	Vor-Ort Labore (gesamt)								
Anzahl Vor-Ort / Labore	5 2								
Anzahl Analysenwerte	25 7								
Mittelwert aller Einzelwerte	2,27 1,97								
Standardabw. aller Einzelwerte	0,90 0,44								
Varkoeff. aller Einzelwerte	39,69 22,25								
VR in %	42,93 24,26								
VI in %	4,33 3,05								
oberer Toleranzwert	0,41 1,09								
unterer Toleranzwert	0,41 1,09								

BL 1: E-Benzol

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	2,4	2,4	2,3	1,9	2,1	2,22	0,22	9,77	-0,81
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.			
<u>Teilnehmer 3</u>	<u>3,9</u>	<u>2</u>	<u>3,1</u>	<u>2,9</u>	<u>2,3</u>	<u>2,84</u>	<u>0,74</u>	<u>26,07</u>	<u>0,14</u>
Teilnehmer 4	2,6	2,4	2,5	2	2,8	2,46	0,30	12,06	-0,42
Teilnehmer 10	3,44	3,48	3,48	3,52	3,48	3,48	0,03	0,81	0,91
Teilnehmer 13	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.			
Referenzlabor 1	2,1	1,8	2,4	2,8		2,28	0,43	18,78	-0,55
Referenzlabor 2	2,4	2,4	2,3	1,9	2,1	2,22	0,34	14,76	0,70
	Vor-Ort Labore (gesamt)								
Anzahl Vor-Ort / Labore	3 2								
Anzahl Analysenwerte	15 7								
Mittelwert aller Einzelwerte	3 3								
Standardabw. aller Einzelwerte	0,60 0,64								
Varkoeff. aller Einzelwerte	22,01 23,79								
VR in %	25,57 28,43								
VI in %	7,82 15,57								
oberer Toleranzwert	4,40 4,24								
unterer Toleranzwert	1,49 1,19								

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

BL 1: o-Xylol

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	4,7	4,4	4	3,3	3,8	4,04	0,54	13,40	0,10
Teilnehmer 2	1,2	1	1	1,2	1,3	1,14	0,13	11,77	-0,85
Teilnehmer 3	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 4	1,2	1,4	1,3	1,2	1,5	1,32	0,13	9,88	-0,79
Teilnehmer 10	2,73	2,82	2,95	2,95	2,91	2,87	0,10	3,33	-0,27
Teilnehmer 13	7,98	8,9	9,04	9,79	9,7	9,08	0,73	8,04	1,47
Referenzlabor 1	1,8	1,8	2	2,4		2,00	0,28	14,14	-0,57
Referenzlabor 2	3,3	2,5	3			2,93	0,40	13,78	0,72

	Vor-Ort Labore (gesamt)	
Anzahl Vor-Ort / Labore	5	2
Anzahl Analysenwerte	25	7
Mittelwert aller Einzelwerte	3,69	2,40
Standardabw. aller Einzelwerte	2,98	0,59
Varkoeff. aller Einzelwerte	80,79	24,41
VR in %	88,36	29,93
VI in %	11,30	14,03
oberer Toleranzwert	11,54	4,13
unterer Toleranzwert		1,12

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze

BL 1: Tetra

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 2	1,5	1,4	1,5	1,6	1,7	1,54	0,11	7,40	0,54
Teilnehmer 3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,28	0,04	3,49	-0,63
Teilnehmer 4	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.			
Teilnehmer 13	< 96	< 96	< 96	< 96	< 96	< 96			
Referenzlabor 1	0,58	0,6	0,88	0,97		0,76	0,20	26,01	-0,59
Referenzlabor 2	1,8	1,6	1,2			1,53	0,31	19,92	0,72

	Vor-Ort Labore (gesamt)	
Anzahl Vor-Ort / Labore	2	2
Anzahl Analysenwerte	10	7
Mittelwert aller Einzelwerte	1,41	1,09
Standardabw. aller Einzelwerte	0,16	0,47
Varkoeff. aller Einzelwerte	11,31	43,28
VR in %	14,15	53,80
VI in %	6,14	22,59
oberer Toleranzwert	1,89	2,29
unterer Toleranzwert	1,06	-0,06

u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze
n.b. = nicht bestimmbar

BL 1: 1,2-Di

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	---	---	
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	---	---	
Teilnehmer 3	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	---	---	
Teilnehmer 4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	---	---	
Teilnehmer 10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	---	---	
Teilnehmer 13	< 8,22	< 8,22	< 8,22	< 8,22	< 8,22	< 8,22	---	---	
Referenzlabor 1	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.		u.d.B.			
Referenzlabor 2	3,1	2,83	3,2			3,04	0,19	6,29	
	Vor-Ort Labore (gesamt) (gesamt)								
Anzahl Vor-Ort / Labore	---				u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze				
Anzahl Analysenwerte	---				n.b. = nicht bestimmbar				
Mittelwert aller Einzelwerte	---								
Standardabw. aller Einzelwerte	---								
Varkoeff. aller Einzelwerte	---								
VR in %	---								
VI in %	---								
oberer Toleranzwert	---								
unterer Toleranzwert	---								

BL 1: Tri

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,40	0,07	17,68	-1,60
Teilnehmer 2	2,2	2	2	2,2	2,4	2,16	0,17	7,75	0,32
Teilnehmer 3	2,6	2,5	2,6	2,5	2,5	2,54	0,05	2,16	0,67
Teilnehmer 4	3,2	1,4	1,6	1,5	1,6	1,86	0,75	40,52	0,04
Teilnehmer 10	2,18	2,18	2,18	2,13	2,12	2,16	0,03	1,41	0,32
<u>Teilnehmer 13</u>	<u>< 5,46</u>	<u>< 5,46</u>	<u>< 5,46</u>	<u>5,51</u>	<u>6,33</u>	<u>5,92</u>	<u>0,58</u>	<u>9,79</u>	<u>3,79</u>
Referenzlabor 1	2,5	2,3	2,7	3		2,63	0,30	11,38	0,48
Referenzlabor 2	2	1,7	2,5			2,07	0,40	19,56	-0,67
	Vor-Ort Labore (gesamt) (gesamt)								
Anzahl Vor-Ort / Labore	4				2				
Anzahl Analysenwerte	20				7				
Mittelwert aller Einzelwerte	1,81				2,39				
Standardabw. aller Einzelwerte	0,86				0,43				
Varkoeff. aller Einzelwerte	47,26				18,18				
VR in %	53,12				20,54				
VI in %	5,29				14,45				
oberer Toleranzwert	4,14				3,39				
unterer Toleranzwert	0,10				1,43				

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	1,5	1,4	1,4	1,3	1,4	1,40	0,07	5,05	1,05
Teilnehmer 2	12,4	14,3	14,9	15,1	12	13,74	1,44	10,50	40,57
<u>Teilnehmer 3</u>	<u>0,9</u>	<u>0,7</u>	<u>1,2</u>	<u>1</u>	<u>0,7</u>	<u>0,90</u>	<u>0,21</u>	<u>23,57</u>	<u>-0,61</u>
Teilnehmer 4	1	1	1	1	0,9	0,98	0,04	4,56	-0,33
Teilnehmer 10	0,85	0,87	0,82	0,84	0,81	0,84	0,02	2,85	-0,83
Teilnehmer 13	< 3,25	< 3,25	< 3,25	< 3,25	< 3,25				
Referenzlabor 1	4,9	5,4	5			5,10	0,26	5,19	12,90
Referenzlabor 2	0,8	0,8	0,9			0,83	0,06	6,93	-0,49

	Vor-Ort (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl Vor-Ort / Labore	3	2
Anzahl Analysenwerte	15	6
Mittelwert aller Einzelwerte	1,07	2,97
Standardabw. aller Einzelwerte	0,25	2,34
Varkoeff. aller Einzelwerte	23,43	78,98
VR in %	27,56	153,71
VI in %	4,68	6,45
oberer Toleranzwert	1,70	12,60
unterer Toleranzwert	0,51	

BL 2: Toluol

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	4,5	3,9	3,6	3,5	3,6	3,82	0,41	10,70	0,99
Teilnehmer 2	<u>1,9</u>	<u>3</u>	<u>3,2</u>	<u>3,5</u>	<u>1,7</u>	<u>2,66</u>	<u>0,81</u>	<u>30,38</u>	<u>0,02</u>
Teilnehmer 3	1,8	2,4	2,3	1,7	1,9	2,02	0,31	15,42	-0,63
Teilnehmer 4	1,6	1,5	1,4	1,4	1,5	1,48	0,08	5,65	-1,18
Teilnehmer 10	2,68	2,71	2,72	2,72	2,75	2,72	0,03	0,92	0,07
Teilnehmer 13	3,83	3,95	< 3,83	< 3,83	< 3,83	3,89	0,08	2,18	1,05
Referenzlabor 1	1,9	2,1	2			2,00	0,10	5,00	-0,29
Referenzlabor 2	2,08	2,25	1,58	1,47	1,72	2,24	-0,13	-2,93	0,27
	Vor-Ort Labore (gesamt)								
Anzahl Vor-Ort / Labore	5 2								
Anzahl Analysenwerte	22 6								
Mittelwert aller Einzelwerte	2,63 2,05								
Standardabw. aller Einzelwerte	0,97 0,19								
Varkoeff. aller Einzelwerte	36,91 9,13								
VR in %	40,45 8,68								
VI in %	9,63 9,76								
oberer Toleranzwert	5,03 2,43								
unterer Toleranzwert	0,68 1,71								

BL 2: E-Benzol

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	2,4	2,6	2,3	2	1,9	2,24	0,29	12,86	-0,86
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				-1,86
Teilnehmer 3	2,5	2,5	1,9	2,8	2,7	2,48	0,35	14,08	-0,75
Teilnehmer 4	5,6	5,3	4,8	4,5	5,2	5,08	0,43	8,51	0,34
Teilnehmer 10	3,66	3,13	3,26	3,48	3,52	3,41	0,21	6,23	-0,33
Teilnehmer 13	8,2	8,47	8,42	*9,44	8,6	8,42	0,17	1,98	1,56
Referenzlabor 1	2,3	2,7	2,5			2,50	0,20	8,00	-0,68
Referenzlabor 2	2,8	3,2	3,3			3,10	0,26	8,53	0,61
	Vor-Ort Labore (gesamt)								
Anzahl Vor-Ort / Labore	5 2								
Anzahl Analysenwerte	24 6								
Mittelwert aller Einzelwerte	4,16 2,80								
Standardabw. aller Einzelwerte	2,23 0,39								
Varkoeff. aller Einzelwerte	53,59 13,92								
VR in %	58,61 16,62								
VI in %	7,47 8,38								
oberer Toleranzwert	9,62 3,78								
unterer Toleranzwert	1,91								

rot: Ausreißer Typ 1

BL 2: o-Xylol

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	3,2	3,5	4,7	3,4	3,5	3,66	0,59	16,23	-0,03
<u>Teilnehmer 2</u>	<u>14,7</u>	<u>17,9</u>	<u>18,8</u>	<u>19,4</u>	<u>14,1</u>	<u>16,98</u>	<u>2,42</u>	<u>14,28</u>	<u>6,56</u>
Teilnehmer 3	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5				
Teilnehmer 4	2,7	2,7	2,3	2,6	2,5	2,56	0,17	6,54	-0,69
Teilnehmer 10	2,69	2,78	2,69	2,74	2,6	2,70	0,07	2,50	-0,61
Teilnehmer 13	4,98	< 4,41	6,39	6,48	7,94	6,45	1,21	18,75	1,36
Referenzlabor 1	1,9	2,4	2,5			2,27	0,32	14,18	-0,34
Referenzlabor 2	2,3	2,7	2,3			2,43	0,23	9,49	0,31

	Vor-Ort Labore (gesamt)	
Anzahl Vor-Ort / Labore	4	2
Anzahl Analysenwerte	19	6
Mittelwert aller Einzelwerte	3,70	2,35
Standardabw. aller Einzelwerte	1,63	0,27
Varkoeff. aller Einzelwerte	43,91	11,34
VR in %	48,63	10,94
VI in %	16,97	11,91
oberer Toleranzwert	7,75	2,89
unterer Toleranzwert	0,40	1,86

BL 2: Tetra

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	0,6	0,6	0,7	0,5	0,8	0,64	0,11	17,82	-1,09
Teilnehmer 2	43,8	45	46,1	46,6	44	45,10	1,24	2,75	0,28
Teilnehmer 3	62	58	58	61	56	59,00	2,45	4,15	0,66
Teilnehmer 4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
Teilnehmer 10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
Teilnehmer 13	< 96	< 96	< 96	< 96	< 96				
Referenzlabor 1	58	65	61			61,33	3,51	5,73	-0,74
Referenzlabor 2	159	159	155			157,67	2,31	1,46	0,67

	Vor-Ort Labore (gesamt)	
Anzahl Vor-Ort / Labore	3	2
Anzahl Analysenwerte	15	6
Mittelwert aller Einzelwerte	35	110
Standardabw. aller Einzelwerte	25,81	52,83
Varkoeff. aller Einzelwerte	73,91	48,25
VR in %	87,41	62,25
VI in %	4,54	2,71
oberer Toleranzwert	108,40	248,60
unterer Toleranzwert		

BL 2: 1,2-Di

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	7,8	6	6,4	6	8,4	6,92	1,11	16,04	-15,92
Teilnehmer 2	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.				
Teilnehmer 3	45	49	45	50	46	47,00	2,35	4,99	0,43
Teilnehmer 4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
Teilnehmer 10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
Teilnehmer 13	46,24	43,4	44,47	44,18	44,59	44,58	1,04	2,33	-0,50
Referenzlabor 1	22	25	27			24,67	2,52	10,20	-0,73
Referenzlabor 2	39,7	38,4	40			39,37	0,85	2,16	0,66

	Vor-Ort Labore (gesamt) (gesamt)		
Anzahl Vor-Ort / Labore	2	2	u.d.B. = unterhalb der analyt. Bestimmungsgrenze
Anzahl Analysenwerte	10	6	
Mittelwert aller Einzelwerte	46	32	
Standardabw. aller Einzelwerte	2,13	8,22	
Varkoeff. aller Einzelwerte	4,66	25,69	
VR in %	5,15	32,82	
VI in %	3,96	5,87	
oberer Toleranzwert	51,47	53,46	
unterer Toleranzwert	41,60	11,43	

BL 2: Tri

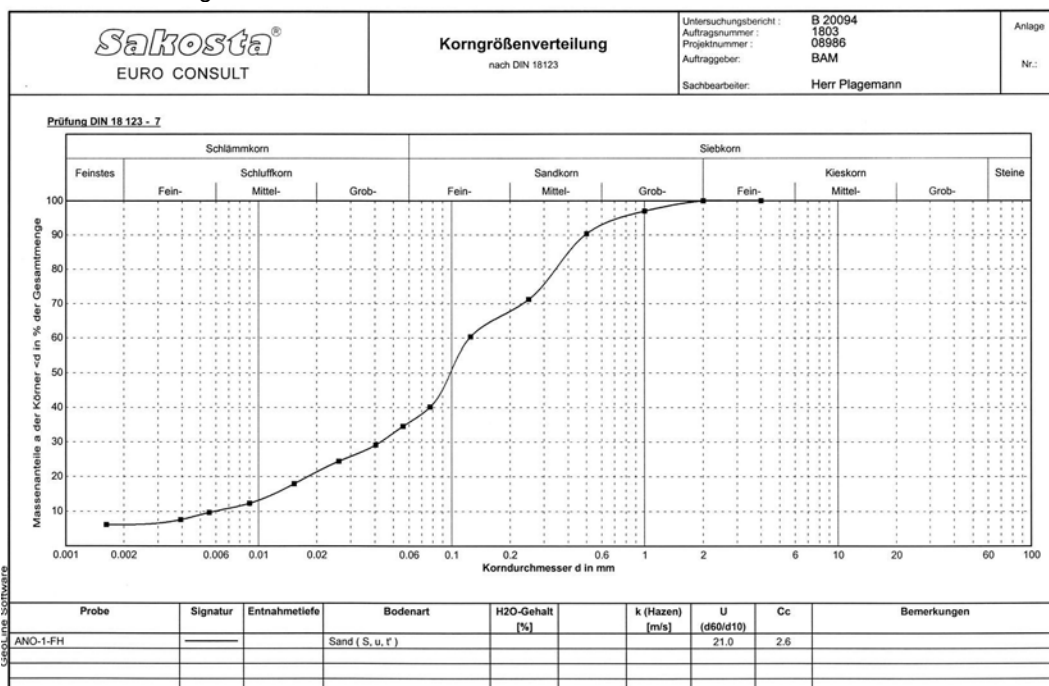
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	1,3	1,1	1,4	1,1	1,4	1,26	0,15	12,04	-6,92
Teilnehmer 2	29,2	30,6	32,7	34,1	29,1	31,14	2,20	7,07	-1,12
Teilnehmer 3	36	36	36	33	37	35,60	1,52	4,26	-0,25
Teilnehmer 4	42	39,1	38,4	38,8	39,8	39,62	1,43	3,60	0,43
Teilnehmer 10	33,09	33,4	33,1	33,3	33,3	33,24	0,14	0,41	-0,71
Teilnehmer 13	45,59	44,12	43,46	46,08	45,1	44,87	1,07	2,39	1,27
Referenzlabor 1	36	41	41			39,33	2,89	7,34	0,67
Referenzlabor 2	27,3	27,3	30,2			28,27	1,67	5,92	-0,70

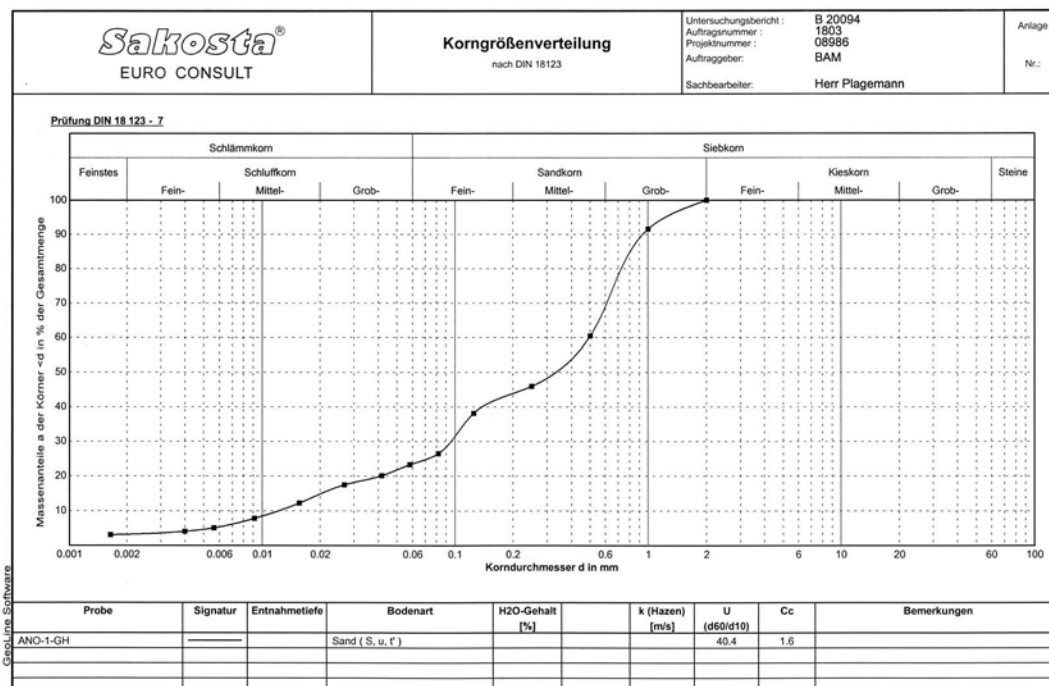
	Vor-Ort Labore (gesamt) (gesamt)		
Anzahl Vor-Ort / Labore	5	2	
Anzahl Analysenwerte	25	6	
Mittelwert aller Einzelwerte	37	34	
Standardabw. aller Einzelwerte	5,15	6,42	
Varkoeff. aller Einzelwerte	13,97	18,99	
VR in %	15,20	23,84	
VI in %	3,90	6,98	
oberer Toleranzwert	50,40	50,25	
unterer Toleranzwert	26,94	18,01	

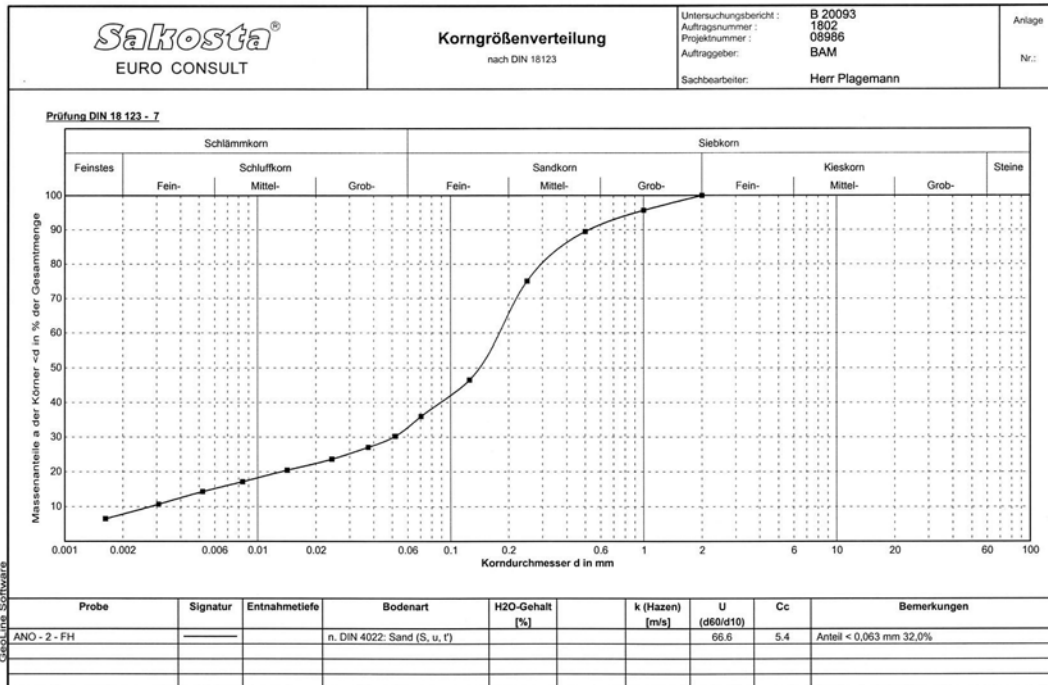
BL 2: Per

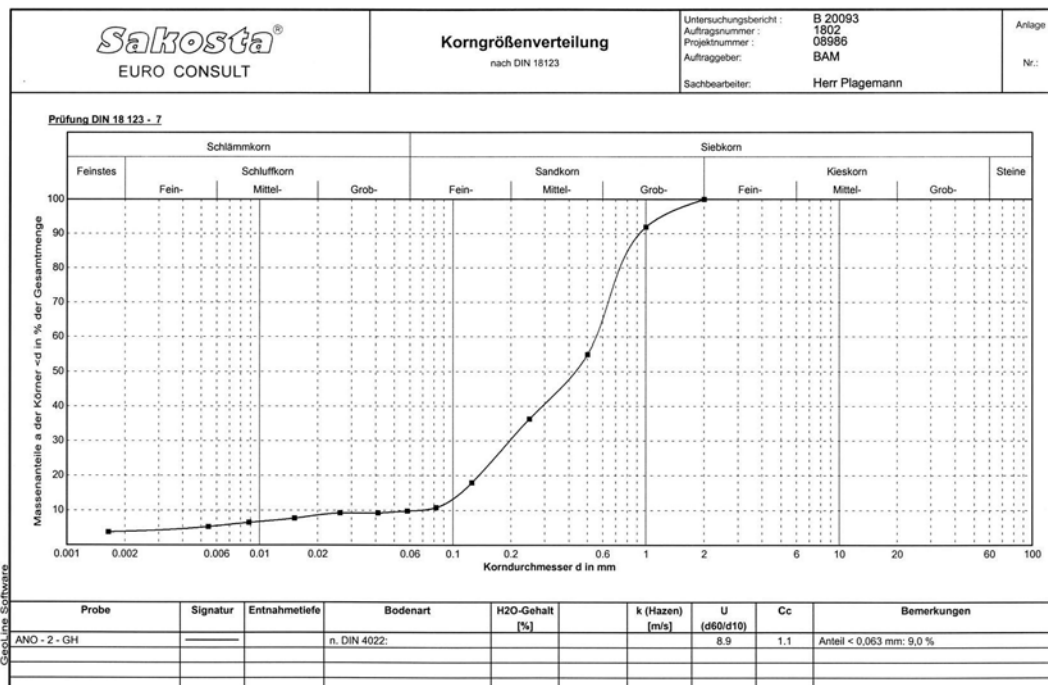
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5	Mittelwert	Standardabw.	Varkoeff.in %	Zu-Score
Teilnehmer 1	4	3,4	4	2,7	4,6	3,74	0,72	19,24	-17,14
Teilnehmer 2	39,7	41,2	42,9	43,3	40,6	41,54	1,53	3,68	-5,32
Teilnehmer 3	56	59	60	58	54	57,40	2,41	4,20	-0,36
Teilnehmer 4	64,9	63	62	61,5	64,7	63,22	1,54	2,44	1,19
Teilnehmer 10	57,6	58,2	57,2	57,7	57,6	57,66	0,36	0,62	-0,28
Teilnehmer 13	55,13	55,2	55,27	57,27	56,79	55,93	1,02	1,82	-0,82
Referenzlabor 1	48	56	52			52,00	4,00	7,69	0,58
Referenzlabor 2	43,2	46	48,5			45,90	2,65	5,78	-0,61

	Vor-Ort (gesamt)	Labore (gesamt)
Anzahl Vor-Ort / Labore	4	2
Anzahl Analysenwerte	20	6
Mittelwert aller Einzelwerte	59	49
Standardabw. aller Einzelwerte	3,17	4,51
Varkoeff. aller Einzelwerte	5,42	9,22
VR in %	5,95	10,47
VI in %	2,61	6,93
oberer Toleranzwert	66,94	59,41
unterer Toleranzwert	52,37	38,91









Siebkornkurven der Böden zur Untersuchung auf PAK mittels GC/MS

