



Freie und Hansestadt Hamburg
Behörde für Wissenschaft und Gesundheit

**Ringversuch zur Bestimmung von Polychlorierten Dibenzodioxinen und
Dibenzofuranen nach § 3,6 der Klärschlammverordnung**
September 2005

**-Einzelwerte, Kenndaten, Diagramme -
- Auswertung -**

Für Rückfragen stehen zur Verfügung:

Organisation und Auswertung:

Dr. Karla Ludwig-Baxter 040/428 45 3645

PCDD/F-Analytik:

Dr. Bernd Steiner 040/428 45 3777

Ringversuch zur Bestimmung von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen nach Klärschlammverordnung**1. Allgemeiner Teil**

Dieser Ringversuch dient als eine Grundlage für die Benennung/Anerkennung eines Teilnehmerlabors als geeignete Messstelle für die Bestimmung der PCDD/F nach § 3 Absatz 6 der Klärschlammverordnung vom 15.04.92. Er wurde von den Ländern Hamburg und Nordrhein-Westfalen in Kooperation durchgeführt. Die Teilnehmerzahl belief sich auf insgesamt 17; 16 Labore lieferten Messergebnisse ab.

In der versandten Klärschlammprobe waren die Konzentrationen der 17 Kongenere in jeweils zwei Untersuchungen zu ermitteln. Weiterhin war der TEQ (nach NATO/CCMS) zu berechnen. Die Probenvorbereitungs- und Messmethoden sollten sich dabei an der Klärschlammverordnung ausrichten. Die von den Labors angewandten Methoden für Probenvorbereitung, clean-up sowie die Anwendung von hoch- oder niedrigauflösender MS bzw. der Einsatz von ^{13}C -Standards wurden abgefragt und zusammenfassend im Text dargestellt.

Die Auswerteunterlagen umfassen Tabellen der Laboreinzelwerte jedes Parameters, die daraus errechneten statistischen Kenndaten, Toleranzgrenzen sowie Graphiken.

2. Auswertung

Die Messergebnisse wurden mittels robuster Statistik (Hampel-Schätzer, Q-Methode¹) ausgewertet. Für die Berechnungen wurde das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"^{*} eingesetzt. Für die Bewertung der Teilnehmer wurden Z_u -Scores² verwendet. Der Z_u -Score hat den Vorteil, dass es insbesondere bei großen relativen Vergleichsstandardabweichungen (SR rel. >25%) zu einer "gerechteren" Festlegung der Toleranzgrenzen kommt. Diese sind asymmetrisch zum Gesamtmittelwert angeordnet und bewirken dadurch, dass z. B. Labors mit zu geringen Wiederfindungsraten nicht bevorzugt werden und die untere Toleranzgrenze niemals kleiner Null werden kann. Für die Ermittlung der Toleranzgrenzen wurde $|Z_u| = \leq 2$ (entsprechend 2*SR rel.) zugrunde gelegt. Um zu verhindern, dass die so ermittelten Toleranzgrenzen für die überprüfte Untersuchungsmethodik zu weit oder zu eng liegen, wurde für die relative Standardabweichung eine Unter- (5 %) sowie eine Obergrenze (30 %) festgelegt.

¹ Uhlig, S. (1997), Robust estimation of variance components in the 1-way random effect model with maximum breakdown point. Industrial statistics. Ed. Kitsos und Edler. Physica Heidelberg.

² Uhlig, S. und Henschel, P., Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

3. Bewertungskriterien

Für die Bewertung wurden die folgenden Kriterien herangezogen:

- 3.1 Die Bewertung basiert auf den Ergebnissen für den Parameter TEQ sowie der 1,2,3,7,8-substituierten Kongenere.**
Für mindestens 80 % der bewertbaren Parameter und für den TEQ muss der Z_u-Score innerhalb der Toleranzgrenzen (Z=2) liegen.
- 3.2 Es werden nur die Kongenere bewertet, von denen mindestens zwei Drittel der von den Teilnehmern zu liefernden Werte und die hieraus ermittelte untere Toleranzgrenze oberhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegt. Bei der Berechnung dieses Anteils werden jene Teilnehmer nicht berücksichtigt, deren Bestimmungsgrenze oberhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegt und die keine Quantifizierung vorgenommen haben. Unberücksichtigt bleiben auch jene Teilnehmer, welche die Analyse nicht durchgeführt haben.**

In diesem Ringversuch waren insgesamt 16 Kongenere bewertbar. Aus der Bewertung heraus genommen wurde nur 1,2,3,7,8-PeCDF; hier war die untere Toleranzgrenze (3,27 ng/kg TM) unter die vorgegebenen Bestimmungsgrenze von 5 ng/kg TM gefallen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Das Probenmaterial bestand aus einem ausgefaulten und eingedickten Klärschlamm. Dieser wurde in einer Knetmaschine zu einer homogenen Masse vermischt. Um bestimmte PCDD/F-Gehalte zu erreichen, wurde der Klärschlamm mittels eines geeigneten Sickeröles sowie mit etlichen Einzelstandards dotiert. Anschließend wurde der dotierte Schlamm mehrere Stunden in der Knetmaschine gemischt. Die Homogenität des Ansatzes wurde durch eine Reihe von Untersuchungen getestet. Jeweils ca. 500 g Klärschlamm wurden anschließend an die Teilnehmerlabore versandt.

Trockenmasse: Aus den Angaben der Laboratorien wurde der Mittelwert für die Trockensubstanz des Schlammes gemäß DIN 38414 S2 zu 16,3 % errechnet.

Aufbereitungsmethoden: Die in der AbfKlärV angegebene Gefriertrocknung des Materials wurde laut Abfrage von allen Teilnehmern nach DIN 38414 TI. 22 durchgeführt; der Mittelwert der Trockenmasse lag hier bei 16,9 %. Für die Extraktion und das Clean-up gab nur ein Labor an, nicht nach Anhang 1 AbfKlärV gearbeitet zu haben.

Messung: Für die Messung arbeiteten 10 RV-Teilnehmer (62,5 %) mit hochauflösender Massenspektrometrie, 6 Labore setzten niederauflösende MS ein.

Tabelle 4.1: Statistische Kenndaten der Probe aus 2005 sowie Ringversuchsdaten der Vorjahre

Parameter Nr.	Anzahl Einzelwer- te	Gesamtmittel- wert (Huber) [ng/kg TM]	Rel. Ver- gleichsstan- dardabwei- chung (SR rel)[%]	Gesamtmittel- wert (Hu- ber) [ng/kg TM] 2003	Rel. Vergl.- standa- dabw. (SR rel)[%] 2003	Gesamt- mittelwert (Huber) [ng/kg TM] 2001	Rel. Vergl.stan- dardabw. (SR rel)[%] 2001
1: 2,3,7,8-TCDD	32	13,2	21,4	16,4	14,9	20,7	15,0
2: 1,2,3,7,8-PeCDD	32	14,7	28,2	19,6	15,8	7,91	22,2
3: 1,2,3,4,7,8-HxCDD	32	149,2	17,7	91,1	11,9	53,0	14,9
4: 1,2,3,6,7,8-HxCDD	32	265,3	20,9	376,8	10,6	177,2	11,9
5: 1,2,3,7,8,9-HxCDD	32	123,4	14,2	159,9	15,1	75,7	16,1
6: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	32	6212	17,7	4783	16,7	1907	9,4
7: Octa-CDD	32	63686	20,8	32822	12,9	6707	12,0
8: 2,3,7,8-TCDF	32	16,0	26,2	*6,1	22,6	*4,39	23,4
9: 1,2,3,7,8-PeCDF*	32	*7,0	30,0 (59,6)	*7,7	22,3	*5,53	26,3
10: 2,3,4,7,8-PeCDF	32	29,7	15,7	34,0	26,1	19,7	19,2
11: 1,2,3,4,7,8-HxCDF	32	375,1	13,5	484,6	11,1	154,1	11,6
12: 1,2,3,6,7,8-HxCDF	32	219,9	13,3	279,2	9,5	72,3	12,0
13: 1,2,3,7,8,9-HxCDF	32	110,1	30,0 (49,0)	*4,25	85,4	*4,0	71,1
14: 2,3,4,6,7,8-HxCDF	32	65,0	30,0 (47,8)	66,2	16,2	31,0	35,2
15: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	32	2372	16,5	3070	14,3	686,4	9,6
16: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	32	698,9	15,8	877,8	18,1	133,2	21,6
17: OCDF	32	21336	20,1	15867	17,1	2014	17,5
18: Toxizitätsäquivalent	32	348,6	15,4	327,8	8,1	127,6	8,7

Fett gedruckte SR rel.: Die relativen Vergleichstandardabweichungen wurden durch die vorgegebene Obergrenze auf 30% reduziert. Die empirisch bestimmten SRrel. sind in Klammern gesetzt.

*: Parameter wurden aus der Bewertung herausgenommen.

In Tabelle 1 sind die statistischen Kenndaten der Probe zusammengefasst. Als Vergleich sind auch die Daten der Vorjahresproben von 2003 und 2001 aufgeführt. Durch die Zugabe von einigen Einzelsubstanzen zum Klärschlamm wurde das „natürliche“ Kongenerenmuster des Sickeröls verändert. 1,2,3,7,8,9-HxCDF ist in der diesjährigen Probe daher in einer deutlich erhöhten Menge enthalten, was zu einer Verbesserung der Vergleichsstandardabweichung geführt hat, wenn auch der Wert mit 49 % noch vergleichsweise hoch ist.

Bestimmungsgrenzen: Entsprechend ihrer Toxizität waren für 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD und 2,3,4,7,8-PeCDF 1 ng/kg TM vorgegeben worden, für die sonstigen 2,3,7,8-substituierten tetra- bis hexachlorierten CDD/F 5 ng/kg TM und für die höher chlorierten 10 ng/kg TM. Die untere Toleranzgrenze des Kongeners 1,2,3,7,8-PeCDF lag diesmal unter der vorgegebenen Bestimmungsgrenzen von 5 ng/kg TM; der Parameter wurde daher nicht in die Bewertung einbezogen.

Messmethoden: low-resolution-Massenspektrometrie versus high-resolution MS

Die getrennte statistische Auswertung der beiden Verfahren ergab gut vergleichbare Mittelwerte (im Mittel 1,4 %; siehe Auswertung im Anhang). Lediglich bei 2,3,7,8-TCDF und OCDF liegen die Unterschiede der Messwerte etwas höher (17,9% bzw. 18,2 %).

Abbildung 4.1: Vergleich der Mittelwerte: Anwender von low-resolution-MS versus Anwender von high-resolution-MS

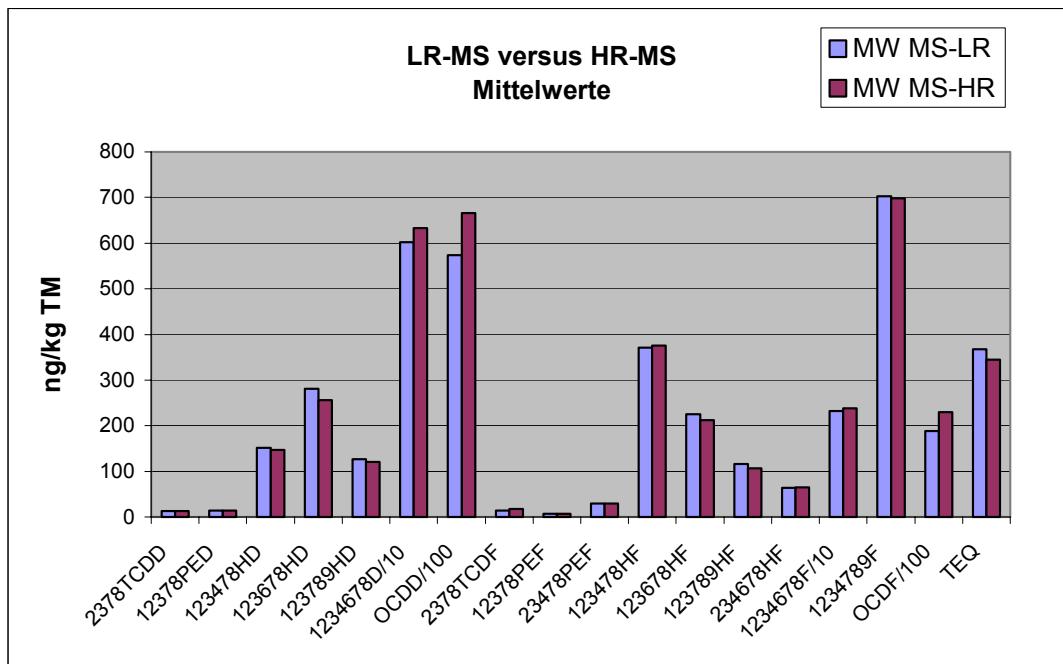
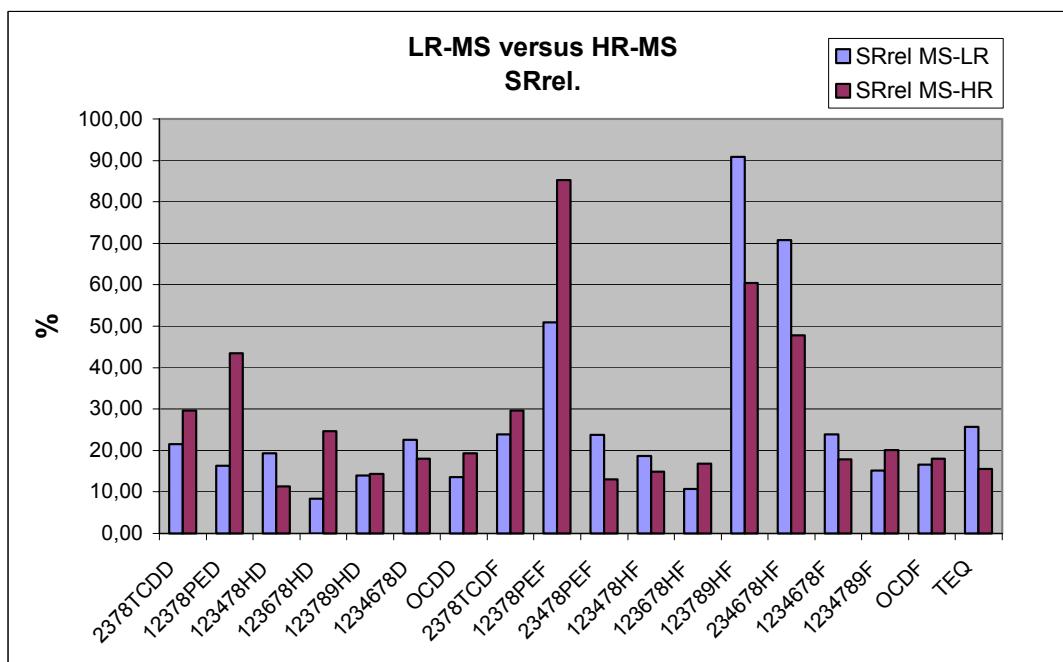


Abb. 4.2: Vergleich der relativen Vergleichsstandardabweichungen SRrel.: Anwender von low-resolution-MS versus Anwender von high-resolution-MS



Der Vergleich der Standardabweichungen zeigt stärkere Unterschiede nur bei Betrachtung der Einzelparameter 1,2,3,7,8-PeCDD und 1,2,3,7,8,-PeCDF sowie 1,2,3,7,8,9-HxCDF und 2,3,4,6,7,8-HxCDF. Während bei den ersten zwei Stoffen die Werte der LR-MS-Labore bessere Vergleichbarkeiten aufweisen, gilt das umgekehrte Bild bei Betrachtung der beiden zuletzt genannten Verbindungen (siehe dazu Tabelle im Anhang).

5. Zusammenfassung

Für den diesjährigen Ringversuch zur Bestimmung von Polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/F) nach § 3,6 AbfKlärV lieferten 16 Teilnehmer Daten ab. Die von den Teilnehmern ermittelten Werte waren mit Ausnahme von 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF und 2,3,4,6,7,8-HxCDF gut vergleichbar. Ein Parameter musste aufgrund der Kriterien aus der Bewertung genommen werden, da der Wert der unteren Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenze von 5 ng/kg TM lag.

Die unter Punkt 3 im Detail beschriebenen Bewertungskriterien wurden von insgesamt 12 Laboren (75,0 %) erfüllt.

Erfolgreich an diesem Ringversuch teilgenommen haben die folgenden Laboratorien:

Labor-Code: 01, 02, 03, 05, 06, 09, 10, 11, 13, 14, 15, 16

(Erfolgsquote 75 %)

Ergebnisse Laborbewertung Ringversuch PCDD/F 09/2005

Kriterien: Der TEQ und 80% der bewertbaren Kongenere (16) müssen erfolgreich bestimmt sein.
 Z_u -Score ≤ 2 ; Begrenzung der Toleranzgrenzen durch Limitierung der relativen Vergleichsstandardabweichung (SRrel.min: 5%; SRrel.max. 30%)

Labor-Code	Bewertung TEQ		Bewertung der Kongenere (16)		in %	erfolgreich
	Anzahl	im Tol.bereich	Anzahl	im Tol.bereich		
1	1	1	16	16	100,0	ja
2	1	1	16	15	93,8	ja
3	1	1	16	16	100,0	ja
4	1	1	16	11	68,8	nein
5	1	1	16	15	93,8	ja
6	1	1	16	16	100,0	ja
7	1	1	16	10	62,5	nein
8	1	1	16	12	75,0	nein
9	1	1	16	14	87,5	ja
10	1	1	16	16	100,0	ja
11	1	1	16	15	93,8	ja
12	1	0	16	14	87,5	nein
13	1	1	16	16	100,0	ja
14	1	1	16	16	100,0	ja
15	1	1	16	16	100,0	ja
16	1	1	16	16	100,0	ja

Erfolgsquote: 75,0 %

Auswertung und Toleranzgrenzen - 1

Ringversuch: PCDD/F nach AbfKlärV 09/2005

Probe	Merkmal	Sollwert/Modus	STD (rel.)/Modus	Tol. unten	Tol. oben	Auswertung	Anz. Labore	Kriterium	Einheit	u. Konf.-limit	o. Konf.-limit
PROBE_1	2378TCDD	13,215 M	21,414 L	8,041	19,624	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	11,829	14,602
PROBE_1	12378PED	14,744 M	28,231 L	7,300	24,621	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	12,705	16,784
PROBE_1	123478HD	149,158 M	17,692 L	100,269	207,495	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	136,228	162,089
PROBE_1	123678HD	265,292 M	20,911 L	163,679	390,499	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	238,109	292,474
PROBE_1	123789HD	123,367 M	14,207 L	90,466	161,284	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	114,779	131,955
PROBE_1	1234678D	6211,788 M	17,658 L	4179,423	8636,026	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	5674,315	6749,260
PROBE_1	OCDD	63685,938 M	20,772 L	39443,086	93516,619	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	57203,787	70168,088
PROBE_1	2378TCDF	15,989 M	26,171 L	8,455	25,776	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	13,939	18,039
PROBE_1	12378PEF	7,006 M	30,000 L	3,270	12,054	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	5,976	8,036
PROBE_1	23478PEF	29,668 M	15,660 L	20,995	39,808	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	27,391	31,944
PROBE_1	123478HF	375,074 M	13,497 L	279,776	484,126	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	350,268	399,879
PROBE_1	123678HF	219,893 M	13,333 L	164,667	282,985	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	205,527	234,258
PROBE_1	123789HF	110,108 M	30,000 L	51,396	189,442	DIN38402 A45	15	Zu-Score < 2	ng/kg TM	93,391	126,824
PROBE_1	234678HF	64,953 M	30,000 L	30,319	111,752	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	55,405	74,501
PROBE_1	1234678F	2372,110 M	16,480 L	1644,630	3229,720	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	2180,559	2563,661
PROBE_1	1234789F	698,909 M	15,843 L	492,355	940,870	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	644,652	753,166
PROBE_1	OCDF	21335,994 M	20,125 L	13449,447	30977,823	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	19231,947	23440,041
PROBE_1	TEQ	348,619 M	15,433 L	248,098	465,890	DIN38402 A45	16	Zu-Score < 2	ng/kg TM	322,256	374,982

Sollwert-Modus : M=Mean(statistischer Wert), IM=Lower Mean, uM=upper Mean, R=Referenzwert, Ma=manuell

STD-Modus: S=STD(statistischer Wert), kH=Horwitz-STD, eH=statistisch angepasste Horwitz-STD, R=Referenz-STD, Ma=manuell, L=Limitiert, Vf=Varianzfunktion

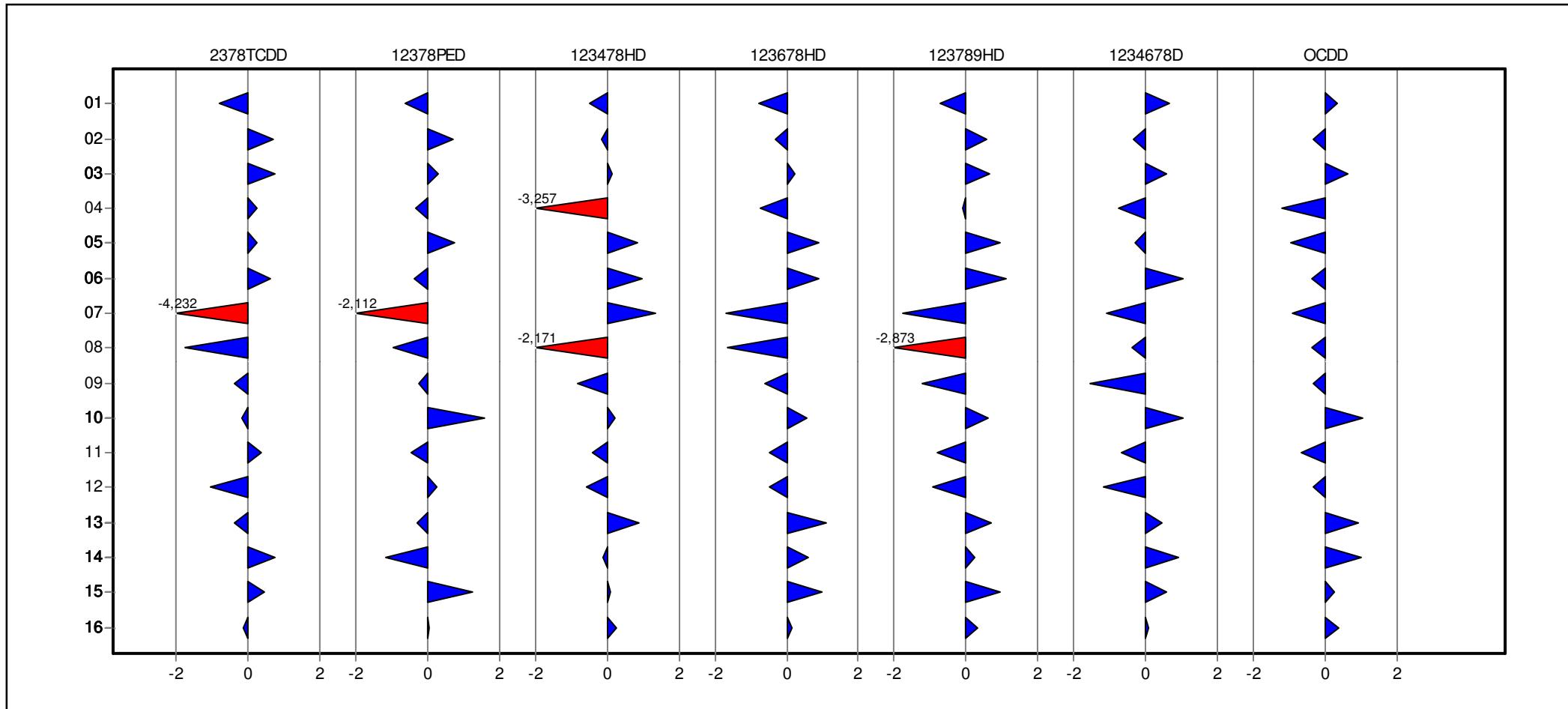
Statistische Auswertung

- **Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)**

Übersicht Z-Scores

Ringversuch: PCDD/F nach AbfKlärV

Probe: Probe 1



Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 2,3,7,8-TCDD

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 13,215 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 2,830 ng/kg TM

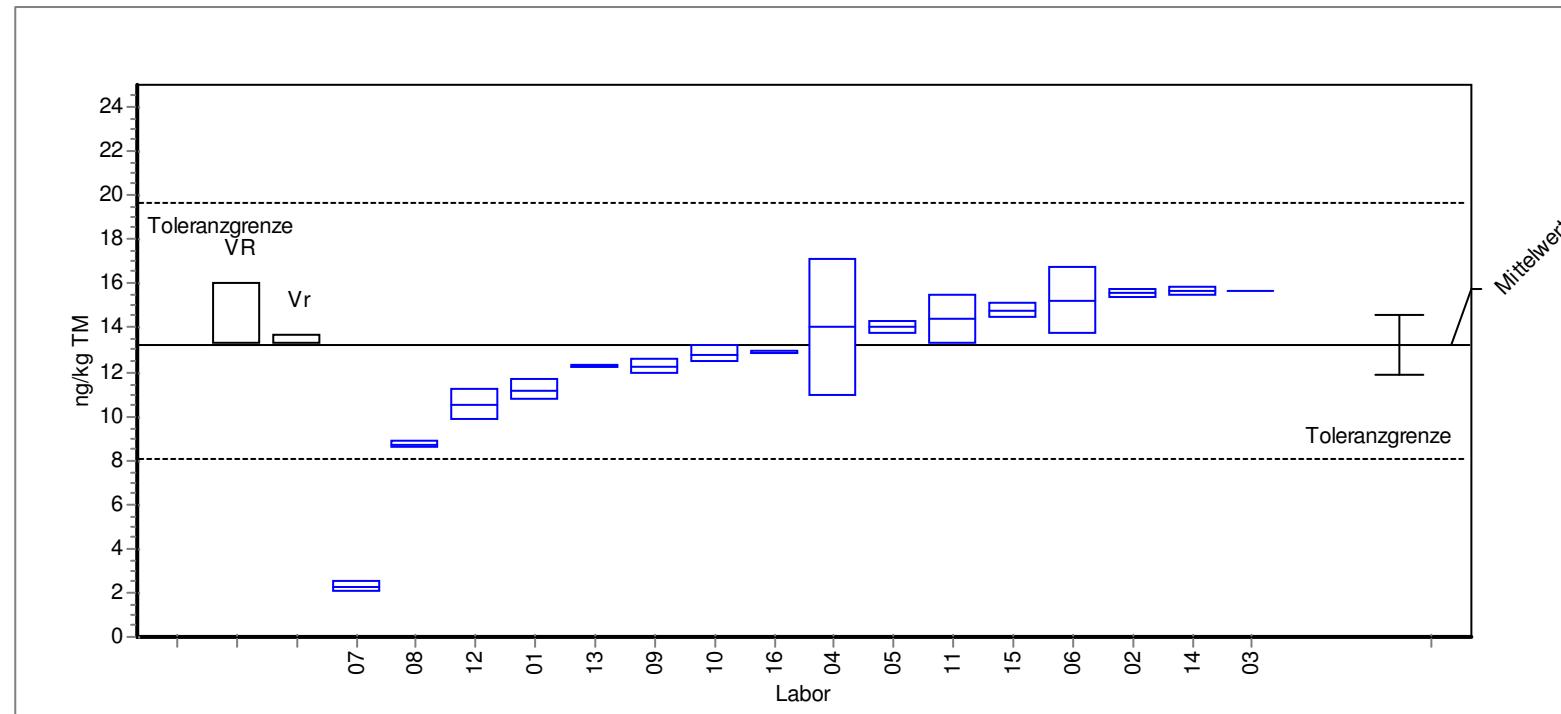
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 21,41%

Wiederhol-STD (Vr): 0,455 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 3,45%

Toleranzgrenzen: 8,041 - 19,624 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 21,41% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,7,8-PeCDD

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 14,744 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 4,163 ng/kg TM

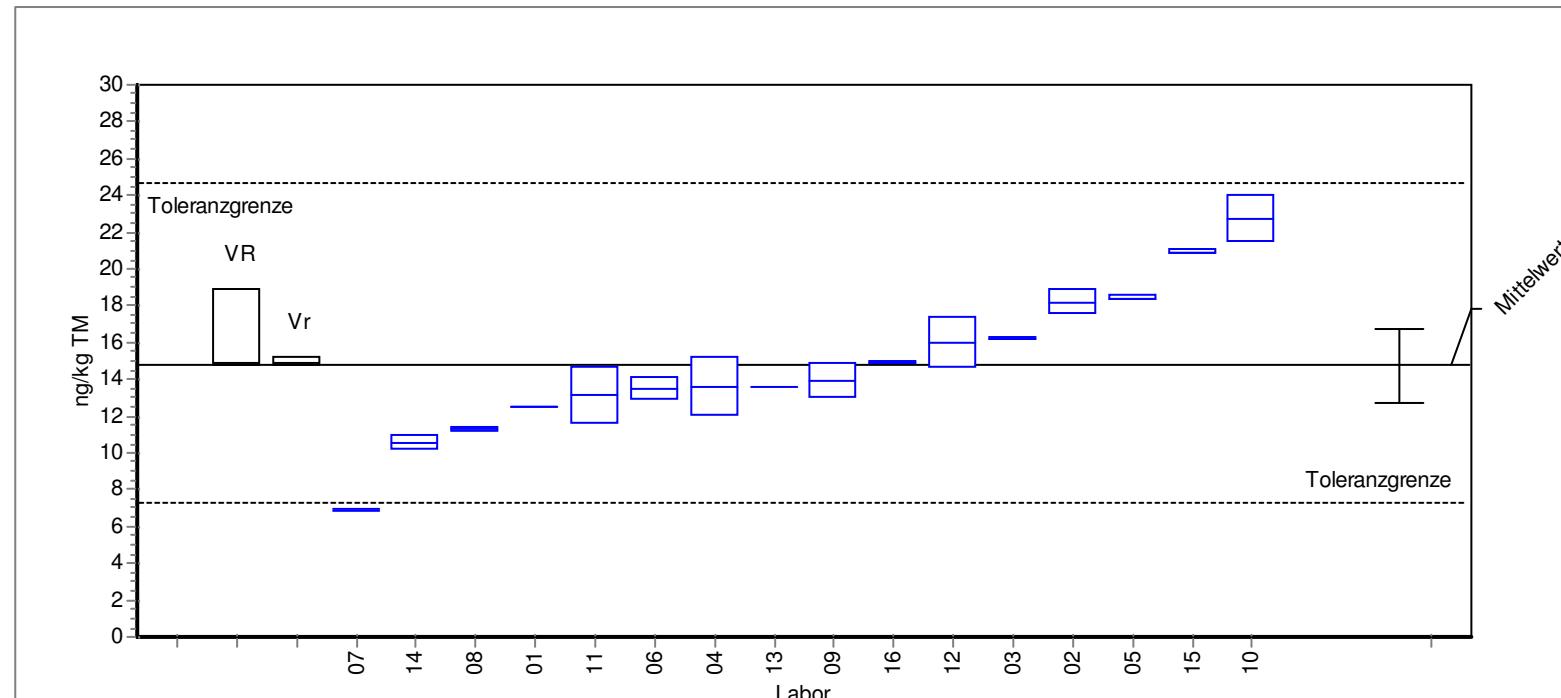
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 28,23%

Wiederhol-STD (Vr): 0,472 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 3,20%

Toleranzgrenzen: 7,300 - 24,621 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 28,23% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,4,7,8,HxCDD

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 149,158 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 26,389 ng/kg TM

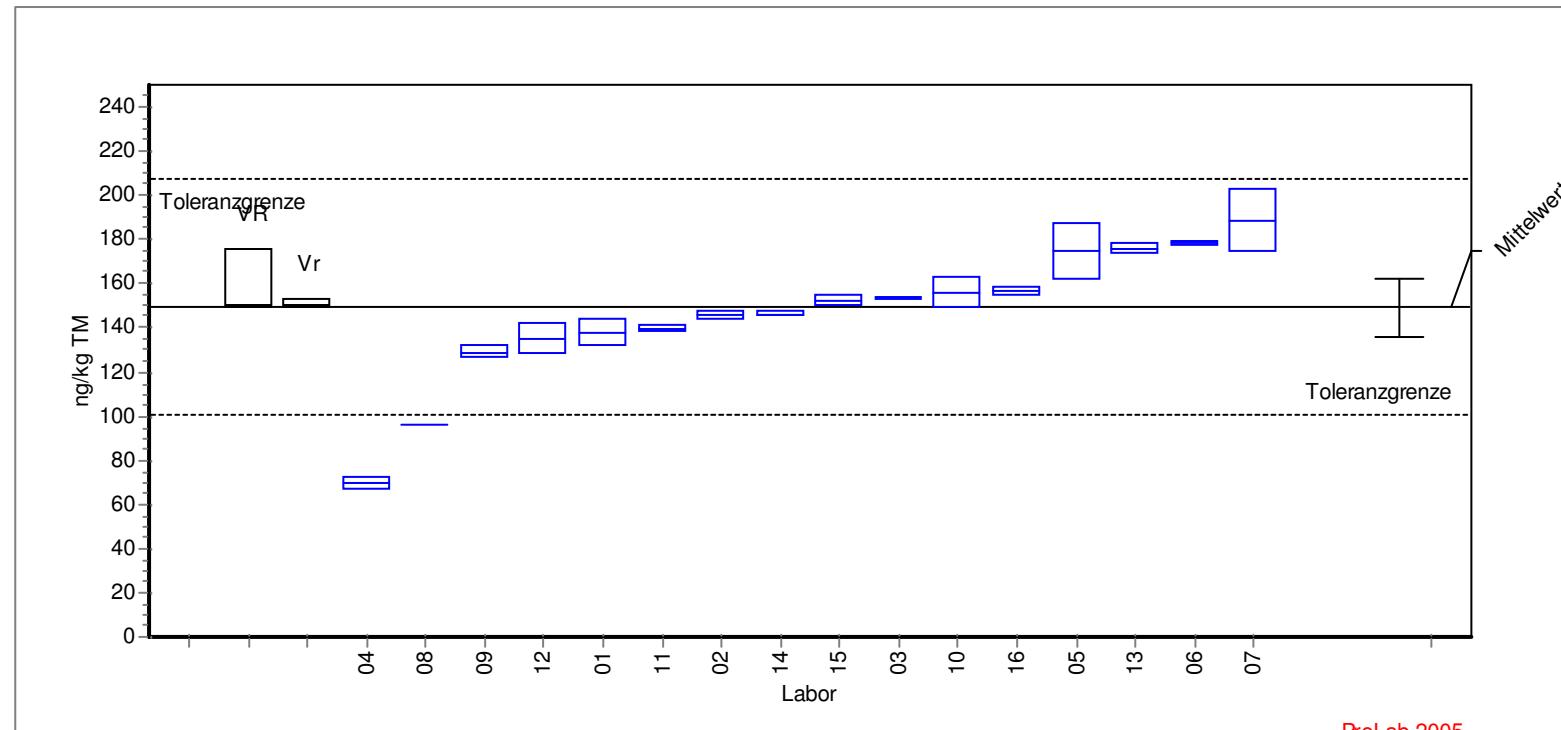
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 17,69%

Wiederhol-STD (Vr): 4,193 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 2,81%

Toleranzgrenzen: 100,269 - 207,495 ng/kg TM (|Zu-Score|)

Rel.Soll STD: 17,69% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,6,7,8-HxCDD

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 265,292 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 55,475 ng/kg TM

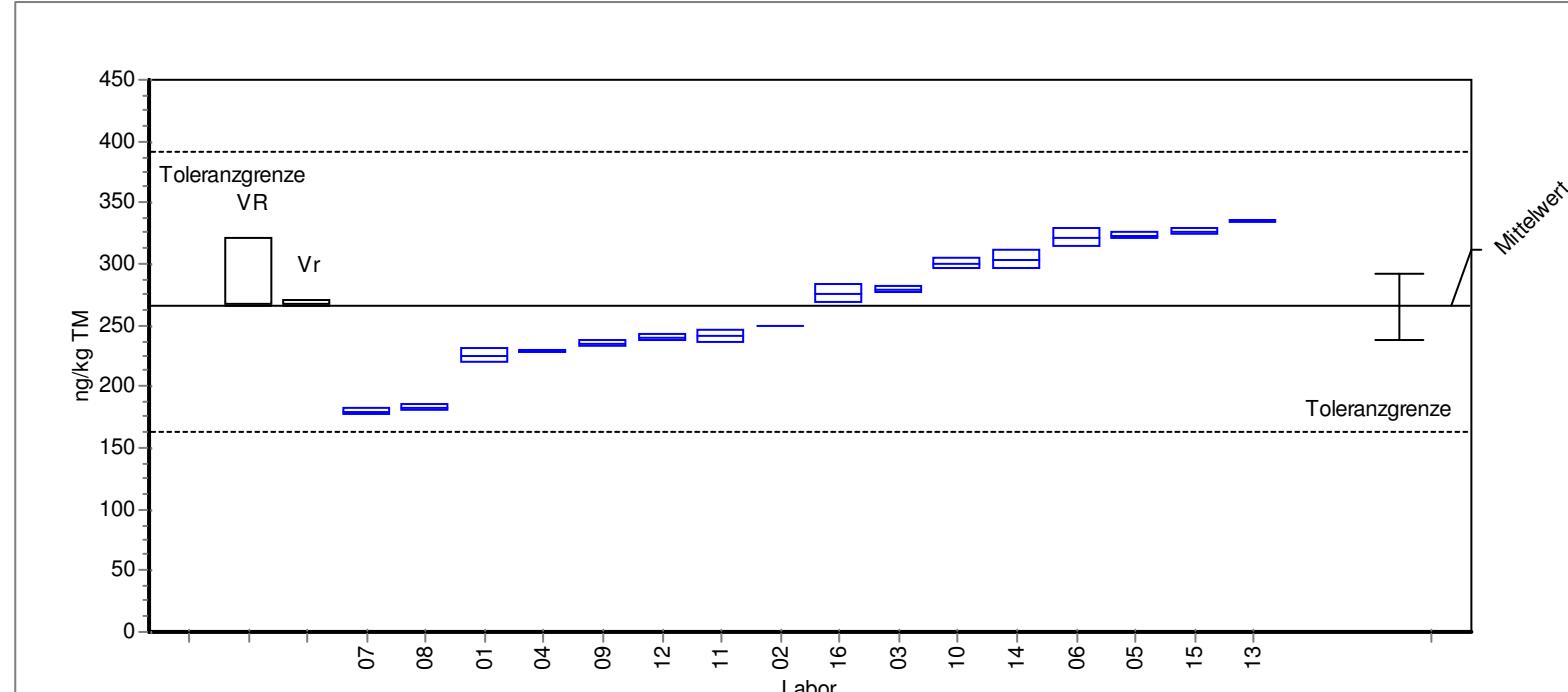
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 20,91%

Wiederhol-STD (Vr): 5,270 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 1,99%

Toleranzgrenzen: 163,679 - 390,499 ng/kg TM (|Zu-Score|)

Rel.Soll STD: 20,91% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,7,8,9-HxCDD

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 123,367 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 17,526 ng/kg TM

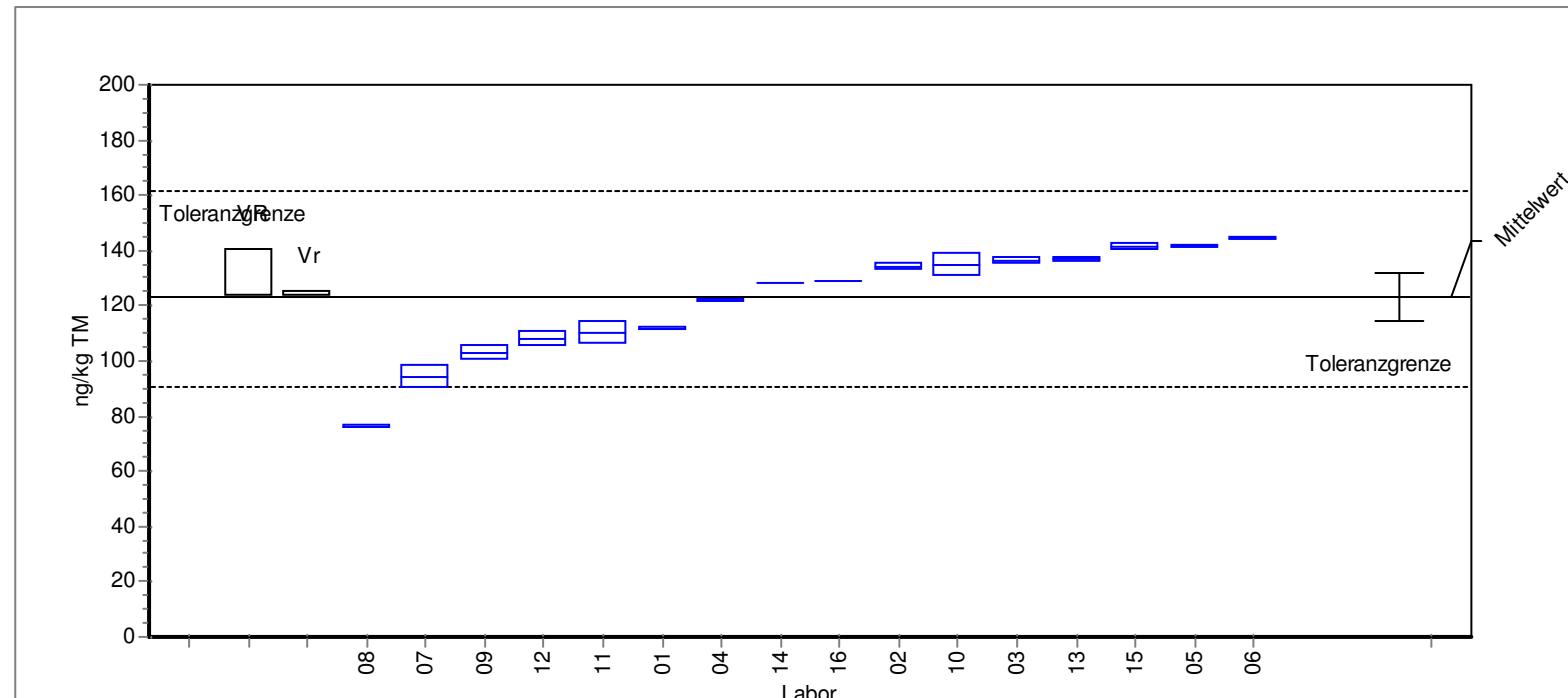
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 14,21%

Wiederhol-STD (Vr): 1,703 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 1,38%

Toleranzgrenzen: 90,466 - 161,284 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 14,21% (Limited)



Labor	Wert1	Wert2	Gehalt	Z-Score
01	111,000	112,00	111,500	-0,721
02	135,000	133,00	134,000	0,561
03	137,000	135,00	136,000	0,666
04	122,000	121,00	121,500	-0,114
05	142,000	141,00	141,500	0,956
06	145,000	144,00	144,500	1,115
07	97,100	91,100	94,100	-1,779
08	76,600	75,600	76,100	-2,873
09	101,000	105,00	103,000	-1,238
10	132,000	138,00	135,000	0,614
11	107,000	113,00	110,000	-0,813
12	110,000	106,00	108,000	-0,934
13	137,460	135,98	136,720	0,704
14	128,000	128,00	128,000	0,244
15	140,000	142,00	141,000	0,930
16	129,000	129,00	129,000	0,297

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 6211,788 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 1096,883 ng/kg TM

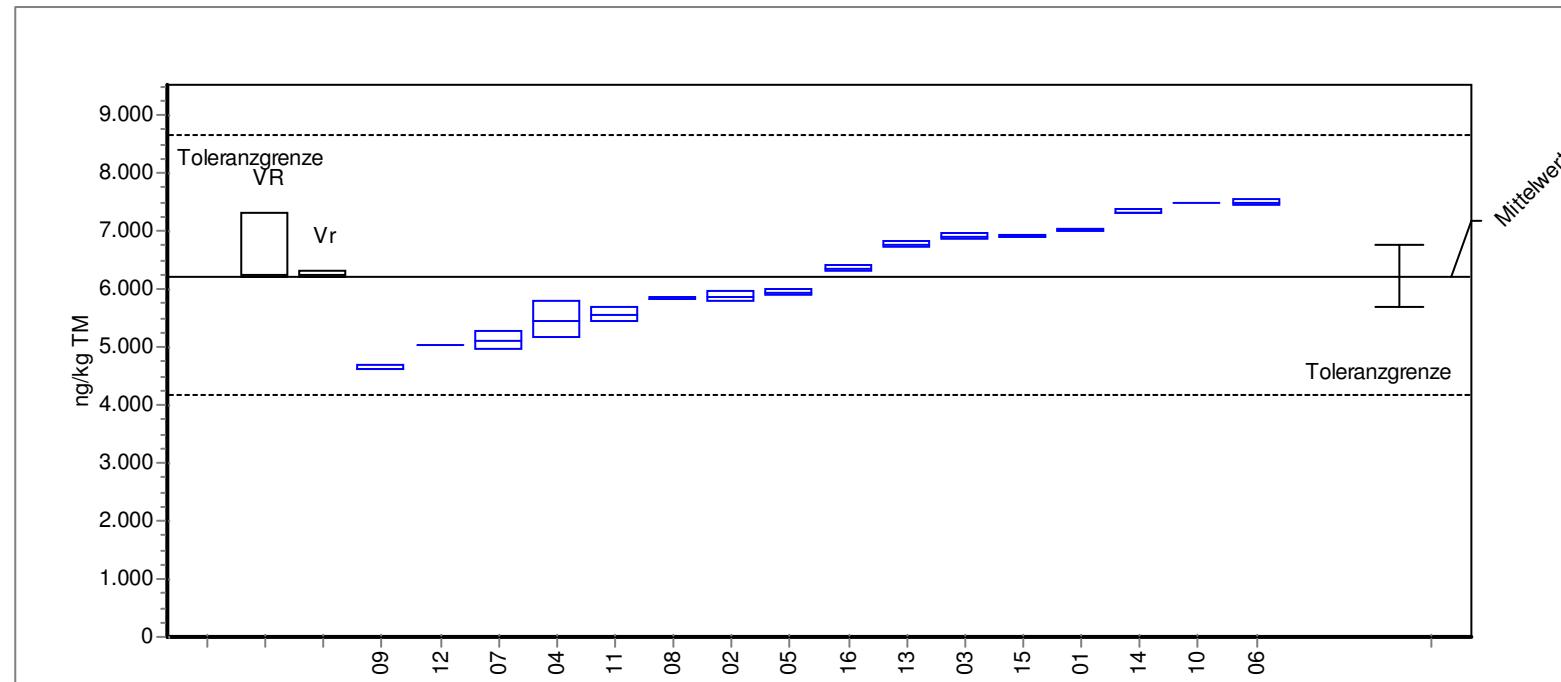
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 17,66%

Wiederhol-STD (Vr): 81,331 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 1,31%

Toleranzgrenzen: 4179,423 - 8636,026 ng/kg TM (|Zu-

Rel.Soll STD: 17,66% (Limited)



ProLab 2005

Labor	Wert1	Wert2	Gehalt	Z-Score
01	6970,00	7020,0	6995,00	0,646
02	5790,00	5940,0	5865,00	-0,341
03	6940,00	6830,0	6885,00	0,555
04	5220,00	5680,0	5450,00	-0,750
05	5880,00	5960,0	5920,00	-0,287
06	7510,00	7415,0	7462,50	1,032
07	4959,00	5201,0	5080,00	-1,114
08	5800,00	5850,0	5825,00	-0,381
09	4580,00	4650,0	4615,00	-1,571
10	7460,00	7460,0	7460,00	1,030
11	5640,00	5440,0	5540,00	-0,661
12	5020,00	5035,0	5027,50	-1,165
13	6704,90	6782,3	6743,60	0,439
14	7270,00	7350,0	7310,00	0,906
15	6900,00	6870,0	6885,00	0,555
16	6280,00	6370,0	6325,00	0,093

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: Octa-CDD

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 63685,938 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 13228,880 ng/kg TM

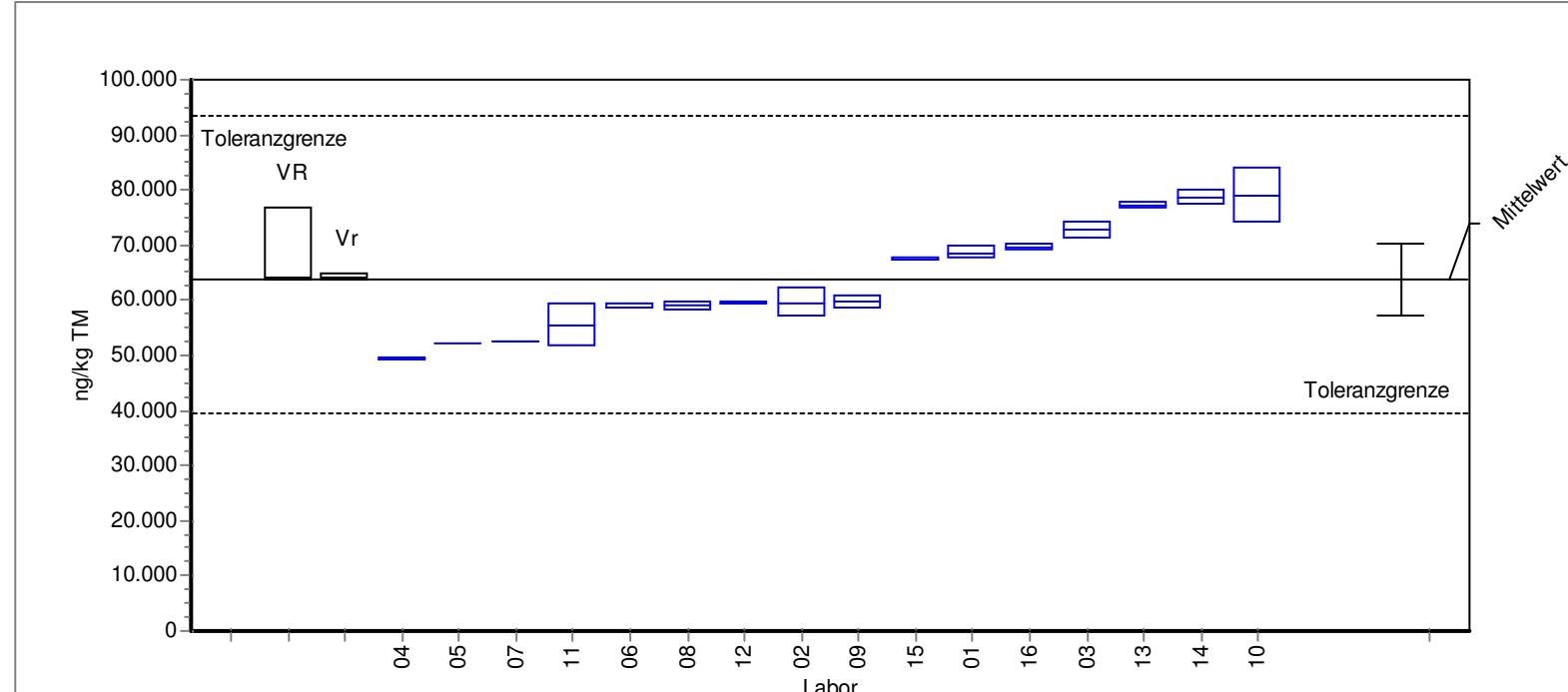
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 20,77%

Wiederhol-STD (Vr): 1205,610 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 1,89%

Toleranzgrenzen: 39443,086 - 93516,619 ng/kg TM (|Zu-

Rel.Soll STD: 20,77% (Limited)



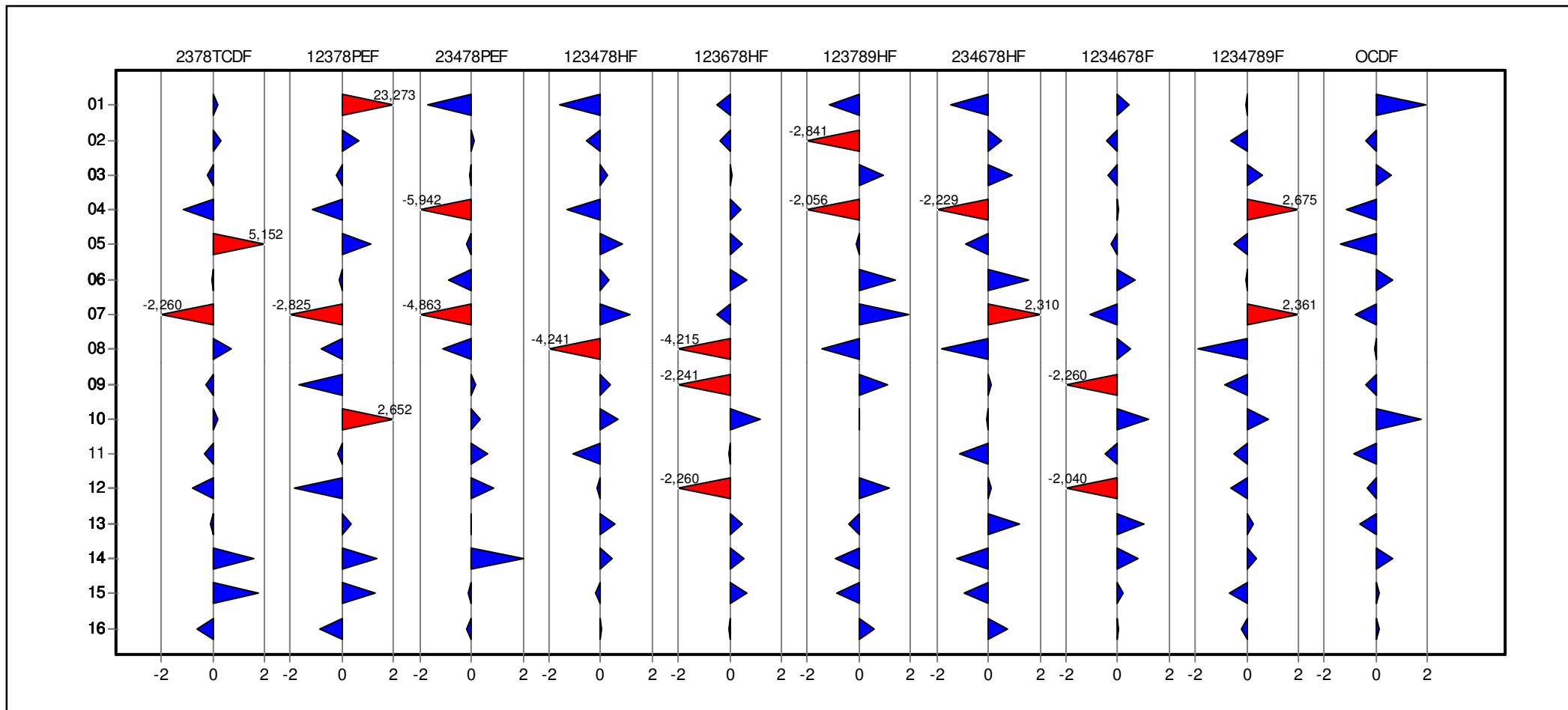
ProLab 2005

**Polychlorierte Dibenzofurane
(PCDF)**

Übersicht Z-Scores

Ringversuch: PCDD/F nach AbfKlärV

Probe: Probe 1



Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 2,3,7,8-TCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 15,989 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 4,184 ng/kg TM

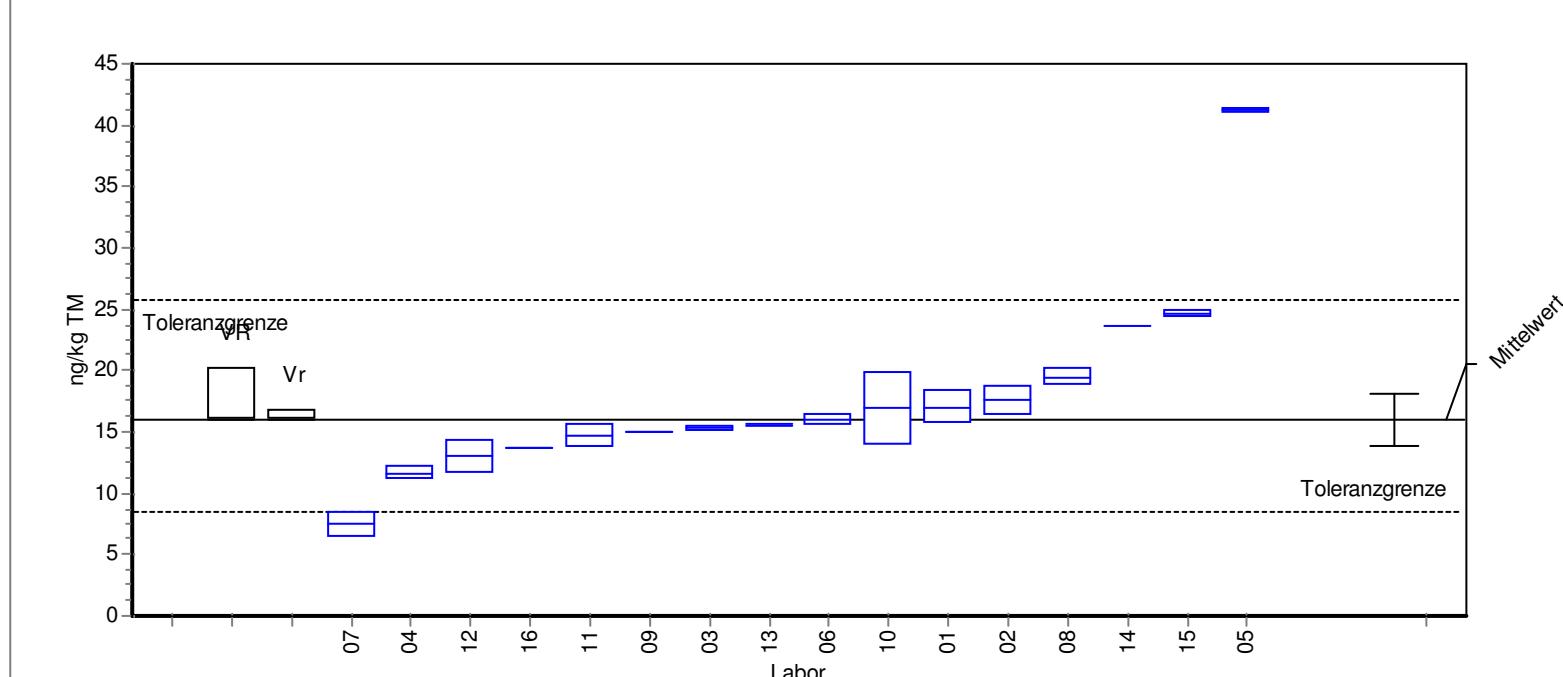
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 26,17%

Wiederhol-STD (Vr): 0,839 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 5,25%

Toleranzgrenzen: 8,455 - 25,776 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 26,17% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,7,8-PeCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 7,006 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 4,172 ng/kg TM

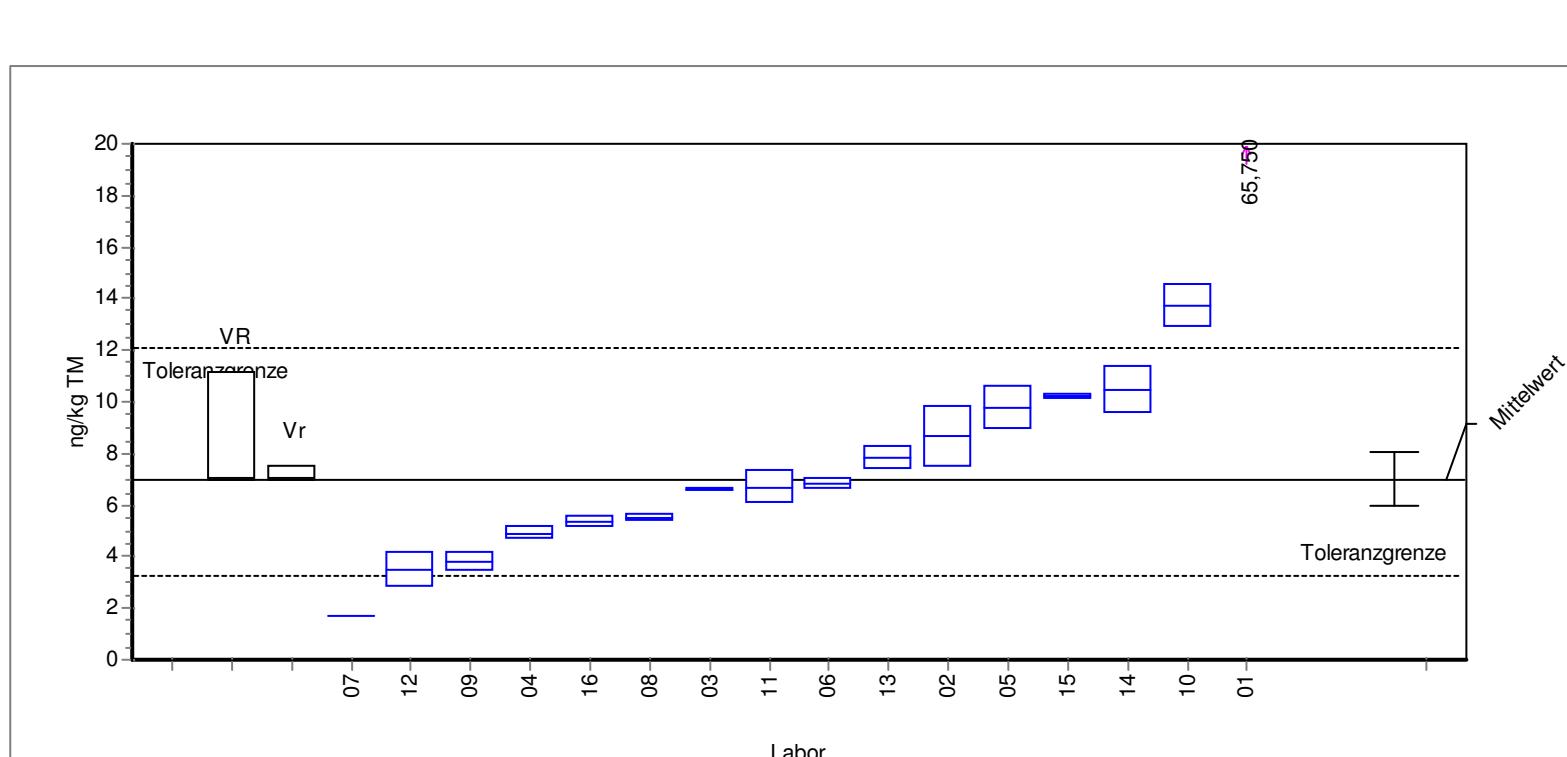
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 59,55%

Wiederhol-STD (Vr): 0,493 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 7,03%

Toleranzgrenzen: 3,270 - 12,054 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 30,00% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 2,3,4,7,8-PeCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 29,668 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 4,646 ng/kg TM

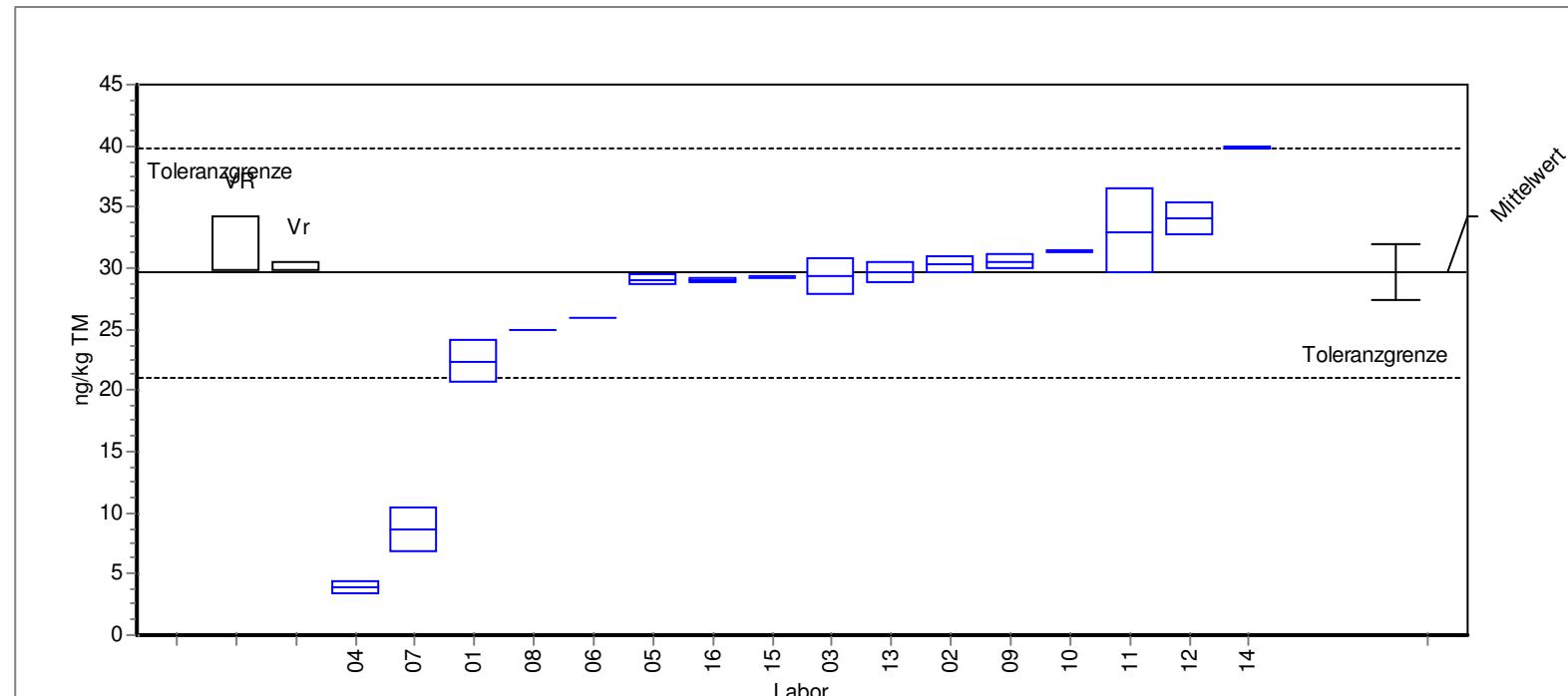
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 15,66%

Wiederhol-STD (Vr): 0,878 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 2,96%

Toleranzgrenzen: 20,995 - 39,808 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 15,66% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,4,7,8-HxCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 375,074 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 50,624 ng/kg TM

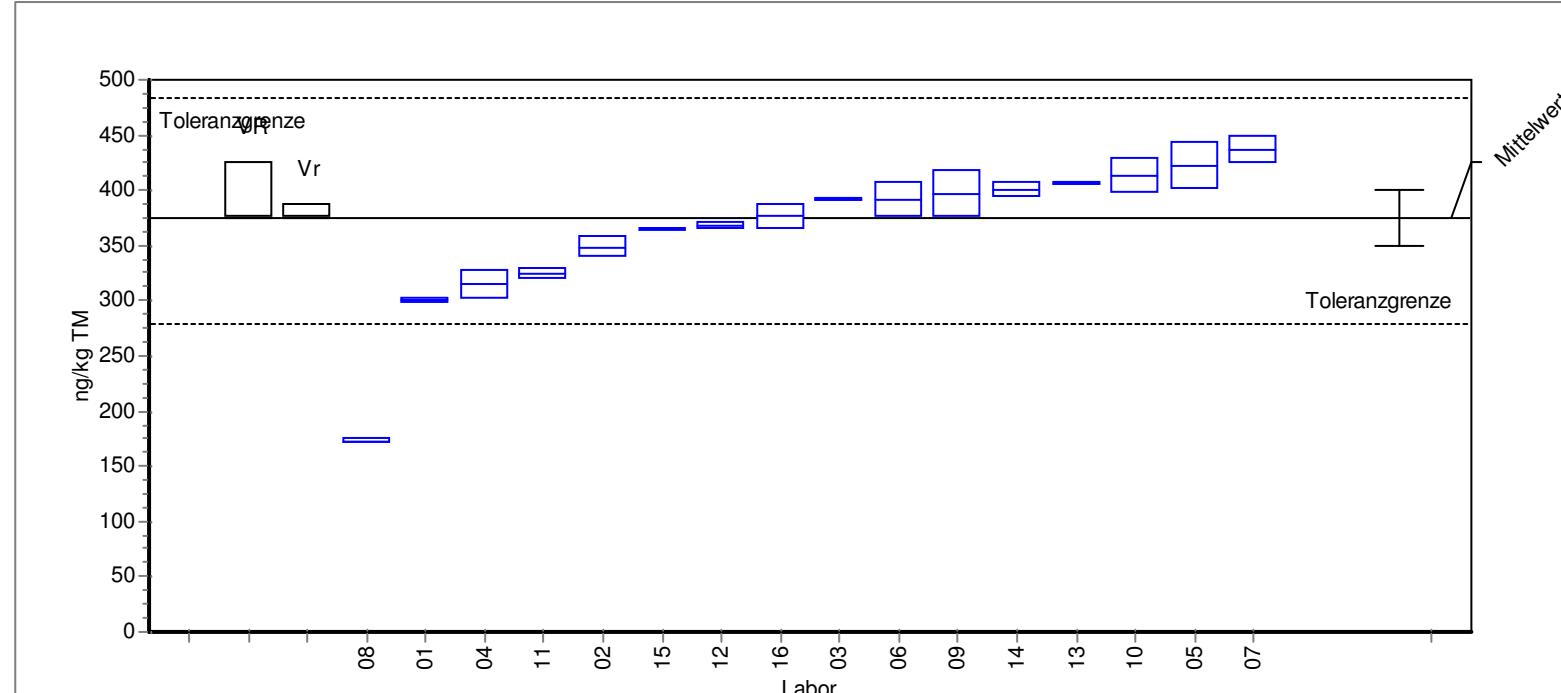
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 13,50%

Wiederhol-STD (Vr): 12,580 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 3,35%

Toleranzgrenzen: 279,776 - 484,126 ng/kg TM (|Zu-Score|)

Rel.Soll STD: 13,50% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,6,7,8-HxCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 219,893 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 29,318 ng/kg TM

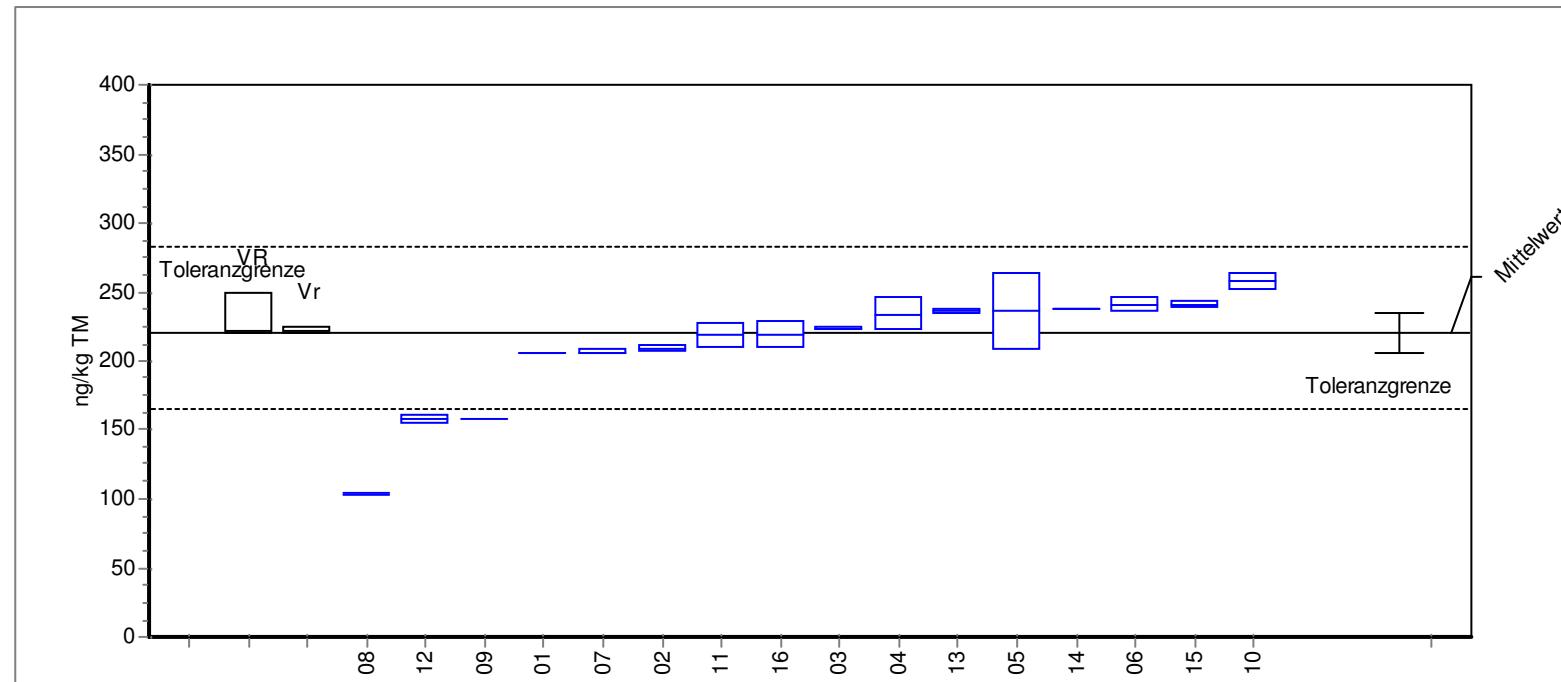
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 13,33%

Wiederhol-STD (Vr): 4,229 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 1,92%

Toleranzgrenzen: 164,667 - 282,985 ng/kg TM (|Zu-Score|)

Rel.Soll STD: 13,33% (Limited)



Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,7,8,9-HxCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 15

Mittelwert: 110,108 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 53,969 ng/kg TM

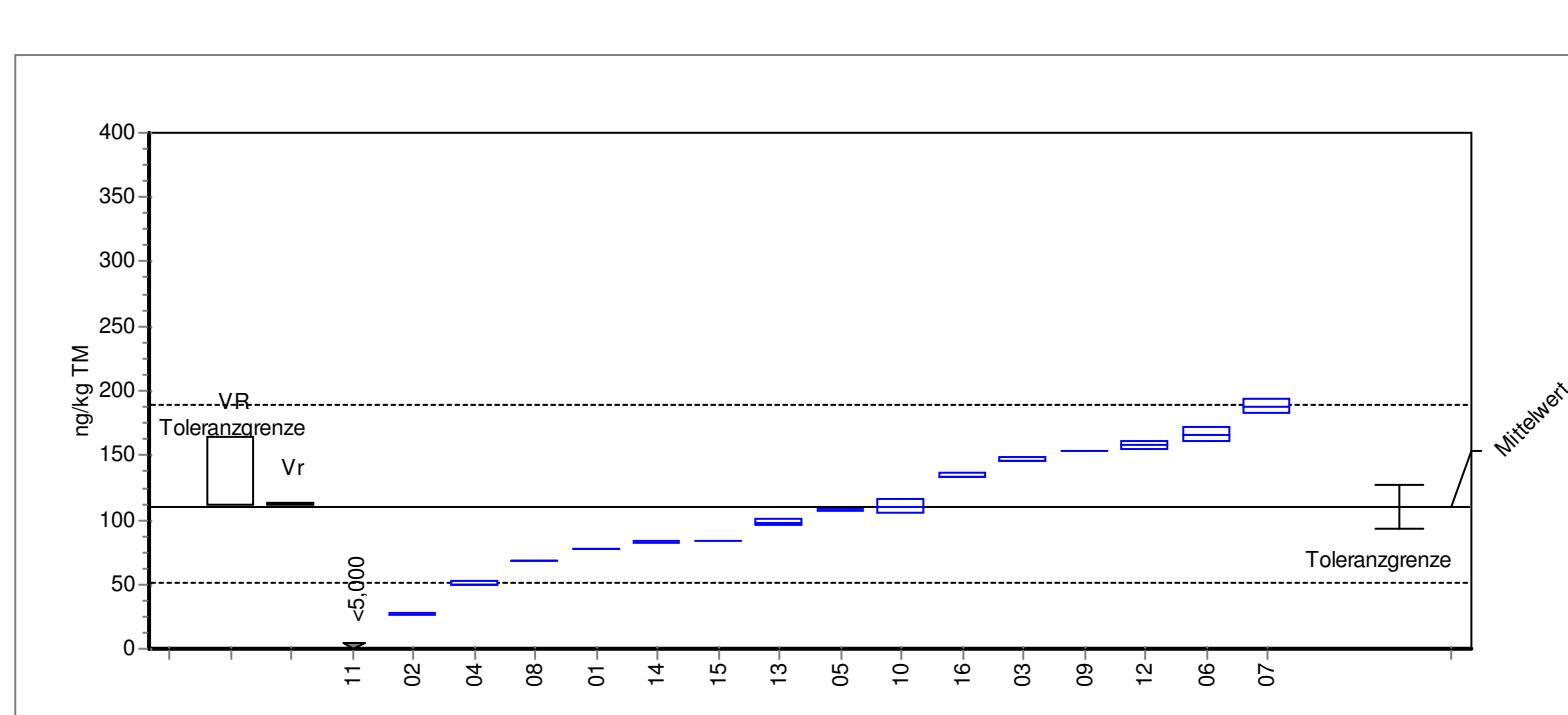
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 49,01%

Wiederhol-STD (Vr): 3,145 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 2,86%

Toleranzgrenzen: 51,396 - 189,442 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 30,00% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 2,3,4,6,7,8-HxCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 64,953 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 31,068 ng/kg TM

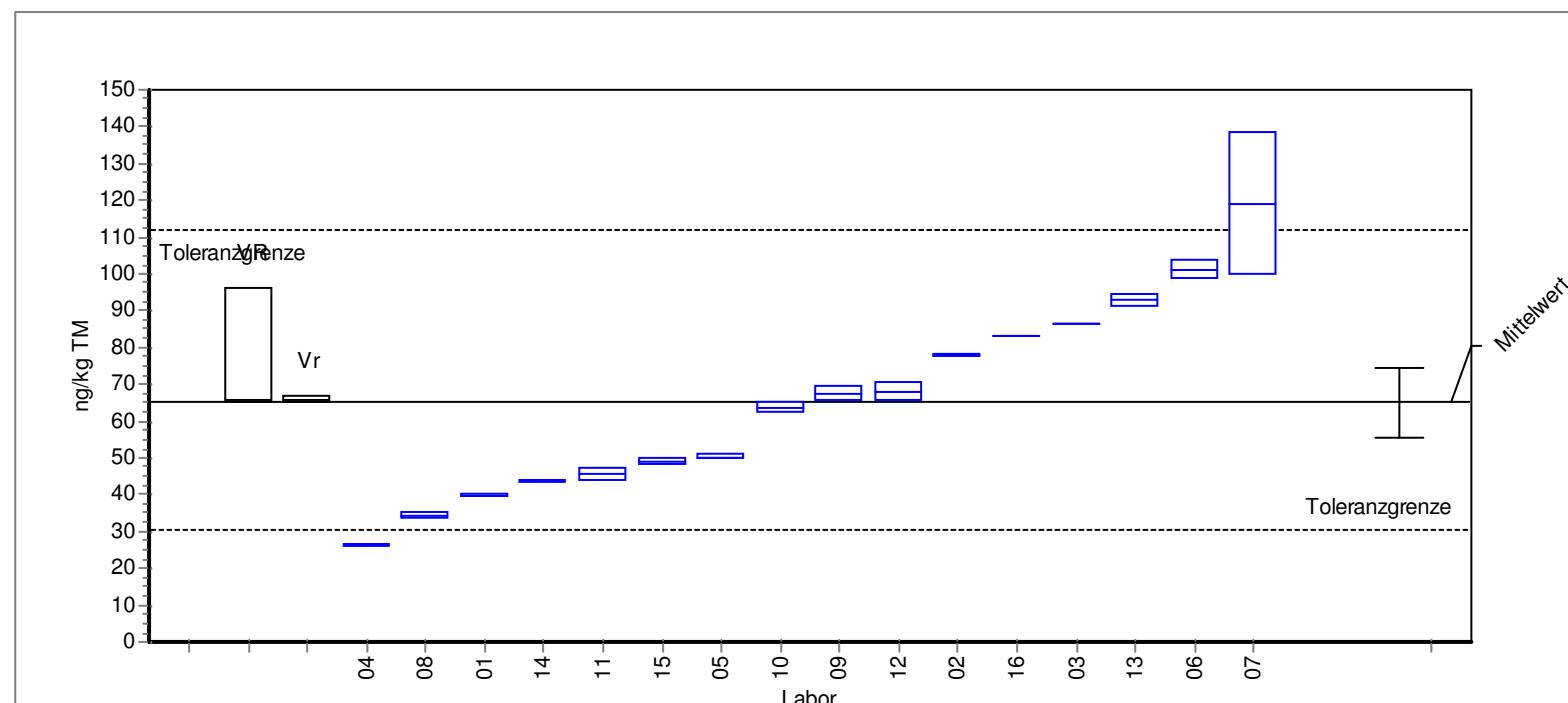
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 47,83%

Wiederhol-STD (Vr): 1,677 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 2,58%

Toleranzgrenzen: 30,319 - 111,752 ng/kg TM ($|Z\text{-Score}| <$

Rel.Soll STD: 30,00% (Limited)



ProLab 2005

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 698,909 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 110,729 ng/kg TM

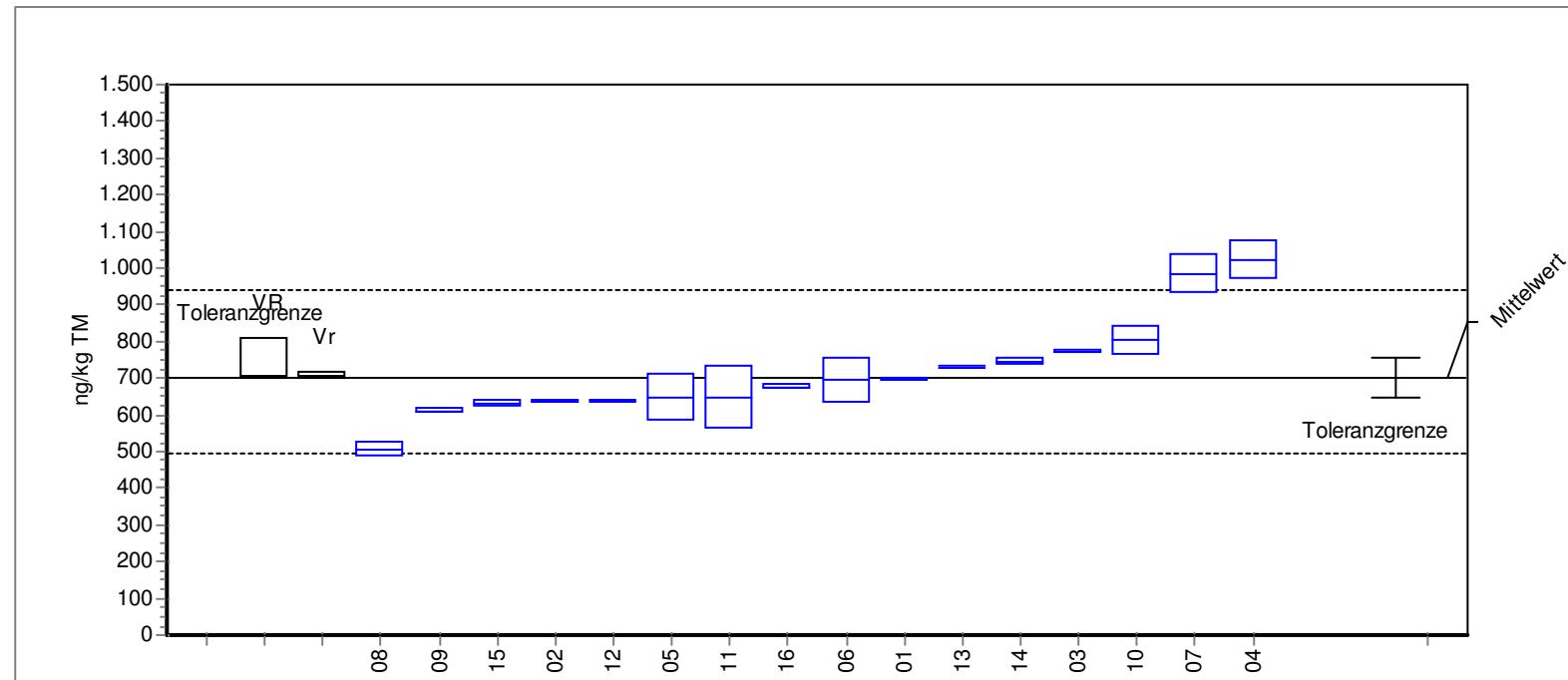
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 15,84%

Wiederhol-STD (Vr): 16,774 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 2,40%

Toleranzgrenzen: 492,355 - 940,870 ng/kg TM (|Zu-Score|)

Rel.Soll STD: 15,84% (Limited)



Labor	Wert1	Wert2	Gehalt	Z-Score
01	692,000	700,00	696,000	-0,028
02	633,000	639,00	636,000	-0,609
03	769,000	775,00	772,000	0,604
04	1060,00	985,00	1022,50	2,675
05	599,000	692,00	645,500	-0,517
06	651,000	738,00	694,500	-0,043
07	947,000	1022,0	984,500	2,361
08	521,000	489,00	505,000	-1,878
09	605,000	616,00	610,500	-0,856
10	773,000	831,00	802,000	0,852
11	709,000	585,00	647,000	-0,503
12	640,000	635,00	637,500	-0,595
13	730,880	726,57	728,725	0,246
14	753,000	735,00	744,000	0,373
15	624,000	638,00	631,000	-0,658
16	680,000	670,00	675,000	-0,232

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 2372,110 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 390,920 ng/kg TM

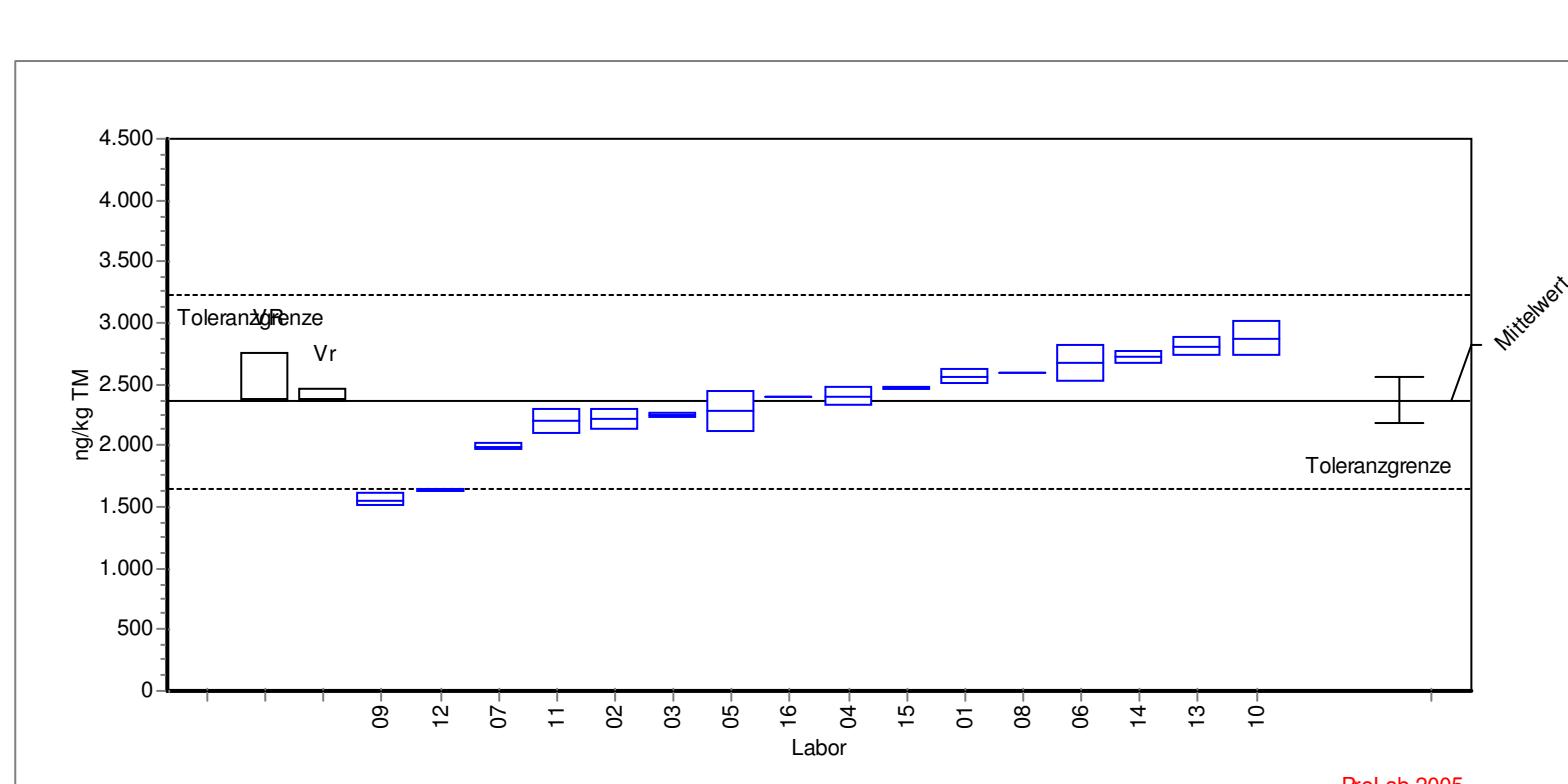
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 16,48%

Wiederhol-STD (Vr): 90,858 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 3,83%

Toleranzgrenzen: 1644,630 - 3229,720 ng/kg TM (|Zu-

Rel.Soll STD: 16,48% (Limited)



Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 698,909 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 110,729 ng/kg TM

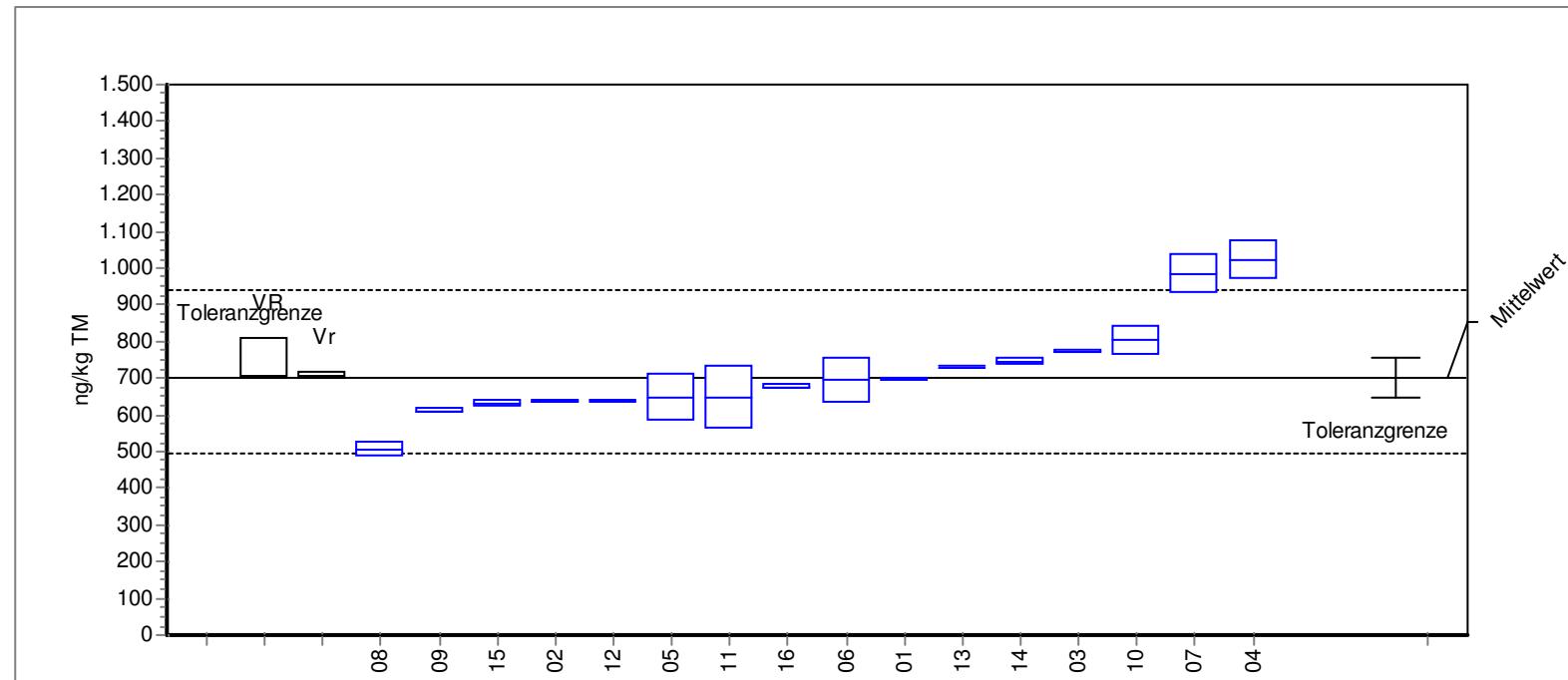
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 15,84%

Wiederhol-STD (Vr): 16,774 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 2,40%

Toleranzgrenzen: 492,355 - 940,870 ng/kg TM (|Zu-Score|)

Rel.Soll STD: 15,84% (Limited)



Labor	Wert1	Wert2	Gehalt	Z-Score
01	692,000	700,00	696,000	-0,028
02	633,000	639,00	636,000	-0,609
03	769,000	775,00	772,000	0,604
04	1060,00	985,00	1022,50	2,675
05	599,000	692,00	645,500	-0,517
06	651,000	738,00	694,500	-0,043
07	947,000	1022,0	984,500	2,361
08	521,000	489,00	505,000	-1,878
09	605,000	616,00	610,500	-0,856
10	773,000	831,00	802,000	0,852
11	709,000	585,00	647,000	-0,503
12	640,000	635,00	637,500	-0,595
13	730,880	726,57	728,725	0,246
14	753,000	735,00	744,000	0,373
15	624,000	638,00	631,000	-0,658
16	680,000	670,00	675,000	-0,232

Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: Octa-CDF

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 21335,994 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 4293,973 ng/kg TM

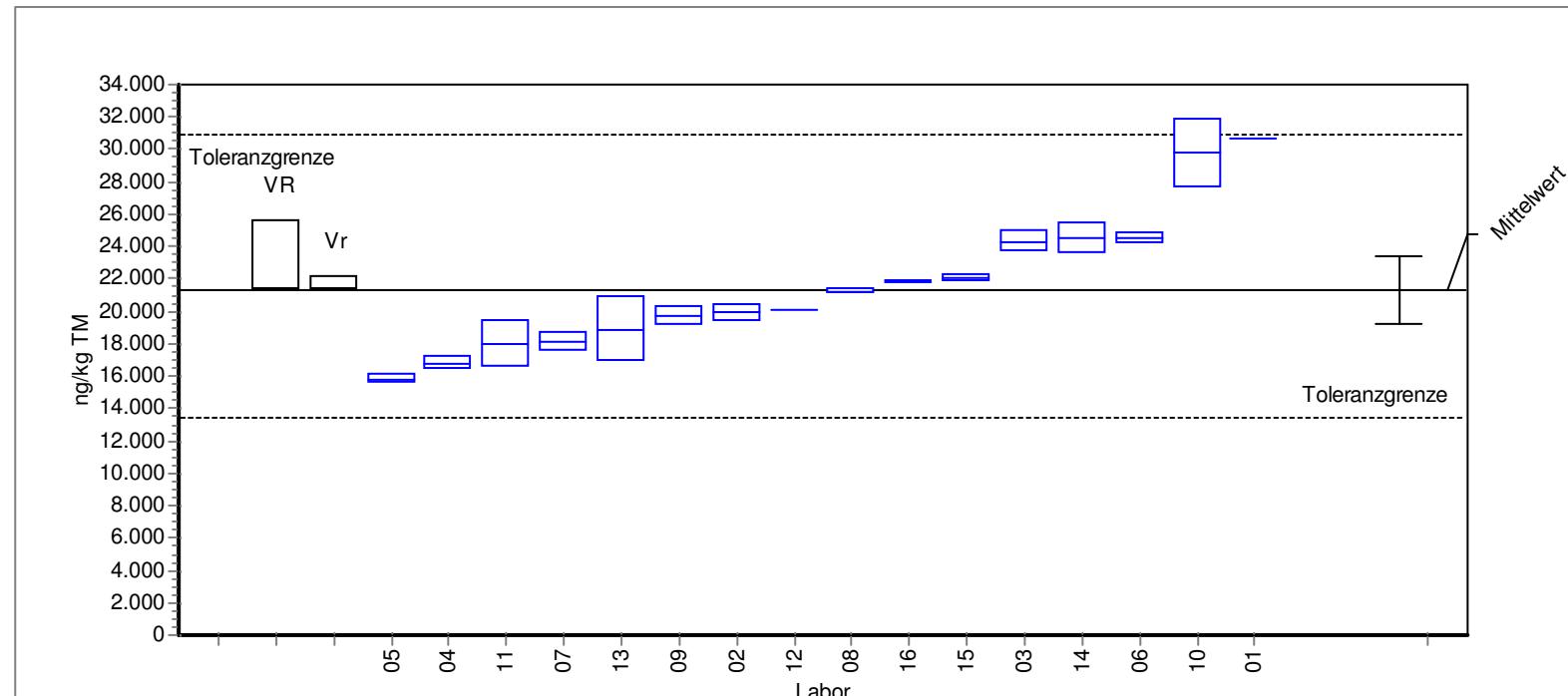
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 20,13%

Wiederhol-STD (Vr): 780,777 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 3,66%

Toleranzgrenzen: 13449,447 - 30977,823 ng/kg TM (|Zu-

Rel.Soll STD: 20,13% (Limited)



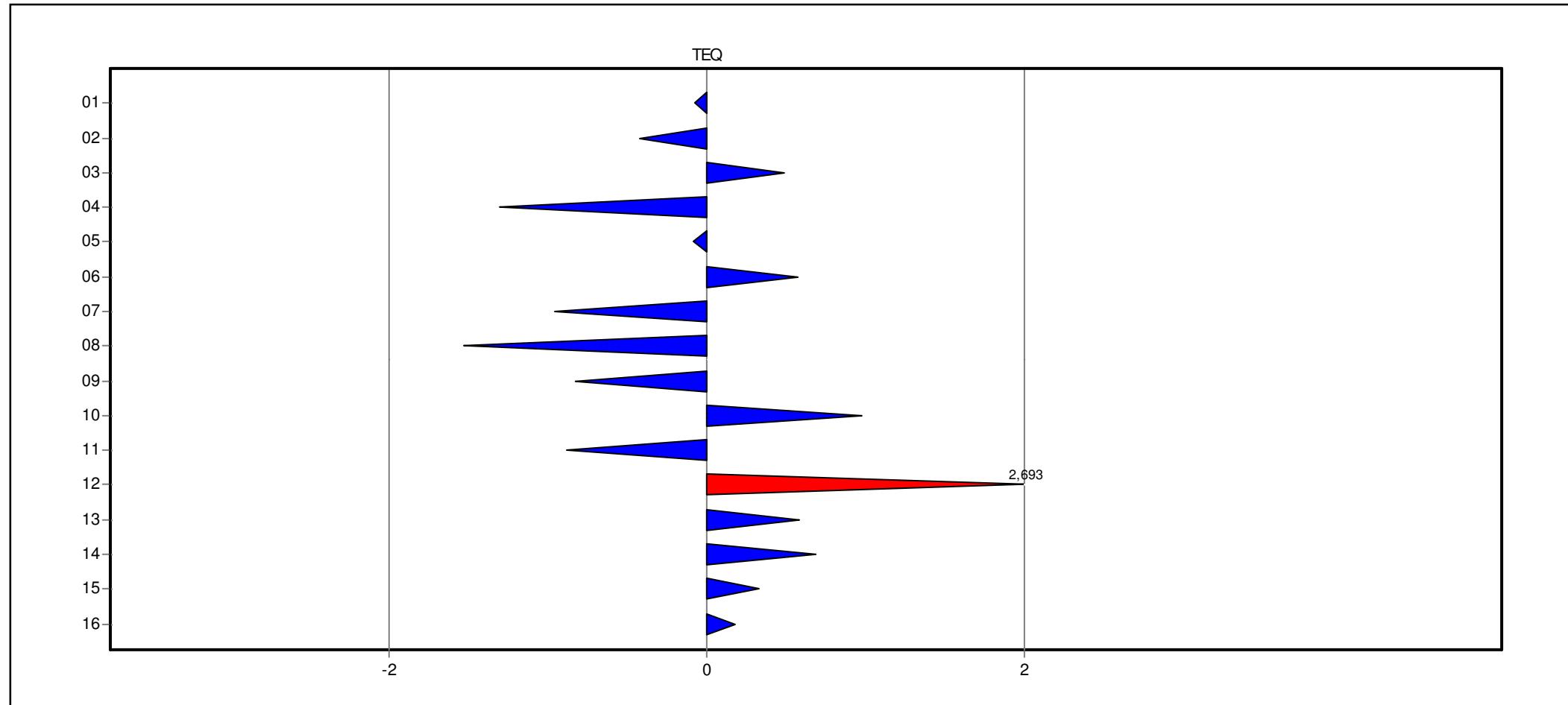
ProLab 2005

TEQ (NATO/CCMS)

Übersicht Z-Scores

Ringversuch: PCDD/F nach AbfKlärV

Probe: Probe 1



Einzeldarstellung

Probe: Probe 1

Parameter: Toxizitätsequivalent (NATO)

Methode: DIN38402 A45

Anzahl Labore: 16

Mittelwert: 348,619 ng/kg TM

Vergleichs-STD (VR): 53,803 ng/kg TM

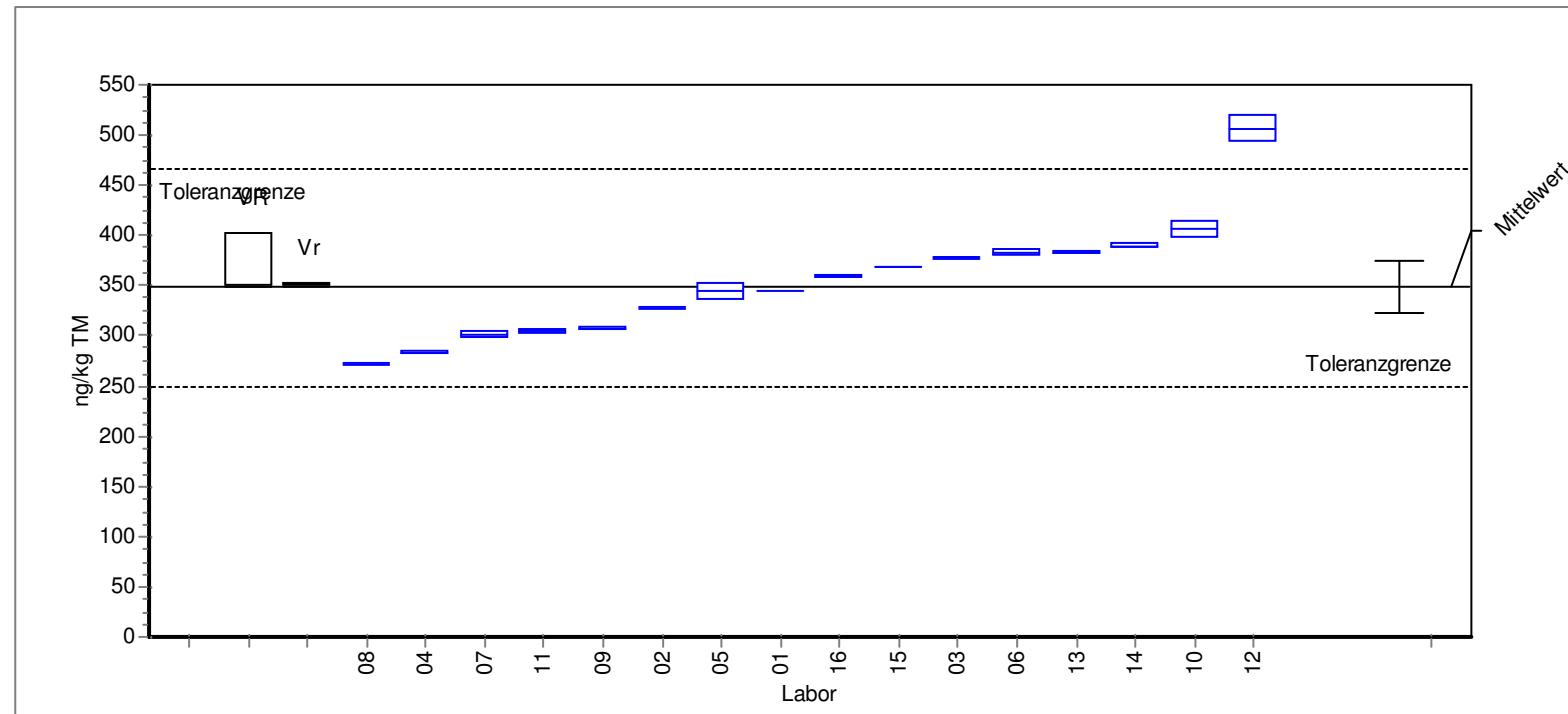
Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 15,43%

Wiederhol-STD (Vr): 3,904 ng/kg TM

Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 1,12%

Toleranzgrenzen: 248,098 - 465,890 ng/kg TM (|Zu-Score|)

Rel.Soll STD: 15,43% (Limited)



Labor	Wert1	Wert2	Gehalt	Z-Score
01	345,000	345,00	345,000	-0,072
02	326,660	328,64	327,650	-0,417
03	378,000	377,00	377,500	0,493
04	281,000	285,00	283,000	-1,306
05	338,000	351,00	344,500	-0,082
06	385,000	380,00	382,500	0,578
07	298,000	303,00	300,500	-0,957
08	271,000	273,00	272,000	-1,524
09	305,000	309,00	307,000	-0,828
10	400,000	412,00	406,000	0,979
11	302,100	306,70	304,400	-0,880
12	497,000	516,00	506,500	2,693
13	380,910	384,15	382,530	0,578
14	387,000	391,00	389,000	0,689
15	367,000	369,00	368,000	0,331
16	360,000	358,00	359,000	0,177

Anhang

Auswertung und Toleranzgrenzen - 1

Ringversuch: PCDD/F nach AbfKlärV 09/2005; Methodenspez. Auswertung: MS-LR

Probe	Merkmal	Sollwert/Modus	STD (rel.)/Modus	Tol. unten	Tol. oben	Auswertung	Anz. Labore	Kriterium	Einheit	u. Konf.-limit	o. Konf.-limit
PROBE_1	2378TCDD	13,391 M	21,544 S	8,118	19,929	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	11,082	15,699
PROBE_1	12378PED	14,663 M	16,345 S	10,201	19,916	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	12,745	16,581
PROBE_1	123478HD	151,675 M	19,371 S	97,569	217,326	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	128,165	175,185
PROBE_1	123678HD	280,750 M	8,351 S	235,659	329,767	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	261,990	299,510
PROBE_1	123789HD	127,037 M	13,992 S	93,641	165,442	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	112,814	141,260
PROBE_1	1234678D	6023,933 M	22,564 S	3548,024	9125,664	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	4936,334	7111,533
PROBE_1	OCDD	57367,085 M	13,539 S	42748,496	74102,531	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	51152,231	63581,939
PROBE_1	2378TCDF	14,168 M	23,881 S	8,031	21,958	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	11,461	16,875
PROBE_1	12378PEF	6,588 M	50,861 S	1,510	15,418	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	3,907	9,270
PROBE_1	23478PEF	29,113 M	23,782 S	16,552	45,044	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	23,573	34,653
PROBE_1	123478HF	370,890 M	18,644 S	243,224	524,677	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	315,560	426,220
PROBE_1	123678HF	225,540 M	10,757 S	179,355	276,966	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	206,127	244,954
PROBE_1	123789HF	115,832 M	90,896 S	16,029	401,039	DIN38402 A45	5	Zu-Score < 2	ng/kg TM	23,544	208,120
PROBE_1	234678HF	63,948 M	70,792 S	10,122	185,695	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	27,725	100,172
PROBE_1	1234678F	2328,383 M	23,827 S	1321,975	3605,269	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	1884,465	2772,301
PROBE_1	1234789F	702,514 M	15,162 S	503,297	934,301	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	617,282	787,746
PROBE_1	OCDF	18843,428 M	16,558 S	13038,811	25691,702	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	16346,833	21340,024
PROBE_1	TEQ	367,238 M	25,654 S	197,332	586,817	DIN38402 A45	6	Zu-Score < 2	ng/kg TM	291,852	442,625

Sollwert-Modus : M=Mean(statistischer Wert), IM=Lower Mean, uM=upper Mean, R=Referenzwert, Ma=manuell

STD-Modus: S=STD(statistischer Wert), kH=Horwitz-STD, eH=statistisch angepasste Horwitz-STD, R=Referenz-STD, Ma=manuell, L=Limitiert, Vf=Varianzfunktion

Auswertung und Toleranzgrenzen - 1

Ringversuch: PCDD/F nach AbfKlärV 09/2005; Methodenspez. Auswertung: MS-HR

Probe	Merkmal	Sollwert/Modus	STD (rel.)/Modus	Tol. unten	Tol. oben	Auswertung	Anz. Labore	Kriterium	Einheit	u. Konf.-limit	o. Konf.-limit
PROBE_1	2378TCDD	12,642 M	29,622 S	5,977	21,613	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	10,321	14,963
PROBE_1	12378PED	14,789 M	43,517 S	4,259	31,414	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	10,800	18,777
PROBE_1	123478HD	147,114 M	11,352 S	115,401	182,636	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	136,763	157,465
PROBE_1	123678HD	255,500 M	24,675 S	141,445	401,449	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	216,424	294,576
PROBE_1	123789HD	120,674 M	14,394 S	88,090	158,295	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	109,908	131,440
PROBE_1	1234678D	6325,079 M	17,963 S	4222,216	8841,059	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	5620,859	7029,299
PROBE_1	OCDD	66662,600 M	19,360 S	42895,778	95497,684	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	58663,573	74661,627
PROBE_1	2378TCDF	17,260 M	29,570 S	8,175	29,483	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	14,097	20,424
PROBE_1	12378PEF	7,333 M	85,184 S	1,039	24,227	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	3,461	11,205
PROBE_1	23478PEF	29,214 M	13,103 S	21,997	37,441	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	26,842	31,587
PROBE_1	123478HF	375,231 M	14,903 S	270,538	496,727	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	340,571	409,892
PROBE_1	123678HF	211,632 M	16,780 S	145,620	289,686	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	189,621	233,643
PROBE_1	123789HF	107,000 M	60,456 S	19,682	279,734	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	66,906	147,094
PROBE_1	234678HF	65,678 M	47,810 S	16,451	147,858	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	46,216	85,140
PROBE_1	1234678F	2378,099 M	17,917 S	1589,391	3321,312	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	2114,016	2642,182
PROBE_1	1234789F	698,035 M	20,134 S	439,911	1013,637	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	610,925	785,146
PROBE_1	OCDF	23022,155 M	18,013 S	15348,148	32208,351	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	20451,768	25592,543
PROBE_1	TEQ	345,165 M	15,559 S	244,879	462,309	DIN38402 A45	10	Zu-Score < 2	ng/kg TM	311,880	378,450

Sollwert-Modus : M=Mean(statistischer Wert), IM=Lower Mean, uM=upper Mean, R=Referenzwert, Ma=manuell

STD-Modus: S=STD(statistischer Wert), kH=Horwitz-STD, eH=statistisch angepasste Horwitz-STD, R=Referenz-STD, Ma=manuell, L=Limitiert, Vf=Varianzfunktion