

## 1. Allgemeiner Teil

Thema dieses Ringversuchs war die Bestimmung von ausgewählten Summenparametern in Bodenabfällen nach LAGA. Bei den Parametern handelte es sich um die **Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW-Index C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> und mobiler Anteil C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>)** und die **Summe lipophiler Stoffe** im Sinne der neuen LAGA-Richtlinie KW/04, den **EOX** (extractable organic halogen), den **TOC** (total organic carbon) und den **Glühverlust**. Daneben waren außerhalb der Bewertung der Trockenrückstand sowie ggf. die Parameter TIC (total inorganic carbon) und TC (total carbon) zu bestimmen. Die Teilnehmer konnten den Umfang ihres Untersuchungsprogramms selbst wählen, da jeder Parameter einzeln bewertet wurde.

Für die Untersuchungen standen zwei Feststoffproben zur Verfügung. Für jeden der Parameter waren jeweils zwei Bestimmungen durchzuführen. Die Angabe der Werte sollte jeweils mit einer Stelle mehr als in der Norm angegeben erfolgen.

Für die Bestimmung der Parameter sollten folgende **Methoden** eingesetzt werden:

- **MKW nach LAGA KW/04<sup>1</sup>** (beinhaltet MKW-Index entsprechend DIN EN 14039 bzw. DIN ISO 16703 zzgl. dem „mobileren“ Anteil unter C<sub>22</sub> und der Charakterisierung der Ölbelastung aus aussagekräftigen Chromatogrammen)
- **Summe lipophiler Stoffe nach LAGA KW/04, Kap. 6.8**
- **EOX angelehnt an DIN 38414 S17 ohne Vorabtrocknung bei 105°C**
- **Glühverlust analog DIN 38414 S3**
- **TOC im Feststoff nach DIN ISO 10694 oder analog DIN 38409-H3.**

Bei der Wahl der Methoden war sicher zu stellen, dass die in Tabelle 1 angegebenen unteren Arbeitsbereichsgrenzen erreicht wurden.

**Tabelle 1: Untere Grenzen des Arbeitsbereichs**

Parameter	Untere Arbeitsbereichsgrenze
MKW-Index (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	50 mg/kg
MKW-mobiler Anteil (C <sub>10</sub> -C <sub>22</sub> )	50 mg/kg
Summe lipophiler Stoffe	500 mg/kg
EOX	0,5 mg/kg
Glühverlust	0,5 %
TOC	0,5 %

In einem von den Teilnehmern auszufüllenden Methodenformular wurden Details der eingesetzten Verfahren und Geräte sowie Abweichungen von den methodischen Vorgaben abgefragt. Für die MKW-Bestimmung waren Chromatogramme der Proben, des Kalibrierstandards sowie der n-Alkanmischung mitzusenden.

Die Zahl der Anmeldungen für diesen Ringversuch belief sich auf 50. Die von diesen Laboratorien ermittelten Werte mussten bis spätestens 22.10.04 schriftlich beim Veranstalter eingetroffen sein. Dies Kriterium wurde von 46 Teilnehmer erfüllt, zwei Labore gaben keine Daten ab, 1 Labor gab verspätet Daten ab und konnte daher nicht mit in die Auswertung einbezogen werden.

<sup>1</sup> <http://www.laga-online.de>

## 2. Aus- und Bewertung

Die Messergebnisse wurden mittels robuster Statistik (Hampel-Schätzer für den Mittelwert<sup>2</sup> und Q-Methode<sup>3</sup> für die Berechnung der Standardabweichung) ausgewertet. Für die Berechnungen wurde das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"\* eingesetzt.

Für die Bewertung der Teilnehmer wurden  $Z_u$ -Scores<sup>4</sup> verwendet. Der  $Z_u$ -Score ist ein modifizierter Z-Score, der insbesondere bei großen Vergleichskoeffizienten (SR rel. >25 %) zu einer "gerechteren" Festlegung der Toleranzniveaus führt. 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  $Z=2$  (entsprechend  $2 \cdot \text{SR rel.}$ ) zugrunde gelegt; die Toleranzgrenzen werden durch Verdopplung der Vergleichsstandardabweichungen und anschließender Korrektur mit einem die Schiefe der statistischen Verteilung beschreibenden k-Faktor ermittelt.

### 2.1. Bewertungskriterien

Für eine erfolgreiche Teilnahme an diesem Ringversuch wurden folgende Kriterien zugrunde gelegt:

- Jeder Parameter wird einzeln bewertet. Für die erfolgreiche Bestimmung jedes Parameters gilt, dass die Mittelwerte beider Proben innerhalb der Toleranzgrenzen  $-2 \leq Z_u \leq +2$  liegen müssen.**

Als Vorgabewert  $m_{\text{soll}}$  wurde der Hampel-Schätzer verwendet. Die mit der Q-Methode berechneten Vergleichsstandardabweichungen SRrel. wurden zunächst als Sollstandardabweichungen  $s_{\text{soll}}$ , die zur Bewertung der Einzelwerte herangezogen werden, festgelegt.

Für die Sollstandardabweichung wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Ober- und Untergrenzen festgelegt:

**Tabelle 2: Ober- und Untergrenzen für die relative Vergleichsstandardabweichung**

Parameter	Untergrenze [%]	Obergrenze [%]
MKW-Parameter	5	30
Summe lipophiler Stoffe	5	30
EOX	5	30
Glühverlust	2	10
TOC	5	20

Aus Vorgabewert  $m_{\text{soll}}$  und Sollstandardabweichung  $s_{\text{soll}}$  wurde für jeden Messwert nach folgender Formel ein Z-Score berechnet:

\*Fa. quodata, Dresden

<sup>2</sup> DIN 38402-45 : 2003-09

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> Uhlig, S. und Henschel, P., Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

$$Z - \text{Score} = \frac{(\text{Messwert} - m_{\text{soll}})}{s_{\text{soll}}}$$

Dieser Z-Score wurde gemäß den Vorgaben des LAWA-Merkblatts A-3 mittels Korrekturfaktoren zu  $Z_U$ -Scores modifiziert (siehe oben). Als Toleranzgrenze wurde  $|Z_U|=2$  festgelegt.

Als eine Variante für die Auswertung war festgelegt worden (siehe Ankündigungsschreiben), dass bei Parametern, deren - gemäß o. g. Verfahren berechnete - **untere Toleranzgrenze niedriger als die geforderte Bestimmungsgrenze** liegt, alle "kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs" – Angaben als Zahlenwerte behandelt werden. Aus diesem Datenkollektiv werden Mittelwert und Standardabweichung neu berechnet. Nur Werte, die über dem Mittelwert ( $MW_{\text{neu}}$ ) zuzüglich der dreifachen Summe aus Standardabweichung ( $SR_{\text{neu}}$ ) und halber Arbeitsbereichsuntergrenze (AbuG) liegen, würden dann als nicht erfolgreiche Bestimmung gewertet. Die untere Toleranzgrenze würde auf 0 gesetzt.

#### **Neuberechnung der oberen Toleranzgrenze:**

$$\text{ob. Tol.gr.} = MW_{\text{neu}} + 3*(SR_{\text{neu}} + \frac{1}{2} \text{ AbuG})$$

Aufgrund der Datenlage war es bei diesem Ringversuch jedoch nicht notwendig, die oben beschriebenen Bewertungsvariante einzusetzen.

#### **Als nicht erfolgreich galten weiterhin:**

- nicht vollständig bestimmte Parameter, z. B: bei der MKW-Bestimmung,
- Angaben von „<-Werten (BG), bei denen die Bestimmungsgrenze (BG) oberhalb der vorgegebenen Arbeitsbereichsgrenze lag und
- Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultierten.

#### **Besondere Kriterien für die Parametergruppe MKW:**

Zwar werden in den Zertifikaten die Erfolge für die Parameter einzeln aufgeführt, eine erfolgreiche Teilnahme nach LAGA KW/04 für die Untersuchung von MKW in Abfällen beinhaltet jedoch erfolgreiches Abschneiden für den **MKW-Index** und den „mobilen“ Anteil, aber auch eine **korrekte Interpretation** der resultierenden GC-fingerprints. Wir wollten in diesem Ringversuch erstmals dem Gedanken der KW/04 Rechnung tragen, auf keinen Fall eine Informationsdiskriminierung zuzulassen, d.h. zu verdeutlichen, dass neben den beiden quantitativen Größen eine qualitative Bewertung der MKW-Belastung unabdingbar ist.

#### **Als nicht mehr konform mit der LAGA-Richtlinie KW/04 wurde hier bewertet,**

- wenn keine oder nur eine Typisierung abgegeben wurde
- wenn überhaupt nicht erkannt wurde, dass Probe 1 im Gegensatz zu Probe 2 auch Mitteldestillatbestandteile (veränderter Diesel und Kerosin) enthält.

Feinsinnigere Interpretationsvarianten, wie Petroleum statt Kerosin oder Bitumen statt Schweröl o.ä. wurden nicht negativ bewertet. Näheres hierzu s. Kapitel 3.4.1.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 Probenvorbereitung

Als Basismasse für die **Feststoffprobe 1** („graue“ Abfallprobe) wurde eine Mischung verschiedener schluffig-sandiger Altlastenproben verwendet, die einerseits mit gealtertem Diesel, andererseits mit erheblichen Mengen an schwerem Heizöl bzw. Bitumen belastet waren. Diese wurde mehrere Tage luftgetrocknet und dann auf 2 mm gesiebt. Für die weitere Aufstockung wurde parallel dazu eine Chlophen A40-haltige Kerosin-Lösung in n-Pentan auf 3 kg Sand aufgezogen und über Nacht durch Lufttrocknung vom Lösungsmittel befreit. Dieses Spike-Material und des Weiteren etwa 1,5 kg  $\text{CaCO}_3$  (TIC!) wurden in gewichteten Portionen zusammen mit der o.g. Basismasse auf <2 mm gesiebt und das resultierende Material auf 4 Portionen verteilt. Nach guter Homogenisierung der 4 Teilmengen wurden entsprechend dem cross-riffling Schema am Riffelteiler und anschließender doppelter Kreuzung am Rotationsprobenteiler 64 Einzelproben mit gleicher Zusammensetzung gewonnen. Wegen möglicher Schüttungseffekte wurden die Teilnehmer im Probenbegleitschreiben darauf hingewiesen, das Material vor der Analytik erneut gut zu durchmischen.

Mit **Feststoffprobe 2** bekamen die Teilnehmer eine Mischung aus real-belastetem Boden- und Kompostmaterial, das mit Mutterboden vermengt war, zugesand. Auch hier wurde als Basismasse die o. g. Schweröl/Bitumen-Altlastenproben verwendet. Zur weiteren Verdünnung wurden Mutterbodenproben zugesetzt, die eine sehr hohe EOX-Belastung unbekannter Herkunft aufwiesen. Zusätzlich wurde Kompostmaterial addiert. Vortrocknung, Siebung und schließlich Probenteilung nach cross-riffling-Schema verliefen analog zur Vorgehensweise bei Probe 1.

Homogenitätsuntersuchungen an jeweils 4 Teilproben für den MKW-Index, lipophile Stoffe, EOX, Glühverlust und TOC ergaben i. d. R. Standardabweichungen deutlich unter 10 %.

Den Ringversuchsteilnehmern wurde jeweils eine Probenmenge von etwa 200 g für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

#### 3.2 Ringversuchskennwerte Probe 1

Für die Feststoffprobe 1 wurde von den Ringversuchsteilnehmern die in Tabelle 3.2 zusammengefassten Daten ermittelt.

Insgesamt ist das Ergebnis der Bestimmungen gut ausgefallen. Mit Ausnahme des TOC sind für die Streuungen Werte ermittelt worden, die in dem für diese Analytik zu erwartendem Rahmen liegen. Die schlechtere Vergleichbarkeit der Werte für den TOC korrespondiert wohl mit dem durch Kalkzusatz erhöhten TIC-Wert, so dass hier die Fehler beider Bestimmungsmethoden (indirekt) bzw. der komplexere Verfahrensschritt der Carbonat-Entfernung (direkt) gleichgewichtet eingehen.

Tabelle 3.2: Endkenndaten der Bodenprobe 1

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel)	SR rel. (Q-Methode) [%]	Sr rel. (Q-Methode) [%]
MKW-Index (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> ) [mg/kg TM]	40	1892	19,5	4,31
MKW Mobiler Anteil (C <sub>10</sub> -C <sub>22</sub> ) [mg/kg TM]	39	626	26,8	5,63
Summe lipophiler Stoffe [mg/kg TM]	36	7432	11,0	3,04
EOX [mg/kg TM]	30	10,6	12,7	5,09
Glühverlust [%]	41	2,39	10,0 (10,4)	4,71
TOC [%]	35	1,44	20,0 (30,3)	2,65
TIC [%]*	28	1,15	22,5	4,77
TC [%]*	28	2,65	10,7	3,16
Trockenmasse [%]*	46	97,1	0,27	0,09

SR rel.: relative Vergleichsstandardabweichung; Sr rel.: relative Wiederholstandardabweichung;

\*: Die Parameter wurden außerhalb der Bewertung gemessen.

In Klammern: Werte der empirischen (gemessenen) Standardabweichung

### 3.2 Ringversuchskennwerte Probe 2

Die Kenndaten für die zweite Feststoffprobe sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Endkenndaten der Probe 2

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel)	SR rel. (Q-Methode) [%]	Sr rel. (Q-Methode) [%]
MKW-Index (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> ) [mg/kg TM]	40	4809	21,9	3,65
MKW Mobiler Anteil (C <sub>10</sub> -C <sub>22</sub> ) [mg/kg TM]	38	778	25,8	4,31
Summe lipophiler Stoffe [mg/kg TM]	36	23326	10,7	2,36
EOX [mg/kg TM]	30	16,2	28,3	5,10
Glühverlust [%]	41	4,73	8,07	4,31
TOC [%]	35	3,57	16,7	3,62
TIC [%]*	18	0,161	91,2	24,05
TC [%]*	28	3,73	13,4	3,94
Trockenmasse [%]*	46	99,5	0,18	0,08

SR rel.: relative Vergleichsstandardabweichung; Sr rel.: relative Wiederholstandardabweichung;

\*: Die Parameter wurden außerhalb der Bewertung gemessen.

Im Vergleich mit der ersten Probe liegen die Gehalte aller Parameter mit zwei Ausnahmen deutlich höher als in Probe 1.

Beim TOC und TC macht sich vielleicht auch deshalb diese Tatsache in einer deutlich besseren Vergleichbarkeit der Werte bemerkbar. Andererseits liegt hier der TIC sehr niedrig und nahe den Bestimmungsgrenzen. 9 von 27 Laboren haben Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze angegeben. Die resultierende Streuung ist mit 91 % daher wohl indiskutabel.

Bei den MKW handelt es sich hier im Vergleich mit Probe 1 um ein insgesamt schwerflüchtigeres Produkt. Der Anteil mobiler MKW ist hier deutlich niedriger als in Probe 1, wo er bei ca. einem Drittel lag.

Die in beiden Proben, verglichen mit denen der MKW-Indizes, etwas höheren Vergleichsstandardabweichungen könnten sicherlich durch die marktweit noch nicht erfolgte Etablierung dieses Zusatzparameters bedingt sein.

### 3.4. Methodisches und Besonderheiten zu den verwendeten Untersuchungsverfahren

#### 3.4.1. MKW

Der Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe galt die besondere Beachtung in diesem Ringversuch. Seit längerem ist die gaschromatographische Bestimmung entsprechend der DIN EN 14039 (Abfall) bzw. DIN ISO 16703 (Boden) in einer marktweiten Etablierungsphase und ersetzt die zurückgezogenen Varianten der „H18“-Analytik.

Neu hinzugekommen ist die Präzisierung durch die LAGA-Richtlinie KW/04, in der neben der KW-Index-Bestimmung der sog. mobile Anteil ( $C_{10}$ - $C_{22}$ ) definiert wird. Diese quantitative Größe wird in Zukunft für die Bewertung von Abfällen zusätzlich nötig sein. Ein weiterer Aspekt der Verfahrensweise entsprechend dieser Richtlinie ist die aussagekräftige Charakterisierung der jeweiligen Ölbelastung, da ein gaschromatographischer fingerprint erste Möglichkeiten zur stofflichen Bewertung der in vielfältiger Form möglichen Ölkontaminationen bietet. Die Richtlinie enthält dabei zahlreiche typische fingerprints, die als Interpretationshilfe verwendet werden konnten.

Wir haben die Teilnehmer gebeten, ihre möglichst aussagekräftigen Chromatogramme mit einer qualitativen Einschätzung der vorliegenden Ringversuchsproben zu versehen und möglichst die in der Richtlinie vorgeschlagene Terminologie zu verwenden.

Dies wurde von der deutlichen Mehrheit der 40 Teilnehmer im Wesentlichen gut durchgeführt. Der deutliche Unterschied zwischen Probe 1 und 2 in der Musterverteilung wurde von den meisten Teilnehmern erkannt und korrekt benannt.

**Abb.1: „fingerprint“ Probe 1:  
MD mod (Anteile Kerosin bzw. Petroleum), SÖ bzw. BT (Anteile >C40)**

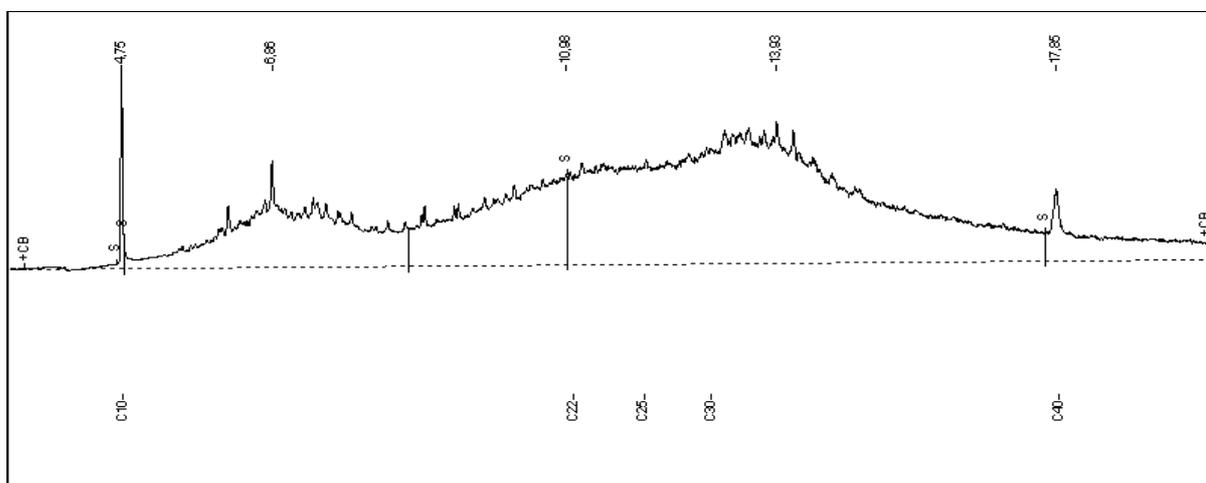
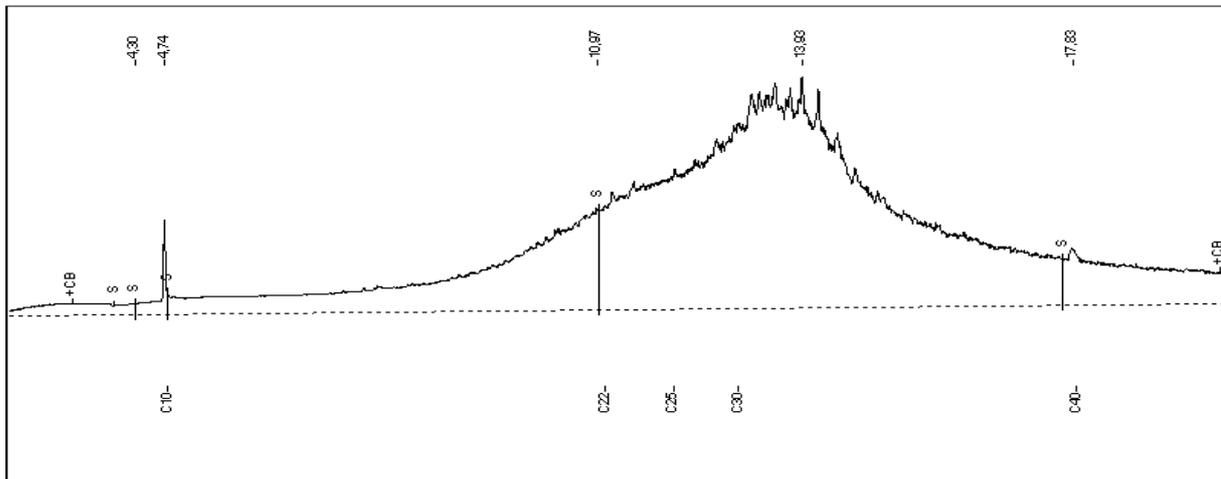


Abb.2: „fingerprint“ Probe 2:  
SÖ bzw. BT (Anteile >C<sub>40</sub>)



Probe 1 und 2 enthielten in ihrer Basismasse Schmieröl (SÖ) bzw. bituminöse Bestandteile (BT), die über den Integrationsbereich bis C<sub>40</sub> hinaus noch hochsiedendere Bestandteile enthielten. Die fingerprints solcher Anteile sind sehr unspezifisch, einzelstoffarm und zeichnen sich durch nicht auflösbare „Berge“ aus. Die FID-Chromatogramme lassen eine detaillierte Unterscheidung, außer hinsichtlich der Siedebereichsverteilung, eigentlich nicht zu. Über den Abbaugrad in Schmierölen, schweren Heizölen oder Bitumen kann i. A. ohne GC/MS-Untersuchungen, abseits der Konvention, nichts gesagt werden. Daher ist nach unserer Auffassung der Zusatz SÖ mod, wie er von 4 Teilnehmern verwendet wurde, ggf. ein wenig überinterpretiert. Anders ist dies im Siedebereich der Mitteldestillate, in dem der Veränderungsgrad durch den verhältnismäßig schnellen Abbau der n-Alkane und damit durch die relative Verminderung der äquidistant retendierenden Einzelstoffe erkennbar wird. Dies liegt im Fall der Probe 1 deutlich vor. Diese Probe enthält zusätzlich neben verändertem Diesel einen Anteil Kerosin bzw. Petroleum. Es ist an dem kleineren Berg im Kettenlängenbereich C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> zu erkennen.

Nach unserer Auffassung genügen insgesamt die in der Richtlinie verwendeten Oberbegriffe, denn i. d. R. ist aus den FID-Chromatogrammen nicht mehr zu ersehen. Speziellerer Produktangaben sind besser zu vermeiden. Beispielsweise sind Kerosin und Petroleum oder Diesel und Heizöl EL nicht unterscheidbar. Verhältnismäßig gewagt sind Angaben einiger Teilnehmer, die vermeintlich 2-Taktöl, aber auch Altöl oder Hydrauliköl erkannten.

4 Teilnehmern, die keine Interpretation der Chromatogramme durchführten und 3 weiteren, die keine Unterschiede zwischen den beiden Proben erkannten, wird die Bescheinigung über die erfolgreiche MKW-Bestimmung nach LAGA KW/04 nicht erteilt.

Zumindest bei zwei der drei zuletzt genannten herrscht der Eindruck vor, dass eine unzureichende Darstellung der Chromatogramme durch mangelnde Vergrößerung die Abbildungen uninterpretierbar machten. Möglicherweise wurde die Richtlinie in anderen Fällen schlichtweg nicht gelesen.

Ein anderer wichtiger Punkt war die korrekte Integration der beiden Siedebereiche. Diese wurde von der großen Mehrheit der Teilnehmer im Wesentlichen durchgeführt und wie gewünscht in aussage-

kräftigen Chromatogrammen dargestellt. Drei Teilnehmer wichen extrem hiervon ab. Dies führte insbesondere zu Problemen bei der Bestimmung des mobileren Anteils.

In **methodischer Hinsicht** wurden von den meisten Teilnehmern die wichtigen Eckpunkte der Konvention eingehalten.

29 Teilnehmer verwendeten Aceton/Heptan (2+1) zur Extraktion, 3 Teilnehmer verwendeten Hexan bzw. Petrolether statt Heptan. Kritischer zu beurteilen ist die Veränderung des Mischungsverhältnisses in 4 Fällen oder gar das Weglassen von Aceton bei 4 weiteren Teilnehmern. Bemerkenswerterweise haben zwei hiervon den Ringversuch nicht bestanden. Wir weisen nochmals ausdrücklich darauf hin, dass nach LAGA KW/04 ohne Aceton nur „nicht-boden-artige“ Abfälle extrahiert werden sollten.

Neben einer 0,5 bis 1-stündigen Schüttelextraktion wurde von 3 Teilnehmern zusätzlich und von 5 Teilnehmern stattdessen Ultraschall eingesetzt. 2 Teilnehmer extrahierten die MKW erfolgreich mit ASE-Verfahren.

Die Extraktreinigung wurde wohl durchweg, wie vorgeben, an FLORISIL durchgeführt. Zuvor war der Extrakt durch mehrfaches Waschen mit Wasser vom Aceton zu befreien. Zahlreiche Teilnehmer haben hierzu leider nur dürftige oder keine Angaben gemacht. 8 Teilnehmer haben offensichtlich nur einmal gewaschen. Ein Einfluss auf die Streuungen dieses Ringversuches war nicht erkennbar; wir müssen hier jedoch nochmals darauf hinweisen, dass ein Restacetongehalt von >1 % deutlichen Einfluss auf den nachfolgenden cleanup-Schritt hat.

Ebenso wenig auswertbar waren die sehr heterogenen Angaben über die eingesetzten Verdünnungsschritte. Nach unserer Auffassung bestand zumindest bei Probe 2 die Gefahr eines Durchbruchs beim cleanup, wenn nicht hinreichend vor der Extraktreinigung verdünnt wurde.

Zur FID-gaschromatographischen Bestimmung wurden hauptsächlich kurze, unpolare Säulen mit 1-5 proz. Diphenylpolysiloxan-Belegung verwendet. Etwa jeweils zur Hälfte wurde splitless bzw. on-column injiziert. Nach Angaben von 6 Teilnehmern war die Aufgabe temperaturprogrammiert. Ein Teilnehmer verwendete eine large-volume-Methode. Kritisch war außerdem der Einsatz eines split-Verfahrens bei Teilnehmer Nr. 8, dessen schlechtes Abschneiden bei der Bestimmung des mobilen Anteils möglicherweise auch hierauf zurückzuführen sein könnte.

### **3.4.2. Summe lipophiler Stoffe**

Für diesen Parameter wurde bei beiden Proben ein außerordentlich gutes Ergebnis erzielt. Die breite Mehrheit wendete das in Kapitel 6.8. der KW/04 vorgegebene Verfahren an. Es wurde mehrstündig mit Hexan, Pentan oder Petrolether am Soxhlet extrahiert, schonend abgedampft und gravimetrisch bestimmt.

4 Teilnehmer verwendeten stattdessen Ultraschall oder Schüttelmethoden, zwei Teilnehmer wendeten ASE an, einer davon nicht erfolgreich.

Teilnehmer 22 verwendete in Abweichung Cyclohexan zur Extraktion und wog zuviel aus.

Die bemerkenswerteste und eigentlich nicht verständliche Abweichung war die Extraktion mit Chloroform durch Teilnehmer Nr. 44.

### 3.4.3. EOX

In den vorangegangenen Ringversuchen zu den Boden-Summenparametern hat sich insbesondere der Parameter EOX als problematisch herausgestellt. Diesmal wurden gute Resultate für Probe 1 mit 13 % Vergleichsstandardabweichung gefunden. Probe 2 gelang allerdings nur gerade noch befriedigend mit 28 %.

Ursachen hierfür lassen sich aus den methodischen Angaben nicht ableiten. Im Unterschied zu Probe 2 war Probe 1 mit einem PCB-Gemisch gespikelt. Die Chlorquelle in Probe 2 entstammt hochbelastetem Altlastenmaterial unbekannter Herkunft. Möglicherweise zeigen sich hierbei stärkere Streuungen in der Recovery.

Insgesamt gab es in diesem Ringversuch bzgl. EOX nur wenige methodische Varianten.

Wichtigste Besonderheit war unser Wunsch, abweichend von der DIN 38414 S17 keinen POX zu bestimmen und die Probe nicht bei 105°C vorzutrocknen, sondern die mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verriebene Originalsubstanz direkt mit Hexan unter Soxhlet-Bedingungen zu extrahieren. Ein früherer Ringversuch hatte gezeigt, dass im Falle einer Vortrocknung typische, mittelflüchtige CKW stark abgereichert werden.

Unsere besondere Vorgabe wurde von allen 30 Teilnehmern eingehalten.

4 Teilnehmer verwendeten allerdings Schüttler bzw. Ultraschall zur Extraktion.

Die Mineralisierung erfolgte bei der Mehrheit der Teilnehmer mit Ar/O<sub>2</sub> bei Temperaturen von 850- >1000°C. 4 mal wurde das Wickbold-Verfahren unter Knallgas verwendet. In einem Fall nannte der Teilnehmer N<sub>2</sub> als Schutzgas. 7 Teilnehmer machten leider keine differenzierten Angaben oder nannten nur Sauerstoff als Gas.

Die Chloridbestimmung erfolgte fast immer mit microcoulometrischen Verfahren. Zwei Teilnehmer titrierten potentiometrisch, einer photometrisch, ein Weiterer wendete die Ionenchromatographie an.

### 3.4.4. TOC

Nach den normativen Vorgaben DIN ISO 10694 bzw. DIN EN 13137 oder analog DIN 38409 H3 (DIN EN 1484) sind sowohl die direkte, als auch die indirekte Bestimmung möglich.

**22** Teilnehmer gingen direkt vor, behandelten also die Probe mit Mineralsäure zur CO<sub>2</sub>-Eliminierung und mineralisierten den Rückstand.

Nach dem indirekten Verfahren errechneten **15** Teilnehmer den TOC nach der direkten Bestimmung des **TC** im Mineralisierungsgerät und der CO<sub>2</sub>-Bestimmung nach Behandlung mit Mineralsäure (**TIC**). Zwei Teilnehmer wendeten beide Methoden an.

Zwischen den beiden, recht großen Kollektiven war kein Unterschied zu erkennen.

Es gab wenig methodische Besonderheiten.

Die Mineralisierung erfolgte unter Sauerstoff zumeist bei über 1000°C. Das entstehende CO<sub>2</sub> wurde zumeist mit IR-Zellen bestimmt. 5 mal wurden Wärmeleitfähigkeitsdetektoren eingesetzt. Jeweils einmal wurde ein coulometrisches, ein UV und ein gravimetrisches Verfahren angegeben.

Zur Carbonat-Entfernung bzw. -Bestimmung wurden zumeist Salzsäure oder Phosphorsäure eingesetzt, in zwei Fällen aber auch Essigsäure bzw. Perchlorsäure.

Interessant war der Unterschied zwischen den Streuungen von Probe 1 und 2:

Die mit einer größeren Kalkzugabe „TIC“-gespikte Probe 1 lieferte für den TOC eine Vergleichsstandardabweichung von **30 %**. Hier sind offensichtlich beide Verfahrensschritte relevant. TIC-Bestimmung bzw. CO<sub>2</sub>-Entfernung haben großen Einfluss auf den Fehler des TOC-Endwertes. Der TC-Wert streut deutlich geringer, hat also bei der indirekten Methode auf den Fehler der TOC-Berechnung weniger Einfluss.

Probe 2 funktionierte insgesamt besser bzgl. des TOC, da der TIC hier keine Relevanz besitzt. Sein Gehalt unter oder nahe der Bestimmungsgrenze führt jedoch zu einem Mittelwert mit mehr als 90 % Streuung.

#### **3.4.5. Glühverlust**

Hier gab es keine methodische Diskussionspunkte. Alle Teilnehmer verfahren nach DIN 38414 S3.

### **4. Zusammenfassung**

In diesem Ringversuch wurden zwei Bodenabfallproben versandt. Anhand dieser Proben konnten die Teilnehmer die Parameter **Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW-Index und „mobilerer“ Anteil)** und die **Summe lipophiler Stoffe nach LAGA-Richtlinie KW/04**, den **EOX (extractable organic halogen)**, den **TOC (total organic carbon)** und den **Glühverlust** untersuchen. Außerhalb der Bewertung wurden die Ergebnisse für TIC (total inorganic carbon) sowie TC (total carbon) statistisch ausgewertet. Die Bestimmung des Trockenrückstandes war - da dieser als Bezugsgröße diente - obligatorisch. Die Teilnehmer konnten den Umfang ihres Untersuchungsprogramms selbst wählen, da jeder Parameter einzeln bewertet wurde.

Die Bestimmung der Parameter gelang mit guten bis zufriedenstellenden Ergebnissen. Der **TOC** in Probe 1 wies eine relativ große Streuung von 30 % auf, was wahrscheinlich auf den von uns durch Kalk-Zusatz erhöhten TIC-Gehalt zurückzuführen ist. Daher geht hier sowohl der Fehler der Mineralisierung durch Verbrennung als auch der der TIC-Bestimmung bzw. der Carbonat-Eliminierung ein. Der **EOX** dagegen war scheinbar schwieriger bestimmbar in Probe 2 (SR rel. = 28 %), bei dem unbekannte, chlorierte Kontaminanten aus gealtertem Realmaterial eingesetzt wurden. Die mit PCB gespikte Probe 1 ergab dagegen ein gutes Ergebnis.

Insgesamt waren keine wesentlichen methodischen Abweichungen zu erkennen, die zu einer maßgeblichen Verzerrung der Ringversuchsergebnisse führten. Die breite Mehrheit der Teilnehmer beachtete die wesentlichen Eckpunkte der Konventionen und Vorgaben zu den Summenparametern.



Eine Besonderheit für die Bestimmung der MKW nach LAGA KW/04 fand hier Anwendung: Es sollten die quantitativen Größen **MKW-Index C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>** und **mobiler Anteil C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>** bestimmt werden. Bestandteil eines Endergebnisses entsprechend der Richtlinie ist jedoch auch die **Darstellung und Interpretation** der gaschromatographischen fingerprints. Qualifiziert für die Untersuchung von MKW in Abfällen haben sich nach unserer Auffassung nur Laboratorien, die alle drei Teilaspekte erfolgreich absolvierten. Dies traf erfreulicherweise auf 27 der 40 Teilnehmer vollständig zu. 8 Teilnehmer ignorierten schlicht unsere Vorgabe, eine Charakterisierung durchzuführen bzw. benannten nicht einmal den wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Proben. 5 Teilnehmer davon, die zwar beide Quantifizierungsparameter positiv absolvierten, wurden dennoch hinsichtlich der MKW-Bestimmung nach LAGA KW/04 als insgesamt nicht erfolgreich bewertet.