

**1. Allgemeiner Teil**

Dieser Ringversuch soll als eine ständig wiederkehrende Qualitätssicherungsmaßnahme im Rahmen der Anerkennung geeigneter Messstellen nach BBodSchV dienen. Der Anerkennung liegt die „Hamburgische Verordnung über Sachverständige und Untersuchungsstellen nach § 18 des Bundes-Bodenschutzgesetzes“ (HmbVVSU) vom 28.10.2003 zugrunde. Es ist der 1. Ringversuch dieser Art, den die Freie und Hansestadt Hamburg bislang durchgeführt hat. Für die Zukunft ist geplant, ihn mit wechselnden Parametern in zweijährigem Rhythmus zu veranstalten.

In diesem 1. Ringversuch hatten die Teilnehmer die Möglichkeit, zwischen insgesamt fünf Untersuchungsteilen zu wählen:

- (1) Bestimmung der Elementkonzentrationen im Königswasser-Aufschluss
- (2) Bestimmung der ammoniumnitrat-extrahierbaren Elementgehalte
- (3) Bestimmung der Elementkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt (BSE)
- (4) Bestimmung des Gesamt-Cyanids in einer Bodenprobe
- (5) Bestimmung der PAK in einem Extrakt und einer Bodenprobe

Für die Untersuchungen standen zwei Bodenproben zur Verfügung. Als Probe 1 wurde ein Bodenmaterial versandt, das mit den entsprechenden Schwermetallen dotiert worden war. Die Schwermetalle waren (a) im Bodensättigungsextrakt und (b) im Ammoniumnitratextrakt zu bestimmen. Bei Probe 2 handelte es sich um ein zertifiziertes Referenzmaterial aus einem realen Schadensfall. Den Teilnehmern wurde zunächst nicht mitgeteilt, dass es sich bei diesem Boden um ein zertifiziertes Referenzmaterial handelte, da es andernfalls möglich gewesen wäre, sich Informationen über die Gehalte zu verschaffen. Diese Bodenprobe sollte auf PAK, Cyanid und Schwermetalle (nach Königswasser-Aufschluss) untersucht werden. Für die PAK-Untersuchung wurde zusätzlich ein Toluol-Extrakt eines kontaminierten Bodens versandt.

Die Teilnehmerzahl bei diesem Ringversuch belief sich auf 48 Laboratorien; davon gaben 47 Labore Ergebnisse ab. Für die Bestimmung der einzelnen Parameter waren jeweils zwei Paralleluntersuchungen vorzunehmen. Als Analysemethoden sollten die in der BBodSchV genannten Verfahren bzw. ggf. gleichwertige Verfahren eingesetzt werden. Dabei war sicher zu stellen, dass die in der folgenden Tabelle angegebenen unteren Arbeitsbereichsgrenzen erreicht wurden.

**Tabelle 1: Untere Grenzen des Arbeitsbereichs für die Ringversuchsteile 1, 2 und 3**

Parameter	(1) Königswasser-Aufschluss [mg/kg TM]	(2) Ammonium-nitrat-Extrakt [µg/l]	(3) Bodensättigungsextrakt (BSE) [µg/l]
<b>Schwermetalle</b>			
Arsen	2,5	4	2
Molybdän	-	-	5
Blei	4	6	3
Cadmium	0,1	1	0,5

Chrom, ges.	3	-	5
Kupfer	4	10	5
Nickel	2	10	5
Quecksilber	0,05	-	0,1
Thallium	3	8	-
Zink	6	20	20

**Tabelle 2: Untere Grenzen des Arbeitsbereichs für die Ringversuchsteile 4 und 5**

Cyanid	5 mg/kg TM
PAK	Extrakt: 0,01 mg/l; Boden: 0,03 mg/kg TM

In einem von den Teilnehmern auszufüllenden Methodenformular wurden Details der eingesetzten Verfahren und Geräte abgefragt. Einzelheiten und Erkenntnisse daraus sind den einschlägigen Kapiteln zu entnehmen.

## 2. Aus- und Bewertung

Die Messergebnisse wurden mittels robuster Statistik (Hampel-Schätzer für den Mittelwert<sup>1</sup> und Q-Methode<sup>2</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>3</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.

Bei Parametern, deren - gemäß o. g. Verfahren berechnete - **untere Toleranzgrenze niedriger als die geforderte Bestimmungsgrenze** liegt, werden alle "kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereichs"-Angaben, die den Vorgaben der Tabellen 1 und 2 entsprechen, als Zahlenwerte behandelt. 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, werden als nicht erfolgreiche Bestimmung gewertet. Die untere Toleranzgrenze wird auf 0 gesetzt.

### Neuberechnung der oberen Toleranzgrenze:

\*Fa. quodata, Dresden

<sup>1</sup> DIN 38402-45 : 2003-09

<sup>2</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>3</sup> Uhlig, S. und Henschel, P., Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

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

Dieses Verfahren wurde bei Thallium im Königswasseraufschluss, Chrom im Bodensättigungsextrakt sowie NAPH und ACY in der Extraktprobe angewandt.

### 2.1. **Bewertungskriterien**

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

#### **RV-Teile (1), (2), (3) und (4):**

Für eine erfolgreiche Teilnahme müssen

- **jeweils mindestens 80% der Parameter einer Gruppe erfolgreich bestimmt sein.**

#### **(5) PAK:**

Für eine erfolgreiche Teilnahme müssen

- **mindestens 80 % der Parameter-Niveau(Probe)-Kombinationen (26 von 32) eines Labors innerhalb der Toleranzgrenzen liegen,**
- **mindestens 80% der Parameter (12 von 15) erfolgreich bestimmt sein,**
- **der Parameter Benzo(a)pyren erfolgreich bestimmt sein,**
- **die Summe PAK erfolgreich bestimmt sein.**

Nach LAWA-AQS-Merkblatt A-3 ist ein Parameter als erfolgreich zu bewerten, wenn mindestens 50 % der Werte innerhalb der Toleranzgrenzen liegen

Als nicht erfolgreich gelten:

(1) Nicht bestimmte Parameter, (2) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren und (3) falsch-positive Befunde bei Parametern, deren untere Toleranzgrenze unterhalb der geforderten unteren Arbeitsbereichsgrenze liegt (siehe Abschnitt oben), (4) „<-BG“-Angaben, bei denen die BG größer als die vorgegebene Arbeitsbereichsuntergrenze ist.

### **3. Diskussion der Ergebnisse**

Für **Probe 1** wurde eine relativ unbelastete Mischung aus Kompost und Lehmboden verwendet, die mit geeigneten Schwermetalllösungen behandelt worden war. Nach Trocknung des Materials wurde dieses auf < 2 mm gesiebt. Unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers wurden im Cross-Riffing-Verfahren 40 Teilproben hergestellt. Die Homogenität des Materials wurde durch Untersuchungen an vier Teilproben bestätigt. Die Stabilität der Untersuchungsparameter wurde durch drei Untersuchungstermine vor dem Probenversand und eine weitere Untersuchung nach Ende des Ringversuchs sichergestellt. Den Ringversuchsteilnehmern wurde jeweils eine Probenmenge von ca. 550 g für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Mit **Probe 2** bekamen die Teilnehmer ein Matrix-Referenzmaterial zugesandt. Dabei handelte es sich um ein belastetes Bodenmaterial von einem Gaswerksgelände, das mit der Material-Nummer LGC 6144 und der Batch-Nummer 001 von der Firma LGC Promochem GmbH vertrieben wird. Jeder Teilnehmer bekam eine unveränderte Probe dieses Materials, das heißt, ca. 80 g auf < 0,2 mm gesiebten kontaminierten Boden. Die Versendung dieses Materials erfolgte im Rahmen des EU-

Projektes „CoEPT - Comparability of the Operation and Evaluation of European Proficiency Testing schemes“, an dem die Behörde für Wissenschaft und Gesundheit seit 2003 beteiligt ist. In diesem Projekt wird unter Mithilfe von Ringversuchsveranstaltern aus insgesamt 10 europäischen Ländern untersucht, inwieweit die Kriterien für Organisation, Durchführung, Aus- und Bewertung von Ringversuchen auf den Sektoren Boden, Trinkwasser, Lebensmittel und Arbeitssicherheit (occupational hygiene) übereinstimmen.

Der PAK-haltige **Extrakt** entstammt einem Toluol-Extrakt einer auch MKW-haltigen Altlastenprobe. Der Extrakt wurde diesmal vorab nicht aufgereinigt, da erfahrungsgemäß immer zahlreiche Teilnehmer den Extrakt entsprechend ihrer jeweiligen Methoden weiteren Vorbehandlungen und Umlöseschritten unterziehen. Auf diesen Sachverhalt wurde in einem Begleitzettel zu den Proben hingewiesen.

### 3.1 Ammoniumnitrat-Extrakt

Für die Herstellung des Ammoniumnitrat-Extraktes aus Probe 1 war nach BBodSchV die DIN 19730: 1997-06 anzuwenden. Im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt mussten die Konzentrationen der Elemente Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei, Thallium und Zink gemessen werden. In Ermangelung geeigneten Bodenmaterials aus realen Schadensfällen, war diesmal eine Probe eines extra zu dem Zweck dotierten Bodens versandt worden. Die Endkennndaten für die Elementbestimmung im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

**Tabelle 3.1:** Endkennndaten der Probe 1 ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel) [ $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ ]	SR rel. (Q-Methode) [%]	Sr rel. (Q-Methode) [%]
Arsen (As)	35	138,7	34,8	3,7
Cadmium (Cd)	35	20,10	31,6	3,4
Kupfer (Cu)	35	386,8	18,0	4,3
Nickel (Ni)	34	33,43	40,8	4,4
Blei (Pb)	35	71,45	34,6	3,4
Thallium (Tl)	32	10329	23,3	2,4
Zink (Zn)	35	365,3	31,1	4,2
Trockenmasse*	37	97,9 % OS	0,4 % OS	

SR rel.: relative Vergleichsstandardabweichung; Sr rel.: relative Wiederholstandardabweichung  
\*: keine Bewertung des Parameters

Die Streuungen im Ammoniumnitratextrakt liegen bis auf zwei Ausnahmen (Cu, Tl) über 30 % und sind deshalb in dieser dotierten Probe wie auch schon in den realen Proben früherer Ringversuche unbefriedigend hoch. Generell sinken die relativen Standardabweichungen mit der Größenordnung der Extraktgehalte. Ausnahmen bilden das Cadmium und das Kupfer: Cadmium ist aufgrund seiner besonders guten spektrometrischen Nachweisbarkeit und seiner relativ geringen Bodengehalte besser bestimmbar als andere Elemente mit ähnlicher Extraktkonzentration. Kupfer sticht - möglicherweise aufgrund einer guten Löslichkeit - sehr häufig bei Eluat-Ringversuchen durch relativ niedrige Vergleichsstandardabweichungen hervor.



**3.2 Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt (BSE)**

Neben dem Ammoniumnitratextrakt wurde aus Probe 1 auch der Bodensättigungsextrakt nach den Vorgaben der BBodSchV hergestellt. In diesem Extrakt waren die Elemente Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Molybdän, Nickel, Blei und Zink zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2:** Endkenndaten der Probe 1 : **Bodensättigungs-Extrakt**

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel) [ $\mu\text{g/l}$ ]	SR rel. (Q-Methode) [%]	Sr rel. (Q-Methode) [%]
Arsen (As)	31	70,8	23,2	4,2
Cadmium (Cd)	30	9,27	30,0	4,4
Chrom (Cr)	30	12,3*	59,3	9,3
Kupfer (Cu)	31	253,1	42,6	8,4
Quecksilber (Hg)	27	1,113	78,9	14,7
Molybdän (Mo)	31	183,8	42,0	4,7
Nickel (Ni)	30	24,6	26,1	6,5
Blei (Pb)	30	36,8	51,4	7,0
Zink (Zn)	31	222,9	38,9	8,0

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

\*: Der Mittelwert sowie die SR werden für die Bewertung neu berechnet, da die untere Toleranzgrenze unter die vorgegebene Arbeitsbereichsgrenze von  $5 \mu\text{g/l}$  fiel (siehe dazu Kap.2).

Wie in vorangegangenen Ringversuchen, zeigt sich auch diesmal wieder das Bild teilweise unbefriedigend hoher Streuungen der gemessenen Konzentrationen. Auf den ersten Blick scheinen die Vergleichsstandardabweichungen im Bodensättigungsextrakt höher als im Ammoniumnitratextrakt zu liegen. Stellt man jedoch nur die sowohl im Ammoniumnitrat- als auch im Bodensättigungsextrakt bestimmten Elementkonzentrationen gegenüber, so wird deutlich, dass die durchschnittliche relative Standardabweichung der Bestimmungen im Ammoniumnitratextrakt bei 32 % liegt während sie im Bodensättigungsextrakt 35 % beträgt. Der Unterschied der Standardabweichungen kann allenfalls als Hinweis auf eine höhere Reproduzierbarkeit der Bestimmungen aus Ammoniumnitratextrakten gelten, er ist jedoch nicht signifikant. Hinzu kommt allerdings, dass die höhere Reproduzierbarkeit der Ammoniumnitratextrakt-Werte auftritt, obwohl dort durchschnittlich 30 % (13 bis 45 %) niedrigere Konzentrationen als im Bodensättigungsextrakt gefunden wurden. Möglicherweise macht sich hier eine durch die Salzmatrix verursachte bessere Filtrierbarkeit der Ammoniumnitratextrakte bemerkbar. Die beiden höchsten Vergleichsstandardabweichungen der Bodensättigungsextraktbestimmungen treten bei Quecksilber (79 %) und bei Chrom (59 %) auf. Während bei Chrom die Ursache in der niedrigen Konzentration liegen dürfte, sind die Streuungen bei Quecksilber u. E. auf Quecksilberverluste zwischen der Extraktion und der Messung zurückzuführen. Die sofortige Konservierung des Extraktes z. B. mit Chromat und Salzsäure, die Aufbewahrung des Extraktes in Glasgefäßen, die Zerstörung organischer Komponenten im Extrakt durch einen Aufschluss und kurze Aufbewahrungszeiten zwischen Extraktion und Messung sind Maßnahmen, durch die sich Wiederfindung und Reproduzierbarkeit verbessern lassen sollten.

**3.3 Bestimmung der Elementgehalte im Königswasser-Aufschluss**

Das als Probe 2 verteilte Matrix-Referenzmaterial (gas works - contaminated soil) aus einem Gaswerksschadensfall war für die Bestimmung der Elemente Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Blei, Thallium und Zink mittels Königswasser aufzuschließen. Die daraus ermittelten Kenndaten sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Endkenndaten der Probe 2 : *Elementgehalte im Königswasser-Aufschluss*

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel) [mg/kg TM]	SR rel. (Q-Methode) [%]	Sr rel. (Q-Methode) [%]	Sollwerte LGC6144 [mg/kg TM]	Messunsicherheit [mg/kg TM]	Abweichung vom Sollwert
Arsen (As)	39	<b>16,1</b>	12,6	2,0	<b>14,9</b>	2,3	+8,05%
Cadmium (Cd)	38	<b>0,411</b>	28,0	4,4	<b>0,5*</b>		
Chrom (Cr)	39	<b>121,8</b>	7,0	2,0	<b>118,0</b>	12	+3,22%
Kupfer (Cu)	39	<b>75,4</b>	16,9	2,4	<b>71,0</b>	15	+6,20%
Quecksilber (Hg)	39	<b>0,542</b>	15,7	3,5	<b>0,53</b>	0,12	+2,26%
Nickel (Ni)	39	<b>27,9</b>	36,2	3,7	<b>27,0</b>	7	+3,33%
Blei (Pb)	39	<b>203,3</b>	7,3	2,6	<b>196,0</b>	11	+3,72%
Thallium (Tl)	22	<b>0,260**</b>	58,1	4,0			
Zink (Zn)	39	<b>202,2</b>	6,4	1,5	192,0	8	+5,31%
Trockenmasse	46	<b>97,9 %</b>	0,4 %				

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

\*: informative Angabe des RM-Herstellers;

\*\* : Der Mittelwert sowie die SR werden für die Bewertung neu berechnet, da die untere Toleranzgrenze unter die vorgegebene Arbeitsbereichsgrenze von 3 mg/kg TM fiel (siehe dazu Kap.2).

Die Bestimmung der Elementgehalte bereitete den Teilnehmern im wesentlichen keine Probleme. In der Tabelle sind in den letzten Spalten die Sollwerte, die vom Referenzmaterial-Hersteller angegebene Messungenauigkeit und die prozentualen Abweichungen zum jeweiligen Sollwert aufgeführt. Letztere belaufen sich auf zwischen 2,3 % und 8,1 % und liegen damit mit Ausnahmen von Zink alle innerhalb der angegebenen Messgenauigkeiten.

Die Thalliumwerte streuen zwar erheblich, jedoch liegt der Probengehalt mit 0,26 µg/kg TM deutlich unterhalb der vorgegebenen Arbeitsbereichsgrenze von 3 µg/kg TM. Von inhaltlicher Bedeutung sind hier deshalb vor allem die falsch positiven Ergebnisse. Die Bewertung dieses Parameters (Festlegung der Toleranzgrenzen) wurde daher mittels des im Abschnitt 2 angegebenen Verfahrens durchgeführt. Dadurch wurden nur die falsch-positiven Angaben als Fehler gewertet, jedoch keine Angaben < BG. Auffällig ist die für Bestimmungen aus Königswasseraufschlüssen hohe Streuung der Nickel-Ergebnisse. Als mögliche Ursache kommt in Betracht, dass sich hier eine elementspezifische Heterogenität der Probe bemerkbar macht, die nur bei der Untersuchung kleiner Teilproben in Erscheinung tritt. Der Referenzmaterial-Hersteller schreibt ebenso wie die Königswasseraufschluss-Norm DIN ISO 11466 die Untersuchung von mindestens 3 g großen Teilproben vor. Dass diese Menge von zahlreichen Teilnehmern, die Mikrowellen-Aufschlussverfahren anwenden, unterschritten wurde,

scheint wahrscheinlich. Für diese Ursache spricht auch, dass die vom Referenzmaterial-Hersteller angegebene Unsicherheit des Nickel-Werts mit 26 % höher als bei allen anderen zertifizierten Metallen liegt. Einflüsse der verwendeten Messmethoden haben sich in einer entsprechenden Auswertung nicht gezeigt.

Die **Trockenmasse** des Materials wurde von 46 Laboren bestimmt. Der Wert beläuft sich auf 97,9 %, mit einer relativen Standardabweichung von 0,4 %.

### 3.4 Bestimmung des Cyanidgehaltes

Für die Bestimmung von Cyanid im Boden war die E DIN ISO 11262 : 1994-06 heranzuziehen. Die Kenndaten für die Cyanidbestimmung in diesem Ringversuch sind in Tabelle 3.4 aufgeführt und dem Sollwert und der Messunsicherheit aus dem Datenblatt des RM-Herstellers gegenübergestellt.

**Tabelle 3.4:** Endkenndaten der Probe 2: Bestimmung des **Cyanidgehalts**

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel) [mg/kg TM]	SR rel. [%]	Sr rel. (Q-Methode) [%]	Sollwerte LGC6144 [mg/kg TM]	Messunsicherheit [mg/kg TM]	Abweichung vom Sollwert
Cyanid	30	2039,5	17,5	4,4	1306	289 (± 22%)	+56,2 %

Der aus den Teilnehmerergebnissen berechnete Gesamtmittelwert ist mit 2040 mg/kg TM im Vergleich zum Sollwert (1306 mg/kg TM) um den Faktor 1,6 höher. Eine bekannte Ursache für Minderbefunde in der Cyanidbestimmung liegt in der unvollständigen Wiederfindung des Cyanids bei hohen Cyanidgehalten. Die in der BBodSchV zitierte E DIN ISO 11262 lässt eine Einwaage von 10 g Probenmaterial daher auch nur bis zu Cyanidgehalten von 100 mg/kg TM zu. Bei höheren Gehalten muss die Einwaage entsprechend reduziert werden. Im Fall der Probe 2 wären deshalb streng genommen nur Einwaagen bis zu 0,5 g normkonform. Die Auswertung der Methodenangaben zeigt, dass die meisten Teilnehmer mit Einwaagen von 1 g und darunter gearbeitet haben. Auch wenn kein Zusammenhang zwischen der Einwaage und den Untersuchungsergebnissen der Ringversuchsteilnehmer erkennbar ist, könnte die – nach Angaben des Referenzmaterial-Herstellers bei dessen Ringversuch vorgeschriebene – Verwendung von durchgehend 10 g Einwaage den Unterschied zwischen den Ergebnissen erklären.

### 3.5 Bestimmung der PAK in Boden- und Extraktprobe

Neben den Schwermetallgehalten und dem Cyanid ist die Bestimmung der PAK in Böden aus z.B. Altlasten von großer Bedeutung. Für diesen RV-Teil war neben dem zertifizierten Bodenmaterial eines hochbelasteten Gaswerkschadensfalls auch der PAK-Gehalt eines Toluol-Extraktes zu bestimmen. Eine Zusammenstellung der Ringversuchskenndaten sowie der Sollwerte ist den Tabelle zu 3.5.1 und 3.5.2 entnehmen. Ein Vergleich der Ringversuchsmittelwerte mit den Sollwerten ist als Graphik dargestellt (Abb. 5.3.1).

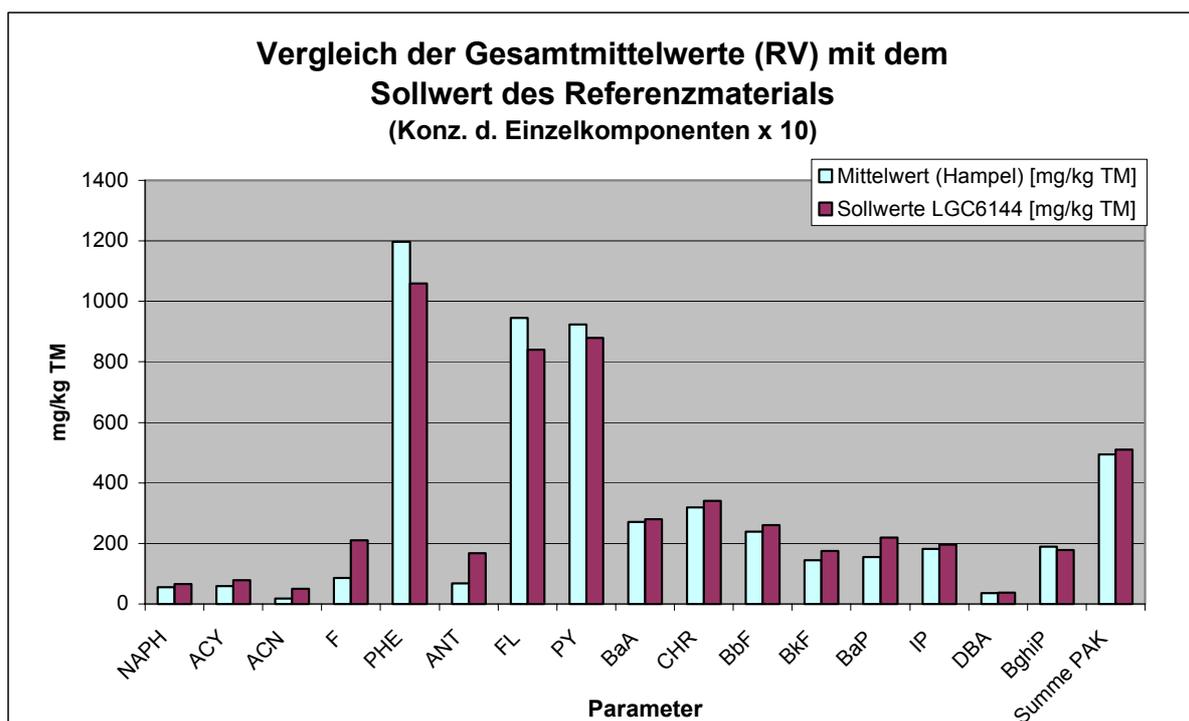
3.5.1 Bestimmung der PAK im Boden

Tabelle 3.5.1: Endkennndaten der Probe 2 – *Bestimmung der 16 PAK*

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel) [mg/kg TM]	SR rel. [%]	hieraus geschätzte Messunsicherheit [mg/kg TM] <sup>a)</sup>	Sollwerte LGC6144 [mg/kg TM]	Messunsicherheit ± [mg/kg TM]	WFR <sup>b)</sup> [%]
NAPH	31	5,46	39,7	0,76	6,6	1,7	82,7
ACY	30	5,80	75,6	1,6	7,8	2,8	74,4
ACN	32	1,82	25,0	0,16	5,0	1,9	36,4
F	32	8,59	21,3	0,63	21,0	3,0	40,9
PHE	32	119,7	18,7	7,7	106	10,0	112,9
ANT	32	6,75	40,6	0,95	16,7	1,8	40,4
FL	32	94,5	20,0	6,6	84	8,0	112,5
PY	32	92,4	19,6	6,3	88	10,0	105,0
BaA	32	27,1	18,3	1,7	28	4,0	96,8
CHR	32	32,0	23,6	2,6	34	5,0	94,1
BbF	32	23,9	31,4	2,6	26	6,0	91,9
BkF	31	14,4	35,2	1,8	17,5	4,8	82,3
BaP	32	15,6	25,5	1,4	22	3,0	70,9
IP	32	18,2	27,9	1,8	19,6	5,5	92,9
DBA	32	3,51	45,0	0,55	3,8	1,2	92,4
BghiP	32	18,9	23,2	1,56	17,9	4,2	105,6
Summe PAK	32	493,9	17,7	30,3	510	55	96,8

- a) Der Betrag der Messunsicherheit des RV-Ergebnisses errechnet sich aus  $s \cdot t \cdot N^{-1/2}$ ;  $s=SR$ ,  $N=Anz. Labore$ ,  $s=student-Fakt.$   
 b) grau-unterlegte WFR: signifikante Abweichung vom Sollwert (d.h. zwischen Mittelwert- und Sollwert-Intervall gibt es keine Schnittmenge)

Diagramm 3.5.1: Vergleich der Ringversuchswerte mit den Sollwerten des Referenzmaterials



Insgesamt hat die Bestimmung der PAK-Einzelstoffe in der Bodenprobe erfreuliche Vergleichbarkeiten zwischen den Teilnehmern gezeigt. Im Durchschnitt liegen die Vergleichsstandardabweichungen um etwa 10 % besser als bei den Feststoff-Untersuchungen unseres Ringversuches 02/2003. Der nach BBodSchV besonders wichtige Parameter Benzo(a)pyren wies eine Vergleichsstandardabweichung von 25,5 % auf.

Dennoch zeigten sich hierbei wiederum die parameter-typischen Schwierigkeiten insbesondere bei der Bestimmung der flüchtigeren Komponenten oder der Parameter mit relativ niedrigen Gehalten (hier natürlich in verdünnten Extrakten). Eine Sonderstellung nimmt offensichtlich Acenaphthylen ein. Bekanntermaßen kann dieser Parameter bei HPLC-Anwendern nicht fluoreszenz-detektiert werden und ist mit ebenfalls nicht sensitiven UV-Verfahren zu bestimmen. Möglicherweise hatten hier auch GC/MS-Anwender besondere Schwierigkeiten, da gerade bei teerbürtigen PAK im vorderen Siedebereich zahlreiche andere, auch alkylierte PAK die Bestimmung stören können. Bei einer Vergleichsstandardabweichung von 76% (oder gar > 90% bei der Extraktprobe) ist die im Ringversuch vorgenommene statistische Bewertung der Teilnehmer kaum noch aussagekräftig.

Im Vergleich mit den Sollwerten des Referenzmaterials gibt es bis auf einige Ausnahmen recht gute Übereinstimmungen. Bei 4 Parametern wurde dagegen keine signifikante Übereinstimmung gefunden. Relativ niedrige Wiederfindungsraten wurden für Acenaphthen, Fluoren sowie Anthracen festgestellt. Flüchtigkeit, leichte Oxidierbarkeit (beim Anthracen) und die Überschätzung von Bestimmungsgrenzen in matrixbehafteten Proben könnten dafür die Hauptursachen sein. Die genannten Probleme dürften sich jedoch ebenso im Assessment-Ringversuch bemerkbar gemacht haben. Die im Datenblatt genannten Messunsicherheitsintervalle – die zumeist höher liegen, als die aus diesen Ringversuchsdaten abschätzen lassen – weisen auf große Schwierigkeiten bei der Verifizierung der Soll-Gehalte hin.

Eine größere Abweichungen vom Sollwert zeigt sich auch beim Parameter Benzo(a)pyren. Prinzipielle Schwierigkeiten für diese Parameter könnten damit zusammen hängen, dass BaP nahe bei den i.d.R. ebenfalls in hohen Gehalten vorliegenden Komponenten Benzo(e)pyren und Perylen liegt. Keine Probleme gab es bei den Parametern CHR, das manchmal durch das koeluiierende „nicht“-EPA-PAK Triphenylen gestört sein kann sowie dem zumindest bei unpolaren GC-Säulen prinzipiell oft nur schwer-trennbare Komponentenpaar Bb/kF, das oft durch BjF überlagert wird. Wie auch bei früheren Ringversuchen festgestellt, kompensierten sich die genannten Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Summe nach EPA. Eine relative Vergleichsstandardabweichung von 18% und eine Wiederfindungsrate von 97% bezogen auf das Zertifikat sind als sehr gut zu bezeichnen.

### **3.5.2 Extraktprobe**

Die Gegenüberstellung mit der Extraktprobe des PAK-Ringversuchs aus 02/2003 zeigen ein durchschnittlich schlechteres Bild für diesen Ringversuch. Wie die Extraktprobe zeigt, liegen die Schwierigkeiten in der Bestimmung von PAK bereits z. T. in der Variationsbreite der angewendeten Messverfahren. Die z.T. sehr niedrigen Gehalte führten vermutlich zu den sehr schlechten Vergleichsstandardabweichungen. NAPH, ACY und ACN mit Konzentrationen von 30 bis 40 µg/l weisen diesmal relative Vergleichsstandardabweichungen zwischen 45% bis 91% auf. Die unteren

Toleranzgrenzen fallen aufgrund der großen Streuungen beim NAPH und ACY unter die vorgegebene Arbeitsbereichsgrenze von 10 µg/l. Als Folge davon wird eine neue obere Toleranzgrenze berechnet (siehe Kap. 2), und nur die offensichtlich falsch-positiven Ergebnisse werden negativ bewertet.

Auch Dibenzo(a,h)anthracen ist, trotz seines etwas höheren Gehalts, offensichtlich eine Problemkomponente.

**Tabelle 3.5.2 Bestimmung der PAK in der Extraktprobe**

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwert (Hampel) [mg/l]	SR rel. (Q-Methode) [%]	Sr rel. (Q-Methode) [%]	Mittelwerte aus 2003 [mg/l]	SRrel. aus 2003 [%]
<b>NAPH</b>	28	<b>0,040*</b>	<b>57,4</b>	10,7	0,570	12,9
<b>ACY</b>	26	<b>0,030*</b>	<b>91,8</b>	8,5	0,118	42,0
<b>ACN</b>	31	<b>0,061</b>	<b>44,7</b>	11,5	0,059	37,9
<b>F</b>	31	<b>0,156</b>	32,9	5,3	0,169	15,8
<b>PHE</b>	32	<b>1,95</b>	18,7	2,9	1,080	16,4
<b>ANT</b>	32	<b>0,547</b>	22,1	4,1	0,288	17,0
<b>FL</b>	32	<b>3,06</b>	18,0	2,4	1,065	10,2
<b>PY</b>	32	<b>2,05</b>	19,3	2,7	0,872	17,9
<b>BaA</b>	32	<b>1,29</b>	24,7	3,9	0,299	16,5
<b>CHR</b>	32	<b>1,05</b>	32,8	3,5	0,314	22,6
<b>BbF</b>	32	<b>0,572</b>	34,1	3,9	0,283	19,6
<b>BkF</b>	31	<b>1,25</b>	23,6	3,9	0,162	26,1
<b>BaP</b>	32	<b>0,938</b>	20,9	3,5	0,346	19,2
<b>IP</b>	32	<b>0,539</b>	24,4	3,8	0,253	21,1
<b>DBA</b>	32	<b>0,182</b>	<b>41,4</b>	10,6	0,040	37,8
<b>BghiP</b>	32	<b>0,492</b>	22,1	6,1	0,259	19,9
<b>Summe PAK</b>	32	<b>14,1</b>	17,0	2,3	6,205	14,3

\*: Die Mittelwerte sowie die SRrel. werden für die Bewertung neu berechnet, da die untere Toleranzgrenze unter die vorgegebene Arbeitsbereichsgrenze von 0,01 mg/l fiel (siehe dazu Kap.2).

Gegenüber dem Extrakt von 2003 war hier keine Vorreinigung durch den Veranstalter vorab durchgeführt worden. Die Probe enthielt eine leichte Diesel-Matrix, so dass hierdurch auch weitere Störkomponenten zu größerer Unpräzision zwischen den Teilnehmern geführt haben könnten. Leider wurden nur wenig Angaben über Umlöseschritte und clean-up-Maßnahmen von den Teilnehmern gemacht. Signifikante Korrelationen hierzu konnten daher nicht festgestellt werden.

### 3.5.3. Die verwendeten Untersuchungsverfahren

In der folgenden Tabelle sind die Norm- und Regelwerkmethoden aufgeführt, mit deren Hilfe den Empfehlungen nach BBodSchV nachgekommen werden kann. Eine Anlehnung an eine dieser Methoden, insbesondere Methode 1, wurden für diesen Ringversuch ausdrücklich empfohlen.

Tabelle 4: Methodenübersicht (BBodSchV)

	Methode	Extraktionsmittel	Extraktionsmethode	clean up	Messmethode
1	LUA-NRW-Merkblatt Nr.1, 1994	Toluol	Soxhlet	fakultativ: Kieselgel, Florisil oder AlOx	GC/MS
2	LUA-NRW-Merkblatt Nr.1, 1994	THF oder Acetonitril	Ultraschall	fakultativ: Kieselgel mit Benzosulfonsäure modifiziert	HPLC/UV/F
3	DIN ISO 13877 2000 (Variante für niedrige Gehalte)	Aceton/Petrolether (2+1)*	Schütteln	AlOx (11% H <sub>2</sub> O)	HPLC/UV/F
4	DIN ISO 13877 2000 (Variante für höhere Gehalte)	Toluol**	Soxhlet	k.A.	HPLC/UV/F
5	LfU Hessen-Handbuch Altlasten, 1998 oder VDLUFA Methodenbuch VII, 1998	Wasser/Aceton/Petrolether/NaCl	Schütteln	fakultativ: Kieselgel (5 % H <sub>2</sub> O)	HPLC/UV/F GC/MS

\* In E DIN ISO 13877 1998 ist das Aceton/PE-Verhältnis nicht eindeutig festgelegt

\*\* In E DIN ISO 13877 1998 wird auch Hexan, Cyclohexan oder Acetonitril als Variante benannt

Von den 32 Teilnehmern wendeten 8 im Prinzip die Methode 1 an, bei weiteren 6 Teilnehmern war die Vorgehensweise stärker an Methode 2 orientiert. Die DIN ISO 13877 in ihren Varianten wurden von 4 Teilnehmern angegeben. Die Methoden unter Zeile 5 wurden in diesem Ringversuch von drei Teilnehmern verwendet. Insgesamt wurden häufig Varianten und Mischungen der o.g. Normmethoden angewendet. Insbesondere für das cleanup, für die in den Normen nicht eindeutig geregelte Dauer der Extraktion und für das Einwaage/Extraktionsvolumen-Verhältnis liegt eine große Bandbreite vor. Die wichtigsten Merkmale zu den angewandten Methoden sind in der nachfolgenden Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Aufstellung der Methodendetails

Lab. Nr.	Messverfahren/ Detektor	Extrakt. Art	Lösungsmittel	Dauer [h]	Verhältnis: V/E [ml/g]	Umlösen/ Cleanup des Extraktes.	clean-up	Kalibrier-typ	int.Std. (d-PAK); Anzahl; Zugabe
1	GC/MS	Sox	Tol	4	E = 10-5 g V: k.A.	n/n	C 18	in	5
4	HPLC/F/DAD	US	ACN	1	3,6	k.A.	k.A.	ex	
6	HPLC/F/UV	Sox	Tol	7-8	75-30	j/n	n	ex	
7	GC/MS	Sox	Wasser/Ac/H <sub>x</sub>	4	E = 1 g V: k.A.	n/n	SPE-CN/SiOH	in	k.A.
9	GC/MS	Sox	Hx	3	80-40	n/n	n	ex	
10	GC/MS	Sch	Ac/Hp (2:1)	1	6	k.A.	SiOH/AlOx	in	5
11	HPLC/F/DAD	US	THF	1	33-1	j/j	k.A.	ex	
14	HPLC/F	sonst	ACN	1	2	k.A.	SA - MN	ex	
16	GC/MS HPLC/F	Sch	Ac/PE	8	60	n/n	n	ex	
17	GC/MS	Sox	Hx/Ac (2:1)	8	30	j/j	SiOH	ex	
18	GC/FID	Sox	Tol/DCM	3	5	n/n	SiOH	ex	
19	HPLC/F	Sch	Ac/Wasser/PE (2:1:1)	16	E = 5 g V: k.A.	j/n	SiOH	ex	
20	GC/MS	Sox	Tol	8	10	n/j	SiOH	in	9
22	HPLC/F/DAD	US	THF	0,5	5	k.A.	k.A.	ex	
23	GC/MS	MW	CH/Ac (4:1)	0,5	12,5	k.A.	k.A.	in	2
24	HPLC/F/DAD	US	ACN	1	2	j/n	k.A.	ex	

25	GC/MS	Sox	Tol	24	800	n/j	SiOH	in	6
26	HPLC/F/DAD	US	Tol	1	E = 1-2 g V: k.A.	n/n	k.A.	ex	
27	GC/MS	Sox	Tol	8	75	n/n	n	ex	5
28	GC/MS	sonst	Hx/Tol	1	40	n/n	SiOH	in	8
29	GC/MS	Sox	Hx/Ac (1:1)	6	E = 8,4 g V: k.A.	k.A.	SiOH	in	1
31	GC/MS	Sox	Tol	6	E = 10 g V: k.A.	k.A.	Florisil/SiOH-Silbernitrat	ex	
33	GC/MS	Sox	Hx/DCM (1:1)	6	35	n/n		ex	
34	GC/MS (Extr.) HPLC/F/UV (Bd)	Sch	ACN	0,5	2	k.A.	n	ex	
35	HPLC/F/UV	Sox	ACN	10	1	k.A.	k.A.	ex	
36	GC/MS	Sox	Tol	4	10	n/n	k.A.	in	k.A.
37	GC/MS	Sch	Ac/Wasser/ PE/NaCl	6	2000	j/j	SiOH	in	16
38	GC/MS HPLC/F/DAD	US	THF	1	E = 3-6 g V: k.A.	j/n	Na-Sulfat	ex	
40	HPLC/F/UV	ASE	Ac	k.A.	E = 5 g V: k.A.	j/n	AlOx	ex	
43	GC/MS	Sox	Hx	4	8	k.A.	SiOH	ex	
44	GC/MS	Sox	Tol	6	6,7	n/n	n	ex	
47	GC/MS	ASE	Tol	0,5	5	n/n	SiOH	in	4; vor Mess.

(für Abkürzungen siehe „Liste der verwendeten Abkürzungen“)

Anders als im RV 02/2003, bei dem sich eine höhere Extraktionsausbeute und bessere Präzision für Anwender der NRW-LUA-Methode (Toluol u. GC/MS) gegenüber den anderen Verfahren zeigte, wurde ein durchgehend methodischer Unterschied im vorliegenden Ringversuch nicht festgestellt. Auch für die Gegenüberstellung der Messverfahren bei der Extraktgehaltsbestimmung zeigten sich keine relevanten Unterschiede. Lediglich für das unter 3.5.1. diskutierte Acenaphthylen zeigt sich im Extraktergebnis, dass dieser Parameter diesmal von den HPLC-Anwendern überhaupt nicht beherrscht wurde. Der auch schon unzureichenden Vergleichsstandardabweichung von 77% für das Kollektiv der MS-Anwender steht die Unpräzision von 216% für die Teilnehmer der HPLC-Verfahren gegenüber.

## 5. Zusammenfassung

In diesem Ringversuch wurden zwei Bodenproben sowie ein Extrakt versandt. Mittels dieser Proben konnte den Teilnehmern das folgende Untersuchungsspektrum angeboten werden: Bestimmung von Schwermetallen (1) im Königwasser-Aufschluss, (2) im Ammoniumnitrat-Extrakt sowie (3) im Bodensättigungsextrakt, Bestimmung von (4) Gesamtcyanid sowie (5) PAK nach EPA (16 Einzelstoffe plus Summe PAK). Als Bodenprobe 1 wurde eine dotierte Mischung aus Kompost- und Lehmboden verwendet, die für die Extraktbestimmungen (2) und (3) vorgesehen war. Bodenprobe 2, an der die Bestimmungen (1), (4) und (5) durchzuführen waren, entstammte einem hoch-belasteten, realen Schadensfall und ist als Matrix-Referenzmaterial LGC6144 ausgewiesen.

Die Untersuchungen des **Ammoniumnitrat-Extraktes** sowie des **Bodensättigungsextraktes (BSE)** weisen unbefriedigend hohe Streuungen auf. Obwohl die Probe diesmal speziell mit Schwermetallverbindungen dotiert worden war, haben sich die Werte für die relativen Vergleichsstandardabweichungen (SRrel.) im Vergleich mit vorangegangenen Ringversuchen, bei denen mit realen Bodenmaterialien gearbeitet wurde, nicht verbessert. Im Mittel liegen die Werte der in beiden Extrakten bestimmten Elemente im Ammoniumnitrat-Extrakt bei 32%, im Bodensättigungsextrakt bei

35%. Dabei sind zwischen den einzelnen Elementen - insbesondere beim BSE - große Unterschiede bezüglich der Streuung feststellbar.

Bei der Schwermetallbestimmung im **Königswasseraufschluss** gab es im wesentlichen keine Probleme. Lediglich für Thallium und Nickel wurden erhöhte Streuungen festgestellt. Dies ist im Fall des Thalliums auf dessen niedrige Konzentration zurückzuführen, im Fall des Nickels wird vermutet, dass hier eine elementspezifische Heterogenität vorliegt, die bei der Untersuchung kleiner Teilprobenmengen in Erscheinung tritt.

Die Bestimmung des **Cyanidgehaltes** ist insofern bemerkenswert, als hier der Gesamtmittelwert von 2039,5 mg/kg TM erheblich vom angegebenen Wert des Referenzmaterials (1306 mg/kg TM) abweicht. Als Ursache werden methodische Unterschiede zwischen dem Zertifizierungs-(assessment) Ringversuch (und der in der BBodSchV vorgegebenen Norm vermutet. Bei Einhaltung der E DIN ISO 11262 erfolgt die Probeneinwaage in Abhängigkeit vom vorliegenden Cyanidgehalt. Das bedeutet, je höher der CN-Gehalt in der Probe ist, desto kleiner muss deren Einwaage werden, da sonst Minderbefunde auftreten. Für die Zertifizierung des Referenzmaterials ist hingegen wahrscheinlich von einer konstanten Probeneinwaage (10 g) ausgegangen worden.

Für die **PAK-Untersuchungen** wurden die 16 Einzelstoffe der PAK nach EPA in einer Bodenproben sowie einem Extrakt untersucht. Die Bodenprobe entstammte einem hoch-belasteten, realen Schadensfall und ist als Matrix-Referenzmaterial LGC6144 ausgewiesen. Prinzipiell ist die Untersuchung der Bodenprobe zufriedenstellend bewältigt worden. Typische Schwierigkeiten traten wiederum im Zusammenhang mit leichterflüchtigen und in relativ geringerem Gehalt vorliegenden Parametern auf. Die Übereinstimmung mit den Sollwerten des Referenzmaterials war allerdings nicht in allen Fällen befriedigend. So traten bei ACN, F und ANT sowie abgeschwächt auch bei BaP größere Diskrepanzen auf.

Den Teilnehmern stand es prinzipiell offen, das Extraktionsmittel und -verfahren sowie die entsprechende Messmethodik zu wählen. Allerdings war explizit empfohlen worden, sich an die Methoden der BBodSchV anzulehnen. Die Mehrheit aller Teilnehmer orientierte sich an diesen Vorgaben, wobei am häufigsten die GC/MS und die Toluol-Variante des LUA NRW-Merkblattes Nr. 1 verwendet wurde.

Gegenüber 2003 zeigt dieser Ringversuch eine Verschlechterung der Vergleichbarkeit in Bezug auf die Messung der **PAK in der Extraktprobe**. Neben den allgemeintypischen Schwierigkeiten bei bestimmten Parametern könnte dies auf den höheren Matrixgehalt des verwendeten Toluol-Extraktes zurückgeführt werden, der dazu führte, dass auch hier probenvorbereitende Schritte nötig waren. Die Ringversuchs-Standardabweichungen des Extraktes liegen daher in manchen Fällen über denen der Bodenprobe.

Der Parameter ACY bereitete in beiden Proben erhebliche Schwierigkeiten. Ein methodischer Vergleich zeigte für die Extraktprobe, dass diese Komponenten gerade von HPLC-Anwendern nicht beherrscht wurde.

Für die **Bewertung** des Ringversuchs wurden jeweils sämtliche Parameter herangezogen. Bei Thallium im Königswasseraufschluss, Chrom im Bodensättigungsextrakt sowie den PAK-(Extrakt)Einzelstoffen NAPH und ACY lag die aus den Teilnehmerdaten berechnete Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Arbeitsbereichs-Untergrenze, so dass das in Kap. 2 beschriebenen

Verfahren für die Neuberechnung der Toleranzgrenzen eingesetzt wurde. Dadurch werden nur die Labore negativ bewertet, die offensichtlich falsch-positive Ergebnisse abgeliefert hatten. Die Erfolgsquoten für die fünf Ringversuchteile liegen zwischen 74,3 % und 90 %.