TEXTE
42/2015

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

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 42/2015

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3711 26 325
UBA-FB 002060

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

von

Teil 1: Anorganische Parameter

Dr. Holger Scharf, Dr. Detlef Lück
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin

Teil 2: Organische Parameter

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

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

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

/umweltbundesamt.de
/umweltbundesamt

Durchführung der Studie:
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
12200 Berlin

Abschlussdatum:
Dezember 2014

Redaktion:
Fachgebiet III 2.5 Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung
Dr. Andrea Roskosch

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/validierung-von-analyseverfahren-die-im-rahmen-des

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Mai 2015

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

Berichtskennblatt

Berichtsnummer	UBA-FB 00
Titel des Berichts	Validierung von Analysenverfahren, die im Rahmen des Projektes HORIZONTAL entwickelt, jedoch nicht validiert wurden Teil1: Anorganische Parameter Teil 2: Organische Parameter
Autor(en) (Name, Vorname)	Teil 1: Scharf, Holger; Lück, Detlef Teil 2: Kalbe, Ute; Lehnik-Habrink; Petra; Bandow, Nicole; Berger, Wolfgang; Buchholz, Andreas
Durchführende Institution (Name, Anschrift)	BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung 12200 Berlin
Fördernde Institution	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Abschlussjahr	2014
Forschungskennzahl (FKZ)	3711 26 325
Seitenzahl des Berichts	106
Zusätzliche Angaben	
Schlagwörter	Validierung, Ringversuche, Normung, CEN/TC 400, Klärschlamm, behandelter Bioabfall, Boden, Analysenverfahren, umweltrelevante Elemente, organische Schadstoffe

Report Cover Sheet

Report No.	UBA-FB 00
Report Title	Validation of analytical procedures developed within the project HORIZONTAL Part 1: Inorganic parameters Part 2: Organic parameters
Author(s) (Family Name, First Name)	Part 1: Inorganic parameters Scharf, Holger; Lück, Detlef Part 2: Organic parameters Kalbe, Ute; Lehnik-Habrink, Petra; Bandow, Nicole; Berger, Wolfgang; Buchholz, Andreas
Performing Organisation (Name, Address)	BAM Federal Institute for Materials Research and Testing 12200 Berlin **Germany**
Funding Agency	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Report Date (Year)	2014
Project No. (FKZ)	3711 26 325
No. of Pages	106
Supplementary Notes	
Keywords	Validation, interlaboratory comparisions, standardisation, CEN/TC 400, sewage sludge, treated biowaste, soil, analytical methods, environmentally relevant elements, organic contaminants

Kurzbeschreibung

Ziel des Projektes war die Ermittlung von Validierungsdaten für ausgewählte Analysenverfahren zur Bestimmung von umweltrelevanten Elementen und organischen Schadstoffen in den Matrices Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden. Als Grundlage dienten die im Rahmen des EU-Projektes HORIZONTAL ausgearbeiteten Analysenvorschriften, die bisher vor allem wegen unzureichender Validierungsdaten nicht als Europäische Normen akzeptiert wurden. Im Bereich anorganische Parameter betraf dies die nur in Form Technischer Spezifikationen veröffentlichten CEN/TS 16170 (Elemente, ICP-OES), CEN/TS 16171 (Elemente, ICP-MS), CEN/TS 16172 (Elemente , GF-AAS) und CEN/TS 16175-2 (Hg, CV-AFS), die in Verbindung mit den bei der Probenvorbereitung einzusetzenden Extraktionsverfahren EN 16173 und EN 16174 zu bewerten waren. Im Bereich organische Parameter waren die FprCEN/TS 16181 (PAK, Analyse mit GC-MS oder HPLC), die EN 16167 (PCB, Analyse mit GC-MS oder GC-ECD) und die CEN/TS 16190 (Dioxine, Furane und dl-PCB, Analyse mit HR GC-MS) Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen.

Nach Auswahl und Herstellung geeigneter und bzgl. ihrer Homogenität überprüfter Proben (jeweils ein Klärschlamm, Kompost und Sandboden) wurden Ringversuche organisiert und durchgeführt, an denen sich insgesamt 54 Laboratorien aus 13 europäischen und 2 asiatischen Ländern beteiligten. Das auf der GF-AAS basierende Analysenverfahren nach CEN/TS 16172 musste wegen der zu geringen Anzahl interessierter Teilnehmer ausgeklammert werden.

Die Auswertung der erhaltenen Ringversuchsergebnisse erfolgte auf Grundlage der DIN ISO 5725-2. Dabei konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Präzisionsdaten (Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten) für die meisten der zu bestimmenden Parametern den an Normverfahren zu stellenden Anforderungen genügen. Nach Implementierung der generierten statistischen Verfahrenskenndaten in die vorliegenden Dokumente wurde die abschließende Prüfung und Bestätigung als Europäische Normen durch das zuständige Technische Komitee CEN/TC 400 eingeleitet.

Abstract

The aim of the project was to provide validation data for selected analytical procedures for the determination of environmentally relevant parameters in sludge, treated biowaste and soil. The focus was on those analytical protocols that have been drafted in the framework of EU project HORIZONTAL but not yet accepted as European Standards due to missing validation data. In particular, this concerned in the field of inorganic parameters the published Technical Specifications CEN/TS 16170 (elements, ICP-OES), CEN/TS 16171 (elements, ICP-MS), CEN/TS 16172 (elements, GF-AAS) and CEN/TS 16175-2 (Hg, CV-AFS), which had to be evaluated in conjunction with sample pre-treatment according to EN16173 (extraction with nitric acid) and EN 16174 (extraction with aqua regia). For the organic parameters the validation considered FprCEN/TS 16181 (PAH using GC-MS or HPLC), EN 16167(PCB using GC-MS or GC-ECD) and CEN/TS 16190 (dioxins, furans and dl-PCB using HR GC-MS).

After selection and preparation of suitable samples with proven homogeneity (one sewage sludge, compost and sandy soil, respectively), inter-laboratory comparisons were organized and carried out with 54 laboratories from 13 European and 2 Asian countries. The GF-AAS method, however, had to be excluded from this study due to the lack of a sufficient number of interested participants.

The evaluation of measurement results obtained was performed according to the principles prescribed by ISO 5725-2. It could be shown that the calculated precision data (repeatability and reproducibility standard deviations) for most of the elements determined with the different analytical methods meet the requirements to be fulfilled by standard procedures. After implementation of the generated validation data into the editorially revised draft standards their final review and confirmation as European Standards can be initiated by the responsible Technical Committee CEN/TC 400.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Abbildungsverzeichnis 8
Tabellenverzeichnis 10
List of Tables (Summary) 12
Abkürzungsverzeichnis 13
Zusammenfassung 15
Summary 25
1 Einleitung und Aufgabenstellung 35
1.1 Das europäische Normungsprojekt HORIZONTAL 35
1.2 Zielsetzung des aktuellen Validierungsprojektes 36
1.3 Ankündigung der Ringversuche 37
1.4 Ringversuchsteilnehmer 37
2 Teilprojekt 1: Anorganische Parameter 41
2.1 Beschreibung der Ringversuchsproben 41
2.1.1 Klärschlamm 41
2.1.2 Behandelter Bioabfall (Kompost) 41
2.1.3 Boden 41
2.1.4 Homogenitätsprüfung der präparierten Ringversuchsproben 42
2.2 Vorbereitung und Durchführung des Validierungsringversuchs - Anorganische Parameter 43
2.2.1 Voruntersuchungen zur Effizienz der vorgegebenen Extraktionsverfahren 43
2.2.2 Festlegung der im Rahmen des Validierungsringversuchs zu bestimmenden Elemente 45
2.2.3 Kontrollprobe 45
2.2.4 Probenversand und Zeitplan 46
2.2.5 Vorgaben zum Umfang der durchzuführenden Analysen 46
2.3 Auswertung des Validierungsringversuches – Anorganische Parameter 47
2.3.1 Anzahl der übermittelten Datensätze; Akzeptanzkriterien 47
2.3.2 Modalitäten der statistischen Datenanalyse 54
2.3.3 Verfahrenskenndaten (Wiederhol- und Vergleichpräzision) für die einzelne Analysenverfahren 54
2.4 Bewertung der Ergebnisse des Validierungsringversuchs – Anorganische Parameter 62
2.4.1 Wiederholvariationskoeffizienten 62
2.4.2 Vergleichsvariationskoeffizienten 63

2.4.3 HorRat-Werte 63
2.4.4 Vergleich der zu validierenden Analysenverfahren 68
2.4.4.1 Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse 68
2.4.4.2 Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für Quecksilber 73
2.4.5 Vergleich der eingesetzten Extraktionsvarianten 74
3 Teilprojekt 2: Organische Parameter 79
3.1 Beschreibung der Ringversuchsproben 79
3.1.1 Klärschlamm 79
3.1.2 Behandelter Bioabfall (Kompost) 79
3.1.3 Boden 80
3.1.4 Homogenitätsprüfung der präparierten Ringversuchsproben 81
3.1.4.1 Homogenitätsprüfung PAK 81
3.1.4.2 Homogenitätsprüfung PCB 82
3.1.4.3 Homogenitätsprüfung Dioxine, Furane, dl-PCB 82
3.2 Vorbereitung und Durchführung der Validierungsringversuche -Organische Parameter 82
3.2.1 Überprüfung der Normen und Einarbeitung von Kommentaren 82
3.2.2 Kontrollproben (Referenzlösungen) 83
3.2.3 Probenversand und Zeitplan 84
3.2.4 Vorgaben zu den durchzuführenden Analysen 85
3.3 Auswertung der Validierungsringversuche – Organische Parameter 85
3.3.1 Anzahl der übermittelten Datensätze 85
3.3.2 Modalitäten der statistischen Datenanalyse 86
3.3.3 Verfahrenskenndaten (Wiederhol- und Vergleichpräzision) für die einzelnen Analysenverfahren 87
3.4 Bewertung der Ergebnisse der Validierungsringversuche 95
3.4.1 Wiederholvariationskoeffizienten 95
3.4.2 Vergleichsvariationskoeffizienten 97
3.4.3 Vergleich der verwendeten Analysenverfahren für die Bestimmung von PAK und PCB unter Berücksichtigung der Extraktionsvarianten 98
3.4.4 Bewertung der Verfahrensvorschriften 101
4 Schlussfolgerungen und Stand des Transfers der Ergebnisse in die Normungsarbeit 102
5 Quellenverzeichnis 104
6 Anhänge 106

Anhang 1: Tabellarische und graphische Darstellungen der von den beteiligten Laboratorien übermittelten Ringversuchsergebnisse - Anorganische Parameter (Anhang zum „Report to Particpants“, in Englisch)

Anhang 2: Tabellarische und graphische Darstellungen der von den beteiligten Laboratorien übermittelten Ringversuchsergebnisse - Organische Parameter (in Englisch)

Abbildungsverzeichnis

Seite

Abbildung 1: Anzahl der Teilnehmer am Ringversuch zum Teilprojekt „Anorganische Parameter“ nach Methoden 37

Abbildung 2: Anzahl der Teilnehmer an den Ringversuchen zum Teilprojekt „Organische Parameter“ nach Analyten und Methoden 38

Abbildung 3: Gesamtanzahl der Teilnehmer an den Ringversuchen beider Teilprojekte nach Ländern 40

Abbildung 4: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe; Extraktion gemäß EN 16173 68

Abbildung 5: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode A 69

Abbildung 6: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode B 69

Abbildung 7: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe; Extraktion gemäß EN 16173 70

Abbildung 8: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode A 70

Abbildung 9: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode B 71

Abbildung 10: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe; Extraktion gemäß EN 16173 71

Abbildung 11: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode A 72

Abbildung 12: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode B 72

Abbildung 13: Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe 73

Abbildung 14: Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe 73

Abbildung 15: Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe 74

Abbildung 16: Abhängigkeit der mit ICP-OES ermittelten Elementgehalte der Klärschlammprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren 75
Abbildung 17: Abhängigkeit der mit ICP-OES ermittelten Elementgehalte der Kompostprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren 75
Abbildung 18: Abhängigkeit der mit ICP-OES ermittelten Elementgehalte der Bodenprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren 76
Abbildung 19: Abhängigkeit der mit ICP-MS ermittelten Elementgehalte der Klärschlammprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren 76
Abbildung 20: Abhängigkeit der mit ICP-MS ermittelten Elementgehalte der Kompostprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren 77
Abbildung 21: Abhängigkeit der mit ICP-MS ermittelten Elementgehalte der Bodenprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren 77
Abbildung 22: Abhängigkeit der mit CV-AFS ermittelten Quecksilbergehalte der Ringversuchsproben vom eingesetzten Extraktionsverfahren 78
Abbildung 23: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SOPAH 99
Abbildung 24: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch COPAH 99
Abbildung 25: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SLPAH 99
Abbildung 26: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SOPCB 100
Abbildung 27: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch COPCB 100
Abbildung 28: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SLPCB 100
Abbildung 29: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch RSPCB 101

Tabellenverzeichnis

Seite

Tabelle 1: Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Quecksilber mit CV-AFS (CEN/TS 16175-2) 17

Tabelle 2: Verfahrenskenndaten für die Untersuchung von Klärschlamm mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171 18

Tabelle 3: Verfahrenskenndaten für die Untersuchung von Kompost mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171 19

Tabelle 4: Verfahrenskenndaten für die Untersuchung von Boden mit CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171 20

Tabelle 5: Verfahrenskenndaten für die Analyse von PAK mit FprCEN/TS 16181 (Summenparameter) 23

Tabelle 6: Verfahrenskenndaten für die Analyse von PCB mit EN 16167 (Summenparameter) 23

Tabelle 7: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Dioxinen, Furanen und dl-PCB mit CEN/TS 16190 (Summenparameter) 23

Tabelle 8: Ringversuchsteilnehmer für beide Teilprojekte in alphabetischer Reihenfolge 38

Tabelle 9: Ergebnisse der Homogenitätsprüfung der Ringversuchsproben 43

Tabelle 10: Mikrowellenunterstützte Extraktion (EN 16174, Methode B) der Kompostprobe; Einfluss der Probeneinwaage auf die ermittelten Elementgehalte 44

Tabelle 11: Mikrowellenunterstützte Extraktion (EN 16174, Methode B) der Klärschlammprobe; Einfluss der Probeneinwaage auf die ermittelten Elementgehalte 44

Tabelle 12: Zusammensetzung der zu analysierenden Kontrollprobe 45

Tabelle 13: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Klärschlammprobe mit ICP-OES (CEN/TS 16170) 48

Tabelle 14: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Kompostprobe mit ICP-OES (CEN/TS 16170) 49

Tabelle 15: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Bodenprobe mit ICP-OES (CEN/TS 16170) 50

Tabelle 16: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Klärschlammprobe mit ICP-MS (CEN/TS 16171) 51

Tabelle 17: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Kompostprobe mit ICP-MS (CEN/TS 16171) 52

Tabelle 18: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Bodenprobe mit ICP-MS (CEN/TS 16171) 53

Tabelle 19: Anzahl der Datensätze für die Quecksilber-Bestimmung mit CV-AAS (CEN/TS 16175-2) 54

Tabelle 20: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-OES (CEN/TS 16170) 56

Tabelle 21: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Kompost mit ICP-OES (CEN/TS 16170) 57

Tabelle 22: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Boden mit ICP-OES (CEN/TS 16170) 58

Tabelle 23: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-MS (CEN/TS 16171) 59

Tabelle 24: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Kompost mit ICP-MS (CEN/TS 16171) 60

Tabelle 25: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Boden mit ICP-MS (CEN/TS 16171) 61

Tabelle 26: Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Quecksilber in Klärschlamm. Kompost und Boden mit CV-AFS (CEN/TS 16175-2) 62

Tabelle 27: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-OES (CEN/TS 16170) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode 64

Tabelle 28: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Kompost mit ICP-OES (CEN/TS 16170) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode 65

Tabelle 29: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Boden mit ICP-OES (CEN/TS 16170) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode 65

Tabelle 30: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-MS (CEN/TS 16171) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode 66

Tabelle 31: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Kompost mit ICP-MS (CEN/TS 16171) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode 66

Tabelle 32: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Boden mit ICP-MS (CEN/TS 16171) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode 67

Tabelle 33: HorRat-Werte für die Bestimmung von Quecksilber in Klärschlamm. Kompost und Boden mit CV-AFS (CEN/TS 16175-2) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode 67

Tabelle 34: Verfahrenskenndaten für die Analyse von PAK nach FprCEN/TS 16181 88

Tabelle 35: Verfahrenskenndaten für die Analyse von PCB nach EN 16167 91

Tabelle 36: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Dioxinen. Furanen sowie Dioxin vergleichbaren polychlorierten Biphenylen nach CEN/TS 16190 92

List of Tables (Summary)

Table 1: Performance characteristics for the determination of mercury using CV-AFS (CEN/TS 16175-2)..... 27

Table 2 Performance characteristics for the investigation of sewage sludge following CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171..... 28

Table 3: Performance characteristics for the investigation of compost following CEN/TS 16170 and CEN/TS 16171 29

Table 4: Performance characteristics for the investigation of soil following CEN/TS 16170 and CEN/TS 16171 30

Table 5: Performance characteristics for the analysis of PAH following FprCEN/TS 16181 (sum parameters) 33

Table 6: Performance characteristics for the analysis of PCB following EN 16167 (sum parameters)..... 33

Table 7: Performance characteristics for the analysis of dioxins. furans und dl-PCB following CEN/TS 16190 (sum parameters)..... 33

Abkürzungsverzeichnis

CEN	Europäisches Komitee für Normung (European Committee for Standardization, Comité Européen de Normalisation)
CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (cold-vapour atomic absorption spectrometry)
CV-AFS	Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (cold-vapour atomic fluorescence spectrometry)
DIN	Deutsches Institut für Normung (German Standardization Organization)
dl-PCB	Dioxin vergleichbare polychlorierte Biphenyle (dioxin-like polychlorinated biphenyls)
GC-ECD	Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (gas chromatography with electron-capture detection)
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (gas chromatography with mass selective detection)
GF-AAS	Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie (graphite furnace atomic absorption spectrometry)
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
HR GC-MS	Gaschromatographie mit hochauflösender massenspektrometrischer Detektion (gas chromatography with high resolution mass selective detection)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ICP-MS	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ISO	Internationale Normungsorganisation (International Standardization Organization)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (polycyclic aromatic hydrocarbons)
16 EPA PAK	Summe der 16 PAK-Einzelsubstanzen, die von der amerikanischen Umweltbehörde US EPA als Leitsubstanzen ausgewählt wurden (sum of the 16 PAH substances selected by US EPA as priority pollutants)
15 EPA PAK	Summe 16 PAK ohne Acenaphthylen (sum 16 EPA PAH excluding acenaphthylene)
PCB	Polychlorierte Biphenyle (polychlorinated biphenyls)
Summe 7 PCB	Summe 6 PCB nach Ballschmiter plus PCB 118 (sum 6 PCB according to Ballschmiter, PCB 118 added)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)

Abkürzungen für Proben und Analyten im Teilprojekt „Organische Parameter“

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

Zusammenfassung

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

Teilprojekt „Anorganische Parameter“:

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

Teilprojekt „Organische Parameter“:

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

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

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

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

Alle präparierten Probenchargen wurden unter Verwendung eines rotierenden Probenteilers nach dem „Cross-Riffling“-Verfahren homogenisiert und in Teilproben aufgeteilt. Von diesen wurden jeweils 6 zufällig entnommen und für den Homogenitätstest verwendet. Die Auswertung der dabei erhaltenen Analysenergebnisse erfolgte mittels einfaktorieller Varianzanalyse (ANOVA) und bestätigte für alle Analyt-Matrix-Kombinationen eine für den beabsichtigten Einsatzzweck ausreichende Homogenität.

An den Validierungsringversuchen beteiligten sich insgesamt 54 Laboratorien aus 13 europäischen und 2 asiatischen Ländern. Der Anteil internationaler Teilnehmer war dabei im Teilprojekt „Anorga-

nische Parameter“ mit 34 % bei insgesamt 29 Laboratorien nur unwesentlich geringer als im Teilprojekt „Organische Parameter“ mit 38 % bei insgesamt 34 Laboratorien.

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

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

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

Anorganische Parameter:

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

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

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

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

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

Die Ringversuchsergebnisse sind sowohl in tabellarischer als auch in graphischer Form im Anhang 1 dieses Berichtes ausführlich dokumentiert. In den nachfolgenden vier Tabellen (Tabelle 1 bis 4) sind

die für das Teilprojekt „Anorganische Parameter“ ermittelten Verfahrenskenndaten zusammenfassend dargestellt. Dabei bedeuten:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Eine vergleichende Bewertung der bei der Durchführung der Analysen einzusetzenden Extraktionsverfahren war nicht Gegenstand des Validierungsprojektes. Dennoch können die erhaltenen Ringversuchsergebnisse nicht losgelöst von der Probenvorbereitung betrachtet werden, zumal ein möglicher Einfluss der eingesetzten Extraktionsvariante auf die Analysenergebnisse in der analytischen Praxis in jedem Falle zu beachten ist.

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

Organische Parameter:

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

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

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

Dabei bedeutet:

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

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

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Summe 15 EPA PAK	SOPAH	29	27	87	81	2,242	0,672	29,99	0,160	7,16
	COPAH	29	27	87	81	2,782	0,723	25,98	0,138	4,96
	SLPAH	29	28	87	84	2.726	0,95	34,84	0,163	5,98

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

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

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

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

Die Vergleichsvariationskoeffizienten für die drei Analytgruppen und Matrices zeigen, dass die Unterschiede zwischen den Analytgruppen größer sind als die Unterschiede für eine Gruppe in den drei Matrices. Die größten Vergleichsvariationskoeffizienten wurden für die Analyse der Summe PAK (je nach Matrix 26-35 %) ermittelt. Für die Summe der 7 PCB liegt der Vergleichsvariationskoeffizient zwischen 19 und 23 %. Am niedrigsten ist der Vergleichsvariationskoeffizient für die Summe der Toxizitätsäquivalente für Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB mit 7 -17 %. Die Vergleichsvariationskoeffizienten liegen damit im Bereich der allgemein für die Analyse von organischen Verbindungen typischen Werte zwischen 25 und 50 %. Eine Ursache für die höheren Werte bei den PAK und PCB könnten die jeweils zwei verschiedenen zugelassen Methoden zur Analyse sein (PAK: HPLC+Fluoreszenzdetektor und GC-MS; PCB: GC-ECD und GC-MS). Möglicherweise wird die Streuung der Messwerte hierdurch erhöht. Allerdings muss bei dieser Zusammenfassung beachtet wer-

den, dass nur die Summenparameter aufgeführt wurden. Die Gehalte der Einzelsubstanzen unterscheiden sich in den jeweiligen Proben um mehrere Größenordnungen. Das führt dazu, dass die Substanzen mit sehr geringen Gehalten den Summenparameter und auch den Variationskoeffizient nur im geringen Maße beeinflussen. Da der Vergleichsvariationskoeffizient in der Regel für kleinere Gehalte größer wird, kann der Summenparameter einen besseren Vergleichsvariationskoeffizienten als die Einzelsubstanzen aufweisen und erschwert den Vergleich. Die Wiederholvariationskoeffizienten liegen im Bereich von 3,1 % bis 7,6 % und zeigen keinen Trend zur Abhängigkeit von der Analytgruppe oder Matrix. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die in den Normen beschriebenen Analysemethoden für alle drei Matrices im gleichen Maße geeignet sind und bestätigen, dass der horizontale Ansatz für die Normen sinnvoll ist.

Schlussfolgerungen

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

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

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

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

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

Summary

The presented research and development project was included in the environmental research program of the German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation, Building and Nuclear Safety. The aim of this project was the provision of validation data for analytical procedures developed in the framework of the EU project HORIZONTAL. According to the description of tasks of the Federal Environment Agency (UBA) from 29th September 2011 the following Technical Specifications for the determination of environmental relevant pollutants in sludge, treated biowaste and soil had to be validated:

Sub-project “inorganic parameters”

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

Sub-project “organic parameters”

- FprCEN/TS 16181(PAH, GC-MS and HPLC)
- EN 16167(PCB, GC-MS and GC-ECD)
- CEN/TS 16190 (dioxins, furans und dl-PCB, HR GC-MS)

For both sub-projects inter-laboratory comparisons were organized separately including the aquisition and processing of suitable materials with relevant content of all analytes for all three matrices (sludge, treated biowaste and soil) as a first task.

Concerning the analysis of inorganic parameters numerous potential test materials were tested. The results showed extremely low contents for certain environmentally relevant elements as Mo, Sb and Tl especially for sludge and treated biowaste. Therefore these elements had not been included in the list of elements which had to be determined in the framework of this inter-laboratory test, for minimizing the risk of concentrations below the limit of quantification. Thus, the list was limited to Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, V and Zn.

Sludge with suitable PAH and dioxin content as well as biowaste with suitable PAH content was available for the sub-project considering organic parameters. In contrast to that it was necessary to dilute the soils containing PAH and PCB and the sludge containing PCB with non-polluted soil or sludge, respectively. For all other analyte-matrix combinations the respective matrix was spiked either by single substances or by suitable contaminated soil-like material.

All sample batches prepared as described above were homogenized according to a so called cross-riffling procedure and divided into sub-samples using a rotating sample divider. Sub-samples were chosen randomly and used for the homogeneity test based on content analysis of the analytes of interest. The results were evaluated using one-way analysis of variance (ANOVA) or f-test respectively. For all analyte-matrix combinations sufficient homogeneity for the inter-laboratory comparisons was proven.

In total 54 laboratories from 13 European and 2 Asian countries participated in the inter-laboratory validation trials. The percentage of international participants was comparable for both sub-projects: 34% of 29 laboratories within the tests for “inorganic parameters” and 38% of 34 laboratories within the sub-project “organic parameters”. The evaluation of the results was performed according to DIN ISO 5725-2 using the software ProLab Plus (QuoData, GmbH Dresden, Germany).

In addition to the samples (sludge, treated biowaste and soil), quality control samples (reference solutions) were prepared and had to be analyzed by the participants in order to assess the contribution of the analysis itself to results for the sample materials.

The quality control samples were sent together with the portioned sub-samples of sludge, biowaste and soil to the participating laboratories. Furthermore all relevant standards, standard drafts or further specifications for the analytical methods as well as data sheets for submission of the results were provided.

Inorganic Parameters

All participants of the validation trial were requested to perform the digestion and the subsequent analysis of the extracts on three sub-samples of sludge, biowaste and soil each using nitric acid according to EN 16173 and using aqua regia according to EN 16174, which includes two methods: method A (digestion in an open vessels under reflux conditions) and method B (micro wave assisted digestion). For evaluation of accuracy of the matrix matched calibration curves of the participating laboratories a synthetic extraction solution with known elemental concentrations has to be analyzed by the participants.

The following numbers of registrations were received from the participants: ICP-OES (27), ICP-MS (17), CV-AFS (11) and GF-AAS (2). The low resonance related to GF-AAS may indicate that this analytical method is hardly used for routine testing of environmental relevant samples in particular by commercial test laboratories. Therefore the primary intension to provide validation data for CEN/TS 16172 had to be dismissed.

Results submitted by the participants show that some laboratories did not conduct all analyses in its entirety. Either not all three requested options of digestion were applied or not all three matrices were included. Furthermore for some elements only the limit of quantification was submitted as the performance of the measurement devices was not sufficient.

Concerning the determination of mercury it has to be noted that only six laboratories used CV-AFS as requested. Contrary to consent during the registration three laboratories submitted results, which were obtained by CV-AAS; two laboratories used solid matter analyzers based on atomic absorption. These data sets have been eliminated from further evaluation.

Furthermore results of single participants, which determined concentrations in the control sample differing more than 30 % from the nominal value were not considered for the respective analytes. This deviation was considered as evidence for poor quality of calibration caused by missing control of calibration standards or a non-suitable matrix match of calibration solutions. All remaining results were included in the statistical evaluation comprising 225 different combinations of analytes, matrices, digestion and measurement methods.

Results of the validation trial are presented in detail in tabular and graphical form in Annex 1 of this report. The following four tables (Table 1 to 4) summarize the performance characteristics of the subproject “inorganic parameters”. Thereby the following abbreviations are used:

- $\bar{x}$ Total mean (after elimination of outliers)
- CV_R Variation coefficient of reproducibility
- CV_r Variation coefficient of repeatability
- N_{Lab} Number of participationf labs

Table 1: Performance characteristics for the determination of mercury using CV-AFS (CEN/TS 16175-2)

Sample	**Extraction method**	$\bar{x}$ (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}
Sewage sludge	EN 16173	0.579	19.7	10.1	6
	EN 16174, method A	0.653	15.3	8.7	6
	EN 16174, method B	0.608	17.6	12.4	6
Compost	EN 16173	0.0784	30.1	8.6	6
	EN 16174, method A	0.0897	34.2	10.7	6
	EN 16174, method B	0.0836	23.4	12.2	6
Soil	EN 16173	0.878	12.8	4.2	6
	EN 16174, method A	0.871	4.9	2.1	6
	EN 16174, method B	0.883	11.2	3.0	6

Table 2 Performance characteristics for the investigation of sewage sludge following CEN/TS 16170 und CEN/TS 16171

Element	Extraktionsmethode	ICP-OES (CEN/TS 16170)				ICP-MS (CEN/TS 16171)			
		$\bar{x}$ (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	$\bar{x}$ (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}
Ag	EN 16173	5.439	17.6	5.8	22	4.968	39.1	7.9	16
	EN 16174 A	6.070	10.7	2.1	23	6.137	10.0	2.4	13
	EN 16174 B	6.146	15.1	3.9	24	6.256	14.2	6.8	16
As	EN 16173	4.381	19.9	11.7	20	3.778	22.3	3.4	16
	EN 16174 A	4.373	31.7	7.7	20	3.397	14.8	3.6	13
	EN 16174 B	4.213	23.8	14.0	21	3.901	25.6	4.3	16
Cd	EN 16173	1.007	18.0	5.7	20	0.972	16.4	4.6	16
	EN 16174 A	1.002	14.0	4.1	19	0.991	22.5	4.0	13
	EN 16174 B	0.976	19.7	4.3	22	1.007	17.4	5.4	16
Co	EN 16173	2.555	22.5	4.6	24	2.681	11.0	3.6	16
	EN 16174 A	2.329	15.0	4.9	22	2.337	12.6	2.8	13
	EN 16174 B	2.838	24.8	9.9	25	2.820	13.6	7.3	16
Cr	EN 16173	18.60	14.2	3.5	25	18.38	12.9	3.7	16
	EN 16174 A	18.99	10.3	3.4	23	18.86	8.9	4.0	13
	EN 16174 B	19.86	13.6	3.7	26	19.51	11.8	6.1	16
Cu	EN 16173	967.4	10.3	2.6	25	944.4	11.4	2.4	15
	EN 16174 A	959.7	8.3	1.4	23	953.5	8.3	2.3	12
	EN 16174 B	978.3	10.6	1.9	26	952.5	10.9	3.8	15
Hg	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.582	24.6	11.7	12
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.605	24.8	9.2	10
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.633	29.0	12.1	12
Ni	EN 16173	18.23	12.9	3.7	25	18.66	8.9	3.7	16
	EN 16174 A	18.30	11.3	2.6	23	18.94	6.3	3.7	13
	EN 16174 B	18.97	13.4	3.9	26	19.09	11.1	4.4	16
Pb	EN 16173	27.98	13.1	3.3	23	27.99	13.0	3.4	16
	EN 16174 A	27.30	12.1	2.5	21	28.26	9.9	2.5	13
	EN 16174 B	29.20	15.2	3.8	24	28.04	11.4	4.1	16
Se	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.883	18.3	7.9	13
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.811	10.8	1.8	11
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.861	15.7	9.5	13
Sn	EN 16173	11.57	70.3	19.1	22	12.20	73.7	18.7	16
	EN 16174 A	33.85	21.3	2.2	20	34.75	9.5	2.9	13
	EN 16174 B	35.05	10.3	3.7	23	36.69	15.8	6.9	16
V	EN 16173	5.564	11.0	4.0	25	5.642	12.5	3.1	13
	EN 16174 A	5.365	11.2	1.9	23	5.440	11.0	3.6	12
	EN 16174 B	5.971	14.8	4.2	26	6.132	12.8	2.3	12
Zn	EN 16173	1035	12.0	2.4	25	1025	13.1	2.6	15
	EN 16174 A	1017	9.8	2.2	23	1052	9.4	2.0	13
	EN 16174 B	1044	12.2	2.3	25	1045	11.2	2.1	15

Table 3: Performance characteristics for the investigation of compost following CEN/TS 16170 and CEN/TS 16171

Element	Extraktions methode	ICP-OES (CEN/TS 16170)				ICP-MS (CEN/TS 16171)			
		$\bar{x}$ (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	$\bar{x}$ (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}
Ag	EN 16173	0.229	81.4	13.7	10	0.180	41.4	12.8	12
	EN 16174 A	0.318	83.8	19.8	11	0.212	27.3	8.8	10
	EN 16174 B	0.175	24.6	10.5	10	0.238	40.0	15.1	12
As	EN 16173	5.395	23.8	7.7	20	5.041	13.9	3.2	16
	EN 16174 A	5.322	21.6	7.3	20	5.101	14.3	3.4	13
	EN 16174 B	5.482	22.0	5.7	21	5.483	19.5	4.4	16
Cd	EN 16173	0.550	24.0	7.3	19	0.554	9.2	4.3	16
	EN 16174 A	0.554	23.0	4.6	19	0.572	7.3	4.1	13
	EN 16174 B	0.504	27.2	8.0	21	0.583	11.2	5.9	16
Co	EN 16173	6.679	13.9	3.4	25	6.934	8.9	3.1	16
	EN 16174 A	6.613	16.4	5.3	22	6.898	9.1	2.7	13
	EN 16174 B	7.184	18.4	3.8	26	7.041	12.7	2.7	16
Cr	EN 16173	29.33	23.7	6.3	25	29.46	21.4	6.3	16
	EN 16174 A	28.60	18.1	5.3	23	29.73	10.2	3.8	13
	EN 16174 B	34.13	22.9	5.9	26	34.35	21.3	7.1	16
Cu	EN 16173	45.13	10.2	2.6	25	43.68	12.0	2.7	15
	EN 16174 A	45.48	10.4	6.1	23	43.86	10.1	3.0	12
	EN 16174 B	45.81	14.9	4.5	26	44.34	9.8	2.8	15
Hg	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.0911	28.5	12.6	10
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.0867	26.0	23.4	8
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.0891	28.5	26.3	11
Ni	EN 16173	22.49	13.5	3.8	25	23.56	14.5	4.2	16
	EN 16174 A	22.36	14.0	3.0	23	23.31	13.2	1.8	13
	EN 16174 B	23.50	16.8	2.5	26	24.64	16.2	5.1	16
Pb	EN 16173	32.04	11.9	4.9	23	34.42	8.2	5.8	16
	EN 16174 A	32.18	11.5	5.3	21	34.06	8.7	3.8	13
	EN 16174 B	33.18	9.9	4.1	24	33.51	11.5	4.2	16
Se	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.458	70.8	11.5	11
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.364	48.3	12.9	11
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.495	75.7	15.3	12
Sn	EN 16173	1.678	65.5	9.0	14	1.339	63.4	20.9	15
	EN 16174 A	2.596	29.4	8.3	19	2.713	14.5	5.5	13
	EN 16174 B	2.886	38.9	25.5	21	3.019	21.2	13.3	16
V	EN 16173	24.19	28.6	6.6	25	23.86	27.5	4.7	13
	EN 16174 A	24.74	19.6	3.3	23	25.82	11.2	2.2	12
	EN 16174 B	29.84	27.3	5.6	26	30.95	24.3	6.9	13
Zn	EN 16173	168.3	9.9	2.6	25	168.4	12.0	3.2	15
	EN 16174 A	162.1	11.8	2.7	23	166.6	10.8	1.9	13
	EN 16174 B	164.4	13.2	2.6	25	167.7	11.6	2.8	15

Table 4: Performance characteristics for the investigation of soil following CEN/TS 16170 and CEN/TS 16171

Element	Extraktions methode	ICP-OES (CEN/TS 16170)				ICP-MS (CEN/TS 16171)			
		$\bar{x}$ (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	$\bar{x}$ (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}
Ag	EN 16173	0.635	25.4	4.9	13	0.620	32.2	6.9	15
	EN 16174 A	0.629	29.8	6.2	16	0.614	5.8	4.2	13
	EN 16174 B	0.824	52.0	6.5	16	0.688	26.9	9.0	15
As	EN 16173	45.13	7.0	2.1	23	44.95	9.7	2.5	16
	EN 16174 A	46.93	8.5	1.7	22	46.01	6.2	2.6	13
	EN 16174 B	47.90	10.5	2.8	24	45.25	7.7	2.8	16
Cd	EN 16173	13.26	13.4	3.4	25	13.06	12.5	3.9	16
	EN 16174 A	12.89	10.1	2.3	23	13.44	6.2	4.2	13
	EN 16174 B	13.06	11.0	4.1	26	13.40	6.9	3.7	16
Co	EN 16173	3.790	9.7	3.0	24	3.881	6.4	2.6	16
	EN 16174 A	3.989	10.7	2.2	22	3.792	8.5	2.3	13
	EN 16174 B	4.195	15.3	2.6	25	3.908	7.2	3.3	16
Cr	EN 16173	21.79	8.1	3.3	25	21.18	9.2	3.8	16
	EN 16174 A	21.86	7.6	1.8	23	21.09	8.7	3.5	13
	EN 16174 B	22.70	13.1	2.7	26	21.78	8.7	5.0	16
Cu	EN 16173	35.50	7.6	3.4	25	34.37	10.5	4.0	15
	EN 16174 A	35.82	7.4	1.7	23	34.35	10.1	4.3	12
	EN 16174 B	36.35	8.6	3.6	26	35.54	6.3	4.2	15
Hg	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.771	21.5	7.1	12
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.851	12.3	6.5	10
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.876	12.1	3.4	12
Ni	EN 16173	7.013	12.7	3.3	25	6.767	11.9	6.8	16
	EN 16174 A	7.050	12.4	2.5	23	7.004	9.4	4.9	13
	EN 16174 B	7.423	15.2	2.3	26	7.094	7.6	5.2	16
Pb	EN 16173	74.01	8.5	4.6	23	75.25	7.5	4.8	16
	EN 16174 A	74.94	10.4	3.2	21	74.74	9.2	4.1	13
	EN 16174 B	77.53	15.2	5.8	24	74.60	7.2	5.4	16
Se	EN 16173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.484	44.0	13.9	12
	EN 16174 A	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.531	20.7	15.0	12
	EN 16174 B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.577	41.2	11.6	12
Sn	EN 16173	3.153	59.3	23.9	19	2.538	55.7	32.5	16
	EN 16174 A	10.86	18.5	7.9	20	10.58	12.6	7.9	13
	EN 16174 B	11.49	17.2	14.2	23	11.38	22.8	20.9	16
V	EN 16173	6.225	15.7	4.8	25	6.021	13.9	4.5	13
	EN 16174 A	6.977	11.4	2.6	23	6.467	11.2	4.1	12
	EN 16174 B	7.682	16.0	4.0	26	7.443	16.4	6.2	13
Zn	EN 16173	178.6	9.4	1.8	25	170.3	11.4	1.4	15
	EN 16174 A	176.8	11.1	2.3	23	173.45	9.1	3.3	13
	EN 16174 B	185.5	15.8	1.9	25	174.1	9.5	1.6	15

As expected, the lowest variation coefficients of repeatability were obtained with few exceptions for the analyses after digestion of samples with aqua regia in open vessels under reflux conditions (EN 16174, method A). This is certainly caused by the higher sample mass used in the open digestion in comparison to both methods assisted by microwave (EN 16173 and EN 16174, method B). This reduces the influence of possible sample inhomogeneity on the results and also provides higher elemental concentrations in the extracts to be measured.

Variation coefficients of repeatability for the analyses using ICP-OES and ICP-MS were in most cases below 5 % and thus on an excellent level. Higher values, as determined for some elements, correlate mostly with very low analyte concentrations in the extracts. Only for tin the variance of the results was unacceptable. It is a known fact that Sn is oxidized gradually to insoluble SnO_2 in nitric solutions. This reaction influences the reproducibility seriously and has a higher impact if only nitric acid (EN 16173) is used for digestion than for aqua regia (EN 16174).

Overall the variation coefficients of reproducibility of determination of mercury using CV-AFS are satisfying (in all cases below 13%). However, it should be noted that the variation coefficients are clearly higher for the sludge and biowaste samples in comparison to the soil samples. This is possibly caused by the higher organic content of samples resulting in a higher risk for the presence of inferring organic compounds in the extraction solution.

In general the variation coefficients of reproducibility have to be evaluated in the same manner as for the repeatability: The influence of digestion method has also to be taken into account. Variation coefficients of reproducibility below 20% as observed for most of the results can be accepted unconditionally. Possibly reasons for higher coefficients are besides partly very low elemental concentrations in the extracts also factors such as the internal implementation of instructions by the laboratories and differences in the performance of the spectrometers used. Furthermore inadequate compensation of spectral interferences for ICP-OES or isobaric interferences for ICP-MS, respectively, maybe sources of errors.

The comparison of results obtained by ICP-OES and ICP-MS does not reveal a significant dependency of results on the extraction method or measurement method used. However, it was observed that usage of ICP-MS tends to result in lower variation coefficients of reproducibility in comparison to ICP-OES. Apparently the lower limit of quantification is responsible, which allows higher dilution of samples. Higher dilution reduces matrix caused interferences more efficiently.

Results of mercury determination using CV-AFS and ICP-MS are almost in agreement. This is valid for all three matrices for the mercury content and for the variation coefficients of repeatability and reproducibility.

Comparative evaluation of the three extraction methods was not part of this validation project. Nevertheless the results cannot be evaluated independent of sample preparation as a possible influence of this step on the results in the analytical practice has to be considered in any case.

Regarding the variation coefficients of reproducibility only for Sn a significant influence of the used extraction method on the results can be observed. Even if the results of the validation trial do not indicate a clear proof of the influence of the extraction method on the results of the other elements, it cannot be assumed that the three extraction methods are equivalent in all cases. For example numerous inter-laboratory studies conducted by BAM show that microwave assisted digestion with aqua regia (EN 16174, method B) delivers higher contents for certain samples especially for Cr and V in comparison to the open digestion (EN 16174, method A). The results of the actual trial also reveal this tendency.

Organic Parameters:

Considering the organic parameters the inter-laboratory comparisons were based on the procedures FprCEN/TS 16181 for the analysis of PAH using GC-MS or HPLC (status March 2012), EN 16167 for the analysis of PCB using GC-MS or GC-ECD (status August 2012) and CEN/TS 16190 for the analysis of dioxins, furans and dl-PCB using HR GC-MS (status February 2012). Comments to the specifications which received the responsible standardization committee (CEN/TC 400/WG 3 and the mirror committee ISO TC 190/SC3/WG6) between March 2012 and the start of the validation trial in October 2013 had been included to the documents and provided to the participants.

In contrast to the procedures for the determination of the inorganic parameters, the Technical Specifications for the analysis of organic substance groups comprise instructions on the sample preparation steps (extraction and clean-up of the extract) as well as on the analytical measurement. There are several options available to choose for both the extraction and the clean-up of the extract. In the course of the validation trial not all options and their possible combinations, respectively, could be evaluated.

During the registration of the participants attention was paid on the likewise representation of both analytical methods for the determination of PAH (HPLC and GC-MS) and PCB (GC-MS and GC-ECD) in order to enable a reliable statistical evaluation. For the analysis of PAH in the samples nine participants registered for HPLC and 17 for GC-MS whereas the PCB results were obtained using GC-ECD by eight participants and using GC-MS by 17 participants. Twelve participants took part in the validation trial for the determination of dioxins, furans and dl-PCB.

Detailed results of the inter-laboratory comparisons are given as tables and graphs in Annex 2 of this report. Within this summary only the sum parameters of the substance groups are considered in the following (Table 5-7). Thereby the following abbreviations are used:

- l_0 Number of participating laboratories
- l Number of participating laboratories after elimination of outliers
- n_0 Number of single values
- n Number of single values after elimination of outliers
- $\bar{x}$ Total mean after elimination of outliers
- S_R Standard deviation of reproducibility
- CV_R Variation coefficient of reproducibility
- S_r Standard deviation of repeatability
- CV_r Variation coefficient of repeatability

Table 5: Performance characteristics for the analysis of PAH following FprCEN/TS 16181 (sum parameters)

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Summe 15 EPA PAK	SOPAH	29	27	87	81	2.242	0.672	29.99	0.160	7.16
	COPAH	29	27	87	81	2.782	0.723	25.98	0.138	4.96
	SLPAH	29	28	87	84	2.726	0.95	34.84	0.163	5.98

Table 6: Performance characteristics for the analysis of PCB following EN 16167 (sum parameters)

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Summe 7 PCB	SOPCB	27	27	81	81	3.14	0.641	20.41	0.185	5.89
	COPCB	27	25	81	75	2.81	0.545	19.42	0.120	4.28
	SLPCB	27	26	81	78	2.91	0.666	22.89	0.178	6.13

Table 7: Performance characteristics for the analysis of dioxins. furans und dl-PCB following CEN/TS 16190 (sum parameters)

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
NATO/CCMS-TEQ	SODIO	12	12	35	35	480.0	74.51	15.52	36.31	7.56
	CODIO	12	12	35	35	1321	142.9	10.82	91.99	6.97
	SLDIO	12	12	35	35	166.6	28.45	17.08	9.34	5.60
WHO-TEQ 2005	SODIO	11	11	32	32	382.0	63.86	16.72	27.05	7.08
	CODIO	11	11	32	32	1162	116.1	10.00	72.72	6.26
	SLDIO	11	10	31	29	533	39.11	7.34	16.59	3.11

The variation coefficient of reproducibility for the three substance groups and three matrices demonstrate higher differences between the substance groups than between the matrices (sewage sludge, treated biowaste and soil). The highest coefficient of reproducibility was found for the analysis of PAH which was between 26 and 35% depending on the matrix. For the sum 7 PCB the variation coefficient of reproducibility ranged between 19 and 23%. The lowest variation coefficient of reproducibility were determined for the calculated toxicity equivalents comprising dioxins, furans and dl-PCB (7 -17%). Overall the variation coefficients of reproducibility were in the usual range for the analysis of organic substances 25 – 50%. The higher variation for PAH and PCB might be attributed to the different admitted analytical methods in each case. Probably the variance of measured values is enhanced by this factor. However, it has to be recognized that only the sum parameters are considered. The concentrations of the single substances varied for several orders of magnitude. Usually the varia-

tion coefficients for substances with low concentrations are higher. Thus, their contribution to the sum parameter may be small and the sum parameter may exhibit a better variation coefficient than the single substances.

The variation coefficients of repeatability range between 3.1 % and 7.6 % and show no trend considering the substance groups or matrices.

Overall the results confirm that the procedures described in the Technical Specifications are comparably applicable for all three matrices and thereby the feasibility of the HORIZONTAL approach.

Conclusions

Based on the obtained results of the inter-laboratory comparison it can be acknowledged that the Technical Specifications developed within the EU project HORIZONTAL CEN/TS 16170 (ICP-OES), CEN/TS 16171 (ICP-MS) und CEN/TS 16175-2 (CV-AFS) are appropriate for the analysis of the matrices sludge, treated biowaste and soil. Validation data that meet the requirements of standards could be derived for most of the elements included in the evaluation. It can be assumed that the results of the inter-laboratory comparison represent a realistic impression of the currently feasible performance of the analytical protocols evaluated. This applies also to the elements where the performance data are less sufficient.

Similarly, the results of the inter-laboratory comparisons for the analysis of organic substances based on CEN/TS 16181 (PAK using HPLC and GC), CEN/TS 16167 (PCB using GC-MS and GC-ECD) and CEN/TS 16190 (dioxins, furans and dl-PCB using HRGC-MS) deliver sufficient performance data and confirm the suitability of the Technical Specifications for the analytes and matrices considered.

The results were presented to the German Federal Environment Agency as the funding authority. Furthermore, the results have been discussed within the responsible standardization committee. The obtained performance data have been confirmed to be appropriate for the validation of the considered Technical Specifications. Further actions to implement the data to the standards have been started.

Between May and September 2014 the official voting for the revised prEN 16170, prEN 16171, prEN 16175-2 regarding the inorganic parameters had passed. Their publication as full standards can be expected in spring 2015 as far as the voting results are published with a positive outcome. In addition it has been decided by CEN/TC 400 to keep the status of a Technical Specification for the procedure CEN/TS 16172 “Sludge, treated biowaste and soil – Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS)“ and to postpone the decision on its withdrawal up to the next regularly systematic review in 2016.

In case of the organic substances new work item proposals (NWIP) for FprCEN/TS 16181 (PAK), EN 16167(PCB) und CEN/TS 16190 (dioxins, furans and dl-PCB) are being in preparation under the assistance of BAM. After the official confirmation of CEN the slightly revised procedures including the new validation data are planned to be submitted to Unique Acceptance Procedures (UAP) in February. The publication of the full standards can then be assumed by the end of 2015.

Overall the results of the inter-laboratory validation trials confirm that the procedures described in all considered procedures are comparably applicable for all three matrices. Thereby feasibility of the HORIZONTAL approach can be acknowledged.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Das europäische Normungsprojekt HORIZONTAL

Das von der Europäischen Kommission im 6. Rahmenprogramm finanzierte Projekt HORIZONTAL [1, 2] startete im Dezember 2002 mit dem Ziel, harmonisierte Normen für die Analyse von Schlamm, behandeltem Biobfall und Boden auszuarbeiten, die matrixübergreifend angewendet werden können. Das ambitionierte Arbeitsprogramm, dessen analytspezifische Teilprojekte von unterschiedlichen Vertragspartnern koordiniert wurden, umfasste die Erstellung von Analysenvorschriften, die Überprüfung ihrer Anwendbarkeit in der analytischen Praxis (sogenannte desk studies) sowie die Durchführung europaweiter Validierungsringversuche. Deren Ergebnisse wurden im Herbst 2007 dem CEN-Gremium übergeben, das im Rahmen des Mandates der Europäischen Kommission (M/330) [3] für die Bearbeitung zuständig war. Daraufhin wurden die Normentwürfe den nationalen Normungsgremien zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt. Dabei ergab sich für den überwiegenden Teil der zur Diskussion gestellten Analysenverfahren ein negatives Votum – teils wegen redaktioneller Schwächen der Dokumente, in erster Linie aber wegen unzureichender Validierungsdaten. Gründe dafür waren z.B. zu geringe Anzahl Teilnehmern, ungeeignete Proben hinsichtlich der Schadstoffgehalte und – zumindest teilweise – das Fehlen einer eindeutigen Zuordnung von Ergebnissen zu den jeweils eingesetzten analytischen Verfahren. Die geplante schnelle Bestätigung der ausgearbeiteten Arbeitsvorschriften als Europäische Normen (EN) war damit gescheitert.

Die Tatsache, dass die Suche nach einem Konsens bezüglich der weiteren Vorgehensweise auf dem Gebiet der horizontalen Normung in der Folge nur sehr schleppend voranging, führte Ende 2009 schließlich zur Gründung des Technisches Komitees CEN/TC 400 „Project committee –Horizontal standards in the field of sludge, biowaste and soil“, dessen Sekretariatsführung vom DIN übernommen wurde.

Den fünf eingerichteten Arbeitsgruppen (WG) wurde die Aufgabe übertragen, die zu diesem Zeipunkt vorliegenden Normentwürfe redaktionell zu überarbeiten und zu prüfen, welche Veröffentlichungsform – EN oder nur Technical Specification (TS) – angestrebt werden sollte. Diese Arbeit wurde Ende 2011 abgeschlossen und alle Dokumente zur formellen Abstimmung beim zuständigen CEN-Gremium eingereicht.

Die folgenden Veröffentlichungsformen wurden für die Analysenverfahren akzeptiert, die Gegenstand des vorliegenden Berichtes sind:

Zuständigkeit der WG 4 „Inorganic elements and compounds“:

- EN 16173 (2012-08): Sludge, treated biowaste and soil – Digestion of nitric acid soluble fractions of elements [4]
- EN 16174 (2012-08): Sludge, treated biowaste and soil – Digestion of aqua regia soluble fractions of elements [5]
- CEN/TS 16170 (2012-11): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [6]
- CEN/TS 16171 (2012-11): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [7]
- CEN/TS 16172 (2012-11): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) [8]
- CEN/TS 16175-1 (2012-11): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of mercury, Part 1: Cold vapour atomic absorption spectrometry (CV-AAS) [9]
- CEN/TS 16175-2 (2012-11): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of mercury, Part 2: Cold vapour atomic fluorescence spectrometry (CV-AFS) [10]

Zuständigkeit der WG 3 „Organic Compounds“:

- FprCEN/TS 16181 (2012-03): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC) [11]
- EN 16167 (2012-08): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD) [12]
- CEN/TS 16190 (2011-12): Sludge, treated biowaste and soil – Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS) [13]

1.2 Zielsetzung des aktuellen Validierungsprojektes

Mit dem Ziel, zumindest für einen Teil der im Rahmen des Projektes HORIZONTAL entwickelten Analysenverfahren die erforderlichen Validierungsdaten zu generieren, wurde auf Initiative des CEN/TC 400 ein entsprechendes Forschungs- und Entwicklungsvorhaben in den Umweltforschungsplan 2011 des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit aufgenommen. Gemäß Aufgabenbeschreibung des Umweltbundesamtes (UBA) vom 29.09.2011 sollten die folgenden Verfahren für die Bestimmung von umweltrelevanten Schadstoffen in Klärschlamm, Kompost und Boden validiert werden:

Teilprojekt „Anorganische Parameter“:

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

Teilprojekt „Organische Parameter“:

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

Das Verfahren CEN/TS 16175-1 (Bestimmung von Quecksilber mit CV-AAS) war nicht Gegenstand der Ausschreibung, weil zum damaligen Zeitpunkt davon ausgegangen wurde, dass es unter Berücksichtigung der vorliegenden Validierungsdaten als EN akzeptiert werden kann.

Der Zuschlag für die Bearbeitung des Vorhabens wurde der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung erteilt. Dabei wurden die Aufgabenkomplexe, die anorganischen und organischen Parameter betreffend, als separate Teilprojekte konzipiert. Mit der Bearbeitung des Teilprojektes „Anorganische Parameter“ wurde im September 2012 begonnen, während das Teilprojekt „Organische Parameter“ aus verschiedenen Gründen erst im Mai 2013 begonnen werden konnte.

Die von der BAM für beide Teilprojekte vorgelegten und vom UBA akzeptierten Leistungsangebote umfassten die folgenden Arbeitsschwerpunkte:

- Gewinnung von mindestens 10 kompetenten Laboratorien für die Teilnahme am Validierungsringversuch; detaillierte Abstimmung der durchzuführenden Analysen und einzuhaltenden Randbedingungen. Eine wesentliche Forderung war im Teilprojekt „Anorganische Parameter“ die Zusage, bei der Probenvorbereitung sowohl die Extraktion mit Salpetersäure gemäß EN 16173 [4] als auch die Extraktion mit Königswasser gemäß EN 16174 [5] einzusetzen. Im Teilprojekt „Orga-

nische Parameter“ bestand die Anforderung, mit den von den teilnehmenden Laboratorien ausgewählten Verfahren jeweils alle drei Matrices zu analysieren,

- Beschaffung geeigneter Ausgangsmaterialien für die Herstellung der benötigten Ringversuchsproben (für jede Analytengruppe je eine Charge für Klärschlamm, Kompost und Boden); Homogenisierung und Konfektionierung der aufgearbeiteten Materialien; Vorbereitung und Durchführung der Validierungsringversuche,
- Statistische Auswertung der Ringversuchsergebnisse und Erstellung des Abschlussberichtes; Übergabe der für die einzelnen Analysenverfahren erhaltenen Präzisionsdaten an das CEN/TC 400 zur abschließenden Bewertung und Implementierung in die Normentwürfe.

1.3 Ankündigung der Ringversuche

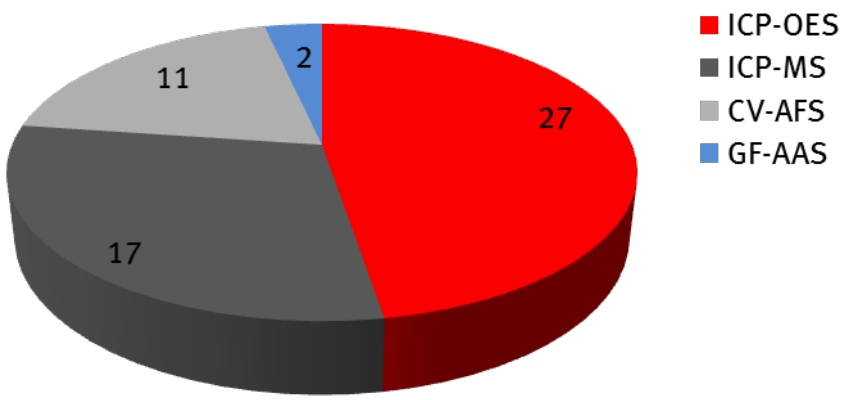
Der Aufruf zur Teilnahme am Validierungsringversuch wurde im September 2012 für das Teilprojekt „Anorganische Parameter“ sowie im Juli 2013 für das Teilprojekt „Organische Parameter“ mit Unterstützung der an der Realisierung des Projektes interessierten DIN-, CEN- und ISO-Gremien europaweit publik gemacht. Darüber hinaus erfolgte eine entsprechende Mitteilung an eine Reihe ausgewählter Prüflaboratorien, die in der Vergangenheit mit Erfolg an den von der BAM durchgeführten nationalen und internationalen Ringversuchen zur Analyse vergleichbarer Matrices teilgenommen hatten.

Der von den potenziellen Teilnehmern geforderte beträchtliche Untersuchungsumfang wurde in der Ringversuchsankündigung detailliert beschrieben, um von vornherein möglichst keine Missverständnisse bezüglich der Aufgabenstellung aufkommen zu lassen.

1.4 Ringversuchsteilnehmer

Bis zum Anmeldeschluss Anfang November 2012 für das Teilprojekt „Anorganische Parameter“ gingen Teilnahmezusagen von 29 Laboratorien aus 10 europäischen Ländern ein.

Abbildung 1: Anzahl der Teilnehmer am Ringversuch zum Teilprojekt „Anorganische Parameter“ nach Methoden

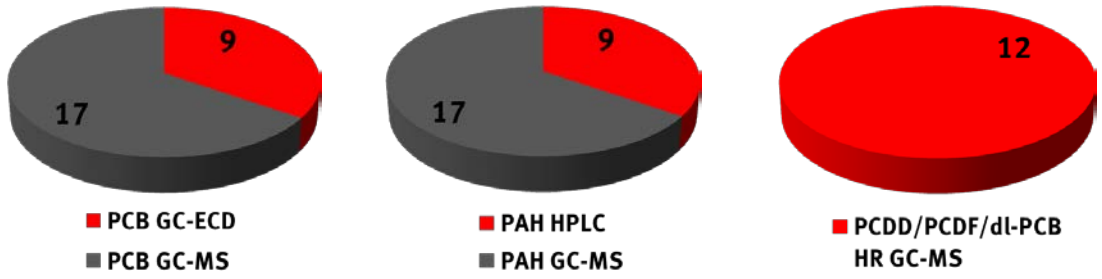


Bzgl. des Einsatzes der zu validierenden Prüfverfahren verteilte sich die Anzahl der von den Laboratorien gemachten Zusagen wie in Abbildung 1 dargestellt. Die geringe Resonanz in Bezug auf die GF-AAS ist als Indiz dafür zu werten, dass diese analytische Methode insbesondere von kommerziellen Prüflaboratorien kaum noch für die routinemäßige Untersuchung von umweltrelevanten Proben eingesetzt wird. Diese Feststellung wird durch die Erfahrungen gestützt, die über Jahre hinweg in Verbindung mit den regelmäßig durchgeführten BAM-Ringversuchen „Altlasten“ gesammelt wurden. Die ursprüngliche Absicht, Validierungsdaten auch für die CEN/TS 16172 zu generieren, musste daher aufgegeben werden. Im Übrigen sind die Autoren des vorliegenden Berichtes der Auffassung,

dass die GF-AAS-Verfahren, die für die Untersuchung von Böden entwickelt und validiert wurden [14-16], auch für die Analyse von Klärschlamm und behandeltem Bioabfall eingesetzt werden können.

Im Teilprojekt „Organische Parameter“ war der Anmeldeschluss der 15. September 2013. Einige wenige Anmeldungen wurden auch danach noch angenommen, sofern das Methoden betraf, für die bis dahin nur eine geringe Anzahl von Anmeldungen vorlag. So gingen Anmeldungen von insgesamt 34 Teilnehmern aus 11 europäischen und 2 asiatischen Ländern ein. Dabei lieferten sechs der angemeldeten Teilnehmer ganz oder teilweise keine Ergebnisse ab. Abbildung 2 zeigt eine Übersicht über die Verteilung der Teilnehmer auf die Methoden, die Ergebnisse übermittelt haben.

Abbildung 2: Anzahl der Teilnehmer an den Ringversuchen zum Teilprojekt „Organische Parameter“ nach Analyten und Methoden



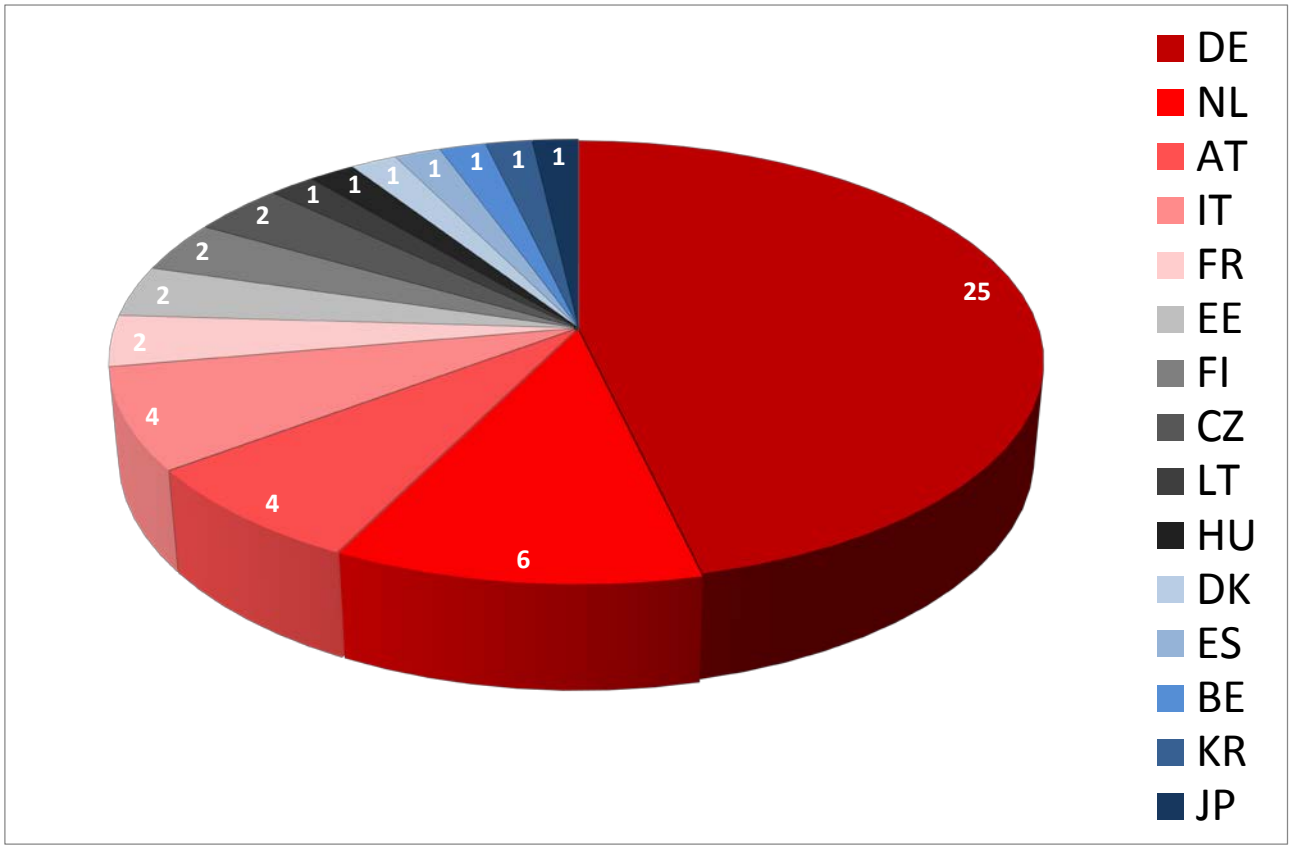
In Tabelle 8 sind alle teilnehmenden Laboratorien beider Teilprojekte aufgelistet. Zusätzlich ist in Abbildung 3 die Verteilung der 54 teilnehmenden Laboratorien über die beteiligten Länder dargestellt.

Tabelle 8: Ringversuchsteilnehmer für beide Teilprojekte in alphabetischer Reihenfolge

AGES Wien, Sonderuntersuchungen Elementanalytik, Wien (Österreich)
Agricultural Research Centre, Laboratory for Residues and Contaminants, Saku (Estland)
Agrochemical Research Laboratory of Lithuanian, Kaunas (Litauen)
Alcontrol Laboratories BV, Hoogvliet (Niederlande)
Alcontrol Laboratories BV, Rotterdam (Niederlande)
ALS Czech Republic, s.r.o., Pardubice (Tschechische Republik)
ARGUS Umwelttechnologie GmbH, Berlin (Deutschland)
ARPAT - Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana, Area Vasta Costa, Laboratorio Chimica I, Pisa (Italien)
AZBA - Analytisches Zentrum Berlin-Adlershof GmbH, Berlin (Deutschland)
Balint Analitika Ltd., Budapest (Ungarn)
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachbereich 1.6, Berlin (Deutschland)
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachbereich 4.3, Berlin (Deutschland)
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abt. 1.0, OUA. Berlin (Deutschland)
BioLAB Umweltanalysen GmbH, Braunschweig (Deutschland)
ECN - Environment & Energy Engineering, Testing & Analysis, Petten (Niederlande)

Ekokem Oy Ab, Riihimäki (Finnland)
Estonian Environmental Research Centre, Tallinn (Estland)
Eurofins Analytico B.V., Barnefeld (Niederlande)
Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg (Deutschland)
Eurofins Miljo A/S, Vejen (Dänemark)
Eurofins Umwelt Ost GmbH, Jena (Deutschland)
Eurofins Umwelt Ost GmbH, Niederlassung Freiberg, Halsbrücke OT Tuttendorf (Deutschland)
EUROLAB s.r.l., Nichelino (Italien)
FENICE SpA, Divisione Ambiente - Area MISURE, Rivoli Cascine Vica (Italien)
Food GmbH Jena Analytic & Consolting, Jena (Deutschland)
Geological Survey of Japan (AIST), Tsukuba (Japan)
GIU Gewerbliches Institut für Umweltanalytik GmbH, Teningen (Deutschland)
Helmholtz Zentrum München, Neuherberg (Deutschland)
INERIS Unité Ressources Analytiques, Verneuil-en-Halatte (Frankreich)
INRA - Laboratoire d'Analyses des Sols, Arras (Frankreich)
Laboratorio de Geotecnia del CEDEX, Madrid (Spanien)
Laboratorium ECCA NV, Merelbeke (Belgien)
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV NRW), Essen (Deutschland)
LANUV Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Düsseldorf (Deutschland)
LfU Bayrisches Landesamt für Umwelt, Referat 74-Organische Analytik, Augsburg (Deutschland)
MA 48, Abfallbehandlung – Labor, Wien (Österreich)
MAS Münster Analytical Solutions GmbH, Münster (Deutschland)
NICEM (National Instrumentation Center for Environmental Management)CALS, Seoul National University, Seoul (Südkorea)
NUA-Umweltanalytik GmbH, Abt. Chemisches Labor. Maria Enzersdorf (Österreich)
Oekometric GmbH, Bayreuth (Deutschland)
Protezione Ambientale s.r.l., Alessandria (Italien)
Ramboll Finland Oy. Ramboll Analytics, Lahti (Finnland)
RWTH Aachen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA), Umweltanalytisches Labor, Aachen (Deutschland)
SGS Institut Fresenius GmbH, Berlin (Deutschland)
SGS Institut Fresenius GmbH, Herten (Deutschland)
SPECTRO Analytical Instruments GmbH, ICP-Labor, Kleve (Deutschland)
Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft (E226/2), Wien (Österreich)
UCL Umwelt Control Labor GmbH, Lünen, (Deutschland)
UKZUZ – Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture, National Reference Laboratory (NRL Brno), Brno (Tschechische Republik)
Umweltbundesamt, FG III 2.5, Berlin (Deutschland)
Wageningen Universiteit, Chemisch Biologisch Laboratorium Bodem, Wageningen (Niederlande)
Waterproef, Edam (Niederlande)
WESSLING GmbH, Altenberge (Deutschland)
WESSLING GmbH, Umweltanalytik Oppin, Landsberg OT Oppin (Deutschland)

Abbildung 3: Gesamtanzahl der Teilnehmer an den Ringversuchen beider Teilprojekte nach Ländern



2 Teilprojekt 1: Anorganische Parameter

2.1 Beschreibung der Ringversuchsproben

2.1.1 Klärschlamm

Bei dem Rohmaterial für die Herstellung der benötigten Ringversuchsproben handelte es sich um einen bereits getrockneten Klärschlamm (Restfeuchte ca. 11 %) aus dem Klärwerk Waßmannsdorf der Berliner Wasserbetriebe. Die weitere Aufarbeitung beschränkte sich auf die Mahlung mit einer Kugelmühle (Zirkonoxid-Mahlbecher und -kugeln) auf Korngrößen ≤ 125 µm. Das Mahlgut wurde unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („Cross-Riffling“) [17] homogenisiert und in 64 Einzelproben mit jeweils (52 ± 1) g aufgeteilt.

Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur Probencharakterisierung:

Elementgehalte: siehe Homogenitätsprüfung (Pkt. 2.1.4. Tabelle 9)

Trockensubstanzgehalt bei 105 °C ($TS_{105°C}$) [5]: w_{dm} = 88,8 %

TOC-Gehalt (Originalprobe ohne $TS_{105°C}$-Korrektur) [6]: w_{TOC} = 31,9 %

2.1.2 Behandelter Bioabfall (Kompost)

Das Ringversuchsmaterial wurde von der Staatlichen Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen in Leipzig bereitgestellt. Es handelte sich um einen Grüngutkompost auf Basis pflanzlicher Abfälle aus der Garten- und Landschaftspflege mit Anteilen von pflanzlichen Abfällen aus Handel und Gewerbe.

Das angelieferte Material war bereits getrocknet (Restfeuchte ca. 4 %) und gemahlen sowie auf Teilchengrößen ≤ 500 µm abgesiebt. Zur Verbesserung der Homogenität erfolgte eine nochmalige Mahlung mit einer Kugelmühle (Zirkonoxid-Mahlbecher und -kugeln), so dass letztlich die gesamte Probe Teilchengrößen ≤ 250 µm aufwies. Das Mahlgut wurde in gleicher Weise wie die Klärschlammprobe homogenisiert und ebenfalls in 64 Einzelproben mit jeweils (52 ± 1) g aufgeteilt

Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur Probencharakterisierung:

Elementgehalte: siehe Homogenitätsprüfung (Pkt. 2.1.4. Tabelle 9)

Trockensubstanzgehalt bei 105 °C ($TS_{105°C}$) [5]: w_{dm} = 96,0 %

TOC-Gehalt (Originalprobe ohne $TS_{105°C}$ -Korrektur) [6]: w_{TOC} = 15,6 %

2.1.3 Boden

Nach Screening verschiedener Rohmaterialien wurde ein moderat belasteter Sandboden (Sanierungsaushub von einer Altlastenfläche im Berliner Raum) für den Ringversuch ausgewählt und aufgearbeitet. Das umfasste die Trocknung an der Luft bis zur Gewichtskonstanz, das Absieben des Feinbodenanteils (≤ 2 mm) und dessen anschließende vollständige Mahlung mit einer Kugelmühle (Zirkonoxid-Mahlbecher und -kugeln) auf Korngrößen ≤ 125 µm. Die weitere Aufarbeitung zu 64 Einzelproben mit jeweils (52 ± 1) g erfolgten wie bei den beiden anderen Materialien.

Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur Probencharakterisierung:

Elementgehalte: siehe Homogenitätsprüfung (Pkt. 2.1.4. Tabelle 9)

Trockensubstanzgehalt bei 105 °C ($TS_{105°C}$) [18]: w_{dm} = 99,4 %

TOC-Gehalt (Originalprobe ohne $TS_{105°C}$ -Korrektur) [19]: w_{TOC} = 1,4 %

2.1.4 Homogenitätsprüfung der präparierten Ringversuchsproben

Im Hinblick auf die Bewertung von Ringversuchsergebnissen ist es erforderlich, eine ausreichende Homogenität der zu analysierenden Materialien sicherzustellen. Der durch eine heterogene Elementverteilung im Untersuchungsmaterial bedingte Unsicherheitsbeitrag sollte nur unwesentlich zu der aus den Ringversuchsergebnissen ermittelten Vergleichstandardabweichung s_R beitragen.

Gemäß DIN ISO 13528 [20] sollte die Bedingung

$$u_{bb} < 0{,}3\ s_R \qquad (1)$$

für alle zu bestimmenden Parameter erfüllt sein (u_{bb} bezeichnet hier die durch mögliche Probeninhomogenitäten bedingte analytspezische Unsicherheitskomponente der Analysenergebnisse).

Voruntersuchungen ergaben insbesondere für die Klärschlamm- und die Kompost-Probencharge sehr niedrige Gehalte für die als umweltrelevant eingestuften Elemente Mo, Sb und Tl. Im Hinblick auf „auswertbare“ Ergebnisse wurden diese Elemente daher nicht in die Liste der im Rahmen des Validierungsringversuchs zu bestimmenden Parameter aufgenommen und auch bei der Homogenitätsprüfung ausgeklammert. Letztere beschränkte sich somit auf die 13 Elemente Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, V und Zn.

Die Homogenitätsprüfung erfolgte für alle drei Ringversuchsmaterialien in gleicher Weise:

Aus 6 der 64 konfektionierten Einzelproben wurden jeweils 3 Einwaagen von je ca. 0,5 g entnommen und mit Königswasser im geschlossen Gefäß in einer Mikrowellen-Apparatur gemäß EN 16174. Methode B [5] extrahiert. Die gewählte Einwaage entsprach der in der Norm für die Durchführung der Extraktion festgelegten Mindesteinwaage. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass bei einer in der Praxis zumeist größeren Probeneinwaage der relative Beitrag von Inhomogenitäten zur Streuung der Analysenergebnisse geringer ausfällt. Die durchgeführte Homogenitätsprüfung widerspiegelt somit ein „worst case“-Szenario.

Zur Analyse der Extraktionslösungen wurde die ICP-MS eingesetzt, die Bestimmung von Quecksilber erfolgte darüber hinaus wegen der niedrigeren Bestimmungsgrenze zusätzlich auch mit CV-AFS.

Die Ergebnisse der Homogenitätsprüfung sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Neben den aus jeweils 18 Einzelmessungen berechneten Mittelwerten für die Elementgehalte ($TS_{105°C}$-korrigiert) werden dort auch die durch mögliche Probeninhomogenitäten bedingten analytspezifischen Unsicherheitsbeiträge u_{bb} angegeben. Deren Berechnung erfolgte nach den im ISO Guide 35 [21] beschriebenen Algorithmen.

Wie die erhaltenen Ergebnisse zeigen, kann für die meisten der in die Untersuchungen einbezogenen Elemente von einer sehr homogenen Verteilung in den präparierten Proben ausgegangen werden. Selbst für Hg im Klärschlamm und Sn im Boden war zu erwarten, dass trotz der vergleichsweise hohen u_{bb}-Werte von 4,4 % bzw. 4,8 % die in Gleichung (1) formulierte Bedingung erfüllt wird. Die relativ große Streuung der mit CV-AFS erhaltenen Analysenergebnisse für Hg in den Klärschlammproben ist zudem vermutlich nur zum Teil auf Inhomogenitäten zurückzuführen. Aufgrund des mit 31,9 % sehr hohen TOC-Gehalts des Materials ist davon auszugehen, dass bei der normgemäßen Extraktion mit Königswasser in der Mikrowellen-Apparatur keine vollständige Zersetzung der gelösten organischen Probenbestandteile erreicht werden kann (siehe auch Pkt. 2.2.1). Diese können bekanntermaßen zu Störungen bei der CV-AFS führen.

Eine für den beabsichtigten Einsatzzweck ausreichende Homogenität der präparierten Ringversuchsproben konnte somit lediglich für Ag im Kompost nicht eindeutig bestätigt werden. Der ermittelte u_{bb}-Wert von 12,7 % ist zu einem gewissen Grad sicherlich auf den relativ niedrigen Elementgehalt und die damit verbundenen Probleme bei der Analyse zurückzuführen, andererseits erhöht natürlich die

im Vergleich zu den Boden- und Klärschlammproben breitere Teilchengrößenverteilung ganz zwangsläufig das Risiko von Inhomogenitäten.

Tabelle 9: Ergebnisse der Homogenitätsprüfung der Ringversuchsproben

Analyt	Klärschlamm		Kompost		Boden	
	Gehalt (mg/kg)	u_{bb} (%)	Gehalt (mg/kg)	u_{bb} (%)	Gehalt (mg/kg)	u_{bb} (%)
Ag	6,728	1,8	0,343	12,7	0,810	2,8
As	3,854	0,8	6,198	1,7	47,69	1,3
Cd	0,951	1,4	0,558	2,5	12,39	1,6
Co	3,095	1,9	6,890	1,0	4,329	1,5
Cr	21,77	1,0	33,75	2,0	24,66	1,7
Cu	898,6	1,8	42,04	2,2	36,56	0,7
Hg	0,722	4,4	0,086	1,3	0,873	1,3
Ni	19,39	1,9	19,81	1,2	6,906	1,9
Pb	31,21	1,8	36,22	1,2	73,79	2,2
Se	1,812	3,1	0,290	1,6	0,495	1,9
Sn	36,32	0,6	3,239	2,2	11,84	4,8
V	6,599	0,8	31,84	2,6	9,296	2,1
Zn	966,8	1,5	176,0	1,2	170,4	1,2

2.2 Vorbereitung und Durchführung des Validierungsringversuchs - Anorganische Parameter

2.2.1 Voruntersuchungen zur Effizienz der vorgegebenen Extraktionsverfahren

In den beiden im Zusammenhang mit dem Validierungsringversuch anzuwendenden Normen zur mikrowellenunterstützten Extraktion von Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden mit Salpetersäure bzw. mit Königswasser (EN 16173 [4] bzw. EN 16174 [5], Methode B) wird eine Probeneinwaage

„... üblicherweise zwischen 0,5 g und 1 g trockene Probe, die max. 0,5 g organischen Kohlenstoff enthält ...“ vorgegeben.

In der EN 16174 wird zu Methode A (Extraktion mit Königswasser in einer offenen Apparatur unter Rückflussbedingungen) angemerkt, dass 30 ml Königswasser lediglich zur Oxidation von ungefähr 0,5 g organischem Kohlenstoff ausreichen und für jeweils 0,1 g darüber hinaus gehenden TOC-Gehalt 1 ml zusätzliche konzentrierte Salpetersäure zugegeben werden muss. Bei Methode B (mikrowellenunterstützte Extraktion mit 8 ml Königswasser) fehlt ein entsprechender Hinweis. Selbst wenn man in Rechnung stellt, dass bei dieser Extraktionsvariante die oxidative Wirkung des Königswasser durch die hohe Temperatur von 175 °C im Druckgefäß gesteigert wird, ist es fraglich, ob bei Proben mit einem hohen TOC-Gehalt in jedem Falle eine vollständige Zersetzung der organischen Bestandteile erreicht werden kann. Die Tabellen 10 und 11 zeigen für ausgewählte Elemente die Ergebnisse der zur Klärung dieser Frage durchgeführten Untersuchungen ($s_{rel.}$ ist hier die relative Standardabweichung der Analysenergebnisse).

Tabelle 10: Mikrowellenunterstützte Extraktion (EN 16174, Methode B) der Kompostprobe; Einfluss der Probeneinwaage auf die ermittelten Elementgehalte

Analyt	**Einwaage ca. 600 mg** (n = 4)		**Einwaage ca. 1100 mg** (n = 4)	
	Gehalt (mg/kg)	$s_{rel.}$ (%)	Gehalt (mg/kg)	$s_{rel.}$ (%)
As	6,207	3,4	5,820	1,4
Cd	0,576	4,7	0,538	2,5
Cr	35,24	2,4	35,67	4,0
Cu	41,54	2,7	44,30	1,4
Hg	0,087	1,2	0,085	1,0
Ni	20,40	0,8	21,24	1,7
Pb	34,49	0,4	35,14	1,1
Se	0,292	1,9	0,268	2,6
V	33,45	3,8	34,04	3,3
Zn	176,3	2,4	173,3	1,7

Die angegebenen Mittelwerte und Standardabweichungen basieren jeweils auf vier Einzelergebnissen (Analyse von jeweils zwei Einwaagen aus zwei konfektionierten Proben).

Tabelle 11: Mikrowellenunterstützte Extraktion (EN 16174, Methode B) der Klärschlammprobe; Einfluss der Probeneinwaage auf die ermittelten Elementgehalte

Analyt	**Einwaage ca. 600 mg** (n = 4)		**Einwaage ca. 1100 mg** (n = 4)		**Einwaage ca. 1100 mg** zusätzlich 4 ml HNO3 (n = 4)	
	Gehalt (mg/kg)	$s_{rel.}$ (%)	Gehalt (mg/kg)	$s_{rel.}$ (%)	Gehalt (mg/kg)	$s_{rel.}$ (%)
As	4,119	1,3	1,860	11,7	4,052	1,2
Cd	1,010	2,3	0,972	3,0	1,003	2,4
Cr	21,04	2,3	20,38	6,2	21,73	1,2
Cu	1014	0,6	940,8	1,6	987,2	0,4
Hg	0,654	6,7	0,092	53,2	0,627	8,2
Ni	20,39	1,2	18,52	2,2	20,12	1,1
Pb	30,39	1,9	30,02	1,6	30,57	1,3
Se	1,781	0,8	0,350	6,6	1,739	0,5
V	6,450	3,4	5,767	5,0	6,303	2,4
Zn	1077	0,6	1027	1,6	1067	0,7

Im Gegensatz zur Kompostprobe (TOC-Gehalt: 15,6 %), bei der keine Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von der Probeneinwaage festgestellt werden konnte, war diese bei der Klärschlammprobe (TOC-Gehalt: 31,9 %) deutlich zu erkennen. Bei einer Probeneinwaage von 1100 mg wiesen die Extraktionslösungen nach der Filtration eine stark bräunlich-gelbe Färbung auf und es kam sukzessive zur Ausfällung eines flockigen Niederschlags, so dass die Proben vor der ICP-MS-Analyse nochmals filtriert werden mussten. Gravierende Minderbefunde ergaben sich für As, Hg und Se. Erst nach Zugabe von zusätzlichen 4 ml Salpetersäure zu den nach den Vorgaben der Norm bei der Extraktion einzusetzenden 8 ml Königswasser wurden bei einer erhöhten Probeneinwaage von ca. 1100 mg kla-

re Lösungen erhalten. Im Vergleich zu den Analysen mit einer Probeneinwaage von ca. 600 mg lagen die Abweichungen der ermittelten Elementgehalte in diesem Falle im Bereich der Zufallsstreuungen.

Auf die Notwendigkeit, die bei der Extraktion einzusetzende Salpetersäuremenge an die TOC-Gehalte der zu analysierenden Proben anzupassen, wurden die am Validierungsringversuch teil-nehmenden Laboratorien ausdrücklich hingewiesen (siehe Pkt. 2.2.5).

2.2.2 Festlegung der im Rahmen des Validierungsringversuchs zu bestimmenden Elemente

Die Entscheidung, welche Elemente in den drei verschiedenen Matrices von den Ringversuchsteil-nehmern mit welchen analytischen Methoden bestimmt werden sollten, erfolgte anhand der bei den Voruntersuchungen, insbesondere der Homogenitätsprüfung (siehe Pkt. 2.1.4), erhaltenen Analysenergebnisse.

Unter Berücksichtigung der mit den einzusetzenden analytischen Methoden üblicherweise zu erreichenden Bestimmungsgrenzen wurde der folgende Untersuchungsumfang festgelegt:

ICP-MS: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, V und Zn
ICP-OES: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V und Zn
GF-AAS: As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb und V
CV-AFS: Hg

2.2.3 Kontrollprobe

Im Hinblick auf die Bewertung der Richtigkeit der von den Ringversuchsteilnehmer durchzuführenden matrixangepassten Kalibrierungen wurde eine Lösung präpariert. die neben den drei Matrices Klärschlamm, Kompost und Boden als zusätzliche Probe zu analysieren war. Dabei handelte es sich um einen „synthetischen“ Königswasserextrakt gemäß EN 16174 [5] (Methode B) mit definierten Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente sowie einer simulierten Matrixbelastung. Die Zusammensetzung dieser Kontrollprobe ist in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12: Zusammensetzung der zu analysierenden Kontrollprobe

Matrixelement	**Konzentration** (mg/l)
Al	125
Ca	200
Fe	60
K	30
Mg	50
Zu bestimmendes Element	**Konzentration** (µg/l)
As	125
Cd	50
Co	75
Cr	300
Cu	400
Hg	50
Ni	200
Pb	400
Se	100
Sn	125
V	150
Zn	800

Die Präparation der Kontrollprobe erfolgte unter Verwendung zertifizierter Monoelement-Standardlösungen (Qualität CertiPur®, Fa. Merck) in einem 2-l-Messkolben. In Analogie zum simulierten Königswasserextrakt enthielten 50 ml der Lösung 3 ml konzentrierte HCl und 1 ml konzentrierte HNO_3. Ag wurde wegen der Bedenken hinsichtlich der über den Zeitraum des Ringversuchs erforderlichen Stabilität dieses Analyten in der Lösung als Komponente der Kontrollprobe ausgeklammert.

2.2.4 Probenversand und Zeitplan

Der Versand der zu analysierenden Proben mit allen notwendigen Begleitunterlagen erfolgte Ende November 2012. Das umfasste:

- jeweils eine konfektionierte Klärschlamm-, Kompost- und Bodenprobe,
- eine Kontrollprobe (50 ml),
- die Normen für die Durchführung der Extraktionen mit Salpetersäure bzw. Königswasser,
- die zum Zeitpunkt des Ringversuchsbeginns vorliegenden Dokumente (CEN/TS) mit den Beschreibungen der zu validierenden Analysenverfahren,
- Vorgaben zum Umfang der durchzuführenden Analysen (siehe Pkt. 2.2.5),
- Excel-Vorlagen zur Übermittlung der Analysenergebnisse.

Für die Durchführung der geforderten Analysen wurde den Ringversuchsteilnehmern ein Zeitraum von zwei Monaten eingeräumt.

2.2.5 Vorgaben zum Umfang der durchzuführenden Analysen

Ungeachtet der Tatsache, dass der geforderte Untersuchungsumfang bereits in der Ankündigung des Validierungsringversuchs eindeutig vorgegeben worden war, wurden die registrierten Teilnehmer in den zugesandten „Instructions for Analysis“ nochmals auf die bei der Durchführung der Analysen einzuhaltenden Randbedingungen hingewiesen:

- Extraktion von jeweils drei Teilmengen der Klärschlamm-, Kompost- und Bodenprobe sowohl mit Salpetersäure gemäß EN 16173 [4] als auch mit Königswasser gemäß EN 16174 [5], Methode A (Extraktion in einer offenen Apparatur unter Rückflussbedingungen) und Methode B (mikrowellenunterstützte Druckextraktion),
- Berücksichtigung der den Laboratorien mitgeteilten TOC-Gehalte der zu analysierenden Proben bei der Extraktion mit Königswasser: *„When applying digestion/extraction with aqua regia, please consider addition of extra nitric acid to samples with high organic carbon content (see Clause 8.3 in EN 16174), If you use more than 0.5 g sample intakes for microwave-assisted digestion (see Clause 8.4 in EN 16174), consider extra nitric acid addition in the same relation as described in Clause 8.3, 2 ml concentrated HNO_3 are sufficient to oxidise 0.1 g up to 0.15 g organic carbon. Add 1 ml concentrated HNO_3 to each 0.1 g organic carbon exceeding this value in the test portion, but not more than 4 ml extra nitric acid.“*
- Einhaltung der in den übermittelten CEN/TS vorgegebenen Analysenvorschriften,
- Analyse der insgesamt 27 Extraktionslösungen mit den in den Anmeldungen zugesagten Messmethoden; Anpassung der Kalibrierlösungen an die jeweiligen Probenextrakte,
- Herstellung und Analyse von mindestens einer Blindwertprobe für jede der drei einzusetzenden Extraktionsvarianten,
- Korrektur der Analysenergebnisse auf die Trockenmasse der Proben und Angabe in mg/kg mit vier signifikanten Stellen,
- Analyse der Kontrollprobe unter Verwendung einer an die spezifische Matrixbelastung angepassten Kalibrierung.

2.3 Auswertung des Validierungsringversuchs – Anorganische Parameter

2.3.1 Anzahl der übermittelten Datensätze; Akzeptanzkriterien

Die von den Ringversuchsteilnehmern übermittelten Ergebnisse zeigten, dass von einigen Laboratorien die vereinbarten Analysen nicht im vollen Umfang durchgeführt wurden. Entweder wurden nicht alle drei geforderten Extraktionsvarianten (EN 16173 [4] sowie EN 16174 [5]. Methode A und Methode B) angewandt oder aber es wurden nicht alle drei Matrices analysiert. Darüber hinaus wurde für einige Elemente wegen unzureichender Leistungsfähigkeit der eingesetzten Messgeräte lediglich die Bestimmungsgrenze angegeben.

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

Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden die Ergebnisse einzelner Teilnehmer für diejenigen Analyte, deren in der Kontrollprobe ermittelte Konzentration um mehr als 30 % vom Sollwert abwich. Dies wurde als Indiz für eine nicht qualitätsgerechte Kalibrierung der Messungen gewertet, bedingt entweder durch eine fehlende Kontrolle der verwendeten Standardlösungen oder aber durch eine unsachgemäße Matrixanpassung der Kalibrierlösungen.

Alle übrigen Ringversuchsergebnisse sind sowohl in tabellarischer als auch in graphischer Form im Anhang 1 zusammengestellt. Dieser Anhang war Teil des Berichtes, der nach Abschluss des Ringversuchs an alle beteiligten Laboratorien verschickt wurde.

Eine Übersicht über die Anzahl der für die einzelnen Kombinationen von analytischer Methode, Ringversuchsprobe und Extraktionsvariante übermittelten und bewerteten Datensätze wird in den Tabellen 13 bis 19 gegeben. Dabei bedeuten

N (gesamt)	Gesamtzahl der beteiligten Laboratorien
N (Abw. KP)	Anzahl der Laboratorien, deren Analysenergebnisse für das jeweilige Element in der Kontrollprobe um mehr als 30 % vom festgelegten Sollwert abwichen
N (< BG)	Anzahl der Laboratorien mit Analysenergebnissen unterhalb der Bestimmungsgrenze der eingesetzten Messmethode
N (akzept.)	Anzahl der bei der statistischen Auswertung gemäß DIN ISO 5725-2 [22] berücksichtigten Datensätze/Laboratorien

Tabelle 13: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Klärschlammprobe mit ICP-OES (CEN/TS 16170)

Element	Extraktionsmethode	*N* (gesamt)	*N* (Abw. KP)	*N* (< BG)	*N* (akzept.)
Ag	EN 16173	24	0	2	22
	EN 16174, Methode A	23	0	0	23
	EN 16174, Methode B	25	0	1	24
As	EN 16173	25	2	5	20
	EN 16174, Methode A	23	1	3	20
	EN 16174, Methode B	26	1	5	21
Cd	EN 16173	25	0	5	20
	EN 16174, Methode A	24	1	4	19
	EN 16174, Methode B	26	0	4	22
Co	EN 16173	25	0	1	24
	EN 16174, Methode A	24	1	1	22
	EN 16174, Methode B	26	0	1	25
Cr	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Cu	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Ni	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	23	0	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Pb	EN 16173	25	2	0	23
	EN 16174, Methode A	24	3	0	21
	EN 16174, Methode B	26	2	0	24
Sn	EN 16173	24	1	1	22
	EN 16174, Methode A	23	2	1	20
	EN 16174, Methode B	25	1	1	23
V	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Zn	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	1	0	25

Tabelle 14: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Kompostprobe mit ICP-OES (CEN/TS 16170)

Element	Extraktionsmethode	*N* (gesamt)	*N* (Abw. KP)	*N* (< BG)	*N* (akzept.)
Ag	EN 16173	23	0	13	10
	EN 16174, Methode A	22	0	11	11
	EN 16174, Methode B	24	0	14	10
As	EN 16173	25	2	5	20
	EN 16174, Methode A	23	1	3	20
	EN 16174, Methode B	26	2	5	21
Cd	EN 16173	25	0	6	19
	EN 16174, Methode A	24	1	4	19
	EN 16174, Methode B	26	0	5	21
Co	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	1	22
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Cr	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Cu	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Ni	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	23	0	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Pb	EN 16173	25	2	0	23
	EN 16174, Methode A	24	3	0	21
	EN 16174, Methode B	26	2	0	24
Sn	EN 16173	24	1	9	14
	EN 16174, Methode A	23	2	2	19
	EN 16174, Methode B	25	1	3	21
V	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Zn	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	1	0	25

Tabelle 15: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Bodenprobe mit ICP-OES (CEN/TS 16170)

Element	Extraktionsmethode	*N* (gesamt)	*N* (Abw. KP)	*N* (< BG)	*N* (akzept.)
Ag	EN 16173	24	0	11	13
	EN 16174, Methode A	23	0	7	16
	EN 16174, Methode B	25	0	9	16
As	EN 16173	25	2	0	23
	EN 16174, Methode A	23	1	0	22
	EN 16174, Methode B	26	2	0	24
Cd	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Co	EN 16173	25	0	1	24
	EN 16174, Methode A	24	1	1	22
	EN 16174, Methode B	26	0	1	25
Cr	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Cu	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Ni	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	23	0	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Pb	EN 16173	25	2	0	23
	EN 16174, Methode A	24	3	0	21
	EN 16174, Methode B	26	2	0	24
Sn	EN 16173	24	1	4	19
	EN 16174, Methode A	23	2	1	20
	EN 16174, Methode B	25	1	1	23
V	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	26	0	0	26
Zn	EN 16173	25	0	0	25
	EN 16174, Methode A	24	1	0	23
	EN 16174, Methode B	25	0	0	25

Tabelle 16: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Klärschlammprobe mit ICP-MS (CEN/TS 16171)

Element	Extraktionsmethode	*N* (gesamt)	*N* (Abw. KP)	*N* (< BG)	*N* (akzept.)
Ag	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
As	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Cd	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Co	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Cr	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Cu	EN 16173	16	1	0	15
	EN 16174, Methode A	13	1	0	12
	EN 16174, Methode B	16	1	0	15
Hg	EN 16173	13	1	1	12
	EN 16174, Methode A	11	1	1	10
	EN 16174, Methode B	13	1	1	12
Ni	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Pb	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Se	EN 16173	16	2	1	13
	EN 16174, Methode A	13	1	1	11
	EN 16174, Methode B	16	2	1	13
Sn	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
V	EN 16173	16	3	0	13
	EN 16174, Methode A	13	1	1	11
	EN 16174, Methode B	15	2	2	12
Zn	EN 16173	15	0	0	15
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	15	0	0	15

Tabelle 17: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Kompostprobe mit ICP-MS (CEN/TS 16171)

Element	Extraktionsmethode	*N* (gesamt)	*N* (Abw. KP)	*N* (< BG)	*N* (akzept.)
Ag	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	3	10
	EN 16174, Methode B	16	0	4	12
As	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Cd	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Co	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Cr	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Cu	EN 16173	16	1	0	15
	EN 16174, Methode A	13	1	0	12
	EN 16174, Methode B	16	1	0	15
Hg	EN 16173	13	1	3	10
	EN 16174, Methode A	11	1	3	8
	EN 16174, Methode B	13	1	2	11
Ni	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Pb	EN 16173	16	0	0	16
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
Se	EN 16173	16	2	3	11
	EN 16174, Methode A	13	1	1	11
	EN 16174, Methode B	16	2	2	12
Sn	EN 16173	16	0	1	15
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
V	EN 16173	16	3	0	13
	EN 16174, Methode A	13	1	0	12
	EN 16174, Methode B	15	2	0	13
Zn	EN 16173	15	0	0	15
	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	15	0	0	15

Tabelle 18: Anzahl der Datensätze für die Analyse der Bodenprobe mit ICP-MS (CEN/TS 16171)

Element	**Extraktionsmethode**	***N* (gesamt)**	***N* (Abw. KP)**	***N* (< BG)**	***N* (akzept.)**
	EN 16173	16	0	1	15
Ag	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	0	0	16
As	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	0	0	16
Cd	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	0	0	16
Co	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	0	0	16
Cr	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	1	0	15
Cu	EN 16174, Methode A	12	0	0	12
	EN 16174, Methode B	16	1	0	15
	EN 16173	12	0	0	12
Hg	EN 16174, Methode A	10	0	0	10
	EN 16174, Methode B	13	1	0	12
	EN 16173	16	0	0	16
Ni	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	0	0	16
Pb	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	2	2	12
Se	EN 16174, Methode A	13	1	0	12
	EN 16174, Methode B	16	2	2	12
	EN 16173	16	0	0	16
Sn	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	16	0	0	16
	EN 16173	16	3	0	13
V	EN 16174, Methode A	13	1	0	12
	EN 16174, Methode B	15	2	0	13
	EN 16173	15	0	0	15
Zn	EN 16174, Methode A	13	0	0	13
	EN 16174, Methode B	15	0	0	15

Tabelle 19: Anzahl der Datensätze für die Quecksilber-Bestimmung mit CV-AAS (CEN/TS 16175-2)

Probe	Extraktionsmethode	*N* (gesamt)	*N* (Abw. KP)	*N* (< BG)	*N* (akzept.)
Klärschlamm	EN 16173	6	0	0	6
	EN 16174, Methode A	6	0	0	6
	EN 16174, Methode B	6	0	0	6
Kompost	EN 16173	6	0	0	6
	EN 16174, Methode A	6	0	0	6
	EN 16174, Methode B	6	0	0	6
Boden	EN 16173	6	0	0	6
	EN 16174, Methode A	6	0	0	6
	EN 16174, Methode B	6	0	0	6

Bei den mit ICP-OES erhaltenen Analysenergebnissen für Ag in der Kompost- und der Bodenprobe sowie für Cd in der Klärschlamm- und der Kompostprobe fällt der relativ hohe Anteil von Laboratorien auf, von denen aufgrund zu hoher Bestimmungsgrenzen keine auswertbaren Daten übermittelt wurden. Eine Ursache hierfür waren sicherlich die vergleichsweise niedrigen Gehalte der beiden Elemente in den genannten Proben, andererseits spielt aber vermutlich auch die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der eingesetzten Spektrometer eine Rolle. Dennoch wird dadurch die grundsätzliche Eignung der ICP-OES für die Bestimmung von Ag und Cd in den vorliegenden Gehaltsbereichen nicht in Frage gestellt.

2.3.2 Modalitäten der statistischen Datenanalyse

Insgesamt waren 225 unterschiedliche Kombinationen von Analyt, Matrix, Extraktionsvariante und Analysenmethode auszuwerten. Das erfolgte gemäß der für die Berechnung von Verfahrenskenndaten allgemein akzeptierten DIN ISO 5725-2 [22] unter Verwendung der Auswertesoftware ProLab Plus (QuoData GmbH Dresden)[23].

Aus den in die Auswertung einbezogenen Datensätzen N (akzept.) (siehe Tabellen 13 bis 19) wurden die folgenden statistischen Ausreißer eliminiert:

Typ A Abweichender Einzelwert innerhalb der Wiederholungen eines Laboratoriums (Grubbs-Test)
Typ B Abweichender Mittelwert eines Laboratoriums (Grubbs-Test)
Typ C Zu große Streuung der Einzelwerte eines Laboratoriums (Cochran-Test)

Die betroffenen Datensätze sind sowohl in den Tabellen als auch in den Graphiken im Anhang 1 entsprechend gekennzeichnet.

2.3.3 Verfahrenskenndaten (Wiederhol- und Vergleichpräzision) für die einzelne Analysenverfahren

Die auf Grundlage der Ringversuchsergebnisse ermittelten Verfahrenskenndaten sind in den Tabellen 20 bis 26 zusammengestellt. Dabei bedeuten:

$\bar{x}$	Mittelwert des extrahierbaren Elementgehalts in der Probe in mg/kg (bezogen auf die Trockenmasse bei 105 °C)
S_R	Vergleichstandardabweichung in mg/kg
S_r	Wiederholstandardabweichung in mg/kg
CV_R	Relative Vergleichstandardabweichung (Variationskoeffizient) in %
CV_r	Relative Wiederholstandardabweichung (Variationskoeffizient) in %
N_{Lab}	Anzahl der bei der statistischen Auswertung gemäß DIN ISO 5725-2 berücksichtigten Datensätze/Laboratorien
N_{BC}	Anzahl der eliminierten Datensätze/Ausreißer vom Typ B und C
$N_{ev.}$	Anzahl der evaluierten Datensätze (nach Eliminierung der Ausreißer vom Typ B und C)
$n_{ev.}$	Anzahl der evaluierten Einzelwerte (nach Eliminierung der Ausreißer vom Typ A, B und C)

CV_R-Werte $\geqslant$ 20 % und CV_r – Werte $\geqslant$ 5 % sind in den Tabellen farblich hervorgehoben.

Tabelle 20: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-OES (CEN/TS 16170)

Element	**Extraktionsmethode**	$\bar{x}$ (mg/kg)	S_R (mg/kg)	S_r (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	N_{BC}	$N_{ev.}$	$n_{ev.}$
	EN 16173	5,439	0,959	0,313	17,6	5,8	22	0	22	66
Ag	EN 16174, Methode A	6,070	0,650	0,126	10,7	2,1	23	1	22	66
	EN 16174, Methode B	6,146	0,926	0,241	15,1	3,9	24	1	23	69
	EN 16173	4,381	0,872	0,511	19,9	11,7	20	1	19	57
As	EN 16174, Methode A	4,373	1,386	0,337	31,7	7,7	20	2	18	54
	EN 16174, Methode B	4,213	1,005	0,592	23,8	14,0	21	1	20	60
	EN 16173	1,007	0,181	0,058	18,0	5,7	20	0	20	60
Cd	EN 16174, Methode A	1,002	0,141	0,041	14,0	4,1	19	1	18	54
	EN 16174, Methode B	0,976	0,192	0,042	19,7	4,3	22	1	21	63
	EN 16173	2,555	0,58	0,120	22,5	4,6	24	1	23	69
Co	EN 16174, Methode A	2,329	0,35	0,110	15,0	4,9	22	1	21	63
	EN 16174, Methode B	2,838	0,7	0,280	24,8	9,9	25	0	25	75
	EN 16173	18,60	2,63	0,64	14,2	3,5	25	2	23	69
Cr	EN 16174, Methode A	18,99	1,95	0,64	10,3	3,4	23	1	22	66
	EN 16174, Methode B	19,86	2,7	0,74	13,6	3,7	26	1	25	75
	EN 16173	967,4	99,7	24,7	10,3	2,6	25	0	25	75
Cu	EN 16174, Methode A	959,7	79,7	13,3	8,3	1,4	23	1	22	66
	EN 16174, Methode B	978,3	104,1	19,0	10,6	1,9	26	1	25	75
	EN 16173	18,23	2,35	0,67	12,9	3,7	25	1	24	72
Ni	EN 16174, Methode A	18,30	2,07	0,48	11,3	2,6	23	1	22	66
	EN 16174, Methode B	18,97	2,55	0,73	13,4	3,9	26	1	25	75
	EN 16173	27,98	3,68	0,92	13,1	3,3	23	0	23	69
Pb	EN 16174, Methode A	27,30	3,30	0,68	12,1	2,5	21	1	20	60
	EN 16174, Methode B	29,20	4,42	1,11	15,2	3,8	24	1	23	69
	EN 16173	11,57	8,14	2,21	70,3	19,1	22	1	21	63
Sn	EN 16174, Methode A	33,85	7,21	0,76	21,3	2,2	20	2	18	54
	EN 16174, Methode B	35,05	3,61	1,30	10,3	3,7	23	0	23	69
	EN 16173	5,564	0,612	0,223	11,0	4,0	25	1	24	72
V	EN 16174. Methode A	5.365	0.601	0.102	11.2	1.9	23	1	22	66
	EN 16174. Methode B	5.971	0.885	0.251	14.8	4.2	26	1	25	75
	EN 16173	1035	125	25	12.0	2.4	25	1	24	72
Zn	EN 16174. Methode A	1017	100	22	9.8	2.2	23	0	23	69
	EN 16174. Methode B	1044	127	24	12.2	2.3	25	0	25	75

Tabelle 21: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Kompost mit ICP-OES (CEN/TS 16170)

Element	Extraktionsmethode	$\bar{x}$ (mg/kg)	S_R (mg/kg)	S_r (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	N_{BC}	$N_{ev.}$	$n_{ev.}$
	EN 16173	0,229	0,187	0,031	81,4	13,7	10	1	9	27
Ag	EN 16174, Methode A	0,318	0,267	0,063	83,8	19,8	11	0	11	33
	EN 16174, Methode B	0,175	0,043	0,018	24,6	10,5	10	3	7	21
	EN 16173	5,395	1,283	0,413	23,8	7,7	20	1	19	57
As	EN 16174, Methode A	5,322	1,147	0,388	21,6	7,3	20	1	19	57
	EN 16174, Methode B	5,482	1,208	0,314	22,0	5,7	21	3	18	54
	EN 16173	0,550	0,132	0,040	24,0	7,3	19	0	19	57
Cd	EN 16174, Methode A	0,554	0,127	0,025	23,0	4,6	19	0	19	57
	EN 16174, Methode B	0,504	0,137	0,040	27,2	8,0	21	3	18	54
	EN 16173	6,679	0,93	0,230	13,9	3,4	25	0	25	75
Co	EN 16174, Methode A	6,613	1,09	0,350	16,4	5,3	22	0	22	66
	EN 16174, Methode B	7,184	1,32	0,270	18,4	3,8	26	0	26	78
	EN 16173	29,33	6,96	1,84	23,7	6,3	25	0	25	75
Cr	EN 16174, Methode A	28,60	5,17	1,53	18,1	5,3	23	1	22	66
	EN 16174, Methode B	34,13	7,82	2,01	22,9	5,9	26	1	25	75
	EN 16173	45,13	4,60	1,18	10,2	2,6	25	0	25	75
Cu	EN 16174, Methode A	45,48	4,72	2,77	10,4	6,1	23	1	22	66
	EN 16174, Methode B	45,81	6,84	2,06	14,9	4,5	26	1	25	75
	EN 16173	22,49	3,03	0,86	13,5	3,8	25	1	24	72
Ni	EN 16174, Methode A	22,36	3,13	0,66	14,0	3,0	23	2	21	63
	EN 16174, Methode B	23,50	3,94	0,60	16,8	2,5	26	2	24	72
	EN 16173	32,04	3,80	1,57	11,9	4,9	23	0	23	69
Pb	EN 16174, Methode A	32,18	3,70	1,69	11,5	5,3	21	0	21	63
	EN 16174, Methode B	33,18	3,28	1,35	9,9	4,1	24	2	22	66
	EN 16173	1,678	1,098	0,150	65,5	9,0	14	1	13	36
Sn	EN 16174, Methode A	2,596	0,763	0,216	29,4	8,3	19	4	15	44
	EN 16174, Methode B	2,886	1,121	0,736	38,9	25,5	21	0	21	61
	EN 16173	24,19	6,91	1,59	28,6	6,6	25	1	24	72
V	EN 16174, Methode A	24,74	4,84	0,81	19,6	3,3	23	2	21	63
	EN 16174, Methode B	29,84	8,16	1,66	27,3	5,6	26	0	26	78
	EN 16173	168,3	16,7	4,4	9,9	2,6	25	0	25	75
Zn	EN 16174, Methode A	162,1	19,1	4,4	11,8	2,7	23	2	21	63
	EN 16174, Methode B	164,4	21,7	4,3	13,2	2,6	25	1	24	72

Tabelle 22: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Boden mit ICP-OES (CEN/TS 16170)

Element	**Extraktionsmethode**	$\bar{x}$ (mg/kg)	s_R (mg/kg)	s_r (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	N_{BC}	$N_{ev.}$	$n_{ev.}$
Ag	EN 16173	0,635	0,161	0,031	25,4	4,9	13	2	11	33
	EN 16174, Methode A	0,629	0,188	0,039	29,8	6,2	16	1	15	45
	EN 16174, Methode B	0,824	0,428	0,053	52,0	6,5	16	2	14	40
As	EN 16173	45,13	3,16	0,95	7,0	2,1	23	2	21	63
	EN 16174, Methode A	46,93	3,99	0,79	8,5	1,7	22	0	22	66
	EN 16174, Methode B	47,90	5,01	1,32	10,5	2,8	24	2	22	66
Cd	EN 16173	13,26	1,78	0,45	13,4	3,4	25	0	25	75
	EN 16174, Methode A	12,89	1,30	0,29	10,1	2,3	23	0	23	69
	EN 16174, Methode B	13,06	1,44	0,53	11,0	4,1	26	2	24	72
Co	EN 16173	3,790	0,368	0,114	9,7	3,0	24	2	22	66
	EN 16174, Methode A	3,989	0,427	0,088	10,7	2,2	22	0	22	66
	EN 16174, Methode B	4,195	0,642	0,109	15,3	2,6	25	1	24	72
Cr	EN 16173	21,79	1,77	0,71	8,1	3,3	25	2	23	69
	EN 16174, Methode A	21,86	1,67	0,39	7,6	1,8	23	2	21	63
	EN 16174, Methode B	22,70	2,98	0,62	13,1	2,7	26	2	24	72
Cu	EN 16173	35,50	2,70	1,22	7,6	3,4	25	1	24	72
	EN 16174, Methode A	35,82	2,65	0,59	7,4	1,7	23	2	21	63
	EN 16174, Methode B	36,35	3,12	1,30	8,6	3,6	26	2	24	72
Ni	EN 16173	7,013	0,891	0,231	12,7	3,3	25	3	22	66
	EN 16174, Methode A	7,050	0,874	0,176	12,4	2,5	23	3	20	60
	EN 16174, Methode B	7,423	1,128	0,171	15,2	2,3	26	2	24	72
Pb	EN 16173	74,01	6,27	3,43	8,5	4,6	23	1	22	65
	EN 16174, Methode A	74,94	7,82	2,41	10,4	3,2	21	0	21	63
	EN 16174, Methode B	77,53	11,81	4,52	15,2	5,8	24	1	23	69
Sn	EN 16173	3,153	1,870	0,753	59,3	23,9	19	1	18	53
	EN 16174, Methode A	10,86	2,01	0,86	18,5	7,9	20	1	19	57
	EN 16174, Methode B	11,49	1,98	1,64	17,2	14,2	23	1	22	66
V	EN 16173	6,225	0,977	0,299	15,7	4,8	25	0	25	75
	EN 16174, Methode A	6,977	0,795	0,181	11,4	2,6	23	0	23	69
	EN 16174, Methode B	7,682	1,229	0,307	16,0	4,0	26	1	25	75
Zn	EN 16173	178,6	16,8	3,3	9,4	1,8	25	2	23	69
	EN 16174, Methode A	176,8	19,5	4,0	11,1	2,3	23	2	21	63
	EN 16174, Methode B	185,5	29,3	3,5	15,8	1,9	25	2	23	69

Tabelle 23: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-MS (CEN/TS 16171)

Element	**Extraktionsmethode**	$\bar{x}$ (mg/kg)	S_R (mg/kg)	S_r (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	N_{BC}	$N_{ev.}$	$n_{ev.}$
	EN 16173	4,968	1,940	0,391	39,1	7,9	16	1	15	45
Ag	EN 16174, Methode A	6,137	0,612	0,147	10,0	2,4	13	0	13	39
	EN 16174, Methode B	6,256	0,888	0,426	14,2	6,8	16	1	15	45
	EN 16173	3,778	0,842	0,129	22,3	3,4	16	0	16	48
As	EN 16174, Methode A	3,397	0,503	0,123	14,8	3,6	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	3,901	0,997	0,169	25,6	4,3	16	0	16	48
	EN 16173	0,972	0,160	0,045	16,4	4,6	16	1	15	45
Cd	EN 16174, Methode A	0,991	0,223	0,04	22,5	4,0	13	0	13	38
	EN 16174, Methode B	1,007	0,175	0,054	17,4	5,4	16	0	16	48
	EN 16173	2,681	0,295	0,095	11,0	3,6	16	1	15	45
Co	EN 16174, Methode A	2,337	0,294	0,065	12,6	2,8	13	0	13	39
	EN 16174, Methode B	2,820	0,382	0,207	13,6	7,3	16	0	16	48
	EN 16173	18,38	2,37	0,69	12,9	3,7	16	2	14	42
Cr	EN 16174, Methode A	18,86	1,68	0,75	8,9	4,0	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	19,51	2,30	1,19	11,8	6,1	16	1	15	45
	EN 16173	944,4	107,7	22,4	11,4	2,4	15	1	14	42
Cu	EN 16174, Methode A	953,5	79,3	22,0	8,3	2,3	12	1	11	33
	EN 16174, Methode B	952,5	103,7	36,3	10,9	3,8	15	1	14	42
	EN 16173	0,582	0,1432	0,068	24,6	11,7	12	1	11	33
Hg	EN 16174, Methode A	0,605	0,150	0,055	24,8	9,2	10	0	10	30
	EN 16174, Methode B	0,633	0,184	0,077	29,0	12,1	12	0	12	36
	EN 16173	18,66	1,65	0,68	8,9	3,7	16	1	15	45
Ni	EN 16174, Methode A	18,94	1,19	0,7	6,3	3,7	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	19,09	2,12	0,84	11,1	4,4	16	0	16	48
	EN 16173	27,99	3,65	0,96	13,0	3,4	16	1	15	45
Pb	EN 16174, Methode A	28,26	2,79	0,70	9,9	2,5	13	0	13	39
	EN 16174, Methode B	28,04	3,21	1,14	11,4	4,1	16	0	16	48
	EN 16173	1,883	0,345	0,149	18,3	7,9	13	1	12	36
Se	EN 16174, Methode A	1,811	0,196	0,033	10,8	1,8	11	2	9	27
	EN 16174, Methode B	1,861	0,292	0,177	15,7	9,5	13	1	12	36
	EN 16173	12,20	8,99	2,28	73,7	18,7	16	1	15	45
Sn	EN 16174, Methode A	34,75	3,30	1,01	9,5	2,9	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	36,69	5,79	2,53	15,8	6,9	16	0	16	48
	EN 16173	5,642	0,705	0,175	12,5	3,1	13	0	13	39
V	EN 16174, Methode A	5,440	0,598	0,196	11,0	3,6	11	0	11	33
	EN 16174, Methode B	6,132	0,785	0,141	12,8	2,3	12	1	11	33
	EN 16173	1025	134	26	13,1	2,6	15	0	15	45
Zn	EN 16174, Methode A	1052	99,0	21	9,4	2,0	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	1045	117	22	11,2	2,1	15	3	12	36

Tabelle 24: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Kompost mit ICP-MS (CEN/TS 16171)

Element	**Extraktionsmethode**	$\bar{x}$ (mg/kg)	s_R (mg/kg)	s_r (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	N_{BC}	$N_{ev.}$	$n_{ev.}$
	EN 16173	0,180	0,075	0,023	41,4	12,8	12	0	12	36
Ag	EN 16174, Methode A	0,212	0,058	0,019	27,3	8,8	10	1	9	26
	EN 16174, Methode B	0,238	0,095	0,036	40,0	15,1	12	0	12	36
	EN 16173	5,041	0,699	0,162	13,9	3,2	16	2	14	42
As	EN 16174, Methode A	5,101	0,727	0,172	14,3	3,4	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	5,483	1,069	0,238	19,5	4,4	16	1	15	45
	EN 16173	0,554	0,051	0,024	9,2	4,3	16	3	13	39
Cd	EN 16174, Methode A	0,572	0,042	0,023	7,3	4,1	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	0,583	0,065	0,034	11,2	5,9	16	1	15	45
	EN 16173	6,934	0,614	0,217	8,9	3,1	16	1	15	45
Co	EN 16174, Methode A	6,898	0,630	0,188	9,1	2,7	13	0	13	39
	EN 16174, Methode B	7,041	0,894	0,191	12,7	2,7	16	0	16	48
	EN 16173	29,46	6,30	1,85	21,4	6,3	16	0	16	48
Cr	EN 16174, Methode A	29,73	3,04	1,12	10,2	3,8	13	0	13	39
	EN 16174, Methode B	34,35	7,33	2,42	21,3	7,1	16	0	16	48
	EN 16173	43,68	5,23	1,17	12,0	2,7	15	0	15	45
Cu	EN 16174, Methode A	43,86	4,44	1,31	10,1	3,0	12	2	10	30
	EN 16174, Methode B	44,34	4,34	1,25	9,8	2,8	15	3	12	36
	EN 16173	0,0911	0,0260	0,0115	28,5	12,6	10	1	9	27
Hg	EN 16174, Methode A	0,0867	0,0225	0,0203	26,0	23,4	8	0	8	24
	EN 16174, Methode B	0,0891	0,0254	0,0234	28,5	26,3	11	0	11	31
	EN 16173	23,56	3,41	0,98	14,5	4,2	16	0	16	48
Ni	EN 16174, Methode A	23,31	3,08	0,43	13,2	1,8	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	24,64	3,99	1,26	16,2	5,1	16	0	16	47
	EN 16173	34,42	2,83	2,01	8,2	5,8	16	1	15	44
Pb	EN 16174, Methode A	34,06	2,96	1,29	8,7	3,8	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	33,51	3,86	1,42	11,5	4,2	16	1	15	45
	EN 16173	0,458	0,324	0,053	70,8	11,5	11	1	10	30
Se	EN 16174, Methode A	0,364	0,176	0,047	48,3	12,9	11	1	10	28
	EN 16174, Methode B	0,495	0,375	0,076	75,7	15,3	12	1	11	32
	EN 16173	1,339	0,849	0,280	63,4	20,9	15	0	15	45
Sn	EN 16174, Methode A	2,713	0,393	0,149	14,5	5,5	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	3,019	0,640	0,402	21,2	13,3	16	0	16	48
	EN 16173	23,86	6,56	1,11	27,5	4,7	13	1	12	36
V	EN 16174, Methode A	25,82	2,90	0,56	11,2	2,2	12	0	12	36
	EN 16174, Methode B	30,95	7,52	2,13	24,3	6,9	13	0	13	39
	EN 16173	168,4	20,2	5,5	12,0	3,2	15	1	14	42
Zn	EN 16174, Methode A	166,6	18,0	3,1	10,8	1,9	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	167,7	19,5	4,7	11,6	2,8	15	1	14	42

Tabelle 25: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Boden mit ICP-MS (CEN/TS 16171)

Element	Extraktionsmethode	$\bar{x}$ (mg/kg)	S_R (mg/kg)	S_r (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	N_{BC}	$N_{ev.}$	$n_{ev.}$
	EN 16173	0,620	0,199	0,043	32,2	6,9	15	1	14	42
Ag	EN 16174, Methode A	0,614	0,036	0,026	5,8	4,2	13	3	10	30
	EN 16174, Methode B	0,688	0,185	0,062	26,9	9,0	15	0	15	43
	EN 16173	44,95	4,34	1,14	9,7	2,5	16	0	16	48
As	EN 16174, Methode A	46,01	2,86	1,19	6,2	2,6	13	2	11	33
	EN 16174, Methode B	45,25	3,50	1,27	7,7	2,8	16	0	16	48
	EN 16173	13,06	1,63	0,51	12,5	3,9	16	0	16	48
Cd	EN 16174, Methode A	13,44	0,84	0,56	6,2	4,2	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	13,40	0,92	0,50	6,9	3,7	16	1	15	45
	EN 16173	3,881	0,247	0,102	6,4	2,6	16	1	15	45
Co	EN 16174, Methode A	3,792	0,324	0,089	8,5	2,3	13	2	11	32
	EN 16174, Methode B	3,908	0,281	0,128	7,2	3,3	16	0	16	48
	EN 16173	21,18	1,94	0,81	9,2	3,8	16	0	16	48
Cr	EN 16174, Methode A	21,09	1,83	0,73	8,7	3,5	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	21,78	1,89	1,08	8,7	5,0	16	0	16	48
	EN 16173	34,37	3,60	1,36	10,5	4,0	15	0	15	45
Cu	EN 16174, Methode A	34,35	3,47	1,47	10,1	4,3	12	0	12	36
	EN 16174, Methode B	35,54	2,25	1,50	6,3	4,2	15	1	14	42
	EN 16173	0,771	0,166	0,055	21,5	7,1	12	0	12	36
Hg	EN 16174, Methode A	0,851	0,105	0,055	12,3	6,5	10	0	10	30
	EN 16174, Methode B	0,876	0,106	0,030	12,1	3,4	12	1	11	33
	EN 16173	6,767	0,805	0,460	11,9	6,8	16	0	16	48
Ni	EN 16174, Methode A	7,004	0,658	0,343	9,4	4,9	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	7,094	0,539	0,369	7,6	5,2	16	2	14	42
	EN 16173	75,25	5,60	3,58	7,5	4,8	16	1	15	45
Pb	EN 16174, Methode A	74,74	6,84	3,04	9,2	4,1	13	0	13	39
	EN 16174, Methode B	74,60	5,36	4,03	7,2	5,4	16	2	14	42
	EN 16173	0,484	0,213	0,067	44,0	13,9	12	1	11	32
Se	EN 16174, Methode A	0,531	0,110	0,080	20,7	15,0	12	2	10	30
	EN 16174, Methode B	0,577	0,238	0,067	41,2	11,6	12	1	11	33
	EN 16173	2,538	1,414	0,825	55,7	32,5	16	0	16	46
Sn	EN 16174, Methode A	10,58	1,33	0,84	12,6	7,9	13	1	12	36
	EN 16174, Methode B	11,38	2,59	2,38	22,8	20,9	16	0	16	48
	EN 16173	6,021	0,837	0,271	13,9	4,5	13	0	13	39
V	EN 16174, Methode A	6,467	0,724	0,265	11,2	4,1	12	0	12	36
	EN 16174, Methode B	7,443	1,221	0,461	16,4	6,2	13	0	13	39
	EN 16173	170,3	19,5	2,4	11,4	1,4	15	3	12	36
Zn	EN 16174, Methode A	173,45	15,8	5,4	9,1	3,3	13	0	13	39
	EN 16174, Methode B	174,1	16,5	2,8	9,5	1,6	15	2	13	39

Tabelle 26: Verfahrenskenndaten für die Bestimmung von Quecksilber in Klärschlamm. Kompost und Boden mit CV-AFS (CEN/TS 16175-2)

Probe	Extraktionsmethode	$\bar{x}$ (mg/kg)	S_R (mg/kg)	S_r (mg/kg)	CV_R (%)	CV_r (%)	N_{Lab}	N_{BC}	$N_{ev.}$	$n_{ev.}$
Klär-schlamm	EN 16173	0,579	0,114	0,059	19,7	10,1	6	0	6	18
	EN 16174, Methode A	0,653	0,100	0,057	15,3	8,7	6	0	6	18
	EN 16174, Methode B	0,608	0,107	0,076	17,6	12,4	6	0	6	18
Kompost	EN 16173	0,0784	0,0236	0,0067	30,1	8,6	6	0	6	18
	EN 16174, Methode A	0,0897	0,0307	0,0096	34,2	10,7	6	0	6	18
	EN 16174, Methode B	0,0836	0,0196	0,0102	23,4	12,2	6	0	6	18
Boden	EN 16173	0,878	0,113	0,037	12,8	4,2	6	0	6	18
	EN 16174, Methode A	0,871	0,042	0,018	4,9	2,1	6	1	5	15
	EN 16174, Methode B	0,883	0,099	0,026	11,2	3,0	6	0	6	18

2.4 Bewertung der Ergebnisse des Validierungsringversuchs – Anorganische Parameter

2.4.1 Wiederholvariationskoeffizienten

Bei der Bewertung der ermittelten Wiederholvariationskoeffizienten ist zu berücksichtigen, dass diese nur bedingt die Stärken und Schwächen der eingesetzten analytischen Methoden widerspiegeln. Generell kann davon ausgegangen werden, dass die laborinternen Streuungen der von den Ringversuchsteilnehmern erhaltenen Analysenergebnisse zu einem beträchtlichen Teil auf die Probenvorbereitung, also die eingesetzten Extraktionsvarianten zurückzuführen sind.

Wie zu erwarten war, ergaben sich bei der Analyse der Ringversuchsproben nach Extraktion mit Königswasser in einer offenen Apparatur unter Rückflussbedingungen (EN 16174 [5], Methode A) fast ausnahmslos die geringsten Wiederholvariationskoeffizienten. Das hängt zweifellos mit der im Vergleich zu den beiden mikrowellenunterstützten Extraktionsvarianten (EN 16173 [4] und EN 16174 [5], Methode B) deutlich größeren Probeneinwaage zusammen. Daraus resultieren höhere Elementkonzentrationen in den zu analysierenden Extraktionslösungen und gleichzeitig wird der Einfluss eventuell vorliegender Probeninhomogenitäten reduziert.

Bei den Analysen mit ICP-OES und ICP-MS lagen die relativen Wiederholvariationskoeffizienten überwiegend unter 5 % und damit auf einem sehr guten Niveau. Die für einige Elemente ermittelten höheren Werte (in den Tabellen 20 bis 26 gekennzeichnet) korrelieren zumeist mit den eingesetzten Extraktionsmethoden und dürften im Wesentlichen auf die relativ geringen Analytkonzentrationen in den Extraktionslösungen zurückzuführen sein. Dennoch liegen auch die meisten dieser Werte in einem akzeptablen Bereich und können als repräsentativ für das zurzeit erreichbare Leistungsvermögen von ICP-OES und ICP-MS angesehen werden. Gewisse Abstriche von dieser Einschätzung sind bei den folgenden Elementbestimmungen zu machen:

ICP-OES: Ag im Kompost, As im Klärschlamm und Sn in allen Proben, insbesondere aber bei Einsatz der Extraktion mit Salpetersäure gemäß EN 16173
ICP-MS: Ag im Kompost, Hg im Klärschlamm und im Kompost, Se im Kompost und im Boden und Sn in allen Proben, insbesondere aber bei Einsatz der Extraktion mit Salpetersäure gemäß EN 16173

Während im Falle von Ag, As, Hg und Se die niedrigen Konzentrationen in den zu analysierenden Extraktionslösungen als wesentliche Ursache für die relativ großen Ergebnisstreuungen angenommen werden kann, spielen beim Sn ganz offensichtlich die elementspezifischen chemischen Eigenschaften die entscheidende Rolle. Es ist eine bekannte Tatsache, dass Sn in salpetersauren Lösungen oxidiert wird und sukzessive als Zinndioxid ausfällt. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Analysen erheblich beeinträchtigt; bei Einsatz der Extraktionsmethode EN 16173 ganz zwangsläufig in stärkerem Maße als bei der Extraktion mit Königswasser.

Die Wiederholvariationskoeffizienten der Quecksilberbestimmungen mit CV-AFS sind insgesamt zufriedenstellend, obwohl auffällt, dass sie bei der Analyse der Klärschlamm- und der Kompostprobe im Vergleich zur Bodenprobe deutlich größer sind. Das hängt vermutlich mit den hohen TOC-Gehalten der beiden Proben und dem damit verbundenen Risiko für das Vorliegens von störenden organischen Verbindungen in den Extraktionslösungen zusammen (siehe hierzu auch Pkt. 2.1.4 und Pkt. 2.2.1). Diesbezüglich wird es als zweckmäßig angesehen, in die vorliegende Analysenvorschrift in Analogie zur DIN EN ISO 17852 [24] vorsorglich einen Hinweis auf einen ggf. notwendigen zusätzlichen Verfahrensschritt zur oxidativen Nachbehandlung der Extraktionslösungen aufzunehmen.

2.4.2 Vergleichsvariationskoeffizienten

Grundsätzlich sind die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten im gleichen Kontext wie die Wiederholvariationskoeffizienten zu bewerten – auch hier kann der Einfluss der eingesetzten Extraktionsvariante nicht vernachlässigt werden.

Ohne Vorbehalte zu akzeptieren sind Vergleichsvariationskoeffizienten unter 20 %, was auf den weitaus größten Teil der bewerteten Ringversuchsergebnisse zutrifft. Mit Einschränkungen gilt das auch für CV_R-Werte zwischen 20 % und 30 % (alle Werte über 20 % sind in den Tabellen 13 bis 19 gekennzeichnet), wohingegen CV_R-Werte über 30 % generell als problematisch anzusehen sind. Das betrifft die folgenden Elementbestimmungen:

ICP-OES: Ag im Kompost und im Boden, As im Klärschlamm und Sn in allen Proben, insbesondere aber bei Einsatz der Extraktion mit Salpetersäure gemäß EN 16173
ICP-MS: Ag in unterschiedlichem Maße in allen Proben, Se im Kompost und im Boden und Sn in allen Proben, insbesondere aber bei Einsatz der Extraktion mit Salpetersäure gemäß EN 16173
CV-AFS: Hg im Kompost (hier ist allerdings der extrem niedrige Elementgehalt zu berücksichtigen)

Damit ergibt sich nahezu das gleiche Bild wie bei den verfahrensspezifischen Wiederholstandardabweichungen. Auf die möglichen Ursachen einer größeren Streuung der Analysenergebnisse wurde bereits unter Pkt. 2.4.1 eingegangen. Hinzu kommen weitere Einflussfaktoren wie die laborinterne Umsetzung der vorgegebenen Extraktionsvorschriften sowie Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Spektrometer. Als Fehlerquelle nicht auszuschließen ist unter anderem eine unzureichende Kompensation spektraler Störungen bei der ICP-OES oder isobarer Interferenzen bei der ICP-MS. Anhand der Angaben, die von den Ringversuchsteilnehmern zur Durchführung ihrer Analysen gemacht wurden, sind diesbezüglich jedoch keine fundierten Aussagen möglich.

2.4.3 HorRat-Werte

Aus den Ergebnissen einer Vielzahl von Ringversuchen mit unterschiedlichsten Analysenverfahren wurde von Horwitz [25, 26] eine empirische Formel abgeleitet, mit der die beim Einsatz einer analytischen Methode üblicherweise zu erwartende relative Vergleichstandardabweichung (Vergleichsvariationskoeffizient) abgeschätzt werden kann:

$$CV_{\text{Hor.}}\,(\%) = 2^{(1-0{,}5\,\log C)} \qquad (2)$$

bzw.

$$CV_{Hor.}\,(\%) = C^{-0,1505} \qquad (3)$$

C ist dabei der dimensionslose Masseanteil des betrachteten Analyten in der untersuchten Probe, angegeben als Zehnerpotenz (z.B. 1 mg/kg = 10^{-6}).

Obwohl die Anwendbarkeit dieser sogenannten Horwitz-Formel durchaus kontrovers diskutiert wurde [27, 28]. wird sie inzwischen weitgehend akzeptiert und zur Bewertung von Ringversuchsergebnissen herangezogen[29, 30]. Als Bewertungskriterium dient dabei der als HorRat-Wert (Horwitz Ratio [31]) bezeichnete Quotient

$$\text{HorRat} = CV_R / CV_{Hor.} \qquad (4)$$

CV_R ist hier der Vergleichsvariationskoeffizient der zu bewertenden Ringversuchsergebnisse und $CV_{Hor.}$ der entsprechende, nach der Horwitz-Formel berechnete Bezugswert.

Als plausibel gelten im Allgemeinen HorRat-Werte zwischen 0,5 und 2,0 [31]. obwohl die obere Akzeptanzschwelle in Abhängigkeit von der Zielsetzung des jeweiligen Ringversuchs durchaus auch niedriger angesetzt werden kann. Das kann unter anderem der Fall sein, wenn es definierte Vorgaben bzgl. der beim Einsatz eines bestimmten Analysenverfahrens maximal zulässigen Messunsicherheit gibt.
Die für die Ergebnisse des Validierungsringversuchs berechneten HorRat-Werte sind in den Tabellen 27 bis 33 angegeben. Werte über 2,0 wurden farblich markiert.

Tabelle 27: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-OES (CEN/TS 16170) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode

Element	EN 16173			EN 16174, Methode A			EN 16174, Methode B		
	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat
Ag	17,6	12,4	1,42	10,7	12,2	0,88	15,1	12,2	1,24
As	19,9	12,8	1,55	31,7	12,8	2,47	23,8	12,9	1,85
Cd	18,0	16,0	1,13	14,0	16,0	0,88	19,7	16,1	1,23
Co	22,5	13,9	1,62	15,0	14,1	1,06	24,8	13,7	1,81
Cr	14,2	10,3	1,38	10,3	10,3	1,00	13,6	10,2	1,33
Cu	10,3	5,7	1,81	8,3	5,7	1,46	10,6	5,7	1,87
Ni	12,9	10,3	1,25	11,3	10,3	1,09	13,4	10,3	1,30
Pb	13,1	9,7	1,35	12,1	9,7	1,24	15,2	9,6	1,58
Sn	70,3	11,1	6,35	21,3	9,4	2,26	10,3	9,4	1,10
V	11,0	12,4	0,89	11,2	12,4	0,90	14,8	12,2	1,21
Zn	12,0	5,6	2,13	9,8	5,6	1,74	12,2	5,6	2,17

Tabelle 28: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Kompost mit ICP-OES (CEN/TS 16170) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode

Element	EN 16173			EN 16174, Methode A			EN 16174, Methode B		
	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat
Ag	81,4	20,0	4,08	83,8	19,0	4,41	24,6	20,8	1,18
As	23,8	12,4	1,92	21,6	12,4	1,74	22,0	12,4	1,78
Cd	24,0	17,5	1,37	23,0	17,5	1,32	27,2	17,7	1,53
Co	13,9	12,0	1,16	16,4	12,0	1,36	18,4	11,9	1,55
Cr	23,7	9,6	2,46	18,1	9,7	1,87	22,9	9,4	2,44
Cu	10,2	9,0	1,13	10,4	9,0	1,15	14,9	9,0	1,66
Ni	13,5	10,0	1,35	14,0	10,0	1,40	16,8	9,9	1,69
Pb	11,9	9,5	1,25	11,5	9,5	1,21	9,9	9,4	1,05
Sn	65,5	14,8	4,43	29,4	13,9	2,12	38,9	13,6	2,85
V	28,6	9,9	2,89	19,6	9,9	1,99	27,3	9,6	2,85
Zn	9,9	7,4	1,34	11,8	7,4	1,59	13,2	7,4	1,78

Tabelle 29: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Boden mit ICP-OES (CEN/TS 16170) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode

Element	EN 16173			EN 16174, Methode A			EN 16174, Methode B		
	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat
Ag	25,4	17,1	1,48	29,8	17,2	1,74	52,0	16,5	3,16
As	7,0	9,0	0,78	8,5	9,0	0,95	10,5	8,9	1,18
Cd	13,4	10,8	1,24	10,1	10,9	0,93	11,0	10,9	1,01
Co	9,7	13,1	0,74	10,7	13,0	0,82	15,3	12,9	1,19
Cr	8,1	10,1	0,81	7,6	10,1	0,76	13,1	10,0	1,31
Cu	7,6	9,3	0,81	7,4	9,3	0,79	8,6	9,3	0,92
Ni	12,7	11,9	1,06	12,4	11,9	1,04	15,2	11,8	1,28
Pb	8,5	8,4	1,02	10,4	8,4	1,24	15,2	8,3	1,83
Sn	59,3	13,5	4,41	18,5	11,2	1,66	17,2	11,1	1,55
V	15,7	12,1	1,29	11,4	11,9	0,95	16,0	11,8	1,36
Zn	9,4	7,3	1,28	11,1	7,3	1,51	15,8	7,3	2,17

Tabelle 30: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Klärschlamm mit ICP-MS (CEN/TS 16171) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode

Element	EN 16173			EN 16174, Methode A			EN 16174, Methode B		
	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat
Ag	39,1	12,6	3,11	10,0	12,2	0,82	14,2	12,1	1,17
As	22,3	13,1	1,70	14,8	13,3	1,11	25,6	13,0	1,96
Cd	16,4	16,1	1,02	22,5	16,0	1,40	17,4	16,0	1,09
Co	11,0	13,8	0,80	12,6	14,1	0,90	13,6	13,7	0,99
Cr	12,9	10,3	1,25	8,9	10,3	0,87	11,8	10,2	1,15
Cu	11,4	5,7	2,00	8,3	5,7	1,46	10,9	5,7	1,91
Hg	24,6	17,4	1,42	24,8	17,3	1,44	29,0	17,1	1,69
Ni	8,9	10,3	0,86	6,3	10,3	0,61	11,1	10,3	1,08
Pb	13,0	9,7	1,34	9,9	9,7	1,02	11,4	9,7	1,18
Se	18,3	14,5	1,26	10,8	14,6	0,74	15,7	14,6	1,08
Sn	73,7	11,0	6,71	9,5	9,4	1,01	15,8	9,3	1,70
V	12,5	12,3	1,01	11,0	12,4	0,89	12,8	12,2	1,05
Zn	13,1	5,6	2,32	9,4	5,6	1,67	11,2	5,6	1,99

Tabelle 31: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Kompost mit ICP-MS (CEN/TS 16171) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode

Element	EN 16173			EN 16174, Methode A			EN 16174, Methode B		
	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat
Ag	41,4	20,7	2,00	27,3	20,2	1,35	40,0	19,9	2,01
As	13,9	12,5	1,11	14,3	12,5	1,14	19,5	12,4	1,57
Cd	9,2	17,5	0,53	7,3	17,4	0,42	11,2	17,3	0,65
Co	8,9	12,0	0,74	9,1	12,0	0,76	12,7	11,9	1,06
Cr	21,4	9,6	2,23	10,2	9,6	1,06	21,3	9,4	2,27
Cu	12,0	9,1	1,32	10,1	9,1	1,12	9,8	9,0	1,08
Hg	28,5	22,9	1,24	26,0	23,1	1,12	28,5	23,0	1,24
Ni	14,5	9,9	1,46	13,2	10,0	1,33	16,2	9,9	1,64
Pb	8,2	9,4	0,87	8,7	9,4	0,92	11,5	9,4	1,22
Se	70,8	18,0	3,94	48,3	18,6	2,59	75,7	17,8	4,26
Sn	63,4	15,3	4,14	14,5	13,8	1,05	21,2	13,5	1,57
V	27,5	9,9	2,77	11,2	9,8	1,14	24,3	9,5	2,55
Zn	12,0	7,4	1,62	10,8	7,4	1,46	11,6	7,4	1,57

Tabelle 32: Elementspezifische HorRat-Werte für die Analyse von Boden mit ICP-MS (CEN/TS 16171) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode

Element	EN 16173			EN 16174, Methode A			EN 16174, Methode B		
	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat
Ag	32,2	17,2	1,87	5,8	17,2	0,34	26,9	16,9	1,59
As	9,7	9,0	1,08	6,2	9,0	0,69	7,7	9,0	0,85
Cd	12,5	10,9	1,15	6,2	10,8	0,57	6,9	10,8	0,64
Co	6,4	13,0	0,49	8,5	13,1	0,65	7,2	13,0	0,55
Cr	9,2	10,1	0,91	8,7	10,1	0,86	8,7	10,1	0,86
Cu	10,5	9,4	1,12	10,1	9,4	1,08	6,3	9,3	0,67
Hg	21,5	16,6	1,29	12,3	16,4	0,75	12,1	16,3	0,74
Ni	11,9	12,0	0,99	9,4	11,9	0,79	7,6	11,9	0,64
Pb	7,5	8,3	0,90	9,2	8,4	1,10	7,2	8,4	0,86
Se	44,0	17,8	2,47	20,7	17,6	1,18	41,2	17,4	2,37
Sn	55,7	13,9	4,01	12,6	11,2	1,12	22,8	11,1	2,06
V	13,9	12,2	1,14	11,2	12,1	0,93	16,4	11,8	1,39
Zn	11,4	7,4	1,54	9,1	7,4	1,24	9,5	7,4	1,29

Tabelle 33: HorRat-Werte für die Bestimmung von Quecksilber in Klärschlamm. Kompost und Boden mit CV-AFS (CEN/TS 16175-2) in Abhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsmethode

Probe	EN 16173			EN 16174, Methode A			EN 16174, Methode B		
	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat	CV_R (%)	$CV_{Hor.}$ (%)	HorRat
Klärschlamm	19,7	17,4	1,13	15,3	17,1	0,90	17,6	17,2	1,02
Kompost	30,1	23,5	1,28	34,2	23,0	1,49	23,4	23,2	1,01
Boden	12,8	16,3	0,78	4,9	16,3	0,30	11,2	16,3	0,69

Wenn man von den bereits angesprochenen Problemen bei der Bestimmung von Sn nach Extraktion der Proben mit Salpetersäure (EN 16173) absieht, dann sind anhand der in den Tabellen 27 bis 33 angegebenen HorRat-Werte sowie unter Berücksichtigung der CV_R-Werte vor allem die folgenden Elementbestimmungen als kritisch zu bewerten:

ICP-OES: Ag (bei Gehalten unter 1 mg/kg)
ICP-MS: Ag und Se

Inwieweit die mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ergebnisse für die übrigen Elemente den an die Qualität von Validierungsdaten zu stellenden Ansprüchen genügen, muss in den zuständigen Normungsgremien diskutiert werden.

Die Ringversuchsergebnisse für die Quecksilberbestimmungen mit CV-AFS sind insgesamt als gut einzustufen, zumal die relativ großen Vergleichsvariationskoeffizienten bei den Analysen der Kompostprobe im Zusammenhang mit dem extrem niedrigen Hg-Gehalt (< 0,1 mg/kg) zu bewerten sind. Im Übrigen stimmen die CV-AFS-Ergebnisse für alle drei analysierten Proben sehr gut mit denen überein, die mit ICP-MS erhalten wurden.

2.4.4 Vergleich der zu validierenden Analysenverfahren

2.4.4.1 Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse

In den Abbildungen 4 bis 12 sind die mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Analysenergebnisse für die einzelnen Ringversuchsproben und eingesetzten Extraktionsvarianten gegenübergestellt. Die Normierung erfolgte dabei auf Grundlage der ICP-OES-Ergebnisse, denen der Wert 1 zugewiesen wurde. Die entsprechend skalierten Vergleichsvariationskoeffizienten der ICP-OES- und ICP-MS-Ergebnisse sind in den Säulendiagrammen als senkrechte Balken dargestellt.

Abbildung 4: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe; Extraktion gemäß EN 16173

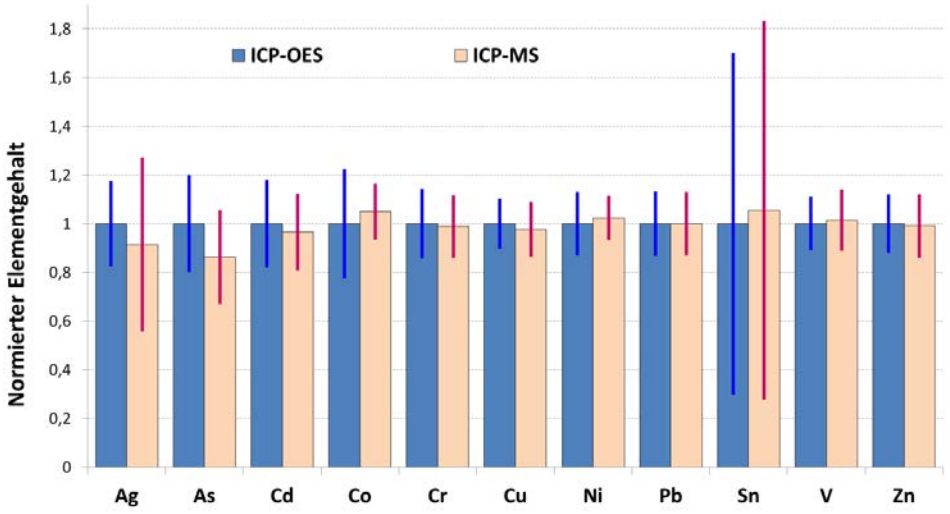


Abbildung 5: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode A

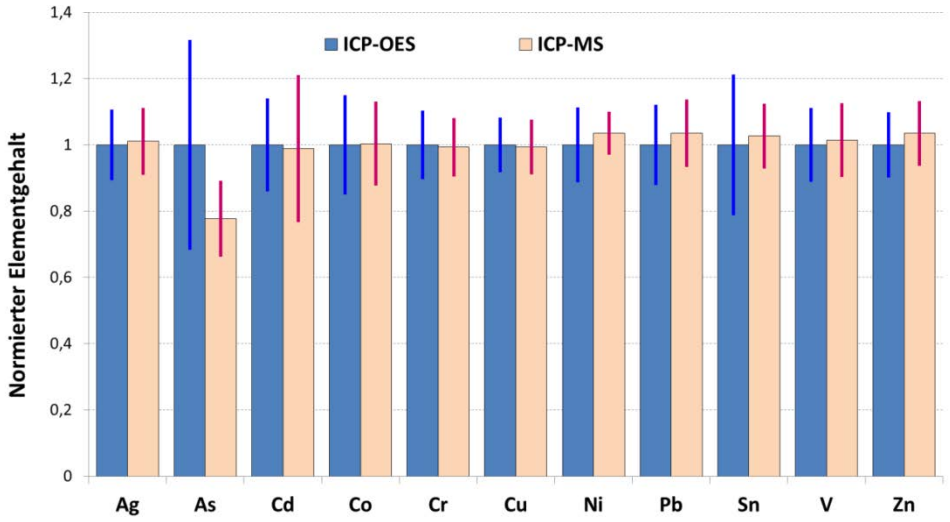


Abbildung 6: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode B

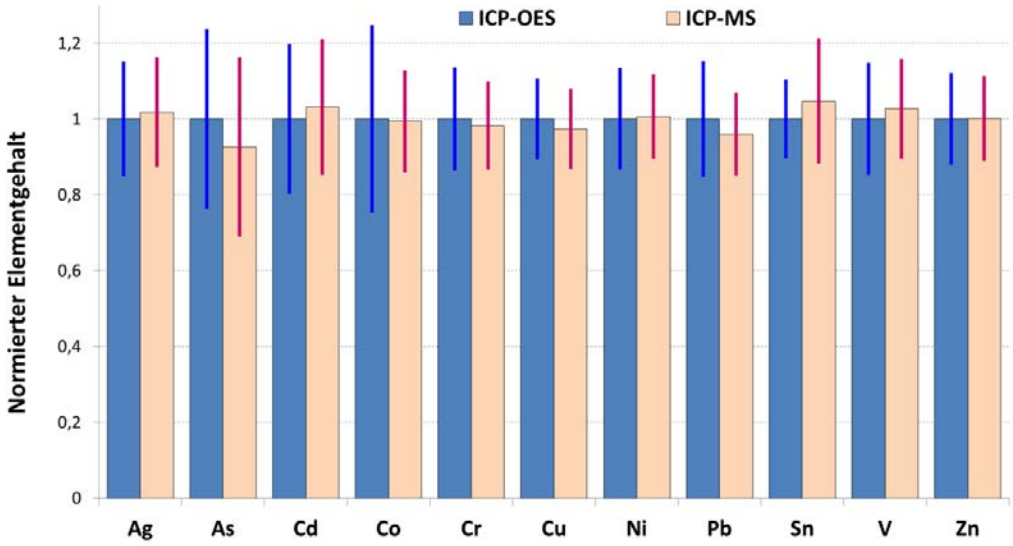


Abbildung 7: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe; Extraktion gemäß EN 16173

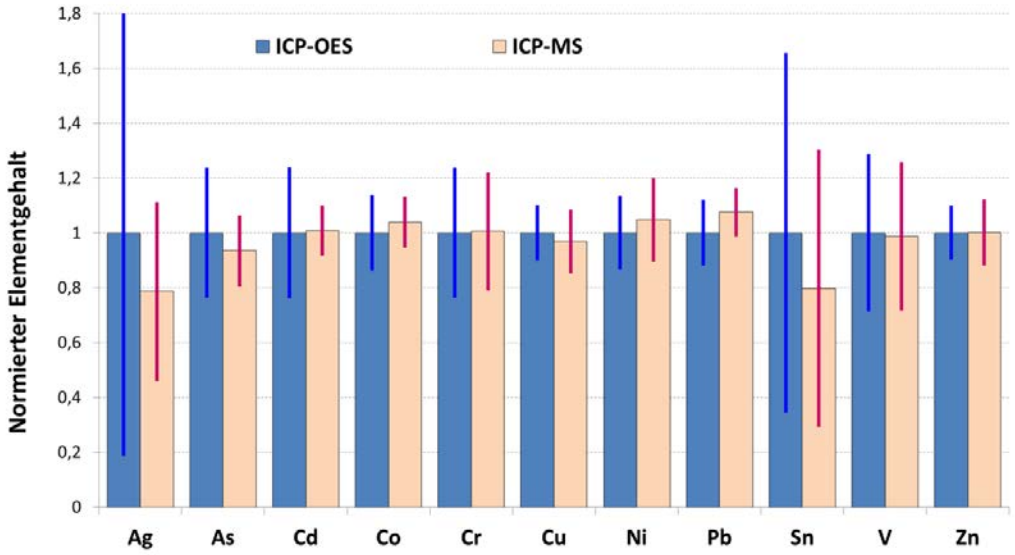


Abbildung 8: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode A

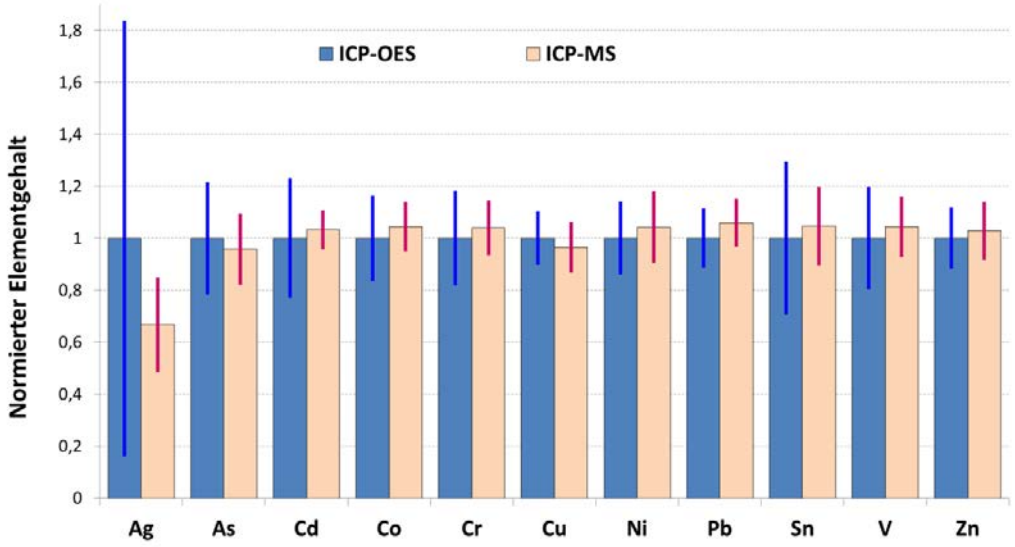


Abbildung 9: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode B

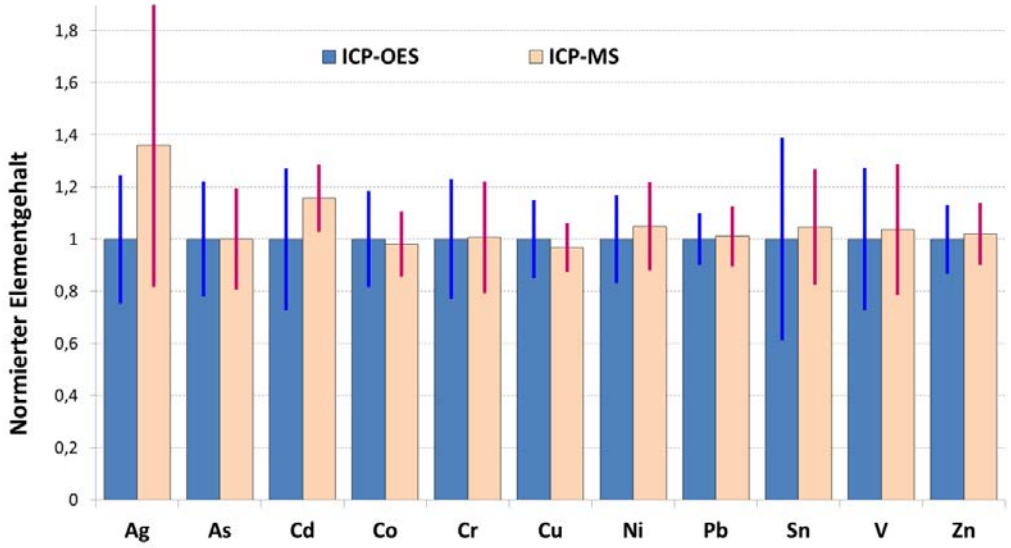


Abbildung 10: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe; Extraktion gemäß EN 16173

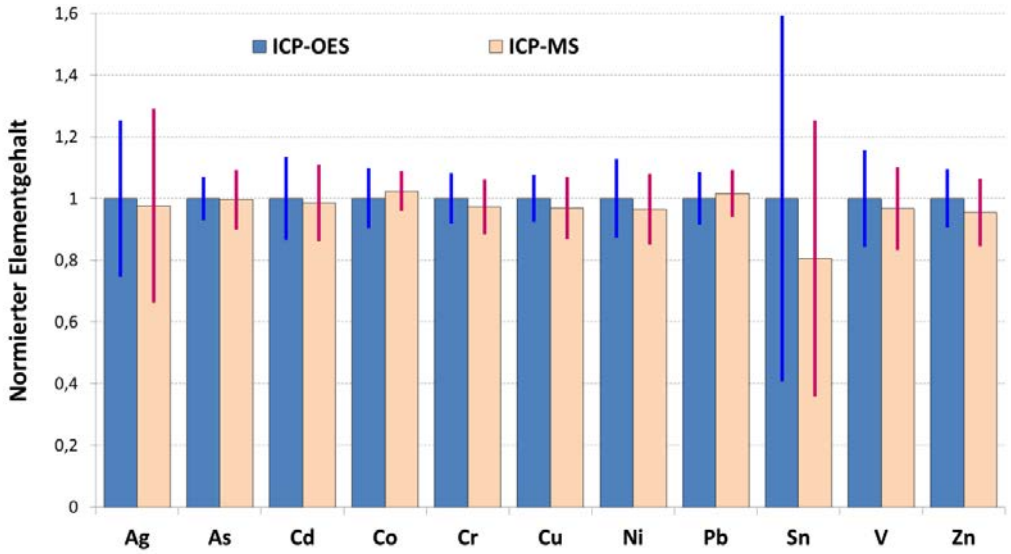


Abbildung 11: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode A

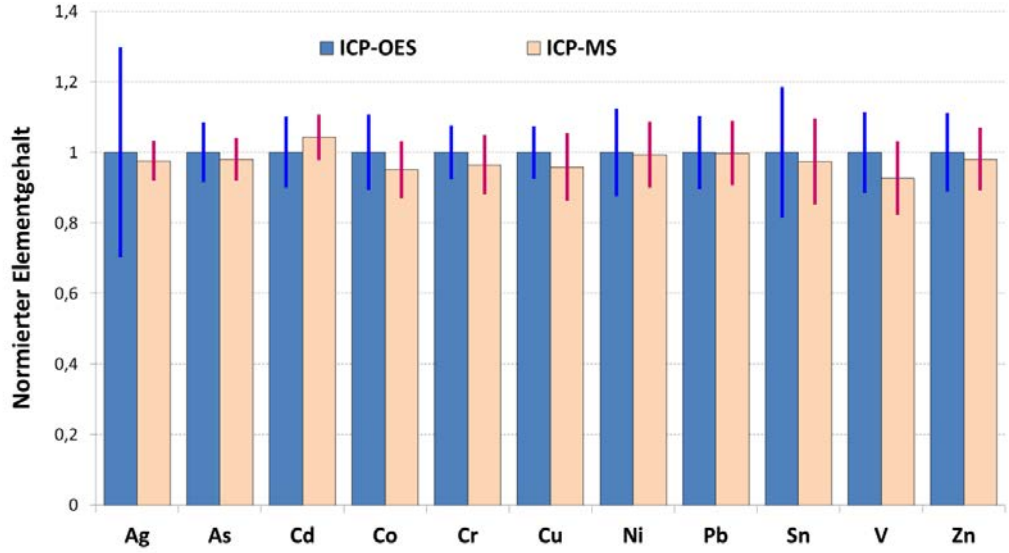
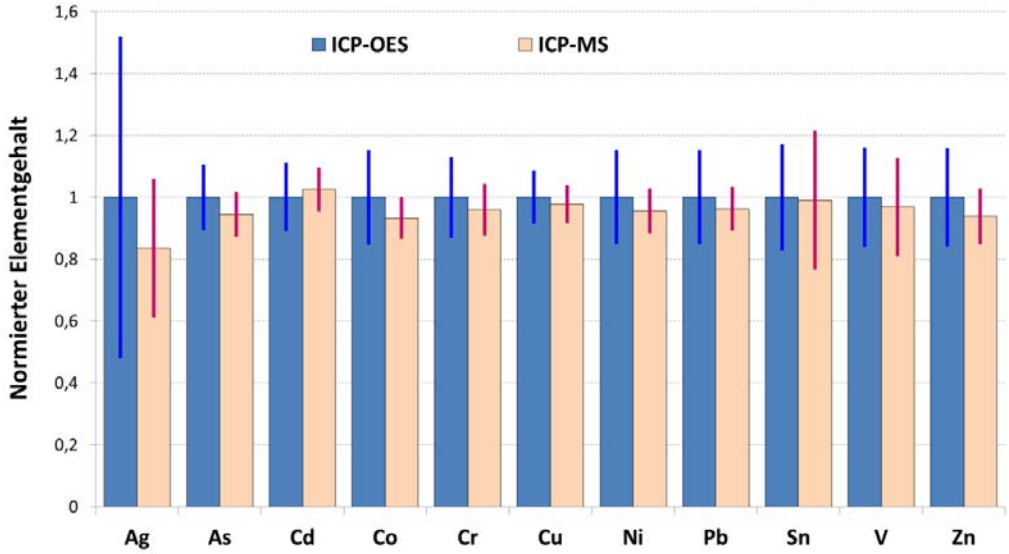


Abbildung 12: Vergleich der mit ICP-OES und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe; Extraktion gemäß EN 16174, Methode B



Eine signifikante Abhängigkeit der Analysenergebnisse von der eingesetzten Bestimmungsmethode (ICP-OES bzw. ICP-MS) lässt sich für keines der Elemente nachweisen. Die geringsten Unterschiede waren bei den Analysen der Bodenprobe festzustellen, was vermutlich mit dem im Vergleich zu den beiden anderen Proben deutlich niedrigeren TOC-Gehalt zusammenhängt.

Zumindest tendenziell ergaben sich bei Einsatz der ICP-MS etwas kleinere Vergleichsvariations-koeffizienten als bei den mit ICP-OES durchgeführten Analysen. Die Ursache liegt offensichtlich in den niedrigeren Bestimmungsgrenzen dieser Analysenmethode und der damit verbundenen Mög-

lichkeit. die Extraktionslösungen vor den Messungen stärker zu verdünnen als dies im Falle der ICP-OES realisierbar ist. Damit lassen sich matrixbedingte Störeinflüsse auf ein Minimum reduzieren.

2.4.4.2 Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für Quecksilber

In den Abbildungen 13 bis 15 sind die mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Quecksilberbestimmungen in den drei zu analysierenden Proben gegenübergestellt. Die Normierung erfolgte hier auf Grundlage der CV-AFS-Ergebnisse, denen der Wert 1 zugewiesen wurde. Die senkrechten Balken in den Säulendiagrammen repräsentieren die skalierten Vergleichsvariationskoeffizienten der beiden Analysenverfahren.

Abbildung 13: Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Klärschlammprobe

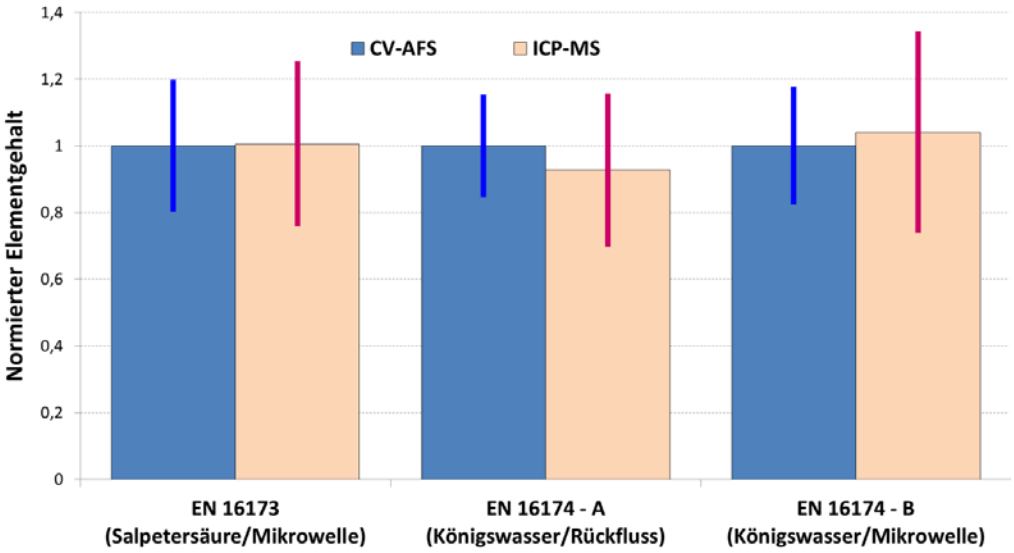


Abbildung 14: Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Kompostprobe

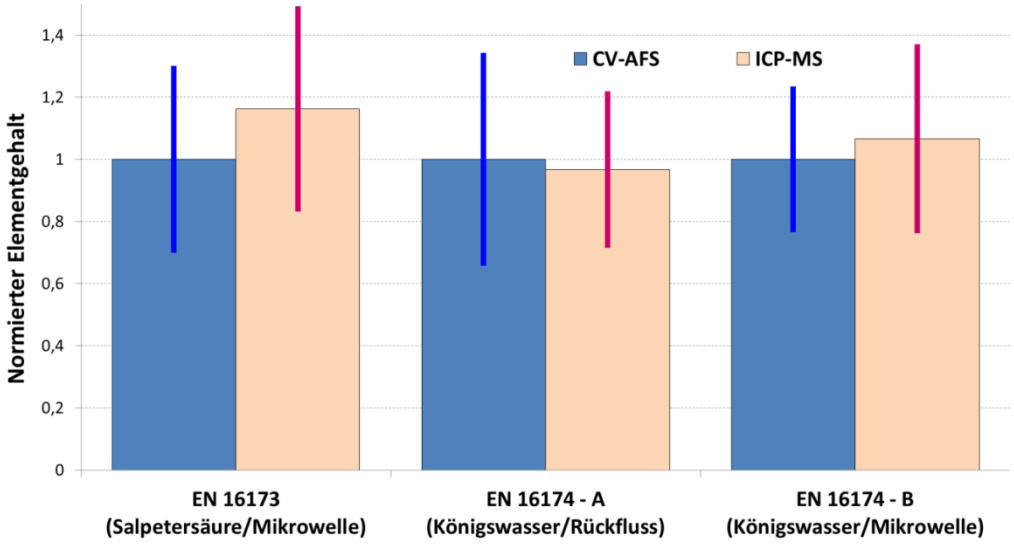
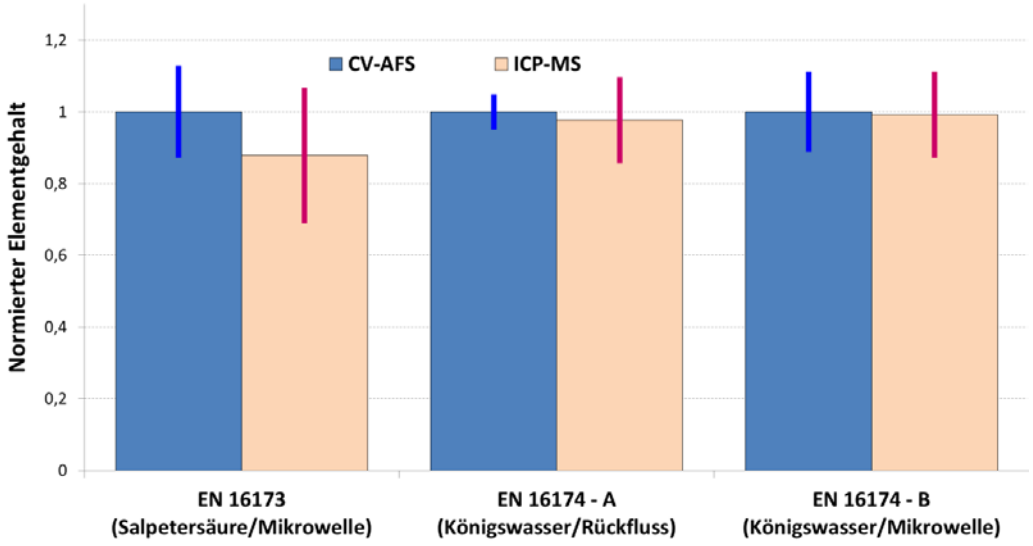


Abbildung 15: Vergleich der mit CV-AFS und ICP-MS erhaltenen Ringversuchsergebnisse für die Bodenprobe



Insgesamt ist eine weitgehende Übereinstimmung der mit den beiden Analysenverfahren erhaltenen Ergebnisse zu konstatieren. Das gilt für alle drei untersuchten Proben und sowohl für die ermittelten Quecksilbergehalte als auch für die entsprechenden Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizienten (siehe auch Pkt. 2.3.3).

2.4.5 Vergleich der eingesetzten Extraktionsvarianten

Eine vergleichende Bewertung der bei der Durchführung der Analysen einzusetzenden Extraktionsverfahren war nicht Gegenstand des Validierungsprojektes. Dennoch können die erhaltenen Ringversuchsergebnisse nicht losgelöst von der Probenvorbereitung betrachtet werden, zumal ein möglicher Einfluss der eingesetzten Extraktionsvariante auf die Analysenergebnisse in der analytischen Praxis in jedem Falle zu beachten ist.

Die in Anhängigkeit von der eingesetzten Extraktionsvariante mit den zu validierenden Analysenverfahren erhaltenen Ergebnisse sind für die drei Ringversuchsproben in den Abbildungen 16 bis 22 dargestellt.

Als Normierungsbasis mit dem Wert 1 dienten die nach Extraktion gemäß EN 16174, Methode A erhaltenen Ringversuchsergebnisse, da dieses Verfahren – nicht zuletzt wegen entsprechender gesetzlicher Regelungen – von den auf dem Gebiet der Umweltanalytik tätigen Laboratorien zurzeit noch am häufigsten eingesetzt wird. Die skalierten Vergleichsvariationskoeffizienten der Analysenergebnisse sind wiederum als senkrechte Balken eingezeichnet.

Abbildung 16: Abhängigkeit der mit ICP-OES ermittelten Elementgehalte der Klärschlammprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren

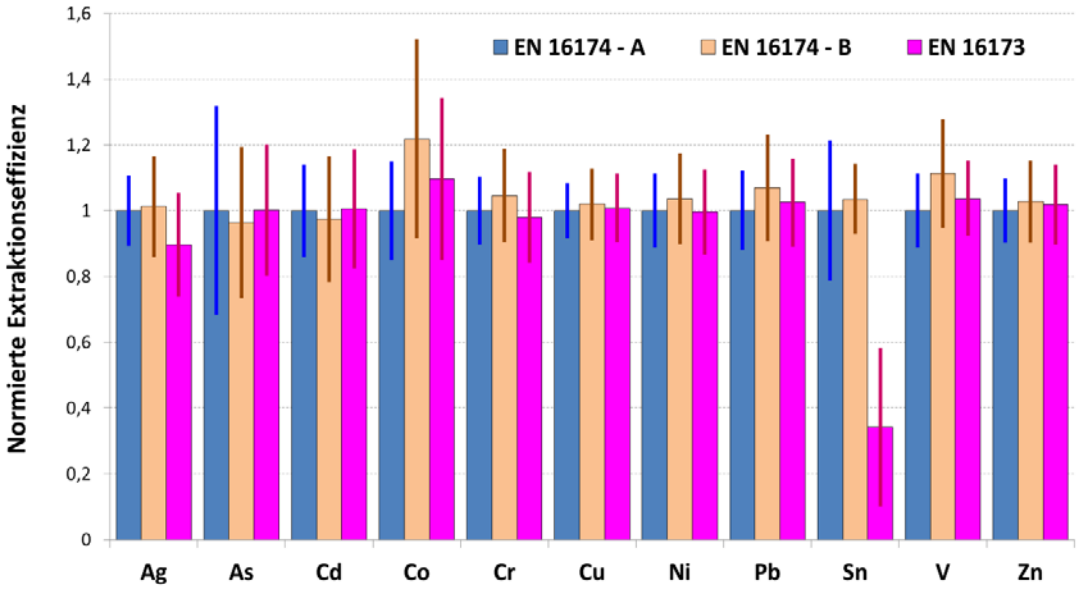


Abbildung 17: Abhängigkeit der mit ICP-OES ermittelten Elementgehalte der Kompostprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren

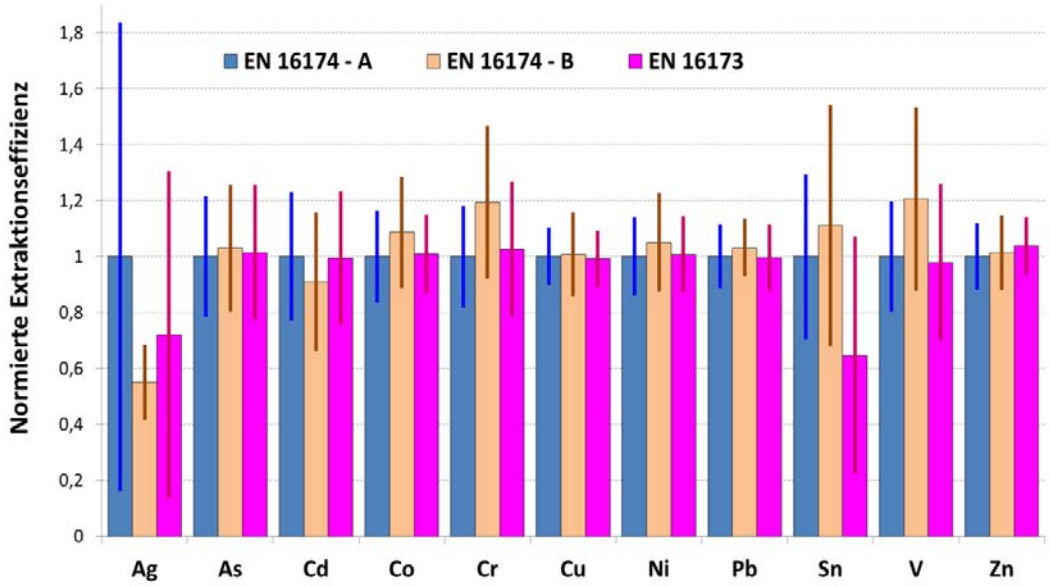


Abbildung 18: Abhängigkeit der mit ICP-OES ermittelten Elementgehalte der Bodenprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren

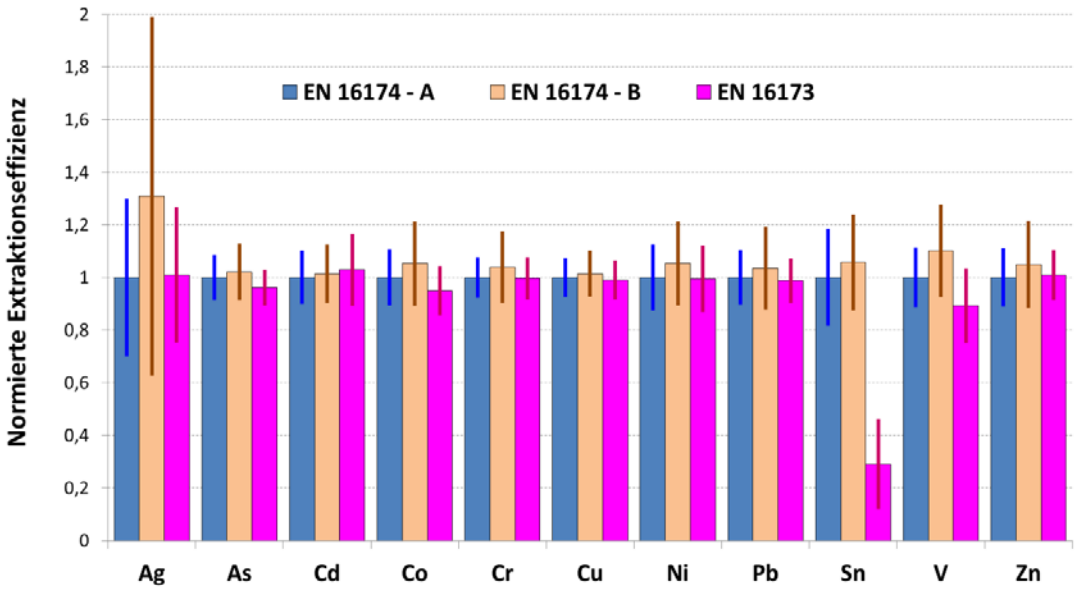


Abbildung 19: Abhängigkeit der mit ICP-MS ermittelten Elementgehalte der Klärschlammprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren

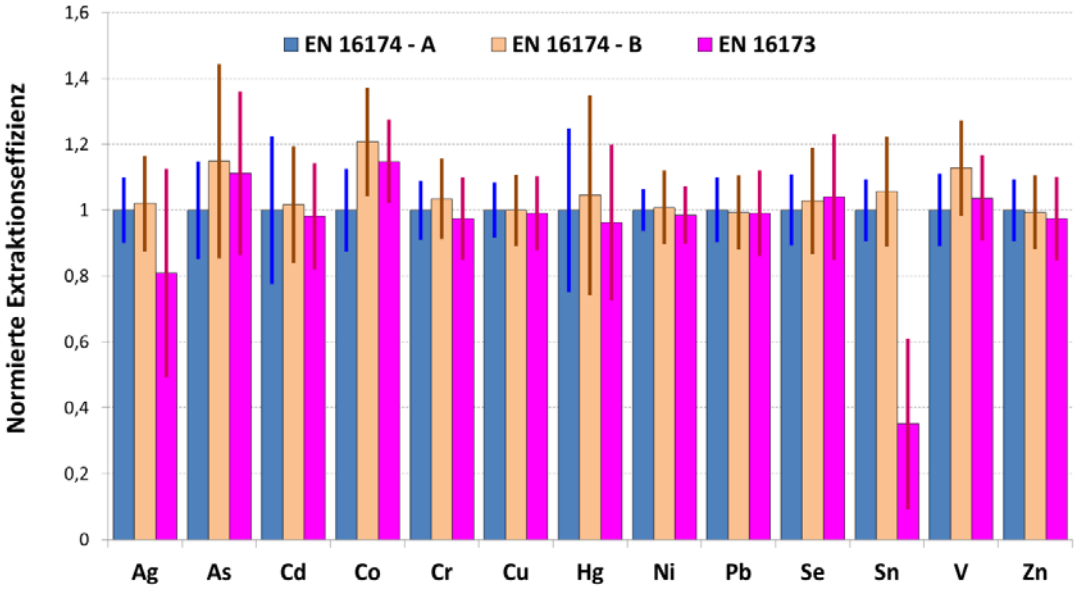


Abbildung 20: Abhängigkeit der mit ICP-MS ermittelten Elementgehalte der Kompostprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren

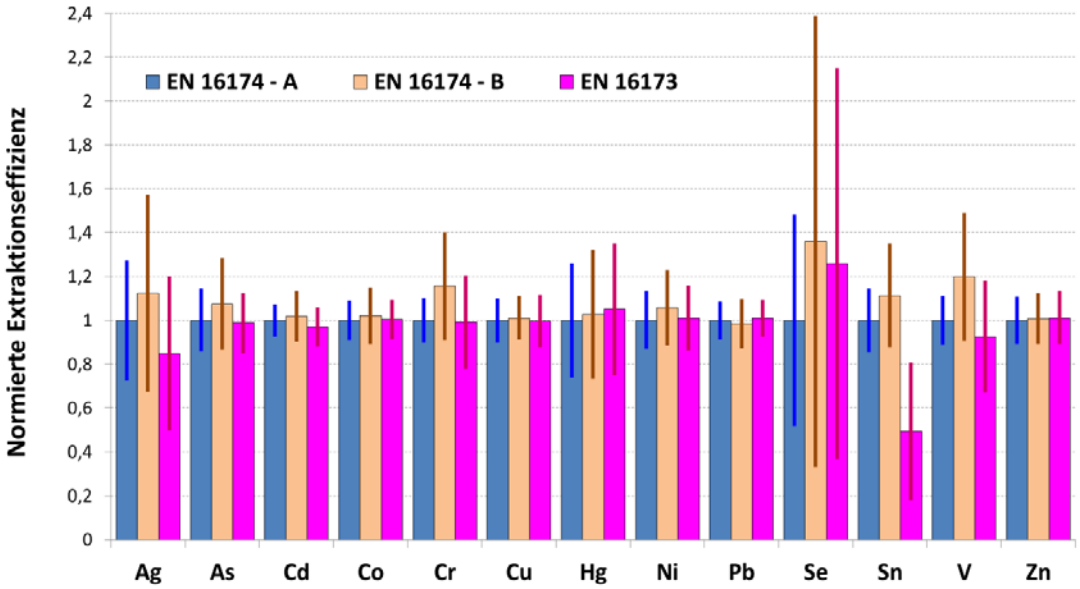


Abbildung 21: Abhängigkeit der mit ICP-MS ermittelten Elementgehalte der Bodenprobe vom eingesetzten Extraktionsverfahren

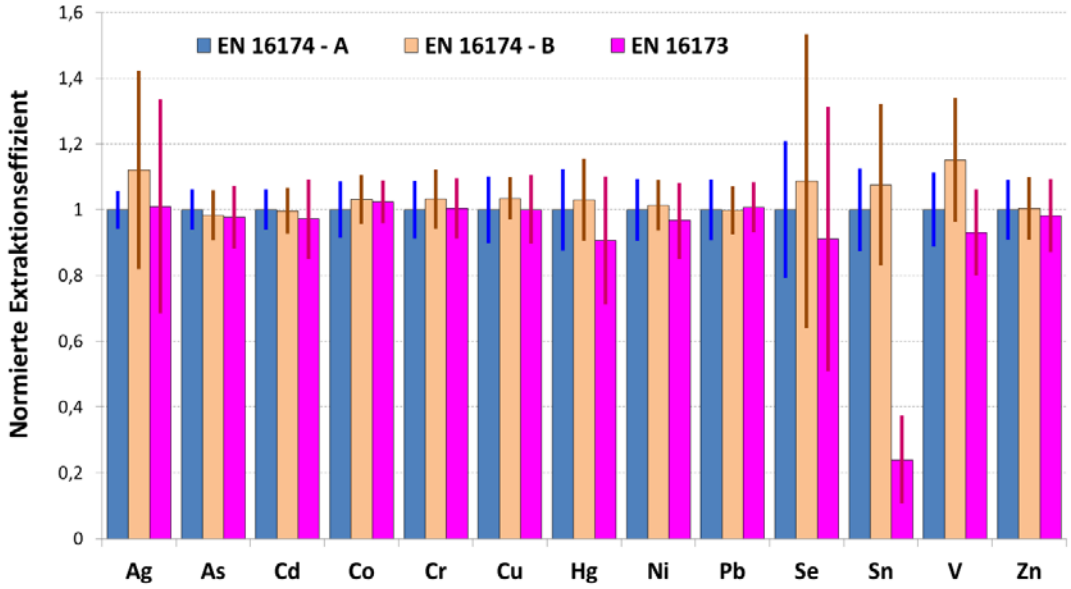
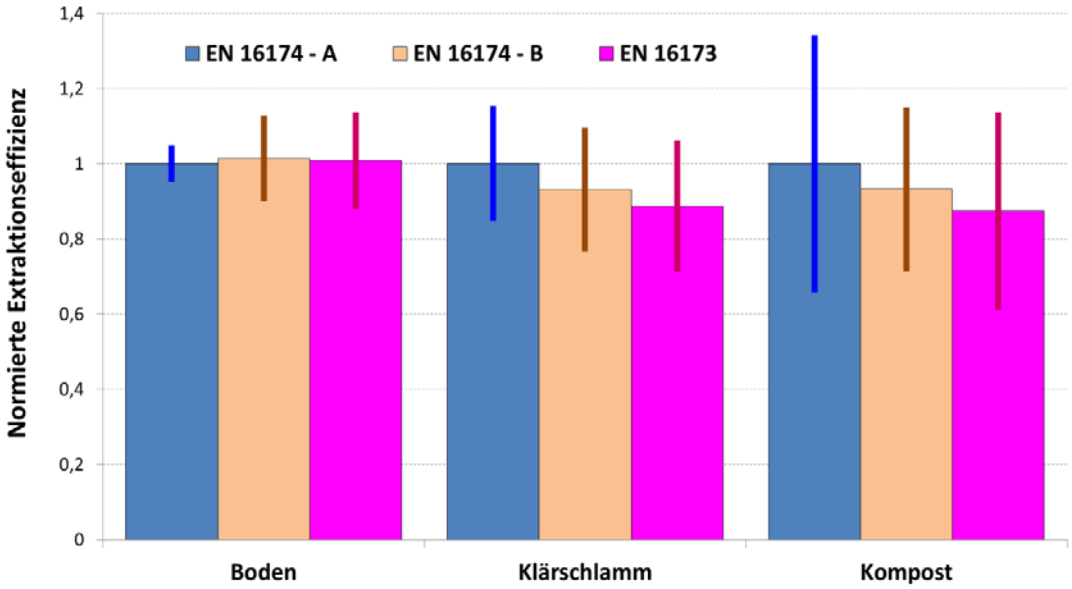


Abbildung 22: Abhängigkeit der mit CV-AFS ermittelten Quecksilbergehalte der Ringversuchsproben vom eingesetzten Extraktionsverfahren



Berücksichtigt man die jeweiligen Vergleichsvariationskoeffizienten, dann lässt sich lediglich für Sn ein signifikanter Einfluss der eingesetzten Extraktionsvariante auf die erhaltenen Analysenergebnisse feststellen. Auf die Gründe für die deutlichen Minderbefunde beim Einsatz des Verfahrens EN 16173 wurden bereits eingegangen. Hierzu muss allerdings angemerkt werden, dass Sn (wie auch Ag) im beschriebenen Anwendungsbereich dieser Norm nicht aufgeführt wird.

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

3 Teilprojekt 2: Organische Parameter

3.1 Beschreibung der Ringversuchsproben

3.1.1 Klärschlamm

PAK-belasteter Klärschlamm

Der Klärschlamm für die Ringversuche zur Validierung der PAK-Analytik stammte aus dem Klärwerk Waßmannsdorf der Berliner Wasserbetriebe. Die Restfeuchte nach der erfolgten Gefriertrocknung betrug ca. 10,3 %. Der Klärschlamm wurde in einer Schlagkreuzmühle auf eine Korngröße ≤ 500 µm gemahlen. Das Mahlgut wurde unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („Cross-Riffling“) [17, 32] homogenisiert und in 81 Einzelproben mit jeweils ca. 100 g aufgeteilt.

Der PAK-Gehalt (Summe 15 PAK nach US EPA ohne Acenaphthylen) betrug 1,34 mg/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.1).

PCB-belasteter Klärschlamm

Der Klärschlamm für den Ringversuch zur Validierung der PCB -Analytik stammte von einer Altablagerung in Nordrhein-Westfalen. Der Klärschlamm wurde gefriergetrocknet und anschließend in einer Schlagkreuzmühle auf eine Korngröße ≤ 500 µm gemahlen. Da die PCB-Gehalte des Ausgangsmaterials vergleichsweise hoch waren (7,8 mg/kg), wurde dieses Material mit dem Klärschlamm aus dem Klärwerk Wassmannsdorf verschnitten, um die angestrebte Zielgröße von ca. 3 mg/kg zu erreichen. Das Gemisch wurde unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („Cross-Riffling“) homogenisiert und in 62 Einzelproben mit jeweils ca. 100 g aufgeteilt.

Der PCB-Gehalt (Summe 6 PCB nach Ballschmiter plus PCB 118) betrug 3,52 mg/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.1).

Dioxin-belasteter Klärschlamm

Der Klärschlamm für den Ringversuch zur Validierung der Analytik für Dioxine, Furane und dl-PCB entstammte ebenfalls der Altablagerung in Nordrhein-Westfalen. Das Material wurde aber während einer zweiten Probenahmekampagne gewonnen und wies deshalb etwas andere PCB- und Dioxingehalte auf als die erste Charge.

Der Klärschlamm wurde gefriergetrocknet und anschließend in einer Schlagkreuzmühle auf eine Korngröße ≤ 500 µm gemahlen. Das Gemisch wurde unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („Cross-Riffling“) homogenisiert und in 65 Einzelproben mit jeweils ca. 50 g aufgeteilt.

Das Toxizitätsäquivalent nach WHO 2005 betrug 531ng/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.1).

3.1.2 Behandelter Bioabfall (Kompost)

Der behandelte Bioabfall (Kompost) wurde von einer Kompostierungsanlage im Berliner Umland bezogen. Es handelte sich dabei um einen Fertigkompost aus Grüngut, welcher in einer Partikelgröße ≤ 15 mm und einer hohen Ausgangsfeuchte zur Verfügung gestellt wurde. Da der Kompost lediglich PAK im angestrebten Gehaltsbereich enthielt und nur sehr gering mit PCB belastet war sowie vernachlässigbare Gehalte an Dioxinen aufwies, musste der Kompost für die Herstellung der Ringversuchsmaterialien für die PCB- und Dioxin-Analytik speziell aufgearbeitet werden. Der Kompost wurde luftgetrocknet (Restfeuchte ca. 5 %) und anschließend in einer Schlagkreuzmühle auf eine Korn-

größe ≤ 250 µm gemahlen. Das Mahlgut bildete die Grundlage für die Herstellung der Ringversuchsmaterialien.

PAK-belasteter Kompost

Der aufgemahlene Kompost ≤ 250 µm wurde direkt für die Herstellung der Ringversuchsmaterialien eingesetzt. Das Mahlgut wurde unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers mit nur einem Cross-Riffling-Schritt homogenisiert und in 78 Einzelproben mit jeweils ca. 100 g aufgeteilt.

Der PAK-Gehalt (Summe 16 PAK nach US EPA ohne Acenaphthylen) betrug 1,43 mg/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.2).

PCB-belasteter Kompost

Der aufgemahlene Kompost ≤ 250 µm wurde mit Klärschlamm ≤ 500 µm verschnitten, um den angestrebten Gehaltsbereich an PCB zu erreichen. Das Gemisch wurde auf ≤ 250 µm abgesiebt und anschließend im Rhönradmischer 2 Stunden homogenisiert. Danach wurde das Material unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („Cross-Riffling“) nochmals homogenisiert und in 78 Einzelproben mit jeweils ca. 100 g aufgeteilt.

Der PCB-Gehalt (Summe 6 PCB nach Ballschmiter plus PCB 118) betrug 3,19 mg/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.2).

Dioxin-belasteter Kompost

Der aufgemahlene Kompost ≤ 250 µm wurde für die Herstellung des Ringversuchsmaterials für die Dioxin-Analytik wie folgt aufgearbeitet. Zunächst wurde ein Dioxin-belasteter Boden mit ca. 5000 TEQ (WHO 2005) auf ≤ 250 µm abgesiebt. Parallel dazu wurde eine bestimmte Menge des auf ≤ 250 µm gemahlenen Komposts mit einer eigens hergestellten Dioxin-Lösung dotiert. Diese Prozedur war erforderlich, um das gegenüber dem zuvor genannten Boden enthaltene Muster an Dioxinen, Furanen und dl-PCB zu verändern bzw. zu erweitern. Anschließend wurden die drei Komponenten (unbelasteter Kompost, belasteter Boden und dotierter Kompost) in der Weise zusammengeführt, dass der angestrebte Gehaltsbereich erreicht wurde. Das Gemisch wurde im Rhönradmischer 2 Stunden homogenisiert. Danach wurde das Material unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („Cross-Riffling“) nochmals homogenisiert und in 58 Einzelproben mit jeweils ca. 50 g aufgeteilt.

Das Toxizitätsäquivalent nach WHO 2005 betrug 1104 ng/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.).

3.1.3 Boden

PAK-belasteter Boden

Für die Untersuchungen wurde zunächst ein unbelasteter Referenzboden aus dem RefeSol-Programm von Fraunhofer IME [33] ausgewählt. Es handelte sich um einen schluffigen Sand (Bodenart Su3). Dieser Boden wurde mit Bodenmaterial der Fraktion < 2 mm (feinsandiger Mittelsand) von einem Altstandort eines Bahnschwellenimprägnierwerkes im Land Brandenburg verschnitten.

Das Gemisch wurde unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema in zwei Cross-Riffling-Schritten homogenisiert und in 50 Einzelproben mit jeweils ca. 100 g aufgeteilt.

Der PAK-Gehalt (Summe 16 PAK nach US EPA ohne Acenaphthylen) betrug 2,40 mg/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.3).

PCB-belasteter Boden

Auch für die Herstellung des PCB-belasteten Ringversuchsbodens wurde der unbelastete Referenzboden - schluffiger Sand Su3- verwendet. Dieser Boden wurde mit Material aus einem Bodenaushub, welches aus einem Sanierungsgebiet (Kleingartenanlage) im Berliner Umland entstammte, verschnitten. Von dem Material wurde die abgesiebte Fraktion < 63 µm eingesetzt.

Das Gemisch wurde unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema in zwei Cross-Riffling-Schritten homogenisiert und in 79 Einzelproben mit jeweils ca. 100 g aufgeteilt.

Der PCB-Gehalt (Summe 6 PCB nach Ballschmiter plus PCB 118) betrug 3,40 mg/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.2).

Dioxin-belasteter Boden

Für die Herstellung des Dioxin-belasteten Ringversuchsbodens wurde ebenfalls der unbelastete schluffige Sand verwendet, von dem die Fraktion < 0,63 mm eingesetzt wurde. Dieses Material wurde mit einem Dioxin-haltigen Boden (ebenfalls < 0,63 mm verschnitten), welcher aus einer Altlastfläche in Baden-Württemberg stammte.

Um das Verteilungsmuster an Dioxinen, Furanen und dl-PCB zu variieren, wurde noch der o.g. Dioxin-belastete Klärschlamm < 0,5 mm untergemischt.

Das Gemisch wurde im Rhönradmischer 2 Stunden homogenisiert. Danach wurde das Material unter Verwendung eines Rotations-Probenteilers nach einem festgelegten Misch- und Teilungsschema („Cross-Riffling“) nochmals homogenisiert und in 58 Einzelproben mit jeweils ca. 50 g aufgeteilt.

Das Toxizitätsäquivalent nach WHO 2005 betrug 373 ng/kg (Mittelwert aus Homogenitätsprüfung Pkt. 3.1.4.).

3.1.4 Homogenitätsprüfung der präparierten Ringversuchsproben

Für die Eignungsuntersuchungen der präparierten Ringversuchsproben wurden die einschlägigen Normen und Richtlinien zur Homogenitätsprüfung von Materialien verwendet. Von den nach der Herstellung der Ringversuchsmaterialien zur Verfügung stehenden Teilproben wurden jeweils 8 für die abschließende Materialcharakterisierung per Zufallsprinzip ausgewählt (Stichprobenumfang mindestens 8% nach ASTM-E826-14 [34].

Die Homogenitätsuntersuchungen der jeweils drei aufbereiteten Materialien (Klärschlamm, behandelter Bioanfall, Boden) erfolgten auf der Basis von Feststoffbestimmungen des PAK-Gehalts (Summe 15 EPA PAK), des PCB-Gehalts (Summe 6 PCB nach Ballschmiter plus PCB 118) sowie des ermittelten Toxizitätsäquivalents nach WHO (2005) für Dioxine, Furane und dl-PCB.

Bei allen Homogenitätstests wurde eine Matrix von 8 x 2 Teilmengen analysiert. Die Homogenität wurde nach DIN 53803-1 (F-Test) [35] bewertet.

Die Prüfungen ergaben, dass alle neun hergestellten Materialien für den vorgesehenen Verwendungszweck ausreichend homogen waren und als Ringversuchsmaterialien verwendet werden konnten.

3.1.4.1 Homogenitätsprüfung PAK

Für die Homogenitätsprüfung der PAK wurden die Proben entsprechend einer Hausmethode in Anlehnung an das Merkblatt 1 des LUA Nordrhein-Westfalen extrahiert. Die Verwendung dieser Extraktionsmethode kann als Grund dafür angesehen werden, dass die Ergebnisse des Ringversuchs von denen des Homogenitätstests abweichen. Zu beachten ist dabei, dass bei einem Homogenitätstest die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und nicht deren Richtigkeit im Vordergrund steht. 10 g des ent-

sprechenden Ringversuchsmaterials wurden mit 25 ml Methanol aufgeschlämmt und für 1 h bei 40 °C im Ultraschallbad extrahiert. Nach dem anschließenden zweiten Aufschlämmen wurde die Probe über Nacht stehen gelassen. Der Überstand wurde danach abgenommen und über eine 0,20 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die PAH-Konzentrationen in den Extrakten wurden mit Hilfe einer HPLC mit DAD quantifiziert.

3.1.4.2 Homogenitätsprüfung PCB

Die Homogenitätsprüfung erfolgte für alle drei Ringversuchsmaterialien in gleicher Weise. Bis auf kleine Modifikationen wurden die Proben entsprechend EN 16167 [12] analysiert. Die Materialien wurden mittels Pressurised Liquid Extraction (PLE) extrahiert. Bedingt durch die Größe der zur Verfügung stehenden ASE-Zellen wurden 10 g Boden, 5 g Klärschlamm bzw. 5 g Kompost eingewogen. Als Extraktionsmittel wurde Cyclohexan eingesetzt. Entsprechend der Norm waren nur Petrolether bzw. hexanähnliche Lösungsmittel mit einem Siedebereich von 30°C bis 69°C gestattet. Petrolether wurde nicht eingesetzt, da es kein analytisch genau definiertes Produkt mit einem einheitlichen konstanten Siedepunkt ist, sondern in verschiedenen Siedebereichen kommerziell verfügbar ist. Der Einsatz des neurotoxischen Hexans ist aus Gründen des Arbeitsschutzes im Analysenlabor nicht erwünscht und stattdessen wird Cyclohexan bevorzugt. Das Clean-up wurde mittels Fertigkartuschen durchgeführt, die mit Benzolsulfonsäure und Schwefelsäure modifiziertes Silicagel (Clean-up F der Norm) enthielten. Für Bioabfall und Klärschlamm war eine zusätzliche Matrixabtrennung mittels Gelpermeationschromatographie (Clean-up C der Norm) notwendig. Die Proben wurden mittels GC-MS quantifiziert.

3.1.4.3 Homogenitätsprüfung Dioxine, Furane, dl-PCB

Die Analyse der Proben für die Homogenitätsprüfung der Dioxine und Furane und dl-PCB wurden von einem kommerziellen Analyselabor übernommen. Die Analysen erfolgten nach Klärschlammverordnung (AbfKlärV Anhang 1). Es wurden jeweils 1 g Boden, 1 g Kompost und 5 g Klärschlamm eingewogen. Abweichend zu der CEN/TS 16190 [13] wurde die Soxhletextraktion mit n-Hexan anstelle von Toluol durchgeführt. Das Clean-up wurde mit einer Mehrschicht-Kieselgelsäule (basisch, sauer, neutral) und einem anschließenden Reinigungsschritt über Aluminiumoxid durchgeführt. Alle Proben wurden mit Hilfe einer HR-GC-MS analysiert.

3.2 Vorbereitung und Durchführung der Validierungsringversuche - Organische Parameter

3.2.1 Überprüfung der Normen und Einarbeitung von Kommentaren

Basis für die Durchführung der Validierungsringversuche waren die Normen FprCEN/TS 16181 (PAK, Stand März 2012) [11], EN 16167 (PCB, Stand August 2012) [12] sowie CEN/TS 16190 (Dioxine, Furane, dl-PCB, Stand Februar 2012) [13]. Die im Zeitraum von März 2012 bis zur Ausgabe der Ringversuchsproben im Oktober 2013 im Rahmen der Einspruchsphase bei dem zuständigen Normungsgremium (CEN/TC 400/WG 3 und dem entsprechenden ISO-Spiegelgremium TC 190/SC3/WG6) eingegangenen Kommentare wurden in die jedem Teilnehmer zur Verfügung gestellten Normen und technischen Spezifikationen eingearbeitet. Die Änderungen bzw. Präzisierungen betrafen im Wesentlichen die Flexibilisierung des Wasseranteils um Clean-up-Materialien zu deaktivieren, die Ergänzung der Clean-up Methoden um eine Methode, die Florisil verwendet sowie die Bedingungen wie Extraktionsdauer und Lösungsmittelmengen für die Soxhlet-Extraktion und Extraktion mit Petrolether. Diese Änderungen betrafen die Normen für PAK- und PCB-Analysen. Im Fall der CEN/TS 16190 (Dioxine, Furane, dl-PCB) waren keine Änderungen erforderlich.

3.2.2 Kontrollproben (Referenzlösungen)

Als qualitätssichernde Maßnahme zur Unterstützung der Bewertung der Ringversuchsergebnisse sowie zur Beurteilung der Kompetenz der Teilnehmer wurden parallel zu den Ringversuchsproben Referenzlösungen mit den relevanten Inhaltsstoffen ausgegeben.

Die Präparation der Kontrollproben erfolgte unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Standardmischungen der entsprechenden Analyten. Diese Mischungen wurden mit Einzelstandards vermischt und so den Konzentrationsmustern in realen Proben angenähert. Diese Zugabe sollte außerdem verhindern, dass die kommerziellen Standards leicht identifiziert werden konnten. Alle Referenzlösungen wurden in 1 mL Portionen in Certanvials abgefüllt, um eine Konzentrationsänderung in der Referenzlösung durch Verdampfen von Lösungsmittel zu verhindern.

PAK:

Die Bestimmung der PAK konnte sowohl mittels HPLC als auch mittels GC-MS durchgeführt werden. Für beide Analysenmethoden werden unterschiedliche nicht miteinander mischbare Lösungsmittel eingesetzt. Aus diesem Grund mussten zwei Referenzlösungen hergestellt werden.

Referenzlösung für HPLC:

Basis: zertifiziertes Referenzmaterial NIST 1647e (16 EPA-PAK, Konzentrationsbereich 0,8 – 20 µg/ml) in Acetonitril (NIST National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA)

Zudotieren von Chrysen und Anthracen in Acetonitril zur Vermeidung des Wiedererkennungsmusters des NIST-Referenzmaterials.

Referenzlösung für GC-MS:

Basis: zertifizierte Lösung PAH-Mix 9 (16 EPA-PAK jeweils 10 µg/ml) in Cyclohexan (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland)

Zudotieren von Anthracen, Fluoranthen, Benzo(b)anthracen, Benzo(k)anthracen, Benzo(a)pyren, Indeno-(1,2,3-cd)pyren und Benzo(g,h,i)perylen in Cyclohexan zur Variation der Konzentrationen.

PCB:

Die Bestimmung der PCB erfolgt nach gaschromatographischer Auftrennung der Analyte mittels ECD- bzw. MS-Detektion. Da sich die Quantifizierungsmethoden nur durch die Art der Detektion unterscheiden, konnte für beide Verfahren dieselbe Referenzlösung verwendet werden.

Referenzlösung für GC-ECD und GC-MS:

Basis: zertifizierte Lösung USL 100-5 (7 PCB jeweils 10 µg/ml) in Hexan (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Deutschland)

Zudotieren von PCB 52, PCB 101, PCB 118 und PCB 180 in Cyclohexan zur Variation der Konzentrationen.

DIO:

Basis: Dioxine, Furane und dll-PCB: NK-ST-A4 (6 PCDDs und 9 PCDFs jeweils 2 ng/ml; OCDD und OCDF jeweils 4 ng/ml) in Nonan (Campro Scientific, Berlin, Deutschland) und P-48-W-PAR (12 PCBs jeweils 250 ng/ml) in Nonan (Campro Scientific, Berlin, Deutschland)

Zudotieren von 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; 2,3,3',4,4',5 HxCB; OCDD (alle Campro Scientific, Berlin, Deutschland); 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; OCDF, 3,3',4,4' CB; 2,3,3',4,4' PeCB und

2,3',4,4',5 PeCB (alle LGC Standard, Wesel, Deutschland) in Isooctane oder Toluol zur Variation der Konzentrationen.

3.2.3 Probenversand und Zeitplan

Der Versand der Proben mit PAK bzw. PCB erfolgte zusammen Ende Oktober/Anfang November 2013. Die Lieferung umfasste:

- jeweils eine konfektionierte Klärschlamm-, Kompost- und Bodenprobe mit PAK,
- jeweils eine konfektionierte Klärschlamm-, Kompost- und Bodenprobe mit PCB,
- eine Kontrollprobe (1 ml) PAK in Acetonitril (für die Messung mit HPLC) oder eine Kontrollprobe PAK in Cyclohexan (für die Messung mit GC-MS),
- eine Kontrollprobe (1 ml) PCB in Cyclohexan.

Teilnehmer, die jeweils mit beiden Analysenverfahren für eine Analytengruppe an den Ringversuchen teilnahmen, erhielten entsprechend die doppelte Anzahl an Proben.

Die aktuelle Norm für die Analyse von PCB bzw. der Normentwurf für die Analyse von PAK, die weiteren Anweisungen für die Durchführung der Analysen sowie die Datenmasken für die Übermittlung der Analysenergebnisse wurden per E-Mail versendet.

Für die Durchführung der geforderten Analysen wurde den Ringversuchsteilnehmern ein Zeitraum von etwa zwei Monaten eingeräumt. Der Abgabetermin war der 31.12.2013.

Die Abgabe der Ergebnisse erfolgte von einigen Teilnehmern teilweise erheblich verspätet. Um nicht die minimale Teilnehmerzahl pro Analysenmethode zu unterschreiten, musste diese Verzögerung in Kauf genommen werden. Hinzu kam, dass der Versand der Proben an die beiden Laboratorien in Japan und Korea aufgrund der nachgereichten Anmeldungen und der komplizierten Versandmodalitäten erst deutlich verzögert realisiert werden konnte (mit 3 Monaten Verspätung nach Japan). Entsprechend verzögerten sich hier auch die Abgabe der Ergebnisse und die endgültige statistische Auswertung.

Der Versand der Proben mit Dioxinen, Furanen und dl-PCB erfolgte im März 2014. Die Lieferung umfasste:

- jeweils eine konfektionierte Klärschlamm-, Kompost- und Bodenprobe mit Dioxinen, Furanen und dl-PCB,
- eine Kontrollprobe (1 ml) mit Dioxinen, Furanen und dl-PCB in Toluol.

Der aktuelle Normentwurf für die Analyse von Dioxinen, Furanen und dl-PCB, die weiteren Anweisungen für die Durchführung der Analysen, sowie die Datenmasken für die Übermittlung der Analysenergebnisse wurden per E-Mail versendet.

Für die Durchführung der geforderten Analysen wurde den Ringversuchsteilnehmern ein Zeitraum von etwa drei Monaten eingeräumt. Der Abgabetermin war der 31.06.2014.

Die ausgefüllten Datenmasken wurden von den Teilnehmern per E-Mail übermittelt. Zusätzlich war ein unterschriebener Ausdruck der Ergebnisse per Post oder per Fax zu übermitteln.

3.2.4 Vorgaben zu den durchzuführenden Analysen

Grundlage der Validierungsringversuche waren die aktuellen Normen bzw. Normentwürfe (s. 3.2.1), die den Teilnehmern zur Verfügung gestellt wurden. Zusätzlich erhielten die Teilnehmer Instruktionen zur Probenhandhabung und zum Ausfüllen der Datenmasken.

Die Teilnehmer wurden im Hinblick auf die Besonderheit von Validierungsringversuchen aufgefordert, sich exakt an die Vorschriften zu halten bzw. jede nicht vermeidbare Abweichung mitzuteilen. Alle Analysen waren als Dreifachbestimmungen (d.h. drei separate Probenvorbereitungen bzw. Extraktionen) durchzuführen, was bis auf wenige Ausnahmen auch eingehalten wurde.

Hinsichtlich der Probeneinwaagen wurden basierend auf den aus den Homogenitätsuntersuchungen bekannten Analytgehalten Empfehlungen gegeben, die z.T. unterhalb der in den Vorschriften genannten Menge lag.

Für die Referenzlösung zur Analyse von Dioxinen, Furanen und dl-PCB wurden außerdem zur Erleichterung der analytischen Planung Konzentrationsbereiche mitgeteilt.

Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen waren unter Angabe der Bestimmungsgrenze mitzuteilen. Die Messwerte sollten nicht mit Blindwerten oder Wiederfindungsraten korrigiert werden.

Im Verlauf der Ringversuchsdurchführung bei den Dioxinen, Furanen und dl-PCB offenbarte sich ein bisher unentdeckter Fehler in dem entsprechenden Normenentwurf. Als Summenparameter war im Ringversuch unter anderem das im Anhang der Norm aufgeführte Toxizitätsäquivalent der WHO mit den 2005 festgelegten Faktoren zu berechnen. Die Tabelle im Normentwurf enthielt jedoch fälschlicherweise Faktoren, die 1998 festgelegt wurden. Daher wurden beide Summenparameter WHO-TEQ 1998 und WHO-TEQ 2005 auf der Basis der Daten der Teilnehmer überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Beide Parameter wurden in die statistische Auswertung einbezogen.

Im PAK Ringversuch stellte sich nach Überprüfung der Berechnung des Summenparameters „16 EPA PAK“ heraus, dass auch hier teilweise eine Korrektur vorgenommen werden musste. In diesem Zusammenhang wurde nachträglich der Summenparameter 15 EPA PAK ohne Berücksichtigung von Acenaphthylen eingeführt. Damit wurde dem Umstand Rechnung getragen, dass einige Teilnehmer, die HPLC als Analysenmethode gewählt hatten, diese Substanz nicht detektiert haben.

3.3 Auswertung der Validierungsringversuche – Organische Parameter

3.3.1 Anzahl der übermittelten Datensätze

Von den ursprünglich angemeldeten Teilnehmern übermittelten insgesamt 6 keine Ergebnisse.

Im Gegensatz zum Teilprojekt Anorganische Parameter wurden keine Akzeptanzkriterien auf der Basis der Analyse der Kontrolllösungen angewendet. Nach einer Vorabauswertung der übermittelten Daten zeigte sich, dass kein Zusammenhang zwischen der Leistungsfähigkeit einzelner Labore bei der Analyse der Kontrolllösung und der Analyse der Proben bestand. Einzelne Labore die vergleichsweise schlechte Ergebnisse bei der Kontrolllösung übermittelten, lieferten jedoch sehr gute Ergebnisse für die Proben und umgekehrt. Insbesondere bei der Analyse der Proben war vermutlich die Probenvorbereitung entscheidender für das Ergebnis als die Messung selbst (siehe nachfolgende Auswertung).

Von Teilnehmer L04a wurden alle Extraktionen mit verminderter Schüttelzeit im Vergleich zum Labor L04 durchgeführt (bei PAK und PCB und allen drei Matrices). Obwohl dies eine Abweichung von der Vorschrift darstellt, wurden die Ergebnisse zum Vergleich in die Auswertung mit aufgenommen.

3.3.2 Modalitäten der statistischen Datenanalyse

Nach Eingang aller Ergebnisse wurde zunächst eine vorläufige statistische Auswertung ohne Ausreißereliminierung vorgenommen. Diese diente der Plausibilitätsprüfung der Daten. Auffällige Ergebnisse wurden dann überprüft und bei Bedarf Kontakt zu den Teilnehmern aufgenommen. Gegebenenfalls wurden die notwendigen Korrekturen (z.B. Dimensionsfehler, Zahlendreher) in der Datenbank ausgeführt.

Im Rahmen der Vorauswertung wurde auch die Einhaltung der Vorschriften anhand der in den Datenmasken zu beantwortenden Fragen überprüft. Es zeichnete sich ab, dass insbesondere bei der Probenvorbereitung über die in der Vorschrift genannten Optionen hinaus gehende Verfahren angewendet wurden. Dies betraf vor allem die Wahl der Lösungsmittel. Um Unterschiede in den resultierenden Ergebnissen besser darstellen zu können, wurde daher zunächst eine neue Einteilung und Zuordnung von Nummern für die Probenvorbereitungsschritte in der Datenbank vorgenommen.

Ursprünglicher Code in Anlehnung an den Normentwurf:

	Extraktion; Lösungsmittel PAK	Extraktion; Lösungsmittel PCB
1	Schütteln; Aceton/Petrolether	Schütteln; Aceton/Petrolether
2	Soxhlet; Toluol	Soxhlet; Petrolether
3	PLE; Toluol	PLE; Toluol
4	Schütteln; Aceton/Petrolether/NaCl	Schütteln; Aceton/Petrolether/NaCl

Modifizierter Code nach Auswertung der Datenmasken:

	Extraktion; Lösungsmittel
1	Schütteln; Lösungsmittelgemisch polar/unpolar
2	Schütteln; unpolares Lösungsmittel
3	PLE; unpolares Lösungsmittel
4	PLE; Lösungsmittelgemisch polar/unpolar
5	Soxhlet; unpolares Lösungsmittel
6	Soxhlet; Lösungsmittelgemisch polar/unpolar
7	Ultraschallbad; polares Lösungsmittel
8	Schütteln und Ultraschallbad; unpolares Lösungsmittel
9	Ultraschallbad; Lösungsmittelgemisch polar/unpolar

Am häufigsten wurden von den Teilnehmern die Vorgehensweisen 1 und 5 zur Probenvorbereitung angewendet.

Nach Abschluss der Überprüfung der Daten wurde die statistische Auswertung erneut durchgeführt.

Diese erfolgte gemäß der für die Berechnung von Verfahrenskenndaten allgemein akzeptierten DIN ISO 5725-2 [22] unter Verwendung der Auswertesoftware ProLab Plus (QuoData GmbH Dresden)[23].

Aus den in die Auswertung einbezogenen Datensätzen wurden die folgenden statistischen Ausreißer eliminiert:

Typ A Abweichender Einzelwert innerhalb der Wiederholungen eines Laboratoriums (Grubbs-Test)

Typ B Abweichender Mittelwert eines Laboratoriums (Grubbs-Test)

Typ C Zu große Streuung der Einzelwerte eines Laboratoriums (Cochran-Test)

Die betroffenen Datensätze sind sowohl in den Tabellen als auch in den Graphiken im Anhang 2 entsprechend gekennzeichnet.

3.3.3 Verfahrenskenndaten (Wiederhol- und Vergleichpräzision) für die einzelnen Analysenverfahren

Die auf Grundlage der Ringversuchsergebnisse ermittelten Verfahrenskenndaten sind in den Tabellen 34 bis 36 zusammengestellt. Dabei bedeuten:

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

Tabelle 34: Verfahrenskenndaten für die Analyse von PAK nach FprCEN/TS 16181

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Naphthalin	SOPAH	29	27	87	81	0,079	0,031	39,25	0,009	11,85
	COPAH	29	25	81	75	0,045	0,017	36,82	0,004	9,30
	SLPAH	29	26	84	78	0,048	0,021	44,53	0,008	17,06
Acenaphthylen	SOPAH	25	18	59	53	0,009	0,005	59,28	0,001	15,84
	COPAH	25	17	59	50	0,020	0,008	41,77	0,003	13,46
	SLPAH	25	19	56	56	0,030	0,015	50,10	0,004	13,66
Acenaphthen	SOPAH	29	28	87	84	0,095	0,030	31,68	0,008	8,74
	COPAH	29	25	81	74	0,025	0,010	41,26	0,002	9,65
	SLPAH	29	21	72	63	0,028	0,021	73,65	0,004	13,32
Fluoren	SOPAH	29	27	87	81	0,153	0,054	35,16	0,015	9,76
	COPAH	29	23	81	69	0,051	0,020	38,56	0,004	7,04
	SLPAH	29	24	78	72	0,066	0,023	35,23	0,006	9,35
Phenanthren	SOPAH	29	24	87	72	0,521	0,075	14,30	0,032	6,10
	COPAH	29	28	87	84	0,282	0,095	33,61	0,018	6,25
	SLPAH	29	27	87	81	0,368	0,139	37,80	0,025	6,90
Anthracen	SOPAH	29	27	87	81	0,294	0,086	29,11	0,047	16,11
	COPAH	29	26	84	78	0,046	0,019	41,53	0,005	0,48
	SLPAH	29	26	84	78	0,071	0,031	43,14	0,006	8,54
Fluoranthen	SOPAH	28	22	84	66	0,483	0,059	12,28	0,032	6,69
	COPAH	29	28	87	84	0,525	0,121	22,96	0,028	5,24
	SLPAH	29	28	87	84	0,449	0,152	33,89	0,037	8,18
Pyren	SOPAH	29	25	87	75	0,272	0,047	17,17	0,025	9,19
	COPAH	29	28	87	83	0,377	0,106	28,17	0,026	6,98
	SLPAH	29	28	87	84	0,349	0,124	35,49	0,030	8,53
Benz[*a*]anthracen	SOPAH	29	28	84	83	0,060	0,018	29,69	0,007	11,96
	COPAH	29	24	84	72	0,223	0,059	26,47	0,013	5,66
	SLPAH	29	28	84	84	0,191	0,071	37,30	0,018	9,52

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Chrysen	SOPAH	29	28	84	84	0,062	0,020	32,19	0,007	11,62
	COPAH	29	26	84	78	0,246	0,076	30,65	0,017	6,83
	SLPAH	29	28	84	84	0,228	0,103	45,26	0,019	8,38
Benzo[*b*]fluoranthen	SOPAH	28	26	81	77	0,046	0,015	32,24	0,005	11,57
	COPAH	28	27	84	81	0,281	0,120	42,61	0,020	7,12
	SLPAH	28	27	84	81	0,219	0,091	41,56	0,021	9,80
Benzo[*k*]fluoranthen	SOPAH	28	23	74	68	0,018	0,006	34,31	0,002	11,28
	COPAH	28	25	84	75	0,115	0,037	31,96	0,012	10,29
	SLPAH	28	26	81	78	0,096	0,041	42,89	0,010	9,97
Summe Benzo[*b+k*] fluoranthen	SOPAH	29	25	84	75	0,062	0,016	25,47	0,006	9,74
	COPAH	29	27	87	81	0,392	0,124	31,73	0,027	6,78
	SLPAH	29	28	87	84	0,313	0,116	37,15	0,028	8,83
Benzo[*a*]pyren	SOPAH	29	26	80	77	0,02	0,005	26,26	0,003	14,69
	COPAH	29	27	87	81	0,192	0,069	36,06	0,011	5,53
	SLPAH	29	29	87	87	0,149	0,06	39,97	0,012	8,02
Benzo[*ghi*]perylen	SOPAH	28	23	77	68	0,015	0,004	29,01	0,002	10,71
	COPAH	29	25	80	75	0,154	0,05	32,43	0,012	7,68
	SLPAH	28	26	81	78	0,116	0,056	47,81	0,010	8,92
Dibenz[*ah*] anthracen	SOPAH	27	16	50	47	0,005	0,004	86,02	0,001	14,57
	COPAH	29	24	78	72	0,044	0,028	63,08	0,004	10,21
	SLPAH	27	22	68	65	0,034	0,023	68,18	0,005	13,43
Indeno[1,2,3*cd*] pyren	SOPAH	28	24	77	71	0,017	0,004	26,17	0,003	16,10
	COPAH	29	25	84	75	0,15	0,044	29,22	0,013	8,77
	SLPAH	28	24	70	69	0,204	0,25	122,55	0,015	7,43
Summe 16 EPA PAK	SOPAH	29	27	87	81	2,251	0,673	29,91	0,162	7,21
	COPAH	29	27	87	81	2,807	0,738	26,29	0,140	4,98
	SLPAH	29	28	87	84	2.745	0,95	34,60	0,164	5,97

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
Summe 15 EPA PAK (Summe 16 EPA PAK ohne Acenaphthylen)	SOPAH	29	27	87	81	2,242	0,672	29,99	0,160	7,16
	COPAH	29	27	87	81	2,782	0,723	25,98	0,138	4,96
	SLPAH	29	28	87	84	2.726	0,95	34,84	0,163	5,98

Tabelle 35: Verfahrenskenndaten für die Analyse von PCB nach EN 16167

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ mg/kg	S_R mg/kg	CV_R %	S_r mg/kg	CV_r %
PCB 28	SOPCB	27	24	81	72	0,073	0,015	21,12	0,004	6,04
	COPCB	27	22	81	66	0,755	0,242	32,10	0,027	3,52
	SLPCB	27	26	81	78	0,761	0,213	28,02	0,065	8,59
PCB 52	SOPCB	27	27	81	81	0,733	0,188	25,70	0,041	5,62
	COPCB	27	24	81	72	0,352	0,100	28,33	0,013	3,75
	SLPCB	27	26	81	78	0,347	0,137	39,49	0,027	7,81
PCB 101	SOPCB	27	27	81	81	0,764	0,192	25,18	0,048	6,33
	COPCB	27	21	81	63	0,375	0,063	16,77	0,011	3,03
	SLPCB	27	27	81	81	0,381	0,105	27,54	0,030	7,89
PCB 118	SOPCB	27	26	81	78	0,650	0,164	25,29	0,034	5,30
	COPCB	27	24	81	72	0,219	0,070	31,84	0,008	3,80
	SLPCB	27	27	81	81	0,234	0,067	28,63	0,020	8,62
PCB 138	SOPCB	27	26	81	78	0,472	0,120	25,51	0,034	7,15
	COPCB	27	24	81	72	0,425	0,105	24,66	0,026	6,16
	SLPCB	27	24	81	72	0,453	0,161	35,49	0,026	5,66
PCB 153	SOPCB	27	26	81	78	0,342	0,075	22,01	0,021	6,25
	COPCB	27	25	81	74	0,414	0,097	23,34	0,017	4,14
	SLPCB	27	27	81	80	0,444	0,126	28,42	0,032	7,19
PCB 180	SOPCB	27	27	81	81	0,098	0,022	22,68	0,007	6,81
	COPCB	27	25	81	74	0,249	0,063	25,26	0,015	6,10
	SLPCB	27	25	81	75	0,266	0,093	34,92	0,017	6,27
Summe 7 PCB	SOPCB	27	27	81	81	3,14	0,641	20,41	0,185	5,89
	COPCB	27	25	81	75	2,81	0,545	19,42	0,120	4,28
	SLPCB	27	26	81	78	2,91	0,666	22,89	0,178	6,13

Tabelle 36: Verfahrenskenndaten für die Analyse von Dioxinen. Furanen sowie Dioxin vergleichbaren polychlorierten Biphenylen nach CEN/TS 16190

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ ng/kg	S_R ng/kg	CV_R %	S_r ng/kg	CV_r %
2,3,7,8-TCDD	SODIO	11	2	6	6	2,92	4,04	138,26	1,94	66,29
	CODIO	12	11	33	33	70,47	11,73	16,64	6,14	8,71
	SLDIO	12	9	28	25	9,47	3,51	37,03	1,28	13,51
1,2,3,7,8-PeCDD	SODIO	12	4	14	11	1,52	1,12	73,43	0,20	13,02
	CODIO	12	11	32	32	69,31	12,17	17,56	3,81	5,50
	SLDIO	12	10	28	28	12,68	3,76	29,61	2,84	22,37
1,2,3,4,7,8-HxCDD	SODIO	11	4	10	10	1,37	1,53	111,96	0,14	10,53
	CODIO	12	11	33	33	134,0	17,02	12,70	9,12	6,80
	SLDIO	12	9	27	27	17,02	3,52	20,67	2,89	16,99
1,2,3,6,7,8-HxCDD	SODIO	12	9	27	27	5,13	1,39	27,17	1,10	21,35
	CODIO	12	11	33	33	139,9	31,27	22,34	10,06	7,19
	SLDIO	12	11	35	31	115,7	27,20	23,51	4,81	4,16
1,2,3,7,8,9-HxCDD	SODIO	12	8	25	22	2,09	0,68	32,72	0,24	11,41
	CODIO	12	10	33	30	137,0	20,23	14,76	6,88	5,02
	SLDIO	12	11	31	31	46,63	9,78	20,97	4,07	8,74
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	SODIO	12	12	35	35	46,25	13,02	28,15	5,19	11,22
	CODIO	12	9	33	27	193,4	22,58	11,68	11,91	6,16
	SLDIO	12	11	35	32	1431	220,1	15,38	68,75	4,80
OCDD	SODIO	12	12	35	35	255,6	58,41	22,85	25,31	9,90
	CODIO	12	10	33	30	768,7	118,3	15,39	53,18	6,92
	SLDIO	12	12	35	35	8077	1552	19,22	370,9	4,59
2,3,7,8-TCDF	SODIO	12	11	35	32	611	95,20	15,59	44,55	7,30
	CODIO	12	12	35	35	1956	305,1	15,60	172,4	8,81
	SLDIO	12	11	35	33	142,3	22,24	15,63	10,26	7,21

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ ng/kg	S_R ng/kg	CV_R %	S_r ng/kg	CV_r %
1,2,3,7,8-PeCDF	SODIO	12	11	35	32	718	103,6	14,43	57,88	8,06
	CODIO	12	11	35	32	1692	215,7	12,75	143,9	8,50
	SLDIO	12	11	35	32	39,18	8,61	21,98	3,59	9,15
2,3,4,7,8-PeCDF	SODIO	12	12	35	35	461,8	66,75	14,45	42,80	9,27
	CODIO	12	12	35	35	837	122,2	14,60	89,79	10,73
	SLDIO	12	12	35	35	122,9	22,73	18,50	10,48	8,53
1,2,3,4,7,8-HxCDF	SODIO	12	12	35	35	970	162,0	16,70	91,87	9,47
	CODIO	12	11	35	32	3253	424,9	13,06	221,3	6,80
	SLDIO	12	11	35	33	113,9	17,43	15,31	8,89	7,80
1,2,3,6,7,8-HxCDF	SODIO	12	12	35	35	235,0	34,61	14,72	22,64	9,63
	CODIO	12	12	35	35	781	97,33	12,47	71,99	9,22
	SLDIO	12	12	34	34	43,27	13,46	31,10	7,51	17,37
1,2,3,7,8,9-HxCDF	SODIO	12	12	35	35	87,04	74,34	85,40	8,22	9,45
	CODIO	12	11	35	32	287,9	136,7	47,48	20,00	6,95
	SLDIO	12	10	32	29	12,12	11,28	93,04	2,55	21,03
2,3,4,6,7,8-HxCDF	SODIO	12	11	35	33	85,03	22,40	26,34	8,47	9,96
	CODIO	12	11	35	32	279,0	52,85	18,95	17,69	6,34
	SLDIO	12	11	35	32	45,12	11,24	24,92	3,70	8,21
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	SODIO	12	12	35	35	257,2	51,06	19,85	23,81	9,25
	CODIO	12	12	35	35	994	147,4	14,82	101,1	10,17
	SLDIO	12	12	35	35	938	155,9	16,63	61,19	6,52
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	SODIO	12	12	34	34	95,54	19,51	20,42	8,94	9,36
	CODIO	12	12	35	35	512	42,86	8,37	41,76	8,15
	SLDIO	12	12	35	35	59,74	13,53	22,66	6,49	10,86
OCDF	SODIO	12	12	35	35	170,5	38,79	22,75	14,08	8,26
	CODIO	12	12	35	35	1619	230,5	14,23	206,4	12,75
	SLDIO	12	12	35	35	1539	176,4	11,46	93,78	6,09

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ ng/kg	S_R ng/kg	CV_R %	S_r ng/kg	CV_r %
PCB 77	SODIO	11	10	30	30	3496400	520	14,86	163,3	4,67
	CODIO	11	10	30	30	66,29	21,19	31,97	6,41	9,67
	SLDIO	11	10	33	30	225453	29045	12,88	14646	6,50
PCB 81	SODIO	11	9	30	27	211,0	46,12	21,86	10,64	5,04
	CODIO	11	10	30	30	14,17	5,78	40,82	1,77	12,47
	SLDIO	11	11	33	33	12207	5984	49,02	811	6,64
PCB 118	SODIO	11	10	33	30	22795	3159	13,86	1190	5,22
	CODIO	11	10	33	30	1146	273,0	23,82	68,36	5,96
	SLDIO	11	9	33	27	932120	106089	11,38	44447	4,77
PCB 126	SODIO	11	9	30	27	54,98	11,70	21,28	3,40	6,19
	CODIO	11	9	30	27	14,72	2,82	19,15	1,33	9,03
	SLDIO	11	10	30	30	3032	355,5	11,72	96,65	3,19
PCB 169	SODIO	11	6	24	18	4,52	0,93	20,67	0,42	9,22
	CODIO	11	5	21	15	2,84	0,87	30,74	0,23	8,20
	SLDIO	11	9	27	27	328,0	154,9	47,24	33,75	10,29
PCB 105	SODIO	11	10	33	30	8831	1202	13,62	448,1	5,07
	CODIO	11	10	33	30	377,6	105	27,91	54,63	14,47
	SLDIO	11	10	33	30	346326	39177	11,31	19589	5,66
PCB 114	SODIO	11	10	33	30	645	128,4	19,91	33,70	5,23
	CODIO	11	9	30	27	86,05	20,91	24,30	8,69	10,10
	SLDIO	11	9	33	27	22110	4295,80	19,43	1161,9	5,25
PCB 123	SODIO	11	7	33	21	373,7	109,2	29,21	20,15	5,39
	CODIO	11	9	30	27	40,45	35,52	87,81	5,80	14,34
	SLDIO	11	10	33	30	29656	23902	80,60	1780	6,00
PCB 156	SODIO	11	10	33	30	5445	680	12,49	387,6	7,12
	CODIO	11	10	33	30	341,8	80,10	23,44	28,86	8,44
	SLDIO	11	10	33	30	238398	22083	9,26	8947	3,75

Parameter	**Matrix**	l_o	l	n_o	n	$\bar{x}$ ng/kg	S_R ng/kg	CV_R %	S_r ng/kg	CV_r %
PCB 157	SODIO	11	10	33	30	776	111,1	14,32	44,74	5,76
	CODIO	11	9	30	27	53,11	12,19	22,95	7,30	13,74
	SLDIO	11	10	33	30	34526	4020	11,64	1682	4,87
PCB 167	SODIO	11	9	33	27	2215	319,0	14,40	85,22	3,85
	CODIO	11	10	33	30	172,8	39,86	23,07	10,04	5,81
	SLDIO	11	9	33	27	110185	9732	8,83	4480	4,07
PCB 189	SODIO	11	8	33	24	683	95,16	13,94	29,48	4,32
	CODIO	11	10	33	30	65,78	19,86	30,20	5,52	8,40
	SLDIO	11	9	32	26	38062	3314	8,71	1433	3,76
NATO/CCMS-TEQ	SODIO	12	12	35	35	480,0	74,51	15,52	36,31	7,56
	CODIO	12	12	35	35	1321	142,9	10,82	91,99	6,97
	SLDIO	12	12	35	35	166,6	28,45	17,08	9,34	5,60
WHO-TEQ 1998	SODIO	11	11	32	32	498,0	84,78	17,02	36,01	7,23
	CODIO	11	11	32	32	1369	139,8	10,21	86,83	6,34
	SLDIO	11	11	31	31	769	76,93	10,00	24,02	3,12
WHO-TEQ 2005	SODIO	11	11	32	32	382,0	63,86	16,72	27,05	7,08
	CODIO	11	11	32	32	1162	116,1	10,00	72,72	6,26
	SLDIO	11	10	31	29	533	39,11	7,34	16,59	3,11

3.4 Bewertung der Ergebnisse der Validierungsringversuche

3.4.1 Wiederholvariationskoeffizienten

Die Ringversuchsteilnehmer sollten für jeden Analyten 3 Wiederholanalysen, beginnend mit der Extraktion der festen Materialien, durchführen. Erwartungsgemäß ist der mittlere Wiederholvariationskoeffizient für die Referenzlösungen deutlich geringer im Vergleich zu den festen Matrices, aufgrund der umfangreichen Probenvorbereitung mit Extraktion und notwendigen ggf. mehrstufigen Clean-up-Schritten. Ein Vergleich der beiden Wiederholvariationskoeffizienten erlaubt eine Abschätzung, welchen Anteil die Probenvorbereitung und welchen Anteil die Analyse an der Standardabweichung haben.

Detaillierte Auswertung – PAK

Bei der Betrachtung der Wiederholvariationskoeffizienten der Referenzlösungen für HPLC und GC-MS zeigt sich ein Unterschied, der in der unterschiedlichen Messmethodik begründet ist. Beide Referenzlösungen lagen mit 9,696 µg/ml für die HPLC-Lösung in Acetonitril und 5,835 µg/ml für GC-MS in Cyclohexan, bezogen auf die Summe der 16 EPA-PAK, im vergleichbaren Konzentrationsniveau. Der mittlere Wiederholvariationskoeffizient für die Summe der 16 EPA-PAK war für die HPLC-Lösung mit 2,94 % geringer als für die GC-Lösung mit 4,01 %. Noch deutlicher werden die Unterschiede bei Betrachtung der analytbezogenen Einzelwerte. Die größten Unterschiede gibt es bei Anthracen (1,52 % HPLC vs. 7,31% GC und Benz[*a*]anthracen (1,73 % vs. 6,78 %). In Matrixproben ist die GC-Analyse von Anthracen manchmal problematisch, weil das immer in wesentlich höherer Konzentration vorhandene Phenanthren eine chromatographisch korrekte Trennung beider Peaks erschwert. Für die Referenzlösung ist das aber keine Erklärung, da in der GC-Lösung beide Substanzen mit 0,30 µg/ml bzw. 0,48 µg/ml in vergleichbarer Konzentration vorhanden waren. Gaschromatographisch lassen sich aufgrund der breiten Peakform bei höheren Retentionszeiten und des geringeren Responses die höhermolekularen PAK wie Benzo[*ghi*]perylene, Dibenz[*ah*]anthracen und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren weniger reproduzierbar bestimmen. Häufig ist die chromatographische Trennung zwischen Dibenz[*ah*]anthracen und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren unvollständig, was sowohl zu höheren Werten im der Wiederhol- als auch im Vergleichsvariationskoeffizient führen kann. Da dies ein allgemeines gaschromatographisches Phänomen ist, trifft es sowohl auf die Lösungen als auf Extrakte von Matrixproben zu. Generell kann die Aussage getroffen werden, dass im vorliegenden Konzentrationsbereich die HPLC-Methode robuster erscheint.

Da die Unterschiede in den Wiederholvariationskoeffizienten beider Messmethoden nicht signifikant waren, wurde bei den gemessenen Feststoffproben keine zwischen HPLC und GC differenzierte Auswertung durchgeführt. Die Wiederholvariationskoeffizienten bezogen auf die 16 EPA-PAK waren mit 5,97 % für Schlamm, 4,98 % für Bioabfall und 7,21 % für Boden vergleichbar. Auch der Vergleich der Werte für die einzelnen PAK zeigt keine Matrixabhängigkeit. Die analytspezifischen Wiederholvariationskoeffizienten schwanken zwischen 7,43% und 17,06 % für Schlamm, 5,53 % und 13,46 % für Bioabfall und 8,74 % und 16,11 % für Boden.

Detaillierte Auswertung – PCB

Für die Bestimmung der PCB wurde eine Referenzlösung versandt, die sowohl mit GC-ECD als auch mit GC-MS vermessen werden konnte. Die Wiederholvariationskoeffizient für die Referenzlösung der 7 analysierten PCB lag im Bereich von 2,49 % bis 7,05 % und war damit vergleichbar mit den Ergebnissen der PAK-Referenzlösung. Die Wiederholvariationskoeffizienten der Matrixproben waren sehr gering und lagen im Bereich der Werte für die Referenzlösung. Auch zeigten die einzelnen PCB-Kongenere in der Wiederholbarkeit keine großen Differenzen. Die Spannbreite des Wiederholvariationskoeffizient lag für Schlamm zwischen 5,66 % und 8,62 %, für Bioabfall zwischen 3,03 % und 6,16 % und für Boden zwischen 2,49 % und 7,05 %.

Detaillierte Auswertung – Dioxine

Die Werte für die Wiederholvariationskoeffizienten der Referenzlösung für Dioxine, Furane und dl-PCB lagen etwas höher als die entsprechenden Werte für die PAK- bzw. PCB- Referenzlösung. Mit Ausnahme von 1,2,3,7,8,9-HxCDF (19,79 %) und 2,3,7,8-TCDF (10,05 %) lagen die Werte unter 10 %. Dies ist schon ein Indiz für die hohen chromatographischen Anforderungen an die Analytik der genannten Substanzgruppen. Bei den Matrixproben sind die Wiederholvariationskoeffizienten erwartungsgemäß höher, allerdings liegen im Schnitt ebenfalls 75 % der Werte unter 10 %. Erhöhte Wiederholvariationskoeffizienten treten häufig bei Analyten auf, deren Vergleichsvariationskoeffizient ebenfalls hoch ist. In der Mehrzahl der Fälle korrelieren die hohen Werte mit geringen Analytgehalten, z.B. 2,3,7,8-TCDD in Boden. Betrachtet man nur die gemittelten Vergleichsvariati-

onskoeffizienten bezogen auf WHO-TEQ-Werte 2005 aller 29 Analyte sind die Werte mit 3,11 % für Schlamm, 6,26% für Kompost und 7,08 % für Boden als sehr gut einzuschätzen.

3.4.2 Vergleichsvariationskoeffizienten

Die Vergleichsvariationskoeffizienten dienen der Einschätzung der Robustheit eines Analysenverfahrens. Im Gegensatz zur Analyse anorganischer Parameter sind die Vergleichsvariationskoeffizienten für die Analyse organischer Parameter deutlich höher und liegen im Allgemeinen zwischen 25 % - 50 % [36].

Detaillierte Auswertung - PAK:

Für die Analyse der PAK lagen die Vergleichsvariationskoeffizienten der Summe 16 EPA-PAK für Schlamm bei 34,60 %, für Bioabfall bei 26,29 % und für Boden bei 29,91 %. Eine Reihe von Einzel-PAK zeigte deutlich höhere Werte. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um die gleichen Analyte, deren Wiederholvariationskoeffizient ebenfalls höher war. Die Gründe für die höheren Werte liegen, wie schon unter 3.4.1 erwähnt, in den chromatographischen Gegebenheiten.

Neben den unter Punkt 3.4.1 genannten Problemen ist auch die chromatographische Trennung zwischen Benzo[*b*]fluoranthen und Benzo[*k*]fluoranthen problematisch, weshalb auch häufig die Summe beider Analyte angegeben wird. Bei der gaschromatographischen Trennung liegt zwischen Benzo[*b*]fluoranthen und Benzo[*k*]fluoranthen noch Benzo[*j*]fluoranthen, welches aber nicht zu den EPA-PAK zählt. Bei unzureichender Abtrennung von den chromatographischen Nachbarpeaks kann es zu Mehrbefunden von Benzo[*b*]fluoranthen oder Benzo[*k*]fluoranthen führen. Die Ergebnisse zeigen außerdem eine deutliche Abhängigkeit des Vergleichsvariationskoeffizienten vom Analytgehalt. Bei Gehalten < 0,05 mg/kg liegen die Werte um 50 % und höher. Dies trifft insbesondere auf die niedermolekularen leichter flüchtigen PAK zu. Aufgrund der schwer abzutrennenden Matrix sind erwartungsgemäß die Vergleichsvariationskoeffizienten für Klärschlamm am höchsten.

Detaillierte Auswertung - PCB:

Die Vergleichsvariationskoeffizienten für die PCB-Bestimmung liegen bei 34,92 % für Klärschlamm, 25,26 % für Bioabfall und 22,68% für Boden. Die Werte für die Einzelkongenere zeigen nicht die starken Unterschiede wie bei den PAK. Das ist zum einen auf einen vergleichbaren Gehalt der Einzelverbindungen zurückzuführen als auch auf einen besseren chromatographischen Nachweis der PCB. Die Einzelwerte der Vergleichsvariationskoeffizienten liegen beim Klärschlamm zwischen 27,54 % und 35,4 %, beim Kompost zwischen 16,77 % und 32,10 % und beim Boden zwischen 21,12 % und 25,70 %.

Detaillierte Auswertung Dioxine, Furane, dl-PCB

Die Vergleichsvariationskoeffizienten liegen sowohl für die Referenzlösung als auch für die Matrixproben bis auf wenige Extremwerte in der gleichen Größenordnung. Es zeigt sich auch hier eine deutliche Abhängigkeit der Vergleichsvariationskoeffizient von der Analytkonzentration – je kleiner der Analytgehalt, desto höher der Wert für den Vergleichsvariationskoeffizienten. Da die Analytgehalte zwischen 1 und 106 ng/kg schwanken, macht sich diese Abhängigkeit besonders bemerkbar. Unter diesem Blickwinkel sind insbesondere die hohen Vergleichsvariationskoeffizienten für 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD und 1,2,3,4,7,8-HxCDD in Boden zu erklären. Hohe Vergleichssvariationskoeffizienten für 1,2,3,7,8,9-HxCDF und PCB 123 sind auf Koelutionen zurückzuführen, wobei die Vielzahl der von den Teilnehmern verwendeten Säulen keine detailliertere Aussage gestattet. Bekannt ist, dass PCB 123 retentionszeitnah mit PCB 184 eluiert.

3.4.3 Vergleich der verwendeten Analysenverfahren für die Bestimmung von PAK und PCB unter Berücksichtigung der Extraktionsvarianten

In den Abbildungen 23 – 25 sind vergleichend die analytspezifischen Ergebnisse für die Bestimmung der PAK, gemessen mit HPLC bzw. GC-MS, gegenübergestellt. Dargestellt sind die Werte für die drei Matrices Boden, Kompost und Klärschlamm. Da für beide Messmethoden unterschiedliche Referenzlösungen (für HPLC in Acetonitril und für GC-MS in Cyclohexan) ausgegeben wurden, ist ein Vergleich für die Referenzlösung nicht möglich. In den Abbildungen 26 – 29 sind die Ergebnisse für die PCB-Bestimmung, gemessen mit GC-ECD bzw. GC-MS, dargestellt. Die Abbildungen 23 bis 29 deuten darauf hin, dass man sowohl bei der Analyse der PAK als auch bei der PCB-Bestimmung jeweils mit der GC-MS-Methode Überbefunde erzielt. Diese Aussage ist insofern zu relativieren, als dass man die Werte nicht unkritisch vergleichen darf, da die Variation der Extraktions- und Clean-up-Methoden doch erheblich die Ergebnisse beeinflusst. Für beide Analytgruppen konnten die Teilnehmer zwischen 4 Extraktionsvarianten und zusätzlich bei den PAK zwischen 4 bzw. bei den PCB sogar 11 Clean-up-Varianten wählen. Es liegt kein statistisch auswertbarer Datensatz vor, bei dem die Proben nach einheitlichen Probenvorbereitungsmethoden behandelt wurden und einzig und allein die Quantifizierungsmethode variiert wurde. Für die Bestimmung der PAK sind entsprechend der zu validierenden Norm und der gängigen Praxis in Umweltlaboratorien sowohl die weniger störanfällige, robuste HPLC-Methode als auch die GC-MS-Methode einsetzbar. Für die Bestimmung der PCB können Anwender entsprechend der Norm sowohl die GC-ECD-Methode, die speziell und sensitiv halogenierte Verbindungen detektiert, als auch die GC-MS-Methode nutzen. Die universelle massenselektive Detektionsmethode bietet den Vorteil, dass man viele Umweltschadstoffe mit einem Gerät quantifizieren kann. In der Universalität der Methode liegt allerdings auch ein gewisser Nachteil, da alle Verbindungen, die durch Beschuss mit Elektronen fragmentieren, also auch Matrixkomponenten detektiert werden. Werden diese Matrixbestandteile während der Probenvorbereitung nicht ausreichend abgetrennt, kann es zu Überbefunden kommen, insbesondere wenn die Identifizierungskriterien entsprechend DIN EN ISO 22892 (Bodenbeschaffenheit – Anleitung für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie) [37] nicht ausreichend berücksichtigt werden.

Die normativen Extraktionsmethoden für die Bestimmung der PAK und PCB waren identisch. Neben der Schüttelextraktion können die Schadstoffe mittels Soxhletapparatur bzw. beschleunigter Lösemittelextraktion aus der Matrix herausgelöst werden. Für die Schüttelextraktion wird der Einsatz von Petrolether im Gemisch mit Aceton sowohl für trockene Proben als auch feuchte Proben empfohlen. Anstelle von Petrolether sind andere hexanähnliche Lösungsmittel mit einem Siedebereich von 30 - 69 °C gestattet. Entgegen der Norm wurden von den Teilnehmern auch höhersiedende Lösungsmittel wie Cyclohexan, iso-Hexan und Heptan eingesetzt. Da aus fachlicher Sicht nichts gegen einen Einsatz dieser Lösungsmittel spricht, sollte in der Norm der Siedebereich der hexanähnlichen Lösungsmittel auf 89 °C erweitert werden. Soxhlet- und beschleunigte Lösemittelextraktion sind für trockene Proben einsetzbar, wobei für die PAK Toluen und für die PCB Petrolether bzw. hexanähnliche Verbindungen empfohlen werden. Toluen mit seiner hohen Extraktionskapazität ist besonders für hochkontaminierte Materialien geeignet. Der Einsatz sollte aufgrund des gesundheitlichen Gefährdungspotentials auf diese Fälle beschränkt bleiben. Wie bereits erwähnt, ist es aufgrund der Datenlage nicht möglich, statistisch abgesicherte Aussagen zu den verschiedenen Extraktionsvarianten zu machen. Die Extraktionszeit von 12 h wurde von der überwiegenden Mehrzahl der Teilnehmer eingehalten. Inwieweit eine kürzere Extraktionszeit zu Minderbefunden führt, kann anhand der vorhandenen Daten nicht gesagt werden.

Abbildung 23: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SOPAH

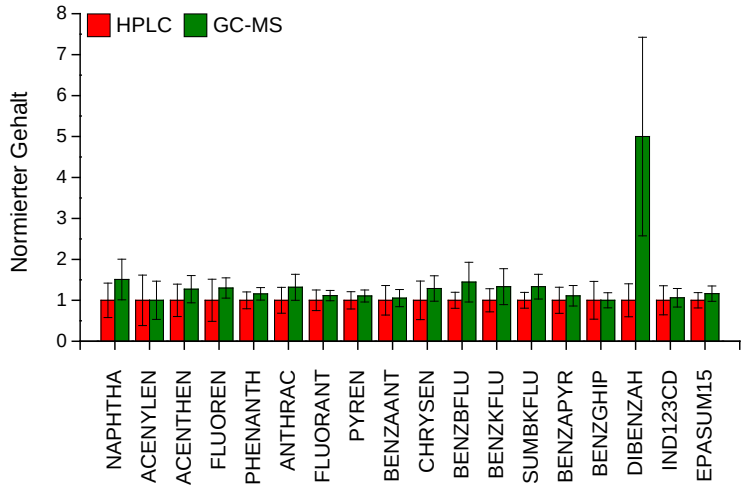


Abbildung 24: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch COPAH

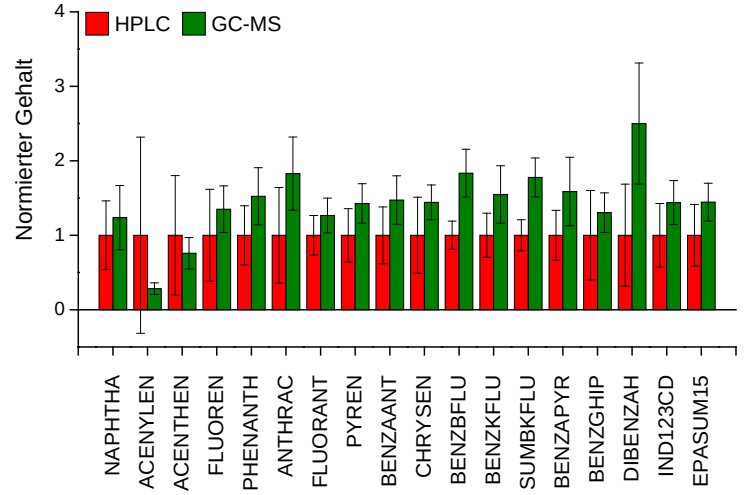


Abbildung 25: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SLPAH

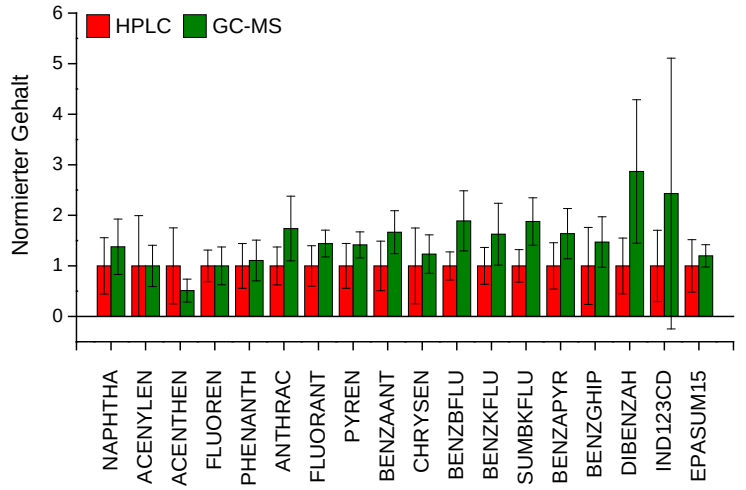


Abbildung 26: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SOPCB

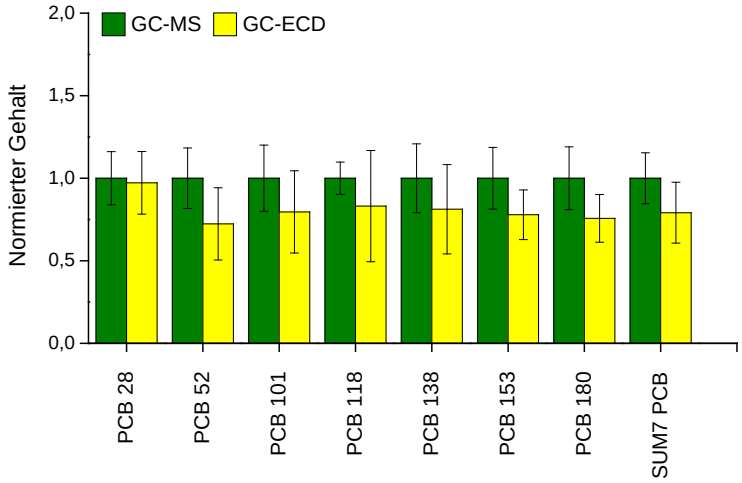


Abbildung 27: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch COPCB

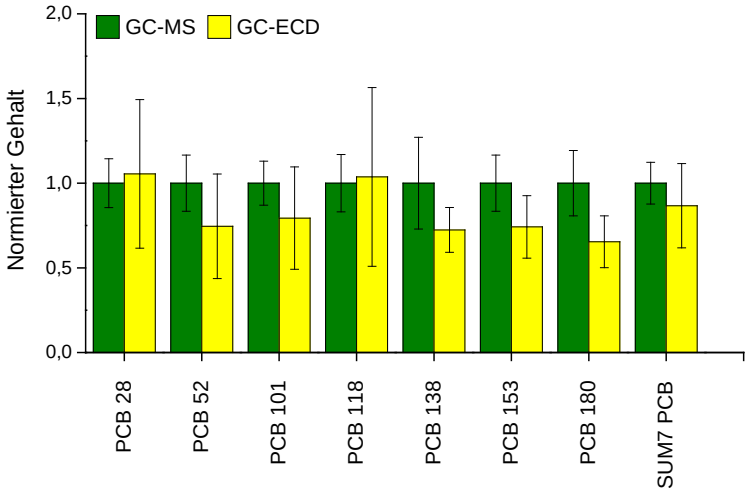


Abbildung 28: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch SLPCB

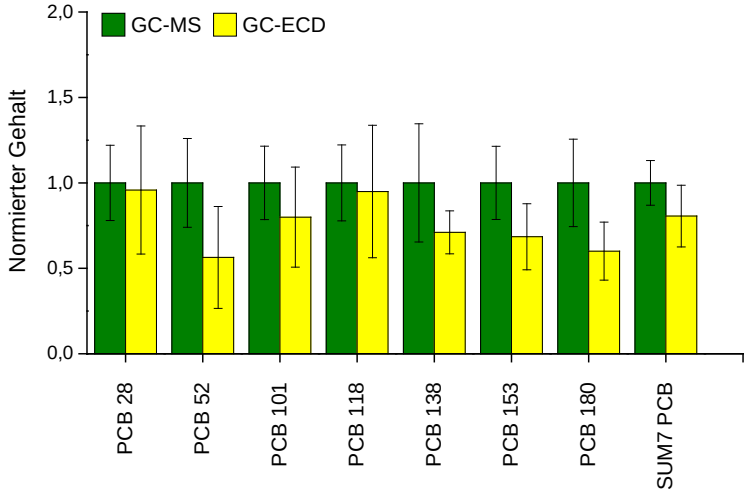
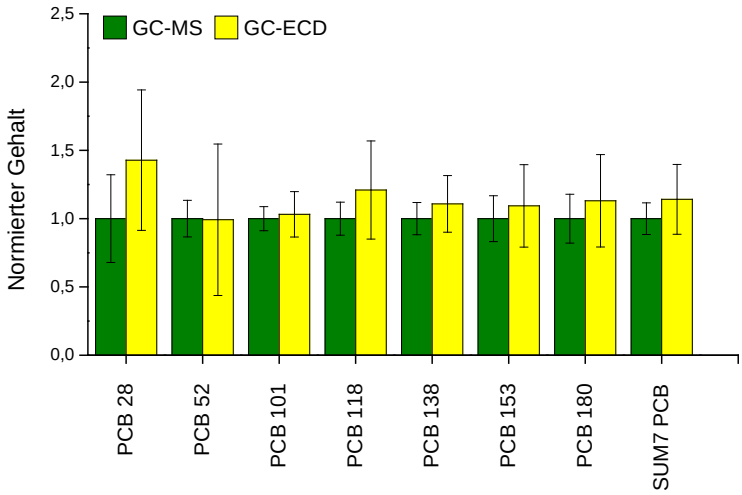


Abbildung 29: Vergleich der Analysenverfahren im Ringversuch RSPCB



3.4.4 Bewertung der Verfahrensvorschriften

Wie die erfolgreiche Durchführung der 3 Validierungsringversuche gezeigt hat, sind die Normen praxistauglich. Die Verfahrensvorschriften FprCEN/TS 16181 [11] für die PAK-Bestimmung und EN 16167 [12] für die PCB-Bestimmung sind weitestgehend ähnlich aufgebaut, ausformuliert und verwenden die gleichen Extraktionsverfahren. Das erleichtert dem Anwender die Nutzung beider Normen. Aufgrund des breiten Anwendungsbereichs für 3 unterschiedliche Matrices stehen 4 Extraktionsvarianten basierend auf 3 unterschiedlichen Extraktionsmethoden (Schütteln, Soxhlet, PLE) zur Verfügung. Die Schüttel- und Soxhletextraktion sind bewährte Methoden und im Gegensatz zur PLE kostengünstig in der Anschaffung. Die komfortable, moderne aber kostenintensive beschleunigte Lösemittelextraktion kann alternativ eingesetzt werden, ohne dass vom Anwender der Beweis der Gleichwertigkeit der Extraktionsausbeute erbracht werden muss. Die einzusetzenden Clean-up-Verfahren basieren auf der Säulenchromatographie mit unterschiedlichen Sorbensmaterialien. Zur Abtrennung hochmolekularer Huminstoffe ist in beiden Normen die Gelpermeationschromatographie anwendbar. Die PCB-Norm enthält darüber hinaus noch 7 zusätzliche Clean-up-Verfahren, die insbesondere der Abtrennung von Schwefel und Ölmatrix dienen. Beide Normen gestatten zwei Möglichkeiten der Quantifizierung - HPLC und GC-MS bzw. GC-ECD und GC-MS. Mithilfe der Kopplung eines Gaschromatographen mit einem massenselektiven Detektor lassen sich beide Analytgruppen auf identischen schwach-polaren GC-Säulen trennen und detektieren. Die jeweiligen Alternativverfahren HPLC für die PAK-Analytik und GC-ECD für die PCB-Analytik stellen in beiden Fällen eine kostengünstigere bewährte Analysenvariante dar.

Bei Einsatz der GC-Methoden ist in jedem Fall mit einem internen Standardgemisch zu arbeiten, um sowohl Verluste bei der Probenvorbereitung als auch Analytdiskriminierungen während der Messung auszugleichen. Aufgrund der Robustheit der HPLC-Methode kann für die reine Messung auf einen internen Standard verzichtet werden, allerdings sollte eine PAK-ähnliche Substanz (z.B. 6-

Methylchrysen) zur Berücksichtigung von Verlusten während der Probenvorbereitung ebenfalls zugesetzt werden.

Die Struktur der Norm für Dioxine, Furane, dl-PCB (CEN/TS 16190, Stand Februar 2012) [13] unterscheidet sich durch unterschiedliche Autorenschaft etwas von den Normen für PAK und PCB, da zum Beispiel die genaue Beschreibung der Aufreinigung der Extrakte im informativen Anhang enthalten ist. Nach Diskussion im Beirat des Teilprojektes „Organische Parameter“ wird eingeschätzt, dass dies wegen der Verwendung der Isotopenverdünnung auch so belassen werden kann. Mit Hilfe der Isotopenverdünnung werden Verluste, die möglicherweise während Extraktion und Aufreinigung entstehen, kompensiert. Zusätzlich werden noch Wiederfindungsstandards direkt vor der Konzentrationsbestimmung mit HR GC-MS zugegeben. Die Verwendung der Analysenmethode GC-MS/MS anstelle von HR GC-MS kann auf Grund der Ergebnisse aus diesem Ringversuch nicht zur Aufnahme in die Norm empfohlen werden. Für die Kalibrierlösung der dl-PCB sollten auch andere Lösungsmittel als Heptan erlaubt werden, da kommerzielle Standards auch in anderen Lösungsmitteln erhältlich sind. Die Korrektur der Faktoren für die Berechnung der TEQ muss vorgenommen werden.

In der CEN/TS 16190 ist bisher nicht festgelegt, dass sich die ermittelten Analytgehalte auf das Trockengewicht der Proben zu beziehen sind. Um die Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Proben und Messlaboratorien zu erhöhen, wäre es sinnvoll, dies zu ändern.

4 Schlussfolgerungen und Stand des Transfers der Ergebnisse in die Normungsarbeit

Im Auftrag des Umweltbundesamtes wurde das Forschungsvorhaben zur Validierung von Analysenverfahren, die im Rahmen des EU-Projektes HORIZONTAL entwickelt, jedoch nicht validiert wurden. bearbeitet. Bei den Analysenverfahren handelte es sich um die Bestimmung von umweltrelevanten Elementen und einigen wichtigen organischen Parametern (PAK, PCB, Dioxine, Furane und dl-PCB) in den Matrices Klärschlamm, behandelter Bioabfall und kontaminierter Boden. Die anorganischen und organischen Parameter wurden nacheinander in zwei Teilprojekten behandelt.

Es konnte jeweils eine ausreichende Anzahl von Laboratorien gewonnen werden, die an den Ringversuchen teilnahmen. Den Teilnehmern wurden die notwendigen Vorgaben über die Durchführung der Ringversuche und die zugrunde liegenden Verfahrensvorschriften mitgeteilt.

Es konnten geeignete Klärschlamm-, Kompost- und Bodenproben beschafft bzw. präpariert werden. Diese wurden den Anforderungen entsprechend homogenisiert, konfektioniert und an die Teilnehmer versendet. Als analytische Qualitätssicherungsmaßnahme wurden den Teilnehmern zusätzlich Kontrollproben (Referenzlösungen) übergeben.

Die Analysenergebnisse waren in vorgegebenen Datenmasken zu übermitteln. Die Ringversuchsergebnisse wurden mit Hilfe der Software ProLab [23] entsprechend DIN ISO 5725-2 [22] ausgewertet. Nach der Eliminierung von Ausreißern stand jeweils eine ausreichende Anzahl valider Datensätze zur Verfügung.

Die Ergebnisse wurden dem Auftraggeber und den zuständigen CEN-Normungsgremien vorgestellt und dort diskutiert. Die ermittelten Verfahrenskenndaten wurden als geeignet angesehen, die entsprechenden Normen zu validieren und die weiteren Schritte zur Implementierung der Daten in die Normen eingeleitet. Über die überarbeiteten Normenentwürfe CEN/TS 16170, CEN/TS 16171, CEN/TS 16172 für den Teil Anorganische Parameter wurde von Mai bis September 2014 abgestimmt. Wenn die Abstimmungsergebnisse bekannt gegeben werden und positiv ausfallen, ist mit einer Veröffentlichung der vollständigen Normen im Frühjahr 2015 zu rechnen. Vom CEN/TC 400 wurde des Weiteren beschlossen, den Status der Technischen Spezifikation CEN/TS 16172 “Sludge, treated

biowaste and soil – Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS)“ zunächst bis zur turnusmäßigen systematischen Überprüfung 2016 beizubehalten und erst danach über die Zurückziehung zu entscheiden.

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

5 Quellenverzeichnis

[1] ECN, website of HORIZONTAL project (last update: July 14, 2006), http://horizontal.ecn.nl/

[2] Gawlik, B.M., van der Sloot, H.A., Ulberth, F., Nortcliff, S., Simonart, T., Cooper, B., Leschber, R., Andersen K. und Wichman, K. (2004): On the development of horizontal CEN standards supporting the implementation of EU Directives on Sludge, Soil and Biowaste – Project HORIZONTAL. Trends in Analytical Chemistry 23, 686 - 703

[3] European Commission (2003), Mandate M/330

[4] DIN EN 16173: 2012-11, Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden - Aufschluss von mit Salpetersäure löslichen Anteilen von Elementen, Deutsches Institut für Normung

[5] DIN EN 16174: 2012-11, Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden - Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen, Deutsches Institut für Normung

[6] CEN/TS 16170: 2013-02, Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), Comité Européen de Normalisation

[7] CEN/TS 16171: 2013-03, Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), Comité Européen de Normalisation

[8] CEN/TS 16172: 2013-04, Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS), Comité Européen de Normalisation

[9] CEN/TS 16175-1: 2012-11, Sludge, treated biowaste and soil - Determination of mercury - Part 1: Cold-vapour atomic absorption spectrometry (CV-AAS), Comité Européen de Normalisation

[10] CEN/TS 16175-2: 2012-11, Sludge, treated biowaste and soil - Determination of mercury - Part 2: Cold-vapour atomic fluorescence spectrometry (CV-AFS), Comité Européen de Normalisation

[11] FprCEN/TS 16181: 2012-03, Sludge, treated biowaste and soil — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC), Comité Européen de Normalisation, CEN TC 400

[12] EN 16167: 2012-08, Sludge, treated biowaste and soil — Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD), Comité Européen de Normalisation, CEN TC 400

[13] CEN/TS 16190: 2011-12, Sludge, treated biowaste and soil — Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS), Comité Européen de Normalisation, CEN TC 400

[14] DIN ISO 11047: 2003-05, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink: Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren

[15] DIN ISO 20279: 2006-01, Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Thallium und Bestimmung durch elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie, Deutsches Institut für Normung

[16] DIN ISO 20280: 2010-05, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen in Königswasser-Bodenextrakten mittels elektrothermischer oder Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie, Deutsches Institut für Normung

[17] van der Veen, A.M.H. und Nater, D.A.G. (1993): Sample preparation from bulk samples: an overview. Fuel Processing Technology 36, 1-7

[18] DIN EN 15934: 2012-11, Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall - Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts, Deutsches Institut für Normung

[19] DIN ISO 10694: 1995-03, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung, Deutsches Institut für Normung

[20] DIN ISO 13528: 2009-01, Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche, Deutsches Institut für Normung

[21] International Standardizaion Organisation (2006): ISO Guide 35: Reference materials – General and statistical principles for certification

[22] DIN ISO 5725-2: 2002-12, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)

[23] QuoData (2011), PROLab™ Plus, Software for PT programs and collaborative studies, Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH, Dresden

[24] DIN EN ISO 17852: 2008-04, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber - Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie, Deutsches Institut für Normung

[25] Albert, R. und W.A, H. (1997): Heuristic Derivation of the Horwitz Curve. Analytical Chemistry 69, 789 - 790

[26] Horwitz, W. (1982): Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs. Analytical Chemistry 54, 67A - 76A

[27] Linsinger, T.P.J. und Josephs, R.D. (2006): Limitations of the application of the Horwitz equation. Trends in Analytical Chemistry 25, 1125 - 1130

[28] Thompson, M. (2007): Limitations of the application of the Horwitz equation - A rebuttal. Trends in Analytical Chemistry 26, 659 - 661

[29] Thompson, M. (2004): The amazing Horwitz function. AMC Technical Brief No. 17

[30] VDLUFA (2007): Positionspapier des VDLUFA zur Planung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen zur Methodenentwicklung

[31] Horwitz, W. und Albert, R. (2006): The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. Journal of AOAC International 89, 1095 - 1109

[32] DIN 19747: 2009-07, Untersuchung von Feststoffen - Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen, Deutsches Institut für Normung

[33] Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME, RefeSol, http://www.refesol.de/

[34] ASTM E826-14: 2014, Standard Practice for Testing Homogeneity of a Metal Lot or Batch in Solid Form by Spark Atomic Emission Spectrometry, American Society for Testing and Materials

[35] DIN 53803-1: 1991-03, Probenahme; Statistische Grundlagen der Probenahme bei einfacher Aufteilung, Deutsches Institut für Normung

[36] Nestler, A. (2008): Bestimmung der Messunsicherheit für die Verfahren und Methoden zur Bodenanalytik des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Freie Universität Berlin, FB Geowissenschaften, Dissertation, http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000003519

[37] DIN EN ISO 22892: 2011-09, Bodenbeschaffenheit - Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie Deutsches Institut für Normung

6 Anhänge

Anhang 1: Tabellarische und graphische Darstellungen der von den beteiligten Laboratorien übermittelten Ringversuchsergebnisse - Anorganische Parameter (Anhang zum „Report to Participants“. in Englisch; separates Dokument)

Anhang 2: Tabellarische und graphische Darstellungen der von den beteiligten Laboratorien übermittelten Ringversuchsergebnisse - Organische Parameter (in Englisch; separates Dokument)