

Dr. rer. nat. Tin Win
Rosmarie Schmieder
Dr. rer. nat. Ulla Erhardt
Katja Kaminski
Dr. rer. nat. Wolfgang Walther
Prof. Dr. rer. nat. Irene Nehls

**Bericht zur Durchführung des
Ringversuches zur Validierung der
Benzolanalytik im Spurenbereich**

im Auftrag des ständigen Ausschusses Altlasten (ALA)
der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO)

Impressum

Forschungsbericht 275:

Bericht zur Durchführung des Ringversuches zur Validierung der Benzolanalytik im Spurenbereich

im Auftrag des ständigen Ausschusses Altlasten (ALA)
der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO)

2006

Herausgeber:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2006 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Verlag und Vertrieb:

Wirtschaftsverlag NW

Verlag für neue Wissenschaft GmbH

27568 Bremerhaven

Telefon: +49 471 94544-0

Telefax: +49 471 94544-77/-88

Umschlag: Lutz Mittenzwei

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.67

ISSN 0938-5533

ISBN 3-86509-462-7

Zusammenfassung

Im Auftrag des Altlastenausschusses (ALA) der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Boden (LABO) wurde ein Validierungsringversuch für die Bestimmung von leichtflüchtigen monoaromatischen Verbindungen mit Hinweisen auf existierende Prüfwerte, wie BTEX in Boden, im Spurenbereich durchgeführt. 3 Bodenproben mit unterschiedlichen Kontaminationsniveaus der BTEX-Verbindungen, überschichtet mit Methanol, eine Bodenprobe dotiert mit Ottokraftstoff, Superbleifrei, eine BTEX-Standardlösung unbekannter Konzentration, sowie eine BTEX-Standardlösung mit zertifizierten Gehaltsangaben wurden an 21 ausgewählte Teilnehmer verschickt, die überwiegend mit GC-MS analysiert haben.

Die Ergebnisse und die Verfahrenskennndaten zeigen, dass die Mehrzahl der Laboratorien mit den angewandten Analysetechniken in der Lage ist, in dem vorgegebenen Kontaminationsbereich empfindlich genug, vergleichbar und richtig messen zu können. GC-FID erweist sich nicht empfindlich und spezifisch genug in dem unteren Spurenbereich, deshalb war schon in dem Aufruf zum Ringversuch auf die Anwendung der GC-MS-Messtechnik verwiesen worden.

Abstract

By the commission of the permanent working group of contaminated soil (Altlastenausschuss) of the Federal /States Cooperation for soil protection(Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) an interlaboratory comparison for the validation of the analytical method for the determination of volatile monoaromatic compounds(BTEX) at trace levels was carried out. This intercomparison was needed to extend the range of application to lower contamination levels in soil, especially in order to cover the low trigger value of benzene of 0.1 mg/kg soil. 3 soil sample materials spiked with different contamination levels of BTEX compounds, 1 soil sample spiked with lead free gasoline Super, 1 BTEX standard solution of unknown concentrations and a BTEX standard solution with certified concentrations were sent to 21 laboratories. Most of the laboratories applied GC-MS with head space and purge and trap injection techniques.

The results submitted by the laboratories and the performance characteristic data achieved from the intercomparison showed that most of the laboratories using GC-MS were able to analyse comparable and reliable BTEX in soil in the investigated low contamination level. GC-FID was shown to be not sensitive and selective enough for this kind of measurement.

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Ziel und Durchführung des Ringversuches	7
2.1	Aufruf zur Ringversuchsteilnahme	7
2.2	Herstellung der Proben	8
2.3	Probenversand	8
2.4	Homogenität und Stabilität	12
3	Auswertung der Ergebnisse	13
4	Zusammenfassung	18
Anlagen		
Anlage 1	Aufruf zum Ringversuch BTEX-2005	19
Anlage 2	Probenbegleitblätter	21
Anlage 3	Ergebnistabellen	23
Anlage 4	ISO 22155 2005 (E)	27
Anlage 5	Auswertung – Graphiken	49
Anlage 6	Auswertung – Z-Score	79
Anlage 7	Auszug: 10. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes	85
Anlage 8	Begleitbrief zum Ergebnisversand	86

1 Einleitung

Im Rahmen eines BMBF-Forschungsvorhabens zur Entwicklung und Validierung eines standardisierten Analyseverfahrens für die Bestimmung von LHKW, leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen, und BTEX, monoaromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole u. ä., die in der Benzinfraktion der Erdölraffinerie vorkommen), in Boden wurde im Juni 2002 ein Validierungsringversuch von der BAM durchgeführt. Die aus dem Ringversuch gewonnenen Verfahrenskennndaten sind in die internationale Norm ISO 22155:2005 "Soil quality – Gas chromatographic determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers – Static headspace method" eingeflossen. Der untere Anwendungsbereich des Verfahrens liegt für Benzol bei 1 mg/kg. Der ständige Ausschuss Altlasten (ALA) der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) gibt in „Bewertungsgrundlagen in Altlasten“, Stand 09.09.2004, einen vorläufigen orientierenden Hinweis auf einen Prüfwert von 0,1 mg/kg TM für Benzol, für Toluol 10 mg/kg, Ethylbenzol 3 mg/kg und für Xylole 10 mg/kg.

Die Anwendbarkeit des Bestimmungsverfahrens, nach Überschichtung der Probe mit Lösungsmittel im Feld und gemäß ISO 22155-Extraktion mit Methanol und Headspace-GC-FID, wurde für den unteren Kontaminationsbereich von Benzol noch nicht geprüft, 0,25 mg/kg entspricht der Bestimmungsgrenze, die in der BAM gemessen wurde. Um den Bereich des Prüfwertes zuverlässig überwachen zu können, benötigt man Methoden, die eine

Bestimmungsgrenze um 0,05 mg/kg und tiefer vorweisen können, was bis jetzt diesbezüglich noch nicht untersucht wurde. In dem von der BAM veranstalteten Ringversuch hat sich gezeigt, dass schon mehrere Teilnehmer (4 von 14) zur Detektion von BTEX die Massenspektrometer (MS) statt den unspezifischen Flammenionisationsdetektor (FID) einsetzen. Massenspektrometer sind inzwischen auch in Routinelaboratorien vorhanden, sie sind weitaus spezifischer, d. h. quantitative Analyse sowie eindeutige Zuordnung (Identifizierung) der Stoffe können in einem Analysenlauf gemacht werden. Sie sind auch zumindest bezüglich der BTEX Analyse viel empfindlicher und spezifischer. In Hinblick auf die erforderlichen niedrigen Bestimmungsgrenzen sind die instrumentellen Analyseverfahren zu überprüfen, welche überhaupt in der Lage sind, dies zu erreichen. Jedenfalls kommen nur noch Massenspektrometer als Detektoren in Frage, die in Verbindung mit statischer Dampfraumanalyse „GC-Headspace“ oder dynamischer Anreicherungstechnik „GC-Purge and Trap and Thermal Desorption“ betrieben werden. Bis jetzt existieren keine Validierungsdaten in diesem Konzentrationsbereich.

Der ALA der LABO hat auf Antrag des ALA-Ad-hoc-Unterausschuss „Schadstoffbewertung für leichtflüchtige Verbindungen“ (UA) beschlossen, die für die Ableitung eines Prüfwertes im Boden notwendige Validierung einer entsprechenden analytischen Bestimmungsmethode zu fördern.

2 Ziel und Durchführung des Ringversuches

Im Auftrag des ALA der LABO veranstaltete die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) einen Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analyseverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden in niedrigem Konzentrationsbereich (0,04-1,0 mg/kg). Der höhere Bereich, ab 1 mg/kg TM, wurde schon in vorhergehenden Ringversuchen vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie, HLOG, 2001 und von der BAM vom Juni 2002, erfolgreich validiert.

Die Planung des Ringversuches, d.h. die Entscheidung über die Anzahl der Niveaus, der Konzentrationsbereiche für die einzelnen BTEX, die Anzahl und Auswahl der Teilnehmer sowie das Anschreiben für den Aufruf zur Ringversuchsteilnahme und die einzelnen Termine wurden in enger Kooperation mit dem ALA-Ad-hoc-Unterausschuss „Schadstoffbewertung für leichtflüchtige Verbindungen“ durchgeführt.

2.1 Aufruf zur Ringversuchsteilnahme

Der Aufruf zum Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analyseverfahrens für die Bestimmung von BTEX (in niedrigem Kontaminationsbereich 0,04-1,0 mg/kg) in Boden, [Anlage 1], enthielt u. a. folgende Informationen:

Bei dem Probenmaterial handelt es sich um einen homogenisierten, luftgetrockneten Ackerboden der Korngröße 0,250 bis 0,500 mm. Die Bestimmung des Gehaltes an BTEX soll mittels der Methode der Headspace Gaschromatographie nach dem Normentwurf ISO DIS 22155 oder dem HLOG Verfahren:

Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 4 „Bestimmung von BTEX/LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich“ (www.hlog.de/altlasten/altlastenanalytik) mit massenspektrometrischer Detektion erfolgen.

Jeder Teilnehmer erhält einzeln dotierte Proben.

- 1) Proben A, B und C in Schraubflaschen:
6 Proben: ca.18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung + 20 ml Methanol, je zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau
- 2) Probe D, „trocken, ohne Überschichtung mit Methanol“ in ASE-Vials:
2 Proben: ca.18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung, zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau. Die Überschichtung der vorgekühlten „trockenen“ Proben, durch das Septum sollte sofort nach Erhalt mit gekühltem Methanol erfolgen.

Die mit Methanol überschichteten Proben werden dann wie folgt behandelt:

- 30 Minuten auf dem Horizontalschüttler extrahieren
 - absetzen lassen, Phasentrennung abwarten
 - ein Aliquot (z. B. 10- bis 100 -µl) des Extraktes entnehmen zu 5-10 ml Wasser, blindwertfrei, in ein gut verschließbares Gefäß (für Purge und Trap) oder ein Head space Vial geben und mit internen Standards (vorzugsweise deuterierte BTEX-Aromaten) versetzen
 - Gaschromatographische Analyse des Wassers mittels Headspace-GC-MS oder Purge and Trap und Thermo-desorption-GC-MS .
- 3) Eine BTEX-Gemisch-Standardlösung unbekannter Konzentration für die Analytische Qualitätskontrolle
- 4) Eine BTEX-Gemisch Stammlösung bekannter Konzentration für die Herstellung der Kalibrierstandards

2.2 Herstellung der Proben

Der luftgetrocknete, homogene Ackerboden der Korngröße 0,250 bis 0,500 mm wurde einzeln mit dem BTEX-Gemisch in Methanol in drei Konzentrationsniveaus gravimetrisch dotiert.

Der Ackerboden stammt vom Standort Malchow-Margaretenhöhe, Berlin Hohenschönhausen.

Gesamtkohlenstoff (TC):	0,39 %
Anorganischer Kohlenstoff (TIC):	0,00 %
Organischer Kohlenstoff (TOC):	0,39 %
Bestimmung des pH-Wertes bei Raumtemperatur	(23,8 °C):
pH in Wasser:	5,03
pH in CaCl ₂ :	4,14
pH in KCl:	4,05

Dieser Boden wurde ausgewählt, weil er keine BTEX-Untergrundbelastung aufweist und in dem Ringversuch zum BMBF-Forschungsvorhaben zur Validierung der ISO 22155 erfolgreich eingesetzt wurde.

Die Dotierlösung für die Proben A, B, C und D und die Lösung für die Probe E enthielten die Komponenten:

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-Xylol, o-Xylol

Die Referenzprobe F enthielt die Komponenten:

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p-Xylol, o-Xylol

Aus der Erfahrung von Vorversuchen wurde nachfolgende Vorgehensweise eingehalten.

1. Proben A, B und C in 50-ml-Weithals-Verpackungsgläsern mit DIN-Gewinde, Schraub-Verschlusskappe und PTFE-Einlage, Fa. Burdich: ca. 18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 20 ml gekühltes Methanol + 500 µl gekühlte methanolische Dotierlösung. Konzentrationsbereiche: Proben A: 0,04 bis 0,10 mg/kg; Proben B: 0,10 bis 0,20 mg/kg, Proben C: 0,20 bis 0,50 mg/kg

2. Proben D „trocken“ in ASE-Vials (60-ml-Probenflaschen mit Schraubkappe und Septum Fa. Dionex): ca. 18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 500 µl gekühlte Dotierlösung (Benzin* in Methanol) Konzentrationsbereich: 0,1 bis 5,0 mg/kg (BTEX aus Benzin)
3. Proben E in Kapillarflaschen (1,5-ml-Certan-Kapillarflaschen, Fa. Promochem): gekühlte methanolische BTEX-Standardlösung im Konzentrationsbereich 10 bis 100 ng/ml, Abfüllung mit einer 1-ml-Mikroliterspritze
4. Proben F in Kapillarflaschen (1,5-ml-Certan-Kapillarflaschen, Fa. Promochem) Herstellung einer Verdünnung, gravimetrisch, aus dem CRM: KRIS CRM No.: 109-01-002 Konzentrationsbereich: 0,9 bis 4,6 µg/ml, die genauen Angaben erhielt jeder Teilnehmer mit den Proben, da die F-Proben zur Qualitätssicherung bzw. zur Herstellung von Kalibrierlösungen gedacht waren.

Für die Dotierung der 240 Bodenproben (inklusive Rückstellproben für Homogenität und Stabilität) und die Abfüllung der flüssigen Proben benötigte eine Mitarbeiterin 5 Arbeitstage. Zuletzt wurden die D-Proben dotiert, da diese ohne Überschichtung mit Methanol nur 2 Tage mit vertretbarem Verlust gelagert werden können. Die gut verschraubten Flaschen konnten bis zum Versandtag bei Raumtemperatur gelagert werden.

2.3 Probenversand

Nach Absprache mit dem ALA-Ad-hoc-Unterausschuss „Schadstoffbewertung für leichtflüchtige Verbindungen“ wurden 19 Teilnehmer aus den eingegangenen Zusagen ausgewählt, 18 deutsche Laboratorien und 1 finnische Laboratorium, zusätzlich 2 BAM-Laboratorien (*Tabelle 1*). Ein Teilnehmer erbat die doppelte Probenanzahl, um mit dynamischer Headspace GC-MS-Quadrupol und -Iontrap messen zu können.

Die in Blasenfolie verpackten Probeflaschen gingen per Paketdienst am 20. April 2005 an die Ringversuchsteilnehmer, wo sie in der Regel am nächsten Tag eintrafen. Sofort am Eingangstag sollte der Eingang per E-Mail bestätigt, die Bruttogewichte der Probeflaschen kontrolliert und in die vorbereiteten Tabellen eingetragen werden, um eventuelle Verluste ausschließen zu können.

Von den Proben A, B, C und D erhielt jeder Teilnehmer je zwei Proben des gleichen Niveaus, je Probe sollten 2 Einzelwerte in die Ergebnistabellen eingetragen werden. Von den Proben E und F gingen je nur eine Probe an die Laboratorien, auch von diesen Proben waren je zwei Einzelwerte gefragt.

Die D-Proben sollten sofort am Liefertag nach Kühlung mit gekühltem Methanol überschichtet werden. Alle Teilnehmer erhielten mit den Proben einen Probenbegleitschein [Anlage 2] mit den erforderlichen Hinweisen und per E-Mail die vorbereiteten Ergebnistabellen [Anlage 3] und die aktuelle ISO-DIS 22155:11-2004 [Anlage 4]. Die angewendeten Quantifizierungsmethoden der Teilnehmer zeigt die *Tabelle 2*.

* Ottokraftstoff, Super, bleifrei, siehe auch [Anlage 7]

Tabelle 1

Liste der Teilnehmer am Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden

Labor	Adresse	Ansprechpartner
AGIB-Laboratories GmbH	Köpenicker Straße 59 24111 Kiel	Wolfgang Richter-Koesling
AGROLAB Labor GmbH	Kirchstraße 2 85416 Oberhummel	Dr. Alexander Ruderisch
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)	Richard-Willstätter-Straße 11 12489 Berlin	Rosmarie Schmieder Katja Kaminski
CAL Chemisch-Analytisches Laboratorium	Röntgenstraße 82 64291 Darmstadt	Dr. Hempe
C.A.U. Gesellschaft für Consulting und Analytik im Umweltbereich mbH	Daimlerstraße 23 63303 Dreieich	Dr. H. Knoblauch
Chemisches Untersuchungslabor Dr. Lörcher	Martin-Luther-Straße 26 71636 Ludwigsburg	Angelika Eckstein
CLL Chemisches Laboratorium Lübeck GmbH	Hochofenstraße 23-25 23569 Lübeck	Dr. Klemens Stein
Dr. Kaiser & Dr. Woldmann GmbH	Stresemannstraße 313a 22761 Hamburg Wiedehopfstraße 30 45892 Gelsenkirchen	Andreas Kwasniok Hans-Georg Ostrop
Dr. Weßling Laboratorien GmbH, Labor Darmstadt	Spreestraße 1 64295 Darmstadt	Dr. Ing. Dennis Braks
Finish Environment Institute Laboratory	Hakuninmaantie 4-6 F-00430 Helsinki Finland	Pirjo Sainio
Institut Prof. Dr. Jäger	Ernst-Simon-Straße 2-4 72072 Tübingen	Frau Dipl.Arg.-Ing. B. Wehinger-Roth
Institut für Hygiene und Umwelt -Umweltuntersuchungen-	Marckmannstraße 129b 20539 Hamburg	Dr. Georg Giese
Laboratorien Dr. Döring GmbH	Haferwende 12 28357 Bremen	Dr. Ralf Rohlfing
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt FB 13R	Reilstraße 74 06114 Halle	Birgit Janiszewski
Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung Ref. 2.7- Analytik	Stilleweg 2 30655 Hannover	Dr. Andreas Larm
OBERMEYER PLANEN + BERATEN Labor für Umwelt- und Spurenanalytik	Hansastraße 40 80686 München	Patrick Keck
Technische Universität Hamburg Harburg Zentrallabor Chemische Analytik	Eißendorfer Straße 38 21073 Hamburg	Dipl.-Ing. Joachim Kunze
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Abt. Umweltanalytik Organische Analytik Ref. 72	Prüssingstraße 25 07745 Jena	Uwe Münch
TÜV Industrie Service GmbH	Ridlerstraße 65 80339 München	Werner Lindenmüller

Tabelle 2
Quantifizierungsmethoden der Ringversuchsteilnehmer

L-Code	Detektionsmethode	Säule (n)	Temperaturprogramm	Kalibrierung	Extraktmenge/ml Wasser	Bestimmungsgrenze
L01	GC-MS-SIM; SCAN; stat. Headspace	DB-5 60m x 0,32mm x 1,0µm	50° C (8min); 20° C/min auf 200° C (6min) 30° C/min auf 250° C (5min)	extern	1000 µl in 9 ml E: 600µl, F: 100µl bzw. 200µl	2,5 µg/l aus 10 Pkt.-Kal. 0,025 mg/kg*
L02	GC-MS; Headspace	HP-5ms 30m x 0,25mm x 0,25µm	35° C (3min); 15° C/min auf 130° C, 100° C/min auf 250° C (1min)	intern	50 µl in 10 ml	Benzol: 0,02mg/kg sonst 0,01mg/kg
L03	GC-MS 36-180 m/z Headspace	CP SIL 5CB 25m x 0,15mm x 2µm	40° C (1min); 15° C/min auf 200° C, (4,33min)	intern	500µl in 10ml	0,05mg/kg statistischer Test
L04	GC-MS-SIM Headspace	DB-5ms 30m x 0,25mm x 0,25µm	50° C (2min); 3° C/min auf 100° C, 70° C/min auf 130° C	intern	100µl in 10ml	0,20µg/l nach DIN 32645 0,02 mg/kg*
L05	GC-MS	DB-5 25m x 0,2mm x 0,2µm	50° C (2min); 15° C/min auf 120° C	intern	100µl in 10ml	Keine Angaben
L06	GC-MS Headspace	PE-2 50m x 0,32mm x 2µm	50° C (2min); 7° C/min auf 120° C, 10° C/min auf 250° C (10min)	intern	100µl in 10ml	40µg/kg, kleinster Standard 0,04 mg/kg *
L07	GC-MS Headspace	DB-5 60m x 0,25mm x 0,25µm	45° C (8min); 4,5° C/min auf 100° C	intern	50 µl in 10ml	0,1 µg/l 0,02 mg/kg *
L08	GC-MS Headspace	DB-624 30m x 0,25mm x 1,4µm	40° C (5min); 10° C/min auf 240° C (5min)	intern	100µl in 10ml	Benzol:0,6µg/l Toluol:0,8µg/l Ebenzol:1,7µg/l Xylol:0,8-0,9µg/l, DIN 32645 0,06 mg/kg*
L09	GC-MS Headspace	RTX-Volatiles 60m x 0,32mm x 1,5µm	40° C (10min); 3° C/min auf 140° C, 10° C/min auf 195° C (15min)	extern	100µl in 10ml	Konzentration, deren Fläche dem 10-fachen Signal/Rausch-Verhältnis entspricht
L10	GC-MS Purge & Trap	Restek RTX502.2 40m x 0,18mm x 1,0µm	42° C (4min); 6° C/min auf 150° C, 8° C/min auf 220° C (4min)	intern	100µl in 10ml	0,04 mg/kg, 9-fache SD des untersten Kalibrierpunktes
L11	GC-MS Headspace	DB-VRX 60m x 0,32mm x 1,8µm	40° C (5min); 5° C/min auf 150° C, 10° C/min auf 220° C (5min)	extern; intern zur Berech.d. Wiederf.	100µl in 8ml, F: 20µl in 8ml	0,04 mg/kg, aus Kalibration
L12	GC-MS Headspace	HP-19091R-306-VOC 60m x 0,2mm x 1,1µm	70° C (1min); 8° C/min auf 160° C (2min), 40° C/min auf 250° C (3min)	intern	50µl in 10ml	0,01 bis 0,06 mg/kg (Signal/Rausch-Verhältnis)
L13	GC-FID Headspace	DB-624 30m x 0,32mm, 1,8µm	65° C, 5° C/min auf 85° C, 5° C/min auf 100° C, 20° C/min auf 160° C (3min)	extern	100µl bzw, 200µl in 10ml	Signal/Rausch-verhältnis für BG=5:1

L-Code	Detektionsmethode	Säule (n)	Temperaturprogramm	Kalibrierung	Extraktmenge/ml Wasser	Bestimmungsgrenze
L14	GC-MS, SIM Headspace	RTX Volatiles 30m x 0,25mm x 1,0µm	40 ⁰ C (3min); 15 ⁰ C/min auf 65 ⁰ C, 20 ⁰ C/min auf 132 ⁰ C (4min), 25 ⁰ C/min auf 257 ⁰ C	extern, 20 bis 100µg/l	100µl in 10ml	0,5µg/l, DIN 32645 0,05 mg/kg*
L15	GC-MS Headspace	ZB-5MS 30m x 0,25mm x 0,25µm	40 ⁰ C (4min); 10 ⁰ C/min auf 100 ⁰ C, 20 ⁰ C/min auf 180 ⁰ C (1min)	intern	D, F: 100µl in 10ml A,B,C,E: 200µl in 10ml	0,04mg/kg nach DIN 32645
L16	GC-MS SCAN Purge & Trap	VF-Xms 30m x 0,25mm + CP-7412 30m x 0,25mm	40 ⁰ C (3min); 5 ⁰ C/min auf 120 ⁰ C, 10 ⁰ C/min auf 200 ⁰ C (8min)	extern	100µl in 10ml	0,205µg/l in Messlsg. nach DIN 32645 0,02 mg/kg*
L17	GC-MS Headspace	Machery Nagel delta 6 60m x 0,32mm x 1,0µm	50 ⁰ C, 10 ⁰ C/min auf 280 ⁰ C	intern	100µl in 10ml	0,1µg/l, Mehrpunkt- eichung im Konzentra- tionsniveau 0,1 bis 1,0µg/l 0,01 mg/kg*
L18H	GC-MS Headspace	RTX- VMS,Restek 30m x 0,25mm x 1,4µm	35 ⁰ C (2min); 14 ⁰ C/min auf 90 ⁰ C (5min), 12 ⁰ C/min auf 190 ⁰ C(1min), 40 ⁰ C/min auf 225 ⁰ C (5min)	intern	100µl in 10ml	Keine Angaben
L18P	GC-MS Purge & Trap	RTX- VMS,Restek 30m x 0,25mm x 1,4µm	35 ⁰ C (2min); 14 ⁰ C/min auf 90 ⁰ C (5min), 12 ⁰ C/min auf 190 ⁰ C (1min), 40 ⁰ C/min auf 225 ⁰ C (5min)	intern	100µl in 10ml	Keine Angaben
L19	GC-MS Purge & Trap	Restek-VMS 60m x 0,25mm x 1,4µm	60 ⁰ C (2min); 12 ⁰ C/min auf 180 ⁰ C, 45 ⁰ C/min auf 225 ⁰ C (6min)	intern	100µl in 10ml	0,04mg/kg, 9- fache SD des untersten Kalibrierpunktes
L20	GC-MS Headspace	DB VRX 60m x 0,25mm x 1,4µm	40 ⁰ C (15min); 8 ⁰ C/min auf 175 ⁰ C, 35 ⁰ C/min auf 220 ⁰ C	intern	10 bzw. 50µl in 5ml	0,01mg/kg ½-Rauschen x 9
L21	GC-MS Purge & Trap	DB-624 30m x 0,32mm x 1,8µm	35 ⁰ C (15min); 10 ⁰ C/min auf 220 ⁰ C (10min)	intern	A,B,E: 50µl in 5ml; C: 25µl in 5ml; D: 15µl in 5ml	A,B,C,D: 0,02-0,03mg/kg E: 0,01-0,02 µg/ml, aus der Peakhöhe des untersten Kalibrierpunktes im Verhältnis zur 9-fachen SD des Rauschens, Benzol wegen Blindwert Faktor 2 höher

* Angaben von der BAM ergänzt

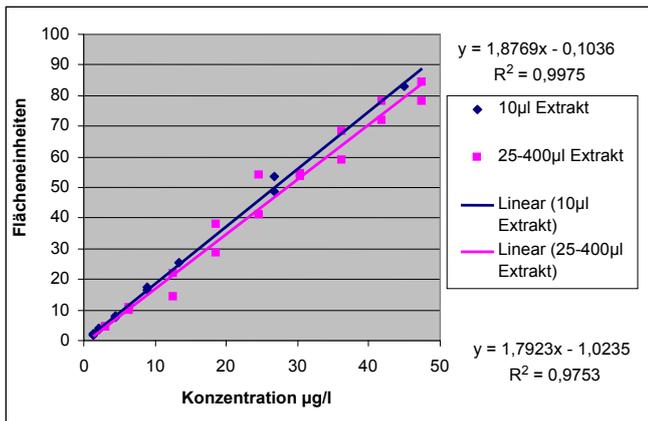


Abb. 1 Benzolkonzentrationsbestimmung mit unterschiedlichen Extraktvolumina für die Zugabe in das Prüfgefäß zur Messung mittels Headspace bzw. Purge & Trap

Die Angaben zur Bestimmungsgrenze sind zwar durch die Anwendung verschiedener Methoden sehr unterschiedlich, da aber das Extraktvolumen nach oben erhöht werden kann, ohne sich störend auf die Messung auszuwirken, sind auch die niedrigen Konzentrationen mit hoher Zuverlässigkeit bestimmbar (Abb. 1). Es gibt keine signifikanten Abweichungen der Ergebnisse mittels Purge & Trap GC-MS und Headspace GC-MS. Deutliche Probleme treten natürlich beim Einsatz von GC-FID im unteren Konzentrationsbereich und bei der Identifizierung in der Probe D auf, selbst bei der Verwendung der großen Extraktvolumina, das war auch der Grund der Empfehlung der BAM, diese Detektionsmethode in dem Ringversuch nicht einzusetzen.

An diesem Ringversuch nahmen 21 Laboratorien teil, wobei zwei jeweils mit Headspace GC-MS und Purge & Trap GC-MS gemessen haben. Nur ein Labor hat Headspace GC-FID eingesetzt.

2.4 Homogenität und Stabilität

Zeitgleich mit den Ringversuchsteilnehmern fanden in der BAM Homogenitäts- und Stabilitätsmessungen von allen Proben statt. Schon die Ergebnisse des vorangegangenen Ringversuches, LHKW und BTEX in Boden, Juni 2002 zeigte in der Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse, dass die Übersichtung mit Methanol unbedingt notwendig ist, sie erhöht die Wiederfindungen um etwa 20 bis 30 %. Die Auswirkungen sind bei gering kontaminierten Bodenproben

noch etwas größer. Bei gering dotierten Proben, bis 2 mg/kg LHKW bzw. BTEX, mit Methanolüberschichtung erhält man Wiederfindungen für die LHKW zwischen 75 bis 90 % und für die BTEX zwischen 75 bis 100 %. Werden die dotierten Proben nicht mit Methanol überschichtet, gibt es für die LHKW Wiederfindungen nur zwischen 65 bis 75 % und für die BTEX 65 bis 90 %.

Bei hoch dotierten Proben, bis 30 mg/kg BTEX und bis 20 mg/kg LHKW, gibt es für die mit Methanol überschichteten Proben Wiederfindungen für die LHKW zwi-

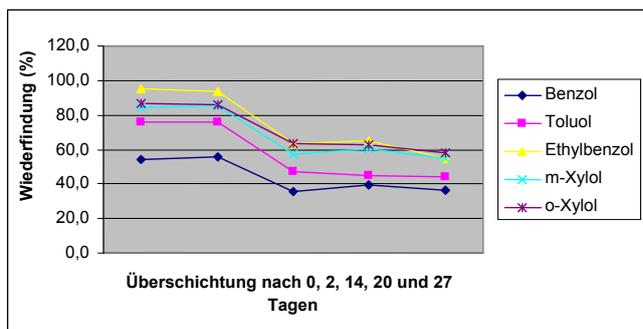


Abb. 2 Graphische Darstellung der Stabilität der D-Proben, dotiert am 19.04.05, Übersichtung mit Methanol am 19.04., 21.04., 03.05., 10.05. und 17.05.05 und Gehaltsbestimmung

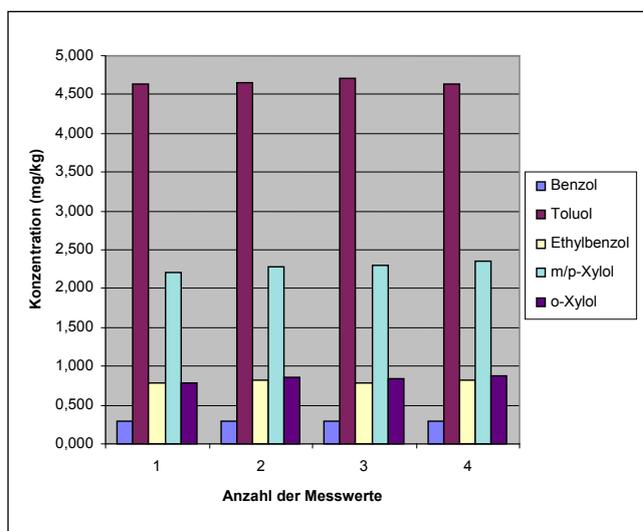


Abb. 3 Homogenität der D-Proben, Herstellung siehe 2.2

Tabelle 3 Stabilität der D-Proben

	Sofortige Übersichtung und Messung	Übersichtung nach 2 Tagen	Übersichtung nach 14 Tagen	Übersichtung nach 20 Tagen	Übersichtung nach 27 Tagen
	WF (%)	WF (%)	WF (%)	WF (%)	WF (%)
Benzol	54,0	55,5	35,4	39,5	36,7
Toluol	75,9	75,5	46,9	44,9	44,0
Ethylbenzol	95,3	93,8	63,2	65,0	55,0
m-Xylol	84,4	85,1	57,1	60,6	54,8
o-Xylol	87,0	85,6	63,5	62,9	58,0

Tabelle 4
Homogenität der D-Proben

	1	2	3	4	MW	sx	sx%	Soll	WF
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g		µg/g	%
Benzol	0,283	0,290	0,288	0,288	0,287	0,003	1,04	0,290	99,1
Toluol	4,634	4,652	4,709	4,630	4,656	0,036	0,78	4,784	97,3
Ethylbenzol	0,781	0,817	0,790	0,818	0,802	0,019	2,35	0,790	101,5
m/p-Xylol	2,217	2,281	2,294	2,358	2,288	0,058	2,53	2,347	97,5
o-Xylol	0,790	0,857	0,836	0,867	0,838	0,034	4,08	0,865	96,8

schen 85 bis 95 % und für die BTEX zwischen 85 bis 95 %. Die Wiederfindungen der nicht mit Methanol überschichteten hoch dotierten Proben liegen für die LHKW zwischen 65 bis 80 % und für die BTEX zwischen 70 bis 80 %.

Die *Tabelle 3* und die *Abb. 2* beinhalten die Untersuchung der Stabilität der mit Benzin dotierten Proben (D-Proben). Sie sollten erst von den Teilnehmern mit Methanol überschichtet werden.

Es bestätigen sich die Erfahrungen des vorherigen Ringversuches. Bei späterer Überschichtung mit Methanol

verringern sich die Wiederfindungen um 20 bis 30 %. Nach 14 Tagen bleibt die Konzentration aber in etwa konstant.

Die *Tabelle 4* fasst die Homogenität der mit Benzin dotierten Proben zusammen (*Abb. 3*). Die Wiederfindung liegt zwischen 97 und 101 %, bezogen auf den Referenzwert.

Die Homogenität der Proben A, B und C entspricht den Ergebnissen unseres Ringversuches im Juni 2002 und liegt ebenfalls zwischen 95 und 103 %.

3 Auswertung der Ergebnisse

Im November 2005 erhielten die Teilnehmer eine gebundene Form der Auswertung des Ringversuches mit Anschreiben [Anlage 8]. Die Einzelauswertung der Parameter erfolgte mittels ProLab2003 der Firma quodata GmbH, Dresden [Anlage 5 und Anlage 6].

Der Auswertemodus nach DIN 38402 A42 beruht wie die ISO 5725 auf klassischer Statistik, setzt also Normalverteilung voraus, mit den entsprechenden Ausreißertests, allerdings mit erhöhtem Signifikanzniveau. Der Unterschied besteht im Wesentlichen in der automatischen Eliminierung von Ausreißern.

Die Laboratorien haben jeweils zwei unabhängig dotierte Proben pro Kontaminationslevel erhalten. Die Ergebnisse der Einzelproben unterscheiden sich nicht signifikant, deshalb wurden sie zusammengefasst.

Dabei werden „vorläufige Ausreißer“ wieder in den Datensatz einbezogen, wenn sie innerhalb des von den Labormittelwerten aufgespannten Intervalls liegen.

Die Tests werden so lange wiederholt, bis kein weiterer Ausreißer ermittelt werden kann. Die A42 führt somit in der Regel eine „schärfere“ Ausreißereliminierung als ISO 5725 durch.

Die Grubbs-Einzel-Ausreißereliminierung nach DIN 38402 A42 erfolgt nicht auf Basis der in den Grafiken angegebenen Toleranzgrenzen. Zur ausführlichen Beschreibung siehe die Seiten 7 bis 9 der Norm, die leider nicht kopiert übermittelt werden kann. Hier nur ein Auszug (Seite 7/8): „Die Eliminierung einzelner laborinterner Ausreißerwerte wird dann rückgängig gemacht, wenn nach Abschluss aller weiterer Ausreißereliminierungsschritte diese Werte zwischen dem kleinsten ausreißerfreien Labormittelwert XMIN

und dem größten ausreißerfreien Labormittelwert XMAX liegen, da sie sich hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit nicht von diesen unterscheiden.“

In den *Tabellen 5 bis 10* und *Tabelle 11* sind alle wichtigen Kenndaten des Ringversuches zusammen gefasst.

An diesem Ringversuch nahmen 21 Laboratorien teil, zwei haben mit Headspace GC-MS und Purge & Trap GC-MS gemessen, nur ein Labor hat Headspace GC-FID eingesetzt.

Insgesamt haben 16 Teilnehmer mit Headspace GC-MS und 4 (L10, L16, L18P, L21) mit Purge & Trap GC-MS gemessen. Die Ergebnisse der dynamischen Headspace GC-MS unterscheiden sich in diesem Ringversuch nicht signifikant von den Ergebnissen der statischen Headspace GC-MS, deshalb wurden sie nicht gesondert ausgewertet.

Das Labor L13, mit Headspace GC-FID gemessen, einer Bestimmungsgrenze von 0,2 mg/kg, hat die Proben A, B und E nicht untersucht. Es hat sich auch gezeigt, dass bei der Probe D durch die unspezifische FID-Detektion ein großer Überbefund an Benzol erhalten wird. In diesem Fall wäre eine Trennung mit einer Säule anderer Polarität, z. B. Carbowax, erfolgreicher.

Die Wiederfindungsraten der gravimetrisch dotierten BTEX-Gehalte (Verhältnis Mittelwerte der Ringversuchsergebnisse/gravimetrischem Wert) lagen über 95 %. Bei den D-Proben, mit Benzin dotiert, die vor dem Versand nicht mit Methanol überschichtet wurden, lag die Wiederfindungsrate bei 80 %. Der Gehalt der BTEX in Benzin wurde vorab durch die quantitative Bestimmung des Benzins ermittelt, siehe *Tabelle 4*.

Tabella 5
Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in den A-Proben

Parameter	L	n _a	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	Vr mg/kg	Vr %	VR mg/kg	VR %	
Benzol	20	1	0,043	0,043	100,00	0,004	9,47	0,009	20,85	
Toluol	20	1	0,063	0,066	104,76	0,005	7,96	0,014	20,51	
Ethylbenzol	21	0	0,072	0,067	93,06	0,005	7,57	0,012	18,35	
m/p-Xylol	20	1	0,057	0,055	96,49	0,005	9,72	0,011	19,64	
o-Xylol	21	0	0,068	0,062	91,18	0,005	7,73	0,012	19,00	
L	Anzahl der Laboratorien			R						Wiederfindung
n _a	Anzahl der Ausreißer Typ B; Typ C			Vr						Wiederholstandardabweichung
x _{ref}	Referenzwert = Einwaagekonzentration			Vr %						Wiederholvariationskoeffizient
x	Gesamtmittelwert			VR						Vergleichsstandardabweichung
				VR%						Vergleichsvariationskoeffizient

Tabella 6
Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in den B-Proben

Parameter	L	n _a	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	Vr mg/kg	Vr %	VR mg/kg	VR %	
Benzol	19	2	0,130	0,123	94,62	0,010	8,07	0,024	19,89	
Toluol	21	0	0,190	0,186	97,89	0,013	7,15	0,034	18,03	
Ethylbenzol	21	0	0,216	0,197	91,20	0,014	7,06	0,036	18,39	
m/p-Xylol	21	0	0,172	0,157	91,28	0,010	6,63	0,026	16,62	
o-Xylol	21	0	0,024	0,184	90,20	0,012	6,63	0,033	17,86	
L	Anzahl der Laboratorien			R						Wiederfindung
n _a	Anzahl der Ausreißer Typ B; Typ C			Vr						Wiederholstandardabweichung
x _{ref}	Referenzwert = Einwaagekonzentration			Vr %						Wiederholvariationskoeffizient
x	Gesamtmittelwert			VR						Vergleichsstandardabweichung
				VR%						Vergleichsvariationskoeffizient

Tabelle 7
Verfahrenskennndaten bei der Analyse von BTEX in den C-Proben

Parameter	L	n _a	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	Vr mg/kg	Vr %	VR mg/kg	VR %
Benzol	22	0	0,260	0,242	93,08	0,022	9,13	0,048	19,69
Toluol	22	0	0,330	0,366	110,91	0,019	5,10	0,057	15,60
Ethylbenzol	22	0	0,432	0,397	91,90	0,020	4,97	0,058	14,61
m/p-Xylol	22	0	0,344	0,312	90,70	0,016	5,06	0,044	14,21
o-Xylol	22	0	0,408	0,370	90,69	0,018	4,74	0,057	15,50
L	Anzahl der Laboratorien			R		Wiederfindung			
n _a	Anzahl der Ausreißer Typ B; Typ C			Vr		Wiederholstandardabweichung			
x _{ref}	Referenzwert = Einwaagekonzentration			Vr %		Wiederholvariationskoeffizient			
x	Gesamtmittelwert			VR		Vergleichsstandardabweichung			
				VR%		Vergleichsvariationskoeffizient			

Tabelle 8
Verfahrenskennndaten bei der Analyse von BTEX in den D-Proben

Parameter	L	n _a	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	Vr mg/kg	Vr %	VR mg/kg	VR %
Benzol	19	1	0,291	0,241	82,82	0,014	5,60	0,059	24,59
Toluol	20	2	4,770	3,655	76,62	0,176	4,82	0,424	11,60
Ethylbenzol	21	1	0,745	0,649	87,11	0,046	7,05	0,106	16,37
m/p-Xylol	21	1	2,239	1,894	84,59	0,088	4,65	0,260	13,75
o-Xylol	21	1	0,822	0,705	85,77	0,032	4,48	0,098	13,94
L	Anzahl der Laboratorien			R		Wiederfindung			
n _a	Anzahl der Ausreißer Typ B; Typ C			Vr		Wiederholstandardabweichung			
x _{ref}	Referenzwert = Einwaagekonzentration			Vr %		Wiederholvariationskoeffizient			
x	Gesamtmittelwert			VR		Vergleichsstandardabweichung			
				VR%		Vergleichsvariationskoeffizient			

Tabelle 9
Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in den E-Proben

Parameter	L	n _a	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	V _r mg/kg	V _r %	VR mg/kg	VR %
Benzol	19	1	0,047	0,050	106,38	0,003	5,57	0,010	19,31
Toluol	19	1	0,069	0,075	108,70	0,004	5,67	0,012	16,05
Ethylbenzol	21	0	0,078	0,078	100,00	0,008	9,65	0,015	18,84
m/p-Xylol	20	0	0,062	0,065	104,84	0,008	12,52	0,017	25,96
o-Xylol	20	1	0,074	0,072	97,30	0,008	10,69	0,014	19,51
L	Anzahl der Laboratorien			R Wiederfindung					
n _a	Anzahl der Ausreißer Typ B; Typ C			V _r Wiederholstandardabweichung					
x _{ref}	Referenzwert = Einwaagekonzentration			V _r % Wiederholvariationskoeffizient					
x	Gesamtmittelwert			VR Vergleichsstandardabweichung					
				VR% Vergleichsvariationskoeffizient					

Tabelle 10
Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in den F-Proben

Parameter	L	n _a	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	V _r mg/kg	V _r %	VR mg/kg	VR %
Benzol	20	1	0,927	0,900	97,09	0,041	4,58	0,109	12,10
Toluol	19	2	4,608	4,622	100,30	0,136	2,95	0,299	6,46
Ethylbenzol	20	1	2,286	2,275	99,52	0,099	4,37	0,155	6,83
m/p-Xylol	21	0	2,288	2,201	96,20	0,089	4,05	0,203	9,21
o-Xylol	21	0	2,329	2,275	97,68	0,094	4,11	0,184	8,08
L	Anzahl der Laboratorien			R Wiederfindung					
n _a	Anzahl der Ausreißer Typ B; Typ C			V _r Wiederholstandardabweichung					
x _{ref}	Referenzwert = Einwaagekonzentration			V _r % Wiederholvariationskoeffizient					
x	Gesamtmittelwert			VR Vergleichsstandardabweichung					
				VR% Vergleichsvariationskoeffizient					

Tabelle 11
Wiederfindungen im BTEX-Ringversuch

Benzol			
Probe	Referenzwert (mg/kg)	Gesamtmittelwert (mg/kg)	Wiederfindung (%)
A	0,043	0,043	100,00
B	0,130	0,123	94,62
C	0,260	0,242	93,08
D	0,291	0,241	82,82
E	0,047	0,05	106,38
F	0,927	0,9	97,09
Toluol			
Probe	Referenzwert (mg/kg)	Gesamtmittelwert (mg/kg)	Wiederfindung (%)
A	0,063	0,066	104,76
B	0,190	0,186	97,89
C	0,330	0,366	110,91
D	4,77	3,655	76,62
E	0,069	0,075	108,70
F	4,608	4,622	100,30
Ethylbenzol			
Probe	Referenzwert (mg/kg)	Gesamtmittelwert (mg/kg)	Wiederfindung (%)
A	0,072	0,067	93,06
B	0,216	0,197	91,20
C	0,432	0,397	91,90
D	0,745	0,649	87,11
E	0,078	0,078	100,00
F	2,286	2,275	99,52
m-/p-Xylol			
Probe	Referenzwert (mg/kg)	Gesamtmittelwert (mg/kg)	Wiederfindung (%)
A	0,057	0,055	96,49
B	0,172	0,157	91,28
C	0,344	0,312	90,70
D	2,239	1,894	84,59
E	0,062	0,065	104,84
F	2,288	2,201	96,20
o-Xylol			
Probe	Referenzwert (mg/kg)	Gesamtmittelwert (mg/kg)	Wiederfindung (%)
A	0,068	0,062	91,18
B	0,204	0,184	90,20
C	0,408	0,37	90,69
D	0,822	0,705	85,77
E	0,074	0,072	97,30
F	2,329	2,275	97,68

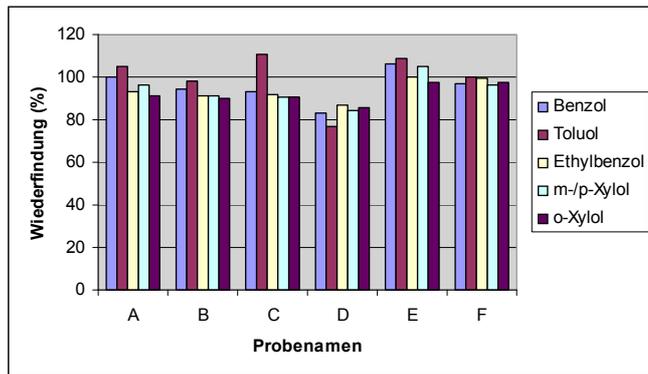


Abb. 4
Wiederfindung der BTEX-Komponenten in den Ringversuchsproben aus der Tabelle 11

4 Zusammenfassung

Im Auftrag des Altlastenausschusses (ALA) der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Boden (LABO) wurde ein Validierungsringversuch für die Bestimmung von leichtflüchtigen monoaromatischen Verbindungen mit Hinweisen auf existierende Prüfwerte, wie BTEX in Boden, im Spurenbereich durchgeführt. 3 Bodenproben mit unterschiedlichen Kontaminationsniveaus der BTEX-Verbindungen, überschichtet mit Methanol, eine Bodenprobe dotiert mit Ottokraftstoff, Super bleifrei, eine BTEX-Standardlösung unbekannter Konzentration, sowie eine BTEX-Standardlösung mit zertifizierten Gehaltsangaben wurden an 21 ausgewählte Teilnehmer verschickt, die überwiegend mit GC-MS analysiert haben.

Die Ergebnisse und die Verfahrenskennndaten zeigen, dass die Mehrzahl der Laboratorien mit den angewandten Analysentechniken in der Lage ist, in dem vorgegebenen Kontaminationsbereich empfindlich genug, vergleichbar und richtig messen zu können. GC-FID erweist sich nicht empfindlich und spezifisch genug in dem unteren Spurenbereich, deshalb war schon in dem Aufruf zum Ringversuch auf die Anwendung der GC-MS-Messtechnik verwiesen worden.

Anlage 1: 2 Seiten

Aufruf zur Teilnahme am Ringversuch

Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Unsere Telefon-Nr.
(030)8104-5820
Unsere Fax-Nr.
(030)8104-5990
Unsere E-Mail
ulla.erhardt@bam.de

Datum:
12.10.2004

Aufruf zur Teilnahme am Ringversuch:

Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX(in niedrigem Kontaminationsbereich 0,04-1,0 mg/kg) im Boden

Sehr geehrte Damen und Herren,
im Rahmen des oben genannten Vorhabens planen wir im Auftrag des ständigen Ausschusses Altlasten der LABO, einen Ringversuch durchzuführen. Hiermit fragen wir an, ob Sie Interesse haben, sich an dem Ringversuch zur Überprüfung des Analysenverfahrens zu beteiligen. Der Ringversuch ist für Anfang März 2005 geplant.

Bei dem Probenmaterial handelt es sich um einen homogenisierten, luftgetrockneten Ackerboden der Korngröße 0,250 bis 0,500 mm. Die Bestimmung des Gehaltes an BTEX soll mittels der Methode der Headspace Gaschromatographie nach dem Normentwurf ISO DIS 22155 oder dem HLUG Verfahren , Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 4 „Bestimmung von BTEX/LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich“ (www.hlug.de/altlasten/altlastenanalytik) mit massenspektrometrischer Detektion erfolgen.

Jeder Teilnehmer erhält einzeln dotierte Proben.

- 1) Proben A, B und C in Schraubflaschen:
6 Proben: ca.18 g Boden + ca.2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung + 20 ml Methanol, je zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau
- 2) Probe D, „ trocken, ohne Übersichtung mit Methanol“ in ASE-Vials:
2 Proben: ca.18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung, zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau. Die Übersichtung der **vorgekühlten** „trockenen“ Proben, durch das Septum sollte **sofort** nach Erhalt mit **gekühltem** Methanol erfolgen.

Die mit Methanol überschichteten Proben werden dann wie folgt behandelt:

- 30 Minuten auf dem Horizontalschüttler extrahieren
- absetzen lassen, Phasentrennung abwarten
- ein Aliquot (z.B. 10- bis 100 -µl) des Extraktes entnehmen zu 5-10 ml Wasser, blindwertfrei, in ein gutverschließbares Gefäß (für Purge und Trap) oder ein Head space Vial geben und mit internen Standards (vorzugsweise deuterierte BTEX- Aromaten) versetzen
- Gas chromatographische Analyse des Wassers mittels Headspace-GC- MS oder Purge and Trap und Thermodesorption-GC-MS .

- 3) Eine BTEX- Gemisch- Standardlösung unbekannter Konzentration für die Analytische Qualitätskontrolle
- 4) Eine BTEX- Gemisch Stammlösung bekannter Konzentration für die Herstellung der Kalibrierstandards

Für den Fall, dass Sie an unserem Ringversuch teilnehmen möchten, erhalten Sie den aktualisierten Normentwurf, eine Standardarbeitsanweisung, eine detaillierte Zeitplanung sowie nähere Informationen bzgl. Probenmaterial, Ergebnisangabe und Auswertung zusammen mit den Proben.

Die Teilnahme am Ringversuch ist kostenlos.

Wir bitten um Rückmeldung bis zum 23.12.2004 an die unten aufgeführte Adresse oder Fax (030)8104-5990. Für eventuelle Rückfragen stehe ich Ihnen telefonisch unter (030)8104-5820 zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen
im Auftrag

Dr. U. Erhardt
BAM, OE I.22 „Spurenanalytik organischer Inhaltsstoffe“
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin
E-Mail: ulla.erhardt@bam.de

Anlage 2: 1 Seite
Probenbegleitblatt

Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Unsere Telefon-Nr.
(030)8104-5820
Unsere Fax-Nr.
(030)8104-5990
Unsere E-Mail
ulla.erhardt@bam.de

Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX im Boden

Datum:
20.04.05

Sehr geehrte Damen und Herren,

Jeder Teilnehmer erhält einzeln dotierte Proben.

Proben A, B und C in Schraubflaschen:

Sechs Proben: ca.18 g Boden + ca.2 g Wasser + 20 ml Methanol + 500 µl Dotierlösung, je zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau

2. Proben „trocken“ D in ASE-Vials:

Zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau: ca.18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung (Benzin in Methanol)

3. Eine BTEX-Gemisch-Standardlösung (E) unbekannter Konzentration in Methanol

4. Eine BTEX-Gemisch-Kalibrierlösung (F) bekannter Konzentration in Methanol

Probe-Nr.	A-001	A-002	B-001	B-002	C-001	C-002	D-001	D-002
Boden-E: (g)	18,092	18,034	18,015	18,006	18,006	18,026	18,068	18,048
Wasser-E: (g)	1,985	1,986	1,983	1,977	1,990	1,985	1,980	1,975
Gesamt-Brutto:(g)	114,848	114,868	114,646	114,671	114,572	114,643	54,562	54,498

Die Übersichtung der **vorgekühlten** „trockenen“ Proben, durch das Septum oder nach Aufschrauben, sollte **sofort** nach Erhalt mit **gekühltem** Methanol erfolgen.

Die Gesamt-Bruttomasse sollte zur Kontrolle von Verlusten sofort überprüft und in die Liste eingetragen werden.

Die Messung des Extraktes kann nach kühler Lagerung auch später erfolgen.

Bitte tragen Sie die Ergebnisse und die Flaschennummern in die vorbereiteten Ergebnisblätter und die Messbedingungen in die entsprechende Liste ein.

Die Ergebnisse schicken Sie bitte bis zum 26.07.05 an die unten aufgeführte Adresse, E-Mail: ulla.erhardt@bam.de oder Fax (030)8104-5990. Für eventuelle Rückfragen stehe ich Ihnen telefonisch unter (030)8104-5820 zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen
im Auftrag

Dr. Ulla Erhardt
BAM-I.2 Arbeitsgruppe „Organische Spurenanalytik“
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin

Anlage 3: 4 Seiten Ergebnistabellen

Bitte Adresse des Labors hier eintragen
oder Stempel

Tragen Sie hier bitte Ihre Flaschennummern ein:

A	A	B	B	C	C	D	D

Unterhalb dieser Linie bitte keine die Anonymität verletzenden Angaben eintragen !

Erfassungsbogen für die Messergebnisse, Blatt 1a/b

	mg/kg							
	Probe 1A	Probe 1A	Probe 2A	Probe 2A	Probe 1B	Probe 1B	Probe 2B	Probe 2B
Benzol								
Toluol								
Ethylbenzol								
m,p-Xylol								
o-Xylol								
Summe BTEX:								

Information zu Konzentrationsbereichen:

Proben A: 0,04 bis 0,10 mg/kg

Proben B: 0,10 bis 0,20 mg/kg

Proben C: 0,20 bis 0,50 mg/kg

Proben D: 0,10 bis 5,0 mg/kg (BTEX aus Benzin)

Probe E: 10 bis 100 ng/ml

Unterhalb dieser Linie bitte keine die Anonymität verletzenden Angaben eintragen !



Erfassungsbogen für die Messergebnisse, Blatt 1c/d

	mg/kg							
	Probe 1C	Probe 1C	Probe 2C	Probe 2C	Probe 1D	Probe 1D	Probe 2D	Probe 2D
Benzol								
Toluol								
Ethylbenzol								
m,p-Xylol								
o-Xylol								
Summe BTEX:								

Unterhalb dieser Linie bitte keine die Anonymität verletzenden Angaben eintragen !

.....✂.....

Erfassungsbogen für die Messergebnisse, Blatt 1e/f

	µg/ml					µg/g	
	Probe E	Probe E	Probe F	Probe F	Probe F-MW	Probe F-Sollwert	Probe F-Sollwert
Benzol						0,927 ± 0,014*	1,171 ± 0,018*
Toluol						4,608 ± 0,074	5,822 ± 0,093
Ethylbenzol						2,286 ± 0,033	2,888 ± 0,041
p-Xylol						2,288 ± 0,037	2,891 ± 0,047
o-Xylol						2,329 ± 0,037	2,943 ± 0,047

*: erweiterte Unsicherheiten (k = 2)

µg/g umgerechnet in µg/ml mit der Dichte bei 20⁰ C: 0,7914 g/cm³ (Zertifikat)

Herstellung der Verdünnung aus dem CRM: KRISS CRM No.: 109-01-002

Blatt 2: Methodenbeschreibung zum Ringversuch

GC-Bedingungen (ggf. per Datenblatt beifügen)

Detektionsmethode:.....

Säulenmaterial/-abmessungen:.....

2. Säule:.....

Betriebsgase, Fluss:.....

Ofentemperatur(en)/-programm:.....

Kalibrierung – interner Standard: (welcher ?, wo zugesetzt ? in welcher Masse/Vol.? usw.)

Kalibrierung – externer Standard:

.Bestimmungsgrenze: (wie bestimmt ?)

..... µl Extraktmenge inml Wasser

Probe-Nr.	A-0	A-0	B-0	B-0	C-0	C-0	D-0	D-0
Gesamt-Brutto:(g)								

Sonstige Bemerkungen:

Liefen Sie uns bitte je eine Kopie von Blindwert-(Lösungsmittelblindwert), Standard- und Probenchromatogramm.

.....
 Ansprechpartner/in

.....
 Telefon

Anlage 4: 22 Seiten
ISO 22155 First edition 2005-10-01

INTERNATIONAL STANDARD

ISO 22155

First edition
2005-10-01

Soil quality — Gas chromatographic quantitative determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers — Static headspace method

*Qualité du sol — Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés
volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse —
Méthode par espace de tête statique*



Reference number
ISO 22155:2005(E)

© ISO 2005

ISO 22155:2005(E)

PDF disclaimer

This PDF file may contain embedded typefaces. In accordance with Adobe's licensing policy, this file may be printed or viewed but shall not be edited unless the typefaces which are embedded are licensed to and installed on the computer performing the editing. In downloading this file, parties accept therein the responsibility of not infringing Adobe's licensing policy. The ISO Central Secretariat accepts no liability in this area.

Adobe is a trademark of Adobe Systems Incorporated.

Details of the software products used to create this PDF file can be found in the General Info relative to the file; the PDF-creation parameters were optimized for printing. Every care has been taken to ensure that the file is suitable for use by ISO member bodies. In the unlikely event that a problem relating to it is found, please inform the Central Secretariat at the address given below.

© ISO 2005

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either ISO at the address below or ISO's member body in the country of the requester.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Published in Switzerland

Contents	Page
Foreword.....	iv
1 Scope	1
2 Normative references	1
3 Principle	2
4 Reagents	2
5 Apparatus	5
6 Sampling, preservation and sample pre-treatment	6
7 Procedure	6
8 Calculation	10
9 Expression of results	10
10 Precision	10
11 Report	11
Annex A (informative) Relative retention times with respect to ethylbenzene-D10 of volatile aromatic hydrocarbons and volatile halogenated hydrocarbons on following columns: CP-Sil 5 CB and CP-Sil 13 CB	12
Annex B (informative) Validation	13
Bibliography	17

ISO 22155:2005(E)

Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards bodies (ISO member bodies). The work of preparing International Standards is normally carried out through ISO technical committees. Each member body interested in a subject for which a technical committee has been established has the right to be represented on that committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work. ISO collaborates closely with the International Electrotechnical Commission (IEC) on all matters of electrotechnical standardization.

International Standards are drafted in accordance with the rules given in the ISO/IEC Directives, Part 2.

The main task of technical committees is to prepare International Standards. Draft International Standards adopted by the technical committees are circulated to the member bodies for voting. Publication as an International Standard requires approval by at least 75 % of the member bodies casting a vote.

Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this document may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

ISO 22155 was prepared by Technical Committee ISO/TC 190, *Soil quality*, Subcommittee SC 3, *Chemical methods and soil characteristics*.

Soil quality — Gas chromatographic quantitative determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers — Static headspace method

1 Scope

This International Standard specifies a static headspace method for quantitative gas chromatographic determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected aliphatic ethers in soil.

This International Standard is applicable to all types of soil.

The limit of determination is dependent on the detection system used and the quality of the methanol grade used for the extraction of the soil sample.

Under the conditions specified in this International Standard, the following limits of determinations apply (expressed on the basis of dry matter):

- a) when using gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID), the typical limit of determination is 0,2 mg/kg for volatile aromatic hydrocarbons and 0,5 mg/kg for aliphatic ethers as methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and *tert*-amyl methyl ether (TAME);
- b) when using gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD), the typical limit of determination is 0,01 mg/kg to 0,2 mg/kg for volatile halogenated hydrocarbons.

NOTE Lower limits of determination can be achieved by using mass spectrometry (MS) with selected ion detection.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 10381-1, *Soil quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes*

ISO 10381-2, *Soil quality — Sampling — Part 2: Guidance on the design of sampling techniques*

ISO 11465, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method*

ISO 15680, *Water quality — Gas-chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge-and-trap and thermal desorption*

ISO 22892¹⁾, *Soil quality — Guidelines for the identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry*

1) To be published.

ISO 22155:2005(E)

3 Principle

Test samples are taken from an untreated field moist soil sample. To prevent losses of the volatiles, samples are taken as undisturbed as possible in the field and methanol is added immediately.

The test sample is extracted with methanol. An aliquot of the methanol extract is transferred into a headspace vial with a defined amount of water and sealed. The temperature of the vials is stabilized in a thermostatic system to a temperature within the range 50 °C to 80 °C to achieve specified equilibrium conditions. Gas chromatographic analysis of the volatile compounds in gaseous phase in equilibrium with the water in the vials is carried out by using headspace injection and an appropriate capillary column. Volatile organic compounds are detected with appropriate detectors such as, a mass spectrometric detector (MS), a flame ionization detector (FID), an electron capture detector (ECD), a photo-ionization detector (PID) or an electrolytic conductivity detector (ELCD).

Identification and quantification is made by comparison of retention times and peak heights (or peak areas) comparing to the internal standard added.

When using non-specific detectors such as FID and ECD, the confirmation of the identity of the detected compounds and their concentrations should be done by repeating the gas chromatographic analysis, using a column of different polarity. When using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the identity confirmation and the quantification can be done in a single run.

NOTE Other injection technique such as purge and trap followed by thermal desorption or solid phase micro-extraction (SPME) can be used, provided that their applicability is proven.

4 Reagents

All reagents shall be of recognised analytical grade. Verify whether the reagents are applicable for this specific purpose and are free of interfering compounds.

4.1 Water, free of volatile organic compounds, showing negligible interferences in comparison with the smallest concentration to be determined.

A sufficient amount of water from the same batch should be available to complete each batch of analyses, including all preparations.

4.2 Internal standard compounds, which do not interfere with the compounds present in the methanol extract.

For the determination of volatile aromatic hydrocarbons and volatile halogenated hydrocarbons, preferably two internal standards shall be selected.

4.2.1 Examples of suitable internal standards are:

- Toluene-D8 (CAS No. 2037-26-5)
- Ethylbenzene-D10 (CAS No. 25837-05-2)
- 2-Bromofluorobenzene (CAS No. 1072-85-1)

4.2.2 Examples of suitable internal standards are:

- 1,4-Dichlorobutane (CAS No. 110-56-5)
- α,α,α -Trifluorotoluene (CAS No. 98-08-8)
- 2-Bromofluorobenzene (CAS No. 1072-85-1)

4.3 Volatile aromatic hydrocarbons

Compound	CAS No.
Benzene	71-43-2
Toluene	108-88-3
Ethylbenzene	100-41-4
<i>o</i> -Xylene	95-47-6
<i>m</i> -Xylene	108-38-3
<i>p</i> -Xylene	106-42-3
Styrene	100-42-5
Naphthalene	91-20-3

4.4 Volatile halogenated hydrocarbons

Compound	CAS No.
Dichloromethane	75-09-2
Trichloromethane	67-66-3
Tetrachloromethane	56-23-5
1,1-Dichloroethane	75-34-3
1,2-Dichloroethane	107-06-2
1,1,1-Trichloroethane	79-01-6
1,1,2-Trichloroethane	79-00-5
1,2-Dichloropropane	78-87-5
1,2,3-Trichloropropane	98-18-4
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	10061-01-5
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	10061-02-6
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	156-59-2
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	156-60-5
3-Chloropropene	107-05-1
Trichloroethene	79-01-6
Tetrachloroethene	127-18-4
Monochlorobenzene	108-90-7
1,2-Dichlorobenzene	95-50-1

4.5 Aliphatic ethers

Compound	CAS No.
methyl <i>tert</i> -butyl ether (MTBE)	1634-04-4
<i>tert</i> -amyl methyl ether (TAME)	994-05-8

NOTE This method can also be used for volatile organic compounds not included in this International Standard, provided it has been validated for each new compound.

ISO 22155:2005(E)

4.6 Methanol (CAS-No. 67-56-1), as a solvent for the extraction of soil samples and for the preparation of standard solutions.

NOTE Other solvents which are readily soluble in water and do not interfere with the analytical process can be used as well, for example dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO).

4.7 Carrier gases for gas chromatography, nitrogen or argon-methane mixture ultrapure.

Other gases for gas chromatography shall be used in accordance with the instrument manufacturer's instructions.

4.8 Standard solutions

4.8.1 Standard stock solutions for the volatile compounds in methanol

Prepare the stock solutions by adding defined amounts (e.g. 100 µl) of each standard compound (4.3 and 4.4) with a microlitre syringe. Immerse the tip of the needle in the solvent methanol and weigh with an accuracy of 0,1 mg.

NOTE 1 A convenient concentration (4 mg/ml) of the standard stock solution is obtained by weighing 100 mg of the standard substance and dissolving it in 25 ml of the solvent. The solution is stable for about 6 months when stored at -18 °C.

NOTE 2 For practical reasons, mixed standard stock solutions can also be prepared.

4.8.2 Internal standard stock solutions in methanol

Prepare the internal standard stock solutions with the individual internal standard compounds (4.2.1 and 4.2.2) in the same manner as in 4.8.1.

The containers containing the solutions shall be marked or weighed so that any evaporation losses of the solvent may be recognised. The solutions shall be stored in volumetric flasks with ground glass stoppers at a temperature of 4 °C ± 2° C in the dark. Prior to use, they shall be brought to ambient temperature.

4.8.3 Intermediate mixed standard solutions

Prepare intermediate mixed standard solutions by mixing a defined volume of each individual standard stock solution or a mixed standard stock solution and dilute with methanol.

NOTE A typical concentration is 40 µg/ml.

Store the intermediate mixed standard solutions at 4 °C ± 2° C not longer than 3 months.

4.8.4 Working standard solutions

Prepare at least five different concentrations (e.g. from 0,2 µg/ml to 3,2 µg/ml) by suitable dilutions of the intermediate mixed standard solutions. Add 50 µl to 500 µl of these concentrations to 10 ml of methanol using a microlitre syringe.

4.8.5 Working internal standard solutions

Prepare the working internal standard solutions of defined concentration (e.g. 0,4 µg/ml) as described in 4.8.3 and 4.8.4.

4.8.6 Aqueous calibration standard solutions

Prepare the calibration solutions (see Table 1) by adding a defined amount (e.g. 50 µl) of working standard solutions and internal standard solutions to a defined volume (e.g. 10 ml) of water in an appropriate headspace vial. Use a syringe and immerse the top of the needle in the water. Seal the vial tightly with a crimp cap fitted with polytetrafluoroethylene (PTFE) coated septum. The total volume of the methanol used for

calibration shall be the same as for extraction of the soil sample. Make sure that the content of the organic solvent in the final aqueous calibration standard solution does not exceed 2 % (volume fraction).

Table 1 — Example for the preparation of calibration solutions

Calibration solution	Working standard solutions (4.8.4) µl	Working internal standard solutions (4.8.5) µl	Concentration in working standard solution µg/ml	Quantity in calibration solution of 10 ml (sample) water ng	Concentration in aqueous calibration solution µg/l
1	50	50 (methanol)	0	0	0
2	50	50	0,2	10	1
3	50	50	0,4	20	2
4	50	50	0,8	40	4
5	50	50	1,6	80	8
6	50	50	3,2	160	16

5 Apparatus

Usual laboratory glassware, free of interfering compounds.

All glassware shall be cleaned according to the usual procedures for this type of analysis.

5.1 Glass vials, with suitable septum, fitted with a PTFE-coated septum, capable of being hermetically sealed in the field as well as at elevated temperatures.

- Glass vials (50 ml to 100 ml) with screw caps, for field moist soil samples taken in the field.
- Glass vials (10 ml for 5 ml water and 22 ml for 10 ml water) with crimped metallic caps, compatible with the headspace system, connected to an appropriate gas chromatographic system.

5.2 Crimping pliers

5.3 Headspace system

This method was developed for using a totally automated equilibrium headspace analyser available from several commercial sources. The system used shall meet the following specifications.

The system shall be capable of

- keeping the vials at a constant temperature (between 50 °C and 80 °C), and
- transferring accurately a representative portion of the headspace into a gas chromatograph fitted with capillary columns.

5.4 Shaking machine

A shaking machine with horizontal movement (200 movements to 300 movements per min).

5.5 Capillary columns

Fused silica capillary columns with a non-polar or semi-polar stationary phase allowing sufficient separation of the compounds of interest. A thick film of stationary phase increases the efficiency of the separation of more volatile compounds.

Examples are given in 7.4.

ISO 22155:2005(E)

5.6 Gas chromatograph

A gas chromatograph equipped with one or two appropriate detectors. Detectors like flame ionization detector (FID), electron capture detector (ECD), photo-ionization detector (PID) or electrolytic conductivity detector (ELCD) and mass spectrometer (MS) can be used, depending on the substances to be analysed and their target level of contamination. The mass spectrometer should be able of operating over the total mass range of interest and being equipped with a data system capable of quantifying ions using selected m/z values.

5.7 Electronic integrator or computer with chromatographic software.

5.8 Syringes, 5 μ l, 10 μ l, 50 μ l, 100 μ l, 250 μ l and 500 μ l volumes.

6 Sampling, preservation and sample pre-treatment

Sampling shall be carried out according to ISO 10381-1, using equipment specified in ISO 10381-2 after coordination with the analytical laboratory.

Exposure of samples to air, even during sampling, shall be avoided as far as possible.

Samples shall be analysed as soon as possible. Samples shall be stored in the dark at a temperature of $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ no longer than 4 days. Samples shall not be pretreated.

For the determination of volatile organic compounds, it is strongly recommended to take the test sample under controlled conditions in the field, to add methanol there as described in 7.2 and to properly seal the sample container. Make sure that the sample is completely covered with methanol. For practical reasons, it is convenient to transfer a defined volume of soil, using an appropriate device into a pre-weighed vial, which is filled with a defined volume of methanol. Prevent leakages by cleaning the top of the vessel before sealing it. The soil samples should be taken from undisturbed material using an appropriate sample cutter of known volume, e.g. a modified 20-ml disposable plastic syringe with the tip cut off. The soil sample should be collected immediately after exposing a fresh soil surface of the drilling core, e.g. an open window sampler or trial pit wall. The incorporation of material, like roots or stones, should be avoided as far as possible. At least one blank sample on every site shall be prepared in the field, by opening the prepared vial for the same time period as that necessary for the soil sample.

The sampling vials should be kept dark in a cooler (before and after sampling) throughout the entire transportation.

Determine the dry matter content of the field moist sample according to ISO 11465. For the determination of dry matter content, a separate sample container should be completely filled with field-moist soil and sealed immediately, and opened only to take the test sample for measurement.

NOTE The loss of volatile components from solid samples is difficult to avoid. As the number of manipulative operations used in the handling of the sample increases, the loss of volatile components will become more significant.

7 Procedure

7.1 Blank determination

For each series of samples, a solvent blank determination shall be carried out by adding 10 μ l to 100 μ l of methanol (4.6) to 5 ml to 10 ml of water (4.1), as it is done with a sample. Ensure that no contamination occurs from the laboratory atmosphere.

7.2 Extraction

Add a defined amount of test sample (25 g to 50 g), collected as described in sampling (Clause 6) with a sampling device into a pre-weighed vial (50 ml to 100 ml) (5.1) filled with a defined amount of methanol (25 ml

to 50 ml). Screw the cap fitted with PTFE-coated septum onto the vial. After the transportation of the sealed vials, preferably kept dark in coolers to the laboratory, weigh the vials, place them on the horizontal shaking machine (5.4) and shake for 30 min.

Other shaking devices, such as end-over-end shaking, may be applied. However, due to less intensive mixing the shaking time should be prolonged to 1 h.

7.3 Procedure

Take the vial out of the shaking machine and allow it to stand 10 min to 15 min to settle out the solid materials.

If there is no settling of solid materials on standing, centrifuge for 10 min at a rotational speed, giving a radial acceleration of 2 000 *g*.

Transfer a defined volume of water (5 ml to 10 ml) into a headspace vial. Inject 10 µl to 100 µl of the methanol extract, obtained according to 7.2, to the bottom of the vial and seal tightly with a crimp cap fitted with PTFE-coated septum. From this point on, after preparing the spiked water samples, proceed to the analysis in a very similar way to the water analysis. Prepare the calibration samples in the same way, with the same volume [10 µl to 100 µl of the calibration solutions (4.8.6)].

NOTE 1 A lower detection limit could be achieved by addition of sodium chloride, NaCl (e.g. 3 g per 10 ml).

Stabilize the sample temperature in the headspace system in the following manner:

Place the vials of water samples in the thermostatted tray of the headspace system at a fixed temperature in the range between 50 °C and 80 °C, for at least 30 min and for the same time for all vials.

NOTE 2 For specific equipment working at equilibrium, the time required to reach equilibrium can vary, depending on the volatile organic substance and the volume of the vials used. Experience has shown that at least 30 min are necessary.

7.4 Gas chromatographic analysis

7.4.1 General

Example of gas chromatographic conditions for this analysis:

Stationary phase:	low polarity, e.g. DB 5, DB 624, DB 1701 Restek volatiles
Film thickness:	1 µm to 3 µm
Column length:	50 m to 60 m
Internal diameter:	0,25 mm to 0,32 mm
Oven temperature:	40 °C during 4 min 4 °C/min up to 200 °C 200 °C during 10 min
Detector temperature:	300 °C
Carrier gas:	helium
Gas flow:	20 cm/s to 30 cm/s
Inlet:	200 °C
Split ratio:	1:20

ISO 22155:2005(E)

Example for headspace sampler conditions:

Oven:	80 °C
Needle or transfer line:	90 °C
Sampling volume:	1 ml
Vial equilibrium time:	30 min

The separation of the peaks should be better than 90 % ($R = 2$). Under the described conditions, the critical pair for separation is ethylbenzene and ethylbenzene-D10.

Use an electron capture detector (ECD) or an electrolytic conductivity detector (ELCD, Hall detector) to detect halogenated hydrocarbons. The sensitivity of an ECD varies with the species to be analysed and can be more sensitive than a mass spectrometer (MS) for tri- or tetra-halogenated compounds. A flame ionization detector (FID) can be used as a universal detector for hydrocarbons (aliphatic, aromatic and some halogenated), a photo-ionization detector (PID) can be used for the detection of aromatic compounds.

When using non-specific detectors such as FID and ECD, the confirmation of the identity of the detected compounds and their concentrations should be achieved by repeating the gas chromatographic analysis using a column of different polarity.

GC/MS analysis: Mass spectrometers can be used to confirm and detect all the volatile organic compounds. Compounds are identified on the basis of their retention times and mass spectra. For the criteria of GC/MS identification and mass selective detection, ISO 15680 and also ISO 22892 shall be consulted. When using mass spectrometric detector, record mass spectra in the full scan mode for a relevant mass range within 35 μ and 260 μ , with the upper limit at least 10 μ above the highest molecular mass of interest. Set the electron energy at approximately – 70 eV. If for the sake of sensitivity, only selected ions are detected, record at least three diagnostic ions, preferably of the highest m -values.

7.4.2 Calibration

Analyse the complete series of aqueous calibration solutions (4.8.6) which are prepared as follows:

Transfer 10 ml water (4.1) into a headspace vial. Inject 50 μ l of each working standard solution and each internal standard solutions to the bottom of the headspace vial and seal tightly with a crimp cap fitted with PTFE-coated septum.

Place the vials on the tray of the headspace sampler. After the sample is heated up to 80 °C during 30 min, a gas chromatographic analysis is done with headspace injection. As a minimum, perform a five-point calibration for each compound by using one or more internal standard compounds. Based on this, calculate the calibration function for each individual compound.

The calibration function is only valid under specific operational conditions and should be re-established if these conditions are changed. The calibration function does not need to be renewed for every batch of samples. For routine analysis, it is sufficient to check the calibration function by a two-point calibration.

Record the gas chromatogram of the calibration standard solutions (7.4.3). Determine, on the basis of this chromatogram, the relative retention times of all volatile aromatic and halogenated hydrocarbons with respect to the internal standard(s).

The relative retention time, $t_{RR,X}$, of compound X with respect to the selected internal standard Y is defined in Equation (1):

$$t_{RR,X} = \frac{t_X}{t_Y} \quad (1)$$

Determine the relative response for all volatile aromatic hydrocarbons with respect to the internal standard ethylbenzene-D-10 or other (4.2.1) and for all volatile halogenated hydrocarbons with respect to the internal standard 1,4-dichlorobutane or other (4.2.2).

Establish a linear calibration function for analyte "i" using the pairs of values, y_{ie}/y_{se} and ρ_{ie}/ρ_{se} , of the measured calibration solutions in Equation (2):

$$y_{ie} / y_{se} = m_{is} \cdot \rho_{ie} / \rho_{se} + b_{is} \quad (2)$$

where

y_{ie} is the (dependent variable) measured response of the analyte "i" in the calibration, depending on ρ_{ie} , e.g. peak area;

y_{se} is the measured response of the internal standard compound "s" in the calibration, depending on ρ_{se} , e.g. peak area;

ρ_{ie} is the (independent variable) mass concentration of the substance "i" in the calibration solution, in micrograms per litre ($\mu\text{g/l}$);

ρ_{se} is the mass concentration of the internal standard compound "s" in the calibration solution, in micrograms per litre ($\mu\text{g/l}$);

m_{is} is the slope of the calibration curve from y_{ie}/y_{se} , as a function of the mass concentration ratio ρ_{ie}/ρ_{se} , often called the "response factor";

b_{is} is the axis intercept of the calibration curve on the ordinate;

i refers to analyte "i";

s refers to the internal standard compound "s";

e refers to values connected to the calibration function.

7.4.3 Measurement

Prepare the spiked water samples for measurement by adding 50 μl of the soil extract and 50 μl of the working internal standard solutions to 10 ml of water in headspace vials and analyse in the same manner as described in calibration (7.4.2).

Identify the peaks of the internal standards by using the absolute retention times. Determine the relative retention times for all the other relevant peaks in the gas chromatograms with respect to the internal standards. Assume that a compound is present when the relative retention time does not deviate more than 0,5 % from the relative retention time observed in 7.4.2. Confirm the presence of a compound by repeating the gas chromatographic analysis using a column with different polarity.

The volatile compounds shall be quantified with respect to the same selected internal standards used for calibration, e.g. volatile aromatic hydrocarbons with respect to the internal standard 2, e.g. ethylbenzene-D10 and the volatile halogenated hydrocarbons with respect to 1,4-dichlorobutane.

ISO 22155:2005(E)

8 Calculation

8.1 Calculation of the concentration of a volatile compound in the water sample

Calculate the mass concentration, $\rho_i (= c_{iW})$, of the analyte "i" in the spiked water sample, in micrograms per litre, using Equation (3) after solving Equation (2):

$$\rho_i = [(y_i / y_s - b_{is}) \cdot \rho_s] / m_{is} \quad (3)$$

where

y_i is the measured response of the analyte "i" in the water sample, e.g. peak area;

y_s is the measured response of the internal standard compound "s" in the water sample, e.g. peak area;

ρ_s is the mass concentration of the internal standard compound "s" in the water sample, in micrograms per litre ($\mu\text{g/l}$);

m_{is} is the slope of the calibration curve from y_{ie}/y_{se} as a function of the mass concentration ratio, ρ_{ie}/ρ_{se} , often called the response factor, as determined under calibration (7.4.2).

b_{is} is the axis intercept of the calibration curve on the ordinate, as determined under calibration (7.4.2).

8.2 Calculation of the concentration of a volatile compound in the soil sample

Calculate the content, w_{idm} , of the individual volatile compound "i" in the soil sample, in milligrams per kilogram (mg/kg) of dry matter, by using Equation (4):

$$w_{idm} = \frac{\rho_{iW} \cdot V_E \cdot V_W}{V_a \cdot m_{dm}} \quad (4)$$

where

ρ_{iW} is the mass concentration of the analyte "i" in the spiked water sample, in micrograms per litre ($\mu\text{g/l}$);

m_{dm} is the mass of the test sample of dry matter used for extraction, in grams (g);

V_E is the total volume of the extract, i.e. (volume of methanol added to the soil sample + volume of water present in the field moist sample obtained from the determination of dry matter content according to ISO 11465) in millilitres (ml);

V_a is the volume of the aliquot of methanol extract used for the spiking of water sample for headspace measurement in microlitres (μl);

V_W is the volume of the spiked water sample for headspace measurement in millilitres (ml).

9 Expression of results

Report results in milligrams of compound per kilogram of dry soil, with up to two significant figures.

10 Precision

Characteristics of the method were established in an interlaboratory validation study, the results of which are presented in Annex B.

11 Report

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this International Standard, i.e. ISO 22155:2005;
- b) complete identification of the sample;
- c) storage time of samples;
- d) expression of results according to Clause 9;
- e) any deviations from the procedure;
- f) any details not specified in this International Standard or which are optional, as well as any factor which may have affected the results;
- g) the date of the test.

Annex A (informative)

Relative retention times with respect to ethylbenzene-D10 of volatile aromatic hydrocarbons and volatile halogenated hydrocarbons on following columns: CP-Sil 5 CB and CP-Sil 13 CB

Temperature programme used: 5 min at 40 °C, 10 °C/min to 100 °C, 2 min at 100 °C, 15 °C/min to 250 °C, 5 min at 250 °C.

Compound	Relative retention time	
	CP-Sil 5 CB column	CP-Sil 13 CB column
Dichloromethane	0,212	0,254
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	0,253	0,247
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	0,312	0,342
Trichloromethane	0,331	0,360
1,2-Dichloroethane	0,385	0,404
1,1,1-Trichloroethane	0,404	0,434
Benzene	0,441	0,454
Tetrachloromethane	0,453	0,454
1,2-Dichloropropane	0,512	0,539
Trichloroethene	0,536	0,565
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	0,625	0,692
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	0,684	0,728
1,1,2-Trichloroethane	0,699	0,740
Toluene D-8	0,720	0,780
Toluene	0,731	0,802
Tetrachloroethene	0,868	0,849
1,3-Dichlorobutane	0,882	0,961
Monochlorobenzene	0,956	1,000
Ethylbenzene D-10	1,000	1,000
Ethylbenzene	1,014	1,018
<i>m/p</i> -Xylene	1,042	1,034
Styrene	1,091	1,113
<i>o</i> -Xylene	1,106	1,121
1,2,3-Trichloropropane	1,124	1,188
Cumene	1,129	1,242
1,3-Dichlorobenzene	1,380	1,396
1,4-Dichlorobenzene	1,391	1,412
1,2-Dichlorobenzene	1,437	1,461
Naphthalene	1,697	1,744

Annex B (informative)

Validation

Table B.1 — Results of an interlaboratory comparison carried out in Germany (volatile organic compounds in soil, November 1999)

Parameter	Soil sample ^a					Soil sample under methanol layer ^b				Spiking ^c	Reference value ^d	
	\bar{x}	s_R	s_r	l	n	\bar{x}	s_R	l	n		\bar{x}	s_r
Dichloromethane	0,87	52,5	26,3	7	27	3,20	50,8	10	1	9,6	1,04	20,3
Trichloromethane	16,2	40,0	16,4	7	27	40,5	55,4	11	1	109,0	30,2	15,4
1,2-Dichloroethane	20,6	35,2	12,7	7	26	29,3	38,5	11	1	66,8	18,0	12,2
Trichloroethene	1,45	47,3	17,4	7	26	2,70	39,7	11	1	5,2	1,69	12,6
Tetrachloroethene	13,4	19,5	12,6	7	27	21,8	45,0	11	1	37,6	24,5	8,0
Benzene	2,71	77,1	16,5	8	31	4,48	37,4	12	1	8,6	1,85	16,7
Toluene	11,4	37,7	17,0	8	29	17,0	42,1	12	1	27,6	16,1	8,9
Ethylbenzene	77,5	41,9	12,2	8	31	102,7	50,6	12	1	115,2	100	4,9
<i>m/p</i> -Xylene	13,3	31,1	10,9	8	31	15,3	36,5	12	1	18,1	22,4	4,4
<i>o</i> -Xylene	68,1	29,5	7,2	8	30	77,1	33,3	12	1	102,2	108	4,0

\bar{x} is the average value in milligrams per kilogramme dry matter
 s_R is the reproducibility variation coefficient, in percent
 s_r is the repeatability variation coefficient, in percent
 l is the number of laboratories
 n is the number of values taken for evaluation

^a Evaluation of independent results from 4-soil samples, according to ISO 5725-5.
^b Average value, \bar{x} , and reproducibility variation coefficient s_R , each laboratory received one soil sample under methanol layer.
^c Spiked value, calculated theoretically from gravimetric values.
^d "Reference value" is the average value of the homogeneity measurements of the samples immediately after bottling, with $n = 9$.

ISO 22155:2005(E)

Table B.2 — Results of an interlaboratory comparison carried out in Germany (BAM validation intercomparison 2002) on BTEX and ethers (soil overlaid with methanol) — high level contamination

Parameter	l	n	n_a	x_{ref}	x	R	σ_r	CV_r	σ_R	CV_R	Limit of determination (GC-FID) mg/kg
Benzene	12	24	16,67	15,86	15,04	94,84	0,71	4,71	3,08	20,45	0,15
Toluene	12	24	0,00	25,45	23,78	93,45	1,06	4,45	3,23	13,59	0,12
Ethylbenzene	12	24	0,00	18,73	16,29	86,99	0,77	4,71	2,15	13,20	0,10
<i>o</i> -Xylene	12	24	0,00	25,69	23,74	92,41	1,18	4,99	2,80	11,80	0,10
MTBE	11	22	9,10	29,72	25,99	87,47	1,28	4,95	2,50	9,64	0,55
TAME	9	18	11,11	39,12	33,86	86,56	1,82	5,39	5,30	15,67	0,55

l is the number of laboratories
 n is the number of results
 n_a is the number of outliers
 x_{ref} is the reference value, i.e. the gravimetric spike concentration, in milligrams per kilogram
 x is the mean value, in milligrams per kilogram
 R is the recovery, in percent
 σ_r is the repeatability standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_r is the relative repeatability standard deviation, in percent
 σ_R is the reproducibility standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_R is the relative reproducibility standard deviation, in percent

Table B.3 — Results of an interlaboratory comparison carried out in Germany (BAM validation intercomparison 2002) on BTEX and ethers (soil overlaid with methanol) — low level contamination

Parameter	l	n	n_a	x_{ref}	x	R	σ_r	CV_r	σ_R	CV_R	Limit of determination (GC-FID) mg/kg
Benzene	12	22	36,36	1,55	1,15	74,13	0,080	6,96	0,215	18,75	0,15
Toluene	12	24	8,33	2,50	2,39	95,37	0,107	4,47	0,573	23,99	0,12
Ethylbenzene	12	24	8,33	1,85	1,57	85,11	0,084	5,36	0,363	23,12	0,10
<i>o</i> -Xylene	12	24	0,00	1,28	1,31	102,75	0,106	8,11	0,552	42,15	0,10
MTBE	11	22	0,00	3,55	3,31	93,37	0,187	5,64	0,599	18,08	0,55
TAME	9	18	0,00	3,15	2,66	84,65	0,081	3,05	0,521	19,55	0,55

l is the number of laboratories
 n is the number of results
 n_a is the number of outliers
 x_{ref} is the reference value, i.e. the gravimetric spike concentration, in milligrams per kilogram
 x is the mean value, in milligrams per kilogram
 R is the recovery, in percent
 σ_r is the repeatability standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_r is the relative repeatability standard deviation, in percent
 σ_R is the reproducibility standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_R is the relative reproducibility standard deviation, in percent

Table B.4 — Results of an interlaboratory comparison carried out in Germany (BAM validation intercomparison 2002) on halogenated hydrocarbons (soil overlaid with methanol) — high level contamination

Parameter	l	n	n_a	x_{ref}	x	R	σ_r	CV_r	σ_R	CV_R	Limit of determination (GC-ECD) mg/kg
Dichloromethane	12	24	8,33	12,67	11,93	94,17	0,30	2,48	2,40	20,13	0,100
<i>cis</i> -Dichloromethane	11	22	0,00	18,15	17,46	96,22	0,83	4,74	3,56	20,42	0,780
Trichloromethane	12	24	0,00	3,65	3,09	84,71	0,17	5,41	0,54	17,62	0,005
Trichloroethane	12	24	0,00	10,34	9,19	88,84	0,40	4,34	1,52	16,58	0,005
Tetrachloromethane	12	24	8,33	2,94	2,53	86,10	0,19	7,43	0,52	20,68	0,005
Dichloroethane	12	24	0,00	13,31	12,86	96,66	0,53	4,15	4,50	35,02	0,080
Trichloroethene	12	24	0,00	4,48	3,74	83,55	0,17	4,61	0,81	21,75	0,030
Tetrachloroethene	12	24	0,00	6,91	6,18	89,39	0,39	6,29	1,36	22,08	0,005

l is the number of laboratories
 n is the number of results
 n_a is the number of outliers
 x_{ref} is the reference value, i.e. the gravimetric spike concentration, in milligrams per kilogram
 x is the mean value, in milligrams per kilogram
 R is the recovery, in percent
 σ_r is the repeatability standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_r is the relative repeatability standard deviation, in percent
 σ_R is the reproducibility standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_R is the relative reproducibility standard deviation, in percent

ISO 22155:2005(E)

Table B.5 — Results of an interlaboratory comparison carried out in Germany (BAM Validation intercomparison 2002) on halogenated hydrocarbons (soil overlaid with methanol) — low level contamination

Parameter	l	n	n_a	x_{ref}	x	R	σ_r	CV_r	σ_R	CV_R	Limit of determination (GC-ECD) mg/kg
Dichloromethane	11	21	9,52	1,52	1,16	76,36	0,127	10,94	0,318	27,30	0,100
<i>cis</i> -Dichloromethane	11	22	9,10	2,19	1,73	78,80	0,107	6,19	0,293	16,95	0,780
Trichloromethane	12	24	8,30	1,38	1,20	87,24	0,081	6,73	0,288	23,98	0,005
Trichloroethane	12	24	16,67	1,04	0,80	76,88	0,074	9,27	0,143	17,92	0,005
Tetrachloromethane	12	24	0,00	0,29	0,28	93,86	0,030	10,95	0,115	41,69	0,005
Dichloroethane	11	22	0,00	0,68	0,62	91,19	0,066	10,61	0,411	66,27	0,080
Trichloroethene	12	24	0,00	0,27	0,23	85,56	0,012	5,04	0,050	21,81	0,030
Tetrachloroethene	12	24	0,00	0,41	0,35	85,40	0,042	12,07	0,081	22,95	0,005

l is the number of laboratories
 n is the number of results
 n_a is the number of outliers
 x_{ref} is the reference value, i.e. the gravimetric spike concentration, in milligrams per kilogram
 x is the mean value, in milligrams per kilogram
 R is the recovery, in percent
 σ_r is the repeatability standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_r is the relative repeatability standard deviation, in percent
 σ_R is the reproducibility standard deviation, in milligrams per kilogram
 CV_R is the relative reproducibility standard deviation, in percent

Bibliography

- [1] ISO 5725-5:1998, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method*
- [2] ISO 10301:1997, *Water quality — Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons — Gas-chromatographic methods*
- [3] ISO 14507:2003, *Soil quality — Pretreatment of samples for determination of organic contaminants*
- [4] ISO 15009:2002, *Soil quality — Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogenated hydrocarbons — Purge-and-trap method with thermal desorption*

ISO 22155:2005(E)

ICS 13.080.10

Price based on 17 pages

© ISO 2005 – All rights reserved

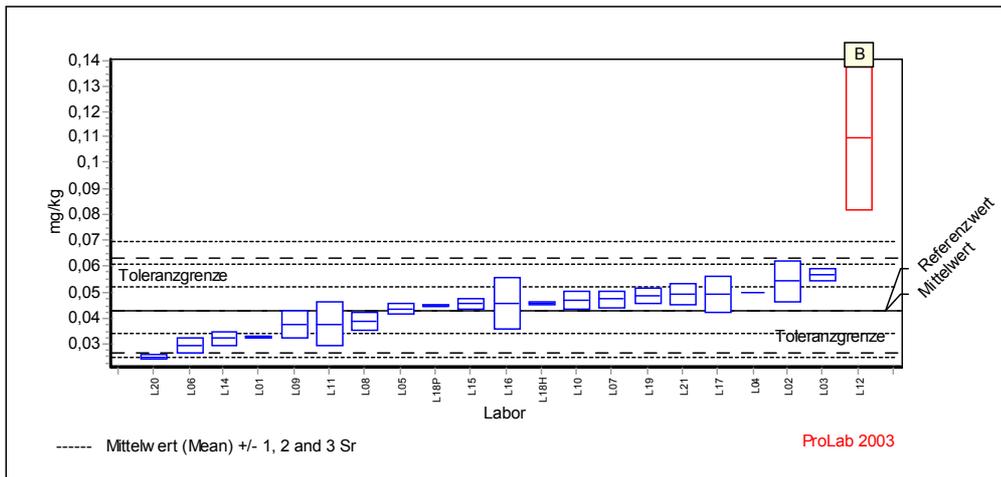
Anlage 5: 30 Seiten Ringversuchsauswertung Graphiken

Probe: A

Mittelwert: 0,043 mg/kg
 Referenzwert: 0,043 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,004 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 9,47%
 Vergleichs-STD (VR): 0,009 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 20,85%

Parameter: BENZOL

Probe: A, BTEX-Boden, Niveau 1, mit Methanol übersichtet
 Parameter: Benzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,033	0,000	0,033	0,033			-1,238
L02	0,054	0,008	0,049	0,060			1,126
L03	0,057	0,002	0,059	0,056	0,058	0,054	1,373
L04	0,050	0,000	0,050	0,050	0,050	0,050	0,704
L05	0,043	0,002	0,045	0,042			0,060
L06	0,029	0,003	0,032	0,028	0,026	0,032	-1,635
L07	0,047	0,003	0,045	0,050	0,044	0,050	0,432
L08	0,039	0,003	0,042	0,039	0,040	0,034	-0,506
L09	0,037	0,005	0,040	0,040	0,030	0,040	-0,658
L10	0,047	0,003	0,045	0,043	0,049	0,050	0,382
L11	0,038	0,008	0,029	0,046	0,032	0,044	-0,628
L12	0,110	0,028	0,087	0,084	0,129	0,138	6,601 B
L13			<0,200				
L14	0,032	0,003	0,035	0,030	0,035	0,030	-1,296
L15	0,046	0,002	0,043	0,044	0,048	0,046	0,261
L16	0,046	0,010	0,039	0,052			0,263
L17	0,049	0,007	0,041	0,047	0,050	0,058	0,605
L18H	0,046	0,001	0,045	0,046	0,046	0,046	0,283
L18P	0,045	0,001	0,045	0,044	0,045	0,045	0,184
L19	0,049	0,003	0,045	0,052	0,049	0,048	0,556
L20	0,025	0,001	0,025	0,025	0,026	0,024	-2,184
L21	0,049	0,004	0,053	0,052	0,045	0,046	0,605

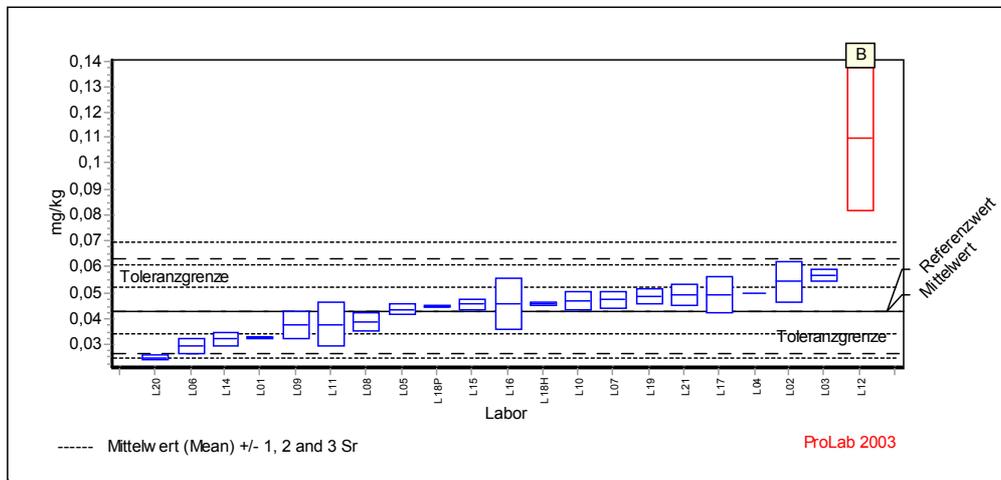
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzel ertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: A

Parameter: BENZOL

Mittelwert: 0,043 mg/kg
 Referenzwert: 0,043 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,004 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 9,47%
 Vergleichs-STD (VR): 0,009 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 20,85%

Probe: A, BTEX-Boden, Niveau 1, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Benzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,033	0,000	0,033	0,033			-1,238
L02	0,054	0,008	0,049	0,060			1,126
L03	0,057	0,002	0,059	0,056	0,058	0,054	1,373
L04	0,050	0,000	0,050	0,050	0,050	0,050	0,704
L05	0,043	0,002	0,045	0,042			0,060
L06	0,029	0,003	0,032	0,028	0,026	0,032	-1,635
L07	0,047	0,003	0,045	0,050	0,044	0,050	0,432
L08	0,039	0,003	0,042	0,039	0,040	0,034	-0,506
L09	0,037	0,005	0,040	0,040	0,030	0,040	-0,658
L10	0,047	0,003	0,045	0,043	0,049	0,050	0,382
L11	0,038	0,008	0,029	0,046	0,032	0,044	-0,628
L12	0,110	0,028	0,087	0,084	0,129	0,138	6,601 B
L13			<-0,200				
L14	0,032	0,003	0,035	0,030	0,035	0,030	-1,296
L15	0,046	0,002	0,043	0,044	0,048	0,046	0,261
L16	0,046	0,010	0,039	0,052			0,263
L17	0,049	0,007	0,041	0,047	0,050	0,058	0,605
L18H	0,046	0,001	0,045	0,046	0,046	0,046	0,283
L18P	0,045	0,001	0,045	0,044	0,045	0,045	0,184
L19	0,049	0,003	0,045	0,052	0,049	0,048	0,556
L20	0,025	0,001	0,025	0,025	0,026	0,024	-2,184
L21	0,049	0,004	0,053	0,052	0,045	0,046	0,605

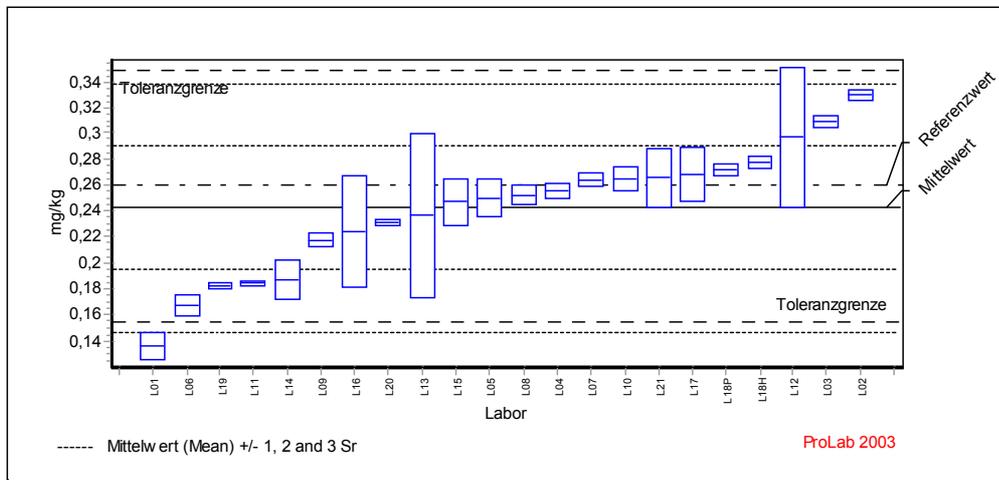
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: C

Parameter: BENZOL

Mittelwert: 0,242 mg/kg
 Referenzwert: 0,260 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,022 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 9,13%
 Vergleichs-STD (VR): 0,048 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 19,69%

Probe: C, BTEX-Boden, Niveau 3, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Benzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 22
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,137	0,011	0,144	0,129			-2,412
L02	0,330	0,004	0,333	0,327			1,639
L03	0,309	0,005	0,315	0,306	0,304	0,311	1,247
L04	0,255	0,006	0,260	0,250	0,260	0,250	0,236
L05	0,250	0,014	0,240	0,260			0,142
L06	0,167	0,008	0,156	0,173	0,173	0,167	-1,712
L07	0,264	0,005	0,261	0,271	0,260	0,262	0,395
L08	0,252	0,007	0,262	0,246	0,253	0,248	0,185
L09	0,217	0,005	0,220	0,220	0,210	0,220	-0,567
L10	0,264	0,009	0,270	0,274	0,256	0,257	0,409
L11	0,184	0,002	0,183	0,183	0,185	0,187	-1,319
L12	0,297	0,054	0,282	0,328	0,228	0,350	1,022
L13	0,236	0,063	0,143	0,257	0,281	0,264	-0,140
L14	0,188	0,015	0,200	0,180	0,200	0,170	-1,250
L15	0,247	0,018	0,234	0,231	0,254	0,269	0,086
L16	0,224	0,043	0,255	0,194			-0,407
L17	0,268	0,021	0,245	0,278	0,258	0,292	0,484
L18H	0,277	0,005	0,284	0,274	0,274	0,277	0,652
L18P	0,272	0,005	0,267	0,269	0,277	0,274	0,549
L19	0,182	0,002	0,180	0,181	0,184	0,185	-1,364
L20	0,231	0,002	0,231	0,234	0,229	0,231	-0,254
L21	0,265	0,023	0,283	0,285	0,255	0,238	0,428

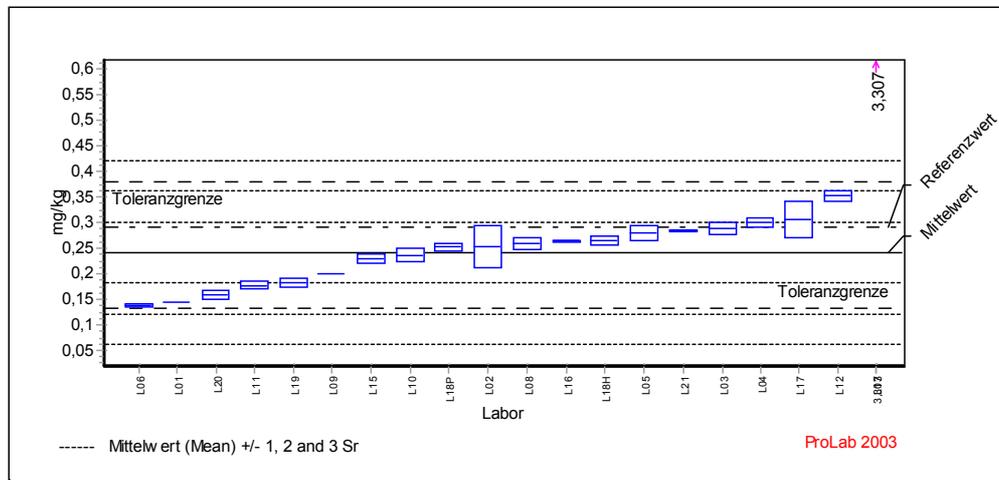
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianztausreißer

Probe: D

Parameter: BENZOL

Mittelwert: 0,241 mg/kg
 Referenzwert: 0,291 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,014 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 5,60%
 Vergleichs-STD (VR): 0,059 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 24,59%

Probe: D, Benzin-Boden, nicht mit Methanol überschichtet
 Parameter: Benzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 19
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,145	0,001	0,145	0,146			-1,783
L02	0,253	0,041	0,224	0,282			0,172
L03	0,288	0,011	0,293	0,302	0,278	0,281	0,689
L04	0,300	0,008	0,290	0,310	0,300	0,300	0,857
L05	0,280	0,014	0,290	0,270			0,565
L06	0,139	0,004	0,143	0,135	0,141	0,137	-1,905
L08	0,258	0,012	0,270	0,246	0,266	0,249	0,241
L09	0,200	0,000	0,200	0,200	0,200	0,200	-0,768
L10	0,236	0,013	0,253	0,222	0,240	0,230	-0,093
L11	0,178	0,007	0,170	0,174	0,182	0,186	-1,178
L12	0,351	0,010	0,339	0,348	0,355	0,362	1,600
L13	3,308	0,039	3,320	3,320	3,340	3,250	44,684 B
L15	0,230	0,010	0,221	0,240	0,222	0,236	-0,214
L16	0,264	0,001	0,263	0,264			0,325
L17	0,305	0,036	0,319	0,345	0,259	0,299	0,937
L18H	0,265	0,009	0,277	0,266	0,254	0,263	0,347
L18P	0,252	0,007	0,258	0,258	0,246	0,247	0,161
L19	0,183	0,008	0,192	0,188	0,175	0,177	-1,085
L20	0,160	0,008	0,149	0,160	0,167	0,162	-1,523
L21	0,284	0,002	0,283	0,282	0,286	0,286	0,627

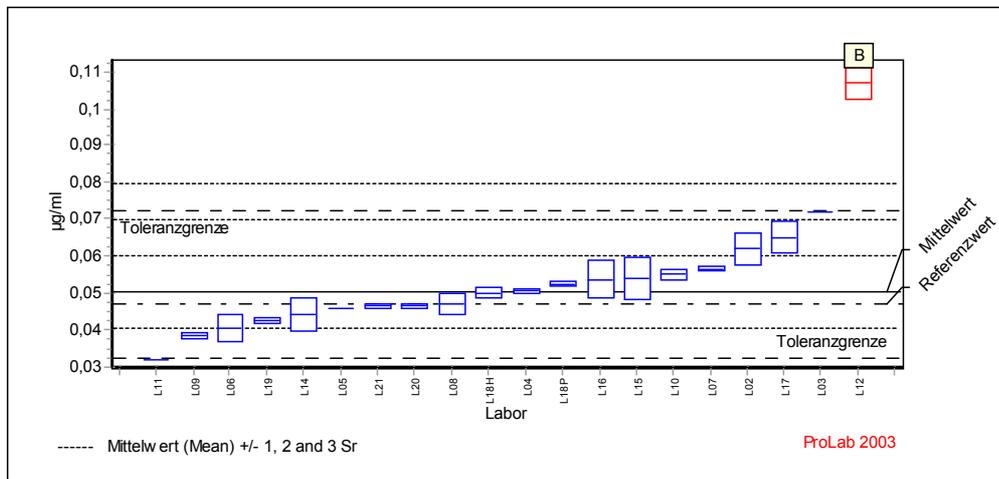
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: E

Parameter: BENZOL

Mittelwert: 0,050 µg/ml
 Referenzwert: 0,047 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,003 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 5,57%
 Vergleichs-STD (VR): 0,010 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 19,31%

Probe: E, BTEX in Methanol
 Parameter: Benzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 19
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01			<0,040				
L02	0,062	0,004	0,059	0,065			1,071
L03	0,072	0,000	0,072	0,072			1,992
L04	0,051	0,001	0,050	0,051			0,012
L05	0,046		0,046				-0,488
L06	0,040	0,004	0,043	0,038			-1,102
L07	0,057	0,001	0,057	0,056			0,564
L08	0,047	0,003	0,049	0,045			-0,376
L09	0,038	0,001	0,038	0,039			-1,325
L10	0,055	0,001	0,056	0,054			0,426
L11	0,032	0,000	0,032	0,032			-2,051
L12	0,107	0,004	0,104	0,110			5,214 B
L13			<0,200				
L14	0,044	0,005	0,047	0,041			-0,689
L15	0,054	0,006	0,058	0,050			0,334
L16	0,054	0,005	0,050	0,057			0,302
L17	0,065	0,004	0,062	0,068			1,347
L18H	0,050	0,001	0,051	0,049			-0,041
L18P	0,052	0,001	0,053	0,052			0,196
L19	0,042	0,001	0,042	0,043			-0,879
L20	0,046	0,001	0,047	0,046			-0,432
L21	0,046	0,001	0,046	0,047			-0,432

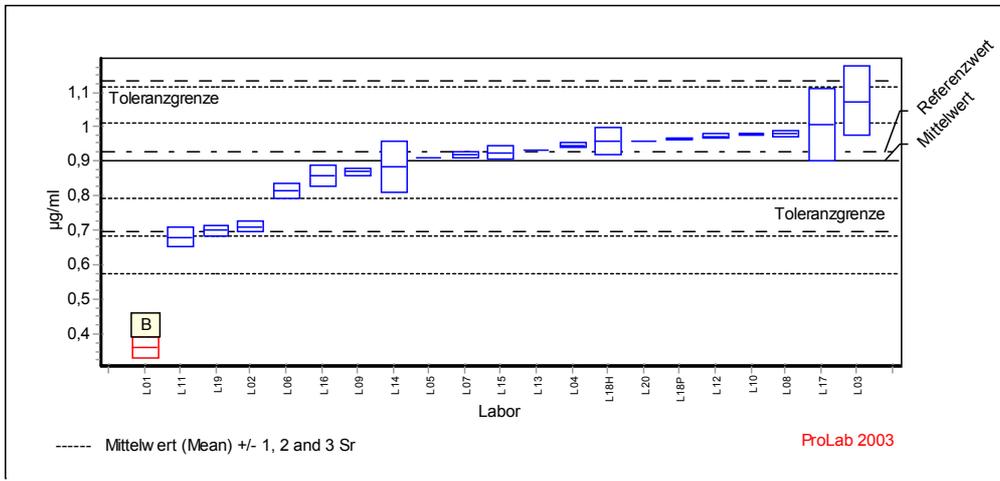
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: F

Parameter: BENZOL

Mittelwert: 0,900 µg/ml
 Referenzwert: 0,927 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,041 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,58%
 Vergleichs-STD (VR): 0,109 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 12,10%

Probe: F, BTEX in Methanol, Referenzmaterial
 Parameter: Benzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,361	0,030	0,382	0,339			-5,236 B
L02	0,710	0,014	0,720	0,700			-1,845
L03	1,075	0,103	1,002	1,148			1,503
L04	0,946	0,008	0,951	0,940			0,390
L05	0,910		0,910				0,085
L06	0,811	0,022	0,796	0,827			-0,860
L07	0,917	0,007	0,912	0,922			0,145
L08	0,978	0,007	0,973	0,983			0,669
L09	0,868	0,011	0,876	0,860			-0,312
L10	0,978	0,002	0,976	0,979			0,665
L11	0,680	0,028	0,660	0,700			-2,136
L12	0,971	0,007	0,966	0,976			0,609
L13	0,930	0,000	0,930	0,930			0,257
L14	0,881	0,073	0,933	0,830			-0,181
L15	0,922	0,020	0,936	0,908			0,188
L16	0,855	0,030	0,833	0,876			-0,443
L17	1,005	0,107	0,929	1,080			0,897
L18H	0,955	0,039	0,982	0,927			0,467
L18P	0,962	0,001	0,963	0,962			0,536
L19	0,698	0,016	0,687	0,709			-1,961
L20	0,957	0,001	0,958	0,956			0,489
L21							

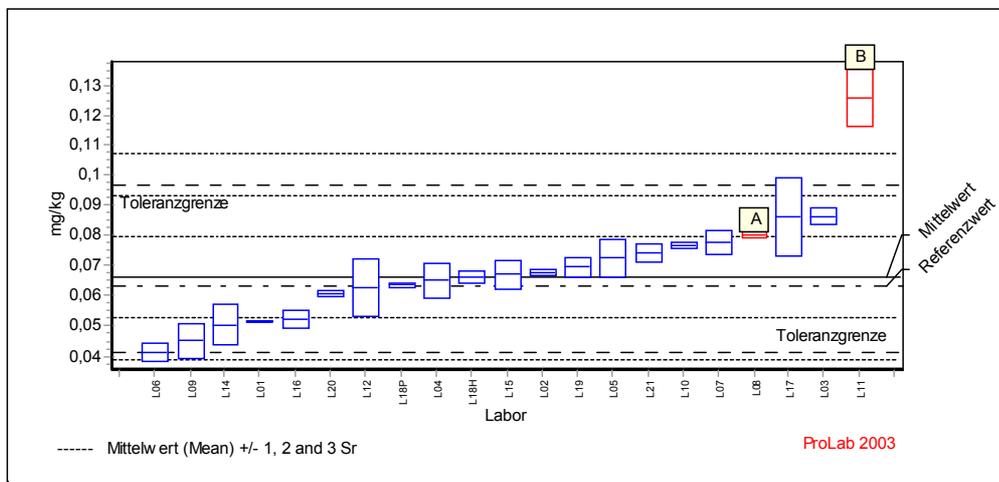
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: A

Parameter: TOLUOL

Mittelwert: 0,066 mg/kg
 Referenzwert: 0,063 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,005 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 7,96%
 Vergleichs-STD (VR): 0,014 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 20,51%

Probe: A, BTEX-Boden, Niveau 1, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Toluol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,051	0,000	0,052	0,051			-1,189
L02	0,068	0,001	0,067	0,068			0,098
L03	0,086	0,003	0,088	0,084	0,089	0,084	1,316
L04	0,065	0,006	0,060	0,060	0,070	0,070	-0,092
L05	0,073	0,006	0,077	0,068			0,416
L06	0,041	0,003	0,038	0,042	0,045	0,040	-2,001
L07	0,078	0,004	0,082	0,075	0,080	0,074	0,759
L08	0,080	0,001	0,080	0,081	0,079	0,090	0,907 A
L09	0,045	0,006	0,040	0,050	0,040	0,050	-1,699
L10	0,076	0,001	0,076	0,078	0,076	0,076	0,678
L11	0,126	0,009	0,139	0,118	0,120	0,127	3,918 B
L12	0,063	0,010	0,058	0,053	0,064	0,075	-0,273
L13			<0,200				
L14	0,050	0,007	0,057	0,045	0,055	0,044	-1,274
L15	0,067	0,005	0,070	0,062	0,072	0,065	0,062
L16	0,052	0,003	0,050	0,054			-1,133
L17	0,086	0,013	0,071	0,081	0,092	0,101	1,316
L18H	0,066	0,002	0,069	0,066	0,066	0,064	0,007
L18P	0,064	0,001	0,064	0,063	0,064	0,063	-0,213
L19	0,070	0,003	0,070	0,065	0,071	0,072	0,219
L20	0,061	0,001	0,061	0,060	0,062	0,060	-0,434
L21	0,074	0,003	0,071	0,078	0,073	0,075	0,530

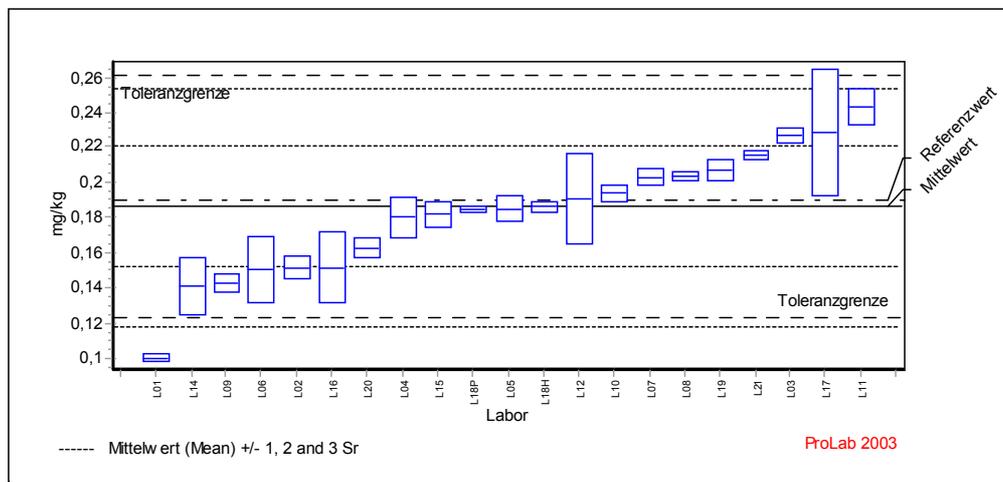
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: B

Parameter: TOLUOL

Mittelwert: 0,186 mg/kg
 Referenzwert: 0,190 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,013 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 7,15%
 Vergleichs-STD (VR): 0,034 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 18,30%

Probe: B, BTEX-Boden, Niveau 2, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Toluol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,101	0,002	0,102	0,099			-2,716
L02	0,151	0,006	0,156	0,147			-1,095
L03	0,226	0,005	0,230	0,224	0,221	0,230	1,067
L04	0,180	0,012	0,190	0,170	0,170	0,190	-0,190
L05	0,185	0,007	0,190	0,180			-0,031
L06	0,150	0,019	0,134	0,137	0,175	0,155	-1,135
L07	0,203	0,005	0,209	0,200	0,198	0,204	0,444
L08	0,203	0,003	0,205	0,204	0,205	0,199	0,458
L09	0,143	0,005	0,140	0,140	0,140	0,150	-1,382
L10	0,194	0,005	0,192	0,188	0,199	0,196	0,206
L11	0,243	0,010	0,231	0,255	0,246	0,242	1,523
L12	0,191	0,026	0,157	0,206	0,215	0,184	0,120
L13			<0,200				
L14	0,141	0,016	0,155	0,130	0,155	0,124	-1,429
L15	0,182	0,007	0,181	0,191	0,181	0,174	-0,134
L16	0,152	0,020	0,137	0,166			-1,091
L17	0,229	0,036	0,226	0,278	0,191	0,219	1,126
L18H	0,186	0,003	0,189	0,188	0,185	0,182	0,001
L18P	0,184	0,002	0,187	0,184	0,183	0,184	-0,047
L19	0,207	0,006	0,203	0,210	0,201	0,213	0,550
L20	0,163	0,005	0,156	0,163	0,163	0,169	-0,738
L21	0,215	0,003	0,216	0,212	0,214	0,218	0,769

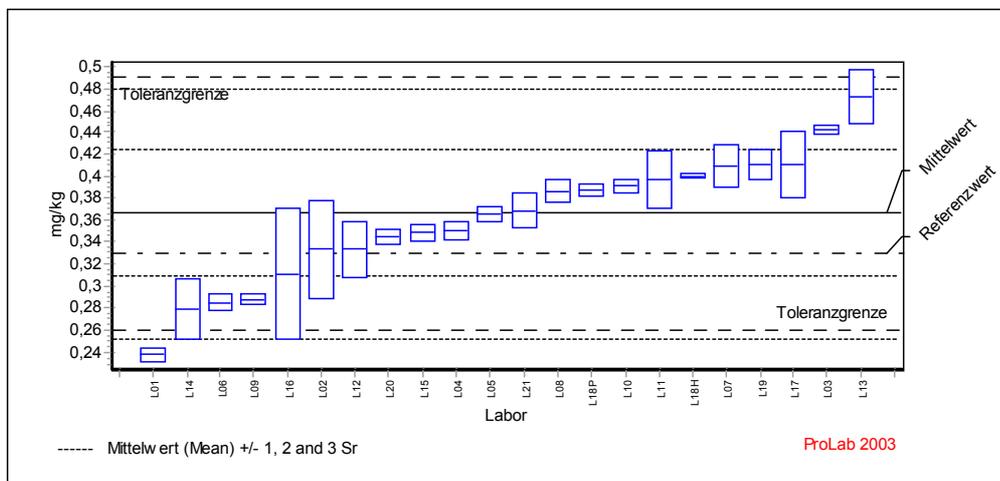
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: C

Parameter: TOLUOL

Mittelwert: 0,366 mg/kg
 Referenzwert: 0,330 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,019 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 5,10%
 Vergleichs-STD (VR): 0,057 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 15,60%

Probe: C, BTEX-Boden, Niveau 3, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Toluol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 22
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,237	0,006	0,242	0,233			-2,413
L02	0,334	0,045	0,365	0,302			-0,614
L03	0,442	0,004	0,444	0,436	0,443	0,445	1,214
L04	0,350	0,008	0,360	0,350	0,350	0,340	-0,305
L05	0,365	0,007	0,360	0,370			-0,024
L06	0,285	0,008	0,275	0,291	0,282	0,291	-1,528
L07	0,409	0,019	0,393	0,428	0,392	0,422	0,681
L08	0,386	0,010	0,394	0,392	0,388	0,371	0,320
L09	0,288	0,005	0,290	0,280	0,290	0,290	-1,476
L10	0,391	0,006	0,398	0,391	0,383	0,392	0,396
L11	0,396	0,026	0,421	0,417	0,376	0,372	0,485
L12	0,334	0,025	0,302	0,353	0,324	0,355	-0,614
L13	0,474	0,024	0,445	0,504	0,468	0,477	1,719
L14	0,279	0,027	0,304	0,260	0,300	0,250	-1,645
L15	0,348	0,008	0,337	0,352	0,353	0,351	-0,338
L16	0,311	0,060	0,354	0,269			-1,034
L17	0,411	0,030	0,379	0,429	0,391	0,443	0,709
L18H	0,400	0,003	0,403	0,401	0,397	0,399	0,541
L18P	0,387	0,006	0,380	0,384	0,393	0,391	0,332
L19	0,410	0,013	0,416	0,424	0,409	0,393	0,709
L20	0,345	0,007	0,345	0,335	0,351	0,349	-0,399
L21	0,368	0,016	0,382	0,382	0,358	0,352	0,036

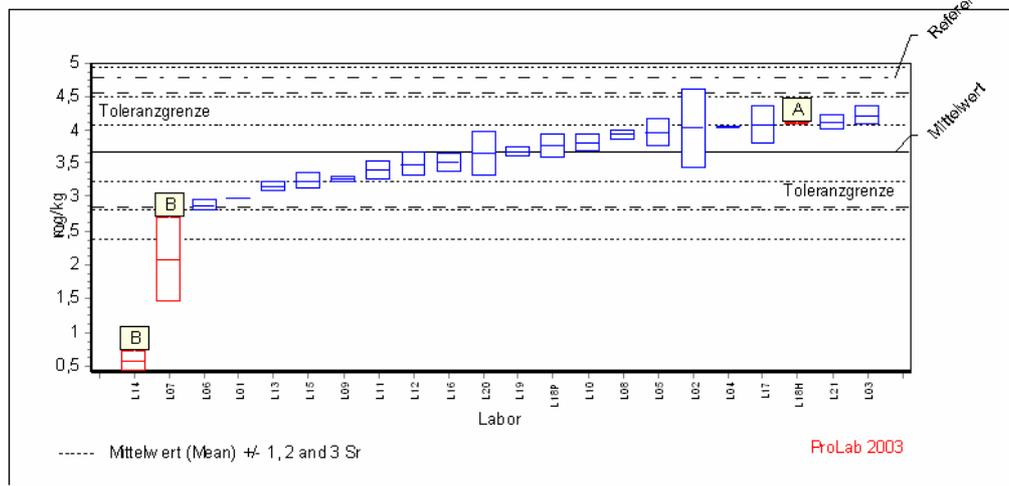
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: D

Parameter: TOLUOL

Mittelwert: 3,655 mg/kg
 Referenzwert: 4,770 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,176 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,82%
 Vergleichs-STD (VR): 0,424 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 11,60%

Probe: D, Benzin-Boden, nicht mit Methanol überschichtet
 Parameter: Toluol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 2



Laborcode	GH	STD	GH1	GH2	GH3	GH4	Z-Score Ausreisser
L01	2,975	0,007	2,980	2,970			-1,691
L02	4,017	0,606	3,588	4,445			0,800
L03	4,221	0,147	4,290	4,380	4,173	4,040	1,252
L04	4,025	0,021	4,020	4,050	4,000	4,030	0,818
L05	3,950	0,212	4,100	3,800			0,652
L06	2,870	0,087	2,904	2,830	2,973	2,773	-1,952
L07	2,067	0,620	2,653	2,553	1,508	1,555	-3,947 B
L08	3,918	0,076	3,980	3,810	3,960	3,920	0,580
L09	3,255	0,048	3,220	3,210	3,310	3,280	-0,995
L10	3,790	0,144	3,970	3,690	3,840	3,660	0,298
L11	3,390	0,127	3,270	3,290	3,500	3,500	-0,659
L12	3,478	0,190	3,437	3,647	3,600	3,227	-0,441
L13	3,153	0,071	3,190	3,050	3,210	3,160	-1,250
L14	0,565	0,154	0,471	0,414	0,620	0,755	-7,681 B
L15	3,243	0,116	3,400	3,220	3,120	3,230	-1,026
L16	3,504	0,135	3,600	3,409			-0,375
L17	4,075	0,299	4,010	4,340	3,680	4,270	0,929
L18H	4,111	0,013	4,103	4,353	4,104	4,126	1,009 A
L18P	3,751	0,179	3,982	3,801	3,639	3,583	0,212
L19	3,663	0,075	3,700	3,550	3,710	3,690	0,016
L20	3,627	0,338	3,299	3,374	3,892	3,944	-0,070
L21	4,118	0,116	4,045	4,005	4,164	4,259	1,025

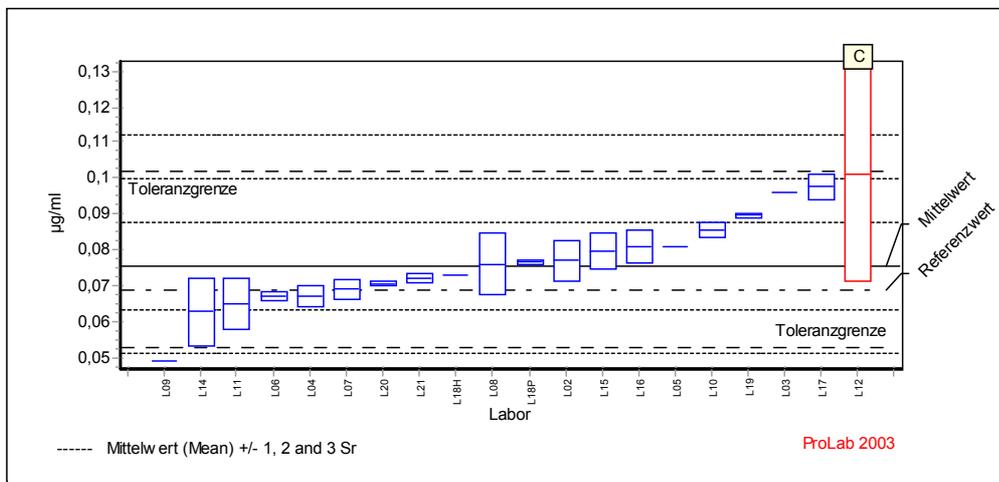
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: E

Parameter: TOLUOL

Mittelwert: 0,075 µg/ml
 Referenzwert: 0,069 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,004 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 5,67%
 Vergleichs-STD (VR): 0,012 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 16,05%

Probe: E, BTEX in Methanol
 Parameter: Toluol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 19
 Anzahl Ausreisser Typ C: 1
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01			<0,040				
L02	0,077	0,006	0,073	0,081			0,125
L03	0,096	0,000	0,096	0,096			1,560
L04	0,067	0,003	0,065	0,069			-0,741
L05	0,081		0,081				0,427
L06	0,067	0,001	0,066	0,068			-0,741
L07	0,069	0,003	0,071	0,067			-0,563
L08	0,076	0,008	0,082	0,070			0,049
L09	0,049	0,000	0,049	0,049			-2,338
L10	0,085	0,002	0,087	0,084			0,767
L11	0,065	0,007	0,060	0,070			-0,918
L12	0,101	0,030	0,080	0,122			1,938 C
L13			<0,200				
L14	0,063	0,009	0,069	0,056			-1,122
L15	0,080	0,005	0,083	0,076			0,314
L16	0,081	0,005	0,077	0,084			0,412
L17	0,098	0,004	0,095	0,100			1,674
L18H	0,073	0,000	0,073	0,073			-0,209
L18P	0,076	0,001	0,077	0,076			0,087
L19	0,089	0,001	0,090	0,089			1,069
L20	0,071	0,001	0,071	0,070			-0,430
L21	0,072	0,001	0,073	0,071			-0,297

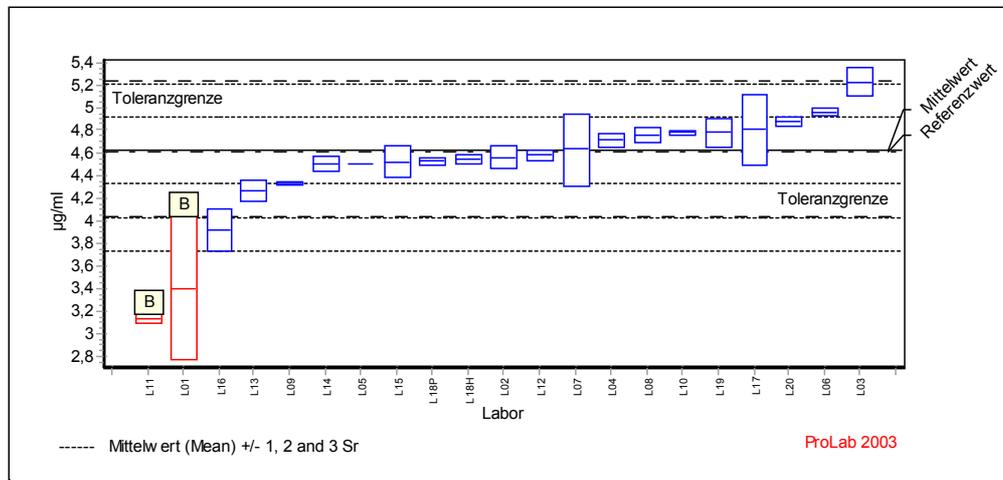
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzel ertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: F

Parameter: TOLUOL

Mittelwert: 4,622 µg/ml
 Referenzwert: 4,608 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,136 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 2,95%
 Vergleichs-STD (VR): 0,299 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 6,46%

Probe: F, BTEX in Methanol, Referenzmaterial
 Parameter: Toluol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 19
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 2



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	3,405	0,629	3,850	2,960			-4,202 B
L02	4,556	0,098	4,486	4,625			-0,230
L03	5,236	0,127	5,146	5,326			1,987
L04	4,710	0,062	4,754	4,666			0,284
L05	4,500		4,500				-0,422
L06	4,970	0,036	4,944	4,995			1,124
L07	4,630	0,327	4,398	4,861			0,024
L08	4,754	0,066	4,707	4,801			0,427
L09	4,326	0,014	4,336	4,316			-1,023
L10	4,774	0,023	4,791	4,758			0,493
L11	3,130	0,042	3,160	3,100			-5,152 B
L12	4,575	0,049	4,540	4,610			-0,163
L13	4,265	0,092	4,330	4,200			-1,233
L14	4,500	0,071	4,550	4,450			-0,422
L15	4,517	0,139	4,615	4,419			-0,363
L16	3,919	0,185	3,788	4,050			-2,428
L17	4,805	0,318	4,580	5,030			0,592
L18H	4,540	0,034	4,564	4,516			-0,284
L18P	4,524	0,030	4,545	4,502			-0,341
L19	4,777	0,129	4,686	4,868			0,501
L20	4,885	0,047	4,851	4,918			0,849
L21							

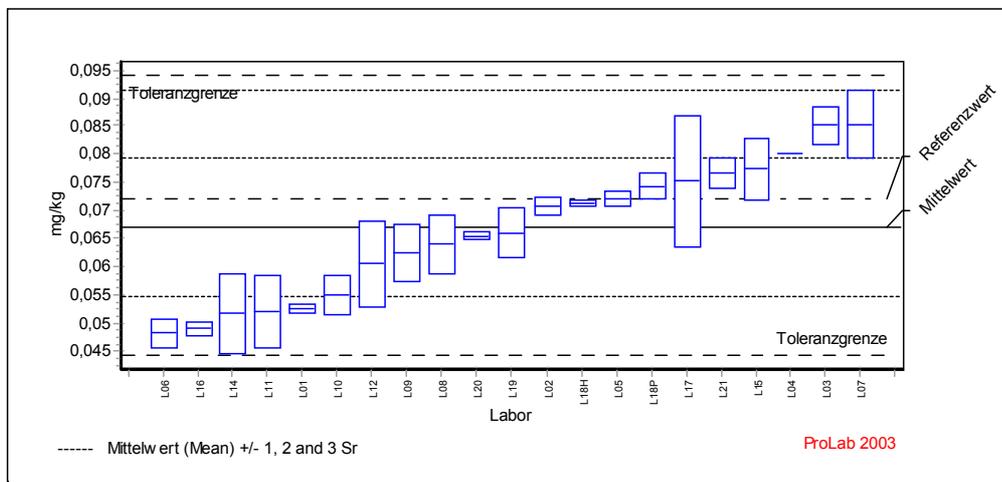
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianztausreißer

Probe: A

Parameter: EBENZOL

Mittelwert: 0,067 mg/kg
 Referenzwert: 0,072 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,005 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 7,57%
 Vergleichs-STD (VR): 0,012 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 18,35%

Probe: A, BTEX-Boden, Niveau 1, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,053	0,001	0,053	0,052			-1,265
L02	0,071	0,002	0,072	0,070			0,274
L03	0,085	0,003	0,088	0,082	0,088	0,082	1,323
L04	0,080	0,000	0,080	0,080	0,080	0,080	0,956
L05	0,072	0,001	0,071	0,073			0,369
L06	0,048	0,002	0,045	0,051	0,048	0,049	-1,648
L07	0,085	0,006	0,081	0,091	0,079	0,090	1,341
L08	0,064	0,005	0,068	0,057	0,068	0,063	-0,261
L09	0,063	0,005	0,060	0,070	0,060	0,060	-0,393
L10	0,055	0,003	0,056	0,051	0,054	0,059	-1,054
L11	0,052	0,006	0,047	0,056	0,046	0,059	-1,318
L12	0,060	0,008	0,058	0,053	0,060	0,071	-0,569
L13			<0,200				
L14	0,052	0,007	0,059	0,045	0,056	0,045	-1,349
L15	0,077	0,005	0,072	0,078	0,085	0,074	0,754
L16	0,049	0,001	0,050	0,048			-1,582
L17	0,075	0,012	0,062	0,071	0,078	0,090	0,608
L18H	0,071	0,001	0,071	0,071	0,071	0,072	0,314
L18P	0,074	0,002	0,075	0,073	0,077	0,072	0,534
L19	0,066	0,004	0,068	0,066	0,070	0,060	-0,085
L20	0,066	0,001	0,066	0,065	0,066	0,065	-0,129
L21	0,076	0,003	0,078	0,076	0,073	0,079	0,699

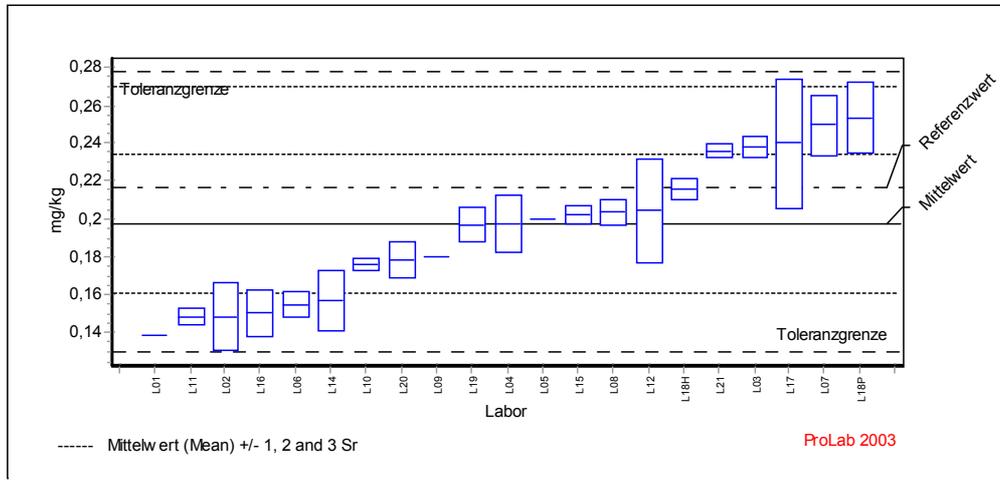
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: B

Parameter: EBENZOL

Mittelwert: 0,197 mg/kg
 Referenzwert: 0,216 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,014 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 7,06%
 Vergleichs-STD (VR): 0,036 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 18,39%

Probe: B, BTEX-Boden, Niveau 2, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,139	0,000	0,139	0,139			-1,736
L02	0,149	0,018	0,161	0,136			-1,453
L03	0,237	0,005	0,243	0,238	0,230	0,239	1,001
L04	0,198	0,015	0,220	0,190	0,190	0,190	0,008
L05	0,200	0,000	0,200	0,200			0,070
L06	0,155	0,007	0,158	0,156	0,145	0,160	-1,266
L07	0,249	0,016	0,243	0,262	0,229	0,262	1,286
L08	0,204	0,007	0,212	0,205	0,201	0,196	0,157
L09	0,180	0,000	0,180	0,180	0,180	0,180	-0,513
L10	0,176	0,003	0,176	0,172	0,177	0,179	-0,632
L11	0,148	0,004	0,146	0,150	0,144	0,154	-1,453
L12	0,204	0,027	0,170	0,223	0,228	0,195	0,169
L13			<-0,200				
L14	0,157	0,016	0,171	0,143	0,170	0,143	-1,207
L15	0,202	0,005	0,196	0,203	0,201	0,208	0,119
L16	0,150	0,012	0,142	0,159			-1,396
L17	0,239	0,035	0,233	0,287	0,204	0,234	1,051
L18H	0,215	0,006	0,222	0,217	0,213	0,209	0,448
L18P	0,253	0,019	0,250	0,236	0,280	0,246	1,386
L19	0,197	0,009	0,188	0,197	0,193	0,209	-0,013
L20	0,178	0,009	0,167	0,175	0,183	0,188	-0,565
L21	0,235	0,004	0,232	0,235	0,234	0,241	0,951

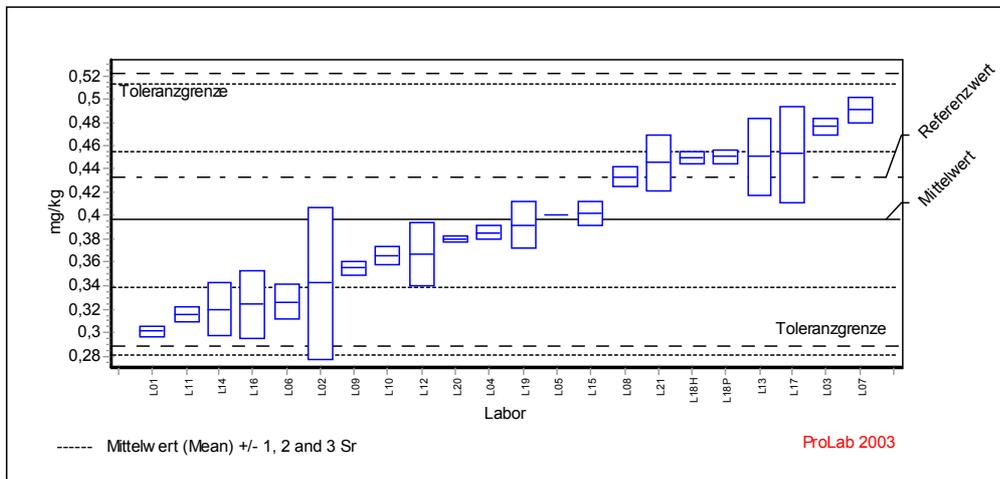
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzel ertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: C

Parameter: EBENZOL

Mittelwert: 0,397 mg/kg
 Referenzwert: 0,432 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,020 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,97%
 Vergleichs-STD (VR): 0,058 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 14,61%

Probe: C, BTEX-Boden, Niveau 3, mit Methanol überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 22
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,301	0,004	0,304	0,298			-1,766
L02	0,342	0,065	0,388	0,296			-1,012
L03	0,476	0,008	0,481	0,465	0,475	0,483	1,257
L04	0,385	0,006	0,380	0,380	0,390	0,390	-0,220
L05	0,400	0,000	0,400	0,400			0,048
L06	0,326	0,015	0,305	0,330	0,332	0,338	-1,301
L07	0,491	0,011	0,480	0,504	0,485	0,497	1,503
L08	0,433	0,008	0,444	0,434	0,428	0,426	0,573
L09	0,355	0,006	0,360	0,350	0,360	0,350	-0,772
L10	0,366	0,008	0,359	0,376	0,368	0,360	-0,575
L11	0,316	0,007	0,308	0,312	0,320	0,322	-1,499
L12	0,368	0,027	0,333	0,388	0,359	0,390	-0,542
L13	0,450	0,033	0,481	0,437	0,410	0,474	0,851
L14	0,320	0,023	0,338	0,310	0,339	0,292	-1,421
L15	0,401	0,010	0,408	0,392	0,412	0,394	0,072
L16	0,324	0,029	0,345	0,304			-1,341
L17	0,453	0,041	0,403	0,457	0,446	0,504	0,883
L18H	0,450	0,005	0,451	0,446	0,445	0,456	0,835
L18P	0,450	0,006	0,449	0,452	0,457	0,443	0,847
L19	0,392	0,020	0,401	0,415	0,382	0,369	-0,096
L20	0,380	0,003	0,379	0,379	0,384	0,378	-0,312
L21	0,445	0,023	0,464	0,466	0,423	0,426	0,760

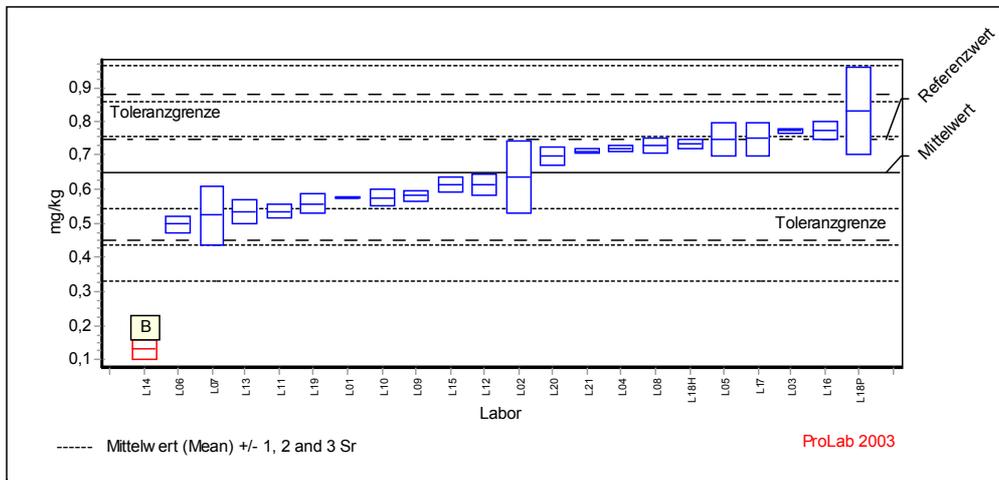
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: D

Mittelwert: 0,649 mg/kg
 Referenzwert: 0,745 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,046 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 7,05%
 Vergleichs-STD (VR): 0,106 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR%): 16,37%

Parameter: EBENZOL

Probe: D, Benzin-Boden, nicht mit Methanol überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,573	0,002	0,575	0,572			-0,761
L02	0,635	0,107	0,559	0,711			-0,139
L03	0,770	0,007	0,779	0,772	0,766	0,762	1,040
L04	0,718	0,010	0,720	0,730	0,710	0,710	0,591
L05	0,745	0,049	0,780	0,710			0,827
L06	0,497	0,024	0,499	0,489	0,529	0,472	-1,532
L07	0,524	0,085	0,592	0,601	0,436	0,466	-1,264
L08	0,729	0,022	0,741	0,702	0,751	0,722	0,690
L09	0,580	0,016	0,580	0,560	0,600	0,580	-0,695
L10	0,575	0,023	0,607	0,558	0,576	0,557	-0,751
L11	0,536	0,020	0,514	0,522	0,554	0,552	-1,145
L12	0,613	0,032	0,618	0,653	0,603	0,577	-0,364
L13	0,535	0,035	0,539	0,519	0,501	0,582	-1,148
L14	0,131	0,029	0,115	0,099	0,150	0,161	-5,235 B
L15	0,613	0,022	0,631	0,621	0,581	0,617	-0,366
L16	0,773	0,029	0,793	0,753			1,068
L17	0,748	0,051	0,724	0,783	0,687	0,797	0,851
L18H	0,730	0,013	0,748	0,725	0,718	0,729	0,699
L18P	0,832	0,129	0,741	0,742	1,015	0,829	1,573
L19	0,557	0,029	0,565	0,518	0,557	0,589	-0,925
L20	0,696	0,026	0,678	0,670	0,717	0,720	0,409
L21	0,711	0,007	0,702	0,711	0,712	0,720	0,537

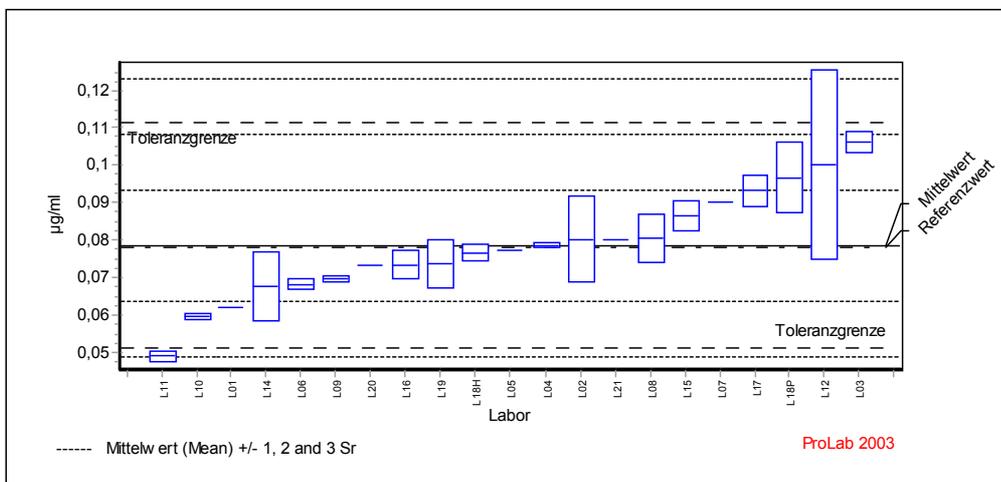
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzel ertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: E

Parameter: EBENZOL

Mittelwert: 0,078 µg/ml
 Referenzwert: 0,078 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,008 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 9,65%
 Vergleichs-STD (VR): 0,015 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 18,84%

Probe: E, BTEX in Methanol
 Parameter: Ethylbenzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,062		0,062				-1,209
L02	0,080	0,011	0,072	0,088			0,091
L03	0,106	0,003	0,104	0,108			1,670
L04	0,079	0,001	0,079	0,078			0,000
L05	0,077		0,077				-0,110
L06	0,068	0,001	0,069	0,067			-0,770
L07	0,090	0,000	0,090	0,090			0,698
L08	0,081	0,006	0,085	0,076			0,121
L09	0,070	0,001	0,069	0,070			-0,660
L10	0,059	0,001	0,060	0,059			-1,392
L11	0,049	0,001	0,048	0,050			-2,162
L12	0,100	0,025	0,082	0,118			1,305
L13			<0,200				
L14	0,067	0,009	0,074	0,061			-0,810
L15	0,086	0,004	0,089	0,084			0,471
L16	0,073	0,004	0,071	0,076			-0,381
L17	0,093	0,004	0,090	0,096			0,880
L18H	0,076	0,002	0,075	0,078			-0,147
L18P	0,097	0,009	0,103	0,090			1,093
L19	0,074	0,006	0,078	0,069			-0,366
L20	0,073	0,000	0,073	0,073			-0,403
L21	0,080	0,000	0,080	0,080			0,091

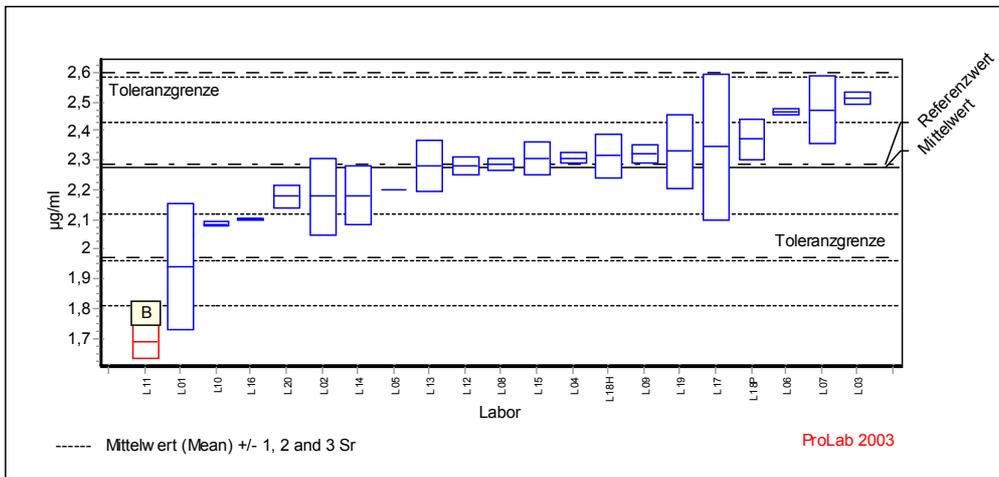
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: F

Parameter: EBENZOL

Mittelwert: 2,275 µg/ml
 Referenzwert: 2,286 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,099 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,37%
 Vergleichs-STD (VR): 0,155 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 6,83%

Probe: F, BTEX in Methanol, Referenzmaterial
 Parameter: Ethylbenzol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	1,940	0,212	2,090	1,790			-2,227
L02	2,179	0,128	2,088	2,269			-0,640
L03	2,513	0,018	2,500	2,526			1,480
L04	2,308	0,016	2,319	2,296			0,203
L05	2,200		2,200				-0,497
L06	2,466	0,011	2,474	2,459			1,191
L07	2,473	0,115	2,554	2,391			1,228
L08	2,285	0,021	2,271	2,300			0,067
L09	2,321	0,033	2,344	2,298			0,287
L10	2,086	0,008	2,080	2,091			-1,259
L11	1,690	0,057	1,650	1,730			-3,890 B
L12	2,282	0,031	2,304	2,260			0,045
L13	2,280	0,085	2,220	2,340			0,032
L14	2,180	0,099	2,250	2,110			-0,630
L15	2,306	0,054	2,344	2,268			0,194
L16	2,102	0,004	2,099	2,104			-1,152
L17	2,345	0,247	2,170	2,520			0,436
L18H	2,313	0,076	2,367	2,260			0,241
L18P	2,373	0,071	2,423	2,322			0,607
L19	2,330	0,127	2,240	2,420			0,343
L20	2,178	0,037	2,151	2,204			-0,647
L21							

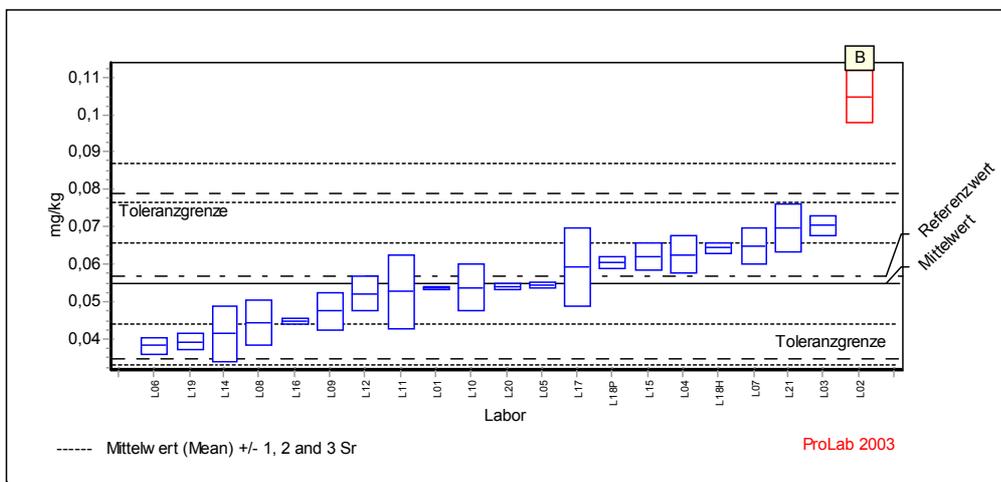
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzel ertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: A

Parameter: MPXYLOL

Mittelwert: 0,055 mg/kg
 Referenzwert: 0,057 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,005 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 9,72%
 Vergleichs-STD (VR): 0,011 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 19,64%

Probe: A, BTEX-Boden, Niveau 1, mit Methanol überschichtet
 Parameter: MPXYLOL
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,054	0,000	0,054	0,053			-0,122
L02	0,105	0,007	0,110	0,100			4,175 B
L03	0,070	0,003	0,073	0,069	0,072	0,067	1,288
L04	0,063	0,005	0,060	0,060	0,070	0,060	0,644
L05	0,054	0,001	0,055	0,054			-0,026
L06	0,038	0,002	0,035	0,040	0,038	0,040	-1,669
L07	0,065	0,005	0,063	0,070	0,059	0,067	0,831
L08	0,044	0,006	0,050	0,036	0,047	0,044	-1,062
L09	0,048	0,005	0,050	0,050	0,040	0,050	-0,733
L10	0,054	0,006	0,052	0,051	0,049	0,063	-0,102
L11	0,053	0,010	0,042	0,065	0,049	0,055	-0,203
L12	0,052	0,005	0,051	0,047	0,053	0,058	-0,258
L13			<0,200				
L14	0,042	0,008	0,049	0,035	0,047	0,035	-1,338
L15	0,062	0,004	0,059	0,062	0,067	0,060	0,608
L16	0,045	0,001	0,045	0,044			-1,006
L17	0,059	0,010	0,048	0,054	0,063	0,072	0,373
L18H	0,064	0,002	0,063	0,066	0,065	0,063	0,789
L18P	0,060	0,002	0,062	0,059	0,062	0,059	0,477
L19	0,039	0,002	0,040	0,038	0,042	0,037	-1,568
L20	0,054	0,001	0,053	0,054	0,055	0,054	-0,076
L21	0,070	0,006	0,063	0,065	0,075	0,075	1,225

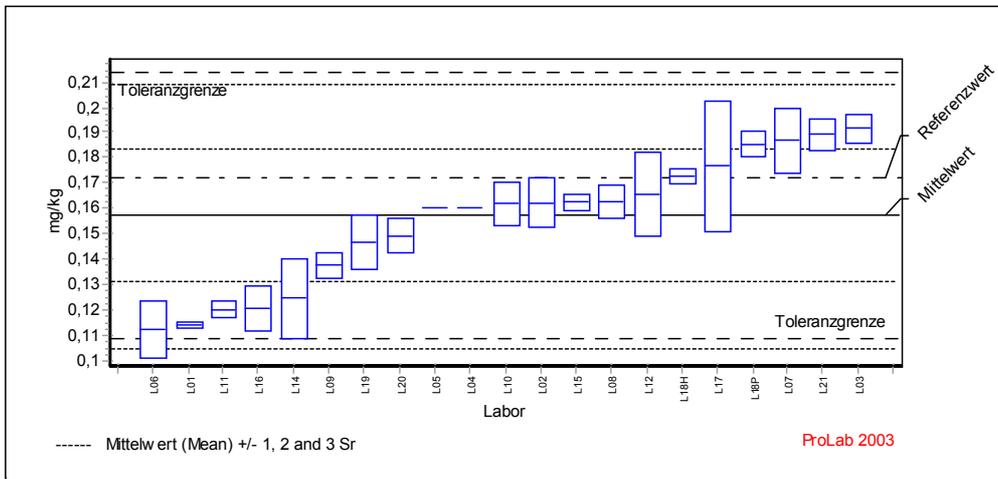
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: B

Parameter: MPXYLOL

Mittelwert: 0,157 mg/kg
 Referenzwert: 0,172 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,010 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 6,63%
 Vergleichs-STD (VR): 0,026 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 16,62%

Probe: B, BTEX-Boden, Niveau 2, mit Methanol überschichtet
 Parameter: MPXYLOL
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,114	0,001	0,115	0,113			-1,770
L02	0,162	0,010	0,169	0,155			0,178
L03	0,192	0,006	0,197	0,190	0,184	0,195	1,209
L04	0,160	0,000	0,160	0,160	0,160	0,160	0,108
L05	0,160	0,000	0,160	0,160			0,108
L06	0,112	0,011	0,117	0,114	0,096	0,122	-1,842
L07	0,186	0,013	0,180	0,201	0,172	0,193	1,034
L08	0,163	0,007	0,168	0,166	0,163	0,153	0,195
L09	0,138	0,005	0,130	0,140	0,140	0,140	-0,800
L10	0,162	0,009	0,160	0,154	0,174	0,159	0,169
L11	0,120	0,003	0,122	0,116	0,123	0,119	-1,522
L12	0,165	0,017	0,148	0,177	0,182	0,155	0,300
L13			<0,200				
L14	0,125	0,016	0,139	0,113	0,137	0,109	-1,337
L15	0,162	0,003	0,162	0,166	0,158	0,163	0,187
L16	0,120	0,009	0,114	0,127			-1,506
L17	0,177	0,026	0,175	0,212	0,150	0,170	0,693
L18H	0,173	0,003	0,174	0,175	0,173	0,168	0,545
L18P	0,185	0,005	0,185	0,180	0,192	0,183	0,982
L19	0,147	0,011	0,136	0,148	0,141	0,161	-0,429
L20	0,149	0,007	0,141	0,146	0,154	0,155	-0,326
L21	0,189	0,007	0,183	0,184	0,192	0,197	1,121

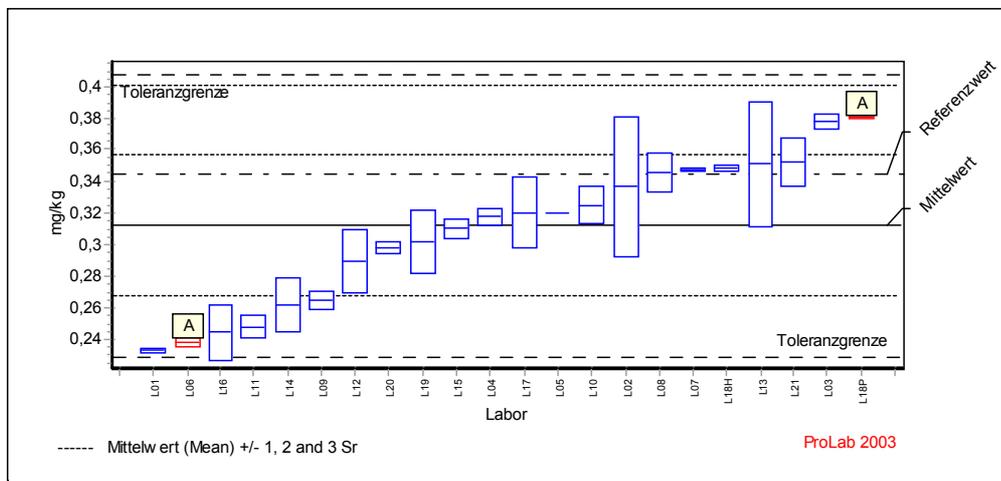
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: C

Parameter: MPXYLOL

Mittelwert: 0,312 mg/kg
 Referenzwert: 0,344 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,016 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 5,06%
 Vergleichs-STD (VR): 0,044 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 14,21%

Probe: C, BTEX-Boden, Niveau 3, mit Methanol überschichtet
 Parameter: MPXYLOL
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 22
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,233	0,001	0,234	0,232			-1,902
L02	0,337	0,045	0,368	0,305			0,507
L03	0,378	0,005	0,382	0,370	0,379	0,381	1,372
L04	0,318	0,005	0,320	0,320	0,310	0,320	0,111
L05	0,320	0,000	0,320	0,320			0,163
L06	0,238	0,003	0,215	0,240	0,235	0,240	-1,774 A
L07	0,347	0,001	0,346	0,348	0,347	0,346	0,721
L08	0,345	0,012	0,355	0,345	0,352	0,328	0,684
L09	0,265	0,006	0,270	0,260	0,270	0,260	-1,133
L10	0,325	0,012	0,308	0,336	0,325	0,330	0,262
L11	0,248	0,007	0,238	0,254	0,248	0,252	-1,542
L12	0,289	0,020	0,262	0,304	0,286	0,304	-0,557
L13	0,351	0,040	0,312	0,406	0,342	0,343	0,804
L14	0,262	0,017	0,279	0,260	0,270	0,239	-1,206
L15	0,310	0,007	0,304	0,305	0,318	0,312	-0,058
L16	0,245	0,018	0,257	0,232			-1,625
L17	0,320	0,022	0,293	0,325	0,315	0,347	0,163
L18H	0,348	0,002	0,347	0,346	0,349	0,350	0,747
L18P	0,381	0,001	0,382	0,381	0,389	0,381	1,442 A
L19	0,302	0,020	0,312	0,325	0,283	0,287	-0,251
L20	0,297	0,004	0,303	0,294	0,296	0,297	-0,353
L21	0,352	0,015	0,358	0,369	0,348	0,333	0,830

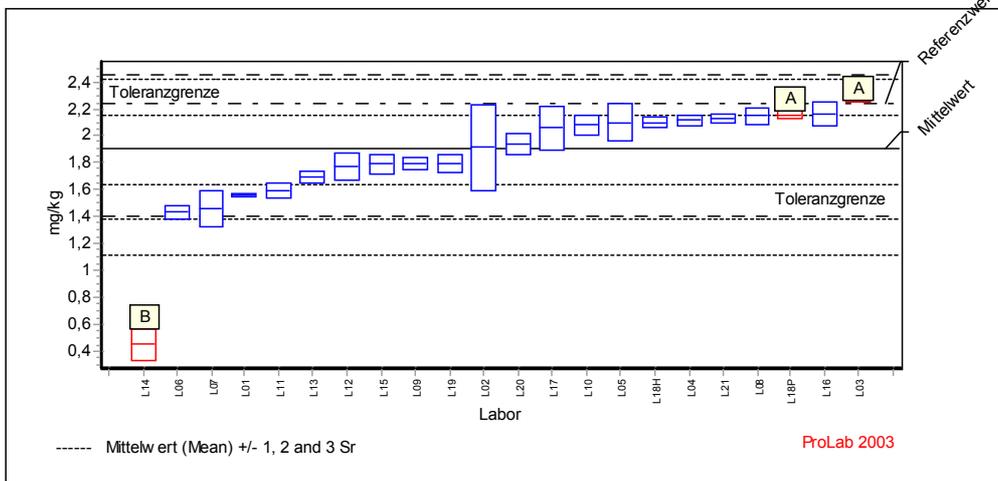
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: D

Parameter: MPXYLOL

Mittelwert: 1,894 mg/kg
 Referenzwert: 2,239 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,088 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,65%
 Vergleichs-STD (VR): 0,260 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 13,75%

Probe: D, Benzin-Boden, nicht mit Methanol überschichtet
 Parameter: MPXYLOL
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	1,555	0,007	1,560	1,550			-1,385
L02	1,911	0,324	1,682	2,140			0,060
L03	2,259	0,006	2,264	2,313	2,252	2,260	1,297 A
L04	2,115	0,037	2,110	2,070	2,120	2,160	0,786
L05	2,100	0,141	2,200	2,000			0,732
L06	1,429	0,052	1,446	1,407	1,491	1,371	-1,901
L07	1,458	0,132	1,633	1,477	1,391	1,329	-1,784
L08	2,150	0,061	2,190	2,080	2,210	2,120	0,910
L09	1,790	0,043	1,790	1,750	1,850	1,770	-0,426
L10	2,077	0,076	2,180	2,030	2,090	2,010	0,652
L11	1,590	0,058	1,540	1,540	1,630	1,650	-1,243
L12	1,766	0,095	1,776	1,875	1,768	1,644	-0,525
L13	1,690	0,043	1,690	1,710	1,630	1,730	-0,834
L14	0,455	0,117	0,389	0,330	0,510	0,590	-5,879 B
L15	1,785	0,072	1,870	1,760	1,700	1,810	-0,446
L16	2,165	0,091	2,230	2,101			0,965
L17	2,058	0,165	2,070	2,240	1,840	2,080	0,581
L18H	2,101	0,042	2,155	2,084	2,055	2,108	0,734
L18P	2,156	0,028	2,158	2,127	2,459	2,182	0,931 A
L19	1,790	0,067	1,790	1,700	1,810	1,860	-0,426
L20	1,936	0,076	1,908	1,868	2,045	1,921	0,147
L21	2,134	0,031	2,119	2,118	2,181	2,119	0,854

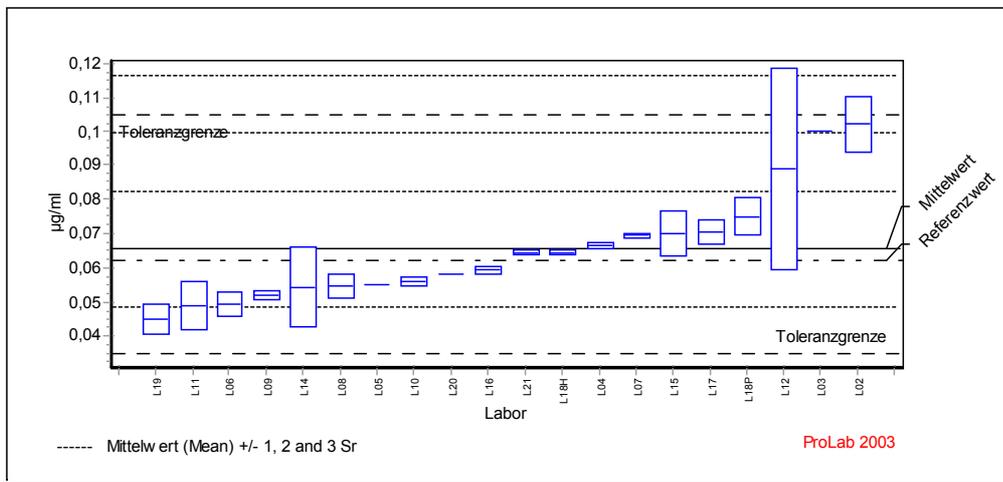
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: E

Parameter: MPXYLOL

Mittelwert: 0,065 µg/ml
 Referenzwert: 0,062 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,008 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 12,52%
 Vergleichs-STD (VR): 0,017 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 25,96%

Probe: E, BTEX in Methanol
 Parameter: MPXYLOL
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01			<0,080				
L02	0,102	0,008	0,096	0,108			1,841
L03	0,100	0,000	0,100	0,100			1,741
L04	0,067	0,001	0,067	0,066			0,052
L05	0,055		0,055				-0,683
L06	0,050	0,004	0,047	0,052			-1,043
L07	0,070	0,001	0,069	0,070			0,204
L08	0,054	0,004	0,057	0,052			-0,716
L09	0,052	0,001	0,051	0,053			-0,879
L10	0,056	0,001	0,057	0,055			-0,618
L11	0,049	0,007	0,054	0,044			-1,075
L12	0,089	0,030	0,068	0,110			1,186
L13			<0,200				
L14	0,054	0,012	0,063	0,046			-0,732
L15	0,070	0,006	0,074	0,066			0,229
L16	0,059	0,001	0,060	0,058			-0,406
L17	0,071	0,004	0,068	0,073			0,254
L18H	0,065	0,001	0,064	0,065			-0,063
L18P	0,075	0,006	0,079	0,071			0,481
L19	0,045	0,004	0,048	0,042			-1,337
L20	0,058	0,000	0,058	0,058			-0,487
L21	0,065	0,001	0,065	0,064			-0,063

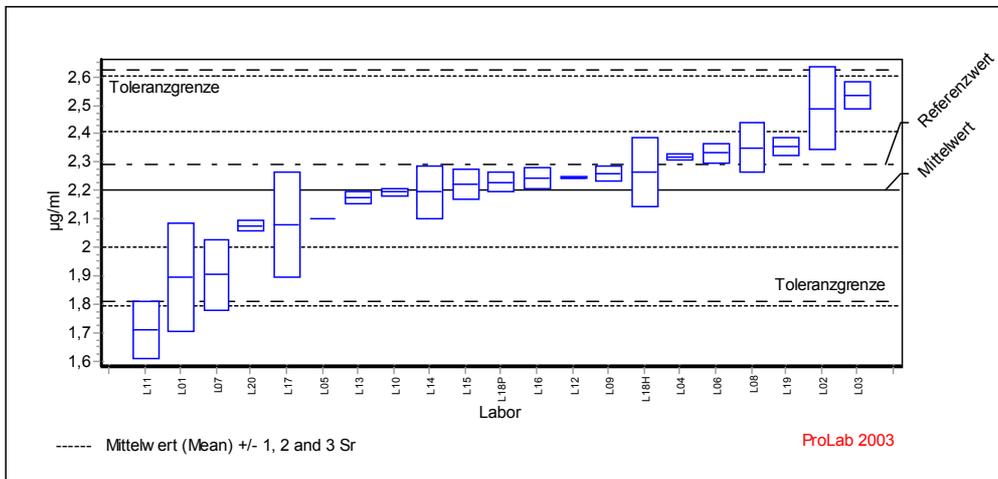
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: F

Parameter: MPXYLOL

Mittelwert: 2,201 µg/ml
 Referenzwert: 2,288 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,089 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,05%
 Vergleichs-STD (VR): 0,203 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 9,21%

Probe: F, BTEX in Methanol, Referenzmaterial
 Parameter: MPXYLOL
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	1,895	0,191	2,030	1,760			-1,574
L02	2,489	0,148	2,385	2,594			1,356
L03	2,538	0,048	2,504	2,572			1,584
L04	2,317	0,010	2,310	2,324			0,546
L05	2,100		2,100				-0,519
L06	2,330	0,033	2,353	2,306			0,605
L07	1,905	0,123	1,818	1,992			-1,523
L08	2,349	0,086	2,288	2,410			0,696
L09	2,258	0,025	2,276	2,241			0,271
L10	2,194	0,015	2,204	2,183			-0,037
L11	1,710	0,099	1,640	1,780			-2,527
L12	2,244	0,002	2,242	2,245			0,201
L13	2,175	0,021	2,160	2,190			-0,132
L14	2,195	0,092	2,260	2,130			-0,029
L15	2,222	0,054	2,260	2,184			0,100
L16	2,243	0,035	2,218	2,268			0,199
L17	2,080	0,184	1,950	2,210			-0,622
L18H	2,262	0,120	2,347	2,177			0,288
L18P	2,229	0,035	2,254	2,204			0,133
L19	2,354	0,033	2,331	2,377			0,720
L20	2,076	0,017	2,064	2,088			-0,642
L21							

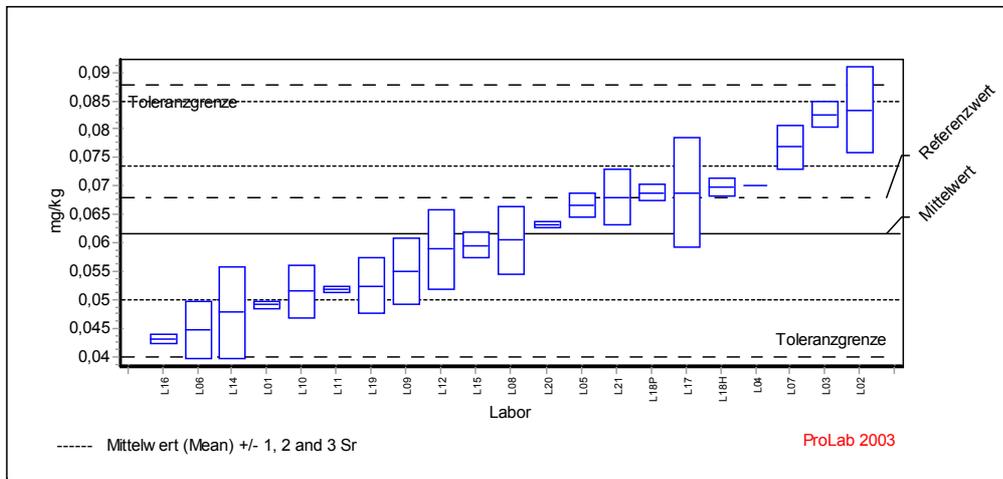
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: A

Parameter: OXYLOL

Mittelwert: 0,062 mg/kg
 Referenzwert: 0,068 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,005 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 7,73%
 Vergleichs-STD (VR): 0,012 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 19,00%

Probe: A, BTEX-Boden, Niveau 1, mit Methanol überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,049	0,001	0,050	0,049			-1,161
L02	0,083	0,008	0,089	0,078			1,671
L03	0,083	0,002	0,085	0,080	0,084	0,081	1,598
L04	0,070	0,000	0,070	0,070	0,070	0,070	0,641
L05	0,067	0,002	0,068	0,065			0,373
L06	0,045	0,005	0,038	0,050	0,046	0,045	-1,564
L07	0,077	0,004	0,076	0,081	0,072	0,078	1,158
L08	0,060	0,006	0,060	0,057	0,069	0,056	-0,105
L09	0,055	0,006	0,050	0,060	0,050	0,060	-0,615
L10	0,051	0,005	0,056	0,045	0,052	0,053	-0,939
L11	0,052	0,001	0,052	0,052	0,051	0,052	-0,916
L12	0,059	0,007	0,056	0,051	0,062	0,067	-0,261
L13			<0,200				
L14	0,048	0,008	0,056	0,042	0,054	0,040	-1,275
L15	0,060	0,002	0,060	0,057	0,059	0,062	-0,191
L16	0,043	0,001	0,043	0,044			-1,712
L17	0,069	0,010	0,058	0,066	0,070	0,081	0,545
L18H	0,070	0,001	0,069	0,072	0,069	0,069	0,622
L18P	0,069	0,002	0,070	0,068	0,070	0,067	0,545
L19	0,053	0,005	0,058	0,048	0,055	0,049	-0,846
L20	0,063	0,001	0,063	0,063	0,064	0,063	0,123
L21	0,068	0,005	0,066	0,062	0,072	0,072	0,487

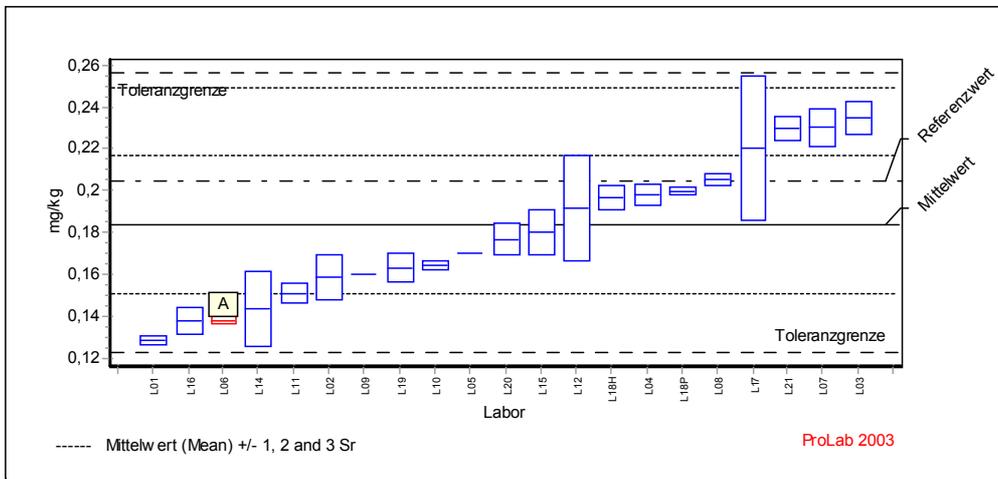
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: B

Parameter: OXYLOL

Mittelwert: 0,184 mg/kg
 Referenzwert: 0,204 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,012 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 6,63%
 Vergleichs-STD (VR): 0,033 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 17,86%

Probe: B, BTEX-Boden, Niveau 2, mit Methanol überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,129	0,002	0,130	0,127			-1,815
L02	0,159	0,011	0,166	0,151			-0,827
L03	0,234	0,008	0,240	0,229	0,226	0,243	1,403
L04	0,198	0,005	0,200	0,200	0,200	0,190	0,383
L05	0,170	0,000	0,170	0,170			-0,448
L06	0,138	0,002	0,139	0,136	0,119	0,139	-1,502 A
L07	0,230	0,009	0,229	0,235	0,217	0,238	1,272
L08	0,205	0,003	0,207	0,202	0,208	0,203	0,590
L09	0,160	0,000	0,160	0,160	0,160	0,160	-0,777
L10	0,165	0,002	0,164	0,167	0,165	0,162	-0,629
L11	0,151	0,005	0,147	0,157	0,148	0,152	-1,074
L12	0,192	0,025	0,161	0,208	0,215	0,182	0,218
L13			<0,200				
L14	0,144	0,018	0,162	0,130	0,155	0,127	-1,321
L15	0,180	0,010	0,177	0,192	0,183	0,167	-0,127
L16	0,138	0,006	0,133	0,142			-1,517
L17	0,220	0,035	0,217	0,267	0,184	0,212	1,003
L18H	0,197	0,006	0,198	0,199	0,201	0,188	0,356
L18P	0,200	0,002	0,200	0,197	0,202	0,199	0,438
L19	0,163	0,007	0,157	0,158	0,166	0,171	-0,679
L20	0,176	0,007	0,166	0,177	0,183	0,180	-0,234
L21	0,229	0,006	0,223	0,226	0,231	0,237	1,258

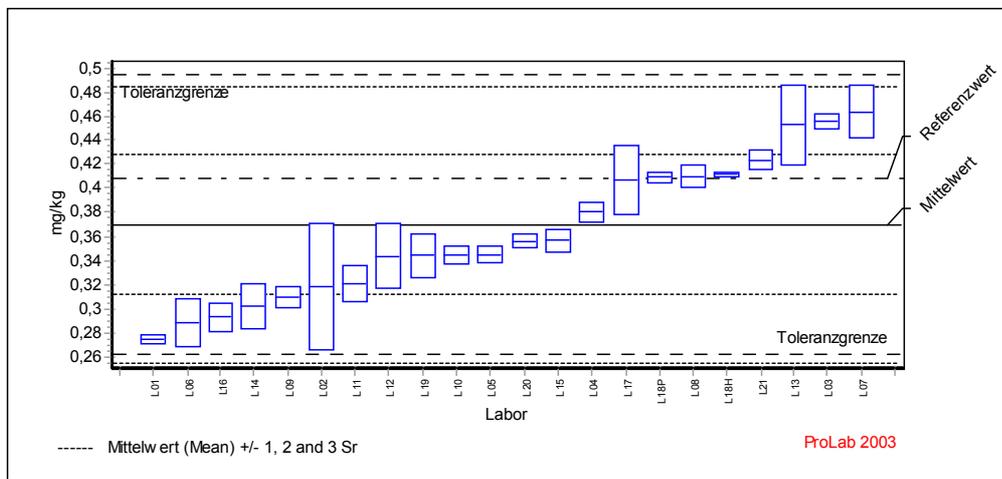
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzausreißer

Probe: C

Parameter: OXYLOL

Mittelwert: 0,370 mg/kg
 Referenzwert: 0,408 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,018 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,74%
 Vergleichs-STD (VR): 0,057 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 15,50%

Probe: C, BTEX-Boden, Niveau 3, mit Methanol überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 22
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,276	0,004	0,278	0,273			-1,761
L02	0,319	0,052	0,355	0,282			-0,958
L03	0,456	0,007	0,458	0,447	0,454	0,464	1,376
L04	0,380	0,008	0,370	0,380	0,380	0,390	0,163
L05	0,345	0,007	0,340	0,350			-0,463
L06	0,289	0,020	0,271	0,278	0,290	0,316	-1,514
L07	0,464	0,022	0,442	0,473	0,449	0,490	1,500
L08	0,410	0,009	0,422	0,400	0,411	0,405	0,636
L09	0,310	0,008	0,320	0,300	0,310	0,310	-1,117
L10	0,345	0,007	0,354	0,345	0,344	0,336	-0,468
L11	0,322	0,015	0,306	0,312	0,331	0,337	-0,902
L12	0,344	0,027	0,308	0,361	0,339	0,368	-0,482
L13	0,452	0,034	0,492	0,460	0,410	0,448	1,324
L14	0,302	0,019	0,319	0,300	0,314	0,277	-1,257
L15	0,356	0,010	0,346	0,357	0,354	0,369	-0,248
L16	0,293	0,012	0,301	0,285			-1,429
L17	0,407	0,029	0,382	0,431	0,382	0,432	0,592
L18H	0,411	0,002	0,413	0,412	0,410	0,409	0,660
L18P	0,409	0,005	0,407	0,404	0,415	0,409	0,624
L19	0,344	0,018	0,351	0,366	0,332	0,328	-0,477
L20	0,356	0,005	0,356	0,356	0,363	0,350	-0,253
L21	0,423	0,008	0,428	0,423	0,430	0,412	0,856

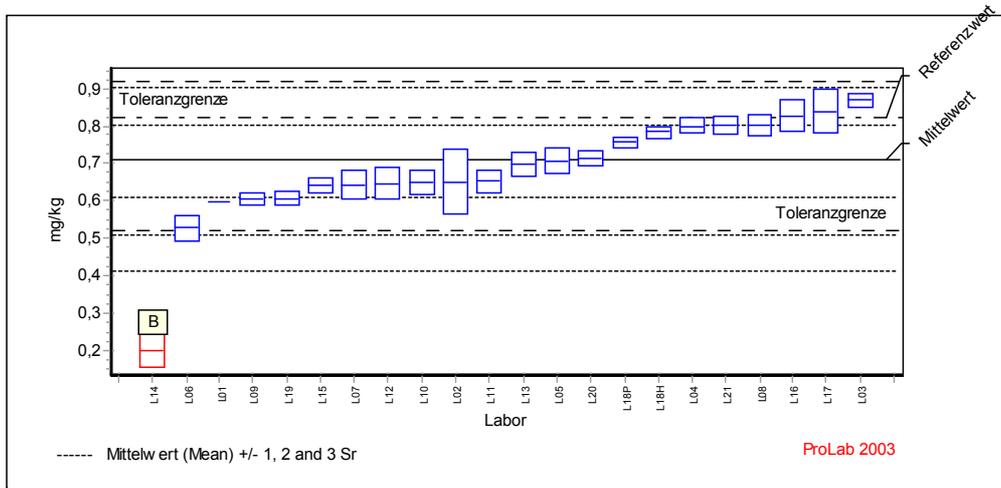
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: D

Parameter: OXYLOL

Mittelwert: 0,705 mg/kg
 Referenzwert: 0,822 mg/kg
 Wiederhol-STD (Vr): 0,032 mg/kg
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,48%
 Vergleichs-STD (VR): 0,098 mg/kg
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 13,94%

Probe: D, Benzin-Boden, nicht mit Methanol überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,595	0,001	0,596	0,594			-1,192
L02	0,648	0,086	0,588	0,709			-0,612
L03	0,870	0,017	0,860	0,894	0,869	0,855	1,550
L04	0,800	0,022	0,830	0,800	0,790	0,780	0,895
L05	0,705	0,035	0,730	0,680			0,000
L06	0,526	0,032	0,550	0,511	0,555	0,487	-1,942
L07	0,640	0,037	0,655	0,679	0,591	0,635	-0,704
L08	0,801	0,029	0,810	0,763	0,833	0,799	0,907
L09	0,603	0,017	0,610	0,580	0,620	0,600	-1,110
L10	0,647	0,030	0,687	0,627	0,654	0,620	-0,628
L11	0,651	0,030	0,636	0,616	0,669	0,681	-0,591
L12	0,644	0,042	0,644	0,664	0,683	0,586	-0,658
L13	0,697	0,032	0,729	0,684	0,715	0,658	-0,092
L14	0,200	0,043	0,177	0,153	0,220	0,250	-5,470 B
L15	0,638	0,020	0,632	0,627	0,627	0,668	-0,721
L16	0,828	0,042	0,858	0,799			1,163
L17	0,839	0,058	0,824	0,890	0,763	0,879	1,263
L18H	0,781	0,019	0,797	0,766	0,764	0,799	0,721
L18P	0,753	0,013	0,759	0,734	0,757	0,762	0,452
L19	0,605	0,019	0,620	0,582	0,622	0,596	-1,083
L20	0,712	0,021	0,723	0,682	0,727	0,716	0,066
L21	0,801	0,028	0,796	0,779	0,787	0,841	0,902

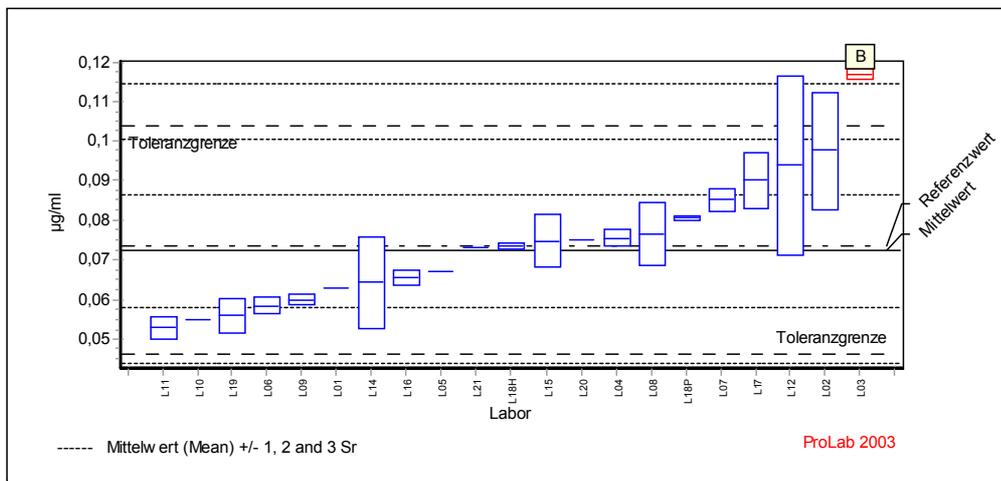
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: E

Parameter: OXYLOL

Mittelwert: 0,072 µg/ml
 Referenzwert: 0,074 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,008 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 10,69%
 Vergleichs-STD (VR): 0,014 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 19,51%

Probe: E, BTEX in Methanol
 Parameter: ortho-Xylol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 20
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 1



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	0,063		0,063				-0,713
L02	0,098	0,015	0,087	0,108			1,603
L03	0,117	0,001	0,116	0,118			2,840 B
L04	0,075	0,002	0,077	0,074			0,207
L05	0,067		0,067				-0,404
L06	0,058	0,002	0,057	0,060			-1,060
L07	0,085	0,003	0,087	0,083			0,810
L08	0,076	0,008	0,082	0,071			0,270
L09	0,060	0,001	0,059	0,061			-0,944
L10	0,055	0,000	0,055	0,055			-1,329
L11	0,053	0,003	0,055	0,051			-1,484
L12	0,094	0,023	0,078	0,110			1,381
L13			<0,200				
L14	0,064	0,012	0,072	0,056			-0,616
L15	0,075	0,007	0,080	0,070			0,159
L16	0,066	0,002	0,064	0,067			-0,512
L17	0,090	0,007	0,085	0,095			1,127
L18H	0,073	0,001	0,074	0,073			0,080
L18P	0,081	0,001	0,081	0,080			0,524
L19	0,056	0,004	0,059	0,053			-1,252
L20	0,075	0,000	0,075	0,075			0,175
L21	0,073	0,000	0,073	0,073			0,048

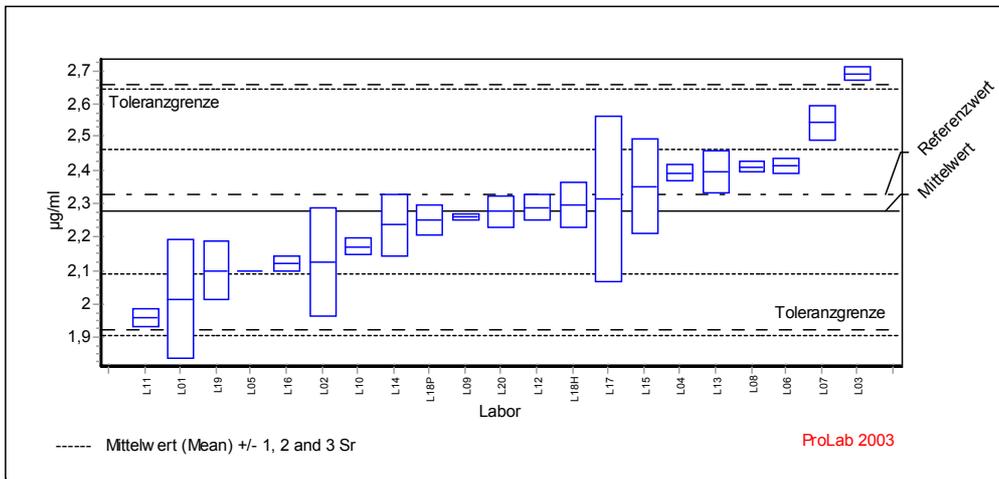
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelwertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianzenausreißer

Probe: F

Parameter: OXYLOL

Mittelwert: 2,275 µg/ml
 Referenzwert: 2,329 µg/ml
 Wiederhol-STD (Vr): 0,094 µg/ml
 Rel.Wiederhol-STD (Vr %): 4,11%
 Vergleichs-STD (VR): 0,184 µg/ml
 Rel.Vergleichs-STD (VR %): 8,08%

Probe: F, BTEX in Methanol, Referenzmaterial
 Parameter: ortho-Xylol
 Methode: DIN38402 A42
 Anzahl Labore: 21
 Anzahl Ausreisser Typ C: 0
 Anzahl Ausreisser Typ B: 0



Laborcode	GH	STD	GH 1	GH 2	GH 3	GH 4	Z-Score Ausreisser
L01	2,015	0,177	2,140	1,890			-1,470
L02	2,123	0,161	2,009	2,237			-0,860
L03	2,691	0,021	2,676	2,706			2,166
L04	2,391	0,025	2,409	2,374			0,606
L05	2,100		2,100				-0,990
L06	2,412	0,024	2,429	2,395			0,712
L07	2,540	0,054	2,502	2,578			1,379
L08	2,409	0,016	2,397	2,420			0,694
L09	2,258	0,009	2,265	2,252			-0,095
L10	2,172	0,024	2,155	2,189			-0,583
L11	1,960	0,028	1,940	1,980			-1,781
L12	2,288	0,037	2,262	2,314			0,066
L13	2,395	0,064	2,350	2,440			0,624
L14	2,235	0,092	2,300	2,170			-0,227
L15	2,351	0,141	2,450	2,251			0,392
L16	2,119	0,022	2,104	2,135			-0,880
L17	2,315	0,247	2,140	2,490			0,207
L18H	2,293	0,067	2,341	2,246			0,095
L18P	2,250	0,046	2,282	2,217			-0,146
L19	2,100	0,086	2,039	2,161			-0,990
L20	2,276	0,046	2,308	2,243			0,001
L21							

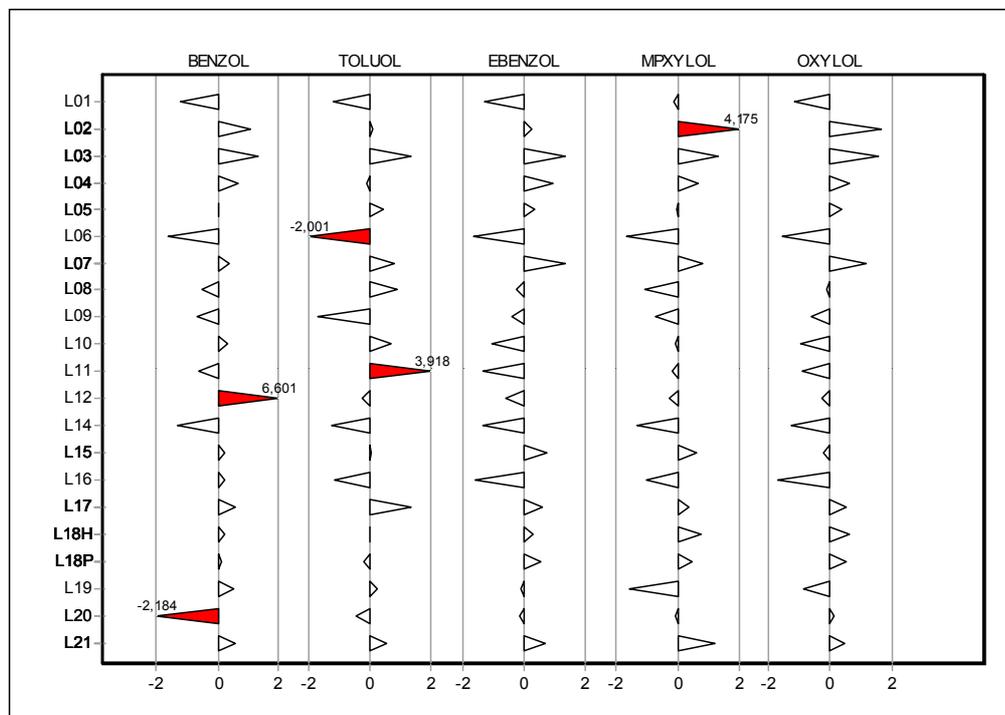
Ausreißerkennzeichnung: A - Einzelertausreißer; B - Mittelwertausreißer; C - Varianztausreißer

Anlage 6: 6 Seiten Ringversuchsauswertung Übersicht Zu-Scores

Übersicht Zu-Scores

Ringversuch: Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden

Probe: A, BTEX-Boden, Niveau 1, mit Methanol überschichtet

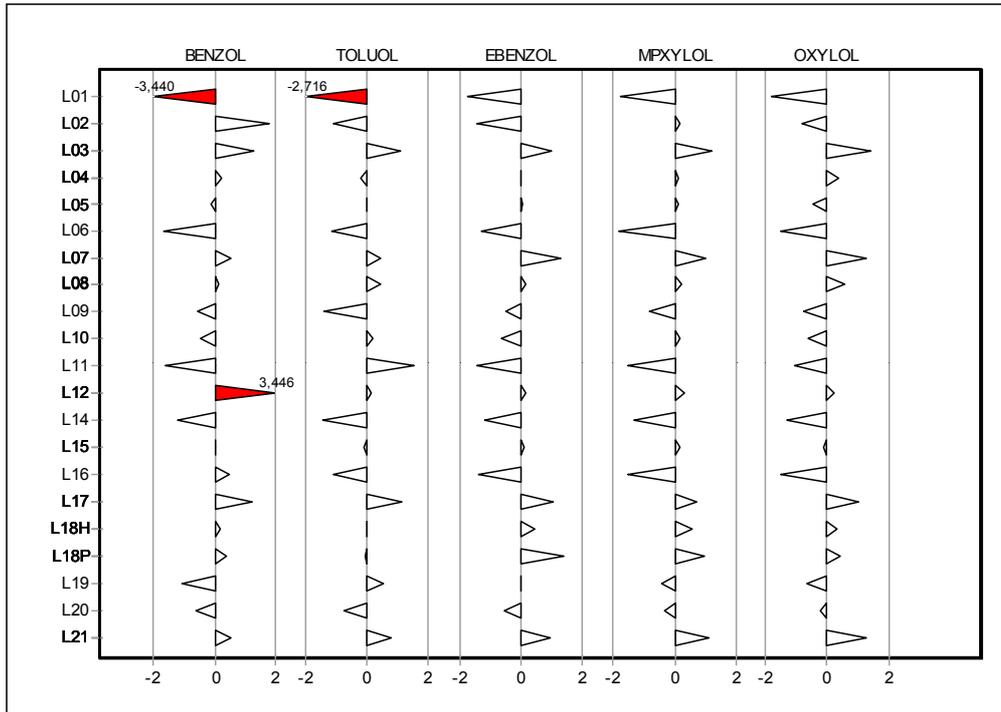


Labor	BENZOL	TOLUOL	EBENZOL	MPXYLOL	OXYLOL
L01	-1,238	-1,189	-1,265	-0,122	-1,161
L02	1,126	0,098	0,274	4,175	1,671
L03	1,373	1,316	1,323	1,288	1,598
L04	0,704	-0,092	0,956	0,644	0,641
L05	0,060	0,416	0,369	-0,026	0,373
L06	-1,635	-2,001	-1,648	-1,669	-1,564
L07	0,432	0,759	1,341	0,831	1,158
L08	-0,506	0,907	-0,261	-1,062	-0,105
L09	-0,658	-1,699	-0,393	-0,733	-0,615
L10	0,382	0,678	-1,054	-0,102	-0,939
L11	-0,628	3,918	-1,318	-0,203	-0,916
L12	6,601	-0,273	-0,569	-0,258	-0,261
L14	-1,296	-1,274	-1,349	-1,338	-1,275
L15	0,261	0,062	0,754	0,608	-0,191
L16	0,263	-1,133	-1,582	-1,006	-1,712
L17	0,605	1,316	0,608	0,373	0,545
L18H	0,283	0,007	0,314	0,789	0,622
L18P	0,184	-0,213	0,534	0,477	0,545
L19	0,556	0,219	-0,085	-1,568	-0,846
L20	-2,184	-0,434	-0,129	-0,076	0,123
L21	0,605	0,530	0,699	1,225	0,487

Übersicht Zu-Scores

Ringversuch: Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden

Probe: B, BTEX-Boden, Niveau 2, mit Methanol überschichtet

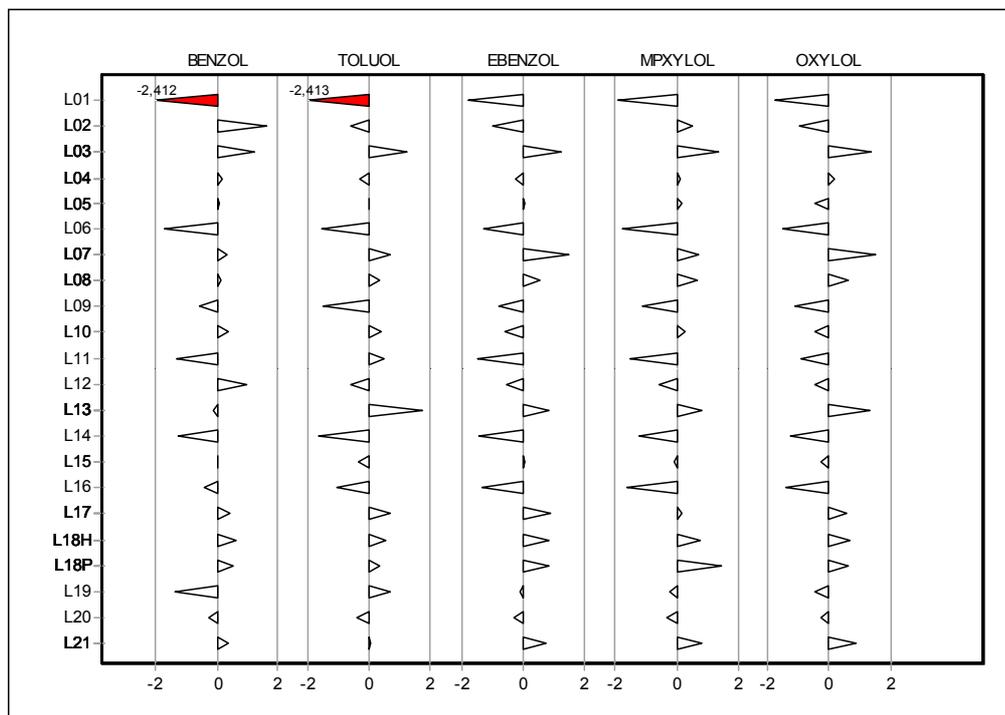


Labor	BENZOL	TOLUOL	EBENZOL	MPXYLLOL	OXYLLOL
L01	-3,440	-2,716	-1,736	-1,770	-1,815
L02	1,794	-1,095	-1,453	0,178	-0,827
L03	1,301	1,067	1,001	1,209	1,403
L04	0,261	-0,190	0,008	0,108	0,383
L05	-0,127	-0,031	0,070	0,108	-0,448
L06	-1,663	-1,135	-1,266	-1,842	-1,502
L07	0,562	0,444	1,286	1,034	1,272
L08	0,160	0,458	0,157	0,195	0,590
L09	-0,572	-1,382	-0,513	-0,800	-0,777
L10	-0,495	0,206	-0,632	0,169	-0,629
L11	-1,597	1,523	-1,453	-1,522	-1,074
L12	3,446	0,120	0,169	0,300	0,218
L14	-1,218	-1,429	-1,207	-1,337	-1,321
L15	0,042	-0,134	0,119	0,187	-0,127
L16	0,533	-1,091	-1,396	-1,506	-1,517
L17	1,283	1,126	1,051	0,693	1,003
L18H	0,224	0,001	0,448	0,545	0,356
L18P	0,407	-0,047	1,386	0,982	0,438
L19	-1,062	0,550	-0,013	-0,429	-0,679
L20	-0,639	-0,738	-0,565	-0,326	-0,234
L21	0,589	0,769	0,951	1,121	1,258

Übersicht Zu-Scores

Ringversuch: Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden

Probe: C, BTEX-Boden, Niveau 3, mit Methanol überschichtet

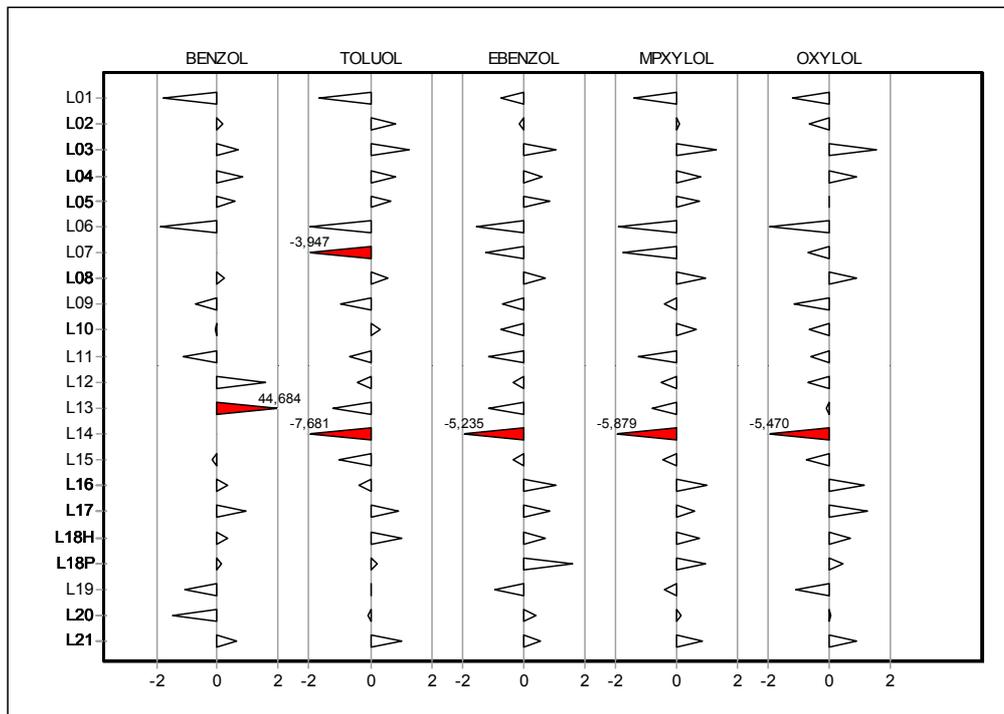


Labor	BENZOL	TOLUOL	EBENZOL	MPXYLOL	OXYLOL
L01	-2,412	-2,413	-1,766	-1,902	-1,761
L02	1,639	-0,614	-1,012	0,507	-0,958
L03	1,247	1,214	1,257	1,372	1,376
L04	0,236	-0,305	-0,220	0,111	0,163
L05	0,142	-0,024	0,048	0,163	-0,463
L06	-1,712	-1,528	-1,301	-1,774	-1,514
L07	0,395	0,681	1,503	0,721	1,500
L08	0,185	0,320	0,573	0,684	0,636
L09	-0,567	-1,476	-0,772	-1,133	-1,117
L10	0,409	0,396	-0,575	0,262	-0,468
L11	-1,319	0,485	-1,499	-1,542	-0,902
L12	1,022	-0,614	-0,542	-0,557	-0,482
L13	-0,140	1,719	0,851	0,804	1,324
L14	-1,250	-1,645	-1,421	-1,206	-1,257
L15	0,086	-0,338	0,072	-0,058	-0,248
L16	-0,407	-1,034	-1,341	-1,625	-1,429
L17	0,484	0,709	0,883	0,163	0,592
L18H	0,652	0,541	0,835	0,747	0,660
L18P	0,549	0,332	0,847	1,442	0,624
L19	-1,364	0,709	-0,096	-0,251	-0,477
L20	-0,254	-0,399	-0,312	-0,353	-0,253
L21	0,428	0,036	0,760	0,830	0,856

Übersicht Zu-Scores

Ringversuch: Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden

Probe: D, Benzin-Boden, nicht mit Methanol überschichtet

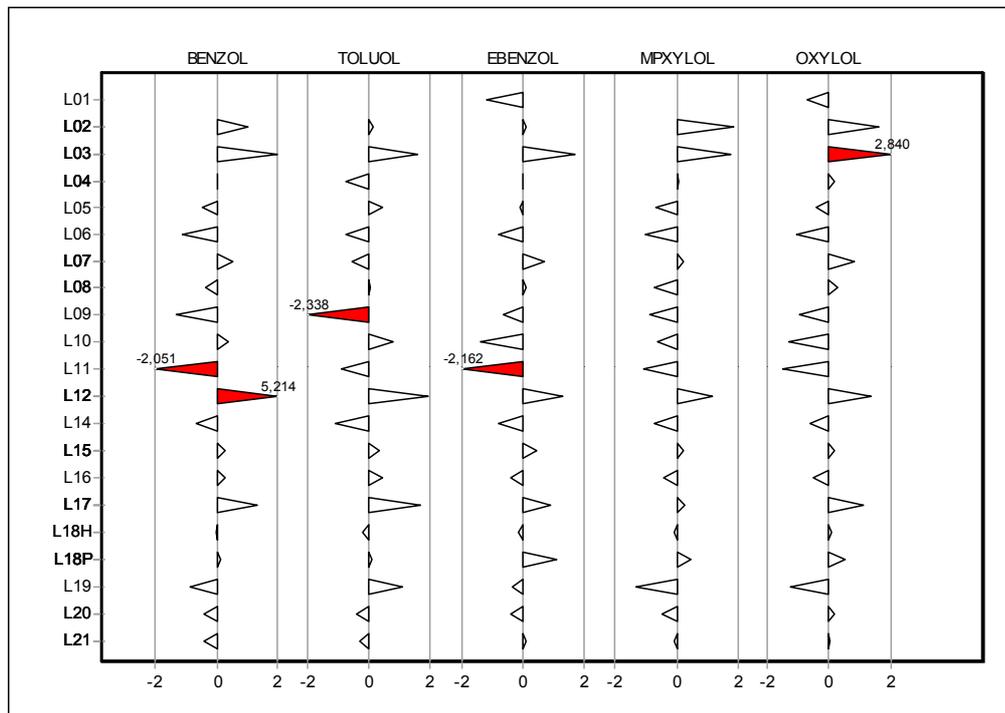


Labor	BENZOL	TOLUOL	EBENZOL	MPXYLOL	OXYLOL
L01	-1,783	-1,691	-0,761	-1,385	-1,192
L02	0,172	0,800	-0,139	0,060	-0,612
L03	0,689	1,252	1,040	1,297	1,550
L04	0,857	0,818	0,591	0,786	0,895
L05	0,565	0,652	0,827	0,732	0,000
L06	-1,905	-1,952	-1,532	-1,901	-1,942
L07		-3,947	-1,264	-1,784	-0,704
L08	0,241	0,580	0,690	0,910	0,907
L09	-0,768	-0,995	-0,695	-0,426	-1,110
L10	-0,093	0,298	-0,751	0,652	-0,628
L11	-1,178	-0,659	-1,145	-1,243	-0,591
L12	1,600	-0,441	-0,364	-0,525	-0,658
L13	44,684	-1,250	-1,148	-0,834	-0,092
L14		-7,681	-5,235	-5,879	-5,470
L15	-0,214	-1,026	-0,366	-0,446	-0,721
L16	0,325	-0,375	1,068	0,965	1,163
L17	0,937	0,929	0,851	0,581	1,263
L18H	0,347	1,009	0,699	0,734	0,721
L18P	0,161	0,212	1,573	0,931	0,452
L19	-1,085	0,016	-0,925	-0,426	-1,083
L20	-1,523	-0,070	0,409	0,147	0,066
L21	0,627	1,025	0,537	0,854	0,902

Übersicht Zu-Scores

Ringversuch: Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden

Probe: E, BTEX in Methanol

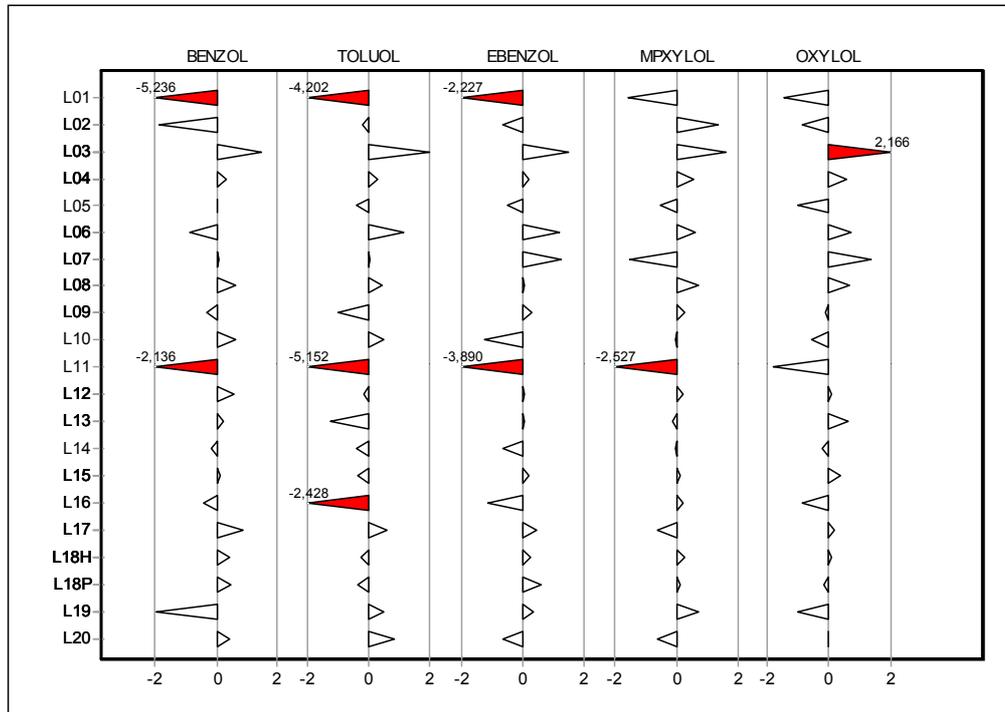


Labor	BENZOL	TOLUOL	EBENZOL	MPXYLOL	OXYLOL
L01			-1,209		-0,713
L02	1,071	0,125	0,091	1,841	1,603
L03	1,992	1,560	1,670	1,741	2,840
L04	0,012	-0,741	0,000	0,052	0,207
L05	-0,488	0,427	-0,110	-0,683	-0,404
L06	-1,102	-0,741	-0,770	-1,043	-1,060
L07	0,564	-0,563	0,698	0,204	0,810
L08	-0,376	0,049	0,121	-0,716	0,270
L09	-1,325	-2,338	-0,660	-0,879	-0,944
L10	0,426	0,767	-1,392	-0,618	-1,329
L11	-2,051	-0,918	-2,162	-1,075	-1,484
L12	5,214	1,938	1,305	1,186	1,381
L14	-0,689	-1,122	-0,810	-0,732	-0,616
L15	0,334	0,314	0,471	0,229	0,159
L16	0,302	0,412	-0,381	-0,406	-0,512
L17	1,347	1,674	0,880	0,254	1,127
L18H	-0,041	-0,209	-0,147	-0,063	0,080
L18P	0,196	0,087	1,093	0,481	0,524
L19	-0,879	1,069	-0,366	-1,337	-1,252
L20	-0,432	-0,430	-0,403	-0,487	0,175
L21	-0,432	-0,297	0,091	-0,063	0,048

Übersicht Zu-Scores

Ringversuch: Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX in Boden

Probe: F, BTEX in Methanol, Referenzmaterial



Labor	BENZOL	TOLUOL	EBENZOL	MPXYLOL	OXYLOL
L01	-5.236	-4.202	-2.227	-1.574	-1.470
L02	-1.845	-0.230	-0.640	1.356	-0.860
L03	1.503	1.987	1.480	1.584	2.166
L04	0.390	0.284	0.203	0.546	0.606
L05	0.085	-0.422	-0.497	-0.519	-0.990
L06	-0.860	1.124	1.191	0.605	0.712
L07	0.145	0.024	1.228	-1.523	1.379
L08	0.669	0.427	0.067	0.696	0.694
L09	-0.312	-1.023	0.287	0.271	-0.095
L10	0.665	0.493	-1.259	-0.037	-0.583
L11	-2.136	-5.152	-3.890	-2.527	-1.781
L12	0.609	-0.163	0.045	0.201	0.066
L13	0.257	-1.233	0.032	-0.132	0.624
L14	-0.181	-0.422	-0.630	-0.029	-0.227
L15	0.188	-0.363	0.194	0.100	0.392
L16	-0.443	-2.428	-1.152	0.199	-0.880
L17	0.897	0.592	0.436	-0.622	0.207
L18H	0.467	-0.284	0.241	0.288	0.095
L18P	0.536	-0.341	0.607	0.133	-0.146
L19	-1.961	0.501	0.343	0.720	-0.990
L20	0.489	0.849	-0.647	-0.642	0.001

Anlage 7: 1 Seite

Auszug aus: „Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes“ 10. BImSchV-Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen

Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes

◆
10. BImSchV- Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen

Vom 13. Dezember 1993
(BGBl. I S. 2036; 1997 S. 2858; 1999 S. [2845](#))

§ 1 Beschaffenheit von Ottokraftstoffen

(1) Ottokraftstoff darf im geschäftlichen Verkehr an den Verbraucher nur veräußert werden, wenn seine Eigenschaften mindestens den Anforderungen der DIN EN 228, Ausgabe Februar 2000, entsprechen. Bis zum Inkrafttreten der DIN EN 228, Ausgabe Februar 2000, gilt im Sinne dieser Verordnung der Entwurf der DIN EN 228 vom Juli 1999 als Ausgabe Februar 2000.

(2) Abweichend von Absatz 1 darf Ottokraftstoff ab dem 1. Januar 2005 im geschäftlichen Verkehr an den Verbraucher nur veräußert werden, wenn sein Aromatengehalt 35,0 Vol % und sein Schwefelgehalt 50 mg/kg nicht überschreitet.

Anlage 8: 1 Seite
Begleitbrief zur Versendung der individuellen Ringversuchsergebnisse

Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Unsere Telefon-Nr.

(030)8104-5820

Unsere Fax-Nr.

(030)8104-5990

Unsere E-Mail

ulla.erhardt@bam.de

Datum:

04.11.05

Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von BTEX (in niedrigem Kontaminationsbereich 0,04-1,0 mg/kg)

Sehr geehrte Damen und Herren,

vielen Dank für Ihre Teilnahme am oben genannten Ringversuch.

Heute erhalten Sie Ihre Teilnahmebescheinigung mit Ihren Ergebnissen. Die Zusammenfassung in einem Bericht schicken wir vorab per E-Mail. Falls Sie Kommentare oder Anmerkungen dazu haben, antworten Sie bitte bis zum 10.11.05. Die gebundene Form des Berichtes erhalten Sie dann, wenn die Kommentare eingearbeitet sind. Danach haben wir vor, den Bericht als BAM-Forschungsbericht im NW-Verlag (www.nw-verlag.de) zu veröffentlichen.

Mit freundlichen Grüßen

im Auftrag

Dr. Ulla Erhardt
BAM, AG „Organische Spurenanalytik“
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin
E-Mail: ulla.erhardt@bam.de