

Dr. rer. nat. Tin Win
Rosmarie Schmieder
Dr. rer. nat. Ulla Erhardt
Dr. rer. nat. Wolfgang Walther
Dr. rer. nat. Hans-Gerhard Buge
Prof. Dr. rer. nat. Irene Nehls
Erika Tzscheutschler

**Erarbeitung und Validierung eines
standardisierbaren Analysenverfahrens
für die Bestimmung von LHKW und
BTEX in Boden, Bereitstellung eines
Referenzmaterials und Überprüfung
des Verfahrens in einem Ringversuch**

Impressum

Forschungsbericht 273:

**Erarbeitung und Validierung eines standardisierbaren
Analyseverfahrens für die Bestimmung von LHKW und
BTEX in Boden, Bereitstellung eines Referenzmaterials
und Überprüfung des Verfahrens in einem Ringversuch**
2005

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 © 2005 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-Sachgebiet Z.67

ISSN 0938-5533

ISBN 3-86509-436-8

Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens war die Erarbeitung und Validierung eines standardisierbaren Analysenverfahrens für die Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) und monoaromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole (BTEX) in Boden, die Bereitstellung eines geeigneten Boden-Referenzmaterials dafür und die Durchführung eines Validierungsringversuches. Da die leichtflüchtigen Verbindungen in dem von den kontaminierten Standorten angeschafften Boden schon während des Verarbeitungsprozesses weitgehend verloren gegangen waren, wurde das LHKW- und BTEX-haltige Referenzmaterial durch Einzelflaschendetierung hergestellt. Eine bestimmte Menge eines im Rahmen eines vorhergehenden BMBF-Vorhabens (Förderkennzeichen 07 OTX 20/3) erhaltenen unbelasteten Ackerboden-Referenzmaterials wurde in Glasflaschen eingewogen und unter optimierten Bedingungen mit einer methanolischen Lösung, die ausgewählte leichtflüchtige Substanzen enthält, dotiert. Die anschließende Stabilitätsuntersuchung mit den so hergestellten Proben zeigte, dass es notwendig ist, die Bodenproben mit einem organischen Lösungsmittel (z. B. Methanol) zu überschichten, um Verluste der leichtflüchtigen organischen Substanzen so gering wie möglich zu halten. Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Wiederfindungsraten von LHKW und BTEX in Boden ohne Überschichtung sehr schlecht sind. Das erarbeitete Analysenverfahren liegt als Normvorschlag dem Normausschuss ISO/TC 190 – Soil quality vor und wurde im Rahmen eines Ringversuches mit den hergestellten Referenzmaterialien erfolgreich validiert. Das validierte Verfahren mit den Verfahrenskenndaten wurde als ISO DIS 22155 im September 2003 aktualisiert.

Abstract

The aim of this project is the development of a standardised analytical method for the determination of highly volatile organic compounds, chlorinated and monocyclic aromatic hydrocarbons in soil and the development of a suitable reference material for the validation interlaboratory comparison. Due to the fact that the volatile organic substances were lost to a large extent from soil materials collected from the contaminated site while processing, a soil reference material containing volatile organics was prepared by single sample spiking method. A certain amount of soil reference material which was obtained from a former BMBF-project was filled in glass bottles and spiked with a methanolic solution containing selected organic volatile compounds. They were used for the systematic stability investigation. It was found that the sample materials have to be overlaid with an organic solvent layer (e. g. methanol) to avoid losses of organic volatiles. The investigations showed that their recoveries were bad, if the soil sample is not overlaid with methanol. The developed draft standard method was validated by means of an interlaboratory comparison using the prepared reference material. An ISO Draft International Standard (DIS) 22215 was actualised with method characteristics and was accepted in annual meeting of the Technical Committee ISO TC 190 – Soil Quality in September 2003, to be forwarded to ISO as final draft.

Inhalt

1	Ziel des Projektes	7
2	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele	7
3	Stand der Wissenschaft, Literaturangaben	8
4	Nationale und internationale Normen bzw. Analyseverfahren für die Bestimmung von LHKW und BTEX in unterschiedlichen Matrices	8
4.1	Literatur	9
5	Ausführliche Beschreibung des Arbeitsplanes	9
5.1	Auswahl, Bereitstellung und Charakterisierung der Versuchsböden	9
5.2	Trocknung und Charakterisierung von Sand-, Ton-, Lehm-, Acker- und Humusböden	9
5.2.1	Sandböden (GFE)	9
5.2.2	Tonböden	10
5.2.3	Lehmböden	10
5.2.4	Ackerböden	10
5.2.5	Humusböden (Blumenerde)	10
6	Methodenentwicklung	10
7	Analyseverfahren zur Bestimmung von LHKW und BTEX in Böden	11
8	Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analyseverfahrens für die Bestimmung von LHKW und BTEX in Böden	12
9	Stabilitätsuntersuchungen	18
9.1	Untersuchung zur Stabilität der Ringversuchsproben	18
9.2	Untersuchung zur Stabilität an Sandböden (GFE) bei Raumtemperatur, 4 °C und 40 °C	22
10	Bestimmung der Wiederfindung von Benzol und Homologen nach Dotierung auf verschiedene Bodenarten, Lehm-, Ton- und Humusböden (Blumenerde)	25
10.1	Lehmböden, trocken	25
10.2	Tonböden, trocken	25
10.3	Humusböden (Blumenerde)	26
11	Bereitstellung eines Referenzmaterials	28
12	Ergebnisse und zusammenfassende Bewertung	28
13	Zusammenfassung	29
14	Ausblick	29

Anlagen

Anlage 1	Trocknung und Charakterisierung von Ton- und Lehmboden	30
Anlage 2	Zusammenfassung der Wiederfindung von LHKW/BTEX in Humusboden	32
Anlage 3	Musteranschreiben zum Ringversuch mit Mustertabellen	34
Anlage 4	Stabilitätsuntersuchungen an Ackerboden und Sandboden	42
Anlage 5	Standardarbeitsanweisungen QMH-I.22-7.024 und -7.025	47
Anlage 6	Musteranschreiben zur Ringversuchsauswertung	58
Anlage 7	ISO/DIS 22155-09-2003, Chromatogramm	60
Anlage 8	Einzelauswertung nach ProLab2003	74

1 Ziel des Projektes

Erarbeitung und Validierung eines standardisierbaren Analysenverfahrens für die Bestimmung von *LHKW* und *BTEX* in Boden, Bereitstellung eines Referenzmaterials und Überprüfung des Verfahrens in einem Ringversuch

In Deutschland existieren bis heute lediglich DIN-Normen für die Bestimmung von *LHKW* und *BTEX* in Wasser und Abwasser. Die entsprechenden Bodenuntersuchungen werden in Anlehnung an DIN-Normen oder mit eigenen Hausmethoden durchgeführt.

Aufgrund der fehlenden einheitlichen Bodennorm konnten *LHKW* und *BTEX* noch nicht in die Liste der „Organischen Parameter“ des neuen Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) aufgenommen werden.

Das Ziel des Projektes bestand darin, ein standardisierbares Analysenverfahren für die simultane Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (*LHKW*) und leichtflüchtigen monoaromatischen Kohlenwasserstoffen (*BTEX*) in der Umweltmatrix Boden zu erarbeiten.

Die *LHKW* und *BTEX* nehmen innerhalb der Umweltproblematik eine vorrangige Stellung ein. Es sind zahlreiche Schadensfälle aus Textil- und Metallindustrie, von Tankstellen und Altlasten belegt.

Es bestand also dringende Notwendigkeit für die Entwicklung und Validierung eines einheitlichen Analysenverfahrens zur Bestimmung von *LHKW* und *BTEX* in Boden.

Ein Schwerpunkt des Vorhabens war daher, auf der Grundlage unserer Mitwirkung in den Normungsgremien die Entwicklung eines standardisierbaren Analysenverfahrens

umzusetzen. Der Methodenentwurf ISO 15009 ist für die Routinebestimmung von *LHKW* und *BTEX* in Boden ungeeignet, da das Verfahren zu zeitaufwendig und von geringer Robustheit ist. Es erfordert außerdem teure Spezialeinrichtungen (Purge and trap-Einheit), die nicht in allen Prüflaboratorien existieren.

Unsere Arbeiten zur Methodenentwicklung standen unter besonderer Zielsetzung von:

- Erstellung eines praxisrelevanten Analysenverfahrens
- Validierung des Analysenverfahrens
- Anwendbarkeit des Analysenverfahrens auf verschiedene Bodentypen
- Wirtschaftlichkeit

Die Überprüfung der Anwendbarkeit der erarbeiteten analytischen Methode war das Ziel eines durchgeführten Validierungsringversuches. Es wurde ein dafür geeignetes Referenzmaterial entwickelt, das bezüglich geologischer Charakterisierung, Homogenität und Stabilität den Anforderungen entspricht. Der Plan, die belasteten Bodenmaterialien aus den kontaminierten Standorten für die Untersuchungen einzusetzen, zeigte sich als nicht realisierbar, da die leichtflüchtigen organischen Substanzen schon bei der Siebung und Homogenisierung zum größten Teil verloren gegangen waren. Deshalb wurden die Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens mit Bodenmaterialien durchgeführt, die mit den leichtflüchtigen Materialien dotiert waren.

2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Die Arbeitsziele lassen sich in drei Themenbereiche gliedern:

- (0. Probenahme → Konservierung)
1. Bodenaufschlussmethoden
2. Einfluss der Bodenmatrix
3. Referenzmaterial/Ringversuch

Von primärer Bedeutung ist der Aufschluss des Probenmaterials. Unser Ziel war es, Übersichtungsmethoden mit verschiedenen Aufschlussmitteln zu testen und zu vergleichen.

Nach Entwicklung und Optimierung der Analysenmethode erfolgte die Validierung im Hinblick auf die sichere Bestimmung geltender Grenz- und Richtwerte für *LHKW* und *BTEX*. Die Möglichkeiten zur Anwendung der Methode auch auf flüssige Matrices wurde dabei stets im Auge behalten.

Zwischen Böden und *LHKW* bzw. *BTEX* existieren spezifische Wechselwirkungen. Es wurden unbelastete Versuchsböden mit unterschiedlichen Matriceigenschaften (Sand, Lehm, tonhaltiger, humoser Boden und Ackerboden) bereitgestellt und charakterisiert. An diesen Böden wurden in Dotierungsversuchen die Abhängigkeiten von Bodenart, Bodenfeuchte und Aufschlussmitteln systematisch untersucht.

Auf der Grundlage der Ergebnisse aus den Themenbereichen 1 und 2 wurde ein Referenzboden für den Ringversuch bereitgestellt, in dem die erarbeitete Analyse-methode getestet wurde.

Durch die Mitarbeit in den entsprechenden DIN-, CEN- und ISO-Fachausschüssen ist die Möglichkeit gegeben, die gewonnenen Erkenntnisse in Form von Normvorschlägen einzubringen.

3 Stand der Wissenschaft, Literaturangaben

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) sind niedrigsiedende organische Verbindungen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom, Jod) enthalten.

Die langjährige Verwendung der *LHKW*, ihr breiter Einsatz sowie der sorglose Umgang bei der Anwendung und der Deponierung von *LHKW*-haltigen Abfällen auf Grund des lange unterschätzten Gefahrenpotentials, führten zu einer ubiquitären Verbreitung in Luft, Boden und Wasser. Als potentiell umweltgefährdend sind die Persistenz, die Akkumulation in der Biosphäre sowie die Mobilität der Verbindungen hervorzuheben. Die meisten *LHKW* werden in Deutschland mit der Wassergefährdungsklasse 3 (höchste Gefährdungsklasse) eingestuft. Einige *LHKW* führen im Boden und Grundwasser durch Abbauvorgänge zu teilweise sehr kritisch zu bewertenden Sekundärprodukten (z. B. Vinylchlorid).

Einige *LHKW* können bei chronischer Wirkung Leber- und Nierenfunktionsstörungen, Beeinträchtigungen des zentralen Nervensystems sowie kanzerogene Wirkungen beim Menschen hervorrufen.

Monoaromatische Kohlenwasserstoffe, BTEX, (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol u. ä.) fallen in der Benzinfraktion der Erdölraffinerie an. Die große Anwendungsbreite (Treibstoffbestandteile, Grundsubstanzen der organischen Synthese, Lösungsmittel) ist eine maßgebliche Ursache für *BTEX*-Kontaminationen in der Umwelt. Bei der aufgrund des hohen Dampfdruckes vorwiegend inhalativen Aufnahme werden *BTEX* schnell resorbiert und können zu Degenerationserscheinungen von Leber, Niere und Milz sowie zu neurotoxischen Wirkungen führen. Bei Bodenverunreinigungen besteht infolge der relativ guten Wasserlöslichkeit der *BTEX* auch die Gefahr einer Grundwasserkontamination.

4 Nationale und internationale Normen bzw. Analysenverfahren für die Bestimmung von *LHKW* und *BTEX* in unterschiedlichen Matrices

- DIN 38407 F4: Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (*LHKW*), 1988. (Matrix: Wasser)
- DIN 38407 F5: Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen *LHKW* durch gaschromatographische Dampfraumanalyse, 1991. (Matrix: Wasser)
- DIN 38407 F19 (Entwurf): Gaschromatographische Bestimmung von ausblasbaren organischen Verbindungen, 1996. (Matrix: Wasser)
- ISO/CD 15009: Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and halogenated hydrocarbons - Purge and trap method with thermal desorption, 1995. (Matrix: Boden)
- ISO DIS 10301: Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (*LHKW*), 1996. (Matrix: Wasser)
- VDI 3865 Blatt 5, Messen organischer Bodenverunreinigungen, Entwurf: Messen leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe im Boden, Headspace-Analyse von Bodenproben, 1988. (Matrix: Boden)
- EPA 8240: Gas chromatography/Mass Spectrometry for volatile organics, 1986. (Matrix: Wasser, Schlamm, Boden, Sedimente)
- Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg: Untersuchung von Erdaushub bzw. Bauschuttproben auf leichtflüchtige halogenfreie und halogenhaltige Lösemittel mit Dampfraum-Gaschromatographie (DGC), 1988. (Matrix: Boden)
- DIN 38407 F9-1 und F9-2: Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie. 1991. (Matrix: Wasser)
- EPA 8020 A: Aromatic volatile organics, 1986. (Matrix: Wasser)
- ISO DIS 15680:2001 Water quality. Gas chromatographic determination of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge and trap and thermal desorption
- RIZA Dutch Standard Method 5732: Bestimmung von *BTEX* durch Methanolextraktion, purge und trap sowie Gaschromatographie

Die im FuE-Antrag (Pkt. 4) zitierten Normen und Standardmethoden dokumentieren die Vielzahl vorhandener analytischer Methoden für die *LHKW*- und *BTEX*-Bestimmung hauptsächlich in wässriger Matrix. Die wesentlichen Unterschiede der aufgeführten Methoden betreffen im Wesentlichen das Extraktionsmittel sowie die Headspace-Technik. Das Ziel unseres FuE-Vorhabens war es daher, sowohl eine Optimierung als auch eine breite Anwendbarkeit des Analysenverfahrens auf Wasser- und Bodenmatrices anzustreben.

Mit der Erarbeitung und Validierung eines Standardanalysenverfahrens ist die Voraussetzung gegeben, bereits vorhandene toxikologische Prüfwerte für *LHKW* und *BTEX* auch im Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) zu verankern. Diese Prüfwerte konnten bisher nicht in die Liste der „Organischen Parameter“ des BBodSchG aufgenommen werden, da kein ausreichendes bzw. einheitliches Analysenverfahren zur Verfügung steht.

Für die Methodenentwicklung und -validierung sind Arbeiten, die lediglich unter Wiederholbedingungen durchgeführt werden, nicht ausreichend, so dass mehrere unabhängige Messplätze und Messinstrumente in unserem Laboratorium eingerichtet werden mussten. Dazu notwendig war der unter „Investitionen über 800,-DM“ aufgeführte Autosampler für die Headspace-Analytik, der auf einer anderen Einspritztechnik (Überdruckventil-Technik) beruht.

4.1 Literatur

- Einfache Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter oder aromatischer Kohlenwasserstoffe in Boden- und Schlammproben durch Dampfraum-Gaschromatographie
A. Preuß, R. Attig; Fres J Anal Chem (1986) **325**, 531-533
- Aus „Umweltchemikalien“ Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten
R. Koch; VCH (Weinheim) 1995, 3. Auflage
- Technische Grundlagen für die Methoden der Erkundung, Bewertung und Sanierung von mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen belasteten Böden
Umweltbundesamt Wien, 1995
- Bestimmung von halogenierten Kohlenwasserstoffen im Boden und Bodenluft
W. Bitter, E. Nickel; VDI-Berichte Nr. 745 (Band 1), 1989
- Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Bodenproben
U. Hagendorf; Fres J Anal Chem (1987) **326**, 33-39
- Analyse von leichtflüchtigen aromatischen und halogenierten Kohlenwasserstoffen
D. Depütell, J. Grotehans, H. Ruholl, M. Eising; Altlastenspektrum 6/98, 350-353
- Bestimmung von BTEX/LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich;
Handbuch Altlasten Band 7, Teil 4, 10, 2000; Herausgeber HLUG, Wiesbaden
- Empfehlungen zur Entnahme von Feststoffproben für die Analyse auf leichtflüchtige Verbindungen im Altlastenbereich; August 2002, Herausgeber, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- Anforderungen an Probenahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften; Stand Februar 2001, Herausgeber, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
- Berliner Liste (Amtsblatt für Berlin): Bewertungskriterien für die Beurteilung kontaminierter Standorte in Berlin, 1996

5 Ausführliche Beschreibung des Arbeitsplanes

5.1 Auswahl, Bereitstellung und Charakterisierung der Versuchsböden

Die Auswahl der verschiedenen Bodentypen wurde mit der Fachgruppe „Kontaminationsbewertung“ BAM-intern abgestimmt. Ebenso wurde die Vorbereitung (Trocknung, Siebung), geologische Charakterisierung und Bereitstellung der Böden BAM-intern vorgenommen.

LHKW und *BTEX* sind leichtflüchtige Verbindungen, es war daher vorgesehen, von unbelasteten Böden auszugehen. Diese Böden wurden zunächst auf ihre *LHKW*- und *BTEX*-Grundgehalte bzw. auf Blindwerte untersucht.

Es war weiterhin vorgesehen, auch „natürlich“ belastete Böden in die Untersuchungen einzubeziehen.

5.2 Trocknung und Charakterisierung von Sand-, Ton-, Lehm-, Acker- und Humusböden

Die Böden wurden an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, auf <2mm Korngröße gesiebt und wie folgt charakterisiert.

5.2.1 Sandboden (GFE)

Der eingesetzte Sandboden wurde von der GFE GmbH (Geologische Forschung und Erkundung) als Fraktion 0,25 – 0,50 mm Korngröße bezogen, die Elementaranalyse ergab: 1,242 %C, 0,32 %H und N <NWG. Feuchte: 2,48 %. Laut Angebot sollte es ein natürlich belasteter Boden sein, der LHKW- und BTEX-Inhaltsstoffe enthält. Unsere Messungen ergaben aber, dass der Boden unbelastet ist, wahrscheinlich wurde er nicht sachgemäß gelagert, so dass die leicht flüchtigen Verbindungen entweichen konnten. Im folgenden verwenden wir den Boden als Versuchsboden des Bodentyps „Sand“.

Bestimmung des pH-Wertes bei Raumtemperatur (23,8 °C):

pH in Wasser:	7,62
pH in CaCl ₂ :	7,52
pH in KCl:	7,43
Gesamtkohlenstoff (TC) (%):	1,60
Anorganischer Kohlenstoff (TIC):	0,11
Organischer Kohlenstoff (TOC):	1,49

5.2.2 Tonboden

Der Tonboden stammt aus einer Tongrube bei Niemek, Land Brandenburg, und hatte einen ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt von 20,6 %. Die Charakterisierung des Bodens erfolgte an dem luftgetrockneten Material [Anlage 1].

Restfeuchte (%):	1,67
Schüttdichte, locker (kg/L):	1,12
Schüttdichte, geklopft (kg/L):	1,44
pH, in Wasser:	7,46
pH, in CaCl ₂ :	7,51
pH, in KCl:	7,45
TOC (%):	2,76
TIC, Carbonat (%):	1,47
AOX (mg/kg)	25,9

5.2.3 Lehmboden

Auch der Lehmboden stammt aus dem Berliner Raum, sein ursprünglicher Feuchtigkeitsgehalt betrug 9,55 %. Die Charakterisierung des Bodens erfolgte an dem luftgetrockneten Material [Anlage 1].

Restfeuchte (%):	0,90
Schüttdichte, locker (kg/L):	1,60
Schüttdichte, geklopft (kg/L):	1,80
pH, in Wasser:	8,31
pH, in CaCl ₂ :	7,66
pH, in KCl:	7,71
TOC (%):	0,19
TIC, Carbonat (%):	0,05
AOX (mg/kg)	21,8

5.2.4 Ackerboden

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

Bei dem Probenmaterial handelt es sich um einen homogenisierten, luftgetrockneten Ackerboden der Korngröße 0,250 bis 0,500 mm.

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

5.2.5 Humusboden (Blumenerde)

Das Probenmaterial stammt aus dem Supermarkt und wird unter dem Namen Blumenerde vertrieben. Der ursprünglichen Feuchtegehalt von 64 % sank nach schonender Lufttrocknung über einen Zeitraum von ca. 2 Monaten auf 13 %.

Korngröße:	<0,125 mm
pH-Wert:	5,5 – 6,5
TOC (%):	36,3
C (%):	38,4
H (%):	5,3
N (%):	2,7
Bemerkungen:	PAK-unbelastet, Torfprodukt, Gemisch aus wenig und stark zersetztem Hochmoortorf

6 Methodenentwicklung

Es muss stets bewusst sein, dass vor Beginn der laboranalytischen Untersuchungen das Problem der Bodenprobenahme und Konservierung steht. Aus Gründen des Arbeitsumfanges kann hierauf nur peripher eingegangen werden. Unsere Arbeitsschwerpunkte lagen beim laboranalytischen Prozess.

Neben der Bodenbeschaffenheit selbst stellte der Bodenaufschluss ein Grundproblem der Analysenmethode dar, von dessen Spezifik der weitere Analysenablauf bis hin zur GC-Messung (Flüssigkeits- bzw. Gasinjektion) bestimmt wird.

Es war daher sinnvoll, das Gesamtverfahren in folgender Form zu optimieren:

Analysenergebnis_(Wiederfindungsrate, Präzision) = f_(Sicherung, Aufschluss, Feuchte, Matrix)

Als Einflussparameter für die Analytwiederfindung und die Ergebnispräzision wurden 4 Bodenmatrices (Sand, Lehm, tonhaltiger und humoser Boden) mit jeweils 2 verschiedenen Feuchtegehalten 5 % und 10 % und dem Aufschlussmittel Methanol herangezogen. Bei einem Feuchtegehalt von 20 % war die Rieselfähigkeit der Matrix nicht mehr gegeben. Aufschlussmittel, die nicht mit Wasser mischbar sind, wie Hexan oder Hexan-Wasser Gemische, eignen sich nicht, denn die realen Bodenproben enthalten stets einen gewissen Feuchteanteil, so dass die Benetzbarkeit mit Methanol als Aufschlussmittel optimal ist.

Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe dienten als Grundlage für die gezielte Optimierung der gaschromatographischen Bedingungen.

Bestimmung von LHKW

LHKW werden in der Regel gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) analysiert. Wegen der Nachweisempfindlichkeit (ca. 1 pg absolut für Halogenverbindungen) und auch wegen der hohen spezifischen Anzeige der Halogene ist die Gaschromatographie (GC)-ECD-Methode für die LHKW-Bestimmung die Methode der Wahl.

Die Peakidentifizierung und Quantifizierung erfolgen durch Vergleich der Retentionszeiten und der Peakflächen zu einem bzw. zwei internen Standards.

Als LHKW-Leitsubstanzen wurden primär die in der ISO 15009 genannten 18 Verbindungen herangezogen.

Bestimmung von BTEX

Die Bestimmung von BTEX erfolgt simultan zur LHKW-Messung, d.h. über die gleiche GC-Säule im gleichen GC-Lauf. Das Fehlen von Halogenatomen macht die Detektion mittels ECD unmöglich. Als Standarddetektionsmethode für reine Kohlenwasserstoffe wird der nicht selektive Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Die Erfassung

von LHKW und BTEX erfolgt über die Reihenschaltung: GC-Säule - ECD - FID.

Die Peakidentifizierung und Quantifizierung von 8 BTEX gemäß ISO 15009 erfolgen ebenfalls durch Vergleich der Retentionszeiten und der Peakflächen zu einem internen Standard.

BTEX- und LHKW-Referenzmethoden

Referenzmethoden werden mit dem Ziel eingesetzt, Ergebnisse abzusichern, die mit dem Standardverfahren GC/ECD-FID erhalten werden.

Als Referenzmethoden für die BTEX- und LHKW-Bestimmung wird die GC/MS eingesetzt.

Die Kopplung GC-Massenspektroskopie (MS) bietet die Möglichkeit, auch koeluierende Verbindungen eindeutig zu identifizieren. Ein weiterer Vorteil der MS ist mit der Überprüfung der Halogen-Isotopenmuster gegeben.

Die AOX-Bestimmung beruht auf der summarischen Erfassung aller organischen Halogenverbindungen und stellt ein absolut unabhängiges Verfahren dar.

7 Analysenmethode zur Bestimmung von LHKW und BTEX in Boden

Eine Analysenmethode zur Bestimmung von LHKW und BTEX wurde in Zusammenarbeit mit dem Fachgremium Altlastenanalytik (koordiniert durch HLU Hessen) auf der Grundlage einer bestehenden Bodennorm ISODIS 15009:12-98 „Bodenbeschaffenheit; Bestimmung flüchtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalene und halogener Kohlenwasserstoffe – Purge & Trap Methode mit thermischer Desorption“ sowie der bekannten Wassernorm DIN ISO EN10301: 02-97 und der DIN 38407-F9:05-91 weiterentwickelt.

Prinzip des Verfahrens:

Die Bodenproben werden am Ort der Probenahme in ein bereits im Labor eingewogenes gekühltes wasserlösliches organisches Lösungsmittel (Entscheidung für Methanol) gegeben und sofort verschlossen. Im Labor wird ein Aliquot nach definierter Schütteldauer entnommen, in Wasser gegeben und mittels Headspace-Gaschromatographie nach den bekannten Wassernormen DIN ISO EN 10301: 02-97 und DIN 38407-F9 gemessen. Dieses Analysenverfahren wurde als Normvorschlag dem Normausschuss ISO/TC 190 – Soil quality im November 2000 eingereicht.

Die Übersichtung mit organischem Lösungsmittel vor Ort war erforderlich, um Verluste der leichtflüchtigen organischen Substanzen so gering wie möglich zu halten. Die Erfahrungen und die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Wiederfindungsraten von LHKW und BTEX in Boden ohne Übersichtung sehr schlecht sind.

Ein Teil der Validierung des Verfahrens erfolgte durch Teilnahme an den Ringversuchen LHKW/BTEX in Boden, des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie sowie einem internationalen Ringversuch des „Finish Environment Institut“, Interlab. Compar. 5/2000, BTEX in soil.

Das erarbeitete Verfahren wurde im Berichtszeitraum (01.02.00 – 30.04.01) an einem realen Sandboden (GFE) getestet.

Wegen der Wichtigkeit und Häufigkeit der Kontaminationen besonders an Tankstellen, wurden die Ether: **MTBE – tert.-Butylmethylether und TAME – tert.-Amyl-methylether** mit in die Parameterliste aufgenommen. Nach dem Abschluss der Vorversuche starteten wir einen Aufruf zur Teilnahme am Ringversuch im März 2002.

8 Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analysenverfahrens für die Bestimmung von LHKW und BTEX in Boden

Die Dotierlösung für den Ringversuch enthält folgende Parameter in Methanol:

- 1. BTEX:** Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol
- 2. Ether:** tert-Butylmethylether (MTBE), tert-Amylmethylether (TAME)
- 3. LHKW:** Dichlormethan (DCM), cis-1,2-Dichlorethen (cis-DCEe), Trichlormethan (TrCM), 1,1,1-Trichlorethan (TrCE), Tetrachlormethan (TeCM), 1,2-Dichlorethan (DCE), Trichlorethen (TrCEe), Tetrachlorethen (TeCEe)

Dotierverfahren für den Ringversuch

- 1. Proben A und C in Schraubflaschen:**
Vier Proben: ca.18 g Boden + ca.2 g Wasser + 20 ml gekühltes Methanol + 500 µl Dotierlösung, je zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau
- 2. Proben „trocken“ B und D in ASE-Vials:**
Vier Proben: ca.18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung, je zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau

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

Die Quantifizierung sollte nach dem mitgelieferten Normentwurf erfolgen, die aktuelle Fassung der Norm ISO/DIS 22155 ist vom September 2003 [Anlage 7].

Die Teilnehmer erhielten 8 Proben, ein Begleitschreiben mit Erläuterungen zu den Proben und Vordrucke zu Ergebnistabellen und Methodenbeschreibung [Anlage 3].

Der angekündigte Ringversuch zur Bestimmung von LHKW, BTEX, tert.-Butylmethylether (MTBE) und tert.-Amylmethylether (TAME) in Boden wurde im Juni 2002 erfolgreich durchgeführt.

Es hatten sich 12 Laboratorien, 11 aus Deutschland und 1 Labor aus Finnland, bereit erklärt, an der Überprüfung des vorgegebenen Analysenverfahrens teilzunehmen.

Die Bodenproben (Ackerboden) wurden einzeln mit einem Parametergemisch in zwei Niveaus gravimetrisch dotiert.

Einwaagebeispiel:

Probe-Nr.	A-037	A-038	C-037	C-038	B-037	B-038	D-037	D-038
Boden-E: (g)	18,008	18,008	18,013	18,011	18,019	18,002	18,013	18,030
Wasser-E: (g)	2,009	2,011	2,018	2,013	2,018	2,009	2,003	2,009
Gesamt-Brutto:(g)	114,542	114,263	114,595	114,333	48,874	48,536	48,861	48,558

Tabelle 1
Verfahrenskenndaten bei der Analyse von LHKW in Boden, mit Methanol überschichtet, gering dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestimmungsgrenze µg/g
Dichlormethan	11	21	9,52	1,52	1,16	76,36	0,127	10,94	0,318	27,30	0,240
cis-Dichlorethen	11	22	9,10	2,19	1,73	78,80	0,107	6,19	0,293	16,95	2,190
Trichlormethan	12	24	8,30	1,38	1,20	87,24	0,081	6,73	0,288	23,98	0,060
Trichlorethan	12	24	16,67	1,04	0,80	76,88	0,074	9,27	0,143	17,92	0,060
Tetrachlormethan	12	24	0,00	0,29	0,28	93,86	0,030	10,95	0,115	41,69	0,012
Dichlorethan	11	22	0,00	0,68	0,62	91,19	0,066	10,61	0,411	66,27	0,243
Trichlorethen	12	24	0,00	0,27	0,23	85,56	0,012	5,04	0,050	21,81	0,030
Tetrachlorethen	12	24	0,00	0,41	0,35	85,40	0,042	12,07	0,081	22,95	0,015

l	Anzahl der Laboratorien	R	Wiederfindung
n	Anzahl der Werte	σ _r	Wiederholstandardabweichung
n _a	Anzahl der Ausreißer	VC _r	Wiederholvariationskoeffizient
x _{ref}	Referenzwert = Einwaagekonzentration	σ _R	Vergleichsstandardabweichung
x	Gesamtmittelwert	VC _R	Vergleichvariationskoeffizient

Die Dotierung erfolgte einmal auf den trockenen Boden und die zweite Variante: die Dotierung erfolgte erst nach Überschichtung des Bodens mit einer bestimmten Menge Methanol. So hatten die Laboratorien 8 Proben zu untersuchen, da von jeder Sorte 2 Bodenproben dotiert wurden [Anlage 3].

Im Oktober 2002 erhielten die Teilnehmer eine gebundene Form der Auswertung des Ringversuches mit Anschreiben [Anlage 6]. Die Einzelauswertung der Parameter erfolgte mittels ProLab2003 der Firma quodata GmbH, Dresden [Anlage 8]. Die ausführlichen Verfahrenskennndaten des Ringversuches mit Standardabweichungen, Wiederfindung und Bestimmungsgrenzen folgen als *Tabellen 1 bis 8*.

Tabelle 2

Verfahrenskennndaten bei der Analyse von LHKW in Boden, mit Methanol überschichtet, hoch dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestimmungsgrenze µg/g	
Dichlormethan	12	24	8,33	12,67	11,93	94,17	0,30	2,48	2,40	20,13	0,240	
cis-Dichlorethen	11	22	0,00	18,15	17,46	96,22	0,83	4,74	3,56	20,42	2,190	
Trichlormethan	12	24	0,00	3,65	3,09	84,71	0,17	5,41	0,54	17,62	0,060	
Trichlorethan	12	24	0,00	10,34	9,19	88,84	0,40	4,34	1,52	16,58	0,060	
Tetrachlormethan	12	24	8,33	2,94	2,53	86,10	0,19	7,43	0,52	20,68	0,012	
Dichlorethan	12	24	0,00	13,31	12,86	96,66	0,53	4,15	4,50	35,02	0,243	
Trichlorethen	12	24	0,00	4,48	3,74	83,55	0,17	4,61	0,81	21,75	0,030	
Tetrachlorethen	12	24	0,00	6,91	6,18	89,39	0,39	6,29	1,36	22,08	0,015	
l	Anzahl der Laboratorien				R	Wiederfindung						
n	Anzahl der Werte				σ _r	Wiederholstandardabweichung						
n _a	Anzahl der Ausreißer				VC _r	Wiederholvariationskoeffizient						
x _{ref}	Referenzwert				=							
x _{ref}	Einwaagekonzentration				σ _R	Vergleichsstandardabweichung						
x	Gesamtmittelwert				VC _R	Vergleichvariationskoeffizient						

Tabelle 3

Verfahrenskennndaten bei der Analyse von LHKW in Boden, nicht mit Methanol überschichtet, gering dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestimmungsgrenze µg/g	
Dichlormethan	11	21	9,52	1,52	1,02	66,64	0,072	7,03	0,321	31,59	0,240	
cis-Dichlorethen	11	22	9,10	2,19	1,52	69,27	0,080	5,24	0,308	20,30	2,190	
Trichlormethan	12	24	0,00	1,38	1,03	74,91	0,083	8,06	0,316	30,58	0,060	
Trichlorethan	12	24	0,00	1,04	0,81	77,94	0,088	10,85	0,446	55,12	0,060	
Tetrachlormethan	12	24	0,00	0,29	0,21	71,33	0,025	12,01	0,074	35,31	0,012	
Dichlorethan	11	22	0,00	0,68	0,54	79,30	0,035	6,46	0,334	61,87	0,243	
Trichlorethen	12	24	8,33	0,27	0,20	72,96	0,023	11,56	0,029	14,48	0,030	
Tetrachlorethen	12	24	0,00	0,41	0,30	72,26	0,024	8,15	0,084	28,40	0,015	
l	Anzahl der Laboratorien				R	Wiederfindung						
n	Anzahl der Werte				σ _r	Wiederholstandardabweichung						
n _a	Anzahl der Ausreißer				VC _r	Wiederholvariationskoeffizient						
x _{ref}	Referenzwert				=							
x _{ref}	Einwaagekonzentration				σ _R	Vergleichsstandardabweichung						
x	Gesamtmittelwert				VC _R	Vergleichvariationskoeffizient						

Tabelle 4

Verfahrenskenndaten bei der Analyse von LHKW in Boden, nicht mit Methanol überschichtet, hoch dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestimmungs- grenze µg/g	
Dichlormethan	12	24	8,33	12,662	9,953	78,61	0,571	5,74	2,165	21,75	0,240	
cis-Dichlorethen	11	22	0,00	18,141	13,810	76,13	0,681	4,93	2,759	19,98	2,190	
Trichlormethan	12	24	0,00	3,649	2,592	71,03	0,124	4,79	0,603	23,28	0,060	
Trichlorethan	12	24	0,00	10,339	6,714	64,94	0,312	4,65	2,015	30,01	0,060	
Tetrachlormethan	12	24	0,00	2,934	2,012	68,58	0,083	4,11	0,717	35,63	0,012	
Dichlorethan	12	24	0,00	13,306	11,555	86,84	0,444	3,84	3,978	34,43	0,243	
Trichlorethen	12	24	0,00	4,480	2,907	64,89	0,167	5,73	0,975	33,55	0,030	
Tetrachlorethen	12	24	0,00	6,908	4,842	70,10	0,243	5,01	1,329	27,45	0,015	
l	Anzahl der Laboratorien				R	Wiederfindung						
n	Anzahl der Werte				σ _r	Wiederholstandardabweichung						
n _a	Anzahl der Ausreißer				VC _r	Wiederholvariationskoeffizient						
x _{ref}	Referenzwert				=							
x _{ref}	Einwaagekonzentration				σ _R	Vergleichsstandardabweichung						
x	Gesamtmittelwert				VC _R	Vergleichvariationskoeffizient						

Tabelle 5

Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in Boden, mit Methanol überschichtet, hoch dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestimmungs- grenze µg/g	
Benzol	12	24	16,67	15,862	15,044	94,84	0,71	4,71	3,08	20,45	1,860	
Toluol	12	24	0,00	25,451	23,784	93,45	1,06	4,45	3,23	13,59	2,910	
Ethylbenzol	12	24	0,00	18,728	16,291	86,99	0,77	4,71	2,15	13,20	1,410	
o-Xylol	12	24	0,00	25,686	23,737	92,41	1,18	4,99	2,80	11,80	1,290	
MTBE	11	22	9,10	29,717	25,992	87,47	1,28	4,95	2,50	9,64	4,410	
TAME	9	18	11,11	39,117	33,858	86,56	1,82	5,39	5,30	15,67	5,370	
l	Anzahl der Laboratorien				R	Wiederfindung						
n	Anzahl der Werte				σ _r	Wiederholstandardabweichung						
n _a	Anzahl der Ausreißer				VC _r	Wiederholvariationskoeffizient						
x _{ref}	Referenzwert				=							
x _{ref}	Einwaagekonzentration				σ _R	Vergleichsstandardabweichung						
x	Gesamtmittelwert				VC _R	Vergleichvariationskoeffizient						

Tabelle 6

Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in Boden, mit Methanol überschichtet, gering dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestim- mungs- grenze µg/g	
Benzol	11	22	36,36	1,550	1,149	74,13	0,080	6,96	0,215	18,75	1,860	
Toluol	12	24	8,33	2,503	2,387	95,37	0,107	4,47	0,573	23,99	2,910	
Ethylbenzol	12	24	8,33	1,847	1,572	85,11	0,084	5,36	0,363	23,12	1,410	
o-Xylol	12	24	0,00	1,275	1,310	102,75	0,106	8,11	0,552	42,15	1,290	
MTBE	11	22	0,00	3,547	3,312	93,37	0,187	5,64	0,599	18,08	4,410	
TAME	9	18	0,00	3,146	2,663	84,65	0,081	3,05	0,521	19,55	5,370	
l	Anzahl der Laboratorien				R	Wiederfindung						
n	Anzahl der Werte				σ _r	Wiederholstandardabweichung						
n _a	Anzahl der Ausreißer				VC _r	Wiederholvariationskoeffizient						
x _{ref}	Referenzwert				=							
x _{ref}	Einwaagekonzentration				σ _R	Vergleichsstandardabweichung						
x	Gesamtmittelwert				VC _R	Vergleichvariationskoeffizient						

Tabelle 7

Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in Boden, nicht mit Methanol überschichtet, hoch dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestim- mungs- grenze µg/g	
Benzol	12	24	16,67	15,862	11,556	72,85	1,248	10,80	2,523	21,83	1,860	
Toluol	12	24	0,00	25,450	19,469	76,50	1,748	8,98	3,323	17,07	2,910	
Ethylbenzol	12	24	0,00	18,727	13,953	74,51	1,048	7,51	2,333	16,72	1,410	
o-Xylol	12	24	0,00	25,685	21,035	81,90	1,252	5,95	3,995	18,99	1,290	
MTBE	11	22	9,10	29,716	24,217	81,49	1,840	7,60	3,349	13,83	4,410	
TAME	9	18	0,00	39,115	27,026	69,09	2,694	9,97	10,221	37,82	5,370	
l	Anzahl der Laboratorien				R	Wiederfindung						
n	Anzahl der Werte				σ _r	Wiederholstandardabweichung						
n _a	Anzahl der Ausreißer				VC _r	Wiederholvariationskoeffizient						
x _{ref}	Referenzwert				=							
x _{ref}	Einwaagekonzentration				σ _R	Vergleichsstandardabweichung						
x	Gesamtmittelwert				VC _R	Vergleichvariationskoeffizient						

Tabelle 8

Verfahrenskenndaten bei der Analyse von BTEX in Boden, nicht mit Methanol überschichtet, gering dotiert

Parameter	l	n	n _a %	x _{ref} mg/kg	x mg/kg	R %	σ _r mg/kg	VC _r %	σ _R mg/kg	VC _R %	Bestimmungs- grenze µg/g	
Benzol	11	22	27,27	1,549	1,040	67,14	0,065	6,26	0,278	26,74	1,860	
Toluol	12	24	8,33	2,503	1,935	77,31	0,140	7,25	0,535	27,63	2,910	
Ethylbenzol	12	24	8,33	1,846	1,339	72,54	0,133	9,94	0,301	22,46	1,410	
o-Xylol	12	24	0,00	1,275	1,177	92,31	0,116	9,84	0,499	42,42	1,290	
MTBE	11	22	0,00	3,546	3,042	85,79	0,293	9,64	0,533	17,52	4,410	
TAME	9	18	0,00	3,145	2,461	78,25	0,242	9,82	0,382	15,53	5,370	
l	Anzahl der Laboratorien				R	Wiederfindung						
n	Anzahl der Werte				σ _r	Wiederholstandardabweichung						
n _a	Anzahl der Ausreißer				VC _r	Wiederholvariationskoeffizient						
x _{ref}	Referenzwert				=							
x _{ref}	Einwaagekonzentration				σ _R	Vergleichsstandardabweichung						
x	Gesamtmittelwert				VC _R	Vergleichvariationskoeffizient						

Die Teilnehmer der BAM arbeiteten nach den aktuellen Standardarbeitsanweisungen zur Quantifizierung von LHKW bzw. BTEX in Boden [Anlage 5]. Die Teilnehmerliste und die eingesetzten Quantifizierungsmethoden sind in den

Tabellen 9 und 10 aufgeführt. Einige Messdaten mussten aus der Auswertung eliminiert werden, da es technische Gründe bei der Analysierung einzelner Parameter bei einigen Teilnehmern gab wie in der Tabelle 11 erläutert wird.

Tabelle 9

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

Labor	Adresse	Ansprechpartner
Analyse Labor in Berlin ALAB GmbH	Wilsnacker Str. 15 10559 Berlin	Dr. Peter Plieninger
ARGUS Umweltbiotechnologie GmbH	Kitzingstr. 11-13 12277 Berlin	Dipl.-Ing. Sigrid Bunzel
Berliner Wasserbetriebe	Motardstr. 35 13629 Berlin	Dr. Uwe Dünnbier
Bundesanstalt für Geowissenschaften & Rohstoffe B4.13	Stilleweg 2 30655 Hannover	Angelika Vidal
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, I.21	Richard-Willstätter-Str. 11 12489 Berlin	Dipl.-Chem. Ute Dorgerloh
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, I.22	Richard-Willstätter-Str. 11 12489 Berlin	Franziska Krause
Dr. E. Weßling Laboratorien GmbH Labor Altenberge	Oststr. 6 48341 Altenberge	Dipl.-Chem. Ute Hechler
Dr. Fechter GmbH; Umweltlabor und Ingenieurbüro	Goerzallee 305a 14167 Berlin	E. Juritsch
Finish Environment Institute Laboratory	P.O. Box 140 F-00251 Helsinki Hakuninmaantie 4-6 F-00430 Helsinki Finland	Anna-Mari Suortti
GEFTA Umweltlabor GmbH	Niemetzstr. 47-49 12055 Berlin	Sascha Neuhold
IKB Institut Kirchhoff	Albestr. 3-4 12159 Berlin	Dr. Hentschel
Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln	Postfach 100655 31756 Hameln Finkenborner Weg 1A 31787 Hameln	Dr. Appuhn

Tabelle 10
Quantifizierungsmethoden der Ringversuchsteilnehmer

LCode	Detektionsmethode	Säule(n)	Temperaturprogramm
L01	GC-MSD, Sim---Headspace	DB-624 25m x 0,20mm x 1,12µm	40°C (3') -- 2°C/min auf 80°C (1') -- 5°C/min auf 120°C -- 20°C/min auf 200°C
L03	GC-FID/ECD---Headspace	HP-Voc 90m x 0,53mm x 3,0µm CP-SilCB 50m x 0,32mm x 1,2µm	40°C (5') -- 4°C/min auf 80°C (10') -- 3°C/min auf 140°C -- 60°C/min auf 220°C (5')
L05	GC-FID/ECD---Headspace	DB-624 30m x 0,32mm x 1,80µm DB-1301 30m x 0,32mm x 1µm	40°C (5') -- 1.55°C/min auf 65°C -- 20°C/min auf 250°C (2.62')
L06	GC-FID---Headspace GC-ECD---Headspace	DB-624 30m x 0,32mm x 3µm DB-624 30m x 0,32mm x 3µm	40°C (5') -- 3°C/min auf 120°C -- 20°C/min auf 210°C (16') 35°C (5') -- 1.5°C/min auf 70°C -- 12°C/min auf 150°C (18')
L07	GC-PID und Hall-Detektor Purge & Trap	DB-VRX 75m x 0,45mm	33°C (5') -- 4°C/min auf 60°C -- 10°C/min auf 210°C (9')
L08	GC-FID/ECD---Headspace	DB-624 30m x 0,32mm x 1,80µm	60°C (6') -- 9°C/min auf 180°C
L09	GC-MSD, Sim---Headspace	RTX-Volatiles 30m x 0,25mm x 1µm	40°C (4') -- 10°C/min auf 60°C -- 25°C/min auf 250°C
L10	GC-FID/ECD---Headspace	Lyano-Methyl-Phenylsilikon 30m x 0,32mm x 3µm	40°C (5') -- 10°C/min auf 150°C -- 30°C/min auf 180°C (1')
L11	GC-FID/ECD---Headspace	DB-624 60m x 0,25mm	40°C (15') -- 10°C/min auf 140°C -- 35°C/min auf 220°C (10')
L12	GC-FID/ECD---Headspace	DB-624 30m x 0,32mm x 1,80µm DB-Wax und DB-624 (bei Coelution von Benzol, TAME und Dichlorethan) 60m x 0,32mm x 1,80µm	35°C (8') -- 10°C/min auf 115°C -- 30°C/min auf 200°C
L13	GC-MSD, Sim---Headspace	DB-VRX 60m x 0,25mm x 1,40 µm	45°C (10') -- 12°C/min auf 190°C (2') -- 6°C/min auf 225°C (4')
L14	GC-MS---Headspace	Ultra 2 (Agilent) 0,2mm x 0,33µm	30°C (0.30') -- 10°C/min auf 100°C -- 4°C/min auf 130°C -- 30°C/min auf 260°C (5')

Tabelle 11
Angaben der technischen Gründe für die manuelle Eliminierung einiger Messdaten

LaborCode	Technische Gründe
L06	Dichlormethan → gemeldete Blindwertprobleme, besonders auffällig in der C- und D-Probe
L07	Trichlorethan → Integrationsfehler durch Lot fällen, TrCE liegt auf der starken Schulter von Dichlormethan als Aufsetzerpeak
L08	Benzol → keine Trennung von Benzol, TAME und Dichlorethan erreicht auf Grund nicht geeigneter Säulen und/ oder des Temperaturprogramms
L10	Benzol → keine Trennung von Benzol, TAME und Dichlorethan erreicht auf Grund nicht geeigneter Säulen und/ oder des Temperaturprogramms

9 Stabilitätsuntersuchungen

Um auszuschließen, dass die Stabilität von mit flüchtigen Inhaltsstoffen dotierten Bodenproben von der Bodenart abhängig ist, wurden Untersuchungen an verschiedenen Böden vorgenommen.

9.1 Untersuchung zur Stabilität der Ringversuchsproben (Ackerboden)

Die Stabilitätsprüfung hat ergeben, dass die dotierten Parameter, LHKW und BTEX nach 6 Tagen bei Raumtemperatur noch im Bereich von 80 bis 90 % liegen und nach Lagerung bei 4° C lagen die Wiederfindungen noch zwischen 85 bis 95 % [Anlage 4].

Lagert man die Ringversuchsproben bei **4 °C weitere 9 Monate**, so verändern sich die Konzentrationen nicht signifikant. Über diese lange Zeit traten nur in einem Monat Querkontaminationen auf, sodass Probleme mit der Bestimmung von Dichlorethan (DCE) und auch Toluol auftraten. Die folgenden Grafiken veranschaulichen die Ergebnisse (Abb. 1 bis 8). Beachtet man bei den nicht mit Metha-

not überschichteten dotierten Bodenproben, dass vor der Extraktion dann mit gekühltem Methanol überschichtet wird, so gibt es auch keine signifikante Differenz zu den gleich zu Beginn der Dotierung überschichteten Proben. Zusammenfassend kann man schlussfolgern, dass auch keine signifikanten Verluste der leichtflüchtigen Stoffe bei der Langzeituntersuchung von Ringversuchsproben, die nicht mit Methanol überschichtet waren, festgestellt werden, wenn man die Versuchsbedingungen sehr sorgfältig einhält, z. B. ununterbrochene Kühlkette von Probenahme, Transport und Lagerung, Öffnen der gekühlten Probeflasche, Zugabe eines gekühlten Extraktionsmittels. Da jede Art von Probenmanipulation, z. B. Teilentnahme einer Bodenprobe, und die Schwierigkeit, eine ununterbrochene Kühlkette zu gewährleisten immer Verluste der leichtflüchtigen Stoffe mit sich bringen, wird daher empfohlen, für die Bestimmung von leichtflüchtigen Stoffen in Boden eine Probenahme vor Ort mit Überschichtung mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z. B. Methanol, zwingend vorzuschreiben.

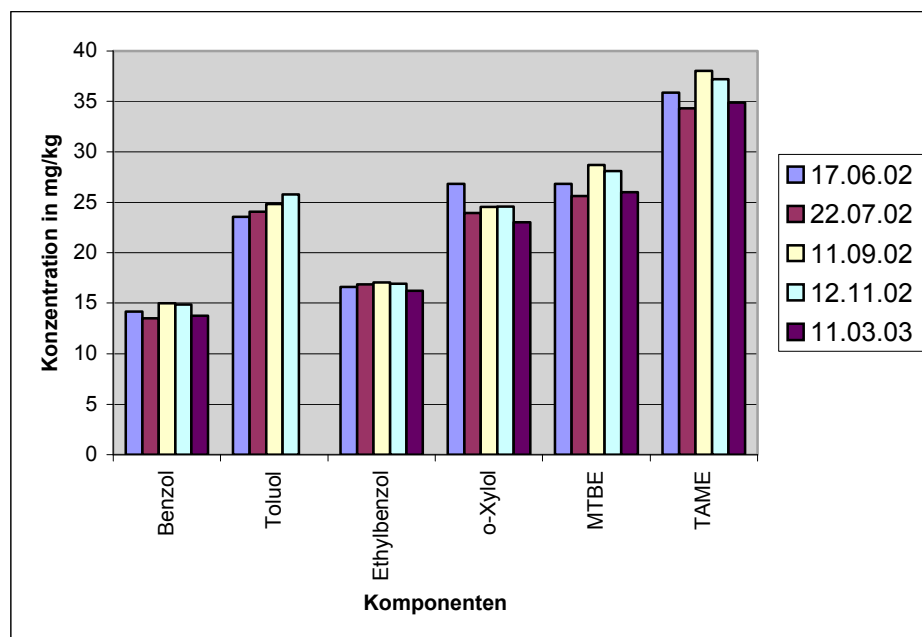


Abb. 1
Stabilität der BTEX-A-Proben; Niveau 1, mit Methanol überschichtet

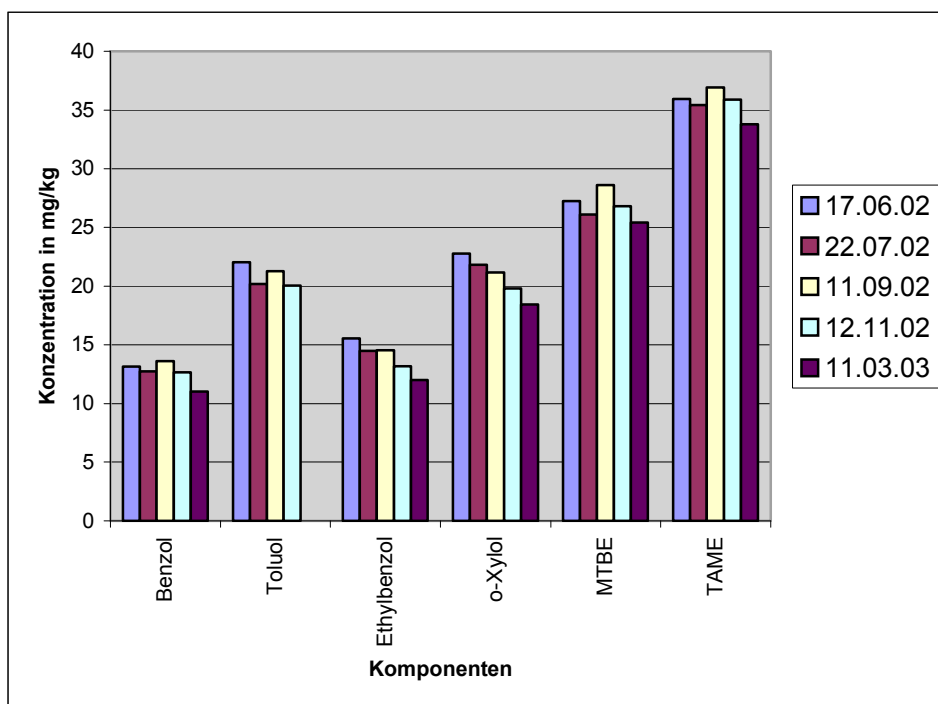


Abb. 2
Stabilität der BTEX-B-Proben; Niveau 1, nicht mit Methanol überschichtet

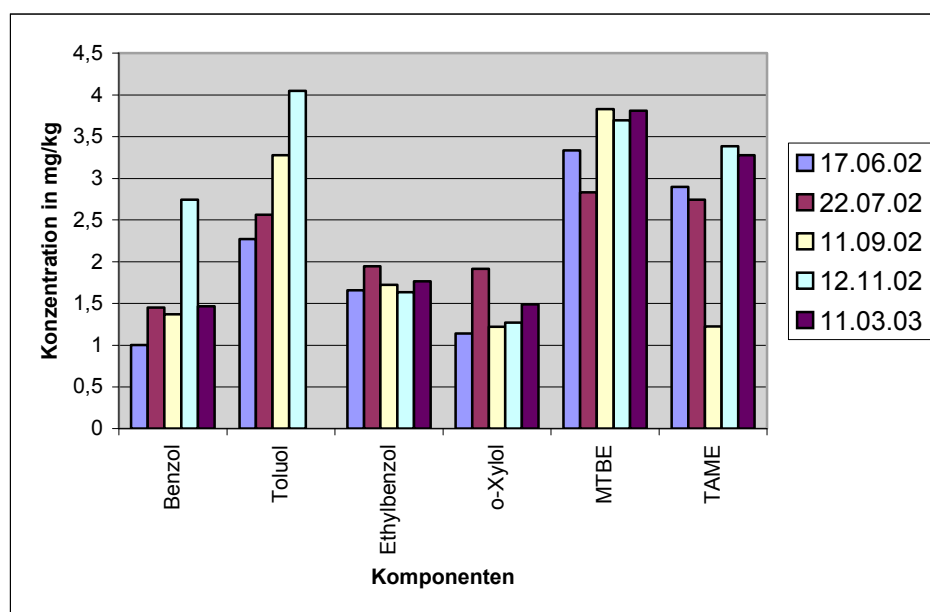


Abb. 3
Stabilität der BTEX-C-Proben; Niveau 2, mit Methanol überschichtet

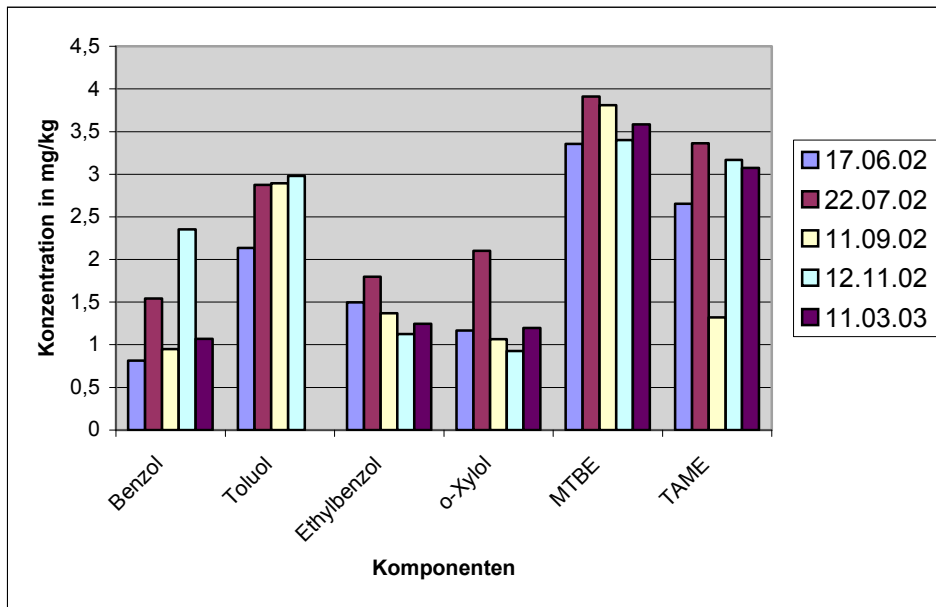


Abb. 4
Stabilität der BTEX-D-Proben; Niveau 2, nicht mit Methanol überschichtet

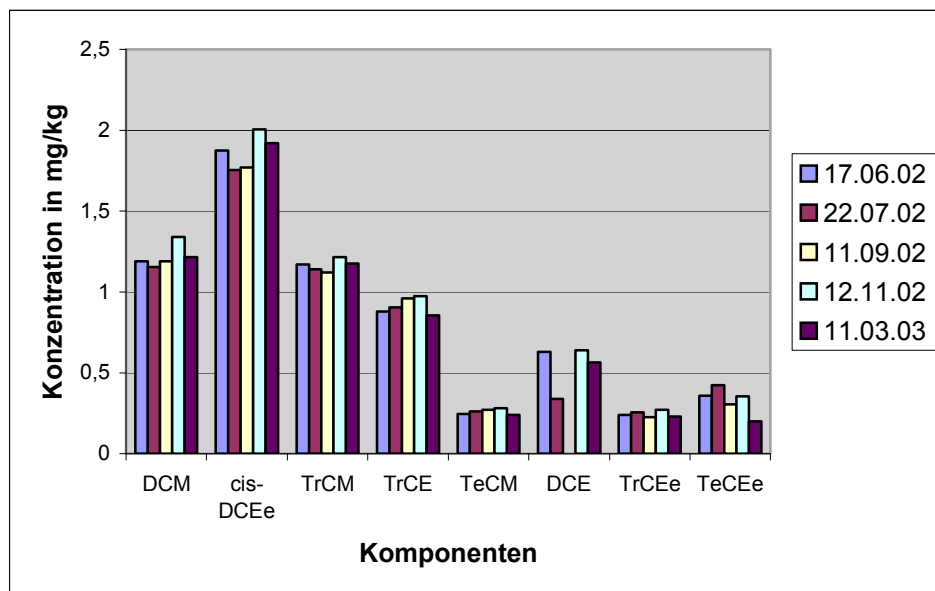


Abb. 5
Stabilität der LHKW-A-Proben; Niveau 1, mit Methanol überschichtet

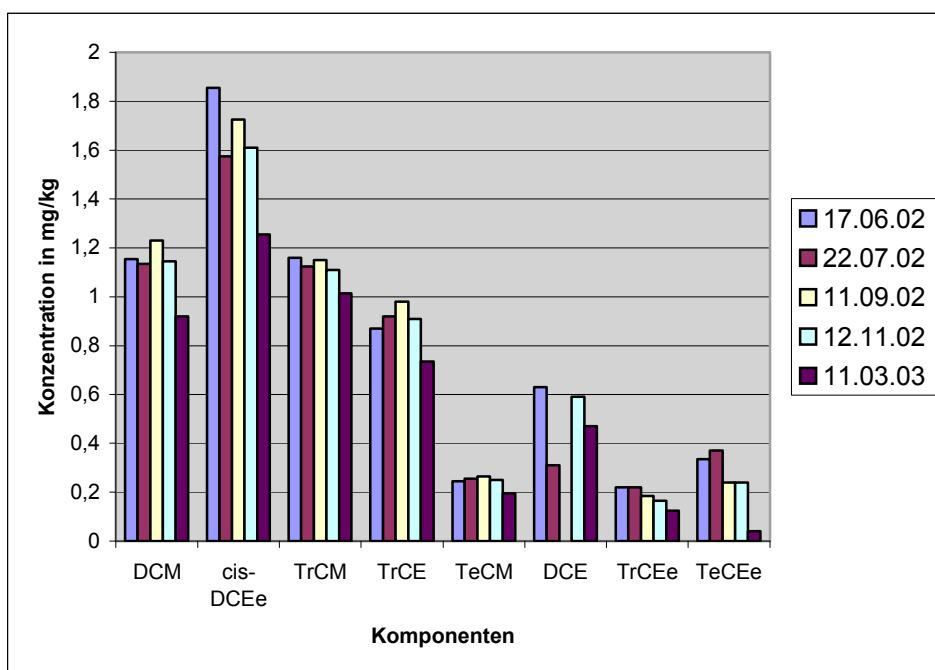


Abb. 6
Stabilität der LHKW-B-Proben; Niveau 1, nicht mit Methanol überschichtet

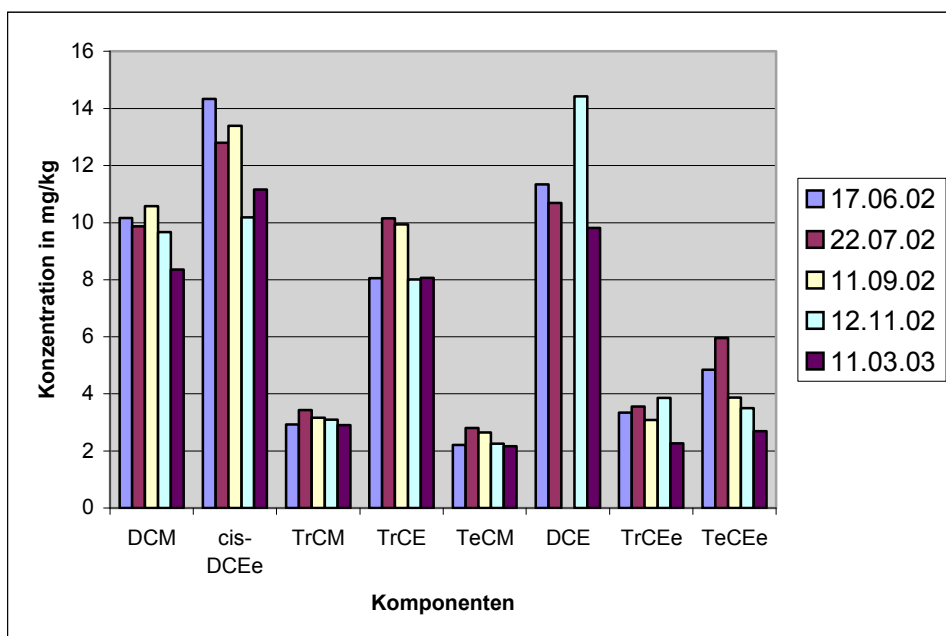


Abb. 7
Stabilität der LHKW-D-Proben; Niveau 2, nicht mit Methanol überschichtet

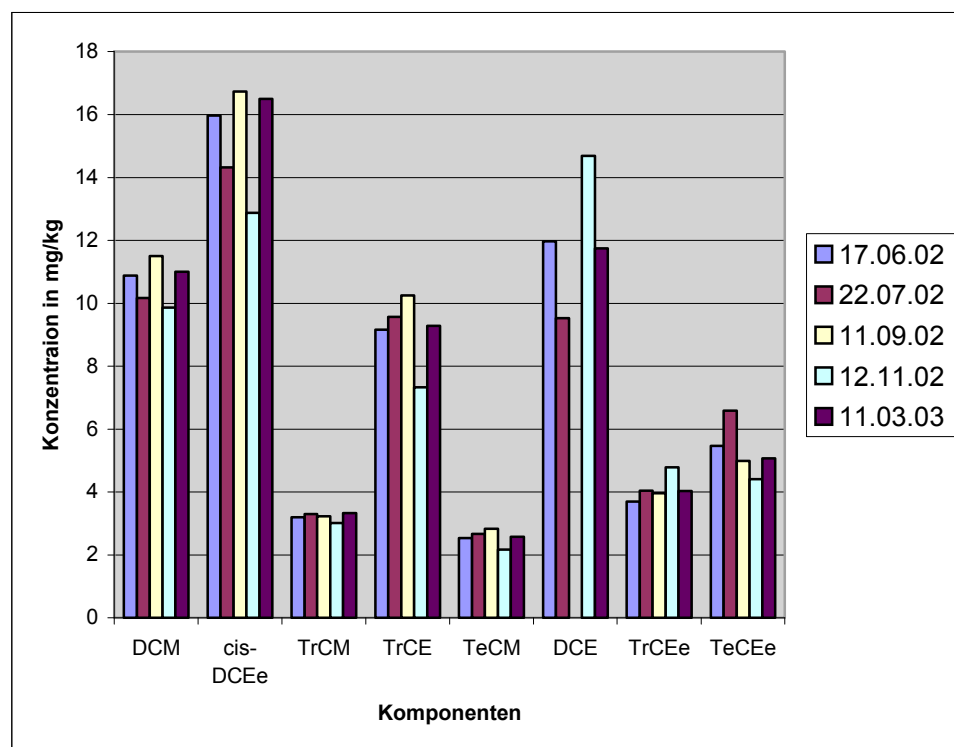


Abb. 8
Stabilität der LHKW-C-Proben; Niveau 2, mit Methanol überschichtet

9.2 Stabilitätsuntersuchungen an Sandboden (GFE) bei Raumtemperatur, 4 °C und 40 °C

Da das Dotierverfahren zur Herstellung der mit leichtflüchtigen Parametern belasteten Bodenproben eine entscheidende Rolle spielt, soll hier die beste Methode aufgezeigt werden. Für die Stabilitätsuntersuchungen an Sandboden mit 5 % Wasser

- 19 g Boden, + 1 g dest. Wasser + 20 ml gekühltes Methanol + 100 µl Dotierlösung
- 0; 3; 6; 10; 18 und 30 Tage bei Raumtemperatur, 4 °C bzw. 40 °C stehen gelassen
- 30 Minuten auf dem Horizontalschüttler zur Extraktion
- mindestens 4 Stunden absetzen lassen
- 5 ml des Extraktes mit 25 µl internem Standard versetzen
- 10 µl zu 5 ml Wasser geben und mittels Headspace-GC-FID/ECD messen.

Zur Herstellung der nicht mit Methanol überschichteten Proben lässt man nur die Zugabe des Methanols zu Beginn fort, und gibt das gekühlte Methanol erst nach den entsprechenden Standzeiten hinzu. Für die Herstel-

lung der mit 10 % Wasser enthaltenen Proben, werden jeweils 2 g dest. Wasser zu 18 g Boden gegeben.

Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen der Sandbodenproben mit 5 % Feuchte bei einer **Lagerung bei Raumtemperatur** werden an einigen ausgewählten Parametern im folgenden graphisch dokumentiert (Abb. 9 bis 13).

Bei der Lagerung **ohne Methanolüberschichtung** bei Raumtemperatur tritt schon nach 3 Tagen ein deutlicher Konzentrationsabfall ein.

Die weiteren Untersuchungen bestätigten diese Ergebnisse auch für die anderen Bodenarten.

Für die Untersuchungen zur Wiederfindung der leichtflüchtigen Parameter werden die dotierten Proben mit Methanol überschichtet und im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

Die Stabilitätsuntersuchungen des mit LHKW/BTEX dotierten GFE-Bodens mit einem definierten Wassergehalt von 5 und 10 %, haben ergeben, dass die Proben **mit Methanolüberschichtung** bei Temperaturen von 4 °C 30 Tage gelagert werden können, wobei der Gehalt der BTEX-Komponenten danach zwischen 75–85 % und der LHKW-Komponenten zwischen 65–80 % schwankt. Nach der Lagerung bei 40 °C nimmt der Gehalt nur unwesentlich ab.

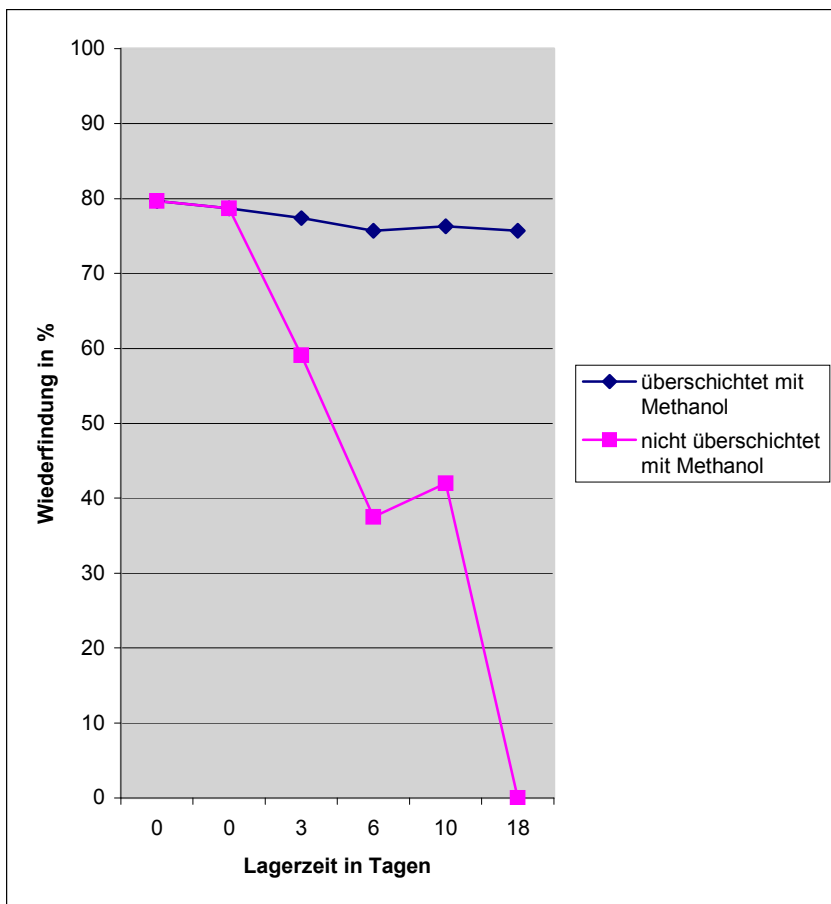


Abb. 9
Wiederfindung von Benzol nach Lagerung bei Raumtemperatur

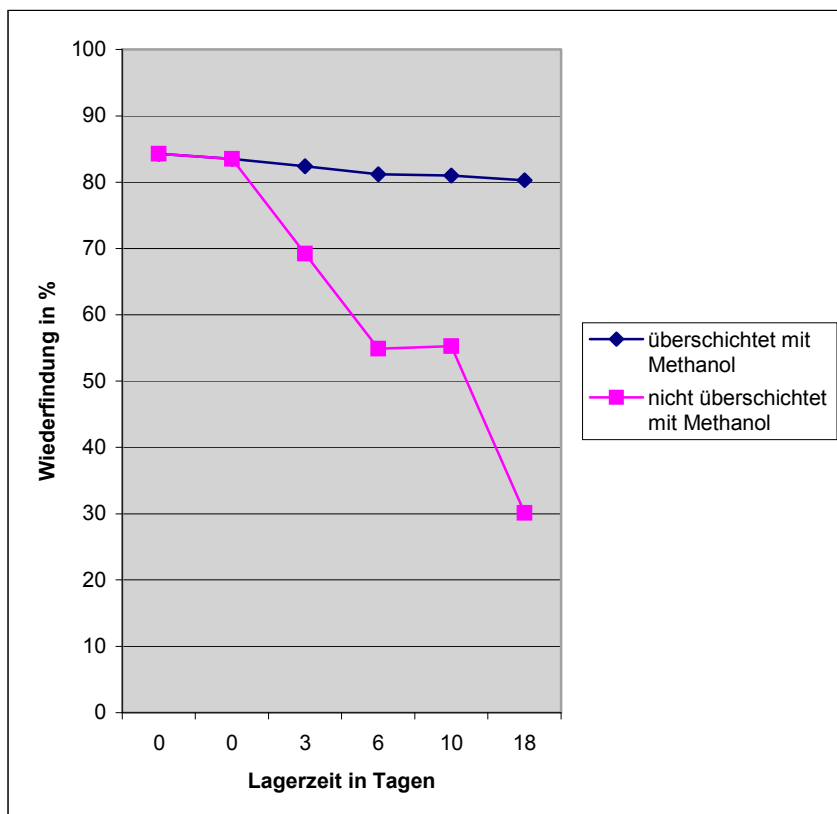


Abb. 10
Wiederfindung von Toluol nach Lagerung bei Raumtemperatur

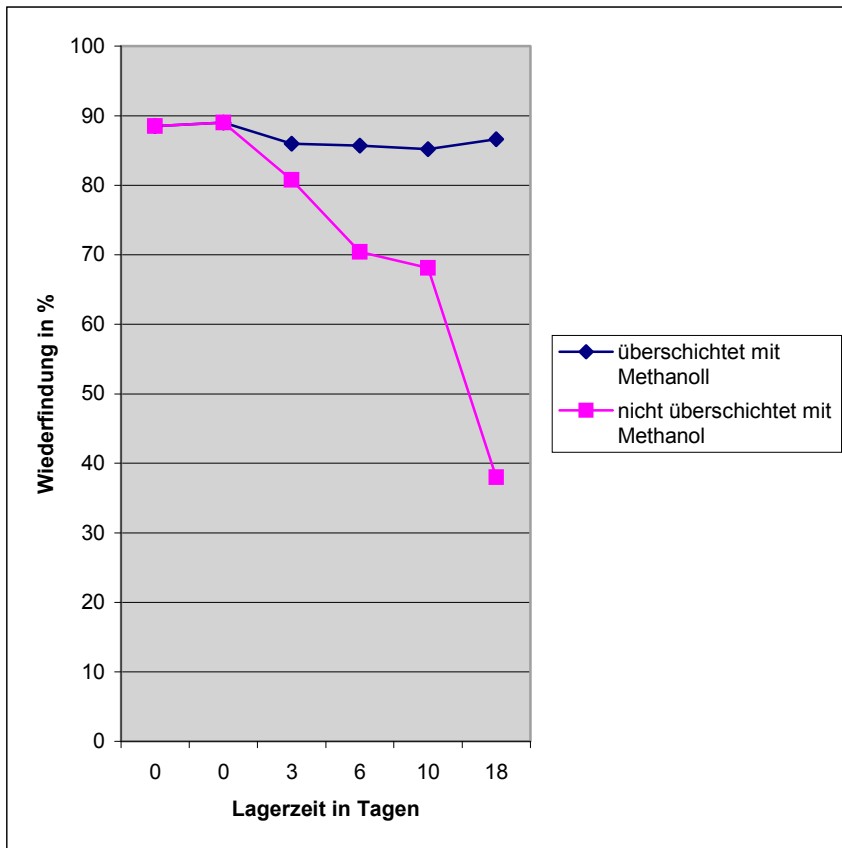


Abb. 11
Wiederfindung von Ethylbenzol nach Lagerung bei Raumtemperatur

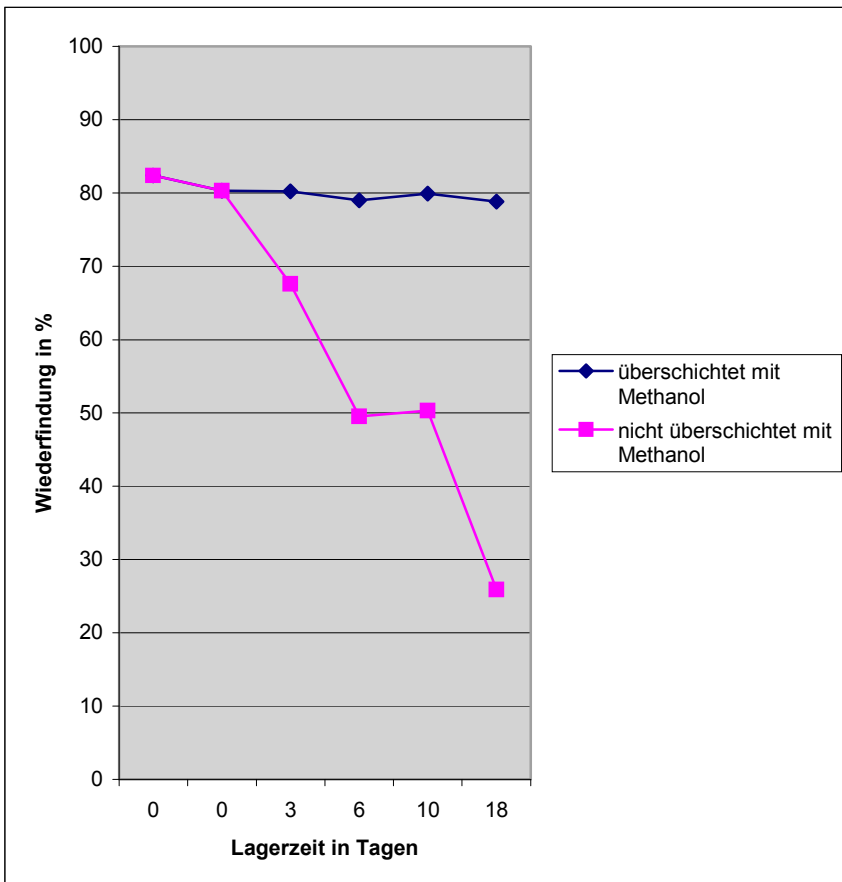


Abb. 12
Wiederfindung von Dichlorethan nach Lagerung bei Raumtemperatur

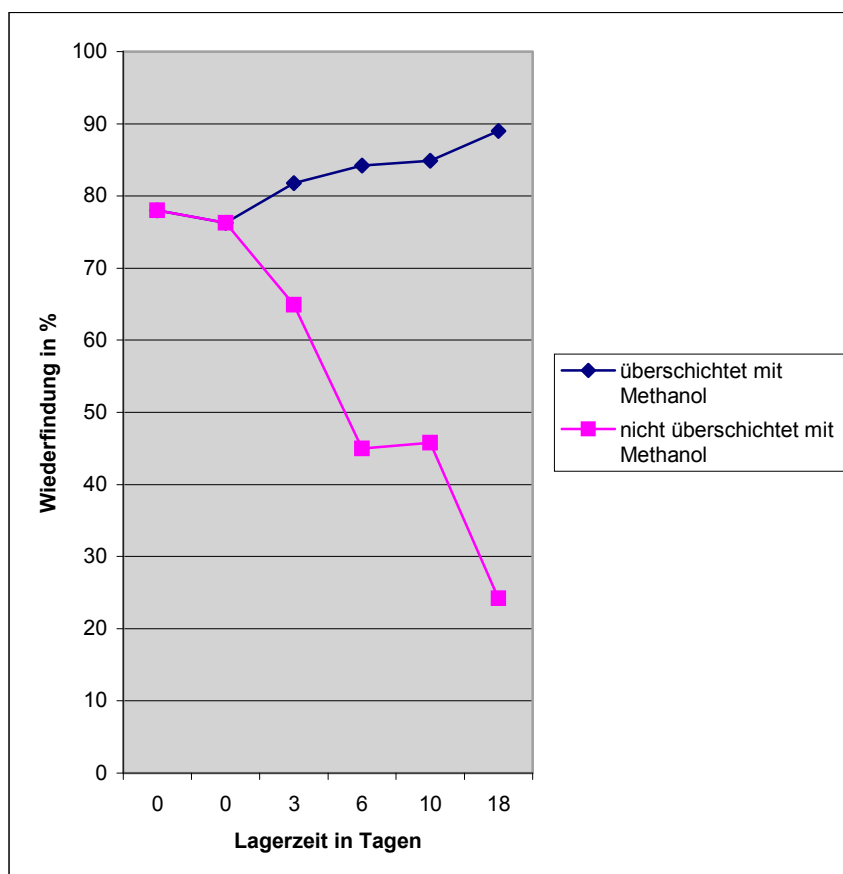


Abb. 13
Wiederfindung von Trichlorethen nach Lagerung bei Raumtemperatur

10 Bestimmung der Wiederfindung von Benzol und Homologen nach Dotierung auf verschiedene Bodenarten (Lehm-, Ton- und Humusboden)

10.1 Lehm Boden, trocken

Um eine Kontamination möglichst real zu erzeugen, wurden die dotierten Proben über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen, damit die Verbindung zum Boden intensiviert wird.

Die Ergebnisse resultieren aus 3 x 5 Extraktionen, wurden gemittelt und die jeweils geringste und höchste Wiederfindung für jeden Parameter angegeben. Die Mittelwerte der Wiederfindungen liegen für den Lehm Boden zwischen 95 bis 100 % für zur Auswertung ausgewählte unten aufgeführte BTEX-Parameter (Tabelle 12).

Durchführung:

- 20 g Lehm Boden in Schraubfläschchen einwiegen
- +100 µl BTEX/LHKW-Lösung
- über Nacht im Kühlschrank stehen lassen
- +20 ml gekühltes Methanol
- 30 Minuten auf Horizontalschüttler extrahieren
- im Kühlschrank absetzen lassen (2 Tage)

- 4 ml abpipettieren + 16 µl interner Standard
- davon 10 µl Extrakt auf 5 ml dest. Wasser und Headspace-GC-FID/ECD Messung

10.2 Ton Boden, trocken

Die Mittelwerte aus den Ergebnissen der Wiederfindungsuntersuchungen resultieren aus 3 x 5 Extraktionen, sie liegen für alle unten aufgeführten Parameter oberhalb 95 % mit einer Standardabweichung von maximal 1,8 %. Auch beim Ton Boden wurde nach der Dotierung der Kontakt mit den Parametern durch Lagerung über Nacht im Kühlschrank intensiviert.

Durchführung:

- 20 g Ton Boden in Schraubfläschchen einwiegen
- +100 µl BTEX/LHKW-Lösung
- über Nacht im Kühlschrank stehen lassen
- +20 ml gekühltes Methanol
- 30 Minuten auf Horizontalschüttler extrahieren

Tabelle 12

Relative Wiederfindung von ausgewählten BTEX nach Dotierung auf Lehmboden, trocken

Datum der Dotierung	Datum der Messung	BENZOL				TOLUOL			
		WF %	sx %	WF min	WF max	WF %	sx %	WF min	WF max
18.12.01	20.12.01	95,3	4,3	90,5	98,5	96,9	3,0	92,4	99,0
03.01.02	07.01.02	95,5	3,4	91,8	99,3	97,2	2,4	95,0	100,6
04.01.02	09.01.02	97,2	1,7	95,4	99,1	99,6	1,7	97,5	101,9
Datum der Dotierung	Datum der Messung	ETHYLBENZOL							
		WF %	sx %	WF min	WF max				
18.12.01	20.12.01	97,3	2,6	93,7	100,3				
03.01.02	07.01.02	97,5	1,6	95,3	99,4				
04.01.02	09.01.02	100,3	0,9	99,0	101,3				
Datum der Dotierung	Datum der Messung	m-XYLOL				o-XYLOL			
		WF %	sx %	WF min	WF max	WF %	sx %	WF min	WF max
18.12.01	20.12.01	98,6	2,4	95,6	101,8	100,4	1,9	98,0	103,0
03.01.02	07.01.02	97,8	1,3	96,5	99,9	98,0	1,0	97,0	99,5
04.01.02	09.01.02	100,9	1,1	99,8	102,4	99,9	1,4	97,7	101,4

- im Kühlschrank absetzen lassen (2 Tage)
- 4 ml abpipettieren +16 µl interner Standard
- davon 10 µl Extrakt auf 5 ml dest. Wasser und Head-space-GC-FID/ECD Messung

Tabelle 13 zeigt die Zusammenfassung der Wiederfindung der ausgewählten BTEX-Parameter und dem Datum der Dosierung bzw. der Messung. Die Lagerzeit nach der Dosierung betrug 3 Tage.

10.3 Humusboden (Blumenerde)

Die Mittelwerte aus den Ergebnissen der Wiederfindungsuntersuchungen resultieren aus 3 x 5 Extraktionen, sie liegen für alle unten aufgeführten Parameter oberhalb 95 % mit einer Standardabweichung von <10 %. Auch beim Humusboden wurde nach der Dotierung der Kontakt mit den Parametern durch Lagerung über Nacht im Kühlschrank intensiviert.

Tabelle 13

Relative Wiederfindung (WF) von ausgewählten BTEX nach Dotierung auf Tonboden, trocken

Datum der Dotierung	Datum der Messung	BENZOL				TOLUOL			
		WF %	sx %	WF min	WF max	WF %	sx %	WF min	WF max
06.12.01	10.12.01	99,2	1,8	96,2	100,8	98,6	0,8	97,5	99,5
10.12.01	13.12.01	97,3	0,4	96,8	97,7	97,4	1,8	95,1	99,8
11.12.01	14.12.01	95,2	1,1	94,0	96,5	98,6	0,5	98,1	99,5
Datum der Dotierung	Datum der Messung	ETHYLBENZOL							
		WF %	sx %	WF min	WF max				
06.12.01	10.12.01	100,4	0,8	99,2	101,3				
10.12.01	13.12.01	98,3	1,6	96,6	99,8				
11.12.01	14.12.01	97,4	0,5	97,1	98,2				
Datum der Dotierung	Datum der Messung	m-XYLOL				o-XYLOL			
		WF %	sx %	WF min	WF max	WF %	sx %	WF min	WF max
06.12.01	10.12.01	99,9	0,8	99,0	100,8	97,6	1,0	96,2	98,6
10.12.01	13.12.01	97,3	1,8	95,2	99,3	95,7	1,6	93,2	97,2
11.12.01	14.12.01	96,2	0,9	95,1	97,3	96,1	0,7	95,3	96,9

Tabelle 14

Relative Wiederfindung (WF) von ausgewählten BTEX nach Dotierung auf Humusboden, trocken

Datum der Messung	BENZOL				TOLUOL			
	WF %	sx%	WF min	WF max	WF %	sx %	WF min	WF max
20.01.03	99,4	1,2	97,5	100,8	99,6	0,7	98,4	100,0
20.01.03	90,9	6,9	82,8	98,6	92,8	5,8	85,2	98,5
27.01.03	93,2	1,6	91,6	95,1	96,0	1,4	94,9	98,1
MW	94,5				96,1			MW

Datum der Messung	ETHYLBENZOL			
	WF %	sx %	WF min	WF max
20.01.03	101,5	0,7	100,3	102,0
20.01.03	94,9	5,9	87,3	101,0
27.01.03	97,0	1,2	95,3	98,5
MW	97,8			

Datum der Messung	m-XYLOL				o-XYLOL			
	WF %	sx%	WF min	WF max	WF %	sx %	WF min	WF max
20.01.03	99,9	0,4	99,4	100,3	99,4	0,5	98,8	100,2
20.01.03	93,0	5,6	85,6	98,5	92,6	6,2	84,6	99,3
27.01.03	95,6	1,0	94,7	97,1	96,5	1,4	95,2	98,4
MW	96,2				96,2			

Durchführung:

- 20 g Humusboden in Schraubfläschchen einwiegen
- +250 µl BTEX/LHKW-Lösung
- über Nacht im Kühlschrank stehen lassen
- +50 ml gekühltes Methanol
- 30 Minuten auf Horizontalschüttler extrahieren
- im Kühlschrank absetzen lassen (2 Tage)
- 5 ml abpipettieren +20 µl interner Standard

- davon 10 µl Extrakt auf 5 ml dest. Wasser und Head-space-GC-FID/ECD Messung

Tabelle 14 zeigt die Zusammenfassung der Wiederfindung der ausgewählten BTEX-Parameter. Die Lagerzeit nach der Dosierung betrug 3 Tage.

Die Mittelwerte der Wiederfindungen am dotierten Humusboden liegen für die LHKW zwischen 90 bis 95 % und für die BTEX zwischen 95 bis 100 % [Anlage 2] wie die Abb. 14 und 15 veranschaulichen.

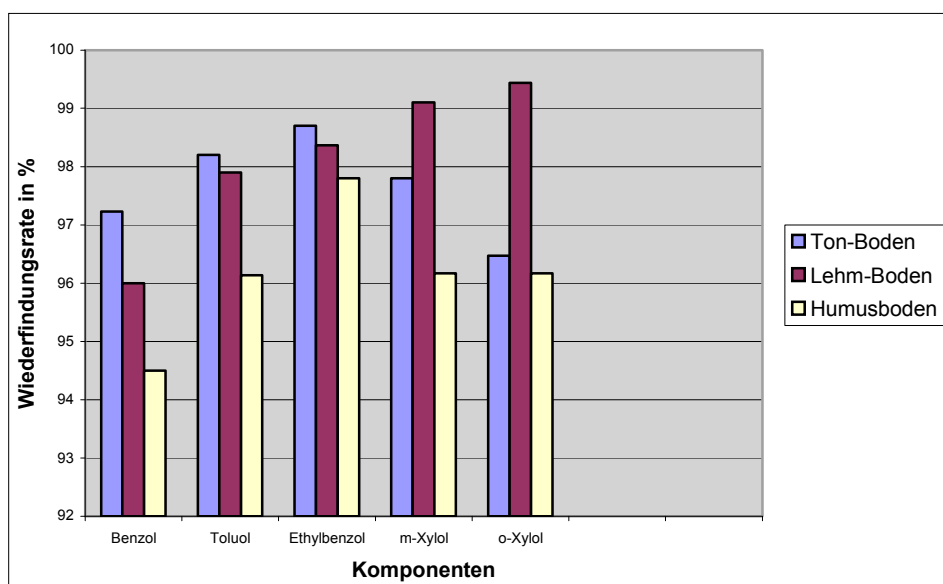


Abb. 14

Vergleich der Wiederfindungen von BTEX nach Dotierung auf TON-, Lehm- und Humusboden

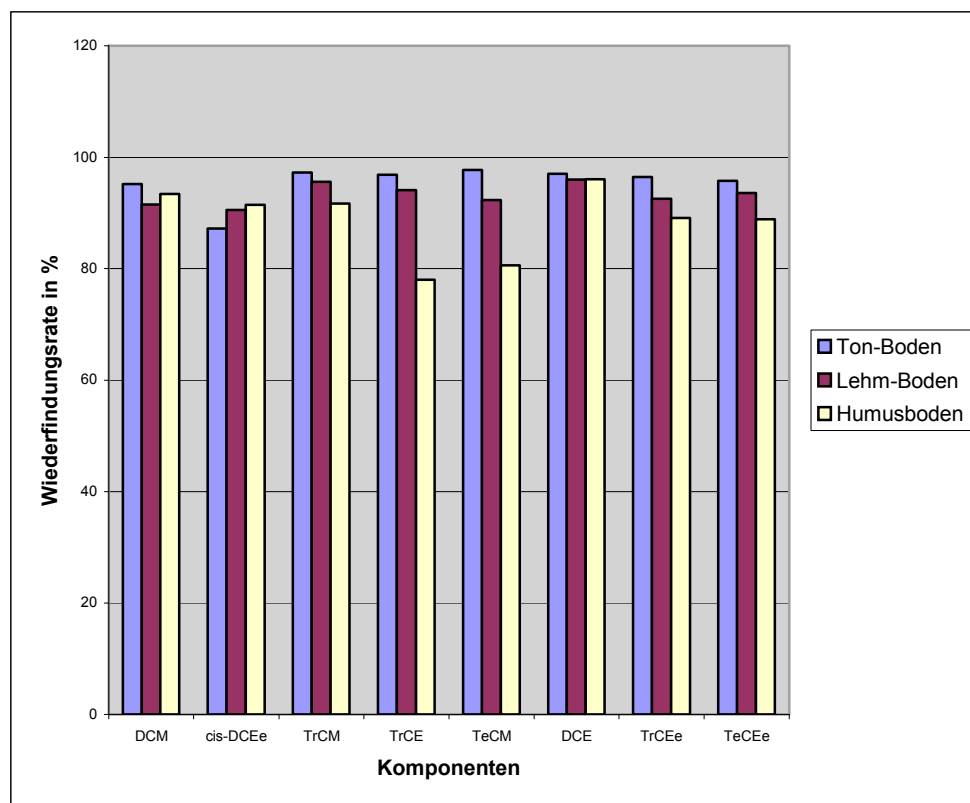


Abb. 15

Vergleich der Wiederfindungen von LHKW nach Dotierung auf Ton-, Lehm- und Humusboden

11 Bereitstellung eines Referenzmaterials

Als Ausgangsboden steht der stabile, homogene Ackerboden bereit. Es ist sinnvoll, eine Einzeldotierung mit einer LHKW-Dotierlösung bzw. einer BTEX-Dotierlösung von 20-g-Proben je nach Bedarf vorzunehmen, weil Lagerkapazität nur in begrenztem Umfang zur Verfügung steht und zur Herstellung des Referenzbodens nur ein geringer Zeitaufwand notwendig ist. Zur Zeit lagern 10 Proben der

LHKW- und 10 Proben der BTEX-Dotierung mit Methanolüberschichtung im Kühlschrank bei 4 °C. Einige Referenzproben wurden schon als Eignungstest an die Laboratorien ausgegeben, welche die neue Norm testen wollen, um sie als Routinemethode in Zukunft einsetzen zu können.

12 Ergebnisse und zusammenfassende Bewertung

Die Erarbeitung und Validierung eines standardisierbaren Analyseverfahrens für die Bestimmung von LHKW und BTEX in Boden ist mit Erfolg abgeschlossen worden. Der im Juni 2002 stattgefundene Ringversuch diente zur Überprüfung des Analyseverfahrens. Die Validierung des Verfahrens erfolgte weiterhin durch Teilnahme der BAM-Laboratorien an den Ringversuchen LHKW/BTEX in Boden, des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie sowie einem internationalen Ringversuch des „Finish Environment Institut“, Interlab. Compar. 5/2000, BTEX in soil.

In der Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse stützen die als Tabellenform vorliegenden Verfahrenskenn-daten die Stabilitäts- bzw. Wiederfindungsuntersuchungen.

Die Überschichtung mit Methanol ist unbedingt notwendig, 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 Methanol-überschichtung** 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 über-

schichteten Proben Wiederfindungen für die LHKW zwischen 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 %.

Zur Untersuchung von realen Proben ist also wichtig, auf Dichtigkeit geprüfte Gefäße zu verwenden, eine bekannte Menge gekühltes Methanol vorzulegen und vor Ort Boden einzufüllen, so dass die Überschichtung gewährleistet ist. Werden die Proben in einer Kühltasche transportiert, treten auch keine weiteren Verluste auf. Im Labor werden dann die Proben auf einem Horizontalschüttler extrahiert, im Kühlschrank zum Absetzen des Bodens gelagert, und dann kann eine definierte Extraktmenge in Wasser gegeben und mit der üblichen Quantifizierungsmethode gemessen werden. Diese Methode wird von den Möglichkeiten der Laboratorien bestimmt, *Tabelle 3* zeigt

einige Varianten. Die Vorschläge der Norm sind ebenfalls umfassend, sie reichen von den einfachen Headspace-Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor und Elektroneneinfangdetektor bis zum Gaschromatographen-Massenspektrometer.

Wenn die Überschichtung mit Methanol angewendet wird, beeinflusst die Bodenart nicht die Analyseergebnisse. Methanol ist das Aufschlussmittel der Wahl, weil es mit Wasser mischbar ist und so gute Benetzbarkeit möglich ist. Bei der gaschromatischen Analyse stört es nicht die Trennung der zu messenden Parameter.

Die Bereitstellung von Referenzmaterial ist erfolgt und kann entsprechend der Nachfrage ergänzt werden, der Zeitaufwand ist gering.

Es wurden schon Eignungstests an Laboratorien ausgegeben, welche nach der aktuellen Norm arbeiten wollen, um diese in der Routineanalytik einsetzen zu können.

13 Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes war, ein standardisierbares Analysenverfahren zur Bestimmung von LHKW und BTEX in Boden zu erarbeiten. Das Analysenverfahren liegt als Normvorschlag dem Normausschuss ISO/TC 190 – Soil quality seit November 2000 vor und wurde als ISO/DIS 22155 im September 2003 aktualisiert [Anlage 7]. Die Überprüfung des Verfahrens erfolgte in einem im Juni 2002 erfolgreich durchgeführten Validierungsringversuch, an dem 11 deutsche und 1 finnische Laboratorien teilnahmen. Die Ergebnisse des Ringversuches zeigen, dass das Verfahren gut anwendbar ist. Der untere Anwendungsbereich liegt substanzabhängig bei BTEX zwischen 0,1 und 0,15 mg/kg, bei MTBE und TAME 0,55 mg/kg und bei LHKW 0,005 und 0,780 mg/kg, bei der Messung mittels GC-FID/ECD. Da für die Untersuchung von leichtflüchtigen organischen Substanzen schon bei der unsachgemäßen Probennahme

von Bodenproben und beim Transport größere Verluste der Leichtflüchtigen auftreten, muss diese wichtige Teilarbeit in der Standardmethode genau festgeschrieben werden. Probennahme vor Ort und Transport mit Überschichten des Bodens mit einem Lösungsmittel ist zwingend erforderlich. Erst dann ist die verlustfreie Analysemöglichkeit der Leichtflüchtigen gewährleistet, selbst auch nach mehreren Tagen. Ein Aliquot eines Bodenextraktes wird entnommen, ins Headspacegefäß mit einem bestimmten Volumen Wasser gegeben und die leichtflüchtigen Stoffe gemäß der Wasseranalytik mittels Dampfraum-Gaschromatographie bestimmt.

Zur Zeit lagern 10 mit LHKW und 10 mit BTEX dotierte Ackerbodenproben als Referenzmaterial bei 4 °C. Die Anzahl kann je nach Bedarf aufgestockt werden.

14 Ausblick

Es hat sich in dem Ringversuch gezeigt, dass schon mehrere Teilnehmer (4 von 14) Massenspektrometer statt die unspezifischen Flame Ionisation Detector (FID) und Electron Capture Detector einsetzen. Massenspektrometer sind inzwischen auch in Routinenlaboratorien 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. Der abgeleitete Prüfwert für Benzol (Entwurf 2002) gemäß der BBodSchV für den Direktpfad Boden-Mensch liegt bei 0,2 mg/kg. Um den Bereich des Prüfwertes zuverlässig überwachen zu können, bräuchte man Methoden, die eine Bestimmungsgrenze um 0,05 mg/kg vorweisen können,

was bis jetzt diesbezüglich noch nicht untersucht wurde. Man müsste zukünftig in Hinblick auf die erforderlichen niedrigen Bestimmungsgrenzen hin die instrumentellen Analysenverfahren überprüfen, welche überhaupt in der Lage sind, dies zu erreichen. Jedenfalls werden nur noch Massenspektrometer als Detektor in Frage kommen, die in Verbindung mit „GC-Headspace“ oder „GC-Purge and Trap and Thermal Desorption“ betrieben werden. Bis jetzt existieren keine Validierungsdaten in diesem Konzentrationsbereich.

Es müsste eine ausreichende Anzahl von Laboratorien für die Validierungsringversuche gewonnen werden, die über solche Gerätetechniken verfügen, die dann eine Aussage über die Zuverlässigkeit der Ergebnisse erlauben.

Anlage 1

Trocknung und Charakterisierung von Ton- und Lehmboden

Lufttrocknung eines tonhaltigen Bodens (ab 20.02.01)

Teilmengen- bezeichnung	Tara der Schale in Gramm	Brutto- und Nettomassen in Gramm			
		Zeit 0 20.02.01	Zeit 1 27.02.01	Zeit 2 16.03.01	Zeit 3 22.03.01
Zeit in Tagen		0	7	24	30
Schale 1	1903,4	11214,0	9699,5	9447,4	9435,0
Schale 2	1727,2	10069,4	8577,8	8462,2	8451,2
Brutto 0 (1+2)	3630,6	21283,4			
Netto 0 (1+2)	Tara 0 (1+2)	17652,8			
Feuchte in %		20,6%			
Brutto 1 (1+2)			18277,3		
Netto 1 (1+2)			14646,7		
Feuchte in %			4,30%		
Brutto 2 (1+2)				17909,6	
Netto 2 (1+2)				14279,0	
Feuchte in %				1,83%	
Brutto 3 (1+2)					17886,2
Netto 3 (1+2)					14255,6
Feuchte in %					1,67%

Anmerkung: Die Feuchteangaben wurden berechnet unter Bezug auf die Trockenmasse (TM) bei 105°C (s. Zellen C42 u. F37). Diese wurde bei I.2901 am Sartorius-Automaten in-situ bestimmt. Es wurden 6 Parallelbestimmungen gemacht, die Standardabweichung ist ausgewiesen (s. Zelle D42).

**Proben-
aufbereitung:** Das trockene klumpige Schüttgut wurde am Rütteltisch (UTZ, Raum 627) über eine Siebgaze < 2,0 mm abgesiebt. (22.03.01) Klumpen (> 2,0 mm) wurden mit der Stiftmühle (UTZ, R. 628) zerschlagen und über die 2 mm Gaze nachgesiebt. Nicht zerkleinerbare Anteile > 2 mm (Steine u.a.) wurden verworfen. Das Material < 2,0 mm wurde anschließend 2 h am Rhönradmischer homogenisiert und in ein Deckel-fass abgefüllt.

Ausbeute: 14,062 kg bzw.
(< 2,0 mm)

98,6%

TM [g]:	14017,5
---------	---------

Schüttdichte (locker) 1,12 kg/L

Schüttdichte (geklopft) 1,44 kg/L

Restfeuchte 1,67 +/- 0,04 %

pH 7,46 (in H₂O) 7,51 (in CaCl₂) 7,45 (in KCl)

TOC 2,76% TIC (Carbonat) 1,47%

AOX 25,9 ± 0,5 mg/kg

Lufttrocknung eines lehmhaltigen Bodens (ab 20.02.01)

Teilmengen- bezeichnung	Tara der Schale in Gramm	Brutto- und Nettomassen in Gramm			
		Zeit 0 20.02.01	Zeit 1 27.02.01	Zeit 2 16.03.01	Zeit 3 22.03.01
Zeit in Tagen		0	7	24	30
Schale 1	1644,8	17807,0	16582,5	16424,0	16411,5
Schale 2	1587,5	17303,5	16097,0	15928,6	15918,0
Brutto 0 (1+2)	3232,3	35110,5			
Netto 0 (1+2)	Tara 0 (1+2)	31878,2			
Feuchte in %		9,55%			
Brutto 1 (1+2)			32679,5		
Netto 1 (1+2)			29447,2		
Feuchte in %			2,08%		
Brutto 2 (1+2)				32352,6	
Netto 2 (1+2)				29120,3	
Feuchte in %				0,98%	
Brutto 3 (1+2)					32329,5
Netto 3 (1+2)					29097,2
Feuchte in %					0,90%

Anmerkung: Die Feuchteangaben wurden berechnet unter Bezug auf die Trockenmasse (TM) bei 105°C (s. Zellen C42 u. F37). Diese wurde bei I.2901 am Sartorius-Automaten in-situ bestimmt. Es wurden 6 Parallelbestimmungen gemacht, die Standardabweichung ist ausgewiesen (s. Zelle D42).

**Proben-
aufbereitung:** (22.03.01) Das trockene klumpige Schüttgut wurde am Rütteltisch (UTZ, Raum 627) über eine Siebgaze < 2,0 mm abgesiebt. Klumpen (> 2,0 mm) wurden mit der Stiftmühle (UTZ, R. 628) zerschlagen und über die 2 mm Gaze nachgesiebt. Nicht zerkleinerbare Anteile > 2 mm (Steine u.a.) wurden verworfen. Das Material < 2,0 mm wurde anschließend 2 h am Rhönradmischer homogenisiert und in ein Deckelfass abgefüllt.

Ausbeute: 26,948 kg bzw. 92,6% TM [g]: 28835,3
(< 2,0 mm)

Schüttdichte (locker)		1,60 kg/L	
Schüttdichte (geklopft)		1,80 kg/L	
Restfeuchte		0,90 +/- 0,12 %	
pH	8,31 (in H ₂ O)	7,66 (in CaCl ₂)	7,71 (in KCl)
TOC	0,19%	TIC (Carbonat)	0,05%
AOX		21,8 ± 3,9 mg/kg	

Anlage 2

Zusammenfassung der Wiederfindung von LHKW/BTEX in Humusboden

Extraktion mit Horizontalschüttler

gemessen am 19. Februar 2003

	HU-26	HU-27	HU-28	HU-29	HU-30	MW	sx	sx%
DCM	96,4	97,5	96,0	96,8	85,1	94,4	5,2	5,5
cis-DCEe	91,6	95,3	91,7	92,9	82,2	90,7	5,0	5,5
TrCM	93,1	94,2	91,4	92,0	82,6	90,7	4,6	5,1
TrCE	97,8	97,0	96,2	97,0	84,7	94,5	5,5	5,8
TeCM	100,5	99,6	99,1	101,8	87,6	97,7	5,7	5,9
DCE	96,1	98,2	97,5	97,6	85,1	94,9	5,5	5,8
TrCEe	95,9	94,7	92,0	91,8	81,0	91,1	5,9	6,5
TeCEe	99,7	97,5	97,3	99,4	83,1	95,4	7,0	7,3

WF (%) in Me

	WF% (MetOH) =100%	Boden	WF%	WF %	
				min.	max.
DCM	97,4	94,4	96,9	87,4	100,1
cis-DCEe	94,9	90,7	95,6	86,6	100,4
TrCM	96,8	90,7	93,7	85,3	97,3
TrCE	94,8	94,5	99,7	89,3	103,2
TeCM	96,8	97,7	100,9	90,5	105,2
DCE	98,0	94,9	96,8	86,8	100,2
TrCEe	98,1	91,1	92,9	82,6	97,8
TeCEe	101,1	95,4	94,4	82,2	98,6

Extraktion mit Horizontalschüttler

gemessen am 03. Februar 2003

	HU-21	HU-22	HU-23	HU-24	HU-25	MW	sx	sx%
MTBE	106,6	105,7	105,7	107,4	109,5	107,0	1,6	1,5
Be	102,5	103,0	101,4	105,2	104,1	103,2	1,5	1,4
TAME	103,8	103,1	103,0	105,0	105,8	104,1	1,2	1,2
To	99,6	101,0	98,0	101,1	100,6	100,1	1,3	1,3
Eb	101,0	102,3	98,6	103,2	102,1	101,4	1,8	1,7
m-Xy	100,7	101,1	97,9	103,0	100,5	100,6	1,8	1,8
o-Xy	98,7	98,9	97,9	100,7	99,2	99,1	1,0	1,0

WF (%) in Me

	WF% (MetOH) =100%	Boden	WF%	WF %	
				min.	max.
MTBE	95,3	107,0	112,3	110,9	114,9
Be	99,7	103,2	103,5	101,7	105,5
TAME	98,2	104,1	106,0	104,9	107,7
To	98,6	100,1	101,5	99,4	102,5
Eb	100,5	101,4	100,9	98,1	102,7
m-Xy	101,0	100,6	99,6	96,9	102,0
o-Xy	101,4	99,1	97,7	96,5	99,3

Zusammenfassung WF (%)

Extraktion mit Horizontalschüttler

gemessen am 30. Januar 2003

	HU-16	HU-17	HU-18	HU-19	HU-20	MW	sx	sx%
MTBE	103,5	102,5	105,2		104,4	103,9	1,2	1,1
Be	103,5	101,4	101,4		102,3	102,2	1,0	1,0
TAME	102,4	100,8	105,2		104,0	103,1	1,9	1,9
To	103,2	100,8	100,7		101,4	101,5	1,2	1,1
Eb	103,6	101,3	102,3		101,3	102,1	1,1	1,1
m-Xy	104,7	100,5	101,0		100,4	101,7	2,1	2,0
o-Xy	100,2	99,3	101,1		100,3	100,2	0,7	0,7

WF (%) in Me

	WF% (MetOH) =100%	Boden	WF%	WF %	
				min.	max.
MTBE	100,1	88,2	88,1	102,4	105,1
Be	102,9	93,9	91,3	98,5	100,6
TAME	100,9	93,9	93,1	99,9	104,3
To	100,7	94,4	93,7	100,0	102,5
Eb	100,1	97,0	96,9	101,2	103,5
m-Xy	100,4	95,8	95,4	100,0	104,3
o-Xy	101,4	95,5	94,2	97,9	99,7

Anlage 3

Musteranschreiben zum Ringversuch mit Mustertabellen

Musteranschreiben

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

Sehr geehrte Damen und Herren,

Jeder Teilnehmer erhält einzeln dotierte Proben.

1. Proben A und C in Schraubflaschen:

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

2. Proben „trocken“ B und D in ASE-Vials:

Vier Proben: ca.18 g Boden + ca. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung, je zwei Proben mit gleichem Konzentrationsniveau

Probe-Nr.	A-037	A-038	C-037	C-038	B-037	B-038	D-037	D-038
Boden-E: (g)	18,008	18,008	18,013	18,011	18,019	18,002	18,013	18,030
Wasser-E: (g)	2,009	2,011	2,018	2,013	2,018	2,009	2,003	2,009
Gesamt-Brutto:(g)	114,54	114,26	114,59	114,33	48,874	48,536	48,861	48,558
	2	3	5	3				

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.

Bei Einsatz von unpolaren GC-Säulen (z.B. DB 624) könnte es bei Benzol und 1,2-Dichlorethan zur Koelution kommen, es wird die Messung mit einer 2. Säule anderer Polarität empfohlen.

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 26.07.02 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. Ulla Erhardt
BAM, OE I.22 „Spurenanalytik organischer Inhaltsstoffe“
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin

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:
11.06.02

Musteranschreiben-engl.

Ihr Zeichen

Ihre **Nachricht** vom**Interlaboratory comparison for the validation of a standard method for the determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers in soil****Unser Zeichen**

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

Dear Madam, dear Sir**Every participant is provided with single spiked soil sample.****1. Sample A and C are in screw capped bottles:**

4 samples: appr. 18 g soil + appr. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung
+ 20 ml methanol, 2 samples each with the same concentration level

2. "Moist samples without methanol layer", B und D in ASE-Vials:

4 samples: appr. 18 g soil + appr. 2 g Wasser + 500 µl Dotierlösung +
20 ml methanol, 2 samples each with the same concentration level

Datum:**11.06.02**

Probe-Nr.	A-003	A-004	C-003	C-004	B-003	B-004	D-003	D-004
Soil amount: (g)	18,018	18,015	18,018	18,001	18,010	18,000	18,010	18,003
Water content: (g)	2,021	2,009	2,008	2,003	2,007	2,014	2,015	2,019
Total-Brutto:(g)	114,61 4	114,49 8	114,27 3	114,40 5	48,718	48,395	48,653	48,579

Cooled methanol shall be added to the **cooled "moist samples without methanol layer" immediately after receiving the samples** by means of a syringe through the septum or by opening the screw cap.

For the check of the loss of the volatiles, please total weigh of the bottles immediately after receiving and make entry in the given table of the data sheet.

The measurement of the extract kept in dark and cool can be carried out later.

When using the non polar capillary column (e.g. DB 624) coelution of benzene and dichloroethane can occur. Measurement with another column of different polarity or GC/MS-detection is recommended.

Make entry of your results together with the bottle number in the provided reporting sheets and also the measurement conditions in the respective tables.

Please send your results until 26/07/02 to the following address oder Fax (030)8104-5990. If you have any question please do not hesitate to contact me also by phone (++4930)8104-5820 or by E mail: ulla.erhardt@bam.de.

With best wishes for a successful participation

Dr. Ulla Erhardt
BAM, OE I.22 „Spurenanalytik organischer Inhaltsstoffe“
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin

Bitte Adresse des Labors hier eintragen

oder Stempel

Tragen Sie hier bitte Ihre

Flaschennummern ein:

A	A	C	C	B	B	D	D

Unterhalb dieser Linie bitte keine die Anonymität verletzenden Angaben eintragen !

.....✂.....

Erfassungsbogen für die Messergebnisse, Blatt 1

	mg/kg							
	Probe A	Probe A	Probe C	Probe C	Probe B	Probe B	Probe D	Probe D
Benzol								
Toluol								
Ethylbenzol								
m,p-Xylol								
o-Xylol								
Styrol								
MTBE								
TAME								
Summe BTEX/Ether:								

Information zu Konzentrationsbereichen:

Proben A und B: 10 bis 100 mg/kg

Proben C und D: 0,5 bis 10 mg/kg

Unterhalb dieser Linie bitte keine die Anonymität verletzenden Angaben eintragen !

.....✂.....

Erfassungsbogen für die Messergebnisse, Blatt 2

	mg/kg							
	Probe A	Probe A	Probe C	Probe C	Probe B	Probe B	Probe D	Probe D
Dichlormethan								
cis-1,2-Dichlorethen								
Trichlormethan								
1,1,1-Trichlorethan								
Tetrachlormethan								
1,2-Dichlorethan								
Trichorethen								
Tetrachlorethen								
Summe LHKW:								

Information zu Konzentrationsbereichen:

Proben A und B: 0,1 bis 10 mg/kg

Proben C und D: 1 bis 50 mg/kg

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:

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

Sonstige Bemerkungen:

.....

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

.....
Ansprechpartner/in

.....
Telefon

Please make only entry under this line without exposure of anonymity !

.....X.....

Reporting sheets for the results, page 2

	mg/kg							
	sample A	sample A	sample C	sample C	sample B	sample B	sample D	sample D
Dichloro-methane								
cis-1,2-Dichloro-ethen								
Trichloro-methane								
1,1,1-Trichloro-ethane								
Tetrachloro-methane								
1,2-Dichloro-ethane								
Trichloro-ethen								
Tetrachloro-ethen								
Sum LHKW:								

Information to concentration ranges:

sample A und B: 0,1 to 10 mg/kg

sample C und D: 1 bis 50 mg/kg

Discription of method for the Intercomparison

GC-Conditions (if appropriate, additional instrumental data sheetes can be submitted)

Detection method:.....

Capillary Column film/

Dimension:.....

2. Capillary

column:.....

Carrier gas, Flow:.....

Oven temperature/-program:.....

Kalibration – internal Standard: (which ?, when ? in which concentration or mass or volume. ? etc.)

Kalibration – external Standard:

Sample-Number.	A-0	A-0	C-0	C-0	B-0	B-0	D-0	D-0
Total-Brutto:(g)								

Comments:

.....

Please submit copy of each chromatogram of a blank-, calibration standard- and sample analysis

.....
Contact person

.....
Telefon/Telefax

Anlage 4

Stabilitätsuntersuchungen an Ackerboden und Sandboden

Stabilität der Ringversuchsproben

Durchführung - allgemein

- 16 Proben (Tag 0; 3; 6 und Rückstellproben) eingewogen in die breiten dunklen Gläschen
- ca. 18 g Ackerboden
- ca. 2 g Wasser (Leitung)
- 20 ml gekühltes Methanol (gravimetrisch)
- 500 µl Dotterlösung (unter Methanol gegeben) (gravimetrisch)
- abgedunkelt im Schrank bei Raumtemperatur stehen gelassen
- 30 min im Horizontalschüttler extrahiert
- Boden im Kühlschrank absetzen lassen
- 5 ml Extrakt gekühlt abgenommen
- +100 µl Chlorbenzol und 40 µl Bromchlorethan (Interner Standard)
- HS --- 5 ml Wasser/10 µl Extrakt — gemessen

Zusammenfassung - WF in %

	Proben Nr.	MTBE	TAME	Be	To	Eb	o-Xy
D1 m. MetOH Tag 0	Bo-01	100,9	94,7	98,2	94,7	93,9	92,0
	Bo-02	98,7	94,9	99,3	96,2	95,2	93,2
	Bo-03	98,4	94,8	99,0	96,0	95,5	93,5
	Bo-04	101,4	95,3	98,9	96,1	94,6	92,8
D1 m. MetOH Tag 3	Bo-05	98,7	92,5	96,2	93,7	91,9	90,8
	Bo-06	97,6	90,3	97,2	94,7	92,9	91,5
	Bo-07	99,3	93,1	97,0	95,2	94,4	93,0
	Bo-08	99,8	94,2	97,8	94,7	93,0	92,4
D1 m. MetOH Tag 6	Bo-09	89,3	91,7	90,3	92,7	91,6	92,0
	Bo-10	90,8	89,8	89,5	91,1	91,1	91,4
	Bo-11	91,3	88,4	90,0	91,1	90,3	91,6
	Bo-12	92,3	90,9	90,4	92,8	91,2	91,9
D1 o. MetOH Spritze Tag 3 RT	Bo-17	89,2	90,4	83,8	85,4	87,1	87,1
	Bo-18	88,9	90,4	83,5	84,3	85,8	86,3
	Bo-19	88,9	89,4	82,3	85,0	85,9	87,0
	Bo-20	89,3	90,2	85,9	86,1	87,6	87,5
D1 o. MetOH Spritze Tag 6 RT	Bo-21	90,3	90,2	86,9	86,3	87,1	86,2
	Bo-22	91,2	92,2	87,9	87,6	88,7	89,1
	Bo-23	87,9	87,7	84,5	84,5	85,4	84,5
	Bo-24	89,6	89,8	85,4	85,4	86,4	86,0
D1 o. MetOH Spritze Tag 3 KS	Bo-29	86,8	88,4	83,9	87,2	87,6	87,1
	Bo-30	89,1	90,7	84,9	87,0	86,8	88,3
	Bo-31	87,7	87,6	84,0	87,6	87,4	88,1
	Bo-32	90,1	90,9	84,1	86,4	88,1	88,4
D1 o. MetOH Tag 3 RT	Bo-41	86,6	88,7	75,8	82,1	82,9	84,1
	Bo-42	87,1	87,3	72,9	78,2	81,7	83,8
	Bo-43	85,1	87,9	77,4	81,0	83,9	85,1
	Bo-44	87,4	87,9	77,1	80,1	83,0	84,1
D1 o. MetOH Tag 6 RT	Bo-45	87,2	85,3	74,7	77,5	79,5	81,3
	Bo-46	86,8	87,2	74,4	76,6	79,4	81,1
	Bo-47	86,8	87,5	73,0	74,6	77,0	79,8
	Bo-48	88,9	88,1	74,8	77,2	79,7	82,2
D1 o. MetOH Tag 3 KS	Bo-53	86,0	85,6	75,9	79,3	82,2	84,1
	Bo-54	87,1	86,6	82,0	83,6	87,0	86,8
	Bo-55	86,8	87,4	80,9	82,3	85,0	86,2
	Bo-56	88,5	89,1	80,5	82,5	85,3	87,5

Zusammenfassung - WF in %

	Proben Nr.	DCM	cis-DCEe	TrCM	TrCE	TeCM	DCE	TrCEe	TeCEe
D1 m. MetOH Tag 0	Bo-01	98,0	99,7	90,4	95,7	88,3	87,7	91,1	95,8
	Bo-02	98,1	99,0	91,6	101,3	94,5	91,3	96,2	99,8
	Bo-03	96,3	74,9	91,0	102,7	95,5	86,9	93,7	102,1
	Bo-04	98,5	77,0	90,8	98,7	92,1	86,8	91,3	95,1
D1 m. MetOH Tag 3	Bo-05	95,2	99,0	89,5	94,6	89,0	91,4	88,4	96,7
	Bo-06	98,0	96,4	92,5	100,5	96,1	86,0	92,6	101,3
	Bo-07	101,4	94,5	93,5	100,7	96,5	91,5	91,4	100,3
	Bo-08	99,9	92,1	95,2	101,9	97,8	91,5	92,2	100,2
D1 m. MetOH Tag 6	Bo-09	89,5	105,0	90,4	92,2	89,3	93,5	86,5	93,8
	Bo-10	87,2	110,0	88,8	90,4	87,8	94,7	84,4	91,5
	Bo-11	88,2	105,0	88,3	89,9	88,4	91,2	82,8	87,8
	Bo-12	89,6	99,2	90,7	93,1	91,7	90,7	84,1	89,9
D1 o. MetOH Spritze Tag 3 RT	Bo-17	85,4	74,9	86,7	88,4	83,9	80,3	82,5	90,3
	Bo-18	82,9	79,1	83,3	84,7	80,9	82,6	77,4	85,2
	Bo-19	82,3	76,4	84,8	86,5	82,8	83,9	78,6	86,7
	Bo-20	83,7	77,4	85,5	90,6	87,5	83,8	80,6	88,4
D1 o. MetOH Spritze Tag 6 RT	Bo-21	87,0	64,2	86,4	91,8	89,3	85,3	80,3	86,7
	Bo-22	87,5	89,7	89,2	94,9	91,7	85,8	81,7	88,0
	Bo-23	84,3	84,1	85,5	90,0	87,0	84,2	79,3	84,6
	Bo-24	86,4	85,6	86,8	91,1	88,4	85,8	82,9	86,6
D1 o. MetOH Spritze Tag 3 KS	Bo-29	87,0	89,2	85,5	93,1	92,8	86,7	109,4	96,0
	Bo-30	86,7	84,1	85,2	91,3	90,5	86,3	108,3	94,8
	Bo-31	86,0	89,3	86,2	93,9	94,1	84,5	110,6	96,3
	Bo-32	86,2	88,0	86,1	91,8	91,7	89,2	107,1	92,5
D1 o. MetOH Tag 3 RT	Bo-41	80,5	81,0	85,1	77,8	73,3	80,3	75,6	82,8
	Bo-42	74,3	73,6	79,0	69,5	65,1	76,6	67,2	74,5
	Bo-43	78,1	77,3	84,7	80,2	77,5	83,9	74,7	82,5
	Bo-44	76,1	64,1	82,7	76,5	72,8	79,0	70,7	76,9
D1 o. MetOH Tag 6 RT	Bo-45	75,9	74,0	74,4	69,3	64,9	82,5	68,5	75,2
	Bo-46	79,7	72,4	78,2	74,2	70,2	81,5	73,3	77,8
	Bo-47	76,8	75,7	74,9	69,4	65,3	83,4	67,9	70,4
	Bo-48	81,5	72,5	81,0	74,6	70,1	86,5	72,5	77,7
D1 o. MetOH Tag 3 KS	Bo-53	74,9	74,7	78,3	71,2	66,4	84,7	79,4	82,7
	Bo-54	81,3	81,3	83,6	83,5	80,8	85,6	85,1	89,8
	Bo-55	78,7	79,7	80,8	78,3	74,8	84,3	80,6	84,3
	Bo-56	80,0	78,9	82,3	79,3	75,5	85,8	81,9	83,7

Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen bei Raumtemperatur, 4 °C und 40 °C des GFE-Bodens mit 10% Wasser mit und ohne Methanolüberschichtung

mMeRT: mit Methanol, Raumtemperatur; mMe4 °C: mit Methanol, 4 °C; mMe40 °C: mit Methanol, 40 °C;

oMeRt: ohne Methanol, Raumtemperatur; oMe4 °C: ohne Methanol, 4 °C; oMe40 °C: ohne Methanol, 40 °C

WF: Wiederfindung

BTEX - Absolute WF in % (ohne Berücksichtigung evtl. Ausreißer)

Tag		BENZOL				TOLUOL			
		WF %	sx%	WF min	WF max	WF %	sx %	WF min	WF max
0	mMeRT	77,4	1,8	75,4	79,2	70,4	2,2	67,7	71,8
		77,0	4,0	72,1	80,1	77,9	3,6	74,0	81,5
3	mMeRT	76,0	2,0	74,1	77,9	79,2	2,4	76,7	81,5
	mMe4°C	74,1	1,5	73,1	75,9	77,7	1,7	76,1	79,4
	mMe40°C	76,5	3,5	73,5	79,3	78,9	3,2	75,5	82,6
	oMeRt	74,3	2,2	71,9	76,1	76,7	2,4	73,5	78,2
	oMe4°C	79,9	1,2	78,9	81,3	81,3	0,8	80,4	82,0
	oMe40°C	66,7	2,5	65,0	69,5	68,1	2,6	66,1	70,6
6	mMeRT	75,8	3,7	71,2	78,0	78,7	1,5	77,5	80,5
	mMe4°C	75,6	1,6	73,6	76,6	78,9	0,6	78,2	79,5
	mMe40°C	77,4	2,0	75,4	79,5	78,9	2,3	77,1	81,7
	oMeRt	70,6	4,3	65,4	73,0	73,7	1,9	71,8	75,5
	oMe4°C	79,2	4,9	73,1	83,6	80,4	3,2	77,0	83,6
	oMe40°C	56,8	9,0	48,6	62,4	61,7	9,8	51,1	65,4
10	mMeRT	76,5	3,7	71,7	78,6	78,0	2,2	76,1	79,7
	mMe4°C	75,8	0,9	75,2	76,8	80,5	1,6	79,1	82,3
	mMe40°C	76,9	3,1	72,7	78,6	80,2	1,8	78,1	81,5
	oMeRt	65,9	13,3	51,2	73,9	69,6	7,3	60,9	73,3
	oMe4°C	75,9	2,2	73,9	78,0	77,7	1,7	76,0	79,2
	oMe40°C	68,0	3,0	65,7	71,1	67,8	1,9	66,3	69,1
18	mMeRT	78,5	1,7	76,4	79,9	81,2	1,9	79,0	82,9
	mMe4°C	74,9	2,3	72,6	76,4	77,2	1,8	75,0	78,7
	mMe40°C	70,3	7,4	67,0	79,5	75,5	4,5	72,7	80,9
	oMeRt	21,9	60,8	0,0	33,4	0,0	0,0	0,0	0,0
	oMe4°C	73,0	23,4	42,9	83,0	78,7	10,3	64,6	84,4
	oMe40°C	62,4	5,5	56,7	66,0	59,6	9,2	50,1	64,4
30	mMeRT	71,5	7,5	65,9	78,0	77,5	4,9	73,5	83,7
	mMe4°C	73,1	7,6	68,4	82,7	78,3	4,2	75,4	83,9
	mMe40°C	75,3	9,1	63,3	80,6	77,6	5,4	70,9	82,2
	oMeRt	48,0	56,2	0,0	62,8	28,1	91,5	0,0	48,7
	oMe4°C	64,6	18,2	44,0	73,4	70,4	8,4	60,3	75,8
	oMe40°C	66,3	3,7	62,9	68,5	70,2	3,3	67,6	72,9

Tag		ETHYLBENZOL				m-XYLOL			
		WF %	sx %	WF min	WF max	WF %	sx%	WF min	WF max
0	mMeRT	84,9	1,7	82,8	86,5	85,7	1,8	83,4	87,3
		84,0	2,7	80,6	86,2	84,3	2,2	81,5	86,4
3	mMeRT	82,5	2,2	80,1	84,5	83,4	2,6	80,3	86,2
	mMe4°C	83,5	1,2	82,5	84,9	84,2	1,1	83,4	85,8
	mMe40°C	84,6	2,8	82,6	88,6	86,7	1,3	85,3	88,2
	oMeRt	82,6	2,4	79,3	84,1	82,7	2,0	80,0	84,1
	oMe4°C	85,7	1,3	84,3	87,1	84,8	1,6	82,7	86,2
	oMe40°C	27,2	36,7	16,2	43,3	77,4	1,4	75,9	79,0
6	mMeRT	81,6	1,4	80,6	83,4	83,3	2,0	81,7	85,7
	mMe4°C	84,8	0,8	83,8	85,7	84,8	1,2	83,3	85,7
	mMe40°C	84,3	1,7	82,7	86,3	85,9	1,9	83,8	87,7
	oMeRt	80,3	1,7	78,3	81,8	80,0	3,8	75,0	83,1
	oMe4°C	84,7	2,1	83,0	86,9	84,9	1,8	83,1	86,8
	oMe40°C	26,3	56,8	4,0	40,4	74,7	1,5	72,9	75,7
10	mMeRT	83,2	2,1	81,1	85,0	84,9	1,5	83,5	86,2
	mMe4°C	85,1	2,6	82,8	88,6	85,8	1,3	84,5	87,3
	mMe40°C	84,6	2,8	81,2	87,6	87,0	1,8	84,8	88,9
	oMeRt	76,3	4,1	70,9	78,7	74,3	5,1	68,5	77,3
	oMe4°C	82,4	1,1	81,3	83,2	82,2	0,9	81,0	82,9
	oMe40°C	38,1	27,8	24,9	47,4	75,1	1,4	74,1	76,8
18	mMeRT	84,2	2,0	82,6	86,9	86,1	2,5	83,3	88,8
	mMe4°C	83,0	0,5	82,4	83,4	84,2	0,8	83,1	84,8
	mMe40°C	81,9	3,4	78,9	86,0	84,4	3,4	80,8	88,2
	oMeRt	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	oMe4°C	83,7	5,0	76,9	87,7	83,5	4,5	77,3	87,3
	oMe40°C	25,2	56,1	7,2	46,5	72,1	1,7	70,0	73,1
30	mMeRT	83,3	2,3	80,3	85,4	85,6	2,5	83,0	88,3
	mMe4°C	85,5	1,6	83,9	87,6	86,9	1,5	85,6	88,6
	mMe40°C	85,1	2,9	81,2	87,5	87,7	2,8	84,5	91,3
	oMeRt	2,4	93,2	0,0	4,3	36,1	87,7	0,0	62,7
	oMe4°C	77,6	3,1	73,5	79,5	77,3	2,9	73,6	79,2
	oMe40°C	54,1	11,2	48,7	59,4	72,5	1,6	71,3	74,0

Tag		o-XYLOL			
		WF %	sx %	WF min	WF max
0	mMeRT	85,5	1,7	82,9	86,5
		84,9	2,8	81,8	87,9
3	mMeRT	83,4	2,5	80,6	85,9
	mMe4°C	84,9	1,3	83,2	86,1
	mMe40°C	85,6	1,3	84,4	86,8
	oMeRt	83,0	2,0	80,6	85,3
	oMe4°C	85,2	1,3	83,6	86,7
	oMe40°C	77,2	0,9	76,4	78,0
6	mMeRT	82,3	0,5	81,8	82,9
	mMe4°C	84,9	1,5	83,1	86,6
	mMe40°C	83,9	1,8	82,2	86,2
	oMeRt	79,0	1,9	76,9	81,1
	oMe4°C	84,8	1,9	82,7	86,8
	oMe40°C	74,4	1,0	73,2	75,2
10	mMeRT	84,3	1,6	82,5	85,5
	mMe4°C	86,7	1,4	85,1	88,5
	mMe40°C	85,7	1,7	84,3	87,3
	oMeRt	76,8	3,6	72,7	80,1
	oMe4°C	81,0	1,1	79,5	81,6
	oMe40°C	73,4	1,2	72,5	74,7
18	mMeRT	85,6	1,1	84,7	87,0
	mMe4°C	84,1	0,3	83,9	84,5
	mMe40°C	82,6	2,5	79,8	85,0
	oMeRt	57,5	25,9	34,2	69,8
	oMe4°C	83,5	2,8	80,1	85,9
	oMe40°C	70,1	2,2	67,9	71,8
30	mMeRT	84,1	2,5	81,4	86,5
	mMe4°C	86,2	1,6	84,4	88,1
	mMe40°C	85,4	2,9	81,5	88,4
	oMeRt	66,4	14,8	48,8	71,3
	oMe4°C	78,3	2,2	75,7	80,3
	oMe40°C	70,7	1,2	69,8	71,9

Anlage 5

Standardarbeitsanweisungen QMH-I.22-7.024 und -7.025

BAM	Qualitäts-Management- Handbuch	Schriftstück-Nummer QMH - I. 22 - 7.024
	Gesamtseiten - Zahl: 10 Seite 1 Anlagen - Anzahl: 8	Datum: 11.12.2002 (letzter Stand) 2. Fassung

Standardarbeitsanweisung zur Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Bodenproben durch Extraktion und gaschromatographische Dampfdruckanalyse für GC HP 6890

Anwendungsgebiete

Dichlormethan (DCM), cis-1,2-Dichlorethen (cis-DCEe), Trichlormethan (TrCM), 1,1,1-Trichlorethan (TrCE), Tetrachlormethan (TeCM), 1,2-Dichlorethan (DCE), Trichlorethen (TrCEe), Tetrachlorethen (TeCEe)

1 Verfahrensprinzip und Anwendungsbereich

Für die Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Boden wird eine definierte Menge Boden mit Methanol extrahiert. Ein Aliquot des Extraktes wird in ein mit blindwertfreiem Wasser gefülltes Vial gegeben und die Headspace-Messung analog zur Bestimmung in Wasser nach der DIN EN ISO 10301 1997-08 durchgeführt. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht der in Wasser gelösten Komponenten zwischen Gasphase und flüssiger Phase ein. Aus dem Dampfdruckraum wird ein Teilvolumen entnommen und in einen Gaschromatographen überführt. Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe werden dort auf einer Kapillarsäule getrennt und mit einem Elektroneneinfangdetektor detektiert und quantifiziert.

Die Nachweisgrenze bei Bodenuntersuchungen pro Komponente (siehe Anlage 8, Blatt 1-7).

Der Anwendungsbereich ist spezifisch für jeden Stoff zu bestimmen.

2 Qualifikationsanforderungen an das Personal

Gehilfenschein für die chemische Industrie (Laborant)

3 Raumzuordnung

OE I. 22

Chemische Laboratorien nach DIN

Haus: 8.01 (Modul), Raum: 119, Richard-Willstätter-Str.11 in 12489 Berlin

Verfasser: I. 22 - R. Schmieder Tel.: 8104-5912	QS-Vermerk Datum	Freigabe durch Datum:
---	-------------------------	------------------------------

4 Verwendete Substanzen, Geräte und Hilfsmittel

4.1 Geräte / Hilfsmittel:

- Gaschromatograph HP 6890 mit ECD
- Headspace-Probengeber Combi PAL der Fa. CTC Analytics
- Trennsäule: DB - 624, 60,0 m x 320 µm x 1,80 µm nominal
- Software HP
- Drucker DeskJet 690C
- Vials mit teflonbeschichteten Silicosepten in Eisenkappen; Nennvolumen 10ml
- Messkolben; Nennvolumen 10ml, 20ml, 25ml, 50ml, 100ml
- Vollpipetten; Nennvolumen 5ml, 20ml
- Injektionsspritzen; Nennvolumen 25µl, 50µl, 100µl, 250µl, 500µl
- Verschlusszange für Vials
- gut verschließbare Probenfläschchen
- Analysenwaage der Fa. Satorius mit Drucker
- Horizontal-Schüttelmaschine

4.2 Chemikalien:

- Entionisiertes Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen
- Reinsubstanzen der zu bestimmenden Komponenten (Dichlormethan; cis-1,2-Dichlorethen; Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; Tetrachlormethan; 1,2-Dichlorethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen, Bromchlorethan)
- Lösungsvermittler zum Herstellen von Stammlösungen (Methanol der Fa. Baker)
- Betriebsgase für die Gaschromatographie (Stickstoff 5.0; Helium 5.0)

5 Vorbereitende Arbeiten

5.1 Herstellung der Stammlösungen: (siehe Anlage 1, Blatt 1-3)

5.1.1 Stammlösung 1a:

- Tara eines 25 ml Messkolben bestimmen
- etwa 20 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen
- nacheinander ca. 200-300 µl der Reinsubstanz der zu bestimmenden Komponenten (TrCM; TrCE; TeCM; TrCEe und TeCEe) mit Mikroliterspritzen unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage von jeder Substanz bestimmen (ca. 16-24 mg/g Lsg.)
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht
- bestimmen und die Lösung vorsichtig schütteln

5.1.2 Stammlösung 1b:

- Tara eines 20 ml Messkolben bestimmen
- etwa 15 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen
- ca. 2 ml der Stammlösung 1a mit einer Vollpipette unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage bestimmen
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht bestimmen und vorsichtig schütteln

5.1.3 Stammlösung 1c:

- Tara eines 20 ml Messkolben bestimmen
- etwa 15 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen

- ca. 1ml der Stammlösung 1a mit einer Vollpipette unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage bestimmen
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht bestimmen und vorsichtig schütteln
- aus der Stammlösung 1c eine Verdünnung 1:10 in Methano I = Stammlösung 1d
- aus der Stammlösung 1c eine Verdünnung 1:100 in Methanol = Stammlösung 1e

5.1.4 Stammlösung 2a:

- Tara eines 25 ml Messkolben bestimmen
- etwa 20 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen
- nacheinander ca. 250-500 µl der Reinsubstanz der zu bestimmenden Komponenten (DCM; cis-DCEe und DCE) mit Mikroliterspritzen unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage von jeder Substanz bestimmen (ca. 16-24 mg/g Lsg.)
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht
- bestimmen und die Lösung vorsichtig schütteln

5.1.5 Stammlösung 2b:

- Tara eines 20 ml Messkolben bestimmen
- etwa 15 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen
- ca. 2 ml der Stammlösung 2a mit einer Vollpipette unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage bestimmen
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht bestimmen und vorsichtig schütteln
- aus der Stammlösung 2b eine Verdünnung 1:10 in Methanol = Stammlösung 2c
- aus der Stammlösung 2b eine Verdünnung 1:100 in Methanol = Stammlösung 2d

5.1.6 Stammlösung 3a (Interner Standard):

- Tara eines kleinen Fläschchens bestimmen
- etwa 5 ml Methanol vorlegen und Gewicht bestimmen
- ca. 475 µl Bromchlorethan mit einer Mikroliterspritze unter die Lösungsmitteloberfläche dosieren und die Einwaage bestimmen
- Fläschchen verschließen und vorsichtig schütteln
- aus der Stammlösung 3a eine Verdünnung 500 µl 3a in 50 ml Methanol herstellen

Alle Messkolben werden mit Parafilm verschlossen.

Die so hergestellten Stammlösungen können im Tiefkühl- bzw. Kühlschranks mehrere Wochen gelagert werden.

5.2 Herstellung der Kalibrierlösungen: (siehe Anlage1, Blatt 4-5)

Von den Stammlösungen 1b; 1c; 1d; 1e; 2b; 2c; 2d und der Stammlösung Int. Standard 3b werden 1 - 5 Kalibrierlösungen in Methanol hergestellt.

Alle Messkolben werden mit Parafilm verschlossen und sind im Kühlschrank mehrere Wochen haltbar.

Die zum Messen notwendigen wässrigen Kalibrierlösungen müssen täglich frisch hergestellt werden (s. Pkt. 6.2).

5.3 Herstellung der Betriebsbereitschaft des GC-ECD:

- Gasanschlüsse öffnen (Trärgas; Make-up Gas)
- GC einschalten
- Headspace einschalten
- PC und Drucker einschalten
- mit START → PROGRAMS → HP ChemStations → INSTRUMENT 1 ONLINE Programm starten
- mit FILE → LOAD → METHOD neue Methode erstellen bzw. bereits vorhandene Methode aufrufen

- über METHOD AND RUN CONTROL → INSTRUMENTS → EDIT PARAMETER die Parameter für Valves; Inlets; COLUMNS; Detectors; Oven; Signals and Aux eintragen (siehe Anlage 3, Blatt 1-3) mit APPLY Methode laden

5.4 Identifizierung der einzelnen Komponenten:

Identifizierung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe erfolgt über ihre Retentionszeiten. Dafür wird von jeder zu untersuchenden Komponente eine Lösung in Hexan (ca. 1 µl in 10 ml Hexan) hergestellt und im GC durch Direkteinspritzung (1 µl) detektiert.

6 Durchführung der Prüfung

6.1 Blindwert:

Für die Blindwertkontrolle wird mit einer Vollpipette oder Eppendorfpipette 5 ml entionisiertes Wasser in ein Vial gegeben. Mit einer Injektionsspritze werden 10 µl Methanol unter die Wasseroberfläche dosiert. Anschließend wird das Vial mit Septum und Eisenkappe fest verschlossen, dabei mit Verschlusszange an mindestens 2 Punkten fest andrücken. (Achtung: Verschlusskappe darf sich nicht mehr drehen!)

6.2 Kalibrierung:

Pro Kalibrierung werden mit einer Vollpipette oder Eppendorfpipette 5 ml entionisiertes Wasser in ein Vial gegeben. Mit einer Injektionsspritze werden 10 µl der entsprechenden Kalibrierlösung unter die Wasseroberfläche dosiert. Anschließend wird das Vial fest verschlossen (s. o.).

Für die Kalibrierung ist es sinnvoll, am ersten Tag einer neuen Messreihe wenigstens 2 Messungen pro Kalibrierung durchzuführen, an den Folgetagen sind zur Kontrolle nur 2-3 Messungen insgesamt nötig.

6.3 Bodenuntersuchung:

Der Boden wird in ein gut verschließbares Probenfläschchen eingewogen. Dann wird die Bodenprobe im Verhältnis 1:1 mit gekühltem Methanol überschichtet und 30 Minuten im Horizontal-Schüttler extrahiert. Danach wird die Probe in Kühlschrank gestellt damit sich der Boden absetzen kann. Nachdem sich der Boden abgesetzt hat, wird der immer noch kühlen Probe aus der überstehenden Lösung 5 ml Extrakt abgenommen. Die 5 ml Extrakt werden nun mit 20 µl Internen Standard 3b versetzt. Dabei ist aber darauf zu achten dass die Konzentration des Internen Standards so gewählt wird dass sie in der wässrigen Phase die der Kalibrierung entspricht.

In einem HS-Vial werden 5 ml entionisiertes Wasser mit einer Vollpipette oder Eppendorfpipette vorgelegt. 10 µl des Extraktes werden mit einer Injektionsspritze unter die Wasseroberfläche dosiert. Anschließend wird das Vial fest verschlossen.

6.4 Messung:

Alle Vials werden in den HS-Container gestellt (Reihenfolge: Blindwert, Kalibrierung, Untersuchungsprobe, Kalibrierung).

Headspace programmieren (siehe Anlage 2)

Messbereitschaft am GC herstellen (siehe Anlage 5)

- über Method and Run Control Sequence Parameter und Sequence Table eintragen, Save Sequence und mit Run Sequence Methode laden und starten

Wichtig: bei ECD-Messung und Säule DB-624 muss unter "Valves" Ventilschaltung "Switching on" sein (Methode "LHKW1"!)

- Headspace über Home — Start — Selected Jobs starten

6.5 Auswertung:

Über Data Analysis Chromatogramme bearbeiten.

6.5.1 Kalibrierung:

- File der ersten Kalibrierung aufrufen und bei Notwendigkeit Basislinie der einzelnen Peaks korrigieren.
- über Integration — Integration Events festlegen (s. Anlage 4)
- über Calibration — New Calibration table aufstellen, indem für jede Komponente Level 1 und entsprechende Konzentration eingetragen wird.

- Mit Recalibrate und Replace wird erster Punkt der Kalibrierkurve eingetragen.
- Alle weiteren Punkte der Kalibrierkurve werden analog ermittelt (s. Anlage 6, Blatt 1-7).

Erstreckt sich die Kalibrierkurve über einen großen Messbereich, liegen die zu erwartenden Messergebnisse der unbekannt Probe aber im unteren Bereich der Kalibrierkurve, ist es sinnvoll, dafür eine verkürzte Kalibrier-Kurve zu erstellen.

6.5.2 Messprobe:

- File der entsprechenden Probe aufrufen
- im Chromatogramm bei Notwendigkeit die Basislinie von jedem Peak korrigieren.
- Über Report und Print Report erfolgt die Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in $\mu\text{g/l}$
- Mit Specify Report kann der Printer aktiviert und die Messergebnisse mit Print Report ausgedruckt werden (s. Anlage 7, Blatt 1-2)
- Die berechnete Konzentration in ig/l muss dann auf die eingewogene Bodenmenge und nach Bestimmung des Wassergehaltes auf die Trockensubstanz umgerechnet werden

Beispiel: $14 \mu\text{g/l} = 14 \text{ ng/ml} = 70 \text{ ng/5 ml (Vial)} = 10 \mu\text{l Extrakt}$
 $= 35,35 \mu\text{g/5050 ml Extrakt}$
 $= 35,35 \mu\text{g/ 5 g Boden} = 7,07 \text{ mg/kg Boden}$
 $= \text{ bei einem Wassergehalt von } 10 \% = 6,37 \text{ mg/kg TS}$

7 Protokollierung

Es wird ein Messbuch geführt, in dem die gemessenen Proben notiert und Bemerkungen zur Methode und zum Gerät eingetragen werden.

Über die Herstellung der Kalibrierlösungen und die Vorbereitung der Untersuchungsproben wird ein Protokoll angefertigt.

Alle Messergebnisse werden ausgedruckt und in einem Ordner aufbewahrt.

8 Auswertung und Beurteilung

Die Massenkonzentration der LHKW in der Messlösung werden anhand der Peakflächen aus den Kalibriergeraden bzw. der Integrationssoftware berechnet und im Report ausgedruckt. Die Chromatogramme müssen im Optimierungsprogramm überprüft und nötigenfalls korrigiert werden.

Bei Bodenuntersuchungen müssen die Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$ auf die eingesetzte Bodenmenge umgerechnet werden.

Die Nachweisgrenzen der einzelnen LHKW werden anhand des Chromatogramms der kleinsten Kalibrierung berechnet (s. Anlage 3, Blatt1-4).

9 Führen von Aufzeichnungen, Berichterstattung und Archivierung

Die Datenblätter werden in Ordnern in Form der Chromatogramme mit Report, Ergebnislisten und Protokollen 2 Jahre aufbewahrt.

10 Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen

Die Hinweise der Hersteller bzw. Sicherheitsdatenblätter sind zu beachten, ebenso die Richtlinien der Laboratorien sowie die Merkblätter der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie.

11 Entsorgung von Chemikalien, Prüfobjekten u. a.

Die wässrigen Lösungen können in die Abwasserleitung gegeben werden. Die organischen Lösungen werden in den dafür vorgesehenen Abfallflaschen für Lösungsmittel gesammelt und in der OE 0.006 (Arbeitsschutz, betrieblicher Umweltschutz) zur Entsorgung übergeben.

12 Verantwortlichkeiten

Für die Einhaltung der Haltbarkeitsfristen von Stammlösungen und die Bestellung von Chemikalien ist die Mitarbeiterin Frau *R. Schmieder* zuständig.

Die Analysenberichte dürfen in Form von Prüfberichten und nach der Kontrolle durch Frau *Dr. Lehnik-Habrink* weitergegeben werden.

Die Stellvertretung übernimmt *Frau Krause*.

Anlagen

Anlage 1: Herstellung der Stamm- und Kalibrierlösungen

Anlage 2: Headspace-Parameter

Anlage 3: Analytische Bedingungen

Anlage 4: Integrations Events

Anlage 5: Sample Table

Anlage 6: Calibration table and Curves

Anlage 7: Chromatogram and Report

Anlage 8: Nachweisgrenze der einzelnen LHKW

BAM	Qualitäts-Management-Handbuch	Schriftstück-Nummer QMH - I. 22 - 7.025
	Gesamtseiten - Zahl: 9 Seite 1 Anlagen - Anzahl: 8	Datum: 12.12.2002 (letzter Stand) 2. Fassung

Standardarbeitsanweisung zur Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten und Ethern in Bodenproben durch Extraktion und gaschromatographische Dampfraumanalyse für GC HP 6890

Anwendungsgebiete:

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole, tert-Butylmethylether und tert-Amylmethylether

1 Verfahrensprinzip und Anwendungsbereich

Für die Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten im Boden wird eine definierte Menge Boden mit Methanol extrahiert. Ein Aliquot des Extraktes wird in ein mit blindwertfreiem Wasser gefülltes Vial gegeben und die Headspace-Messung analog zur Bestimmung in Wasser nach der DIN 38407-F9-1 1991-05 durchgeführt.

Dabei stellt sich ein Gleichgewicht der in Wasser gelösten Komponenten zwischen Gasphase und flüssiger Phase ein. Aus dem Dampfraum wird ein Teilvolumen entnommen und in einen Gaschromatographen überführt. Benzol und einige Derivate werden dort auf einer Kapillarsäule getrennt und mit einem Flammenionisationsdetektor detektiert und quantifiziert.

Die Nachweisgrenze bei Bodenuntersuchungen pro Komponente (siehe Anlage 8, Blatt 1-4).

Der Anwendungsbereich ist spezifisch für jeden Stoff zu bestimmen.

2 Qualifikationsanforderungen an das Personal

Gehilfenschein für die chemische Industrie (Laborant)

3 Raumzuordnung

OE I.22

Chemische Laboratorien nach DIN

Haus: 8.01 (Modul), Raum: 119, Richard-Willstätter-Str. 11 in 12489 Berlin

4 Verwendete Substanzen, Geräte und Hilfsmittel

4.1 Geräte/Hilfsmittel:

- Gaschromatograph HP 6890 mit FID
- Headspace-Probengeber: Combi Pal der Fa. CTC Analytics
- Trennsäule: DB-624; 60 m x 320 µm x 1,80 µm nominal
- Software HP
- Drucker DeskJet 690C
- Vials mit teflonbeschichteten Silicosepten in Eisenkappen; Nennvolumen 10 ml
- Messkolben; Nennvolumen 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml

Verfasser: I. 22 - R. Schmieder Tel.: 8104-5912	QS-Vermerk Datum	Freigabe durch Datum:
--	-------------------------	------------------------------

- Vollpipetten; Nennvolumen 5 ml, 20 ml
- Injektionsspritzen; Nennvolumen 25 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl, 500 µl
- Verschlusszange für Vial
- gut verschließbare Probenfläschchen
- Analysenwaage der Fa. Satorius mit Drucker
- Horizontal-Schüttelmaschine

4.2 Chemikalien:

- Entionisiertes Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen
- Reinsubstanzen der zu bestimmenden Komponenten (Benzol; Toluol; Ethylbenzol; m-Xylol; o-Xylol; tert-Butylmethylether; tert-Amylmethylether und Chlorbenzol)
- Lösungsvermittler zum Herstellen von Stammlösungen (Methanol, Fa. Baker)
- Betriebsgase für die Gaschromatographie (Wasserstoff 5.0; Stickstoff 5.0; Druckluft 5.0 und Helium 5.0)

5 Vorbereitende Arbeiten

5.1 Herstellung der Stammlösungen: (siehe Anlage 1, Blatt 1-2)

5.1.1 Stammlösung 1a:

- Tara eines 20 ml Messkolben bestimmen
- etwa 15 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen
- nacheinander 500-1500 µl der Reinsubstanz der zu bestimmenden Komponenten mit Mikroliterspritzen unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage von jeder Substanz bestimmen (24-65 mg/g Lsg.)
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht bestimmen und die Lösung vorsichtig schütteln

5.1.2 Stammlösung 1b:

- Tara eines 25 ml Messkolben bestimmen
- etwa 20 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen ca. 5 ml der Stammlösung 1a mit einer Vollpipette unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage bestimmen
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht bestimmen und die Lösung vorsichtig schütteln

5.1.3 Stammlösung 1c:

- Tara eines 25 ml Messkolben bestimmen
- etwa 20 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen
- ca. 0,5 ml der Stammlösung 1a mit einer Vollpipette unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage bestimmen
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht bestimmen und die Lösung vorsichtig schütteln

5.1.4 Stammlösung 3a (Interner Standard):

- Tara eines 50 ml Messkolben bestimmen
- etwa 40 ml Methanol vorlegen und das Gewicht bestimmen
- ca. 5 ml Chlorbenzol mit einer Vollpipette unter die Lösungsmitteloberfläche (Methanol) dosieren und die Einwaage bestimmen
- danach sofort mit Methanol bis zur Marke auffüllen, Gewicht bestimmen und die Lösung vorsichtig schütteln
- aus der Stammlösung 3a eine Verdünnung 1000 µl 3a in 50 ml Methanol herstellen

Alle Maßkölbchen werden mit Parafilm verschlossen.

Die so hergestellten Stammlösungen können im Tiefkühl- bzw. Kühlschrank mehrere Wochen gelagert werden.

5.2 Herstellung der Kalibrierlösungen: (siehe Anlage 1, Blatt 3-4)

Von den Stammlösungen 1a, 1b bzw. 1c und der Stammlösung Int. Standard 3b werden 1-5 Kalibrierlösungen in Methanol hergestellt.

Alle Messkolben werden mit Parafilm verschlossen und sind im Kühlschrank mehrere Wochen haltbar.

Die zum Messen notwendigen wässrigen Kalibrierlösungen müssen täglich frisch hergestellt werden (s. Pkt. 6.2)

5.3 Herstellung der Betriebsbereitschaft des GC-FID:

- Gasanschlüsse öffnen (Trägergas; Make-up Gas; Brenngase des FID)
- GC einschalten
- Headspace einschalten
- PC und Drucker einschalten
- mit START → PROGRAMS → HP ChemStations → INSTRUMENT 1 ONLINE Programm starten
- mit FILE → LOAD → METHOD neue Methode erstellen bzw. bereits vorhandene Methode aufrufen
- über METHOD AND RUN CONTROL → INSTRUMENTS → EDIT PARAMETER die Parameter für Valves; Inlets; Columns; Detectors; Oven; Signals and Aux eintragen (siehe Anlage 3, Blatt 1-3) mit APPLY Methode laden

5.4 Identifizierung der einzelnen Komponenten:

Identifizierung des Benzols und einiger Derivate erfolgt über ihre Retentionszeiten. Dafür wird von jeder zu untersuchenden Komponente eine Lösung in Hexan (ca. 1 µl in 10 ml Hexan) hergestellt und im GC durch Direkteinspritzung (1 µl) detektiert.

6 Durchführung der Prüfung

6.1 Blindwert:

Für die Blindwertkontrolle wird mit einer Vollpipette oder Eppendorfpipette 5 ml entionisiertes Wasser in ein Vial gegeben. Mit einer Injektionsspritze werden 10 µl Methanol unter die Wasseroberfläche dosiert. Anschließend wird das Vial mit Septum und Eisenkappe fest verschlossen, dabei mit Verschlusszange an mindestens 2 Punkten fest andrücken. (Achtung: Verschlusskappe darf sich nicht mehr drehen!)

6.2 Kalibrierung:

Pro Kalibrierung werden mit einer Vollpipette oder Eppendorfpipette 5ml entionisiertes Wasser in ein Vial gegeben. Mit einer Injektionsspritze werden 10 µl der entsprechenden Kalibrierlösung unter die Wasseroberfläche dosiert. Anschließend wird das Vial fest verschlossen (s. o.).

Für die Kalibrierung ist es sinnvoll, am ersten Tag einer neuen Messreihe wenigstens 2 Messungen pro Kalibrierung durchzuführen, an den Folgetagen sind zur Kontrolle nur 2-3 Messungen insgesamt nötig.

6.3 Bodenuntersuchung:

Der Boden wird in ein gut verschließbares Probenfläschchen eingewogen. Dann wird die Bodenprobe im Verhältnis 1:1 mit gekühltem Methanol überschichtet und 30 Minuten im Horizontal-Schüttler extrahiert. Danach wird die Probe in Kühlschrank gestellt damit sich der Boden absetzen kann. Nachdem sich der Boden abgesetzt hat, wird der immer noch kühlen Probe aus der überstehenden Lösung 5 ml Extrakt abgenommen. Die 5 ml Extrakt werden nun mit 20 µl Internen Standard 3b versetzt. Dabei ist aber darauf zu achten das die Konzentration des Internen Standards so gewählt wird dass sie in der wässrigen Phase die der Kalibrierung entspricht.

In einem HS-Vial werden 5 ml entionisiertes Wasser mit einer Vollpipette oder Eppendorfpipette vorgelegt. 10 µl des Extraktes werden mit einer Injektionsspritze unter die Wasseroberfläche dosiert. Anschließend wird das Vial fest verschlossen.

6.4 Messung:

Alle Vials werden in den HS-Container gestellt (Reihenfolge: Blindwert, Kalibrierung, Untersuchungsprobe, Kalibrierung). Headspace programmieren (siehe Anlage 2)

Messbereitschaft am GC herstellen (siehe Anlage 5), dazu sind im Hauptmenü folgende Schritte durchzuführen:

- über METHOD and RUN CONTROL → SEQUENCE PARAMETER und SEQUENCE TABLE eintragen, dann SAVE SEQUENCE
- mit RUN SEQUENCE die Methode laden und somit die Messbereitschaft herstellen

Wichtig: Bei der FID-Messung und der DB-624 Säule muss unter VALVES Ventilschaltung „SWITCHING OFF“ stehen (Methode „BTEX1“!).

- Headspace über HOME → START → SELECTED JOBS starten

6.5 Auswertung:

Über Data Analysis Chromatogramme bearbeiten.

6.5.1 Kalibrierung:

- File der ersten Kalibrierung aufrufen und bei Notwendigkeit Basislinie der einzelnen Peaks korrigieren.
- über INTEGRATION → INTEGRATION EVENTS festlegen (s. Anlage 4)
- über CALIBRATION → NEW CALIBRATION TABLE aufstellen, indem für jede Komponente Level 1 und entsprechende Konzentration eingetragen wird.
- Mit RECALIBRATE und REPLACE wird erster Punkt der Kalibrierkurve eingetragen.
- Alle weiteren Punkte der Kalibrierkurve werden analog ermittelt (s. Anlage 6, Blatt 1-5).

Erstreckt sich die Kalibrierkurve über einen großen Messbereich, liegen die zu erwartenden Messergebnisse der unbekannt Probe aber im unteren Bereich der Kalibrierkurve, ist es sinnvoll, dafür eine verkürzte Kalibrier-Kurve zu erstellen.

6.5.2 Messprobe:

- File der entsprechenden Probe aufrufen
- im Chromatogramm bei Notwendigkeit die Basislinie von jedem Peak korrigieren.
- Über REPORT und PRINT REPORT erfolgt die Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in $\mu\text{g/l}$
- Mit SPECIFY REPORT kann der Printer aktiviert und die Messergebnisse und die Chromatogramme mit PRINT REPORT ausgedruckt werden (s. Anlage 7, Blatt 1-2)
- Die berechnete Konzentration in $\mu\text{g/l}$ muss dann auf die eingewogene Bodenmenge und nach Bestimmung des Wassergehaltes auf die Trockensubstanz umgerechnet werden

Beispiel: $14 \mu\text{g/l} = 14 \text{ ng/ml} = 70 \text{ ng/5 ml (Vial)} = 10 \mu\text{l Extrakt}$
 $= 35,35 \mu\text{g/5050 ml Extrakt}$
 $= 35,35 \mu\text{g/5 g Boden} = 7,07 \text{ mg/kg Boden}$
 $= \text{bei einem Wassergehalt von } 10 \% = 6,37 \text{ mg/kg TS}$

7 Protokollierung

Es wird ein Messbuch geführt, in dem die gemessenen Proben notiert und Bemerkungen zur Methode und zum Gerät eingetragen werden.

Über die Herstellung der Kalibrierlösungen und die Vorbereitung der Untersuchungsproben wird ein Protokoll angefertigt.

Alle Messergebnisse werden ausgedruckt und in einem Ordner aufbewahrt.

8 Auswertung und Beurteilung

Die Massenkonzentration der LHKW in der Messlösung werden anhand der Peakflächen aus den Kalibriergeraden bzw. der Integrationssoftware berechnet und im Report ausgedruckt. Die Chromatogramme müssen im Optimierungsprogramm überprüft und nötigenfalls korrigiert werden.

Bei Bodenuntersuchungen müssen die Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$ auf die eingesetzte Bodenmenge umgerechnet werden.

Die Nachweisgrenzen der einzelnen LHKW werden anhand des Chromatogramms der kleinsten Kalibrierung berechnet (s. Anlage 3, Blatt 1-4).

9 Führen von Aufzeichnungen, Berichterstattung und Archivierung

Die Datenblätter werden in Ordnern in Form der Chromatogramme mit Report, Ergebnislisten und Protokollen 2 Jahre aufbewahrt.

10 Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen

Die Hinweise der Hersteller bzw. Sicherheitsdatenblätter sind zu beachten, ebenso die Richtlinien der Laboratorien sowie die Merkblätter der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie.

11 Entsorgung von Chemikalien, Prüfobjekten u. a.

Die wässrigen Lösungen können in die Abwasserleitung gegeben werden. Die organischen Lösungen werden in den dafür vorgesehenen Abfallflaschen für Lösungsmittel gesammelt und in der OE 0.006 (Arbeitsschutz, betrieblicher Umweltschutz) zur Entsorgung übergeben

12 Verantwortlichkeiten

Für die Einhaltung der Haltbarkeitsfristen von Stammlösungen und die Bestellung von Chemikalien ist die Mitarbeiterin Frau *R. Schmieder* zuständig.

Die Analysenberichte dürfen in Form von Prüfberichten und nach der Kontrolle durch Frau *Dr. Lehnik-Habrink* weitergegeben werden.

Die Stellvertretung übernimmt *Frau Krause*.

Anlagen

Anlage 1: Herstellung der Stamm- und Kalibrierlösungen (Blatt 1-4)

Anlage 2: Headspace-Parameter

Anlage 3: Analytische Bedingungen (Blatt 1-3)

Anlage 4: Integrations Events

Anlage 5: Sample Table

Anlage 6: Calibration Table and Curves (Blatt 1-5)

Anlage 7: Chromatogram and Report (Blatt 1-2)

Anlage 8: Nachweisgrenze der einzelnen BTEX (Blatt 1-5)

Anlage 6

Musteranschreiben zur Ringversuchsauswertung

Dr. Tin Win
Leiter des Laboratoriums I.22
„Spurenanalytik organischer Inhaltsstoffe“

Musterbegleitschreiben zur RV-Auswertung

Ringversuch zur Validierung eines standardisierten Analyseverfahren für die Bestimmung von LHKW und BTEX in Boden

Sehr geehrte Damen und Herren,,

anbei übersenden wir Ihnen die Vorauswertung des o.g. Ringversuches zu Ihrer Information.

Wir möchten uns ganz herzlich für Ihre Mitarbeit als Teilnehmer des Ringversuches bedanken. Sie haben dadurch ermöglicht dass der Normentwurf mit dem notwendigen Validierungsnachweis an ISO weitergereicht werden kann.

Da es sich bei diesem Ringversuch um eine Validierung des Verfahrens, und nicht um ein Proficiency Testing handelt, haben wir Ihnen nur eine Teilnahmebestätigung ausgestellt. Sie können jedoch anhand der mitgelieferten Z-Score-Werte Ihre laboreigene Performance für spezifische Parameter erfahren und somit gegebenenfalls entsprechende Korrekturmaßnahmen einleiten.

Für die Auswertung Ihrer eigenen Performance möchten wir Ihnen empfehlen, nur die Ergebnisse der mit Methanol überschichteten Proben (A und C) heranzuziehen. Die Ergebnisse der unüberschichteten Proben (B und D) sind erfahrungsgemäß und erwartet stärker gestreut und nicht geeignet zur Bewertung Ihrer eigenen Kompetenz.

Vor der statistischen Auswertung des Ringversuches haben wir ein paar einzelne Messdaten von Hand eliminiert, wenn das Labor spezifische Parameter betreffend Schwierigkeiten bei der Messung, bei der Ergebnisübermittlung gemeldet hat, oder wenn es eindeutig war, dass das Labor chromatographische Trennprobleme wegen der Verwendung von ungeeigneten Säulen bzw. Temperaturprogramm hat und insbesondere beim Einsatz von unspezifischen Detektoren.

Wie bitten Sie, sich Ihre eigenen Ergebnisse ausführlich anzuschauen, und wenn Sie Änderungswünsche, Kommentare und Fragen diesbezüglich haben, wenden Sie sich bitte an mich als Ringversuchsleiter Tel. 030/ 8104-1122; e-mail: tin.win@bam.de oder an meine Kollegin Frau F. Krause Tel. 030/ 8104-5566; e-mail: franziska.krause@bam.de, bis zum 15. November 2002.

Der Endbericht des Ringversuches mit ausführlicher Auswertung wird dann Anfang des Jahres 2003 zugesandt.

Mit freundlichen Grüßen

Dr. Tin Win

Dr. Tin Win
Head of the laboratory I.22
„Trace Analysis of Organic Compounds“

Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Unsere Telefon-Nr.

(030)8104-1122

Unsere Fax-Nr.

(030)8104-5990

Unsere E-Mail

tin.win@bam.de

Datum: 30.10.2002

Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Unsere Telefon-Nr.
(030)8104-1122
Unsere Fax-Nr.
(030)8104-5990
Unsere E-Mail
tin.win@bam.de

Datum 13.11.2002

Musteranschreiben-englisch

Interlaboratory comparison for the validation of a standardised analytical method for the determination of volatile organic compounds in soil

Dear Mrs.,

please find enclosed the preliminary evaluation report of the above mention Intercomparison for your information.

We would like to thank you very much for your participation in the intercomparison. Due to your assistance, we are now able to forward this ISO/CD 22155 together with the validation data to ISO for further registration as an ISO/DIS.

Since this intercomparison is carried out only for method validation and not as proficiency testing we just provide you with a letter of confirmation of participation. Nevertheless you can assess your laboratory's own performance for specific parameter by means of the provided Z-scores and can take appropriate corrective measures if necessary.

For the assessment of your own performance, we would like to recommend to take the results of the samples overlaid with methanol. The samples without the overlaying with methanol delivers as expected more scattered results and are not suitable for the assessment of your own competence for this measurement.

For the statistical evaluation we have eliminated some data sets manually, when the laboratory reported to have measurement problems for specific parameter or when it was perceptible that the laboratory had obviously chromatographic separation problem due to the use of unsuitable GC-columns or GC-temperature programs, especially when non specific detectors are applied.

We would like to ask you to look at your own submitted data thoroughly and if you have wishes for amendments, comments and questions in this regard, please contact me at any time as the Coordinator of the interlaboratory comparison under Tel. 030/ 8104-1122; e-mail: tin.win@bam.de or my colleague Mrs. F. Krause Tel. 030/ 8104-5566; e-mail: franziska.krause@bam.de, until 30. November 2002.

The final report of the validation study with the detailed information will be sent to you at beginning of the year 2003.

Yours sincerely

Dr. Tin Win

Anlage 7

ISO/DIS 22155-09-2003 mit einem Chromatogramm der Dotierlösung, aufgenommen mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie nach Anreicherung mit Purge & Trap

ISO TC 190/SC 3

Date: 2003-09-04

ISO/CD 22155

ISO TC 190/SC 3/WG 6

Secretariat: DIN

Soil quality — Gas chromatographic determination of the content of volatile and halogenated hydrocarbons — Static headspace method

Élément introductif — Élément central — Élément complémentaire

Geändert in: Soil quality- Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers- static headspace method

Warning

This document is not an ISO International Standard. It is distributed for review and comment. It is subject to change without notice and may not be referred to as an International Standard.

Recipients of this document are invited to submit, with their comments, notification of any relevant patent rights of which they are aware and to provide supporting documentation.

Copyright notice

This ISO document is a working draft or committee draft and is copyright-protected by ISO. While the reproduction of working drafts or committee drafts in any form for use by participants in the ISO standards development process is permitted without prior permission from ISO, neither this document nor any extract from it may be reproduced, stored or transmitted in any form for any other purpose without prior written permission from ISO.

Requests for permission to reproduce this document for the purpose of selling it should be addressed as shown below or to ISO's member body in the country of the requester:

[Indicate:

the full address

telephone number

fax number

telex number

and electronic mail address

as appropriate, of the Copyright Manager of the ISO member body responsible for the secretariat of the TC or SC within the framework of which the draft has been prepared]

Reproduction for sales purposes may be subject to royalty payments or a licensing agreement.

Violators may be prosecuted.

Contents	Page
Foreword	64
1 Scope	65
2 Normative references	65
3 Principle	65
4 Reagents	65
4.1 Water, free of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons	65
4.2 Internal standards	66
4.3 Volatile aromatic hydrocarbons	66
4.4 Volatile halogenated hydrocarbons	66
4.5 Aliphatic ethers	66
4.6 Methanol	66
4.7 Gases for gas chromatography	66
5 Standard solutions	66
5.1 Standard stock solutions for volatile aromatic and halogenated compounds in methanol	66
5.2 Internal standard stock solutions in methanol	67
5.3 Intermediate mixed standard solutions	67
5.4 Working standard solutions	67
5.5 Working internal standard solutions	67
5.6 Aqueous calibration standard solutions	67
6 Apparatus	67
6.1 Glass vials with suitable septum	67
6.2 Crimping pliers	67
6.3 Headspace system	67
6.4 Shaking machine	67
6.5 Capillary columns	68
6.6 Gas chromatograph	68
6.7 Electronic integrator or computer with chromatographic soft ware	68
6.8 Syringes	68
7 Sampling, preservation and sample pretreatment	68
8 Procedure	68
8.1 Blank determination	68
8.2 Extraction	68
8.3 Procedure	68
8.4 Gas chromatographic analysis	69
8.4.1 Calibration	69
8.4.2 Measurement	70
9 Calculation	70
9.1 Principle	70
9.2 Procedure	70
10 Expression of results	70

11	Precision	70
12	Report	70
	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	71
	Annex B (informative) Validation	72

Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a world wide 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 3.

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 International Standard may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard ISO xxxxx was prepared by Technical Committee ISO/TC 190, *soil quality*, Subcommittee SC.

This second/third/... edition cancels and replaces the first/second/... edition (), [clause(s)/subclause(s)/table(s)/figure(s)/annex(es)] of which [has/have] been technically revised.

Soil quality – Gas chromatographic determination of the content of volatile and halogenated hydrocarbons – Static headspace method

Geändert in: **Soil quality- Gas chromatographic determination of the content 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 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 standard the following limits of determinations apply (expressed on basis of dry matter):

Typical limit of determination when using GC-FID:

Volatile aromatic hydrocarbons: 0,2 mg/kg

Aliphatic ethers as methyl tert.-butyl ether (MTBE) and tert.-amyl methyl ether (TAME): 0.5 mg/kg

Typical limit of determination when using GC-ECD:

Volatile halogenated hydrocarbons:
0,01 mg/kg to 0,2 mg/kg

Note: Lower Limits of determination can be achieved by using MS with selected ion detection

2 Normative references

The following normative documents contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. For dated references, subsequent amendments to, or revisions of, any of these publications do not apply. However, parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the normative documents indicated below. For undated references, the latest edition of the normative document referred to applies. Members of ISO and IEC maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 10301:1997, *Water quality – Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons – Gas chromatographic methods*

ISO 10381-1:1994, *Soil quality – Sampling Part 1: Guidance on the design of sampling programmes.*

ISO 10381-2:1994, *Soil quality – Sampling – Part 2: Guidance on the design of sampling techniques.*

ISO 11465:1993, *Soil quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis.*

ISO/FDIS 14507:2001, *Soil quality – Pretreatment of samples for determination of organic contaminants.*

ISO/FDIS 15009:2001, *Soil quality – Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons and halogenated hydrocarbons – Purge and trap method with thermal desorption.*

ISO/DIS 15680:2001 *Water quality-Determination of certain monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and chlorinated compounds hydrocarbons - Gas chromatographic method using purge and trap thermal desorption*

ISO/CD 22892 :2002 *Soil quality - Guideline for GC/MS identification of target compounds*

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 add to methanol immediately

The test sample is extracted with methanol. An aliquot of the methanol extract is added into a headspace vial with a definite amount of water and sealed. The temperature of the vials is stabilised in a thermostatic system to 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 as, mass spectrometric detector (MS), flame ionisation detector (FID), electron capture detector (ECD), photo ionisation detector (PID) or electrolytic conductivity detector (ELCD).

Identification and quantification takes place by comparison of retention times and peak heights (or peak areas) towards internal standard added.

NOTE When using non specific detectors as FID and ECD, the confirmation of the identity of the detected compounds and their concentrations shall 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 free of interfering compounds.

4.1 Water, free of volatile organic compounds

Water known to be free from organic contaminants. It should show negligible interferences in comparison with

the smallest concentration to be determined. Sufficient amount of water from the same batch should be available to complete each batch of analyses, including all preparations.

4.2 Internal standards

4.2.1

For the determination of volatile aromatic hydrocarbons preferably two internal standards shall be selected that do not interfere with compounds present in the methanol extract.

Examples of suitable internal standards are:

Toluene-D8 (CAS No. 2037-26-5)

Ethylbenzene-D10 (CAS No. 25837-05-2)

4.2.2

For the determination of volatile halogenated hydrocarbons preferably two internal standards shall be selected that do not interfere with compounds present in the methanol extract.

Examples of suitable internal standards are:

1,4-dichlorobutane (CAS No. 110-56-5)

a,a,a,-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
o-xylene	95-47-6
m-xylene	108-38-3
p-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
cis 1,3-dichloropropene	10061-01-5
trans 1,3-dichloropropene	10061-02-6

Compound	CAS No.
cis 1,2-dichloro-ethene	156-59-2
trans 1,2-dichloro-ethene	156-60-5
3-chloropropene	107-05-1
Trichloro-ethene	79-01-6
Tetrachloro-ethene	127-18-4
Monochlorobenzene	108-90-7
1,2-dichlorobenzene	95-50-1

4.5 Aliphatic ethers

methyl tert.-butyl ether(MTBE) 1634-04-4

tert.-amyl methyl ether (TAME) 994-05-8

NOTE

This method can be extended over volatile organic compounds not included in the present list on condition it has been validated for each new compound.

4.6 Methanol (CAS-No. 67-56-1)

As solvent for the extraction of soil sample 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 Gases for gas chromatography

Nitrogen or argon-methane mixture ultrapure. Other gases for gas chromatography shall be in accordance with the instrument manufacturer's instructions.

5 Standard solutions

5.1 Standard stock solutions for the volatile compounds in methanol

Prepare the stock solutions by adding with a microlitre syringe defined quantities(e. g. 100 µl) of the individual standard compounds (4.3 and 4.4) under the surface of the solvent methanol and weighing 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.

5.2 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 procedure as in 5.1.

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 in the dark. Prior to use, they shall be brought to ambient temperature.

5.3 Intermediate mixed standard solutions

Prepare intermediate mixed standard solutions by mixing a definite volume of each individual standard stock solution and by suitable dilution with methanol or by dilution of mixed standard stock solution.

A typical concentration is 40 µg/ml.

Store the intermediate mixed standard solutions.

5.4 Working standard solutions

Prepare at least five different concentrations (e. g. 0,2 µg/ml to 3,2 µg/ml) by suitable dilutions of the intermediate standard mixed solutions by adding 50 µl to 500 µl of (5.3), using a microlitre syringe to methanol (10 ml).

5.5 Working internal standard solutions

Prepare also the internal standard solutions of definite concentration (e. g. 0.4µg/ml) as described in (5.3) and (5.4).

5.6 Aqueous calibration standard solutions

Prepare the calibration solutions by adding a definite amount (e. g. 50 µl) of working standard solutions and internal standard solutions under the surface of a definite volume (e. g. 10 ml) of water in a appropriate headspace vial and seal the vial tightly with a crimp cap fitted with polytetrafluoro-

ethylene-PTFE-coated septum. It is important that the total volume of the solvent-methanol used for calibration must be the same as in analysing the methanol extract of the soil sample. Make sure that the content of the organic solvent in the final aqueous calibration standard solution does not exceed 2 % (V/V).

6 Apparatus

Usual laboratory glassware, free of interfering compounds.

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

6.1 Glass vials with suitable septum

Glass vials (50 ml to 100 ml) and screw cap, fitted with a polytetrafluoroethylene(PTFE)-coated septum for field moist soil samples taken in the field. Glass vials (10 ml to 22 ml) with a PTFE-coated septum and crimped metallic cap, compatible with the headspace system connected to an appropriate gas chromatographic system. The vials must be capable of being hermetically sealed in the field as well as at elevated temperatures.

6.2 Crimping pliers

6.3 Headspace system

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

The system must be capable of controlling and holding the temperatures of the vials (to between 50 °C and 80 °C).

The system must be capable of accurately transferring a representative portion of the headspace into a gas chromatograph fitted with capillary columns.

6.4 Shaking machine

A shaking machine with horizontal movement (200-300 movements per minute).

Table 1
Example for the preparation of calibration solutions

Calibration solution	Working internal standard solution (5.4) µl	Working standard stock solutions (5.5) 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
5.6.0	50	50 (methanol)	0	0	0
5.6.1	50	50	0,2	10	1
5.6.2	50	50	0,4	20	2
5.6.3	50	50	0,8	40	4
5.6.4	50	50	1,6	80	8
5.6.5	50	50	3,2	160	16

6.5 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 8.4.

6.6 Gas chromatograph

A Gas chromatograph provided with one or two appropriate detectors like flame ionisation detector (FID), electron capture detector (ECD), photo ionisation 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 across the mass range of interest and incorporate a data system capable of quantifying ions using selected m/z values.

6.7 Electronic integrator or computer with chromatographic software

6.8 Syringe,

volume 5 µl, 10 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl and 500 µl

7 Sampling, preservation and sample pre-treatment

Sampling shall be carried out according to ISO 10381-1 using equipment according to 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. Keep the samples in the dark at a temperature of $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ no longer than 4 days. Samples are not pre-treated (see ISO 14507).

For the determination of volatile organic compounds it is preferred to take the test sample under controlled circumstances in the field and add to methanol as described in clause 8.2 and sealed properly. In practice it was shown to be convenient to add a definite volume of soil using an appropriate device into a vial which is filled with a definite volume of methanol and weighed before. Prevent the leakages by cleaning the top of the vessel before sealing. 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. of an open window sampler or the trial pit wall. The incorporation of material like roots or stones should be avoided as far as possible. A blank sampling shall be done in the field, at least one on every site by opening the prepared vial for the same time period as necessary for the filling with soil sample.

NOTE

The sampling vials should be kept in dark in cool boxes (before and after sampling) through out the whole transportation.

NOTE

The loss of volatile components from solid samples is difficult to avoid. For the determination of dry matter content a separate sample container shall be completely filled with field moist soil and sealed immediately, and opened only to take the test sample for measurement. As the number of manipulative operations used in the handling of the sample increases, then the loss of volatile components will become more significant.

Determine the dry matter content of the field moist sample according to ISO 11465.

8 Procedure

8.1 Blank determination

For each series of samples a blank determination shall be carried out by adding 10 to 100 µl of methanol (4.5) as a sample to 5 ml to 10 ml of water (4.1). Laboratories have to be sure that no contamination occurs from the laboratory atmosphere.

8.2 Extraction

Add a definite amount of test sample (25 g to 50 g), collected as described in sampling (clause 7.) with a sampling device into vial (50 ml to 100 ml) (6.1), which was filled with a definite amount of methanol (25 to 50 ml) and weighed beforehand and screw cap the vial with PTFE-coated septum. After the transportation of the sealed vials preferably kept in dark in cool boxes to the laboratory, weigh and place the vials on the shaking machine (6.4) and shake for 30 min.

8.3 Procedure

Take the vial out of the shaking machine and allow to stand 10 min to 15 min for settling of solid materials. Take an aliquot 10 µl to 100 µl of supernatant and add to a definite amount of water (5 ml to 10 ml) in a headspace vial and then close the vial with a crimp cap fitted with PTFE-coated septum.

NOTE

If there is no settling of solid materials on standing, centrifuge for 10 min at a rotation frequency that results into a radial acceleration of 2000 g.

Transfer a definite 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 8.2 to the bottom of the vial and sealed tightly with a crimp cap fitted with PTFE-coated septum. From this point on, after achieving the spiked water samples the analysis can be proceeded in a very similar way to water analysis. Prepare also in the same way the calibration samples with the same volume 10 µl to 100 µl of the calibration solutions (5.3.1).

Stabilisation of sample temperature in Headspace system:

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

NOTE

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 shows that a period of at least 30 min is necessary.

8.4 Gas chromatographic analysis

An example of gas chromatographic conditions which can be used for this analysis is:

stationary phase:	low polarity e.g. DB 5, DB 624, DB 1701(J & W) 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

An example for headspace sampler conditions:

oven:	80 °C
needle or transfer line:	90 °C
sampling volume:	1 ml
vial equilibrium time:	30 min

NOTE

The separation of the peaks shall 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 nature of the analyte and it can be more sensitive than 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) and a photo ionization detector (PID) can be used for the detection of aromatic compounds.

Note:

when using non specific detectors as FID and ECD, the confirmation of the identity of the detected compounds and their concentrations shall be done 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. Identify the compounds on the basis of their retention times and mass spectra. For the criteria of GC/MS identification and mass selective detection ISO/DIS 15680:2001 – Water quality and also ISO /DIS 22892 – Soil quality – Guideline for GC-MS identification of target compounds are to be consulted. When using mass spectrometric detector, record mass spectra in the full scan mode for a relevant mass range within 35 u and 260 u, with the upper limit at least 10 u 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, register at least three diagnostic ions, preferably of the highest u-values.

8.4.1 Calibration

Analyse the complete series of aqueous calibration solutions (5.6) which are prepared as follows:

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

Place the vials on the tray of the head space sampler. After the sample is heated up to 80 °C at 30 min a gas chromatographic analysis is done with head space 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 means of a two-point calibration.

Record the gas chromatogram of the calibration standard solutions (8.4.2). 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).

NOTE

The relative retention time RRT_x of compound X with respect to the selected internal standard Y is defined as:

$$RRT_x = \frac{\text{absolute retention time of compound X}}{\text{absolute retention time of compound Y}} \quad (1)$$

Next determine for all volatile aromatic hydrocarbons the relative response 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 r_{ie}/r_{se} of the measured calibration solutions in the following equation:

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

where

y_i is the (dependent variable) measured response of the analyte "i" in the calibration, depending on ρ_i e. g. peak area;

y_s is the measured response of the internal standard compound "s" in the calibration, depending on ρ_s e. g. peak area;

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

ρ_s is the mass concentration of the internal standard compound "s" in the calibration solution, in micrograms per liter, $\mu\text{g/l}$;

m_{is} is the slope of the calibration curve from y_i/y_s as a function of the mass concentration ratio ρ_i/ρ_s , 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.

8.4.2 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 (8.4.1).

Identify the peaks of the internal standards by using the absolute retention times. Determine for all the other relevant peaks in the gas chromatograms the relative retention times with respect to the internal standards. Assume that a compound is demonstrated to be present when the relative retention time does not deviate more than 0,5 % from the relative retention time observed in 8.4.1. Confirm the presence of a compound by repeating the gas chromatographic analysis using a weakly polar column.

The volatile compounds shall be quantified with respect to the same selected internal standards also used for calibration. For instance 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.

9 Calculation

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

Calculate the mass concentration of analyte "i" in the spiked water sample using equation (3) after solving equation (2):

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

where

ρ_i is the mass concentration of the analyte "i" in the spiked water sample, in micrograms per liter, $\mu\text{g/l} = C_{iw}$;

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 liter, $\mu\text{g/l}$;

m_{is} is the slope of the calibration curve from y_i/y_s as a function of the mass concentration ratio ρ_i/ρ_s , often called the response factor, as determined under Calibration (8.4.1).

b_{is} is the axis intercept of the calibration curve on the ordinate, as determined under Calibration (8.4.1).

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

Calculate the content of a specific volatile compound in the soil sample by using the following equation:

$$C_{idm} = \frac{C_{iw} \cdot V_E \cdot V_W}{V_a \cdot m_{dm}} \quad (4)$$

where:

C_{idm} is the content of the individual volatile compound i in the sample, in mg/kg of dry matter;

C_{iw} is the mass concentration of the analyte "i" in the spiked water sample, in micrograms per liter, $\mu\text{g/l}$;

m_{dm} is the mass of the test sample in g of dry matter used for extraction

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 ml;

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

V_W is the volume of the spiked water sample for headspace measurement in ml;

10 Expression of results

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

11 Precision

Characteristics of the method are established in a validation study. The results are presented in Annex B.

12 Report

The test report shall include the following information:

- a reference to this International Standard;
- complete identification of the sample;
- storage time of samples;

- d) expression of results according to clause 10;
- e) any details not specified in this International Standard or which are optional, as well as any factor which may have affected the results.

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 °, 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
trans 1,2- Dichloroethene	0,253	0,247
cis 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
cis 1,3- Dichloropropene	0,625	0,692
trans 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
m/p-Xylene	1,042	1,034
Styrene	1,091	1,113
o-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 Nov 1999)

	Soil sample ¹					Soil sample under methanol layer ²				Spiking	Reference value ³	
	X	sR	sr	N	n	x	sR	N	N	theoret. ⁴	x	sr
	mg/kg dm	%	%	-	-	mg/kg dm	%	-	-	mg/kg dm	mg/kg dm	% n = 9
Dichloromethane	0,87	52,5	26,3	7	27	3,20	50,8	10	10	9,6	1,04	20,3
Trichlormethane	16,22	40,0	16,4	7	27	40,5	55,4	11	11	109,0	30,2	15,4
1,2-Dichloroethane	20,57	35,2	12,7	7	26	29,3	38,5	11	11	66,8	18,0	12,2
Trichloroethen	1,45	47,3	17,4	7	26	2,70	39,7	11	11	5,2	1,69	12,6
Tetrachloroethen	13,35	19,5	12,6	7	27	21,8	45,0	11	11	37,6	24,5	8,0
Sum LHKW	52,8	26,3	12,7	7	27	97,2	43,2	11	11	228,2	75,4	11,9
Benzene	2,71	77,1	16,5	8	31	4,48	37,4	12	12	8,6	1,85	16,7
Toluene	11,43	37,7	17,0	8	29	17,0	42,1	12	12	27,6	16,1	8,9
Ethylbenzene	77,48	41,9	12,2	8	31	102,7	50,6	12	12	115,2	100	4,9
m/p-Xylene	13,32	31,1	10,9	8	31	15,3	36,5	12	12	18,1	22,4	4,4
o-Xylene	68,06	29,5	7,2	8	30	77,1	33,3	12	12	102,2	108	4,0
Sum BTX	173,2	32,6	12,0	8	31	216,6	32,8	12	12	271,8	248	4,7
Sum LHKW/BTX	224,8	30	9,1	7	28	314,7	33,9	11	11	500,0	324	6,3

¹ Evaluation of independent results from 4 soil samples according to ISO 5725 Part 5.

² average value x and reproducibility variation coefficient sR, each laboratory received one soil sample under methanol layer

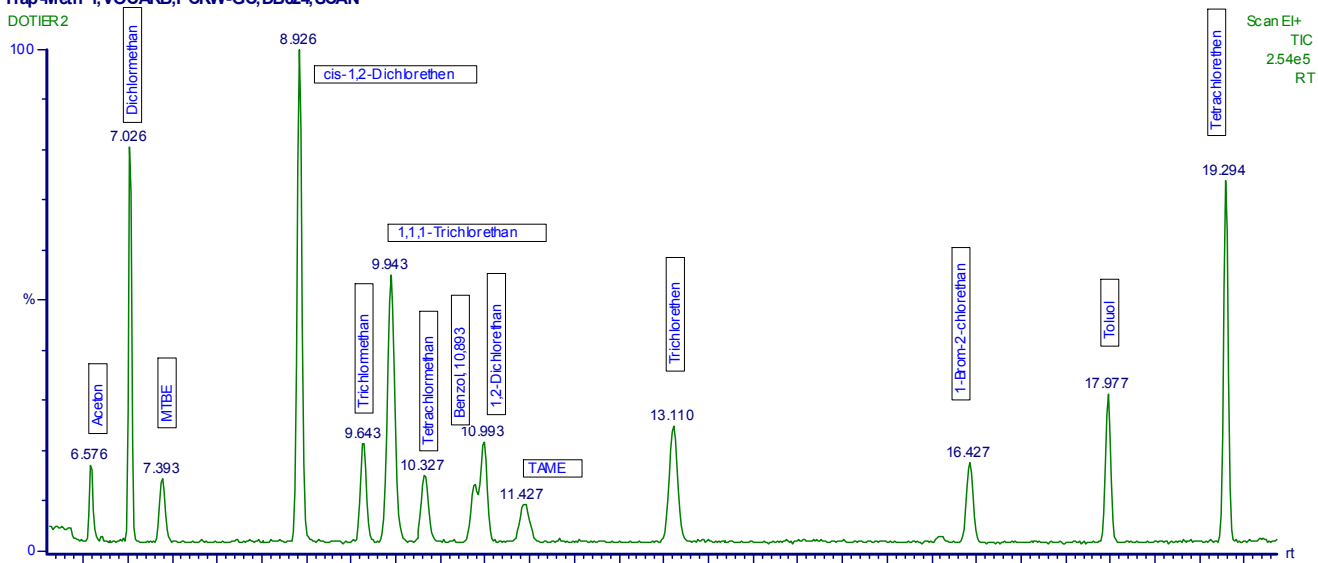
³ „Reference value“ is the average value of the homogeneity measurements of the samples immediately after bottling.

⁴ Spiked value, calculated theoretically from gravimetric values.

sr is the repeatability variation coefficient; N is the number of laboratories; n is the number of values taken for evaluation.

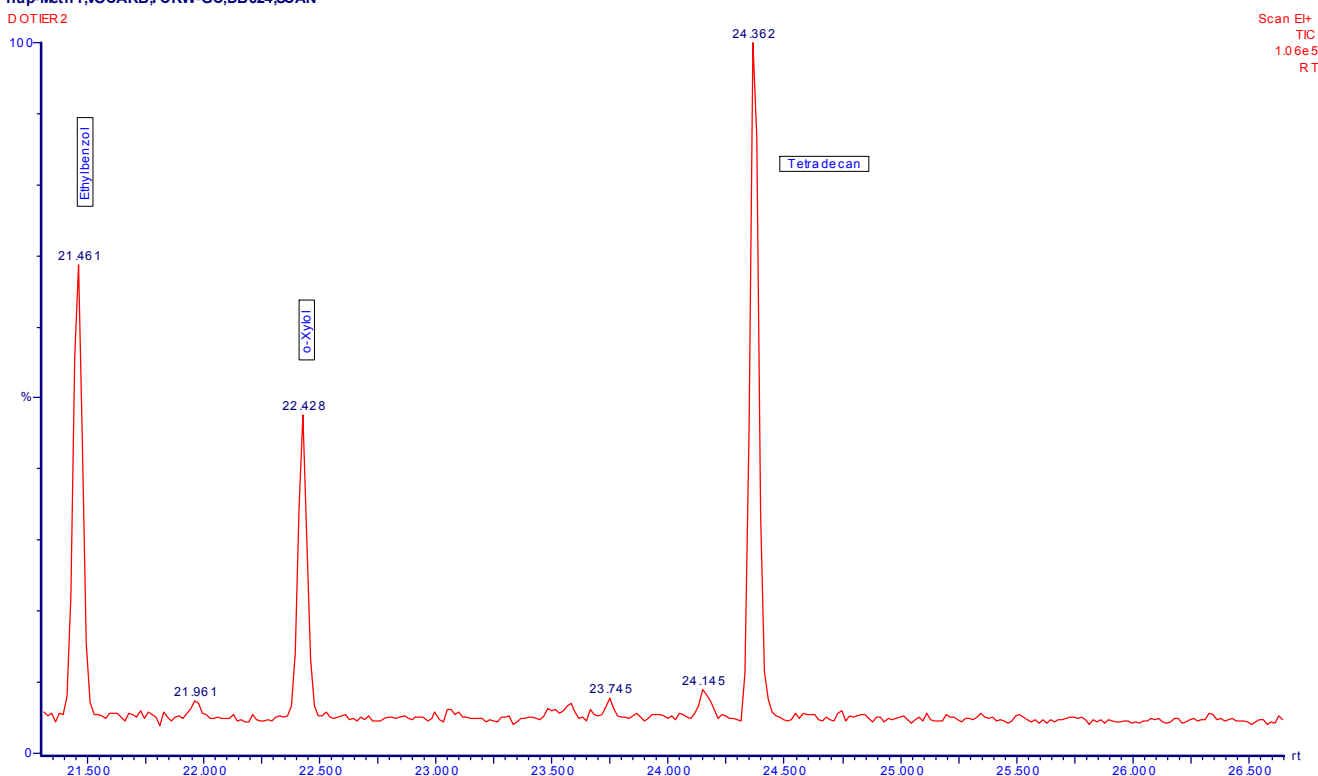
Dotier2sg.2, 10µl+5ml H2O, 5 min Purge
 Trap-Meth 1,VOCARB,FCKW-GC,DB624,SCAN

Acquired on 19-Apr-2002 at 07:54:40



Dotier2sg.2, 10µl+5ml H2O, 5 min Purge
 Trap-Meth 1,VOCARB,FCKW-GC,DB624,SCAN

Acquired on 19-Apr-2002 at 07:54:40



GC/MS-chromatogram of volatile organic compounds

Anlage 8

Einzelbewertung nach ProLab2003

Erläuterung zur Probenkennung in der Ringversuchsbewertung

A-Proben

BTX1M: AB/BTX: BTEX, Niveau 1, mit Methanol überschichtet

LHKW1M: AL/LHKW: LHKW, Niveau 1, mit Methanol überschichtet

B-Proben

BTX1: BB/BTX: BTEX, Niveau 1, nicht mit Methanol überschichtet

LHKW1: BL/LHKW: LHKW, Niveau 1, nicht mit Methanol überschichtet

C-Proben

BTX2M: CB/BTX: BTEX, Niveau 2, mit Methanol überschichtet

LHKW2M: CL/LHKW: LHKW, Niveau 2, mit Methanol überschichtet

D-Proben

BTX2: DB/BTX: BTEX; Niveau 2, nicht mit Methanol überschichtet

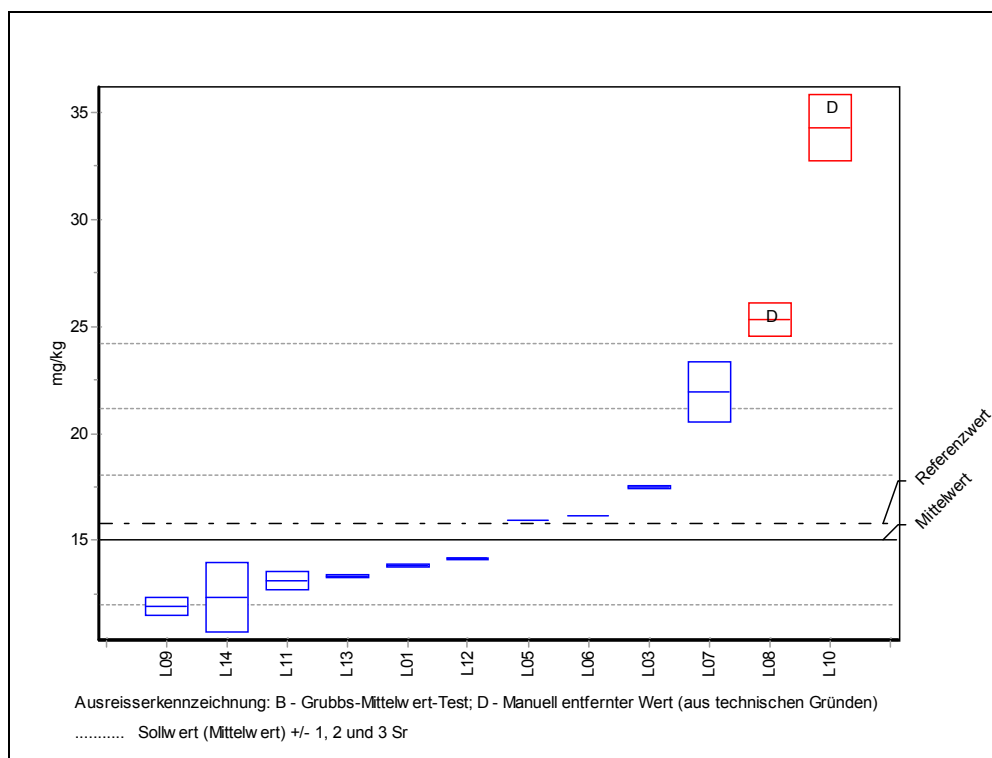
LHKW2: DL/LHKW: LHKW, Niveau 2, nicht mit Methanol überschichtet

Probe: BTX1M

Merkmal: BENZOL

Referenzwert: 15,862 mg/kg
 Mittelwert: 15,045 mg/kg
 Sollwert: 15,045 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 20,45%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,71%

Probe: AB/BTX-Niveau 1- mit MeOH überschichtet
 Parameter: Benzol
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



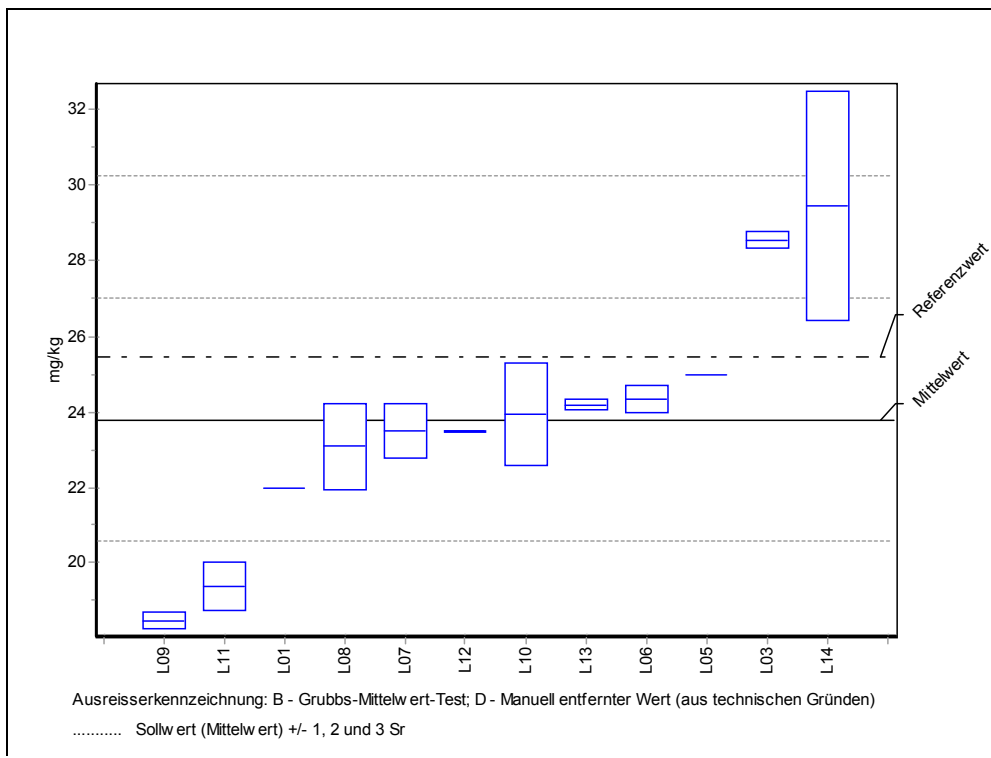
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	13,850	0,071	13,800	13,900	-0,409
L03	17,550	0,071	17,600	17,500	0,741
L05	16,000	0,000	16,000	16,000	0,283
L06	16,200	0,000	16,200	16,200	0,342
L07	22,000	1,414	21,000	23,000	2,056
L08	25,350	0,778	24,800	25,900	3,047 D
L09	11,900	0,424	11,600	12,200	-1,077
L10	34,300	1,556	33,200	35,400	5,693 D
L11	13,100	0,424	13,400	12,800	-0,666
L12	14,145	0,021	14,130	14,160	-0,308
L13	13,350	0,071	13,300	13,400	-0,581
L14	12,350	1,626	11,200	13,500	-0,923

Probe: BTX1M

Merkmal: TOLUOL

Referenzwert: 25,451 mg/kg
 Mittelwert: 23,784 mg/kg
 Sollwert: 23,784 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 13,59%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,45%

Probe: AB/BTX-Niveau 1- mit MeOH überschichtet
 Parameter: Toluol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



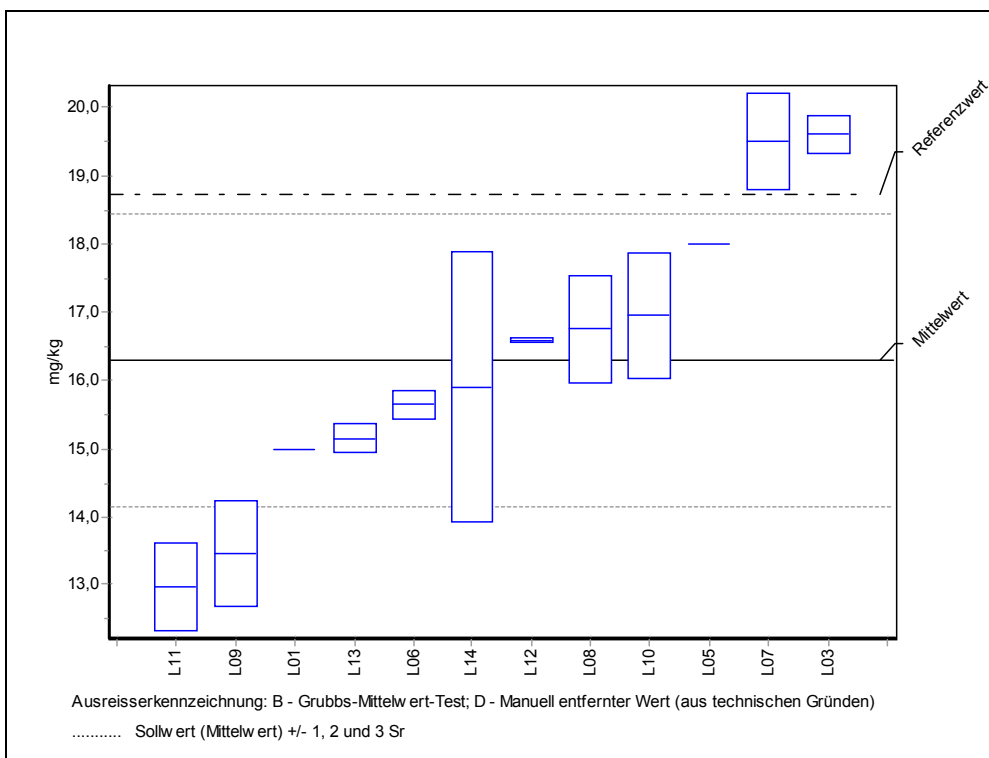
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	22,000	0,000	22,000	22,000	-0,573
L03	28,550	0,212	28,700	28,400	1,395
L05	25,000	0,000	25,000	25,000	0,356
L06	24,350	0,354	24,600	24,100	0,166
L07	23,500	0,707	23,000	24,000	-0,091
L08	23,100	1,131	22,300	23,900	-0,220
L09	18,450	0,212	18,300	18,600	-1,714
L10	23,950	1,344	23,000	24,900	0,049
L11	19,350	0,636	19,800	18,900	-1,425
L12	23,505	0,021	23,520	23,490	-0,090
L13	24,200	0,141	24,300	24,100	0,122
L14	29,450	3,041	27,300	31,600	1,659

Probe: BTX1M

Merkmal: EBENZOL

Referenzwert: 18,728 mg/kg
 Mittelwert: 16,291 mg/kg
 Sollwert: 16,291 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 13,20%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,71%

Probe: AB/BTX-Niveau 1- mit MeOH überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



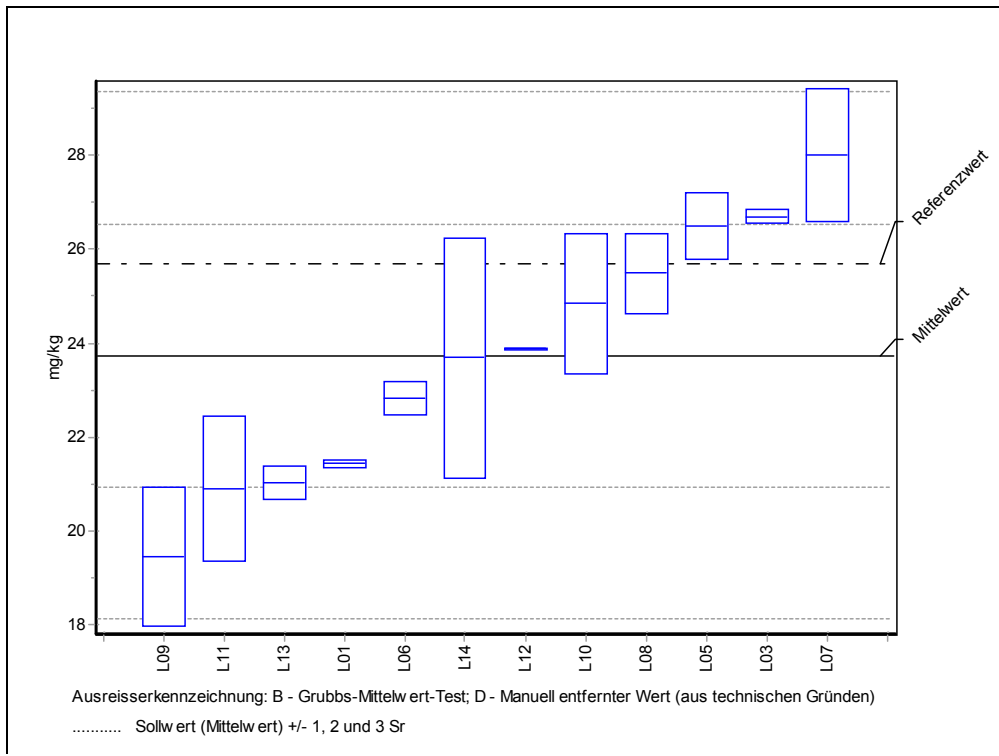
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	15,000	0,000	15,000	15,000	-0,623
L03	19,600	0,283	19,800	19,400	1,458
L05	18,000	0,000	18,000	18,000	0,753
L06	15,650	0,212	15,800	15,500	-0,309
L07	19,500	0,707	19,000	20,000	1,414
L08	16,750	0,778	16,200	17,300	0,202
L09	13,450	0,778	12,900	14,000	-1,371
L10	16,950	0,919	16,300	17,600	0,290
L11	12,950	0,636	12,500	13,400	-1,612
L12	16,590	0,028	16,570	16,610	0,132
L13	15,150	0,212	15,300	15,000	-0,550
L14	15,900	1,980	14,500	17,300	-0,189

Probe: BTX1M

Merkmal: OXYLOL

Referenzwert: 25.686 mg/kg
 Mittelwert: 23,737 mg/kg
 Sollwert: 23,737 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 11,80%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,99%

Probe: AB/BTX-Niveau 1- mit MeOH überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



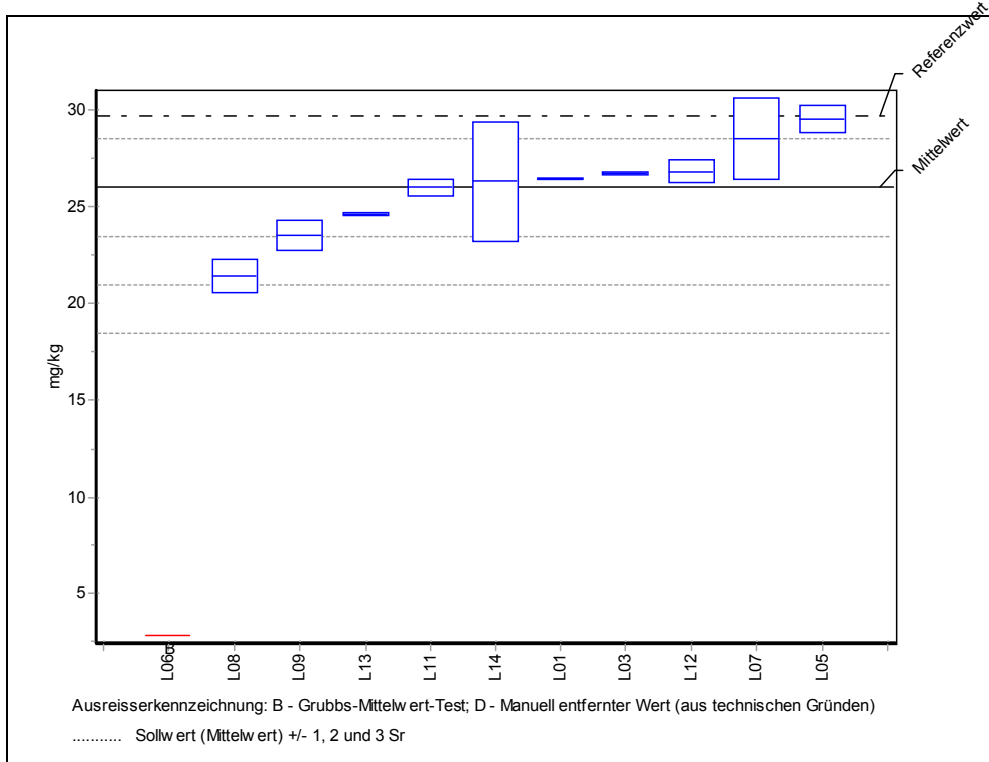
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	21,450	0,071	21,500	21,400	-0,844
L03	26,700	0,141	26,800	26,600	1,010
L05	26,500	0,707	27,000	26,000	0,941
L06	22,850	0,354	23,100	22,600	-0,327
L07	28,000	1,414	27,000	29,000	1,452
L08	25,500	0,849	24,900	26,100	0,601
L09	19,450	1,485	18,400	20,500	-1,583
L10	24,850	1,485	23,800	25,900	0,379
L11	20,900	1,556	19,800	22,000	-1,047
L12	23,890	0,014	23,880	23,900	0,052
L13	21,050	0,354	21,300	20,800	-0,992
L14	23,700	2,546	21,900	25,500	-0,014

Probe: BTX1M

Merkmal: MTBE

Referenzwert: 29,717 mg/kg
 Mittelwert: 25,992 mg/kg
 Sollwert: 25,992 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 9,64%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,95%

Probe: AB/BTX-Niveau 1- mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Butylmethylether
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



Ausreisserkennzeichnung: B - Grubbs-Mittelwert-Test; D - Manuell entfernter Wert (aus technischen Gründen)
 Sollwert (Mittelwert) +/- 1, 2 und 3 Sr

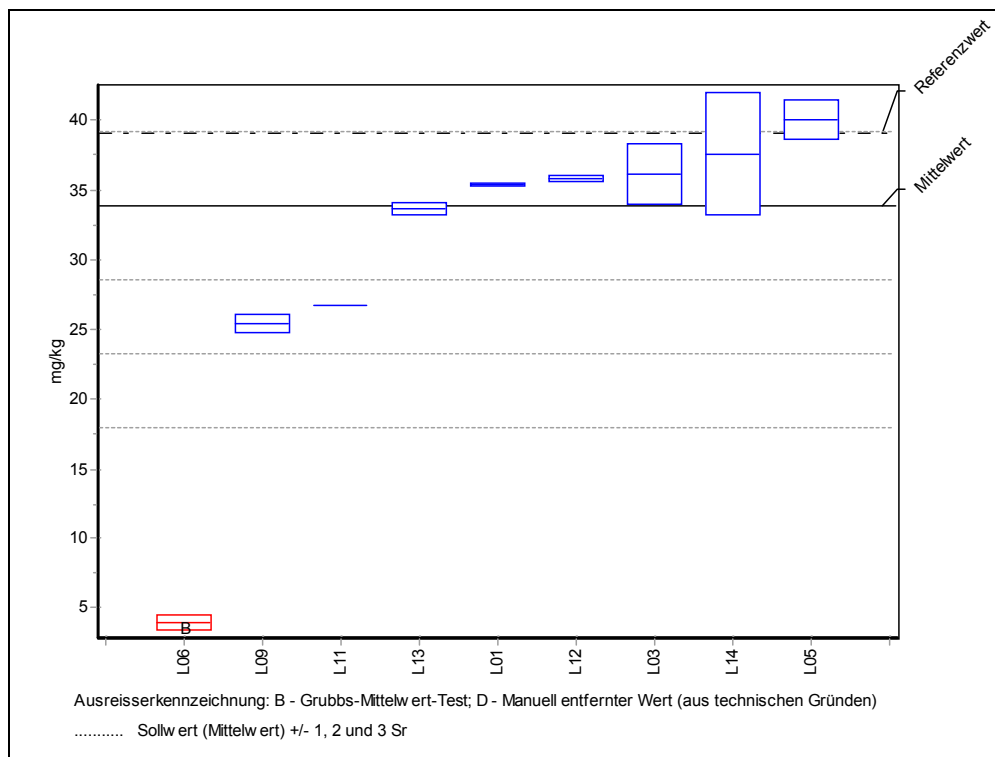
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	26,450	0,071	26,400	26,500	0,176
L03	26,750	0,071	26,800	26,700	0,292
L05	29,500	0,707	30,000	29,000	1,350
L06	2,790	0,000	2,790	2,790	-9,531 B
L07	28,500	2,121	27,000	30,000	0,965
L08	21,400	0,849	20,800	22,000	-1,886
L09	23,550	0,778	23,000	24,100	-1,003
L11	26,000	0,424	26,300	25,700	0,003
L12	26,815	0,587	27,230	26,400	0,317
L13	24,650	0,071	24,600	24,700	-0,551
L14	26,300	3,111	24,100	28,500	0,119

Probe: BTX1M

Merkmal: TAME

Referenzwert: 39,117 mg/kg
 Mittelwert: 33,858 mg/kg
 Sollwert: 33,858 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 15,67%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,39%

Probe: AB/BTX-Niveau 1- mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Amylmethylether
 Anzahl Labore: 8
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



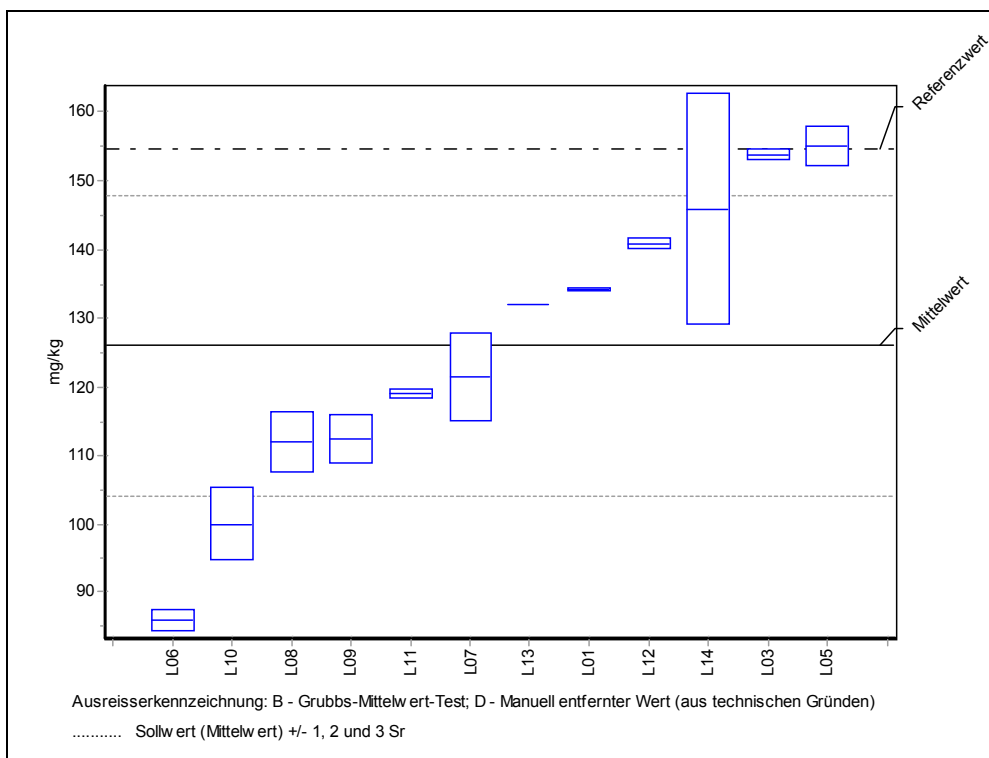
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	35,400	0,141	35,300	35,500	0,272
L03	36,150	2,192	34,600	37,700	0,404
L05	40,000	1,414	41,000	39,000	1,084
L06	3,960	0,552	4,350	3,570	-5,882 B
L09	25,450	0,636	25,900	25,000	-1,654
L11	26,700	0,000	26,700	26,700	-1,408
L12	35,865	0,205	36,010	35,720	0,354
L13	33,700	0,424	33,400	34,000	-0,031
L14	37,600	4,384	34,500	40,700	0,660

Probe: BTX1M

Merkmal: BTXSUMM

Referenzwert: 154,561 mg/kg
 Mittelwert: 126,055 mg/kg
 Sollwert: 126,055 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 17,32%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,55%

Probe: AB/BTX-Niveau 1- mit MeOH überschichtet
 Parameter: BTX-Summe
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



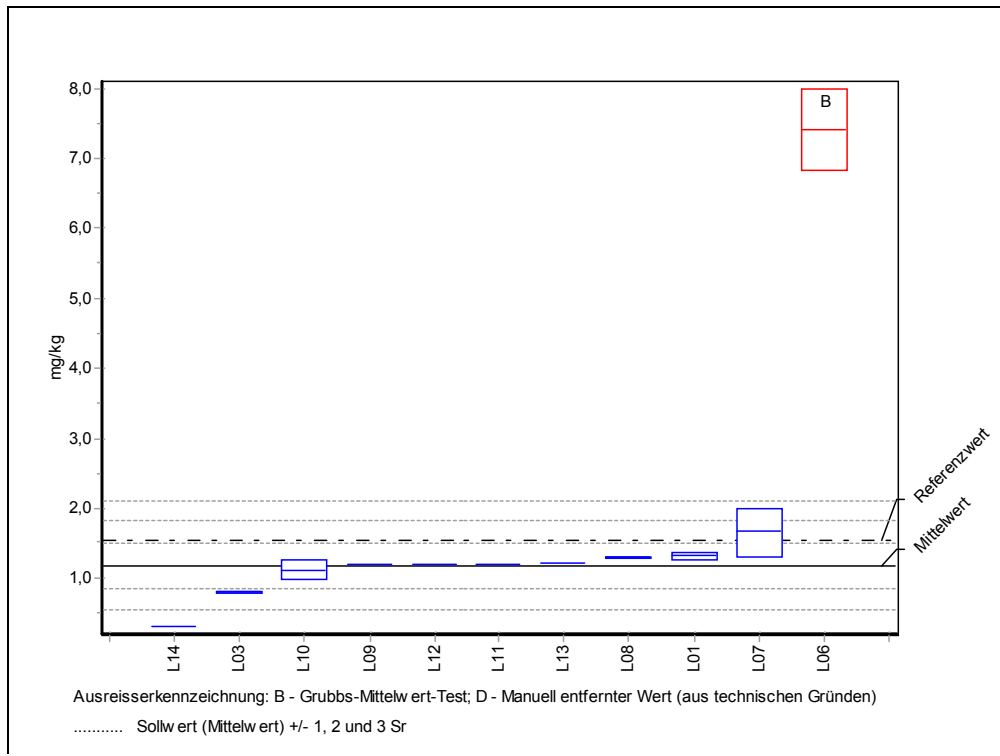
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	134,150	0,212	134,000	134,300	0,344
L03	153,800	0,707	154,300	153,300	1,179
L05	155,000	2,828	157,000	153,000	1,230
L06	85,850	1,485	86,900	84,800	-1,929
L07	121,500	6,364	117,000	126,000	-0,219
L08	112,100	4,384	109,000	115,200	-0,670
L09	112,500	3,536	110,000	115,000	-0,650
L10	100,050	5,303	96,300	103,800	-1,248
L11	119,000	0,707	118,500	119,500	-0,338
L12	140,810	0,750	141,340	140,280	0,627
L13	132,000	0,000	132,000	132,000	0,253
L14	145,900	16,829	134,000	157,800	0,843

Probe: LHKW1M

Merkmal: DCM

Referenzwert: 1,523 mg/kg
 Mittelwert: 1,163 mg/kg
 Sollwert: 1,163 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 27,30%
 Rel. Wiederhol-STD: 10,94%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Dichlormethan
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



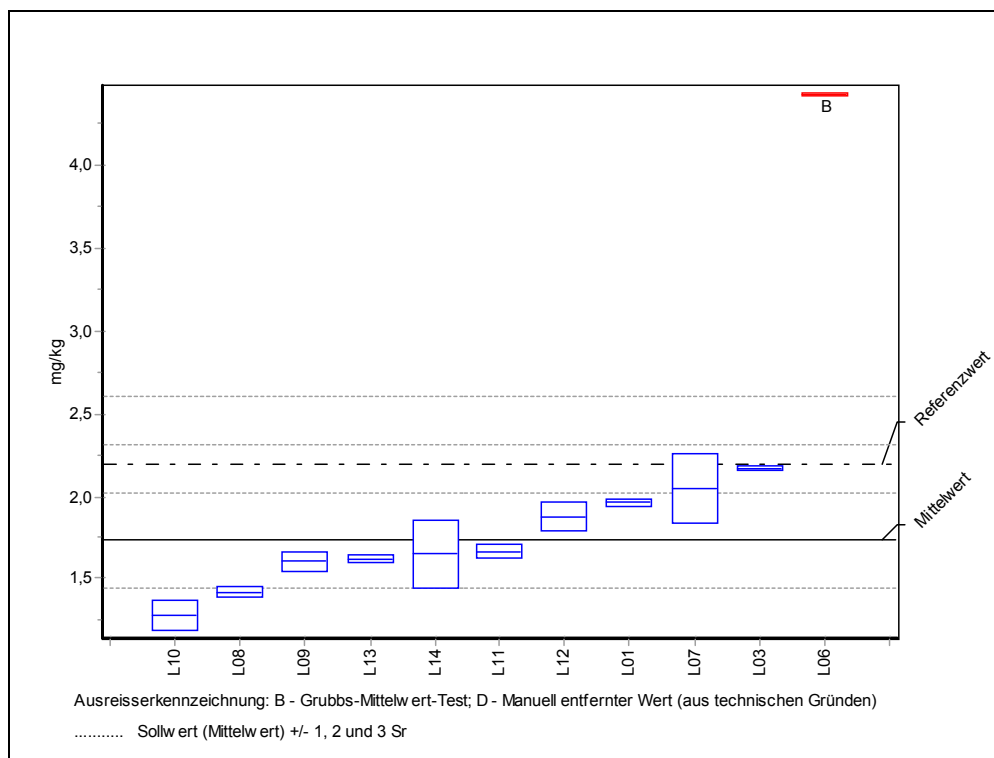
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,305	0,049	1,270	1,340	0,386
L03	0,785	0,007	0,780	0,790	-1,277
L06	7,405	0,587	6,990	7,820	16,987 B
L07	1,650	0,354	1,400	1,900	1,325
L08	1,285	0,007	1,290	1,280	0,332
L09	1,190	0,000	1,190	1,190	0,073
L10	1,105	0,134	1,010	1,200	-0,196
L11	1,190	0,000	1,190	1,190	0,073
L12	1,190	0,000	1,190	1,190	0,073
L13	1,200	0,000	1,200	1,200	0,100
L14	0,300			0,300	-2,914

Probe: LHKW1M

Merkmal: CISDCEE

Referenzwert: 2,193 mg/kg
 Mittelwert: 1,728 mg/kg
 Sollwert: 1,728 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 16,95%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,19%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: cis-Dichlorethen
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



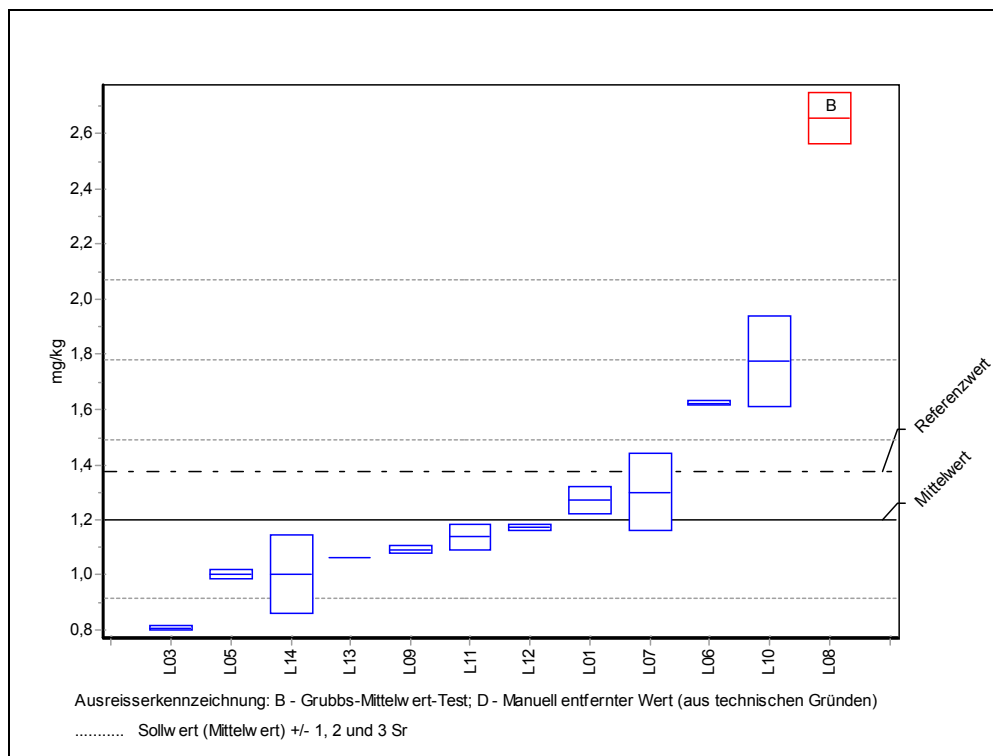
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,965	0,021	1,950	1,980	0,754
L03	2,170	0,014	2,180	2,160	1,405
L06	4,435	0,007	4,430	4,440	8,596 B
L07	2,050	0,212	1,900	2,200	1,024
L08	1,415	0,035	1,440	1,390	-1,117
L09	1,600	0,057	1,560	1,640	-0,456
L10	1,275	0,092	1,340	1,210	-1,618
L11	1,660	0,042	1,690	1,630	-0,241
L12	1,875	0,092	1,810	1,940	0,468
L13	1,615	0,021	1,600	1,630	-0,402
L14	1,650	0,212	1,500	1,800	-0,277

Probe: LHKW1M

Merkmal: TRCM

Referenzwert: 1,379 mg/kg
 Mittelwert: 1,203 mg/kg
 Sollwert: 1,203 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 23,98%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,73%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlormethan
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



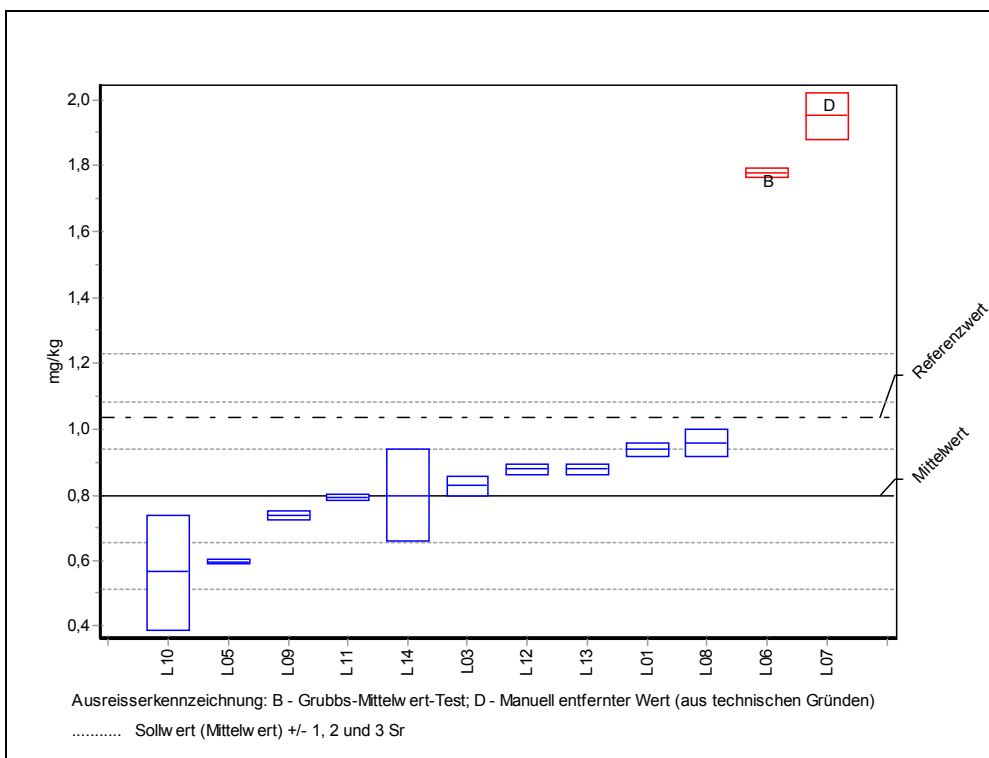
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,275	0,049	1,240	1,310	0,221
L03	0,805	0,007	0,810	0,800	-1,465
L05	1,000	0,014	1,010	0,990	-0,748
L06	1,625	0,007	1,620	1,630	1,297
L07	1,300	0,141	1,200	1,400	0,298
L08	2,655	0,092	2,720	2,590	4,463 B
L09	1,090	0,014	1,080	1,100	-0,416
L10	1,775	0,163	1,890	1,660	1,758
L11	1,135	0,049	1,100	1,170	-0,251
L12	1,170	0,014	1,160	1,180	-0,122
L13	1,060	0,000	1,060	1,060	-0,527
L14	1,000	0,141	0,900	1,100	-0,748

Probe: LHKW1M

Merkmal: TRCE

Referenzwert: 1,038 mg/kg
 Mittelwert: 0,798 mg/kg
 Sollwert: 0,798 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 17,92%
 Rel. Wiederhol-STD: 9,27%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethan
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



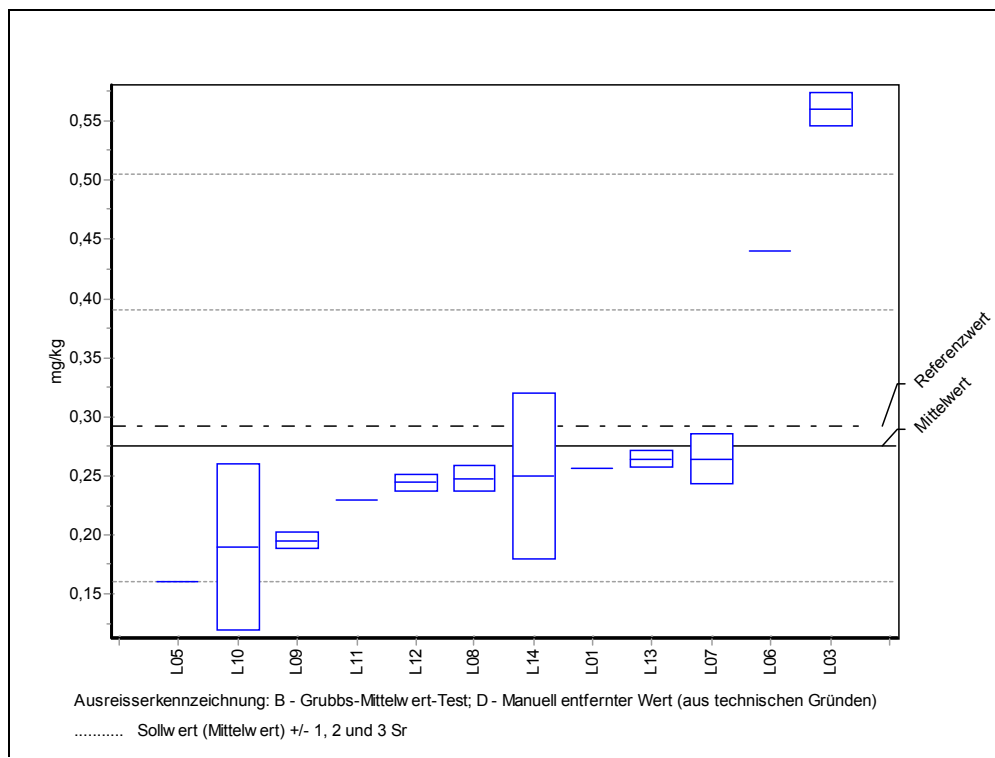
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,940	0,021	0,925	0,954	0,911
L03	0,830	0,028	0,850	0,810	0,204
L05	0,595	0,007	0,600	0,590	-1,491
L06	1,780	0,014	1,770	1,790	6,340 B
L07	1,950	0,071	1,900	2,000	7,438 D
L08	0,960	0,040	0,932	0,988	1,044
L09	0,740	0,014	0,750	0,730	-0,428
L10	0,565	0,177	0,440	0,690	-1,711
L11	0,795	0,007	0,800	0,790	-0,025
L12	0,880	0,014	0,870	0,890	0,527
L13	0,880	0,014	0,870	0,890	0,527
L14	0,800	0,141	0,700	0,900	0,010

Probe: LHKW1M

Merkmal: TECM

Referenzwert: 0,293 mg/kg
 Mittelwert: 0,275 mg/kg
 Sollwert: 0,275 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 41,69%
 Rel. Wiederhol-STD: 10,95%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlormethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



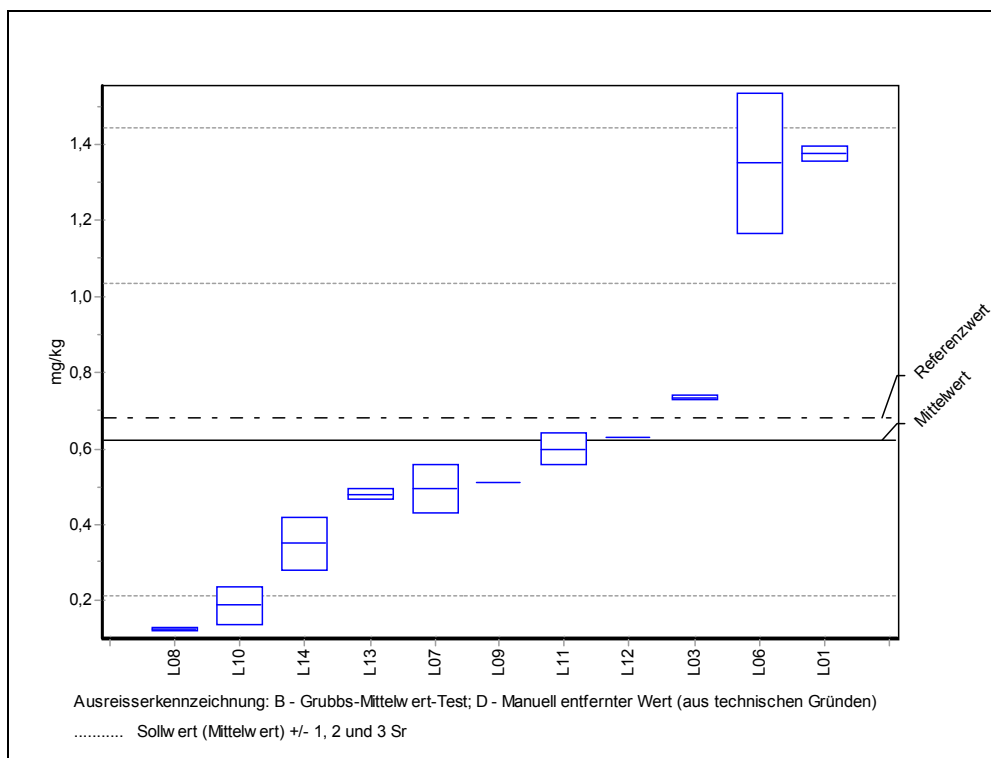
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,257	0,000	0,257	0,257	-0,210
L03	0,560	0,014	0,570	0,550	2,025
L05	0,160	0,000	0,160	0,160	-1,313
L06	0,440	0,000	0,440	0,440	1,171
L07	0,265	0,021	0,250	0,280	-0,119
L08	0,249	0,011	0,241	0,256	-0,306
L09	0,195	0,007	0,200	0,190	-0,915
L10	0,190	0,071	0,140	0,240	-0,972
L11	0,230	0,000	0,230	0,230	-0,517
L12	0,245	0,007	0,240	0,250	-0,346
L13	0,265	0,007	0,260	0,270	-0,119
L14	0,250	0,071	0,200	0,300	-0,289

Probe: LHKW1M

Merkmal: DCE

Referenzwert: 0,681 mg/kg
 Mittelwert: 0,621 mg/kg
 Sollwert: 0,621 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 66,27%
 Rel. Wiederhol-STD: 10,61%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH übersichert
 Parameter: Dichlorethan
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



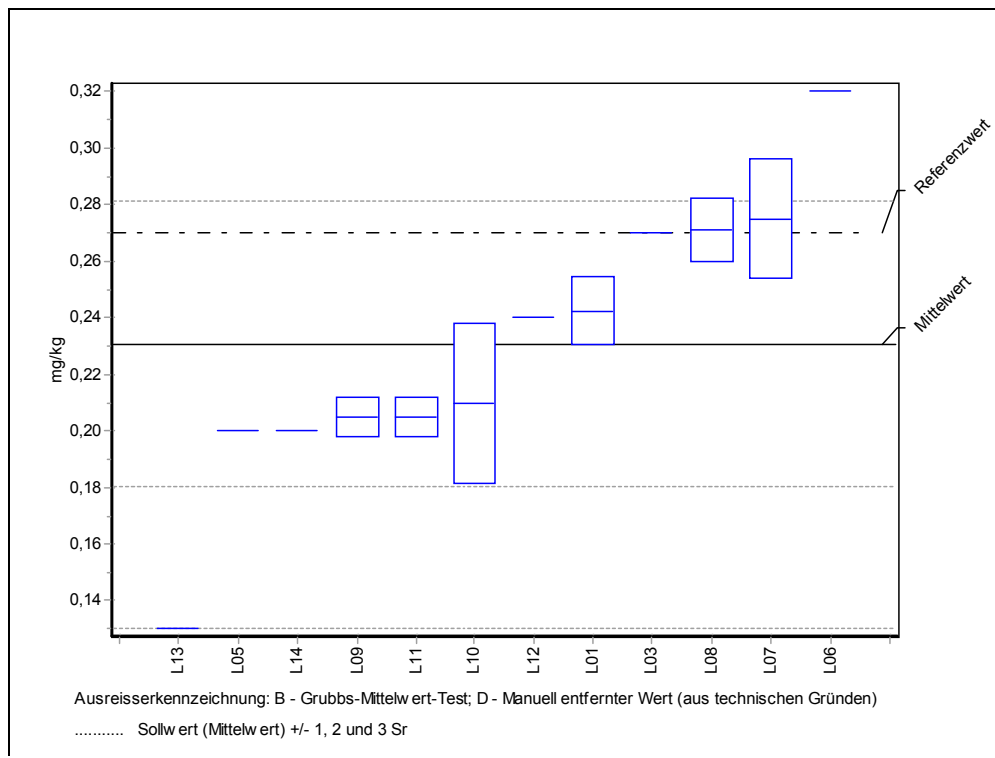
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,375	0,021	1,360	1,390	1,496
L03	0,735	0,007	0,740	0,730	0,226
L06	1,350	0,184	1,220	1,480	1,446
L07	0,495	0,064	0,450	0,540	-0,617
L08	0,123	0,004	0,126	0,120	-2,436
L09	0,510	0,000	0,510	0,510	-0,544
L10	0,185	0,049	0,150	0,220	-2,133
L11	0,600	0,042	0,630	0,570	-0,104
L12	0,630	0,000	0,630	0,630	0,017
L13	0,480	0,014	0,470	0,490	-0,690
L14	0,350	0,071	0,300	0,400	-1,326

Probe: LHKW1M

Merkmal: TRCEE

Referenzwert: 0,270 mg/kg
 Mittelwert: 0,231 mg/kg
 Sollwert: 0,231 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 21,81%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,04%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethen
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



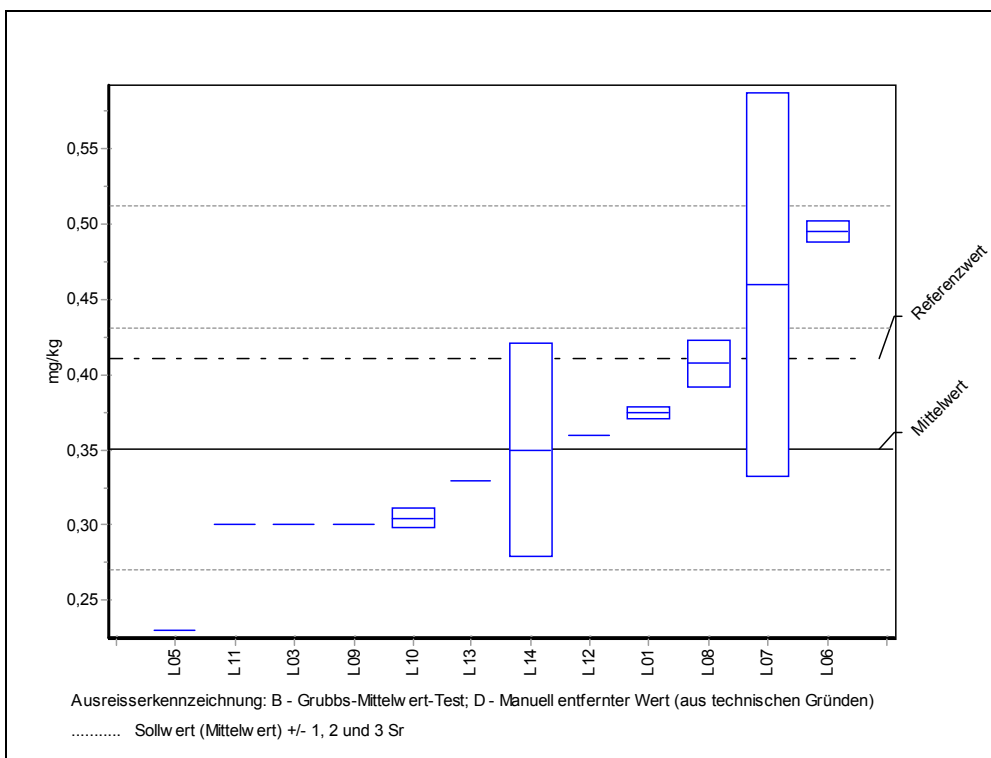
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,243	0,012	0,234	0,251	0,211
L03	0,270	0,000	0,270	0,270	0,704
L05	0,200	0,000	0,200	0,200	-0,645
L06	0,320	0,000	0,320	0,320	1,599
L07	0,275	0,021	0,260	0,290	0,793
L08	0,271	0,011	0,263	0,279	0,722
L09	0,205	0,007	0,200	0,210	-0,540
L10	0,210	0,028	0,190	0,230	-0,435
L11	0,205	0,007	0,200	0,210	-0,540
L12	0,240	0,000	0,240	0,240	0,166
L13	0,130	0,000	0,130	0,130	-2,115
L14	0,200	0,000	0,200	0,200	-0,645

Probe: LHKW1M

Merkmal: TECEE

Referenzwert: 0,411 mg/kg
 Mittelwert: 0,351 mg/kg
 Sollwert: 0,351 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 22,95%
 Rel. Wiederhol-STD: 12,07%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlorethen
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



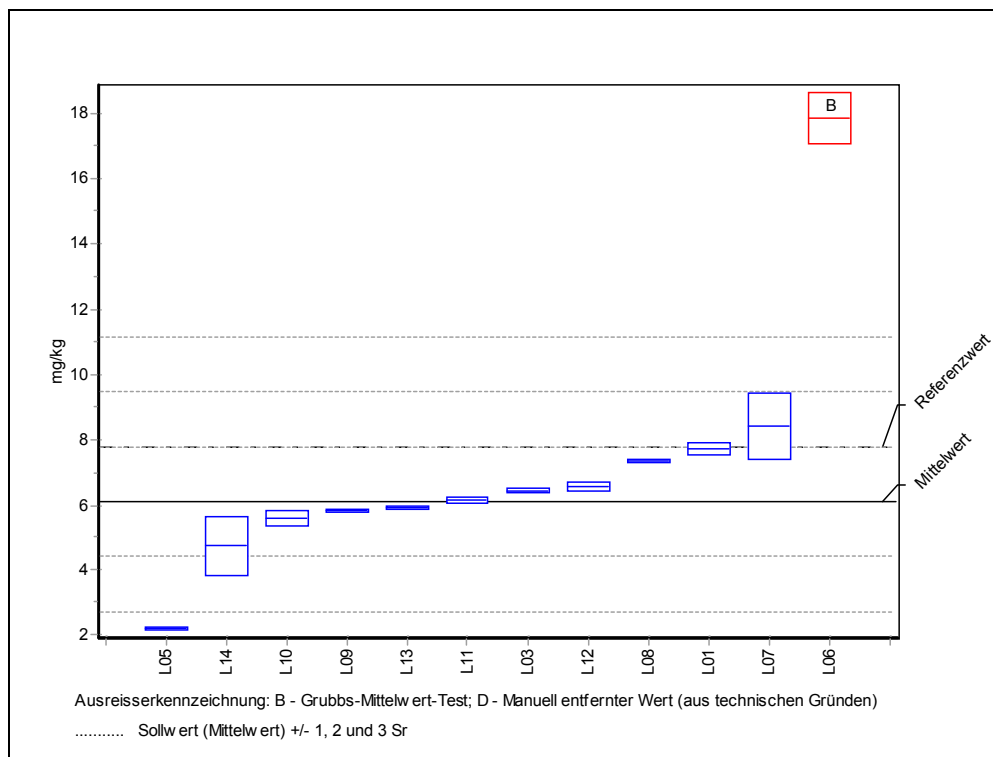
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,375	0,004	0,372	0,378	0,265
L03	0,300	0,000	0,300	0,300	-0,672
L05	0,230	0,000	0,230	0,230	-1,592
L06	0,495	0,007	0,490	0,500	1,597
L07	0,460	0,127	0,370	0,550	1,208
L08	0,408	0,016	0,397	0,419	0,631
L09	0,300	0,000	0,300	0,300	-0,672
L10	0,305	0,007	0,300	0,310	-0,606
L11	0,300	0,000	0,300	0,300	-0,672
L12	0,360	0,000	0,360	0,360	0,099
L13	0,330	0,000	0,330	0,330	-0,277
L14	0,350	0,071	0,300	0,400	-0,014

Probe: LHKW1M

Merkmal: LHKWSUMM

Referenzwert: 7,788 mg/kg
 Mittelwert: 6,097 mg/kg
 Sollwert: 6,097 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 27,70%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,97%

Probe: AL/LHKW-Niveau 1 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: LHKW- Summe
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



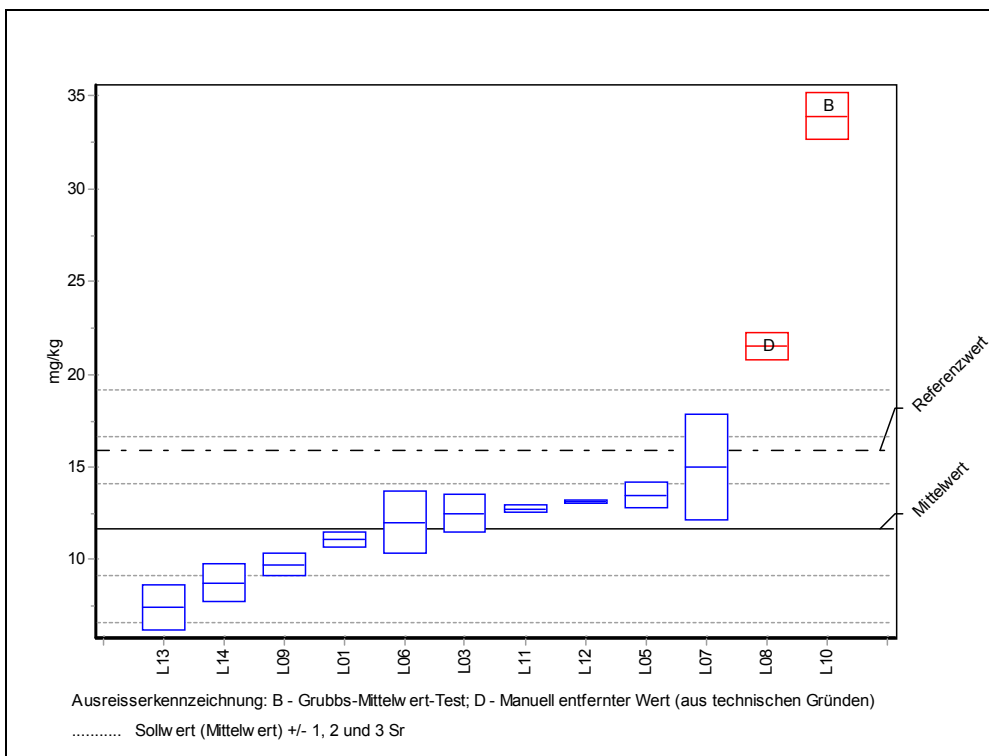
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	7,734	0,178	7,608	7,860	0,835
L03	6,455	0,064	6,500	6,410	0,183
L05	2,185	0,035	2,210	2,160	-2,487
L06	17,850	0,778	17,300	18,400	5,994 B
L07	8,445	1,011	7,730	9,160	1,198
L08	7,366	0,062	7,409	7,322	0,647
L09	5,830	0,057	5,790	5,870	-0,170
L10	5,615	0,219	5,460	5,770	-0,306
L11	6,150	0,085	6,210	6,090	0,027
L12	6,590	0,127	6,500	6,680	0,252
L13	5,945	0,049	5,910	5,980	-0,096
L14	4,750	0,919	4,100	5,400	-0,856

Probe: BTX1

Merkmal: BENZOL

Referenzwert: 15,862 mg/kg
 Mittelwert: 11,556 mg/kg
 Sollwert: 11,556 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 21,83%
 Rel. Wiederhol-STD: 10,80%

Probe: BB/BTX-Niveau 1-nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Benzol
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



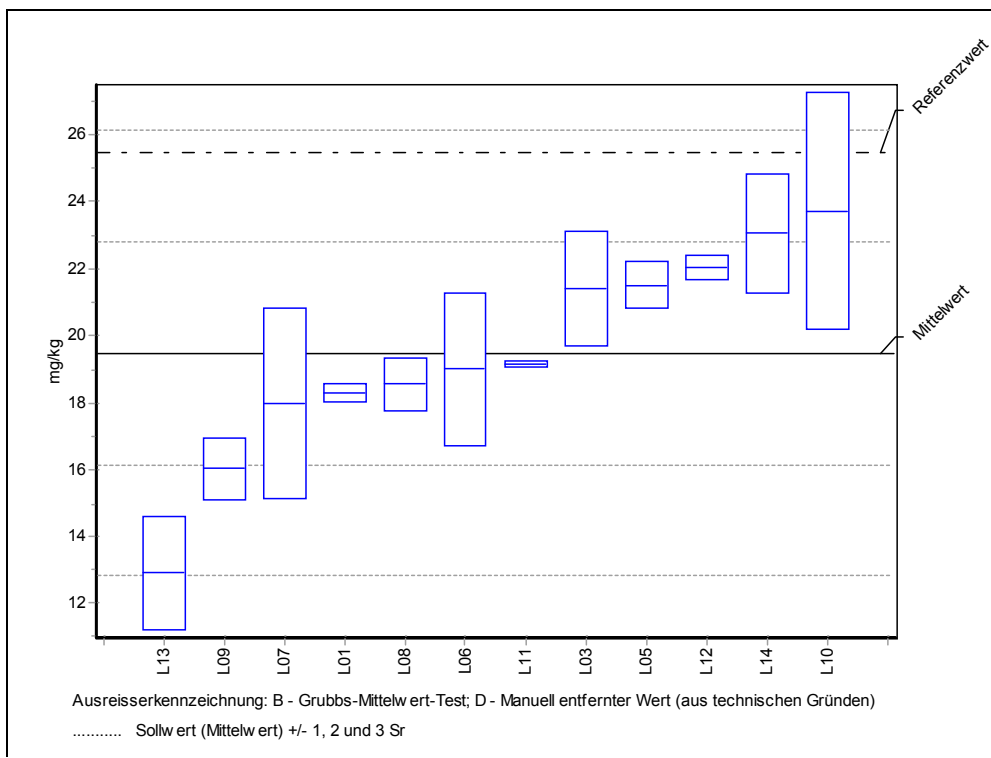
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	11,000	0,424	11,300	10,700	-0,233
L03	12,450	1,061	11,700	13,200	0,319
L05	13,500	0,707	14,000	13,000	0,694
L06	12,000	1,697	13,200	10,800	0,158
L07	15,000	2,828	17,000	13,000	1,230
L08	21,500	0,707	21,000	22,000	3,552 D
L09	9,660	0,622	9,220	10,100	-0,795
L10	33,900	1,273	34,800	33,000	7,982 B
L11	12,750	0,212	12,600	12,900	0,426
L12	13,145	0,049	13,180	13,110	0,568
L13	7,360	1,216	6,500	8,220	-1,758
L14	8,700	0,990	8,000	9,400	-1,197

Probe: BTX1

Merkmal: TOLUOL

Referenzwert: 25,450 mg/kg
 Mittelwert: 19,469 mg/kg
 Sollwert: 19,469 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 17,07%
 Rel. Wiederhol-STD: 8,98%

Probe: BB/BTX-Niveau 1-nicht mit MeOH übersichtet
 Parameter: Toluol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



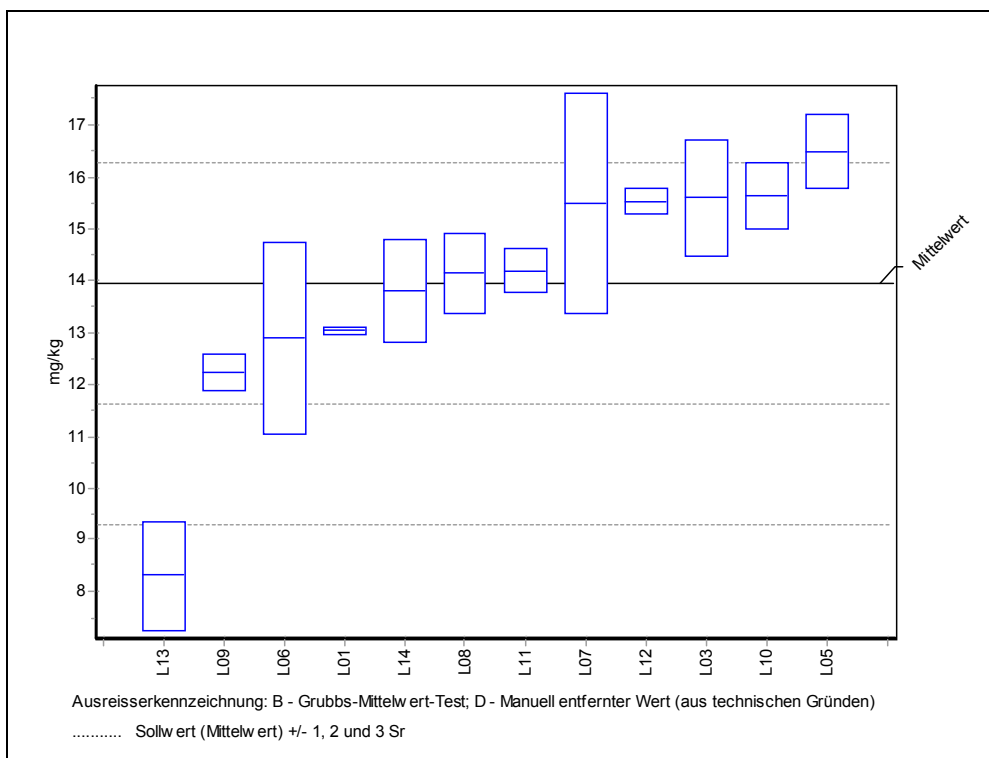
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	18,300	0,283	18,500	18,100	-0,368
L03	21,400	1,697	20,200	22,600	0,540
L05	21,500	0,707	22,000	21,000	0,568
L06	19,000	2,263	20,600	17,400	-0,148
L07	18,000	2,828	20,000	16,000	-0,463
L08	18,550	0,778	18,000	19,100	-0,289
L09	16,050	0,919	15,400	16,700	-1,077
L10	23,700	3,536	26,200	21,200	1,183
L11	19,150	0,071	19,100	19,200	-0,100
L12	22,025	0,375	22,290	21,760	0,715
L13	12,900	1,697	11,700	14,100	-2,070
L14	23,050	1,768	21,800	24,300	1,001

Probe: BTX1

Merkmal: EBENZOL

Referenzwert: 18,727 mg/kg
 Mittelwert: 13,953 mg/kg
 Sollwert: 13,953 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 16,72%
 Rel. Wiederhol-STD: 7,51%

Probe: BB/BTX-Niveau 1-nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



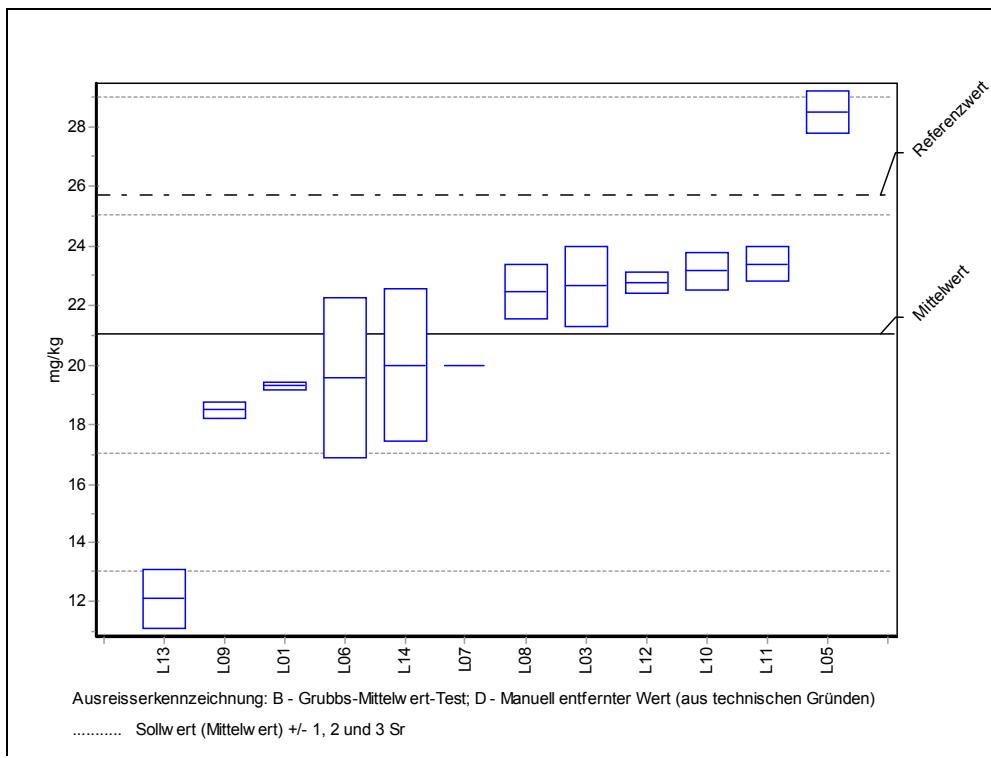
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	13,050	0,071	13,100	13,000	-0,405
L03	15,600	1,131	14,800	16,400	0,657
L05	16,500	0,707	17,000	16,000	1,016
L06	12,900	1,838	14,200	11,600	-0,472
L07	15,500	2,121	17,000	14,000	0,617
L08	14,150	0,778	13,600	14,700	0,078
L09	12,250	0,354	12,000	12,500	-0,764
L10	15,650	0,636	16,100	15,200	0,677
L11	14,200	0,424	14,500	13,900	0,098
L12	15,535	0,247	15,710	15,360	0,631
L13	8,305	1,068	7,550	9,060	-2,533
L14	13,800	0,990	13,100	14,500	-0,069

Probe: BTX1

Merkmal: OXYLOL

Referenzwert: 25,685 mg/kg
 Mittelwert: 21,035 mg/kg
 Sollwert: 21,035 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 18,99%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,95%

Probe: BB/BTX-Niveau 1-nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



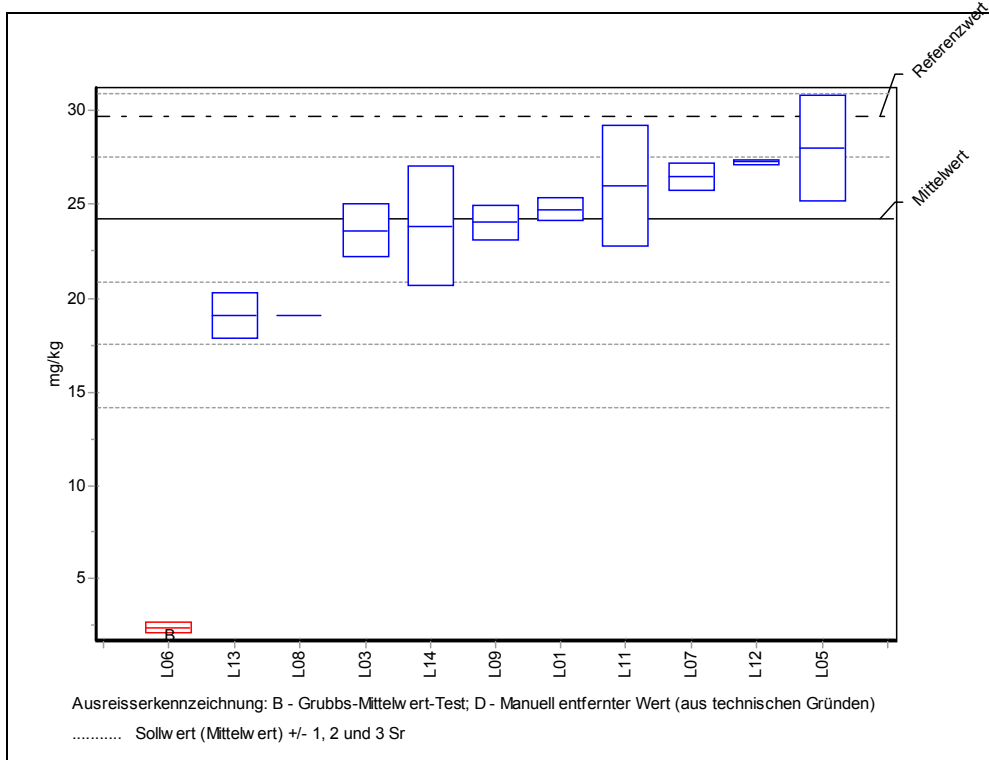
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	19,300	0,141	19,400	19,200	-0,457
L03	22,650	1,344	21,700	23,600	0,371
L05	28,500	0,707	29,000	28,000	1,716
L06	19,600	2,687	21,500	17,700	-0,378
L07	20,000	0,000	20,000	20,000	-0,272
L08	22,450	0,919	21,800	23,100	0,325
L09	18,500	0,283	18,300	18,700	-0,667
L10	23,150	0,636	23,600	22,700	0,486
L11	23,400	0,566	23,800	23,000	0,544
L12	22,775	0,361	23,030	22,520	0,400
L13	12,100	0,990	11,400	12,800	-2,351
L14	20,000	2,546	18,200	21,800	-0,272

Probe: BTX1

Merkmal: MTBE

Referenzwert: 29,716 mg/kg
 Mittelwert: 24,217 mg/kg
 Sollwert: 24,217 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 13,83%
 Rel. Wiederhol-STD: 7,60%

Probe: BB/BTX-Niveau 1-nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Butylmethylether
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



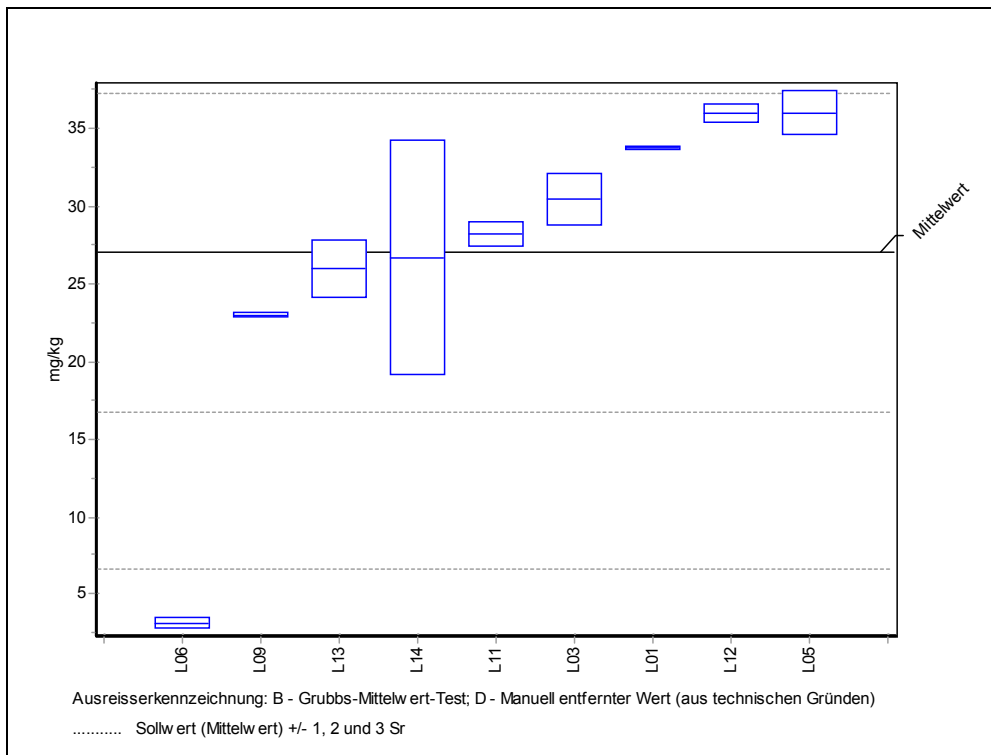
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	24,750	0,636	25,200	24,300	0,150
L03	23,600	1,414	22,600	24,600	-0,191
L05	28,000	2,828	30,000	26,000	1,067
L06	2,360	0,269	2,550	2,170	-6,782 B
L07	26,500	0,707	26,000	27,000	0,644
L08	19,100	0,000	19,100	19,100	-1,588
L09	24,050	0,919	23,400	24,700	-0,052
L11	26,000	3,253	23,700	28,300	0,503
L12	27,270	0,127	27,360	27,180	0,861
L13	19,050	1,202	18,200	19,900	-1,603
L14	23,850	3,182	21,600	26,100	-0,114

Probe: BTX1

Referenzwert: 39,115 mg/kg
 Mittelwert: 27,026 mg/kg
 Sollwert: 27,026 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 37,82%
 Rel. Wiederhol-STD: 9,97%

Merkmal: TAME

Probe: BB/BTX-Niveau 1-nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Amylmethylether
 Anzahl Labore: 9
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



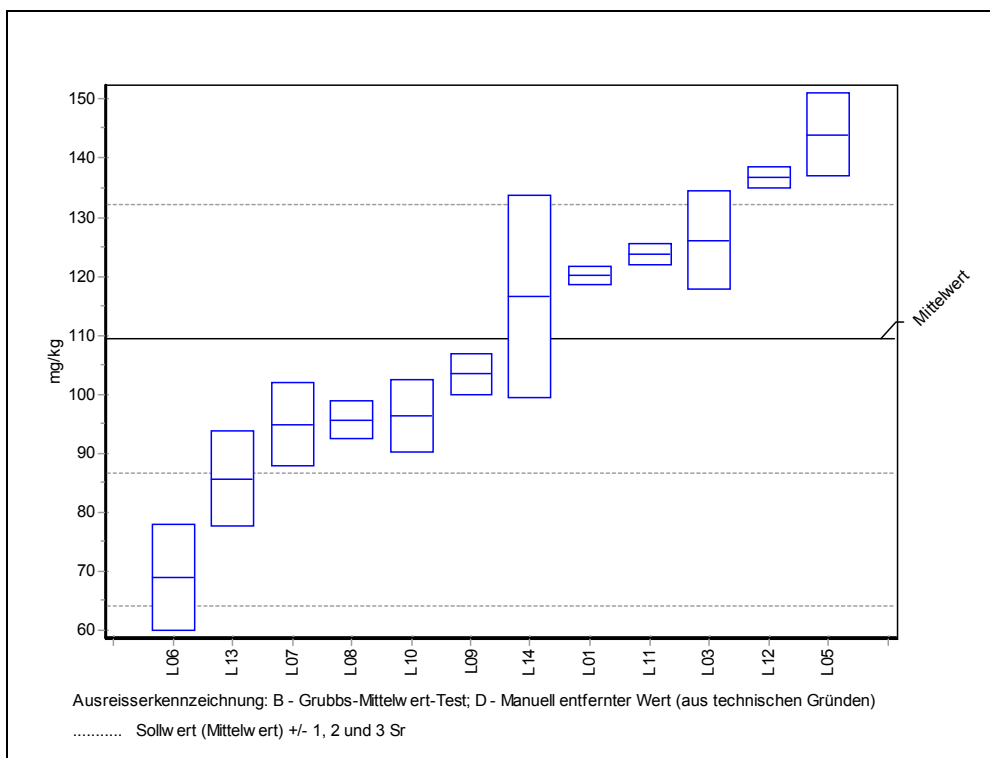
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	33,750	0,071	33,700	33,800	0,540
L03	30,450	1,626	29,300	31,600	0,275
L05	36,000	1,414	37,000	35,000	0,721
L06	3,135	0,318	3,360	2,910	-2,833
L09	23,000	0,141	22,900	23,100	-0,477
L11	28,250	0,778	28,800	27,700	0,098
L12	35,945	0,587	36,360	35,530	0,716
L13	26,000	1,838	24,700	27,300	-0,122
L14	26,700	7,495	21,400	32,000	-0,039

Probe: BTX1

Merkmal: BTXSUMM

Referenzwert: 154,555 mg/kg
 Mittelwert: 109,400 mg/kg
 Sollwert: 109,400 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 20,79%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,84%

Probe: BB/BTX-Niveau 1-nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: BTX-Summe
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



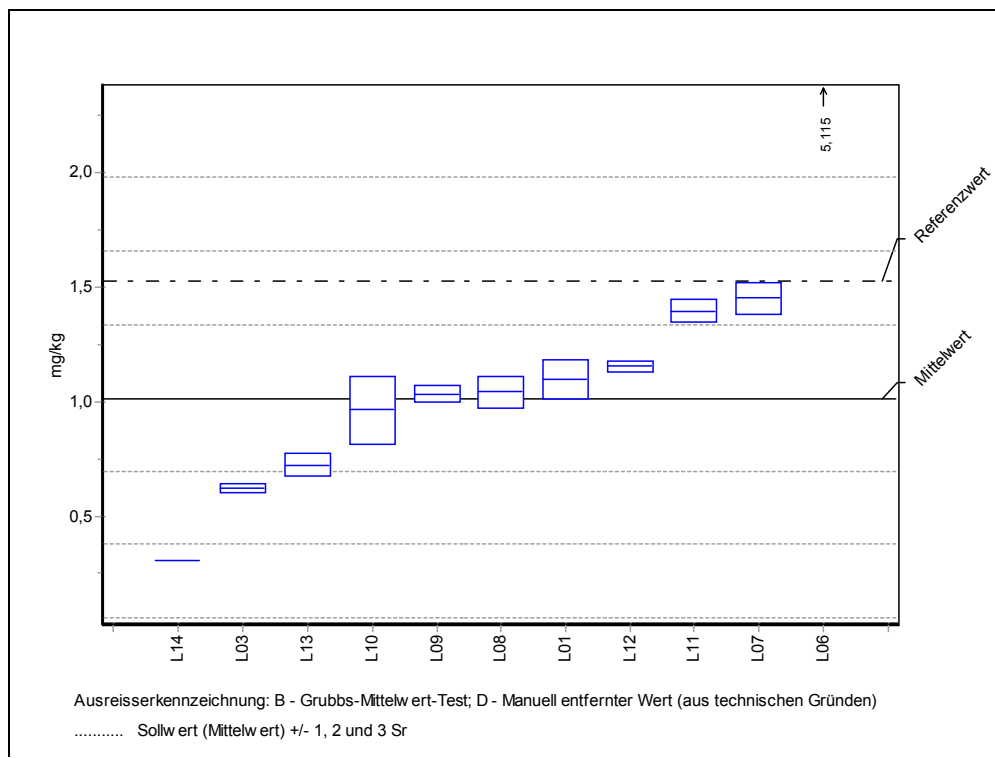
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	120,150	1,485	121,200	119,100	0,429
L03	126,150	8,273	120,300	132,000	0,669
L05	144,000	7,071	149,000	139,000	1,381
L06	69,000	9,051	75,400	62,600	-1,874
L07	95,000	7,071	100,000	90,000	-0,668
L08	95,750	3,182	93,500	98,000	-0,633
L09	103,500	3,536	101,000	106,000	-0,274
L10	96,400	6,081	100,700	92,100	-0,603
L11	123,750	1,768	122,500	125,000	0,573
L12	136,695	1,747	137,930	135,460	1,090
L13	85,850	7,990	80,200	91,500	-1,092
L14	116,550	17,041	104,500	128,600	0,285

Probe: LHKW1

Merkmal: DCM

Referenzwert: 1,523 mg/kg
 Mittelwert: 1,015 mg/kg
 Sollwert: 1,015 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 31,59%
 Rel. Wiederhol-STD: 7,03%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Dichlormethan
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



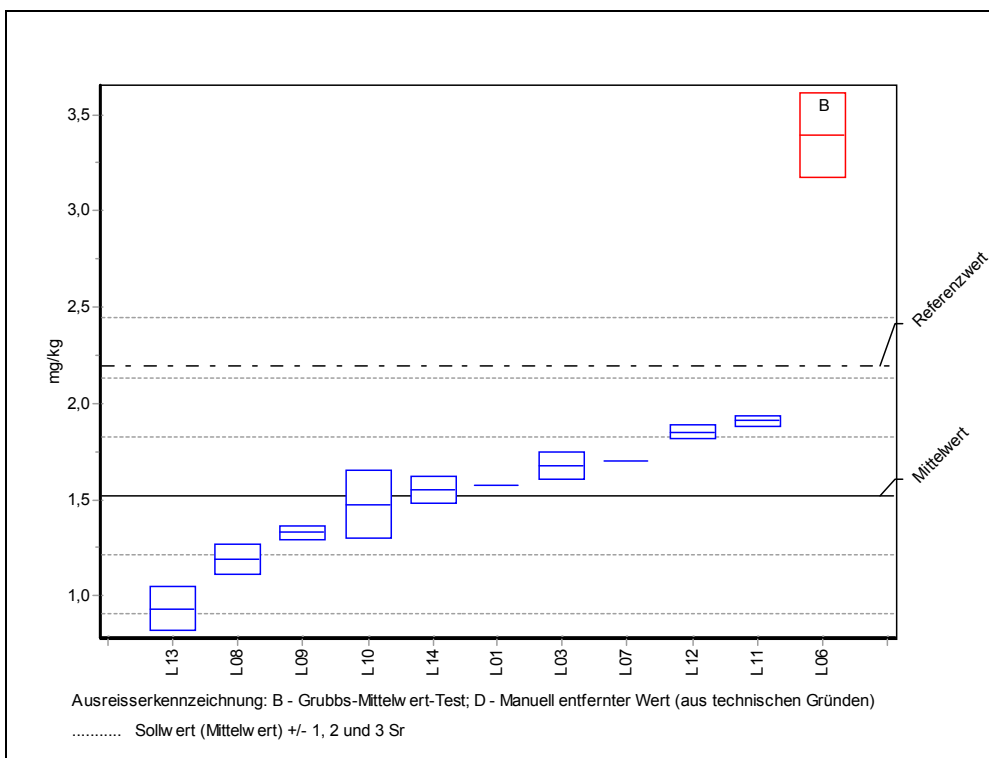
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,100	0,085	1,160	1,040	0,222
L03	0,625	0,021	0,610	0,640	-1,343
L06	5,115	0,219	4,960	5,270	10,724 B
L07	1,450	0,071	1,400	1,500	1,138
L08	1,043	0,067	0,995	1,090	0,072
L09	1,035	0,035	1,010	1,060	0,052
L10	0,965	0,148	0,860	1,070	-0,172
L11	1,395	0,049	1,360	1,430	0,994
L12	1,155	0,021	1,170	1,140	0,366
L13	0,725	0,049	0,690	0,760	-0,999
L14	0,300			0,300	-2,463

Probe: LHKW1

Merkmal: CISDCEE

Referenzwert: 2,193 mg/kg
 Mittelwert: 1,519 mg/kg
 Sollwert: 1,519 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 20,30%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,24%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: cis-Dichlorethen
 Anzahl Labore: 10
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



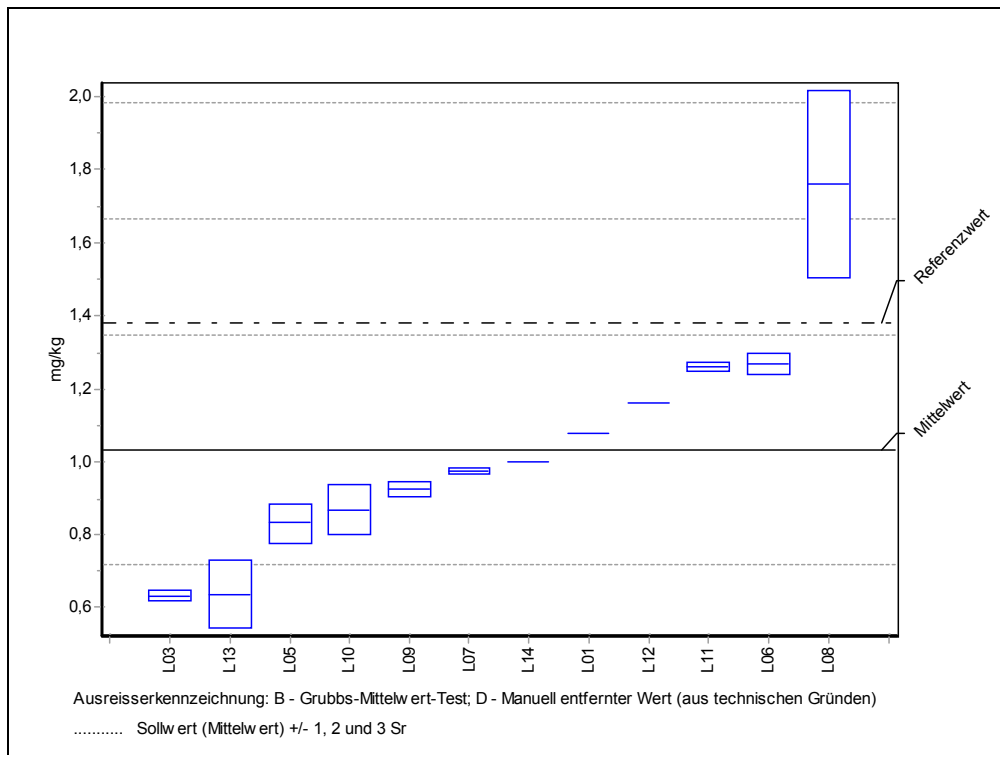
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,580	0,000	1,580	1,580	0,180
L03	1,680	0,071	1,630	1,730	0,475
L06	3,395	0,219	3,240	3,550	5,540 B
L07	1,700	0,000	1,700	1,700	0,535
L08	1,185	0,078	1,130	1,240	-1,141
L09	1,325	0,035	1,300	1,350	-0,663
L10	1,475	0,177	1,600	1,350	-0,150
L11	1,910	0,028	1,890	1,930	1,155
L12	1,855	0,035	1,830	1,880	0,992
L13	0,930	0,113	0,850	1,010	-2,013
L14	1,550	0,071	1,500	1,600	0,092

Probe: LHKW1

Merkmal: TRCM

Referenzwert: 1,379 mg/kg
 Mittelwert: 1,033 mg/kg
 Sollwert: 1,033 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 30,58%
 Rel. Wiederhol-STD: 8,06%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlormethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



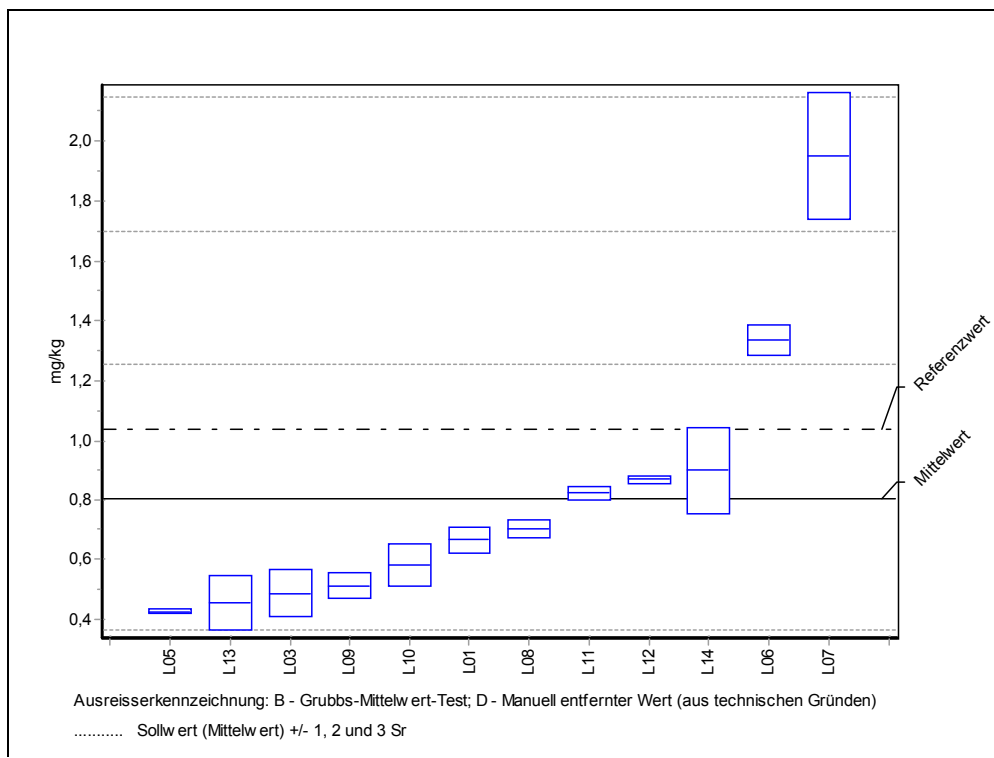
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,080	0,000	1,080	1,080	0,126
L03	0,630	0,014	0,620	0,640	-1,395
L05	0,830	0,057	0,870	0,790	-0,703
L06	1,270	0,028	1,250	1,290	0,633
L07	0,975	0,007	0,980	0,970	-0,201
L08	1,760	0,255	1,940	1,580	1,942
L09	0,925	0,021	0,910	0,940	-0,374
L10	0,870	0,071	0,820	0,920	-0,564
L11	1,260	0,014	1,250	1,270	0,607
L12	1,160	0,000	1,160	1,160	0,339
L13	0,635	0,092	0,570	0,700	-1,378
L14	1,000	0,000	1,000	1,000	-0,114

Probe: LHKW1

Merkmal: TRCE

Referenzwert: 1,038 mg/kg
 Mittelwert: 0,809 mg/kg
 Sollwert: 0,809 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 55,12%
 Rel. Wiederhol-STD: 10,85%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



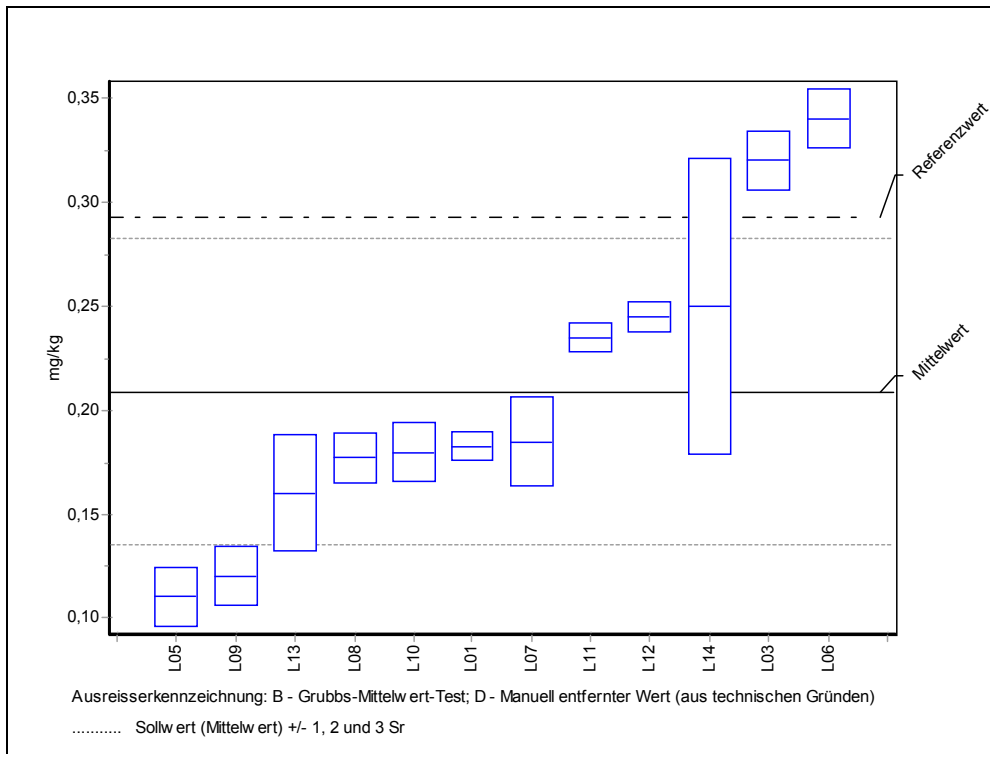
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,665	0,042	0,695	0,635	-0,542
L03	0,485	0,078	0,430	0,540	-1,222
L05	0,425	0,007	0,420	0,430	-1,448
L06	1,335	0,049	1,300	1,370	0,964
L07	1,950	0,212	1,800	2,100	2,091
L08	0,702	0,034	0,678	0,726	-0,402
L09	0,510	0,042	0,480	0,540	-1,127
L10	0,580	0,071	0,530	0,630	-0,863
L11	0,825	0,021	0,840	0,810	0,030
L12	0,870	0,014	0,880	0,860	0,113
L13	0,455	0,092	0,390	0,520	-1,335
L14	0,900	0,141	1,000	0,800	0,168

Probe: LHKW1

Merkmal: TECM

Referenzwert: 0,293 mg/kg
 Mittelwert: 0,209 mg/kg
 Sollwert: 0,209 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 35,31%
 Rel. Wiederhol-STD: 12,01%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlormethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



Ausreisserkennzeichnung: B - Grubbs-Mittelwert-Test; D - Manuell entfernter Wert (aus technischen Gründen)
 Sollwert (Mittelwert) +/- 1, 2 und 3 Sr

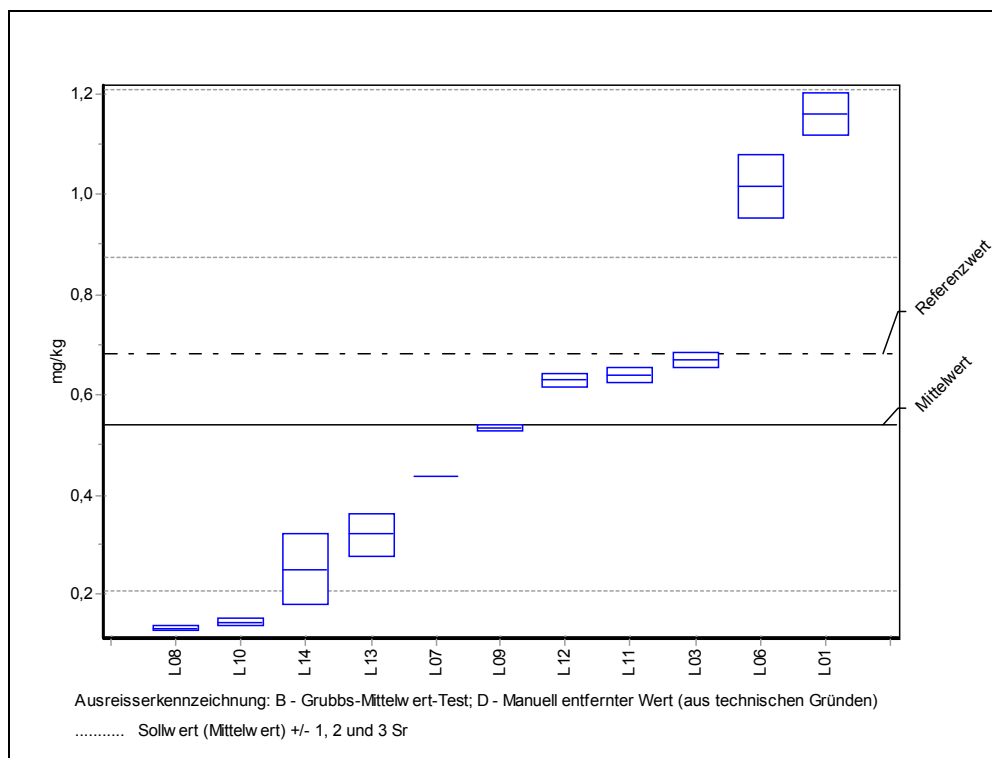
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,183	0,007	0,188	0,178	-0,406
L03	0,320	0,014	0,310	0,330	1,245
L05	0,110	0,014	0,100	0,120	-1,555
L06	0,340	0,014	0,330	0,350	1,469
L07	0,185	0,021	0,170	0,200	-0,374
L08	0,178	0,012	0,169	0,186	-0,493
L09	0,120	0,014	0,110	0,130	-1,398
L10	0,180	0,014	0,170	0,190	-0,453
L11	0,235	0,007	0,240	0,230	0,293
L12	0,245	0,007	0,250	0,240	0,405
L13	0,160	0,028	0,140	0,180	-0,768
L14	0,250	0,071	0,300	0,200	0,461

Probe: LHKW1

Merkmal: DCE

Referenzwert: 0,681 mg/kg
 Mittelwert: 0,540 mg/kg
 Sollwert: 0,540 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 61,87%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,46%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Dichlorethan
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



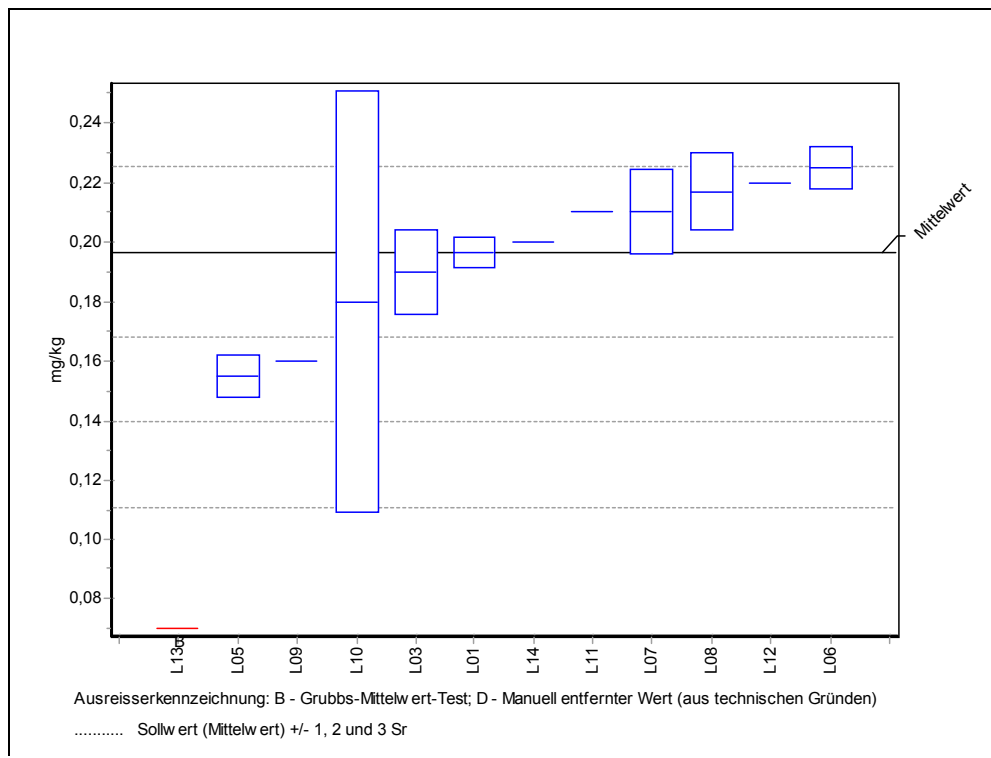
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,160	0,042	1,190	1,130	1,517
L03	0,670	0,014	0,660	0,680	0,318
L06	1,015	0,064	1,060	0,970	1,162
L07	0,440	0,000	0,440	0,440	-0,562
L08	0,133	0,004	0,136	0,130	-2,292
L09	0,535	0,007	0,530	0,540	-0,027
L10	0,145	0,007	0,140	0,150	-2,225
L11	0,640	0,014	0,630	0,650	0,245
L12	0,630	0,014	0,620	0,640	0,221
L13	0,320	0,042	0,290	0,350	-1,239
L14	0,250	0,071	0,200	0,300	-1,633

Probe: LHKW1

Merkmal: TRCEE

Referenzwert: 0,270 mg/kg
 Mittelwert: 0,197 mg/kg
 Sollwert: 0,197 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 14,48%
 Rel. Wiederhol-STD: 11,56%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethen
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



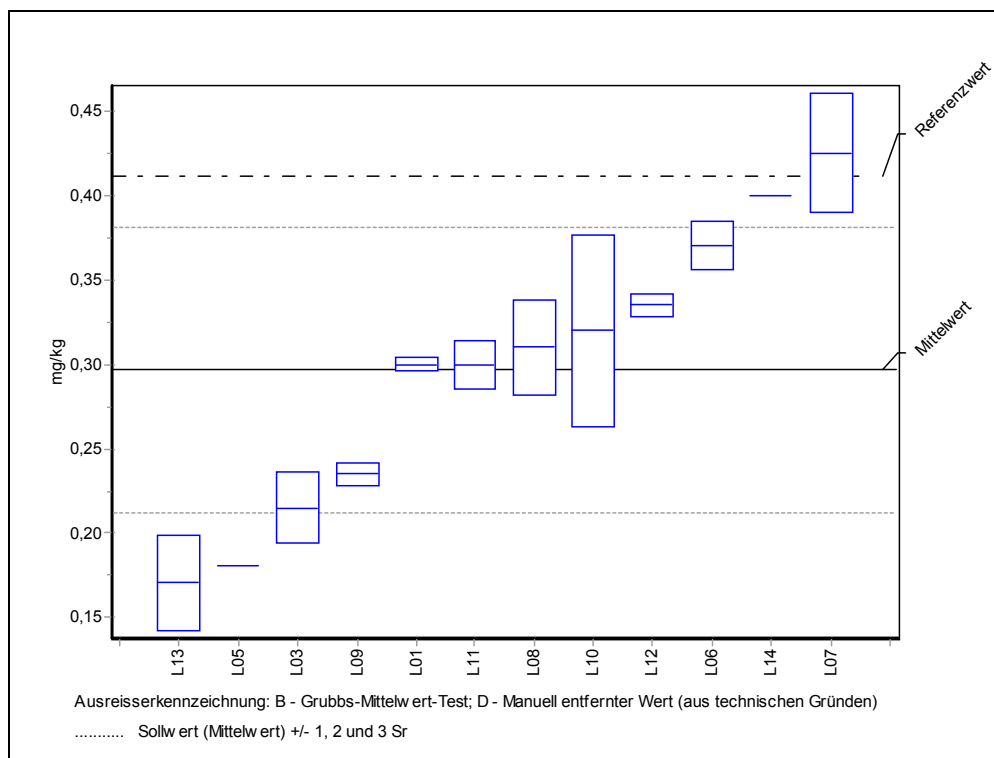
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,197	0,005	0,200	0,193	-0,007
L03	0,190	0,014	0,180	0,200	-0,244
L05	0,155	0,007	0,160	0,150	-1,523
L06	0,225	0,007	0,220	0,230	0,936
L07	0,210	0,014	0,200	0,220	0,440
L08	0,217	0,013	0,208	0,226	0,672
L09	0,160	0,000	0,160	0,160	-1,340
L10	0,180	0,071	0,130	0,230	-0,610
L11	0,210	0,000	0,210	0,210	0,440
L12	0,220	0,000	0,220	0,220	0,771
L13	0,070		0,070	0,070	-4,629 B
L14	0,200	0,000	0,200	0,200	0,110

Probe: LHKW1

Merkmal: TECEE

Referenzwert: 0,411 mg/kg
 Mittelwert: 0,297 mg/kg
 Sollwert: 0,297 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 28,40%
 Rel. Wiederhol-STD: 8,15%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlorethen
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



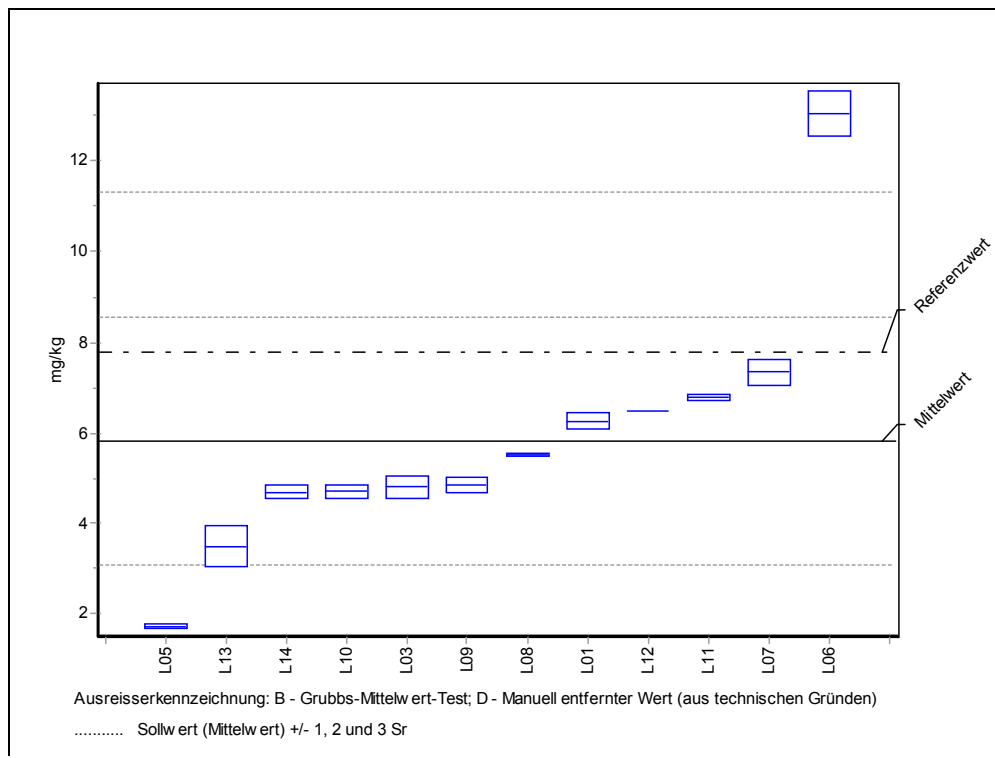
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	0,300	0,004	0,303	0,297	0,034
L03	0,215	0,021	0,200	0,230	-1,044
L05	0,180	0,000	0,180	0,180	-1,492
L06	0,370	0,014	0,360	0,380	0,746
L07	0,425	0,035	0,450	0,400	1,305
L08	0,310	0,028	0,290	0,330	0,136
L09	0,235	0,007	0,230	0,240	-0,789
L10	0,320	0,057	0,360	0,280	0,237
L11	0,300	0,014	0,310	0,290	0,034
L12	0,335	0,007	0,340	0,330	0,390
L13	0,170	0,028	0,150	0,190	-1,620
L14	0,400	0,000	0,400	0,400	1,051

Probe: LHKW1

Merkmal: LHKWSUMM

Referenzwert: 7,788 mg/kg
 Mittelwert: 5,805 mg/kg
 Sollwert: 5,805 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 47,46%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,15%

Probe: BL/LHKW-Niveau1- nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: LHKW- Summe
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



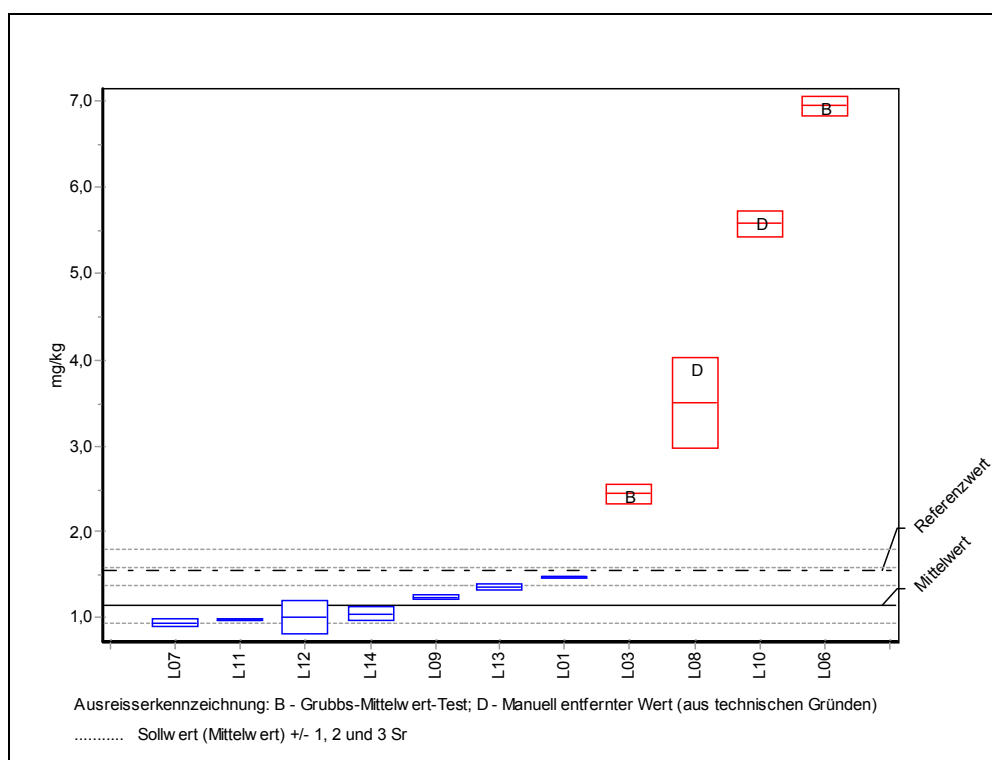
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	6,265	0,186	6,396	6,133	0,136
L03	4,815	0,247	4,640	4,990	-0,525
L05	1,700	0,042	1,730	1,670	-2,178
L06	13,050	0,495	12,700	13,400	2,146
L07	7,335	0,276	7,140	7,530	0,453
L08	5,527	0,027	5,546	5,508	-0,147
L09	4,845	0,163	4,730	4,960	-0,509
L10	4,715	0,148	4,610	4,820	-0,578
L11	6,775	0,064	6,730	6,820	0,287
L12	6,470	0,000	6,470	6,470	0,197
L13	3,460	0,453	3,140	3,780	-1,244
L14	4,700	0,141	4,600	4,800	-0,586

Probe: BTX2M

Merkmal: BENZOL

Referenzwert: 1,550 mg/kg
 Mittelwert: 1,149 mg/kg
 Sollwert: 1,149 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 18,75%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,96%

Probe: CB/BTX-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Benzol
 Anzahl Labore: 7
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



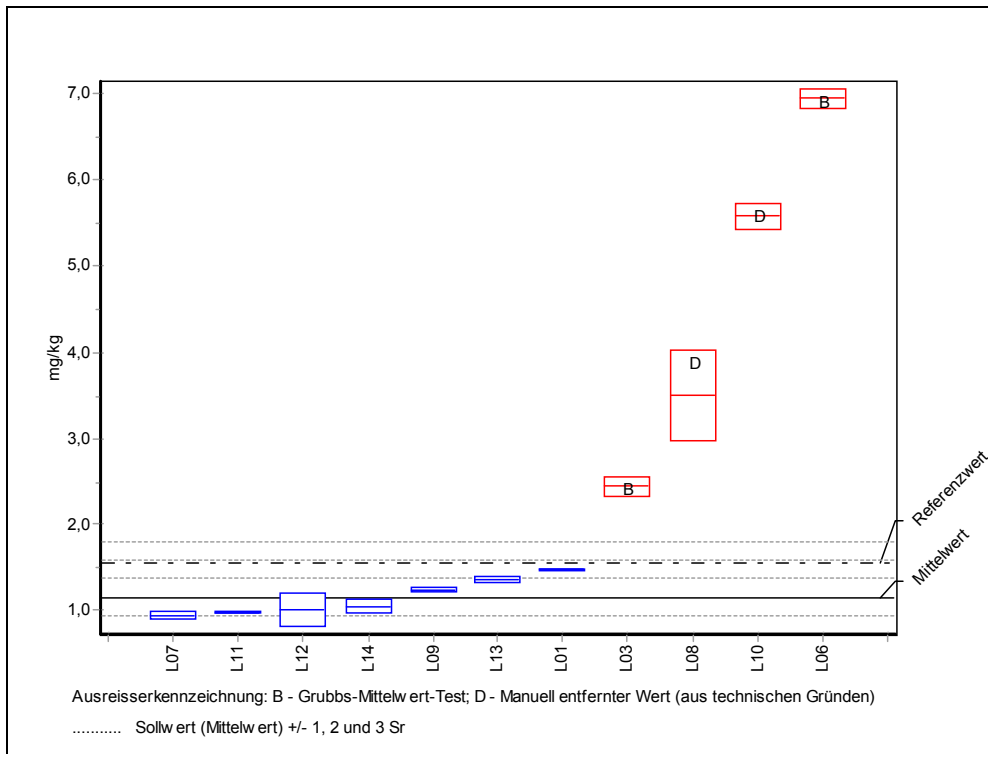
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,475	0,007	1,470	1,480	1,390
L03	2,450	0,113	2,370	2,530	5,550 B
L06	6,940	0,113	7,020	6,860	24,710 B
L07	0,945	0,035	0,970	0,920	-0,996
L08	3,510	0,523	3,140	3,880	10,074 D
L09	1,240	0,028	1,260	1,220	0,387
L10	5,585	0,148	5,690	5,480	18,928 D
L11	0,975	0,007	0,980	0,970	-0,850
L12	1,005	0,191	0,870	1,140	-0,703
L13	1,355	0,035	1,380	1,330	0,878
L14	1,050	0,071	1,000	1,100	-0,484

Probe: BTX2M

Merkmal: BENZOL

Referenzwert: 1,550 mg/kg
 Mittelwert: 1,149 mg/kg
 Sollwert: 1,149 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 18,75%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,96%

Probe: CB/BTX-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Benzol
 Anzahl Labore: 7
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



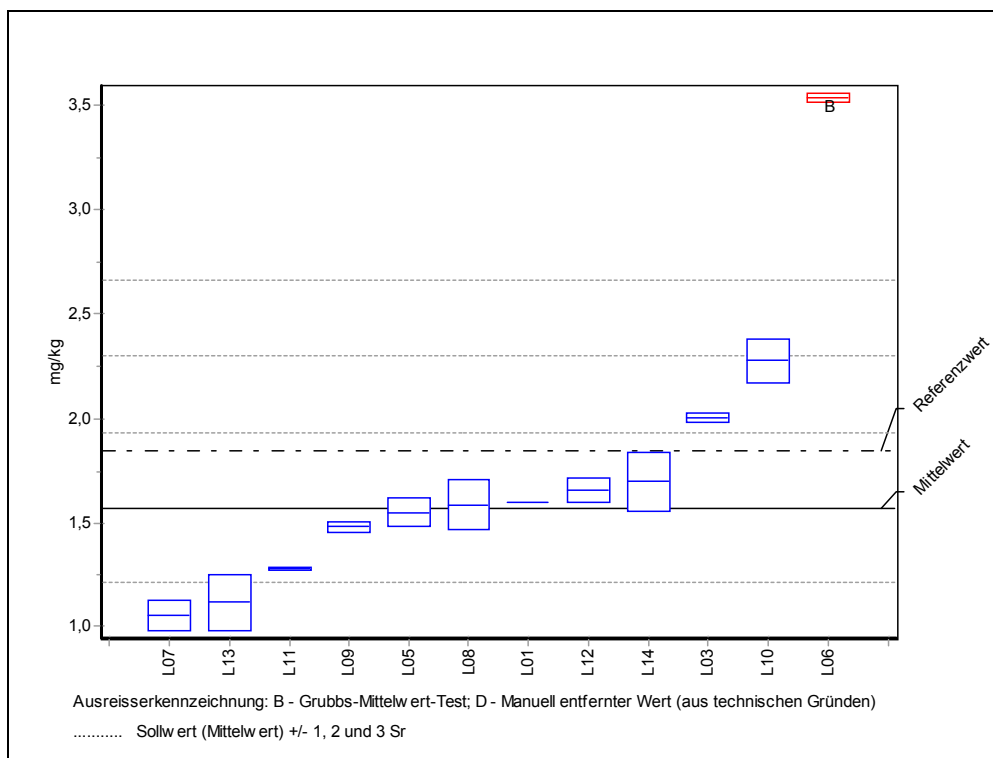
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,475	0,007	1,470	1,480	1,390
L03	2,450	0,113	2,370	2,530	5,550 B
L06	6,940	0,113	7,020	6,860	24,710 B
L07	0,945	0,035	0,970	0,920	-0,996
L08	3,510	0,523	3,140	3,880	10,074 D
L09	1,240	0,028	1,260	1,220	0,387
L10	5,585	0,148	5,690	5,480	18,928 D
L11	0,975	0,007	0,980	0,970	-0,850
L12	1,005	0,191	0,870	1,140	-0,703
L13	1,355	0,035	1,380	1,330	0,878
L14	1,050	0,071	1,000	1,100	-0,484

Probe: BTX2M

Referenzwert: 1,847 mg/kg
 Mittelwert: 1,572 mg/kg
 Sollwert: 1,572 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 23,12%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,36%

Merkmal: EBENZOL

Probe: CB/BTX-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



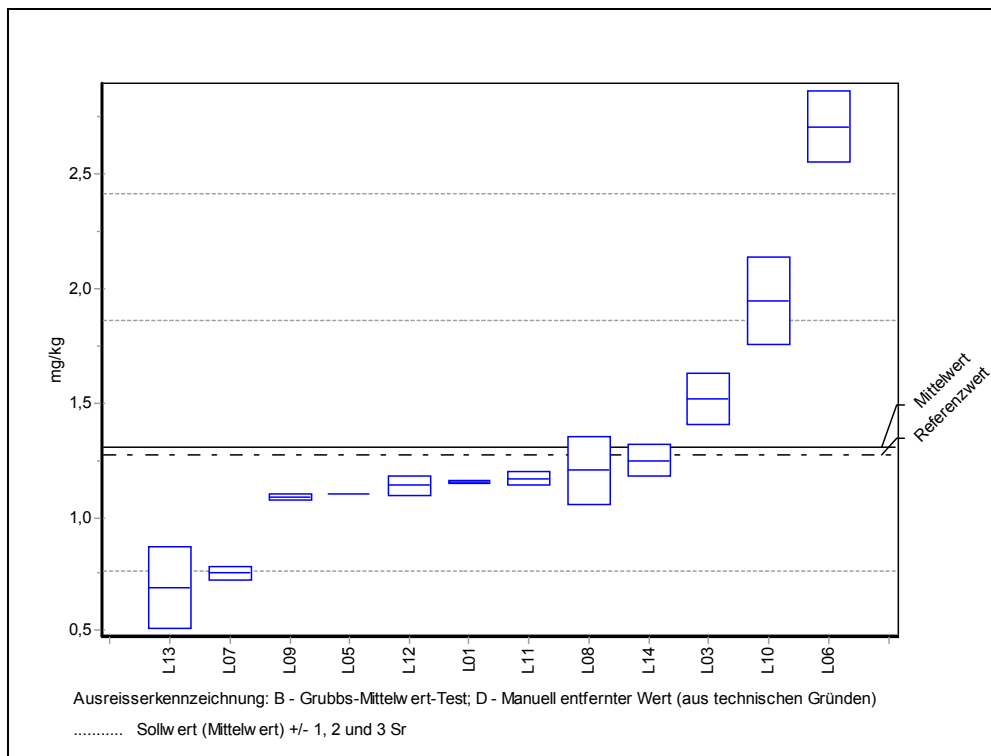
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,600	0,000	1,600	1,600	0,068
L03	2,005	0,021	2,020	1,990	1,063
L05	1,550	0,071	1,500	1,600	-0,065
L06	3,535	0,021	3,520	3,550	4,822 B
L07	1,050	0,071	1,100	1,000	-1,523
L08	1,585	0,120	1,500	1,670	0,031
L09	1,480	0,028	1,460	1,500	-0,269
L10	2,275	0,106	2,350	2,200	1,726
L11	1,275	0,007	1,270	1,280	-0,867
L12	1,660	0,057	1,620	1,700	0,216
L13	1,115	0,134	1,210	1,020	-1,333
L14	1,700	0,141	1,600	1,800	0,314

Probe: BTX2M

Merkmal: OXYLOL

Referenzwert: 1,275 mg/kg
 Mittelwert: 1,310 mg/kg
 Sollwert: 1,310 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 42,15%
 Rel. Wiederhol-STD: 8,11%

Probe: CB/BTX-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



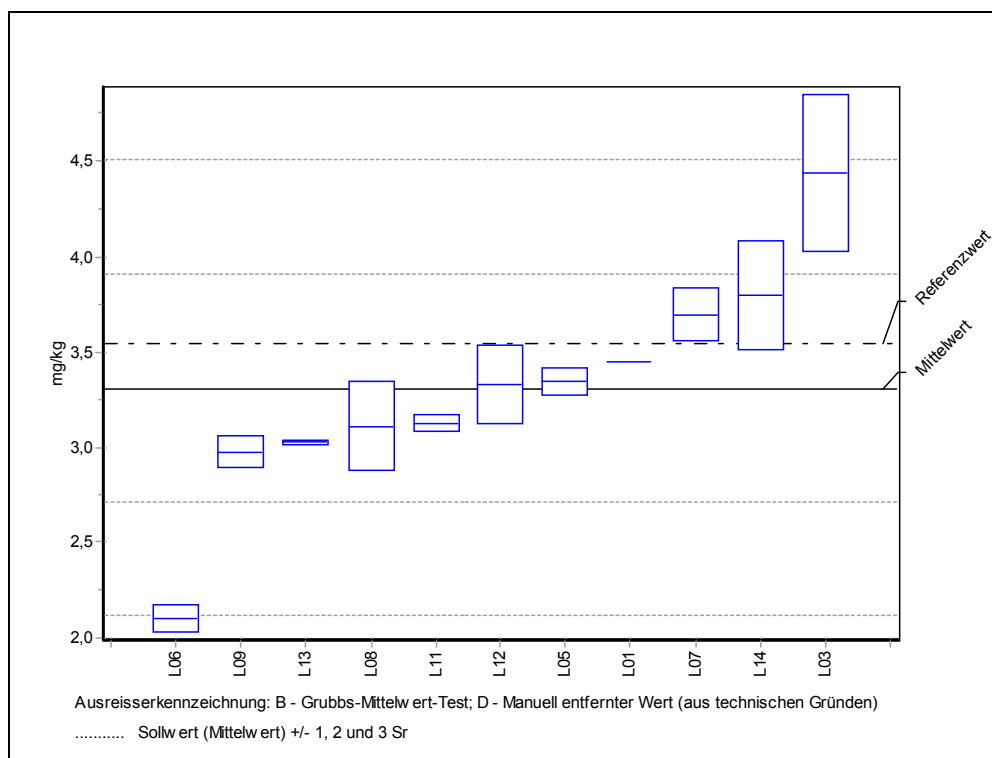
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,155	0,007	1,150	1,160	-0,370
L03	1,520	0,113	1,440	1,600	0,311
L05	1,100	0,000	1,100	1,100	-0,501
L06	2,710	0,156	2,820	2,600	2,072
L07	0,750	0,028	0,770	0,730	-1,336
L08	1,205	0,148	1,100	1,310	-0,251
L09	1,090	0,014	1,080	1,100	-0,525
L10	1,945	0,191	2,080	1,810	0,940
L11	1,170	0,028	1,190	1,150	-0,334
L12	1,140	0,042	1,170	1,110	-0,406
L13	0,685	0,177	0,810	0,560	-1,491
L14	1,250	0,071	1,200	1,300	-0,143

Probe: BTX2M

Merkmal: MTBE

Referenzwert: 3,547 mg/kg
 Mittelwert: 3,312 mg/kg
 Sollwert: 3,312 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 18,08%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,64%

Probe: CB/BTX-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Butylmethylether
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



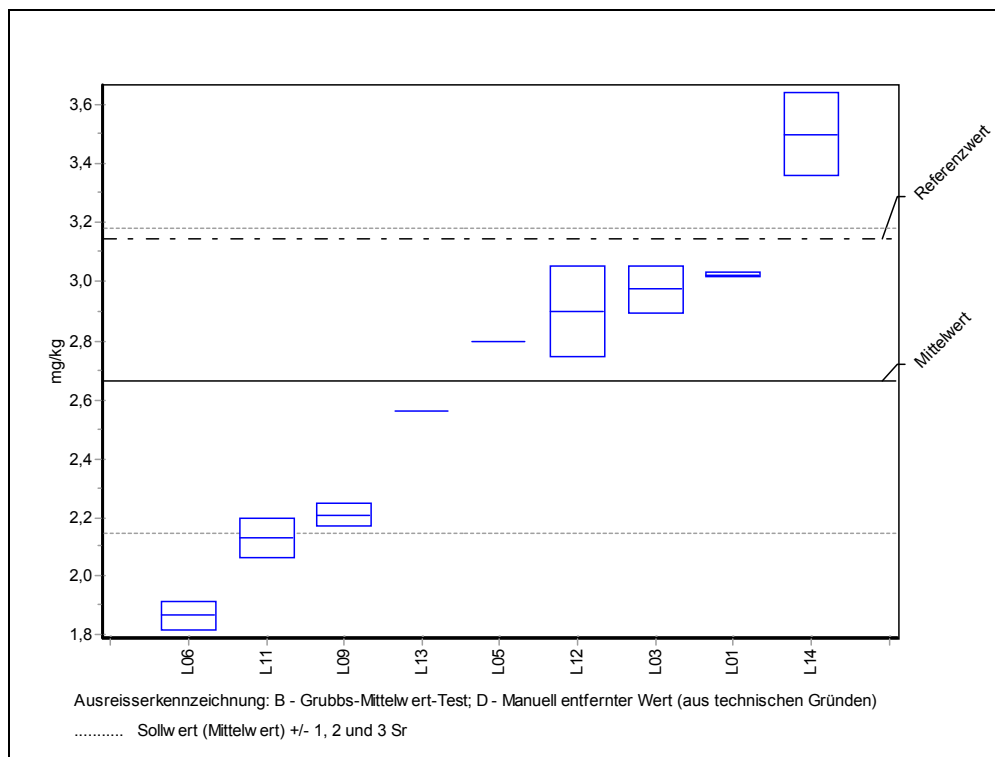
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	3,450	0,000	3,450	3,450	0,213
L03	4,440	0,410	4,730	4,150	1,739
L05	3,350	0,071	3,300	3,400	0,059
L06	2,100	0,071	2,050	2,150	-2,123
L07	3,700	0,141	3,800	3,600	0,598
L08	3,115	0,233	2,950	3,280	-0,345
L09	2,980	0,085	3,040	2,920	-0,581
L11	3,130	0,042	3,160	3,100	-0,318
L12	3,335	0,205	3,480	3,190	0,036
L13	3,030	0,014	3,040	3,020	-0,494
L14	3,800	0,283	4,000	3,600	0,753

Probe: BTX2M

Merkmal: TAME

Referenzwert: 3,146 mg/kg
 Mittelwert: 2,663 mg/kg
 Sollwert: 2,663 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 19,55%
 Rel. Wiederhol-STD: 3,05%

Probe: CB/BTX-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Amylmethylether
 Anzahl Labore: 9
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



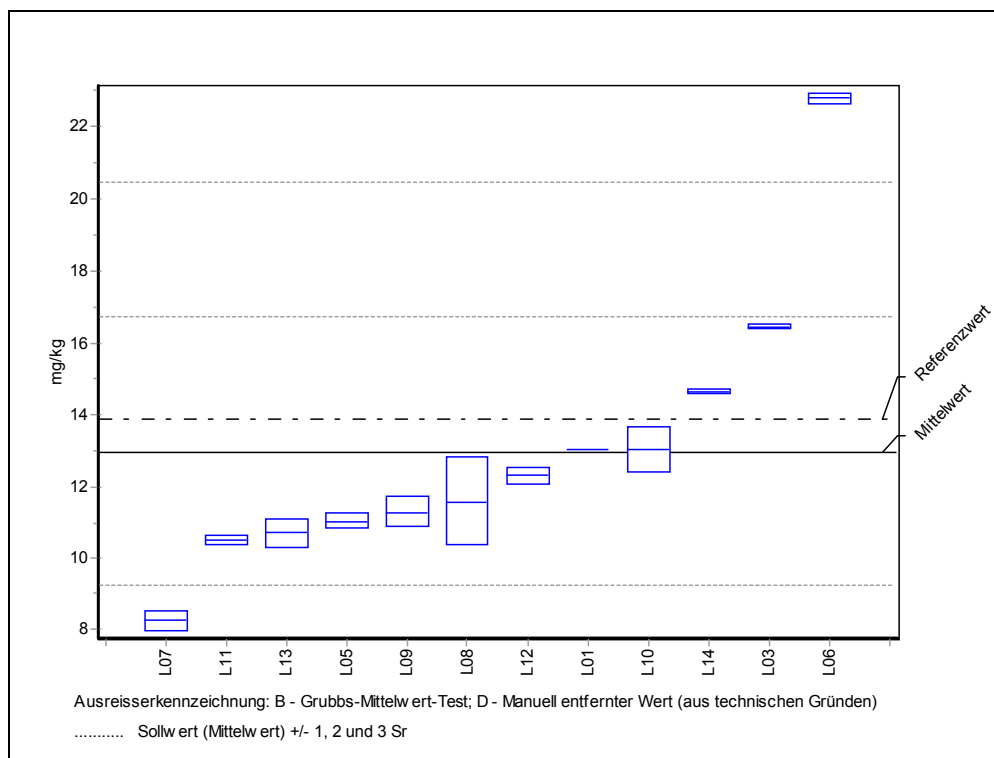
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	3,025	0,007	3,030	3,020	0,637
L03	2,975	0,078	2,920	3,030	0,549
L05	2,800	0,000	2,800	2,800	0,241
L06	1,865	0,049	1,830	1,900	-1,613
L09	2,210	0,042	2,240	2,180	-0,915
L11	2,130	0,071	2,180	2,080	-1,077
L12	2,900	0,156	3,010	2,790	0,417
L13	2,560	0,000	2,560	2,560	-0,208
L14	3,500	0,141	3,600	3,400	1,472

Probe: BTX2M

Merkmal: BTXSUMM

Referenzwert: 13,868 mg/kg
 Mittelwert: 12,973 mg/kg
 Sollwert: 12,973 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 28,96%
 Rel. Wiederhol-STD: 3,52%

Probe: CB/BTX-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: BTX-Summe
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



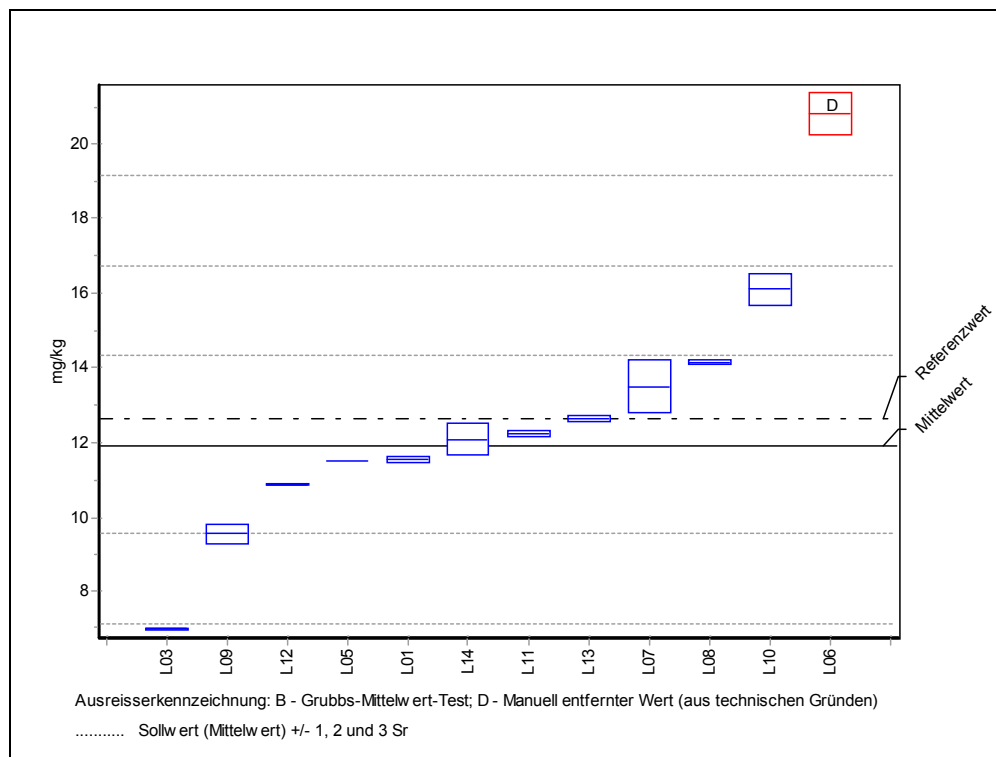
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	13,040	0,014	13,030	13,050	0,015
L03	16,450	0,071	16,500	16,400	0,790
L05	11,050	0,212	10,900	11,200	-0,553
L06	22,800	0,141	22,900	22,700	2,232
L07	8,245	0,276	8,440	8,050	-1,360
L08	11,595	1,237	10,720	12,470	-0,396
L09	11,300	0,424	11,600	11,000	-0,481
L10	13,050	0,636	13,500	12,600	0,018
L11	10,480	0,113	10,560	10,400	-0,717
L12	12,310	0,212	12,460	12,160	-0,191
L13	10,700	0,424	11,000	10,400	-0,654
L14	14,650	0,071	14,700	14,600	0,381

Probe: LHKW2M

Merkmal: DCM

Referenzwert: 12,665 mg/kg
 Mittelwert: 11,926 mg/kg
 Sollwert: 11,926 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 20,13%
 Rel. Wiederhol-STD: 2,48%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Dichlormethan
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



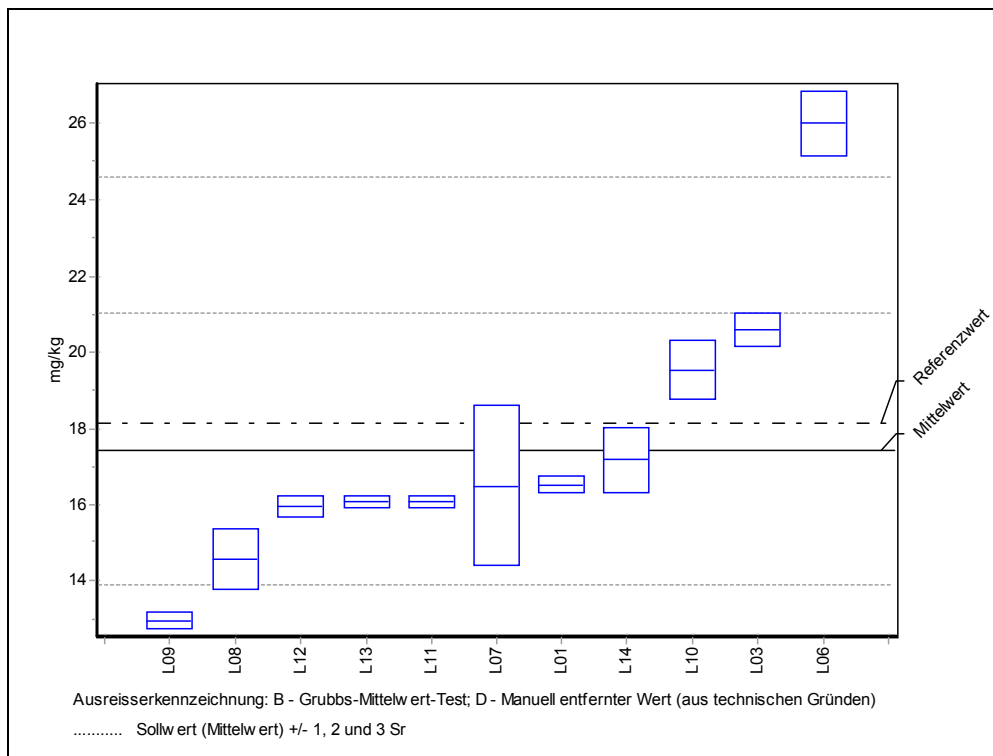
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	11,550	0,071	11,500	11,600	-0,165
L03	6,975	0,021	6,990	6,960	-2,173
L05	11,500	0,000	11,500	11,500	-0,187
L06	20,800	0,566	21,200	20,400	3,370 D
L07	13,500	0,707	14,000	13,000	0,598
L08	14,150	0,071	14,100	14,200	0,845
L09	9,525	0,290	9,320	9,730	-1,054
L10	16,100	0,424	16,400	15,800	1,585
L11	12,250	0,071	12,200	12,300	0,123
L12	10,885	0,007	10,880	10,890	-0,457
L13	12,650	0,071	12,700	12,600	0,275
L14	12,100	0,424	12,400	11,800	0,066

Probe: LHKW2M

Merkmal: CISDCEE

Referenzwert: 18,145 mg/kg
 Mittelwert: 17,460 mg/kg
 Sollwert: 17,460 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 20,42%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,74%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: cis-Dichlorethen
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



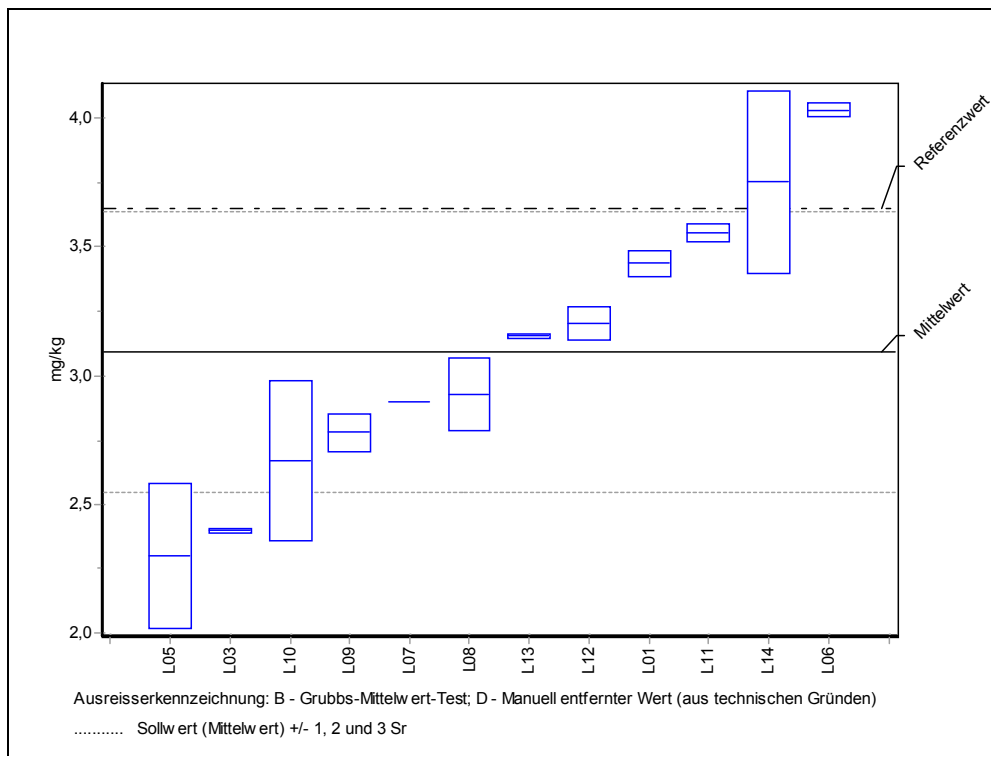
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	16,550	0,212	16,400	16,700	-0,269
L03	20,600	0,424	20,300	20,900	0,801
L06	26,000	0,849	25,400	26,600	2,179
L07	16,500	2,121	15,000	18,000	-0,284
L08	14,550	0,778	14,000	15,100	-0,860
L09	12,950	0,212	12,800	13,100	-1,333
L10	19,550	0,778	19,000	20,100	0,533
L11	16,100	0,141	16,000	16,200	-0,402
L12	15,965	0,276	16,160	15,770	-0,442
L13	16,100	0,141	16,200	16,000	-0,402
L14	17,200	0,849	16,600	17,800	-0,077

Probe: LHKW2M

Merkmal: TRCM

Referenzwert: 3,650 mg/kg
 Mittelwert: 3,092 mg/kg
 Sollwert: 3,092 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 17,62%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,41%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlormethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



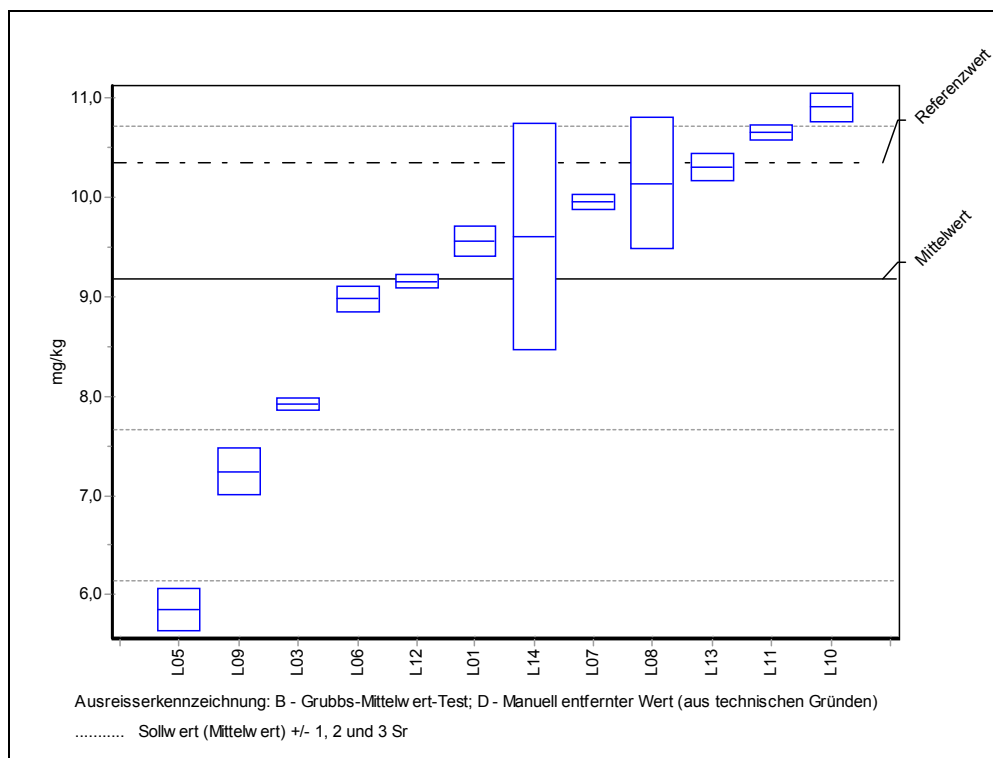
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	3,435	0,049	3,400	3,470	0,583
L03	2,395	0,007	2,400	2,390	-1,341
L05	2,300	0,283	2,500	2,100	-1,523
L06	4,030	0,028	4,050	4,010	1,593
L07	2,900	0,000	2,900	2,900	-0,369
L08	2,930	0,141	2,830	3,030	-0,312
L09	2,780	0,071	2,730	2,830	-0,600
L10	2,670	0,311	2,450	2,890	-0,812
L11	3,555	0,035	3,530	3,580	0,786
L12	3,205	0,064	3,160	3,250	0,192
L13	3,155	0,007	3,160	3,150	0,107
L14	3,750	0,354	3,500	4,000	1,118

Probe: LHKW2M

Merkmal: TRCE

Referenzwert: 10,341 mg/kg
 Mittelwert: 9,187 mg/kg
 Sollwert: 9,187 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 16,58%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,34%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



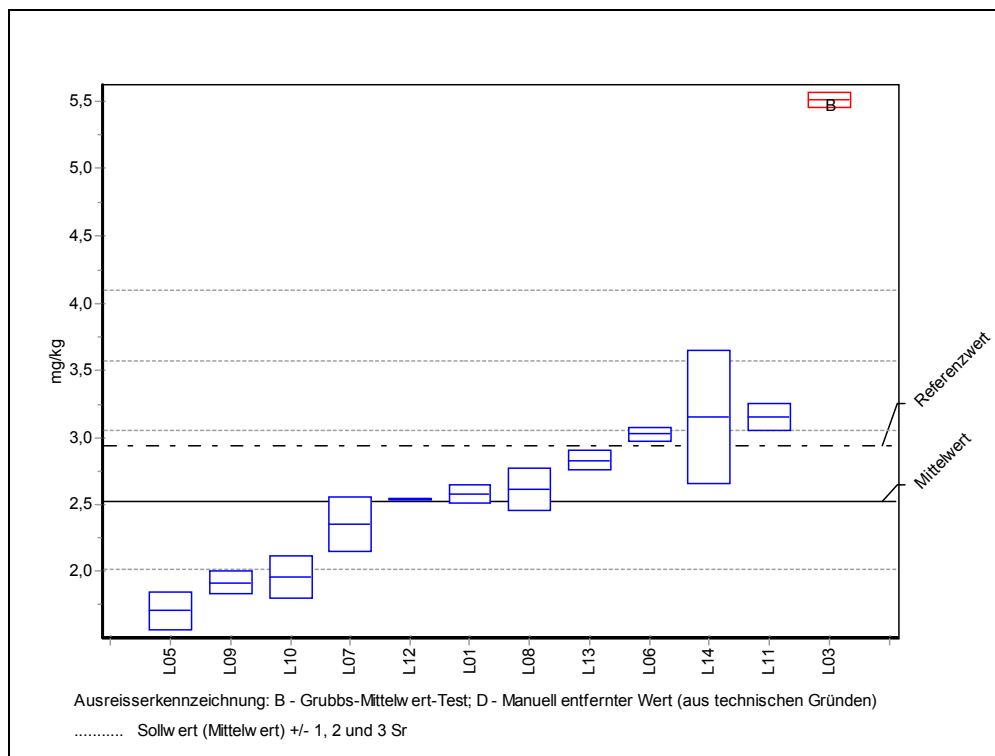
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	9,555	0,148	9,450	9,660	0,225
L03	7,925	0,064	7,970	7,880	-0,867
L05	5,850	0,212	5,700	6,000	-2,291
L06	8,980	0,127	9,070	8,890	-0,142
L07	9,950	0,071	9,900	10,000	0,467
L08	10,135	0,658	9,670	10,600	0,580
L09	7,245	0,233	7,080	7,410	-1,333
L10	10,900	0,141	11,000	10,800	1,047
L11	10,650	0,071	10,600	10,700	0,895
L12	9,155	0,064	9,110	9,200	-0,022
L13	10,300	0,141	10,400	10,200	0,681
L14	9,600	1,131	8,800	10,400	0,252

Probe: LHKW2M

Merkmal: TECM

Referenzwert: 2,935 mg/kg
 Mittelwert: 2,527 mg/kg
 Sollwert: 2,527 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 20,68%
 Rel. Wiederhol-STD: 7,43%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlormethan
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



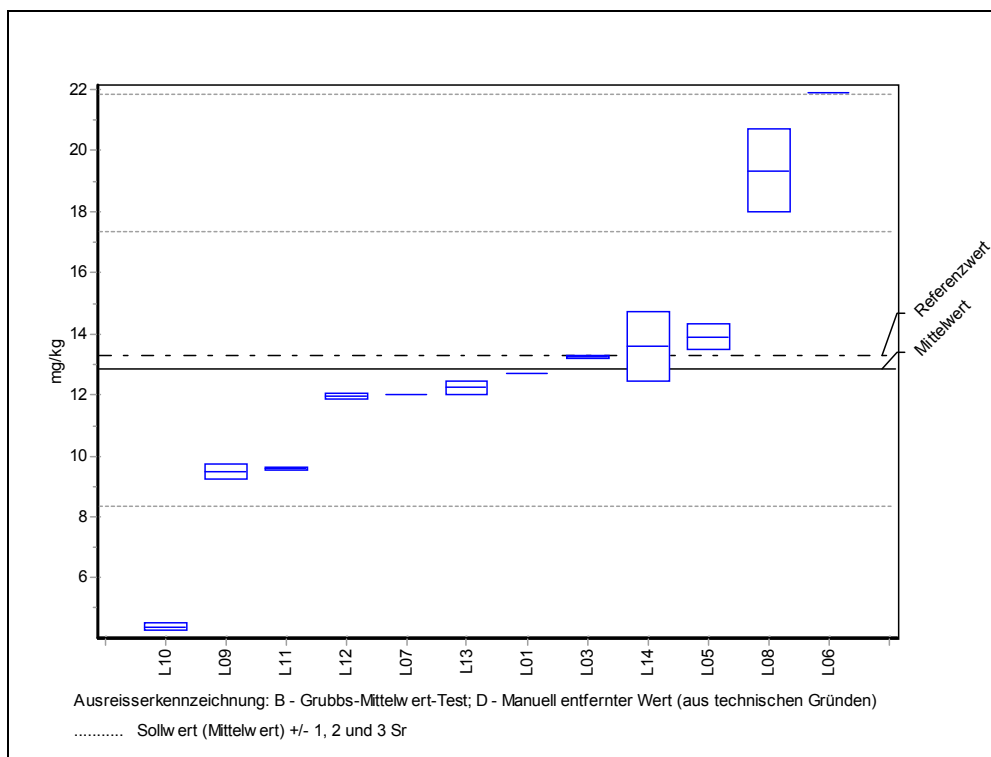
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	2,580	0,071	2,530	2,630	0,092
L03	5,510	0,057	5,470	5,550	5,184 B
L05	1,700	0,141	1,600	1,800	-1,669
L06	3,025	0,049	3,060	2,990	0,865
L07	2,350	0,212	2,200	2,500	-0,358
L08	2,610	0,156	2,500	2,720	0,144
L09	1,910	0,085	1,850	1,970	-1,246
L10	1,950	0,156	1,840	2,060	-1,165
L11	3,150	0,099	3,080	3,220	1,082
L12	2,545	0,007	2,540	2,550	0,031
L13	2,830	0,071	2,880	2,780	0,526
L14	3,150	0,495	2,800	3,500	1,082

Probe: LHKW2M

Merkmal: DCE

Referenzwert: 13,308 mg/kg
 Mittelwert: 12,864 mg/kg
 Sollwert: 12,864 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 35,02%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,15%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschlachtet
 Parameter: Dichlorethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



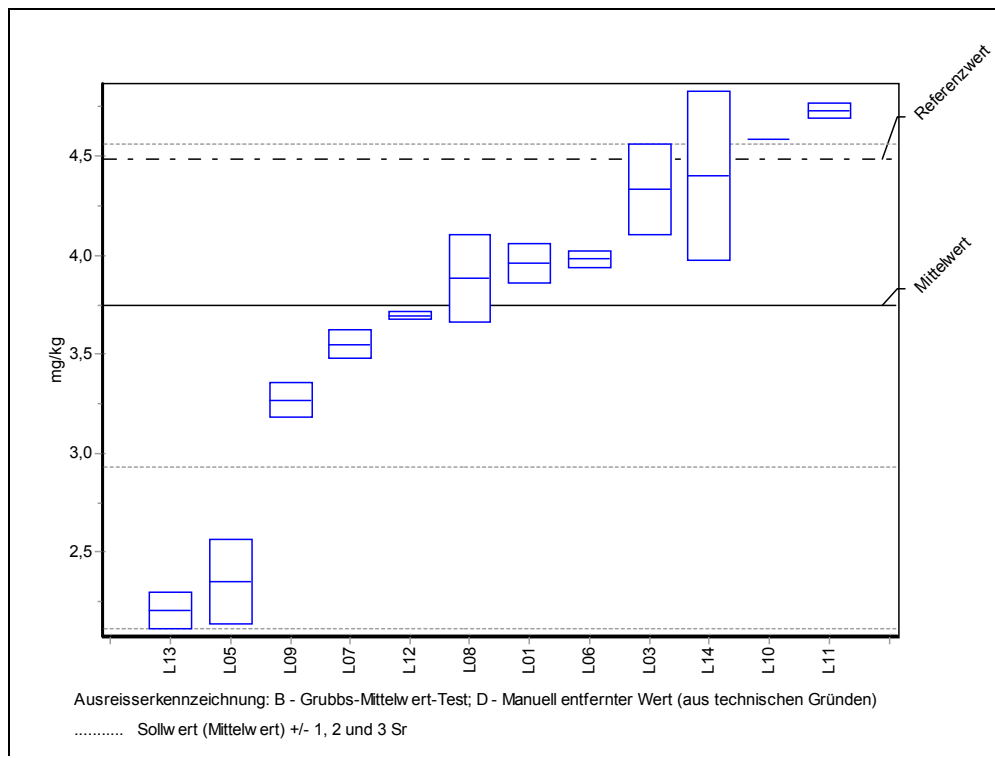
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	12,700	0,000	12,700	12,700	-0,042
L03	13,250	0,071	13,300	13,200	0,071
L05	13,900	0,424	13,600	14,200	0,190
L06	21,900	0,000	21,900	21,900	1,657
L07	12,000	0,000	12,000	12,000	-0,221
L08	19,350	1,344	18,400	20,300	1,189
L09	9,495	0,262	9,680	9,310	-0,864
L10	4,375	0,120	4,460	4,290	-2,177
L11	9,575	0,049	9,540	9,610	-0,843
L12	11,970	0,113	12,050	11,890	-0,229
L13	12,250	0,212	12,100	12,400	-0,157
L14	13,600	1,131	14,400	12,800	0,135

Probe: LHKW2M

Merkmal: TRCEE

Referenzwert: 4,481 mg/kg
 Mittelwert: 3,744 mg/kg
 Sollwert: 3,744 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 21,75%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,61%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethen
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



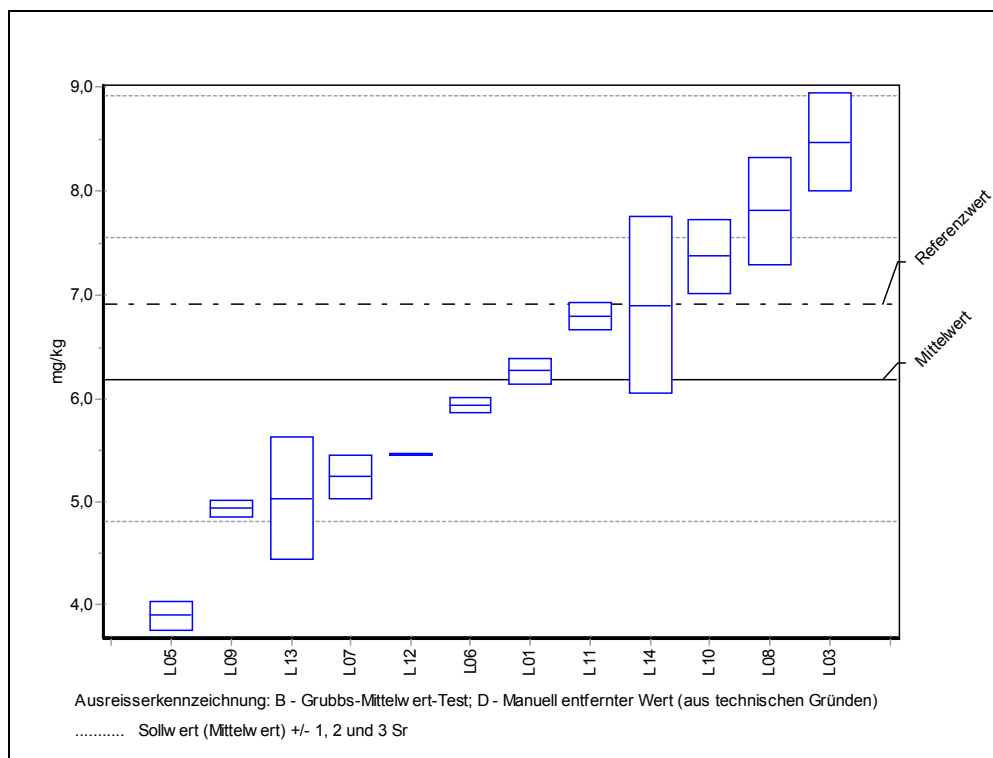
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	3,960	0,099	3,890	4,030	0,239
L03	4,330	0,226	4,490	4,170	0,648
L05	2,350	0,212	2,500	2,200	-1,809
L06	3,980	0,042	4,010	3,950	0,261
L07	3,550	0,071	3,600	3,500	-0,252
L08	3,885	0,219	3,730	4,040	0,156
L09	3,270	0,085	3,210	3,330	-0,615
L10	4,580	0,000	4,580	4,580	0,925
L11	4,725	0,035	4,700	4,750	1,086
L12	3,695	0,021	3,680	3,710	-0,064
L13	2,205	0,092	2,270	2,140	-1,997
L14	4,400	0,424	4,100	4,700	0,726

Probe: LHKW2M

Merkmal: TECEE

Referenzwert: 6,910 mg/kg
 Mittelwert: 6,177 mg/kg
 Sollwert: 6,177 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 22,08%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,29%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlorethen
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



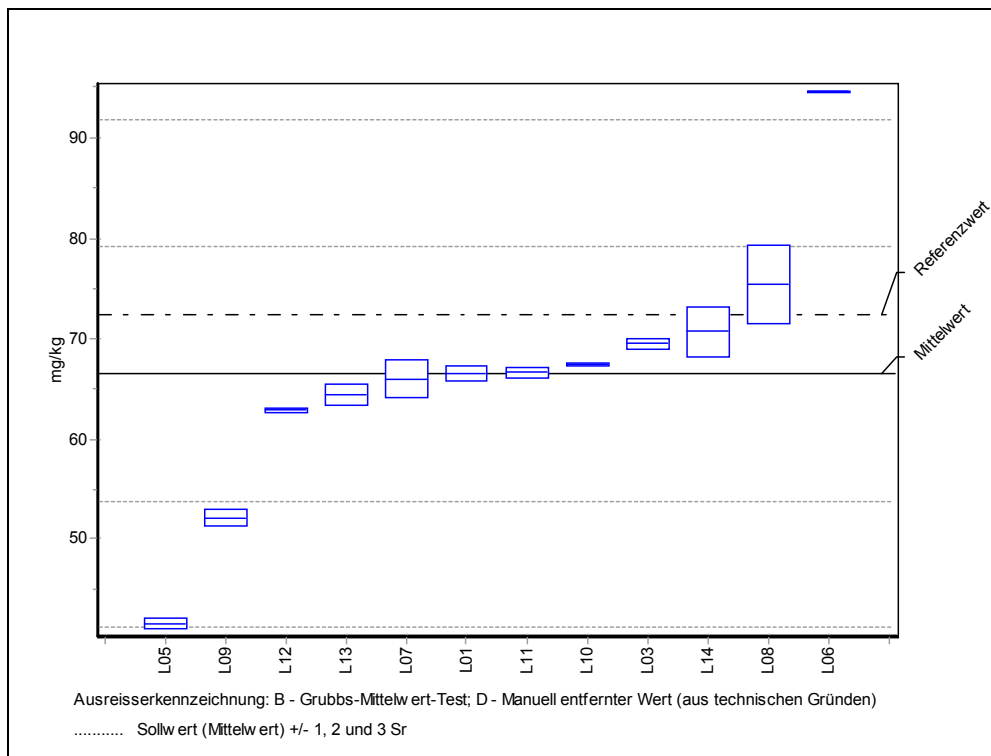
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	6,265	0,120	6,180	6,350	0,058
L03	8,465	0,474	8,130	8,800	1,509
L05	3,900	0,141	3,800	4,000	-1,765
L06	5,935	0,078	5,990	5,880	-0,187
L07	5,250	0,212	5,100	5,400	-0,718
L08	7,805	0,516	7,440	8,170	1,074
L09	4,945	0,078	4,890	5,000	-0,955
L10	7,365	0,361	7,620	7,110	0,784
L11	6,790	0,127	6,880	6,700	0,404
L12	5,465	0,007	5,460	5,470	-0,552
L13	5,035	0,601	5,460	4,610	-0,885
L14	6,900	0,849	6,300	7,500	0,477

Probe: LHKW2M

Merkmal: LHKWSUMM

Referenzwert: 72,435 mg/kg
 Mittelwert: 66,495 mg/kg
 Sollwert: 66,495 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 19,05%
 Rel. Wiederhol-STD: 2,31%

Probe: CL/LHKW-Niveau 2 - mit MeOH überschichtet
 Parameter: LHKW- Summe
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



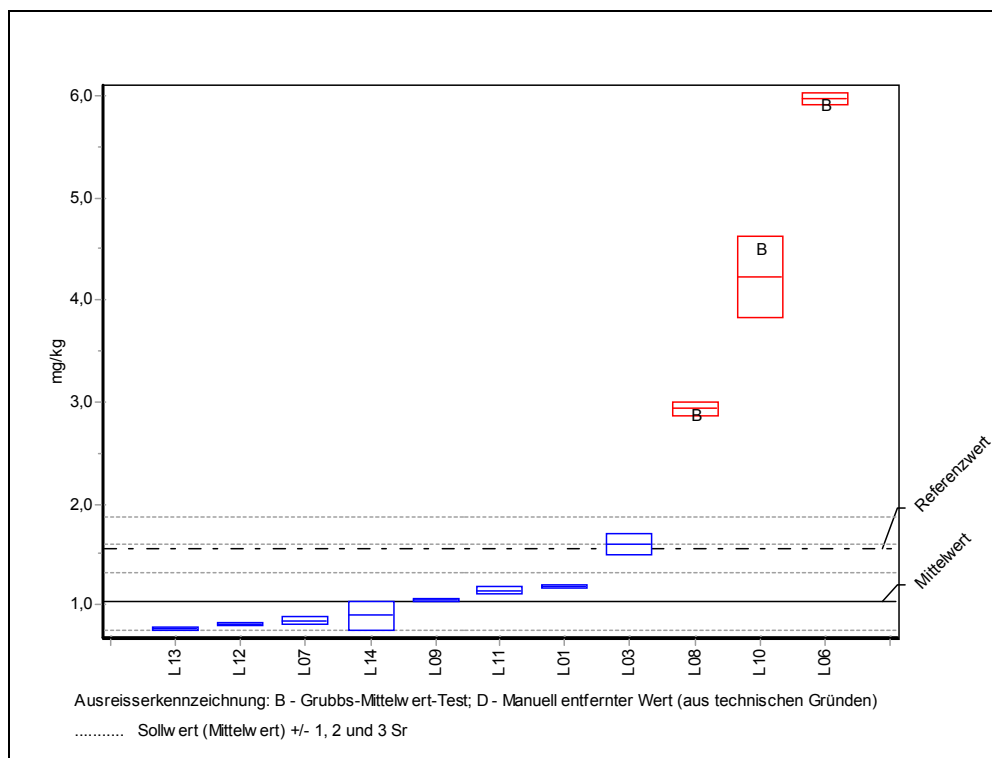
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	66,595	0,771	66,050	67,140	0,007
L03	69,500	0,566	69,100	69,900	0,218
L05	41,450	0,495	41,100	41,800	-2,078
L06	94,650	0,071	94,700	94,600	2,040
L07	66,000	1,838	64,700	67,300	-0,041
L08	75,415	3,882	72,670	78,160	0,646
L09	52,100	0,849	51,500	52,700	-1,195
L10	67,500	0,141	67,400	67,600	0,073
L11	66,695	0,516	66,330	67,060	0,014
L12	62,885	0,219	63,040	62,730	-0,300
L13	64,450	1,061	65,200	63,700	-0,170
L14	70,700	2,546	68,900	72,500	0,305

Probe: BTX2

Merkmal: BENZOL

Referenzwert: 1,549 mg/kg
 Mittelwert: 1,040 mg/kg
 Sollwert: 1,040 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 26,74%
 Rel. Wiederhol-STD: 6,26%

Probe: DB/BTX-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Benzol
 Anzahl Labore: 8
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



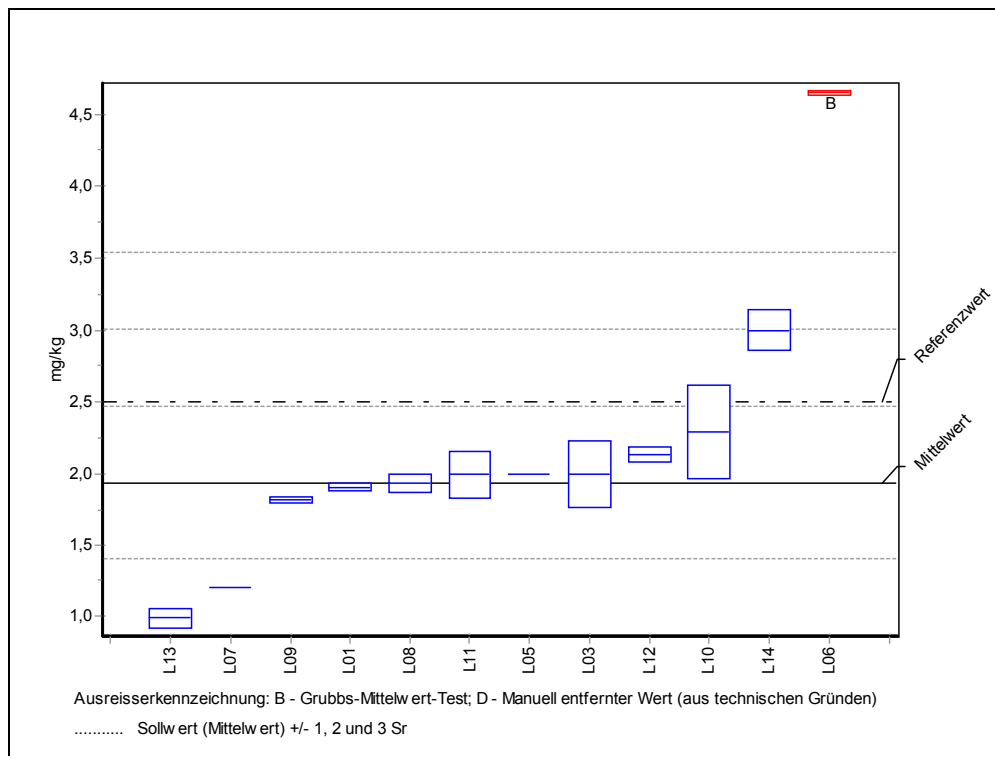
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,190	0,014	1,200	1,180	0,468
L03	1,600	0,099	1,530	1,670	1,748
L06	5,970	0,057	6,010	5,930	15,387 B
L07	0,850	0,042	0,820	0,880	-0,731
L08	2,935	0,064	2,980	2,890	5,915 B
L09	1,050	0,014	1,060	1,040	0,031
L10	4,225	0,403	4,510	3,940	9,941 B
L11	1,145	0,035	1,120	1,170	0,328
L12	0,815	0,021	0,830	0,800	-0,865
L13	0,770	0,014	0,760	0,780	-1,039
L14	0,900	0,141	0,800	1,000	-0,539

Probe: BTX2

Merkmal: TOLUOL

Referenzwert: 2,503 mg/kg
 Mittelwert: 1,935 mg/kg
 Sollwert: 1,935 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 27,63%
 Rel. Wiederhol-STD: 7,25%

Probe: DB/BTX-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Toluol
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



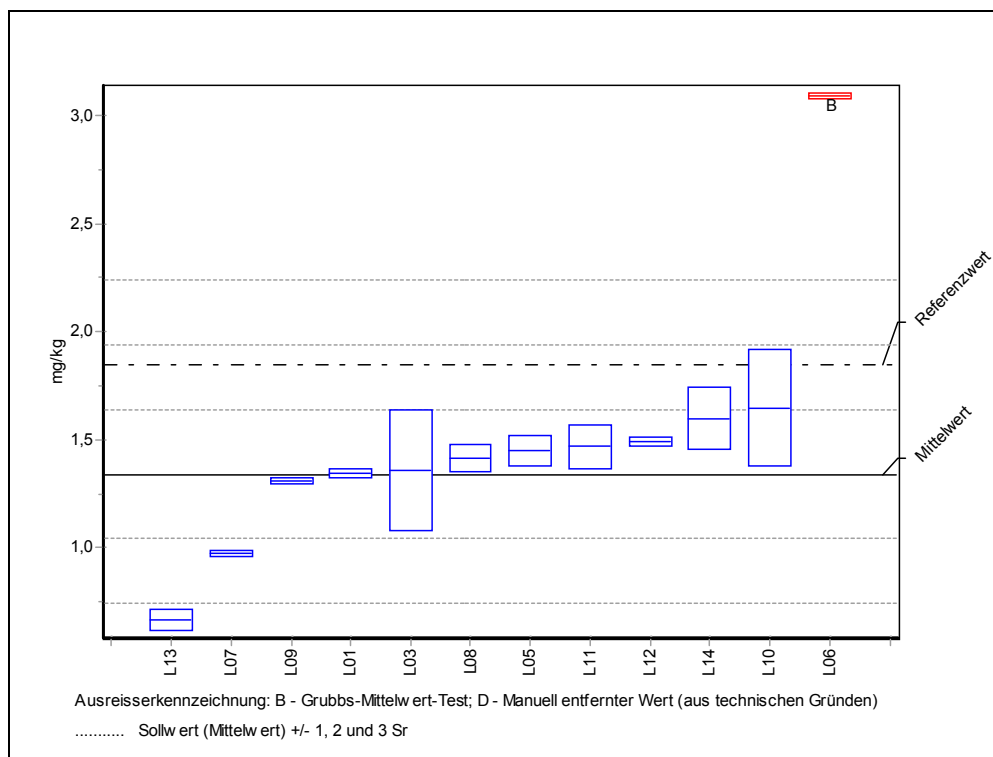
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,910	0,028	1,930	1,890	-0,049
L03	2,000	0,226	2,160	1,840	0,106
L05	2,000	0,000	2,000	2,000	0,106
L06	4,650	0,014	4,660	4,640	4,379 B
L07	1,200	0,000	1,200	1,200	-1,475
L08	1,935	0,064	1,980	1,890	0,001
L09	1,825	0,021	1,810	1,840	-0,220
L10	2,290	0,325	2,520	2,060	0,573
L11	1,995	0,163	2,110	1,880	0,097
L12	2,135	0,049	2,100	2,170	0,323
L13	0,990	0,071	0,940	1,040	-1,897
L14	3,000	0,141	2,900	3,100	1,718

Probe: BTX2

Merkmal: EBENZOL

Referenzwert: 1,846 mg/kg
 Mittelwert: 1,339 mg/kg
 Sollwert: 1,339 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 22,46%
 Rel. Wiederhol-STD: 9,94%

Probe: DB/BTX-Niveau 2 - nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Ethylbenzol
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



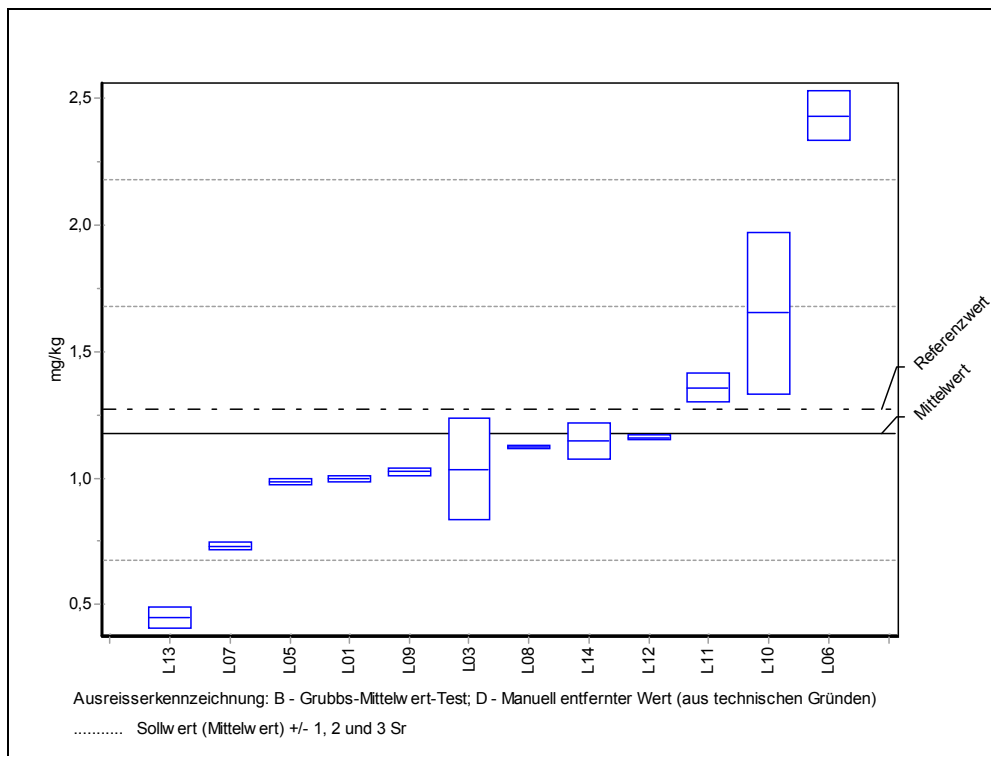
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,345	0,021	1,360	1,330	0,018
L03	1,360	0,283	1,560	1,160	0,062
L05	1,450	0,071	1,400	1,500	0,331
L06	3,090	0,014	3,100	3,080	5,222 B
L07	0,970	0,014	0,960	0,980	-1,299
L08	1,415	0,064	1,460	1,370	0,226
L09	1,310	0,014	1,320	1,300	-0,102
L10	1,650	0,269	1,840	1,460	0,927
L11	1,470	0,099	1,540	1,400	0,390
L12	1,495	0,021	1,480	1,510	0,465
L13	0,665	0,049	0,630	0,700	-2,372
L14	1,600	0,141	1,500	1,700	0,778

Probe: BTX2

Referenzwert: 1,275 mg/kg
 Mittelwert: 1,177 mg/kg
 Sollwert: 1,177 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 42,42%
 Rel. Wiederhol-STD: 9,84%

Merkmal: OXYLOL

Probe: DB/BTX-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: ortho-Xylol
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



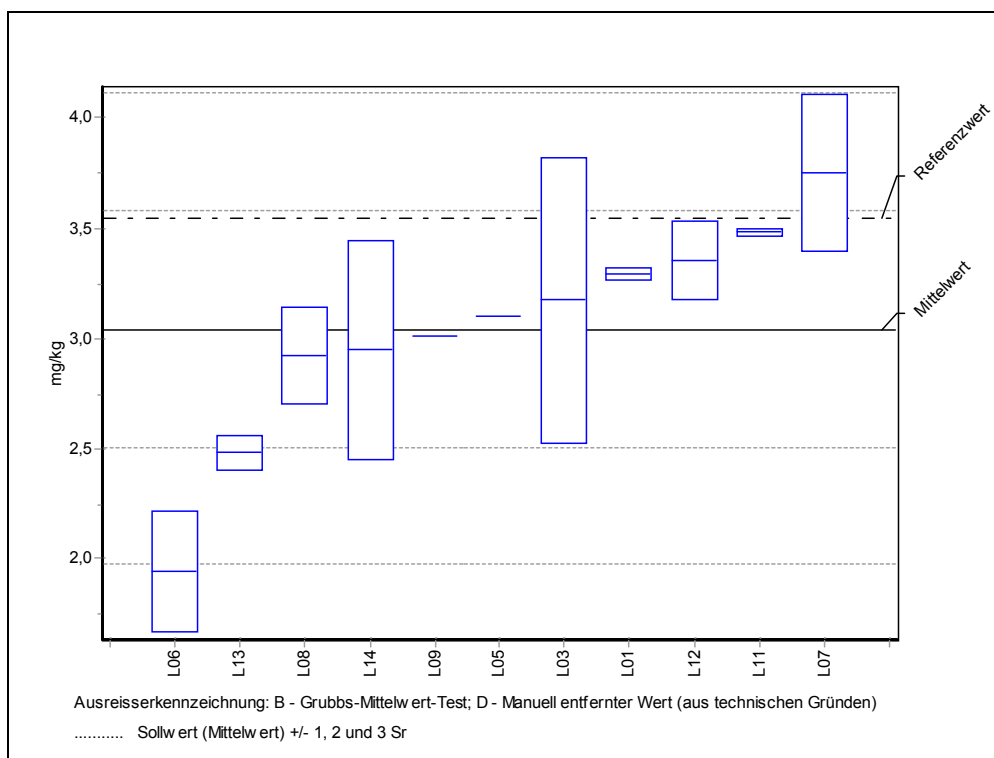
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,003	0,011	1,010	0,995	-0,464
L03	1,040	0,198	1,180	0,900	-0,364
L05	0,990	0,014	0,980	1,000	-0,497
L06	2,430	0,099	2,360	2,500	2,049
L07	0,730	0,014	0,740	0,720	-1,186
L08	1,125	0,007	1,130	1,120	-0,139
L09	1,030	0,014	1,040	1,020	-0,391
L10	1,655	0,318	1,430	1,880	0,781
L11	1,360	0,057	1,400	1,320	0,299
L12	1,165	0,007	1,170	1,160	-0,033
L13	0,450	0,042	0,420	0,480	-1,929
L14	1,150	0,071	1,100	1,200	-0,072

Probe: BTX2

Merkmal: MTBE

Referenzwert: 3,546 mg/kg
 Mittelwert: 3,042 mg/kg
 Sollwert: 3,042 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 17,52%
 Rel. Wiederhol-STD: 9,64%

Probe: DB/BTX-Niveau 2 - nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Butylmethylether
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



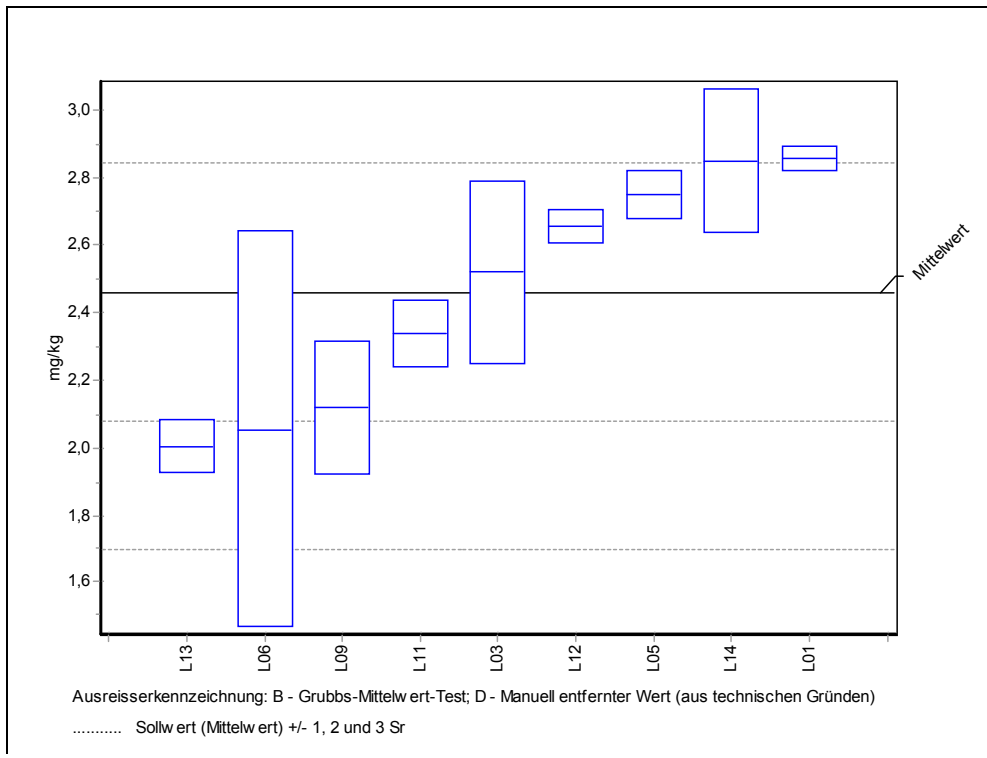
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	3,290	0,028	3,310	3,270	0,431
L03	3,175	0,643	3,630	2,720	0,231
L05	3,100	0,000	3,100	3,100	0,100
L06	1,945	0,276	2,140	1,750	-2,157
L07	3,750	0,354	3,500	4,000	1,230
L08	2,925	0,219	3,080	2,770	-0,231
L09	3,010	0,000	3,010	3,010	-0,063
L11	3,480	0,014	3,490	3,470	0,761
L12	3,355	0,177	3,230	3,480	0,544
L13	2,485	0,078	2,430	2,540	-1,096
L14	2,950	0,495	3,300	2,600	-0,181

Probe: BTX2

Merkmal: TAME

Referenzwert: 3,145 mg/kg
 Mittelwert: 2,461 mg/kg
 Sollwert: 2,461 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 15,53%
 Rel. Wiederhol-STD: 9,82%

Probe: DB/BTX-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: tert-Amylmethylether
 Anzahl Labore: 9
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



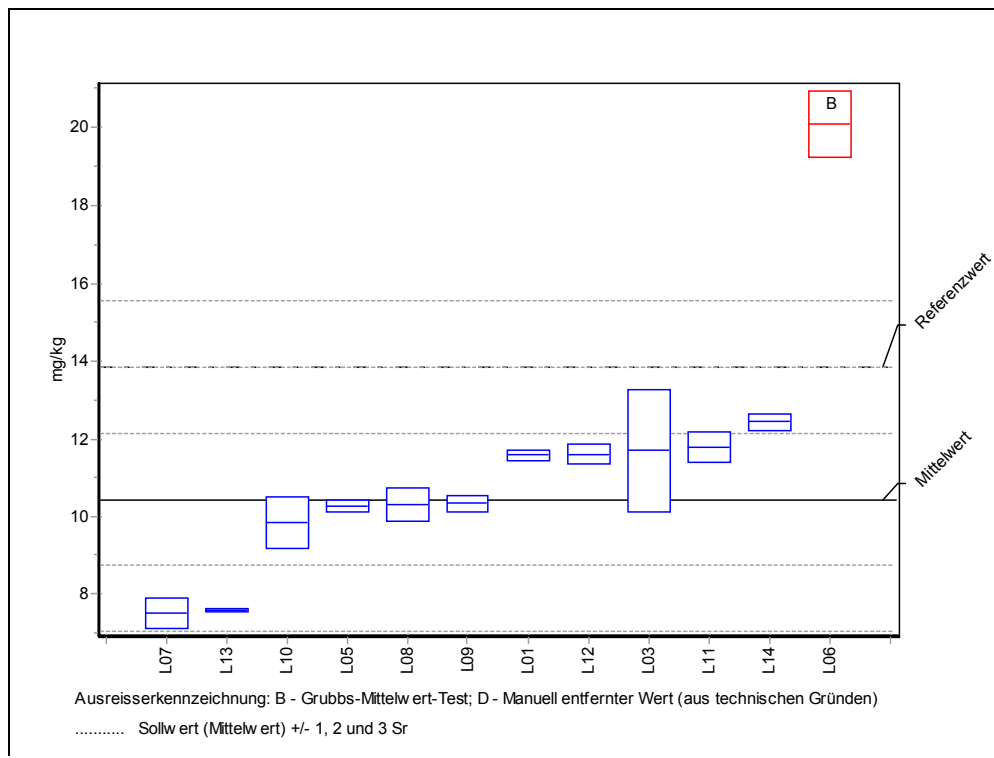
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	2,855	0,035	2,880	2,830	0,965
L03	2,520	0,269	2,710	2,330	0,144
L05	2,750	0,071	2,700	2,800	0,708
L06	2,055	0,587	2,470	1,640	-1,109
L09	2,120	0,198	1,980	2,260	-0,931
L11	2,340	0,099	2,410	2,270	-0,331
L12	2,655	0,049	2,620	2,690	0,475
L13	2,005	0,078	2,060	1,950	-1,245
L14	2,850	0,212	3,000	2,700	0,953

Probe: BTX2

Merkmal: BTXSUMM

Referenzwert: 13,864 mg/kg
 Mittelwert: 10,455 mg/kg
 Sollwert: 10,455 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 16,33%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,47%

Probe: DB/BTX-Niveau 2 - nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: BTX-Summe
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



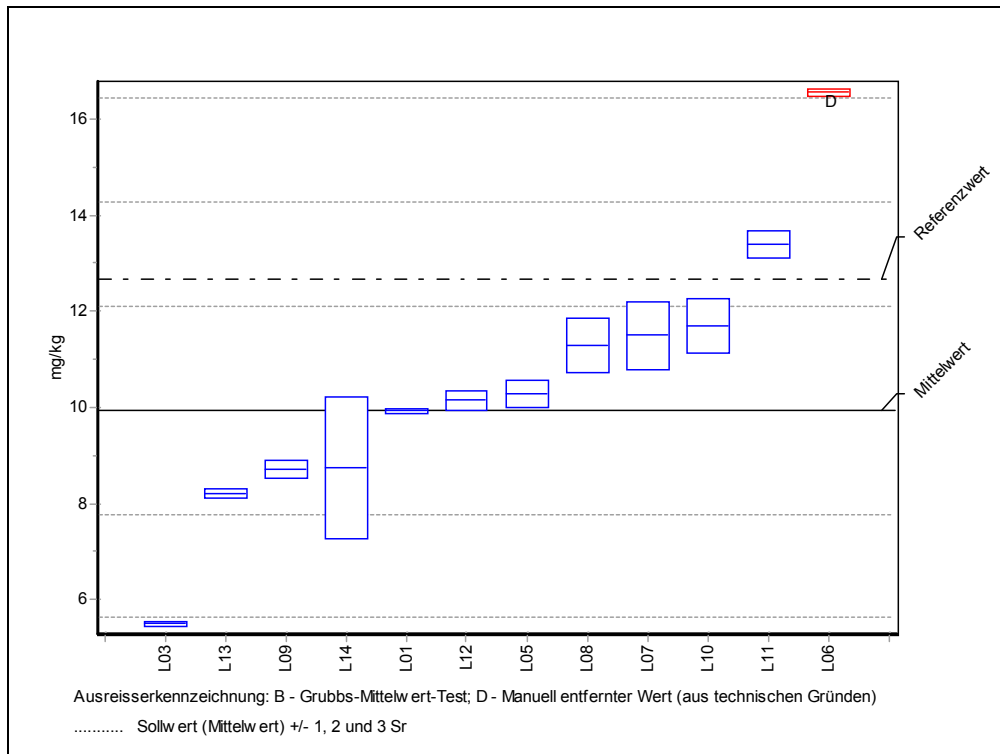
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	11,595	0,134	11,690	11,500	0,623
L03	11,700	1,556	12,800	10,600	0,680
L05	10,290	0,156	10,180	10,400	-0,101
L06	20,100	0,849	20,700	19,500	5,269 B
L07	7,500	0,396	7,220	7,780	-1,809
L08	10,320	0,438	10,630	10,010	-0,082
L09	10,350	0,212	10,200	10,500	-0,064
L10	9,820	0,679	10,300	9,340	-0,388
L11	11,790	0,396	12,070	11,510	0,730
L12	11,620	0,269	11,430	11,810	0,637
L13	7,565	0,035	7,540	7,590	-1,769
L14	12,450	0,212	12,600	12,300	1,090

Probe: LHKW2

Merkmal: DCM

Referenzwert: 12,662 mg/kg
 Mittelwert: 9,953 mg/kg
 Sollwert: 9,953 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 21,75%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,74%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Dichlormethan
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



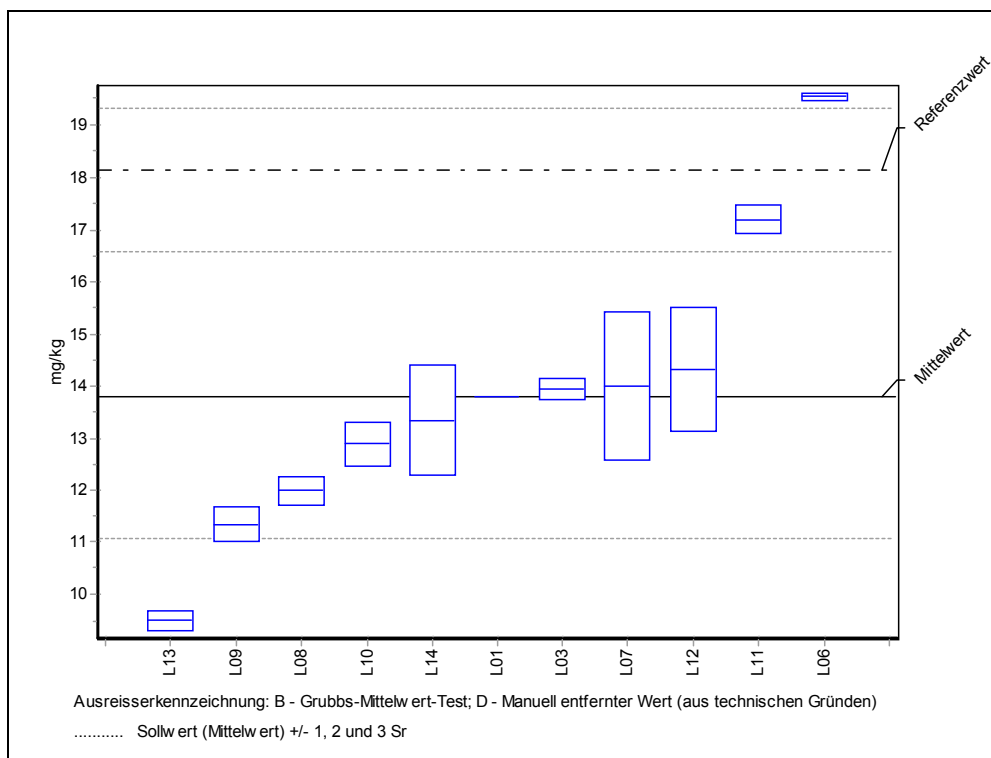
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	9,935	0,049	9,900	9,970	-0,009
L03	5,485	0,049	5,520	5,450	-2,181
L05	10,300	0,283	10,100	10,500	0,145
L06	16,550	0,071	16,500	16,600	2,748 D
L07	11,500	0,707	11,000	12,000	0,645
L08	11,300	0,566	11,700	10,900	0,561
L09	8,735	0,191	8,600	8,870	-0,594
L10	11,700	0,566	12,100	11,300	0,728
L11	13,400	0,283	13,600	13,200	1,436
L12	10,160	0,198	10,300	10,020	0,086
L13	8,215	0,092	8,150	8,280	-0,848
L14	8,750	1,485	9,800	7,700	-0,587

Probe: LHKW2

Merkmal: CISDCEE

Referenzwert: 18,141 mg/kg
 Mittelwert: 13,810 mg/kg
 Sollwert: 13,810 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 19,98%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,93%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 - nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: cis-Dichlorethen
 Anzahl Labore: 11
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



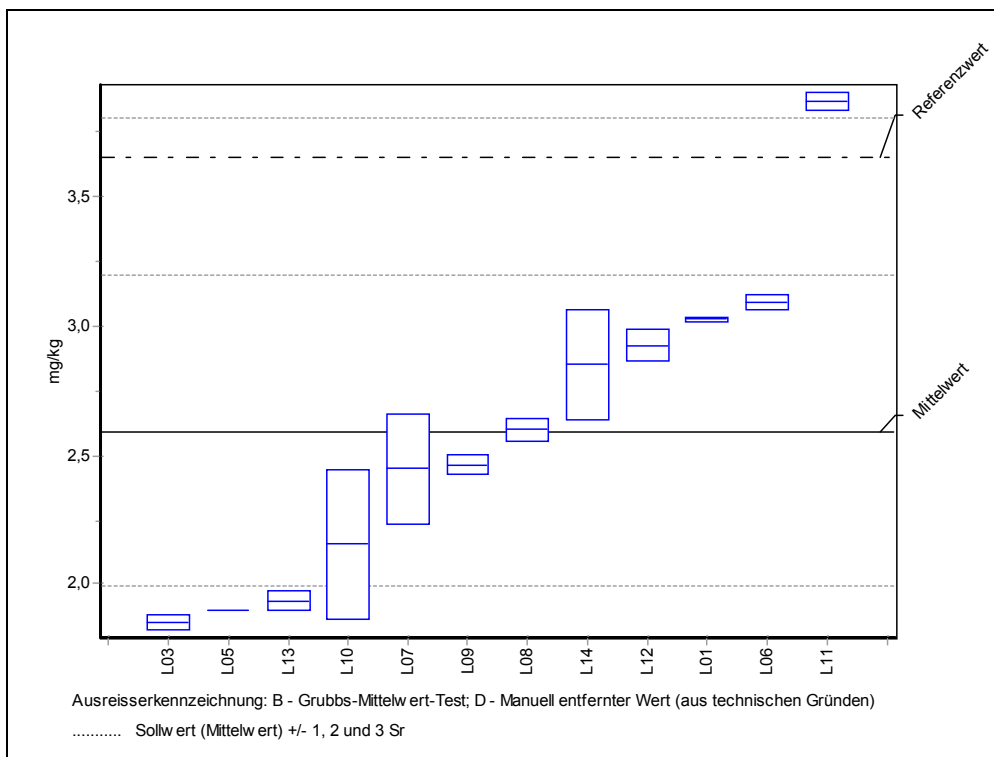
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	13,800	0,000	13,800	13,800	-0,004
L03	13,950	0,212	14,100	13,800	0,046
L06	19,550	0,071	19,600	19,500	1,898
L07	14,000	1,414	13,000	15,000	0,063
L08	12,000	0,283	12,200	11,800	-0,691
L09	11,350	0,354	11,100	11,600	-0,939
L10	12,900	0,424	13,200	12,600	-0,347
L11	17,200	0,283	17,400	17,000	1,121
L12	14,325	1,195	13,480	15,170	0,170
L13	9,485	0,191	9,350	9,620	-1,651
L14	13,350	1,061	14,100	12,600	-0,176

Probe: LHKW2

Merkmal: TRCM

Referenzwert: 3,649 mg/kg
 Mittelwert: 2,592 mg/kg
 Sollwert: 2,592 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 23,28%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,79%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 - nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlormethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



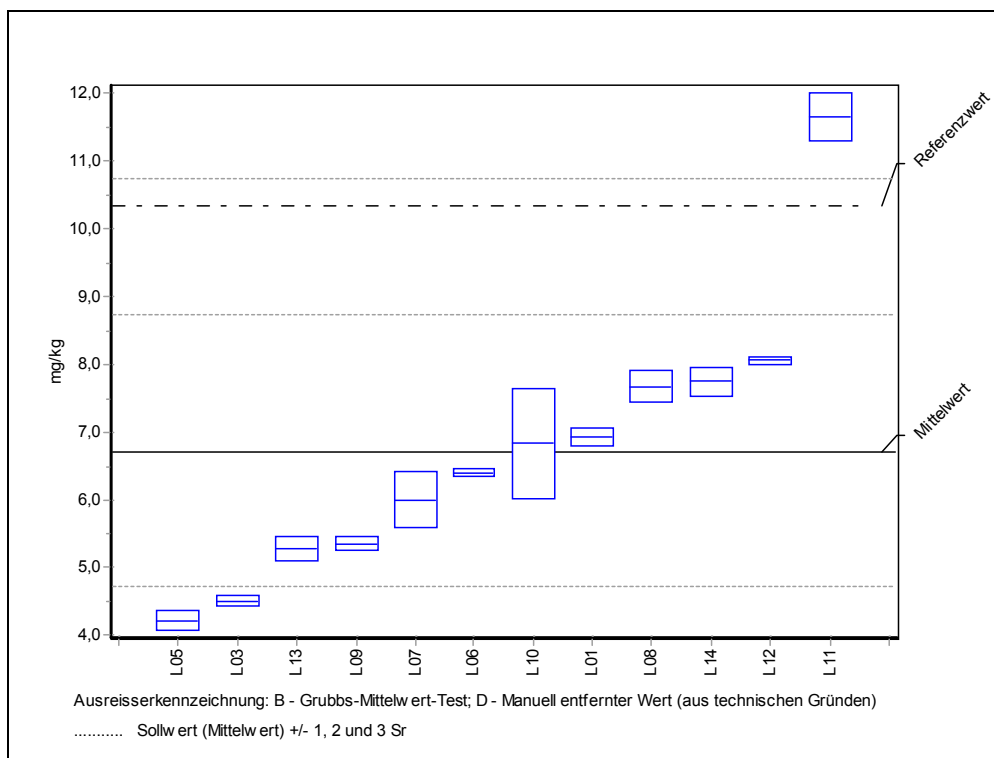
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	3,025	0,007	3,020	3,030	0,639
L03	1,850	0,028	1,870	1,830	-1,304
L05	1,900	0,000	1,900	1,900	-1,216
L06	3,090	0,028	3,070	3,110	0,735
L07	2,450	0,212	2,300	2,600	-0,250
L08	2,600	0,042	2,630	2,570	0,011
L09	2,465	0,035	2,440	2,490	-0,224
L10	2,155	0,290	1,950	2,360	-0,768
L11	3,865	0,035	3,890	3,840	1,880
L12	2,925	0,064	2,880	2,970	0,491
L13	1,935	0,035	1,910	1,960	-1,155
L14	2,850	0,212	3,000	2,700	0,380

Probe: LHKW2

Merkmal: TRCE

Referenzwert: 10,339 mg/kg
 Mittelwert: 6,714 mg/kg
 Sollwert: 6,714 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 30,01%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,65%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



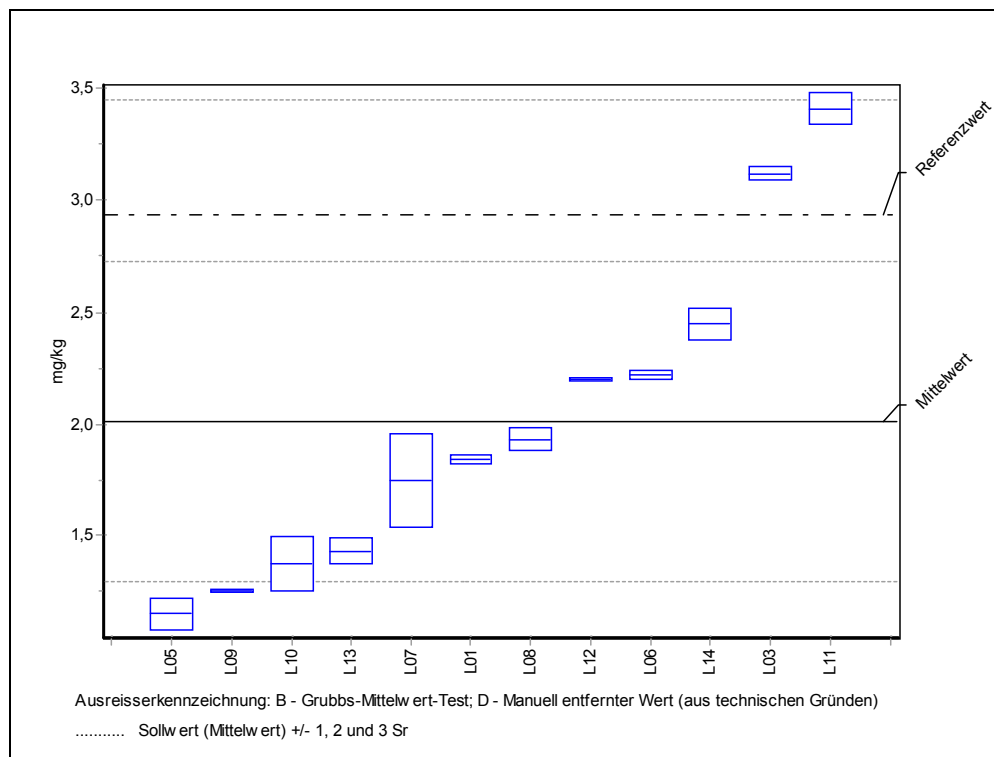
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	6,930	0,127	7,020	6,840	0,091
L03	4,485	0,078	4,540	4,430	-1,204
L05	4,200	0,141	4,100	4,300	-1,359
L06	6,405	0,049	6,440	6,370	-0,167
L07	6,000	0,424	5,700	6,300	-0,386
L08	7,665	0,233	7,830	7,500	0,400
L09	5,330	0,099	5,260	5,400	-0,748
L10	6,830	0,820	7,410	6,250	0,049
L11	11,650	0,354	11,900	11,400	2,075
L12	8,055	0,064	8,010	8,100	0,564
L13	5,265	0,177	5,140	5,390	-0,783
L14	7,750	0,212	7,600	7,900	0,436

Probe: LHKW2

Merkmal: TECM

Referenzwert: 2,934 mg/kg
 Mittelwert: 2,012 mg/kg
 Sollwert: 2,012 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 35,63%
 Rel. Wiederhol-STD: 4,11%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlormethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



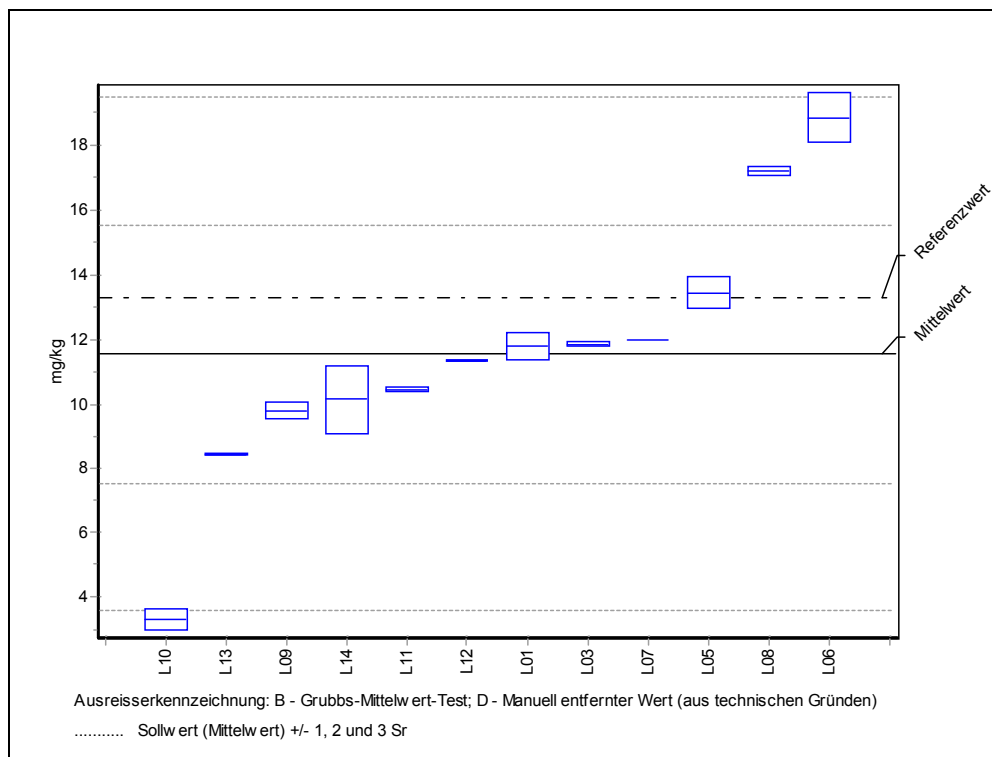
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	1,845	0,021	1,830	1,860	-0,272
L03	3,120	0,028	3,140	3,100	1,273
L05	1,150	0,071	1,100	1,200	-1,403
L06	2,225	0,021	2,240	2,210	0,244
L07	1,750	0,212	1,600	1,900	-0,427
L08	1,935	0,049	1,970	1,900	-0,126
L09	1,255	0,007	1,260	1,250	-1,232
L10	1,375	0,120	1,290	1,460	-1,037
L11	3,410	0,071	3,460	3,360	1,607
L12	2,205	0,007	2,200	2,210	0,221
L13	1,430	0,057	1,390	1,470	-0,948
L14	2,450	0,071	2,400	2,500	0,503

Probe: LHKW2

Merkmal: DCE

Referenzwert: 13,306 mg/kg
 Mittelwert: 11,555 mg/kg
 Sollwert: 11,555 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 34,43%
 Rel. Wiederhol-STD: 3,84%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Dichlorethan
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



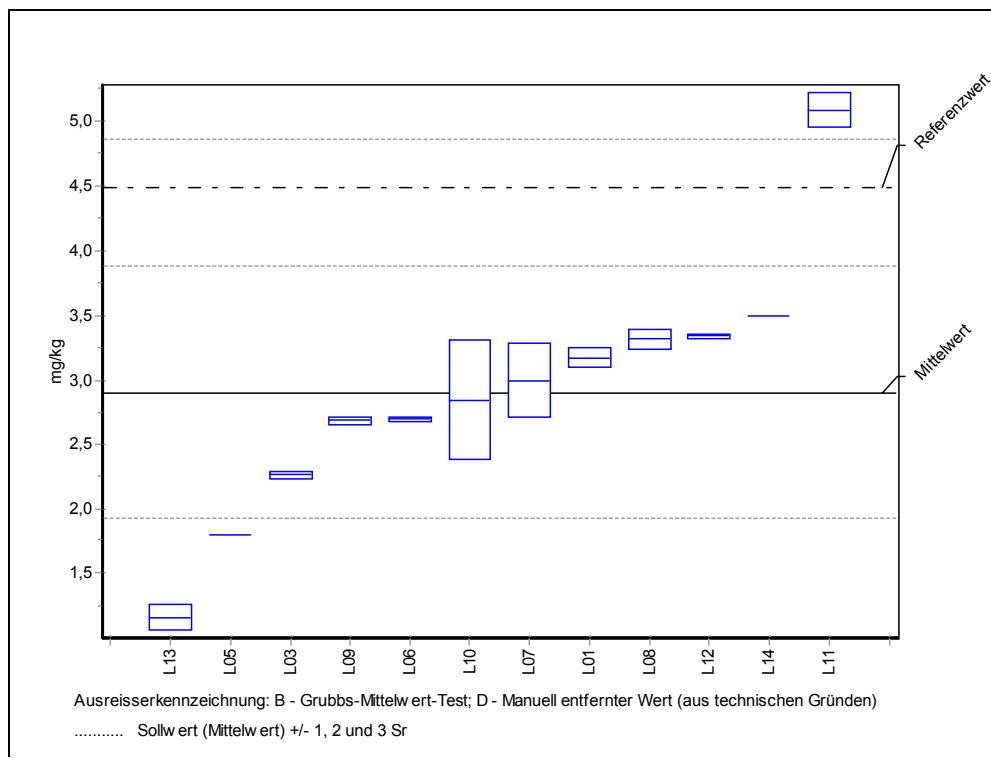
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	11,800	0,424	11,500	12,100	0,051
L03	11,850	0,071	11,900	11,800	0,061
L05	13,450	0,495	13,100	13,800	0,394
L06	18,850	0,778	19,400	18,300	1,518
L07	12,000	0,000	12,000	12,000	0,093
L08	17,200	0,141	17,300	17,100	1,175
L09	9,810	0,269	9,620	10,000	-0,502
L10	3,305	0,318	3,530	3,080	-2,374
L11	10,450	0,071	10,500	10,400	-0,318
L12	11,340	0,028	11,320	11,360	-0,062
L13	8,455	0,021	8,440	8,470	-0,892
L14	10,150	1,061	10,900	9,400	-0,404

Probe: LHKW2

Merkmal: TRCEE

Referenzwert: 4,480 mg/kg
 Mittelwert: 2,907 mg/kg
 Sollwert: 2,907 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 33,55%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,73%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Trichlorethen
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



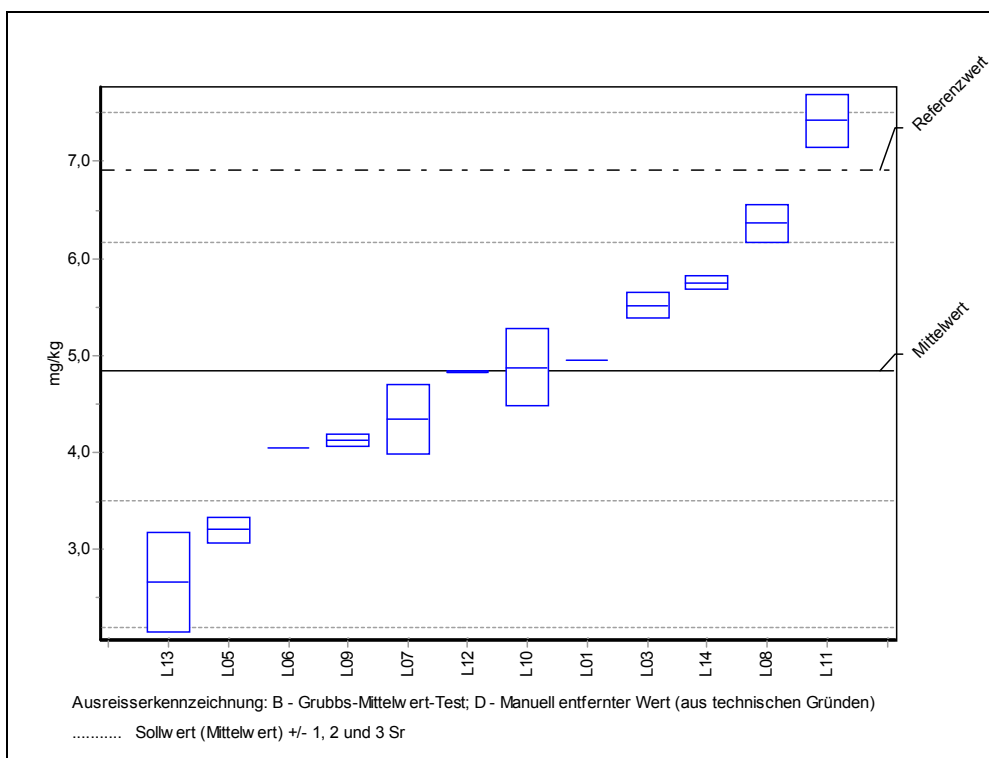
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	3,175	0,078	3,230	3,120	0,229
L03	2,270	0,028	2,290	2,250	-0,738
L05	1,800	0,000	1,800	1,800	-1,283
L06	2,700	0,014	2,710	2,690	-0,240
L07	3,000	0,283	2,800	3,200	0,079
L08	3,315	0,078	3,370	3,260	0,348
L09	2,690	0,028	2,670	2,710	-0,251
L10	2,845	0,460	3,170	2,520	-0,071
L11	5,085	0,134	5,180	4,990	1,855
L12	3,340	0,014	3,330	3,350	0,369
L13	1,160	0,099	1,090	1,230	-2,025
L14	3,500	0,000	3,500	3,500	0,505

Probe: LHKW2

Merkmal: TECEE

Referenzwert: 6,908 mg/kg
 Mittelwert: 4,842 mg/kg
 Sollwert: 4,842 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 27,45%
 Rel. Wiederhol-STD: 5,01%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 - nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: Tetrachlorethen
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



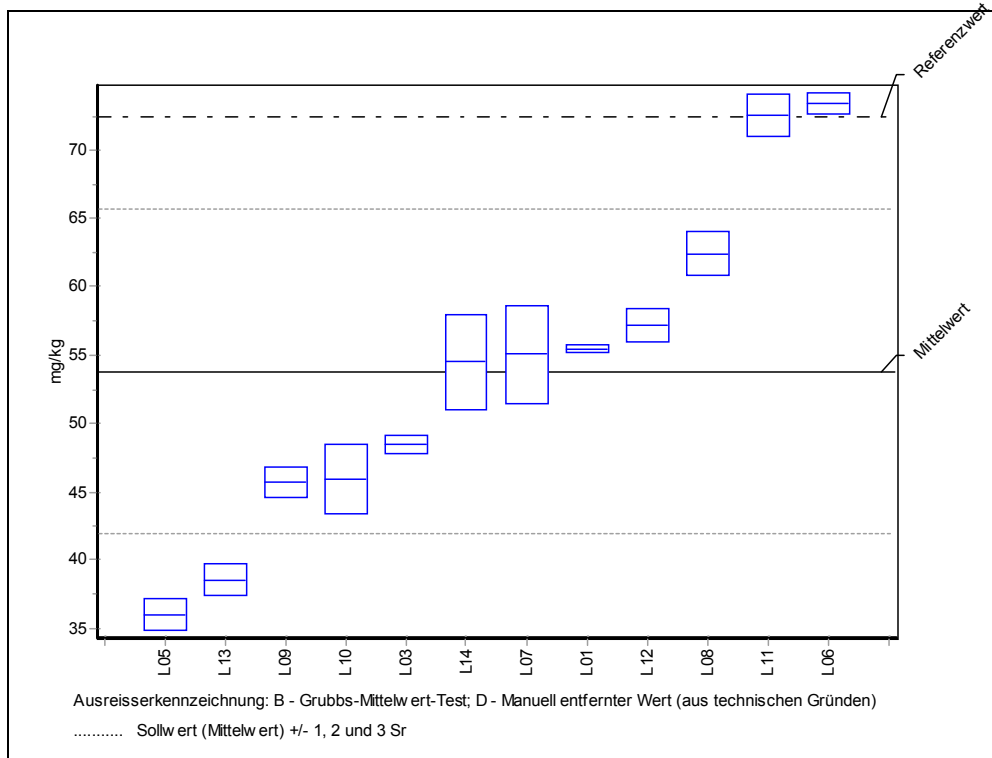
LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	4,960	0,000	4,960	4,960	0,077
L03	5,515	0,134	5,610	5,420	0,437
L05	3,200	0,141	3,100	3,300	-1,325
L06	4,050	0,000	4,050	4,050	-0,639
L07	4,350	0,354	4,100	4,600	-0,397
L08	6,360	0,198	6,500	6,220	0,986
L09	4,125	0,064	4,080	4,170	-0,578
L10	4,880	0,396	5,160	4,600	0,025
L11	7,420	0,269	7,610	7,230	1,674
L12	4,835	0,007	4,830	4,840	-0,005
L13	2,655	0,516	2,290	3,020	-1,765
L14	5,750	0,071	5,700	5,800	0,590

Probe: LHKW2

Merkmal: LHKWSUMM

Referenzwert: 72,419 mg/kg
 Mittelwert: 53,772 mg/kg
 Sollwert: 53,772 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel. Vergleichs-STD: 22,03%
 Rel. Wiederhol-STD: 3,51%

Probe: DL/LHKW-Niveau 2 -nicht mit MeOH überschichtet
 Parameter: LHKW- Summe
 Anzahl Labore: 12
 Methode: ISO 5725
 Ringversuch: BAM-Methodenvalidierung LHKW und BTX in Boden



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
L01	55,470	0,297	55,260	55,680	0,129
L03	48,500	0,707	49,000	48,000	-0,471
L05	36,000	1,131	35,200	36,800	-1,586
L06	73,350	0,778	73,900	72,800	1,487
L07	55,050	3,606	52,500	57,600	0,097
L08	62,375	1,591	63,500	61,250	0,654
L09	45,750	1,061	45,000	46,500	-0,716
L10	46,000	2,546	47,800	44,200	-0,694
L11	72,480	1,499	73,540	71,420	1,421
L12	57,185	1,181	56,350	58,020	0,259
L13	38,550	1,202	37,700	39,400	-1,359
L14	54,550	3,465	57,000	52,100	0,059