ausverkauft / out of stock

Zertifizierte Referenzmaterialien

ERM-CC010 (BAM-U010)
ERM-CC011 (BAM-U011)
ERM-CC012 (BAM-U012)

Bodenmaterialien mit adsorbierten organischen Halogenverbindungen (AOX)

Zertifizierungsbericht

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM),

Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

November 2002 (revidiert Januar 2006)

Zusammenfassung

Dieser Bericht beschreibt Auswahl, Homogenisierung und Konfektionierung von drei mit organisch gebundenen Halogenen kontaminierten Boden-Referenzmaterialien. Die Überprüfung von Homogenität und Stabilität des AOX-Gehaltes der hergestellten Proben sowie die Untersuchungen zur Zertifizierung der AOX-Gehalte der drei Referenzmaterialien werden dargestellt.
Die am Zertifizierungsringversuch beteiligten Institutionen werden genannt.
Alle Messwerte der Homogenitäts-, Stabilitäts- und Zertifizierungsmessungen werden in Tabellenform und in graphischen Darstellungen wiedergegeben.
Für das Bestimmungsverfahren wird ein Unsicherheitsbudget erstellt.
Die zur Berechnung der zertifizierten AOX-Massenanteile und deren Unsicherheiten eingesetzten statistischen Verfahren werden angegeben (siehe Abschnitt 4.5, S. 11 ff).
Als AOX-Massenanteile der drei Bodenproben werden zertifiziert

BAM-U010:	1349	±	59	mg/kg
BAM-U011:	80,4	±	6,9	mg/kg
BAM-U012:	102,3	±	7,8	mg/kg

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Bedarf an Referenzmaterial für die AOX-Bestimmung in Böden	1
1.2	Auswahl des Materials	1
2.	HERSTELLUNG DER PROBEN	2
2.1	Homogenisierung des Materials	2
2.2	Konfektionierung des Materials	2
3.	CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN	3
3.1	Untersuchung der Homogenität	3
3.1.1	Auswahl der Proben	3
3.1.2	Diskussion der Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung	3
3.2	Untersuchung der Stabilität nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen	4
3.2.1	Schema der Lagerung der Stabilitätsproben	4
3.2.2	Diskussion der Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung	5
4.	UNTERSUCHUNGEN ZUR ZERTIFIZIERUNG	6
4.1	Auswahl der Teilnehmer am Zertifizierungsringversuch	6
4.2	Analytische Methoden	7
4.3	Darstellung der im ZRV ermittelten AOX-Werte	8
4.4	Unsicherheitsbudget	8
4.4.1	Aufteilung des AOX-Bestimmungsverfahrens in Teilschritte	8
4.4.2	Bestimmung der Abschnittsunsicherheiten	9
4.4.3	Bestimmung der Einzelunsicherheiten	11
4.5	Bestimmung der zertifizierten AOX-Massenanteile und der Unsicherheiten	11
5.	LITERATUR	13
6.	BENUTZUNGSHINWEISE	14
6.1	Verwendungszweck der zertifizierten Referenzmaterialien	14
6.2	Aufbewahrung der zertifizierten Referenzmaterialien	14
6.3	Einwaagemengen	14
7.	VERZEICHNIS DER ANHÄNGE	14

Verzeichnis der Abkürzungen

ANOVA	Varianzanalyse
AOCl	adsorbierbare organische Chlorverbindungen
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
c	Konzentration
c_0	Konzentration zur Zeit t = 0
CRM	Zertifiziertes Referenzmaterial
Dof	Zahl der Freiheitsgrade (degree of freedom)
EOX	Extrahierbare organische Halogenverbindungen
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
k	a) Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion; b) Erweiterungsfaktor einer Unsicherheitsangabe
k_0	Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion bei Normalbedingungen
MA	Massenanteil
MW	Mittelwert
n	Anzahl von Parallelbestimmungen einer Probe
P	Wahrscheinlichkeit [%]
POX	Ausblasbare (purgeable) organische Halogenverbindungen
QMH	Qualitätsmanagement-Handbuch
$\underline{s}$	mittlere Stadardabweichung
San.Aush.Berlin-S.	Sanierungsaushub Berlin-Süd
SanAush.Brandenbg.	Sanierungsaushub Brandenburg
StAA	Standardarbeitsanweisung
Stabw	Standardabweichung
t	Zeit [Monate]
T	Lagertemperatur [°K]
t(P,Dof)	Integralgrenzen der t-Verteilung
u_{ads}	Unsicherheit des Adsorptionsvorgangs und der Filtration des Adsorbats
u_{coul}	Unsicherheit der coulometrischen Bestimmung
u_{dos}	Unsicherheit eines Dosiervorgangs mit einer Eppendorf-Pipette
u_{filt}	Unsicherheit der Filtration in Anwesenheit einer Bodenprobe
$u_{überf}$	Unsicherheit der Verbrennung und Überführung in die Messzelle
u_{vergl}	Unsicherheit infolge der Teilnahme mehrerer Laboratorien
$u_{wäg}$	Unsicherheit der Probeneinwaage
ZRV	Zertifizierungsringversuch
ΔAOX	Konfidenzintervall der AOX-Werte
ΔE	Schwellenergie

1. EINLEITUNG

1.1 Bedarf an zertifiziertem Referenzmaterial für die AOX-Bestimmung in Böden

Halogenorganische Verbindungen kommen wegen ihrer speziellen chemischen und technischen Eigenschaften in großen Mengen u. a. als Pestizide, Insektizide, Konservierungsmittel, Feuerlöschmittel, Extraktionsmittel und Medikamente zum Einsatz.
Wegen ihrer Giftigkeit und ihres in vielen Fällen gehemmten mikrobiellen Abbaus besteht die Gefahr, dass sie zu einer Belastung der Umwelt werden. Die Kontrolle ihres Vorkommens in Wässern, Sedimenten und Böden ist deshalb erforderlich.
Zur Charakterisierung der organischen Inhaltsstoffe in gasförmigen, flüssigen oder festen Proben wird die Einzelsubstanzanalytik mittels instrumenteller Analysenmethoden (GC, GC-MS, HPLC) durchgeführt.
Der hohe zeitliche Aufwand bei dieser Verfahrensweise hat jedoch dazu geführt, in verstärktem Maße Summenparameter zur Beurteilung von Proben hinsichtlich ihrer Belastung heranzuziehen.
Auf dem Gebiet der Organohalogenverbindungen kommen die Methoden
- Bestimmung der adsorbierbaren (adsorbierten) organischen Halogenverbindungen (AOX)
- Bestimmung der extrahierbaren organischen Halogenverbindungen (EOX)
- Bestimmung der ausblasbaren organischen Halogenverbindungen (POX)

zum Einsatz.
Ihre Anwendung zur Untersuchung verschiedener Proben ist durch DIN-, EN- und ISO-Normen festgelegt. Dadurch soll sichergestellt werden, dass laborübergreifend vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.
Für die AOX-Bestimmung in Feststoffen (Böden, Schlämme, Sedimente) ist die Norm DIN 38 414 – 18 : 1989 verbindlich /1/. Mit dem Normentwurf DIN EN 15171, der deutschen Fassung prEN 15171:2005 /2/ wird eine Aktualisierung der genannten Norm angeregt.
Die Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien (CRM) mit einem zertifizierten Gehalt des jeweiligen Analyten ist die Basis für die interne Qualitätssicherung in analytischen Laboratorien.
Die im folgenden aufgeführten Arbeiten beschreiben die Zertifizierung der AOX-Massenanteile dreier Referenzmaterialien für die AOX-Bestimmung in Böden.

1.2 Auswahl des Materials

Für die Herstellung von Referenzproben zur Validierung der AOX-Bestimmung in Böden wurden Materialien ausgewählt, die folgenden Bedingungen genügen:

- Der AOX-Massenanteil liegt im gewünschten Gehaltsbereich, sodass eine nachträgliche Dotierung der Proben nicht erforderlich ist.
- Es steht eine ausreichende Menge des Materials zur Verfügung, so dass eine größere Anzahl Referenzproben hergestellt werden kann.
- Das Material weist eine enge Korngrößenverteilung bei insgesamt kleiner Partikelgröße auf, um Entmischungen vorzubeugen.
- Das Material weist gute Rieseleigenschaften auf.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurden die in *Tabelle 1.2* aufgelisteten drei Böden für die Herstellung der AOX-Referenzmaterialien ausgewählt.

Tabelle1.2: Eigenschaften der Ausgangsmaterialien

Bezeichn.	Korngrös-senbereich [mm]	Schüttdichte [g/ml]	Menge [g]	AOX-MA [mg/kg]	pH-Wert	Feuchte [%]
BAM-U010	< 0,063	locker: 0,75 geklopft: 0,99	1143,3	1440	7,0	6,41
BAM-U011	< 0,063	locker: 1,12 geklopft: 1,38	833,8	91	7,5	3,72
BAM-U012	< 0,063	locker: 0,81 geklopft: 0,88	1300,5	112	6,9	3,58

Die röntgenographische Phasenanalyse der drei Bodenproben wies übereinstimmend Quarz als Hauptkomponente und Calcit, Albit sowie Orthoklas als in sehr geringen Anteilen vorliegend aus.

2. HERSTELLUNG DER PROBEN

An der Herstellung und Charakterisierung der drei Referenzmaterialien waren folgende Laboratorien der BAM beteiligt:

- Probenaufbereitung, Homogenisierung, Konfektionierung: *Laboratorien I.21 u. I.23*
- Feuchtebestimmung:*, Laboratorium I.23*
- Röntgenographische Phasenanalyse:*, Laboratorium I.33*
- Homogenitäts- und Stabilitätsprüfung:*, Laboratorium I.23*
- statistische Auswertung der Messwerte: *Referat I.01*

2.1 Homogenisierung des Materials

Zur Homogenisierung wurde jeder der drei Böden folgenden Arbeitsschritten unterzogen:

1. Rhönradmischung über 6 Stunden (stochastische Vorhomogenisierung)
2. Riffling: Aufteilung der Gesamtmenge in die Teilmengen 1.....10.
3. Cross-Riffling /3/ der Teilmengen 1.....10

Ergebnis des Cross-Rifflings sind die 10 Teilmengen A.....J, die jeweils 10 % der anfänglichen Teilmengen 1.....10 enthalten.

2.2 Konfektionierung des Materials

Um aus den drei homogenisierten Bodenproben je 200 Einzelproben herzustellen, wurde wie folgt verfahren:

1. Aufteilung der Teilmengen A....J in jeweils 10 Teilmengen A01...A10 bis J01....J10
2. Vereinigen der Teilmengen A01....A05 und A06....A10 zu 2 Sammelproben
3. Aufteilung dieser aus je 5 Teilmengen bestehenden 2 Sammelproben auf die Konfektionsproben 1.....10 bzw. 11...20 in Braunglas-Probengläschen geeigneter Größe mit Schraubverschluss und PTFE-Dichtung
4. Wiederholung der Prozesse mit den jeweils 10 Teilmengen der Serien B.....J.

Ergebnis der Konfektionierung sind die Einzelproben 1.....200 jeder Probenserie, die bei -20° C gelagert werden.

3. CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN

3.1 Untersuchung der Homogenität

3.1.1 Auswahl der Proben
Zur Prüfung auf Homogenität der Konfektionsproben hinsichtlich des AOX-MA wurden aus den je 200 Proben der drei Böden jeweils 10 zur AOX-Bestimmung ausgewählt, und zwar:

Boden BAM-U010: Proben Nr. 5, 25, 45,....., 185
Boden BAM-U011: Proben Nr. 6, 26, 46,....., 186
Boden BAM-U012: Proben Nr. 7, 27, 47,....., 187

Die AOX-Bestimmungen erfolgten in den Bodenproben nach der Standard-Arbeitsanweisung QMH - I.23 - 6.4 "Bestimmung von adsorbierten organisch gebundenen Halogenen (AOX) in getrockneten und homogenisierten Böden mittels Schüttelmethode" die auf DIN 38 414 – 18:1989 /1/ aufbaut und bei Bedarf angefordert werden kann (Anforderung über e-mail matthias.koch@bam.de).
Von jeder Bodenprobe wurden 4 Bestimmungen durchgeführt, wobei in 4 Durchläufen je eine Bestimmung der 10 ausgewählten Proben erfolgte, um eine eventuelle Drift des Bestimmungsverfahrens aufzudecken.

3.1.2 Diskussion der Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung
Die Ergebnisse der AOX-Bestimmungen in den für die Überprüfung der Homogenität der Bodenproben hinsichtlich ihres AOX-MA ausgewählten Proben sind in den *Tabellen 3.1.2a bis 3.1.2c* im *Anhang 1* aufgeführt.
Zur Prüfung auf Inhomogenität werden die drei Datensätze einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) unterzogen. Ein signifikanter Unterschied zwischen der Varianz innerhalb der Gruppen kann nach den in Tabelle 3.1.2d zusammengefassten Ergebnissen des F-Tests nicht festgestellt werden.

Tabelle 3.1.2d: Ergebnisse der F-Tests

Referenzmaterial	Prüfgröße F	kritischer F-Wert
BAM-U010	1,5111	2,2107
BAM-U011 *	(0,9568) 1,0864	2,2107 2,8662
BAM-U012	1,0226	2,2107

*) Der F-Test soll bei Prüfgrößen < 1 formal nicht angewendet werden. Eine viceversa-Ausführung liefert eine Prüfgröße > 1 und der kritische Wert wird nicht überschritten. Eine Inhomogenität ist nicht anzunehmen.

Der kritische Wert wird in keinem Fall überschritten, so dass bezüglich der AOX-MA der Bodenproben eine Inhomogenität zwischen den Proben nicht nachweisbar ist. Demzufolge bedarf es auch keiner besonderen Berücksichtigung eines Inhomogenitätsbeitrages im Unsicherheitsbudget (siehe Abschnitt 4.4).

3.2 Untersuchung der Stabilität nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

3.2.1 Schema der Lagerung

Zur Überprüfung der Stabilität des AOX-MA der drei Bodenproben-Serien unter dem Einfluss der Faktoren Zeit und Temperatur wurden ausgewählte Proben der drei Serien nach einem festgelegten Zeit- und Temperatur-Schema gelagert. Nach Ablauf der Lagerzeiten wurden die AOX-MA der Proben ermittelt und mit dem AOX-MA entsprechender Referenzproben, die ununterbrochen bei -20° C gelagert wurden, verglichen. Zur Gewährleistung der isochronen Durchführung der Stabilitätsuntersuchung /4/ wurden die für 3 und 6 Monate gelagerten Proben nach Ablauf der Lagerzeit wieder bei - 20° C eingefroren und zusammen mit den 12 Monate gelagerten Proben analysiert.

Die für 24 Monate gelagerten Proben wurden separat nach Ablauf der Lagerzeit untersucht. Gleichzeitig wurden die entsprechenden, bei –20°C gelagerten Referenzproben noch mal analysiert.

Die Lagerbedingungen und Probenummern der für die Stabilitätsprüfung ausgewählten Proben sind in den *Tabellen 3.2.1a bis 3.2.1c* aufgeführt.

Tabelle 3.2.1a: Probenummern, Lagerzeiten und -temperaturen des Referenzmaterials BAM-U010

Lagerzeit	**Lagertemperatur**		
Monate	**+4° C**	**+20° C**	**+40° C**
3	1, 2	3, 4	6, 7
6	11, 12	13, 14	15, 16
12	21, 22	23, 24	-
24	31, 32	33, 34	-

Tabelle 3.2.1b: Probenummern, Lagerzeiten und -temperaturen des Referenzmaterials BAM-U011

Lagerzeit	**Lagertemperatur**		
Monate	**+4° C**	**+20° C**	**+40° C**
3	41, 42	43, 44	45, 47
6	61, 62	63, 64	55, 57
12	51, 52	53, 54	-
24	71, 72	73, 74	-

Tabelle 3.2.1c: Probenummern, Lagerzeiten und -temperaturen des Referenzmaterials BAM-U012

Lagerzeit	**Lagertemperatur**		
Monate	**+4° C**	**+20° C**	**+40° C**
3	81, 82	83, 84	85, 86
6	91, 92	93, 94	95, 96
12	101, 102	103, 104	-
24	111, 112	113, 114	-

Wie aus den *Tabellen 3.2.1a – 3.2.1c* zu ersehen, wurden jeweils 2 Proben den Lagerbedingungen (Zeit und Temperatur) unterworfen, um die Möglichkeit zur eventuellen Wiederholung der AOX-Bestimmung an einer unter gleichen Bedingungen gelagerten Probe offen zu halten.

3.2.2 Diskussion der Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung

Die AOX-Bestimmungen erfolgten in der Weise, dass zuerst alle erstgenannten Stabilitätsproben und danach bei Bedarf die zweitgenannten Proben zusammen mit einer weiteren Referenzprobe untersucht wurden.

Jede Probe wurde sechsmal analysiert.

In den *Tabellen 3.2.2-1* bis *3.2.2-9* im *Anhang 1* sind die im Rahmen der Stabilitätsuntersuchungen ermittelten AOX-MA aufgelistet.

In den *Bildern 3.2.2–1* bis *3.2.2–3* im *Anhang 1* sind die Mittelwerte aus jeweils 6 AOX-Bestimmungen in Prozent des jeweiligen Referenzwertes über den Lagerzeiten und in den Grenzen der jeweiligen 95%-Konfidenzintervalle dargestellt. Jedem Mittelwert wurde ein Fehlerindikator in Höhe ± der erhaltenen Standardabweichung zugeordnet. Die Werte der bei verschiedenen Temperaturen gelagerten Proben sind durch unterschiedliche graphische Symbole markiert (siehe Legenden an den Bildern).

Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurden die Symbole der verschiedenen Temperaturen auf der Zeitachse etwas gegeneinander verschoben.

Die 95%-Konfidenzintervalle wurden nach den Gl. (1) und (2) berechnet. Für die Schätzwerte der Standardabweichungen $\underline{s}$ wurden die bei den Homogenitätsmessungen erhaltenen Werte, für die Zahl der Parallelbestimmungen der Wert sechs eingesetzt.

In *Tabelle 3.2.2-10* sind die berechneten 95%-Konfidenzintervalle aufgelistet.

$$\pm \Delta \text{ AOX} = \underline{s} * k \qquad (1)$$

$$k = t\,(P, \text{Dof}) / \sqrt{n} \qquad (2)$$

Tabelle 3.2.2-10: 95%-Konfidenzintervalle bei der Bestimmung des AOX-MA in Stabilitätsproben

Referenzmaterial	**Δ AOX [% vom Ref.-Wert]**
BAM-U010	1,61
BAM-U011	2,22
BAM-U012	1,88

Die Darstellungen zeigen, dass bei den Böden der Serien BAM-U011 und BAM-U012 alle in den Stabilitätsproben ermittelten AOX-MA innerhalb der Vertrauensintervalle liegen und zeitliche Trends der AOX-MA nicht zu erkennen sind bzw. von der relativ großen Streuung der Messwerte maskiert werden.
Dagegen zeigt Bild 3.2.2 – 1, dass der AOX-MA der bei 40° C gelagerten Bodenproben der Serie BAM-U010 nach drei Monaten Lagerzeit auf 96,6 % und nach 6 Monaten auf 93,0 % des Referenzwertes gefallen ist.
Um diesen Befund abzusichern, wurden die in Tabelle 3.2.1a an zweiter Stelle stehenden 40° C-Proben Nr. 7 und Nr. 16 auf ihren AOX-MA untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3.2.2-3 aufgeführt und bestätigen die Ergebnisse der ersten Messserie.
Die Abnahme des AOX-MA in den bei 40° C gelagerten Bodenproben der Serie BAM-U010 legt es nahe, den weiteren Gang des AOX-MA bei Lagerung bei 40° C nach 12 Monaten zu bestimmen. Da dieser Lagerzeitraum bei der Projektierung des Vorhabens nicht geplant wurde, muss auf entsprechende Daten verzichtet werden.
Ziel einer Stabilitätsuntersuchung ist es, die Mindestverwendbarkeitsdauer des zertifizierten Materials zu ermitteln. Da ein bakterieller/mikrobiologischer Abbau aufgrund der Art der Analyte ausscheidet, kommt nur ein thermisch getriebener Prozess mit Schwellenergie in Betracht, der der Arrhenius-Gleichung Gl (3)

$$\ln (c(t, T)) = \ln c_0 - k_0 * \exp (- \Delta E /(R* T)) * t \quad (3)$$

genügen sollte. Wie aus der vorstehenden Darstellung zu entnehmen ist, weisen die aus den Stabilitätsuntersuchungen gewonnenen Daten aber keinen bzw. einen von der normalen Streuung des Verfahrens maskierten Trend auf, für mittlere Temperaturen sind die ermittelten Gehalte nach 12 Monaten Lagerungsdauer nicht signifikant von denen im Falle der Tiefkühlung verschieden. Der strikte Ansatz eines Arrhenius-Modells mit stufenweiser linearer Regression zur Ermittlung der Schwellenergie ΔE erweist sich unter diesen Umständen als nicht durchführbar.
Die Ergebnisse sprechen für eine hohe Stabilität der AOX-MA in den untersuchten Bodenproben bei der für die langfristige Lagerung vorgeschlagenen Lagertemperatur von 4° C (siehe Abschnitt 6.2), sodass mit großer Sicherheit für alle drei Materialien eine **Mindesthaltbarkeitsdauer von 2 Jahren** (vom Zeitpunkt der Auslieferung an den Benutzer, bis zu dem die Proben bei –20°C gelagert werden) angegeben werden kann. Für diesen Zeitraum ist kein Beitrag aus evtl. Instabilitäten zur Unsicherheit des zertifizierten Wertes anzunehmen.

4. UNTERSUCHUNGEN ZUR ZERTIFIZIERUNG

4.1 Auswahl der Teilnehmer am Zertifizierungsringversuch (ZRV)

Nachdem durch Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen nachgewiesen wurde, dass die drei untersuchten Böden als Referenzmaterial geeignet waren, mussten deren verbindliche AOX-MA durch einen ZRV bestimmt werden.
Für die Teilnahme an diesem ZRV waren Laboratorien zu gewinnen, die die folgenden Kriterien erfüllt hatten:
- Erfolgreiche Teilnahme an vorangehenden AOX-Ringversuchen der BAM (Eignungsprüfungen),
- Standortverteilung der Teilnehmer territorial möglichst breit gestreut,
- Zugehörigkeit der Teilnehmer zu möglichst vielen Branchen (Industrie, Forschung, öffentlicher Dienst).

In *Tabelle 4.1* sind die Laboratorien aufgeführt, die am Zertifizierungsringversuch teilgenommen haben .

Tabelle 4.1: Liste der Teilnehmer am Zertifizierungsringversuch AOX in Böden

Deutsche Steinkohle Aktiengesellschaft Abt. Umweltschutz und Zentrallabor	Kurt-Schumacher-Str. 101 66333 Völklingen
Inst. f. Umweltanalytik u. Geotechnik GmbH Wetzlar	Christian-Kremp-Str. 14 35578 Wetzlar
wave GmbH Umweltlabor	Haußmannstraße 103 B 70188 Stuttgart
LUS GmbH Labor f. Umweltschutz u.chem. Analyse	Sandtorstraße/ Einfahrt Hansastraße 39016 Magdeburg
Chemisches Untersuchungslabor Dr. Lörcher	Martin-Luther-Str. 26 71636 Ludwigsburg
Dr. Kaiser & Dr. Woldmann GmbH Handels- u. Umweltschutzlabor	Stresemannstr. 313a 22761 Hamburg
Dr.Graner & Partner GmbH	Lochhausener Str. 205 81249 München
WARTIG Chemie Beratung GmbH	Ketzerbrech 27 35094 Lahntal-Sterzhausen
BEWAG Aktiengesellschaft Erzeugung - Zentrallabor	Otternbuchtstraße 14 - 16 13599 Berlin
DB-AG, Bahn-Umwelt-Zentrum Umweltlabor u. Meßstelle	Am Südtor 1 14774 Brandenburg-Kirchmöser
UIS Umweltinstitut Stuttgart Priv. Institut f. Umwelt u. Beratung	Herdweg 14 70174 Stuttgart
TÜV Umwelt Berlin-Brandenburg GmbH Inst. Dr. Scheutwinkel	Schmalenbachstr. 11 12057 Berlin
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Fachgruppe Organisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien	Richard-Willstätter-Str. 11 12489 Berlin
Prüftechnik IFEP GmbH & Co. KG	Mühleneschweg 7 49090 Osnabrück
Potsdamer Wasser- und Umweltlabor GmbH & Co. KG	Schlaatzweg 1a 14473 Potsdam
IHU Geologie und Analytik	Dr.-Kurt-Schumacher-Str. 23 39576 Stendal
GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz- u Umweltanalytik	Otto-Hahn-Str. 22 48161 Münster-Roxel
Analytik Berkhöpen GmbH	Eddesser Str. 1 31234 Edemissen
ISEGA Forschungs- u. Untersuchungsgesellschaft Aschaffenburg	Zeppelin-Str. 3-5 63741Aschaffenburg

4.2 Analytische Methoden

Den am ZRV teilnehmenden Institutionen wurde vorgeschlagen, die AOX-Bestimmungen in den Bodenproben gemäß DIN 38414 Teil 18 (Nov. 1989) /1/ durchzuführen. Falls von dieser Norm abweichende Verfahren benutzt wurden, sollten ausführliche Erläuterungen dazu mitgeteilt werden. Die Teilnehmer wurden gebeten, den AOX-MA der Bodenproben durch jeweils 6 unabhängige Bestimmungen zu charakterisieren.

4.3 Darstellung der im ZRV ermittelten AOX-Werte

Die von den Ringversuchsteilnehmern ermittelten Ergebnisse der AOX–Bestimmungen in den ausgegebenen Proben wurden in den *Tabellen 4.3a* bis 4.3*c* im *Anhang 2* aufgelistet.
In den *Bildern 4.3a* bis *4.3c,* ebenfalls im *Anhang 2,* sind die Mittelwerte aus den jeweils 6 Bestimmungen der AOX-Werte der einzelnen Teilnehmer über den Teilnehmer-Nummern aufgetragen. Die Code-Nr. der Teilnehmer ist nur dem Veranstalter des ZRV (BAM) bekannt.
Jedem Mittelwert ist ein Fehlerindikator in Höhe ± Standardabweichung (berechnet aus den Einzelmessungen jedes Teilnehmers) zugeordnet. Der Gesamtmittelwert wurde als durchgehende grüne Linie eingezeichnet. Die Grenzen des 95%-Konfidenzintervalls wurden durch rote Linien markiert. Die 95%-Konfidenzintervalle wurden nach Gl. (1) berechnet.

4.4 Unsicherheitsbudget

Die durch mehrfache Durchführung eines Bestimmungsverfahrens an einer homogenen Probe ermittelte Unsicherheit eines Bestimmungsverfahrens setzt sich als „kombinierte Unsicherheit“ aus den Einzel-Unsicherheiten der Teilschritte des Bestimmungsverfahrens zusammen.
Durch Ermittlung der Einzel-Unsicherheiten, mit denen diese Teilschritte behaftet sind, gelingt es, den jeweiligen Beitrag eines Teilschrittes zur kombinierten Unsicherheit des Gesamtverfahrens abzuschätzen.
Auf diese Weise erkennt man, welche Teilschritte hauptsächlich zur Gesamtunsicherheit beitragen und kann entscheiden, für welchen Teilschritt weitere Untersuchungen zur Verbesserung des Verfahrens sinnvoll und erforderlich sind.
Die Berechnungen wurden auf der Basis der Standardabweichungen der Teilschritte durchgeführt.
Für die Berechnung der *Vergleichsstandardabweichungen* wurden die Einzelmesswerte der Ringversuchsteilnehmer herangezogen.

4.4.1 Aufteilung des AOX-Bestimmungsverfahrens in Teilschritte

Zur Unsicherheit der Ergebnisse bei der Bestimmung von AOX in Böden nach DIN 38414 Teil 18 tragen die Einzel-Unsicherheiten folgender Verfahrensschritte bei:

- Einwägen der Bodenprobe
- Auswaschen anorganischer Halogenide aus der Bodenprobe mit saurer Nitratlösung und Readsorption eventuell wasserlöslicher Organohalogenverbindungen an Aktivkohle
- Trennung von fester und flüssiger Phase durch Filtration
- Verbrennung des Filterkuchens (Bodenprobe + Aktivkohle) im Sauerstoffstrom und Überführung des gebildeten Halogenwasserstoffs in die coulometrische Messzelle
- Coulometrische Bestimmung der Halogenidionen
- Sind im Rahmen eines Ringversuchs mehrere Laboratorien an den Messungen beteiligt, müssen als weitere Beiträge zur Gesamtunsicherheit der aus dem Ringversuch resultierenden Ergebnisse zufällige oder systematische Abweichungen bei der Implementierung des Analysenverfahrens in den einzelnen Laboratorien berücksichtigt werden, die in der *Vergleichstandardabweichung* zum Ausdruck kommen.

Werden die Bestimmungen in einem Labor unter reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt, erhält man dagegen die Gesamtunsicherheit aus der *Wiederholstandardabweichung.*

Weitere, vom eigentlichen Bestimmungsverfahren unabhängige Unsicherheitsquellen können Inhomogenitäten und Instabilitäten des Probenmaterials sein.
Da Homogenität und Stabilität der drei untersuchten Bodenproben BAM-U010, BAM-U011 und BAM-U012 in Homogenitäts- und Stabilitätsstudien nachgewiesen wurden, bleiben diese Unsicherheitsquellen bei der im folgenden beschriebenen Untersuchung unberücksichtigt.

4.4.2 Bestimmung der Abschnitts-Unsicherheiten (kombinierte Unsicherheiten)
Um den Anteil der Einzel-Unsicherheiten der oben genannten Verfahrensschritte an der Gesamtunsicherheit zu analysieren, bestimmt man nacheinander, beginnend mit dem letzten Abschnitt des Bestimmungsverfahrens, die kombinierten Unsicherheiten von schrittweise weiter vorn beginnenden Bestimmungsabschnitten.
Diese Abschnitte sind, in der Reihenfolge der Untersuchung:

1. Coulometrische Bestimmung von in die coulometrische Zelle dosierten definierten Halogenidmengen
   → kombinierte Unsicherheit u_{k1}, beinhaltend u_{dos} und u_{coul}
2. Verbrennung einer definierten Menge einer Halogenverbindung, Überführung der entstandenen Halogenwasserstoffsäure in die Messzelle und coulometrische Bestimmung der Halogenide
   → kombinierte Unsicherheit u_{k2}, beinhaltend u_{k1} und $u_{überf}$
3. Adsorption definierter Mengen einer adsorbierbaren organischen Halogenverbindung an Aktivkohle aus wässriger Nitratlösung, Waschen des Adsorbats mit Waschlösung, Filtration, Überführung des Filterkuchens in den Verbrennungsofen und Verbrennung, coulometrische Bestimmung der in die Messzelle überführten Halogenwasserstoffsäuren
   → kombinierte Unsicherheit u_{k3}, beinhaltend u_{coul}, $u_{überf}$ und u_{ads}
4. Ausführung des Gesamtverfahrens mit einem real belasteten Boden. Dieser Abschnitt gleicht Abschnitt 3., erfasst aber zusätzlich die Unsicherheitsbeiträge, die durch die Anwesenheit der Bodenprobe beim Filtrieren und die damit verbundene Gefahr des Verlusts von Filterrückstand verursacht wird, sowie den Unsicherheitsbeitrag der Probeneinwaage.
   → kombinierte Unsicherheit u_{k4}, beinhaltend u_{k3}, u_{filt} und $u_{wäg}$
5. Durchführung des Gesamtverfahrens in verschiedenen Laboratorien (Ringversuch).
   Dieser Abschnitt erfasst den Unsicherheitsbeitrag, der durch unterschiedliche Ausführungen des Normverfahrens in unterschiedlichen Laboratorien verursacht wird.
   → Gesamtunsicherheit u_{ges}, beinhaltend u_{k4} und u_{vergl}

Zu Teilabschnitt 1: coulometrische Chloridbestimmung
Zur Ermittlung der Unsicherheit u_{coul}, des letzten Schrittes der AOX-Bestimmung in Böden, der coulometrischen Chloridbestimmung, wurden jeweils 30 µl einer 0,01 M Ammoniumchloridlösung in Essigsäure-Elektrolyt mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette in die coulometrische Zelle injiziert und die coulometrische Analyse gestartet.
Da die Dosierung dieser 30 µl mit der Unsicherheit u_{dos} behaftet ist, wurde durch 20-maliges Auswägen von 30 µl Lösung die Unsicherheit u_{dos} ermittelt. In *Tabelle 4.4.2 - 1* in *Anhang 2* sind diese Messwerte und die Ergebnisse der statistischen Auswertung aufgelistet.
In *Tabelle 4.4.2 – 2* in *Anhang 2* sind die Messwerte der coulometrischen Bestimmung nach Einspritzung von 30 µl 0,01 M NH_4Cl-Lösung in die Messzelle sowie die statistische Auswertung aufgelistet. Das entspricht einer absoluten Masse von ca. 10 µg Cl.

Zu Teilabschnitt 2: Einbeziehung von Verbrennung und Überführung der HCl in den Bestimmungsvorgang
Zur Ermittlung der Unsicherheit $u_{überf}$, die mit der Überführung der im Verbrennungsprozess gebildeten Halogenwasserstoffsäure in die coulometrische Messzelle verbunden ist, wurden jeweils 30 µl einer 0,01 M Salzsäure in das Verbrennungsschiffchen pipettiert und im Ofen dem vorgeschriebenen Verbrennungsprozess unterzogen.

Die mit dem Sauerstoffstrom in die coulometrische Zelle überführte Salzsäure wurde dort coulometrisch bestimmt. Bei der Berechnung der Unsicherheit $u_{überf}$ ist wiederum die Unsicherheit u_{dos} zu berücksichtigen.
In *Tabelle 4.4.2 - 3* in *Anhang 2* sind die erhaltenen Messwerte und deren statistische Auswertung aufgelistet.

Zu Teilabschnitt 3: Einbeziehung der Anreicherung durch Adsorption der AOX-Verbindung an A-Kohle in den Bestimmungsvorgang
Für die Ermittlung des Unsicherheitsbeitrags u_{ads}, der mit dem Anreicherungsvorgang der AOX-Verbindungen durch Adsorption an A-Kohle verbunden ist, wurde das Datenmaterial herangezogen, das bei der Untersuchung einer AOX-Testlösung im Labor BAM I.23 erarbeitet wurde**.**
Dabei wurden 5 Proben der Testlösung mit jeweils identischen Gehalten einer organischen Chlorverbindung je viermal nach dem Hausverfahren „Bestimmung der organisch gebundenen Halogene in Wässern nach dem Carbodisk-Verfahren“ /5/ analysiert.
In *Tabelle 4.4.2 - 4* in *Anhang 2* sind die erhaltenen Werte und deren statistische Auswertung aufgelistet.

Zu Teilabschnitt 4: Einbeziehung der Bearbeitung eines mit AOX belasteten Bodens in den Bestimmungsvorgang (Gesamtverfahren)
Zur Erfassung der Unsicherheit u_{filt}, die die Anwesenheit der Bodenprobe verursacht, wurde auf Datenmaterial zurückgegriffen, das im Rahmen der Durchführung der Homogenitäts-untersuchungen der drei genannten Bodenproben-Serien zur Verfügung stand.
Die Messergebnisse sind in den *Tabellen 3.1.2a bis 3.1.2c* in *Anhang 1* aufgelistet.
In *Tabelle 4.4.2-5* in *Anhang 2* sind die statistischen Auswertungen dieser Messungen zusammengefasst.
Da dieser Abschnitt den Einwaagevorgang der Bodenprobe einschließt, ist es an dieser Stelle angebracht, den Unsicherheitsbeitrag $u_{wäg}$ abzuschätzen.
Die Reproduzierbarkeit der Wägung (Sartorius LA230 S OCE) wird vom Hersteller mit ± 0,1 mg im Messbereich 0 bis 100 g angegeben. Da eine Rechteckverteilung der Messwerte angenommen werden kann, ergibt sich für die Standardabweichung der Wägung $s_{wäg}$ der Wert 0,0577 mg.
Die Feststellung der Probenmasse ergibt sich aus der Differenz zweier Massen (Brutto – Tara), die intern gebildet wird. Die Unsicherheit der Probeneinwaage $u_{wäg}$ ergibt sich nach Gl(4)

$$u_{wäg}^2 = u_{wäg\,1}^2 + u_{wäg\,2}^2 \qquad (4)$$

Die Einwaagen erfolgen in Erlenmeyer-Kolben, die ein Gewicht von 45g besitzen, sodass die relative Unsicherheit $u_{wäg\,1}$ den Wert $1{,}3*10^{-4}$ % aufweist. Je nach Probeneinwaage ergeben sich für die relative Unsicherheit $u_{wäg\,2}$ Werte zwischen $2{,}88*10^{-2}$ % (Einwaage 200 mg Probe) und 0,288 % (Einwaage 20 mg Probe).
Nach Gl (4) erhält man für $u_{wäg}$ demnach $2{,}88*10^{-2}$% (200 mg Einwaage) bzw. 0,288% (20 mg Einwaage).
Wie man sieht, spielt die Unsicherheit $u_{wäg}$ keine Rolle.

Zu Teilabschnitt 5: Einbeziehung verschiedener Laboratorien in den Bestimmungsvorgang (Ringversuch)
Zur Erfassung der Unsicherheit u_{vergl}, die aus der Beteiligung mehrerer Laboratorien an der Bestimmung des AOX-MA in Bodenproben resultiert, wurden die Ergebnisse der Ringanalyse zur Zertifizierung des AOX-MA der drei genannten Boden-Referenzmaterialien herangezogen.
Die Messergebnisse sind in den *Tabellen 4.3a bis 4.3c* in *Anhang 2* aufgelistet.
In *Tabelle 4.4.2 – 6* in *Anhang 2* sind die statistischen Auswertungen zusammengefasst.

4.4.3 Bestimmung der Einzelunsicherheiten

Im oberen Teil der *Tabelle 4.4.3 - 1* in *Anhang 2* sind die ermittelten relativen Standardabweichungen als kombinierte Unsicherheiten u_{k1} bis u_{gesamt} der Verfahrensschritte aufgelistet.

Aus den kombinierten Unsicherheiten werden die Einzel-Unsicherheiten der Verfahrensschritte nach Gl. (5 - 10) berechnet.

$$u_{coul} = \sqrt{u_{k1}^2 - u_{dos}^2} \qquad (5) \qquad u_{überf} = \sqrt{u_{k2}^2 - u_{k1}^2} \qquad (6)$$

$$u_{ads} = \sqrt{u_{k3}^2 - u_{coul}^2 - u_{überf}^2} \qquad (7) \qquad u_{filt} = \sqrt{u_{k4}^2 - u_{k3}^2 - u_{wäg}^2} \qquad (8)$$

$$u_{verglRefpr} = \sqrt{u_{gesRefpr}^2 - u_{k4}^2} \qquad (9) \qquad u_{verglTestl} = \sqrt{u_{gesTest}^2 - u_{coul}^2 - u_{überf}^2 - u_{ads}^2} \qquad (10)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind im unteren Teil der *Tabelle 4.4.3 - 1* in *Anhang 2* aufgelistet.

Die proberelevanten Unsicherheiten u_{k4} und u_{gesamt} wurden nach Boden-Referenzprobe aufgeschlüsselt.

Die Betrachtung der auf diese Weise erhaltenen Einzelunsicherheiten zeigt, dass die Unsicherheit der Wägung $u_{wäg}$ ohne Einfluß auf die Gesamtunsicherheit ist. Die Unsicherheit der Dosierung u_{dos} (die in die Gesamtunsicherheit des Analyseverfahrens nicht eingeht!) weist den niedrigsten Wert auf. Die Unsicherheitsbeträge, die mit der Coulometrie, der Überführung der HCl, dem Adsorptionsvorgang und dem Filtrationsvorgang verbunden sind, liegen zwischen 0,5% und 1,5 % der jeweiligen Messgröße. Diese Beiträge sind demnach als etwa gleich gewichtig zu betrachten.

Die Unsicherheitsbeiträge, die der Teilnahme verschiedener Laboratorien an der Ermittlung der zu zertifizierenden AOX-MA in den drei Bodenproben zugeordnet werden müssen, liegen zwischen 8 % und 13,5 % der jeweiligen AOX-MA.

Aus dieser Aufschlüsselung der Gesamtunsicherheit geht hervor, dass der Hauptanteil der Unsicherheiten aus der Verfahrensdurchführung der teilnehmenden Laboratorien kommt.

4.5 Berechnung der zertifizierten AOX-MA und deren Unsicherheiten

Durchführung und Auswertung des Zertifizierungs-Ringversuchs erfolgten auf der Basis der BAM-Guidelines für die Herstellung und Zertifizierung von Referenzmaterialien und wurden mit dem vom BCR herausgegebenen diesbezüglichen Auswerteprogramm, Ausgabe 1996, durchgeführt.

Für die Berechnung der zertifizierten AOX-MA und deren Unsicherheiten wurden alle von den Ringversuchsteilnehmern vorgelegten Messdaten, die in den *Tabellen 4.3a* bis *4.3c* in *Anhang 2* aufgelistet sind, zugrunde gelegt. Da von allen Teilnehmern für die Bestimmung die gleiche Methode (Normverfahren) verwendet wurde oder zumindest verwendet werden sollte, war zunächst anzunehmen, dass die gemessenen Einzelwerte der Ringversuchs-Teilnehmer einer gemeinsamen Grundgesamtheit entstammen. Der Test auf signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen (Snedecor-F-Test) zeigte jedoch, dass eine Auswertung, basierend auf einer normalverteilten Grundgesamtheit, aus statistischer Sicht für keines der drei Materialien erlaubt ist. Es ist zu vermuten, dass der bei der Implementierung des Normverfahrens im jeweiligen Labor unwillentlich oder willentlich (durch Verfahrensmodifizierungen u.ä.) eingebrachte Bias der bestimmende Faktor ist, zumindest im Vergleich mit der damit zu erzielenden Wiederholpräzision, wie auch aus den Untersuchungen im Abschnitt 4.4 hervorgeht.

Des Weiteren wurden die Einzelwerte hinsichtlich ihrer Normalverteilung getestet. In allen drei Fällen sind die Einzelwerte nicht normalverteilt, wobei die Abweichungen nicht von der Schiefe,

sondern der Kurtosis herrühren (alle drei Datensätze sind platykurtisch). Dies ist zunächst bedingt durch die sehr großen Varianzen einzelner Labormittelwerte. Außerdem läßt sich vermuten, dass der bestimmende Einflußfaktor Bias nicht normal-, sondern (erwartungsgemäß) wohl eher rechteckverteilt ist.
Die Auswertung der Daten zur Ermittlung der zertifizierten Werte erfolgte deshalb in allen Fällen auf der Basis der Messplatzmittelwerte. Die so erhaltenen zertifizierten Werte und Unsicherheiten berücksichtigen damit auch einen eventuell durch unterschiedliche Methodenimplementierung bedingten Beitrag zur Vergleichsstandardabweichung.
Bedingt durch die deutliche Reduzierung der Zahl der Freiheitsgrade ist im Falle der Auswertung auf Grundlage der Meßplatzmittelwerte ein Test auf Schiefe und Kurtosis nicht mehr möglich (Tukey-Kriterium). Der Test auf Normalverteilung zeigte, dass die Meßplatzmittelwerte in allen drei Fällen (noch) als normalverteilt behandelt werden können.

Berechnet wurden:
- der Mittelwert der Messplatzmittelwerte
- die Unsicherheit des Mittelwertes, ausgedrückt als Standardabweichung des Mittelwertes der Messplatzmittelwerte
- der Vertrauensbereich für den Mittelwert auf dem 95%-Vertrauensniveau

Ausgeführt wurden folgende statistische Tests:
- Cochran-Test zur Ermittlung von Ausreißern bezüglich der Varianz
- Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern bezüglich des Messplatzmittelwertes
- Dixon- (als Schnelltest) und Nalimov-Test zur Absicherung eventueller Ausreißerindikationen
- Kolmogorov-Smirnov-Test (Lilliefors-Version) zum Test der Daten auf Normalverteilung

Bei der gewählten Auswertungsart zeigten die statistischen Tests in der Regel erwartungsgemäß die folgenden Ergebnisse:

- Scheffé- und Snedecor-F-Test: Die Datensätze sind statistisch signifikant verschieden.
- Bartlett-Test: Die Varianzen sind nicht homogen.
- Cochran-Test: Die Varianzen zeigen Ausreißer.
- Dixon-, Grubbs- und sofern möglich Nalimov-Test: Die Messplatzmittelwerte enthalten keine Ausreißer.
- Kolmogorov-Smirnov-Test: Die Daten sind normalverteilt.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der statistischen Auswertung und etwaige Ausnahmen von den obenstehenden statistischen Bewertungen aufgelistet:

BAM-U010:

Number of data sets :	14	
Total number of replicate measurements:	84	
Mean of means:	1349.44	mg/kg
Standard dev. of the population of means:	102.272	mg/kg
Half-width of the 95% conf. inter. of the mean of the means:	58.446	mg/kg

BAM-U011:

Number of data sets :	12	
Total number of replicate measurements:	72	
Mean of means:	80.4379	mg/kg
Standard dev. of the population of means:	10.8441	mg/kg
Half-width of the 95% conf. inter. of the mean of the means:	6.8229	mg/kg

Der Nalimov-Test indiziert den Mittelwert 100.67 als ausreißerverdächtigen Wert, jedoch nicht als Ausreißer. Der Wert wird beibehalten.

BAM-U012:

Number of data sets :	13	
Total number of replicate measurements:	78	
Mean of means:		102.274 mg/kg
Standard dev. of the population of means:		12.9849 mg/kg
Half-width of the 95% conf. inter. of the mean of the means:		7.7681 mg/kg

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchung (vgl. Abschnitte 3.1.2 und 3.2.2), aus denen sich keine zusätzlichen Beiträge zum Unsicherheitsbudget ableiten ließen, wurden die nachfolgend dargestellten Werte für die Mittelwerte der Meßplatzmittelwerte, deren Standardabweichung und die halbe Breite des Vertrauensintervalls zertifiziert:

Serien-Bezeichnung	Zertifizierter Wert[1)] in mg/kg	Unsicherheit des zertifizierten Wertes[2)] in mg/kg	Halbe Breite des Vertrauens-intervalls[3)] in mg/kg	Anzahl der Datensätze
BAM-U010	1349.4	27.4	58.5	14
BAM-U011	80.4	3.2	6.9	12
BAM-U012	102.3	3.6	7.8	13

[1]) Mittelwert der Messplatzmittelwerte
[2]) Unsicherheit, ausgedrückt als Standardabweichung des Mittelwertes der Messplatzmittelwerte
[3]) auf dem Signifikanzniveau von 0.05

5. LITERATUR

/1/ DIN 38 414 Teil 18 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung von adsorbierten organisch gebundenen Halogenen (AOX).

/2/ DIN EN 15171 (Norm-Entwurf), Ausgabe:2005-04: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (AOX); Deutsche Fassung prEN 15171:2005

/3/ A.M.H. van der Veen, D.A.G. Nater Fuel Processing Technology 36 (1993) 1-7

/4/ A. Lamberty, H. Schimmel, J. Pauwels Fresenius J. Anal. Chem. 360 (1998) 359-361

/5/ R. König Informationsschrift der Dr. Bruno Lange GmbH „Carbodisk – ein neues Anreicherungsverfahren für die AOX - Analytik

6. BENUTZUNGSHINWEISE

6.1 Verwendungszweck der zertifizierten Referenzmaterialien

Die AOX-Referenzmaterialien BAM-U010, BAM-U011 und BAM-U012 sind sowohl für die Validierung der in den Anwenderlabors zur AOX-Bestimmung eingesetzten Analysenverfahren als auch zur internen Qualitätssicherung vorgesehen.
Sie sind nicht geeignet zur Kalibrierung der eingesetzten Messapparaturen.

6.2 Aufbewahrung der zertifizierten Referenzmaterialien

Für längere Zeit sollten die AOX-Referenzmaterialien BAM-U010, BAM-U011 und BAM-U012 in den fest verschlossenen Original-Schraubgefäßen im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt werden.
Eine kurzzeitige Erwärmung bei Transport und Messung hat keinen Einfluß auf die Stabilität.

6.3 Einwaagemengen

Die Homogenität der Referenzmaterialien wurde bis zu Mindesteinwaagen von 20 mg nachgewiesen.
Einwaagen höher als 200 mg sollten vermieden werden, weil der Filtrationsschritt bei größeren Probenmengen zu störanfällig ist.

7. VERZEICHNIS DER ANHÄNGE

ANHANG 1
Ergebnistabellen und graphische Darstellungen der Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen an den Referenzmaterialien BAM-U010, BAM-U011 und BAM-U012

ANHANG 2
1. Ergebnistabellen und graphische Darstellungen der Ergebnisse des Zertifizierungsringversuchs AOX in Böden
2. Ergebnistabellen zu Untersuchungen der Teilschrittunsicherheiten des Analysenverfahrens
3. Tabelle zur Berechnung der Einzelunsicherheiten aus kombinierten Unsicherheiten

A n h a n g 1

1. **Tabellen 3.1.2a bis 3.1.2c:**
   AOX-MA in Homogenitätsproben der Serien BAM-U010, BAM-U011 u. BAM-U012

2. **Bilder 3.1.2a bis 3.1.2c:**
   AOX-MA in Homogenitätsproben der Serien BAM-U010, BAM-U011 u. BAM-U012

3. **Tabellen 3.2.2 – 1 bis 3.2.2 – 3**
   AOX-MA in Proben der Serie BAM-U010
   nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

4. **Tabellen 3.2.2 – 4 bis 3.2.2 – 6**
   AOX-MA in Proben der Serie BAM-U011
   nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

5. **Tabellen 3.2.2 – 7 bis 3.2.2 – 9**
   AOX-MA in Proben der Serie BAM-U012
   nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

6. **Bilder 3.2.2 – 1 bis 3.2.2 - 3**
   Stabilität der AOX-MA in Proben der Serien BAM-U010, BAM-U011 u. BAM-U012
   nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

Homogenitätsstudie: **AOX-MA in mg/kg in Bodenproben der Serien AOX BC4 000, AOX BC2 000 und AOX SW 000, Teil 1**

Tabelle 3.1.2a: **BAM-U010 (AOX BC4 000)**

Probe Nr	Gehalt 1	Gehalt 2	Gehalt 3	Gehalt 4	Mittelwert	GesamtMW	Gesmw+ delta x	Gesmw- delta x		Standabw.
5	1467,5	1469,3	1420,5	1411,6	1442,225	1443,4	1471,08	1415,72		30,45
25	1396,3	1448,5	1459,6	1407,7	1428,025	1443,4	1471,08	1415,72		30,75
45	1414,1	1468,5	1470,6	1436,8	1447,5	1443,4	1471,08	1415,72		27,11
65	1440,6	1460,2	1448,2	1476,2	1456,3	1443,4	1471,08	1415,72		15,53
85	1504,2	1467,2	1422,5	1428,1	1455,5	1443,4	1471,08	1415,72		38,07
105	1483,5	1465,9	1493,3	1461,8	1476,125	1443,4	1471,08	1415,72		14,82
125	1437,6	1436,8	1404,5	1424	1425,725	1443,4	1471,08	1415,72		15,46
145	1419,3	1406,4	1494,4	1411,1	1432,8	1443,4	1471,08	1415,72		41,41
165	1399,6	1440,2	1437,5	1413,6	1422,725	1443,4	1471,08	1415,72		19,51
185	1414,3	1463,3	1449,9	1461	1447,125	1443,4	1471,08	1415,72		22,65
Mittelwert	1437,7	1452,63	1450,1	1433,19	1443,405					25,58
Standabw.	36,55	20,13	30,22	24,84	16,68					9,57

Tabelle 3.1.2b: **BAM-U011 (AOX BC2 000)**

Probe Nr	Gehalt 1	Gehalt 2	Gehalt 3	Gehalt 4	Mittelwert	GesamtMW	Gesmw+ delta x	Gesmw- delta x		Standabw.
6	87,5	89,66	89,74	93,76	90,165	91,44	93,8	89,08		2,61
26	91,72	93,13	91,46	88,31	91,155	91,44	93,8	89,08		2,03
46	93,55	91,53	91,75	99,36	94,0475	91,44	93,8	89,08		3,66
66	91,64	94,25	90,44	90,46	91,6975	91,44	93,8	89,08		1,79
86	91,27	92,08	91,64	91,65	91,66	91,44	93,8	89,08		0,33
106	89,2	93,53	90,91	91,24	91,22	91,44	93,8	89,08		1,78
126	93,23	97,05	88,57	89,12	91,9925	91,44	93,8	89,08		3,96
146	93,45	91,71	90,01	91,68	91,7125	91,44	93,8	89,08		1,40
166	90,64	92,23	90,63	88,54	90,51	91,44	93,8	89,08		1,51
186	90,24	89,9	92,22	88,44	90,2	91,44	93,8	89,08		1,56
Mittelwert	91,244	92,507	90,737	91,256	91,436					2,06
Standabw.	1,95	2,16	1,10	3,36	1,13					1,08

Homogenitätsstudie: **AOX-MA in mg/kg in Bodenproben der Serien AOX BC4 000, AOX BC2 000 und AOX SW 000, Teil 2**

Tabelle 3.1.2c: **BAM-U012 (AOX SW 000)**

Probe Nr	Gehalt 1	Gehalt 2	Gehalt 3	Gehalt 4	Mittelwert	GesamtMW	Gesmw+ delta x	Gesmw- delta x		Standabw.
7	109,95	113,75	107,43	111,29	110,605	112,61	115,08	110,14		2,64
27	111,07	114,7	110,51	111,82	112,025	112,61	115,08	110,14		1,86
47	111,14	112,78	109,93	110,87	111,18	112,61	115,08	110,14		1,19
67	111,26	114,69	110,77	109,24	111,49	112,61	115,08	110,14		2,30
87	119,25	113,95	110,15	112,65	114	112,61	115,08	110,14		3,84
107	116,6	114,93	110,77	112,6	113,725	112,61	115,08	110,14		2,56
127	114,54	117,13	111,1	113,25	114,005	112,61	115,08	110,14		2,52
147	116,8	111,09	111,52	112,66	113,0175	112,61	115,08	110,14		2,61
167	115,58	112,36	111,02	111,67	112,6575	112,61	115,08	110,14		2,02
187	114,82	110,9	113,4	114,3	113,355	112,61	115,08	110,14		1,74
Mittelwert	114,101	113,628	110,66	112,035	112,606					2,33
Standabw.	3,09	1,90	1,48	1,40	1,23					0,71

Bild 3.1.2a: Homogenität des AOX-MA in Referenzmaterial BAM-U010

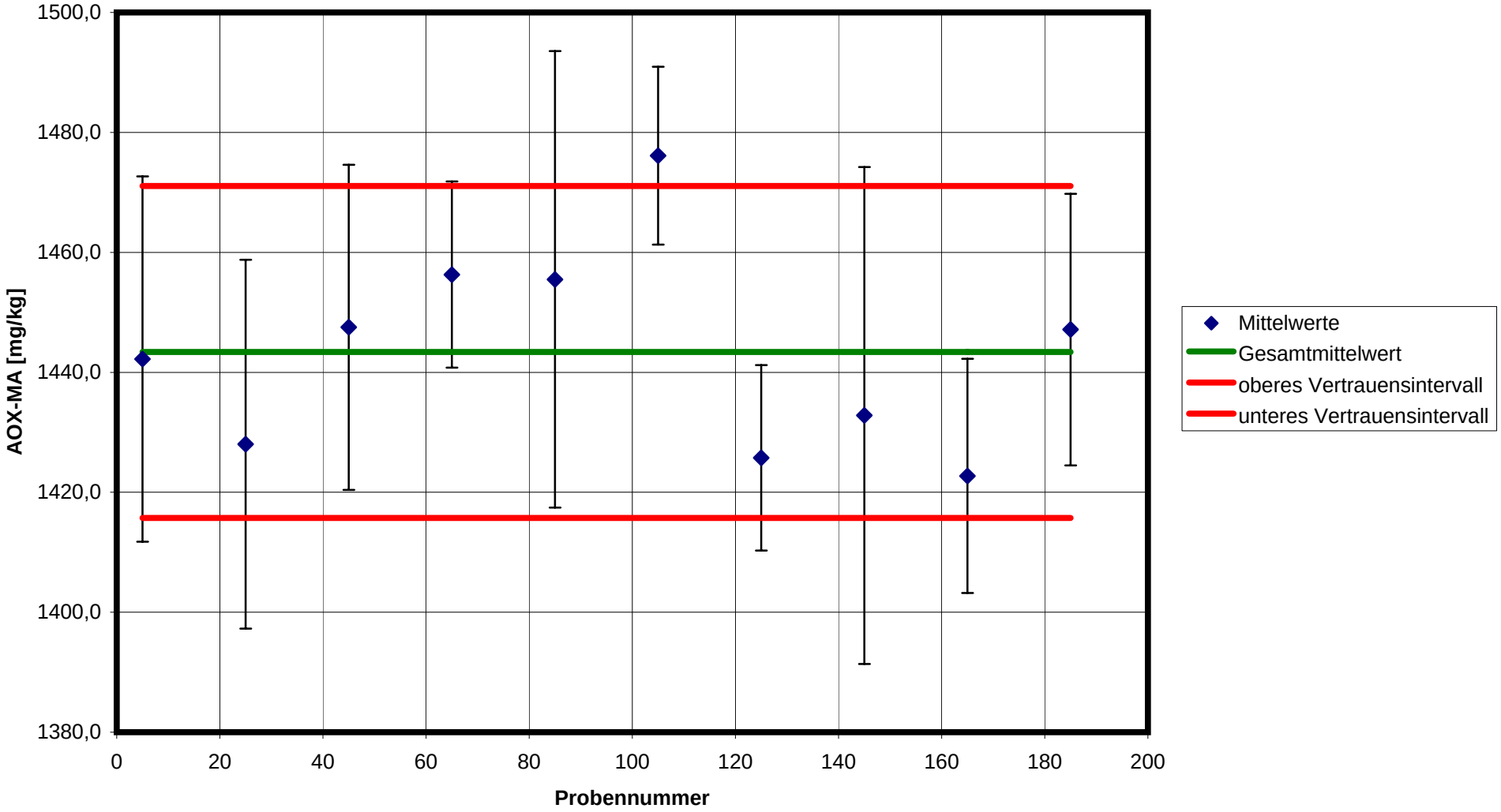


Bild 3.1.2b: Homogenität des AOX-MA in Referenzmaterial BAM-U011

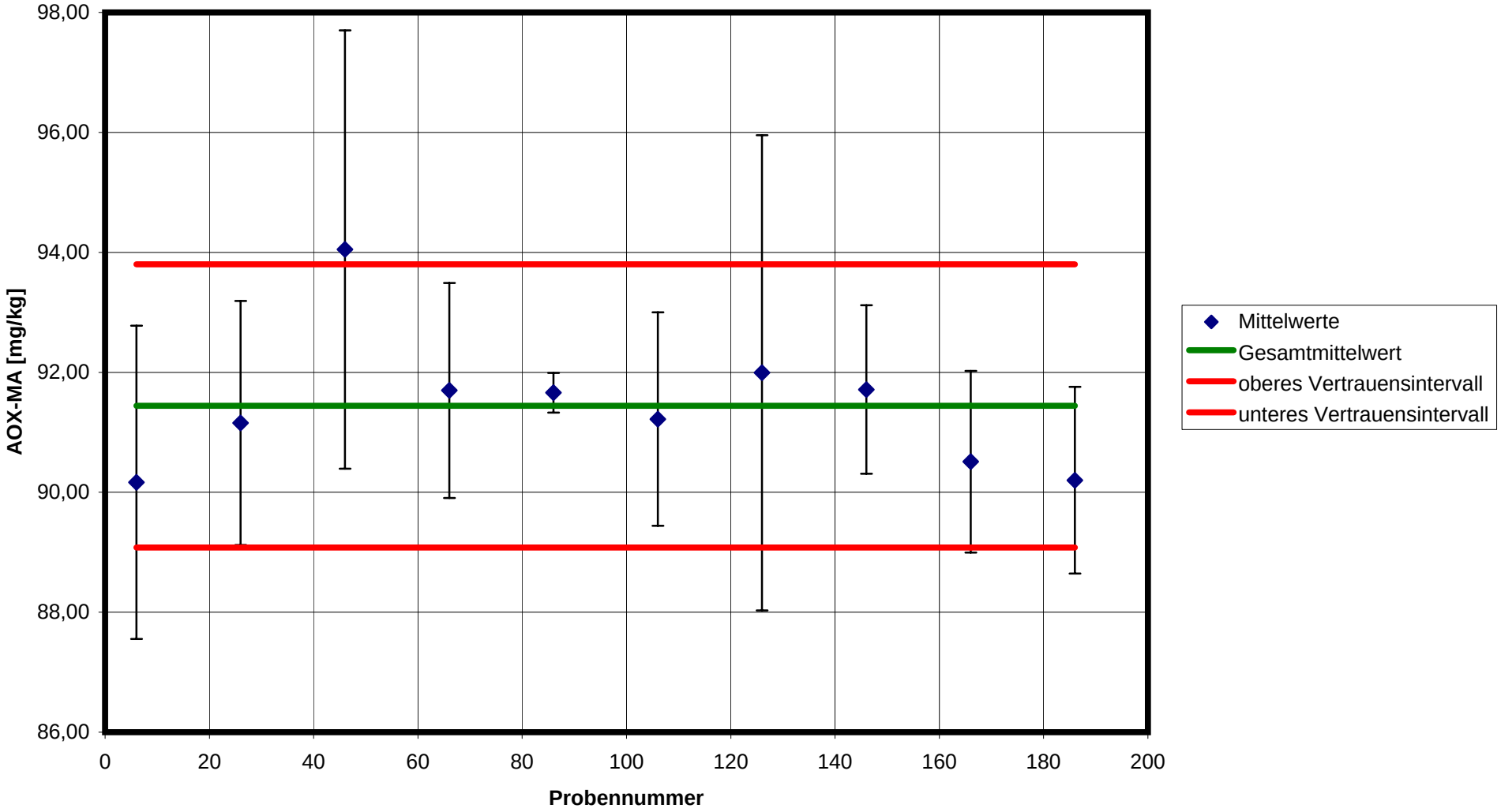


Bild 3.1.2c: Homogenität des AOX-MA in Referenzmaterial BAM-U012

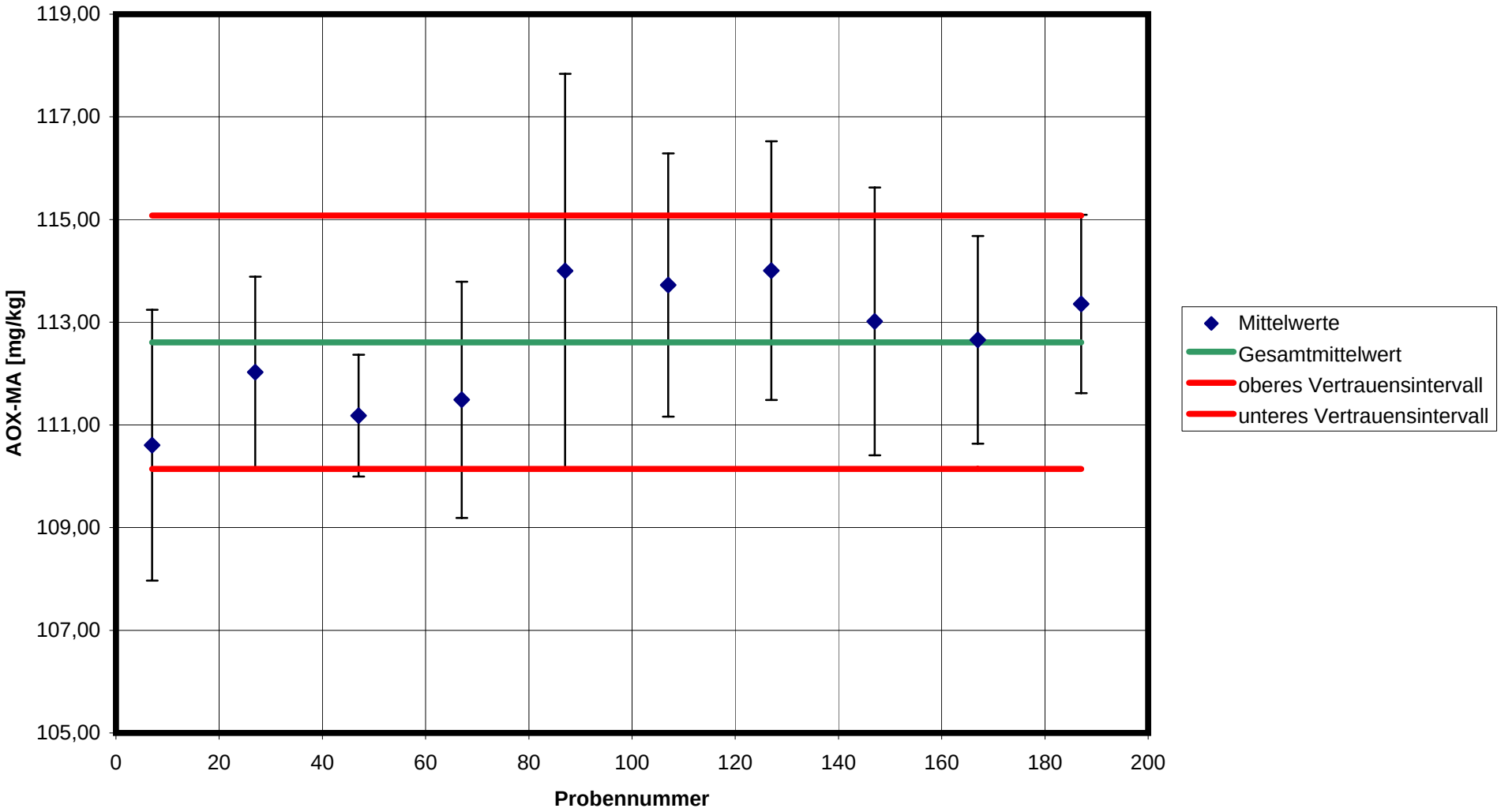


Tabelle 3.2.2-1: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U010 nach Lagerung bei 4° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% vom Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
142	0	1407,2	1415,4	1411,1	1404,8	1391,0	1378,3	1401,3	100,0	13,98	1,00
1	3	1417,52	1401,6	1405,3	1397,9	1414,9	1386,3	1403,9	100,2	11,48	0,82
11	6	1384,39	1465,8	1353,7	1417,9	1407,1	1388,7	1402,9	100,1	37,85	2,70
21	12	1438,37	1428,8	1433,6	1415,3	1435,2	1433,1	1430,7	102,1	8,17	0,57
142	0	1416,9	1412,5	1383,6	1387,7	1398,3	1380,5	1396,6	100,0	15,34	1,10
31	24	1399,5	1371,1	1386,2	1454,1	1378,2	1372,9	1393,7	99,8	31,37	2,25

Tabelle 3.2.2-2: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U010 nach Lagerung bei 20° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% vom Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
142	0	1407,2	1415,4	1411,1	1404,8	1391,0	1378,3	1401,3	100,0	13,98	1,00
3	3	1382,31	1377,29	1389,3	1376,7	1374,6	1385,4	1380,9	98,5	5,71	0,41
13	6	1347,14	1436,77	1382,6	1384,7	1429,4	1418,4	1399,8	99,9	34,31	2,45
23	12	1388,05	1364,81	1412,7	1361	1378,3	1386,9	1382,0	98,6	18,73	1,36
142	0	1416,9	1412,5	1383,6	1387,7	1398,3	1380,5	1396,6	100,0	15,34	1,10
33	24	1427,3	1408,5	1394,2	1362,8	1405,5	1389,3	1397,9	100,1	21,72	1,55

Tabelle 3.2.2-3: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U010 nach Lagerung bei 40° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% vom Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
142	0	1407,2	1415,4	1411,1	1404,8	1391,0	1378,3	1401,3	100,0	13,98	1,00
6	3	1354,6	1349,9	1344,1	1363,6	1361,6	1351,9	1354,3	96,6	7,34	0,54
15	6	1317,6	1302,4	1309,8	1290,5	1303,2	1298,1	1303,6	93,0	9,36	0,72
39	0	1423,8	1452,5	1420,4	1431,4	1453,8	1457,5	1439,9	100,0	16,57	1,15
7	3	1358,0	1372,9	1378,8	1373,1	1361,4	1398,8	1373,8	95,4	14,52	1,06
16	6	1339,0	1366,0	1319,8	1326,1	1316,3	1354,4	1336,9	92,8	19,95	1,49

Tabelle 3.2.2-4: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U011 nach Lagerung bei 4° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% v om Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
158	0	85,73	86,80	88,11	86,11	84,74	87,75	86,54	100,00	1,27	1,47
41	3	86,00	88,07	85,39	83,75	88,04	86,10	86,23	99,64	1,65	1,91
61	6	90,38	87,35	89,39	87,73	86,67	87,39	88,15	101,86	1,42	1,61
51	12	86,32	86,08	86,38	86,35	84,94	86,28	86,06	99,44	0,56	0,65
158	0	82,00	84,25	87,71	88,21	85,50	85,60	85,54	100,00	2,28	2,67
71	24	84,81	85,62	84,46	86,33	88,08	86,32	85,94	100,46	1,30	1,51

Tabelle 3.2.2-5: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U011 nach Lagerung bei 20° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% v om Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
158	0	85,73	86,80	88,11	86,11	84,74	87,75	86,54	100,00	1,27	1,47
43	3	87,73	86,61	88,10	88,55	87,57	87,58	87,69	101,33	0,65	0,74
63	6	86,04	84,81	87,07	85,82	85,95	86,07	85,96	99,33	0,72	0,84
53	12	86,96	85,17	86,66	87,11	86,03	86,71	86,44	99,88	0,72	0,84
158	0	82,00	84,25	87,71	88,21	85,50	85,60	85,54	100,00	2,28	2,67
73	24	83,80	84,14	86,27	87,03	86,18	86,84	85,71	100,20	1,39	1,62

Tabelle 3.2.2-6: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U011 nach Lagerung bei 40° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% v om Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
158	0	85,726	86,80	88,11	86,11	84,74	87,75	86,54	100,00	1,27	1,47
45	3	87,38	85,38	87,60	88,68	88,62	89,36	87,84	101,50	1,41	1,61
55	6	88,15	86,26	88,00	87,14	85,17	88,15	87,15	100,70	1,22	1,40

Tabelle 3.2.2-7: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U012 nach Lagerung bei 4° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% vom Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
34	0	107,61	107,41	106,15	107,43	106,91	106,74	107,04	100,00	0,55	0,51
81	3	106,11	106,46	107,81	106,14	107,95	106,40	106,81	99,79	0,84	0,79
91	6	107,06	106,68	107,97	107,48	107,50	107,14	107,30	100,25	0,44	0,41
101	12	106,30	106,94	107,05	104,07	105,99	109,72	106,68	99,66	1,84	1,72
34	0	104,19	103,69	104,58	103,76	105,88	102,02	104,02	100,00	1,26	1,21
111	24	103,24	104,08	106,23	105,79	103,08	103,33	104,29	100,26	1,38	1,32

Tabelle 3.2.2-8: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U012 nach Lagerung bei 20° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% vom Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
34	0	107,61	107,41	106,15	107,43	106,91	106,74	107,04	100,00	0,55	0,51
83	3	106,41	106,31	104,82	106,73	106,82	109,77	106,81	99,78	1,62	1,52
93	6	105,78	105,93	104,19	106,05	105,91	106,45	105,72	98,76	0,78	0,74
103	12	106,79	106,86	106,66	106,87	106,69	107,02	106,81	99,79	0,13	0,12
34	0	104,19	103,69	104,58	103,76	105,88	102,02	104,02	100,00	1,26	1,21
113	24	103,80	104,85	104,57	106,24	106,05	106,35	105,31	101,24	1,05	1,00

Tabelle 3.2.2-9: AOX-MA im Referenzmaterial BAM-U012 nach Lagerung bei 40° C

Probe Nr.	Lagerzeit Monate	AOX-MA1 [mg/kg]	AOX-MA2 [mg/kg]	AOX-MA3 [mg/kg]	AOX-MA4 [mg/kg]	AOX-MA5 [mg/kg]	AOX-MA6 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	% vom Refer.w.	Stabw. [mg/kg]	rel. Stabw. %
34	0	107,61	107,41	106,15	107,43	106,91	106,74	107,04	100,00	0,55	0,51
85	3	105,89	106,79	106,62	106,30	107,84	106,92	106,73	99,71	0,66	0,62
95	6	108,14	107,88	106,73	106,61	109,73	108,48	107,93	100,83	1,16	1,08

Bild 3.2.2 - 1: Stabilitätder AOX-MA in Proben des Referenzmaterials BAM-U010 nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

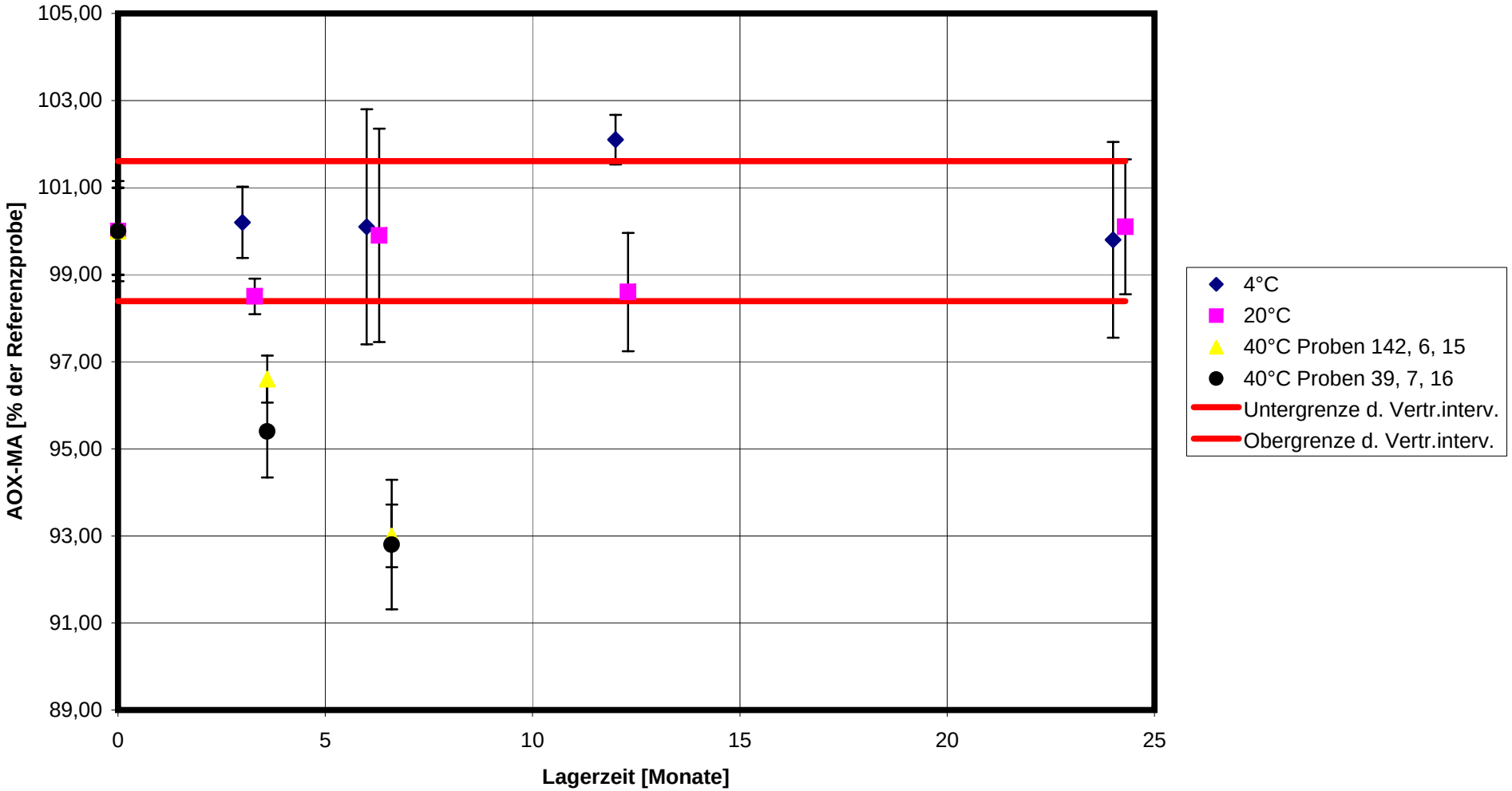


Bild 3.2.2 - 2: Stabilität der AOX-MA in Proben des Referenzmaterials BAM-U011 nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

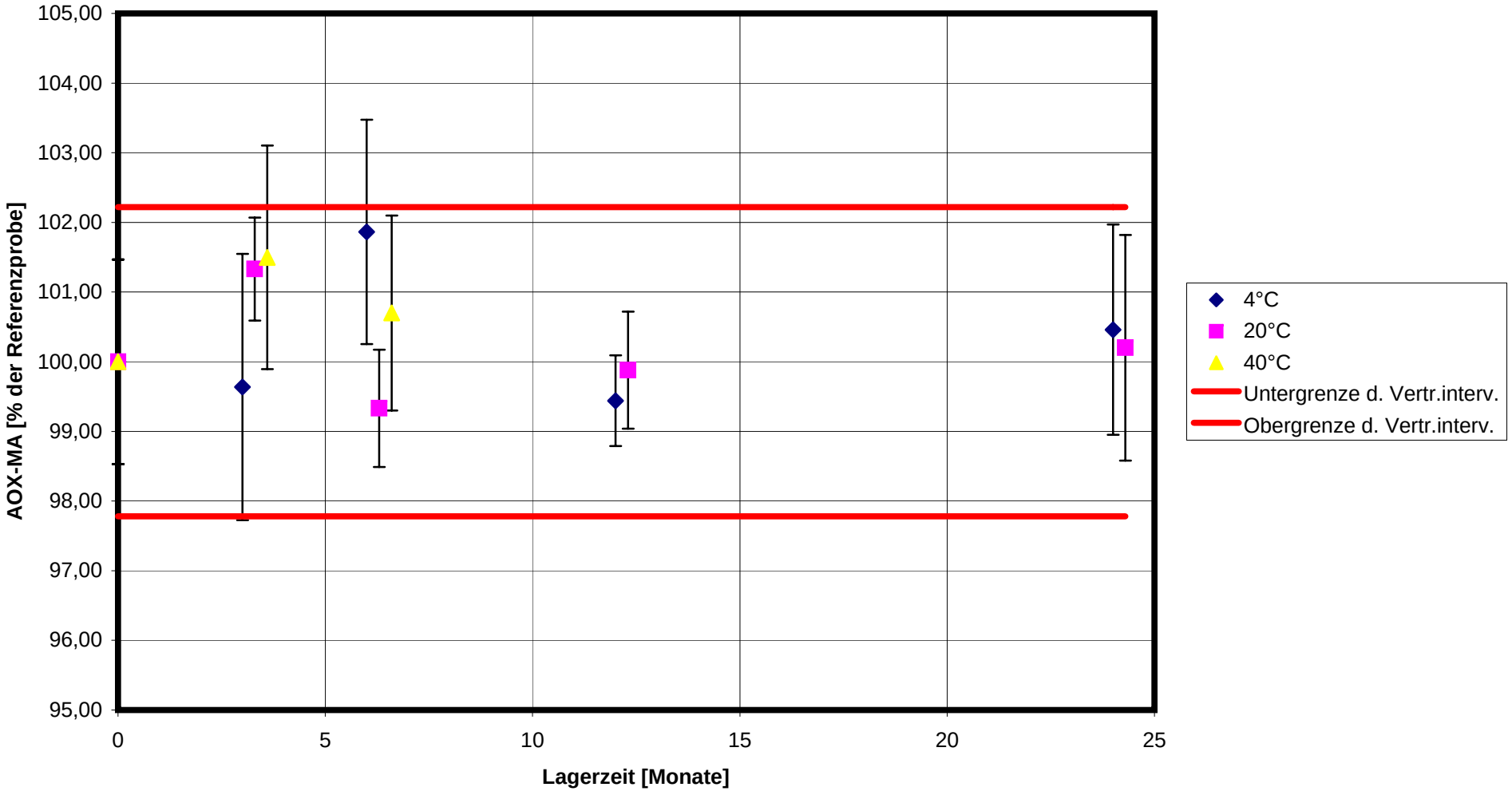
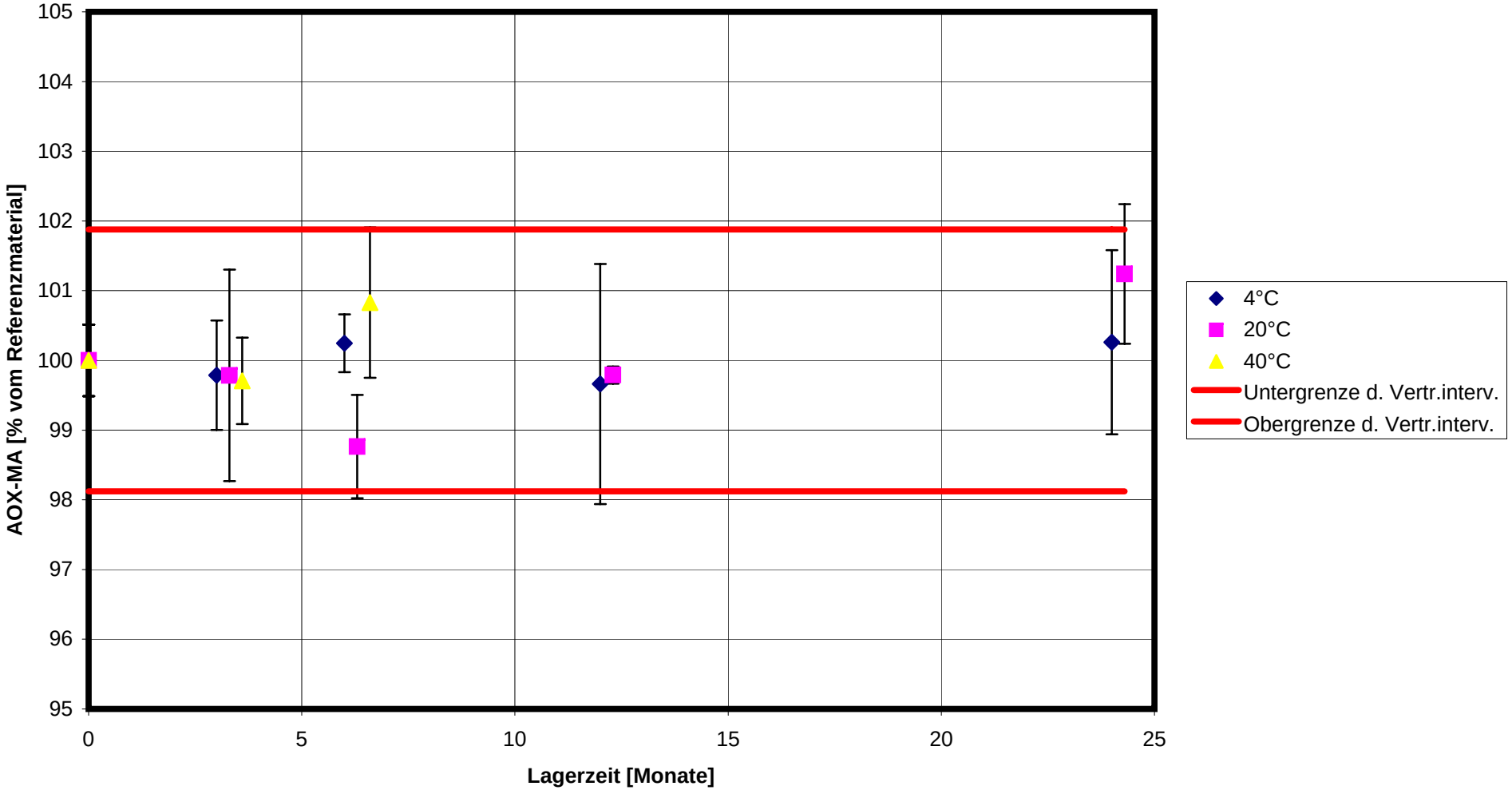


Bild 3.2.2 - 3: Stabilität der AOX-MA in Proben des Referenzmaterials BAM U012 nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen



A n h a n g 2

1. **Tabellen 4.3a bis 4.3c: Ergebnisse des ZRV AOX in Böden der Referenzmaterialien BAM-U010, BAM-U011und BAM-U012**

2. **Bilder 4.3a bis 4.3c: Graphische Darstellung der Ergebnisse des ZRV AOX in Böden der Referenzmaterialien BAM-U010, BAM-U011und BAM-U012**

3. **Tabelle 4.4.2-1: Unsicherheit der Dosierung von 30 µl mit einer Eppendorf-Pipette**

4. **Tabelle 4.4.2-2: Unsicherheit der coulometrischen Chlorid-Bestimmung (10 µg)**

5. **Tabelle 4.4.2-3: Unsicherheit der Chlorid-Bestimmung nach Verbrennung und Überführung von HCl in die Messzelle**

6. **Tabelle 4.4.2-4: Unsicherheit der AOX-Bestimmung nach Adsorption einer org. X-Verbindung an A-Kohle**

7. **Tabelle 4.4.2-5: Unsicherheit der AOX-Bestimmung an drei homogenen Bodenproben**

8. **Tabelle 4.4.2-6: Unsicherheit der AOX-Bestimmung in Böden bei Teilnahme mehrerer Labore (ZRV)**

9. **Tabelle 4.4.3-1: Kombinierte Unsicherheiten und Einzelunsicherheiten der Teilschritte bei der AOX-Bestimmung in Böden**

Tabelle 4.3a: Ergebnisse des Zertifizierungsringversuchs AOX in Böden
Referenzmaterial BAM-U010

Probe-Nr.	AOX-MA 1	AOX-MA 2	AOX-MA 3	AOX-MA 4	AOX-MA 5	AOX-MA 6	Mittelw.	Stabw	rel. Stabw
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	%
8	1245,0	1304,0	1355,0	1364,0	1416,0	1423,0	1351,2	67,9	5,0
10	1420,0	1328,0	1333,0	1402,0	1322,0	1324,0	1354,8	44,0	3,3
17	1214,0	1199,0	1156,0	1161,0	1273,0	1185,0	1198,0	42,9	3,6
19	989,0	1202,0	1101,0	1189,0	1236,0	1333,0	1175,0	118,1	10,0
20	1512,0	1525,0	1516,0	1504,0	1548,0	1529,0	1522,3	15,4	1,0
26	1283,0	1336,0	1374,0	1329,0	1373,0	1414,0	1351,5	45,4	3,4
27	1411,6	1421,3	1387,8	1411,4	1447,5	1392,4	1412,0	21,5	1,5
28	1130,0	1130,0	1160,0	1180,0	1290,0	1280,0	1195,0	72,3	6,1
29	1362,0	1355,0	1405,0	1363,0	1328,0	1370,0	1363,8	24,9	1,8
30	1374,0	1345,0	1375,0	1321,0	1382,0	1309,0	1351,0	30,9	2,3
35	1291,0	1356,0	1207,0	1430,0	1499,0	1194,0	1329,5	122,0	9,2
36	1491,0	1484,0	1496,0	1480,0	1482,0	1495,0	1488,0	6,9	0,5
37	1374,0	1429,0	1422,0	1395,0	1416,0	1356,0	1398,7	29,0	2,1
38	1407,2	1415,4	1411,1	1404,8	1391,0	1378,3	1401,3	14,0	1,0
Mittelwert	1321,7	1345,0	1335,6	1352,4	1386,0	1355,9	1349,4	21,7	1,6

Gesamtmittelwert:	1349,4
Gesamtstabw.:	112,75
Gesamtstabw.%:	8,36

Stabw. d. MW:	102,3
Konfintervall:	58,44

Tabelle 4.3b: Ergebnisse des Zertifizierungsringversuchs AOX in Böden
Referenzmaterial BAM-U011

Probe-Nr.	AOX-MA 1	AOX-MA 2	AOX-MA 3	AOX-MA 4	AOX-MA 5	AOX-MA 6	Mittelw.	Stabw	rel. Stabw
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	%
1	74,90	80,10	76,50	79,30	77,10	71,90	76,63	2,99	3,90
2	75,00	72,00	73,00	76,00	79,00	82,00	76,17	3,76	4,94
3	72,60	75,00	74,70	75,40	74,60	74,10	74,40	0,98	1,32
5	71,10	73,30	68,30	70,20	71,30	74,30	71,42	2,15	3,01
7	89,40	91,50	91,50	89,80	90,20	90,80	90,53	0,88	0,97
8	71,00	75,00	71,00	71,00	76,00	81,00	74,17	4,02	5,42
9	77,50	78,60	79,30	78,60	76,50	80,70	78,53	1,45	1,84
10	77,00	80,00	80,00	82,00	77,00	78,00	79,00	2,00	2,53
11	60,00	81,60	53,40	55,60	55,70	62,70	61,50	10,41	16,93
14	102,00	104,00	99,00	100,00	101,00	98,00	100,67	2,16	2,15
15	85,60	88,20	89,00	92,10	95,20	97,10	91,20	4,40	4,83
16	91,50	93,53	88,46	92,53	89,98	90,23	91,04	1,85	2,03
Mittelwert	78,97	82,74	78,68	80,21	80,30	81,74	80,44	1,57	1,95

Gesamtmittelwert:	80,44
Gesamtstabw.:	11,07
Gesamtstabw.%:	13,76

Stabw. d. MW:	10,84
Konfintervall:	6,82

Tabelle 4.3c: Ergebnisse des Zertifizierungsringversuchs AOX in Böden
Referenzmaterial BAM-U012

Probe-Nr.	AOX-MA1	AOX-MA2	AOX-MA3	AOX-MA4	AOX-MA5	AOX-MA6	Mittelw.	Stabw.	rel.Stabw.
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	%
1	100,29	99,19	101,83	99,49	98,10	99,98	99,81	1,25	1,25
2	105,00	98,00	94,00	94,00	90,00	108,00	98,17	7,00	7,13
3	115,10	107,20	108,90	102,90	114,40	101,80	108,38	5,59	5,16
4	106,00	106,00	111,00	101,00	106,00	103,00	105,50	3,39	3,21
5	89,00	93,00	77,00	87,00	67,00	61,00	79,00	12,90	16,33
6	116,00	114,00	109,00	109,00	113,00	115,00	112,67	3,01	2,67
8	96,50	97,50	94,70	101,30	93,30	96,60	96,65	2,73	2,83
9	100,20	112,50	92,70	99,50	99,60	90,20	99,12	7,76	7,83
10	100,00	102,00	102,00	99,00	102,00	101,00	101,00	1,26	1,25
11	94,10	84,60	82,00	55,90	63,10	95,60	79,22	16,31	20,59
12	125,00	122,00	121,00	125,00	120,00	126,00	123,17	2,48	2,02
14	113,90	116,30	118,10	118,60	119,60	121,70	118,03	2,69	2,28
15	107,56	107,68	109,92	109,08	109,87	108,98	108,85	1,03	0,94
Mittelwert	105,28	104,61	101,70	100,14	99,69	102,22	102,27	2,28	2,23

Gesamtmittelwert:	102,27
Gesamtstabw.:	14,07
Gesamtstabw. %:	13,75

Stabw. d. MW:	12,98
Konfintervall:	7,78

Bild 4.3a: Ergebnisse des ZRV AOX in Böden Referenzmaterial BAM-U010

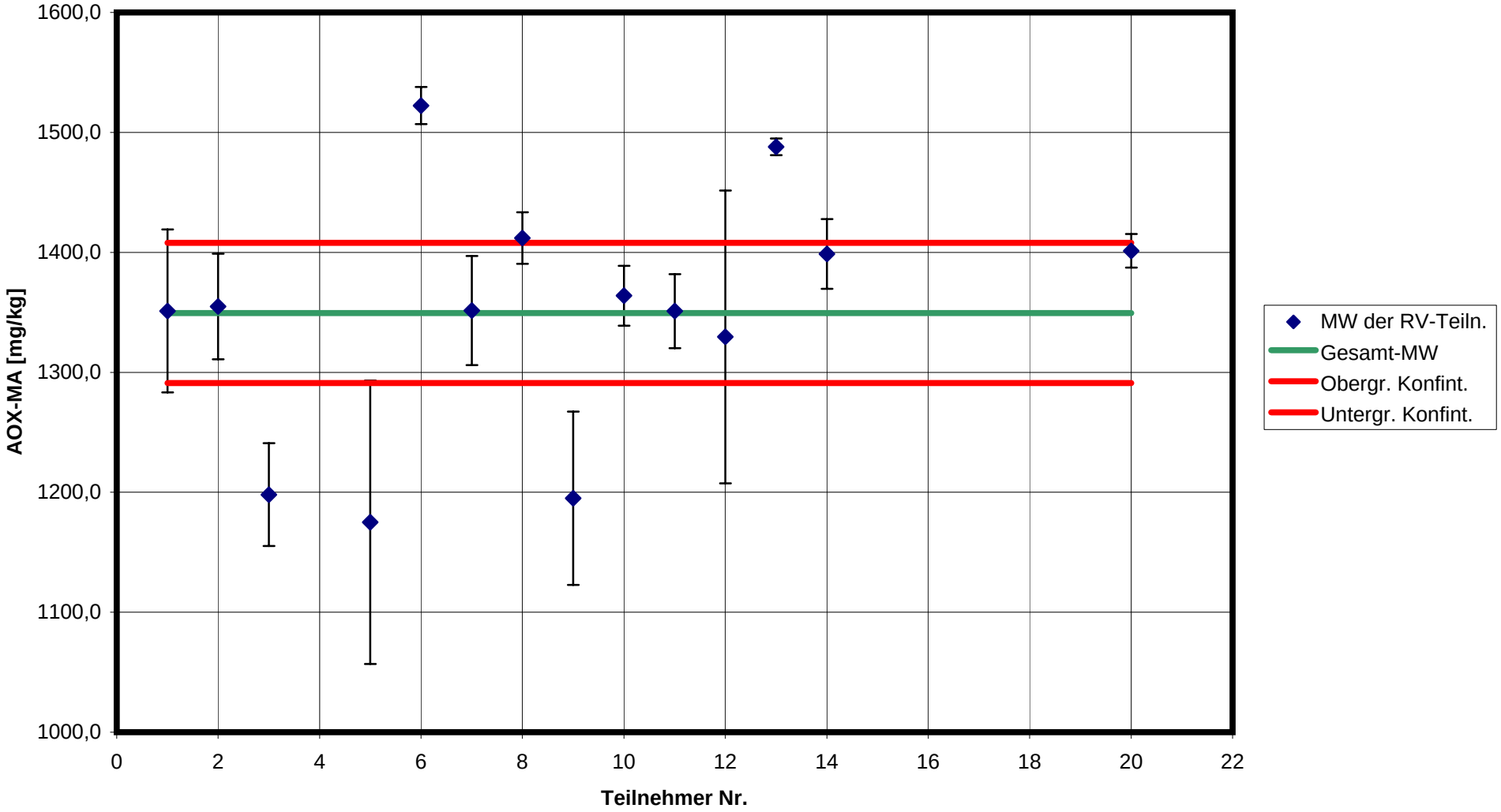


Bild 4.3b: Ergebnisse des ZRV AOX in Böden Referenzmaterial BAM-U011

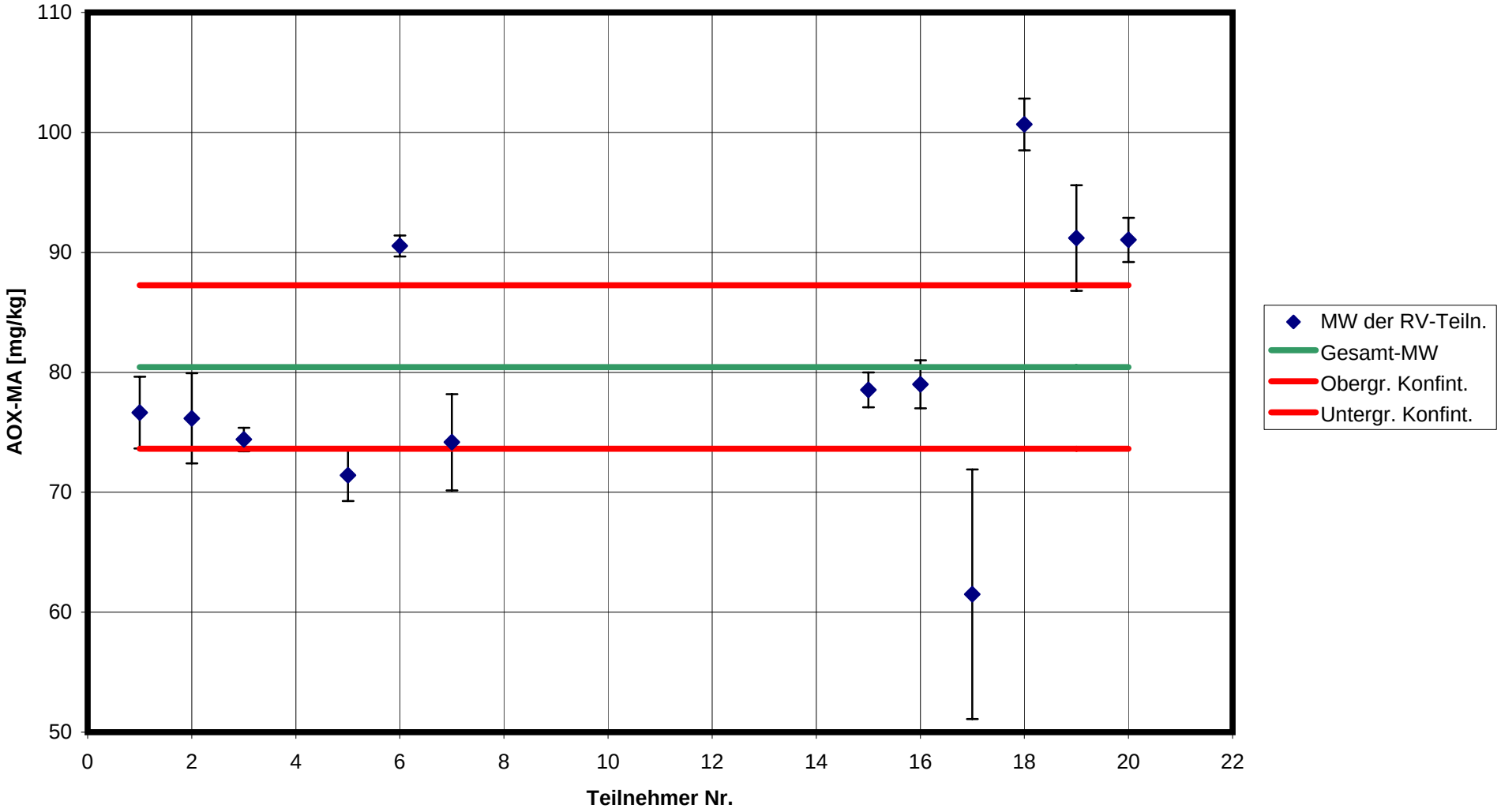


Bild 4.3c: Ergebnisse des ZRV AOX in Böden Referenzmaterial BAM-U012

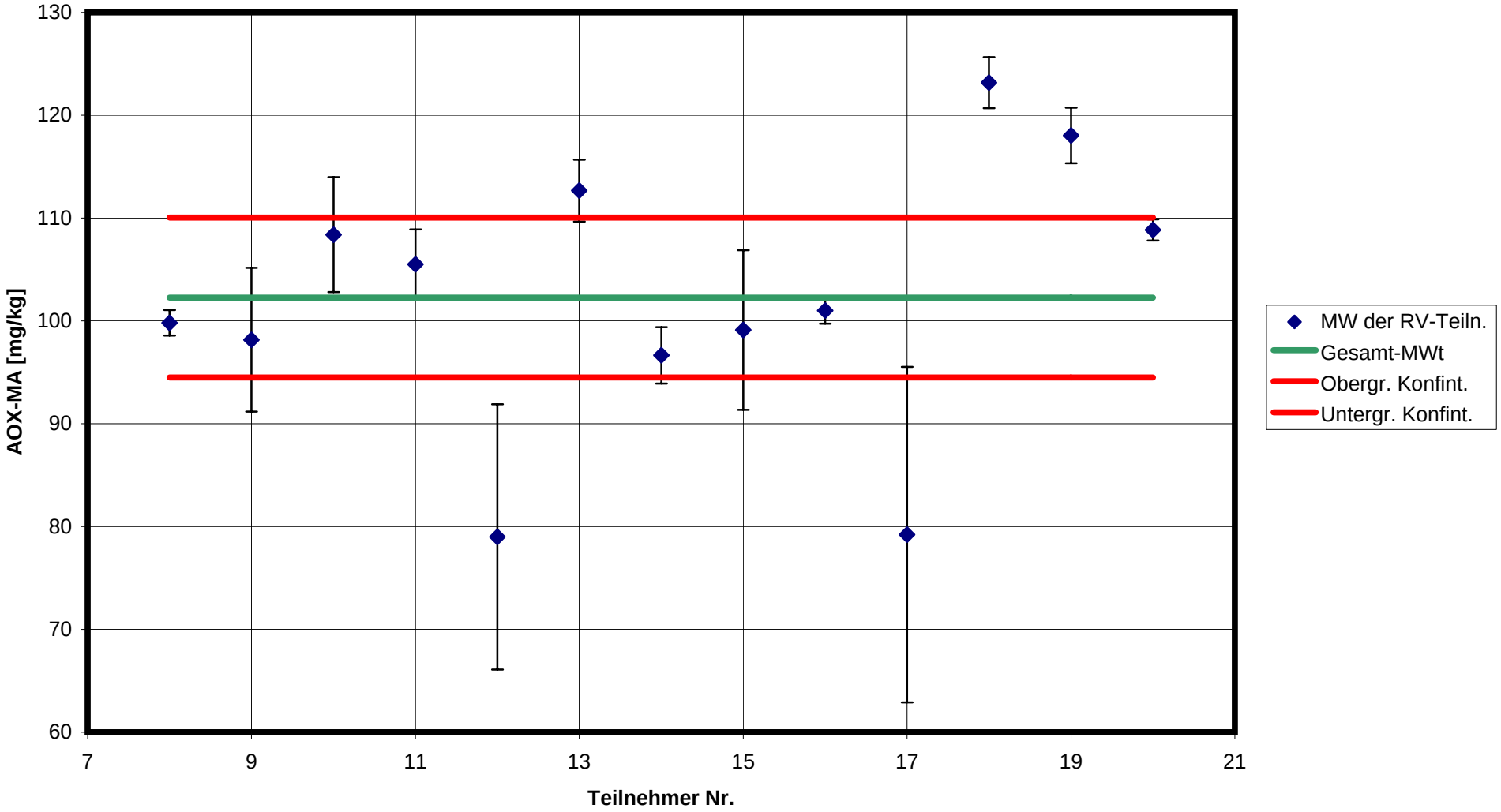


Tabelle 4.4.2-1: Unsicherheit der Dosierung von 30 µl mit einer Eppendorf-Pipette

Nr.d.Anal.	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte
	mg	mg	in % vom MW
1	32,3	31,925	101,1746
2	32,3	31,925	101,1746
3	32,2	31,925	100,8614
4	31,9	31,925	99,9217
5	31,8	31,925	99,6085
6	31,5	31,925	98,6688
7	31,5	31,925	98,6688
8	31,7	31,925	99,2952
9	31,7	31,925	99,2952
10	32,1	31,925	100,5482
11	32,1	31,925	100,5482
12	32,2	31,925	100,8614
13	32	31,925	100,2349
14	31,7	31,925	99,2952
15	32,1	31,925	100,5482
16	32,1	31,925	100,5482
17	32	31,925	100,2349
18	31,9	31,925	99,9217
19	31,8	31,925	99,6085
20	31,6	31,925	98,9820

MW [mg]	31,925	Vertrint.abs.	0,118
Stabw [mg]	0,2531	Vertrint.%	0,371
rel.Stabw. %	0,7929		

Tabelle 4.4.2-2: Unsicherheit der coulometrischen Chloridbestimmung (10 µg)

Nr. der Analyse	Einzelwerte µg Cl	Mittelwert µg Cl	Einzelwerte in % v. MW
1	10,031	10,34815	96,9352
2	10,053	10,34815	97,1478
3	10,201	10,34815	98,5780
4	10,209	10,34815	98,6553
5	10,23	10,34815	98,8583
6	10,264	10,34815	99,1868
7	10,289	10,34815	99,4284
8	10,32	10,34815	99,7280
9	10,335	10,34815	99,8729
10	10,339	10,34815	99,9116
11	10,361	10,34815	100,1242
12	10,43	10,34815	100,7910
13	10,432	10,34815	100,8103
14	10,446	10,34815	100,9456
15	10,479	10,34815	101,2645
16	10,481	10,34815	101,2838
17	10,494	10,34815	101,4094
18	10,499	10,34815	101,4577
19	10,51	10,34815	101,5640
20	10,56	10,34815	102,0472
MW [µg]	10,3482	Vertrint.abs.	0,0701
Stabw [µg]	0,1500	Vertrinterv.%	0,6779
rel. Stabw %	1,4498		

Tabelle 4.4.2-3: Unsicherheit der Chlorid-Bestimmung nach Verbrennung und Überführung von HCl in die Messzelle

Nr. der Analyse	Einzelwerte µg Cl	Mittelwert µg Cl	Einzelwerte in % v. MW
1	9,784	9,5015	102,9738
2	9,631	9,5015	101,3635
3	9,604	9,5015	101,0793
4	9,65	9,5015	101,5634
5	9,326	9,5015	98,1534
6	9,467	9,5015	99,6374
7	9,297	9,5015	97,8482
8	9,654	9,5015	101,6055
9	9,419	9,5015	99,1322
10	9,459	9,5015	99,5532
11	9,706	9,5015	102,1528
12	9,185	9,5015	96,6695
13	9,271	9,5015	97,5746
14	9,371	9,5015	98,6271
15	9,801	9,5015	103,1527
16	9,403	9,5015	98,9638
17	9,437	9,5015	99,3217
18	9,437	9,5015	99,3217
19	9,621	9,5015	101,2582
20	9,506	9,5015	100,0479
MW [µg]	9,5015	Vertrint.abs	0,0809
Stabw [µg]	0,1731	Vertrint.%	0,8516
rel.Stabw.%	1,8213		

Tabelle 4.4.2-4: Unsicherheit der AOX-Bestimmung nach Adsorption einer organ. X-Verbindung an A-Kohle

Nr. der Analyse	Einzelwerte µg Cl	Mittelwert µg Cl	Einzelwerte in % v. MW
1	69,57	71,958	96,682
2	70,15	71,958	97,488
3	73,88	71,958	102,672
4	72,51	71,958	100,768
5	72,03	71,958	100,101
6	71,47	71,958	99,323
7	71,78	71,958	99,753
8	73,88	71,958	102,672
9	71,94	71,958	99,976
10	70,35	71,958	97,766
11	71,77	71,958	99,739
12	72,01	71,958	100,073
13	70,14	71,958	97,474
14	72,50	71,958	100,754
15	71,67	71,958	99,600
16	74,33	71,958	103,297
17	70,45	71,958	97,905
18	72,85	71,958	101,240
19	70,84	71,958	98,447
20	75,03	71,958	104,270
MW [µg]	71,958	Vertrint.abs	0,700
Stabw. [µg]	1,498	Vertrint.%	0,973
relStabw %	2,082		

Tabelle 4.4.2-5: Unsicherheit der AOX-Messung an drei Boden-Referenzmaterialien

statistische Kennziffern	BAM-U010	BAM-U011	BAM-U012
MW [mg/kg]	1443,400	91,440	112,610
Stabw. [mg/kg]	28,690	2,295	2,429
rel.Stabw.%	1,987	2,500	2,150
Vertrint.abs	9,170	0,734	0,776
Vertrint.%	0,635	0,799	0,687

Tabelle 4.4.2-6: Unsicherheit der AOX-Bestimmung in drei Boden-Referenzmaterialien bei Teilnahme mehrerer Laboratorien (ZRV)

statistische Kennziffern	BAM-U010	BAM-U011	BAM-U012
Anz. Labore	14	12	13
MW [mg/kg]	1349,400	80,440	102,270
Stabw. [mg/kg]	112,750	11,069	14,070
rel.Stabw.%	8,360	13,761	13,750
Vertrint.abs	64,515	6,974	8,419
Vertrint.%	5,171	8,670	8,227

Tabelle 4.4.3-1: Kombinierte Unsicherheiten und Einzelunsicherheiten der Teilschritte bei der AOX-Bestimmung in drei Boden-Referenzproben

	u_{dos}	u_{k1} u_{dos} ; u_{coul}	u_{k2} u_{k1} ; $u_{überf}$	u_{k3} u_{k2} ; u_{ads}	Probe		u_{k4} u_{k3} ; u_{filt} ; $u_{wäg}$	u_{gesamt} u_{k4} ; u_{vergl}
komb. Unsicherh.					BAM-U010		1,9870	8,36
(in % der	0,793	1,45	1,82	2,08	BAM-U011		2,5000	13,76
Mittelwerte)					BAM-U012		2,1500	13,75
	u_{dos}	$u_{coul.}$	$u_{überf.}$	$u_{ads.}$		$u_{wäg}$	$u_{filt.}$	$u_{vergl.}$
Eizelunsicherh.					BAM-U010	0,02900	0,6150	8,1200
(in % der	0,793	1,21	1,1000	1,29	BAM-U011	0,29000	1,3560	13,5000
Mittelwerte)					BAM-U012	0,29000	0,4600	13,5800