

3 Material und Methoden

3.1 Probennahme und Charakterisierung der Böden

Die Probennahme und Untersuchung der Böden wurde im Rahmen des BMBF-Forschungsverbundes: „Erprobung und Vorbereitung einer praktischen Nutzung ökotoxikologischer Testsysteme (ERNTE)“, Teilvorhaben: „Chemische und pedologische Charakterisierung von Referenzböden und kontaminierter Böden“ durchgeführt (JESSEN-HESSE et al., 2004).

Die Bestimmung des pH-Wertes wurde nach DIN ISO 10390: 1997-05 an luftgetrockneten Bodenproben mit 0,01 mol CaCl₂-Lösung realisiert. Der Gehalt des organischen Kohlenstoffs und des Gesamtkohlenstoffs wurde nach DIN ISO 10694: 1996-08 bestimmt. Das Ergebnis wird in Masseprozent der Trockenmasse des Bodens angegeben. Die Korngrößenverteilung der Fraktion < 2 mm wurde nach DIN ISO 11277: 2002-08 vollzogen. Die Ergebnisse werden in Masseprozent der Trockenmasse des Bodens angegeben.

3.2 Chemische Analytik

3.2.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde von der SOFIA GmbH, Berlin, durchgeführt. Diese erfolgte in den Bodenproben nach DIN ISO 13877: 2000-01 „Bodenbeschaffenheit; Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen; Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie- (HPLC-) Verfahren.“.

Die Bodenproben wurden mit dem Verfahren A der DIN ISO 13877: 2000-01, welches für nicht oder wenig kontaminierte Böden vorgesehen ist, untersucht. Hierbei wurden je 20 g der Bodenproben mit 200 ml Aceton und im Anschluss mit 100 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen. Der verbleibende Petroletherextrakt wurde auf 1 ml eingeeengt und in einer Säule mit aktiviertem Aluminiumoxid aufgereinigt. Das Petrolether- Eluat der Chromatographiesäule wurde zur Lösungsmittelumkehr in Acetonitril überführt. Die so erhaltene Acetonitril- Lösung wurde zur HPLC-Bestimmung eingesetzt.

Geräteparameter

HPLC- Anlage der Firma Waters mit Fluoreszenz- und Diodenarray- Detektor.

Waters 994 Photodiode Array Detector

Waters 470 Fluorescence Detector

Waters 700 Satellite WISP

Waters 600 E System Controller

Die Ergebnisse der vier Bodenproben wurden auf Grund positiver Befunde mittels GC-MS verifiziert.

Geräteparameter

Gaschromatograph: Agilent 6890A

Detektor: Agilent 5973 Network MSD

GC- Säule: Kombinierte Säule DB5 und DBXLB

3.2.2 Polychlorierte Biphenyle

Die Bestimmung der polychlorierten Biphenyle erfolgte nach DIN ISO 10382: 2003-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382: 2002)“. Diese wurde von der SOFIA GmbH, Berlin, durchgeführt.

Zur Untersuchung wurden 20 g der feldfrischen Bodenprobe zuerst mit Aceton und nachfolgend mit Petrolether extrahiert.

Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen. Der Petrolether-Extrakt wurde eingeeengt und über Aluminiumoxid gereinigt. Das Eluat der Aluminiumoxidsäule wurde erneut aufkonzentriert und zur Gaschromatographie eingesetzt.

Geräteparameter

Gaschromatograph: HP 5890 Ser. II

Detektor: ECD

GC-Säule: DB5 30 m, ID 0,25 mm, Film 0,25 µm

Geräteparameter

Gaschromatograph: HP 5890 Ser. II

Detektor: FID

GC-Säule: DB5 30 m, ID 0,25 mm, Film 0,25 µm

3.2.3 Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol

Die chemische Analytik von Pentachlorphenol (PCP) und Hexachlorbenzol (HCB) wurde vom Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie in der Abteilung Umwelt- und Lebensmittelanalytik durchgeführt.

Die Herstellung der Stammlösung sowie der Zwischenverdünnungen für die Grundkalibrierung sowie für die Herstellung der dotierten Bodenproben ist im Anhang D (Tabellen A 3 bis A 7) beschrieben.

Herstellung der dotierten Bodenproben

Je 5,00 g Boden (Soest 02A (TM 79,45%)) wurden in ein 80 ml Zentrifugenglas eingewogen. Anschließend wurden 500 µl 30%ige Salzsäure (HCl) zugegeben. Nachfolgend wurden 100 µl internen Standard (IS)-Lösung (Zwischenverdünnung 2 (200 µg/ml)) zugegeben. Für den Analyten PCP wurde der interne Standard (IS) 2,4,6-Tribromphenol (TBP) und für den Analyten HCB der interne Standard β-Hexachlorcyclohexan (β-HCH) eingesetzt. Nun wurden entsprechende Volumina der Zwischenverdünnung 2 (100 µg/ml) des Analyten pipettiert. Daraufhin wurden 25 ml Aceton/Toluol (80/20; v/v) zugegeben. Anschließend erfolgte eine Homogenisierung für 15 Minuten (min) auf der Schüttelmaschine. Danach wurde 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde in ein 60 ml-Glas abdekantiert. Schließlich wurden 20 ml Toluol zu dem nun trockenen Boden pipettiert. Nach 15 min Ultraschallbehandlung wurde erneut 5 min zentrifugiert. Der Überstand wurde auch in das 60 ml-Glas gegeben. Das 60 ml-Glas wurde gut geschüttelt und 2 ml des Extraktes mit 10 ml Reinstwasser und 100 µl 30%iger HCl in ein 15 ml PP-Röhrchen überführt. Das PP-Röhrchen wurde 2 min kräftig geschüttelt und 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. 500 µl der Toluol-Phase wurden mit 50 µl *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (MSTFA) in einem 1,8 ml GC-Vial vereinigt und für 15 min bei 60°C in den Trockenschrank gestellt. Hierbei werden Pentachlorphenol und der zugehörige interne Standard TBP in ihre Trimethylsilylether (TMS) überführt.

Messung

Die Quantifizierung der Analyten PCP und HCB erfolgte durch gaschromatographische/massenspektrometrische Messung an einem GC-IonTrap-MS System, die Betriebsparameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Kalibrierung

Die Herstellung der Bezugslösungen für die Grundkalibrierung ist im Anhang D (Tabelle A 3 bis Tabelle A 5) beschrieben. Es wurden 200 µl Bezugslösung mit 20 µl MSTFA in ein Microvial pipettiert, gut geschüttelt und ca. 15 min bei 60°C im Ofen derivatisiert. Danach am GC-MS gemessen.

Die Bestimmungsgrenze lag für Pentachlorphenol bei den Bodenproben bei 0,4 mg/kg TM. Sie wurde aus dem untersten Kalibrierwert abgeleitet.

Probenaufarbeitung

Bodenproben (2 bis 5 g) wurden in ein 80 ml Zentrifugenglas mit Schraubkappen eingewogen. Anschließend wurden 25 ml Aceton/ Toluol (80/20; v/v), 500 µl 30%ige HCl und 100 µl interne Standard-Lösung (Zwischenverdünnung 2) zugegeben.

Danach erfolgte ein 15-minütiges Schütteln auf der Schüttelmaschine. Dann wurde 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde in ein 60 ml-Glas abdekantiert. Jetzt wurden 20 ml Toluol zu dem nun trockenen Boden pipettiert. Nach 15 min Ultraschallbehandlung wurde erneut 5 min zentrifugiert. Der Überstand wurde zu dem ersten Extrakt in das 60 ml-Glas gegeben. Das 60 ml-Glas wurde gut geschüttelt und 2 ml des Extraktes mit 10 ml Reinstwasser und 100 µl 30%iger HCl in ein 15 ml PP-Röhrchen überführt. Das PP-Röhrchen wurde 2 min kräftig geschüttelt und 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. 500 µl der Toluol-Phase wurden mit 50 µl MSTFA in einem 1,8 ml GC-Vial vereinigt und für 15 min bei 60°C in den Trockenschrank gestellt. Danach wurde mit den in der Tabelle 3 angegebenen Betriebsparametern die GC-MS/MS-Bestimmung durchgeführt.

Tabelle 3: Betriebsparameter des Finnigan MAT/Varian Saturn 4D GC-MS/MS Systems

| Gaschromatograph | VARIAN 3400 | | | |
|--|---|---------------------|-----------------------|----------------|
| Trennkapillare | SGE HT-8; 25 m L x 0,22 mm ID; 0,25 µm Filmdicke; | | | |
| Ofentemperatur | 1,0 min 120 °C isotherm; Rate 1: 13 °C/min auf 200 °C; Rate 2: 4 °C/min auf 215 °C; Rate 3: 20 °C/min auf 280 °C; 5,0 min 280 °C isotherm; GC-Laufzeit: 19,15 min. | | | |
| Injektor | Gerstel Kaltaufgabesystem (KAS) 3 | | | |
| Temperatur | 0,05 min 70 °C isotherm; Rate 1: 12 °C/sec auf 280 °C; 5,0 min 280 °C isotherm; | | | |
| Splitsteuerung | 1,0 min splitlos | | | |
| Trägergasart | nachgereinigtes Helium | | | |
| Trägergasfluss | Resultierend aus 110 kPa Vordruck | | | |
| Probengeber | Gerstel MPS2 | | | |
| Probenaufgabe | 1 µl Derivatisierungsgemisch | | | |
| Spülmedien | A: Aceton; B: Toluol. | | | |
| Massenspektrometer | Finnigan MAT/Varian Saturn 4D | | | |
| Ionisierung | Elektronenstoß (EI) bei 70 eV | | | |
| MS transfer line temperature | 290 °C | | | |
| MS manifold temperature | 200 °C | | | |
| A/M amplitude voltage [V] | 4,0 | | | |
| Multipliiert voltage [V] | 1800 | | | |
| Substanzabhängige Einstellungen | | | | |
| Substanz | HCB | β-HCH (IS 1) | TBP-TMS (IS 2) | PCP-TMS |
| MS-Modus | MS/MS | MS/MS | scan | scan |
| Vorläufer Ion [m/z] | 284 | 181 | - | - |
| Produkt Ion [m/z] | 249 | 145+146 | - | - |
| Excitation amplitude [V] | 0,80 | 0,40 | - | - |
| AGC*) target | 10.000 | 10.000 | 20.000 | 20.000 |
| Massenbereich [m/z] | 240 - 295 | 50 - 185 | 380 - 399 | 315 - 345 |
| Multipliiert offset [V] | 300 | 300 | ± 0 | ± 0 |
| Filament emission current [µA] | 50 | 50 | 17 | 17 |
| Background mass [m/z] | 239 | 49 | 300 | 300 |
| Scan rate [sec/scan] | 0,47 | 0,56 | 0,42 | 0,45 |
| Datenaufnahme [min] | 8,50-9,40 | 9,90-10,50 | 9,40-9,90 | 10,50-11,50 |
| Retentionszeit [min] | 9,19 | 10,08 | 9,52 | 10,86 |
| Quantifizierungs-Ionen [m/z] | 249 | 145+146 | 387+389 | 323+325 |

*) AGC = Automatic gain control

3.2.4 Elemente

Die Bestimmung der anorganischen Schadstoffe (Schwermetalle) in Bodenproben wurde von der Umwelt- und Agrarlabor GmbH, Fehrbellin, durchgeführt.

Aufschlussverfahren

Der Aufschluss der Bodenproben erfolgte nach DIN ISO 11466: 1997-06; Bodenbeschaffenheit; Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente.

Hierzu wurden jeweils 3 g der luftgetrockneten Bodenprobe mit 28 ml Königswasser am Rückfluss mit Absorptionsrohr extrahiert. Zur Anwendung kam eine Aufschlussapparatur der Firma Behr. Die so erhaltene Extraktionslösung wurde auf 100 ml aufgefüllt und nach Filtration direkt zur Messung eingesetzt.

Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgte zum überwiegenden Teil mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) in Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (E 22): 1998-04; Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie.

Zur Kompensation von Matrixeffekten wurde die Säurekonzentration den Kalibrierlösungen angepasst. Parallel zu den untersuchten Proben wurden zur Qualitätssicherung zertifizierte Referenzmaterialien vermessen.

Für die Messungen wurde ein ICP der Marke „Spectroflame“ der Firma Spectro Analytical Instruments verwendet. Die Wellenlängen, auf denen die Messungen durchgeführt wurden, sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Wellenlängen für die Quantifizierung der einzelnen Elemente mittels ICP-OES

| Element | Wellenlänge (nm) |
|---------|------------------|
| As | 188,979 |
| Cd | 226,502 |
| Cr | 267,716 |
| Cu | 324,754 |
| Ni | 231,604 |
| Pb | 220,353 |
| Zn | 213,856 |

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Bestimmung des Cadmiums erfolgte mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (G-AAS) gemäß dem Norm-Entwurf DIN ISO 11047: 1995-06; Bodenbeschaffenheit; Bestimmung von Cadmium, Chrom Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink – Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren. Parallel zu den untersuchten Proben wurden zur Qualitätssicherung zertifizierte Referenzmaterialien vermessen.

Zum Einsatz kam ein Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ 3030 der Firma Perkin Elmer mit Zeemann-Untergrundkorrektur. Verwendet wurden Graphitrohre mit L'vov- Plattform. Als Matrixmodifizier diente eine Lösung von 2 µg Palladium in 10 µl. Gemessen wurde auf der Wellenlänge 228,8 nm mit einer Spaltbreite von 0,7 nm. Das verwendete Temperaturprogramm wird in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Temperaturprogramm zur Bestimmung von Cadmium mittels G-AAS

| Step | Time (s) | Iso-Time (s) | Temp (°C) |
|------|----------|--------------|-----------|
| 1 | 5 | 5 | 90 |
| 2 | 5 | 10 | 120 |
| 3 | 20 | 5 | 300 |
| 4 | 5 | 5 | 500 |
| 5 | 10 | 10 | 900 |
| 6 | 0 | 5 | 1600 |
| 7 | 1 | 5 | 2650 |

Hydrid- AAS

Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgte mittels Hydrid-AAS in Anlehnung an DIN EN 1483 (E 12):1997-08.

Parallel zu den untersuchten Proben wurden zur Qualitätssicherung zertifizierte Referenzmaterialien vermessen.

Die Messungen zur Quecksilberbestimmung wurden durchgeführt mit dem „Lab- Analyzer 254“ der Firma Mercury Instruments.

3.3 Auswertung von Ringversuchsdaten für die Parameter der BBodSchV

Vor dem Hintergrund einer Berücksichtigung von Messunsicherheiten bei der Bewertung von Messergebnissen im Hinblick auf eine Überschreitung oder Einhaltung von Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerten wird eine umfangreiche Auswertung von Ringversuchen vorgenommen. Ziel der Auswertung ist eine parameterspezifische Angabe der Messunsicherheit. Diese Messunsicherheit ist bei einer Bewertung von Messergebnissen zu berücksichtigen.

Die in Ringversuchen ermittelten Vergleichsstandardabweichungen stellen eine geeignete Grundlage dar, um die Größenordnung von zu erwartenden Messunsicherheiten von Messergebnissen nach BBodSchV zu erfassen. Der Aufwand zur Bestimmung der Messunsicherheit muss für den Vollzug der BBodSchV handhabbar und nachvollziehbar sein.

3.3.1 Ringversuchsdaten

In der Auswertung werden nur Ringversuche berücksichtigt, die Untersuchungsverfahren entsprechend des Anhanges 1 der BBodSchV zugelassen haben und die mit der Matrix Boden durchgeführt wurden. Für Stoffe und Stoffgruppen mit einer schlechten Datenlage werden, um die Anzahl der Datensätze zu vergrößern, zusätzliche Ringversuchsdaten einbezogen, bei denen die Analysenverfahren den Laboratorien freigestellt waren (R-CONCEPT, 2001-2006).

Weiterhin sollten die Ringversuche nach Möglichkeit mit der robusten Statistik ausgewertet worden sein (DIN 38402-45: 2003-09).

Mit zunehmenden Erfahrungen der Laboratorien in der Anwendung der Verfahren sowie mit fortschreitendem Stand der Technik werden bessere Ergebnisse hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit erzielt. Daher wurden möglichst nur Ringversuchsdaten, die ab 1998 veranstaltet wurden, in die Auswertung einbezogen.

Die mit der Matrix Boden durchgeführten Ringversuche zur Analytik von organischen und anorganischen Schadstoffen wurden von den Ringversuchsveranstaltern unter verschiedenen Zielsetzungen ausgerichtet. Bisher werden nur von einigen Bundesländern (z.B. Hamburg) regelmäßig Ringversuche zur Eignungsprüfung der Laboratorien entsprechend der BBodSchV organisiert. Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) veranstaltet regelmäßig Ringversuche zur Bestimmung von organischen und anorganischen Schadstoffen in belasteten Böden im Rahmen der Erkundung kontaminationsverdächtiger und kontaminierter Flächen auf Bundesliegenschaften.

Die im Rahmen der Bodenzustandserhebung Wald (BZE II) durchgeführten Ringversuche dienten folgenden Zielsetzungen (BZE, 2005):

- Überprüfung und Dokumentation der Reproduzierbarkeit der im Rahmen der BZE II eingesetzten Labor-Methoden und Verfahren
- Ermittlung des Bedarfes an Überarbeitung und Fortentwicklung der im Rahmen der BZE II eingesetzten Labormethoden und -verfahren
- Erhebung einer Datengrundlage zur Zulassung und regelmäßigen Überprüfung der Messqualität der an der BZE II beteiligten (Länder-)Labore

Die Gehalte von Schadstoffen in den Bodenproben der BZE-Ringversuche (BZE, 2005) liegen im Gehaltsbereich der Vorsorge- und Hintergrundwerte, während es sich bei den Ringversuchsbodenproben der BAM vorwiegend um belastete Bodenproben handelt.

Im Rahmen der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV, 1992) werden von den Bundesländern regelmäßig Ringversuche zur Kompetenzbestätigung und Notifizierung der Untersuchungsstellen

durchgeführt. Die Untersuchung von Elementgehalten in Bodenproben im Königswasserextrakt nach DIN ISO 11466: 1997-06 ist ebenfalls Bestandteil dieser Ringversuche. Diese Daten wurden von den Fünf-Länder-Ringversuchen (Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland) sowie von Brandenburg, der Hansestadt Hamburg und Nordrhein-Westfalen zur Verfügung gestellt.

Die einbezogenen Ringversuche des Ringversuchsveranstalters R-CONCEPT werden unter der Zielsetzung der externen Qualitätssicherung für Laboratorien durchgeführt (R-CONCEPT, 2001-2006).

In die Gesamtauswertung wurden die folgenden Ringversuchsdaten einbezogen:

- BAM/OFD-Ringversuche (BAM, 1997; 1998a; b; 2000a; b; 2001; 2003; 2004b; 2005-2007)
- Ringversuche der Hansestadt Hamburg zur Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (HH, 1998b; 2000b; 2002a; 2003b; 2004; 2006)
- BZE-Ringversuch (BZE, 2005)
- Klärschlammringversuche (Matrix Boden) der Fünf-Länder-Ringversuche (Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland (5-LÄNDER, 1999-2004) sowie aus Brandenburg (BB, 2000-2003; 2005), Hansestadt Hamburg (HH, 1998a; 1999; 2000a; 2001; 2002b; 2003a; 2005) und Nordrhein-Westfalen (NRW 1998; 2000-2002; 2005)
- Validierungsringversuche aus Normen (DIN 38414-24: 2000-10; DIN ISO 14154: 2005-12; DIN ISO 18287: 2006-05)
- Ringversuche zur externen Qualitätssicherung für Laboratorien (R-CONCEPT, 2001-2006)

3.3.2 Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten

Die Vergleichsstandardabweichungen s_R aus Ringversuchen werden direkt als kombinierte Messunsicherheit übernommen (Gleichung 13). Die Messunsicherheit, die aus Vergleichsstandardabweichungen entsprechend Gleichung 13 und Gleichung 6 mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ berechnet wird, wird im Folgenden als Parameter-Messunsicherheit (MU) bezeichnet (TERYTZE, NESTLER & LÜCK, 2006).

Die Auswertung der Ringversuchsdaten erfolgt über den gesamten Gehaltsbereich der Ringversuchsproben. Für die Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt werden die Gehaltsbereiche der Ringversuchsproben zusätzlich in Abhängigkeit der Größenordnung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte der BBodSchV gruppiert:

Gruppe I: Gehaltsbereich für die Vorsorgewerte < 2 mg/kg TM für Cadmium und Quecksilber, < 10 mg/kg TM und 10-100 mg/kg TM

Gruppe II: Gehaltsbereich der Prüf- und Maßnahmenwerte 10-100 mg/kg TM, 100-1000 mg/kg TM und > 1000 mg/kg TM

Für die Parameter-Messunsicherheiten werden folgende statistische Kenngrößen, bei ausreichender Datenlage, berechnet: arithmetischer Mittelwert, Median, Minimum, Maximum und der Modalwert für die Messunsicherheit (häufigster Wert der Datengruppe aus gerundeten Werten). Die Spannweite der Bodengehalte wird durch die minimalen und maximalen Bodengehalte dargelegt.

Um die Messunsicherheit im praktischen Vollzug der BBodSchV regeln zu können, wurden auf der Grundlage der ausgewerteten Ringversuche Parameter-Messunsicherheiten basierend auf den gerundeten Mittelwerten sowie Medianen abgeleitet.

3.4 Regressionsfunktionen

Unabhängig vom Analyten, von der Matrix, der Probenvorbereitung sowie der Analysetechnik kann die relative Vergleichsstandardabweichung der Analyseergebnisse durch eine einfache Exponentialfunktion, die so genannte Horwitzfunktion, beschrieben werden (HORWITZ et al., 1980):

$$\sigma_R = 2^{[1-0,5\log(c)]} \tag{23}$$

σ_R theoretische relative Vergleichsstandardabweichung (%)

c Gehalt als Massefraktion (1 ppm = 1 mg/kg = 10^{-6})

Es gilt zu überprüfen, ob die Vergleichsstandardabweichungen aus den Ringversuchen eine Gehaltsabhängigkeit entsprechend der Horwitzfunktion zeigen.

Die Gehalte sowie die Vergleichsstandardabweichungen der Ringversuchsproben werden in Massefraktion umgerechnet ($1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$) und logarithmiert:

$$\log_{10} \sigma_I = a \log_{10} c + b \tag{24}$$

Eine lineare Regression wird mit c als unabhängige oder erklärende Variable und mit s_R als abhängige oder Antwortvariable durchgeführt. Mit einem t-Test wird überprüft, ob die Koeffizienten (Steigung und Achsenabschnitt) signifikant von Null abweichen.

Die Signifikanz des linearen Regressionsmodells kann mit einem F-Test ermittelt werden. Die durch die Regression erklärbare Varianz wird mit der unerklärten Varianz verglichen. Da in dem statistischen Modell nur eine erklärende Variable enthalten ist, wird die lineare Regression nur in dem Fall als signifikant beurteilt, wenn die Steigung der Regressionsgeraden signifikant ist. Folglich führen die Ergebnisse des t-Test und des F-Test zum gleichen Ergebnis.

Mit dem Statistik-Program R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2006) wird das lineare Regressionsmodell `lm(formula = sR ~ c)` mit der Funktion `summary()` analysiert, so dass folgende Parameter (hier mit Bsp.) für die lineare Regression ausgegeben werden:

```
Call:
lm(formula = sR ~ c)
Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.18967  -0.06222  -0.01046   0.06783   0.23714

Coefficients:
            Estimate      Std. Error    t value    Pr(>|t|)
(Intercept) -1.11554      0.13507     -8.259    5.23e-10 ***
c           0.91006      0.03059     29.747    < 2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.09753 on 38 degrees of freedom
Multiple R-Squared:  0.9588,    Adjusted R-squared:  0.9577 (Pearsons Korrelationskoeffizient mit n-2)
F-statistic: 884.9 on 1 and 38 DF,  p-value: < 2.2e-16
```

Zur Überprüfung der linearen Regressionsfunktion wird ein Korrelationstest (Pearson's product moment correlation) mit der Funktion `cor.test(c, sR)` in R durchgeführt, so dass folgende Ausgabe (hier mit Bsp.) erhalten wird:

```
Pearson's product-moment correlation
data: c and sR
t = 29.7473, df = 38, p-value < 2.2e-16
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 0.9607407 0.9890247
sample estimates:
 cor
0.9791964
```

Anschließend werden aus den Parametern der log-linearen Regressionsfunktionen die Exponentialfunktionen ermittelt:

$$\sigma = b \cdot c^a \quad (25)$$

Zur Berechnung der Vergleichsstandardabweichung in Massefraktionen (1 ppm = 1 mg/kg = 10⁻⁶) kann die Horwitzfunktion entsprechend der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\sigma_R = 0,02 \cdot c^{0,8495} \quad (26)$$

bzw. in linearisierter Form

$$\log_{10} \sigma_R = 0,8495 \log_{10} c - 1,6990 \quad (27)$$

Eine der Horwitzfunktion ähnliche Funktion, die so genannte Horwitzlikefunktion wurde für die Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung hergeleitet (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995):

$$\sigma_T = 0,023 \cdot c^{0,8255} \quad (28)$$

$$\log_{10} \sigma_T = 0,8255 \log_{10} c - 1,6382 \quad (29)$$

σ_T theoretische Vergleichsstandardabweichung für Ringversuche zur Eignungsprüfung als Massefraktion (1 ppm = 1 mg/kg = 10⁻⁶)

Die theoretische Reproduzierbarkeit einer Methode kann anhand des Horrat-Faktor *HorRat* charakterisiert werden:

$$HorRat = \frac{s_R}{\sigma_R} \quad (30)$$

HorRat Horrat-Faktor, wenn ≤ 2 , dann hat die Methode eine ausreichende Reproduzierbarkeit

s_R relative Ringversuchsvergleichsstandardabweichung (%)

σ_R theoretische relative Vergleichsstandardabweichung nach Horwitzfunktion (%)

3.5 Messunsicherheit aus der laborinternen Methodvalidierung

Vorhandene Daten, die im Rahmen der Qualitätskontrolle und Qualitätsfeststellung entsprechend Anhang 1 der BBodSchV ermittelt werden, können zur Bestimmung der Messunsicherheit eingesetzt werden.

Zur Ermittlung der „laborindividuellen Messunsicherheit des Verfahrens“ werden die Unsicherheitskomponenten der Präzision und Richtigkeit miteinander kombiniert. Die Laborvergleichspräzision und/oder die relative Standardabweichung der wiederholten Messung einer Bodenprobe können als Unsicherheitskomponenten der Präzision herangezogen werden. Die Unsicherheitskomponente der Richtigkeit wird als systematische Messabweichung, die durch Messung zertifizierter Referenzmaterialien oder Teilnahme an Ringversuchen quantifiziert wird, ausgedrückt. Die Schätzung der Messunsicherheit erfolgt nach folgenden Schritten (NORDTEST, 2004):

- Schritt 1:** Festlegung der Ergebnisgröße und des Analysenverfahrens
- Schritt 2:** Erfassung der Verfahrensstandardabweichung und Identifikation weiterer Unsicherheitsquellen, z. B. Inhomogenität der Untersuchungsproben sowie Typ B Unsicherheiten
- Schritt 3:** Quantifizierung der systematischen Unsicherheitskomponenten
- Schritt 4:** Umwandlung in Standardunsicherheiten
- Schritt 5:** Berechnung der kombinierten Messunsicherheit
- Schritt 6:** Berechnung der kombinierten Messunsicherheit durch Festlegung von Erweiterungsfaktoren

Es galt zu überprüfen, inwiefern die Vorgehensweise der Schätzung der Messunsicherheit nach dem Nordtest-Report (NORDTEST, 2004) eine praktikable Vorgehensweise entsprechend den Anforderungen der BBodSchV darstellt.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Schätzung der Messunsicherheit beschrieben. Für die Stoffgruppen, für die keine zertifizierten Referenzmaterialien im Rahmen dieser Arbeit vorlagen, wurde die systematische Messabweichung anhand von dotierten Bodenproben ermittelt.

3.5.1 Festlegung des Analysenverfahrens

Im ersten Schritt zur Ermittlung der Messunsicherheit werden das anzuwendende Analysenverfahren und die Ergebnisgröße festgelegt. Die angewendeten Analysenverfahren sind im Kapitel 3.2 beschrieben.

3.5.2 Kalibrierung

Die Unsicherheit aus der Kalibrierung wird nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (Beispiel A.5 bzw. Anhang E.3 im EURACHEM/CITAC, 2004):

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (31)$$

$$\text{mit } S^2 = \frac{\sum (y_i - y_{fi})^2}{(n - 2)} \quad (32)$$

x_{pred} Massenanteil in der Untersuchungsprobe aus der Kalibrierfunktion

$\text{var}(x_{pred})$ Varianz des Massenanteils in der Untersuchungsprobe

\bar{x} Mittelwert der Kalibrierkonzentration x_i

x_i Kalibrierkonzentration i

b Steigung der Regressionsgeraden

p Anzahl der Messungen für x_{pred}

n Anzahl der Kalibrierpunkte

y_i Mittelwerte der Response signale

y_{fi} Response signal aus der Kalibrierfunktion

$$u(x, pred) = \sqrt{\text{var } x, pred} \quad (33)$$

$u(x, pred)$ Standardunsicherheit der Analytkonzentration aus der Kalibrierung

3.5.3 Erfassung der Präzision des Analysenverfahrens

Die Methodenpräzision bezieht sich auf die Änderung der Ergebnisse, wenn bei der Analytik ein oder mehrere Faktoren wie Zeit, Ausrüstung oder Bediener innerhalb eines Laboratoriums verändert werden.

Zur Messunsicherheitsberechnung für die Methodenpräzision können folgende Messdaten herangezogen werden (NORDTEST, 2004):

- Stabile Kontrollproben durchlaufen den gesamten analytischen Prozess. In der Regel für eine Probe mit einer geringen Konzentration und einer hohen Konzentration.
- Kontrollproben durchlaufen nicht den gesamten analytischen Prozess. Die Unsicherheit wird aus den Kontrollproben und aus Doppelbestimmungen von realen Proben mit unterschiedlichen Konzentrationsbereichen ermittelt.
- Instabile Kontrollproben

Zur Ermittlung der laborindividuellen Präzision wird eine reale Bodenprobe als laborinternes Referenzmaterial ausgewählt. Die Messungen erfolgen möglichst unabhängig voneinander, z.B. an verschiedenen Tagen, durch unterschiedliche Mitarbeiter/innen und an unterschiedlichen Geräten. Daraus kann die Standardabweichung s nach Gleichung 4 berechnet werden.

Die Standardabweichung des laborinternen Referenzmaterials kann direkt als Unsicherheit der Methodenpräzision übernommen werden:

$$u(R_w) = s_{R_w} \quad (34)$$

- $u(R_w)$ Standardunsicherheit der Methodenpräzision
- R_w Reproduzierbarkeit innerhalb des Laboratoriums
- s_{R_w} Methodenpräzision

Da keine Referenzmaterialien oder reale Bodenproben für Mehrfachbestimmungen im Rahmen dieser Arbeit verfügbar waren, wird aus den Standardabweichungen der Messung der dotierten Bodenproben der verschiedenen Gehaltsniveaus eine gepoolte Standardabweichung berechnet. Mit einer Erweiterung um verschiedene Gruppen m in die Gleichung kann die Anzahl der Freiheitsgrade vergrößert werden. Diese Standardabweichung wird im Englischen als „pooled standard deviation“ bezeichnet (GUM, 1993; DIN ISO 5725-2: 2002-12)

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j - 1) \cdot s_j^2}{(\sum_{j=1}^m n_j) - m}} \quad (35)$$

- s_j Standardabweichung der Werte innerhalb der j-ten Gruppe von Messungen
- m Anzahl der Gruppen verschiedener Messungen
- n_j Anzahl der Messungen in der j-ten Gruppe

Um die Standardunsicherheit der Probe zu erfassen, werden die dotierten Bodenproben in unabhängigen Doppelbestimmungen gemessen. Daraus kann die Standardunsicherheit der Probe ermittelt werden:

$$u_{Pr} = \frac{s_{Pr}}{\sqrt{n}} \quad (36)$$

- u_{Pr} Standardunsicherheit der Probe
- s_{Pr} Standardabweichung aus unabhängigen Mehrfachbestimmungen der Probe
- n Anzahl der Mehrfachbestimmungen

3.5.4 Quantifizierung der systematischen Unsicherheitskomponente des Analysenverfahrens

Zertifizierte Referenzmaterialien

Zur Kontrolle der Richtigkeit von Analyseergebnissen wird parallel ein zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) nach genau dem gleichen Verfahren wie die zu untersuchende Probe analysiert. Als Maß für die Richtigkeit des Analyseergebnisses wird die Abweichung des Ergebnisses vom zertifizierten Wert, angesehen. Dazu ist es erforderlich, dass die Zusammensetzung des ZRM der zu untersuchenden Probe so ähnlich ist, dass das Ergebnis der ZRM-Analyse repräsentativ für die zu untersuchende Probe ist (TRAUB et al., 2002).

Der im (NORDTEST, 2004) vorgestellte Ansatz zur Berücksichtigung der Unsicherheit der systematischen Messabweichung ist im Wesentlichen eine Anpassung für die Messung zertifizierter Referenzmaterialien oder dotierter Bodenproben. Neben der systematische Messabweichung als Differenz zum zertifizierten Wert (*bias*) sind die Unsicherheit des nominalen oder zertifizierten Wertes, $u(x_{ref})$ auch die Messung dieser Differenz, wenn nur eine Messreihe vorliegt, für die Unsicherheit der systematischen Messabweichung zu berücksichtigen:

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u^2(x_{ref})} \quad (37)$$

- $u(bias)$ Unsicherheit der systematischen Messabweichung
- $bias$ systematische Messabweichung ($bias = x_{Lab} - x_{Ref}$ mit x_{Lab} : Messwert Labor und x_{Ref} : (zertifizierter) Referenzwert
- s Standardabweichung aus der Kontrollanalyse
- $u(x_{ref})$ Unsicherheit des zertifizierten Referenzmaterials

Wenn mehrere zertifizierte Referenzmaterialien untersucht wurden, kann die Messunsicherheit der systematischen Messabweichung mit Hilfe des „Root Mean Square“ für die systematischen Messabweichungen (Gleichung 39) und für die Unsicherheit der Referenzmaterialien (Gleichung 40) bestimmt werden:

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + RMS_{u(x_{ref})}^2} \quad (38)$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}} \quad (39)$$

$$RMS_{u_{ref}} = \sqrt{\frac{\sum (u_{ref})^2}{n}} \quad (40)$$

$$|\bar{x} - x_{ref}| < U_{bias} = 2 \cdot \sqrt{u_{mess}^2 + u_{CRM}^2} \quad (41)$$

Wenn die systematische Messabweichung *bias* kleiner ist als die Unsicherheit des Messwertes, dann unterscheidet sich der mittlere Messwert des CRM nicht wesentlich vom zertifizierten Wert.

Nach dem EUROLAB Leitfaden liegt eine systematische Messabweichung vor, wenn die folgende Ungleichung erfüllt ist (EUROLAB, 2006):

$$|\bar{x} - x_{ref}| > 2 \cdot \sqrt{\frac{s^2}{n} + u(x_{ref})^2} \quad (42)$$

Dotierte Bodenproben

Zur Herstellung der dotierten Bodenproben wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt (siehe auch Berechnungsbeispiel im Anhang E): Herstellung von Stammlösungen, Zwischenverdünnungen sowie die Wägung der Bodenproben. In die Herstellung der dotierten Bodenproben gingen folgende Unsicherheiten ein:

- Reinheit der Substanz (Herstellerangaben als Rechteckverteilung)
- Gewicht der Substanz (Ablesegenauigkeit der Waage)
- Volumen der Messkolben (Herstellerangaben als Dreiecksverteilung)
- Masse des Bodens (Ablesegenauigkeit der Waage)
- Volumen der dosierten Stammlösung bzw. der Verdünnungen (Herstellerangaben als Dreiecksverteilung)

Der Analytgehalt in den Bodenproben wurde wie folgt berechnet:

$$c_{dotiert} = \frac{m_{Stoff} \cdot P_{Stoff}}{V_{MesskolbenI}} \cdot \frac{V_{PipetteI}}{V_{MesskolbenII}} \cdot \frac{V_{Pipette}}{TM} \quad (43)$$

- m_{Stoff} Masse des eingewogenen Stoffes
- P_{Stoff} Reinheit des Analyten laut Herstellerangaben
- V Volumina der verschiedenen Messkolben oder Pipetten
- TM Trockenmasse des Bodens

Die mit den Größen der Gleichung 43 verbundene relative Unsicherheit der einzelnen Komponenten wird mit der Unsicherheit des Analytgehalts kombiniert:

$$u(C_{recovery}) = \sqrt{\left(\frac{u(P_{Stoff})}{P_{Stoff}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Stoff})}{m_{Stoff}}\right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{u(V_i)}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u(TM)}{TM}\right)^2} \quad (44)$$

- $u(C_{recovery})$ Unsicherheit des Analytgehalts
- u Unsicherheit
- V_i Volumina der verschiedenen Messkolben oder Pipetten

Die dotierten Bodenproben wurden auf Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol untersucht, um die Wiederfindungsraten und die systematischen Messabweichungen zu bestimmen. Die mittlere Wiederfindungsrate ist dabei definiert als:

$$\bar{R} = 100\% \cdot \frac{\bar{x}}{x_{soll}} \quad (45)$$

- \bar{R} mittlere Wiederfindungsrate
 \bar{x} Mittelwert des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe
 x_{soll} dotierter Analytgehalt in der Bodenprobe

Um zu überprüfen, ob die mittlere Wiederfindung signifikant von 1 abweicht wurde ein t-Test durchgeführt (EURACHEM/CITAC, 2004):

$$t = \frac{1 - \bar{x}}{u(\bar{R})} \quad (46)$$

- t Prüfgröße
 \bar{x} Mittelwert des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe
 $u(\bar{R})$ Standardunsicherheit der Wiederfindungsrate

Die Standardunsicherheit der mittleren Wiederfindungsrate $u(\bar{R})$ wird aus der Standardabweichung des Analytgehalts der dotierten Bodenproben berechnet (EURACHEM/CITAC, 2004):

$$u(\bar{R}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (47)$$

- s Standardabweichung des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe
 n Anzahl der Mehrfachbestimmungen

Das Ergebnis wird mit dem zweiseitigen kritischen Wert t_{crit} mit $n-1$ Freiheitsgraden bei einem 95%-Vertrauensniveau verglichen (wobei n die Zahl der Ergebnisse ist, die zur Abschätzung der Wiederfindung verwendet wurden). Wenn t größer als oder gleich dem zweiseitigen kritischen Wert ist, dann ist die Wiederfindung signifikant von 1 verschieden.

Die systematische Messabweichung sollte idealerweise mit mehreren unterschiedlichen dotierten Bodenproben untersucht werden, so dass der RMS (Root Mean Square) entsprechend der Gleichung 39 (mit \bar{x} : Mittelwert des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe, x_{Ref} dotierter Analytgehalt in der Bodenprobe und n : Anzahl der dotierten Bodenproben) berechnet werden kann.

Die Unsicherheit der systematischen Messabweichung errechnet sich entsprechend Gleichung 37 bzw. nach Gleichung 38 mit den entsprechenden Größen für die dotierten Bodenproben.

3.5.5 Umwandlung in Standardunsicherheiten

In der Analytik treten neben der Normalverteilung und der t-Verteilung noch weitere Verteilungen, wie die Rechtecksverteilung und die Dreiecksverteilung, auf. Die Rechtecksverteilung und Dreiecksverteilung werden verwendet, wenn keine experimentellen Daten zur Streuung vorliegen und auf Daten aus Schätzungen, Erfahrungen, Herstellerangaben oder Angaben aus der Literatur zurückgegriffen wird.

Normalverteilung

Eine Normalverteilung kann in folgenden Fällen angewendet und entsprechend in Standardunsicherheiten umgewandelt werden:

1. Das Messergebnis wird durch wiederholte Messungen ermittelt. Zu dem Messergebnis kann eine Standardabweichung berechnet werden, die in diesem Fall als Standardunsicherheit übernommen werden kann:

$$u(x) = s \quad (48)$$

2. Die Unsicherheit wird, ohne die Verteilung näher zu spezifizieren, als Standardabweichung, als relative Standardabweichung oder Variationskoeffizient angegeben.
3. Wenn eine Unsicherheit als ein Konfidenzintervall $\pm a$ bei einem bestimmten Konfidenzniveau $p\%$ angegeben ist, dann ist der Wert a durch die entsprechende Prozentzahl der Normalverteilung für dieses Vertrauensniveau zu teilen. Für eine Normalverteilung bei einem Konfidenzniveau von 95% ist folgende Gleichung anzuwenden:

$$u(x) = \frac{a}{1,96} \quad (49)$$

Rechtecksverteilung

Die symmetrische Rechtecksverteilung wird verwendet, wenn Grenzen $\pm a$, die von einem Zertifikat oder anderen Spezifikationen ohne die Angabe eines Vertrauensniveaus und der Kenntnis der Form der Verteilung angegeben sind. Dann ist es angemessen, von einer Rechtecksverteilung mit einer Standardabweichung von $a/\sqrt{3}$ auszugehen. Die Umwandlung in eine Standardunsicherheit ist demzufolge:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (50)$$

Dreiecksverteilung

Die Dreiecksverteilung wird herangezogen, wenn ein wahrscheinlichster Schätzwert x , der sich innerhalb eines maximalen Bereiches $\pm a$ befindet, mit einer symmetrischen Verteilung vorliegt.

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (51)$$

3.5.6 Berechnung der kombinierten und erweiterten Messunsicherheit

Die quantifizierten Unsicherheitskomponenten enthalten eine Zahl quantifizierter Anteile der gesamten Unsicherheit, die mit einzelnen Quellen oder mit dem zusammengefassten Effekt verschiedener Quellen verbunden sind. Diese Anteile können als Standardunsicherheiten ausgedrückt und als kombinierte Unsicherheit angegeben werden (EURACHEM/CITAC, 2004).

Um die kombinierte Messunsicherheit zu erhalten, wird die Quadratwurzel aus der Summe der quadrierten Unsicherheitskomponenten gezogen:

$$u_c = \sqrt{u^2(R_w) + u^2(bias) + u_{pr}^2} \quad (52)$$

| | |
|-----------|--|
| u_c | kombinierte Messunsicherheit |
| $u(R_w)$ | Standardunsicherheit der Methodenpräzision |
| $u(bias)$ | Standardunsicherheit der systematischen Messabweichung |
| u_{pr} | Standardunsicherheit der Bodenprobe |

Die erweiterte Messunsicherheit ist eine Größe, die ein Intervall um das Messergebnis definiert, von dem erwartet wird, dass es einen großen Anteil der Verteilung der Werte, die berechtigterweise auf die Messgröße zurückzuführen sind, enthält (GUM, 1993). Die kombinierte Messunsicherheit wird nach Gleichung 13 berechnet.

3.6 Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität von Bodenproben

Der Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität der Bodenproben wurde mit den Analyseergebnissen der Versuchsböden des ERNTE-Forschungsvorhabens (JESSEN-HESSE et al., 2004) analysiert.

Zur Quantifizierung der Inhomogenität der Bodenproben wurde ein verschachteltes Versuchsdesign konzipiert (Abbildung 7). Die Varianz der Inhomogenität wird nach folgender Gleichung berechnet (ISO/TC69/SC6/WG7, 2000):

$$s_{inh}^2 = \frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^K (\bar{Y}_k - \bar{Y})^2 - \frac{1}{K \cdot J \cdot (J-1)} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J (\bar{Y}_{kj} - \bar{Y}_k)^2 \quad (53)$$

\bar{Y}_k Mittelwert jeder Teilprobe:

$$\bar{Y}_k = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \bar{Y}_{kj} \quad (54)$$

\bar{Y} Gesamtmittelwert:

$$\bar{Y} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \bar{Y}_k \quad (55)$$

K Anzahl der Teilproben

J Anzahl der Messungen pro Teilprobe

Die Gesamtvarianz wird für den Fall, dass die Varianz der Inhomogenität der Proben s_{inh}^2 signifikant > 0 ist, wie folgt berechnet:

$$s_{gesamt}^2 = \sqrt{\frac{K+1}{K} s_{inh}^2 + \frac{KJ+1}{KJ} s_r^2} \quad (56)$$

Wenn $s_{inh}^2 \leq 0$, wird die Gesamtvarianz entsprechend folgender Gleichung berechnet:

$$s_{gesamt}^2 = \frac{1}{\sqrt{KJ}} s_r \quad (57)$$

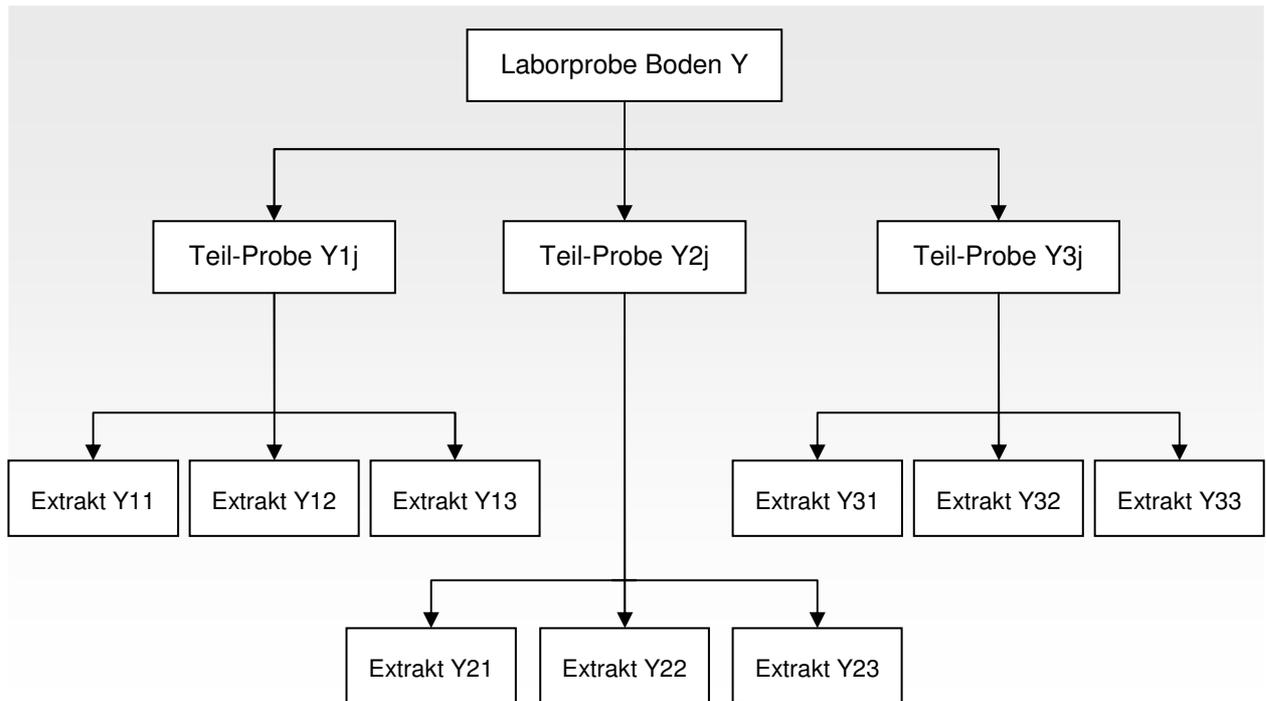


Abbildung 7: Probenschema zur Ermittlung der Inhomogenität der Proben

3.7 Unsicherheit der Wassergehaltsbestimmung von Bodenproben

Zur Untersuchung der Unsicherheit der Wassergehaltsbestimmung von Bodenproben wird auf vorhandene Daten unkontaminierter Referenzböden, die zum Teil sehr unterschiedliche Wassergehalte aufweisen und unterschiedliche Bodeneigenschaften, zurückgegriffen (NESTLER, 2005b).

Die Untersuchung des Wassergehalts der Referenzböden erfolgte mit den sechs verschiedenen Böden, die vom Fraunhofer-Institut fuer Molekularbiologie und Angewandte Oekologie ausgewählt wurden. Die Bodenproben wurden luftgetrocknet und < 2 mm gesiebt vom Fraunhofer-Institut geliefert. Die Lagerung der Bodenproben erfolgte in Polyethylen-Flaschen.

Die Trockenmasse und der Wassergehalt der Böden wurden in Dreifachbestimmungen nach DIN ISO 11465: 1996-12 durchgeführt.

Die Standardabweichung aus der Wassergehaltsbestimmung wurde als Standardunsicherheit für die Messunsicherheit der Wassergehaltsbestimmung herangezogen. Die Ergebnisse einschließlich der Bodenarten der Referenzböden finden sich im Anhang B (Tabelle A 1 und Tabelle A 2) aufgeführt.

