NLWKN
NLWKN-Betriebsstelle Hannover-Hildesheim

Hildesheim, den 08.11.2018

Vergleichsuntersuchung BDE 05/2018, Sediment

Veranlassung

Der Anlass zur Durchführung einer weiteren Vergleichsuntersuchung für die Substanzgruppe der Polybromierten Diphenylether, BDE ergab sich aus den Ergebnissen der Vergleichsuntersuchung BDE/DEHP 07/2017. Aufgrund der zu geringen Konzentrationen im damaligen Probenmaterial Sediment, war hier eine statistische Auswertung und Bewertung der Daten nicht möglich.

Auf der 21. Sitzung der Ad hoc AG QS-EM am 20.06.2018 wurde daher vereinbart, eine erneute Vergleichsuntersuchung für die BDE in Feststoff durchzuführen. Grundvoraussetzung war, hierfür ein Probenmaterial zur Verfügung stellen zu können, welches Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen der Länderlabore enthält und somit durch den Erhalt einer ausreichenden Anzahl von Positivbefunden eine Auswertung ermöglicht und Aussagen zur Vergleichbarkeit der in den Länderlaboren angewendeten Analysenverfahren ermöglicht.

Als, aufgrund von entsprechenden Erfahrungswerten geeignet, erwies sich ein Schwebstoff aus Nordrhein-Westfalen, der der Ad hoc AG QS-EM vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, LANUV NRW zur Verfügung gestellt wurde. Die Probenahme (15.01.2018), Probenaufarbeitung, Probenteilung und der Probenversand erfolgte durch das LANUV, die Auswertung der Vergleichsuntersuchung erfolgte durch den NLWKN Hildesheim/Direktion.

Das zu untersuchende Parameterspektrum umfasste die folgenden acht Einzelsubstanzen:
BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE, 153, BDE 154, BDE 183, BDE 209.

Probenahme Sediment und Probenvorbereitung

In den Abbildungen Nr. 1 und Nr. 2 und im Probenbearbeitungsprotokoll des LANUV (Abb. Nr. 3) sind die zur Probenahme eingesetzte mobile Zentrifuge, die zur Aufbereitung des Materials verwendete Gefriertrocknungsanlage und das zugehörige Probenaufarbeitungsprotokoll abgebildet. Die Aufteilung der Gesamtprobe in 8 Teilproben erfolgte automatisiert, mittels Probenteiler.

Abb. 1: Schwebstoffprobenahme mittels mobiler Zentrifuge

Abb. 2: Gefriertrocknung

Abb. 3: Probenbearbeitungsprotokoll

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Probenbearbeitungsprotokoll

Auftragsinformation:
Auftrags-Nr.: DU – 00000 – 18 Eingangsdatum: 17.01.2018
Probenart: Schwebstoff
Herkunft: Probenahmeort, Fachbereich, …

Probe:
LIMS-Nr.: 18 – 01127 – 01
Probenbezeichnung: Probe - – Sonderprobe RV PBDE

m_T: 34,8% **Masse**$_{trocken}$: 261,3 g

Fotodokumentation: ☐ ja ☒ nein

Aufarbeitung:
Trocknung: Gefriertrocknung Gerät: GT 2 (Gamma 1-16 LSC)
Vorsortierung: keine
Grobzerkleinerung: keine ----► Stufen: - > - > -
Vorsiebung: keine
└► Masse des Siebrückstands: - g
Masse des Siebdurchgangs: - g
└---► Teilprobe: keine

Feinzerkleinerung: Mörsermühle (MM)
└---► Aufarbeitung von Teilmenge - g

Siebmaschenweite	Masse des Siebrückstands	Masse des Siebdurchgangs
250µm	5,6 g	255,7 g

Teilproben:

☐ Elementanalytik	☐ dl-PCB /Dioxine	☐ PAK	☐ TOC
☐ KW-Index	☐ LHKW /BTEX	☒ PBDE	☐ -
☐ -	☐ -	☐ -	☐ -

☐ RSP getrocknete Originalprobe Anzahl: - Flasche(n) / - mL
☐ RSP aufgearbeitetes Probenmaterial Anzahl: - Flasche(n) / - mL

Seite | 1 von 2

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Bemerkungen:
Vereinigung der Proben 18-01127-01 +18-01128-01.

Ermittlung der Trockenmasse

Trocknungszeitraum: Vom 19.01.2018 bis 22.01.2018

Trockenboden: VA-Schale

	Masse feucht	Masse trocken
Masse: Probe mit Trockenboden	3702,4 g	3512,0 g
Leergewicht Trockenboden I	3452,2 g	
Masse: Probe	250,2 g	59,8 g
Masse: Probe mit Trockenboden	3935,4 g	3637,0 g
Leergewicht Trockenboden II	3435,5 g	
Masse: Probe	499,9 g	201,5 g
Masse: Probe mit Trockenboden		
Leergewicht Trockenboden III		
Masse: Probe	0,0 g	0,0 g
Masse: Probe mit Trockenboden		
Leergewicht Trockenboden IV		
Masse: Probe	0,0 g	0,0 g
Masse: Probe mit Trockenboden		
Leergewicht Trockenboden V		
Masse: Probe	0,0 g	0,0 g
Masse: Probe mit Trockenboden		
Leergewicht Trockenboden VI		
Masse: Probe	0,0 g	0,0 g
$Masse_{gesamt}$: Probe	750,1 g	261,3 g

Unterschrift: .....
Krauthausen

Abschlussdatum: 24.01.2018

Seite | 2 von 2

Die Teilproben wurden mit entsprechendem Begleitschreiben über die Rahmenbedingungen in der 22. KW an die Teilnehmer der Vergleichsuntersuchung versendet. Es nahmen die Länderlabore Sachsen, Thüringen, Schleswig-Holstein, Nordrhein-Westfalen, Hamburg, Niedersachsen und das Auftragslabor der Bundesanstalt für Gewässerkunde teil. Den Laboren wurden Teilnehmercodes zugeordnet.

Als Termin für die Abgabe der Analysenergebnisse wurde der 31.08.2018 festgelegt.

Auswertung

Die Auswertung erfolgte nach ISO 57254-2, es wurde das Ringversuchsauswerteprogramm Prolab eingesetzt. Die zum Eintragen der jeweiligen Untersuchungsergebnisse erforderlichen laborspezifischen Dateien LAB und LA2 und Hinweise zur Dateneingabe wurden vom NLWKN Hildesheim/Direktion am 31.05.2018 versendet.

Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

Als Sollwerte wurden jeweils die Mittelwerte aus den Ergebnissen der Labore für die einzelnen Analyten festgelegt. Die Berechnung der Sollwerte und Standardabweichungen erfolgte für zunächst alle Substanzen, unabhängig von der Größe des Datenkollektivs von maximal 7 bis minimal 5 Werten. Für die relative Soll-Standardabweichung wurde eine Obergrenze von 40 % festgelegt. Eine Limitierung war nicht erforderlich. Die jeweils berechnete Vergleichsstandardabweichung wurde zur Ermittlung der angegebenen Toleranzgrenzen verwendet. Es wurde ein Ausreißertest nach Grubbs durchgeführt und für BDE 209 bei Labor Nr. 3 ein Ausreißer vom Tyb B (Abweichung vom Labormittelwert) erhalten.

Als Analysenmethode wurde von sechs Laboren das entsprechende Normverfahren zur Bestimmung von BDE in Sedimenten, DIN EN ISO 22032: 2009-07 angewendet. Das Labor in Sachsen hat das DIN-Verfahren modifiziert (ASE-Extraktion Hexan/Dichlormethan), das Labor in Hamburg hat die BDE mittels seines Hausverfahrens (Extraktion Hexan/Aceton 9:1, kein Clean Up, GC-MS/MS) analysiert.

Von allen sieben teilnehmenden Laboren wurden Ergebnisse für die BDE 47, 99, 100, 153 und 154 abgegeben, dabei wurden für die BDE 47, 99 und 154 Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenzen der Labore ermittelt. Sechs Labore haben Ergebnisse für die BDE 28, 183 und 209 abgegeben. Hier wurden von fünf Laboren für die BDE 28 und 183 und von sechs Laboren für BDE 209 Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt.

Nicht ergebnisrelevant aber zur zusätzlichen Information wurden im Rahmen der Auswertung auch die Zu-Scores berechnet.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Untersuchungsergebnisse (Mittelwerte der Labore) zusammengestellt

Abb.4 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Laborcode	BDE28	Zu-	BDE47	Zu-	BDE99	Zu-	BDE100	Zu-
	µg/kg	Score	µg/kg	Score	µg/kg	Score	µg/kg	Score
1	0,365	-1,0	23,55	-0,5	35	-0,1	6,445	0,2
2	0,43	0,0	30,4	0,4	34,1	-0,2	6,695	0,5
3	k.A.		40,75	1,5	62,5	1,6	< 2,000	
4	0,449	0,3	27,7	0,1	36,5	0,0	6,83	0,6
5	< 2,500		24,861	-0,3	31,638	-0,4	6,107	-0,3
6	0,515	1,2	26	-0,2	35	-0,1	6,65	0,4
7	0,378	-0,8	17,11	-1,5	19,128	-1,5	5,184	-1,6
Sollwert	0,427		27,196		36,267		6,318	
RSD	15,69%		27,55%		36,69%		11,93%	

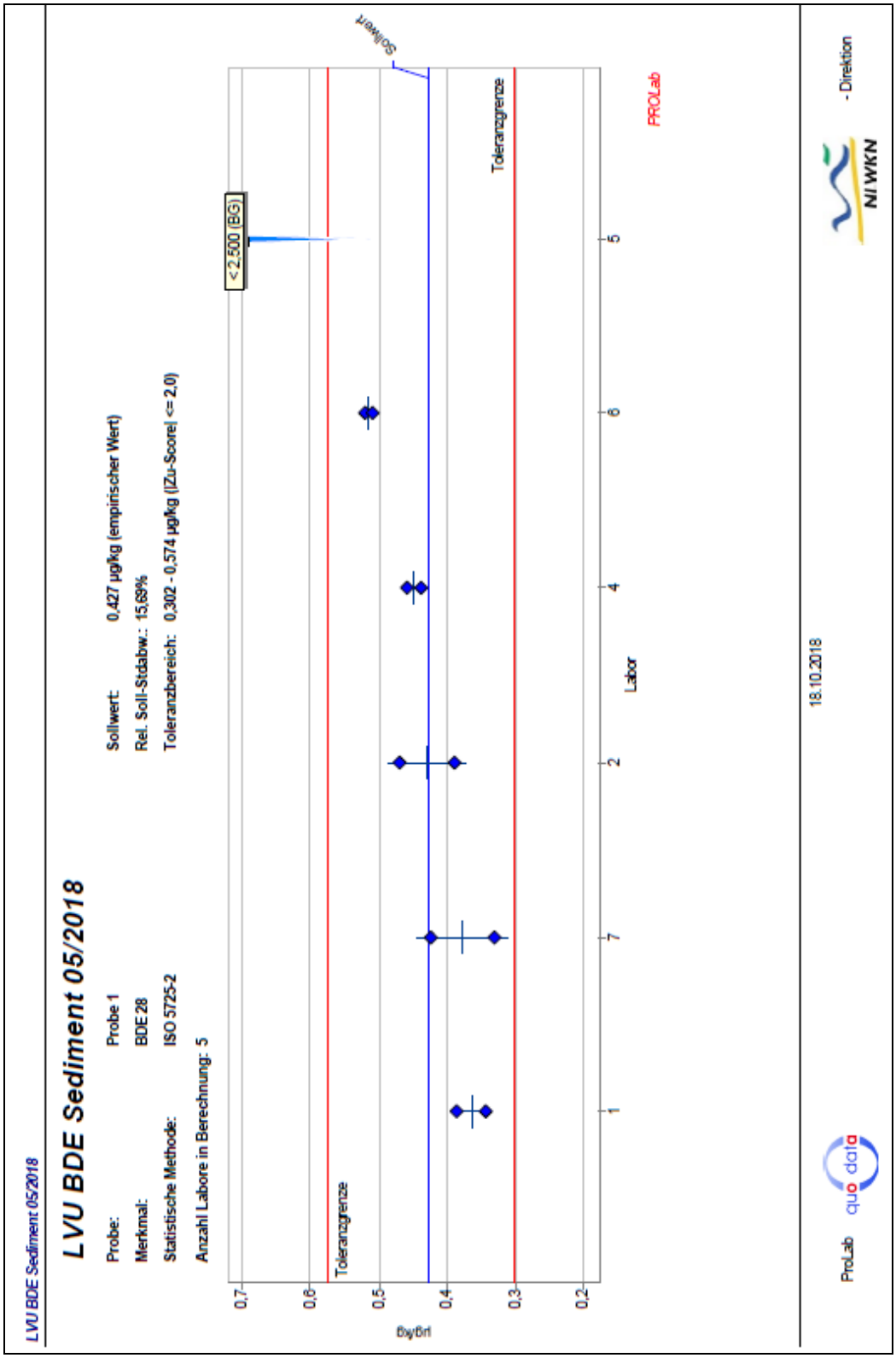
Laborcode	BDE153	Zu-	BDE154	Zu-	BDE183	Zu-	BDE209	Zu-
	µg/kg	Score	µg/kg	Score	µg/kg	Score	µg/kg	Score
1	2,74	-0,5	2,255	-0,5	0,489	0,4	45,9	-0,3
2	3,51	1,1	3,045	0,3	0,45	-0,2	k.A.	
3	< 2,000		4,35	1,5	< 2,000		201,25	11,8
4	2,96	0,0	2,645	-0,1	0,451	-0,2	67,9	1,5
5	< 2,500		2,553	-0,2	k.A.		46,2	-0,3
6	3	0,1	2,4	-0,4	0,41	-1,0	40	-0,9
7	2,507	-1,0	1,504	-1,5	0,518	0,9	44,588	-0,4
Sollwert	2,943		2,689		0,463		48,918	
RSD	15,57%		34,42%		12,40%		22,98%	

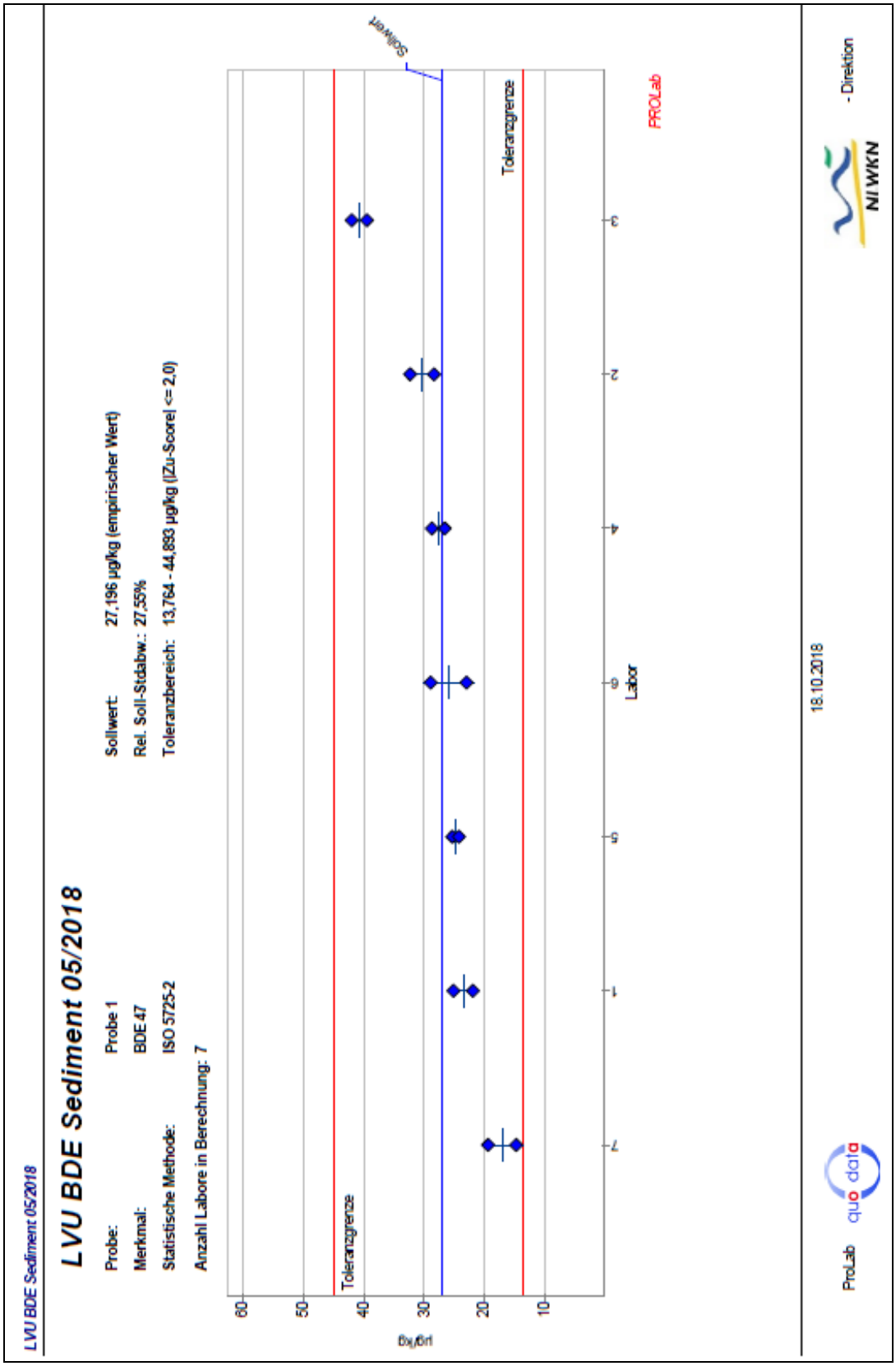
Fazit

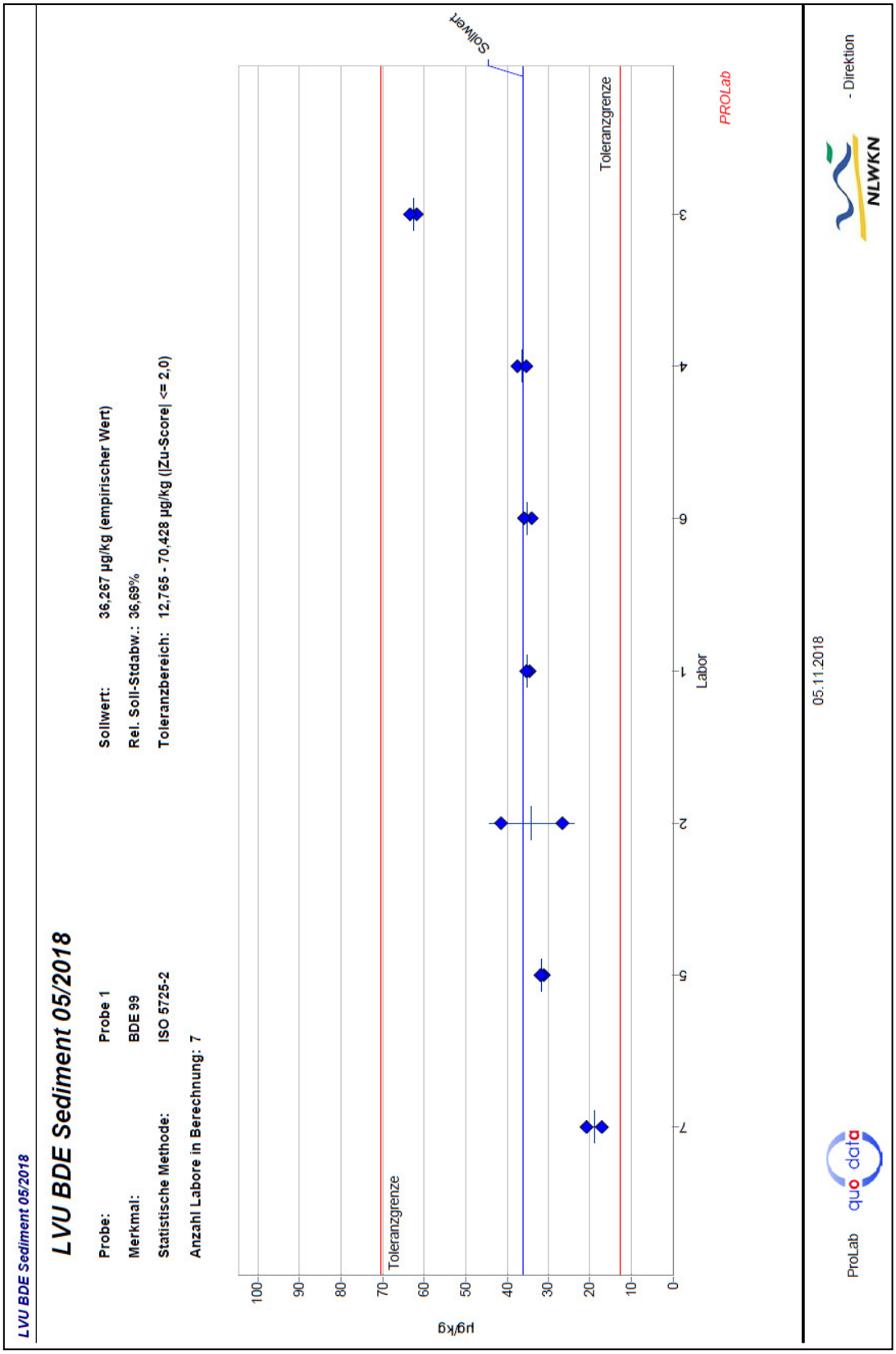
Als Qualitätskriterium und Maß für die Vergleichbarkeit der in den Länderlaboren ermittelten Untersuchungsergebnisse dient die relative Vergleichsstandardabweichung, RSD. Sie sollte für organische Parameter im Sediment 50 % nicht überschreiten. Für alle hier untersuchten BDE liegt die RSD zwischen 12 % und 37 %

Die in den Laboren mittels des Normverfahrens, des modifizierten Normverfahrens und eines Hausverfahrens erhaltenen Ergebnisse sind damit gut miteinander vergleichbar.

Anlage: Diagramme




LVU BDE Sediment 05/2018
LVU BDE Sediment 05/2018
Probe: Probe 1
Merkmal: BDE 47
Statistische Methode: ISO 5725-2
Anzahl Labore in Berechnung: 7
Sollwert: 27,196 µg/kg (empirischer Wert)
Rel. Soll-Stdabw.: 27,55%
Toleranzbereich: 13,764 - 44,893 µg/kg (|Zu-Score| <= 2,0)
µg/kg
60
50
40
30
20
10
Toleranzgrenze
Toleranzgrenze
Sollwert
1
2
3
4
5
6
7
Labor
PROLab
18.10.2018
ProLab
quo data
NI WKN
- Direktion

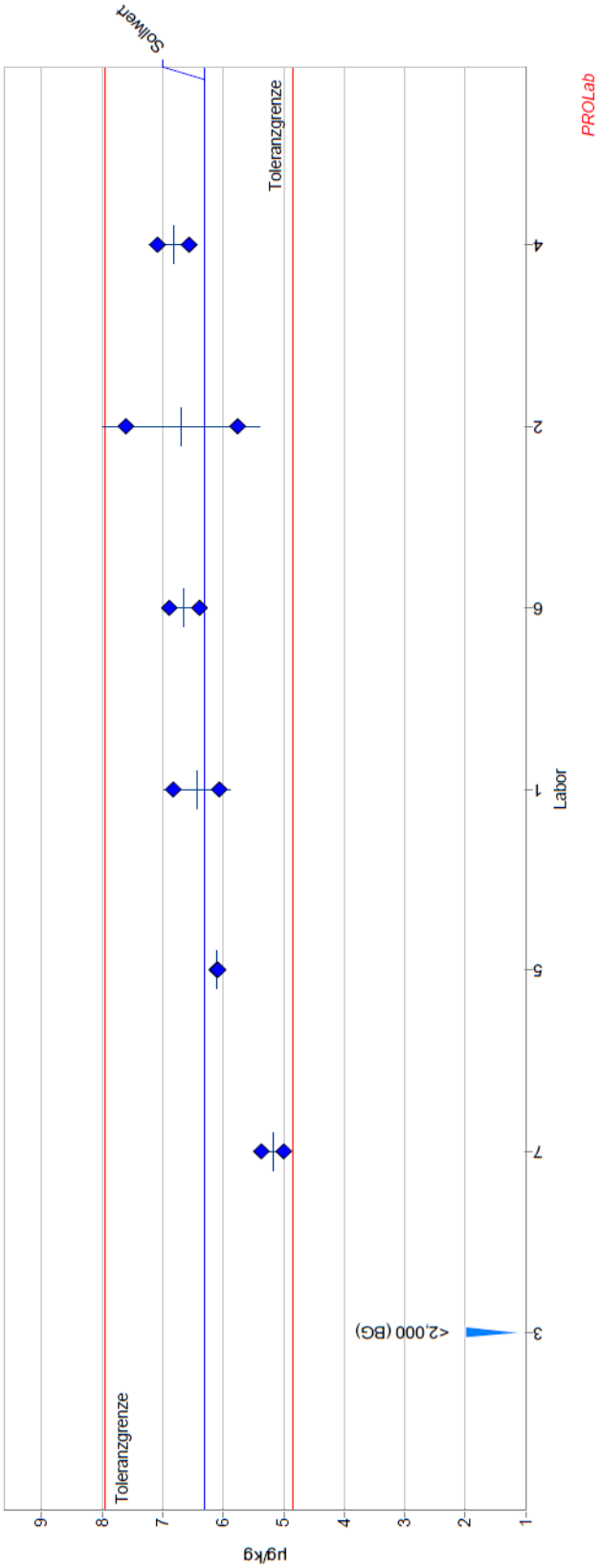

LVU BDE Sediment 05/2018
LVU BDE Sediment 05/2018
Probe: Probe 1
Merkmal: BDE 99
Statistische Methode: ISO 5725-2
Anzahl Labore in Berechnung: 7
Sollwert: 36,267 µg/kg (empirischer Wert)
Rel. Soll-Stdabw.: 36,69%
Toleranzbereich: 12,765 - 70,428 µg/kg (|Zu-Score| <= 2,0)
µg/kg
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Toleranzgrenze
Toleranzgrenze
Sollwert
7
5
2
1
6
4
3
Labor
PROLab
05.11.2018
ProLab
quo data
NLWKN
- Direktion

LVU BDE Sediment 05/2018

LVU BDE Sediment 05/2018

Probe: Probe 1
Merkmal: BDE 100
Statistische Methode: ISO 5725-2
Anzahl Labore in Berechnung: 6

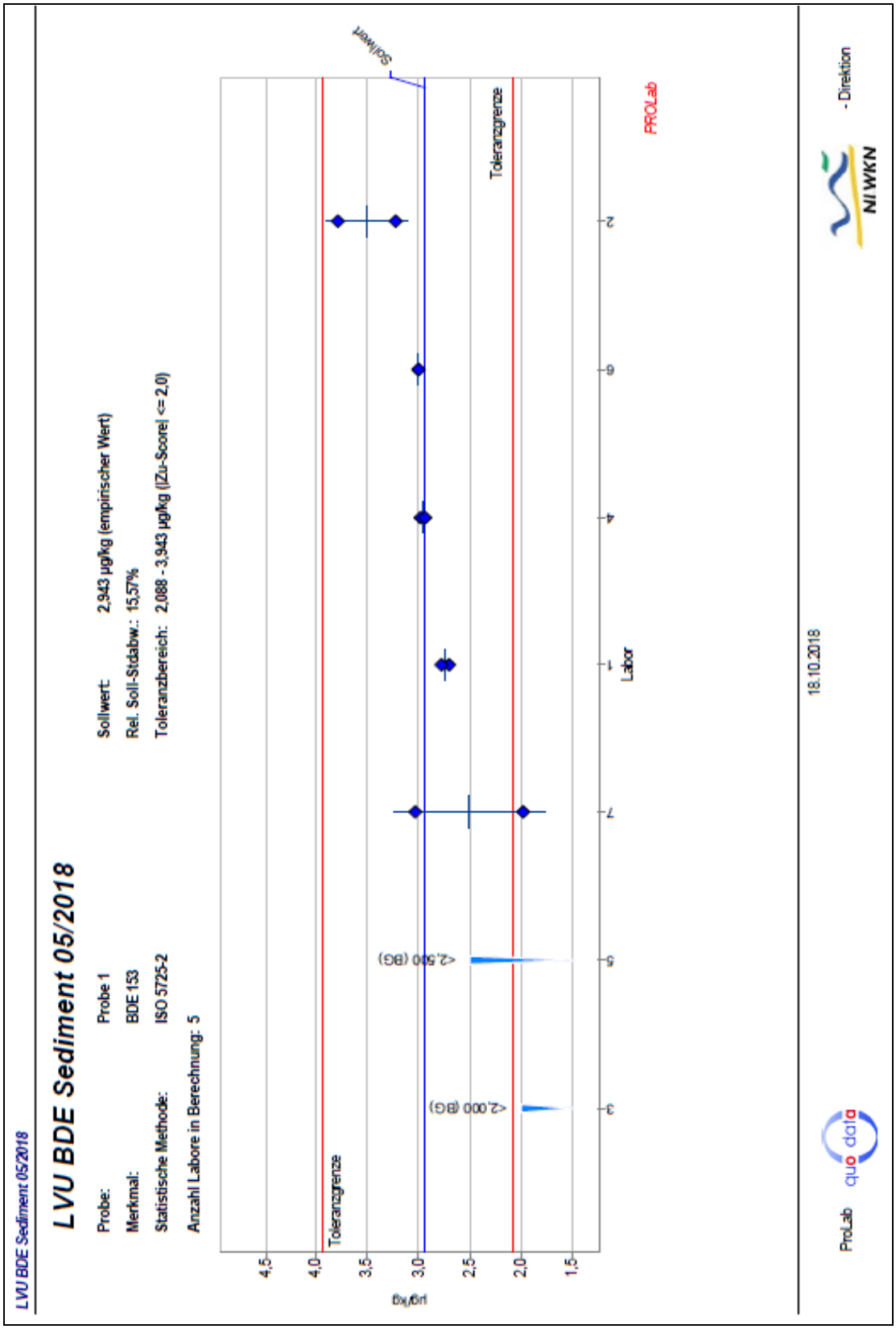
Sollwert: 6,318 µg/kg (empirischer Wert)
Rel. Soll-Stdabw.: 11,92%
Toleranzbereich: 4,855 - 7,967 µg/kg (|Zu-Score| <= 2,0)

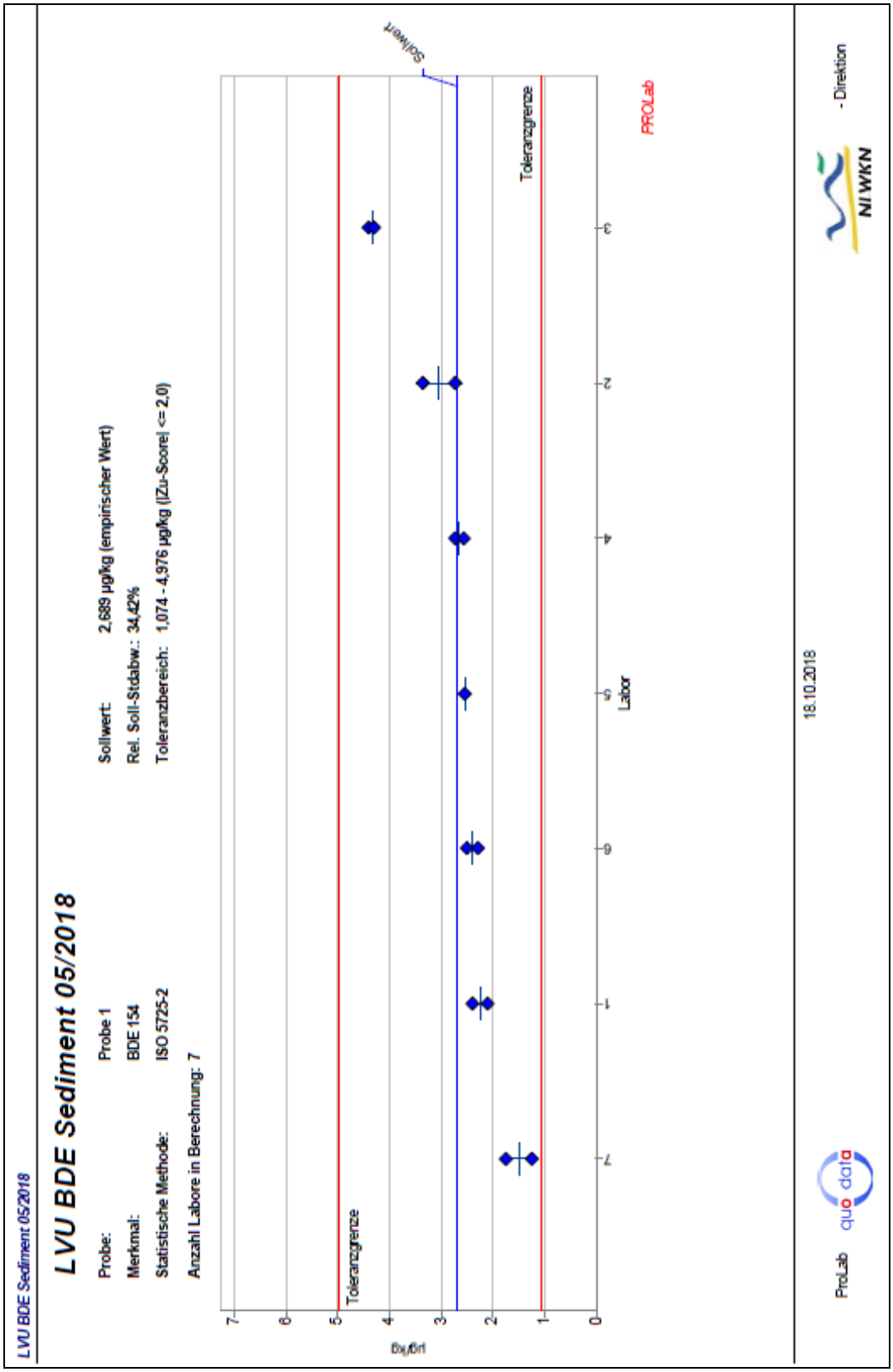


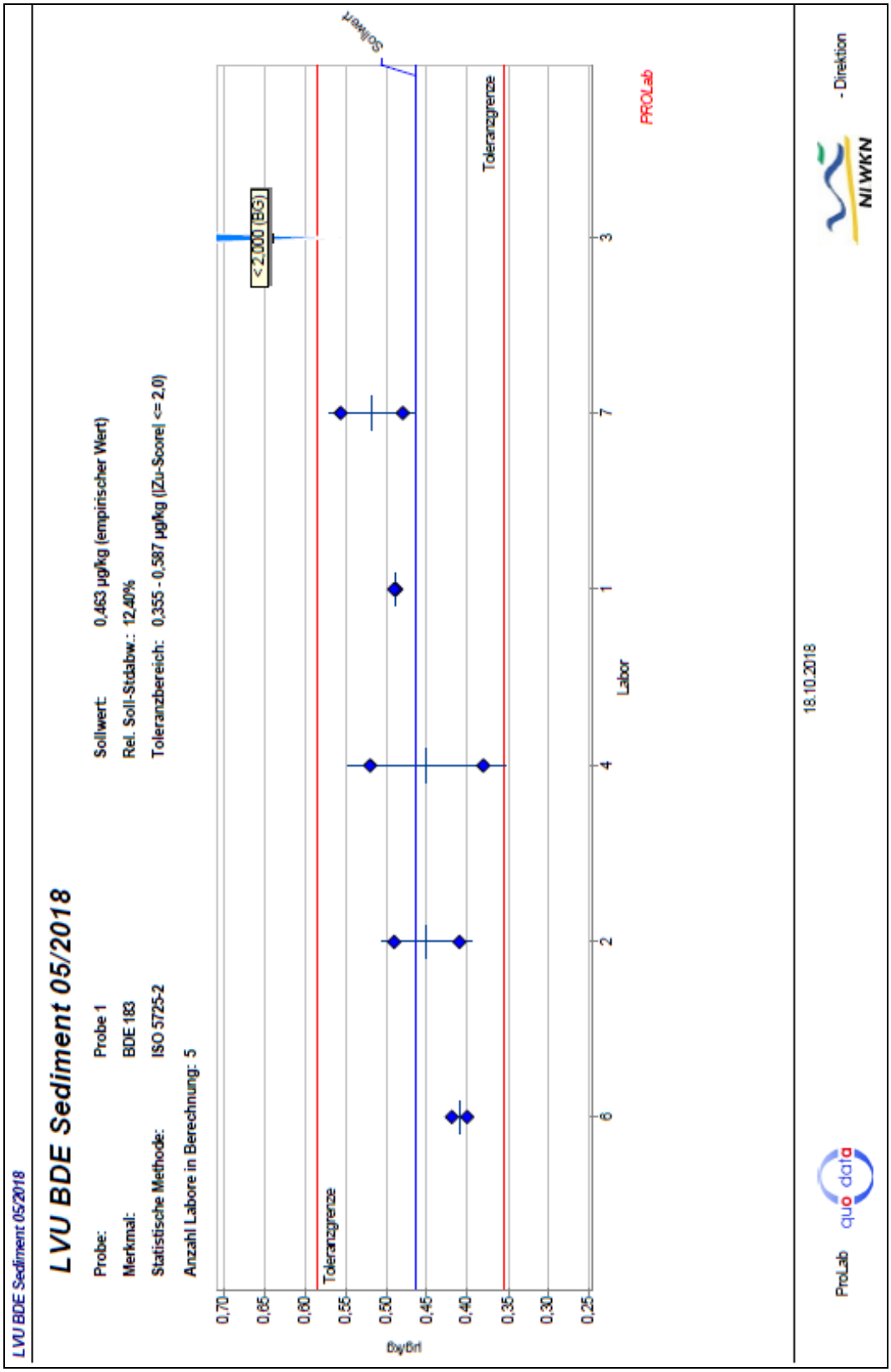
05.11.2018

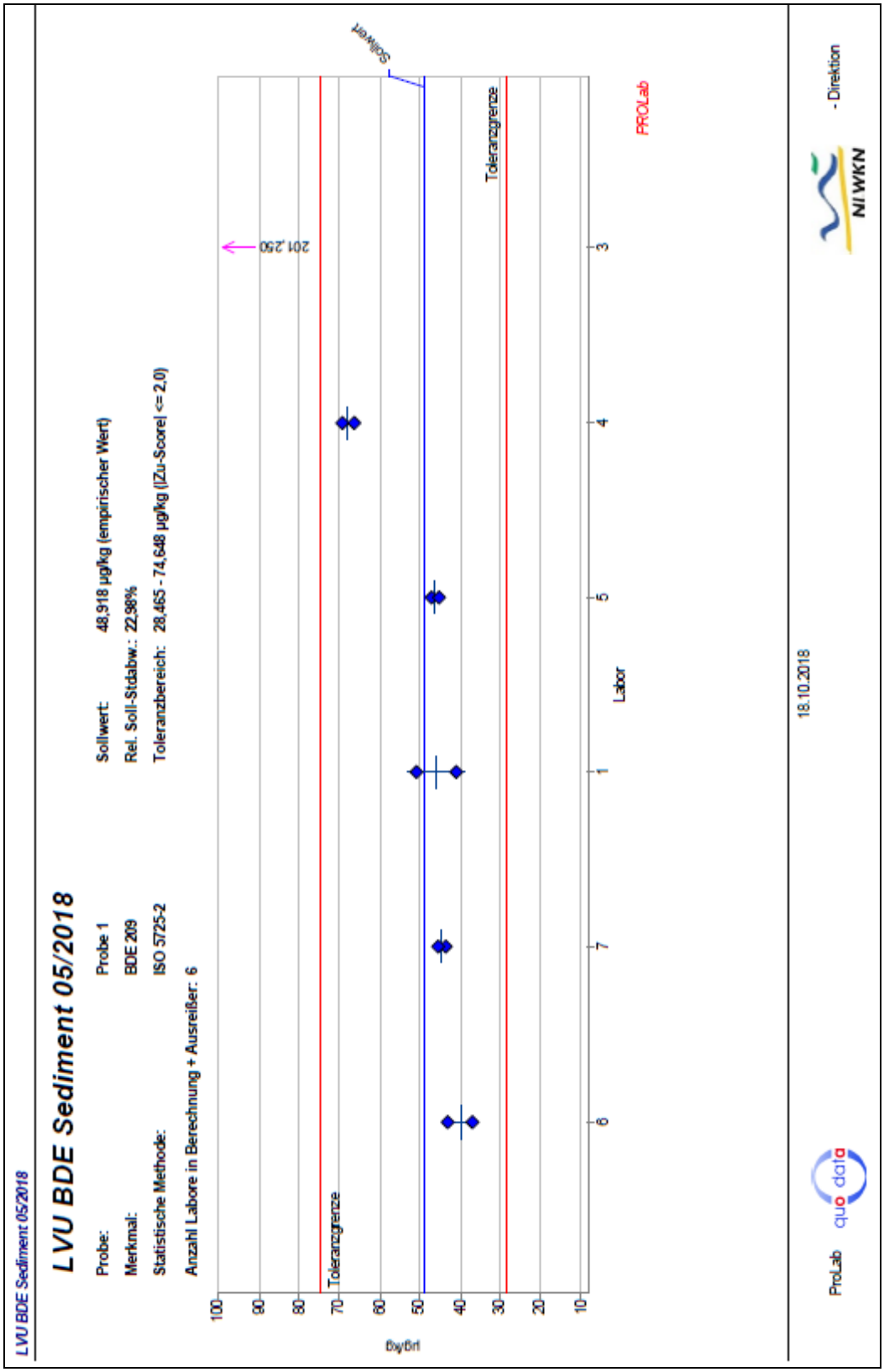
ProLab quo data

NLWKN - Direktion


LVU BDE Sediment 05/2018
LVU BDE Sediment 05/2018
Probe: Probe 1
Merkmal: BDE 153
Statistische Methode: ISO 5725-2
Anzahl Labore in Berechnung: 5
Sollwert: 2,943 µg/kg (empirischer Wert)
Rel. Soll-Stdabw.: 15,57%
Toleranzbereich: 2,088 - 3,943 µg/kg (|Zu-Score| <= 2,0)
Toleranzgrenze
Toleranzgrenze
<2,000 (BG)
<2,500 (BG)
Sollwert
µg/kg
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
3
5
7
1
4
6
2
Labor
PROLab
18.10.2018
ProLab
quo data
NLWKN
- Direktion


LVU BDE Sediment 05/2018
LVU BDE Sediment 05/2018
Probe: Probe 1
Merkmal: BDE 154
Statistische Methode: ISO 5725-2
Anzahl Labore in Berechnung: 7
Sollwert: 2,689 µg/kg (empirischer Wert)
Rel. Soll-Stdabw.: 34,42%
Toleranzbereich: 1,074 - 4,976 µg/kg (|Zu-Score| <= 2,0)
µg/kg
Toleranzgrenze
Sollwert
Toleranzgrenze
Labor
PROLab
18.10.2018
ProLab
quo data
NLWKN
- Direktion


LVU BDE Sediment 05/2018
LVU BDE Sediment 05/2018
Probe: Probe 1
Merkmal: BDE 183
Statistische Methode: ISO 5725-2
Anzahl Labore in Berechnung: 5
Sollwert: 0,463 µg/kg (empirischer Wert)
Rel. Soll-Stdabw.: 12,40%
Toleranzbereich: 0,355 - 0,587 µg/kg (|Zu-Score| <= 2,0)
Toleranzgrenze
< 2,000 (BG)
Sollwert
Toleranzgrenze
PROLab
Labor
µg/kg
0,70
0,65
0,60
0,55
0,50
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
1
2
3
4
6
7
18.10.2018
ProLab
quo data
NLWKN
- Direktion


LVU BDE Sediment 05/2018
LVU BDE Sediment 05/2018
Probe: Probe 1
Merkmal: BDE 209
Statistische Methode: ISO 5725-2
Anzahl Labore in Berechnung + Ausreißer: 6
Sollwert: 48,918 µg/kg (empirischer Wert)
Rel. Soll-Stdabw.: 22,98%
Toleranzbereich: 28,465 - 74,648 µg/kg (|Zu-Score| <= 2,0)
Toleranzgrenze
Toleranzgrenze
Sollwert
201,250
µg/kg
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
6
7
1
5
4
3
Labor
PROLab
18.10.2018
ProLab
quo data
NLWKN
- Direktion