

Fachtagung: Bodenluft und Analytik Ergebnisse des Labor-Ringversuchs

Dr.-Ing. Oliver Kemmesies, HPC AG
Bayerisches Landesamt für Umwelt, Hof
26./27.03.2015

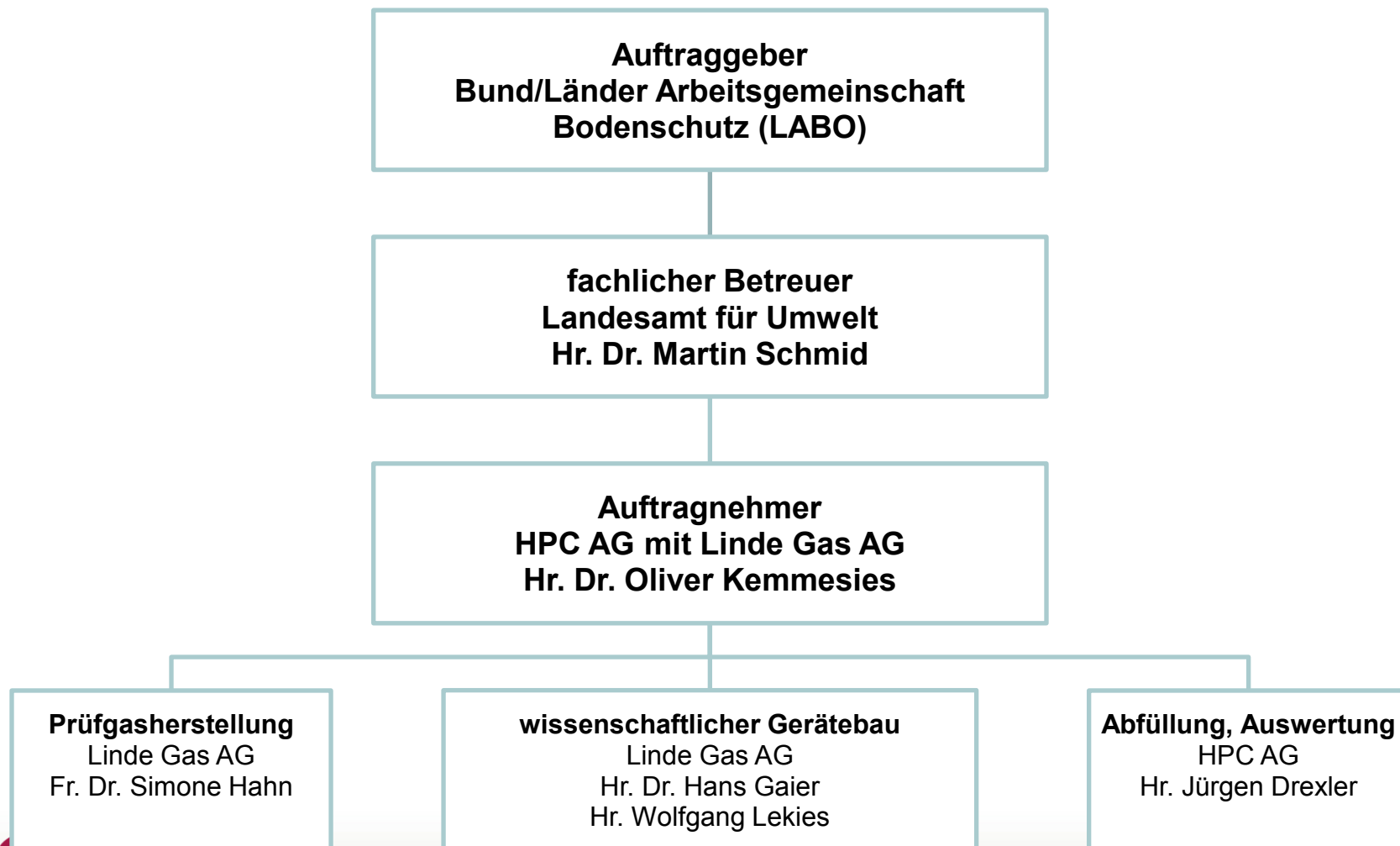
Gliederung

1. Veranlassung
2. Versuchsvorbereitung
3. Versuchsdurchführung
4. Versuchsauswertung/-ergebnisse
 - a) Direkt-Sammelgefäße
 - b) Anreicherung (A-Kohle)
5. Zusammenfassende Feststellungen

Veranlassung - Fragestellungen

Gefäß-	Stoff-	Methoden-
spezifische Fragestellungen		
<p><u>Direktsammelgefäße</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Streuung der Versuchsergebnisse • MINICAN <ul style="list-style-type: none"> – Aufbau und Eignung – Dichtheitsprüfung • Dichtheitsprüfung Headspace-Verschlüsse • Wiederfindungsraten MINICAN vs. Headspace <p><u>Anreicherungsverfahren</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Durchbruchversuch Aktivkohleröhrchen • Hintergrundbeladung 	<ul style="list-style-type: none"> • Probenstabilität • Dehalogenierung PER/TRI → VC 	<ul style="list-style-type: none"> • Anreicherungsverfahren • Extraktionsmittel • Minderbefunde • Separate VC-Analytik • Falschbefunde

Organisation



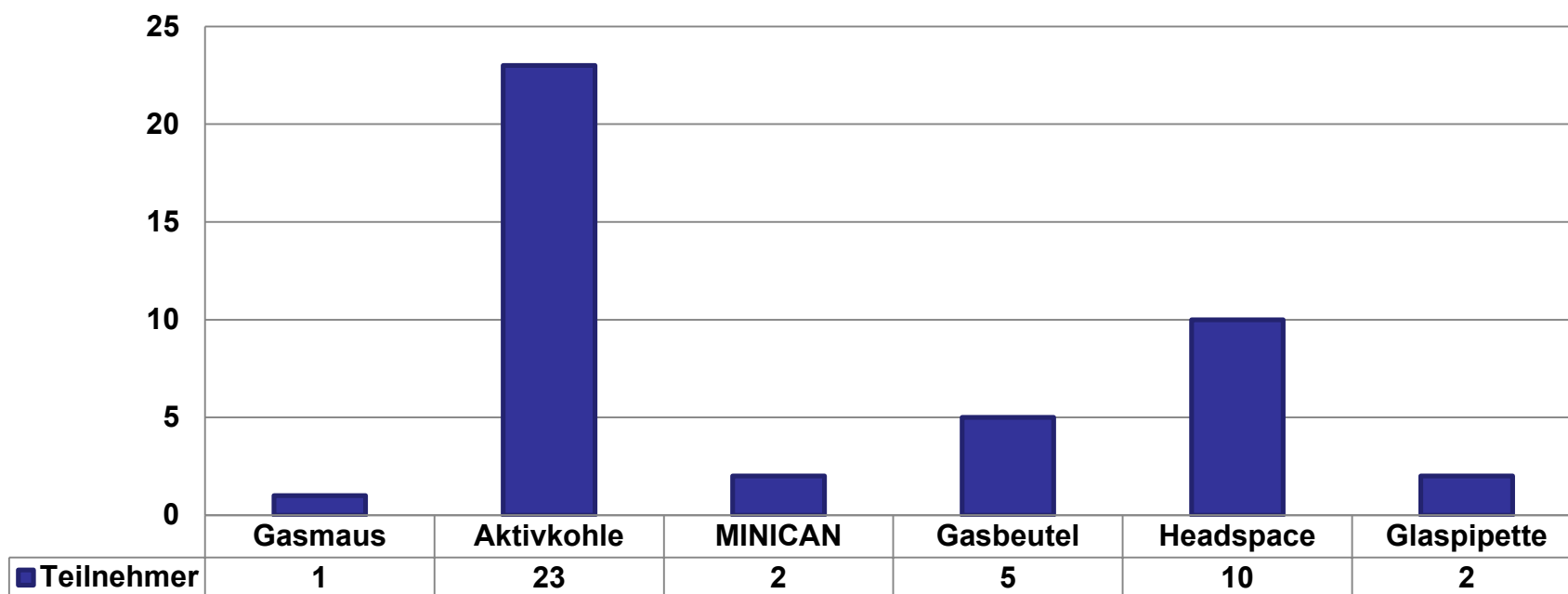
2. Versuchsvorbereitung

Vorgaben zu			
	Gefäße	Stoffe	Stoffkonzentrationen
Planung und Koordination LfU, HPC	Laborabfrage	Prüfgas-herstellung	Wissenschaftlicher Gerätebau
	Abfüllung und Versand (HPC bei Linde)		
	Analytik (27 Labore und LfU)		
	Auswertung (HPC)		

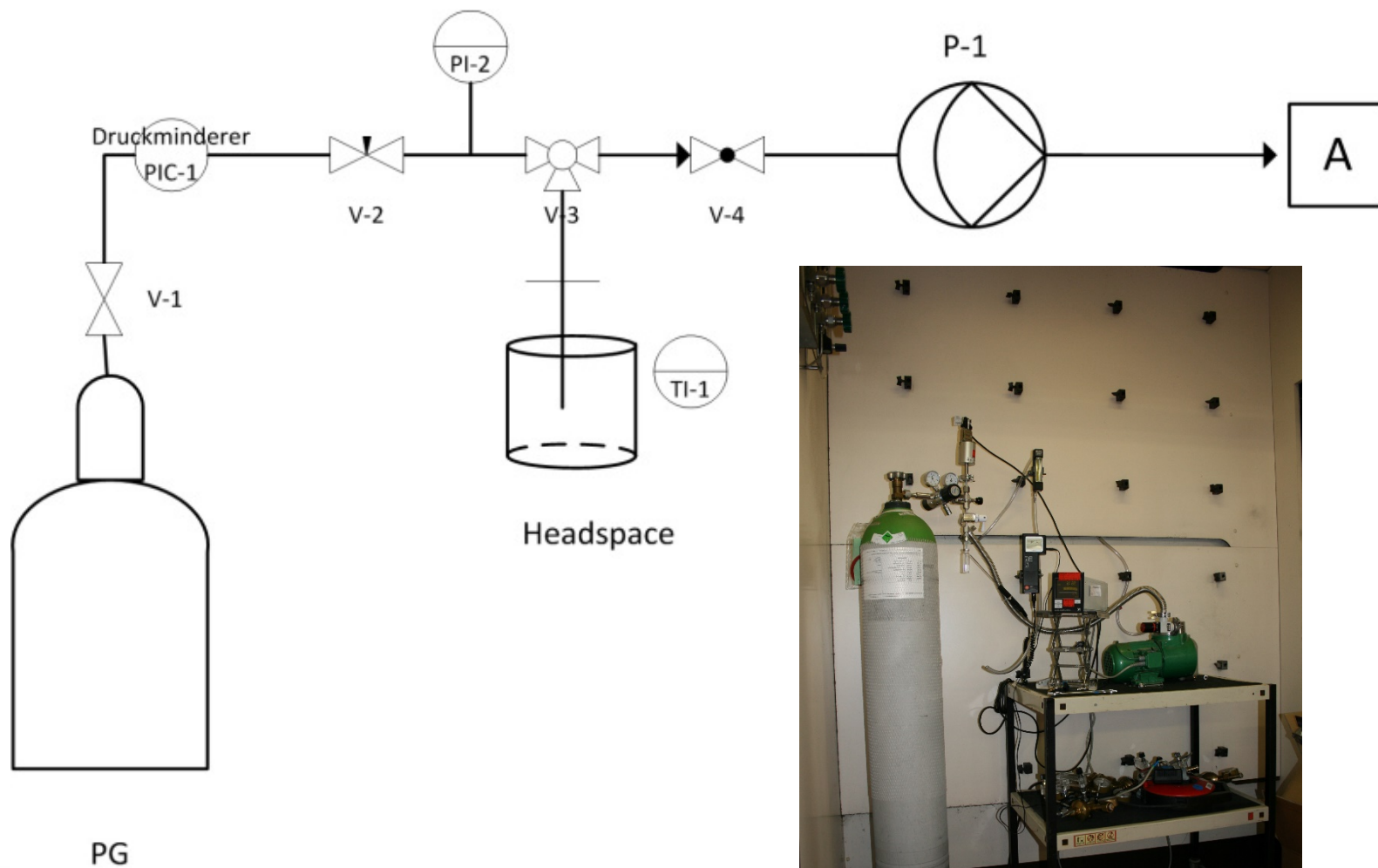
2. Versuchsvorbereitung

Laborabfrage

Einstufung	informierte Labore	Positive Rückmeldung
nach § 18 BBodSchG zugelassen	33	26
freiwillig	25	1



3. Versuchsdurchführung



3. Versuchsdurchführung



Abfülltage

21.11.2011	22.11.2011	23.11.2011	06.12.2011
AK-Röhrchen	Gasbeutel	Gasmäuse	Headspace
MINICANS	Headspace	Glaspipette	Aktivkohle
	Headspace-MR	Aktivkohle-MR	Headspace-MR
		MINICAN-MR	

Probenversand

- Abfüllung von insgesamt 168 Proben
- am 06.12. wurde weitere Headspace-Proben und zusätzlich angeforderte Proben hergestellt

Legende: MR = Messreihe (Sondermessprogramme)

4. Versuchsauswertung/-ergebnisse

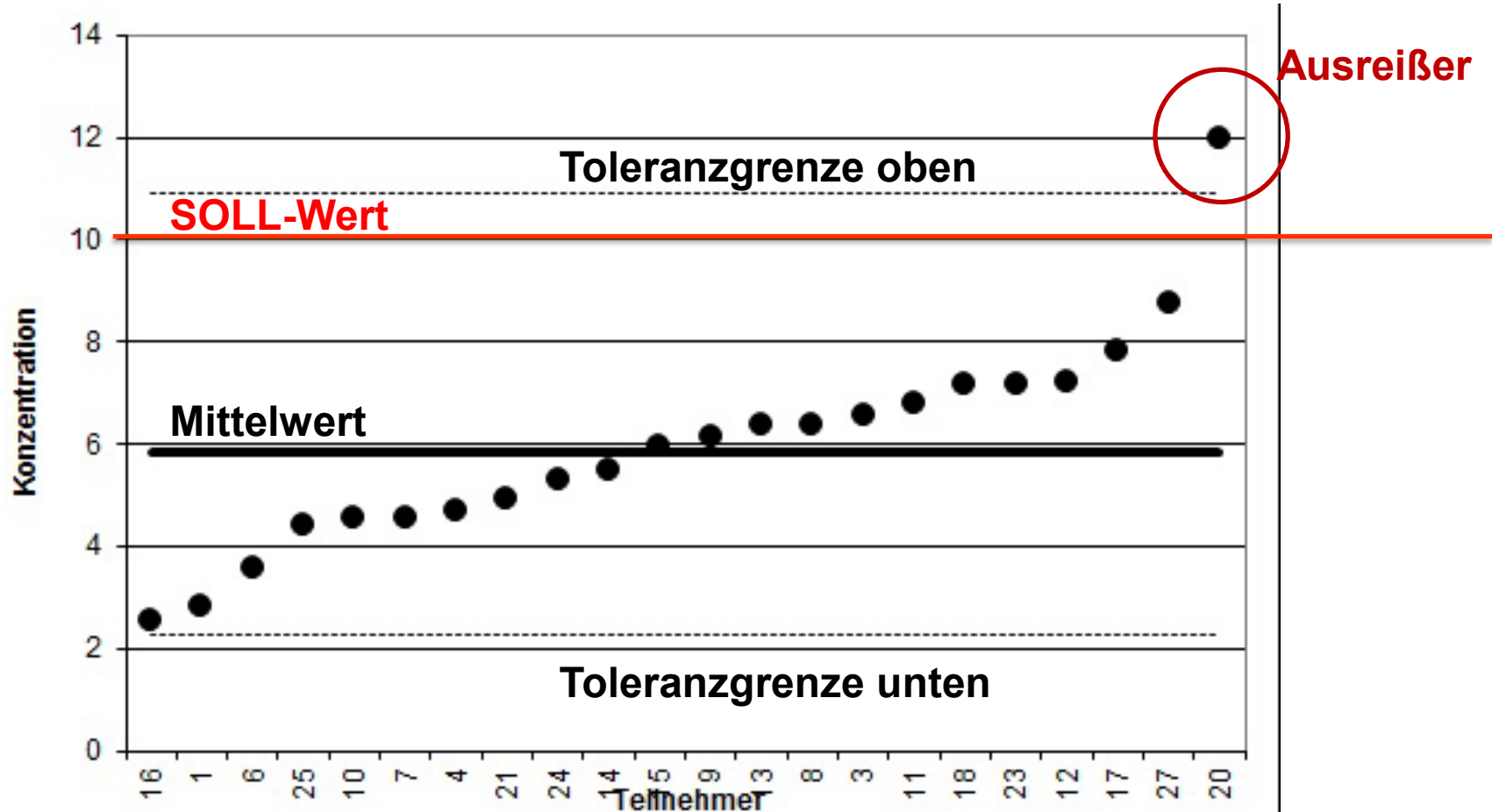
Planung und Auswertung nach DIN 38402-45

- Erfassung in eigener Access-Datenbank
- Datenexport nach Ringversuchsauswertesoftware A45 (Excel)
- Parameter
 - **Vergleichsstandardabweichung** s_R (Messunterschiede Parameter und Behältertyp)
 - **Robuster Mittelwert** m_{SOLL} mit Hampel-Schätzer (Ausreißer fallen nicht stark ins Gewicht)
 - **zu-Score** (Kriterium zur Ausreißerererkennung)

Screenshot der Software

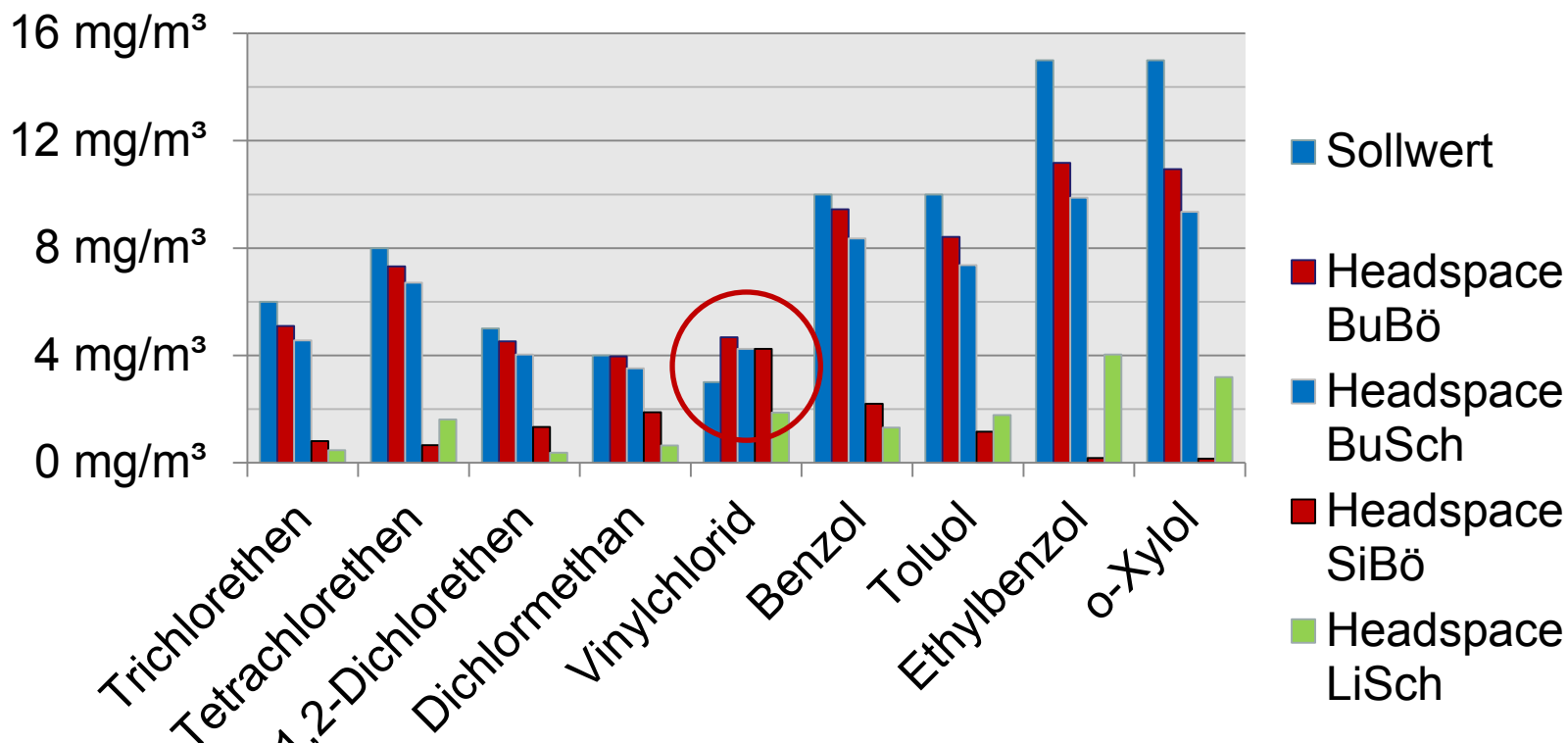
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Labor	Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Wert 5	Wert 6	Anzahl	Mittel	Zu-Score	berechnen	RESET				
2	1	2,55	3,1					2	2,825	-1,779	Parameter:	Benzol				
3	3	6,27	6,83					2	6,55	0,216	Niveau:	Aktivkohleröhrchen				
4	4	5,28	4,08					2	4,68	-0,741	Statistik-Ergebnisse:					
5	6	3,58	3,6					2	3,59	-1,351	Vergl.-STD absolut:	2,045	Hampel-Schätzer	6,0041		
6	7	4,57	4,58					2	4,575	-0,800	Vergl.-STD relativ	34,07%				
7	8	6,4	6,39					2	6,395	0,155	Wdh.-STD absolut:	0,582				
8	9	6,42	5,84					2	6,13	0,050	Wdh.-STD relativ:	9,691%				
9	10	4,52	4,61					2	4,565	-0,805	Bewertung:					
10	11	7,17	6,47					2	6,82	0,324	Vorgabewert					
11	12	8,5	5,9					2	7,2	0,474	STD_min [%]					
12	13	6,19	6,57					2	6,38	0,149	STD_max [%]					
13	14	6,26	4,72					2	5,49	-0,288						
14	15	5,85	6,07					2	5,96	-0,025	STD für Bewertung abs.:	2,0453	Sollwert:	6,0041		
15	16	2,4	2,7					2	2,55	-1,933	STD für Bewertung rel.:	34,07%				
16	17	8,28	7,37					2	7,825	0,722	k1	1,7476				
17	18	7,14	7,18					2	7,16	0,458	k2	2,4663				
18	20	13	11					2	12	2,377	Toleranzgr. unten	2,4296				
19	21	4,43	5,4					2	4,915	-0,609	Toleranzgr. oben	11,0484				
20	23	7,77	6,55					2	7,16	0,458	Berechnete STD wurde verwendet		Hampel-Schätzer wurde verwendet!			
21	24	5,49	5,14					2	5,315	0,386	A45 - Excel-Blatt zur Berechnung des Mittelwerts und Vergleichs-Standardabweichung mit Q-Methode/Hampel-Schätzer sowie der Toleranzgrenzen und Z_U -scores (max. : 362 Labors mit je 1 Wert, 181 Labors mit je 2 Werten, 121 Labors mit je 3 Werten)					
22	25	8,32	7,07					2	7,695	0,670						
23	27	8,81	8,67					2	8,74	1,085						
24																
25																
26																
27																
28																

Beispiel: Aktivkohle - Benzol



Mittelwert	Vergleich-StdAbw
5,83 mg/m ³	34,1 %

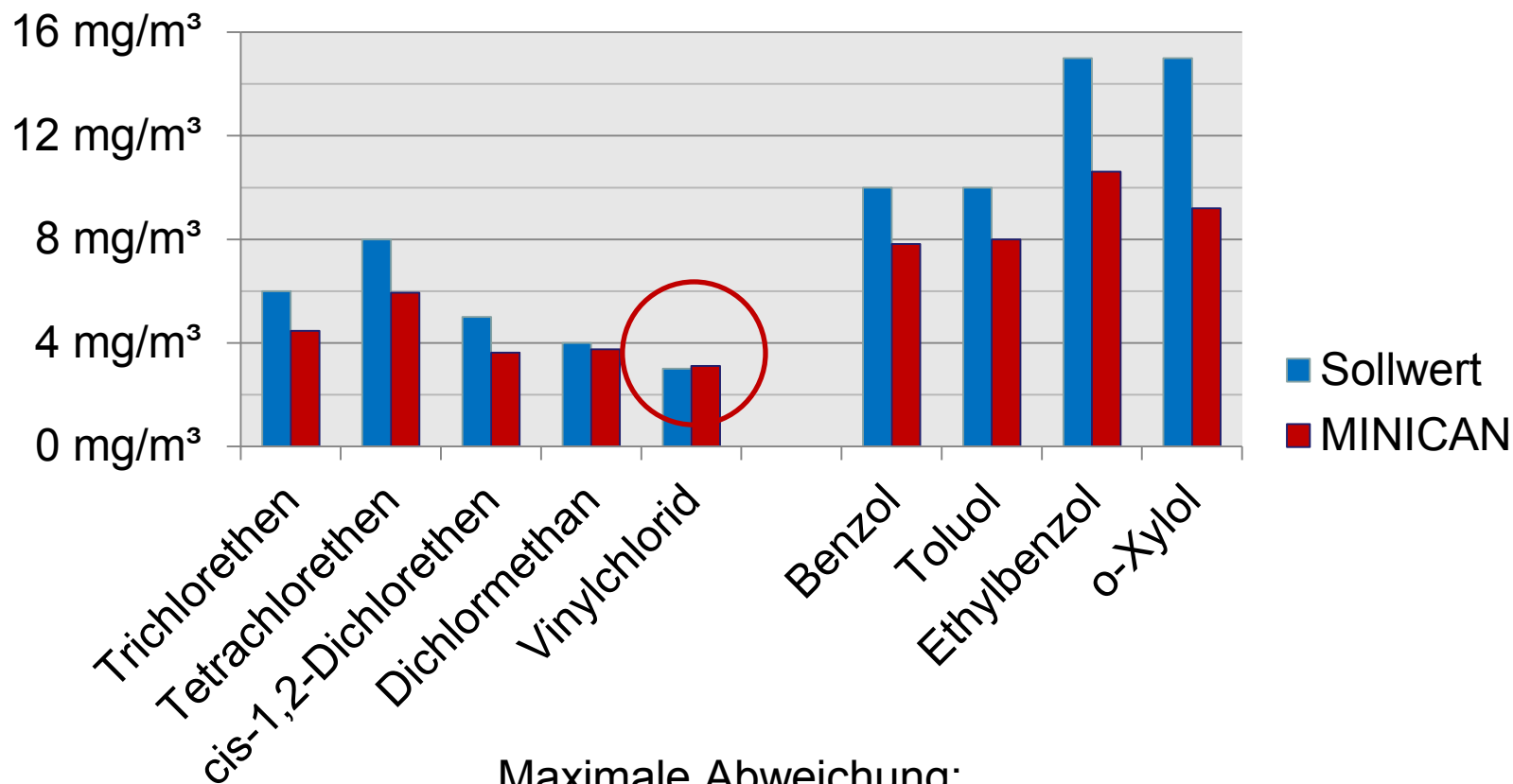
Headspace – Mittel- vs. Sollwerte



	BuBö	BuSch	SiBö	LiSch
LHKW	-1,67 %	-10,36 %	-65,80 %	-80,96 %
BTEX	-20,05 %	-30,11 %	- 92,66 %	-79,41 %

← Maximale Abweichungen

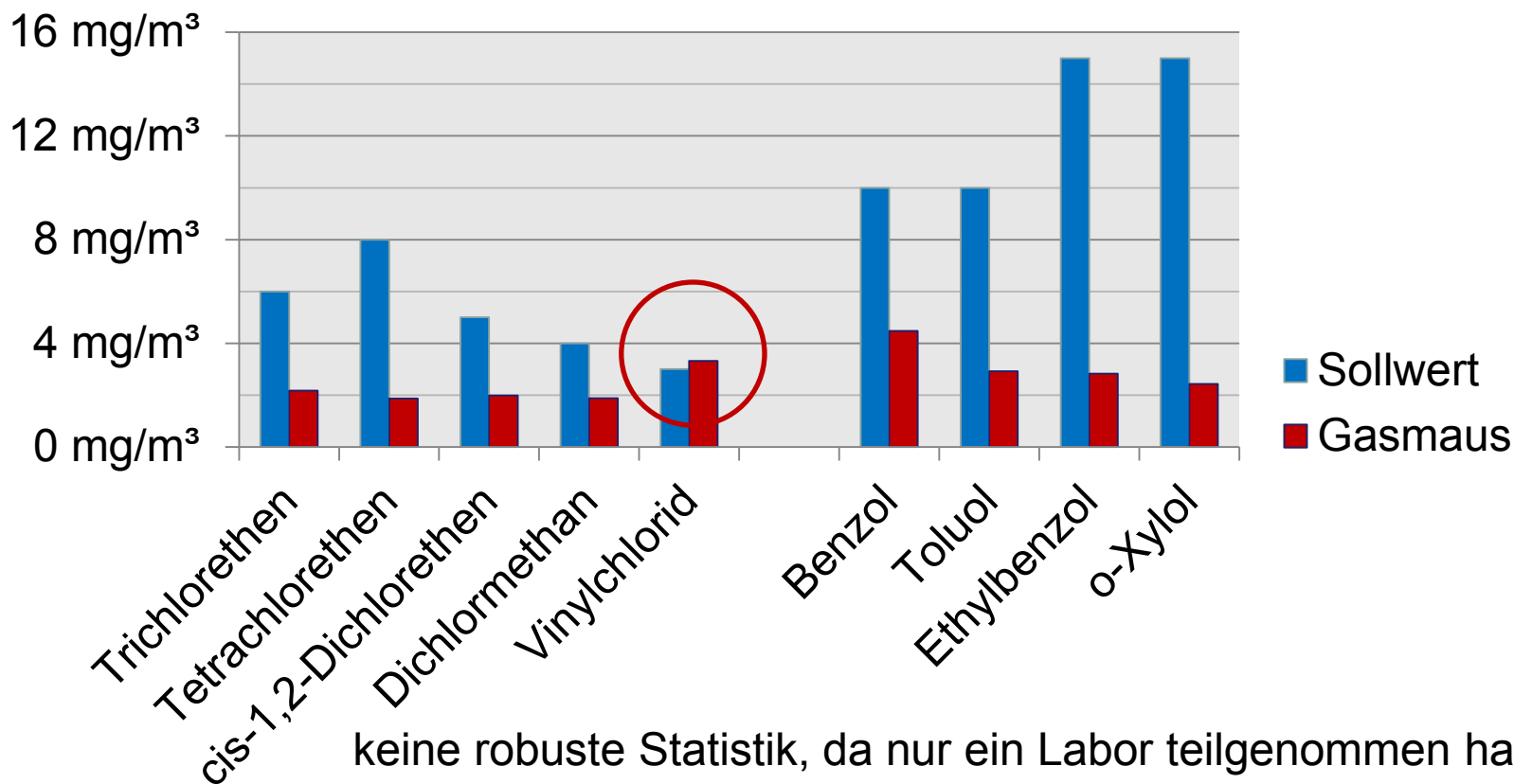
MINICAN – Mittel- vs. Sollwerte



Maximale Abweichung:

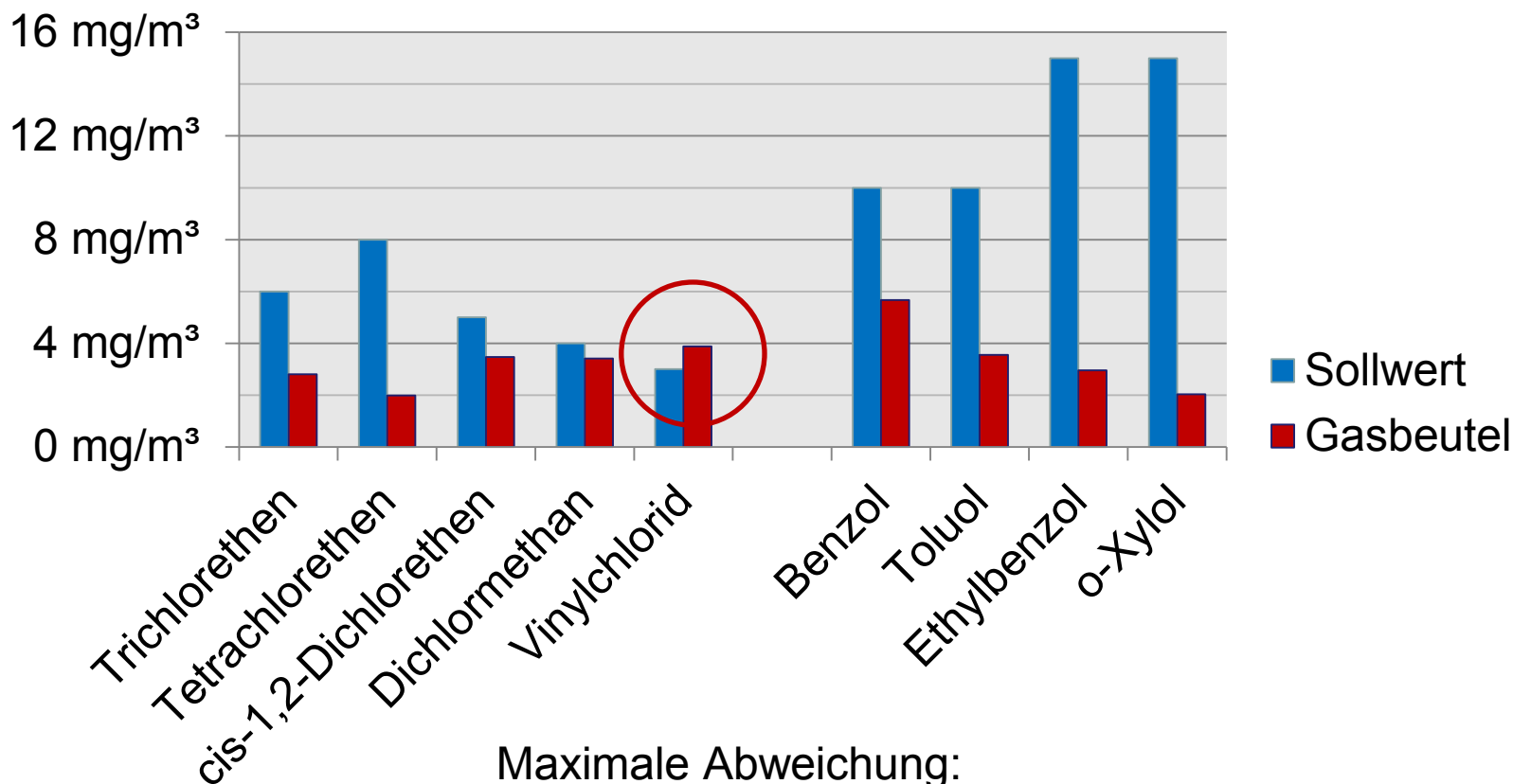
- LHKW: -19,74 %
- BTEX: -28,75 %

Gasmaus – Mittel- vs. Sollwerte



keine robuste Statistik, da nur ein Labor teilgenommen hat
 ⇒ Mittelwert: arithmetischer Mittelwert
 ⇒ Vergleichsstandardabweichung: nicht möglich
 Maximale Abweichung: -84% bei Xylol

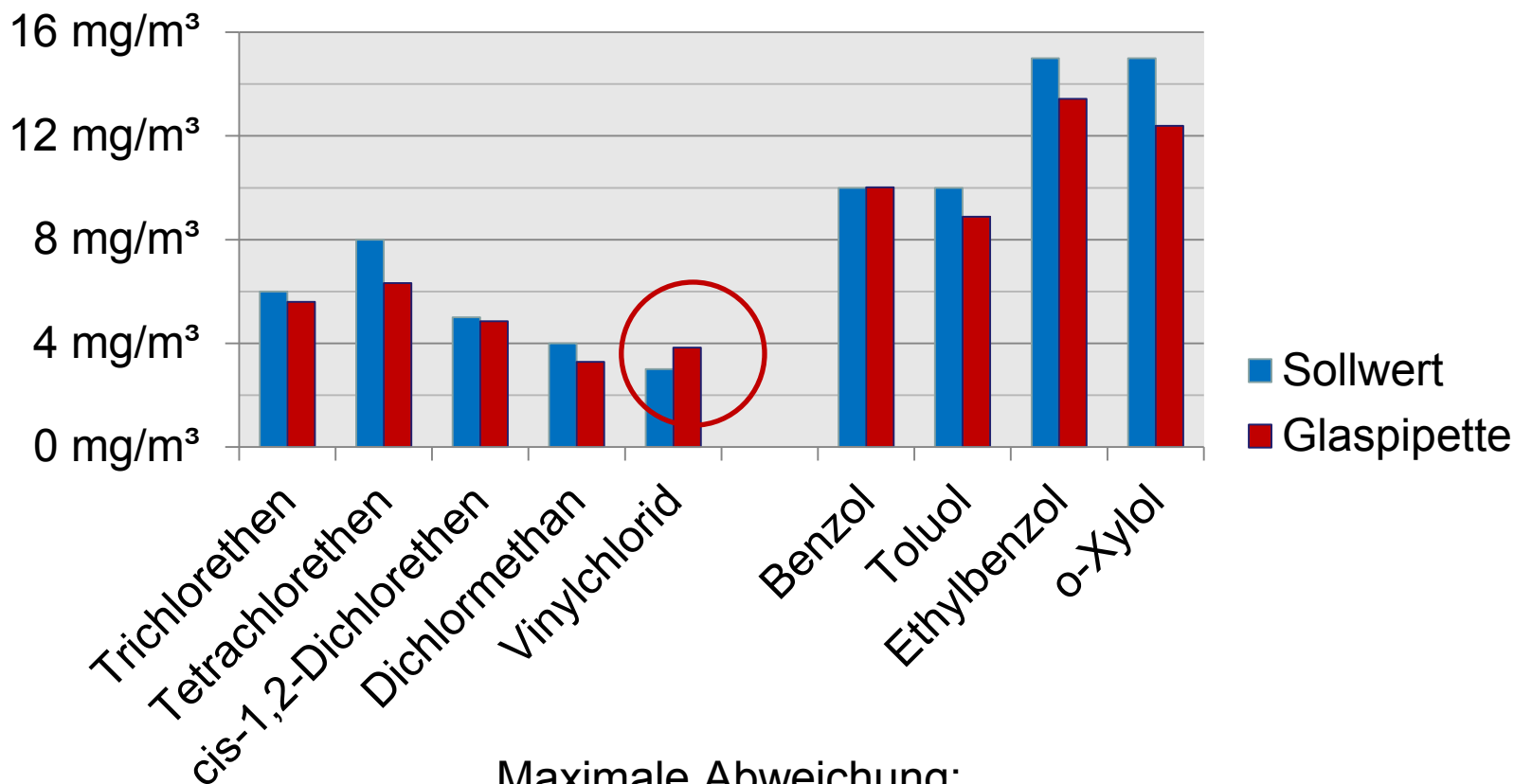
Gasbeutel – Mittel- vs. Sollwerte



Maximale Abweichung:

- LHKW: -40,20 %
- BTEX: -71,60 %

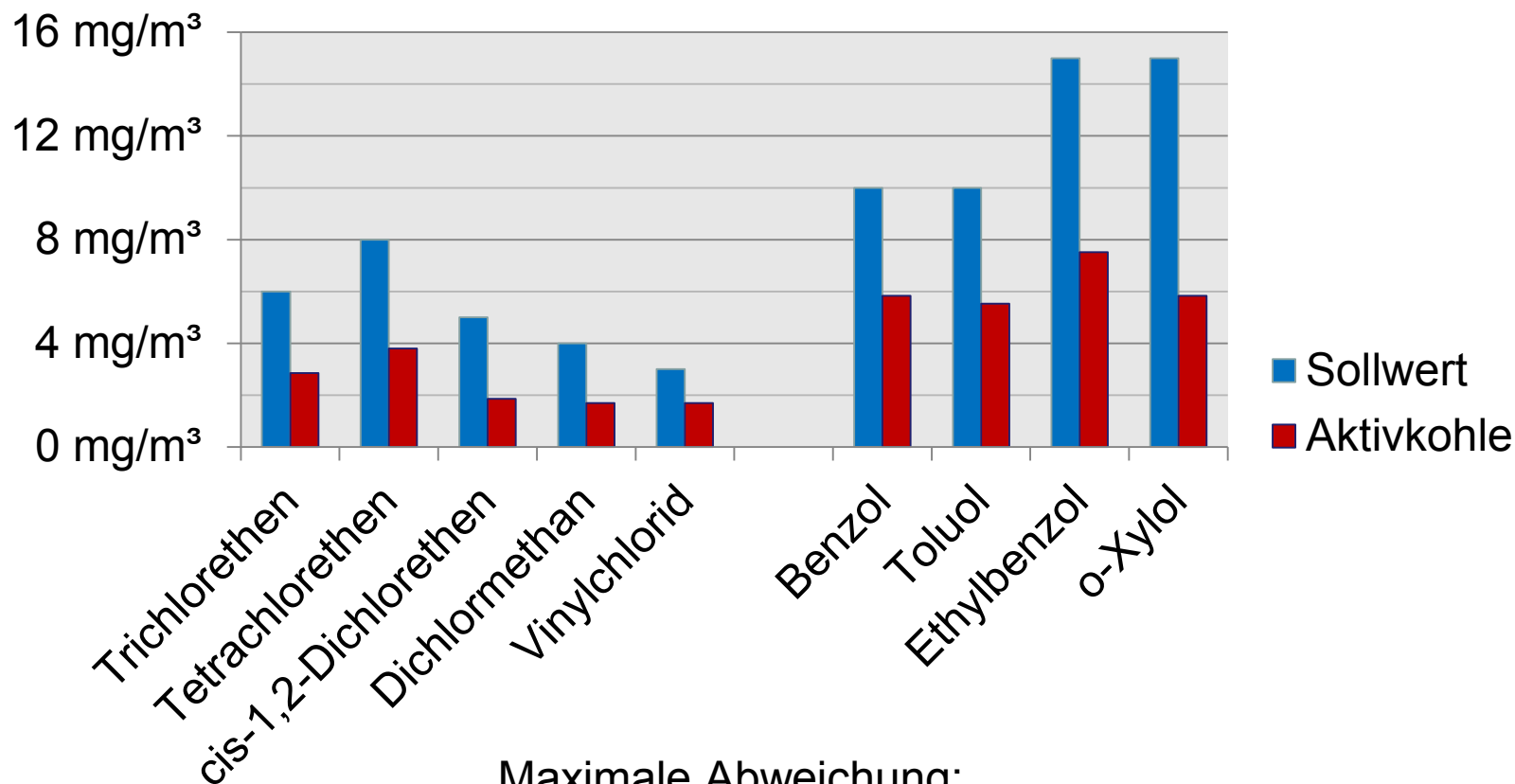
Glaspipette – Mittel- vs. Sollwerte



Maximale Abweichung:

- LHKW: -8,16 %
- BTEX: -10,52 %

Aktivkohle – Mittel- vs. Sollwerte



Maximale Abweichung:

- LHKW: -46,58 %
- BTEX: -50,56 %

Ergebnisse

- Behältertypen mit den wenigsten Abweichungen
 - Glaspipette
 - Headspace mit Butylkautschuk-Septen (gebördelt)
 - MINICAN
- Statistische Auswertung
 - Einschränkung der stat. Aussage bei vielen Behältern durch zu geringe Anzahl an Laboren
 - aussagekräftige Statistik ist nur bei AK-Röhrchen und Headspace möglich (Anzahl der Messwerte ≥ 10)
- keine Grundbelastung in AK-Röhrchen festgestellt (Analyseenergebnisse der Blindproben)

Ergebnisse

1. Verwendung von Headspace ist zu bevorzugen (gute Wiederfindungsraten und einfache Handhabung)
2. Glaspipetten: beste Ergebnisse aber schlechte Handhabbarkeit
3. AK-Röhrchen: noch zu klären
4. Gasbeutel und Gasmäuse: nach aktuellem Stand ungeeignet

Ergebnisse

5. Verwendung von fabrikneuen Behältern
6. Headspace: Butylkautschuk-Septen mit Bördelung
7. Aktivkohle:
 - a. Berücksichtigung des Extraktionsmittels
 - b. Beladungsvolumen > 1 l

Behälterranking

Behälter	Eignung	stat. gesichert
Headspace	++	✓
Glaspipette	+	x
Aktivkohle	0	✓
MINICAN	0	x
Gasbeutel	-	x
Gasmaus	-	x

Abschluß Ringversuch

- Abschluß der statistischen Auswertung nach Vorgaben der DIN 38402-45
- **Beginn der eigentlichen Arbeit**

Auswertung der Ausreißer

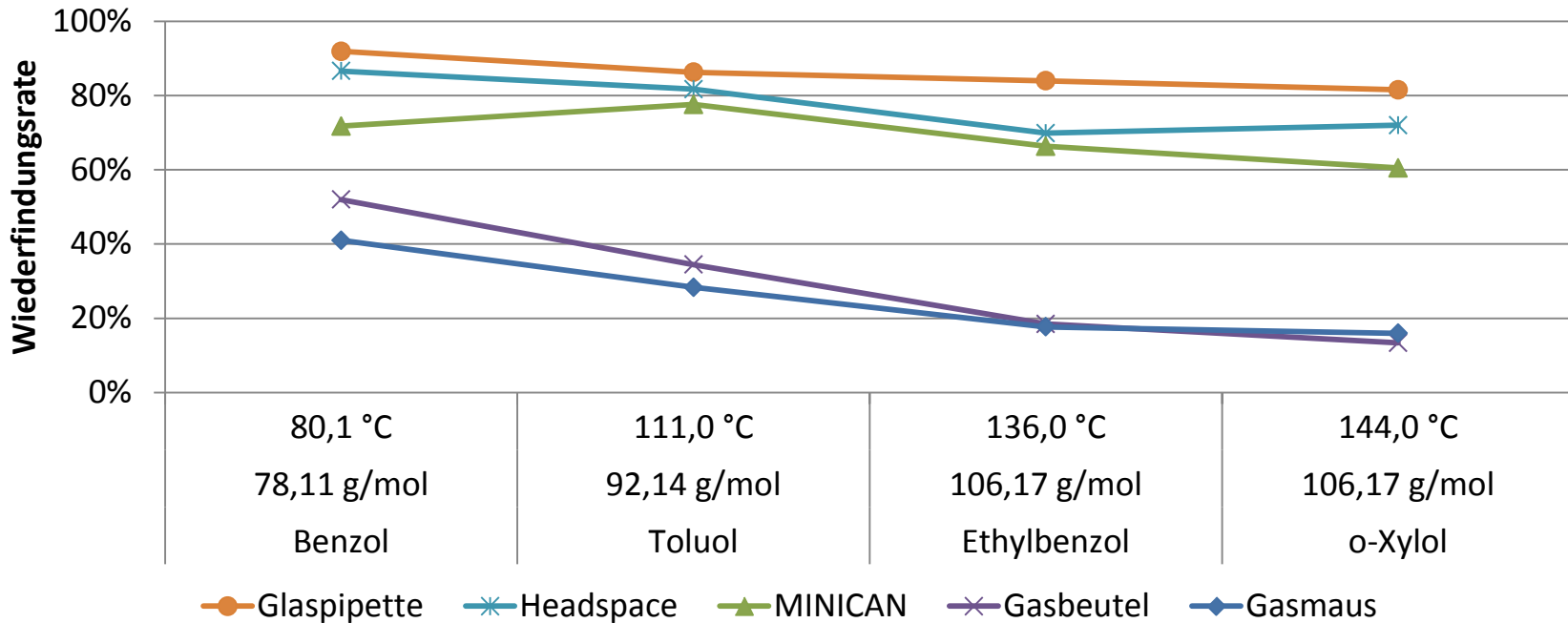
- Analyse der Labore, deren Ergebnisse stark von den anderen abweichen
 - ⇒ Betrachtung von extremen Minderbefunden
 - ⇒ Betrachtung von extremen Mehrbefunden
- Untersuchung der SAA der Labore nach möglichen Ursachen

Zeit zum Aufladen

20 Minuten Pause



Wiederfindungsraten



- ✓ Direktsammelgefäße
- ✓ Anreicherungsverfahren dito, aber zusätzliche Phänomene

Feststellung: Wiederfindungsrate = f (molare Masse)

Wiederfindungsraten

These

schwerere und damit auch höher siedende Komponenten weisen eine geringere Wiederfindungsrate auf, da Überführung nicht gelingt
→ **Hinweis auf Adsorption an der Gefäßwand**

Es ist somit zu prüfen, ob die Teilnehmer die Behälter vor der Probenahme in der Analytik temperiert haben, um die Gaskomponenten von der Gefäßwand zu desorbieren.

Wiederfindungsraten

Untersuchungsprogramm

- Auswertung der abgefragten SAA's (13 Labore)

Labor #	Gasmaus	MINICAN	Gasbeutel	Headspace	Glaspipette
1		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
2			<input type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
5			falsche		
8	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	
9			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
10				<input checked="" type="checkbox"/>	
11			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
13				<input checked="" type="checkbox"/>	
19				<input checked="" type="checkbox"/>	
22				<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
24				<input checked="" type="checkbox"/>	
26			<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
27		<input type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>	

Legende:

kein Eintrag – Labor war für diesen Behältertyp nicht gemeldet

- vorgelegt

- nicht vorgelegt

falsche – falsche, d.h. nicht zutreffende SAA wurde vorgelegt

Wiederfindungsraten

Ergebnisse

1. Arbeitsschritte zur Überführung der Probe in das Headspace sind in den Standardarbeitsanweisungen entweder überhaupt nicht, unvollständig oder derart beschreiben, dass Zweifel an einer verlustfreien Überführung bestehen.

→ **Standardisierungsbedarf gegeben**

Wiederfindungsraten

Ergebnisse

2. Insbesondere die Temperierung der Gefäße, um auch die an den Wandungen ggf. sorbierten Stoffe vollständig mit zu erfassen, fehlt in den Standardarbeitsweisungen mit Ausnahme von Laboratorium #8 vollständig.

Wiederfindungsraten

Ergebnisse

3. höchste Wiederfindungsrate bei direkter Verwendung von Headspace-Gläschen (kein „Umfüllen“ notwendig)

→ bei Überführung („Umfüllung“) in Headspace ist mit Minderbefunden zu rechnen

4. Gasbeutel aufgrund der PE-Innenbeschichtung ungeeignet

MINICAN – Dichtheit + Probenstabilität

Feststellung:

- MINICAN's werden mit 12 bar Fülldruck ausgeliefert

These

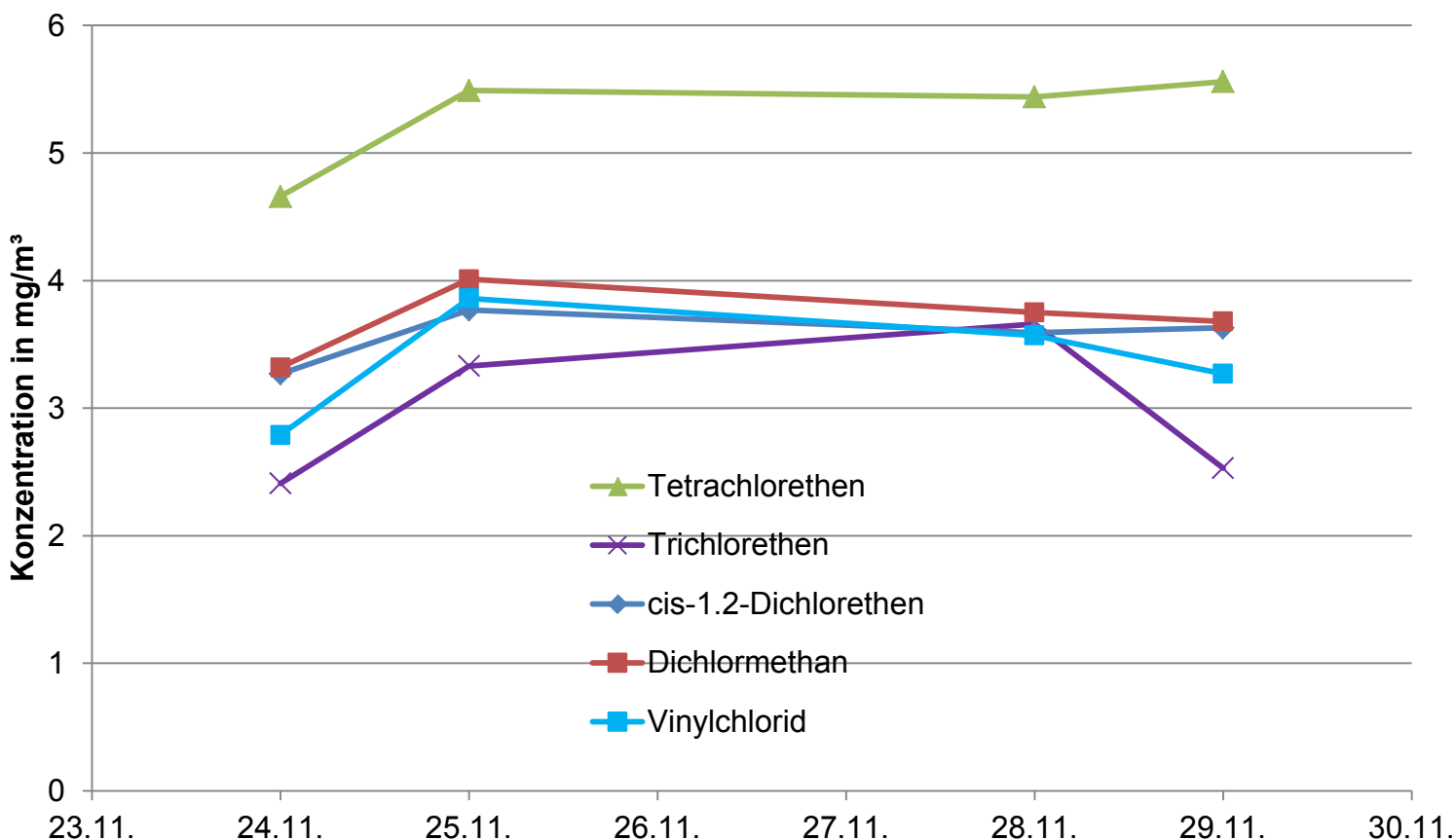
- bei Unterdruck kann es zu Leckagen kommen
- Proben nur begrenzt stabil, Reaktionen

Untersuchungsprogramm

• MINICAN-Untersuchungsreihe mit	Labor #1 und #27	
– Donnerstag, 24.11.2011	4 x 2	1.
– Freitag, 25.11.2011	4 x 2	2.
– Montag, 28.11.2011	4 x 2	3.
– Dienstag, 29.11.2011	4 x 2	4.
	<hr/>	
	Anzahl 32	4

MINICAN – Dichtheit + Probenstabilität

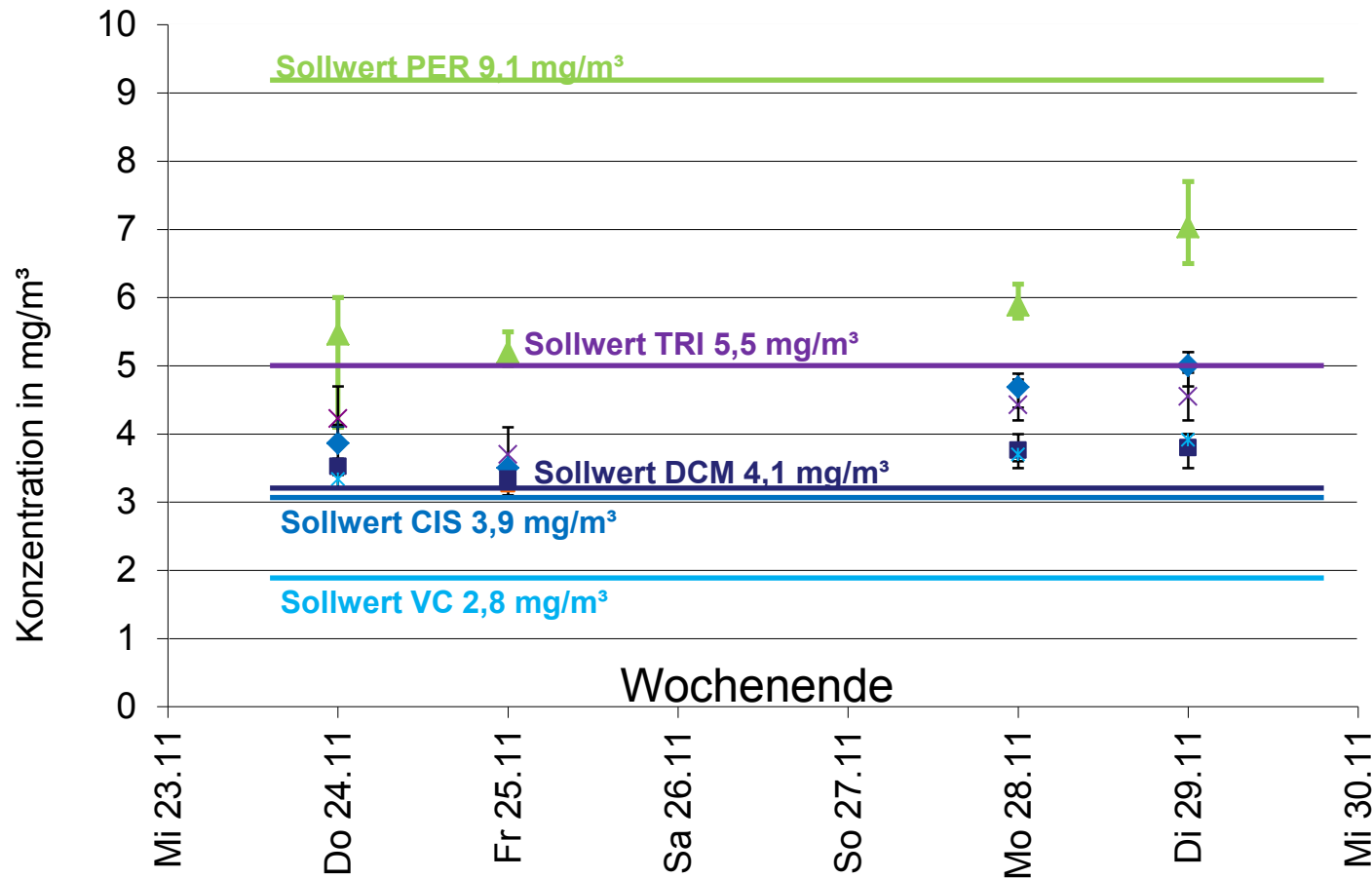
Ergebnis: kein Konzentrationsabfall erkennbar



Beispiel: Labor #27 – pro Tag eine Probe, LHKW

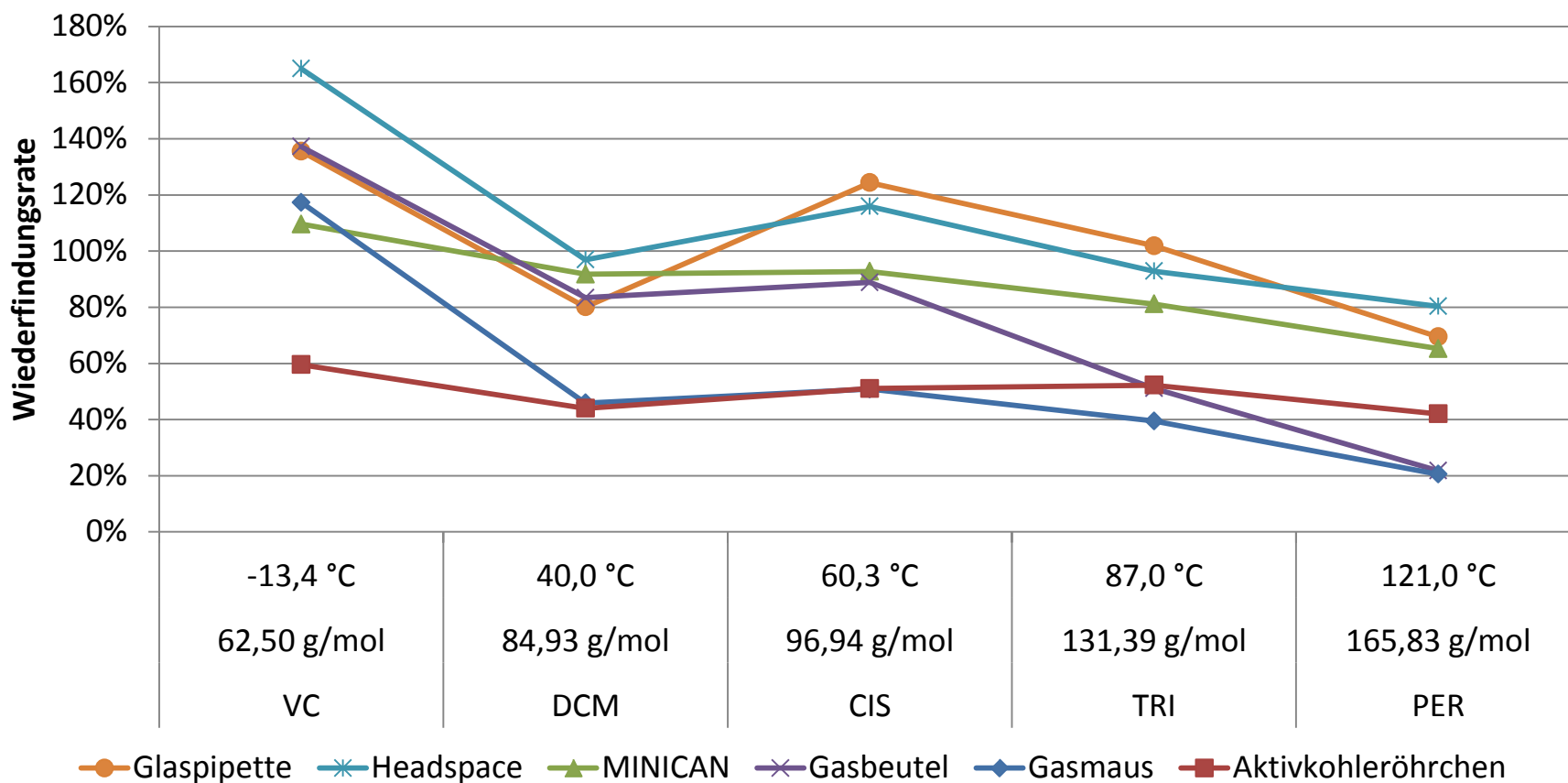
MINICAN – Aufbau und Eignung

Ergebnis: keine systematischen Minderbefunde



Beispiel: Labor #1 – pro Tag vier Proben, LHKW

Dehalogenierung PER → VC



Dehalogenierung PER → VC

Feststellung:

- VC-Mehrfunde bei Direktsammelgefäßen

These:

- Dehalogenierung unter Lichteinfluss durch Hydrolyse
- Dehalogenierung bei verzögerter VC-Analytik

Untersuchungsprogramm

- MINICAN-Untersuchungsreihe (wie vor)

Ergebnis

- H₂-Lieferant fehlt ← Überbefunde können letztendlich nicht befriedigend erklärt werden

Anreicherungsverfahren - Durchbruch

These

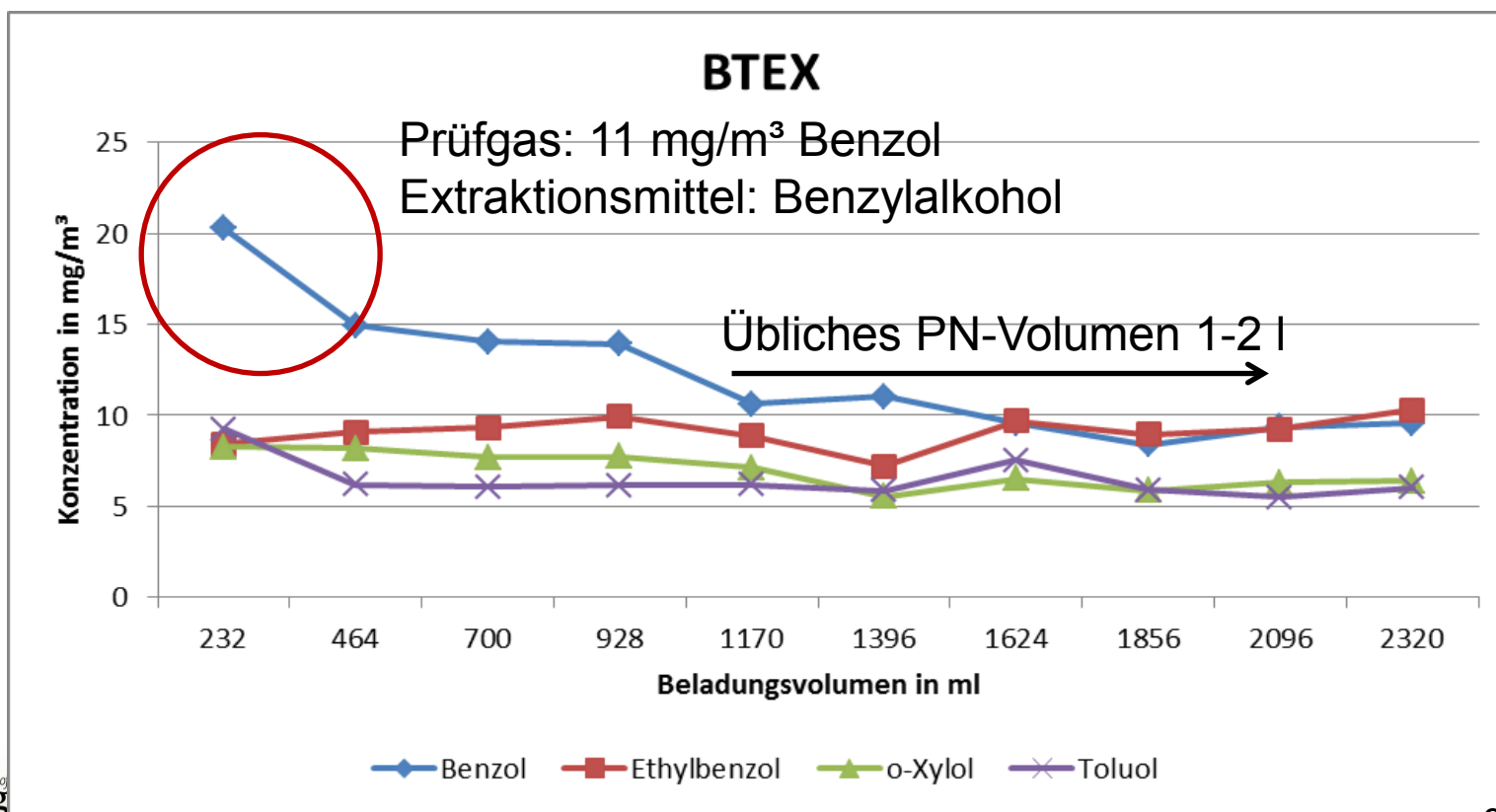
- Beladungskapazität könnte überschritten werden → Durchbruch von VC
- Auftreten von Konkurrenzadsorption

Untersuchungsprogramm

- Zeitlich gestaffelte Beladung von Aktivkohleröhrchen
- $t = 1 \text{ min} - 10 \text{ min} \rightarrow V = 0,23 - 2,3 \text{ l}$
- Versand an ein Labor (#27)

Anreicherungsverfahren - Durchbruch

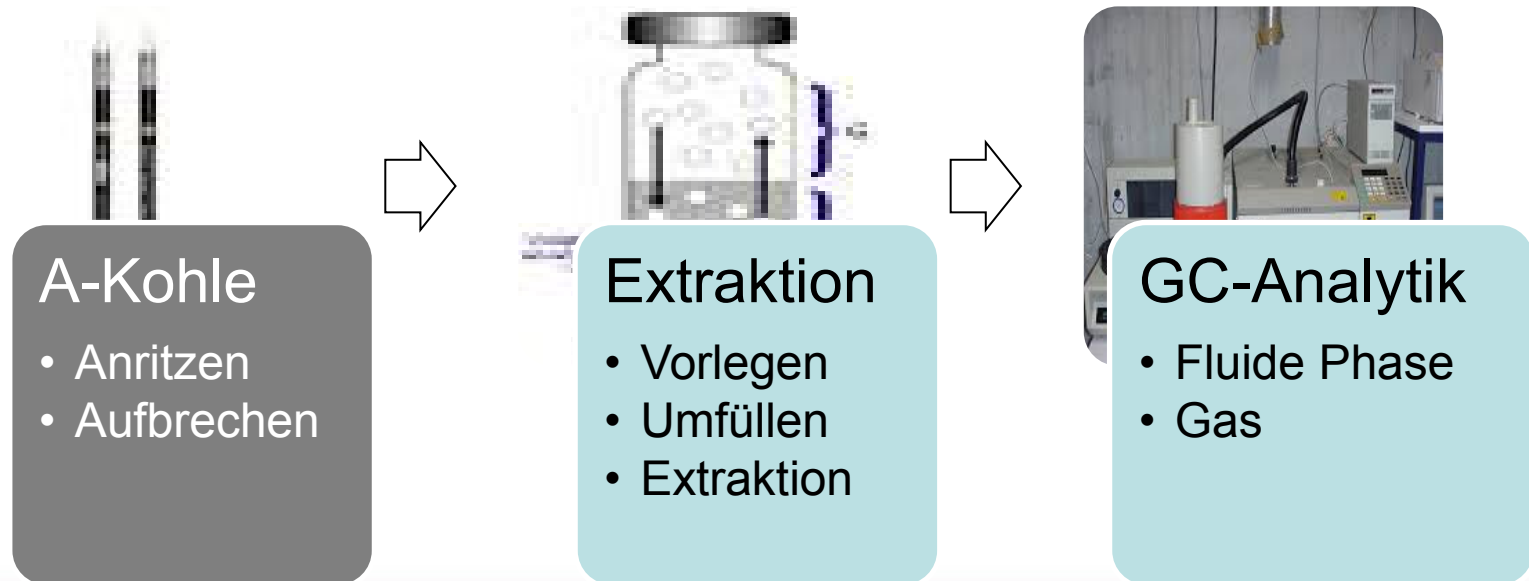
Ergebnis: kein Durchbruch, keine Konkurrenzadsorption



Anreicherungsverfahren - Aufbereitung

Feststellung

Unterschiedliche Aufbereitungsverfahren (Probenaufbereitung, Extraktionsmittel) zur Vorbereitung der Analytik



Zugabe des Extraktionsmittels

Anreicherungsverfahren - Aufbereitung

Feststellung

Unterschiedliche Aufbereitungsverfahren (Probenaufbereitung, Extraktionsmittel) zur Vorbereitung der Analytik

These

Aufbereitungsverfahren hat Einfluss auf Stoffkonzentration

Untersuchungsprogramm

Auswertung der SAA's

Ergebnis

Analyse erfolgt entweder in der **Dampf-** oder in der **Flüssigphase**

Anreicherungsverfahren - Extraktion

These

Unterschiedliche Extraktionsmittel führen zu unterschiedlichen Stoffkonzentration

Untersuchungsprogramm

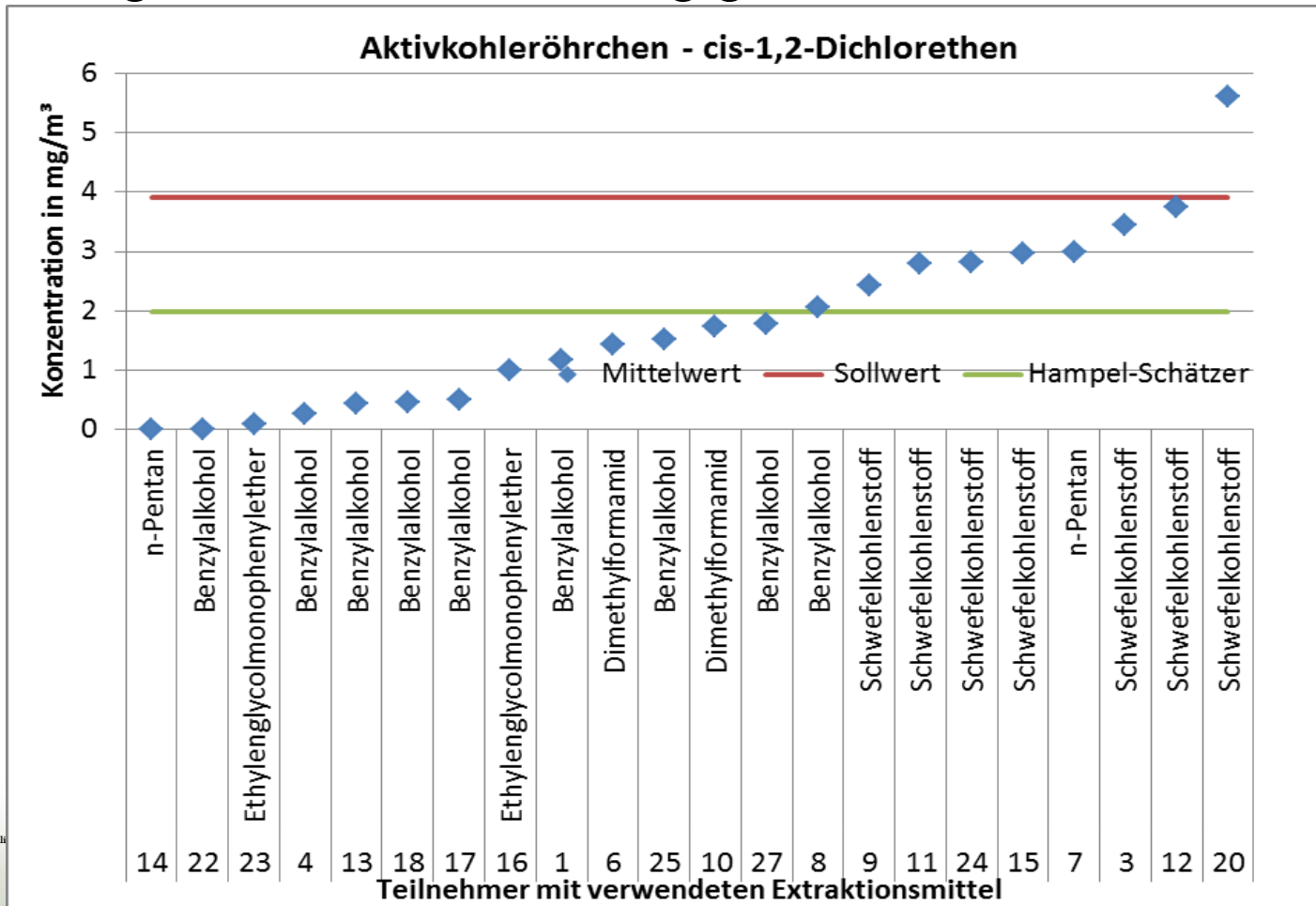
Auswertung der SAA's

Extraktionsmittel	LHKW	BTEX
Benzylalkohol	9 Labore	9 Labore
Schwefelkohlenstoff	7 Labore	9 Labore
Dimethylformamid	2 Labore	2 Labore
Ethylenglycolmonophenylether	2 Labore	2 Labore
n-Pentan	2 Labore	0 Labore

Anreicherungsverfahren - Extraktion

Feststellung

Treppenartiger Verlauf in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel



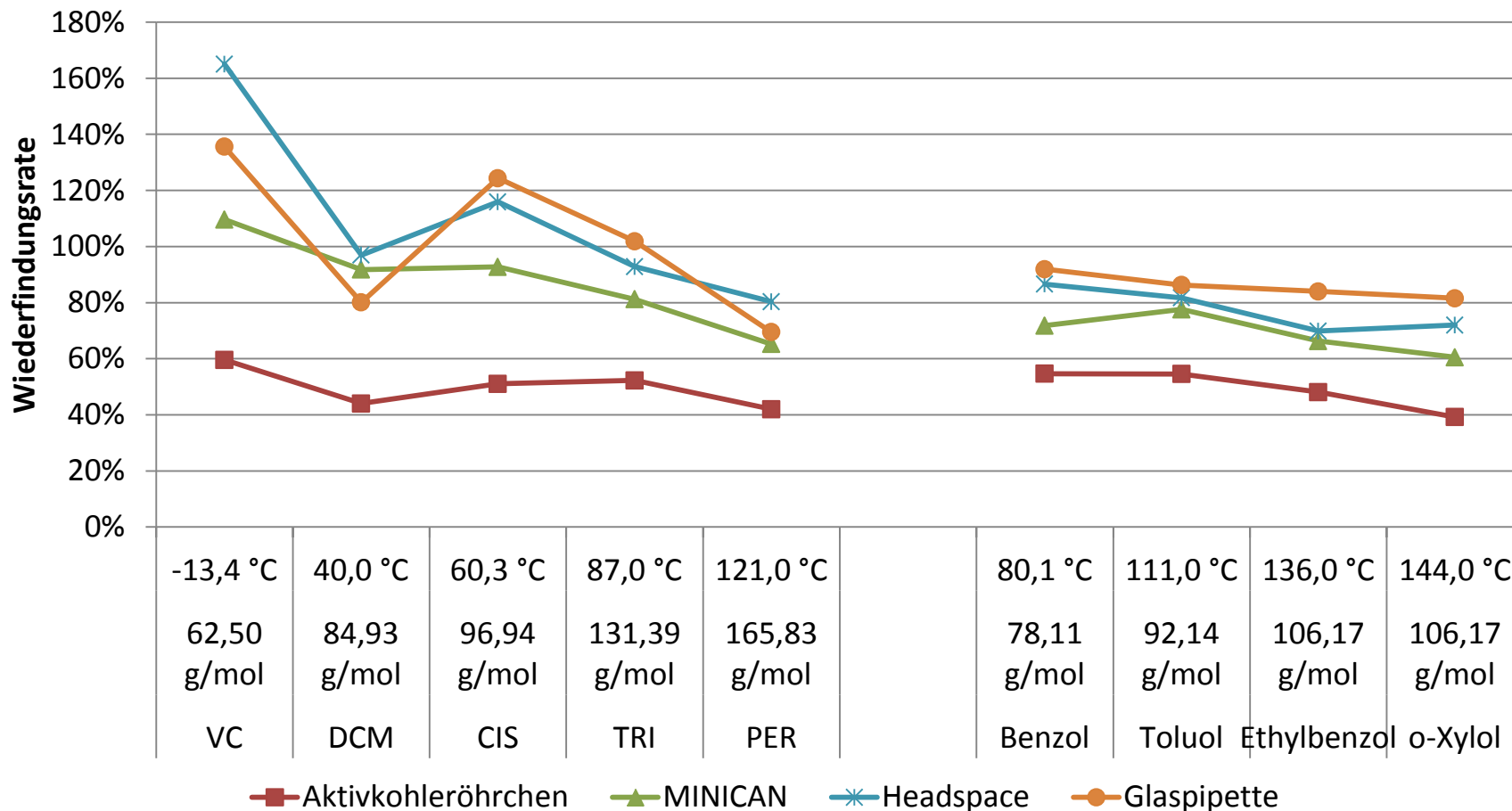
Anreicherungsverfahren - Extraktion

Ergebnis

keine stat. abgesicherten Aussagen möglich

- ✓ **Schwefelkohlenstoff** → Wiederfindungsraten hoch
- Ethylenglycolmonophenylether (#16, #23) → geringe Wiederfindungsraten
- verspätete Analysen (#14)
- systematische Verfahrensfehler (#22)
- angegebene Normen (#16, #23) gelten für Wasser nicht für Luft

Anreicherungsverfahren - Minderbefunde



4. Versuchsauswertung/-ergebnisse

Anreicherungsverfahren - Minderbefunde

Feststellung

- augenscheinliche systematische LHKW- und BTEX-Minderbefunde bei allen Laboratorien
- Wiederfindungsrate der LHKW und der BTEX steigen zudem mit sinkender molarer Masse
- Sondermessreihe (Durchbruchversuch, Untersuchung von 10 weiteren Proben
 - auch hier systematisch erscheinende Minderbefunde

Anreicherungsverfahren - Minderbefunde

These

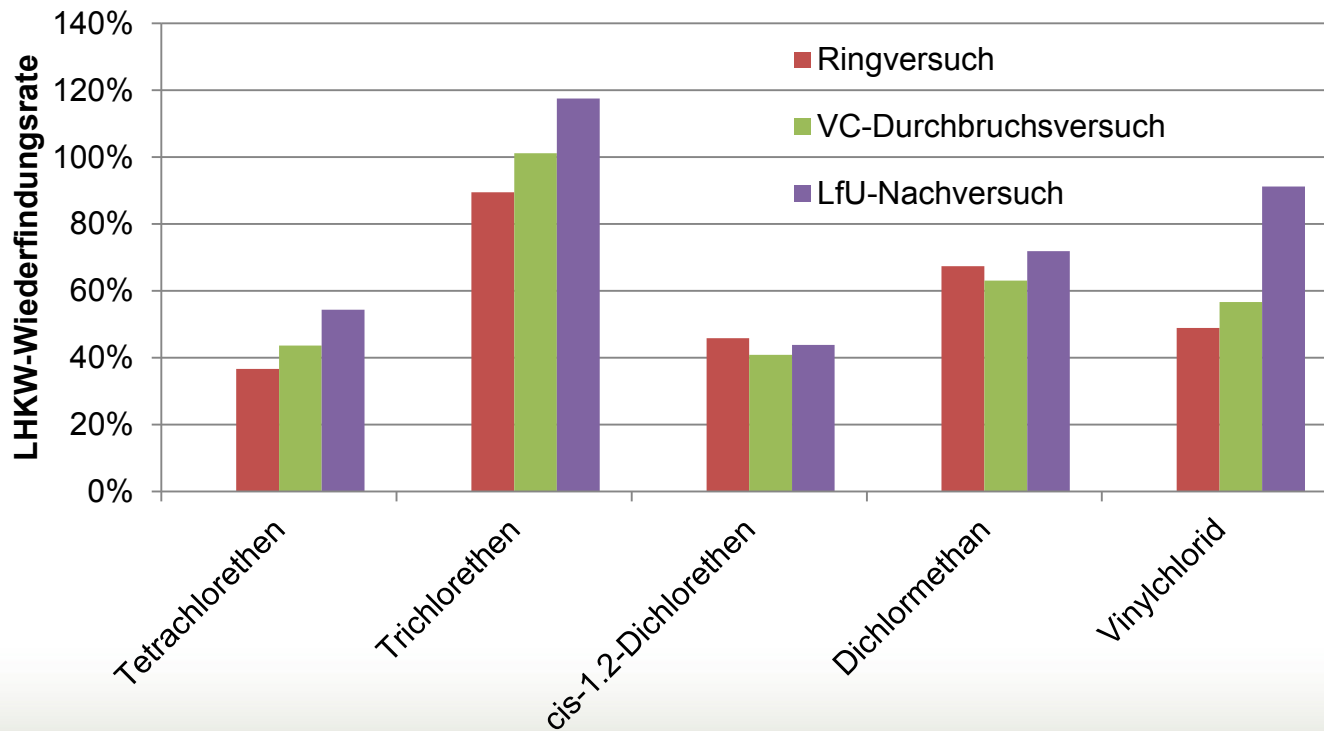
- Fehlerhafte Volumenbestimmung/-beladung

Untersuchungsprogramm

- a) Mehrfachbestimmungen
- b) Neuabfüllungen und Analytik
- c) Untersuchung im gleichen Labor (#27)

Anreicherungsverfahren - Minderbefunde

- Beladungsfehler möglich, aber nicht konkret belegbar
- dennoch geringere WFR als bei Headspace



Separate VC-Analytik

Feststellung:

- Die Bestimmung von Vinylchlorid gehörte explizit zum Umfang des Ringversuchs.
- Dennoch wurde Vinylchlorid (VC) nicht von allen Laboratorien bestimmt.

These

- VC wurde nicht untersucht (kein Standardparameter)
 - VC wurde nicht detektiert
- Welchen Einfluss hat die nachgeschaltete VC-Analytik auf das Messergebnis?

Separate VC-Analytik

Komponente	Siedepunkt	Molare Masse
Tetrachlorethen	121,0 ° C	165,83 g/mol
Trichlorethen	87,0 ° C	131,39 g/mol
cis-1,2-Dichlorethen	60,3 ° C	96,94 g/mol
Dichlormethan	40,0 ° C	84,93 g/mol
Vinylchlorid	-13,4 ° C	62,50 g/mol

Separate VC-Analytik

Untersuchungsprogramm

- Überprüfung
 - SAA
 - Rohdaten der Analysenberichte

Ergebnis

- simultane wie auch sequentielle VC-Analytik zu finden
- Umrüstung bzw. Zweitanalytik erforderlich
- **kein konkreter Beweis führbar, Vermutung bleibt**

Falschbefunde

Feststellung

Labor #4, #9 und #19

- + Nachweis von m-,p-Xylol, obwohl nicht enthalten
- kein Nachweis von Ethylbenzol

These: Analysensystem hat einen Blindwert

Untersuchungsprogramm: Labor selbst

Ergebnis: ohne

5. Zusammenfassende Feststellungen

- Übliche Probenahmegefäße und –arten sind
 - die Direktsammlung mittels Headspace
 - das Anreicherungsverfahren auf Aktivkohle
- Glaspipette: sehr gute Wiederfindungsraten, aber Exot
- Vergleichbare Wiederfindungsraten aller Gefäße (Ausnahmen: A-Kohle, Gasmaus)
- molarer Masse/Siedepunkt ▲ → Wiederfindungsraten ▼
- Analysen i.d.R. im 2-Schritt-Verfahren (Überführung in Headspace) → Temperierung?

Dank an

- die Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (**LABO**) für die Förderung des Vorhabens im Länderfinanzierungsprogramm Wasser, Boden und Abfall
- Frau Dr. Hahn und Herrn Dr. Gaier von der **Linde AG**
- die beteiligten Untersuchungsstellen
- Herrn Jürgen **Drexler**, unseren Bacheloranden für seine aufopferungsvolle Fürsorge und seinen Fleiß

Download

Länderfinanzierungsprogramm

„Wasser, Boden und Abfall“

Projekt-Nr.: B 3.11

Bodenluftuntersuchungen - Projekt zur externen Qualitätssicherung der Analytik und Probenahme von Bodenluft

http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_3.11/index.jsp