

Evaluierung der Aussagekraft von Spurenelement-Analysen an Bodenproben mit dem mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer

 Bachelorarbeit



Evaluierung der Aussagekraft von Spurenelement-Analysen an Bodenproben
mit dem mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer

BACHELORARBEIT

für die Prüfung zum
Bachelor of Science

des Studienganges Sicherheitswesen, Vertiefung Umwelttechnik
an der Dualen Hochschule Baden-Württemberg Karlsruhe

von

Rebecca Schlüter

03. September 2012

Bearbeitungszeitraum	11. Juni bis 03. September 2012 (12 Wochen)
Matrikelnummer, Kurs	0900919, TSHE09
Ausbildungsfirma	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Gutachter der Ausbildungsfirma	Dr. Thomas Nöltner
Gutachter der Dualen Hochschule	Prof. Dr. Wolfgang Kraut

BEARBEITUNG LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe

Rebecca Schlüter - Studentin der Dualen Hochschule Baden-Württemberg Karlsruhe
im Studiengang Sicherheitswesen, Vertiefung Umwelttechnik

Betreuung durch Dr. Thomas Nöltner

Referat 22 – Boden, Altlasten
Griesbachstraße 1-3
76185 Karlsruhe

STAND September 2012

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und
Überlassung von Belegexemplaren gestattet.



Ehrenwörtliche Erklärung

gemäß § 5 (2) der „Studien- und Prüfungsordnung DHBW Technik“ vom 18. Mai 2009.

Ich habe die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Ort

Datum

Unterschrift

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank meinem Betreuer und Erstgutachter bei der LUBW Herrn Dr. Nöltner, der diese Bachelorarbeit erst möglich gemacht hat. Mit seinem umfangreichen Wissen um das Medium Boden und die jederzeit gewährte Unterstützung hat er zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die Strahlenschutzunterweisung und Einführung in die Anwendung der RFA übernahm freundlicherweise Herr Hartig.

Allen Kolleginnen und Kollegen im Referat 22 – Boden und Altlasten danke ich für die herzliche Aufnahme ins Referat. Die Möglichkeit, auch während meiner Bachelorarbeit einen Einblick in andere Bereiche zu erhalten, war eine willkommene Abwechslung.

Den Kolleginnen und Kollegen in Referat 61 – Labor für Wasser und Boden bin ich sehr verbunden für die bereitgestellten bzw. zusätzlich analysierten Messwerte. Kathrin, du hast mir durch deinen Geistesblitz (Stichwort ISE) viel zusätzliche Arbeit erspart.

Die Zweitkorrektur übernahm freundlicherweise mein Studiengangsleiter Herr Prof. Dr. Kraut.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch meinem Ausbildungsleiter, Herrn Dr. Giraud für seinen unermüdlichen Einsatz für seine Studenten danken. Ohne ihn wären viele Dinge während meiner Zeit bei der LUBW nicht möglich gewesen.

Ein großer Dank gilt meiner Mama, die sich zu Korrekturzwecken (nicht nur) durch diese Arbeit gekämpft hat und durch ihre Anregungen auch zur (leserlichen) Qualität der Arbeit beigetragen hat.

Meiner ganzen Familie bin ich mehr als dankbar für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und ihren Rückhalt.

ZUSAMMENFASSUNG	VIII
ABSTRACT	X
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XIII
TABELLENVERZEICHNIS	XIII
FORMELVERZEICHNIS	XIV
VERZEICHNIS ANHANG	XIV
PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE	XV
EINHEITEN	XVI
FORMELGRÖßEN, SYMBOLE	XVII
GLOSSAR	XVIII
EINLEITUNG	1
1 GRUNDLAGEN	3
1.1 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN	3
1.2 STATISTIK	5
1.2.1 AUSREISSER	5
1.2.2 NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE	7
1.2.3 RICHTIGKEIT UND PRÄZISION	9
1.2.4 MESSUNSICHERHEIT	10
1.2.5 GLEICHWERTIGKEIT UND VERGLEICHBARKEIT	11
1.3 RECHTLICHE GRUNDLAGEN	12
1.4 BEDEUTUNG ANORGANISCHER SPURENSTOFFE IM BODEN	14

2	MATERIAL UND METHODEN	16
2.1	BODENPROBENMATERIAL	16
2.1.1	KONTROLLPROBE	16
2.1.2	PRESSLINGE VOM LGRB FREIBURG	16
2.1.3	ISE-RINGVERSUCHSPROBEN VON WEPAL	18
2.1.4	PROBEN DER VERSUCHSSTRECKE ZUR VERWERTUNG VON ELEKTROOFENSCHLACKEN	18
2.1.5	EICHPROBEN FÜR BODENARTENBESTIMMUNG NACH VWV BODENPROBEN (1993)	19
2.2	ARBEITSGERÄTE	19
2.3	ARBEITSMATERIAL	19
2.4	PROBENNAHME	20
2.5	PROBENAUFBEREITUNG	20
2.5.1	ALLGEMEIN	20
2.5.2	PROBENAUFBEREITUNG FÜR DIE MOBILE RFA	20
2.5.3	PROBENAUFBEREITUNG FÜR DEN KÖNIGSWASSERAUFSCHLUSS	21
2.6	MOBILE RFA	21
2.6.1	ÜBERSICHT	21
2.6.2	ANALYSE MITTELS MOBILER RFA	22
2.7	KÖNIGSWASSERAUFSCHLUSS	25
2.7.1	ÜBERSICHT	25
2.7.2	ANALYSE MITTELS AAS, ICP-MS BZW. ICP-OES	26
3	VERSUCHE	28
3.1	KONTROLLMESSUNGEN (MOBILE RFA)	28
3.2	VERFAHRENSKENNGRÖSSEN	28
3.3	EINFLUSSFAKTOREN	29
3.3.1	WASSERGEHALT	29
3.3.2	KALKGEHALT	29
3.3.3	HUMUSGEHALT	30
3.3.4	EISENGEHALT	30

4	ERGEBNISSE	31
4.1	UNTERSUCHUNG DER KONTROLLPROBE (MOBILE RFA)	31
4.2	VERFAHRENSKENNGRÖSSEN	32
4.2.1	NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE	32
4.2.2	PRÄZISION	34
4.2.3	RICHTIGKEIT	36
4.3	EINFLUSSFAKTOREN	44
4.3.1	WASSERGEHALT	44
4.3.2	KALKGEHALT	46
4.3.3	HUMUSGEHALT	48
4.3.4	EISENGEHALT	50
5	BEWERTUNG	52
5.1	BEWERTUNG DER KONTROLLPROBE (MOBILE RFA)	52
5.2	VERFAHRENSKENNGRÖSSEN	52
5.3	EINFLUSSFAKTOREN	55
6	AUSBLICK UND HINWEISE FÜR DIE PRAXIS	56
	ANHANG	A

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde für die Prüfung zum Bachelor of Science des Studiengangs Sicherheitswesen, Vertiefung Umwelttechnik an der Dualen Hochschule Baden-Württemberg Karlsruhe bei der LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg in Karlsruhe erstellt. Sie befasst sich mit der Eignung der mobilen Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für die Untersuchung von Bodenproben auf Spurenelemente.

Eine Untersuchung des Bodens gemäß der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) mit nasschemischer Analyse (Königswasserextraktion) ist zeitaufwendig und kostspielig. Die BBodSchV räumt die Verwendung anderer Verfahren ein unter der Voraussetzung, dass die Gleichwertigkeit oder Vergleichbarkeit mit den vorgeschriebenen Verfahren nachgewiesen und dokumentiert ist.

Mit der mobilen RFA kann vor Ort im Gelände innerhalb kurzer Zeit eine Fläche repräsentativ untersucht werden. So ist es möglich, belastete Teilflächen abzugrenzen und die Probenanzahl für eine Laboranalyse zu reduzieren. Je nach Anspruch der Untersuchung kann eventuell auf weitere Analysen ganz verzichtet werden.

Die RFA ist eine zerstörungsfreie Feststoffanalysemethode, die sich u.a. in den Geowissenschaften etabliert hat. Mittels Röntgenstrahlung wird die Atomhülle eines Elements in einer Probe zur charakteristischen Fluoreszenz angeregt und so die Elementzusammensetzung bestimmt.

Es wurde untersucht, ob mit der mobilen RFA gleichwertige Ergebnisse wie mit einer stationären Labor-RFA erzielt werden und ob weiter die Vergleichbarkeit mit dem gemäß BBodSchV vorgesehenen Königswasseraufschluss gegeben ist. Verfahrenskenngrößen und mögliche Einflussgrößen (Wasser-, Kalk-, Humus- und Eisengehalt) auf das Analyseergebnis waren zu ermitteln.

Dafür wurden bei der LUBW unterschiedlich aufbereitete Proben (gesiebt auf eine Korngröße < 2 mm und gemörsert, gemahlen mit der Kugelmühle auf eine Korngröße < 150 µm und als Presslinge) mit dem NITON Röntgenfluoreszenz-Spektrometer XL3t der analyticon instruments gmbh untersucht. Ausgewertet wurden die Elemente Arsen, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Blei, Vanadium und Zink. Zahlreiche weitere Daten über die Haupt- und Spurenelementzusammensetzung aller Proben wurden erhoben.

Ein Teil der Bewertung erfolgt auf Grundlage eines Systems des Umweltbundesamts für Vor-Ort-Analyseverfahren bei orientierenden Untersuchungen. Demnach ist die mobile RFA für ein Screening von Arsen, Chrom, Kupfer, Blei, Vanadium und Zink geeignet. Bei Cadmium

ist der Gehalt in Böden für die mobile RFA i.d.R. zu gering. Cobalt wird mit dem vorhandenen Detektor und den vorgegebenen Einstellungen in zu hohen Konzentrationen detektiert.

Schon ab einem Wassergehalt von ca. 5 % in der Probe wird bei allen Elementen ein Verdünnungseffekt sichtbar und ein geringerer Gehalt detektiert. Ein eindeutiger Einfluss des Kalk-, Humus- oder Eisengehalts konnte nicht festgestellt werden. Allerdings ist der Datenumfang hier derzeit noch gering.

Die Gleichwertigkeit der mobilen RFA zu stationären Geräten wurde vorläufig für Arsen, Chrom, Kupfer, Blei, Vanadium und Zink bestätigt. Die Vergleichbarkeit mit dem Königwasseraufschluss konnte ebenfalls mit einem vereinfachten Verfahren für Arsen, Chrom, Kupfer, Blei, Vanadium und Zink nachgewiesen werden. Die in dieser Arbeit ermittelten analytischen Grenzwerte für die jeweiligen Analyten und für unterschiedliche Probenaufbereitungs-Verfahren sind zu beachten.

Abstract

This paper is presented towards the attainment of the Bachelor of Science degree in safety engineering, consolidation of environmental engineering from the Duale Hochschule Baden-Württemberg in Karlsruhe at the State Institute for Environment, Measurements and Nature Conservation Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe. The paper investigates the suitability of the portable X-ray fluorescence (XRF) method for the analysis of soil samples in respect of trace elements.

An examination of soil according to the Bundes -Bodenschutz- und Altlastenverordnung (Federal Soil Protection and Brownfield Sites Regulation) (BBodSchV) via wet chemical analysis (aqua regia dissolution) is time consuming and costly. The BBodSchV allows the use of other methods, provided that the equivalence or comparability with the prescribed procedures are confirmed and documented.

The portable XRF analysis unit allows in a relatively short time span the representative investigation of an area of ground. It is thus possible to demarcate contaminated areas and to thereby reduce the number of samples required for laboratory analysis. Depending on the requirements of the investigation there may even be no need for the collection of further samples for analysis.

XRF analysis is a non-destructive method to analyse solids, and is well established in the field of geosciences. The electron shell of the atoms in a sample is excited with X-rays. The emitted characteristic fluorescence allows for the determination of the elemental composition of the sample.

This paper investigates whether the portable XRF unit can achieve equivalent results to a stationary laboratory XRF unit, and whether the results are comparable to the prescribed aqua regia dissolution method as defined by the BBodSchV. Performance characteristics and possible influencing factors (from water, lime, organic matter and iron content) on the analytical results are determined.

Differently prepared samples (sieved to a particle size < 2 mm and pounded, ground with a ball mill to a particle size < 150 μm , or pelletised) were investigated at the LUBW with the NITON XRF spectrometer XL3t from analyticon instruments gmbh. The samples were analysed in respect of the elements arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, lead, vanadium and zinc. Additional data regarding major and trace element composition of all the samples were collected.

Part of the assessment is based on a procedure of the Federal Environment Agency for on-site analysis methods in exploratory investigations. Accordingly, the portable XRF unit is

suitable for the screening for arsenic, chromium, copper, lead, vanadium and zinc. The concentrations of cadmium in soils are generally too low to be determined with the portable XRF unit. Cobalt concentrations are generally indicated higher by the detector with default settings.

Water content of about 5 % or more in the sample results in a dilution effect of the elements, and lower concentrations of these are indicated. A conclusive influence from lime, humus or iron content on the results could not be determined. However, the significant sample size investigated is small.

The equivalence for the results from portable XRF units to those from laboratory devices is temporary confirmed for arsenic, chromium, copper, lead, vanadium and zinc. Comparability with the aqua regia dissolution method can also be confirmed with a simplified procedure for arsenic, chromium, copper, lead, vanadium and zinc. The limits of analysis determined in this paper for each sample and for different sample preparation procedures need to be observed.

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (vom 12. Juli 1999)
Bez.	Bezeichnung
BG	Bestimmungsgrenze
EG	Erfassungsgrenze
et. al.	lat.: et alii (Maskulinum), et aliae (Femininum) oder et alia (Neutrum), dt.: „und andere“
i. d. R.	in der Regel
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISE	engl.: International Soil-analytical Exchange, dt.: Internationaler Bodenproben Ringversuch
konz.	konzentriert, konzentrierte
LGRB	Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau
LOD	engl.: limit of detection (dt.: Nachweisgrenze)
min.	mindestens
n.n.	nicht nachgewiesen
NG	Nachweisgrenze
RF	Röntgenfluoreszenz
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
S.	Seite
TIC	engl.: total inorganic carbon, dt.: gesamter anorganischer Kohlenstoff
TOC	engl.: total organic carbon, dt.: gesamter organischer Kohlenstoff
u. a.	unter anderem
v. a.	vor allem
VwV	Verwaltungsvorschrift

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 Graphische Darstellung von Nachweis- und Erfassungsgrenze [BOKU 2007]	7
Abbildung 1-2 Schaubild zur Verdeutlichung von Richtigkeit und Präzision [UBA 2003A]	9
Abbildung 1-3 Grenzwertbetrachtung von Messwerten mit Messunsicherheit [UBA 2003A].....	10
Abbildung 2-1 Erzabbau an der ehemaligen Fördergrube „Teufelsgrund“ (Schwarzwald) [LRA Breisgau-Hochschwarzwald]	17
Abbildung 2-2 Bodendauerbeobachtung Baden-Württemberg, Standort Calw (Nordschwarzwald) [LUBW]	17
Abbildung 2-3 mobiles RF-Spektrometer NITON XL3t 900S [LUBW]	19
Abbildung 2-4 Probenkammer (rechts mit eingehängtem Analysator während einer Messung [LUBW]	25
Abbildung 4-1 Richtigkeit bei Arsen für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben.....	37
Abbildung 4-2 Richtigkeit bei Cobalt für gemahlene und gemörserte Proben	38
Abbildung 4-3 Richtigkeit bei Chrom für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben	39
Abbildung 4-4 Richtigkeit bei Kupfer für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben	40
Abbildung 4-5 Richtigkeit bei Blei für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben	41
Abbildung 4-6 Richtigkeit bei Vanadium für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben	42
Abbildung 4-7 Richtigkeit bei Zink für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben	43
Abbildung 4-8 Einfluss des Wassergehalts bei Arsen und Cobalt	44
Abbildung 4-9 Einfluss des Wassergehalts bei Chrom, Kupfer, Vanadium und Zink	45
Abbildung 4-10 Einfluss des Kalkgehalts bei Arsen und Kupfer	46
Abbildung 4-11 Einfluss des Kalkgehalts bei Blei, Vanadium und Zink	47
Abbildung 4-12 Einfluss des Humusgehalts bei Arsen und Kupfer	48
Abbildung 4-13 Einfluss des Humusgehalts bei Blei, Vanadium und Zink.....	49
Abbildung 4-14 Einfluss des Eisengehalts bei Arsen und Kupfer	50
Abbildung 4-15 Einfluss des Eisengehalts bei Blei, Vanadium und Zink	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1 Tabellenwerte und Formeln zur Berechnung der Prüfwerte für den Ausreißertest nach Dixon, aus DIN 53804-1 (2002).....	6
Tabelle 2-1 Technische Daten mobile RFA (Produktspezifikation des Herstellers).....	22
Tabelle 2-2 Übersicht über die weitere Probenbehandlung nach der Königswasserextraktion.....	27
Tabelle 4-1 Analytische Grenzwerte ermittelt für die gemahlene Proben.....	33
Tabelle 4-2 Analytische Grenzwerte ermittelt für die Presslinge.....	33
Tabelle 4-3 Analytische Grenzwerte ermittelt für die gemörserten Proben	34
Tabelle 4-4 (relative) Wiederholstandardabweichung bei 25 Wiederholmessungen	35
Tabelle 5-1 System zur Bewertung der Vor-Ort-Analytikverfahren nach UBA (2003B)	52
Tabelle 5-2 ermittelte Bestimmungsgrenzen und Grenzwerte der BBodSchV im Vergleich	53

Formelverzeichnis

Formel 1-1 Planck-Einstein-Beziehung	3
Formel 1-2 Moseleysches Gesetz	4
Formel 2-1 Zählrate	24
Formel 3-1 Berechnung des Wassergehalts	29

Verzeichnis Anhang

1) „DINTEST ©“ Start- und Arbeitsbildschirm	A
2) Berechnung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze	B
3) Übersicht über die verwendeten Bodenproben	C
4) Details der ausgewählten ISE-Proben	E
5) Bedienung des NITON RF-Spektrometers und Datentransfer	F
6) Soll- und Messwertkonzentrationen der Kontrollprobe	J
7) Analytische Grenzwerte ermittelt für die gemahlene Proben	K
8) Analytische Grenzwerte ermittelt für die Presslinge	L
9) Analytische Grenzwerte ermittelt für die gemörserten Proben	M
10) Wiederholstandardabweichung bei 25 bzw. 8 Wiederholmessungen	N
11) Richtigkeit bei Barium, Calcium, Eisen und Kalium für die gemahlene Proben	S
12) Richtigkeit bei Mangan, Rubidium, Zinn und Strontium für die gemahlene Proben	T
13) Richtigkeit bei Thorium, Titan und Zirkonium für die gemahlene Proben	U
14) Richtigkeit bei Barium, Calcium, Eisen und Kalium für die Presslinge	V
15) Richtigkeit bei Mangan, Rubidium, Strontium und Thorium für die Presslinge	W
16) Richtigkeit bei Titan und Zirkonium für die Presslinge	X
17) Richtigkeit für Calcium, Eisen, Kalium und Mangan für die gemörserten Proben	Y
18) Einfluss des Wassergehalts bei Kalium, Rubidium, Titan und Zirkonium	Z
19) Einfluss des Kalkgehalts bei Kalium, Rubidium, Titan und Zirkonium	AA
20) Einfluss des Humusgehalts bei Kalium, Rubidium, Titan und Zirkonium	BB
21) Einfluss des Eisengehalts bei Kalium, Rubidium, Titan und Zirkonium	CC
22) Bewertungssystem für Vor-Ort-Analysen gemäß UBA (2003)	DD

Periodensystem der Elemente

H Wasserstoff	He Helium
Li Lithium	Ne Neon
Na Natrium	Ar Argon
K Kalium	Kr Krypton
Rb Rubidium	Xe Xenon
Cs Cäsium	Rn Radon
Fr Francium	Uuo Ununocium
Be Beryllium	F Fluor
Mg Magnesium	Ne Neon
Ca Calcium	Ar Argon
Sr Strontium	Kr Krypton
Ba Barium	Xe Xenon
Ra Radium	Rn Radon
B Bor	C Kohlenstoff
Al Aluminium	N Stickstoff
Si Silicium	O Sauerstoff
Ga Gallium	F Fluor
In Indium	Ne Neon
Tl Thallium	Ar Argon
Pb Blei	Kr Krypton
Bi Bismut	Xe Xenon
Po Polonium	Rn Radon
Uut Ununtrium	Uuo Ununocium
Uuq Ununquadium	Uuo Ununocium
Uuh Ununhexium	Uuo Ununocium
Uus Ununseptium	Uuo Ununocium
Uuq Ununquadium	Uuo Ununocium
Uuh Ununhexium	Uuo Ununocium
Uus Ununseptium	Uuo Ununocium
Uuo Ununocium	Uuo Ununocium

La Lanthan	Ce Cer	Pr Praseodym	Nd Neodym	Pm Promethium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium	Lu Lutetium
Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protaktinium	U Uran	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Americium	Cm Curium	Bk Berkelium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lr Lawrencium

grün hinterlegt: Elemente, die vom NITON-Analysator grundsätzlich detektiert werden (Hersteller-Angabe)

Einheiten

W	Watt (1 W = 1 kg·m ² ·s ⁻³)	elektrische Leistung
kV	Kilovolt (1 kV = 1.000 Volt)	elektrische Spannung
eV	Elektronenvolt (1 eV = 1,602 · 10 ⁻¹⁹ J)	Energie
keV	Kiloelektronenvolt (1 keV = 1.000 eV)	Energie
J	Joule (1 J = 1 kg·m ² ·s ⁻²)	Energie
cm ²	Quadrat-Zentimeter (1 cm ² = 10 ⁻⁴ m ²)	Fläche
%	Prozent	Größenverhältnis
cm	Zentimeter (1 cm = 10 ⁻² m)	Länge
mm	Millimeter (1 mm = 10 ⁻³ m)	Länge
µm	Mikrometer (1 µm = 10 ⁻⁶ m)	Länge
nm	Nanometer (1 nm = 10 ⁻⁹ m)	Länge
t	Tonne (1 t = 10 ³ kg)	Masse
kg	Kilogramm	Masse
g	Gramm (1 g = 10 ⁻³ kg)	Masse
mg	Milligramm (1 mg = 10 ⁻⁶ kg)	Masse
µg	Mikrogramm (1 µg = 10 ⁻⁹ kg)	Masse
°C	Grad Celcius (0°C = 273,15 K)	Temperatur
K	Kelvin (273,15 K = 0°C)	Temperatur
l	Liter (1 l = 1 dm ³)	Volumen
ml	Milliliter (1 ml = 10 ⁻³ l)	Volumen
µl	Mikroliter (1 µl = 10 ⁻⁶ l)	Volumen
cm ³	Kubik-Zentimeter (1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³)	Volumen
h	Stunde (1 h = 3.600 s)	Zeit
s	Sekunde (1 s = 1/60 min)	Zeit

Formelgrößen, Symbole

\bar{x}	Durchschnitt
λ	Wellenlänge [nm]
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert
M	Molmasse, molare Masse
n	Anzahl
Z	Ordnungszahl des Elements im Periodensystem

Glossar

Analyt	der in einer Probe enthaltene Stoff, über den durch eine chemische Analyse eine Aussage getroffen werden soll
analytische Grenzwerte	zusammenfassende Bezeichnung für Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
Bestimmtheitsmaß (R^2)	zeigt die Abhängigkeit zwischen einer unabhängigen Variablen und einer abhängigen Variablen an; R^2 nimmt Werte zwischen 0 und +1 an, wobei „0“ keine Abhängigkeit und „+1“ eine funktionale Abhängigkeit bedeutet
Bestimmungsgrenze	Entscheidungsgrenze für die Leistungsfähigkeit eines quantitativen Verfahrens
Erfassungsgrenze	Entscheidungsgrenze für die Leistungsfähigkeit eines qualitativen Verfahrens
Fluoreszenz	spontane Emission von Licht
Genauigkeit	Ausmaß der Übereinstimmung zwischen dem richtigen (wahren) Wert und dem Messwert
Messunsicherheit	Ergebnisunsicherheit eines Messwertes
Nachweisgrenze	Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Bestandteiles, ermöglicht den Rückschluss auf das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein einer Substanz
Präzision	Ausmaß der Übereinstimmung von Messwerten, Maß für die Wiederholbarkeit einer Messung
Referenzverfahren	ein durch eine Vorschrift zur Analyse eines bestimmten Parameters gefordertes Analysenverfahren
Richtigkeit	Wiederfindung; beschreibt Übereinstimmung eines Analysenwertes mit einem Referenzwert (als richtig akzeptierten Wert)
Signifikanzniveau	Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit einer Aussage

Einleitung

„Der Mensch im Grunde genommen denkt überhaupt nicht nach, was unter seinen Füßen ist.

Immer eilt er dahin...

Und das meiste - was er sich anschaut - ist, wie wunderschön die Wolken über seinem Kopf sind...

Und nicht ein einziges Mal schaut er sich das, was unter seinen Füßen ist, an,

er lobt nicht: Wie wunderschön der Boden ist!“

Karel Čapek (1860 - 1927)¹

Kein Medium scheint so wenig beachtet zu werden wie der Boden. Über den Zustand von Wasser und Luft macht man sich seit jeher Gedanken, was sich auch in der Gesetzgebung widerspiegelt. Die ursprüngliche Fassung des Wasserhaushaltsgesetzes stammt aus dem Jahr 1957, das Bundesimmissionsschutzgesetz von 1974. Das Bundesbodenschutzgesetz wurde dagegen erst 1998 erlassen. Dabei stellen Böden eine wichtige Lebensgrundlage dar. Sie liefern Wasser und Nährstoffe für Pflanzen, die uns ernähren, und halten Schadstoffe vom Grundwasser fern. Hierbei reichern sich schädliche Substanzen an, die v.a. aus anthropogenen Quellen wie dem Verkehr und der Industrie stammen und über die Luft und Niederschlag oder direkt durch Unfälle eingetragen werden. Besonders Schwermetalle haben keine natürliche Senke, sind also persistent. Um solche Schäden des Bodens einschränken und im Endeffekt einer Beeinträchtigung des Menschen entgegenwirken zu können, muss der Bodenzustand untersucht werden.

Die Umweltanalytik sieht sich immer neuen Herausforderungen gegenüber. Die Fragestellungen werden komplexer und umfangreicher, sollen aber so schnell und kostengünstig wie möglich bearbeitet und geklärt werden.

Eine repräsentative Untersuchung von Böden ist besonders aufwendig. Aufgrund der großen Inhomogenität des Mediums im Vergleich zu Wasser oder Luft müssen eine Vielzahl von Proben genommen und analysiert werden. Dies gestaltet sich mit der herkömmlichen nasschemischen Analytik nicht nur zeit- und arbeitsintensiv, sondern auch kostspielig.

¹ Zitiert aus Giljarow und Kriwoluzkii, 1985, entnommen aus einem Vortrag von Prof. Dr. Konstantin Terytze und Dr. Ines Vogel vom Umweltbundesamt zum Thema „Kupfer und Zink im Spannungsfeld Nährstoff – Schadstoff“, Fachtagung zur Novellierung der AbfKlärV BMU, Bonn, 6./7. Dezember 2006

Mit der Weiterentwicklung der Vor-Ort-Analytik ergeben sich neue Möglichkeiten. Ist es möglich, schon auf einer Verdachtsfläche den tatsächlich belasteten Bereich abzugrenzen, kann die Probenanzahl für Laboranalysen deutlich verringert werden. Je nach Gebrauchstauglichkeit der mobilen Analysenmethode und Fragestellung kann unter Umständen ganz auf eine zusätzliche Laboranalyse verzichtet werden.

Unter anderem in den Geowissenschaften hat die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) seit langem eine große Bedeutung. Auch handliche, mobile Geräte wurden für die Untersuchung von Feststoffproben in den letzten Jahren weiterentwickelt. Mit Hilfe von Röntgenstrahlung wird eine Probe zur charakteristischen Fluoreszenz angeregt und dadurch ihre Elementzusammensetzung bestimmt.

Die Vorteile der mobilen RFA ergeben sich durch die schnelle und zerstörungsfreie Analyse u.a. im Bereich von Spuren-Konzentrationen. Es können direkt im Feld ohne große Vorbereitung Messungen durchgeführt und die Ergebnisse eingesehen werden. Da nur wenige Minuten für eine einzelne Analyse benötigt werden, sind Wiederholmessungen zur Absicherung des Messwertes kein Problem. Eine größere Anzahl an Messwerten erlaubt auch eine klare Aussage zur Messunsicherheit. Bei Routineuntersuchungen mit der herkömmlichen nasschemischen Analyse von Böden wird in der Praxis nur sehr selten eine Unsicherheit angegeben, was besonders im Grenzwertbereich zu keiner klaren Aussage führt. Das widerspricht sowohl den Vorgaben der BBodSchV als auch den Anforderungen an ein Sachverständigengutachten.

In der Schweiz werden tragbare Röntgengeräte bereits effizient und behördlich gebilligt z.B. bei der Sanierung von Schießplätzen eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll festgestellt werden, ob und inwieweit die mobile RFA mit der Königswasserextraktion vergleichbare Messergebnisse liefert, die in der BBodSchV als Verfahren der Wahl angegeben ist. Des Weiteren ist zu prüfen, ob und bei welchen Elementen und Konzentrationen eine (annähernde) Gleichwertigkeit mit einer stationären Labor-RFA erreicht werden kann. Dafür sind die analytischen Grenzwerte (Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze) und die Genauigkeit der mobilen RFA-Messungen zu bestimmen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Untersuchung von Bodenproben viele Faktoren einen Einfluss auf das Messergebnis bei der RFA haben (siehe z.B. SCHMIDIGER 2009). Entsprechend wird untersucht, ob und wie sich unterschiedliche Wasser-, Kalk-, Humus- und Eisen-Gehalte einer Probe auf die Wiederfindung der Elemente auswirken.

1 Grundlagen

Vor dem Einsatz der (mobilen) Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sollten die im folgenden erläuterten Grundlagen geklärt sein:

- Welche Elemente sind zu bestimmen (z.B. leichte oder schwere Elemente)
- Einfluss eines Verfahrens auf die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
- Gleichwertigkeit oder Vergleichbarkeit von Verfahren

Um ein Analysenverfahren richtig anwenden und die Ergebnisse interpretieren zu können, müssen das Funktionsprinzip und die dahinter stehenden physikalischen Grundlagen bekannt sein. Für die Auswertung von Ergebnissen macht man sich i.d.R. die Statistik zu Nutzen. Soll mit dem Verfahren z.B. die Einhaltung von Grenzwerten überprüft werden, müssen die Anforderungen, die sich aus den Rechtsgrundlagen ergeben, beachtet werden.

1.1 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

Röntgenstrahlen wurden zuerst von Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 beobachtet und beschrieben. Seither hat sich ein breites Anwendungsgebiet für diese energiereiche Strahlung sowohl im technischen als auch im analytischen Bereich entwickelt.

Die Röntgenstrahlung umfasst einen Wellenlängenbereich von etwa 0,01 nm bis 25 nm, was einem Energiebereich von 50 eV bis 100 keV entspricht. Energie und Wellenlänge sind durch die Planck-Einstein-Beziehung (Formel 1-1) miteinander verknüpft [SCHÄFER 2002].

Formel 1-1 Planck-Einstein-Beziehung

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

- E: Energie [J]
h: Plancksches Wirkungsquantum [$6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s]
ν: Frequenz [s^{-1}]
c: Lichtgeschwindigkeit [$2,99792 \cdot 10^8$ m·s $^{-1}$]
λ: Wellenlänge [nm]

Das Prinzip der (mobilen) RFA beruht auf der Anregung der Atomhülle eines Elements einer Probe zur charakteristischen Eigenstrahlung (Fluoreszenz) durch Röntgenstrahlen.

Nach dem Bohr'schen Atommodell befinden sich die Elektronen eines Atoms (vereinfacht) auf Schalen um den Atomkern, wobei die Anzahl der Elektronen der Ordnungszahl Z des Elements entspricht. Die Schalen stellen Energieniveaus dar, die von innen nach außen energiereicher werden [KALLENBERG 1993].

Wenn nun energiereiche Strahlung wie die Röntgenstrahlung auf Materie trifft, können innere, kernnahe Elektronen energetisch angeregt werden. Ist die anregende Strahlung energiereicher als die Bindungsenergie der Elektronen zum Kern (Ionisierungsenergie der Schale), werden die Elektronen komplett aus dem Atomverbund herausgeschlagen. Es entstehen Leerstellen, die durch Elektronen aus höheren (energiereicheren) Schalen wieder besetzt werden. Die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Schalen wird in Form von Röntgenstrahlung (Photonen) freigesetzt. Entsprechend der Schale, in der die Elektronenlücke erzeugt wurde, wird die freiwerdende Energie als K-, L- oder M-Strahlung bezeichnet. Mit griechischen Indizes wird zwischen verschiedenen Intensitäten unterschieden. Die energiestärkste Linie wird mit α benannt, die nächst schwächere mit β usw. [SCHÄFER 2002].

Da für jedes chemische Element die Konfiguration der Elektronenhüllen charakteristisch ist, ist die abgegebene Röntgenstrahlung elementspezifisch. Dies ist die wesentliche Voraussetzung für eine eindeutige Zuordnung von Röntgenspektrum zu chemischer Zusammensetzung. „Nach der von [Henry] Moseley aufgestellten Beziehung [Formel 1-2], die von ihm selbst im Jahre 1913 für alle Elemente experimentell verifiziert wurde (Moseley-Gerade), hängt die Wellenlänge λ der emittierten K_{α} -Strahlung mit der Ordnungszahl Z des chemischen Elements folgendermaßen zusammen“ (HAHN-WEINHEIMER ET. AL. 1995, S. 8):

Formel 1-2 Moseleysches Gesetz

$$\frac{1}{\lambda} = \text{const.} \cdot (Z - \sigma^*)^2$$

- λ : Wellenlänge [nm]
- Z : Ordnungszahl
- σ^* : Abschirmkonstante

Zur Identifizierung eines Elements werden i.d.R. mindestens zwei zusammengehörende Linien herangezogen. Wird z.B. die K_{α} -Linie eines Elements entdeckt, so muss auch dessen K_{β} -Linie im richtigen Intensitätsverhältnis anwesend sein. Kann diese nicht gefunden werden, ist die K_{α} -Linie anzuzweifeln. Stimmt das Intensitätsverhältnis nicht, kann eine Linienüberlagerung oder ein Effekt wie Absorption oder Verstärkung der Grund sein [MPG 2002].

Beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf Materie kommt es neben dem photoelektrischen Effekt, bei dem die charakteristische Strahlung entsteht, zu weiteren Absorptionseffekten der Röntgenstrahlung. Man spricht vom Auger-Prozess, wenn die beim Elektronenübergang freiwerdende Energie nicht emittiert, sondern auf ein anderes Elektron einer äußeren Schale übertragen wird. Dadurch wird wiederum dieses Elektron angeregt und die charakteristische Strahlung ist für die Messung verloren. Der Auger-Effekt steht damit in Konkurrenz zur Fluoreszenzemission. Zur Beurteilung, wie „gut“ sich ein Element anregen lässt, wurde der Begriff der Fluoreszenzausbeute eingeführt. Darunter versteht man „das Verhältnis der Anzahl der emittierten Fluoreszenzstrahlenquanten zur Anzahl der in derselben Zeit

erzeugten Leerstellen“ (HAHN-WEINHEIMER ET. AL. 1995, S. 7f). Für leichte Elemente beträgt die Fluoreszenzausbeute lediglich 2 % bis 4 %, für schwere Elemente dagegen 70 % bis 90 %. Deshalb sind mit der RFA die leichten Elemente viel schwieriger zu bestimmen als die schwereren Elemente [PROHL 2012].

Des Weiteren kommt es zu einer Streuung im Probenmaterial. Man unterscheidet kohärente (elastische) Streuung an freien Elektronen (Rayleigh-Streuung), bei der keine Energie- oder Wellenlängenverschiebung auftritt und inkohärente (inelastische) Streuung an lose gebundenen Elektronen (Compton-Streuung), wodurch die Energie des beteiligten Photons vermindert wird [HAHN-WEINHEIMER ET. AL. 1995].

Die Software in Röntgenfluoreszenz(RF)-Spektrometern kann heutzutage die Absorptionseffekte teilweise mathematisch korrigieren (vgl. Kapitel 2.6.2).

1.2 STATISTIK

Die analytischen Ergebnisse eines Messverfahrens müssen anhand einer Validierung auf „Gebrauchstauglichkeit“ hin geprüft werden. Ohne quantitative Angabe zur Qualität des Messergebnisses ist keine Beurteilung der Zuverlässigkeit möglich. Zudem kann für eine bestimmte Fragestellung nur dann ein geeignetes Verfahren ausgewählt werden, wenn alle Unsicherheiten bekannt sind. Die wichtigsten Bestandteile einer Validierung werden nachfolgend behandelt.

Zunächst soll die Berechnung wichtiger, immer wieder auftretender Größen klar definiert werden gemäß DIN 53804-1 (2002) „Statistische Auswertungen“:

arithmetischer Mittelwert \bar{x}	Summe der Einzelwerte x_i der Stichprobe geteilt durch ihre Anzahl n	$\bar{x} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) =$ $= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
Varianz s^2	Summe der Quadrate der Abweichung der Einzelwerte x_i vom arithmetischen Mittelwert \bar{x} geteilt durch die Zahl der Freiheitsgrade $f = n - 1$	$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$
Standardabweichung s	positive Wurzel aus der Varianz; Maß für die Streuung der Einzelwerte x_i um um den Mittelwert \bar{x}	$s = \sqrt{s^2}$

1.2.1 AUSREISSER

In einer Messreihe können Einzelwerte auftreten, die deutlich von den anderen Werten im Kollektiv abweichen. In diesem Fall ist zunächst zu prüfen, ob sich Gründe für die Abweichung finden lassen wie z.B. Schreibfehler, Rechenfehler, unbegründete Verfahrensänderungen etc. Entsprechende Fehler sind wenn möglich zu korrigieren oder aus der Auswertung herauszunehmen. Ist kein plausibler Grund für die Abweichung erkennbar, wird ein Ausreißertest mit dem verdächtigen Wert durchgeführt.

Erfasst der Test eine nicht-zufällige Abweichung des Wertes, wird dieser als Ausreißer (outlier) bezeichnet und nicht in die weitere Auswertung einbezogen. Es ist bei dem Test zu vermerken, wie (Methode) und welche Werte als Ausreißer identifiziert und eliminiert wurden [KROMIDAS, KLINKNER 2011].

DIN 53804-1 (2002) empfiehlt für Stichprobenumfänge ≤ 29 den Ausreißertest nach Dixon. Es wird geprüft, ob der größte bzw. kleinste Einzelwert als Ausreißer anzusehen ist. Dazu werden die Werte der Stichprobe aufsteigend sortiert und ein Prüfwert in Abhängigkeit von n berechnet (siehe Tabelle 1-1). Übersteigt der Prüfwert den Tabellenwert für das gewünschte Signifikanzniveau, liegt ein Ausreißer vor. Das Signifikanzniveau (level of significance) gibt die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit einer Aussage wieder (α ist die Irrtumswahrscheinlichkeit).

Tabelle 1-1 Tabellenwerte und Formeln zur Berechnung der Prüfwerte für den Ausreißertest nach Dixon, aus DIN 53804-1 (2002)

Stichprobenumfang n	Tabellenwerte für Signifikanzniveau		Prüfwerte für Ausreißer	
	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$	nach unten	nach oben
3	0,941	0,988		
4	0,765	0,889	$\frac{x_{(2)} - x_{(1)}}{x_{(n)} - x_{(1)}}$	$\frac{x_{(n)} - x_{(n-1)}}{x_{(n)} - x_{(1)}}$
5	0,642	0,780		
6	0,560	0,698		
7	0,507	0,637		
8	0,554	0,683	$\frac{x_{(2)} - x_{(1)}}{x_{(n-1)} - x_{(1)}}$	$\frac{x_{(n)} - x_{(n-1)}}{x_{(n)} - x_{(2)}}$
9	0,512	0,635		
10	0,477	0,597		
11	0,576	0,679	$\frac{x_{(3)} - x_{(1)}}{x_{(n-1)} - x_{(1)}}$	$\frac{x_{(n)} - x_{(n-2)}}{x_{(n)} - x_{(2)}}$
12	0,546	0,642		
13	0,521	0,615		
14	0,546	0,641		
15	0,525	0,616		
16	0,507	0,595		
17	0,490	0,577		
18	0,475	0,561		
19	0,462	0,547		
20	0,450	0,535		
21	0,440	0,524	$\frac{x_{(3)} - x_{(1)}}{x_{(n-2)} - x_{(1)}}$	$\frac{x_{(n)} - x_{(n-2)}}{x_{(n)} - x_{(3)}}$
22	0,430	0,514		
23	0,421	0,505		
24	0,413	0,497		
25	0,406	0,489		
26	0,399	0,482		
27	0,393	0,475		
28	0,387	0,469		
29	0,381	0,463		

Da im Rahmen dieser Arbeit ein Probenumfang von 29 nicht überschritten wird, kommt dieser Test im Verlauf der Auswertung zum Einsatz. Bei der Untersuchung von Wertepaaren auf Ausreißer werden deren Quotienten auf verdächtige Abweichungen hin getestet.

Die wiederholte Anwendung eines Ausreißertests wie dem Test nach Dixon auf die verbleibenden Einzelwerte ist laut DIN 53804-1 (2002) nicht zugelassen.

1.2.2 NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE

Für jedes Analysenverfahren und jeden Parameter muss bestimmt werden, bis zu welchem Stoffgehalt ein Nachweis mit vorgegebener Sicherheit möglich ist. Dies ist besonders wichtig, wenn die Einhaltung von Grenzwerten überprüft wird. Können Werte im Grenzwertbereich von einem Analysenverfahren nicht mehr sicher erfasst werden, ist das Verfahren nicht geeignet.

Man unterscheidet zwischen Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze (zusammengefasst als „analytische Grenzwerte“). Es sei darauf hingewiesen, dass die Bezeichnungen nicht endgültig standardisiert sind und in verschiedenen Fachkreisen unterschiedlich gehandhabt werden. Für diese Arbeit gilt gemäß der Wasser- und Bodenanalytik:

Die Nachweisgrenze (NG, limit of detection) stellt den kleinsten Messwert dar, der mit vorgegebener statistischer Sicherheit vom Blindwert unterschieden werden kann. Hier liegt die Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Analyten. Bei Verhältnissen an der Nachweisgrenze wird angenommen, dass in 50 % der Untersuchungen ein Nachweis gelingt. Bei der anderen Hälfte der Untersuchungen wird kein Analyt nachgewiesen, obwohl er vorhanden ist. Man spricht bei solch einer falsch negativen Entscheidung von einem Fehler 2. Art oder vom β -Fehler. Das Risiko einer falsch positiven Entscheidung (Fehler 1. Art bzw. α -Fehler) liegt für eine gewählte Sicherheit (Signifikanz) von z.B. 95 % bei 5 %.

Um den β -Fehler zu verringern, wurde die Erfassungsgrenze (EG) eingeführt. Sie ist definiert als kleinste Konzentration, die mit hoher Wahrscheinlichkeit (z.B. 95 %) nachgewiesen wird und stellt damit die untere Grenze für die Quantifizierung eines Analyten dar.

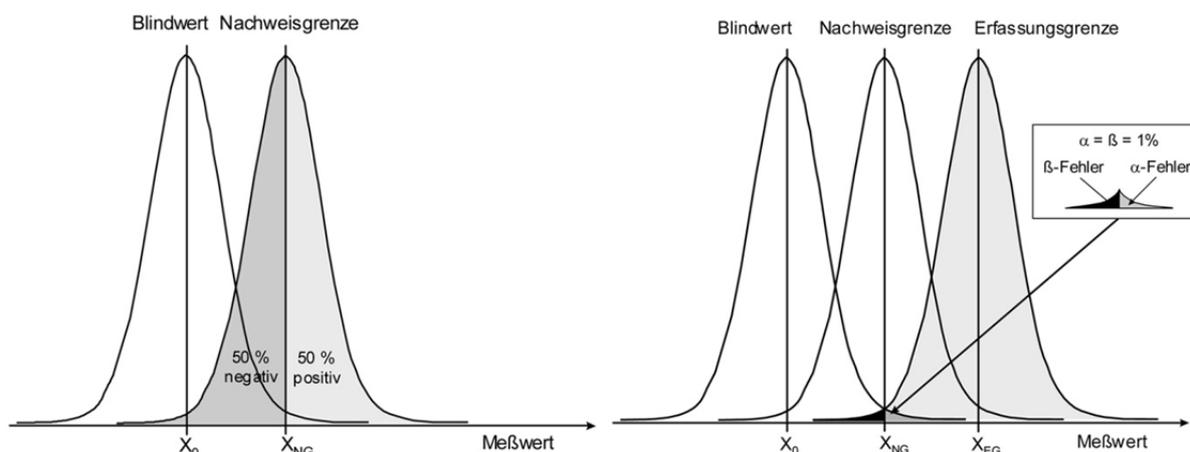


Abbildung 1-1 Graphische Darstellung von Nachweis- und Erfassungsgrenze [BOKU 2007]

In Abbildung 1-1 sind die Verhältnisse bei der NG und EG dargestellt. In der Graphik wurde eine Signifikanz von 99 % vorgegeben, entsprechend betragen der α - und β -Fehler 1 %.

Die Bestimmungsgrenze (BG, limit of determination) ist die kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ mit einem vorgegebenen relativen Fehler (z.B. 50 %) bestimmt werden kann [BOKU 2007 & UBA 2003A].

Zur Schätzung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind keine international verbindlichen Standards oder Richtlinien vorhanden. In Deutschland wird oft die DIN 32645 (2008) „Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen“ herangezogen [UBA 2003A].

Gemäß DIN 32645 (2008) können NG, EG und BG entweder mit der Leerwert- oder der Kalibriergeradenmethode berechnet werden. Die Anwendung von Leerproben ist bei der Messung mit RFA kaum möglich, selbst wenn – wie in der Praxis üblich – als Leerprobe eine Probe mit sehr geringem Gehalt eingesetzt wird. Ab einem bestimmten Gehalt wird vom Gerät nur noch der Hinweis „< LOD“ (limit of detection) ausgegeben, wenn vom Detektor kein Nachweis mehr erbracht werden kann. Laut telefonischer Auskunft der analyticon instruments gmbh ist „limit of detection“ von vielen Faktoren, wie Messzeit, Matrix und dem Element selbst, abhängig. So ist die notwendige Berechnung der Standardabweichung einer Leerprobe nicht möglich.

Es wird deshalb die Kalibriergeradenmethode angewendet, auch wenn die „normalen“ Proben nicht mit aufgestockten Kalibrierproben verwechselt werden dürfen. „Bei der Kalibriergeradenmethode wird die Unsicherheit des Leerwertes nur indirekt über eine Extrapolation von Regressionsdaten einer Kalibrierung (Ordinatenabschnitt) erhalten“ (DIN 32645 2008, S. 10). In der DIN 51418-2 (1996) wird speziell für die RFA eine fast identische Formel zur Berechnung der NG angegeben. Allerdings müsste für deren Anwendung die vom Detektor erfasste Intensität der Röntgenfluoreszenz zugänglich sein.

Aufgrund des Umfangs der Berechnungen der analytischen Grenzwerte wird „DINTEST ©“, eine über das Internet vom Institut für Rechtsmedizin und Verkehrsmedizin am Universitätsklinikum Heidelberg (© 1998 – 2004 Georg Schmitt/ Michael Herbold) bereitgestellte Excel-Datei, herangezogen (Abbildung Anhang unter Nr. 1)). Es liegt die Version 2004 DE (letzte Änderung 19. April 2004) vor. Die Vorgaben der DIN 32645 zur Auswertung von Kalibriergeraden wurden leicht überschaubar und bedienbar in Excel-Blätter übertragen. Die Ergebnisunsicherheit und Irrtumswahrscheinlichkeit der Messwerte kann frei gewählt werden. Zudem kann auf Normalverteilung (R/s-Test), Ausreißer (F-Test), Trend (Neumann-Test) und Linearität (nach Mandel, F-Test) getestet werden. Es müssen lediglich die Messwerte eingetragen werden. Allerdings ist die Auswertung auf 16 Wertepaare begrenzt.

Die im Programm hinterlegten Formeln finden sich im Anhang unter Nr. 2).

Zur Schnellabschätzung kann angenommen werden, dass die EG der doppelten NG entspricht und die BG grob genähert das Dreifache der NG beträgt.

Wichtig ist, dass für jede Probenmatrix separat NG, EG und BG ermittelt werden.

Die Angabe von Analyseergebnissen erfolgt gemäß DIN 32645 (2008) für einen Messwert x wie folgt:

- $x < NG$: „nicht nachgewiesen“ (n.n.) mit Angabe der NG
- $NG \leq x < BG$: nachgewiesen, aber nicht bestimmbar (mit Angabe der BG)
- $x \geq BG$: Gehalt mit Konfidenzintervall bzw. Messunsicherheit (siehe Kapitel 1.2.4)

Für „worst-case“-Betrachtungen kann bei Werten unter der NG die EG als möglicher Höchstgehalt angegeben werden [UBA 2003A].

1.2.3 RICHTIGKEIT UND PRÄZISION

Die Richtigkeit (oder Wiederfindung; trueness, accuracy) gibt die Güte der Übereinstimmung eines Messwerts mit einem Referenzwert an. Je näher der Quotient aus Messwert und Referenzwert an 1 liegt, desto kleiner ist die Abweichung des angewendeten Verfahrens.

Präzision ist ein Maß für die Wiederholbarkeit einer Messung. Häufig wird sie als Standardabweichung von n unabhängigen Wiederholmessungen unter Wiederholbedingungen bestimmt und wird korrekterweise als Wiederholpräzision bezeichnet [BOKU 2007].

In Abbildung 1-2 werden Richtigkeit und Präzision graphisch verdeutlicht.

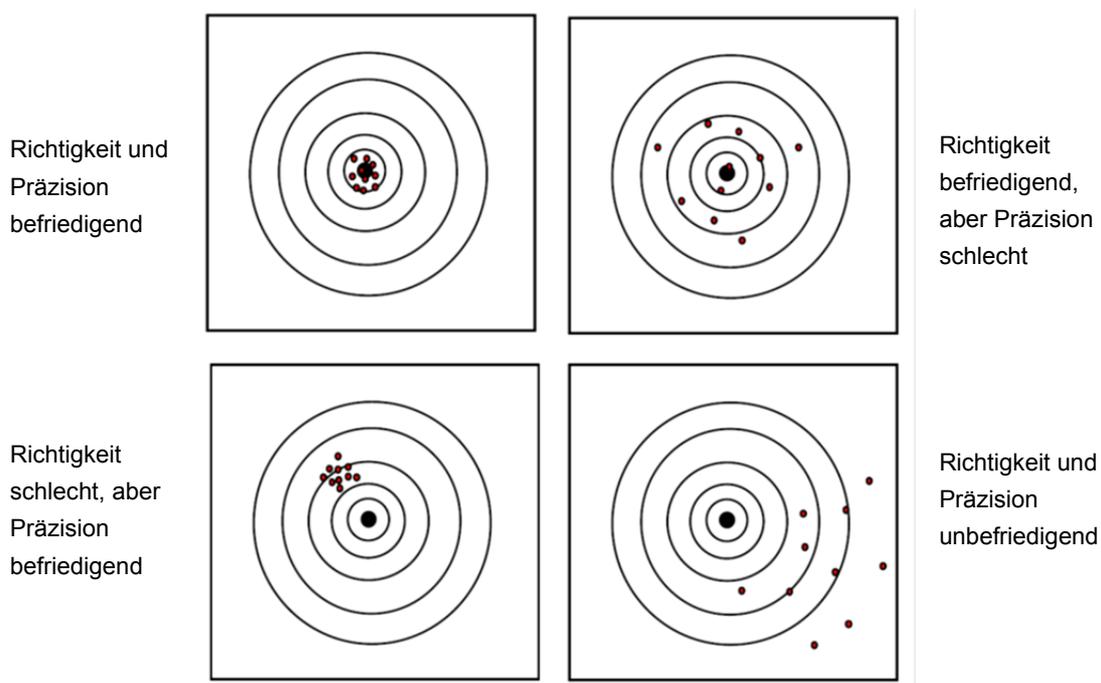


Abbildung 1-2 Schaubild zur Verdeutlichung von Richtigkeit und Präzision [UBA 2003A]

Richtigkeit und Präzision bestimmen zusammen die Genauigkeit eines Messergebnisses.

1.2.4 MESSUNSICHERHEIT

Eine international einheitliche Vorgehensweise beim Ermitteln und Angeben von Messunsicherheiten liefert der „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM). Eine deutsche Fassung ist als Vornorm im Juni 1999 erschienen: DIN 13005 „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“.

Messunsicherheit bedeutet im weitesten Sinne „Zweifel an der Gültigkeit des Ergebnisses einer Messung“ (DIN 13005 1999, S. 8). Ohne eine quantitative Angabe zur Qualität eines Ergebnisses kann ein Benutzer dessen Zuverlässigkeit nicht beurteilen.

Wird die Unsicherheit eines Ergebnisses als Standardabweichung ausgedrückt, spricht man von der Standardunsicherheit $u(x_i)$. Multipliziert man die Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k , erhält man die erweiterte Messunsicherheit $U = k \cdot u(x_i)$. Typischerweise wird k zwischen 2 und 3 gewählt. Die erweiterte Messunsicherheit deckt einen Bereich um das Messergebnis ab, „von dem erwartet werden kann, daß er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfaßt, die der Meßgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnten“ (DIN 13005 1999, S. 9). Es kann angenommen werden, „daß $k = 2$ einen Bereich ergibt, dessen Grad des Vertrauens bei annähernd 95 Prozent liegt, und daß $k = 3$ einen Bereich ergibt, dessen Grad des Vertrauens bei annähernd 99 Prozent liegt“ (DIN 13005 1999, S. 30).

Abbildung 1-3 macht deutlich, wie wichtig das Wissen um die Messunsicherheit gerade bei Grenzwertbetrachtungen bei rechtsverbindlichen Analysen ist.

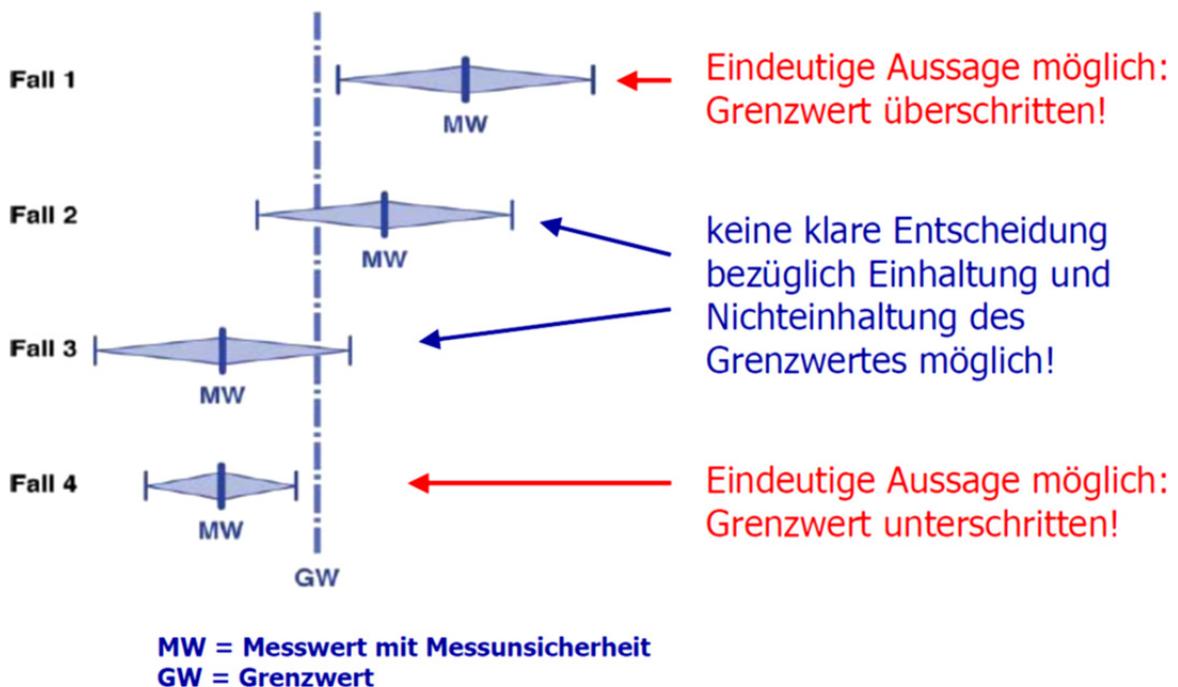


Abbildung 1-3 Grenzwertbetrachtung von Messwerten mit Messunsicherheit [UBA 2003A]

Liegt der Messwert mitsamt Unsicherheit klar über oder unter dem Grenzwert wie in Fall 1 und 4 ist eine eindeutige Aussage möglich. Umfasst die Messunsicherheit allerdings einen Bereich unterhalb sowie oberhalb des Grenzwertes, ist keine klare Entscheidung möglich. In den Fällen 2 und 3 muss entweder eine sofortige Nachuntersuchung erfolgen, oder es müssen bisherige Daten zur Identifizierung eines Trends herangezogen werden.

1.2.5 GLEICHWERTIGKEIT UND VERGLEICHBARKEIT

Gleichwertigkeit ist gemäß DIN 38402-71 2002 (S. 4) „die Eigenschaft zweier Analysenverfahren, Ergebnisse zu liefern, die sich im Rahmen der gewählten statistischen Unsicherheit nicht unterscheiden“. D.h. die Messergebnisse zweier Verfahren müssen absolut übereinstimmen.

Für zwei vergleichbare Methoden wird von einer statistisch hochsignifikanten Korrelation ausgegangen. Folglich kann die Vergleichbarkeit der Analysenwerte durch Umrechnung der Messergebnisse in Ergebnisse des Referenzverfahrens aufgrund statistisch nachgewiesener Zusammenhänge hergestellt werden [BRADLER ET. AL. 2003].

Für die Bodenanalytik existieren keine gültigen Normen oder Richtlinien zur Überprüfung der Gleichwertigkeit. Für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen kann hierfür die DIN 38402-71 (2002) herangezogen werden. Boden ist allerdings ein weitaus komplexeres Medium als Wasser.

Bei der Untersuchung von Abfällen gemäß der „Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – DepV)“ vom 27. April 2009 müssen – wie in der BBodSchV (siehe Kapitel 1.3) – vorgeschriebene Verfahren oder nachweislich gleichwertige Verfahren angewendet werden. Ganz aktuell wurde vom Regierungspräsidium Tübingen ein Merkblatt veröffentlicht, in welchem zur Gleichwertigkeitsüberprüfung gemäß DepV u.a. die DIN 38402-71 (2002) festgelegt ist [RPT 2012]. Abfälle sind, was die Matrix angeht, von ähnlicher Natur wie Böden. Es wird entsprechend davon ausgegangen, dass die DIN 38402-71 (2002) auch auf Verfahren zur Bodenanalyse angewendet werden kann.

So wurde auch von BRADLER ET. AL. 2003 die damals noch gültige Vorgängerversion der DIN 38402-71 von 1987 zum Nachweis der Gleichwertigkeit zweier Verfahren zur Korngrößenbestimmung von Bodenproben eingesetzt.

Allerdings verlangt die Norm einen Probenumfang von ≥ 30 .

Zur Ermittlung einer Vergleichbarkeit kann die Regressionsanalyse herangezogen werden. Dieses Verfahren wird vielfach angewendet, um Zusammenhänge zwischen zwei Größen aufzuzeigen. In einem ersten Schritt, der Korrelationsanalyse, werden Stärke und Richtung der Abhängigkeit erfasst. Art (z.B. linear oder quadratisch) und Schärfe der Zusammenhänge liefert die eigentliche Regressionsberechnung. Für einen ausreichenden Zusammenhang für die Vergleichbarkeit muss u.a. das Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,8$ sein [BRADLER ET. AL. 2003].

1.3 RECHTLICHE GRUNDLAGEN

Die rechtlichen Grundlagen sind – wenn nicht anders gekennzeichnet – direkt aus der entsprechenden Vorschrift entnommen.

Wer mit einem Röntgenstrahler wie der mobilen RFA umgeht, hat sich an die Vorgaben der „Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Röntgenstrahlen (Röntgenverordnung – RöV)“ vom 30. April 2003 zu halten und bedarf einer Genehmigung. Für bauartzugelassene Röntgenstrahler genügt eine Anzeige bei der zuständigen Behörde zwei Wochen vor

Inbetriebnahme (§ 4). Der zuständigen Behörde muss eine verantwortliche Person benannt werden, die die erforderliche Fachkunde im Strahlenschutz besitzt (§ 13 (3)). Die Fachkunde kann durch eine geeignete Ausbildung, praktische Erfahrung und erfolgreiche Teilnahme an anerkannten Kursen erlangt werden. Spätestens alle fünf Jahre ist die Fachkunde zu aktualisieren. Der Strahlenschutzverantwortliche hat die Aufgabe, Menschen und Umwelt vor der schädlichen Wirkung der Röntgenstrahlung zu schützen. Dabei gilt es, eine unnötige Strahlenexposition durch geeignete Maßnahmen zu vermeiden und die Strahlendosis so weit wie möglich zu reduzieren.

In der Bundesrepublik Deutschland regelt das „Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz – BBodSchG)“ vom 17. März 1998 die nachhaltige Sicherung oder Wiederherstellung der Funktionen des Bodens. Die Funktionen des Bodens sind gemäß § 2 (2) BBodSchG gegliedert in:

1. Natürliche Funktionen als
 - a) Lebensgrundlage und Lebensraum für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen,
 - b) Bestandteil des Naturhaushalts, insbesondere mit seinen Wasser- und Nährstoffkreisläufen,
 - c) Abbau-, Ausgleichs- und Aufbaumedium für stoffliche Einwirkungen auf Grund der Filter-, Puffer- und Stoffumwandlungseigenschaften, insbesondere auch zum Schutz des Grundwassers,
2. Funktionen als Archiv der Natur- und Kulturgeschichte sowie
3. Nutzungsfunktionen als
 - a) Rohstofflagerstätte,
 - b) Fläche für Siedlung und Erholung,
 - c) Standort für die land- und forstwirtschaftliche Nutzung,
 - d) Standort für sonstige wirtschaftliche und öffentliche Nutzungen, Verkehr, Ver- und Entsorgung.

§ 1 RöV

Anwendungsbereich

Diese Verordnung gilt für Röntgeneinrichtungen und Störstrahler, in denen Röntgenstrahlung mit einer Grenzenergie von mindestens fünf Kiloelektronvolt durch beschleunigte Elektronen erzeugt werden kann und bei denen die Beschleunigung der Elektronen auf eine Energie von einem Megaelektronvolt begrenzt ist.

Definition „Boden“ nach § 2 (1) BBodSchG

„Boden [...] ist die oberste Schicht der Erdkruste, soweit sie Träger der [...] Bodenfunktionen ist, einschließlich der flüssigen Bestandteile (Bodenlösung) und der gasförmigen Bestandteile (Bodenluft), ohne Grundwasser und Gewässerbetten.“

Zum Schutz der Bodenfunktionen sind deshalb im Anhang 2 der „Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)“ vom 12. Juli 1999 – entsprechend Wirkungspfad, Nutzung und Bodenart – Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte festgelegt. Definiert sind die Bezeichnungen im BBodSchG unter § 8. Die Vorsorgewerte sollen die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung ausräumen. Werden die Prüfwerte überschritten, ist eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt. Maßnahmenwerte stellen den Punkt dar, ab dem von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen zur Gefahrenbegrenzung erforderlich sind.

Die Untersuchung von Böden erfolgt gemäß Anhang 1 BBodSchV an repräsentativen Proben im Labor. Zur Bestimmung des Gehalts an anorganischen Schadstoffen ist die Königswasserextraktion mit anschließender Analyse (ICP-OES, ICP-MS, Graphitrohr-AAS etc.) festgelegt worden. Mit diesem Verfahren sind die relevanten Parameter Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Blei, Thallium und Zink qualitativ und quantitativ nachweisbar.

Die BBodSchV legt auch großen Wert darauf, dass für die angewendeten Untersuchungsverfahren die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gemäß DIN 32645 angegeben werden, damit eine sichere Beurteilung einer Über- oder Unterschreitung von Grenzwerten möglich ist. Zudem ist eine Messunsicherheit für jedes Analysenergebnis gemäß DIN 1319-3 oder DIN 1319-4 anzugeben (Anhang 1 Nr. 3.1.2 BBodSchV). Leider wird dies in der Praxis häufig versäumt.

Die Aufbereitung von Bodenproben und Analyse im Labor ist sehr zeit- und arbeitsintensiv. In Anhang 2 unter Punkt 3.1.3 räumt die BBodSchV jedoch die Verwendung anderer Verfahren ein unter der Voraussetzung, dass die Gleichwertigkeit oder Vergleichbarkeit mit den in Anhang 1 Tabelle 3 bis 5 genannten Verfahren nachgewiesen und dokumentiert ist. Eine entsprechende Untersuchung zur Eignung der mobilen RFA wird im Rahmen dieser Arbeit unternommen.

Seit längerem steht die Novellierung der BBodSchV im Raum. Neue Parameter sollen im Anhang 2 zur Beurteilung hinzukommen. Die Mantelverordnung „Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen und das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzbaustoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material“ – kurz: Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffe/ Bodenschutz – die aktuell als Entwurf vom 06. Januar 2011 vorliegt, sieht u.a. Prüf- und Vorsorgewerte für Beryllium, Cobalt, Chrom(VI), Molybdän, Antimon, Selen, Thallium, Uran und Vanadium, sowie geänderte Werte für bereits tabellierte Stoffe vor [BMU 2011].

Für Molybdän in Böden ist in der Schweiz schon länger ein Richtwert festgelegt. Zur Beobachtung, Überwachung und Beurteilung von Bodenbelastungen gilt die „Verordnung über Belastungen des Bodens (VBBo)“ vom 01. Juli 1998. Auch hier sind Richt-, Prüf- und

Sanierungswerte für anorganische Schadstoffe im Boden festgelegt. Bei den Prüf- und Sanierungswerten wird – ähnlich wie in der deutschen BBodSchV - nach Nutzungskategorien unterschieden.

1.4 BEDEUTUNG ANORGANISCHER SPURENSTOFFE IM BODEN

Die mineralischen Bestandteile des Bodens stammen überwiegend aus der Verwitterung von festem und lockerem Gestein. Neben den gesteinsbürtigen (lithogenen) Mineralen gehören auch die während der Bodenbildung neu geschaffenen (pedogenen) Minerale zum mineralischen Bodenkörper, wie z.B. die Tonminerale. Pflanzen nehmen gelöste Minerale in Form von Nährelementen auf und bringen sie damit in die Nahrungskette ein. Den verschiedenen Elementen im natürlichen Stoffkreislauf kommen unterschiedliche Bedeutungen zu.

Bei den Pflanzennährstoffen unterscheidet man Makro- oder Hauptnährelemente, die in größeren Mengen für das Pflanzenwachstum unentbehrlich (essenziell) sind und Mikro- oder Spurennährelemente, von denen geringere Mengen ausreichen. Daneben gibt es nützliche Elemente, die das Wachstum und die Resistenz fördern, jedoch nicht essenziell benötigt werden. Schadstoffe haben schon in geringen Konzentrationen schädliche Auswirkungen.

Makronährelemente	N, K, Ca, Mg, P, S
Mikronährelemente	Cl, Fe, Mn, Zn, B, Cu, Mo, Ni
nützliche Elemente	Si, Na, Al, Co und weitere
Schadstoffe	F, Cd, Pb, Hg, Ni, Cr(VI), SO ₂ & NO _x (als Säuren)

Die Spurennährelemente sind zwar wie die Hauptnährelemente essenziell für Pflanzen und meist auch den Menschen und Tiere, können sich aber bei Überschuss schnell nachteilig auswirken. So treten bei hohen Kupfer- und Zink-Gehalten im Boden toxische Wirkungen bei Pflanzen und einigen Tierarten auf. Chlor beeinflusst als Chlorid maßgeblich den Wasserhaushalt und das Kationen-Anionen-Gleichgewicht der Pflanzen. In höheren Konzentrationen wirkt es jedoch toxisch.

Stickstoff und Schwefel zählen zu den Hauptnährelementen, hohe Gehalte ihrer Oxide (Schwefeldioxid SO₂ und Stickoxide NO_x) und ihrer Säuren (Schwefelsäure H₂SO₄ und Salpetersäure HNO₃) sind jedoch schädlich für Pflanzen und fördern zudem die Versauerung der Böden.

Bereits in geringen Dosen wirken Cadmium und Quecksilber stark toxisch auf Menschen und Tiere. Cadmium reichert sich in den inneren Organen an und wirkt bei langfristiger inhalativer Exposition kanzerogen. Für Pflanzen ist Cadmium in Bodenlösung toxisch.

Eine deutlich geringere Toxizität weist Blei auf. Es kann trotzdem noch Wachstumsschäden an Wurzeln und oberirdischen Pflanzenteilen verursachen. Bei Menschen und Tieren wird

Blei in Leber, Nieren, Knochen und Zähnen angereichert und beeinträchtigt das Nervensystem.

Bei Chrom(III) und metallischen Chromverbindungen sind schädliche Wirkungen nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Chrom(VI)-Verbindungen sind dagegen sehr toxisch und können akute und chronische Vergiftungen beim Menschen auslösen.

Elemente mit radioaktiven Nukliden wie Uran und Strontium (^{90}Sr) können in gleicher Weise wie die Nähr- und Schadstoffe über die Blätter oder Wurzeln der Pflanzen aufgenommen werden. Die beim radioaktiven Zerfall emittierte Strahlung kann zu einer Schädigung von Pflanzen, Menschen und Tieren führen [SCHEFFER ET. AL. 2010].

2 Material und Methoden

2.1 BODENPROBENMATERIAL

Um verschiedene Fragestellungen bearbeiten zu können, wurden unterschiedliche Bodenproben für die Analyse ausgewählt. Um die Genauigkeit der mit der mobilen RFA erhobenen Daten nachweisen zu können, mussten für die verwendeten Bodenproben Ergebnisse von anerkannten Verfahren vorliegen bzw. eingeholt werden. Dabei handelt es sich entweder um nasschemische Verfahren oder Totalgehalt-Analysen. Im Anhang findet sich eine Übersichtstabelle (Tabelle Anhang unter Nr. 3)) mit allen verwendeten Proben mit Kurzbezeichnung, der LUBW Kennnummer, Angabe zur Aufbereitungsstufe und Hinweis zu Vergleichswerten.

2.1.1 KONTROLLPROBE

Dem mobilen RF-Spektrometer liegt eine Kontrollprobe des Herstellers bei, mit der die Stabilität der Messungen kontrolliert werden kann. Dabei handelt es sich um eine körnig aufgemahlene, künstlich hergestellte Bodenprobe auf der Basis von Quarz. Unterschiedliche Elementgehalte wurden scheinbar zudosiert. Der Hersteller gibt für 25 Elemente einen Gehaltswert mit Toleranz (\pm) an. Laut Hersteller funktioniert der Detektor einwandfrei, solange das Ergebnis der Kontrolluntersuchung dem vorgegebenen Gehalt \pm der Toleranz des Kontrollwertes und des Detektors entspricht. D.h. aus der vorgegebenen Toleranz des Kontrollwertes und der Toleranz des Detektors („Error“) werden eine untere und eine obere Grenze berechnet, zwischen denen sich das Ergebnis der Kontrolluntersuchung befinden soll.

2.1.2 PRESSLINGE VOM LGRB FREIBURG

Eine kleine Auswahl an Proben die der LUBW vorlagen wurde an das Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) beim Regierungspräsidium Freiburg weitergegeben. Dort wurden die Proben zu Presstabletten (sog. Presslingen) weiterverarbeitet und an einem stationären Labor-RF-Spektrometer (wellenlängendispersiv) analysiert. Anschließend gingen die Presslinge mitsamt Analysenergebnissen zurück an die LUBW. Die ausgewählten Proben stammen aus drei unterschiedlichen Kontexten. Es handelt sich um Gartenproben vom Tag des Bodens (Biberach), Proben vom Untersuchungsprogramm historischer Bergbau (Landkreis Emmendingen) und Proben der Bodendauerbeobachtung (Calw).

PROBEN VOM TAG DES BODENS

Im Jahr 2009 fand am Internationalen Tag des Bodens (05. Dezember) ein entsprechender Aktionstag in Biberach a. d. Riß statt. Neben Präsentationen und einer Ausstellung gab es für interessierte Teilnehmer die Möglichkeit, selbst mitgebrachtes Bodenmaterial mit der mobilen RFA auf Spurenelemente analysieren zu lassen.

PROBEN VOM UNTERSUCHUNGSPROGRAMM HISTORISCHER BERGBAU

„Der historische Bergbau [Abbildung 2-1] hat im Schwarzwald und in angrenzenden Regionen des Oberrheingrabens zu teilweise großflächigen Bodenbelastungen mit Schwermetallen und Arsen geführt. Durch verschiedene Verlagerungsprozesse [...] wurden die Schadstoffe aus den unmittelbaren Bergbaugebieten ausgetragen und weiter verbreitet, so dass sie sich heute in den Auenbereichen vieler schwarzwaldbürtiger Flusssysteme finden.“ (SOLUM 2012A, S. 9) Dies gilt auch für den Landkreis Emmendingen mit den Flussgebieten von Elz und Glotter. Zur flächenhaften Abgrenzung von Belastungsgebieten wurden ein Untersuchungsprogramm (orientierende Untersuchung, § 2 Ziff. 3 BBodSchV) gestartet und darauf aufbauend eine Detailuntersuchung mit einer abschließenden Gefährdungsabschätzung (§ 2 Ziff. 4 BBodSchV) durchgeführt [SOLUM 2012A].

(Ein Teil dieser Proben wird auch in gemörsertem Zustand analysiert. Als Referenzwert sind Ergebnisse von Königswasserextraktionen aus Referat 61 – Labor für Wasser und Boden vorhanden)

PROBEN DER BODENDAUERBEOBACHTUNG

Erst Anfang der 1980er Jahre rückte der Boden in das Bewusstsein der Öffentlichkeit. Nachdem die zunehmende Versauerung und Kontaminierung von u. a. Waldböden bekannt wurde, erfolgte bundesweit der Einstieg ins Bodenmonitoring. Schon 1985 wurde von der 24. Umweltministerkonferenz die Empfehlung an die Länder ausgesprochen, Bodendauerbeobachtungsflächen einzurichten. Bis 1987 konnten in Baden-Württemberg 154 Standorte zu einem Bodenmessnetz zusammengefügt werden. Heute ist die LUBW durch § 10 des Landesbodenschutz- und Altlastengesetz Baden-Württembergs (LBODSCHAG 2004) mit der Einrichtung und dem Betrieb von Bodendauerbeobachtungsflächen beauftragt. Einer der Standorte befindet sich bei Calw im Nordschwarzwald (Abbildung 2-2). Der

§ 7 LBodSchAG

(1) Die Bodenschutz- und Altlastenbehörde kann zum Schutz oder zur Sanierung des Bodens [...] durch Rechtsverordnung Bodenschutzflächen festlegen für Gebiete, in denen

1. flächenhaft schädliche Bodenveränderungen bestehen [...].



Abbildung 2-1 Erzabbau an der ehemaligen Fördergrube „Teufelsgrund“ (Schwarzwald) [LRA Breisgau-Hochschwarzwald]

§ 10 LBodSchAG

(1) Die Landesanstalt für Umweltschutz richtet Dauerbeobachtungsflächen ein und betreibt sie, um den Zustand und die Veränderung der Beschaffenheit von Böden zu erkennen und zu überwachen.



Abbildung 2-2 Bodendauerbeobachtung Baden-Württemberg, Standort Calw (Nordschwarzwald) [LUBW]

vorherrschende Braunerde-Pseudogley aus Buntsandstein ist mit Nadelwald bewachsen [LUBW 2008]. Von hier standen sechsmal zwei Profile (Calw1 und Calw2) mit einer Tiefe von 18 cm zur Verfügung. Die Tiefenstufen 0 cm bis 6 cm, 6 cm bis 12 cm und 12 cm bis 18 cm wurden je Profil zu einer Mischprobe vereinigt und in lufttrockenem, unaufbereitetem Zustand dem LGRB übergeben.

2.1.3 ISE-RINGVERSUCHSPROBEN VON WEPAL

Das Referat 61 – Labor für Wasser und Boden an der LUBW nimmt regelmäßig am Ringversuch „International Soil-analytical Exchange“ (ISE) der Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories (WEPAL) teil. WEPAL verschickt jedes Quartal vier Bodenproben an teilnehmende Labore weltweit. Die Proben sind luftgetrocknet und sehr fein aufbereitet. Jedes Labor untersucht die Bodenproben mit den ihm zur Verfügung stehenden und im Laboralltag eingesetzten Analysengeräten. Die Teilnahme ist freiwillig und muss auch nicht in jedem Quartal erfolgen. Die Ergebnisse für Parameter wie Spurenelementgehalt, pH-Wert, Korngrößenverteilung und Kohlenstoffgehalt werden an WEPAL zurückgeschickt. Dort werden die Daten gesammelt und ausgewertet. So erhält jedes teilnehmende Labor viermal jährlich einen Bericht mit den statistisch ausgewerteten Daten und kann die eigene Analysengenauigkeit überprüfen. Die Ergebnisse sind dabei in Gruppen entsprechend Analysemethoden gegliedert: Die größten Gruppen bilden „Real totals“, „Acid extractable (so-called totals)“ und „Aqua Regia“. „Real totals“ umfasst u.a. die RFA oder Neutronenaktivierungsanalyse. Zu „Acid extractable“ und „Aqua Regia“ gehören z.B. die Königswasserextraktion und andere Aufschlüsse mit Säuren. Da zahlreiche Labore an ISE teilnehmen und eine statistische Auswertung nur vorgenommen wird, wenn mindestens acht Ergebnisse (ohne Werte kleiner der Nachweisgrenze bzw. ohne Werte gleich Null) für einen Parameter vorliegen, können die berechneten Mittelwerte als gesicherte Werte für eine Probe angenommen werden.

Aus dem großen Kollektiv an Bodenproben wurden für die Messung mit der mobilen RFA Proben ausgewählt, die einen möglichst breiten Wertebereich abdecken (Tabelle Anhang unter Nr. 4)). Ein besonderes Augenmerk wurde auf den Elementgehalt gelegt, sowie darauf, eine möglichst breite Spanne der organischen (total organic carbon, TOC) und anorganischen Kohlenstoffgehalte (total inorganic carbon, TIC) abzudecken.

2.1.4 PROBEN DER VERSUCHSSTRECKE ZUR VERWERTUNG VON ELEKTROOFENSCHLACKEN

Bei Oberkirch im Ortenaukreis wird seit einigen Jahren eine Versuchsstrecke zum Nachweis der schadfreien Verwertbarkeit von Elektroofenschlacken (EOS) im Feldwegbau betrieben. Die Badische Stahlwerke (BSW) Stahl-Nebenprodukte GmbH und die Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V. (FEhS) wollen hier gemeinsam untersuchen, ob eine Auswaschungsgefährdung von Schadstoffen aus dem Schlackenmaterial in andere Bodenschichten und das Grundwasser besteht. Zur Bewertung wurden Bodenprofile angelegt und Feststoffproben entnommen [SOLUM 2012B]. Zwei Profile mit jeweils sechs Tiefenstufen stehen der LUBW zur Verfügung und wurden bereits in Referat 61 – Labor für Wasser und Boden mittels Königswasserextraktion analysiert.

2.1.5 EICHPROBEN FÜR BODENARTENBESTIMMUNG NACH VWV BODENPROBEN (1993)

Vom Regierungspräsidium Tübingen stehen Eichproben zur Verfügung, mit denen zu Übungszwecken die „Fingerprobe“ zur Bodenartenbestimmung nach VwV Bodenproben (gültig bis 1998)² durchgeführt werden kann. Hergestellt wurden die Bodenproben von solum, büro für boden + geologie. Die 15 verschiedenen Bodenarten sind durch ihren abgestuften Tongehalt charakterisiert. Für die mobile RFA werden drei Proben mit verschiedenen Tongehalten ausgesucht:

- Feinsand mit Tongehalt < 1 % (Tongehaltsgruppe T1), Bez. E3
- Boden mit ca. 22 % Tongehalt (Tongehaltsgruppe T3), Bez. E9
- Boden mit ca. 64 % Tongehalt (Tongehaltsgruppe T5/T6), Bez. E14

Die Böden E9 und E14 mussten mit der Kugelmühle fein gemahlen werden, da die Proben aufgrund der Korngröße ansonsten zu inhomogen gewesen wären.

Vergleichswerte werden vom Referat 61 – Labor für Wasser und Boden der LUBW durch Königswasseraufschluss und Analyse am ICP-MS/ICP-OES bzw. für Arsen am AAS erhoben.

2.2 ARBEITSGERÄTE

- Röntgenfluoreszenz-Analysator NITON XL3t 900S (handgehaltenes Röntgenfluoreszenzgerät) der analyticon instruments gmbh (Abbildung 2-3) mit Zubehör
- Planeten-Kugelmühle „Pulverisette“ der Fritsch GmbH (zum Mahlen grober Bodenproben) mit Achatkugeln (Ø 20 mm))
- Pipette (zum Befeuchten von Bodenproben) mit Pipettenspitzen (verschiedene Größen)
- Analysenwaage (Sartorius)

2.3 ARBEITSMATERIAL

- Probengefäße (Kunststoffbecher)
- Hornlöffel
- Klarsichtfolie
- Klebeband
- Einweghandschuhe



Abbildung 2-3 mobiles RF-Spektrometer NITON XL3t 900S [LUBW]

² Rechtsgrundlage: Landes-Bodenschutzgesetz Baden-Württemberg von 1991; abgelöst durch BBodSchG 1998 und damit VwV Bodenproben außer Kraft gesetzt

2.4 PROBENNAHME

Eine Probennahme war im Verlauf dieser Arbeit nicht nötig, da ausschließlich bereits vorhandene Proben analysiert wurden.

Prinzipiell richtet sich die Vorgehensweise bei der Probennahme nach der Fragestellung (orientierende oder Detailuntersuchung, Wirkungspfad etc.) und kann dem Anhang 1 der BBodSchV entnommen werden.

2.5 PROBENAUFBEREITUNG

2.5.1 ALLGEMEIN

Alle Proben werden zunächst im Labor grob per Hand von Störstoffen wie Steinen und organischem Material (z.B. Wurzeln, Äste) befreit und an der Luft getrocknet. Dann werden die Proben über ein Sieb mit Maschenweite 2 mm in einen Grobanteil (> 2 mm) und einen Feinanteil (≤ 2 mm) getrennt. Der Grobanteil wird vorsichtig gemörsert, so dass Verklumpungen zerkleinert, geringstabile Aggregate (z.B. Eisen- oder Carbonat-Konkretionen) und Steine jedoch nicht zerstört werden (vgl. BBodSchV Anhang 1 Nr. 3.1.1). Dann wird erneut gesiebt und was jetzt als Grobanteil zurück bleibt, wird für die Analyse verworfen. Nur der Feinanteil wird analysiert. Dieser wird mit der Planeten-Kugelmühle „Pulverisette“ mit 600 rpm (engl.: revolutions per minute, dt.: Umdrehungen pro Minute) für 2 min auf eine Korngröße von < 150 μm sehr fein gemahlen.

2.5.2 PROBENAUFBEREITUNG FÜR DIE MOBILE RFA

Mit der mobilen RFA werden zum einen Proben analysiert, die gemörsert, aber noch nicht mit der Kugelmühle aufgemahlen wurden (Aufbereitungsstufe „Mörser“). Durch die gröbere Struktur entsprechen die Proben eher den Verhältnissen im Gelände.

Weitere Proben werden (im Anschluss an die selber Aufbereitung wie oben beschrieben) zu Presstabletten (sog. Presslingen) verarbeitet. Dies übernahm das LGRB Freiburg. Dort wurde aus 5 g Probe und 1 g Presswachs der Fa. Hoechst ein Pressling hergestellt. Da das Wachs somit ca. 17 % des Gewichts ausmacht und die Dichte dadurch nicht unerheblich beeinflusst wird, ist zu beachten, dass das Messergebnis später korrigiert werden muss. Herkömmlich wird für 30 s bis 60 s ein Druck von bis zu 20 t (ca. 2 t/cm²) auf das Material ausgeübt, um eine kompakte Probe zu erhalten.

Die ISE-Ringversuchsproben liegen bereits luftgetrocknet und sehr fein aufbereitet vor. Sie wurden vermutlich nach einem ähnlichen Verfahren wie oben beschrieben bearbeitet und dürften der Aufbereitungsstufe „Kugelmühle“ entsprechen.

Die gemörserten und gemahlene Proben werden in Kunststoff-Probengefäße gefüllt, mit einfacher (Haushalts-) Klarsichtfolie abgedeckt und mit Klebeband zugeklebt. (So kann die Probe mit der Folie nach unten in die verwendete Probenkammer gelegt und von unten

bestrahlt werden, siehe Kapitel 2.6.2) Die Gefäße sollten immer mindestens zur Hälfte (ca. 1,5 cm bis 2 cm dicke Schicht) mit Probenmaterial gefüllt werden.

Die Presslinge werden direkt in die Probenkammer gelegt (ohne Folie etc.).

Nach PROHL 2012 haben Presstabletten den Vorteil, dass mit ihnen auch einige der leicht flüchtigen Elemente, z.B. Arsen und Chlor, bestimmt werden können. Die Bestimmung der Hauptkomponenten ist allerdings weniger genau, da aufgrund der fehlenden Verdünnung Absorption und Anregung in der Probe zu hohen Matrixeffekten führen.

2.5.3 PROBENAUFBEREITUNG FÜR DEN KÖNIGSWASSERAUFSCHLUSS

Bei der Königswasserextraktion werden mit der Kugelmühle fein gemahlene Proben verwendet.

Für die Durchführung des Aufschlusses werden $3\text{ g} \pm 0,01\text{ g}$ der Probe in ein Aufschlussgefäß gegeben und mit ca. 1 ml entmineralisiertem Wasser angefeuchtet. Dann werden unter Umschwenken 21 ml konzentrierter Salzsäure ($\text{HCl}_{\text{konz.}}$) und 7 ml konzentrierter Salpetersäure ($\text{HNO}_3, \text{konz.}$) hinzu pipettiert. Mit einem Uhrglas bedeckt bleiben die Proben über Nacht unter dem Abzug stehen, um eine langsame, möglichst vollständige Oxidation des Probenmaterials zu erreichen.

Der eigentliche Aufschluss wird über ein Heizprogramm geregelt. Die Aufschlussgefäße werden auf eine Heizplatte gestellt und mit Kühlern verbunden. Auf den Kühlern befinden sich Absorptionsgefäße mit jeweils 10 ml 0,5 M HNO_3 , in denen flüchtiges Quecksilber wieder gelöst werden soll. Eine Absaugvorrichtung auf den Absorptionsgefäßen sorgt dafür, dass nitrose Gase, die beim Aufschluss entstehen, durch eine NaOH-Waschlösung geleitet und unschädlich gemacht werden. Ist alles vorbereitet, kann das Aufschlussprogramm gestartet werden. Nach einer langsamen Aufheizphase werden die Proben 2 h bei 140°C gekocht. Das Probe-Säure-Gemisch sollte dabei sieden. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt der Absorptionsgefäße durch die Kühlrohre in die Aufschlussgefäße gegeben und die Absorptionsgefäße und Kühlrohre mit jeweils 5 ml 0,5 M HNO_3 nachgespült. Der Inhalt der Aufschlussgefäße wird in 100 ml Messkolben überführt und bis zur Markierung mit 0,5 M HNO_3 aufgefüllt. Der komplette Inhalt wird über einen Blaubandfilter in Polyethylen-Röhrchen filtriert und ist nun bereit für die individuelle Aufbereitung entsprechend der gewünschten Analyse.

2.6 MOBILE RFA

2.6.1 ÜBERSICHT

Bei der LUBW steht ein mobiles RF-Spektrometer der analyticon instruments gmbh zur Verfügung. Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die wichtigsten technischen Daten des Geräts.

Tabelle 2-1 Technische Daten mobile RFA (Produktspezifikation des Herstellers)

Gerätebezeichnung	Röntgenfluoreszenz-Analysator NITON XL3t 900S (handgehaltene Röntgenfluoreszenzgerät)
Hersteller	analyticon instruments gmbh
Röntgenröhre	Ag-Anode
Detektor	SDD (Siliziumdriftdetektor)
max. Betriebswerte	50 kV mit max. 2 W
Anzeige	Klappbares berührungsempfindliches LCD als Bedieneinheit
Messmodus	u.a. Umweltproben (Bodenproben)
Standard Elementanalytik	> 25 Elemente von Cl bis U
Optionale Elementanalytik	zusätzlich Mg, Al, Si, P und S
Datenübertragung	USB-, Bluetooth- und RS-232-seriell-Kommunikation
Dateneingabe	virtuelle Bildschirm-Tastatur, Remote PC Verbindung
Standardzubehör	Robuster verschließbarer Gerätekofter mit Zahlenschloss 110/220 VAC Akku Ladegerät und Anschlusskabel Li-Ionen-Akkumulator mit Gürteltasche PC-Verbindungskabel (USB und RS-232) Referenzproben (Standards) mit Zertifikat zur Überprüfung der Kalibrierung
Optionales Zubehör	NITON PC-Software (NDT) Abgeschirmte Probenkammer (transportabel) Rückstreuschirm Eingebaute CCD-Kamera für Dokumentationsaufgaben
Sicherheit	Kennwortschutz

(bei den technischen Daten handelt es sich um eine Auswahl der wichtigsten Herstellerangaben)

2.6.2 ANALYSE MITTELS MOBILER RFA

Das Prinzip der Röntgenfluoreszenz ist in Kapitel 1.1 beschrieben.

Für die Erzeugung von Röntgenstrahlung wird heute meist eine Röntgenröhre eingesetzt. Ältere Modelle arbeiten teilweise mit radioaktiven Isotopen wie ^{55}Fe oder ^{109}Cd . Der Vorteil von Röntgenröhren liegt besonders für mobile Geräte in der geringen Größe und guten Handhabbarkeit [SCHÄFER 2002]. In der Röntgenröhre befindet sich ein Filament (Glühkathode), welches elektrisch hoch erhitzt wird. Durch thermische Emission treten Elektronen aus, die in einem starken elektrischen Feld beschleunigt werden und auf eine Anode (sog. Target) treffen. Hier werden die Elektronen abgebremst und geben kinetische Energie in Form von kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung ab (Bremsstrahlung). Ihre Energie wird bestimmt durch die Potentialdifferenz, d.h. die Spannung, die die Elektronen im elektrischen Feld durchlaufen haben. Das Resultat der Abbremsung ist deshalb keine einzelne Wellenlänge, sondern aufgrund der von den vielen einzelnen Elektronen unterschiedlich durchlaufenen Potentialdifferenzen ein kontinuierliches Spektrum [PROHL 2012].

In den Strahlengang werden verschiedene Filter gesetzt, um den Untergrund des Röntgenfluoreszenzspektrums zu regulieren. Das Untergrundrauschen ist eine Folge von Streuvorgängen in der Probe und abhängig von der Matrix. Besonders bei leichter Matrix ist

der Untergrund teilweise so weit angehoben, dass Spurenelement-Peaks nicht mehr erkannt werden. Ein Filter sorgt für eine starke Absorption der Bremsstrahlung der Röhre, was den störenden Untergrund deutlich vermindert. Der Effekt beschränkt sich allerdings auf einen ziemlich schmalen Energiebereich [HAHN-WEINHEIMER ET. AL. 1995].

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde jede Einzelmessung über 90 s durchgeführt. Dabei wurde für jeweils 30 s ein anderer Filter („Low“/ „Medium“/ „High“) vorgeschaltet, um den Untergrund über einen größeren Energiebereich minimieren zu können.

Neben der Bremsstrahlung wird insbesondere auch die charakteristische Strahlung des Anodenmaterials durch die beschleunigten Elektronen erzeugt und abgegeben. Diese überlagert das kontinuierliche Spektrum aber nur an wenigen Stellen [PROHL 2012].

Der eingesetzte Analysator verwendet eine Silber-Anode und betreibt die Röntgenröhre mit einer Spannung von 50 kV und max. 2 W. Von der aufgebrachten Energie in der Röntgenröhre kann nur weniger als 1 % direkt in Röntgenstrahlung umgewandelt werden. Die meiste Energie wird als Wärme frei und muss durch Kühlung der Röhre abgeführt werden [SCHÄFER 2002].

Die Röntgenstrahlung verlässt die Röntgenröhre über ein Beryllium-Fenster, welches die Strahlung nur schwach absorbiert. Das Beryllium-Fenster verschließt das Gehäuse des Analysators hermetisch und dient so dem Schutz des Detektors vor Staub und Kondenswasser. Vor jeder Messung muss überprüft werden, ob das Fenster intakt ist.

Beim Auftreffen von Röntgenstrahlung auf eine Probe wird deren charakteristische Strahlung zurückgegeben (vgl. Kapitel 1.1). Für die Detektion der Strahlung kommen besonders zwei Systeme in Frage: wellenlängendispersive und energiedispersive Analysatoren. Beim wellenlängendispersiven Spektrometer wird die charakteristische Strahlung an einem Analysatorkristall gebeugt (Monochromatisierung) und die Registrierung einzelner Wellenlängen ermöglicht. Die Intensität kann dann mit einem Gasdurchflusszähler oder Szintillationszähler bestimmt werden [PROHL 2012].

Der eingesetzte Analysator arbeitet nach dem energiedispersiven System. Diese Technik konnte sich erst mit dem Fortschritt in der Halbleiterphysik entwickeln. Ein Analysatorkristall zur spektralen Aufspaltung der Wellenlängen ist hier nicht nötig, da ein Halbleiterdetektor in der Lage ist, die Röntgenquanten nach ihrer Energie zu diskriminieren [SCHÄFER 2002].

Als Detektor befindet sich im verwendeten Analysator ein Silizium-Drift-Detektor (SDD), der für jedes eintreffende Röntgenquant einen Ladungsimpuls in proportionaler Höhe zur Energie des Röntgenquants erzeugt. Der SDD kann bereits bei Raumtemperatur betrieben werden und erreicht seine optimale Energieauflösung bei etwa -15°C . Für die Kühlung

genügt ein Peltier-Element. „Im Vergleich zu anderen Halbleiterdetektoren kann der SDD bei sehr hohen Zählraten (bis zu 10^6 Photonen/s) messen“ (MPG 2002, S. 13).

Die Intensität I der Röntgenstrahlung ist definiert als Quotient aus der Quantenanzahl Q , die während der Zeit t auf die Fläche A trifft. Die Fläche entspricht der vom Detektor genutzten Fläche und ist für jede Messung konstant. Deshalb wird die Fläche vernachlässigt und üblicherweise nur die Zählrate R in „counts per second“ (cps, Impulse pro Sekunde) angegeben.

Formel 2-1 Zählrate

$$R = \frac{Q}{t}$$

R: Zählrate [cps]

Q: Quantenanzahl [Q („Menge“)]

t: Zeit [s]

Es ist zu beachten, dass die Intensität einer Linie, die sich als Peak im Spektrum zeigt, nicht mit der Energie der Röntgenstrahlung verknüpft ist. Die Energie hängt über die Einstein-Planck-Beziehung (vgl. Formel 1-1) mit der Wellenlänge zusammen.

Durch die unterschiedliche Bindungsenergie der Elektronen in den verschiedenen Elementen und Schalen wird durch die Probe ein Linienspektrum erzeugt, welches das kontinuierliche Spektrum der Röntgenröhre an vielen Stellen überlagert [PROHL 2012]. Der NITON-Analysator gibt grundsätzlich Daten für 33 Elemente aus: Ag, As, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W, Zn und Zr.

Durch verschiedene Effekte entstehen weitere Linien im Spektrum, die jedoch nichts mit dem Probenspektrum zu tun haben und zu Fehlinterpretationen führen können: Tritt ein sekundär angeregtes Photon im Detektor aus dem Detektorvolumen aus, entsteht ein sogenannter Escape-Peak. Dieser ist um einen bestimmten Energiebetrag gegen die charakteristische Linie verschoben. Treffen zwei oder mehr Photonen quasi zeitgleich auf den Detektor kommt es zu einem Aufsetzimpuls. Es entsteht eine Linie mit dem Vielfachen der Energie der eigentlichen charakteristischen Linie, da die Photonen nicht mehr als einzeln, sondern als Summen-Impuls (Pile-up) erkannt werden. Liegen zwei Linien sehr eng nebeneinander, lassen sie sich nur schwer trennen. Eine Unterscheidung und Bestimmung der genauen Position wird dadurch problematisch [MPG 2002]. Die oben genannten Störeffekte sowie die Compton-Streuung werden laut telefonischer Auskunft der analyticon instruments gmbh durch die Analysatorsoftware mathematisch korrigiert.

Bei der RFA handelt es sich um eine vergleichende Untersuchungsmethode. Daher ist eine Kalibrierung nötig, um von gemessener Fluoreszenzintensität auf die Konzentration der Probe schließen zu können [PROHL 2012]. Diese ist bei Lieferung des Geräts bereits in der Software hinterlegt, kann bei Bedarf aber auch selbst vorgenommen werden.



Abbildung 2-4 Probenkammer (rechts mit eingehängtem Analysator während einer Messung [LUBW])

Für alle Analysen wird eine abgeschirmte Probenkammer des Herstellers verwendet (Abbildung 2-4), in die die Proben hineingelegt werden. Die Probenkammer ist mit einer ca. 5 mm dicken Bleischicht ausgekleidet. Das mobile RF-Spektrometer wird von unten an die Kammer gehängt, so dass die Proben von unten bestrahlt werden und die Röntgenstrahlung die geschlossene Kammer nicht verlassen kann. Die Funktionstüchtigkeit wurde vom Strahlenschutzbeauftragten der LUBW mit einem Geigerzähler überprüft. Dabei konnte keine Strahlung außerhalb der Kammer festgestellt werden. Unabhängig davon werden über die gesamte Messdauer ein Dosimeter am Körper und ein Fingerringdosimeter getragen, um eine eventuelle Strahlendosis zu erfassen.

Die Bedienung des Analysators kann entweder am Gerät selbst über Tasten und ein berührungsempfindliches Display oder über einen PC erfolgen (eine Anleitung zur Bedienung mit Bildern siehe Anhang unter Nr. 5)).

2.7 KÖNIGSWASSERAUFSCHLUSS

2.7.1 ÜBERSICHT

Der Königswasseraufschluss wurde für die vorliegende Arbeit aufgrund des zeitlichen Aufwands nicht selbst durchgeführt, sondern ausschließlich von den Kolleginnen und Kollegen im Referat 61 – Labor für Wasser und Boden der LUBW. Dieses nasschemische Verfahren entspricht den Anforderungen der BBodSchV und wird routinemäßig für Bodenanalysen eingesetzt. Die Beschreibungen in diesem Kapitel sollen einen knappen

Überblick über die Probenaufbereitung und die Messprinzipien geben. Zur Beschreibung werden, wenn nicht anders dargestellt, die Angaben aus den Standardarbeitsanweisungen der LUBW verwendet.

Der Königswasseraufschluss wird auf Grundlage der DIN 38414 (S7) vom Januar 1983 durchgeführt. Königswasser ist eine Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure im Verhältnis 3:1. Durch die hohe Säurestärke und die Bildung von naszierendem (radikalem) Chlor wird eine starke Oxidationswirkung erreicht. So wird die organische Matrix von Boden oder Sediment zerstört und die in den Feststoffen vorliegenden Metallverbindungen werden weitgehend in Lösung gebracht. Der Königswasseraufschluss stellt jedoch keinen Totalaufschluss dar. Oxide einiger Elemente wie z.B. Aluminium, Chrom, Eisen, Silicium und Titan werden nicht vollständig aufgeschlossen, was zu Minderbefunden bei der Analyse führt. Dies muss später beim Vergleich mit einem Verfahren wie der RFA, die Totalgehalte bestimmt, beachtet werden.

2.7.2 ANALYSE MITTELS AAS, ICP-MS BZW. ICP-OES

Im Referat 61 – Labor für Wasser und Boden wird

- As mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS),
- Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Th, Tl, U und Zn mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und
- Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S und V mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt.

Die AAS beruht auf dem Prinzip, dass Atome im Grundzustand bestimmte Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums zwischen 190 nm und 850 nm absorbieren. Dieser Vorgang ist spezifisch. Vergleicht man das Emissions- und Absorptionsspektrum eines Elements, stellt man fest, dass die Atome genau bei der Wellenlänge absorbieren, bei der sie auch Licht emittieren können [UNI SAARLAND 2012]. Zur Bestimmung z.B. von Arsen wird dieses durch Natriumborhydrid (NaBH_4) in saurem Medium zu (flüchtigem) Arsenwasserstoff (AsH_3) reduziert. Mit Hilfe von Argon wird die Verbindung in eine beheizte Quarzküvette überführt und thermisch zersetzt. Anschließend wird die Absorption der Atome im Strahlengang des AAS bei einer Wellenlänge von 193,7 nm bestimmt.

Sowohl bei der ICP-MS als auch bei der ICP-OES wird die flüssige Probe über ein Zerstäubersystem in feinste Tröpfchen (Aerosol) überführt und mit einem Trägergas (Argon) in ein Plasma (die sogenannte Fackel oder „Torch“) transportiert. Hier werden die Bestandteile der Probe bei einer Temperatur von > 5.000 K ionisiert. Der Unterschied der beiden Verfahren liegt in der Elementdetektion: beim OES wird die durch Atome emittierte Strahlung gemessen, beim MS werden die Ionen entsprechend ihrem Masse-/Ladungsverhältnis getrennt und die Einschläge detektiert.

Bei der ICP-MS gelangen die Ionen über zwei Blenden (Sampler und Skimmer) zunächst in ein Vorvakuum und anschließend in das Hochvakuum des Massenspektrometers (MS).

Pumpen halten den Druck konstant. In der sogenannten Ionenoptik werden die Ionen fokussiert und schließlich im eigentlichen MS nach unterschiedlichen Massen getrennt. Da jedes Element mindestens ein Isotop hat, dessen Masse bei keinem natürlichen Isotop eines anderen Elements auftritt, ist die Masse eine charakteristische Eigenschaft. Im Detektor werden die einzelnen Ionen erfasst (gezählt als „counts per second“) und in ein elektrisches Signal umgewandelt [SCHMIDT, GEBEL 2003].

Bei der ICP-OES wird das charakteristische Spektrum erfasst, das nach Anregung der Atome beim „Zurückfallen“ der Elektronen auf das energieärmere Niveau entsteht. In einem Spektrometer werden die emittierten Wellenlängen zerlegt und einzeln von einem Detektor erfasst. Die Intensitäten der Spektrallinien geben Aufschluss über die Elementkonzentration.

Wie bei der RFA handelt es sich bei diesen Analysemethoden um vergleichende Verfahren, was eine Kalibrierung notwendig macht, um von Extinktion (Schwächung der Strahlung) bzw. „counts“ bzw. Intensität auf Elementgehalt schließen zu können.

Die Probenweiterbehandlung nach dem Königswasseraufschluss ist unten tabellarisch (Tabelle 2-2) für die einzelnen Analysen aufgeführt.

Tabelle 2-2 Übersicht über die weitere Probenbehandlung nach der Königswasserextraktion

Analyse-methode	AAS	ICP-MS		ICP-OES
Grundlage	EN ISO 11969 (D18) – 1996 11	DIN EN ISO 17294-4 (E29) – 2005 02		DIN EN ISO 11885 (E22) – 2009 09
Elemente	As (als As(V))	As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Th, Tl, U, Zn	Hg	Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, S (bei Bedarf Al, Be, Cr, Cu, Na, Ni, V, Zn)
Durchführung	10 ml Probe + 1 ml Vorreduktionslösung + 3 ml HCl _{konz.} → Vorreduktion über Nacht	1:20 verdünnt in 15 ml PP-Röhrchen	1:10 verdünnt in 15 ml PP-Röhrchen + 200 µl Stabilisierungslösung (2 % HCl _{konz.} , 5 mg/l Au)	1:5 verdünnt in 15 ml PP-Röhrchen
Umrechnung	$\beta_1 = \frac{m_1}{V_1} \quad \beta_2 = \frac{m_2}{V_2} \cdot f$ $\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{m_2 \cdot f \cdot V_1}{V_2 \cdot m_1}$ $\text{Messwert} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \cdot \frac{\text{Volumen [l]}}{\text{Einwaage [kg]}} \cdot \text{Verdünnungsfaktor} = \text{Endwert} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$ <p>mit β_1 : Massenkonzentration [g/l] m_1 : Masse eingewogene Trockensubstanz [g] V_1 : Auffüllvolumen [l] β_2 : Massenkonzentration [µg/l] m_2 : gemessene Menge an Arsen [µg] V_2 : 1 l f : Verdünnungsfaktor</p>			

Auf eingesetzte Geräte und Chemikalien wird nicht weiter eingegangen. Bei den Analyseverfahren handelt es sich um validierte Methoden auf Grundlage der einschlägigen DIN-Normen. Dabei hat jedes Labor einen gewissen Spielraum in der Umsetzung.

3 Versuche

3.1 KONTROLLMESSUNGEN (MOBILE RFA)

An jedem Messtag wird die Kontrollprobe mehrfach gemessen. Durch den routinemäßigen Einsatz solch einer Kontrollprobe soll umfangreiches Datenmaterial zusammengetragen werden. Ziel ist es, Veränderungen in der Detektion, z.B. eine Abnahme der Detektorempfindlichkeit, zu erkennen.

3.2 VERFAHRENSKENNGRÖSSEN

Zu den wichtigsten Verfahrenskenngrößen zählen Präzision und Richtigkeit als Maß für die Genauigkeit des Verfahrens, sowie die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für jedes Element. Die Verfahrenskenngrößen werden jeweils für die unterschiedlich aufbereiteten Proben – gemörserte Proben („Mörser“), gemahlene Proben („Kugelmühle“) und Presslinge – separat bestimmt.

Für die Berechnung der analytischen Grenzwerte und der Richtigkeit werden die Proben aus den Bereichen des historischen Bergbaus, von der Versuchsstrecke mit EOS, die ISE-Ringversuchsproben, sowie die Presslinge achtmal an unterschiedlichen Stellen gemessen und der Mittelwert berechnet. Bei den Presslingen werden jeweils vier Messungen an der Oberseite und Unterseite durchgeführt. Damit soll einer möglichen Restinhomogenität der Probe Rechnung getragen werden.

Zur Bestimmung der analytischen Grenzwerte sollen nur Werte verwendet werden, die nahe der NG liegen. Entsprechend werden die zehn niedrigsten, ausreißerfreien Werte ausgewählt. In der Praxis ist die Angabe eines „Nachweisbereichs“ jedoch sinnvoller und aussagekräftiger, als einen einzelnen Wert festzulegen. Deshalb wird eine zweite Berechnung auf Grundlage aller Werte durchgeführt. Es wird dabei nur einmal ein Ausreißertest angewendet, wie die DIN 53804-1 (2002) vorgibt (vgl. Kapitel 1.2.1).

Durch den Vergleich mit den vorhandenen Referenzwerten (Königswasserextraktion, „Real totals“ bzw. stationäre Labor-RFA) kann die Wiederfindung ermittelt werden.

Zur Bestimmung der (Wiederhol-)Präzision werden einzelne Proben aus dem vorhandenen Probenpool (vgl. Kapitel 2.1 bzw. Tabelle Anhang unter Nr. 3)) mit zwei bzw. drei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen je Aufbereitungsart ausgewählt und 25mal direkt hintereinander an der selben Stelle analysiert. So soll die Abweichung bestimmt werden, die allein durch den Analysator (Detektorabweichung) zu Stande kommt und nicht durch eine eventuelle Restinhomogenität des Bodens.

3.3 EINFLUSSFAKTOREN

3.3.1 WASSERGEHALT

Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Dichte der Probe ab ($\rho_{\text{Wasser}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Boden}} \approx 1,5 \text{ g/cm}^3$). Dies verändert die Probenmatrix und kann sich auf das Messergebnis auswirken.

Für die Untersuchung, ab welchem Wassergehalt sich ein signifikanter Einfluss zeigt, werden die (Eich-)Proben E3, E9 und E14 verwendet. Diese zeichnen sich durch ihren unterschiedlichen Tongehalt und damit durch unterschiedliche Wasserkapazitäten aus. Je mehr feinkörniges Substrat (z.B. Ton) ein Boden enthält, desto mehr Wasser kann angelagert und im Bodenkörper gegen die Schwerkraft gehalten werden.

Von jeder Probe wird eine definierte Menge abgewogen, sodass die Probengefäße komplett befüllt werden können. Mit Formel 3-1 wird berechnet, wie viel Wasser je Probe zugesetzt werden muss, um einen Wassergehalt von ca. 5 %, 15 % und 25 % zu erhalten. Es wird darauf geachtet, dass eher zu viel als zu wenig Wasser zugegeben wird, da die Proben noch über Nacht stehen bleiben. Für die lufttrockenen Proben, die als Grundlage verwendet werden, wird ein Wassergehalt von 0 % angenommen.

Formel 3-1 Berechnung des Wassergehalts

$$\text{Wassergehalt [\%]} = \frac{\text{Wassermenge [g]} \cdot 100}{\text{Gesamtmenge [g]}}$$

Beim Feinsand ist mit 25 % Wassergehalt die Wasserkapazität überschritten, weshalb hier auf 20 % Wassergehalt eingestellt wird.

Jede abgewogene Teilmenge wird in einen luftdicht verschließbaren PE-Beutel gegeben und die entsprechende Wassermenge hinzudotiert. Dann werden die Beutel verschlossen und die Proben so gut wie möglich durch mehrminütiges Kneten homogenisiert. Die angefeuchteten Proben werden in die Probengefäße gedrückt und die Oberfläche geglättet, um eine ebene Messfläche zu erhalten. Mit Folie und Klebeband zugeklebt und Deckel verschlossen, bleiben die Proben über Nacht stehen.

3.3.2 KALKGEHALT

Es soll untersucht werden, ob unterschiedlich hohe Kalkgehalte der Proben die Messergebnisse beeinflussen. Die Calcium-Atome im Kalk (Calciumcarbonat CaCO_3) sind schwerer als die Silicium-Atome, die Hauptbestandteil von silikatischem Material sind und auf deren Basis die Auswertung und Kalibrierung beruht. Weicht die Probenmatrix stark von der silikatischen Matrix ab, können Fehler bei der automatischen Korrektur der Gerätesoftware entstehen.

Bei den ISE-Ringversuchsproben ist der prozentuale Anteil des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (total inorganic carbon, TIC) als Konzentration an Calciumcarbonat bestimmt worden.

3.3.3 HUMUSGEHALT

Wie für den Kalkgehalt ist zu überprüfen, ob und ggf. wie der Humusgehalt einer Probe Einfluss auf das Messergebnis nimmt. Hier geht man davon aus, dass die Matrix durch einen hohen Humusgehalt leichter wird und sich dadurch wie bei einer schwereren Matrix ebenfalls Fehler bei der automatischen Korrektur ergeben.

Bei den ISE-Ringversuchsproben ist der Gehalt an gesamtem organischem Kohlenstoff (TOC) analysiert. Die Umrechnung von organischem Kohlenstoff in Humus erfolgt durch Multiplikation mit dem Faktor 1,724, „der sich aus einem angenommenen mittleren C-Gehalt der organischen Substanz von 58 % ergibt“ (SCHEFFER ET. AL. 2010, S.55).

3.3.4 EISENGEHALT

Eisen ist ein schweres Element, welches in unterschiedlich hohen Konzentrationen in Böden vorhanden ist. Die Probenmatrix weicht damit bei eisenreichen Böden von der silikatischen Basis ab (vgl. Humus und Kalk).

Eisen wird bei jeder Messung routinemäßig mitbestimmt.

4 Ergebnisse

Die Rohdaten sind sehr umfangreich und werden deshalb nicht in den Anhang aufgenommen, sondern bei der LUBW in Referat 22 – Boden, Altlasten hinterlegt.

Bei den Presslingen ist zu beachten, dass durch den Anteil an Wachs (ca. 17 %) eine Korrektur der Messergebnisse nötig ist. Aus dem Verhältnis von „Bodenmasse“ (5 g) zu Gesamtmasse (6 g) ergibt sich der Faktor 0,83, durch den jedes Messergebnis dividiert werden muss.

Die Ergebnisse der Hauptelemente wurden vom LGRB als Oxide angegeben (CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MnO , TiO_2) und müssen umgerechnet werden. Hierfür wird der Massenanteil des gesuchten Elements zur Gesamtmasse des Oxids berechnet und mit dem Oxidgehalt der Probe multipliziert.

Einige Elemente können praktisch durchweg nicht nachgewiesen werden. Vereinzelt Messwertangaben vom Detektor bei diesen Elementen müssen als zufällig oder falsch eingestuft werden. In Klammern ist der maximale Referenzwert angegeben. Mindestens bis zu diesem Gehalt ist folglich mit den verwendeten Detektoreinstellungen kein Nachweis möglich: Gold (-), Cäsium (10,9 mg/kg), Quecksilber (3,8 mg/kg), Molybdän (4,4 mg/kg), Nickel (83,5 mg/kg), Palladium (-), Antimon (31 mg/kg), Selen (2,3 mg/kg), Uran (6 mg/kg) und Wolfram (6,9 mg/kg)

4.1 UNTERSUCHUNG DER KONTROLLPROBE (MOBILE RFA)

Bei der Untersuchung der Kontrollproben fällt auf, dass die detektierten Elementgehalte nicht für alle 25 Elemente im vom Hersteller vorgegebenen Bereich liegen (Tabelle Anhang unter Nr. 6)). Bei Silber, Barium, Cadmium und Chrom werden relativ konstant höhere Konzentrationen gefunden. Die Werte für Arsen, Blei und Strontium befinden sich an der unteren Grenze bzw. unterschreiten diese teilweise. Nicht nachgewiesen werden kann – neben den Elementen, die nie nachgewiesen wurden – Cobalt (Sollkonzentration 11,6 mg/kg \pm 1,4 mg/kg).

Auch die Elemente, für die keine Sollkonzentration angegeben ist, werden auf Trends hin untersucht.

Eine leicht steigende Tendenz bei der ermittelten Konzentration lässt sich für Calcium, Chrom, Kalium, Schwefel und Titan feststellen.

Die starke Beeinflussung von Silber ist vermutlich auf die charakteristische Strahlung der Silber-Anode zurückzuführen, die neben der Bremsstrahlung erzeugt wird (vgl. Kapitel 2.6.2).

Auf Anfrage bei analyticon instruments gmbh wurde telefonisch mitgeteilt, dass die erhöhten Werte für Barium, Cadmium und Chrom vermutlich mit der Kalibrierung zusammenhängen. Ist die Kalibrierung für einen anderen Wertebereich durchgeführt worden, als den in dem die untersuchte Probe liegt, ergeben sich Fehler bei der Erfassung.

4.2 VERFAHRENSKENNGRÖSSEN

Im Hauptteil dieser Arbeit werden die Verfahrenskenngrößen für die rechtlich relevanten Elemente Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Blei und Zink, sowie Cobalt und Vanadium dargestellt. Die letzteren Beiden werden mit aufgenommen, da sie vermutlich in Zukunft eine Rolle spielen werden (siehe BMU 2011 Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffe/ Bodenschutz). Eine Auswertung erfolgt auch für zahlreiche weitere Elemente. Die Ergebnisse sind im Anhang unter Nr. 7) bis 17) zu finden.

4.2.1 NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE

Bis zu maximal 16 Wertepaare können mit „DINTEST ©“ ausgewertet werden (vgl. Kapitel 1.2.2).

Als Signifikanzniveau werden 95 % (entspricht einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 %) und für die Ergebnisunsicherheit 50 % ($k = 2$) festgelegt. Für die Anzahl der Messungen m wird immer „1“ angegeben, auch wenn der Messwert als Mittelwert von acht Messungen gebildet wird.

Für die „händische“ Berechnung der NG, EG und BG für $n > 16$ werden alle vorhandenen Messwerte der mobilen RFA gegen ihre Referenzwerte aufgetragen (Königswasserextraktion bei Proben, für die nur eine Einzeluntersuchung der LUBW vorliegt bzw. „Real totals“ bei den ISE-Ringversuchsproben bzw. stationäre Labor-RFA bei den vom LGRB untersuchten Presslingen). Referenzwerte unter den analytischen Grenzwerten („<“), werden nicht berücksichtigt. Ausreißer (nach Dixon mit Wertepaar-Quotient, vgl. Kapitel 2.2.1) werden eliminiert. Mit den verbleibenden Werten werden mit Hilfe von Excel die Regressionsgerade und das Bestimmtheitsmaß (R^2) ermittelt. Die Regressionsgerade wird direkt für die Berechnung benötigt. Das Bestimmtheitsmaß soll zeigen, ob ein (linearer) Zusammenhang zwischen der unabhängigen Variablen x (Referenzwert) und der abhängigen Variablen y (Messwert) besteht. Laut US-EPA 2007 sollte der Korrelationskoeffizient R (d.h. die Wurzel aus dem Bestimmtheitsmaß R^2) für ein Screening-Verfahren 0,7 oder besser betragen. Ist dies bei den ermittelten Regressionsgeraden nicht der Fall ($R^2 < 0,5$), erscheint jegliche weitere Berechnung nicht zielführend.

Die NG wird „händisch“ entsprechend der Formel der DIN 32645 (2008) berechnet. Die EG und BG werden nur geschätzt als doppelte bzw. dreifache NG.

In den nachfolgenden Tabellen (Tabelle 4-1 bis 4-3) sind die berechneten analytischen Grenzwertbereiche je Probenaufbereitungsart dargestellt.

Tabelle 4-1 Analytische Grenzwerte ermittelt für die gemahlten Proben

Element	NG	EG	BG	Einheit	n	R ²	Wertebereich (Referenzwert) [mg/kg]	A*
As	2,4	4,8	5,6	mg/kg	14	0,9898	4,3 bis 47	1
	3,1	6,2	6,6	mg/kg	10	0,9440	3,1 bis 18	0
Cd	-	-	-	-	15	0,0739	0,12 bis 8,5	1
	-	-	-	-	10	0,3926	0,12 bis 0,39	1
Co	11	23	28	mg/kg	12	0,6378	8,0 bis 29	1
	-	-	-	mg/kg	10	0,4655	8,0 bis 21	2
Cr	46	93	139	mg/kg	15	0,8595	35 bis 261	2
	15	30	32	mg/kg	10	0,9700	35 bis 132	6
Cu	7,7	15	23	mg/kg	16	0,9874	9,0 bis 157	1
	7,4	15	16	mg/kg	10	0,8936	6,1 bis 36	1
Pb	20	41	71	mg/kg	3	0,9998	78 bis 296	-
V	11	22	26	mg/kg	15	0,9928	15 bis 280	1
	15	31	33	mg/kg	10	0,9571	15 bis 102	0
Zn	13	26	32	mg/kg	12	0,9994	54 bis 1.066	1
	9,4	19	22	mg/kg	10	0,9962	54 bis 235	2

* eliminierte Dixon-Ausreißer

Tabelle 4-2 Analytische Grenzwerte ermittelt für die Presslinge

Element	NG	EG	BG	Einheit	n	R ²	Wertebereich (Referenzwert) [mg/kg]	A*
As	4,3	8,5	9,9	mg/kg	11	0,9534	4,0 bis 36	1
	6,4	13	14	mg/kg	10	0,6747	4,0 bis 15	0
Cd	-	-	-	-	8	0,0532	2,0 bis 4,0	0
Cr	-	-	-	-	29	0,4597	27 bis 90	0
	-	-	-	-	10	0,1713	27 bis 67	0
Cu	8,8	18	26	mg/kg	23	0,9831	12 bis 188	0
	10	21	18	mg/kg	10	0,7430	12 bis 31	3
Pb	44	87	131	mg/kg	18	0,9974	74 bis 2.001	0
	3,0	6,0	7,3	mg/kg	10	0,9998	74 bis 478	6
V	12	25	37	mg/kg	29	0,9361	54 bis 123	0
	-	-	-	-	10	0,4441	54 bis 73	0
Zn	22	45	67	mg/kg	23	0,9972	78 bis 1.012	0
	7,9	16	19	mg/kg	10	0,9974	78 bis 229	3

* eliminierte Dixon-Ausreißer

Tabelle 4-3 Analytische Grenzwerte ermittelt für die gemörserten Proben

Element	NG	EG	BG	Einheit	n	R ²	Wertebereich (Referenzwert) [mg/kg]		A*
As	10	21	31	mg/kg	24	0,8432	3,0	bis 48	0
	5,7	11	13	mg/kg	10	0,5567	3,0	bis 10	0
Cd	-	-	-	-	17	0,0280	0,20	bis 1,7	1
	-	-	-	-	10	0,1112	0,10	bis 0,30	0
Co	19	38	57	mg/kg	20	0,7266	6,1	bis 19	0
	4,1	8,2	5,3	mg/kg	10	0,6849	6,1	bis 9,7	1
Cr	18	36	53	mg/kg	23	0,7519	20	bis 73	1
	13	26	19	mg/kg	10	0,7572	20	bis 37	0
Cu	9,6	19	29	mg/kg	24	0,9826	5,8	bis 184	0
	2,7	5,4	6,0	mg/kg	10	0,9675	5,8	bis 22	2
Pb	27	53	65	mg/kg	13	0,9992	24	bis 2.090	1
	13	26	31	mg/kg	10	0,9968	24	bis 335	2
V	12	24	24	mg/kg	6	0,9592	22	bis 58	0
Zn	24	49	73	mg/kg	24	0,9936	31	bis 854	0
	6,2	12	14	mg/kg	10	0,9904	31	bis 103	3

* eliminierte Dixon-Ausreißer

Da die Streuung generell mit steigender Konzentration zunimmt, wird bei der Berechnung mit den zehn niedrigsten Werten im Vergleich zur Berechnung mit allen Werten i.d.R. eine niedrigere NG (ebenso EG und BG) ermittelt.

Teilweise wurde bei den Presslingen die EG höher berechnet als die BG, was nicht sein darf [vgl. Definition von EG und BG & NEITZEL 2003].

Für Cadmium konnte bei keiner der Proben ein analytischer Grenzwert berechnet werden, da für die Messwerte kein (linearer) Zusammenhang zu ihren Referenzwerten festgestellt werden konnte. Cadmium wird aufgrund des fehlenden Zusammenhangs aus den folgenden Auswertungen im Hauptteil ausgeschlossen.

4.2.2 PRÄZISION

In Tabelle 4-4 sind die Ergebnisse der 25 Wiederholmessungen von acht ausgewählten Proben zur Bestimmung der Präzision dargestellt.

Tabelle 4-4 (relative) Wiederholstandardabweichung bei 25 Wiederholmessungen

Element	Probe	25 Wiederholmessungen an selber Stelle				Referenzwert [mg/kg]	
		Mittelwert [mg/kg]	Standardabw. [mg/kg]	relative Standardabw.	n		
As	Kugelmühle	24	3,2	13 %	25	27	Real totals
	Kugelmühle	9,3	2,2	24 %	25	11	Real totals
	Kugelmühle	40	6,1	15 %	25	47	Real totals
	Pressling	17	4,2	26 %	25	5	sRFA
	Pressling	45	11	25 %	25	36	sRFA
	Mörser	38	2,7	7,0 %	25	38	KW
	Mörser	9,0	1,7	19 %	25	4	KW
	Mörser	14	2,9	21 %	25	13	KW
Co	Kugelmühle	208	48	23 %	25	17	Real totals
	Kugelmühle	74	21	29 %	7	10	Real totals
	Kugelmühle	124	34	27 %	21	21	Real totals
	Pressling	97	30	31 %	24	-	sRFA
	Pressling	133	24	18 %	20	-	sRFA
	Mörser	109	31	29 %	24	9,7	KW
	Mörser	50	-	-	1	5,6	KW
	Mörser	88	23	26 %	10	9,4	KW
Cr	Kugelmühle	131	4,9	3,7 %	25	126	Real totals
	Kugelmühle	87	4,8	5,5 %	25	112	Real totals
	Kugelmühle	209	5,6	2,7 %	25	261	Real totals
	Pressling	69	5,5	8,0 %	25	67	sRFA
	Pressling	126	5,3	4,2 %	25	89	sRFA
	Mörser	67	3,3	4,9 %	25	65	KW
	Mörser	21	2,3	11 %	25	21	KW
	Mörser	62	3,8	6,1 %	25	45	KW
Cu	Kugelmühle	39	7,9	20 %	25	36	Real totals
	Kugelmühle	25	6,3	25 %	25	26	Real totals
	Kugelmühle	142	8,5	6,0 %	25	157	Real totals
	Pressling	22	5,3	24 %	24	25	sRFA
	Pressling	161	8,3	5,1 %	25	188	sRFA
	Mörser	40	5,4	14 %	25	-	KW
	Mörser	14	3,0	21 %	19	-	KW
	Mörser	26	7,3	28 %	25	22	KW
Pb	Kugelmühle	35	3,4	9,9 %	25	78	Real totals
	Kugelmühle	-	-	-	0	30	Real totals
	Kugelmühle	258	7,7	3,0 %	25	296	Real totals
	Pressling	172	5,0	3,4 %	25	227	sRFA
	Pressling	1.895	13	0,7 %	25	2.001	sRFA
	Mörser	5,4	0,51	9,4 %	4	31	KW
	Mörser	-	-	-	0	7,3	KW
	Mörser	39	3,4	8,5 %	25	80	KW

sRFA = stationäre (Labor-)RFA, KW = Königswasserextraktion

Tabelle 4-4 (relative) Wiederholstandardabweichung bei 25 Wiederholmessungen (Fortsetzung)

Element	Probe	25 Wiederholmessungen an selber Stelle				Referenzwert [mg/kg]	
		Mittelwert [mg/kg]	Standardabw. [mg/kg]	relative Standardabw.	n		
V	Kugelmühle	176	22	13 %	25	148	Real totals
	Kugelmühle	94	11	12 %	25	81	Real totals
	Kugelmühle	111	16	14 %	25	102	Real totals
	Pressling	94	16	17 %	25	89	sRFA
	Pressling	99	19	19 %	24	107	sRFA
	Mörser	73	9,5	13 %	25	-	KW
	Mörser	33	8,0	24 %	25	24	KW
	Mörser	84	9,8	12 %	24	-	KW
Zn	Kugelmühle	168	6,5	3,9 %	25	228	Real totals
	Kugelmühle	41	4,4	11 %	25	72	Real totals
	Kugelmühle	958	14	1,4 %	25	1.066	Real totals
	Pressling	228	9,2	4,0 %	25	292	sRFA
	Pressling	790	10	1,3 %	25	847	sRFA
	Mörser	71	4,9	6,8 %	25	103	KW
	Mörser	15	3,4	22 %	24	32	KW
	Mörser	168	7,0	4,2 %	25	181	KW

sRFA = stationäre (Labor-)RFA, KW = Königswasserextraktion

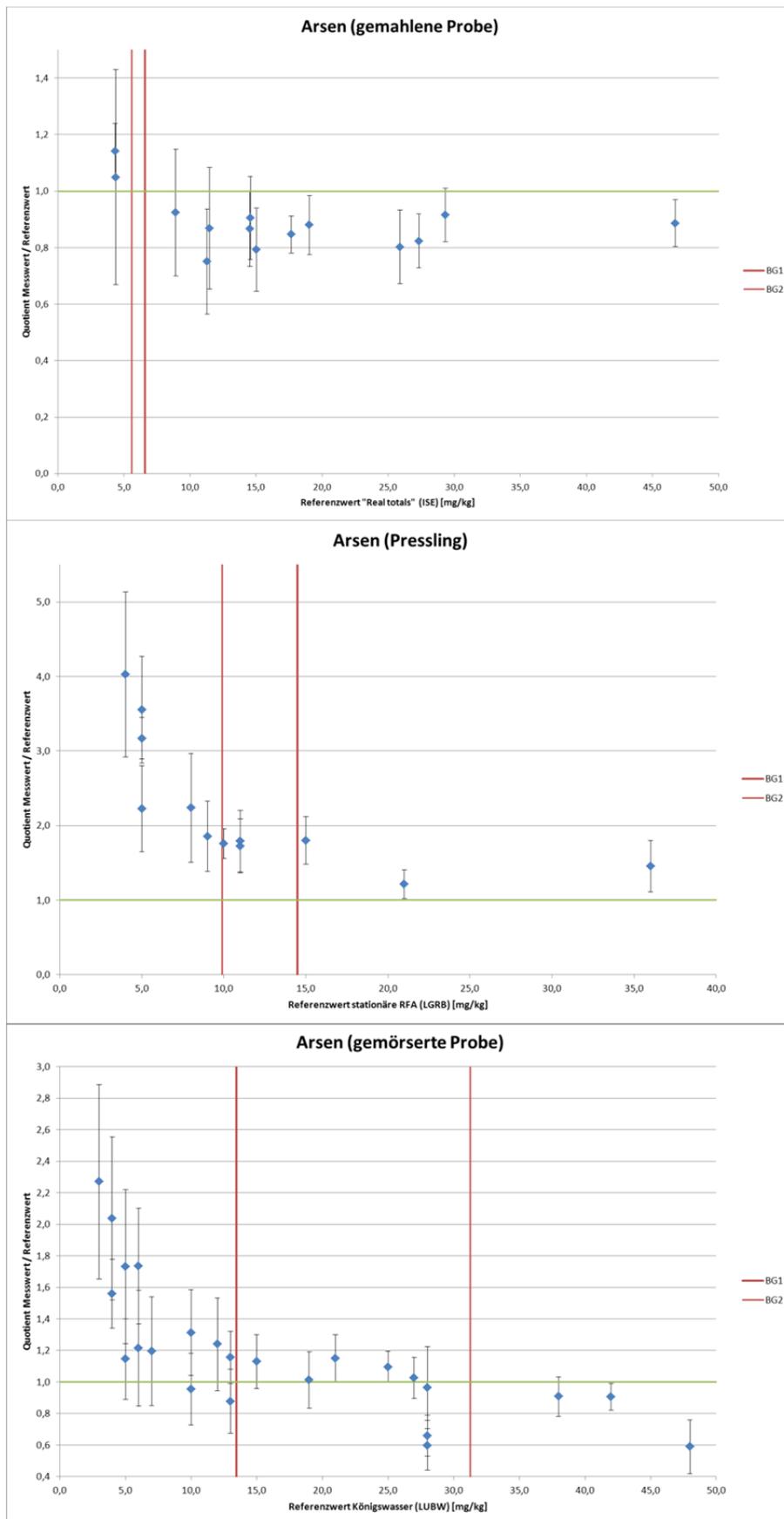
Auffallend bei der Betrachtung der relativen Standardabweichung ist, dass diese bei den Presslingen im Vergleich oft sehr groß ausfällt und teilweise sogar über der der gemörserten Proben liegt. Wie PROHL 2012 beschreibt, wird v.a. die Bestimmung der Hauptkomponenten bei Presslingen ungenau, da hohe Matrixeffekte bei fehlender Verdünnung auftreten.

Die größte Streuung wird bei Cobalt mit ca. 31 % erreicht (auch keines der hier nicht aufgeführten Elemente hatte eine größere Streuung, siehe Anhang unter Nr. 10)).

4.2.3 RICHTIGKEIT

In den nachfolgenden Grafiken wird die Wiederfindung anhand des Quotienten aus Messwert (mobile RFA) und Referenzwert, sowie dessen Schwankung aufgrund der Messwertstreuung in Abhängigkeit vom Referenzwert dargestellt. Als rote, vertikale Linien sind (wenn vorhanden) die beiden berechneten Bestimmungsgrenzen eingetragen. „BG1“ wurden mit den zehn niedrigsten, ausreißerfreien Werten berechnet und „BG2“ mit allen Werten. Die Erfassung der Richtigkeit erfolgt für die unterschiedlich aufbereiteten Proben jeweils separat.

Unabhängig von der Probenaufbereitung lassen sich sehr ähnliche Trends bei den einzelnen Elementen beobachten.

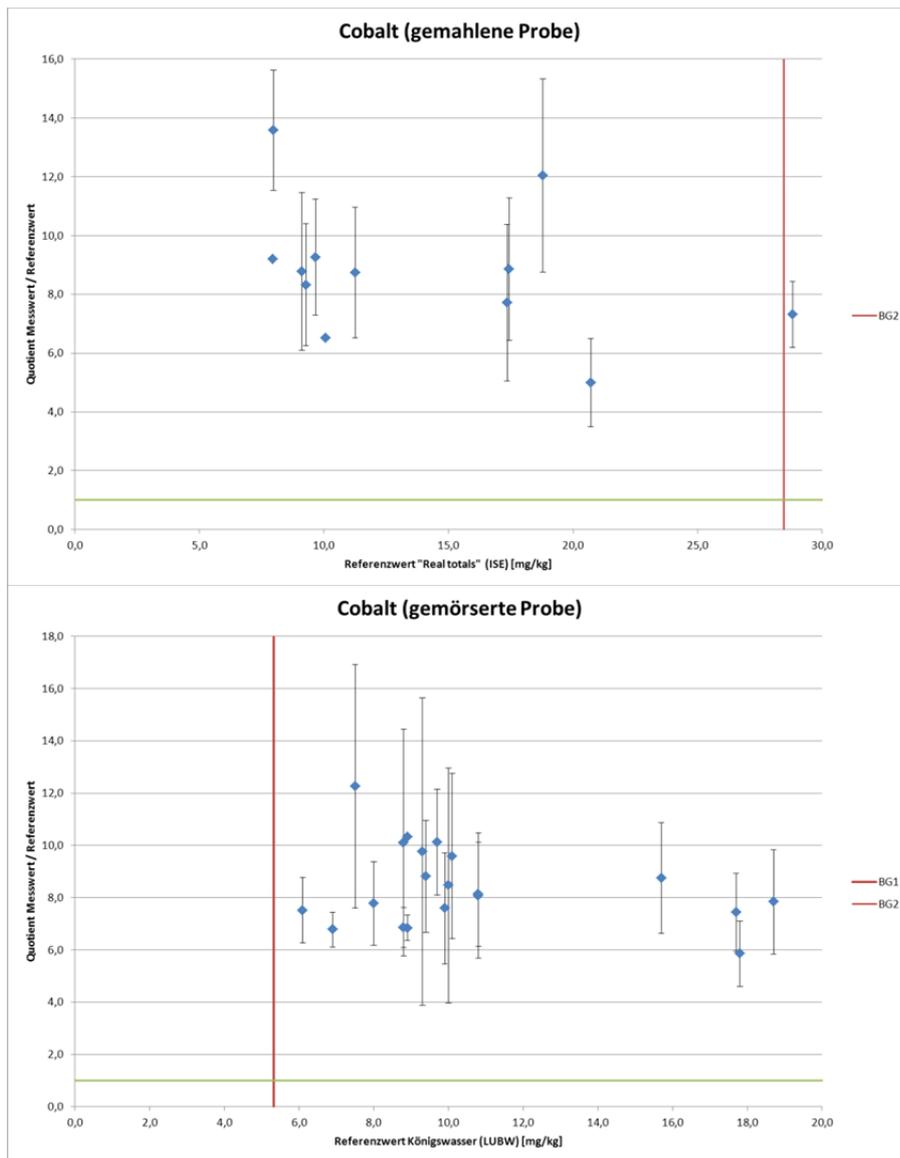


Oberhalb der berechneten BG liegt der Quotient für Arsen bei den gemahlene Proben (bis auf eine Ausnahme) zwischen 0,8 und 1,0.

Bei den Presslingen und den gemörserten Proben wird im niedrigen Konzentrationsbereich deutlich zu viel Arsen detektiert. Erst ab etwa 20 mg/kg bei den Presslingen bewegt sich die Wiederfindung um 1,2 und bei den gemörserten Proben ab ca. 15 mg/kg um 0,8 bis 1,2.

Auffallend ist, dass teilweise bei Proben mit gleicher Konzentration der Quotient um bis zu 0,4 (unterhalb BG2 bei den Presslingen sogar bis zu 1,2) schwankt.

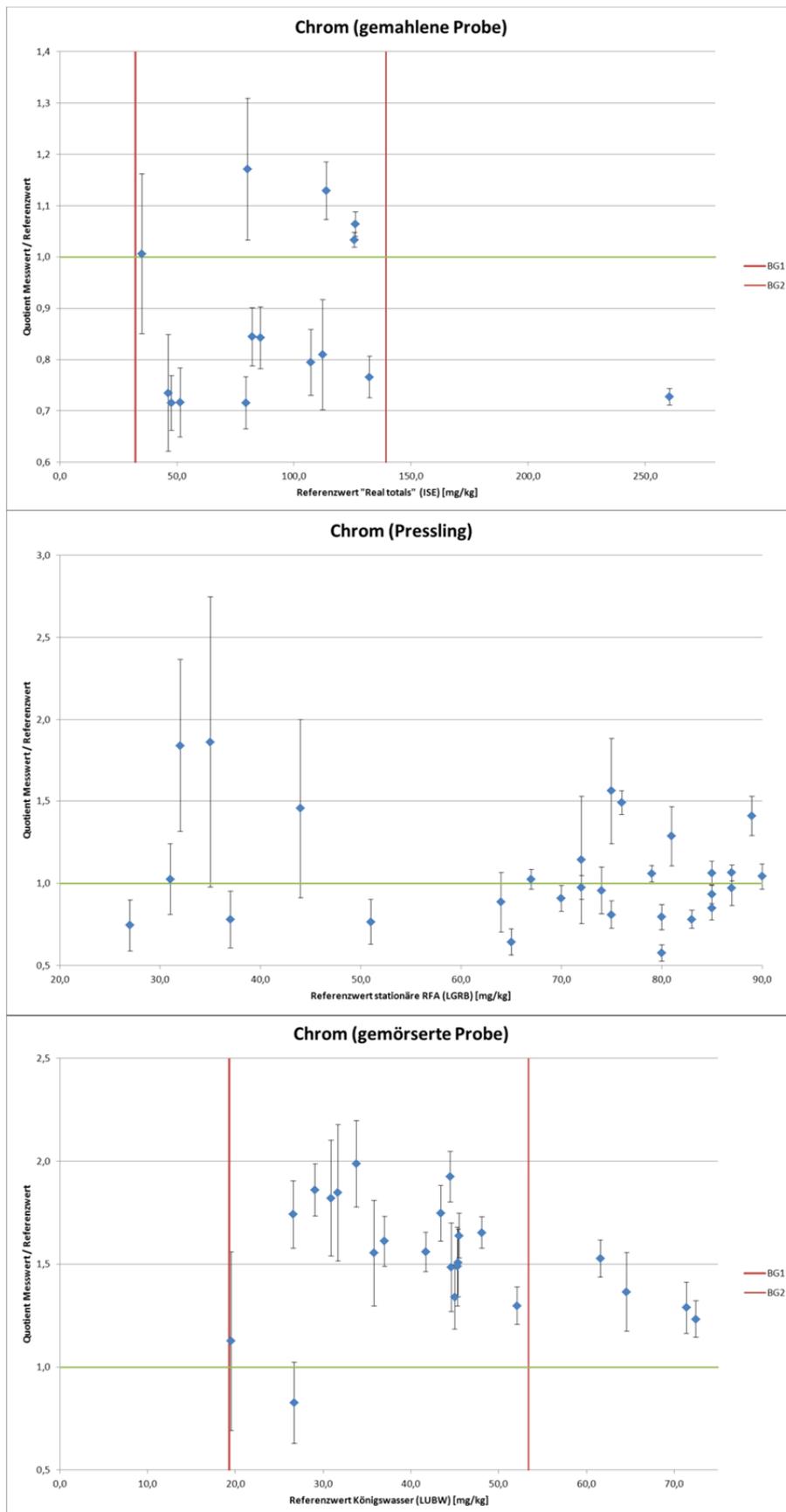
Abbildung 4-1 Richtigkeit bei Arsen für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben



Cobalt wird durchweg in viel zu hohen Konzentrationen detektiert.

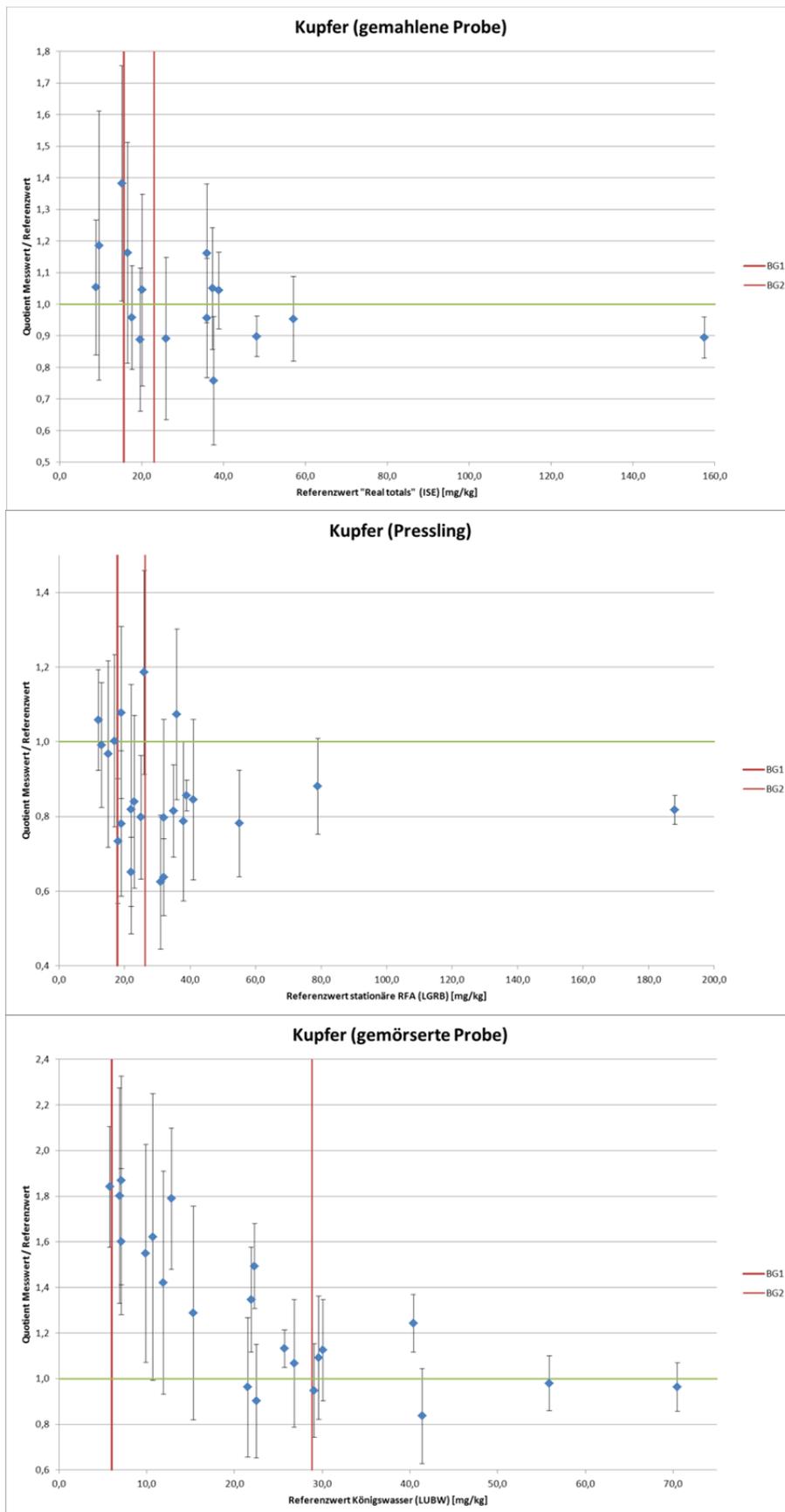
In der Kontrollprobe des Herstellers konnte Cobalt kein einziges mal nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4.1), obwohl die Konzentration laut Zertifikat rund 12 mg/kg beträgt und bei den realen Proben Cobalt noch um 7 mg/kg erfasst wurde.

Abbildung 4-2 Richtigkeit bei Cobalt für gemahlene und gemörserte Proben



Die Wiederfindung von Chrom schwankt stark. Für die gemahlene Proben liegt der Quotient zwischen 0,7 und 1,2, bei den Presslingen größtenteils zwischen 0,5 und 1,5. Im Vergleich zur Königswasserextraktion wird mit der mobilen RFA bei den gemörserten Proben (mit zwei Ausnahmen) immer viel mehr Chrom detektiert (Quotient zwischen 1,2 und 2,0).

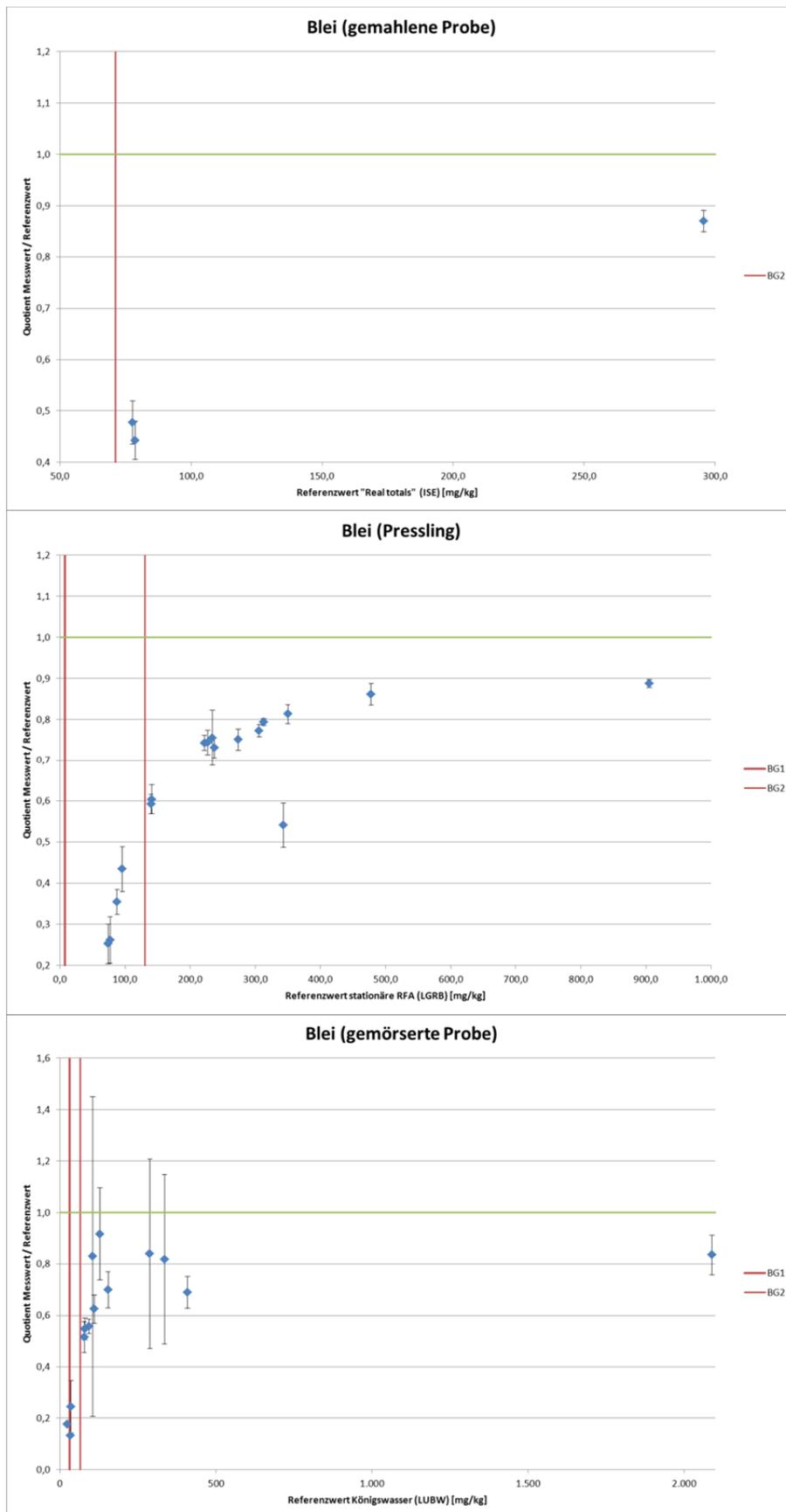
Abbildung 4-3 Richtigkeit bei Chrom für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben



Nicht viele der Messwerte liegen bei Kupfer über der berechneten BG.

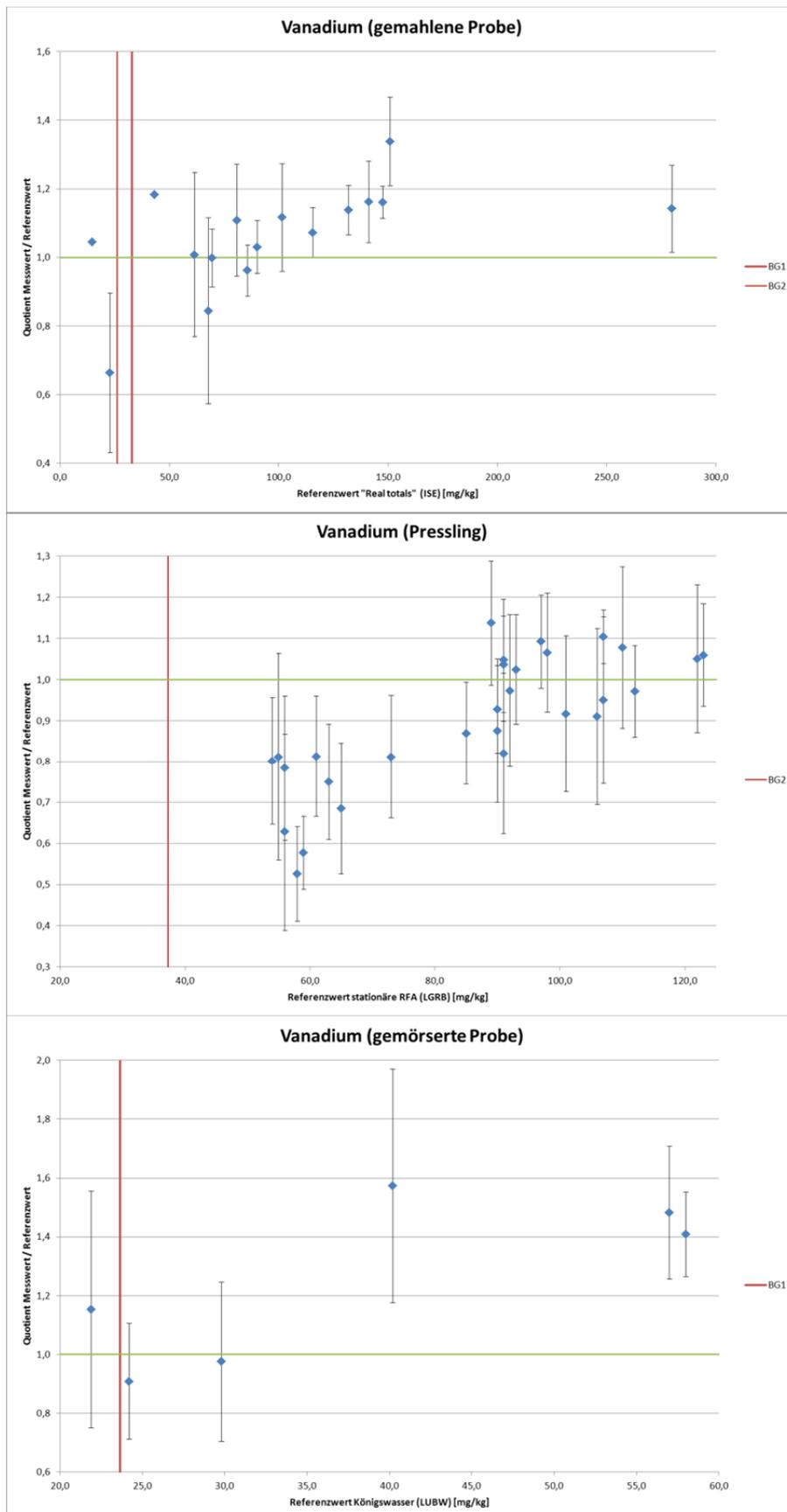
Im Bereich der BG schwankt die Wiederfindung stark. Darüber (ab etwa 50 mg/kg) zeigt sich zwar ein Trend zu einer guten Wiederfindung (Quotient zwischen 0,8 und 1,0), allerdings liegen zu wenige Werte im hohen Konzentrationsbereich vor.

Abbildung 4-4 Richtigkeit bei Kupfer für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben



Bei den Presslingen und gemörserten Proben ist die stetige Annäherung des Quotienten an den Bereich zwischen 0,7 und 0,9 schön erkennbar. Bei den gemahlene Proben sind leider nur drei Wertepaare vorhanden.

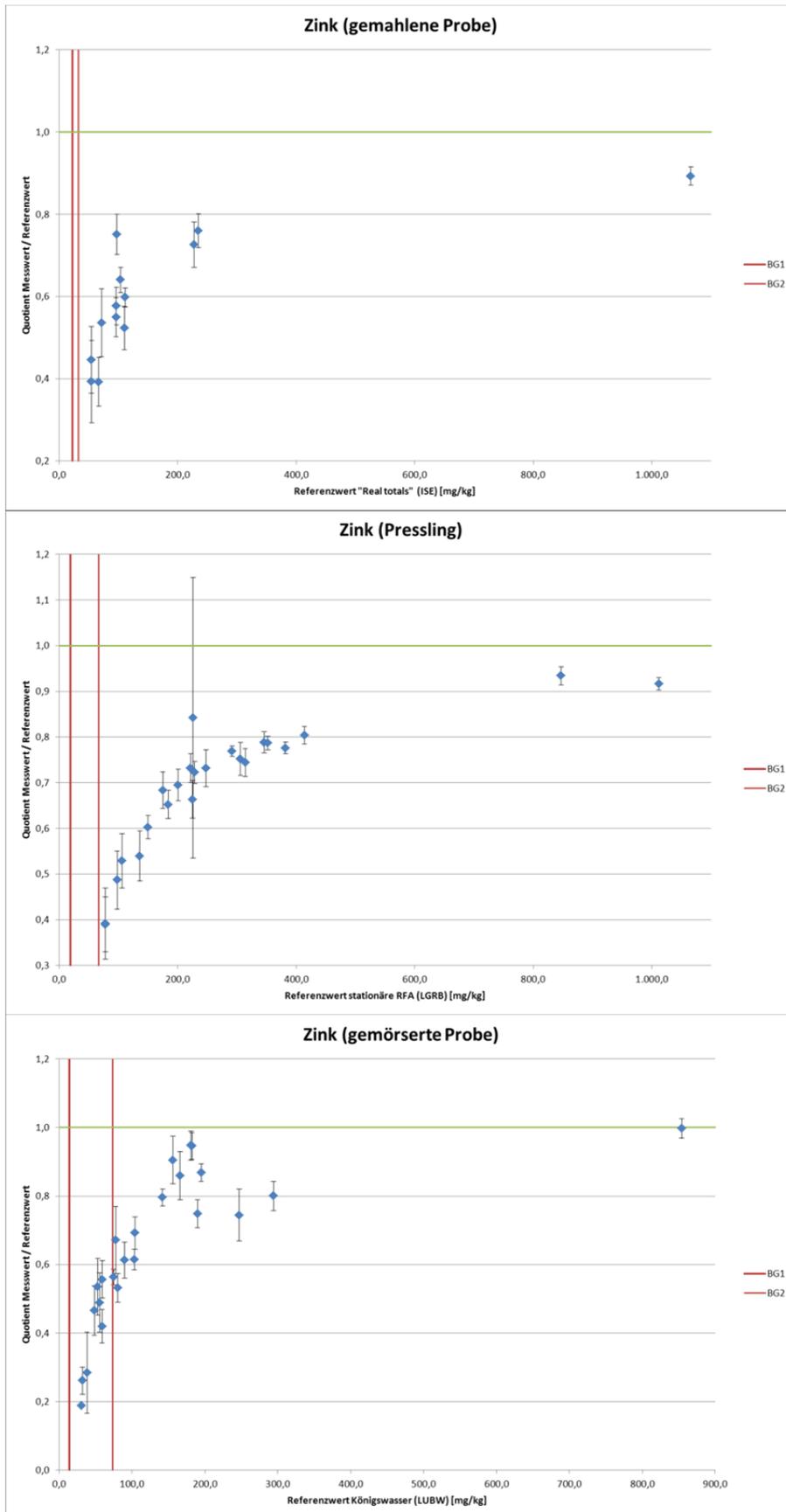
Abbildung 4-5 Richtigkeit bei Blei für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben



Ab ca. 70 mg/kg bewegt sich der Quotient bei Vanadium zwischen 0,8 und 1,2. Bei den Presslingen fällt auf, dass die Schwankung des Quotienten für Proben mit etwa gleichen Konzentrationen bis zu 0,3 beträgt.

Der Vanadium-Gehalt in den gemörserten Proben ist vermutlich zu gering für eine gute Wiederfindung, auch wenn sich fünf der sechs Werte über der berechneten BG befinden.

Abbildung 4-6 Richtigkeit bei Vanadium für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben



In einer annähernd exponentiellen Kurve steigt der Quotient mit steigender Zink-Konzentration an, bis der Bereich zwischen 0,8 und 1,0 erreicht ist.

Abbildung 4-7 Richtigkeit bei Zink für gemahlene Proben, Presslinge und gemörserte Proben

4.3 EINFLUSSFAKTOREN

Wie für die Verfahrenskenngrößen werden zur Bewertung der Einflussfaktoren die rechtlich relevanten Elementen plus Cobalt und Vanadium dargestellt. Zusätzlich befinden sich im Anhang unter Nr. 18) bis 21) Diagramme für vier weitere Elemente, für die eine gute Genauigkeit ermittelt wurde: Kalium, Rubidium, Titan und Zirconium.

Bei der Auswertung werden Ausreißer und die Messwerte, die unter der größten berechneten BG liegen nicht mit einbezogen mit Ausnahme bei der Betrachtung des Einflusses des Wassergehalts. Cobalt und Chrom fallen bei der Bewertung des Einflusses von Kalk, Humus und Eisen weg, da jeweils nur ein Messwert über der BG lag. Blei konnte in den Proben mit dem unterschiedlichen Wassergehalt nicht detektiert werden.

4.3.1 WASSERGEHALT

Die hier verwendeten Proben dienen der Durchführung der Fingerprobe und weisen entsprechend nur die geogenen Hintergrundgehalte an Schwermetallen auf. Bei der Referenzuntersuchung mittels Königswasserextraktion wurde festgestellt, dass kaum ein Elementgehalt (für gemörserte Proben, da bei dieser Berechnung Königswasser das Referenzverfahren war) über der für die mobile RFA berechneten BG liegt. Dies wird jedoch nicht als problematisch angesehen, da ein Nachweis trotzdem i.d.R. möglich ist. Selbst wenn die Messwerte unterhalb der BG größtenteils keine gute Richtigkeit mehr aufweisen (vgl. Kapitel 4.2.3), ist dieser „Fehler“ gleichbleibend und hat keine Bedeutung, da immer Messergebnisse der selben Probe (nur mit anderem Wassergehalt) miteinander verglichen werden.

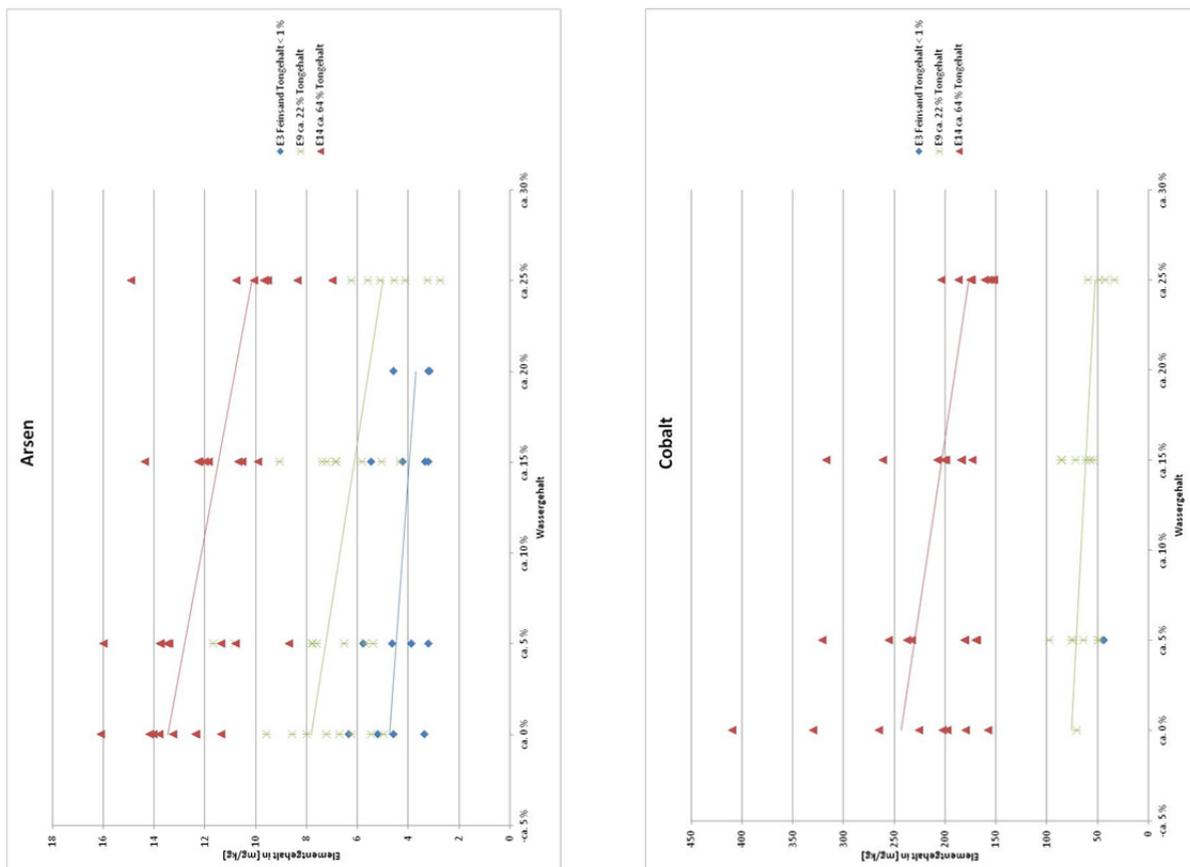


Abbildung 4-8 Einfluss des Wassergehalts bei Arsen und Cobalt

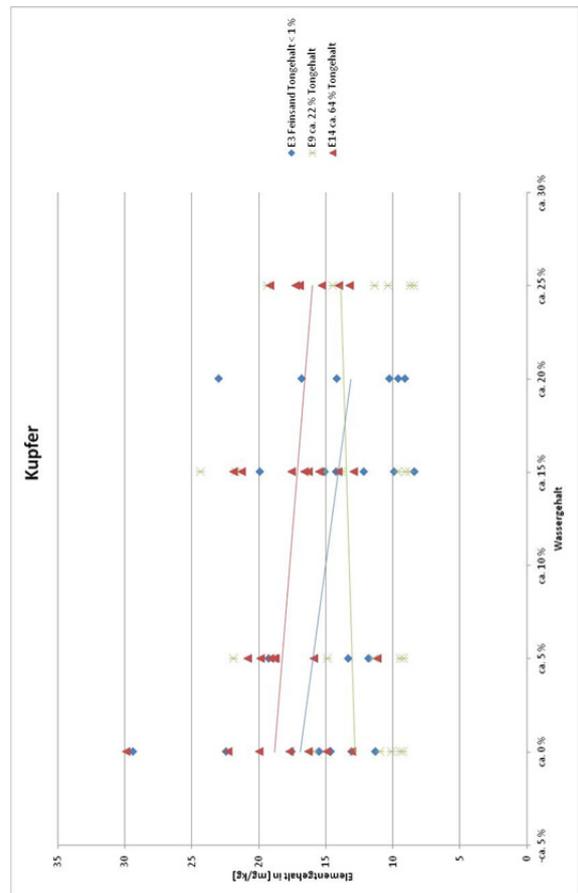
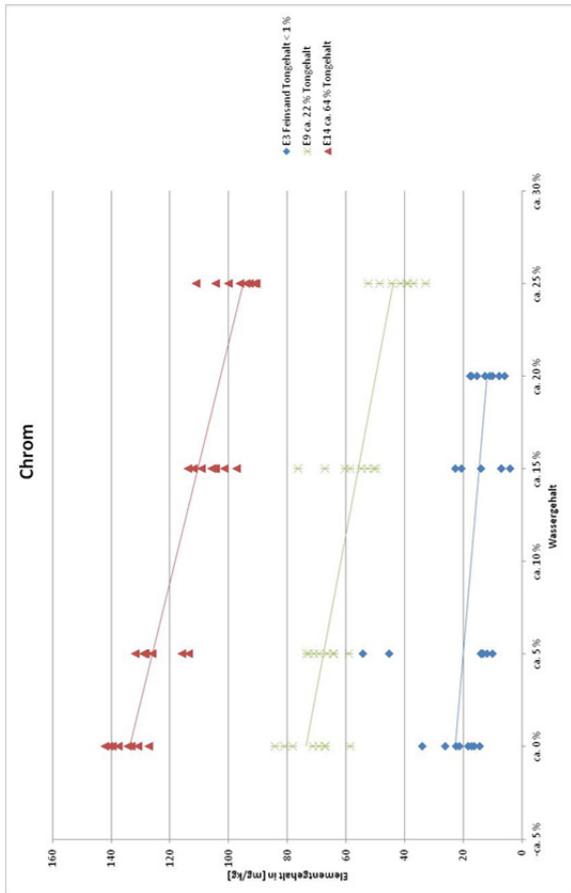
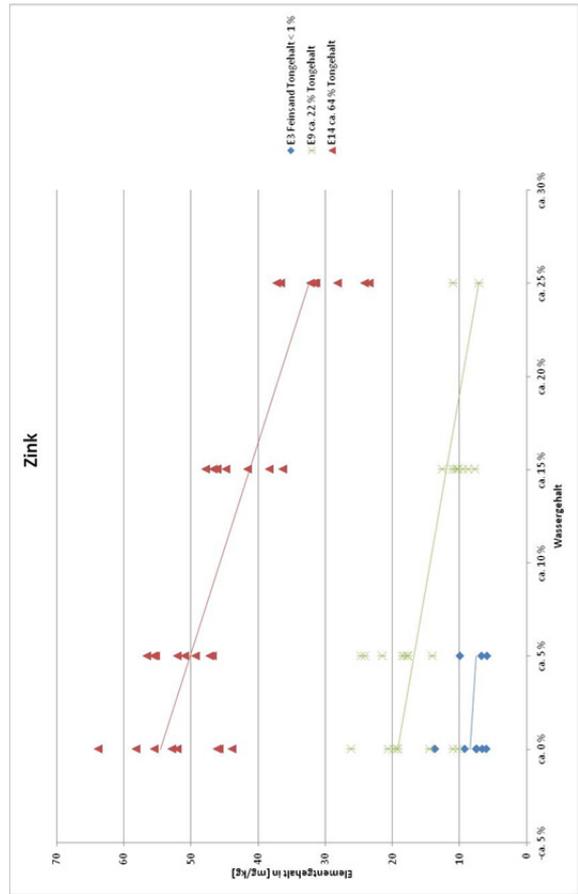
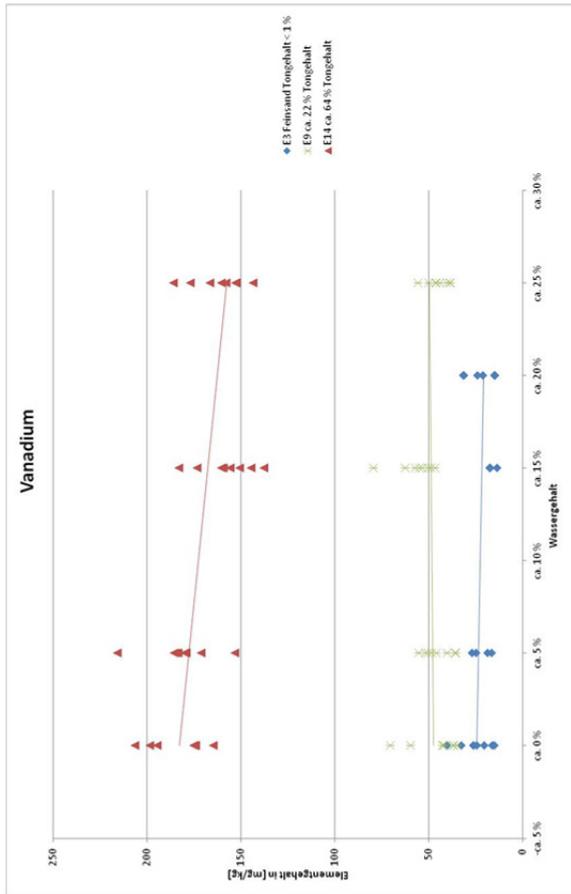


Abbildung 4-9 Einfluss des Wassergehalts bei Chrom, Kupfer, Vanadium und Zink

Mit steigendem Wassergehalt in der Probe wird für alle Elemente unabhängig von der Bodenart eine Verdünnung hervorgerufen und damit verbunden ein geringerer Gehalt detektiert (Abbildung 4-8 und 4-9). Die davon abweichende Analyse für E9 bei Kupfer und Vanadium ist vermutlich auf Messwertschwankungen oder eine unzureichende Homogenisierung der Probe zurück zu führen.

4.3.2 KALKGEHALT

Ein eindeutiger Einfluss des Kalkgehalts ist trotz großer Gehalts-Spannweite nicht erkennbar (Abbildung 4-10 und 4-11). Während der Quotient aus Messwert und Referenzwert für Kupfer und Blei leicht steigt, sinkt er dagegen bei Vanadium mit zunehmendem Kalkgehalt. Bei Arsen und Zink bleibt der Quotient etwa auf dem selben Level.

Wie von SCHMIDIGER (2009) erläutert, würde man erwarten, dass bei einer schwereren Matrix als der silikatischen die Empfindlichkeit des Analysators abnimmt und die Messwerte geringer ausfallen, was sich hier jedoch nicht bestätigt werden konnte.

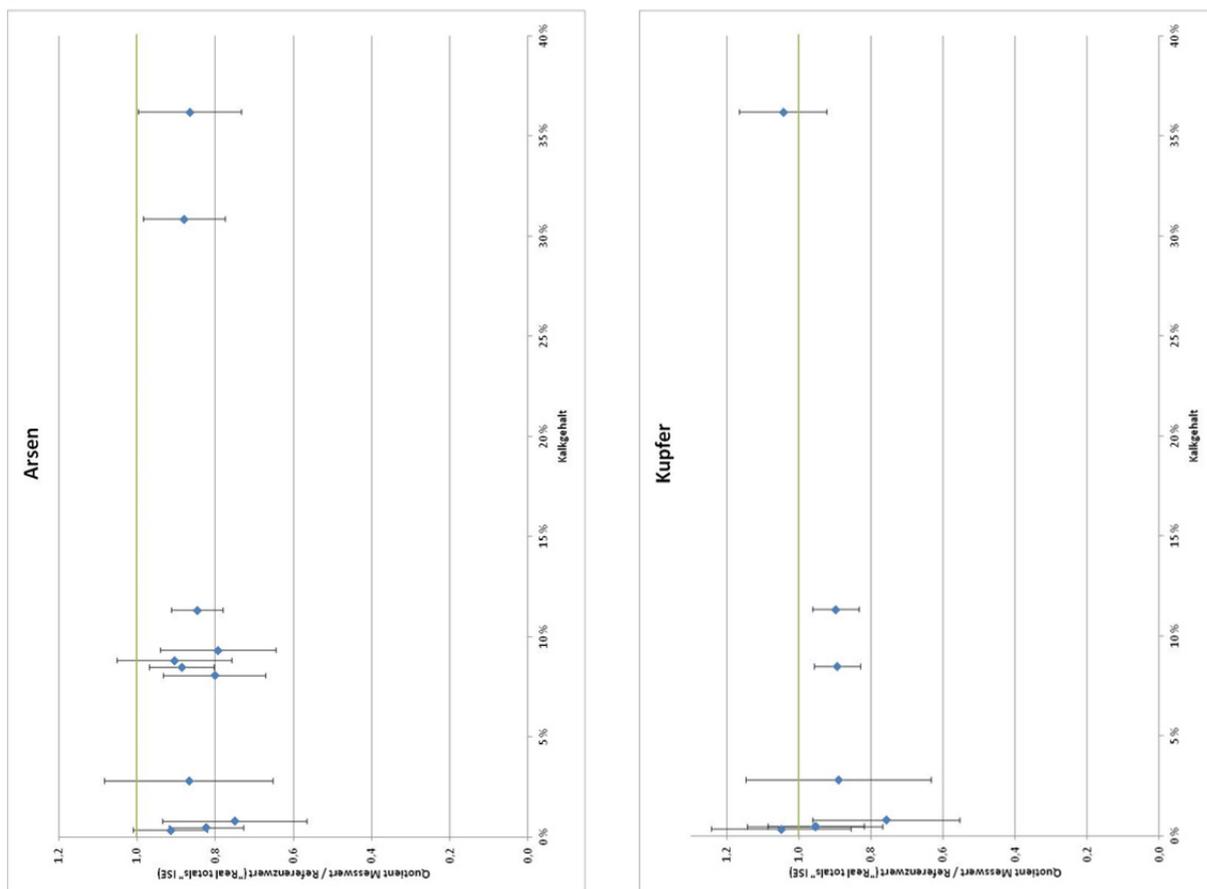


Abbildung 4-10 Einfluss des Kalkgehalts bei Arsen und Kupfer

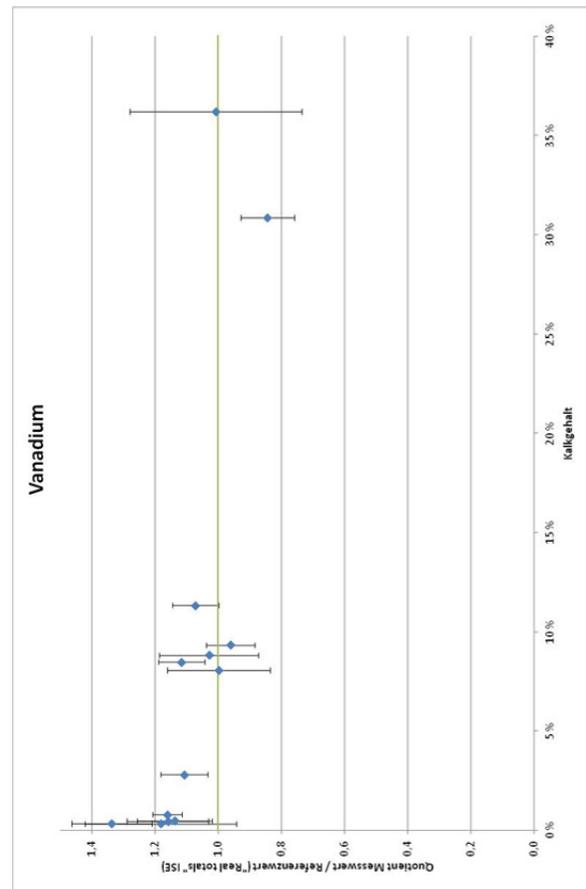
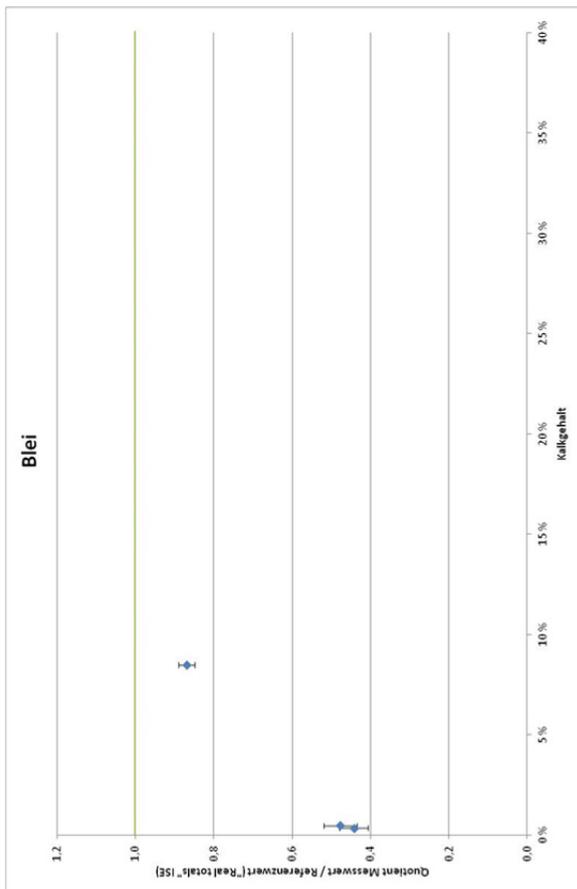
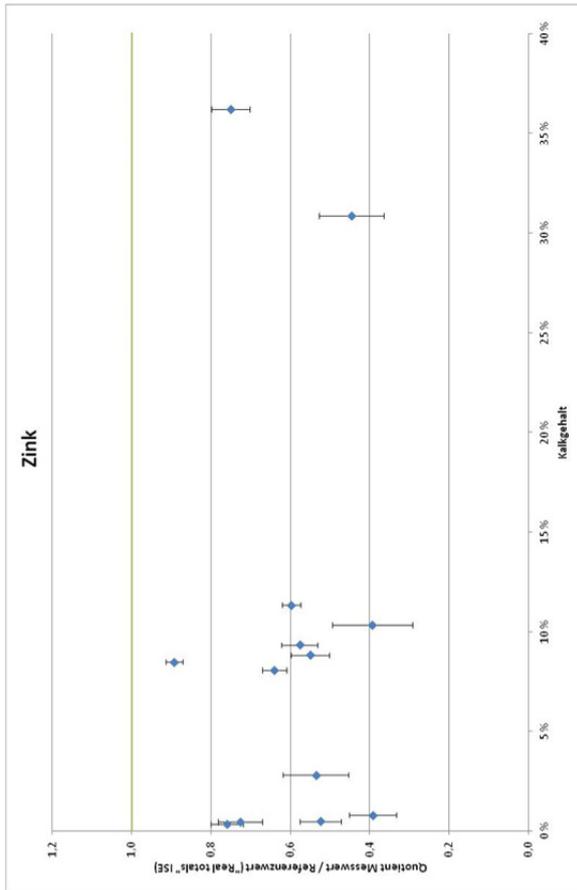


Abbildung 4-11 Einfluss des Kalkgehalts bei Blei, Vanadium und Zink

4.3.3 HUMUSGEHALT

Der Humusgehalt scheint keinen Einfluss auf die Wiederfindung der Elemente zu haben (Abbildung 4-12 und 4-13). Der Quotient bei Vanadium bleibt etwa auf dem gleichen Level. Bei Arsen und Kupfer liegt jeweils ein einzelner Wert im höheren Konzentrationsbereich von Humus, welcher einen niedrigeren Quotienten als die restlichen Wertepaare aufweist. Bei Blei und Zink steigt der Quotient mit zunehmendem Humusgehalt. Allerdings liegen bei Blei zwei der drei Wertepaare in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich, was die Wiederfindung generell verschlechtert.

Es wäre zu erwarten, dass durch die leichtere Matrix, zu hohe Messwerte ausgegeben werden (vgl. SCHMIDIGER 2009), was sich hier jedoch nicht bestätigt hat.

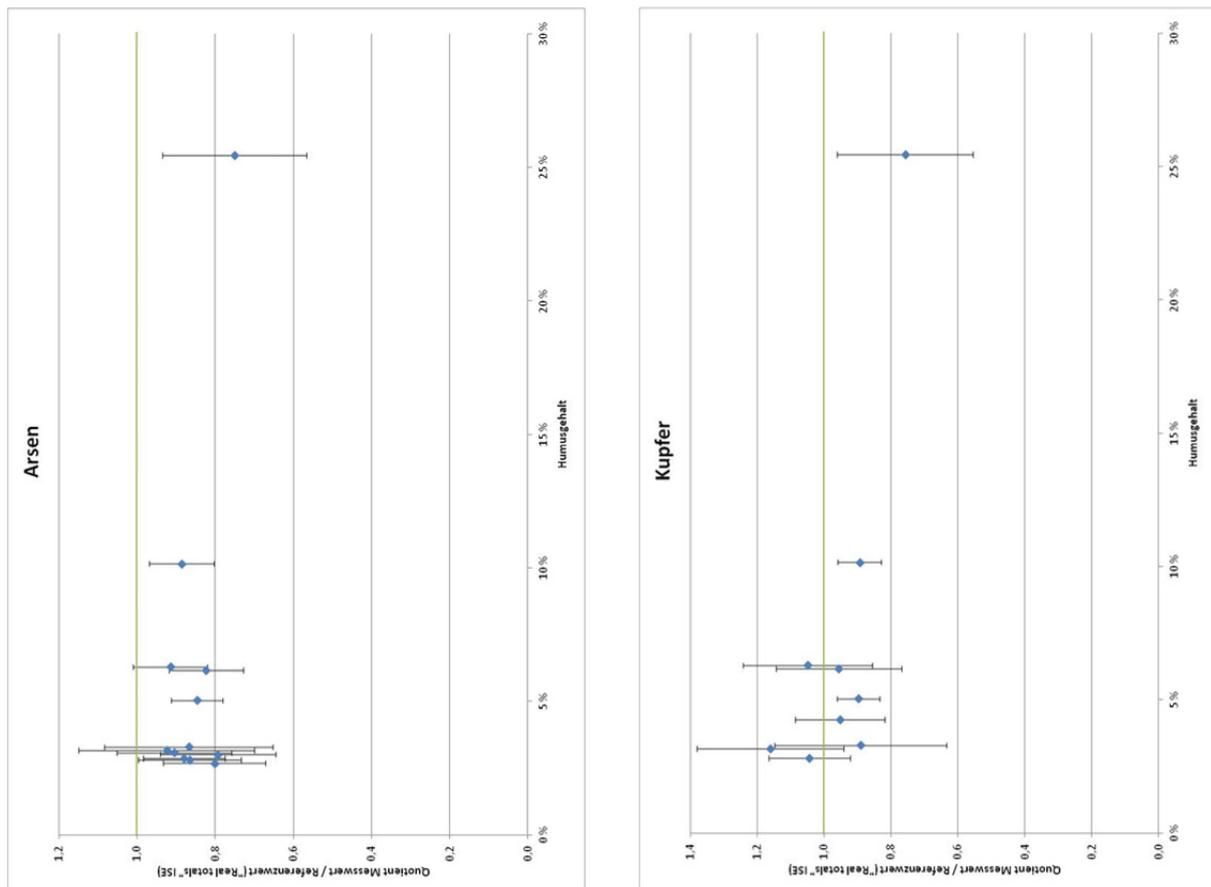


Abbildung 4-12 Einfluss des Humusgehalts bei Arsen und Kupfer

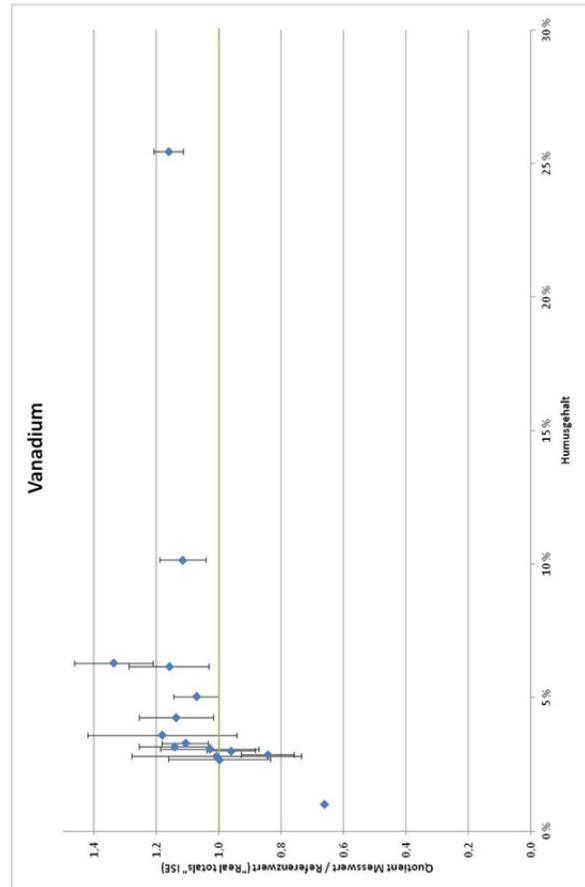
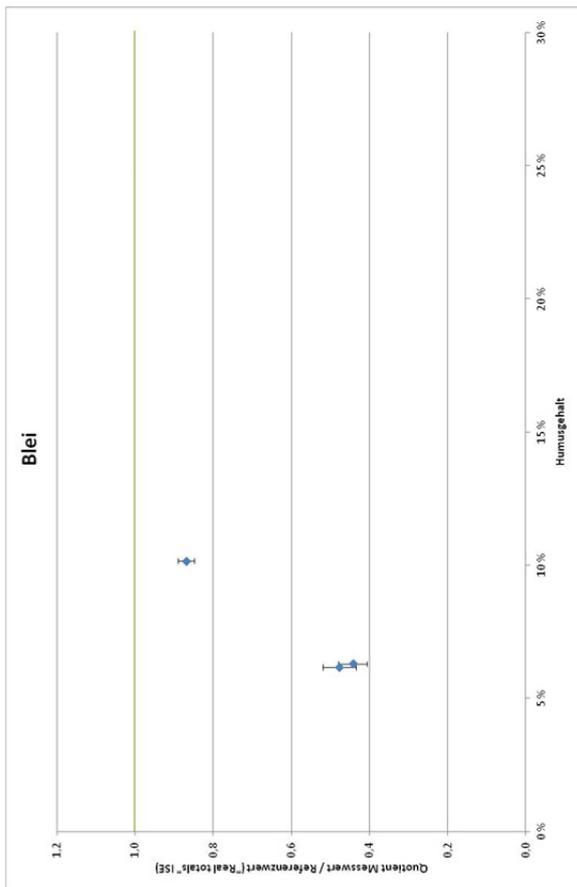
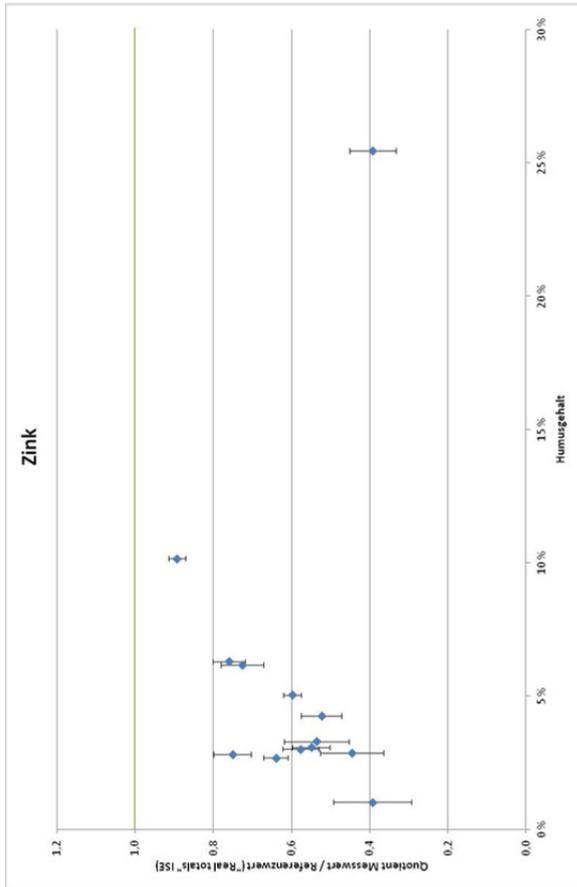


Abbildung 4-13 Einfluss des Humusgehalts bei Blei, Vanadium und Zink

4.3.4 EISENGEHALT

Trotz zunehmendem Eisengehalt zeigt sich bei Arsen, Kupfer und Vanadium keine Veränderung bei der Wiederfindung. Bei Zink hat der Quotient eine steigende Tendenz. Die beiden Quotienten um 0,5 bei Blei sind auf den niedrigen Bleigehalt zurückzuführen und eher nicht dem Eisengehalt zu schulden.

Eine Abnahme der Detektorempfindlichkeit und damit verbundene Minderbefunden (vgl. SCHMIDIGER 2009) können nicht nachgewiesen werden (Abbildung 4-14 und 4-15).

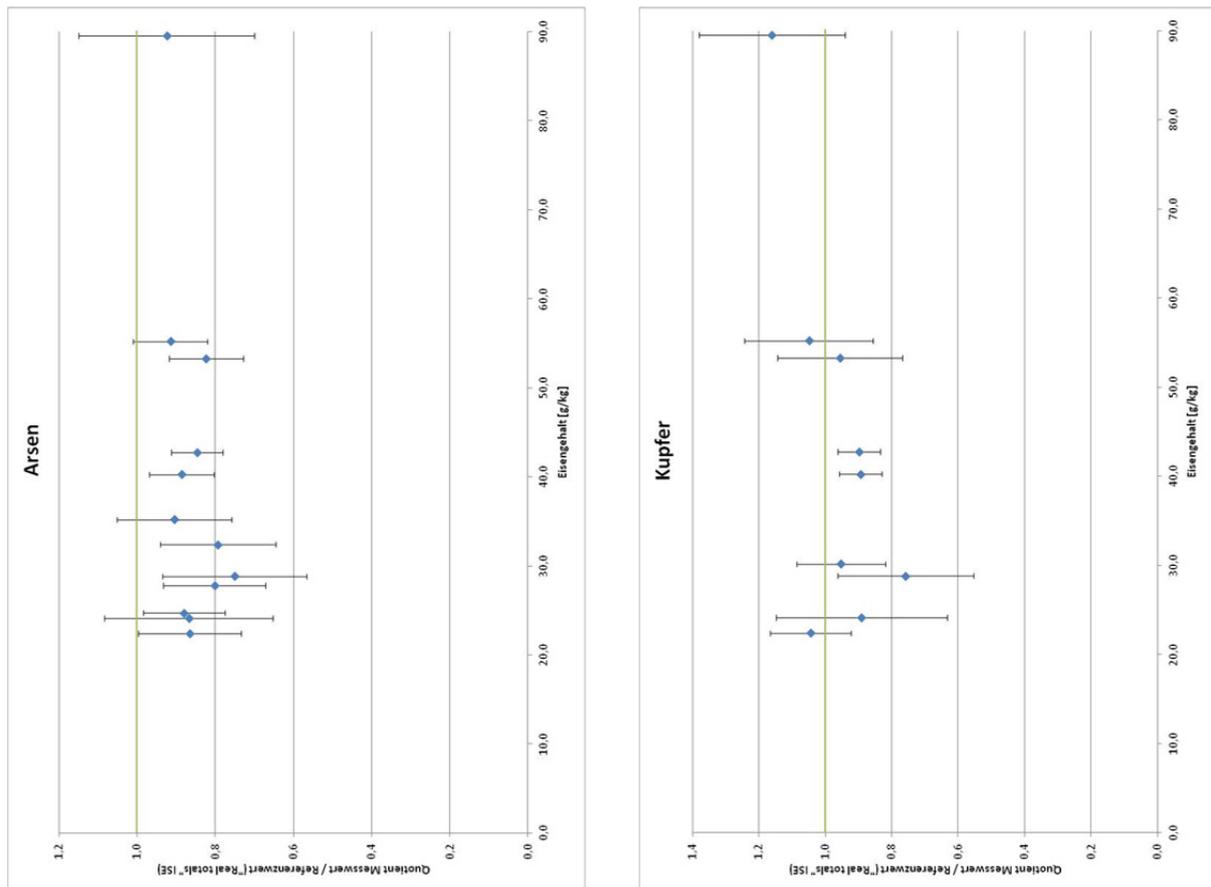


Abbildung 4-14 Einfluss des Eisengehalts bei Arsen und Kupfer

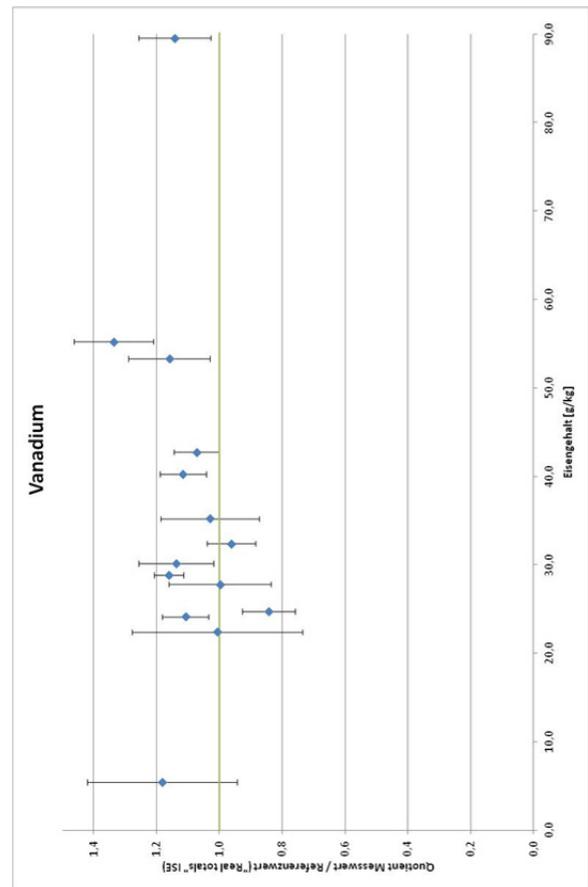
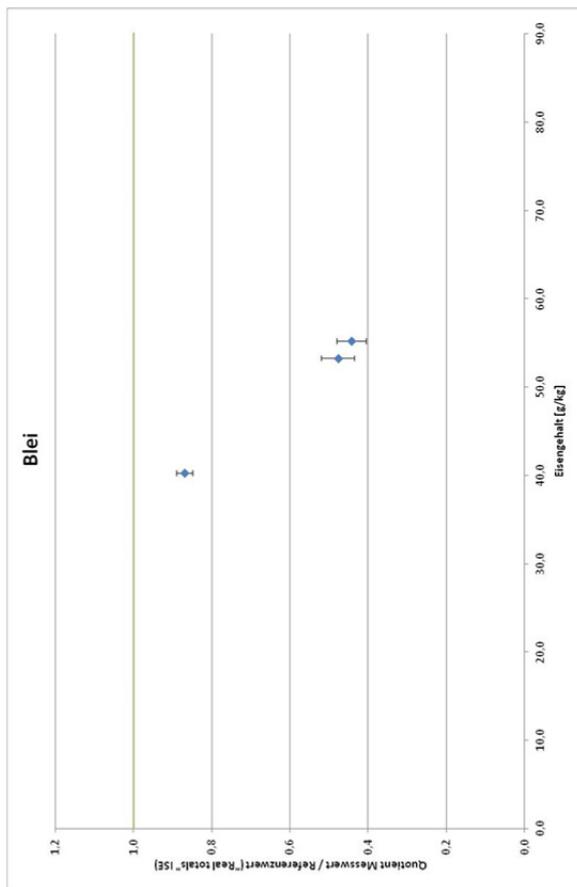
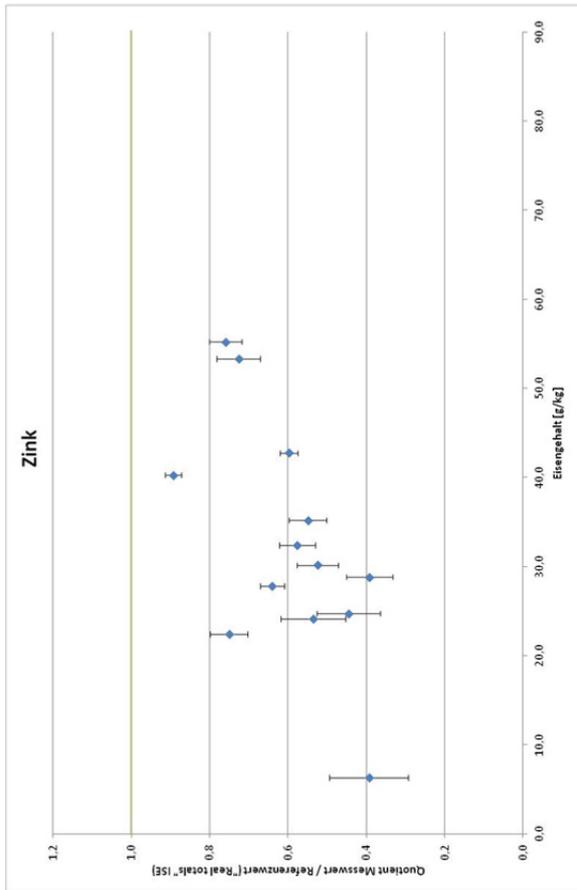


Abbildung 4-15 Einfluss des Eisengehalts bei Blei, Vanadium und Zink

5 Bewertung

5.1 BEWERTUNG DER KONTROLLPROBE (MOBILE RFA)

Das Mitführen einer geeigneten Kontrollprobe im Routineeinsatz ist sehr sinnvoll, um eventuelle Schwankungen im System zu registrieren. Allerdings sollte die Kontrollprobe Elementgehalte aufweisen, die im Konzentrationsbereich der untersuchten Proben liegen. Die Matrix der Kontrollprobe sollte möglichst der zu untersuchenden Probe entsprechen.

5.2 VERFAHRENSKENNGRÖSSEN

Das Umweltbundesamt hat im Jahr 2003 einen Forschungsbericht mit Hinweisen zu Vor-Ort-Analyseverfahren für orientierende Untersuchungen nach der BBodSchV veröffentlicht. Hierin wird auch der Einsatz der RFA diskutiert. Um Empfehlungen zur Eignung von Vor-Ort-Analyseverfahren zur Festlegung von Probennahmepunkten geben zu können, wurde ein Bewertungssystem erarbeitet. Ein Verfahren wird demnach als geeignet zur orientierenden Untersuchung angesehen, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt werden [UBA 2003B]:

1. Das Analyseergebnis des Vor-Ort-Analytikverfahrens weicht vom Bezugswert höchstens um 50 % ab (Bewertungskriterium Richtigkeit)
2. Die Streuung bei Wiederholmessungen beträgt maximal 50 % (Bewertungskriterium Präzision)
3. Die analytische Bestimmungsgrenze überschreitet nicht den Prüfwert für Industrie- und Gewerbegrundstücke gemäß Anhang 2 der BBodSchV

Ein Auszug aus dem Bewertungssystem ist in Tabelle 5-1 dargestellt. Das gesamte Bewertungssystem ist im Anhang unter Nr. 22) abgelegt.

Tabelle 5-1 System zur Bewertung der Vor-Ort-Analytikverfahren nach UBA (2003B)

Beurteilungs-kriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung ⁽¹⁾ ≤ 20 %	++
		Abweichung ⁽¹⁾ ≤ 50 %	+
		Abweichung ⁽¹⁾ > 50 %	0
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung ≤ 20 %	++
		Streuung ≤ 50 %	+
		Streuung > 50 %	0
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	≤ PW ⁽²⁾ Wohngebiete	++
		≤ PW ⁽²⁾ Industrie	+
		> PW ⁽²⁾ Industrie	0

⁽¹⁾ Abweichung des Vor-Ort-Analyseergebnisses vom Bezugswert. Der Bezugswert ist entweder die bekannte Sollkonzentration (z.B. bei Referenzböden) oder die mit einem genormten Referenz-Analysenverfahren ermittelte Stoffkonzentration

⁽²⁾ PW = Prüfwert gemäß Anhang 2 der BBodSchV

Tabelle 5-2 zeigt die berechneten Bestimmungsgrenzen mit der mobilen RFA (vgl. Kapitel 4.2.1) im Vergleich zu den Grenzwerten der BBodSchV.

Tabelle 5-2 ermittelte Bestimmungsgrenzen und Grenzwerte der BBodSchV im Vergleich

Element	BG [mg/kg]			Prüfwert ¹⁾ [mg/kg]		Vorsorgewert ¹⁾ [mg/kg]
	gemahlene Proben	Presslinge	gemörserte Proben	Wohngebiet	Industrie	Bodenart Lehm/Schluff ²⁾
As	5,6	9,9	31	50	140	-
	6,6	14	13			
Cd	-	-	-	20	60	1,0
	-	-	-			
Co	28	-	57	(600) ³⁾	(300) ³⁾	(24) ³⁾
	-	-	5,3			
Cr	139	-	53	400	1.000	60
	32	-	19			
Cu	23	26	29	-	-	40
	16	17	6			
Hg	n.n. bis 3,8 mg/kg			20	80	0,5
Mo	n.n. bis 4,4 mg/kg			-	-	(1,7) ³⁾
Ni	n.n. bis 83,5 mg/kg			140	900	50
Pb	71	131	65	400	2.000	70
	-	7,3	31			
V	26	37	24	-	-	(147) ³⁾
	33	-	-			
Zn	32	67	73	-	-	150
	22	19	14			

n.n. = nicht nachgewiesen

¹⁾ gemäß Anhang 2 der BBodSchV

²⁾ Vorsorgewerte für Bodenart Lehm/Schluff werden oft herangezogen, wenn die Hauptbodenart nicht bestimmt ist

³⁾ entnommen aus dem Entwurf der Mantelverordnung (Grundwasser/ Ersatzbaustoffe/ Bodenschutz) [BMU 2011]

Wie man anhand der berechneten BG sieht, ist die Überprüfung der Prüfwerte für Wohngebiete bei Arsen, Chrom und Blei mit dem mobilen RF-Spektrometer kein Problem. Für Cadmium konnte keine BG errechnet werden, da sich kein (linearer) Zusammenhang zwischen Messwert und Referenzwert ergeben hat. Cadmium kann in natürlichen und in schwach belasteten Böden mit der mobilen RFA demnach nicht quantitativ bestimmt werden. Die Cadmium-Gehalte der Bodenproben bewegten sich allerdings auch nur zwischen 0,1 mg/kg und 8,5 mg/kg.

Proben mit einer Quecksilber- und Nickel-Konzentration um den Prüfwert für Wohngebiete oder Industrie der BBodSchV waren nicht vorhanden. Die deutlich geringeren

Konzentrationen in den vorhandenen Proben konnten nicht nachgewiesen werden. Anhand von höher belasteten Proben wäre zu untersuchen, ab welchem Gehalt ein Nachweis möglich wird. Selbiges gilt für Molybdän. Die Vorsorgewerte für die Bodenart Lehm/Schluff können allerdings definitiv mit diesem RF-Spektrometer und den gewählten Detektoreinstellungen nicht überprüft werden.

Unabhängig von der Art der Probenvorbereitung liegen die höchsten BG'en bei Kupfer, Vanadium und Zink unter dem Vorsorgewert für die Bodenart Lehm/Schluff. Eine Überprüfung sollte demnach auch im Gelände i.d.R. möglich sein.

Die Bewertung der Richtigkeit gestaltet sich schwierig. Erkennbar ist, dass die Wiederfindung beim Großteil der Elemente oberhalb der BG bzw. generell in höheren Konzentrationsbereichen besser wird bzw. ist. Bei genauer Betrachtung muss festgestellt werden, dass die BG'en mit dem Berechnungsverfahren nach „DINTEST ©“ bzw. „händisch“ nach DIN 32645 (2008) (vgl. Kapitel 4.2.1) offenbar bei mehreren Elementen zu niedrig berechnet wurden (z.B. bei Blei und Zink).

Arsen, Chrom, Kupfer, Blei, Vanadium und Zink werden ab einer bestimmten Konzentration, die abhängig von der Probenaufbereitung ist, gut (Abweichung $\leq 50\%$ vom Referenzwert, vgl. Tabelle 5-1) oder sogar sehr gut (Abweichung $\leq 20\%$) wiedergefunden. Cobalt wird durchweg mit viel zu hohen Gehalten detektiert (vgl. Abbildung 4-2).

Bei Zink (vgl. Abbildung 4-7) ist besonders schön zu beobachten, was sich auch für andere Elemente z.B. bei Blei – mehr oder weniger deutlich – zeigt: der Quotient nähert sich (oberhalb der BG) in einer fast exponentiellen Kurve einem Wert um 1,0 an.

Die höheren Befunde bei Chrom in den gemörserten Proben (vgl. Abbildung 4-3) lassen sich vermutlich auf einen unvollständigen Königswasseraufschluss und damit verbundene Minderbefunde bei der Nasschemie zurückführen [UTERMANN ET. AL. 2000].

Die Präzision der mobilen RFA ist entsprechend der Einstufung in Tabelle 5-2 ebenfalls gut (Streuung $\leq 50\%$) bis sehr gut (Streuung $\leq 20\%$). Maximal lag die Abweichung, ausgedrückt als relative Wiederholstandardabweichung, bei etwa 31% (Cobalt). Oft wird aber auch die 20%-Marke nicht überschritten. Dabei zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang zur Probenaufbereitung sondern eher zum Konzentrationsbereich: höhere Gehalte bedeuten i.d.R. eine bessere Präzision. (Die Definition von „höheren Gehalten“ liegt für jedes Element wiederum in einem anderen Konzentrationsbereich)

Im Anhang unter Nr. 10) findet sich für die gleichen Proben zum Vergleich auch die Standardabweichung für die acht Wiederholmessungen an unterschiedlichen Stellen, wie sie standardmäßig durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 4.2.1). Hier liegt die Streuung auch durchweg deutlich unter 50%.

Basierend auf der Arbeit von BRADLER ET AL. (2003) wurde mittels f-Test zur Überprüfung auf Varianzhomogenität der Proben und Mittelwert t-Test ein vorläufiger Nachweis auf Gleichwertigkeit der Ergebnisse der mobilen RFA zu den Ergebnissen der stationären RFA für Arsen, Chrom, Kupfer, Blei, Vanadium und Zink erbracht. Lediglich Cadmium konnte – auch dort – nicht als gleichwertig eingestuft werden. Für Cobalt liegen keine Messwerte vom LGRB für die Presslinge vor.

Die Richtigkeit der Gleichwertigkeitsfeststellung ist jedoch fraglich. In den Presslingen wurde mit der mobilen RFA bei Arsen zu viel und bei Kupfer, Blei und Zink zu wenig detektiert, was nicht zur Gleichwertigkeit führt.

Wenn ab einem Bestimmtheitsmaß von $\geq 0,8$ von einer Vergleichbarkeit ausgegangen werden kann, sind die Ergebnisse folgender Elemente mit der mobilen RFA mit denen des Königswasseraufschlusses vergleichbar: Arsen, Chrom, Kupfer, Blei, Vanadium und Zink. Die US-EPA (2007) gibt an, dass der Korrelationskoeffizient für ein Screening-Verfahren min. 0,7 (d.h. das Bestimmtheitsmaß $\geq 0,5$) betragen soll. Unter dieser Voraussetzung wäre auch Cobalt vergleichbar nachweisbar.

Diese vereinfachte und erste näherungsweise Betrachtung von Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit sollte mit mehr Messwerten und durch weitere Berechnungen bestätigt werden. Der Probenumfang war im Rahmen dieser Arbeit noch zu gering, um belastbare Ergebnisse für einzelne Elemente zu erhalten.

5.3 EINFLUSSFAKTOREN

Die Ergebnisse des Einflusses des Wassergehalts sind eindeutig, wenn auch nicht immer einheitlich. Eine verminderte Wiederfindung bei erhöhtem Wassergehalt ist bei allen Elementen ersichtlich. Um in der Praxis den Verdünnungseffekt zu verhindern bzw. zumindest konstant zu halten, sollten immer lufttrockene Proben analysiert werden.

Für eine eindeutige Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Kalk-, Humus- und Eisengehalte sind z. Zt. noch nicht genügend Messwerte vorhanden. Bisherige Ergebnisse (vgl. Kapitel 4.3) lassen eher auf einen sehr geringen Einfluss der genannten Faktoren auf das Ergebnis der Elementanalyse mit dem mobilen RF-Spektrometer schießen.

Bei der Betrachtung des Eisengehalts ist zudem zu beachten, dass die Höhe der Elementkonzentrationen häufig korreliert, d.h. bei einer hohen Eisenkonzentration liegen häufig auch die anderen Elemente in einer hohen Konzentration vor. Da schon festgestellt wurde, dass die Wiederfindung bei hohen Gehalten besser ist (vgl. Kapitel 5.2), kann eine veränderte Wiederfindung nicht generell der Eisenkonzentration angerechnet werden.

Eine gesamtheitliche Betrachtung von Kombinationen der Einflussfaktoren erscheint für zukünftige Untersuchungen sinnvoll, um mögliche „Ausgleichseffekte“ der Faktoren aufzudecken.

6 Ausblick und Hinweise für die Praxis

Die mobile RFA eignet sich besonders bei der Vor-Ort-Analyse für die Festlegung weiterer Probennahmepunkte und beim Lokalisieren und Abgrenzen von unbelasteten bzw. sehr gering belasteten Teilflächen. Orientierende Untersuchungen nach BBodSchV sind möglich, wobei die analytischen Grenzwerte zu beachten sind. Für eine Detailuntersuchung ist die mobile RFA nur geeignet, wenn die Elementkonzentrationen deutlich über den geogenen Hintergrundwerten liegen.

Im Rahmen der Detailuntersuchung der großflächig erhöhten Schadstoffgehalte im Boden in Folge des historischen Bergbaus (Landkreis Emmendingen) wurde von solum, büro für boden + geologie zum ersten mal ein mobiles RF-Spektrometer eingesetzt. Hinweise zum Vorgehen im Gelände finden sich in einem entsprechenden Untersuchungsbericht im Auftrag des Landratsamts Emmendingen. Es wurde das gleiche Gerät (NITON XL3t) der analyticon instruments gmbh verwendet wie für die vorliegende Arbeit.

In Emmendingen fand die mobile RFA ihren Einsatz bei der Abgrenzung von Belastungsgebieten und Raumeinheiten, sowie bei der Erfassung geogen erhöhter Schadstoffgehalte (insbesondere Blei; Gehalte im Boden bis > 1.000 mg/kg). Die Messpunkte wurden als Raster (bei den Hot spots), Profil oder gelände- und nutzungsbedingt angeordnet. Für die Messungen wurden Bodenfenster in 5 cm bis 10 cm Tiefe durch Abtragen der obersten humosen Bodenschicht angelegt. Nachdem eine dichte und plane Oberfläche hergestellt wurde, konnte diese mit einer Gaslötpistole kurz getrocknet werden. So sollte der Einfluss der Bodenfeuchte minimiert werden. Zum Schutz des Messfensters am Analysator wurde eine Klarsichtfolie auf den Boden gelegt und dann direkt gemessen.

Auch bei diesen Untersuchungen wurden Vergleichsanalysen von Königswasser-aufschlüssen mit ICP-MS an ausgewählten Proben durchgeführt, die die Vergleichbarkeit bei Arsen, Kupfer, Blei und Zink bestätigt haben [SOLUM 2012A].

In Baden-Württemberg gibt es, außer den Einzugsgebieten und den früheren Auebereichen der Elz im Landkreis Emmendingen, weitere Gebiete mit siedlungsbedingt großflächig erhöhten Schadstoffgehalten der Böden. Das Gebiet der Staufferen Bucht südlich von Freiburg mit insgesamt etwa 4.500 Hektar an belasteter Fläche ist seit längerem bekannt. Die Belastungsursachen sind ähnlich wie im Gebiet von Emmendingen. Die wesentlichen Schwermetalle sind in der Staufferen Bucht Blei, Cadmium und Zink. Über die landesweiten Hintergrundwerte dieser Spurenmetalle in Böden hinaus erhöhte Gehalte sind in diesem Gebiet an das Vorkommen bestimmter Bodentypen gebunden (hauptsächlich Auengleye und -pelosole), wie exemplarische Untersuchungen der LUBW zusammen mit dem Regierungspräsidium Freiburg gezeigt haben. Weitere Spurenmetall-Untersuchungen zur

Abgrenzung der höher von weniger belasteten Teilflächen fehlen bisher in dem Gebiet. Auch hier könnten anhand von Untersuchungen mit dem mobilen RF-Spektrometer und anhand des Leitparameters Blei die notwendigen Abgrenzungen von Teilflächen – ähnlich wie im Gebiet von Emmendingen – mit geringerem Aufwand erheblich vorangebracht werden [LUBW 2012].

Weiter in Betracht kommt der Einsatz der mobilen RFA ggf. bei Bodenuntersuchungen an stark befahrenen Verkehrswegen. Je nach Verkehrsaufkommen kann der belastete Bereich durch Schwermetalle in bis zu > 10 m Entfernung vom Fahrbahnrand reichen [UM 1992].

Quellen- und Literaturverzeichnis

[BBODSCHG 1998]: „Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz – BBodSchG)“ vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502) zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 30 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I Nr. 10, S. 212) in Kraft getreten am 1. Juni 2012

[BBODSCHV 1999]: „Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)“ vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554) zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I Nr. 10, S. 212) in Kraft getreten am 1. Juni 2012

[BMU 2011]: Informationen zum Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffe/ Bodenschutz des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Stand: 06. Januar 2011, abgerufen über http://www.bmu.de/gesetze_verordnungen/verordnungsentwuerfe/regierungsinterne_abstimmung/doc/46921.php, am 12. Juli 2012

[BOKU 2007]: „Validierung von Analysenmethoden“, Universität für Bodenkultur Wien (BOKU), Vorlesungsunterlagen (VU) 771.119 und 771.314 SS07, abgerufen über http://www.chemie.boku.ac.at/fileadmin/_/H77/LVA/771119/EH2_VO_Val_SS07.pdf, am 01. August 2012

[BRADLER ET. AL. 2003]: „Methodenvalidierung – Korngrößenbestimmung mittels Köhn und Sedigraph“ Projekt: „Wissenschaftliche Grundlagen für den Vollzug der Bodenschutzgesetze“, Datenerhebung: E.-M. Bradler, Datenauswertung und Berichterstellung: P. Spörlein & M. Joneck, Bayrisches Geologisches Landesamt, Februar 2003

[DIN 13005 1999]: „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ Vornorm DIN V ENV 13005 mit deutscher Übersetzung des „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM), Juni 1999

[DIN 32645 2008]: DIN 32645 „Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung“, Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., November 2008

[DIN 51418-2 1996]: „Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA), Teil 2: Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und Auswertung“, Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN, September 1996

- [DIN 53804-1 2002]: „Statistische Auswertung, Teil 1: Kontinuierliche Merkmale“, Normenausschuss Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., April 2002
- [HAHN-WEINHEIMER ET. AL. 1995]: „Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften“ Paula Hahn-Weinheimer, Alfred Hirner, Klaus Weber-Diefenbach, Vieweg, 1995
- [KALLENBERG 1993]: „Eignung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für Schwermetalluntersuchungen in Gewässersedimenten und Schwebstoffen“, Ulrich Kallenberg, Diplomarbeit (Physikingenieur) Universität/Ghs Siegen, August 1993, praktische Durchführung im Zentrallabor der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, erschienen in der Schriftreihe „Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz“ der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Heft Nr. 160, 1993
- [KROMIDAS, KLINKNER 2011]: Anhang A3 Definitionen und Erläuterungen von Begriffen aus den Bereichen „Validierung“ und „Qualitätssicherung“, Dr. Stavros Kromidas, Dr. Roman Klinkner, aus „Handbuch Validierung in der Analytik“, Herausgeber: Dr. Stavros Kromidas, 2011, abgerufen über <http://www.kromidas.de/Uploads/Definitionen.pdf>, am 10. Juli 2012
- [LBODSCHAG 2004]: „Gesetz zur Ausführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Landes-Bodenschutz- und Altlastengesetz – LBodSchAG)“ vom 14. Dezember 2004 (GBl. Nr. 17, S. 908) zuletzt geändert durch Artikel 10 des Gesetzes vom 17. Dezember 2009 (GBl. Nr. 23, S. 809) in Kraft getreten am 24. Dezember 2009
- [LUBW 2008]: „20 Jahre Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg – von klassischen Bodenuntersuchungen zu medienübergreifenden Umweltbilanzen“, Herausgeber: LUBW, Bearbeitung: LUBW Werner Borho, Referat 22 – Boden, Stand: Dezember 2008, 1. Auflage
- [LUBW 2012]: interne Informationszusammenstellung aktueller Fachvorträge und Berichte durch Dr. Thomas Nöltner, LUBW
- [MPG 2002]: Versuchsanleitung Fortgeschrittenenpraktikum: Röntgenfluoreszenzanalyse mit einem Silizium-Driftdetektor, Halbleiterlabor der Max-Planck-Institute für Physik und extraterrestrische Physik, Dezember 2002
- [NEITZEL 2003]: „Bestimmungsgrenze ist nicht gleich Bestimmungsgrenze“, Dr. Volkmar Neitzel, in CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 54. Jahrgang, Heft 07/2003

- [PROHL 2012]: „RFA- so funktioniert’s!“, Hansjörg Prohl, Universität Clausthal, Erscheinungsjahr unbekannt, abgerufen über <http://www.immr.tu-clausthal.de/geoch/labs/XRF/RFA/Einleit.html>, am 25. April 2012, abgespeichert in Form von einzelnen pdf-Dateien
- [RPT 2012]: Merkblatt „Gleichwertige Prüfverfahren - Verfahrensweise bei Anträgen auf Zustimmung zur Anwendung von gleichwertigen Prüfverfahren (DepV Anhang 4 Nr. 3 Satz 2)“, Regierungspräsidium Tübingen, aufgestellt am 14. Mai 2012
- [RUTSCH 2009]: „Die RFA als Allheilmittel?“, Dipl.-Ing. Stefan Rutsch, UBeRU Umweltberatung, 2. EBS-Analytik Workshop, Dresden, 3./4. März 2009
- [SCHÄFER 2002]: „Entwicklung und Modifizierung von Methoden zur Bestimmung von Element-Tiefenprofilen in Sedimentgesteinen“, Mathias Schäfer, Dissertation (Chemie) Universität Hamburg, 2002
- [SCHEFFER ET. AL. 2010]: Lehrbuch der Bodenkunde, Scheffer/Schachtschabel, 16. Auflage, neu bearbeitet von Hans-Peter Blume, Gerhard W. Brümmer, Rainer Horn, Ellen Kandeler, Ingrid Kögel-Knabner, Ruben Kretzschmar, Karl Stahr, Berndt-Michael Wilke, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg 2010
- [SCHMIDIGER 2009]: „Bericht zur Aussagekraft der mobilen XRF-Spektrometrie für die Bestimmung der Schwermetallgehalte von Blei, Zink und Kupfer“, Corinne Schmidiger, Praktikumsbericht, Betreuer: Dr. Ubald Gasser, Fachstelle Bodenschutz (FaBo), Kanton Zürich, August 2009
- [SCHMIDT, GEBEL 2003]: „Was ist ICP-MS?“ Kai H. Schmidt, Antje Gebel, Internet-Domäne erstellt zwischen Dezember 1999 und April 2003, abgerufen über <http://www.icp-ms.de/index.html>, am 19. August 2012
- [SOLUM 2012A]: „Detailuntersuchung (DU) zur bergbaubedingten Schwermetallbelastung der Böden im Landkreis Emmendingen – Entwurf: Stand 06. Juni 2012“, solum, büro für boden + geologie, Stand: 05. Juni 2012
- [SOLUM 2012B]: „EOS Teststrecke Oberkirch – Bericht zu den Bodenuntersuchungen 2011“, solum büro für boden + geologie, Stand: 03. April 2012
- [UBA 2003A]: „Kenngrößen zur Beurteilung von Messverfahren und Messdaten“ UBA-Kolloquium, 20. November 2003, Umweltbundesamt Labor für Wasseranalytik, abgerufen über http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/UBA_Kolloquium_2003.pdf, am 31. Juli 2012

- [UBA 2003B]: „Überprüfung von Methoden des Anhanges I der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) zur Beurteilung der Bodenqualität“ – Herausgeber: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, durchführende Institution: Sakosta Euro Consult GmbH, *Unterauftrag: quo data GmbH, Autoren: Dipl.-Chem. Helga Meiler, Dipl.-Geoökol. Ricardo Plagemann, Dr. Ulrich Saring, *PD Dr. habil. Steffen Uhlig, Juni 2003
- [UM 1992]: „Verkehrsbedingte Immissionen in Baden-Württemberg – Schwermetalle und organische Fremdstoffe in straßennahen Böden und Aufwuchs“, Hans-Jürgen Unger, Prof. Dr. Dieter Prinz, Institut für Wasserbau und Kulturtechnik der Universität Karlsruhe, Abteilung Kulturtechnik, Herausgeber: Umweltministerium (UM) Baden-Württemberg, Dezember 1992
- [UNI SAARLAND 2012]: „Einführung in die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)“, Praktikum Uni Saarland, Erscheinungsjahr unbekannt, abgerufen über <http://archiv.uni-saarland.de/mediadb/Fakultaeten/fak8/fr82/jacob/studium/Praktikum/AAS.pdf>, am 19. August 2012
- [US-EPA 2007]: „Method 6200 – Field portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment“, US Environmental Protection Agency (EPA), Februar 2007
- [UTERMANN ET AL. 2000]: „Beziehungen zwischen Totalgehalten und Königswasser extrahierbaren Gehalten in Böden“, J. Utermann, O. Düwel, H.-E. Gäbler & R. Hindel, 2000, in: "Bodenschutz: ergänzbares Handbuch", D. Rosenkranz, G. Einsele, H.-M. Harreß & G. Bachmann [Hrsg.], Berlin (Erich Schmidt)
- [VBBo 1998]: „Verordnung über Belastungen des Bodens (VBBo)“ vom 1. Juli 1998 (Stand am 1. Juni 2012), verordnet vom Schweizerischen Bundesrat, gestützt auf die Artikel 29, 33 Absatz 2, 35 Absatz 1 und 39 Absatz 1 des Umweltschutzgesetzes vom 7. Oktober 1983 (USG)
- [VwV BODENPROBEN 1993]: „Zweite Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Probennahme und –aufbereitung (VwV Bodenproben)“ vom 24. August 1993 – Az.:44-8810.30-1/46

Anhang

1) „DINTEST ©“ START- UND ARBEITSBILDSCHIRM

DINTEST
Auswertung der Kalibrationsgeraden nach DIN 32645

Version 2004 DE
letzte Änderung 19.04.2004

© 1998 - 2004 Georg Schmitt / Michael Herbold *
Institut für Rechtsmedizin und Verkehrsmedizin Universität Heidelberg
* ab 2001 ARVECON GmbH, Walldorf

Dank an Niels Stoffers für seine Übersetzung
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Freising

Eingabe Info Hilfe Ende

DINTEST

Nr.	x-Werte	f(x)-Werte
	mg/L	counts
1	0,05	3060,00
2	0,10	3522,00
3	0,15	3707,00
4	0,20	4280,00
5	0,25	5058,00
6	0,30	5510,00
7	0,35	5703,00
8	0,40	6205,00
9	0,45	7156,00
10	0,50	7178,00
11		
12		
13		
14		
15		
16		

$f(x)\text{-Wert} = 9661,939 \cdot x\text{-Wert} + 2480,866$
 $R = 0,9924$, $N = 10$

C: test.bt

Messungen pro Wertepaar: 1
Ergebnisunsicherheit: 50,0 %
Irtumswahrscheinlichkeit: 5,0 %

Nachweisgrenze: 0,045 mg/L
Erfassungsgrenze: 0,090 mg/L
Bestimmungsgrenze Näherung: 0,103 mg/L
Bestimmungsgrenze exakt: 0,102 mg/L

Werte laden
Werte speichern
Werte sortieren
Werte löschen
Mehrfachmessung
Testdaten
Ausreissertest
Linearitätstest
Bericht
Bericht UK
zurück

2) BERECHNUNG DER NACHWEIS-, ERFASSUNGS- UND BESTIMMUNGSGRENZE („DINTEST ©“)

$$\text{Nachweisgrenze } x_{NG} \quad x_{NG} = s_{x0} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

$$\text{Erfassungsgrenze } x_{EG} \quad x_{EG} = x_{NG} + s_{x0} \cdot t_{f,\beta} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

$$\text{Bestimmungsgrenze } x_{BG} \quad x_{BG} = k \cdot \Delta x_{BG} = k \cdot s_{x0} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_x}}$$

(Iterationsvorschrift; eine gute Näherung wird erreicht, wenn unter dem Wurzelausdruck x_{BG} durch $k \cdot x_{NG}$ ersetzt wird)

Es ist:

$$s_{x0}: \quad \text{Verfahrensstandardabweichung } s_{x0} = \frac{s_{y,x}}{b}$$

$$\text{mit Reststandardabweichung } s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n-2}}$$

n : Anzahl der Kalibrierpunkte

m : Anzahl der Messungen

b : Steigung der Kalibriergeraden

Q_x : Summe der Abweichungsquadrate $Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$

x_i : Gehaltsgröße

\bar{x} : Mittelwert der Kalibrierkonzentrationen

y_i : Messwert der Kalibrierprobe

\hat{y}_i : geschätzter Funktionswert bei der Kalibrierung $\hat{y}_i = a + b \cdot x_i$

a : Ordinatenabschnitt

t : Quantil der t-Verteilung

f : Anzahl der Freiheitsgrade

α : Wahrscheinlichkeit für Fehler 1. Art (falsch positiv) (z.B. $\alpha = 0,05$)

β : Wahrscheinlichkeit für Fehler 2. Art (falsch negativ)

k : relative Ergebnisunsicherheit (z.B. $k = 2$ für 50 %)

3) ÜBERSICHT ÜBER DIE VERWENDETEN BODENPROBEN

Probenbezeichnung		LUBW Kenn-Nr.	Aufbereitung	Vergleichswerte
Kontrollprobe		-	-	Herstellerangaben (NITON)
Gartenproben vom Tag des Bodens 2009	TdB 906845	0906845	Pressling	Königswasseraufschluss und ICP-MS/ICP-OES bzw. AAS (LUBW), stationäre Labor-RFA (LGRB)
	TdB 906847	0906847	Pressling	
	TdB 906853	0906853	Pressling	
	TdB 906859	0906859	Pressling	
	TdB 906860	0906860	Pressling	
Bodendauerbeobachtungsfläche Calw	Calw1 0...6 cm	-	Pressling	stationäre Labor-RFA (LGRB)
	Calw1 6...12 cm	-	Pressling	
	Calw1 12...18 cm	-	Pressling	
	Calw2 0...6 cm	-	Pressling	
	Calw2 6...12 cm	-	Pressling	
	Calw2 12...18 cm	-	Pressling	
Historischer Bergbau Landkreis Emmendingen	HBergbau Pr.Nr. 1	1004679	Pressling	Königswasseraufschluss und ICP-MS/ICP-OES bzw. AAS (LUBW), stationäre Labor-RFA (LGRB)
	HBergbau Pr.Nr. 2	1004680	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 3	1004681	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 7	1004685	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 12	1004690	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 20	1004698	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 23	1004701	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 30	1004708	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 32	1004710	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 35	1004713	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 38	1004716	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 40	1004718	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 43	1004721	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 44	1004722	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 46	1004724	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 47	1004725	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 49	1004727	Pressling	
	HBergbau Pr.Nr. 50	1004728	Pressling	
	HBergbau 682	1004682	Mörser	
	HBergbau 687	1004687	Mörser	
	HBergbau 689	1004689	Mörser	
HBergbau 695	1004695	Mörser		
HBergbau 696	1004696	Mörser		
HBergbau 707	1004707	Mörser		
HBergbau 718	1004718	Mörser		
HBergbau 724	1004724	Mörser		
ISE-Ringversuchsproben	ISE 997 (2012.1)	-	Kugelmühle	Totalgehalt-Analysen (z.B. RFA, von mehreren internationalen Laboren)
	ISE 863 (2012.1)	-	Kugelmühle	
	ISE 962 (2012.1)	-	Kugelmühle	
	ISE 900 (2011.4)	1106465	Kugelmühle	
	ISE 952 (2011.4)	1106466	Kugelmühle	

Übersicht über die verwendeten Bodenproben (Fortsetzung)

Probenbezeichnung		LUBW Kenn-Nr.	Aufbereitung	Vergleichswerte
ISE-Ringversuchsproben	ISE 857 (2011.3)	1105422	Kugelmühle	Totalgehalt-Analysen (z.B. RFA, von mehreren internationalen Laboren)
	ISE 989 (2011.3)	1105424	Kugelmühle	
	ISE 875 (2011.2)	1104259	Kugelmühle	
	ISE 909 (2011.2)	1104260	Kugelmühle	
	ISE 890 (2011.1)	1104246	Kugelmühle	
	ISE 867 (2011.1)	1104248	Kugelmühle	
	ISE 879 (2011.1)	1104249	Kugelmühle	
	ISE 998 (2010.4)	1006803	Kugelmühle	
	ISE 872 (2010.4)	1006804	Kugelmühle	
	ISE 861 (2010.3)	1005435	Kugelmühle	
	ISE 889 (2009.2)	0904113	Kugelmühle	
	ISE 910 (2009.1)	-	Kugelmühle	
Versuchsstrecke EOS Ortenaukreis	EOS 81/0125/1	1106892	Mörser	Königswasseraufschluss und ICP-MS/ICP-OES bzw. AAS (LUBW)
	EOS 81/0125/2	1106893	Mörser	
	EOS 81/0125/3	1106894	Mörser	
	EOS 81/0125/4	1106895	Mörser	
	EOS 81/0125/5	1106896	Mörser	
	EOS 81/0125/6	1106897	Mörser	
	EOS 81/0133/1	1207493	Mörser	
	EOS 81/0133/2	1207494	Mörser	
	EOS 81/0133/3	1207495	Mörser	
	EOS 81/0133/4	1207496	Mörser	
	EOS 81/0133/5	1207497	Mörser	
	EOS 81/0133/6	1207498	Mörser	
Eichproben für Bodenarten- bestimmung nach VwV Bodenproben	E3	1207499	-	Königswasseraufschluss und ICP-MS/ICP-OES bzw. AAS (LUBW)
	E9	1207500	Kugelmühle	
	E14	1207501	Kugelmühle	

4) DETAILS DER AUSGEWÄHLTEN ISE-PROBEN

Quartal	Probe	Typ	Herkunft
2012.1	997	Sandy soil (Sandboden)	Droevendaal/ Netherlands
	863	Clay soil (Tonboden)	Maren Kessel/ Netherlands
	962	Sandy clay soil (sandiger Tonboden)	N.O. Polder/ Netherlands
2011.4	900	Calcareous brown soil (Braunerde-Rendzina)	Zurich/ Switzerland
	952	Clay (Ton)	Patjuli/ Africa
2011.3	857	Clay soil (Tonboden)	Netherlands
	989	Riverclay (Flusslehm)	Wagening/ Netherlands
2011.2	875	Sandy soil (Sandboden)	Saudi-Arabia
	909	Marshland (Marschland)	Zurich/ Switzerland
2011.1	890	Sandy soil (Sandboden)	Hengelo/ Netherlands
	867	Forrest sandy soil (sandiger Waldboden)	Renkum/ Netherlands
	879	Clay (Ton)	Netherlands
2010.4	998	Organic ferralsol (organischer Ferralsol)	Sumatra Barat/ Indonesia
	872	Braunerde soil (Braunerde)	Zurich/ Switzerland
2010.3	861	Calcareous clay (kalkhaltiger Ton)	Logrono (la Rioja)/ Spain
2009.2	889	Soil with high carbonate (carbonatreicher Boden)	Spain
2009.1	910	Clay soil (Tonboden)	Maren-Kessel/Netherlands

5) BETRIEBUNG DES NITON RF-SPEKTROMETERS UND DATENTRANSFER

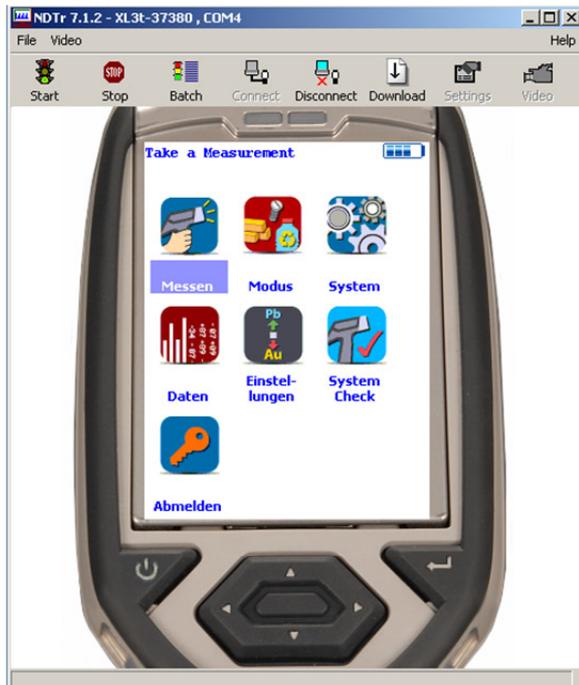
Der Röntgenfluoreszenz-Analysator NITON XL3t der analyticon instruments gmbh kann entweder direkt über das berührungsempfindliche LCD-Bedienfeld oder über die NITON PC-Software (NDT) bedient werden. Zur einfacheren Handhabung direkt über das Bedienfeld ist dieses ausklappbar und ein Stift wird mitgeliefert. Für die Steuerung über einen PC muss der Analysator über ein Verbindungskabel angeschlossen sein.



Messfenster (Beryllium-Fenster)

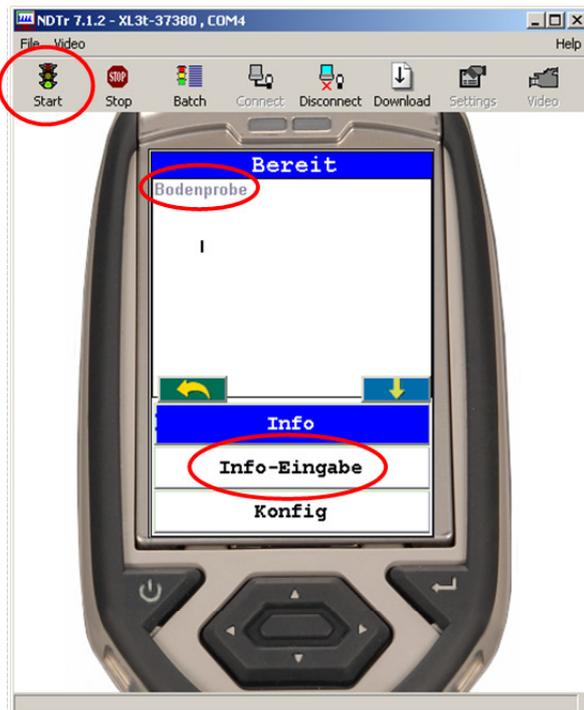


- Nach dem Einschalten führt das Gerät einige Selbsttests durch und startet dann das Betriebssystem; dies kann einige Sekunden in Anspruch nehmen
- Der Anmeldebildschirm erscheint („Press to Logon“, zum Anmelden auf den Bildschirm drücken)
- Es erscheint ein Warnhinweis, dass der Analysator Röntgenstrahlung erzeugt und dabei die vier LED seitlich am Gerät rot blinken, die Warnung muss zum Fortfahren bestätigt werden
- Im nächsten Schritt muss ein Kennwort eingegeben werden, um sich anzumelden (es können mehrere Benutzer mit individuellem Passwort und unterschiedlichen Berechtigungen angelegt werden)
- Nach erfolgreicher Anmeldung erscheint das Hauptmenü
- Schließt man den Analysator über das Verbindungskabel an einen PC an, kann die Bedienung mit der NITON PC-Software erfolgen, am PC erscheint dann die selbe Anzeige wie auf dem Bildschirm des Analysators



Hauptmenü: Hier können Einstellungen getroffen werden

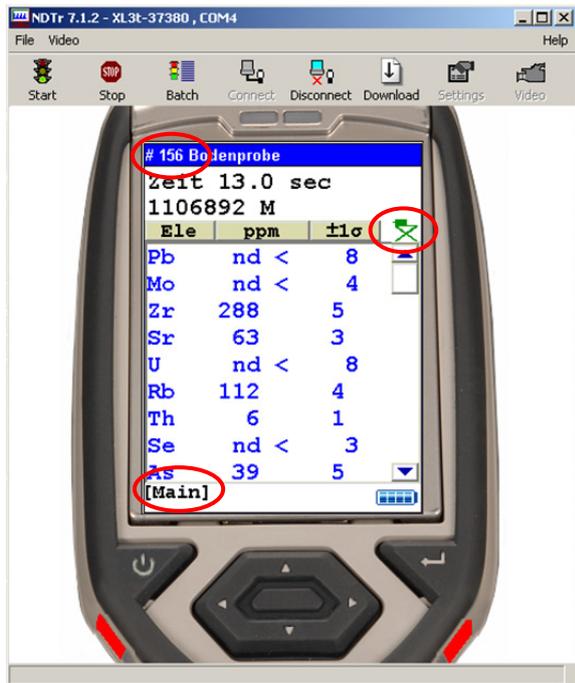
- um eine Messung zu initiieren, das Feld „Messen“ betätigen
- Modus → Probenart wählen (Metalle, Kunststoff, Umweltproben, Alltagsprodukte, Wandfarbe, Referenzproben)
- System Check → Gerät führt eine Energiekalibrierung (Detektor kalibrieren) durch, dies ist notwendig, wenn die Messungen der Referenzstandards entscheidende Abweichungen zeigen d.h. nicht mehr im Toleranzbereich liegen
- Abmelden → meldet den Benutzer ab, es erscheint wieder der Anmeldebildschirm



Messbereiter Zustand mit Kamera-Probenansicht

- über „Info-Eingabe“ können Informationen zur Probe (Probenname, Ort, Operator etc.) eingegeben werden
- oben links im Bildschirm ist der ausgewählte Modus (Probenart, hier Bodenprobe; kann über das Hauptmenü → Modus verändert werden) angegeben
- mit der eingebauten CCD-Kamera kann die Position der Probe überprüft werden
- durch Drücken des Start-Buttons beginnt die Messung

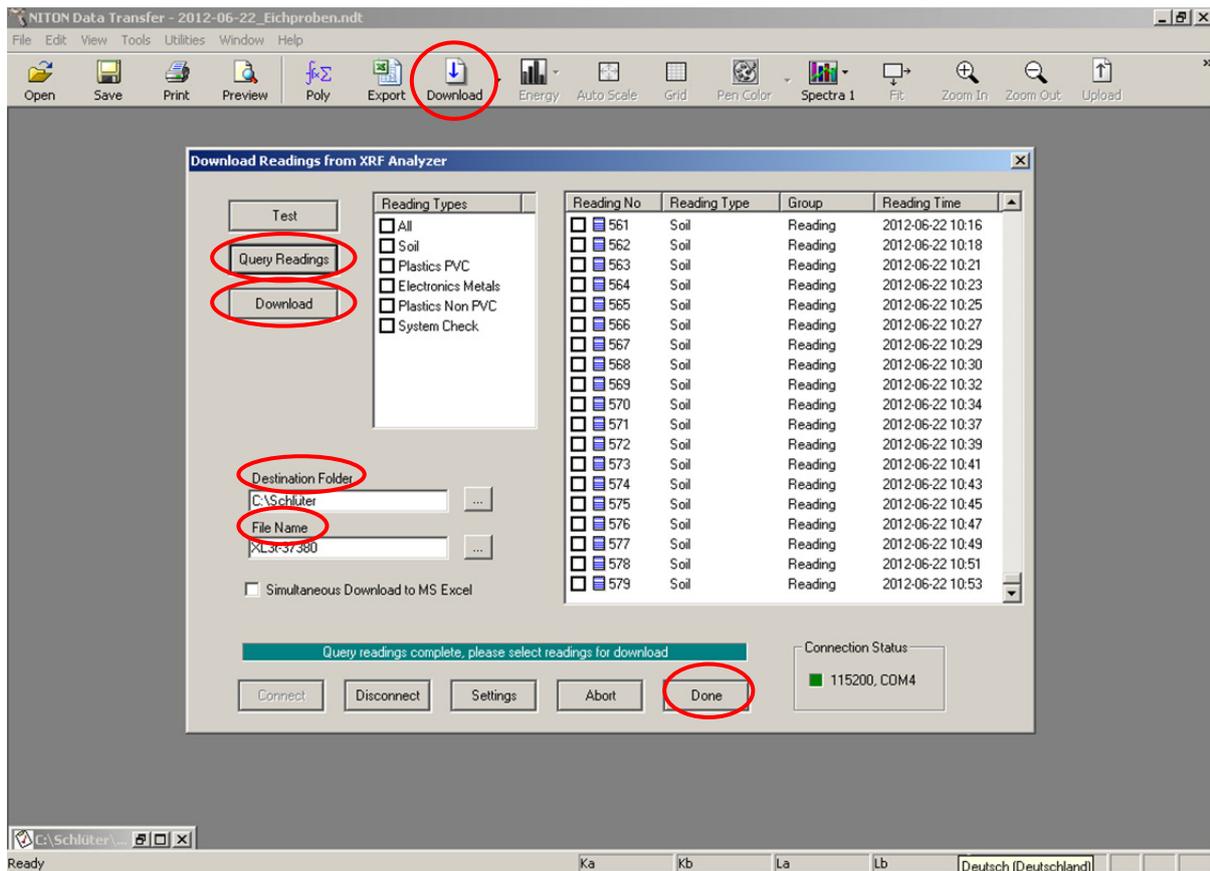




Anzeige während einer Messung:

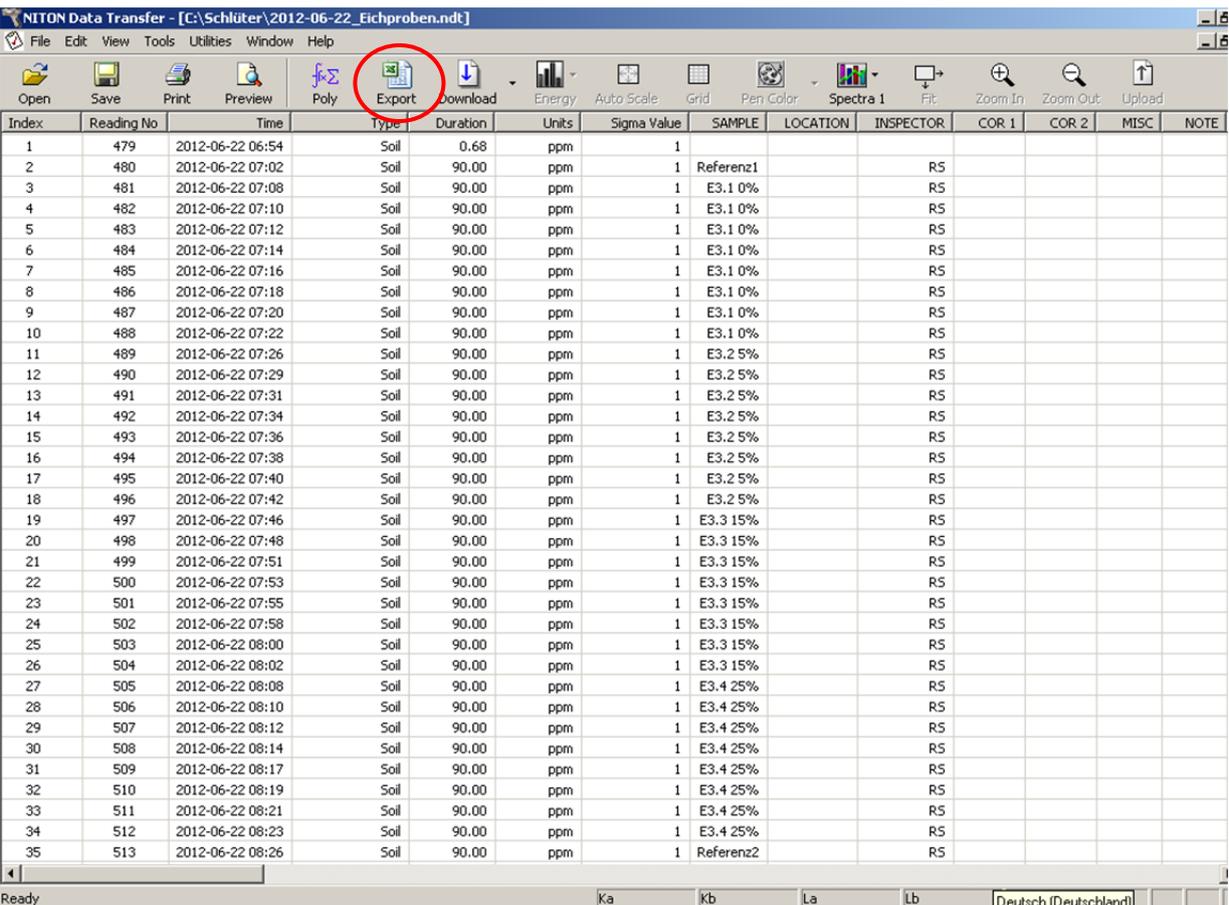
- Anzeige der Messergebnisse (Element mit Gehalt in ppm oder % und Standardabweichung des Detektors)
- Gerät vergibt automatisch eine fortlaufende Nummer (#) an jede Probe
- das kleine Symbol oben rechts soll die verwendete Probenkammer darstellen: ist das Symbol grün, ist die Probenkammer geschlossen und es kann gemessen werden; bei versehentlichem Öffnen der Probenkammer während einer Messung würde diese sofort abgebrochen werden (Voraussetzung für diese Sicherheitsfunktion ist, dass die Messkammer mit dem Analysator und dem PC verbunden ist)
- während der Messung wird unten im Bildschirm angezeigt, welcher Filter gerade vorgeschaltet ist

Die ermittelten Daten lassen sich ebenfalls über den PC mit der NITON PC-Software (NDT) auslesen



- über den Button „Download“ öffnet sich das Download-Fenster
- „Query Readings“ ruft die vorhandenen Daten auf dem Analysator ab
- die gewünschten Messungen werden angewählt (✓)
- ein Zielordner wird ausgewählt oder erstellt („Destination Folder“) und dem Datensatz ein Name („File Name“) gegeben
- „Download“ lädt die Daten vom Gerät auf den PC
- mit „Done“ wird das Fenster geschlossen

Übertragene Daten



Index	Reading No	Time	Type	Duration	Units	Sigma Value	SAMPLE	LOCATION	INSPECTOR	COR 1	COR 2	MISC	NOTE
1	479	2012-06-22 06:54	Soil	0.68	ppm	1							
2	480	2012-06-22 07:02	Soil	90.00	ppm	1	Referenz1		RS				
3	481	2012-06-22 07:08	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
4	482	2012-06-22 07:10	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
5	483	2012-06-22 07:12	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
6	484	2012-06-22 07:14	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
7	485	2012-06-22 07:16	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
8	486	2012-06-22 07:18	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
9	487	2012-06-22 07:20	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
10	488	2012-06-22 07:22	Soil	90.00	ppm	1	E3.1 0%		RS				
11	489	2012-06-22 07:26	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
12	490	2012-06-22 07:29	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
13	491	2012-06-22 07:31	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
14	492	2012-06-22 07:34	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
15	493	2012-06-22 07:36	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
16	494	2012-06-22 07:38	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
17	495	2012-06-22 07:40	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
18	496	2012-06-22 07:42	Soil	90.00	ppm	1	E3.2 5%		RS				
19	497	2012-06-22 07:46	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
20	498	2012-06-22 07:48	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
21	499	2012-06-22 07:51	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
22	500	2012-06-22 07:53	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
23	501	2012-06-22 07:55	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
24	502	2012-06-22 07:58	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
25	503	2012-06-22 08:00	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
26	504	2012-06-22 08:02	Soil	90.00	ppm	1	E3.3 15%		RS				
27	505	2012-06-22 08:08	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
28	506	2012-06-22 08:10	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
29	507	2012-06-22 08:12	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
30	508	2012-06-22 08:14	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
31	509	2012-06-22 08:17	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
32	510	2012-06-22 08:19	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
33	511	2012-06-22 08:21	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
34	512	2012-06-22 08:23	Soil	90.00	ppm	1	E3.4 25%		RS				
35	513	2012-06-22 08:26	Soil	90.00	ppm	1	Referenz2		RS				

Über den Button „Export“ werden die Daten in eine Excel-Tabelle übertragen

6) SOLL- UND MESSWERTKONZENTRATIONEN DER KONTROLLPROBE

Element	Sollkonzentration (Herstellerangabe) [mg/kg]	mit dem NITON XL3t erfasste Konzentrationen [mg/kg]	n
Ag	5,4 ± 1,0	86 ± 12	34
As	205 ± 11	173 ± 14	34
Ba	550 ± 27	1.368 ± 84	34
Cd	28,2 ± 1,3	57 ± 5	34
Co	11,6 ± 1,4	n.n.	0
Cr	59,6 ± 5,0	83 ± 7	34
Cs	9,3 ± 0,8	n.n.	0
Cu	65,4 ± 4,7	60 ± 9	34
Hg	0,15 ± 0,022	n.n.	0
Mn	9.700 ± 600	9.577 ± 136	34
Mo	1,5 ± 0,3	2,9 ± 0,55	2
Ni	24,2 ± 2,9	n.n.	0
Pb	2.700 ± 100	2.616 ± 31	34
Rb	111 ± 7	110 ± 2,5	34
Sb	9,2 ± 1,4	n.n.	0
Sc	11 ± 1,1	13 ± 3,2	34
Se	0,51 ± 0,13	n.n.	0
Sr	130 ± 13	117 ± 2,3	34
Th	12,6 ± 2,7	12 ± 2	34
Ti	4.100 ± 200	3.946 ± 106	34
U	3,3 ± 0,4	n.n.	0
V	88,5 ± 6,9	100 ± 14	34
W	6,9 ± 0,2	93 ± 23	10
Zn	3.800 ± 300	3.591 ± 40	34
Zr	192 ± 16	191 ± 3,8	34

n.n. = nicht nachgewiesen

7) ANALYTISCHE GRENZWERTE ERMITTELT FÜR DIE GEMAHLENE PROBEN

Element	NG	EG	BG	Einheit	n	R ²	Wertebereich (Referenzwert) [mg/kg]			A*
As	2,4	4,8	5,6	mg/kg	14	0,9898	4,3	bis	47	1
	3,1	6,2	6,6	mg/kg	10	0,9440	3,1	bis	18	0
Ba	163	325	370	mg/kg	14	0,9040	128	bis	1.061	1
	-	-	-	-	10	0,0452	144	bis	489	3
Ca	6.657	13.314	19.971	mg/kg	16	0,9934	255	bis	143.700	1
	2.726	5.453	6.545	mg/kg	10	0,9870	254	bis	35.580	0
Cd	-	-	-	-	15	0,0739	0,12	bis	8,5	1
	-	-	-	-	10	0,3926	0,12	bis	0,39	1
Co	11	23	28	mg/kg	12	0,6378	8,0	bis	29	1
	-	-	-	mg/kg	10	0,4655	8,0	bis	21	2
Cr	46	93	139	mg/kg	15	0,8595	35	bis	261	2
	14	30	32	mg/kg	10	0,9700	35	bis	132	6
Cu	7,7	15	23	mg/kg	16	0,9874	8,9	bis	157	1
	7,4	15	16	mg/kg	10	0,8936	6,1	bis	36	1
Fe	15.626	31.252	46.878	mg/kg	16	0,8830	5.371	bis	89.460	1
	8.602	17.204	20.013	mg/kg	10	0,9740	2.559	bis	89.460	7
K	4.528	9.056	13.584	mg/kg	16	0,8908	5.264	bis	22.929	1
	3.214	6.428	7.121	mg/kg	10	0,9600	372	bis	19.337	1
Mn	109	218	328	mg/kg	16	0,9863	73	bis	1.520	1
	106	211	230	mg/kg	10	0,9297	54	bis	475	0
Pb	20	41	71	mg/kg	3	0,9998	78	bis	296	
Rb	4,6	9,3	11	mg/kg	15	0,9978	24	bis	200	1
	4,5	9,0	11	mg/kg	10	0,9976	24	bis	112	1
Sn	-	-	-	-	14	0,1801	1,2	bis	29	1
	-2,7	-5,3	-14	mg/kg	10	0,5079	1,2	bis	3,7	1
Sr	5,5	11	13	mg/kg	15	0,9992	21	bis	397	1
	4,7	9,4	11	mg/kg	10	0,9982	21	bis	146	0
Th	1,9	3,8	4,2	mg/kg	14	0,9696	1,5	bis	19	1
	0,64	1,3	1,5	mg/kg	10	0,9964	1,5	bis	14	3
Ti	845	1.690	2.535	mg/kg	16	0,9627	545	bis	9.370	1
	1.363	2.426	2.887	mg/kg	10	0,8080	545	bis	3.595	0
V	11	22	26	mg/kg	15	0,9928	15	bis	280	1
	15	31	33	mg/kg	10	0,9571	15	bis	102	0
Zn	13	26	32	mg/kg	12	0,9994	54	bis	1.066	1
	9,4	19	22	mg/kg	10	0,9962	54	bis	235	2
Zr	12	24	36	mg/kg	16	0,9926	88	bis	295	1
	18	36	38	mg/kg	10	0,9805	88	bis	212	0

* eliminierte Dixon-Ausreißer

8) ANALYTISCHE GRENZWERTE ERMITTELT FÜR DIE PRESSLINGE

Element	NG	EG	BG	Einheit	n	R ²	Wertebereich (Referenzwert) [mg/kg]		A*
As	4,3	8,5	9,9	mg/kg	11	0,9534	4,0 bis	36	1
	6,4	13	14	mg/kg	10	0,6747	4,0 bis	15	0
Ba	107	214	263	mg/kg	9	0,9990	951 bis	5.700	1
	77	154	191	mg/kg	8	0,9994	951 bis	5.700	2
Ca	1.929	3.858	5.787	mg/kg	28	0,9957	143 bis	75.256	1
	137	273	335	mg/kg	10	0,9990	143 bis	4.712	0
Cd	-	-	-	-	8	0,0532	2,0 bis	4,0	0
Cr	-	-	-	-	29	0,4597	27 bis	90	0
	-	-	-	-	10	0,1713	27 bis	67	0
Cu	8,8	18	26	mg/kg	23	0,9831	12 bis	188	0
	10	21	18	mg/kg	10	0,7430	12 bis	31	3
Fe	1.358	2.715	4.073	mg/kg	28	0,9935	14.070 bis	41.650	1
	1.196	2.391	2.642	mg/kg	10	0,9926	14.070 bis	24.780	1
K	2.032	4.065	6.097	mg/kg	28	0,9325	10.292 bis	23.572	1
	1.521	3.042	3.133	mg/kg	10	0,9787	10.292 bis	16.102	1
Mn	143	287	430	mg/kg	29	0,9227	333 bis	1.355	0
	132	263	226	mg/kg	10	0,9004	333 bis	658	0
Pb	44	87	131	mg/kg	18	0,9974	74 bis	2.001	0
	3,0	6,0	7,3	mg/kg	10	0,9998	74 bis	478	6
Rb	7,8	16	23	mg/kg	29	0,9716	49 bis	150	0
	8,4	17	17	mg/kg	10	0,9744	49 bis	82	2
Sr	6,2	12	18	mg/kg	29	0,9914	70 bis	230	0
	8,1	16	16	mg/kg	10	0,9797	70 bis	90	2
Th	-	-	-	-	29	0,4524	7,0 bis	17	0
	4,6	9,2	6,8	mg/kg	10	0,7536	7,0 bis	13	0
Ti	433	865	1.298	mg/kg	29	0,9319	2.520 bis	4.740	0
	461	922	883	mg/kg	10	0,9624	2.520 bis	3.720	1
V	12	25	37	mg/kg	29	0,9361	54 bis	123	0
	-	-	-	-	10	0,4441	54 bis	73	0
Zn	22	45	67	mg/kg	23	0,9972	78 bis	1.012	0
	7,9	16	19	mg/kg	10	0,9974	78 bis	229	3
Zr	14	28	42	mg/kg	28	0,9888	134 bis	380	1
	24	47	48	mg/kg	10	0,9756	134 bis	236	1

* eliminierte Dixon-Ausreißer

9) ANALYTISCHE GRENZWERTE ERMITTELT FÜR DIE GEMÖRSERTEN PROBEN

Element	NG	EG	BG	Einheit	n	R ²	Wertebereich (Referenzwert) [mg/kg]		A*
As	10	21	31	mg/kg	24	0,8432	3,0	bis 48	0
	5,7	11	13	mg/kg	10	0,5567	3,0	bis 10	0
Ca	1.590	3.181	2.337	mg/kg	8	0,7586	1.830	bis 3.970	0
Cd	-	-	-	-	17	0,0280	0,20	bis 1,7	1
	-	-	-	-	10	0,1112	0,10	bis 0,30	0
Co	19	38	57	mg/kg	20	0,7266	6,1	bis 19	0
	4,1	8,2	5,3	mg/kg	10	0,6849	6,1	bis 9,7	1
Cr	18	36	53	mg/kg	23	0,7519	20	bis 73	1
	13	26	19	mg/kg	10	0,7572	20	bis 37	0
Cu	9,6	19	29	mg/kg	24	0,9826	5,8	bis 184	0
	2,7	5,4	6,0	mg/kg	10	0,9675	5,8	bis 22	2
Fe	5.261	10.523	9.173	mg/kg	7	0,9569	21.700	bis 29.500	1
K	1.075	2.151	1.517	mg/kg	7	0,8694	2.350	bis 3.480	1
Mn	396	792	660	mg/kg	8	0,7852	355	bis 1.080	0
Pb	27	53	65	mg/kg	13	0,9992	24	bis 2.090	1
	13	26	31	mg/kg	10	0,9968	24	bis 335	2
V	12	24	24	mg/kg	6	0,9592	22	bis 58	0
Zn	24	49	73	mg/kg	24	0,9936	31	bis 854	0
	6,2	12	14	mg/kg	10	0,9904	31	bis 103	3

* eliminierte Dixon-Ausreißer

10) WIEDERHOLSTANDARDABWEICHUNG BEI 25 BZW. 8 WIEDERHOLMESSUNGEN

Ele- ment	25 Wiederholmessungen an selber Stelle				8 Messungen an verschiedenen Stellen				Referenzwert			
	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	KW [mg/kg]	"Real totals" (ISE) [mg/kg]	sRFA [mg/kg]	
As	Kugelmühle	24	3,2	13 %	25	23	2,6	12 %	8	-	27	-
	Kugelmühle	9,3	2,2	24 %	25	10	2,5	25 %	8	-	11	-
	Kugelmühle	40	6,1	15 %	25	41	3,9	9 %	8	-	47	-
	Pressling	17	4,2	26 %	25	18	3,6	20 %	7	(18)	-	5,0
	Pressling	45	11	25 %	25	52	12	24 %	8	(48)	-	36
	Mörser	38	2,7	7 %	25	34	4,7	14 %	8	38	-	-
	Mörser	9,0	1,7	19 %	25	6,2	0,87	14 %	8	4,0	-	-
	Mörser	14	2,9	21 %	25	15	2,2	14 %	8	13	-	-
Ba	Kugelmühle	522	44	8 %	25	601	57	9 %	8	-	476	-
	Kugelmühle	293	31	11 %	24	336	41	12 %	8	-	236	-
	Kugelmühle	1.321	76	6 %	25	1.455	74	5 %	8	-	1.061	-
	Pressling	90	20	23 %	11	112	42	37 %	4	-	-	951
	Pressling	5.115	176	3 %	25	5.196	103	2 %	8	-	-	5.149
	Mörser	620	52	8 %	25	588	39	7 %	8	-	-	-
	Mörser	1.019	55	5 %	25	924	86	9 %	8	-	-	-
	Mörser	1.213	51	4 %	25	1.215	69	6 %	8	-	-	-
Ca	Kugelmühle	5.787	93	2 %	25	5.623	151	3 %	8	-	6.933	-
	Kugelmühle	12.008	72	1 %	24	11.629	128	1 %	7	-	12.230	-
	Kugelmühle	36.802	166	0 %	25	34.255	511	1 %	8	-	38.220	-
	Pressling	5.666	94	2 %	25	5.458	25	0 %	6	(2.840)	-	5.783
	Pressling	5.185	80	2 %	25	4.943	50	1 %	8	(3.280)	-	5.355
	Mörser	4.223	50	1 %	25	4.930	217	4 %	8	-	-	-
	Mörser	1.443	30	2 %	25	1.385	147	11 %	8	-	-	-
	Mörser	4.895	56	1 %	25	5.536	399	7 %	7	3.540	-	-
Cd	Kugelmühle	17	3,8	22 %	25	18	1,7	10 %	7	-	0,79	-
	Kugelmühle	22	2,8	13 %	24	21	4,3	20 %	8	-	0,33	-
	Kugelmühle	24	4,2	17 %	25	25	4,2	17 %	8	-	8,5	-
	Pressling	11	3,1	27 %	24	11	4,8	42 %	7	(0,6)	-	2,0
	Pressling	17	4,1	24 %	23	18	4,3	24 %	8	(1,7)	-	2,0
	Mörser	20	3,1	16 %	25	17	5,1	30 %	8	0,2	-	-
	Mörser	28	4,3	15 %	25	24	3,2	13 %	8	< 0,1	-	-
	Mörser	25	4,0	16 %	25	24	2,5	10 %	8	0,4	-	-
Co	Kugelmühle	208	48	23 %	25	140	13	10 %	7	-	17	-
	Kugelmühle	74	21	29 %	7	66	-	-	1	-	10	-
	Kugelmühle	124	34	27 %	21	104	31	30 %	8	-	21	-
	Pressling	97	30	31 %	24	110	17	16 %	5	(10,1)	-	-
	Pressling	133	24	18 %	20	119	33	28 %	7	(15,7)	-	-
	Mörser	109	31	29 %	24	98	20	20 %	6	9,7	-	-
	Mörser	50	-	-	1	-	-	-	0	5,6	-	-
	Mörser	88	23	26 %	10	83	20	24 %	6	9,4	-	-
Cr	Kugelmühle	131	4,9	4 %	25	130	1,8	1 %	8	-	126	-
	Kugelmühle	87	4,8	5 %	25	91	12	13 %	8	-	112	-
	Kugelmühle	209	5,6	3 %	25	190	4,2	2 %	8	-	261	-
	Pressling	69	5,5	8 %	25	69	4,0	6 %	8	(38)	-	67
	Pressling	126	5,3	4 %	25	125	11	8 %	8	(45)	-	89
	Mörser	67	3,3	5 %	25	88	12	14 %	8	65	-	-
	Mörser	21	2,3	11 %	25	11	4,5	40 %	8	21	-	-
	Mörser	62	3,8	6 %	25	68	7,4	11 %	8	45	-	-
Cs	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	11	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	4,4	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-

Wiederholstandardabweichung bei 25 bzw. 8 Wiederholmessungen (Fortsetzung)

Ele- ment		25 Wiederholmessungen an selber Stelle				8 Messungen an verschiedenen Stellen				Referenzwert		
		\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	KW [mg/kg]	"Real totals" (ISE) [mg/kg]	sRFA [mg/kg]
Cu	Kugelmühle	39	7,9	20 %	25	34	6,8	20 %	8	-	36	-
	Kugelmühle	25	6,3	25 %	25	23	6,7	29 %	8	-	26	-
	Kugelmühle	142	8,5	6 %	25	141	10	7 %	8	-	157	-
	Pressling	22	5,3	24 %	24	20	4,2	21 %	8	(31)	-	25
	Pressling	161	8,3	5 %	25	152	5,4	4 %	7	(184)	-	188
	Mörser	40	5,4	14 %	25	35	8,6	25 %	8	-	-	-
	Mörser	14	3,0	21 %	19	11	1,5	14 %	8	-	-	-
	Mörser	26	7,3	28 %	25	30	5,0	17 %	8	22	-	-
Fe	Kugelmühle	50.084	187	0 %	25	49.474	472	1 %	8	-	53.210	-
	Kugelmühle	23.073	110	0 %	25	22.815	599	3 %	8	-	24.050	-
	Kugelmühle	38.158	196	1 %	25	38.130	249	1 %	8	-	40.180	-
	Pressling	28.121	144	1 %	25	27.807	148	1 %	8	(27.100)	-	30.450
	Pressling	34.460	207	1 %	25	34.221	375	1 %	8	(33.100)	-	36.470
	Mörser	33.898	167	0 %	25	32.723	1.121	3 %	8	-	-	-
	Mörser	17.243	84	0 %	25	14.300	793	6 %	8	-	-	-
	Mörser	30.985	145	0 %	25	31.316	616	2 %	8	27.100	-	-
Hg	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	0,088	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	0,05	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	3,837	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	< 1,0
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	< 1,0
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
K	Kugelmühle	18.997	158	1 %	24	18.476	430	2 %	8	-	19.851	-
	Kugelmühle	15.281	161	1 %	25	14.930	318	2 %	8	-	14.755	-
	Kugelmühle	22.260	191	1 %	24	20.846	149	1 %	8	-	20.610	-
	Pressling	21.987	196	1 %	25	21.162	87	0 %	8	(2.810)	-	18.592
	Pressling	18.336	294	2 %	25	17.805	105	1 %	8	(2.860)	-	15.853
	Mörser	13.766	2.703	20 %	25	15.904	425	3 %	8	-	-	-
	Mörser	14.647	86	1 %	24	17.694	1.075	6 %	8	-	-	-
	Mörser	13.173	79	1 %	25	14.722	777	5 %	8	2.820	-	-
Mn	Kugelmühle	581	31	5 %	25	601	41	7 %	8	-	461	-
	Kugelmühle	1.011	36	4 %	25	1.042	62	6 %	8	-	1.057	-
	Kugelmühle	1.120	31	3 %	25	1.137	49	4 %	8	-	1.122	-
	Pressling	659	24	4 %	25	674	11	2 %	8	(646)	-	712
	Pressling	1.120	30	3 %	25	1.110	49	4 %	8	(1.080)	-	1.091
	Mörser	642	31	5 %	25	694	53	8 %	8	-	-	-
	Mörser	318	19	6 %	25	322	34	10 %	8	-	-	-
	Mörser	764	33	4 %	25	778	29	4 %	8	639	-	-
Mo	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	1,9	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	1,2	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	1,6	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	3,0
	Pressling	3	-	-	1	-	-	-	0	-	-	4,0
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	1,2	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	0,5	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
Ni	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	52	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	43	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	62	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	(28)	-	21
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	(34)	-	30
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	29	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	16	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	28	-	-

Wiederholstandardabweichung bei 25 bzw. 8 Wiederholmessungen (Fortsetzung)

Ele- ment	25 Wiederholmessungen an selber Stelle				8 Messungen an verschiedenen Stellen				Referenzwert			
	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	KW [mg/kg]	"Real totals" (ISE) [mg/kg]	sRFA [mg/kg]	
Pb	Kugelmühle	35	3,4	10 %	25	37	3,3	9 %	8	-	78	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	30	-
	Kugelmühle	258	7,7	3 %	25	257	6,2	2 %	8	-	296	-
	Pressling	172	5,9	3 %	25	169	6,8	4 %	8	(231)	-	227
	Pressling	1.895	13	1 %	25	1.886	25	1 %	8	(2.090)	-	2.001
	Mörser	5	0,51	9 %	4	-	-	-	0	31	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	7,3	-	-
	Mörser	39	3,4	9 %	25	45	1,5	3 %	7	78	-	-
Pd	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
Rb	Kugelmühle	122	1,9	2 %	25	120	2,5	2 %	8	-	131	-
	Kugelmühle	82	1,5	2 %	25	81	0,98	1 %	7	-	89	-
	Kugelmühle	109	2,4	2 %	25	107	4,0	4 %	8	-	112	-
	Pressling	96	1,9	2 %	25	94	1,2	1 %	8	-	-	97
	Pressling	84	2,3	3 %	25	83	2,3	3 %	8	-	-	85
	Mörser	114	1,8	2 %	25	111	2,5	2 %	8	-	-	-
	Mörser	141	1,7	1 %	25	126	10	8 %	8	-	-	-
	Mörser	93	1,9	2 %	25	99	4,8	5 %	8	-	-	-
S	Kugelmühle	387	100	26 %	25	382	36	9 %	8	-	611	-
	Kugelmühle	292	71	24 %	25	272	65	24 %	8	-	360	-
	Kugelmühle	830	123	15 %	25	841	101	12 %	8	-	1.411	-
	Pressling	401	91	23 %	25	320	93	29 %	8	(249)	-	327
	Pressling	1.459	100	7 %	25	1.383	82	6 %	8	(1.080)	-	893
	Mörser	371	56	15 %	25	398	136	34 %	8	-	-	-
	Mörser	111	24	22 %	24	137	57	42 %	7	-	-	-
	Mörser	362	65	18 %	25	393	39	10 %	8	393	-	-
Sb	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	1,2	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	1,2	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	4,5	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	(4,2)	-	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	(31)	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	1,1	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	0,7	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	1,9	-	-
Sc	Kugelmühle	4,9	1,2	25 %	23	5,2	1,3	25 %	6	-	18	-
	Kugelmühle	5,0	0,97	19 %	21	5,2	1,8	34 %	8	-	8,0	-
	Kugelmühle	15	3,1	21 %	25	13	3,3	25 %	8	-	12	-
	Pressling	3,8	1,1	29 %	20	3,8	0,8	22 %	6	-	-	10
	Pressling	4,3	1,2	27 %	16	4,6	1,2	27 %	4	-	-	10
	Mörser	2,5	0,68	27 %	21	3,4	0,9	26 %	8	-	-	-
	Mörser	1,3	0,25	20 %	12	1,0	0,1	13 %	5	-	-	-
	Mörser	3,6	1,1	30 %	21	3,9	1,6	41 %	8	-	-	-
Se	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	1,3	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	2,3	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-

Wiederholstandardabweichung bei 25 bzw. 8 Wiederholmessungen (Fortsetzung)

Ele- ment	25 Wiederholmessungen an selber Stelle				8 Messungen an verschiedenen Stellen				Referenzwert			
	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	KW [mg/kg]	"Real totals" (ISE) [mg/kg]	sRFA [mg/kg]	
Sn	Kugelmühle	33	5,5	17 %	25	37	4,6	12 %	8	-	3,7	-
	Kugelmühle	40	3,9	10 %	25	41	3,4	8 %	8	-	3,6	-
	Kugelmühle	49	5,6	11 %	25	51	4,1	8 %	8	-	29	-
	Pressling	11	2,5	23 %	9	9,8	2,5	25 %	4	-	-	< 4,0
	Pressling	16	4,5	28 %	22	15	3,4	22 %	8	-	-	< 4,0
	Mörser	40	6,0	15 %	25	35	3,6	10 %	8	-	-	-
	Mörser	54	4,0	7 %	25	52	6,9	13 %	8	-	-	-
	Mörser	47	5,2	11 %	24	44	4,8	11 %	8	-	-	-
Sr	Kugelmühle	69	1,3	2 %	25	68	1,0	1 %	8	-	84	-
	Kugelmühle	49	1,4	3 %	25	50	1,5	3 %	7	-	62	-
	Kugelmühle	169	2,1	1 %	25	167	2,7	2 %	8	-	184	-
	Pressling	87	1,4	2 %	25	85	1,8	2 %	8	-	-	97
	Pressling	128	1,9	1 %	25	127	2,4	2 %	8	-	-	134
	Mörser	62	1,5	2 %	25	61	1,5	2 %	8	-	-	-
	Mörser	54	1,6	3 %	25	55	3,7	7 %	8	-	-	-
	Mörser	77	1,7	2 %	25	75	4,2	6 %	8	-	-	-
Te	Kugelmühle	298	12,2	4 %	25	316	11	4 %	8	-	-	-
	Kugelmühle	337	11,6	3 %	25	343	4,6	1 %	8	-	-	-
	Kugelmühle	396	14,7	4 %	25	306	16	5 %	8	-	-	-
	Pressling	209	14,5	7 %	25	201	14	7 %	8	-	-	-
	Pressling	259	19,9	8 %	25	266	14	5 %	8	-	-	-
	Mörser	314	15,2	5 %	25	307	11	4 %	8	-	-	-
	Mörser	389	17,5	4 %	25	373	19	5 %	8	-	-	-
	Mörser	364	16,7	5 %	25	346	16	5 %	8	-	-	-
Th	Kugelmühle	6,8	0,55	8 %	25	6,8	0,57	8 %	8	-	14	-
	Kugelmühle	4,7	0,48	10 %	25	4,8	0,44	9 %	8	-	8,1	-
	Kugelmühle	6,8	0,67	10 %	25	6,9	0,48	7 %	8	-	10	-
	Pressling	6,0	0,66	11 %	25	6,0	0,47	8 %	7	-	-	13
	Pressling	9,7	1,3	13 %	24	12	1,6	13 %	8	-	-	16
	Mörser	6,8	0,59	9 %	25	7,0	0,76	11 %	8	-	-	-
	Mörser	7,0	0,63	9 %	25	5,6	0,56	10 %	8	-	-	-
	Mörser	5,7	0,52	9 %	25	5,7	0,57	10 %	8	-	-	-
Ti	Kugelmühle	5.241	61	1 %	25	5.144	85	2 %	8	-	4.910	-
	Kugelmühle	3.506	39	1 %	25	3.414	172	5 %	8	-	3.042	-
	Kugelmühle	4.206	64	2 %	25	4.052	88	2 %	8	-	4.017	-
	Pressling	4.680	57	1 %	24	4.567	82	2 %	8	-	-	3.720
	Pressling	5.265	120	2 %	25	5.239	110	2 %	8	-	-	4.500
	Mörser	3.587	48	1 %	25	4.157	102	2 %	8	-	-	-
	Mörser	3.331	32	1 %	25	2.281	121	5 %	7	-	-	-
	Mörser	4.178	48	1 %	25	4.396	90	2 %	7	-	-	-
U	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	3,6	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	2,5	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	2,7	-
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	4,0
	Pressling	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	4,0
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	2,9	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	2,5	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
V	Kugelmühle	176	22	13 %	25	171	19	11 %	8	-	148	-
	Kugelmühle	94	11	12 %	25	90	6,0	7 %	8	-	81	-
	Kugelmühle	111	16	14 %	25	113	7,5	7 %	8	-	102	-
	Pressling	94	16	17 %	25	101	13	13 %	8	-	-	89
	Pressling	99	19	19 %	24	102	22	21 %	8	-	-	107
	Mörser	73	9,5	13 %	25	91	21	23 %	8	-	-	-
	Mörser	33	8,0	24 %	25	22	4,8	22 %	7	24	-	-
	Mörser	84	9,8	12 %	24	101	23	23 %	8	-	-	-

Wiederholstandardabweichung bei 25 bzw. 8 Wiederholmessungen (Fortsetzung)

Ele- ment		25 Wiederholmessungen an selber Stelle				8 Messungen an verschiedenen Stellen				Referenzwert		
		\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	\bar{x} [mg/kg]	s [mg/kg]	s [%]	n	KW [mg/kg]	"Real totals" (ISE) [mg/kg]	sRFA [mg/kg]
W	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	2,1	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	2,0	-
	Kugelmühle	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Pressling	581	23	4 %	25	588	17	3 %	8	-	-	-
	Pressling	311	30	10 %	25	267	39	15 %	8	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	Mörser	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
Zn	Kugelmühle	168	6,5	4 %	25	165	13	8 %	8	-	228	-
	Kugelmühle	41	4,4	11 %	25	38	5,9	15 %	8	-	72	-
	Kugelmühle	958	14	1 %	25	952	23	2 %	8	-	1.066	-
	Pressling	228	9,2	4 %	25	225	3,3	1 %	8	(276)	-	292
	Pressling	790	10	1 %	25	791	17	2 %	8	(854)	-	-
	Mörser	71	4,9	7 %	25	64	0,48	1 %	7	103	-	-
	Mörser	15	3,4	22 %	24	8,4	1,3	15 %	7	32	-	-
	Mörser	168	7,0	4 %	25	171	8,7	5 %	8	181	-	-
Zr	Kugelmühle	154	3,2	2 %	25	152	3,4	2 %	8	-	165	-
	Kugelmühle	201	2,1	1 %	25	204	6,6	3 %	8	-	221	-
	Kugelmühle	227	2,3	1 %	25	228	3,9	2 %	8	-	240	-
	Pressling	293	3,3	1 %	25	277	14	5 %	8	-	-	251
	Pressling	344	3,9	1 %	25	326	8,6	3 %	8	-	-	296
	Mörser	284	3,2	1 %	25	283	12	4 %	8	-	-	-
	Mörser	262	1,6	1 %	24	217	35	16 %	8	-	-	-
	Mörser	269	3,2	1 %	25	243	16	7 %	8	-	-	-

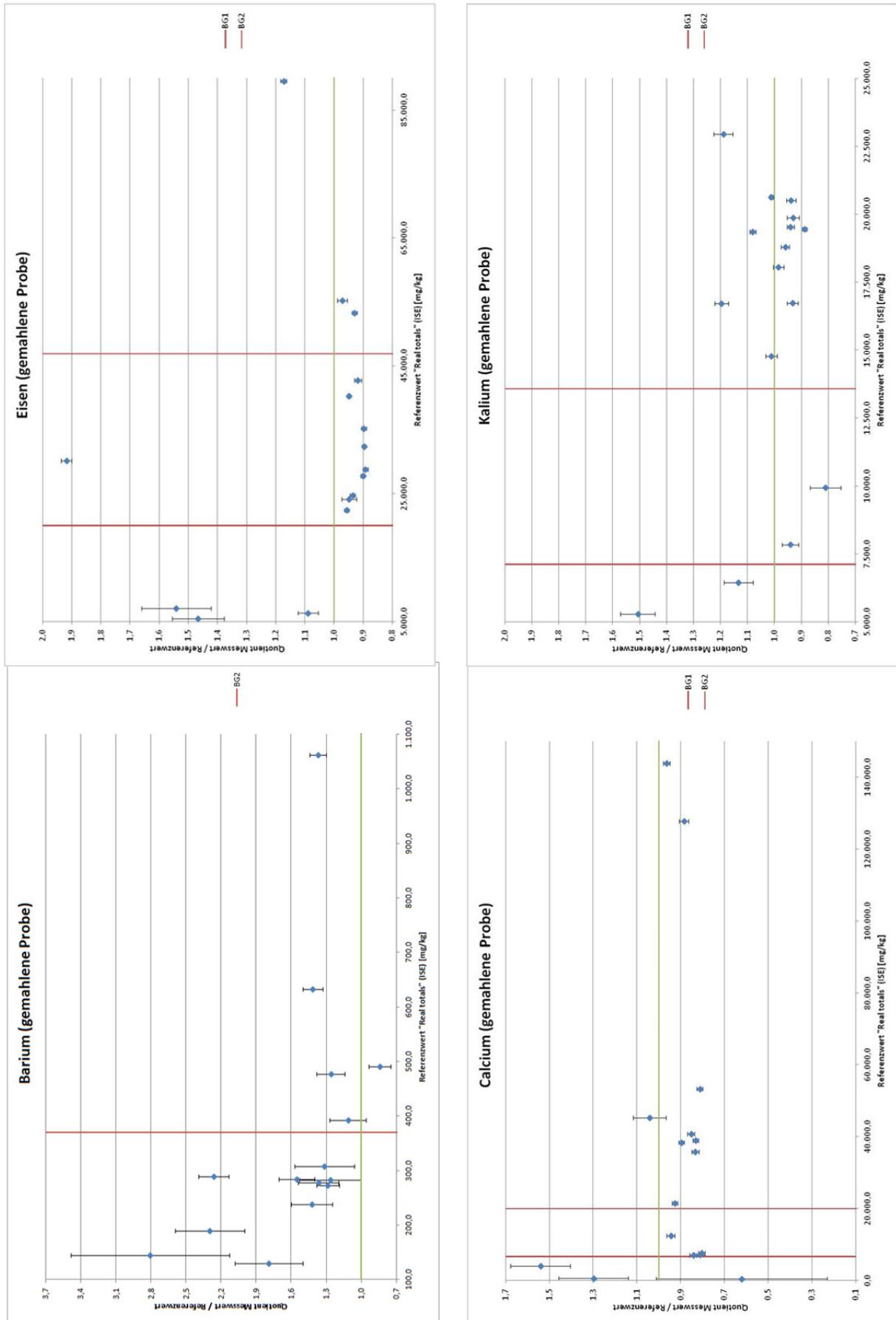
\bar{x} = Mittelwert

s = Standardabweichung

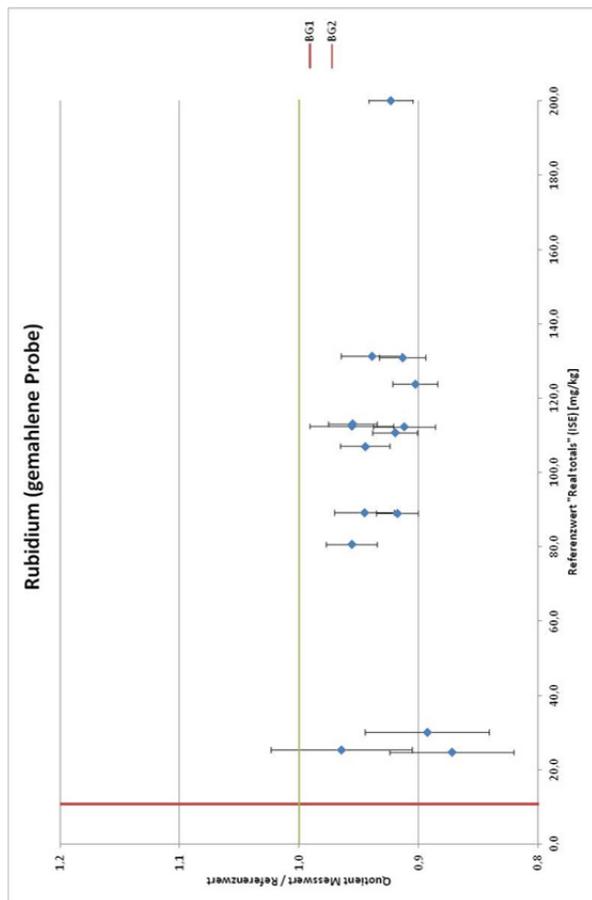
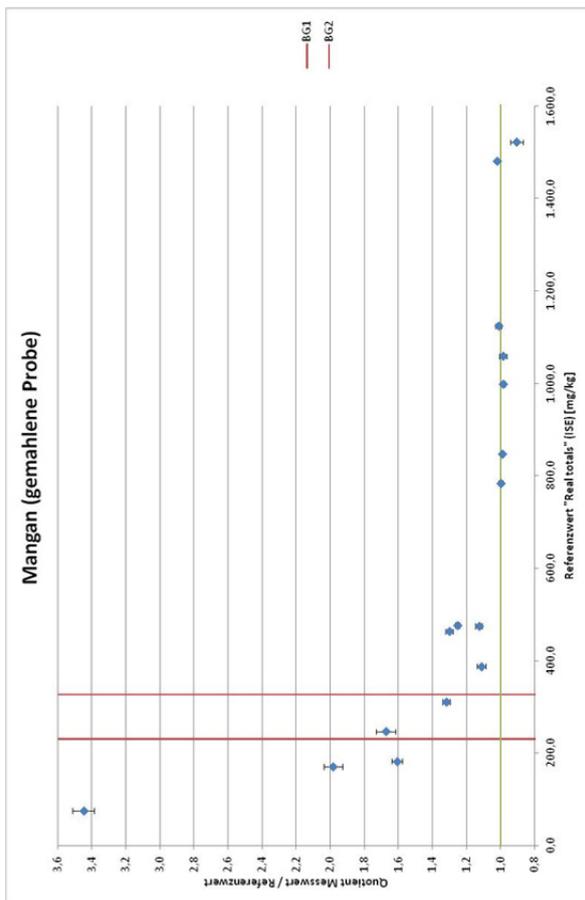
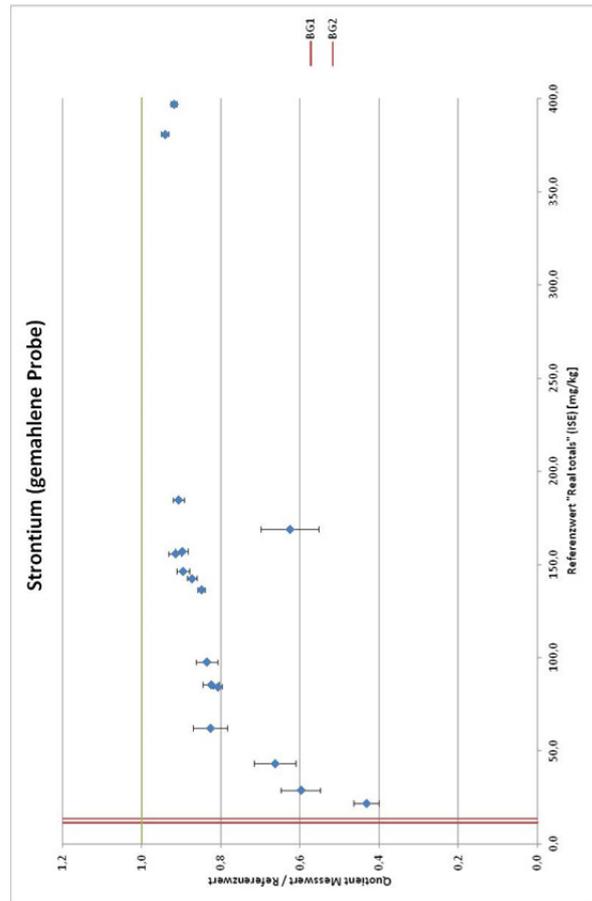
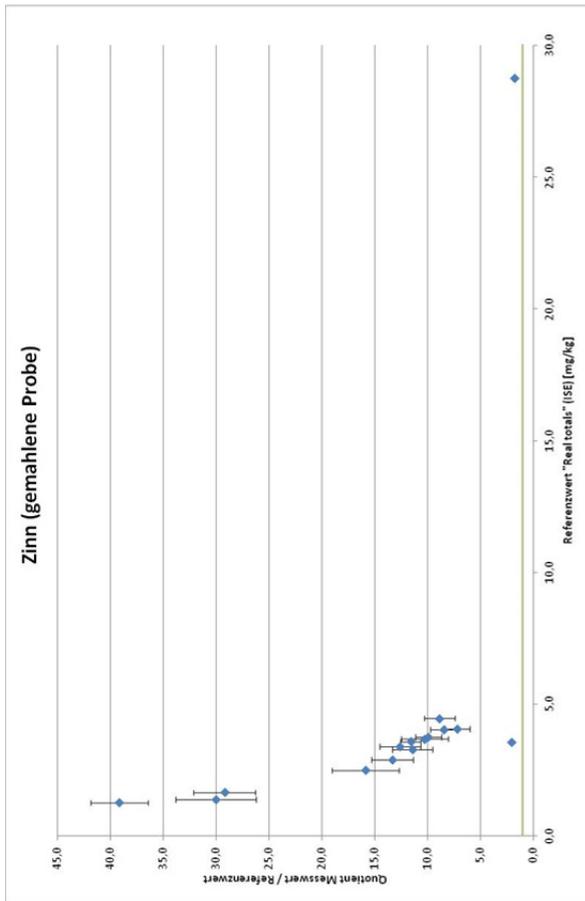
KW = Königswasserextraktion

sRFA = stationäre (Labor-)RFA

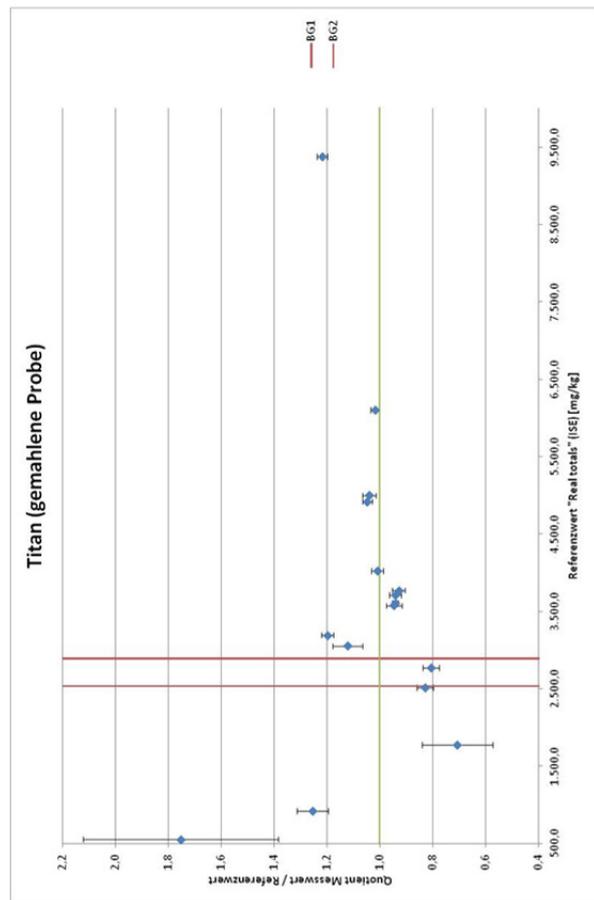
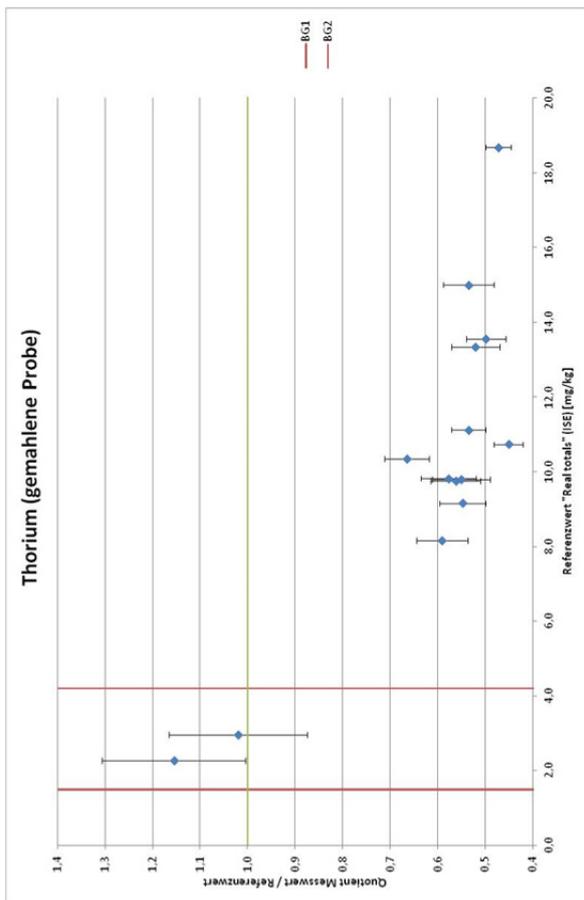
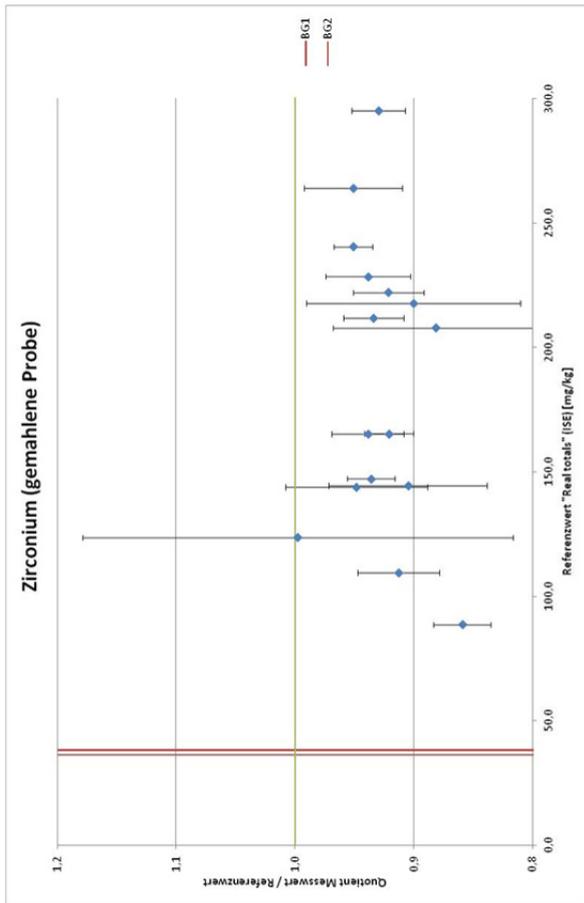
11) RICHTIGKEIT BEI BARIUM, CALCIUM, EISEN UND KALIUM FÜR DIE GEMAHLENE PROBE



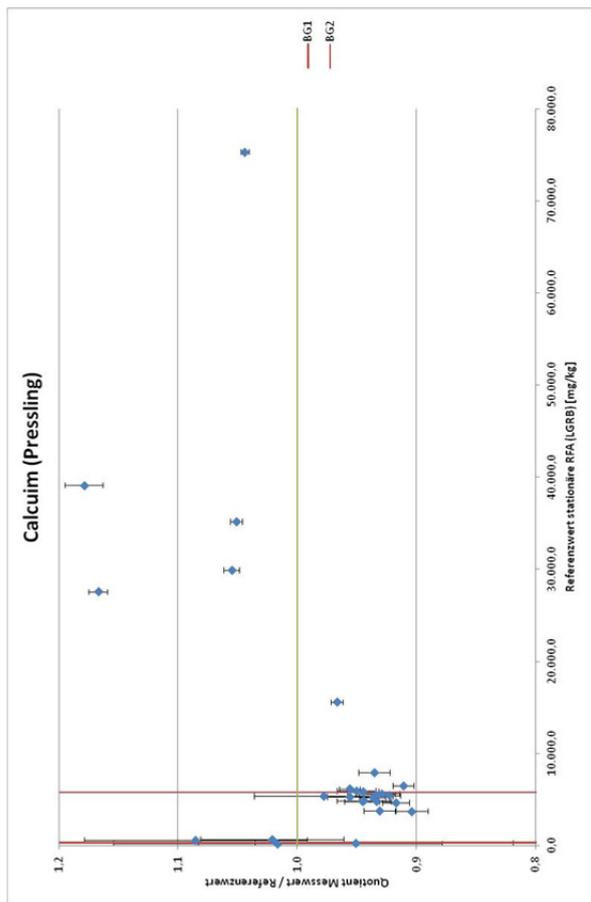
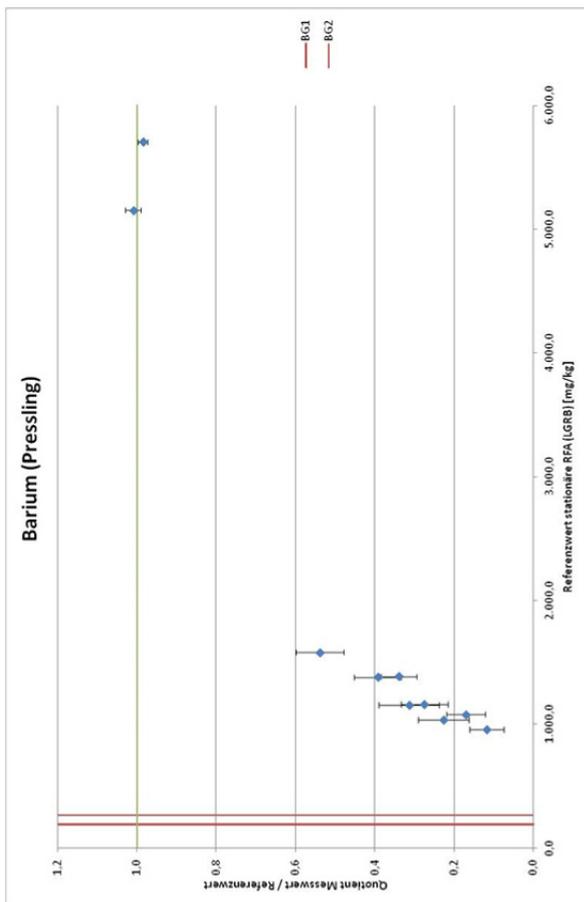
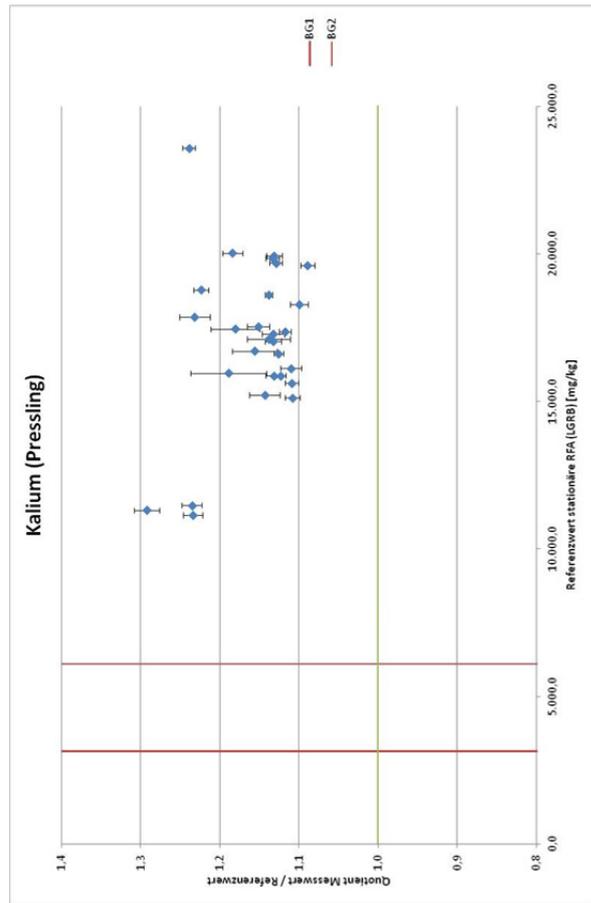
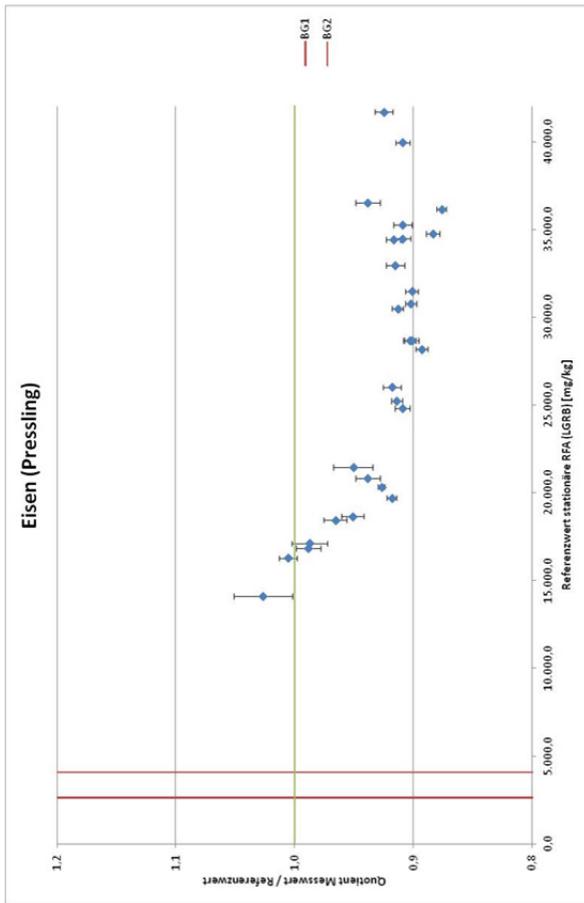
12) RICHTIGKEIT BEI MANGAN, RUBIDIUM, ZINN UND STRONTIUM FÜR DIE GEMAHLENE PROBE



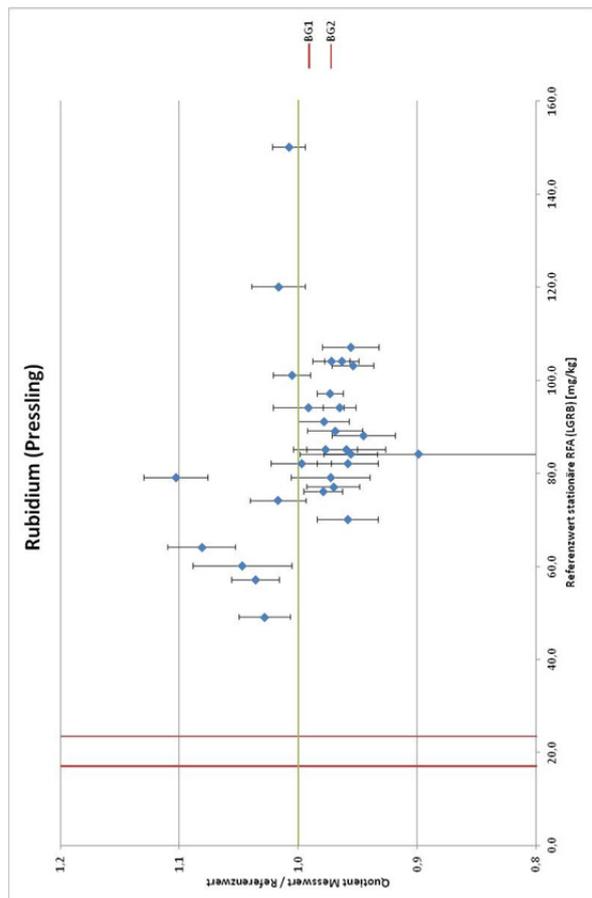
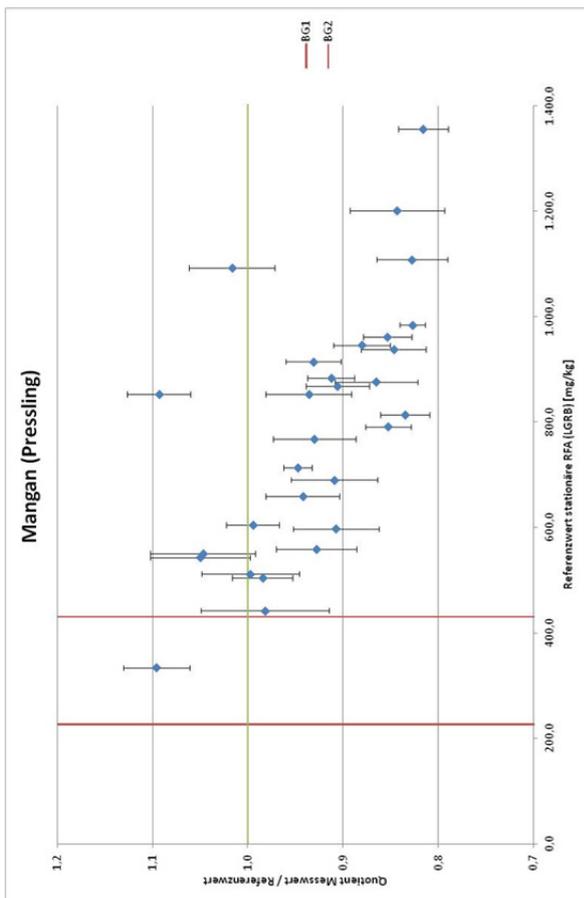
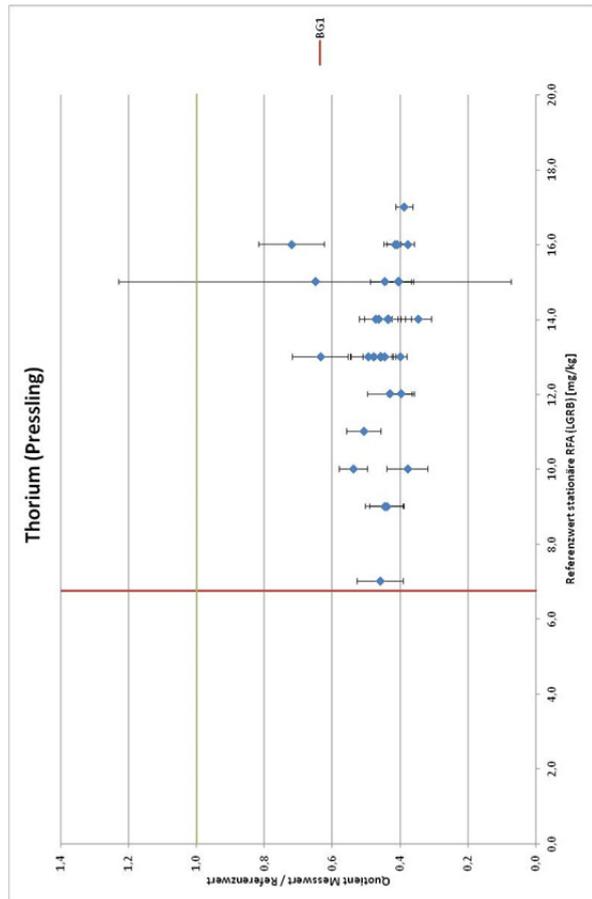
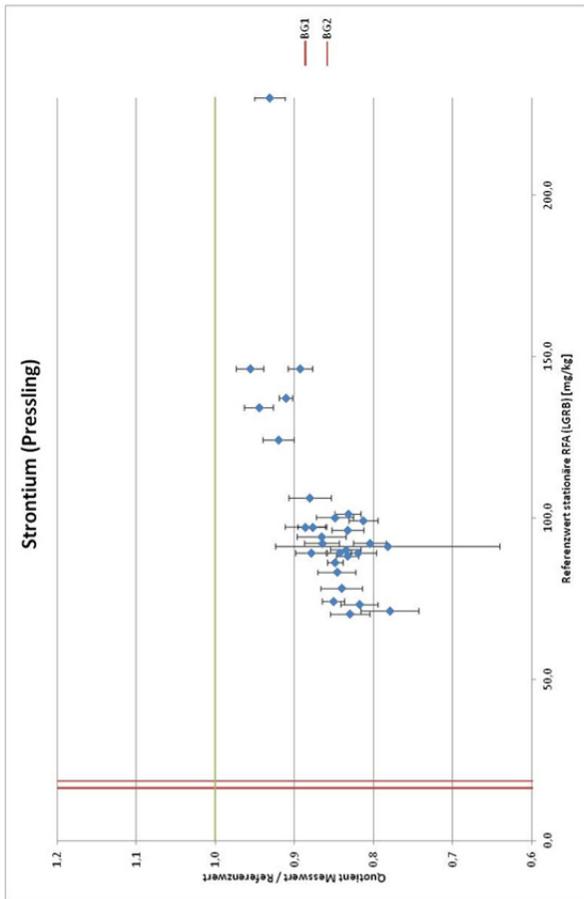
13) RICHTIGKEIT BEI THORIUM, TITAN UND ZIRCONIUM FÜR DIE GEMAHLENE PROBE



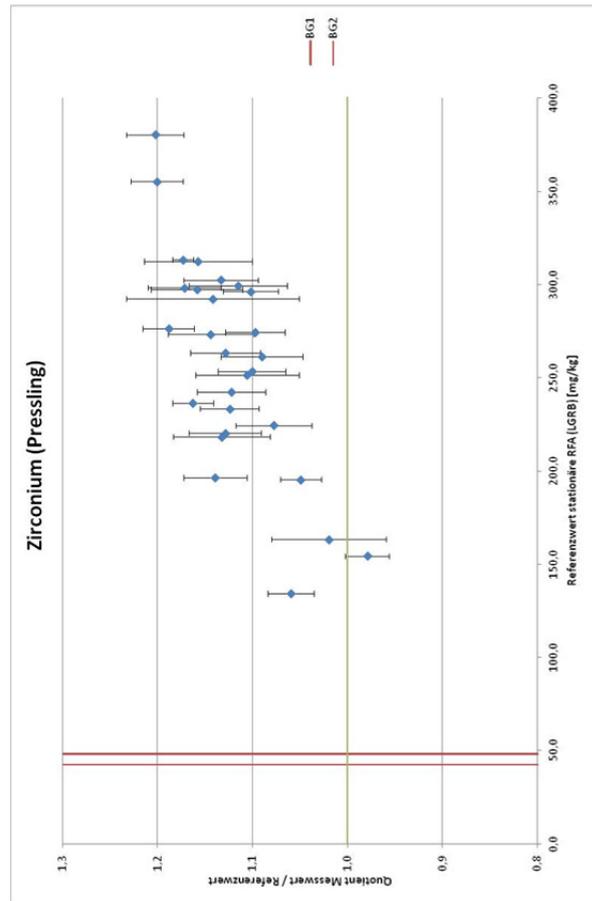
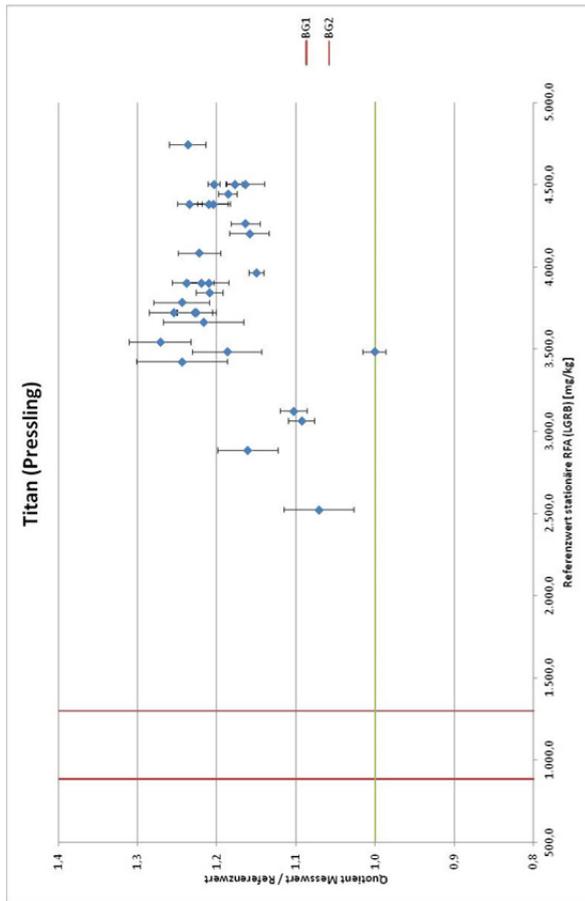
14) RICHTIGKEIT BEI BARIUM, CALCIUM, EISEN UND KALIUM FÜR DIE PRESSLINGS



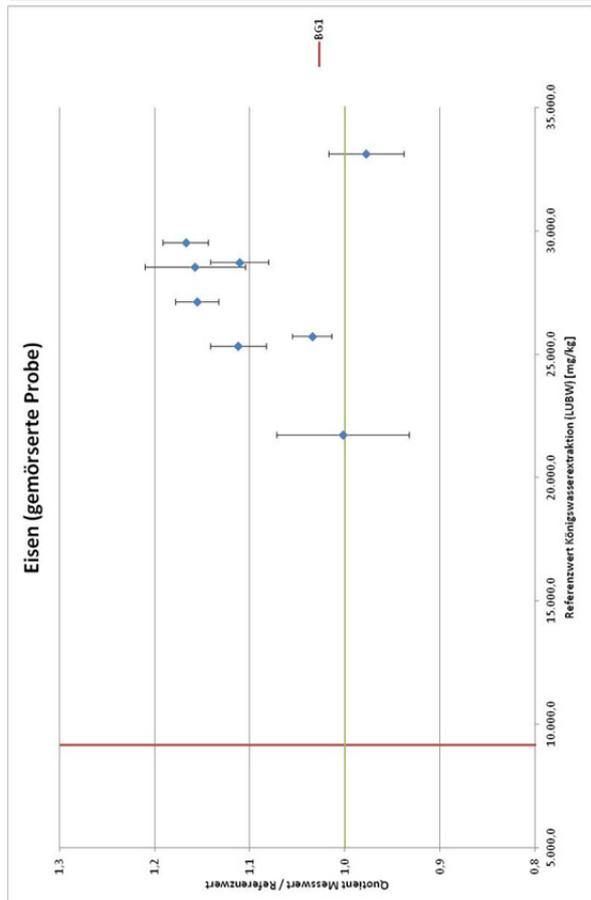
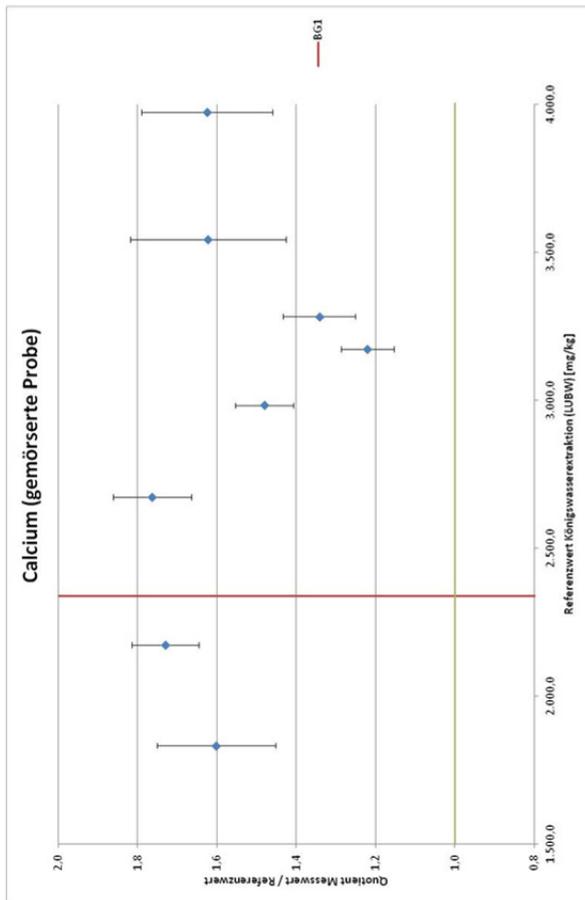
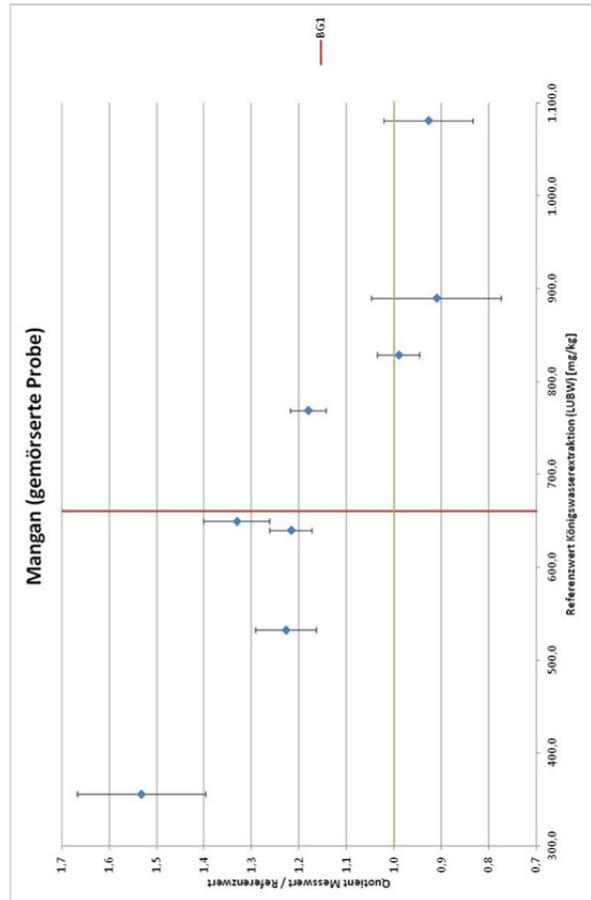
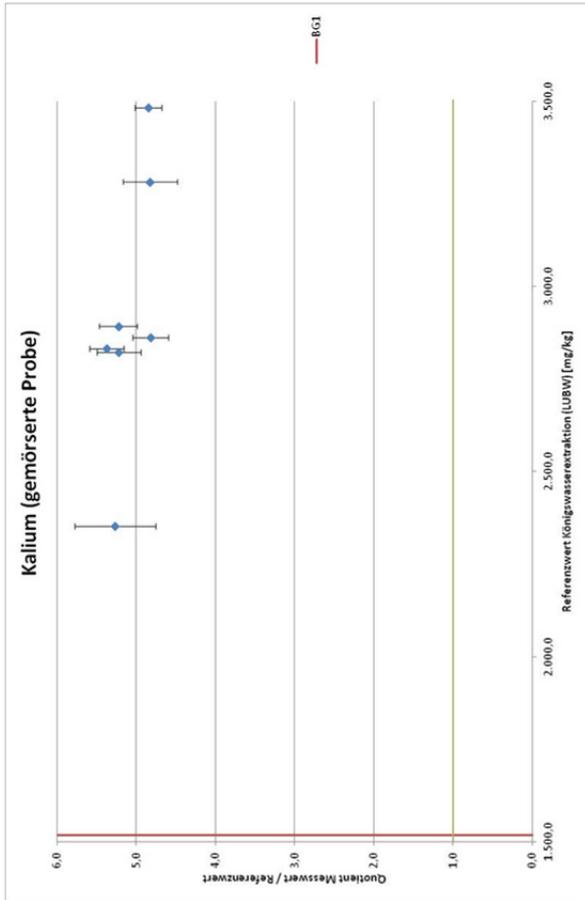
15) RICHTIGKEIT BEI MANGAN, RUBIDIUM, STRONTIUM UND THORIUM FÜR DIE PRESSLINGS



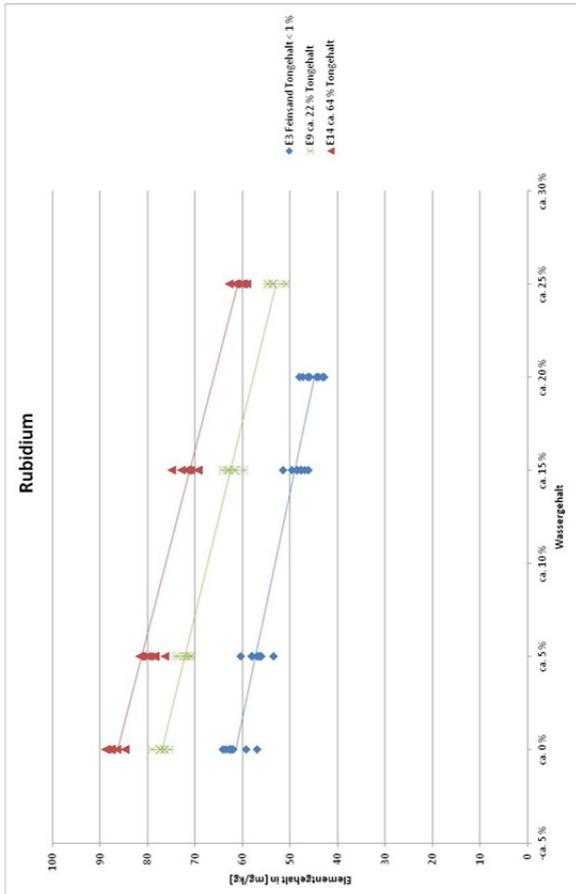
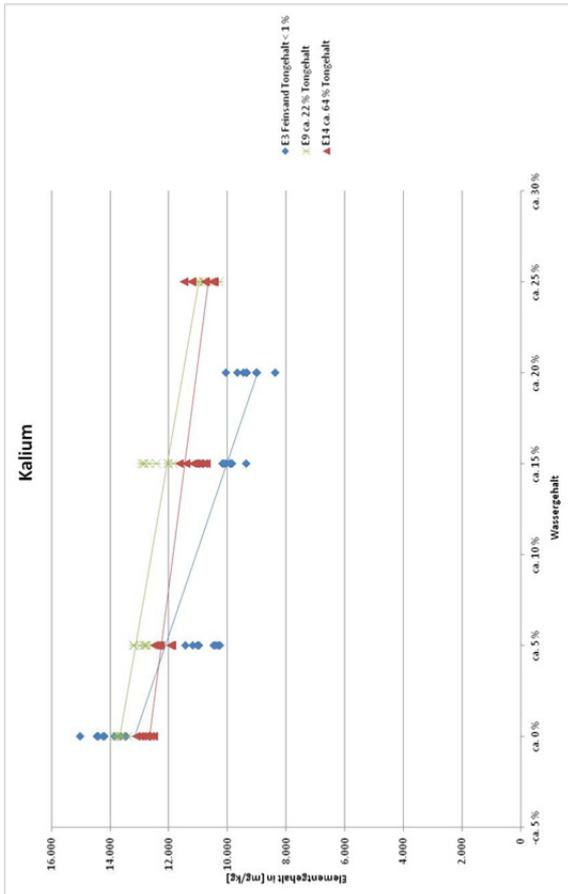
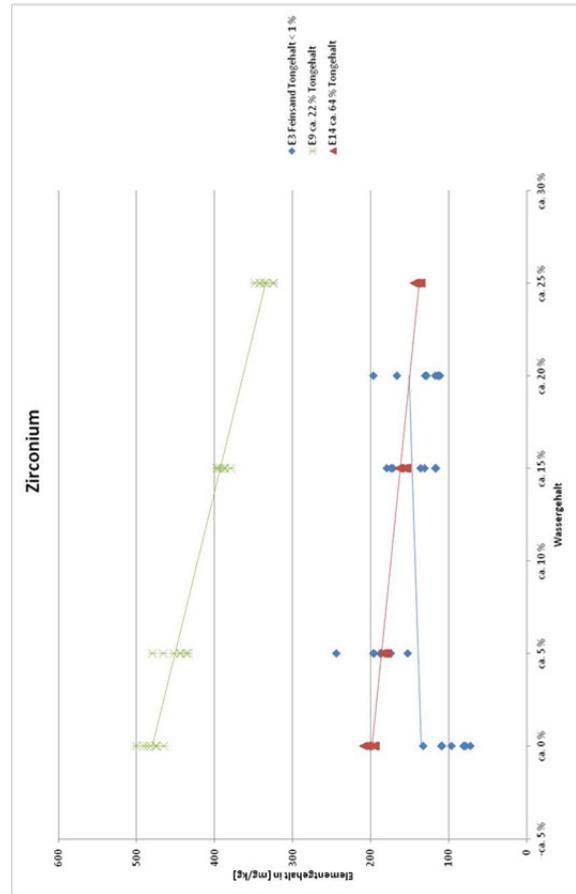
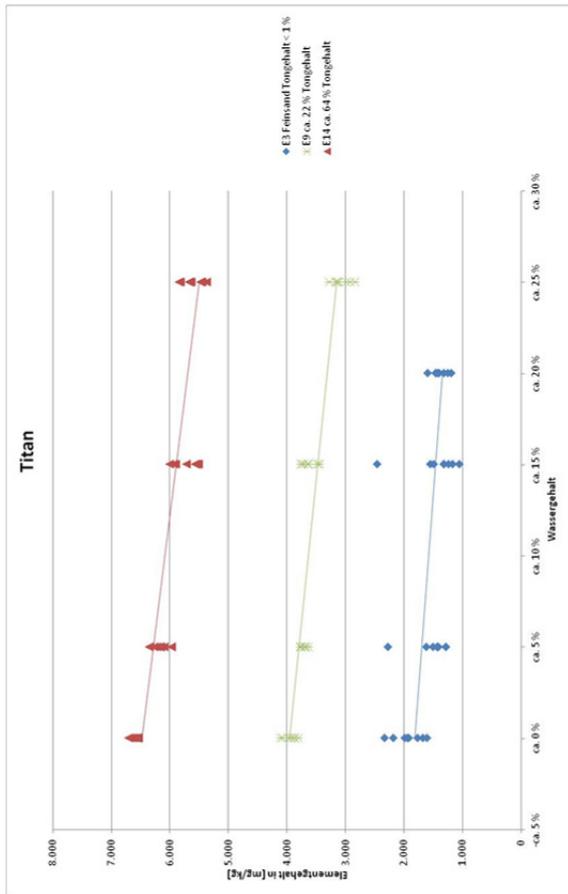
16) RICHTIGKEIT BEI TITAN UND ZIRCONIUM FÜR DIE PRESSLINGS



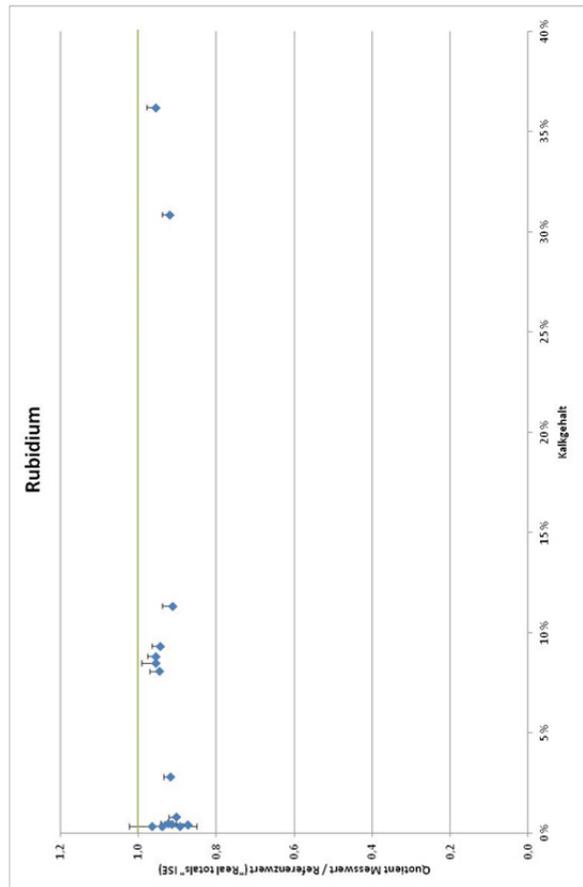
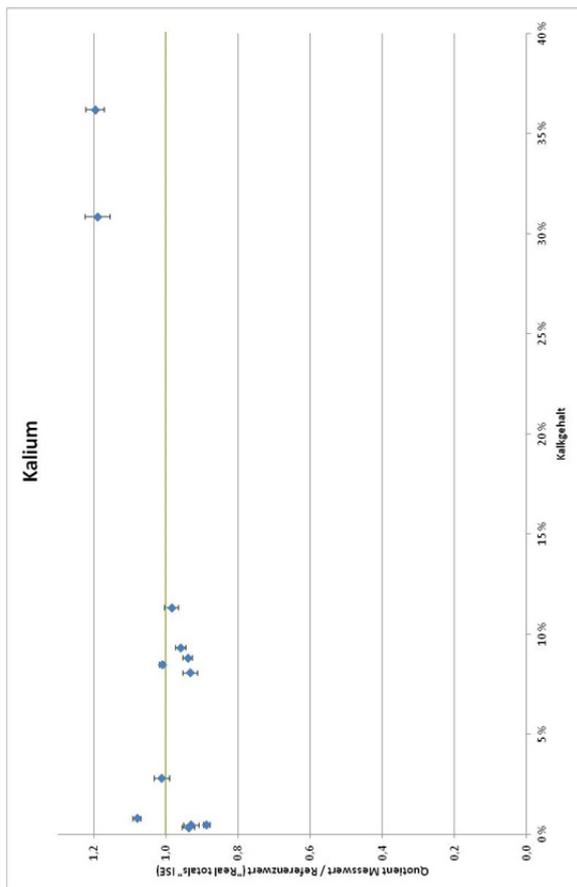
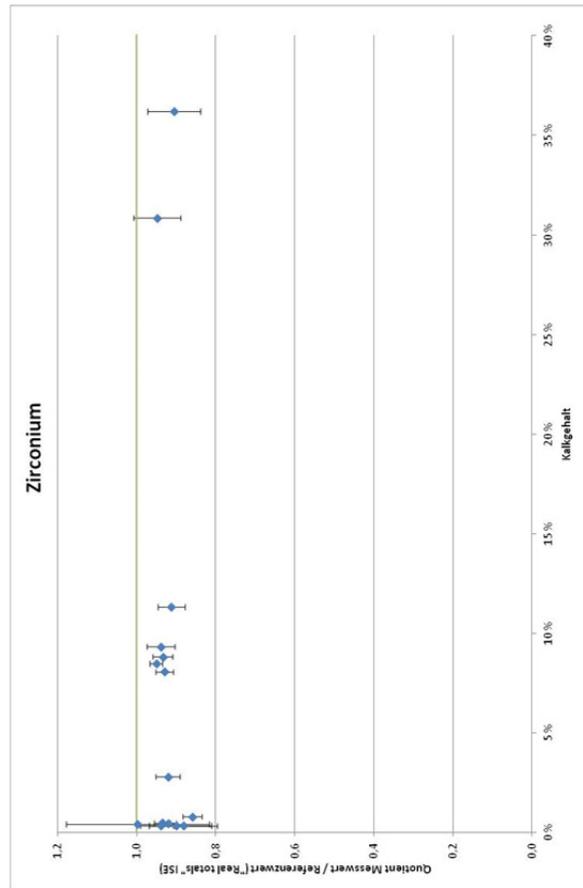
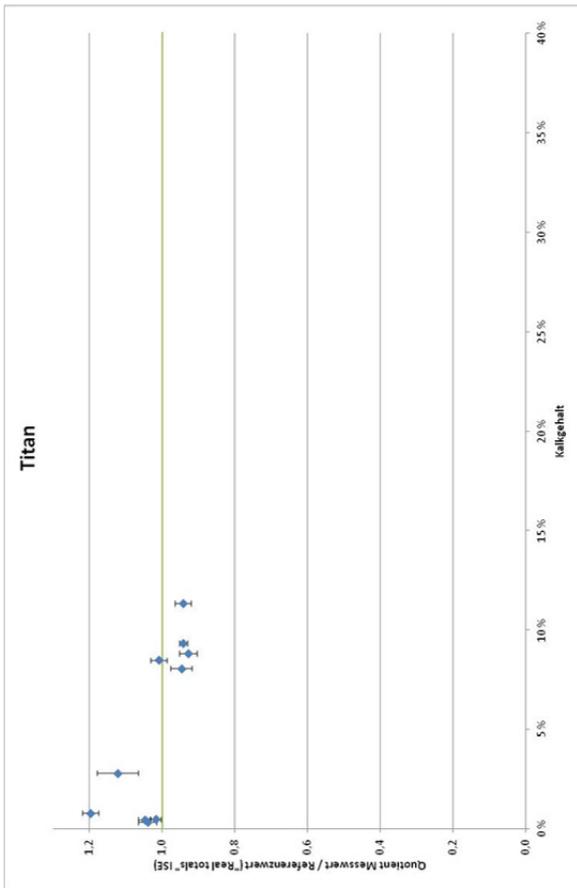
17) RICHTIGKEIT BEI CALCIUM, EISEN, KALIUM UND MANGAN FÜR DIE GEMÖRSERTEN PROBEN



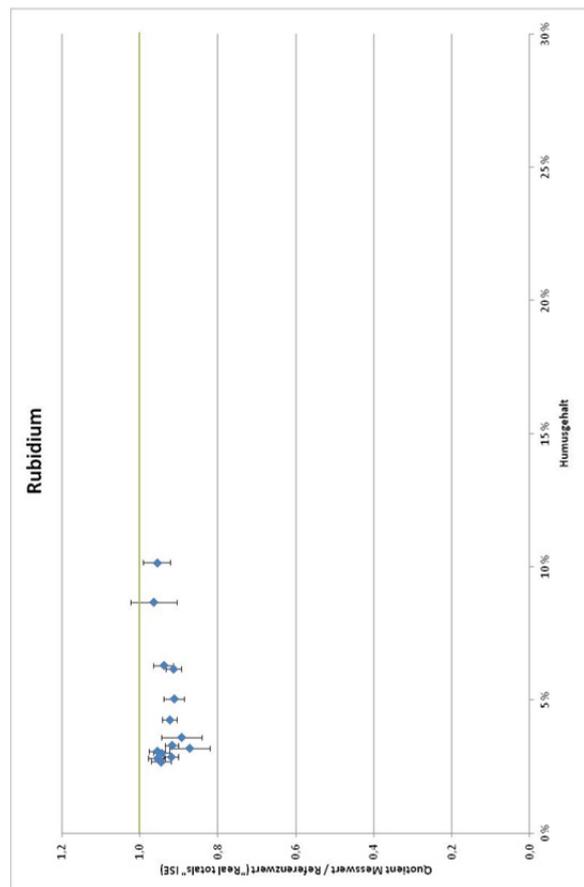
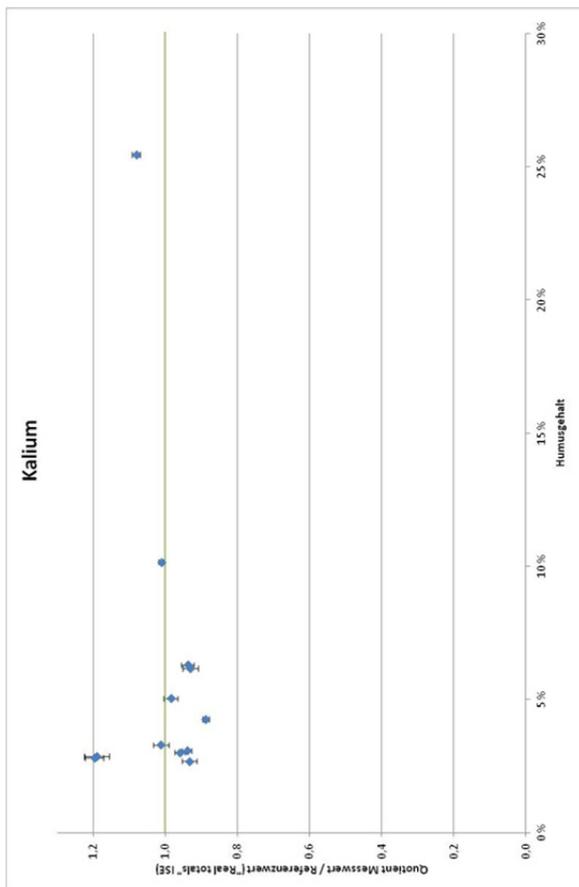
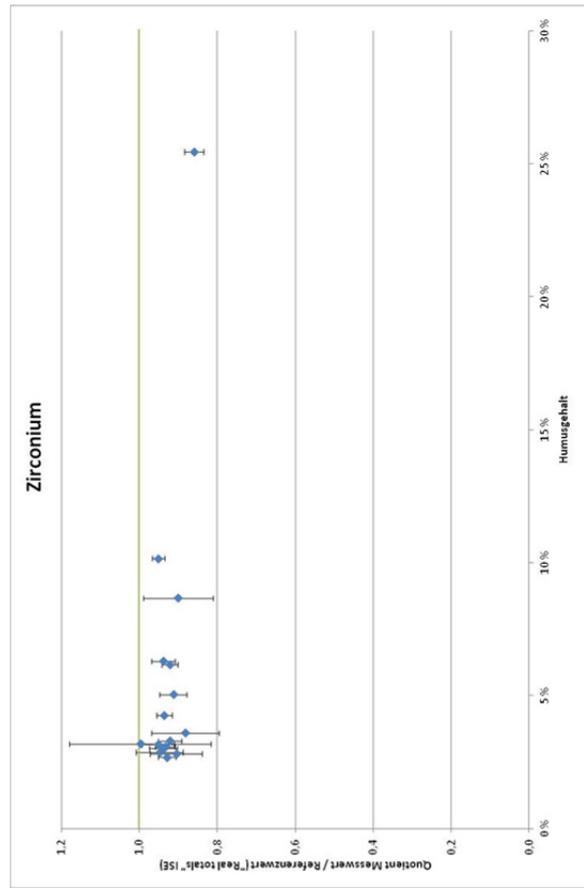
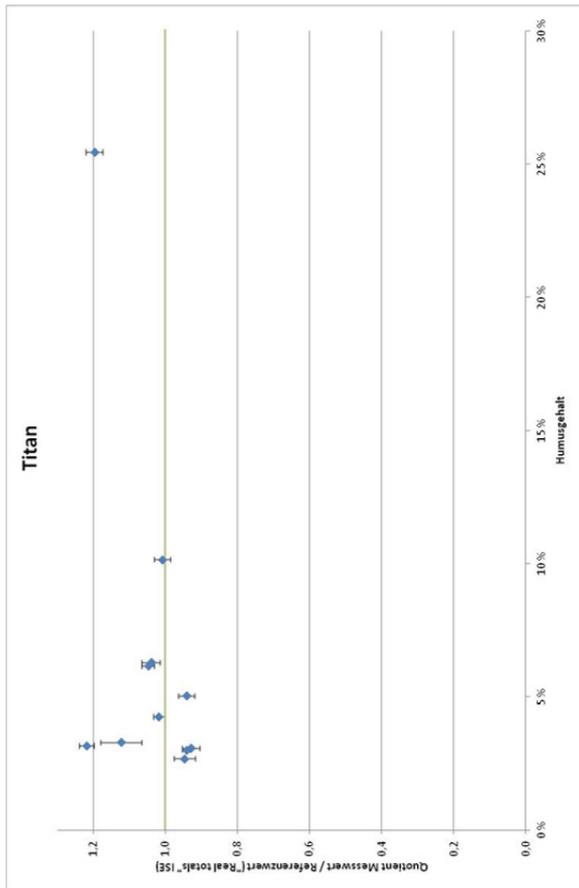
18) EINFLUSS DES WASSERGEHALTS BEI KALIUM, RUBIDIUM, TITAN UND ZIRCONIUM



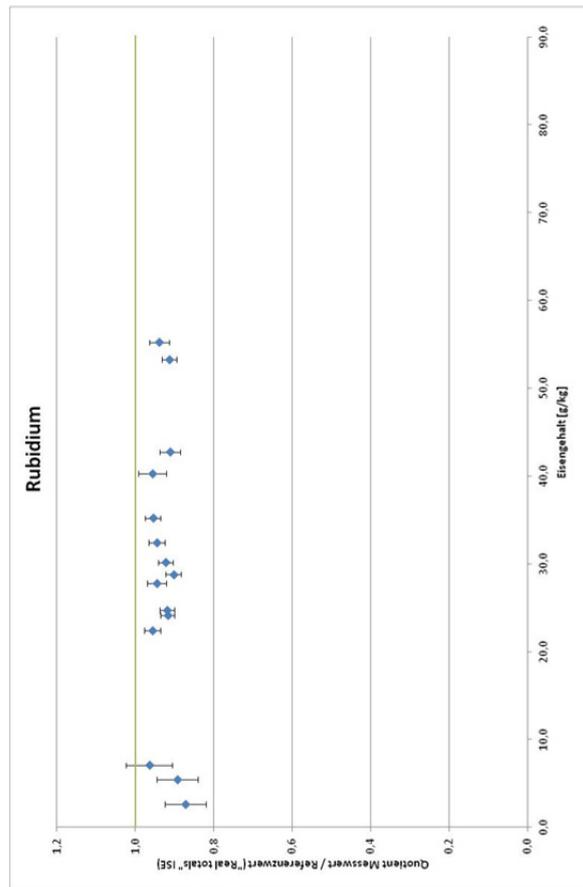
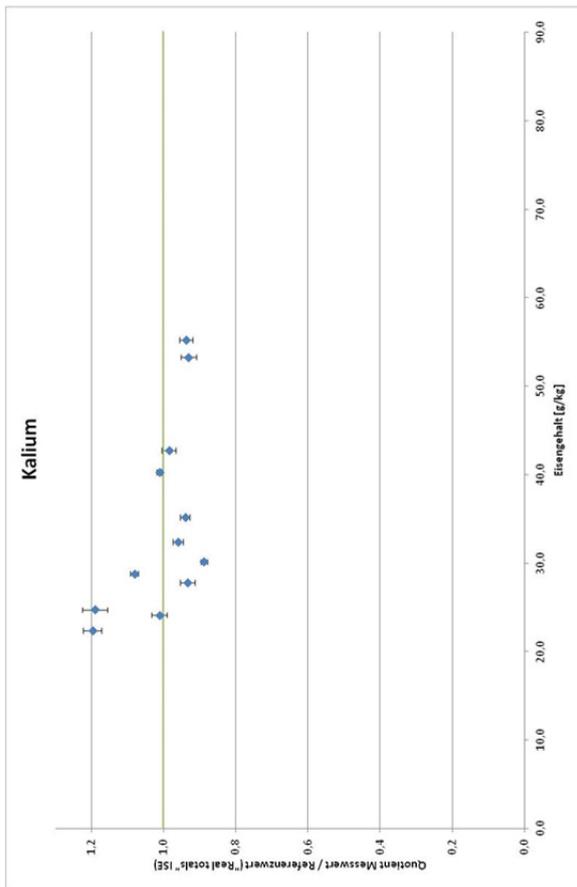
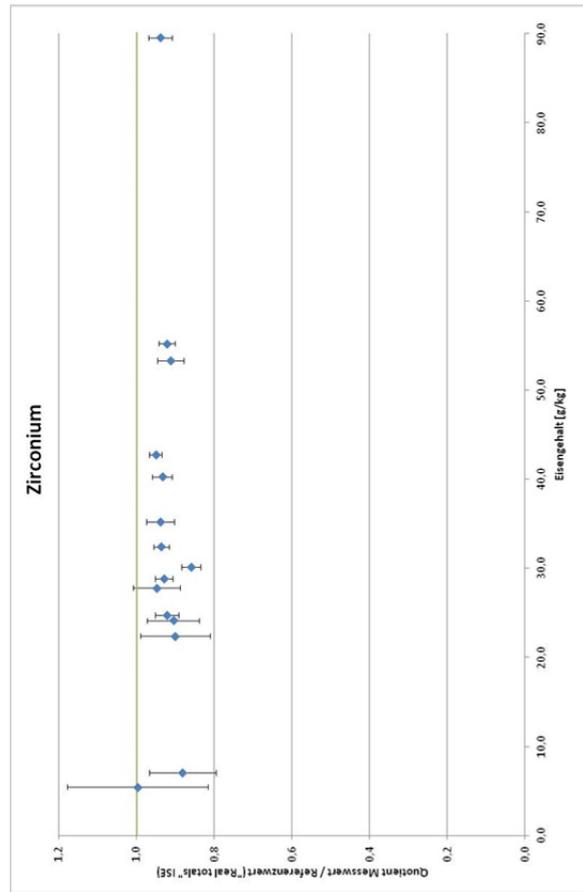
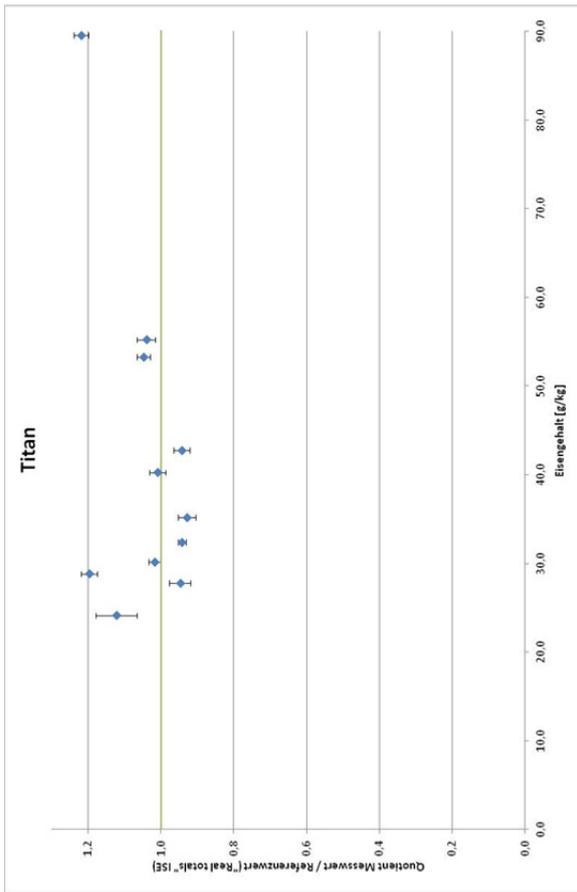
19) EINFLUSS DES KALKGEHALTS BEI KALIUM, RUBIDIUM, TITAN UND ZIRCONIUM



20) EINFLUSS DES HUMUSGEHALTS BEI KALIUM, RUBIDIUM, TITAN UND ZIRCONIUM



21) EINFLUSS DES EISENGEHALTS BEI KALIUM, RUBIDIUM, TITAN UND ZIRCONIUM



22) BEWERTUNGSSYSTEM FÜR VOR-ORT-ANALYSEN GEMÄSS UBA (2003B)

Beurteilungs-kriterium	Einflussfaktor	Ausprägung	Bewertung
Richtigkeit	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Abweichung ⁽¹⁾ ≤ 20 %	++
		Abweichung ⁽¹⁾ ≤ 50 %	+
		Abweichung ⁽¹⁾ > 50 %	0
Präzision	Matrixeinflüsse (Bodenart, Wassergehalt, org. Substanz, weitere Schadstoffe, linearer Bereich, Farbe etc.), Gerätespezifikationen	Streuung ≤ 20 %	++
		Streuung ≤ 50 %	+
		Streuung > 50 %	0
Analytische Bestimmungsgrenze	Analytischer Anwendungsbereich	≤ PW ⁽²⁾ Wohngebiete	++
		≤ PW ⁽²⁾ Industrie	+
		> PW ⁽²⁾ Industrie	0
Praktikabilität	Tragbarkeit	ja / nein	++ / 0
	Ressourcenbedarf	je nach Bedarf	++ / + / 0
	Gewicht, Größe		++ / + / 0
	Probenvorbehandlung	nein / geringer Aufwand / hoher Aufwand	++ / + / 0
	Abfallanfall	nein / gering / hoch	++ / + / 0
	Zeitbedarf		++ / + / 0
Wirtschaftlichkeit	Anschaffungspreis	≤ 5000 €	++
		≤ 25000 €	+
		> 25000 €	0
	Analysekosten	≤ 10 €	++
		≤ 25 €	+
		> 25 €	0

