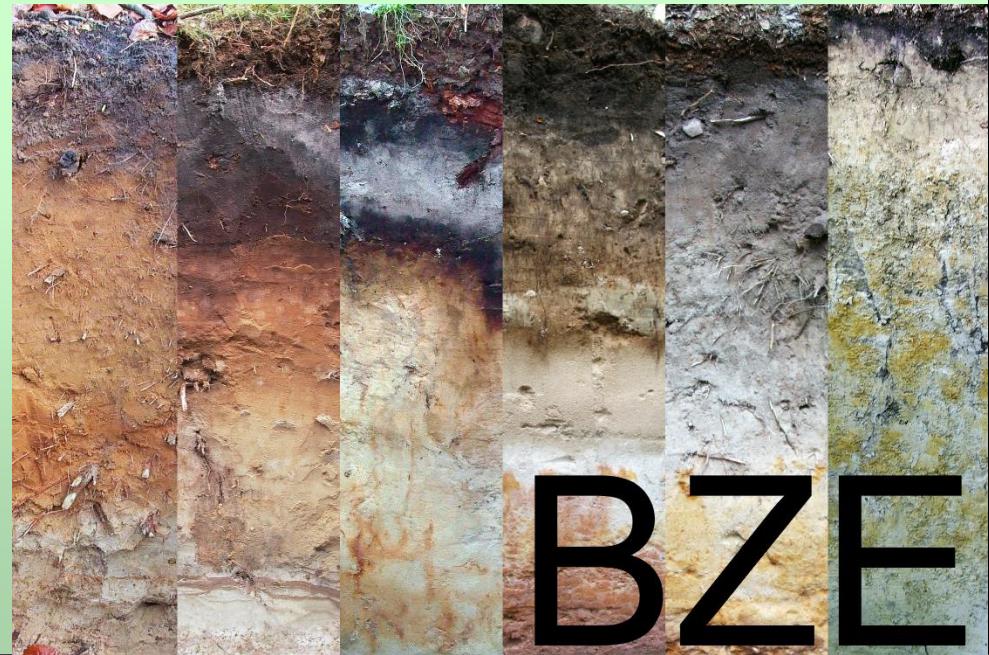


Qualitätssicherung im Bereich Laboranalytik bei der BZE II

**Nils König,
Egbert Schönfelder,
Uwe Blum,
Juliane Höhle**



**Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany**





Inhalt:

1. Einleitung
2. Aufbau des Qualitätssicherungsprogramms für die BZE II
3. Ergebnisse der Standardmessungen und Ringanalysen im Rahmen des Qualitätssicherungsprogramms
4. Prüfung der Vergleichbarkeit von BZE I- und BZE II-Daten
5. Bewertung und Zusammenfassung



Rechtzeitig vor Beginn der BZE II entschied der Gutachterausschuss Forstliche Analytik (GAFA), ein **Qualitätssicherungsprogramm** zu erarbeiten, das die Vergleichbarkeit aller Analysedaten der BZE II sicherstellen sollte.

Der Grund dafür war die Erfahrung bei der BZE I, bei der durch begleitende Ringanalysen festgestellt wurde, dass die angewandten Analyseverfahren nicht in jedem Fall zu vergleichbaren Ergebnissen geführt hatten.

Außerdem sollten möglichst Analyseverfahren bei der BZE II verwendet werden, die sowohl internationalen Normen entsprechen als auch den Vergleich mit Daten anderer nationaler und internationaler Programme zulassen.





Das Qualitätskontrollprogramm besteht aus drei Teilen:

- eine klare Methodenfestlegung für alle Parameter sowie die Beschreibung und die Veröffentlichung aller Methoden in einem Handbuch Forstliche Analytik



Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany



HFA

Handbuch Forstliche Analytik	
Boden Humus Pflanze Wasser	Handbuch Forstliche Analytik BZE Level I+II Länder

Eine Loseblatt-Sammlung der Analysemethoden im Forstbereich

Herausgegeben vom Gutachterausschuss Forstliche Analytik

Grundwerk, Juni 2005, mit Ergänzungen 1 bis 5 (Oktober 2014)
 (Ergänzungen und Korrekturen werden nur über die Internet-Seite des BMEL unter http://www.bmel.de/DE/Wald-Fischerei/01_Nachhaltige-Waldwirtschaft/Zustanderhebungen/texte/Handbuch-Forstliche-Analytik.html bekannt gemacht und können von dort heruntergeladen werden!)

Fachliche Bearbeitung: Nils König, Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Göttingen

Mitglieder des Gutachterausschusses Forstliche Analytik:

Vorsitz:
 Nils König, Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Göttingen

Stellvertreter:
 Dr. Uwe Blum, Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, Freising

Mitglieder:
 Frank Symossek, Landesforstpräsidium Sachsen, Dresden
 Dr. Bernd Büssing, Umweltbundesamt, Dessau
 Dr. Klaus Furtmann, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Düsseldorf
 Dr. Andrea Gärtner, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Essen
 Dr. Katrin Groetelke, Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Kassel
 Prof. Dr. Frank Gutwasser, Fachhochschule Eberswalde
 Julianne Höhle, Johann-Heinrich v.Thünen-Institut, Institut f. Waldökosysteme, Eberswalde
 Dr. Matthias Hauenstein, Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz, Mainz
 Günter Kiesling, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena
 Uwe Klingenberg, LMS Agrarberatung GmbH LUFA, Rostock
 Dr. Thomas Klinger, Institut für Bodenkunde und Standortlehre der TU Dresden, Tharandt
 Dr. Thorsten Nack, Landeslabor Schleswig-Holstein, Neumünster
 Manfred Stahn, Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz, Saarbrücken
 Gabriele Tretz-Malcher, Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg, Freiburg
 Michaela Uphaus, LUFA Speyer

Seite 1

Handbuch Forstliche Analytik

HFA | Teil A: Boden- und Humusuntersuchungen | A3.2.1.1

Boden	effektive Kationenaustauschkapazität (AK_e)	BZE
Norm: __	HBU: 11.8a	

1. Prinzip der Methode:
 Die Bestimmung der Austauschkapazität erfolgt durch Austausch der Kationen mit NH_4^+ -Ionen (1 M NH_4Cl -Lösung) perkoliert. Die Säule mit großem Überschuss an NH_4^+ -Ionen wird eine Bodenlösung ungetopft ist und selbst einen pH-Wert von 4,65 - 4,85 hat.

2. Reaktionen:
 $\begin{array}{c} \text{K Na Ca Mg Mn} \\ \text{Boden} \\ \text{Al Fe NH}_4\text{H} \end{array} + 15 \text{ NH}_4^+ \rightarrow \begin{array}{c} \text{NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4 \\ \text{Boden} \\ \text{NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4\text{ NH}_4 \end{array} + \begin{array}{c} \text{Na}^+ \text{ K}^+ \text{ Ca}^{2+} \\ \text{Mn}^{2+} \text{ Al}^{3+} \text{ Fe}^{3+} \\ \text{H}^+ \text{ Mg}^{2+} \end{array}$

3. Messung:
 Die Kationenkonzentrationen im Perkolat werden gemessen und in Ionenäquivalente umgerechnet. Die Summe der Ionenäquivalente bezogen auf die Bodenmenge wird als effektive Austauschkapazität bezeichnet. Die Protonenkonzentration, die in diese Summe eingeht, kann aus der Differenz der pH-Werte vor und nach der Perkolation berechnet werden. Da die Protonenkonzentration jedoch durch Hydrolyse-Reaktionen des Aluminiums verändert wird, muß die Protonenkonzentration in Abhängigkeit von der Al-Konzentration korrigiert werden.

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$

Achtung!
 Diese Methode ist nur für carbonatfreie Böden geeignet!
 Für carbonathaltige Böden ist die Methode A3.2.1.2 (potentielle Austauschkapazität) zu verwenden.

4. Störungen:
 Organische Substanzen, die bei der Perkolation in Lösung gehen, können stören, da sie Komplexbildungsreaktionen eingehen und somit sowohl austauschbare Metalle in Lösung bringen als auch die Protonenkonzentrationen durch Dissoziations- und Komplexierungsreaktionen beeinflussen können.

5. Geräte und Zubehör:
 Perkolationsäule mit Hahn
 mit Meßkolben mit Stopfen
 Ionenanlage (siehe Anmerkung 2)

Anmerkung 2:
 Forstliche Analytik (4. Ergänzung 2000)



Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany





Das Qualitätskontrollprogramm besteht aus drei Teilen:

- eine klare Methodenfestlegung für alle Parameter sowie die Beschreibung und die Veröffentlichung aller Methoden in einem Handbuch Forstliche Analytik
- ein Ringanalyse-Programm mit 3 Boden- und 2 Humus-Ringanalysen vor, während und nach der BZE II sowie die Teilnahmeverpflichtung an den europäischen ICP-Forests-Pflanzenringanalysen



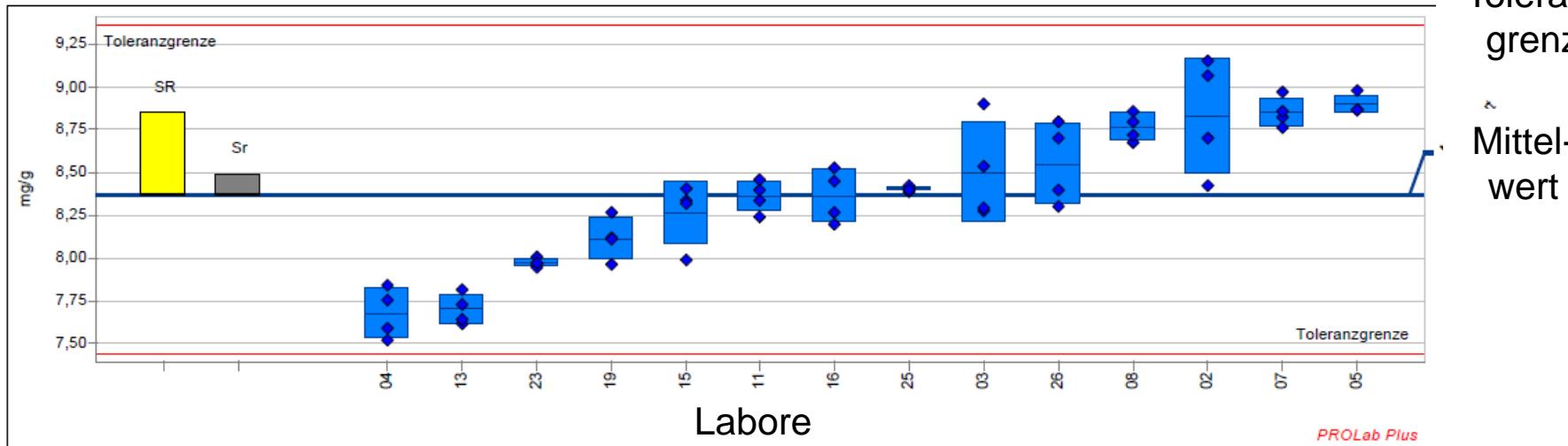
Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany



Ringversuche, Beispiel

Nges in Humusprobe 1

Probe: Probe 1
 Merkmal: EAH_N_GE
 Methode: DIN 38402 A45
 Anzahl dargestellter Labore: 14
 Mittelwert: 8,376 mg/g
 Wiederhol-Stdabw. (Sr): 0,115 mg/g
 Rel. Wiederhol-Stdabw. (Vr): 1,37%
 Vergleich-Stdabw. (SR): 0,478 mg/g
 Rel. Vergleich-Stdabw. (VR): 5,71%
 Toleranzbereich: 7,446 - 9,361 mg/g ($|Z\text{-Score}| \leq 2,00$)



Toleranz-
grenze

Mittel-
wert

PROLab Plus



Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany

HESSEN



Das Qualitätskontrollprogramm besteht aus drei Teilen:

- eine klare Methodenfestlegung für alle Parameter sowie die Beschreibung und die Veröffentlichung aller Methoden in einem Handbuch Forstliche Analytik
- ein Ringanalyse-Programm mit 3 Boden- und 2 Humus-Ringanalysen vor, während und nach der BZE II sowie die Teilnahmeverpflichtung an den europäischen ICP-Forests-Pflanzenringanalysen
- die Mitführung eines festgelegten Kontrollstandards über den gesamten Zeitraum der BZE-Analytik für jede Methode und jeden Parameter, der mindestens alle 20 Proben mit zu messen ist (mindestens 10-mal) und das Führen von Kontrollkarten für diese Standards und Parameter.



Standardmaterial-
Herstellung durch das
Frauenhofer-Institut,
Schmalenberg

6 Bodenproben in
großen Mengen

Nach Durchführung
eines Ringversuchs
Festlegung, welcher
Standard für welchen
Parameter geeignet ist

Mitmessung der
Standards während der
Analysen für die BZE II



Datenlieferung Standardmaterialauswertung BZE II

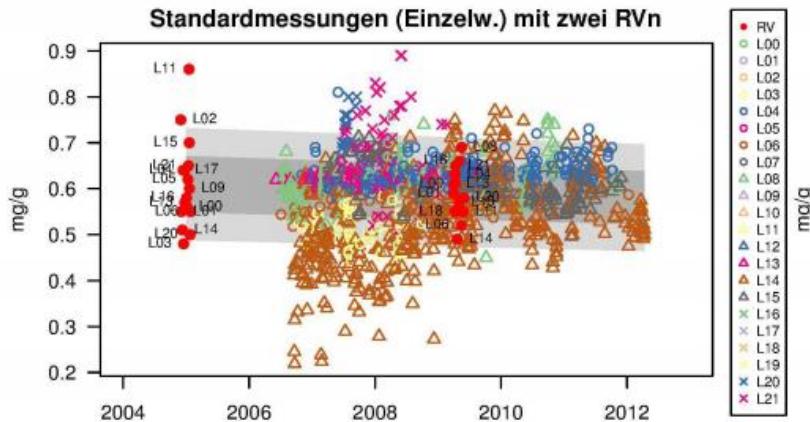
	Labor-Code	L0	L1	L3	L4	L6	L8	L11	L13	L14	L15	L18	L20	L21
	zuständig für Bundesland	SH	RP	BB, MV	BGR	BW	RP	SL	NI, ST	NRW	BY	SN	TH	HE
Standard- Bezeichnung	Untersuchungs- methode													
BZE-Thue	AKED (B)	nein		x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
BZE-Thue	AKT (B)	nein		x		x	nein	nein	x	nein	x	nein	x	nein
BZE-Thue	AKEE (B)	nein		x		x	x	nein	x	nein	x	nein	x	nein
BZE-Thue	EA (B)	x		x	x	x	x	nein	x	x	x	nein	x	x
BZE-Sac	KW (B)	nein	x	x	x	x	x	x	x	x	x	nein	x	x
BZE-Sac	GA (B)	nein		nein		nein	nein	nein	x	x	x	nein	x	nein
BZE-Sac	WEX (B)	nein		x		x	x	nein	x	x	x	nein	x	x
BZE-Nds	pH CaCl2 (B)	x		x		x	x	x	x	x	x	x	nein	nein
BZE-Nds	pH KCl (B)	x		x		x	x	x	x	x	x	x	nein	nein
BZE-Nds	pH H2O (B)	x		x		x	x	x	x	x	x	x	nein	nein
BZE-Rlp	OX (B)	nein		x		x	x	nein	x	x	nein	nein	x	nein
BZE-Rlp	KORN (B)	x	x	nein		x				nein	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	AKED (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	x	nein	x
BZE-HBay2	EA (H)	nein		nein		x	nein	nein	x	nein	x	nein	nein	nein
BZE-HBay2	KW (H)	nein	nein	x	nein	x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	pH CaCl2 (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	pH KCl (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x
BZE-HBay2	pH H2O (H)	nein		x		x	nein	x	x	x	x	nein	nein	x

Relative Standardabweichungen (%) für ausgewählte Parameter und Methoden der von den Labors gemessenen Standards

Methode	Gehalt	L00	L01	L03	L04	L06	L08	L11	L13	L14	L15	L18	L20	L21
Elementaranal. (B) C	m	2,6		2,2	1,8	2,6	4,8		1,1	3,9	3,1		1,7	6,1
Elementaranal. (B) N	n	5,5		8,6	4,3	4,4	9,2		1,5	18,5	6,8		5,6	13,2
Elementaranal. (H) C	h					2,6			1,6		0,5			
Elementaranal. (H) N	m					1,8			1,6		1,3			
AKE (B) Al	m			6,2		2,5	5,9	4,6	3,0	5,4	8,6	9,9	6,6	4,5
AKE (B) Ca	n			9,3		7,1	10,7	5,4	4,6	5,5	8,4	13,0	15,2	6,8
AKE (B) Fe	s n					18,1			16,0	13,6	22,6	16,4		19,6
AKE (B) H+(x 10 ³)	m			7,5		9,7	15,1		6,6	12,6	12,6		21,0	16,8
AKE (B) K	n			7,9		4,0	10,6	6,8	4,4	11,2	14,5	12,0	8,7	11,2
AKE (B) Mg	n			8,5		5,2	8,6	7,9	5,9	6,8	12,4	13,1	10,1	12,0
AKE (B) Mn	n			7,2		11,1	13,7	15,3	11,2	11,2	14,7	15,6	26,1	8,7
AKE (B) Na	s n			20,0		27,1	17,5	42,0	14,0	21,9	30,5	24,3	29,4	
Königsw. (B) Al	m		6,7	2,9	5,3	1,6	8,1	7,1	2,7	3,3			3,7	8,2
Königsw. (B) Ca	m		4,4	3,7	4,8	3,6	9,8	4,9	2,3	3,7			6,5	4,4
Königsw. (B) Fe	h		6,6	3,0	5,0	2,5	7,1	3,2	2,7	6,2			3,5	5,0
Königsw. (B) K	n		10,6		11,9	10,7			4,6	10,7			17,2	6,3
Königsw. (B) Mg	m		5,0	2,4	4,7	3,1	8,5	3,3	2,2	2,6			3,8	4,0
Königsw. (B) Mn	m		5,7	2,9	4,0	2,1	8,8	5,5	1,8	3,2			3,9	3,7
Königsw. (B) Na	n		22,1	13,5	20,4	23,2		25,0	8,9	8,7			12,3	
Königsw. (B) P	h		5,8	2,8	4,1	3,2	7,8	3,4	3,4	4,4			4,9	3,4
Königsw. (B) S	n		14,5	6,1	6,6	5,4			5,8	4,3			13,2	10,5

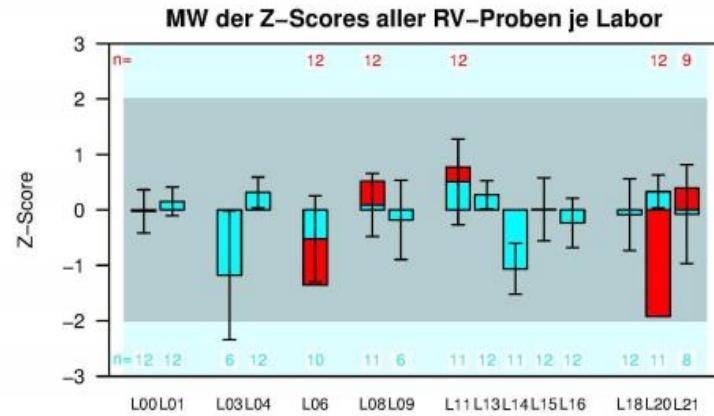
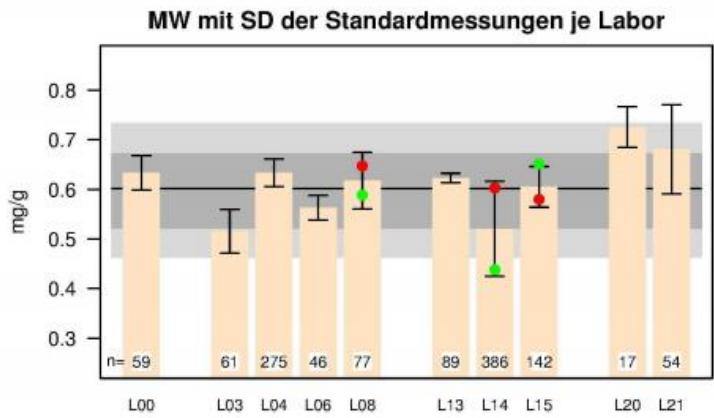
Auswertung in 3 graphischen Darstellungen pro Parameter und Methode:

Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: EA (B) , Parameter : N



Parameter,

z.B. N_{ges} Boden



Abweichungsbereiche vom RV-Mittel

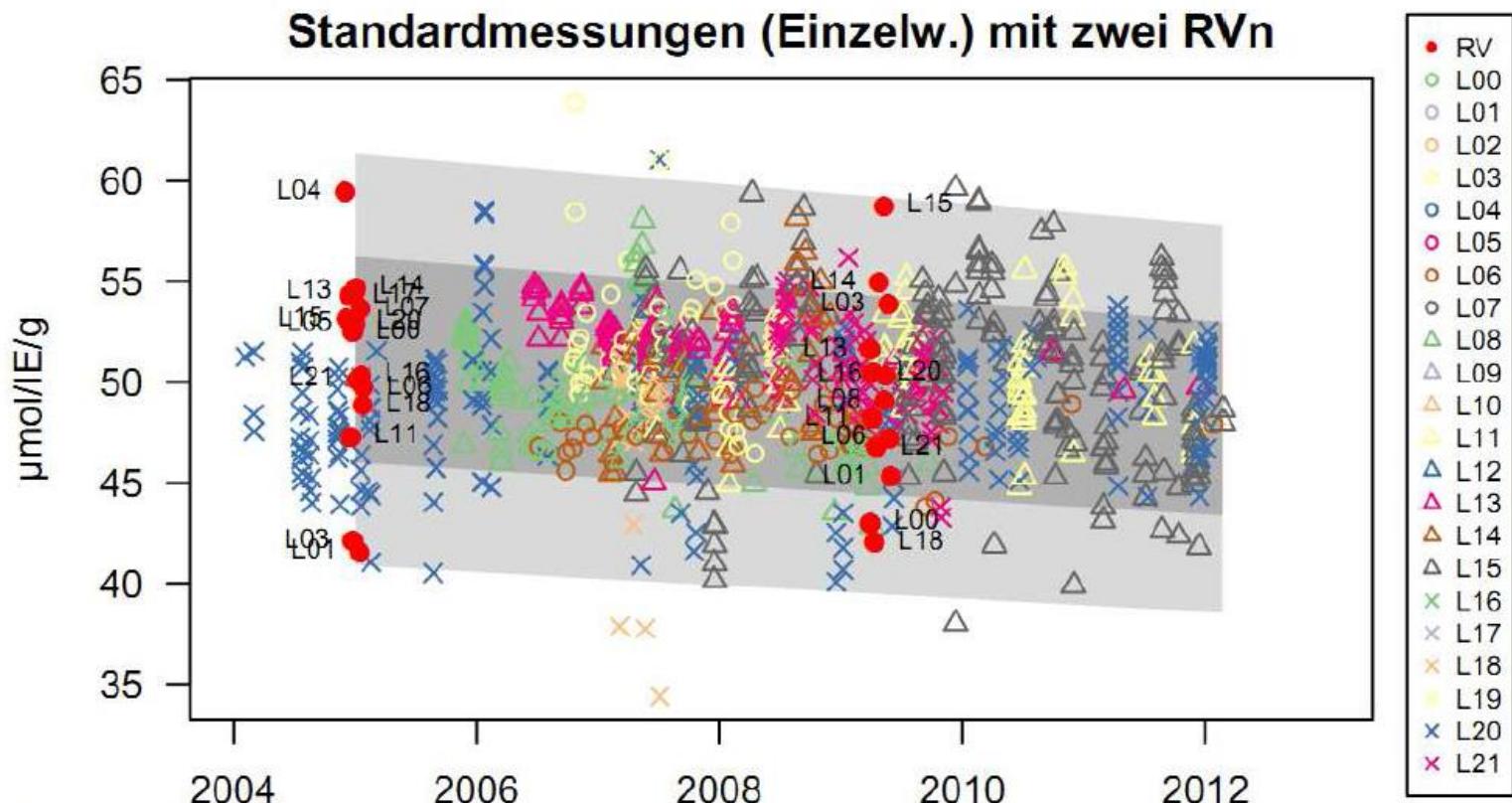


Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany



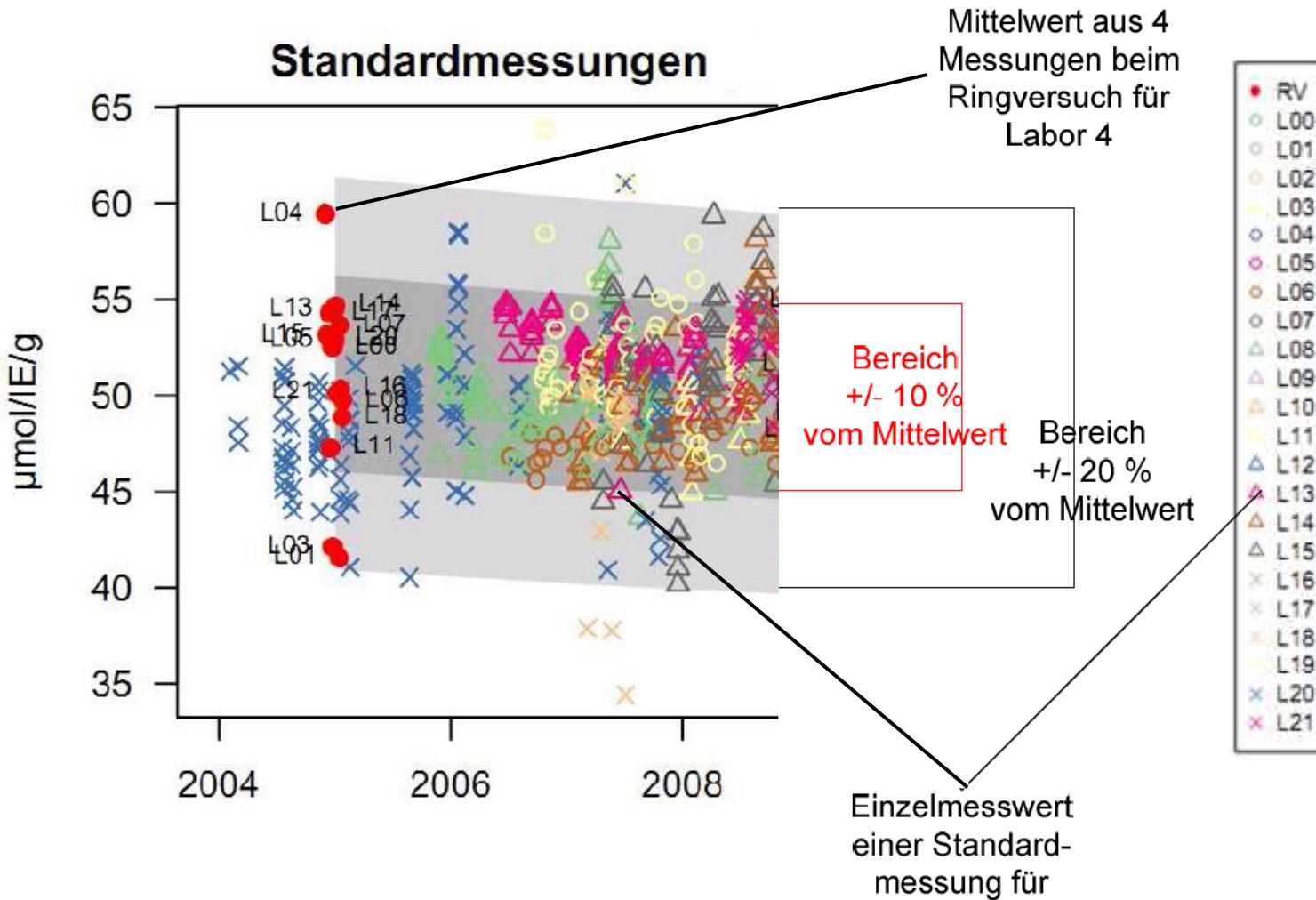
Auswertung in 3 Schritten pro Parameter und Methode:

1. Einzelwerte der Standards

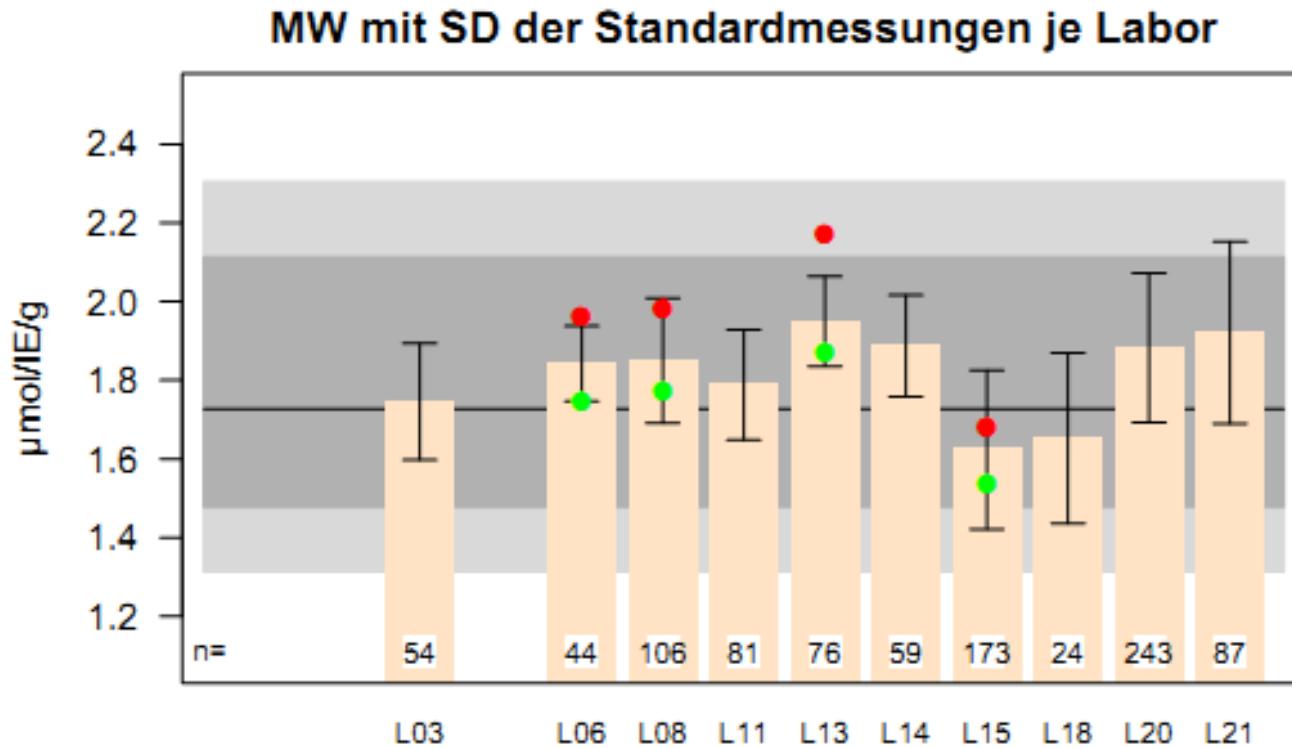


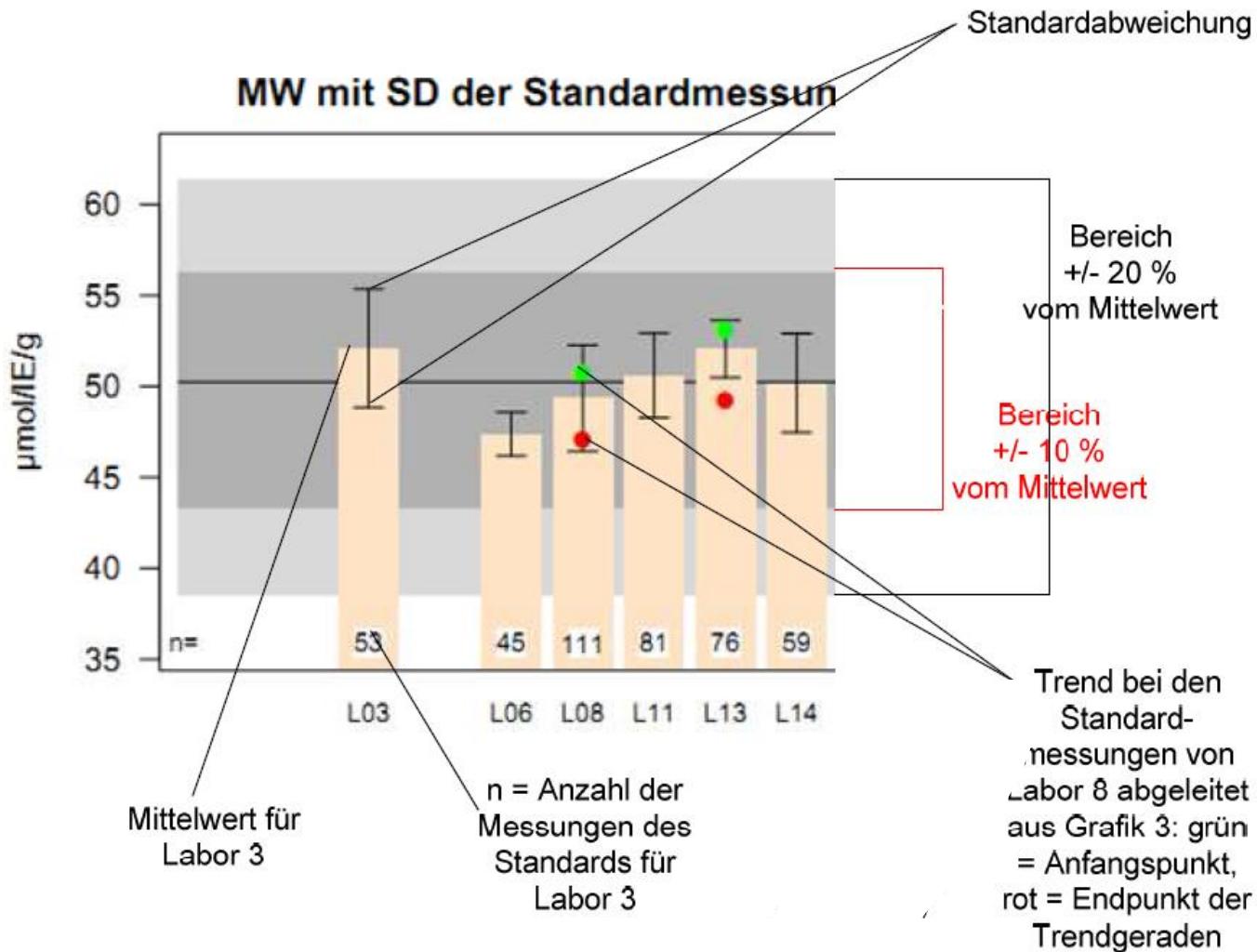
Beispiel Grafik 1



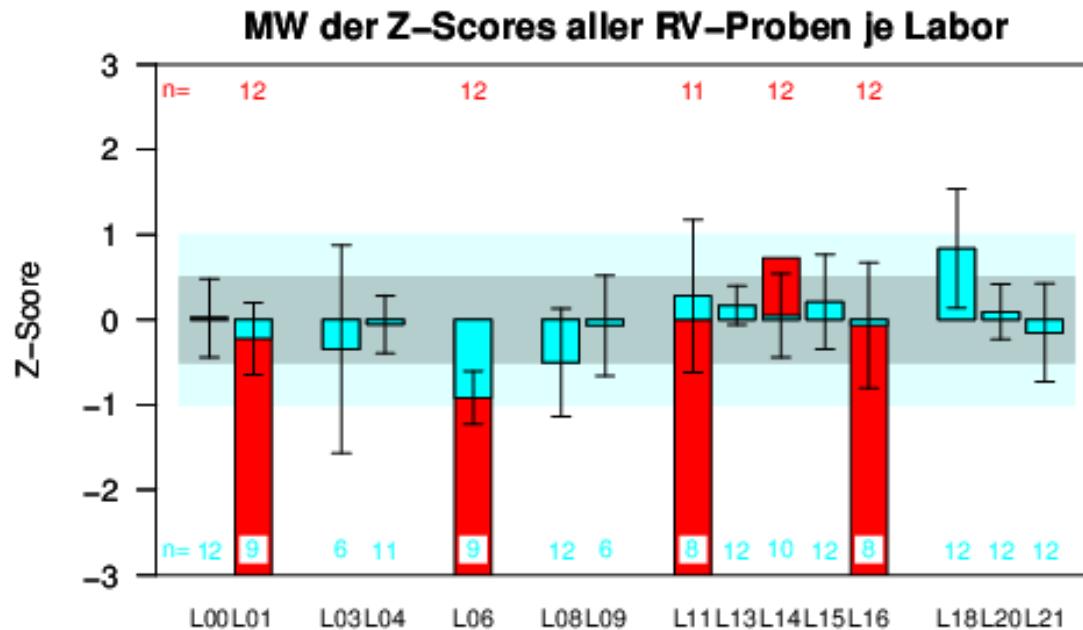


Auswertung in 3 Schritten pro Parameter und Methode: 2. Mittelwerte und Trends der Standards





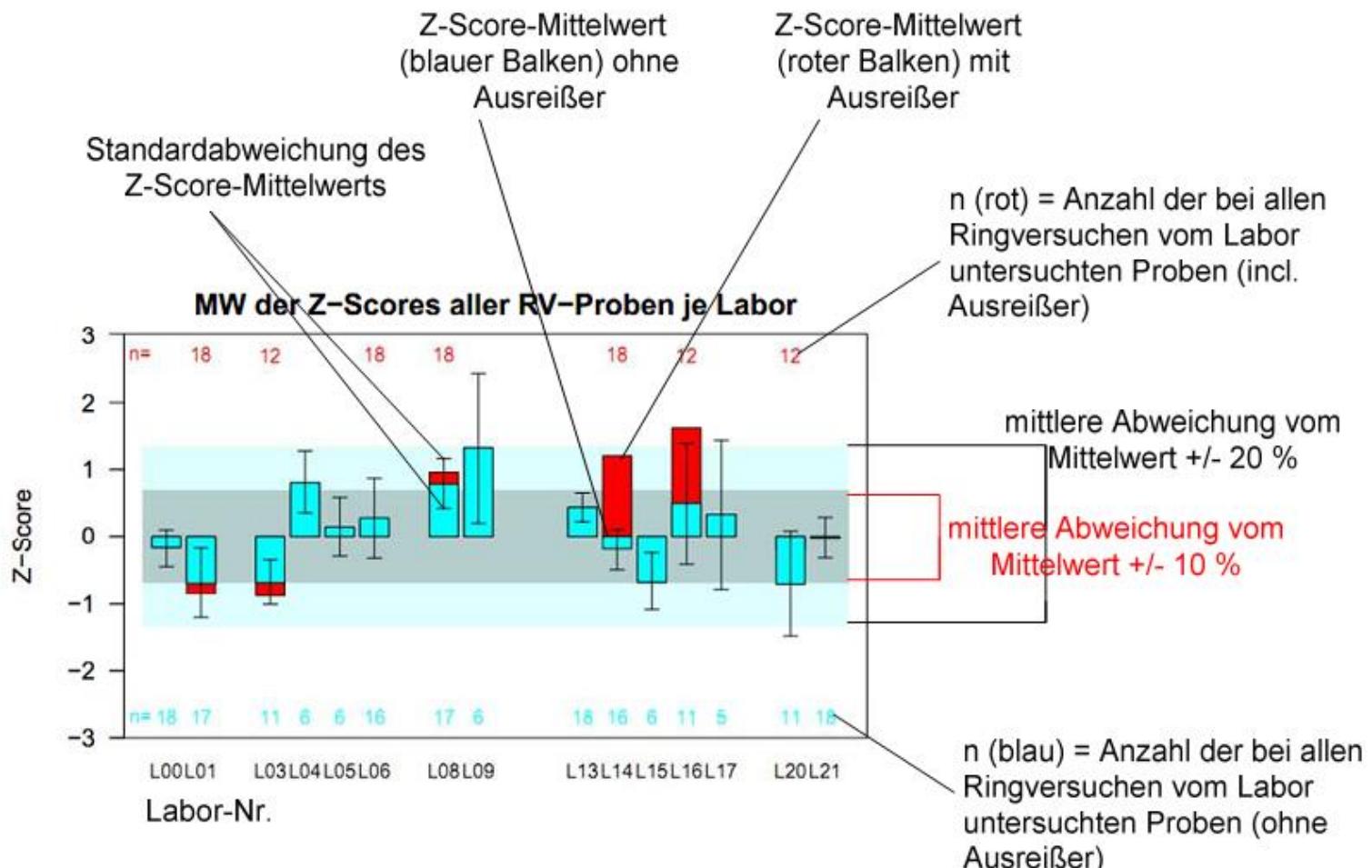
Auswertung in 3 Schritten pro Parameter und Methode: 3. Trends der Ringversuche



Z-Score = (MWLab – MWges) / SDges

ein Maß für die Abweichung des Labormittelwertes vom Mittelwert aller Labore in Abhängigkeit von der Streuung unter den Laboren.



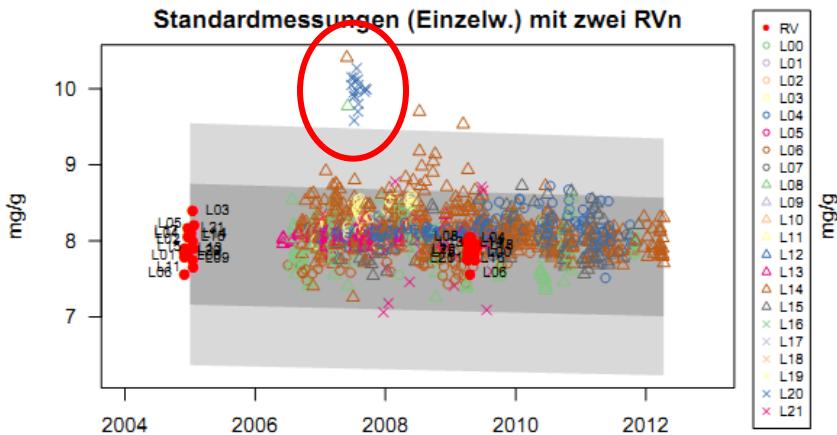


Ergebnis-Beispiele:

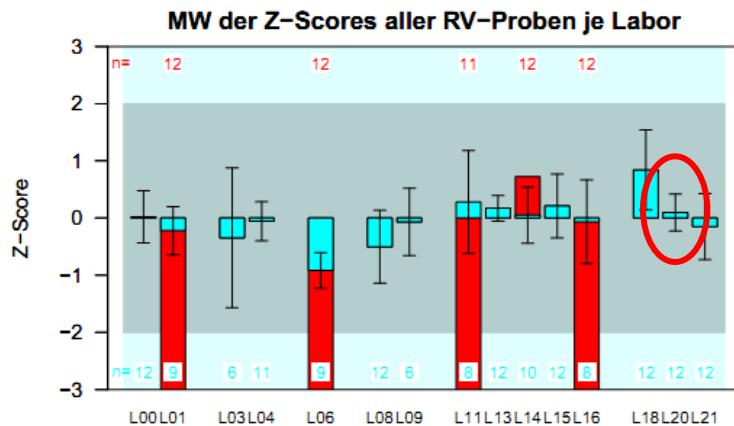
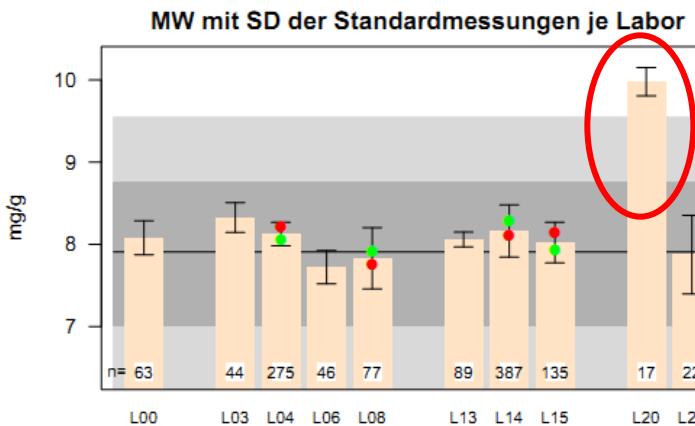
- C (Elementaranalyse) in Böden
- Ca (Ake) in Böden
- Mn (Ake) in Böden
- Ca Königswasseraufschluss
- K Königswasseraufschluss
- Zn Königswasseraufschluss



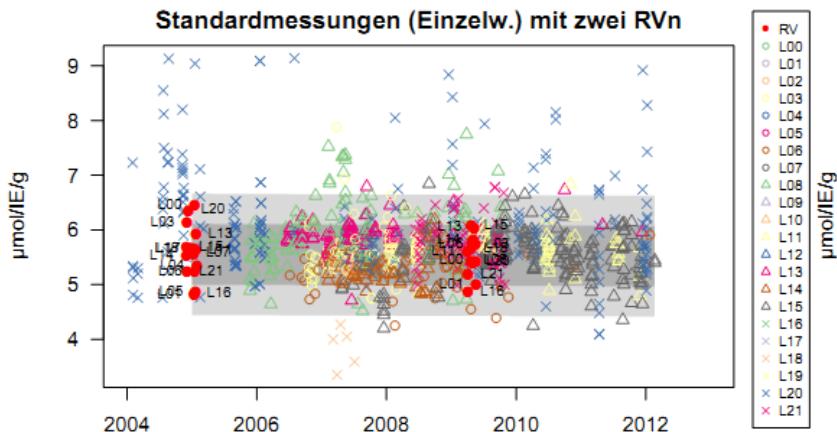
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: EA (B) , Parameter : C



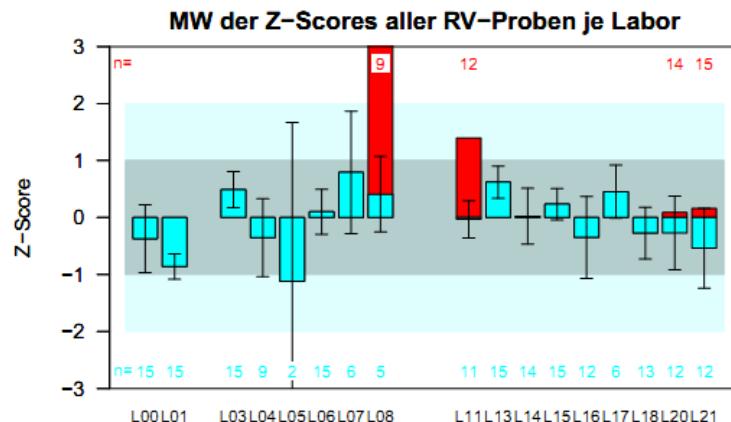
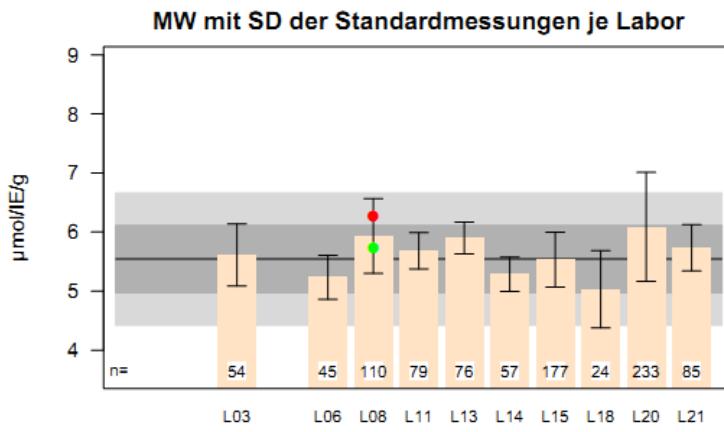
**C_{ges}
Boden**



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Ca



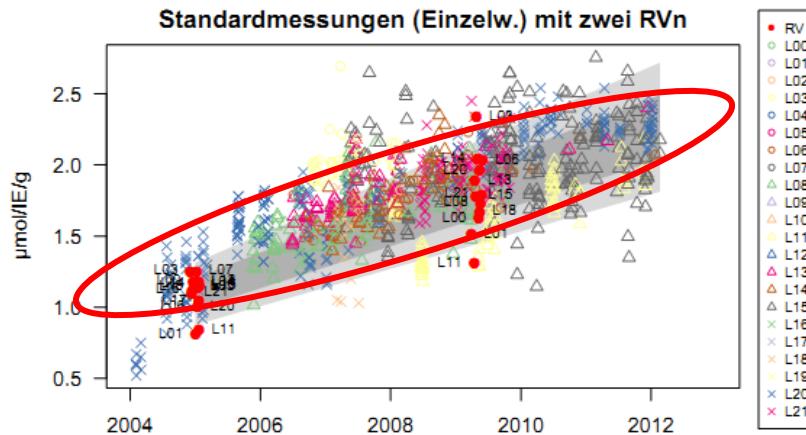
**Ca, austauschbar
Boden**



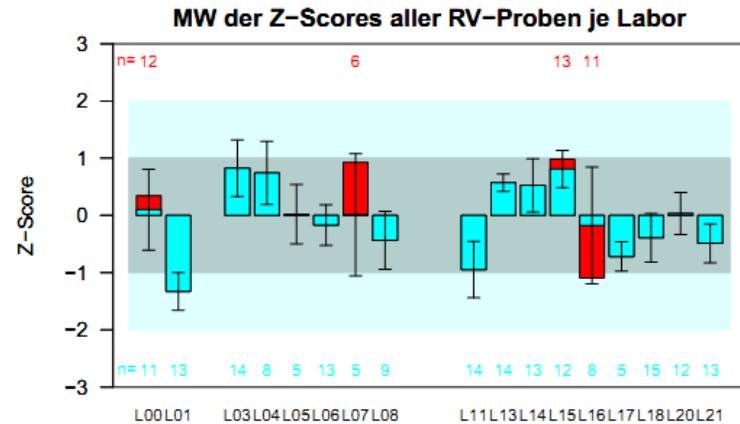
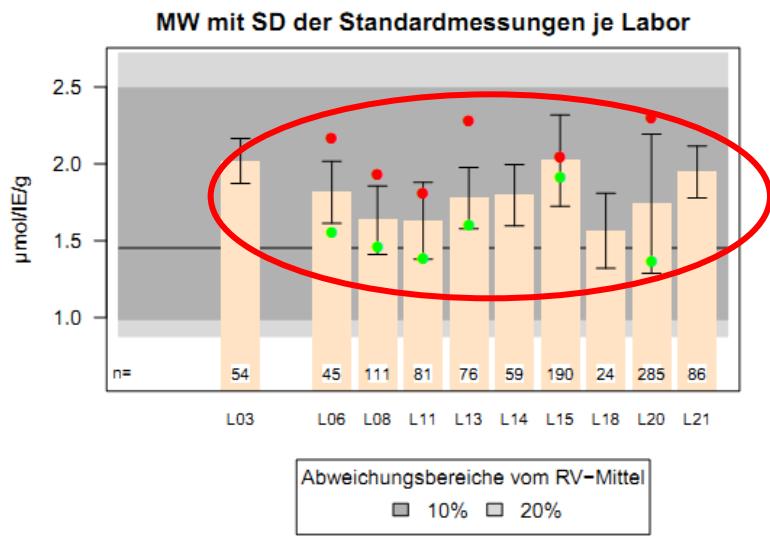
Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: AKED (B) , Parameter : Mn



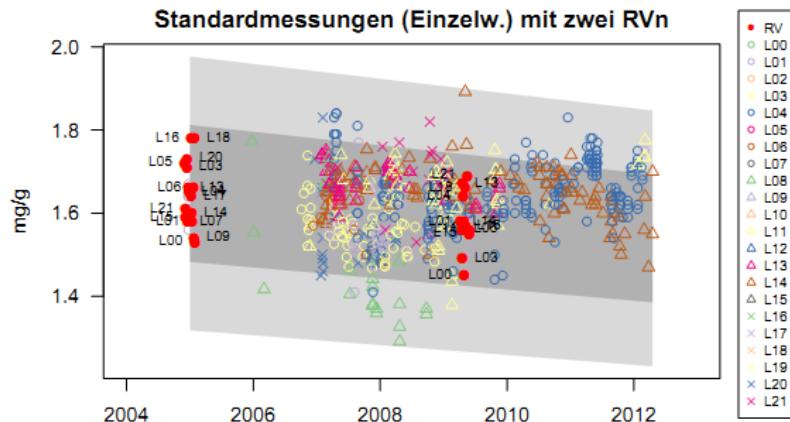
**Mn, austauschbar
Boden**



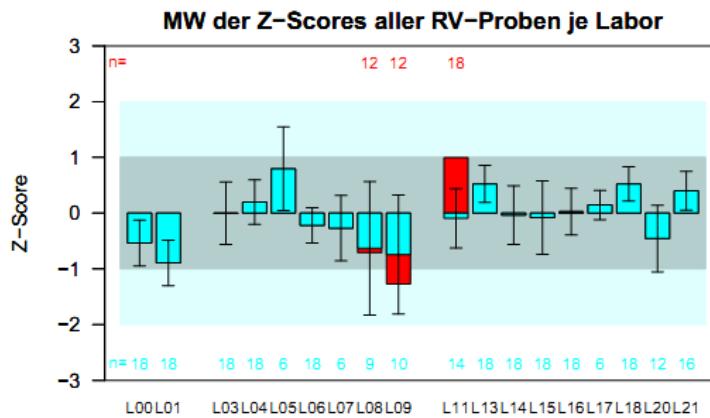
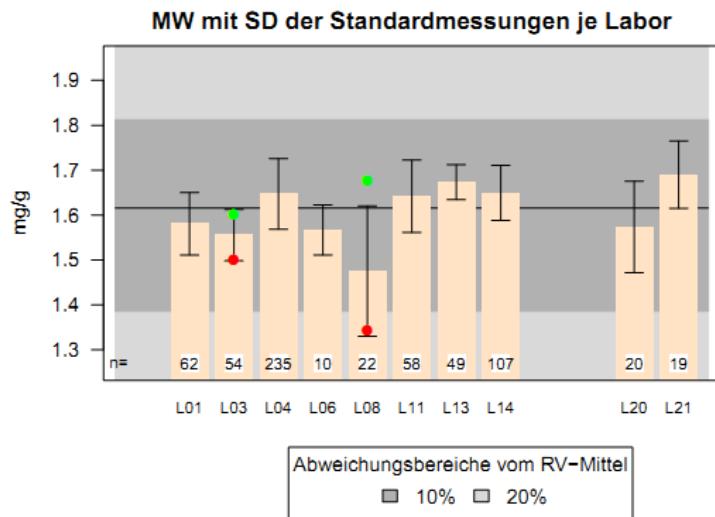
Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany



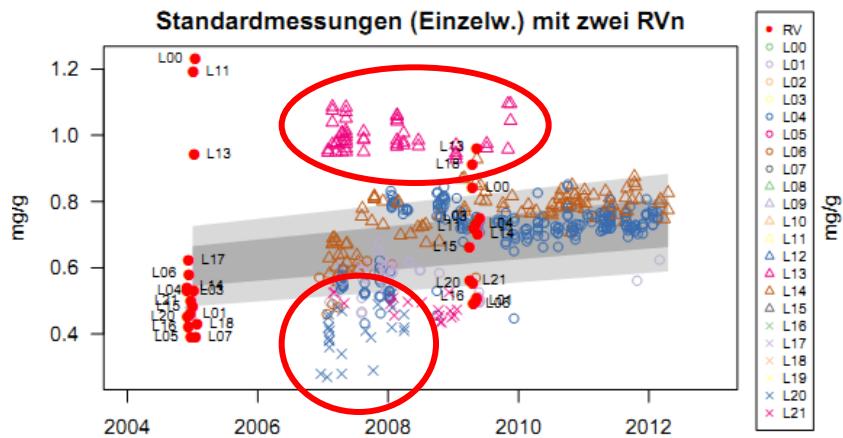
Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Ca



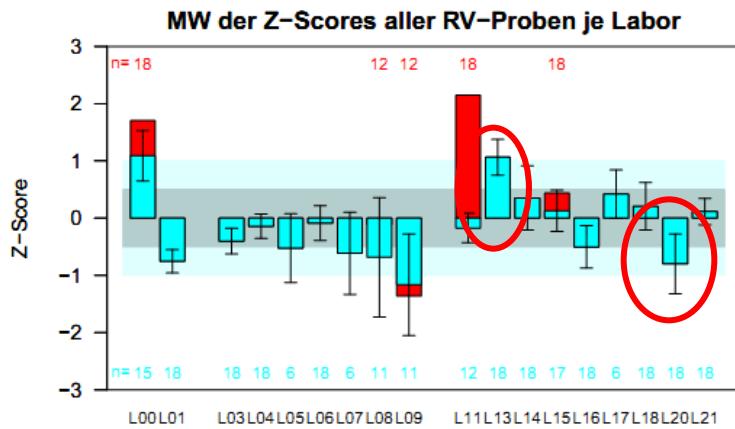
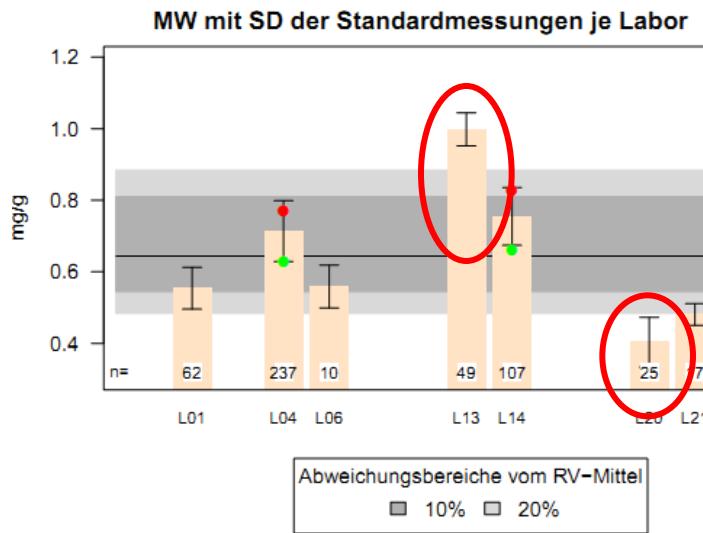
Ca, Königswasser Boden



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : K



K, Königswasser Boden

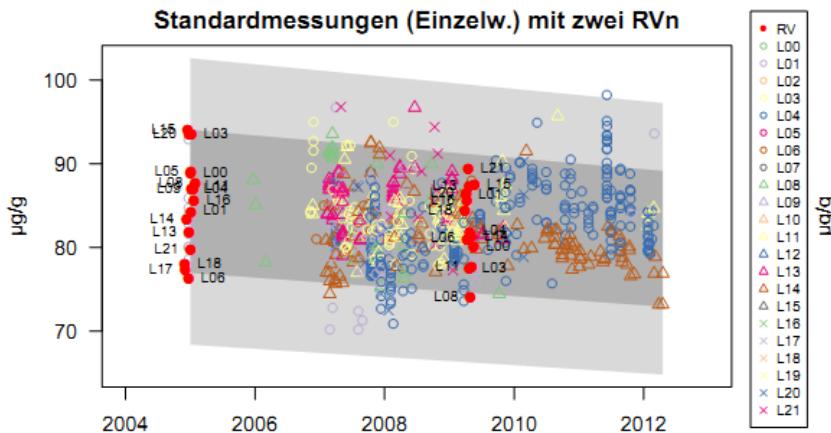


Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany

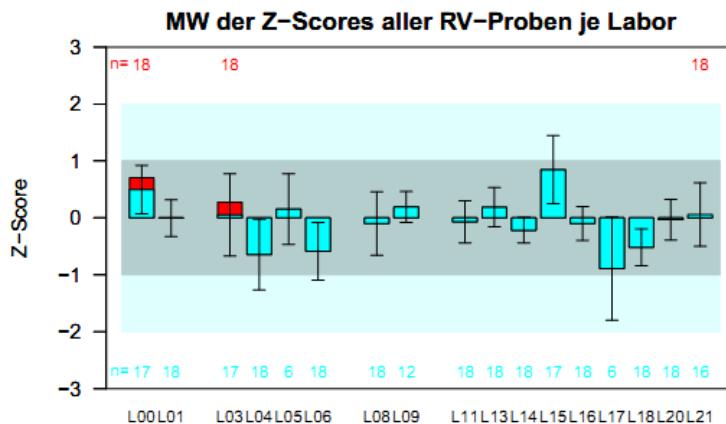
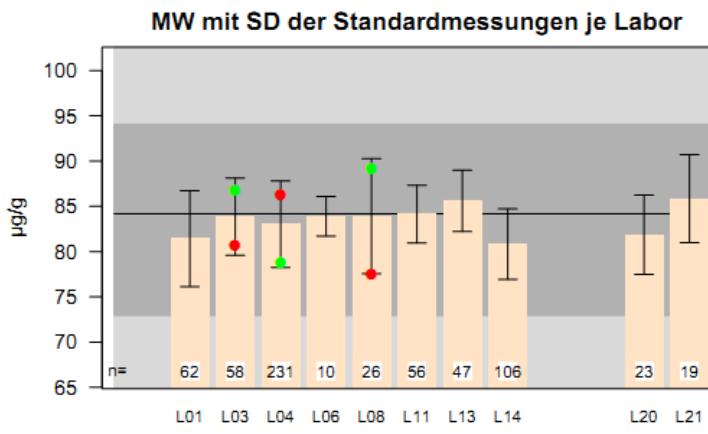
Qualitätssicherung im Bereich Laboranalytik bei der BZE II



Standard- und Ringversuchsmessungsdaten, Methode: KW (B) , Parameter : Zn



Zn, Königswasser Boden



Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany



Überblick der Ergebnisse der Standard- und Ringversuchsauswertungen:

a. Zusammenfassung der Auswertungen nach den einzelnen Untersuchungsmethoden:

Untersuchungs- methode/ Parameter- gruppe	Mittlere Variation der Mittelwerte der Standard- messungen	Mittlere Variation der mittleren Abweichung vom Mittelwert bei den Ringversuchen	Parameter mit größeren Variationen	Bemerkungen
Elementar- analytik (C,N)	+/- 10 %	+/- 5 %	N bei geringen Gehalten	
Ake Boden	+/- 10 %	+/- 10 – 15 %	Na	Na nicht vergleichbar
AK Humus	+ /- 20 %	+/- 10 – 15 %	H+, Na	Na nicht vergleichbar
AKT Boden	+ /- 20 %	+/- 10 – 15 %	Mg, Na	Na nicht vergleichbar
pH Boden und Humus	+/- 20 %	+/- 40 – 50 %		Achtung: nicht pH, sondern Parameter H+



a. Zusammenfassung der Auswertungen nach den einzelnen Untersuchungsmethoden (Fortsetzung):

Untersuchungs- methode/ Parameter- gruppe	Mittlere Variation der Mittelwerte der Standardmessungen	Mittlere Variation der mittleren Abweichung vom Mittelwert bei den Ringversuchen	Parameter mit größeren Variationen	Bemerkungen
Königswasser- aufschluss Boden Hauptelemente	+/- 10 %	+/- 10 %	K, Na	K, Na nicht vergleichbar
Königswasser- aufschluss Boden Schwermetalle	+/- 10 %	+/- 10 %		
Königswasser- aufschluss Humus Hauptelemente	+/- 10-15 %	+/- 15 %	Na, Al, K	Na nicht vergleichbar
Königswasser- aufschluss Humus Schwermetalle	+/- 20 %	+/- 15 %	Cr	





Neben der Vergleichbarkeit der BZE II-Daten musste auch geprüft werden, in wie weit die Daten der BZE I und der BZE II vergleichbar sind.

Hierfür war zunächst eine genaue Ermittlung der bei der BZE I von den Ländern/Labors verwandten Methoden nötig.

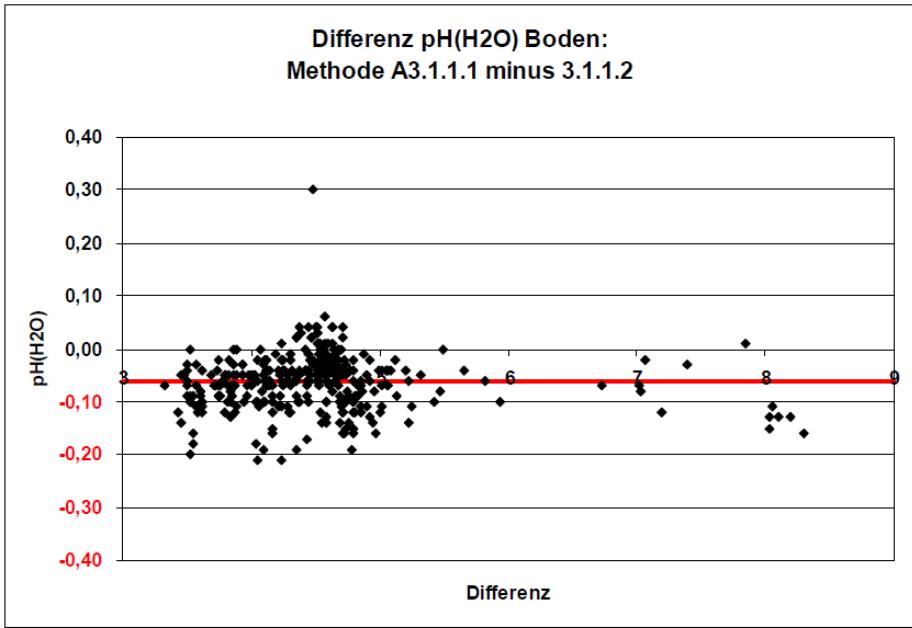
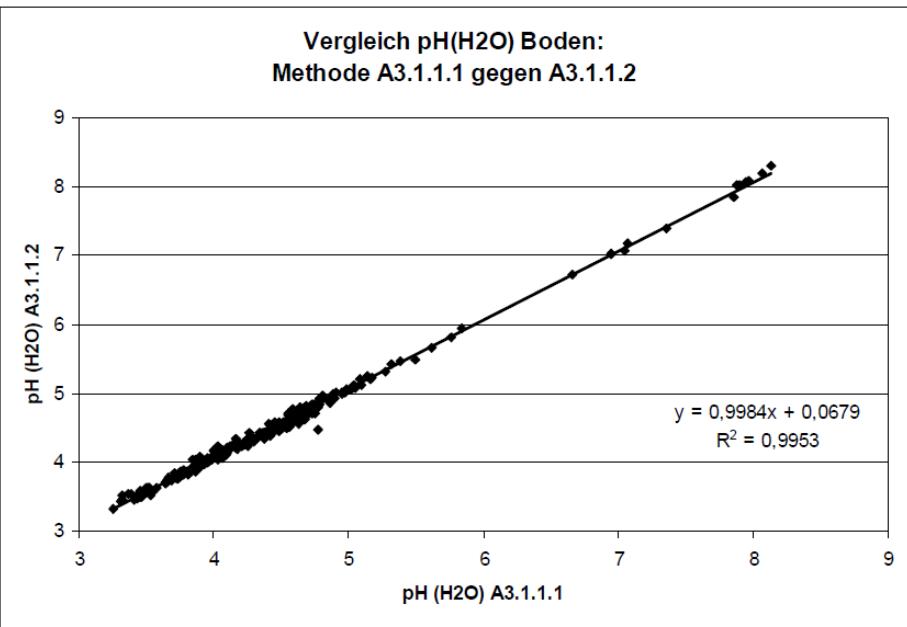
Bei Methodenwechseln musste geprüft werden, ob die Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern bzw. ob über Korrelationsanalysen Umrechnungen von der alten in die neue Methode möglich sind.

An 3 Beispielen soll dies gezeigt werden.



Beispiel 1: pH-Wert-Bestimmung Boden

Vergleich Methode HFA-A3.1.1.1 (BZE I) mit Methode HFA-A3.1.1.2 (BZE II)

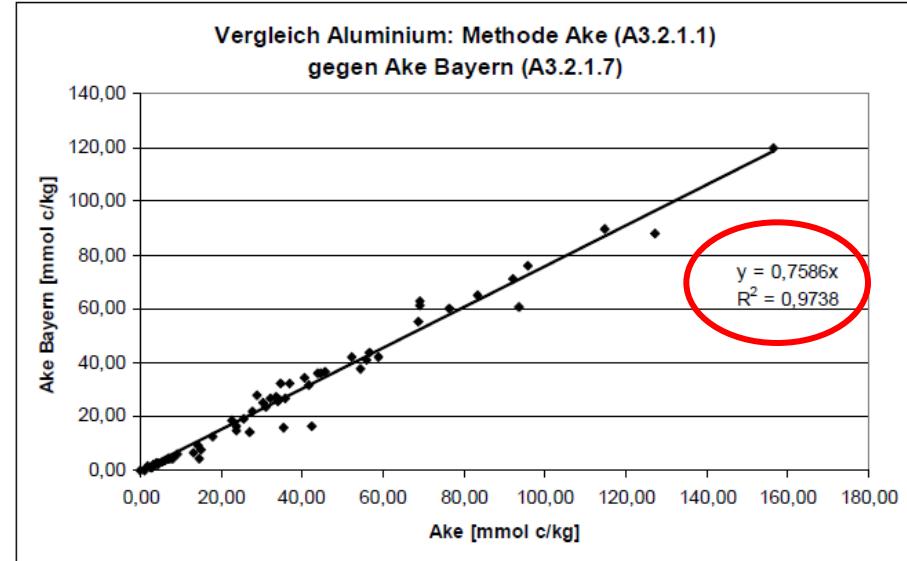
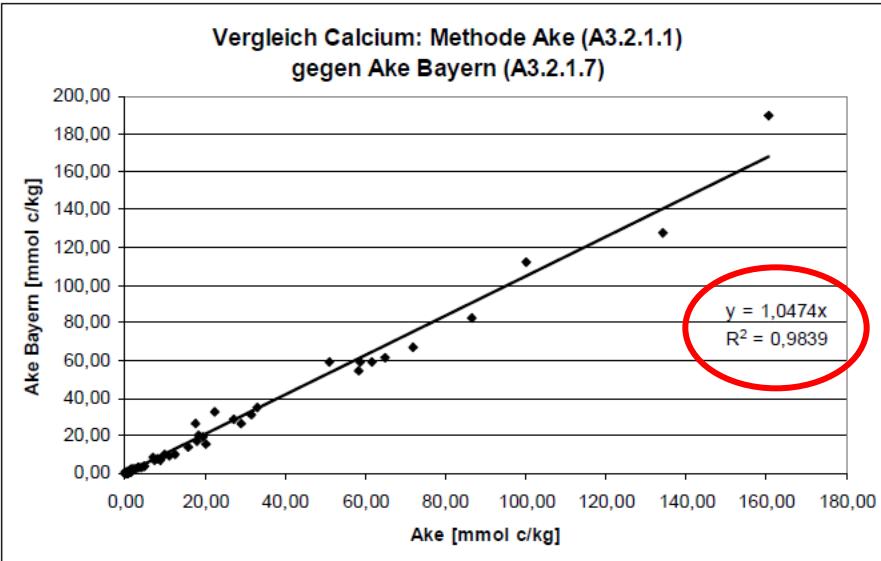


Umrechnung: pH (A3.1.1.1) = pH (A3.1.1.2) -0,061



Beispiel 2: AKe-Bestimmung

Vergleich Methode HFA-A3.2.1.1 (BZE I + II-Methode) mit Methode HFA-A3.2.1.7 (Methode BZE I Bayern)



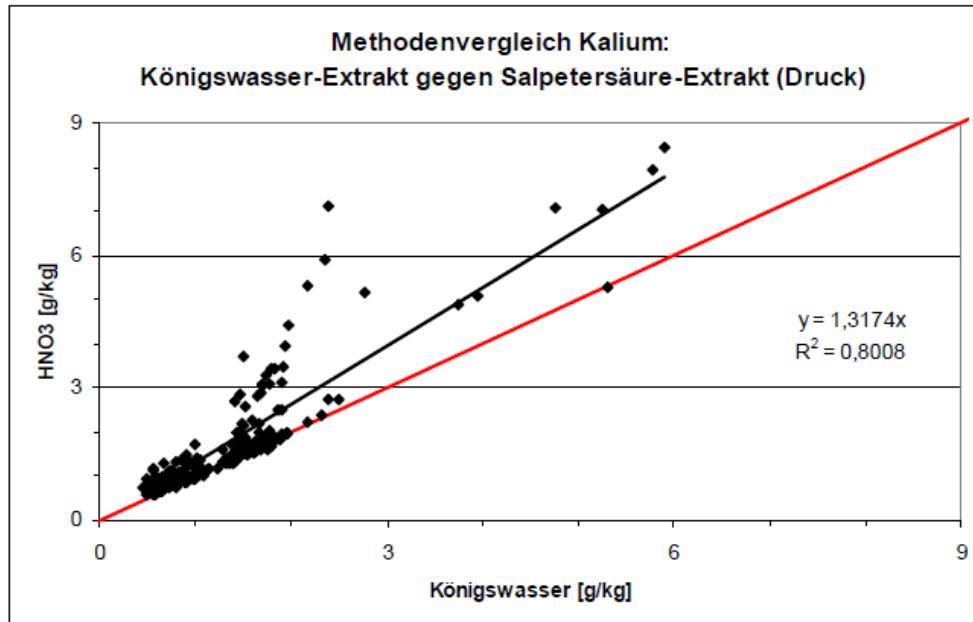
Umrechnung der
Einzelkationen und daraus
AKe-Berechnung

	lineare Korrelation (durch Nullpunkt)	
Element	Korr.-Koeff.	Steigung
Ca	0,98	1,05
Mg	0,98	1,02
K	0,97	0,94
Na	0,89	1,15
Al	0,97	0,76
Fe	0,96	0,71
Mn	0,99	0,90
H	0,96	0,71
AK	0,93	0,87



Beispiel 3: Elementvorratsbestimmung von K im Humus

Vergleich Methode HFA-A3.3.4 (HNO_3 -Extrakt unter Druck; teilweise BZE I-Methode) mit Methode HFA-A3.3.3 (Königswasserextrakt; BZE II- Methode)



Nicht vergleichbar;
keine Umrechnung
möglich!

Konsequenz:

Neuaufschluss der BZE I-
Proben mancher Länder
mit Königswasser

Gesamtbewertung:

1. Generell kann festgehalten werden, dass das Qualitätsprogramm der BZE II im Bereich chemische Analytik sich gelohnt hat:

- Erstmals ist eine Abschätzung der zu berücksichtigenden Streuungen der Labordaten möglich
- Die verpflichtende laufende Qualifizierung der Labore über die Ringanalysen hat zur Fehlerfindung bei den eingesetzten Analyse-Methoden und daraus folgend zur laufenden Korrektur der Laborarbeit beigetragen.
- Bei fast allen Parametern und Untersuchungsmethoden kann davon ausgegangen werden, dass die BZE II-Daten aller Labore/Länder gemeinsam ausgewertet werden können.



2. Von allen wichtigen ist nur beim Parameter Kalium im Königswasser-Extrakt die Vergleichbarkeit nicht gewährleistet.
3. Die Variation sowohl innerhalb als auch zwischen den Laboren beträgt mindestens +/- 10 %; nur bei wenigen Parametern ist die Variation etwas geringer (z. B. EA (B) C, KW (B) Ca, GA (B) Ca), bei vielen jedoch mit 15-20 % größer.
4. In den Fällen, in den bei der BZE I und BZE II unterschiedliche Methoden (z.T. länderweise) angewandt wurden, konnten durch Prüfung der Vergleichbarkeit der Methoden der BZE I und der BZE II in fast allen Fällen Umrechnungsfaktoren und –Funktionen ermittelt werden, die es erlauben, Daten der BZE I umzurechnen und dann vergleichbar auszuwerten.
5. Dort, wo das nicht der Fall war, wurden die Proben der BZE I erneut mit dem bei der BZE II angewandten Verfahren untersucht (Königswasser-Extrakt für Humusproben).



**Vielen Dank
für ihre
Aufmerksamkeit!**



Nordwestdeutsche
Forstliche Versuchsanstalt
Göttingen, Germany

