



Analysenverfahren

- Fachgremium Altlastenanalytik -

Teil 5

Bestimmung von ausgewählten
sprengstofftypischen Verbindungen
in Feststoffen aus dem Altlastenbereich

Wiesbaden 2006

Impressum

HANDBUCH ATTLASTEN, Band 7, Teil 5
Analyseverfahren – Fachgremium Altlastenanalytik –
Bestimmung von ausgewählten sprengstofftypischen Verbindungen
in Feststoffen aus dem Altlastenbereich

Bearbeitung: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Dezernat Altlasten
Dr. Dieter Baumgarten
Dr. Heide Herrmann

Herausgeber:
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Postfach 3209
65022 Wiesbaden

Telefon: 0611 – 6939 - 0/ 6939-755 /6939-744
e-mail: *d.baumgarten@hlug.de*
h.herrmann@hlug.de

Herausgeber: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Postfach 3209 65022 Wiesbaden
Rheingaustraße 186 65203 Wiesbaden

Handbuch Altlasten
Band 7, Teil 5, 2006

Bearbeitung: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Abteilung Wasser, Abfall, Altlasten
Dezernat Altlasten und Schadensfälle

An der Erarbeitung dieser Methode waren folgende Institutionen beteiligt:

Vorgaben durch:	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, WIESBADEN
Bearbeiter:	Dr. Dieter Baumgarten, Dr. Heide Herrmann
Basisuntersuchungen:	Analytisches Labor Dr. A. M. Wüsteneck, FELSBERG Wartig Chemieberatung GmbH, LAHNTAL-STERZHAUSEN Wisstrans(ehemals), GÖTTINGEN BAM Bundesanstalt für Materialforschung und - Prüfung, BERLIN-ADLERSHOF
Ergänzende Untersuchungen:	IfE Leipzig GmbH, LEIPZIG Umweltschutz Nord GmbH &Co (ehemals), GANDERKESEE
Grundlagen der analytischen Qualitätssicherung:	Die Bausteine der AQS gehen zurück auf den DIN-Arbeitskreis zur Bestimmung von SHKW und PCB in Wasser unter der Obmannschaft von Herrn Dr. Peter Laubereau in den Jahren 1981 bis 1991, HLfU, WIESBADEN, und dessen unermüdli- chen Bemühungen um den modularen Aufbau von Verfahrensvorschriften mit der Definition von qualitativen Mindestanforderungen sowie von einzuhaltenden und zu kontrollierenden Qualitätszielen. Diese Schrift ist Herrn Dr. P. Laubereau in dankbarer Erinnerung gewidmet.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Veranlassung	6
2. Anwendungsbereich	6
3. Grundlagen des Verfahrens	8
4. Probennahme, -transport, -konservierung, -lagerung	9
5. Probenvorbereitung	9
5.1 TNT-Vortest an den Feststoffproben	10
5.2 Auftauen der Probe	11
6. Extraktion und Extraktzubereitung	11
6.1 Phasentrennung	12
6.2 TNT-Vortest am Probenextrakt	13
7. Gaschromatographische Analyse	13
8. Kalibrierung	14
9. Identifizierung und Quantifizierung	16
9.1 Identifizierung	16
9.1.1 Absicherung der Identität mit Zweisäulensystem (ECD)	16
9.1.2 Absicherung der Identität mit Massenspektrometrie	16
9.2 Quantifizierung	18
10. Berechnung der Endergebnisse	18
11. Analysenbericht	19
12. Qualitätssicherung	20
12.1 Geräte	20
12.2 Chemikalien, Reagentien und Lösungen	22
12.3 Blindwerte	23
12.4 Überprüfung der Kalibrierung in der Routine (Kontrollkarten)	23
12.5 Doppelbestimmungen	24
12.6 Aufstockung und Wiederfindung	24
12.7 Umgang mit Probenextrakten, die das GC-System stark belasten	25
12.8 Rückverfolgbarkeit von Analysenergebnissen	25
13. Verfahrenskenngrößen	26
14. Geräte	27
15. Chemikalien	29

16.	Störungen	30
16.1	Störungen bei Lagerung und Probenaufarbeitung	30
16.2	Störungen bei der Gaschromatographie	30
16.3	Störungen durch Flüchtigkeit der einfach nitrierten Toluol-Isomeren	31
16.4	Störungen durch stark alkalisch reagierende Matrix	31

Literatur		32
------------------	--	----

Anlagen:

1	modifizierter Soxhlet	34
2	meßplatzspezifische Toleranzen der relativen Intensitäten zur Identifizierung mit Massenspektrometrie (MS) bei Einzelmassenregistrierung (SIM)	35
3	Beispiel für eine lineare Eichkurve über 3 Zehnerpotenzen von 2-NT mit ECD	37
4	Beispiel für eine Eichkurve untersch. Regression in 2 Segmenten von TNB mit ECD	38
5	Beispiel für eine nicht lineare Eichkurve von TNB mit ECD	39
6	Beispiel für eine nicht lineare Eichkurve von TNB mit MS/SIM	40
7	Chromatogrammbeispiele für die Auswirkung der 2 Säulen unterschiedlicher Polarität bei Simultaninjektion; Detektion: ECD	41
8	Chromatogrammbeispiele für starke Störmatrix bzw. sehr hohe Konzentration (mindestens eines Analyten) Aufzeichnung nur mit einer Säule mit ECD;	43

Anhang A:	Verfahrensvorschlag bei höheren Konzentrationen leichtflüchtiger Nitroaromaten	A.1 – A.2
------------------	--------------------------------------------------------------------------------	-----------

Anhang B:	Ringversuchskennndaten	B.1 – B-.7
------------------	------------------------	------------

1. Veranlassung

Zur analytischen Untersuchung von Feststoffproben aus dem Bereich sprengstofftypischer Verbindungen von Rüstungsaltsstandorten gibt es keine genormten oder standardisierten Analysenverfahren. Auch waren zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Verfahrensbeschreibung weder bei DIN noch bei ISO (TC 190; Bodenbeschaffenheit) Normierungsvorhaben für die analytischen Bestimmung von sprengstofftypischen Verbindungen in Böden abzusehen.

Dies hatte zur Folge, daß an zwei großen Rüstungsaltsstandorten in Hessen sehr lange Analysenergebnisse mit z.T. deutlich verschiedenen laborinternen Vorgehensweisen und unterschiedlichen Qualitätsstandards erarbeitet und zu Beurteilungen herangezogen wurden.

Daher wurde vom Land Hessen in den Jahren 1996/7 bundesweit ein umfangreicher systematischer Methodenvergleich durchgeführt. Aus dieser Studie ist unter Abwägung der Praktikabilität letztlich das hier wiedergegebene Analysenverfahren als Konvention für den hessischen Vollzug hervorgegangen.

Das Grundprinzip des hier beschriebenen Verfahrens wurde von der Arbeitsweise des Labors Dr. Wüsteneck, FELSBERG, übernommen. Die Methode wurde gründlich überarbeitet, an neuere Entwicklungen in der Analytik angepaßt und durch Erkenntnisse aus systematischen Untersuchungen der in Hessen involvierten Laboratorien experimentell verbessert und erweitert.

Das Verfahren wurde 1999 zusammen mit einer ganzen Reihe von vertraglich festgelegten Qualitätsanforderungen im Rahmen von Ausschreibungen in verschiedenen Laboratorien etabliert und seither in der Routine angewandt und weiter verbessert.

Die Methode, die für die Untersuchung von Bodenproben erarbeitet wurde, ist auch für andere Feststoffproben geeignet. Für spezielle Fragestellungen müssen jedoch ggf. Probenahme und Aufarbeitungsschritte variiert werden. So werden im Anhang zusätzlich Verfahrensvarianten für Bodenproben mit hohen Gehalten an flüchtigen Nitroaromaten (Anhang A) vorgeschlagen.

Da die Bestimmung der sprengstofftypischen Verbindungen in anderen Bundesländern kein vorrangiges Arbeitsthema ist, wurde hier von der bisher bei dem FGAA eingehaltenen Arbeitsweise abgewichen. Das Verfahren wurde nicht im Fachgremium bearbeitet.

2. Anwendungsbereich

Das hier beschriebene Verfahren erstreckt sich auf die Bestimmung von **10 ausgewählten nitroaromatischen Verbindungen in** (abgesiebten) **Böden** ($< 5 \text{ mm}$); siehe Tabelle 1.

Die Methode ist prinzipiell zur Bestimmung weiterer, verwandter Verbindungen geeignet. Dies ist jedoch vorab experimentell durch Ermittlung der Verfahrenskenngrößen für die neuen Verbindungen zu belegen. Voraussetzung ist deren Extrahier- und Chromatographierbarkeit sowie eine gute chromatographische Auftrennung für alle zu detektierenden Parameter.

HEXOGEN und PIKRINSÄURE können mit diesem Verfahren **nicht** bestimmt werden, ebenso wenig wie mehrfach nitrierte SULFONSÄUREDERIVATE oder Oxidationsprodukte der Methylgruppe des Toluolgrundkörpers wie mehrfach nitrierte, mehrwertige ALKOHOLE (NITROGLYCERIN) bzw. CARBONSÄUREN (BENZYLALKOHOL- bzw. BENZOESÄUREDERIVATE).

Tabelle 1: Zielverbindungen

Verbindung	Abkürzung	CAS-RN	Formel	Molekularmasse [g/mol]
2-NITROTOLUOL	2-NT	88-72-2	C ₇ H ₇ NO ₂	137
3-NITROTOLUOL	3-NT	99-08-1	C ₇ H ₇ NO ₂	137
4-NITROTOLUOL	4-NT	99-99-0	C ₇ H ₇ NO ₂	137
2,4-DINITROTOLUOL	2,4-DNT	121-14-2	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	182
2,6-DINITROTOLUOL	2,6-DNT	606-20-2	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	182
3,4-DINITROTOLUOL	3,4-DNT	610-39-9	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	182
2,4,6-TRINITROTOLUOL	2,4,6-TNT	118-96-7	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	227
1,3,5-TRINITROBENZOL	1,3,5-TNB	99-35-4	C ₆ H ₃ N ₃ O ₆	213
2-AMINO-4,6-DINITROTOLUOL	2-A-4,6-DNT	35572-78-2	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	197
4-AMINO-2,6-DINITROTOLUOL	4-A-2,6-DNT	19406-51-0	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	197

Der **Arbeitsbereich** des Verfahrens ist abhängig von der hier beschriebenen Arbeitstechnik und beginnt - je nach verwendetem Detektor - beim ECD für die mono-NITROTOLUOLE bei ca. 0,02 mg/kg OS, für die anderen Verbindungen bei ca. 0,002 mg/kg OS, beim MS für alle Analyten durchweg bei 0,02 mg/kg OS.

Ein oberes Ende der Arbeitsbereiche kann nicht angegeben werden, da bei Überschreitung des linearen Arbeitsbereiches der jeweiligen gerätetechnischen Kombination (Anreicherung und chromatographisches Trennsystem) auch noch die Möglichkeit besteht, durch andere Volumenverhältnisse geeignete Verdünnungen herzustellen. In der Routine wurden mit diesem Verfahren bereits Konzentrationen der Summe 10 NITROAROMATEN von 70 g/kg und in einem Fall sogar 300 g/kg gemessen. Solch hohe Konzentrationen erfordern aber eine besonders vorsichtige Arbeitsweise, da die Sprengfähigkeit des Materials erreicht sein kann.

Die zu untersuchende Bodenfraktion < 5 mm war bereits zu Beginn der Erkundungsuntersuchungen um 1990 festgelegt worden und mußte aus Gründen der Vergleichbarkeit an den beiden großen hessischen Altlastenstandorten danach auch weiter beibehalten werden. Wohingegen die heute zur Probenvorbereitung für physikalisch-chemische Untersuchung von Böden gültige DIN ISO 11464 [1] erst im Jahr 1996 erschienen war. Dieser zufolge hätte eigentlich die Fraktion < 2 mm untersucht werden sollen. Hierbei hätte jedoch die Gefahr bestanden, z.B. größere TNT-Aggregate, die als solche nicht erkennbar waren, als Überkorn zu verwerfen.

Das hier beschriebene Bestimmungsverfahren wurde im Jahr 2004 durch einen öffentlichen Ringversuch validiert. Die Ringsversuchskennndaten befinden sich in Anhang B.

Für den speziellen Fall, daß flüchtige, einfach nitrierte TOLUOLE bei relativ höheren Konzentrationen bestimmt werden sollen, wurde eine zusätzliche Variante entwickelt: Anhang A. Für diesen Spezialfall wurde keine externe Validierung durchgeführt.

3. Grundlage des Verfahrens

Die Probe wird ohne Trocknung im Labor von groben Fremdstoffen befreit, der Feinkornanteil < 5 mm abgeseibt, gleichmäßig und in der Siebhitze mit METHANOL im Soxhlet extrahiert.

Der methanolische Extrakt wird anschließend zur Umlösung der Analyten in TOLUOL gegeben. Aus dieser organischen Phase wird das METHANOL mit Wasser ausgewaschen.

Nach der Phasentrennung wird die TOLUOLphase abgenommen und getrocknet. Der Extrakt wird direkt, erforderlichenfalls verdünnt, in einen Kapillar-Gaschromatographen (GC) injiziert. Die Analyten werden durch Elektroneneinfangdetektoren (ECD) oder durch Massenspektrometrie (MS) detektiert.

Zur Absicherung der den chromatographischen Signalen zugrundeliegenden Stoffidentitäten dienen alternativ die Trennung über zwei verschiedene Trennphasen und die Detektion mittels ECD (empfohlen wird Simultaninjektion) bzw. die Identifizierung mittels GC-MS-Kopplung über charakteristische Massenspektren oder ggf. nur über einzelne Fragment-Ionen.

Boden

- ← Original-Boden auslesen; auf < 5 mm sieben gleichmäßigen, Rückstellmaterial einfrieren (an Teilprobe TR bestimmen)
- ← 50 g des Siebgutes in Extraktionshülse geben, in Soxhlet einsetzen
- ← mit 150 ml METHANOL 4 Stunden lang isotherm unter Rückfluß extrahieren, ca. 20 min/Zyklus
- ← Extrakt nach dem Abkühlen in 10 ml TOLUOL lösen nach Umschwenken mit ca. 1 l WASSER auffüllen
- ← Phasentrennung abwarten; ggf. nachhelfen
- ← über Mikroseparator nach Zugabe von Steigwasser Extrakt abnehmen
- ← Extrakt mit ca. 100 mg NATRIUMSULFAT trocknen
- ← Extrakt (ggf. verdünnt) in GC-ECD (2 Säulen) bzw. GC/MS (1 Säule) injizieren
- ← Quantifizierung gegen Lösung des externen Standards in TOLUOL (nicht über das Gesamtverfahren)

Analysenbericht

Abbildung 1:
Fließschema des Bestimmungsverfahrens

4. Probennahme, -transport, -konservierung, -lagerung

Zur Vorgehensweise bei der Probennahme (Probennahmestrategie und der Probennahmetechnik) wird auf das HANDBUCH ATTLASTEN, Band 3, Teil 2 „Untersuchung von altlastenverdächtigen Flächen und Schadensfällen“, Kapitel 4. Bodenerkundung, verwiesen [2].

Generell gilt, daß alle Flaschen, Verschlüsse und Geräte vor Gebrauch zu reinigen und auf Blindwertfreiheit zu überprüfen sind.

Die Proben werden in Braunglasweithalsflaschen mit PTFE-kaschiertem Schraubverschluß abgefüllt; dabei sollte der verbleibende Gasraum klein gehalten werden. In der Regel wird ca. 1 kg Probenmaterial entnommen. Das Probenmaterial muß dabei eine repräsentative Teilmenge der Gesamtprobe darstellen.

Damit die Flasche dicht verschlossen werden kann, ist bei der Probennahme darauf zu achten, daß der Rand sowie das Gewinde der Flasche nicht verunreinigt werden. Verunreinigte Flaschenöffnungen müssen mit einem sauberen, trockenen, weichen Papiertuch gereinigt werden.

Der Probennehmer fertigt vor Ort ein Probennahmeprotokoll an, in dem alle notwendigen Informationen wie z.B. Art der Probe, Herkunft der Probe, Probennahmetechnik, -zeitpunkt, Probenhandhabung, Ziel der Untersuchung, ggf. bekannte zusätzliche Kontaminationen wie z.B. Mineralöl, PCB, PAK, etc. enthalten sind. Das Probennahmeprotokoll wird zusammen mit der Probe dem Labor übergeben, um diesem eine sachgerechte Bearbeitung der Probe zu ermöglichen.

Der Probentransport und die -lagerung erfolgen unter Lichtausschluß zur Vermeidung von Photooxidation und unter Kühlung, um u.a. Verluste an leicht flüchtigen Verbindungen (siehe auch Anhang A) bzw. biologische Reaktionen zu minimieren. Dabei soll die Temperatur zwischen 4 - 8° C liegen.

Die Aufarbeitung und Analyse der Proben sollte möglichst umgehend erfolgen, um die weitere Veränderung der Proben zu minimieren. Soweit die im Originalzustand vorliegenden Proben innerhalb von 24 Stunden nach dem Eintreffen im Labor weiterbearbeitet werden, sind sie bis dahin bei ca. 4 °C im Kühlschrank zu lagern. Sollen die Proben erst nach mehr als 24 Stunden weiterbearbeitet werden, so sind sie bei ca. -18 °C einzufrieren und zu lagern.

5. Probenvorbereitung

Die feldfrische bzw. die nach Abschnitt 5.2 aufgetaute, original feuchte Bodenprobe wird im Probennahmegefäß gewogen und in eine Edelstahlschüssel (z. B. Volumen: 3.000 ml) gegeben. Das Probennahmegefäß wird zurückgewogen, die Masse der Originalprobe wird notiert.

Aus dem Probenmaterial werden grobe Fremdbestandteile (Steine, Wurzeln sowie andere grobe Gegenstände) ausgelesen. Dabei ist besonders darauf zu achten, ob ggf. Brocken aus kristallinem DNT oder TNT u.ä. vorliegen (siehe auch Abschnitt 5.1 TNT-Vortest!).

Diese sind gesondert auszulesen und zu behandeln, jedoch bei dem Analysenbericht zu berücksichtigen. Die Massen der Fremdbestandteile sowie ggf. die der kristallförmigen Produkte werden durch Wägung bestimmt.

Die restliche Bodenprobe wird durch Umrühren mit dem Spatel gleichmäßig und gesiebt (Edelstahllochblechsieb¹, Quadratloch² 5 mm). Als Siebhilfe kann ggf. ein Spatel eingesetzt werden. Dabei sind trockene, lehmige Brocken von Hand zu zerkleinern.

Der Siebrückstand wird gewogen. Die Massen der Gesamtprobe, der Fremdbestandteile und des Siebrückstands werden mit dem Analyseergebnis berichtet.

Das Siebgut wird in der Auffangschale durch Rühren und Zerdrücken mit Hilfe eines Passierhilfe (z.B. Spachtel, Spatel, Löffel) in der Siebvorlage ggf. weiter zerkleinert und auf einem Tablett nochmals gleichmäßig. Aus diesem Probengut werden in mehreren Portionen insgesamt ca. 50 g entnommen und in eine Extraktionshülse auf 0,1 g genau eingewogen. Zwischen der Entnahme der Portionen wird wiederholt der Siebdurchgang umgerührt. Der Siebrückstand wird ggf. gesondert untersucht, ansonsten verworfen.

Eine weitere Teilprobe wird zur Bestimmung des Trockenrückstandes nach Maßgabe von DIN ISO 11465 [4] verwendet.

Der Rest wird vollständig in das Original-Probengefäß zurückgegeben und bei ca. -18 °C als Rückstellprobe gelagert. Sie soll wenigstens 100 g umfassen. Vor der Entnahme von weiteren Teilproben ist die Rückstellprobe nach dem Auftauen auf einer inerten Fläche gründlich durchzurühren.

5.1 TNT-Vortest an den Feststoffproben

In bestimmten Fällen, z.B. zum Schutz der Beschäftigten vor sprengfähigem Material, kann die Vorprüfung auffälliger Feststoffproben bzw. Probenteile auf Gehalte an Nitroaromaten geboten sein. In diesen Fällen wird ein Schnelltest auf Grundlage der *Janovsky*-Reaktion [5] durchgeführt. Der Test zeigt die Anwesenheit aromatischer Nitroverbindungen an, wobei Trinitroverbindungen eine rotviolette Färbung ergeben.

Der TNT-Vortest *an der Originalprobe* kann falsch-negative Befunde liefern. Es gibt Hinweise darauf, daß dies insbesondere bei Vorhandensein hydrophober Verbindungen (Mineralöle, PCB, PAK) in der Probe der Fall ist.

Zum Vortest wird eine Spatelspitze des zu untersuchenden festen Probenmaterials auf Filterpapier gegeben. Mit Hilfe einer Pipette werden langsam (tropfenweise) 1 - 2 ml einer Mischung aus ACETON und 1-molarer NATRIUMHYDROXID-Lösung (1:1; v/v) auf das Probenmaterial aufgetragen. Auf dem Filterpapier entsteht nach einer gewissen Zeit ein Fleck, der bei Anwesenheit von Di- und Trinitroaromaten - je nach Gehalt - schwach rotviolett bis tiefrot gefärbt ist. Die Färbung ist nicht stabil, sie muß umgehend bewertet werden. Die Erfah-

¹ Verzinkte Bleche verhalten sich bei der Reinigung nicht zufriedenstellend; Edelstahlbleche sind in der Regel eingelötet; diese Lötnaht ist ebenfalls ein Hindernis für die Reinigung. Ganz schlecht sind Bleche, die nur eingefalzt sind, da diese Falzrinne nicht gut gesäubert werden kann.

² Dieses ist aus Gründen der langjährigen Vergleichbarkeit sowie aus Praktikabilitätsabwägungen eine hessenspezifische, standorttypische Vorgabe, abweichend von DIN ISO 11464 [1] und DIN ISO 14507 [3], nach ersterer Norm sind 2 mm vorgegeben! Außerdem gab es Lochblechsiebe mit 2 mm nicht auf dem Markt.

nung hat allerdings gezeigt, daß dieser Test nicht in allen Fällen zuverlässig ist.

Wenn der Vortest hohe Konzentrationen an Nitroaromaten zeigt oder deren Abwesenheit nicht zweifelsfrei belegt werden kann, muß dies bei der Probenvorbereitung aus Gründen der Arbeitssicherheit (Explosionsgefahr) berücksichtigt werden, z.B. durch Verzicht auf den Einsatz von Geräten, die zu einer starken mechanischen Beanspruchung des Probenmaterials führen (z.B. Backenbrecher).

5.2 Auftauen der Probe

Die bei ca. -18 °C gelagerten Proben werden vor der Weiterbehandlung im original verschlossenen Zustand innerhalb von ca. 16 *Stunden* (in der Regel über Nacht) bei Raumtemperatur im Dunkeln schonend aufgetaut und - wie oben beschrieben - vorbereitet. Das erneute Einfrieren ist zu vermeiden. Sollte es dennoch notwendig werden, so ist dies im Ergebnisbericht anzugeben.

6. Extraktion und Extraktzubereitung

Die Probe in der Extraktionshülse wird in den Soxhlet eingesetzt.

ANMERKUNG: Die Anwendung eines internen Standards bei realen, mit sprengstofftypischen Verbindungen kontaminierten Bodenproben hat sich als nicht zweckmäßig herausgestellt.

Anschließend wird das Probengut in der Soxhlet-Hülse stets isotherm in der Siedehitze unter periodisch guter Durchflutung mit METHANOL am Rückfluß extrahiert.

Hierzu werden z.B. 150 *ml* METHANOL auf 5 *ml* genau in die Destillationskolben des Extrakts gefüllt. Durch geeignete Bemessung von Extraktionsraum, Kolben und stufenlos regelbarer Heizquelle ist dafür zu sorgen, daß der im Kolben minimal mögliche Flüssigkeitsstand stets den oberen Rand der Heizquelle übersteigt. Dies soll verhindern, daß es aufgrund lokaler Überhitzung des Extrakts in dem Destillationskolben zur Bildung von Ablagerungen auf der Innenwand des Kolbens und damit zum Minderbefund infolge Zersetzung bestimmter Analyten bzw. Matrixbestandteilen kommt [6].

Die Extraktion soll wenigstens 4 *Stunden* lang dauern. Die Dauer für einen Extraktionszyklus sollte dabei in etwa 20 *Minuten* betragen. Um isothermes Arbeiten in der Siedehitze zu gewährleisten muß bei der Verwendung eines klassischen Soxhlets dieser vom Dampfraum des Lösungsmittels ummantelt sein (siehe Anlage 1). Bei Verwendung eines Extrakts wie z.B. Soxtec® oder BÜCHI-Extraktor muß das Probengut in der Hülse stets auf Siedehitze beheizt werden. (Die Betriebsweise der automatisierten Extrakts muß der eines Soxhlet entsprechen.) Die Wärmequelle wird nach dem letzten Ablauf entfernt, so daß kein weiteres Lösungsmittel aus der Destillationsblase mehr in den Rückflußkühler verdampft. Man läßt den Extrakt auf Zimmertemperatur abkühlen. Danach wird der erkaltete Extrakt³ in eine

³ Wenn dieser eine sehr hohe Nitroaromaten-Belastung erkennen läßt, dann kann mit nur einem Teil dieses Extraktes (aliquotiert auf 150 *ml* des eingesetzten METHANOLS) weiter gearbeitet werden. Dieses Teilmengen muß jedoch auf 150 *ml* mit METHANOL aufgefüllt werden, damit bei dem Umlöseschritt das Phasen-Volumen-

Steilbrustflasche, Nennvolumen 1 Liter, gegeben, in der 10 ml TOLUOL vorgelegt wurden. Der Extraktionskolben wird zweimal mit wenig (< 10 ml) frischem METHANOL nachgespült. Nach kurzem Umschwenken sollte eine klare und homogene Flüssigkeit vorliegen.

Anschließend wird mit blindwertfreiem WASSER in schnellem Guß bis zum Ansatz der Steilbrust aufgefüllt. Die Flasche wird mit einem Glasschliffstopfen verschlossen und kurz und kräftig geschüttelt.

Bei dieser Umlösung der Analyten aus METHANOL in TOLUOL bildet sich eine Emulsion. Zur Phasentrennung werden die Flaschen mehrere Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen. Treten bei der Phasentrennung Schwierigkeiten auf, siehe unten, Abschnitt 6.1.

Nach erfolgter Phasentrennung wird ein Mikroseparator auf die Steilbrustflasche aufgesetzt und soviel Wasser zugegeben, daß die aufschwimmende TOLUOL-Phase sich im Steigrohr des Mikroseparators sammelt. Als Separierungshilfe kann ein Pfropfen aus Quarzwolle in das Steigrohr des Mikroseparators eingebracht werden.

Die TOLUOL-Phase wird mit Hilfe einer Pasteurpipette entnommen, mit wasserfreiem NATRIUMSULFAT (2 kleine Spatelspitzen, ca. 100 mg) getrocknet [6] und schließlich in eine Gläschen überführt und dieses sofort mit einem Septum verschlossen. Diese Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung direkt oder ggf. verdünnt in den Gaschromatographen injiziert.

Können die TOLUOL-Extrakte nicht sofort gaschromatographisch untersucht werden, so sind sie im Kühlschrank bei ca. 4 °C dunkel zu lagern. Wenn solche zuvor im Kühlschrank gelagerten Extrakte zur gaschromatographischen Messung eingesetzt werden, muß - z.B. durch Behandlung mit Ultraschall - sichergestellt werden, daß die Analyten sich vollständig und homogen in toluolischer Lösung befinden.

6.1 Phasentrennung

Wenn bei der Phasentrennung zwischen TOLUOL und der METHANOL-haltigen WASSER-phase Schwierigkeiten auftreten, so wird eine wäßrige KOCHSALZ-Lösung zugegeben (NaCl Gehalt 20 %), deren Volumen mindestens das Zweifache des Volumens des METHANOL-Extraktes beträgt. Dabei entsteht eine Emulsion. Diese wird 5 Minuten lang geschüttelt und anschließend 30 Minuten lang zur Phasenvortrennung (im Dunkeln) stehen gelassen. Dann wird mit blindwertfreiem WASSER in schnellem Guß bis zum Ansatz der Steilbrust aufgefüllt. Die Flasche wird mit einem Glasschliffstopfen verschlossen und kurz und kräftig geschüttelt. Die Phasen trennen sich beim Stehen lassen innerhalb mehrerer Stunden.

Die Auswirkung des Aussalzens auf das Verteilungsgleichgewicht der Analyten in den Phasen ist geprüft und kann vernachlässigt werden [6].

Eine entstandene Emulsion kann gegebenenfalls auch durch Zentrifugieren gebrochen werden. Hierzu wird die Emulsion entnommen und in ein Zentrifugenglas überführt. Das Zentrifugenglas wird verschlossen und die Emulsion bis zur Trennung der Phasen zentrifugiert.

verhältnis gleich bleibt.

Weitere, im Einzelfall möglicherweise geeignete Techniken sind die Behandlung mit Ultraschall, Ausfrieren etc.. Die Anwendbarkeit ist zuvor zu testen.

6.2 TNT-Vortest am toluolischen Probenextrakt

Mittels der *Janovsky*-Reaktion [5] können die erforderlichen Verdünnungsstufen für die Extrakte grob abgeschätzt werden.

Ein Tropfen des zu prüfenden TOLUOL-Extrakts wird auf Filterpapier gebracht. Nach dem Verdunsten des TOLUOLS gibt man einen Tropfen eine Mischung aus ACETON und 1-molarer NATRIUMHYDROXID-Lösung (1:1; *v/v*) hinzu. Eine schwach violette bis tiefrote Färbung zeigt die Anwesenheit von DI- und/oder TRINITROAROMATEN an. Die Färbung ist über 15 bis 30 *Minuten* lang stabil.

Der Test spricht - auch bei Farbvergleich - nicht immer zuverlässig an. Unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse z.B. zwischen der Substanz mit der stärksten Farbreaktion (2,4,6-TNT) und den DINITROTOLUOL-Isomeren verhindern einen eindeutigen Schluß. Hier können u. U. selbst hergestellte Mischungen der Analyten in unterschiedlich hohen Konzentrationsstufen weiter helfen (z.B. in dekadischer Stufung, z.B. im Konzentrationsbereich 0,5 bis 50 $\mu\text{g/l}$).

Der TNT-Vortest kann durch weitere Extraktbestandteile gestört sein. Im Einzelfall ist es möglich, daß die Farbreaktion schwach ausfällt, ganz ausbleibt oder von anderen Farbstoffen überdeckt wird. So können die Toluolextrakte bei Anwesenheit teerartiger Bestandteile gelb bis braun verfärbte Flecken liefern. Im Zweifelsfall wird der im Glasgefäß vorliegende TOLUOL-Extrakt im Licht einer UV-Lampe geprüft. Teerartige Bestandteile liefern eine weißblaue bis weißgrüne Fluoreszenz⁴. Bei Anwesenheit störender teerartiger Bestandteile ist die Schätzung des Gehaltes an Nitroaromaten nicht möglich.

7. Gaschromatographische Analyse

Die Analyten werden in einem hochauflösenden Kapillarsäulengaschromatographen mit geeigneten Säulen getrennt und mittels Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder Massenspektrometer (MS) detektiert.

Zur gaschromatographischen Messung wird ein definiertes Volumen - mindestens 1 μl - des Extrakts und der Standardlösungen in den Gaschromatographen eingespritzt. Das eingespritzte Volumen muß für Extrakt und Standardlösungen gleich sein.

Bei Verwendung des nicht spezifischen ECD ist die **Zwei**-Säulentchnik gemäß DEV – F2 [8] (**zwei** Säulen unterschiedlicher Polarität) anzuwenden. Empfohlen wird die Simultaninjektion. Bei Verwendung des spezifischen MS ist nur **eine** unpolare, nicht blutende Trennsäule erforderlich.

⁴ Diese Prüfung ist zugleich ein qualitativer Vortest auf das Vorliegen von PAK (siehe hierzu auch: HLUG Handbuch Altlasten Band 7, Teil 1 [7]).

Die Geräteparameter werden entsprechend der Betriebsanleitung des Geräteherstellers optimiert und eingestellt. Die technischen Anforderungen an die verwendeten Geräte sind in Abschnitt 12.1 und 14 beschrieben.

Bei Verwendung des Massenspektrometers werden bevorzugt vollständige Massenspektren z.B. im Bereich von 50 bis 250 *u* aufgenommen (scan-Betriebsweise). Bei *nicht* ausreichender Geräteempfindlichkeit muß die Datenaufnahme im Routinebetrieb auf einzelne (wenigstens drei) *charakteristische Massen* (Molekül- und Fragmentionen) beschränkt werden (siehe Tabelle 2). Das ist allerdings mit einem Verlust an chromatographischer Information verbunden. Diese Vorgehensweise (*SIM*- oder *MID*-Betrieb) kann zu Störungen bei der Identifizierung und Quantifizierung führen. Zum Verständnis wird auf die entsprechenden Ausführungen genormter oder in Normung befindlicher Verfahrensvorschriften⁵ verwiesen.

Tabelle 2: Charakteristische Massen der zu bestimmenden Analyten nach NIST [12]

Verbindung	Molion	rel. Intensität	Hauptfragment	rel. Intensität	zweite Fragmentmasse	rel. Intensität	dritte Fragmentmasse	rel. Intensität
	[<i>u</i>]	[%]	[<i>u</i>]	[%]	[<i>u</i>]	[%]	[<i>u</i>]	[%]
2-NITROTOLUOL	137	0,4	65	100	92	38,4	120	33,7
3-NITROTOLUOL	137	73,6	91	100	137	73,6	65	55,7
4-NITROTOLUOL	137	75,6	91	100	137	75,6	65	57,7
2,4-DINITROTOLUOL	182	10,2	165	100	89	65,1	63	31,1
2,6-DINITROTOLUOL	182	1,4	165	100	63	48,2	89	48,2
3,4-DINITROTOLUOL	182	100	182	100	63	70,4	89	56,4
2,4,6-TRINITROTOLUOL	227	4,1	210	100	89	82,7	63	64,3
1,3,5-TRINITROBENZOL	213	100	75	100	213	82,1	63	29,1
2-AMINO-4,6-DINITROTOLUOL	197	53,4	78	100	180	71,0	197	53,4
4-AMINO-2,6-DINITROTOLUOL	197	34,5	104	100	180	67,2	197	34,5

Die relativen Intensitäten der Ionen sind geräteabhängig und müssen unter den Betriebsbedingungen laborintern selbst gemessen werden (vergleiche hierzu auch Massenverhältnisse in der Tabelle der Anlage 2, Blatt 1, sowie die Spektren in [6]).

8. Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt mit externem Standard nicht über das Gesamtverfahren. Das heißt, daß lediglich der gaschromatographische Teilschritt (ohne die Aufarbeitung der Probe und

⁵ s. z.B. DIN 38407-F19 (Entwurf 01/1996), dort: Abschnitt 10.4.1.2 in: *VOM WASSER*, 86 (1996) D23 [9]; DEV-F3 (07/1998), dort: Abschnitt 14.5.2 [10]; siehe auch DIN ISO 22892 (09/2006) [11].

ohne den Umlöseschritt) kalibriert wird. Ebenso werden die verfahrenstypischen Wiederfindungsraten nicht in das Gesamtergebnis eingerechnet.

Zur Grundkalibrierung werden mindestens 5 Lösungen verwendet, deren Konzentrationen gleichmäßig über den gesamten linearen Arbeitsbereich verteilt sein müssen. Dabei kann der lineare Arbeitsbereich durchaus mehrere Zehnerpotenzen überstreichen (Beispiel in Anlage 3). Die Bezugslösungen werden in aufsteigender Analytenkonzentrationen in den Gaschromatographen injiziert.

Die Kalibrierung wird grundsätzlich periodisch (siehe Abschnitt 12.4) wiederholt. Zusätzlich muß neu kalibriert werden, wenn die Gültigkeit der Kalibrierung nicht mehr gegeben ist oder in das chromatographische System eingegriffen wurde.

Die Kalibrierfunktion wird zu Beginn und am Ende einer Meßreihe mit einer Kontrolllösung überprüft. Für die Routineuntersuchung wird stets aktuell mit zwei Punkten (oberster und unterster Eichpunkt) rekaliert. Dieses gilt nur bei linearen Arbeitsbereichen, andernfalls muß die Rekalibrierung mit 5-Punkten erfolgen.

Die aus den j Kalibrierlösungen für die Bezugssubstanzen i erhaltenen Wertepaare y_{ie} und c_{ie} werden graphisch dargestellt und visuell auf lineare Abhängigkeit geprüft. Ist diese gegeben, so wird die Ausgleichsgerade durch lineare Regression berechnet (vgl. DEV - A51) [13]. Für die Regressionsgerade gilt Gleichung (1):

$$y_{ie} = a_i \cdot c_{ie} + b_i \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- y_{ie} Meßwert (Signalfläche bzw. -höhe) der Substanz i in Abhängigkeit von c_{ie} , Einheit auswertungsabhängig;
- c_{ie} Massenkonzentration der Substanz i in toluolischer Lösung (Kalibrierlösung), Einheit z.B. $\mu\text{g/ml} = \text{mg/l}$;
- a_i Steigung der Bezugsgeraden für die Substanz i , Einheit z.B. Meßwert $\cdot \text{ml}/\mu\text{g}$;
- b_i Achsenabschnitt der Bezugsgeraden auf der Ordinate, Einheit wie Meßwert; b_i kann positive und negative Werte annehmen.

Sofern keine lineare Abhängigkeit besteht, muß der Arbeitsbereich in der Weise neu gewählt werden, daß die Bedingung der Linearität erfüllt werden (siehe z.B. Anlage 4). In Ausnahmefällen, z.B. bei gewissen ECD läßt sich bauartbedingt keine lineare Eichkurve erstellen (siehe Anlage 5). Nur in solchen Fällen, wo generell kein linearer Arbeitsbereich zu ermitteln ist, kann mit der quadratischen Kurvenanpassung [14] gearbeitet werden.

Auch bei der Massenspektrometrie liegen Erfahrungen vor, daß nicht lineare Kurven auftreten (z.B. Anlage 6).

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Erstellung einer linearen Kalibrierfunktion für 1,3,5-TNB (siehe Anlagen 4, 5, 6).

9. Identifizierung und Quantifizierung

9.1 Identifizierung

Die Verbindungen werden identifiziert, indem die Retentionszeiten der jeweiligen Meßsignale in den Gaschromatogrammen der Proben mit den unter den gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der Analyten in den Gaschromatogrammen der Bezugslösungen verglichen werden. Die Retentionszeiten stimmen bei der Kapillarsäulengaschromatographie überein, wenn sie sich um nicht mehr als $\pm 0,02 \text{ min}$ voneinander unterscheiden.

Enthält das Gaschromatogramm der Probe bei der substanzspezifischen Retentionszeit auf **einer** Kapillarsäule **kein** Meßsignal, so wird die Verbindung als **nicht nachgewiesen** betrachtet. Tritt bei einer bestimmten substanzspezifischen Retentionszeit auf **einer Säule** ein Meßsignal auf, so ist das Vorhandensein der gesuchten Verbindung **möglich**; die Identität dieser Verbindung muß jedoch durch weitere Untersuchungen gesichert werden.

Dies kann auf zwei Arten erfolgen:

9.1.1 Absicherung der Identität mit Zweisäulensystem (ECD)

Bei der Zweisäulentechnik wird ein Extrakt über zwei unterschiedlich polare Kapillarsäule chromatographisch untersucht (siehe Anlage 7, Abbildung 7.1). Tritt auf **beiden** Säulen bei den jeweils erwarteten substanzspezifischen Retentionszeiten ein Meßsignal auf, so ist die **Identität der betreffenden Substanz wahrscheinlich**.

Sind die erhaltenen Signale auch hinsichtlich der Konzentrationen im Rahmen der zu erwartenden Wiederholstandardabweichungen ähnlich, so ist dieses ein weitergehendes Kriterium für die Identität.

Bei vielen der hier zu untersuchenden, stark mit Matrix behafteten Proben ist dieses Kriterium nicht mehr erfüllt (siehe hierzu Beispielchromatogramme in Anlage 8, Abbildungen 8.3 und 8.4).

Die Identität des Analyten *i* gilt in Fällen größerer Abweichung hinsichtlich der Konzentrationen aber **nicht mehr als gesichert**, sondern lediglich nur noch als **wahrscheinlich**.

Ein weiteres qualitatives Kriterium können auch charakteristische Signalmuster sein, wenn sie bei Böden aus einem bestimmten Untersuchungsgebiet typischerweise auftreten.

9.1.2 Absicherung der Identität mit Massenspektrometrie

Bei Verwendung der Massenspektrometrie wird neben der Retentionszeit als zweites Kriterium für die Identität die massenspezifische Information erhalten.

Die massenspektrometrische Detektion erfolgt bei ausreichender Meßplatzempfindlichkeit mit der Aufnahme ganzer Massenspektren (*scan-modus*). Hierbei wird aus den Chromatogrammen der Bezugslösungen eine eigene Spektrendatei für den Vergleich der Übereinstimmung angelegt. Der Vergleich der um den Untergrund bereinigten Spektren erfolgt durch die Datenverarbeitung des Meßplatzes. Wegen

der unterschiedlichen Vergleichsalgorithmen der verschiedenen Software- und Geräte-Hersteller kann hier keine tolerierbare Grenze vorgegeben werden. Die Beurteilung der Übereinstimmung liegt hier in der Hand des erfahrenen Analytikers.

Bei nicht ausreichender Meßplatzempfindlichkeit muß auf die Einzelmassenregistrierung (SIM/MID) ausgewichen werden. Aus den Chromatogrammen der Bezugslösungen im Arbeitsbereich werden zuvor die relativen Intensitäten der Indikatormassen ermittelt, ebenso werden daraus die relativen Standardabweichungen als Grenzen für die zulässigen Schwankungsbereiche ermittelt (Beispiel: siehe Anlage 2).

Das Massenfragment der geringsten Signalintensität sollte ein Signal-Rausch-Verhältnis von $\geq 3\sigma$ haben.

Gelingt die Identifizierung mit Hilfe der gewählten methodischen Variante (Zweisäulensystem oder Massenspektrometrie) nach Maßgabe der genannten Kriterien **nicht**, so gilt der betreffende Analyt als **nicht bestimmbar**.

Der Grad der Identität ist im Analysenbericht mit anzugeben.

Tabelle 3: Grad der Absicherung der Identität

Technik	Grad der Identifizierung	Absicherungsaufwand	Zusatzkriterium.
ECD	möglich	nur eine Säule	keine 2. Säule eingesetzt
	wahrscheinlich	mit zwei Säulen	Signal auf beiden Säulen
	gesichert	mit zwei Säulen	<ul style="list-style-type: none"> • Quantität nahezu identisch • typisches Peakmuster erkennbar • mit Vorwissen über Probe
MS	wahrscheinlich	Einzelmassenregistrierung (SIM/MID)	Übereinstimmung mit Standard in vorgegebenen Grenzen (siehe z.B. <u>Anlage 2</u>)
	gesichert	ganze Spektren (Scan)	Übereinstimmung mit Standardspektrum innerhalb vorgegebenen Grenzen
ECD bzw. MS	nicht nachgewiesen	auf einer Säule kein Signal	kleiner Nachweisgrenze
	nicht bestimmbar	starke Überlagerung durch Störsubstanzen	-

9.2 Quantifizierung

Einwandfrei identifizierte Signale werden quantifiziert, indem die Signalgröße (Peakfläche oder -höhe) in die nach der Konzentration aufgelöste Kalibrierfunktion (1) eingesetzt wird.

Im Fall der MS-Detektierung dient die relativ intensivste Masse (Basispeak, Hauption) oder die Summe aus drei charakteristischen Massen (soweit vorhanden) als Meßsignal.

Die Massenkonzentration c_i des Analyten im toluolischen Probenextrakt wird durch Einsetzen des Meßwertes y_i in die Gleichung (2) ermittelt:

$$c_i = \frac{y_i - b_i}{a_i} \quad (2)$$

Nur Meßsignale, die innerhalb des durch die Kalibrierung abgedeckten Bereiches liegen, dürfen quantifiziert werden. Sind die Signale größer als der oberste Eichpunkt, so ist der jeweilige Extrakt verdünnt erneut zu messen. Dabei dürfen die einzelnen Verdünnungsschritte keine größere Stufe als 1:100 überschreiten. Signale unterhalb des untersten Eichpunktes dürfen nicht mehr quantifiziert werden.

10. Berechnung der Endergebnisse

Primär wird die Konzentration im TOLUOL-Extrakt nach Gleichung (2) ermittelt (Dimension: [$\mu\text{g/ml}$]). Diese Konzentration im Extrakt wird unter Berücksichtigung der Bodenfeuchte auf die Bodenprobe gemäß Gleichung (3) umgerechnet (Dimension: [mg/kg TR]).

Die Massenkonzentration c_{if} des Analyten i in der Feststoffprobe wird nach Gleichung (3) ermittelt:

$$c_{if} = \frac{c_i}{m_f} \cdot \frac{V_T}{\frac{w_{dm}}{100}} \cdot \left(\frac{V_{Mali}}{V_{Mges}} \right) \cdot \left(\frac{V_{Tend}}{V_{Text}} \right) \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

c_{if}	Massenkonzentration der Substanz i in der Feststoffprobe in [mg/kg TR]
c_i	Massenkonzentration der Substanz i im TOLUOL-Extrakt (Kalibrierstandard oder Extrakt) in [$\mu\text{g/ml} = \text{mg/l}$] (aus Gleichung (2))
m_f	Masse des zur Extraktion eingesetzten Bodens, in [g]
V_T	Volumen des TOLUOLS bei der Umlösung in [ml] (in der Regel: 10 ml)
w_{dm}	Trockenrückstand (TR) der Bodenprobe in [Massen-%]

Für den Fall, daß wegen zu starker Belastung der Probe der ursprüngliche METHANOL-Extrakt geteilt (aliquotiert) wurde, gilt:

V_{Ges} gesamtes Volumen des METHANOLS, das zur Extraktion eingesetzt wurde, (in der Regel: 150 ml)

V_{Mali} Teil-Volumen des METHANOLS (aliquot), das von diesem Extrakt zur Umlösung in TOLUOL entnommen wurde.

Hierbei ist zu beachten, daß das Volumenverhältnis METHANOL, WASSER, TOLUOL – wie im Verfahren vorgegeben ist, beim Umlösen eingehalten wird; daraus folgt, daß ein Teilvolumen des entnommenen METHANOL-Extraktes auf 150 ml mit METHANOL verdünnt werden muß (siehe Fußnote 3, Abschnitt 6, Seite 11).

Für den Fall, daß wegen zu starker Belastung der Probe der ursprüngliche TOLUOL-Extrakt vor der Injektion verdünnt werden mußte, gilt:

V_{Text} Volumen des TOLUOL-Extraktes, das zur Verdünnung eingesetzt wurde

V_{Tend} Endvolumen der Verdünnung

Bei Einsatz der Zweisäulentechnik mit ECD werden zwei quantitative Einzelergebnisse erhalten. Das quantitative Endergebnis wird aus den beiden Einzelergebnissen folgendermaßen ermittelt [8]:

- durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes, wenn die Differenz zwischen den Einzelergebnissen < 10 % ist, bezogen auf das kleinere Einzelergebnis.
- durch Auswahl des kleineren Wertes bei größeren Differenzen. Der größere Wert kann durch Peaküberlagerung von nicht abgetrennten Störsubstanzen hervorgerufen worden sein. Dabei muß sichergestellt sein, daß der kleinere Befund nicht durch eine Störung des GC-Systems verursacht worden ist.

Ein derartiges Ergebnis ist als Meßergebnis von nur einer Säule kenntlich zu machen.

11. Analysenbericht

Alle Analysenergebnisse, nämlich die Massenkonzentration c_{if} des Analyten i in der Feststoffprobe und die Summe der Massenkonzentrationen aller zehn Nitroaromaten, ΣNA , werden auf den Trockenrückstand des Siebdurchgangs bezogen und in der Einheit $mg/kg TS$ angegeben.

Aufgrund der Meßunsicherheit sind nicht mehr als zwei Ziffern des Analysenergebnisses signifikant. Wenn die Analysenergebnisse jedoch in weitere Berechnungen eingehen, dann werden sie auf maximal drei Ziffern gerundet angegeben. Bei Gehalten < 1 $mg/kg TS$ erfolgt die Angabe gerundet auf 0,001 $mg/kg TS$.

ANMERKUNG: Führende Nullen werden nicht als signifikante Stellen bezeichnet.

Beispiele:

2,4,6-TNT	0,006	mg/kg TS
Σ NA	2,26	mg/kg TS

Zusätzlich werden angegeben:

- vollständige Identität der Probe
- Datum des Probeneingangs im Labor
- verwendete Methode
- alle Abweichungen vom genannten Verfahren, die möglicherweise das Analysenverfahren beeinflusst haben können
- alle Besonderheiten, die bei Extraktion und Gaschromatographie aufgetreten sind
- der relative Massenanteil des Siebgutes an der Gesamtprobe in *Massen-%*
- Art der ausgelesenen Fremdbestandteile
- der Trockenrückstand in *Massen-%*
- Bestimmungsgrenzen

12. Qualitätssicherung

12.1 Geräte

12.1.1 Justierung der Waagen

Die Analysenwaagen für die Bezugssubstanzen bzw. zur Bestimmung des Trockenrückstandes sind regelmäßig mit Hilfe von Justiergewichten zu justieren. Die Justierungen sind in den Gerätehandbüchern zu dokumentieren.

12.1.2 Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der Injektion

Die Reproduzierbarkeit der Injektionen der Extrakte in den Gaschromatographen muß für $n = 10$ aufeinander folgende Injektionen einer geeigneten Lösung von TNT kleiner sein als 2 %, gemessen als Variationskoeffizient, bezogen auf den Mittelwert.

12.1.3 Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten (RT)

Die Reproduzierbarkeit der RT des GC muß über die gesamte Laufzeit eines Chromatogrammes von Lauf zu Lauf besser sein als $\pm 0,02 \text{ min}$, gemessen durch min. 10 aufeinander folgenden Injektionen einer Standardlösung.

12.1.4 Anforderungen an die chromatographischen Trennbedingungen

Die Trennsäulen müssen mindestens alle zehn Analyten einer Kalibrierlösung, insbesondere die beiden trinitrierten Aromaten (1,3,5-TNB und 2,4,6-TNT), vollständig - d.h. ohne Signalüberlagerung – aufgelöst trennen.

Mit der Alterung der chromatographischen Trennsäule oder mit dem Einbringen stark belasteter Probenextrakte verschlechtert sich die chromatographische Auflösung (Trennleistung). Verschmutzungen im Injektor oder in der Trennsäule können zur Veränderung der Signalform (*tailing*) und damit zu Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung der Analyten, insbesondere der beiden AMINODINITROTOLUOL-Isomeren, führen.

Die chromatographische **Trennleistung** der Säule kann durch einen Test kontrolliert werden⁶, wie z.B. durch die Auftrennung der kritischen Pärchen PCB Nr. 31/28 und PCB Nr. 153/132. Die partielle Trennung der kritischen Pärchen muß visuell erkennbar sein („An-trennung“). Auch technische PCB-Gemische können alternativ als Testsubstanzen dienen, z.B. Clophen A 40 (enthält PCB Nr. 31/28 und PCB Nr. 153/132) oder PCB A 30 (enthält PCB Nr. 31/28) und PCB A 50 (enthält PCB Nr. 153/132); Beispiel siehe Anlage 7, Abbildung 7.3. Ggf. können hierzu andere gaschromatographische Grundeinstellungen als für die Routinebestimmungen der Nitroaromaten erforderlich sein.

Dieser Test ist besonders bei Verwendung des ECD geeignet. Diese Prüfung sollte auch nach dem Einbau einer neuen Säule durchgeführt werden.

Die chromatographische **Signalform** aller zehn Analyten einer Kalibrierlösung, insbesondere der Aminodinitrotoluol-Isomeren (4-A-2,6-DNT; 2-A-4,6-DNT), muß annähernd symmetrisch sein und darf kein ausgeprägtes „*tailing*“ erkennen lassen. Für die beiden Aminodinitrotoluol-Isomeren ist zu fordern, daß die Auswerteeinheit den Signalbeginn und vor allem das Signalende in sachgerechter Weise erkennt und eine entsprechende Basislinienkorrektur durchführt oder eine rechnergestützte manuelle Nachintegration ermöglicht. In der Routine haben sich der Test der Signalform von 4-A-2,6-DNT; 2-A-4,6-DNT sowie das Signalverhältnis von 2-A-4,6-DNT / 2,4,6-TNT als zuverlässig und praktikabel herausgestellt.

Als quantifizierbares Kriterium zu Trennleistung und Signalform wird festgelegt: der Quotient (Signalgröße 2-A-4,6-DNT / Signalgröße TNT), an der jeweils neu eingesetzten Kapillarsäule gemessen, darf im Laufe der Betriebsdauer der Kapillarsäule um nicht mehr als $\pm 50\%$ vom Anfangswert abweichen. Diese Prüfung wird ständig - mit jedem neuen Einspritzen einer Kalibrierlösung - durchgeführt.

⁶ in Anlehnung an DIN 38407-F3 (Ausgabe Juli 1998) [10], dort: Abschnitt 6.3, betreffend die gaschromatographische Bestimmung von PCB in Wasser

12.2 Chemikalien, Reagentien und Lösungen

12.2.1 Prüfung der Bezugssubstanzen bzw. Stammlösungen auf Reinheit

Die Bezugssubstanzen werden in sehr hoher Konzentration in blindwertfreiem Lösungsmittel (TOLUOL) gelöst und mittels Flammenionisation oder Massenspektrometrie (unter Aufzeichnung des Totalionenstroms) auf gaschromatographische Reinheit geprüft. Ebenso müssen die Stammlösungen vor ihrer Verwendung als Kalibrier- oder QS-Kontroll-Lösungen untersucht werden. Treten erhebliche Fremdsignale auf, die nicht nur den jeweiligen Verbindungen i der Tabelle 1 alleine zuzuordnen sind, so müssen

- Bezugssubstanzen oder Stammlösungen aus anderer Quelle verwendet werden,
- Stammlösungen neu hergestellt werden, oder
- (nur im Notfall) die Ergebnisse der gaschromatographischen Reinheitsprüfung bei der Einwaage derjenigen Bezugssubstanz, auf die das Fremdsignal zurückzuführen ist, berücksichtigt werden.

12.2.2 Anforderungen an Bezugs- und Qualitätskontrollösungen

Die Richtigkeit jeder Bezugslösungen wird mit Hilfe wenigstens einer Qualitätskontrollösung überprüft. Die in der Routine eingesetzte Bezugslösung wird mindestens vierteljährlich mit der Kontrollösung überprüft.

Bezugs- und Qualitätskontrollösungen müssen aus verschiedenen Quellen stammen oder auf unterschiedlichem Wege hergestellt worden sein. Dieses ist erfüllt, wenn die Standardverbindungen der Bezugs- und Kontrollösungen

- aus unterschiedlichen Bezugsquellen stammen oder
- aus unterschiedlichen Chargen stammen.

Bezugs- und Kontrollösungen sind in unterschiedlichen Verdünnungsschritten (Vollpipetten, Meßkolben) herzustellen.

Die aufgrund der Kalibrierung ermittelten Gehalte der Analyten i in der Kontrollösung werden mit denjenigen Konzentrationen verglichen, die entweder aus den bekannten Bedingungen der eigenen Herstellung (gravimetrisch, volumetrisch) oder aus den Angaben eines Fremdherstellers folgen. Differenzen bis zu $\pm 20\%$ für jeden Analyten i , sind noch tolerierbar. Die Bezugslösung stellt bei dieser Vorgehensweise die Berechnungsbasis (= 100 %) dar.

Weichen die beiden Konzentrationen für einen Analyten i um mehr als 20 % voneinander ab, so sind Maßnahmen zu ergreifen, um Fehlerquellen zu beseitigen und Fehler zu minimieren. Hierzu zählt z.B. die Überprüfung von Berechnungen, die Neueinwaage von Bezugssubstanzen oder die Neuverdünnung von Bezugs- oder Kontrollösungen, die Neujustierung der Analysenwaage, der Erwerb neuer Bezugssubstanzen oder Stammlösungen aus anderer Quelle etc.

12.3 Blindwerte

12.3.1 Blindwertkontrollen

Verschleppte Analyten und andere Komponenten, die das Verfahren stören können, können anhand von Blindwertbestimmungen ermittelt werden. Blindwertchromatogramme werden umgehend geprüft.

Falls Blindwerte ungewöhnlich hoch sind (größer als 10 % der niedrigsten zu bestimmenden Konzentration) muß jeder einzelne Schritt des Verfahrens geprüft werden, um die Ursachen zu finden. Hierzu werden gestuft die einzelnen Bausteine untersucht: die eingesetzten Geräte⁷, der verwendete Meßplatz, die eingesetzten Lösungsmittel und Chemikalien. Schließlich wird der Verfahrensblindwert ohne Matrixeinsatz (d.h. das gesamte Bestimmungsverfahren ohne Einsatz einer Probe oder einer Bezugslösung) durchgeführt sowie der Gesamtblindwert kontrolliert (d.h. das gesamte Verfahren wird mit blindwertfreien Proben vollständig durchgeführt).

12.3.2 Blindwertkontrollen in der Routineuntersuchung

Innerhalb von Probenserien wird nach Einspritzung von etwa 10 Probenextrakten⁸ reines, blindwertfreies Lösungsmittel (TOLUOL) injiziert und auf unbeabsichtigt verschleppte Analyten und andere Störkomponenten geprüft. Bei Probenextrakten mit hohen Konzentrationen wird empfohlen, unmittelbar anschließend reines Lösungsmittel zu injizieren.

Wenn bei diesen Blindwertläufen Konzentrationen festgestellt werden, die in der Nähe von Beurteilungsgrößen liegen, ist nach der Kontaminationsquelle zu suchen. Alle vorausgegangenen, relevanten Probenextrakte sind dann vorsorglich unter veränderten Bedingungen erneut zu untersuchen.

Besonders nach der Untersuchung von Proben mit sehr hohen Analytgehalten ist die Bestimmung der Verfahrensblindwerte wichtig. Deshalb sollten Extraktorpositionen, Extraktionsgefäße, Rückflußkühler, Steilbrustflaschen möglichst gekennzeichnet und der Analysenweg für jede Probe dokumentiert werden, um den Analysenweg von Proben nachträglich zurückverfolgen zu können (siehe hierzu auch Abschnitt 12.8).

Ist bei Bearbeitung einer Probenfolge im voraus absehbar, daß eine Lösung sehr niedriger Analytkonzentration auf eine Lösung sehr hoher Analytkonzentration folgt, so wird dazwischen vorsorglich solange reines Lösungsmittel (TOLUOL) eingespritzt, bis sich ein störungsfreies Lösungsmittelchromatogramm ergibt.

12.4 Überprüfung der Kalibrierung in der Routine (Kontrollkarten)

Die Kalibrierung wird wenigstens einmal vierteljährlich, ansonsten bei Bedarf, durchgeführt.

⁷ hierzu zählen u.a. Siebe, Gefäße, Pipetten, Spritzen

⁸ Die Platzierung der Lösungsmittelinjektionen ist dem Labor überlassen; das Verhältnis 10:1 ist eine Richtgröße

Im Routinebetrieb wird die Kalibrierung für jeden Analyten vor jeder neuen Analysenserie und nach spätestens 20 Einspritzungen überprüft. Hierzu werden nacheinander zwei Kalibrierlösungen eingespritzt, deren Analytkonzentrationen etwa 20 % bzw. 80 % der für jeden Analyten gewählten oberen Grenze des linearen Arbeitsbereichs betragen. Für die Analyten 2-NT, 2,6-DNT, 2,4,6-TNT und 4-A-2,6-DNT werden die Ergebnisse in Form ihrer Analytkonzentration in jeweils zwei Mittelwert-Kontrollkarten eingetragen. Die Kontrollkarten werden in der in den AQS-Merkblättern für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung⁹ genannten Weise geführt und bewertet.

Nach etwa 20 bis 30 Kontrollpunkten werden die Kontroll-Grenzen stets neu berechnet (gleitende Anpassung). Insgesamt sind 8 bzw. 16 Kontrollkarten zu führen und dem QS-Bericht beizufügen:

- für 4 Verbindungen (je Substanzgruppe 1 Vertreter)
- für 2 GC-Trennsäulen bei Verwendung des ECD,
für 1 GC-Trennsäule bei Verwendung von MS
- bei 2 verschiedenen Konzentrationen

Ist die Kalibrierung für alle Analyten nach den Kriterien der AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung unter Kontrolle, so werden die erhaltenen Gaschromatogramme zur Rekalibrierung verwendet.

Ist die Kalibrierung für einen der Analyten nach den Kriterien der AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung außer Kontrolle, so muß unverzüglich die Störquelle gesucht und die Störung behoben werden. Anschließend wird mindestens für den betroffenen Analyten erneut kalibriert.

12.5 Doppelbestimmungen

Jedes Analysenergebnis unterliegt einer systematischen Streuung, die bei wiederholter Untersuchung mit der Angabe einer definierten Bandbreite beschrieben werden kann. Diese Bandbreite beschreibt die Meßunsicherheit, deren Kenntnis für die Bewertung von Meßergebnissen ausschlaggebend ist. Sie ist insbesondere dann zu berücksichtigen, wenn dies für die Gültigkeit oder Anwendung der Prüfergebnisse von Bedeutung ist und wenn dadurch die Einhaltung von vorgegebenen Grenzen in Frage gestellt wird.

Die Meßunschärfe – vom Gesetzgeber (BBodSchV [16]) sowie DIN EN ISO/IEC 17025 [17] verlangt – kann z.B. durch echte Doppelbestimmungen anhand realer Proben ermittelt werden. Hierzu werden vorzugsweise Proben ausgewählt, deren Resultat bei der ersten Bestimmung in der Nähe eines relevanten Meßwertes liegt.

Eine Vorgabe des HLOG zur praktischen Durchführung findet sich im Internet [18].

12.6 Aufstockung und Wiederfindung

Mit dem Instrument der **Aufstockung** werden verschiedene Ziele verfolgt:

⁹ [15] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; hier: Merkblatt A-2, "Kontrollkarten" (Stand: Sep. 2004), Abschnitt 4.1.4

1. Test der Extraktionshülsen
2. Ermittlung der verfahrenstypischen Wiederfindungsraten (Aufstockung von blindwertfreiem Boden; mindestens 5 Parallelbestimmungen)
3. Kontrolle des Gesamtverfahrens
4. Unterstützung der Identifizierung bei schwierigen Matrices (der realen Proben)
5. Kontrolle der Quantifizierung (der realen Proben)

Zur Aufstockung dienen methanolische Lösungen der Analyten der Tabelle 1. Diese werden dem Extraktionsgut in der Extraktionshülse vor der Extraktion mit METHANOL zugesetzt.

Die Konzentrationen der Aufstocklösungen sollten so gewählt werden, daß bei blindwertfreien Böden damit z.B. 0,01 mg/kg je Analyt erzielt werden kann.

Aus den Ergebnissen der Analyse der Aufstockproben werden die verfahrenstypischen **Wiederfindungsraten** berechnet. Sie sollen für alle Analyten 80 % nicht unterschreiten; erwünscht sind Wiederfindungsraten zwischen 80 bis 120 %.

Bei stark alkalischen Böden liegen die verfahrenstypischen Wiederfindungsraten vor allem für 2,4,6-TRINITROTOLUOL und 1,3,5-TRINITROBENZOL bei Soxhlet-Extraktion unter 10 % (siehe hierzu [6]). Solche Verluste wurden fallweise auch bei Verwendung von Glasfaserhülsen festgestellt.

Die Wiederfindungsdaten werden in Kontrollkarten eingetragen. Es wird empfohlen, mindestens für jede Verbindungsgruppe einen dieser Analyten, z.B. 2-NT, 2,6-DNT, 2,4,6-TNT und 4-A-2,6-DNT auszuwählen.

12.7 Umgang mit Probenextrakten, die das GC-System stark belasten

Um die Nutzbarkeit der Säulen (Standzeiten) zu verlängern und damit die Ausfallzeiten der Meßplätze (Stillstandzeiten) zu verringern, sollten hochbelastete Extrakte in unverdünnter Form nicht in den GC zu injizieren.

Das ist der Fall, wenn stark dunkelbraun bis schwarze Extrakte die Anwesenheit von erheblichen Mengen Störmatrix im Extrakt signalisieren.

12.8 Rückverfolgbarkeit von Analysenergebnissen

Das Labor muß ein Aufzeichnungssystem unterhalten, welches erlaubt, jedes beliebige Untersuchungsergebnis vollständig bis zu den analytischen Primärdaten zurückzuverfolgen. Alle hierzu notwendigen Aufzeichnungen müssen leserlich sein und leicht wieder auffindbar aufbewahrt werden. Zu den notwendigen Aufzeichnungen zählen insbesondere

- die Chromatogramme sowie deren Rohdaten in elektronisch gespeicherter Form sowie alle anderen Rohdaten, die für die Ergebnisse von Bedeutung sind,
- alle erforderlichen Kalibrierdaten,

- Probeneingangsbuch, Laborjournale, Meßplatz- und Gerätehandbücher,
- die Benennung der Personen, die an der Ermittlung des jeweiligen Untersuchungsergebnisses mitgewirkt haben.

Das chromatographische Datenaufzeichnungs- und -bearbeitungssystem muß - z.B. für den Fall einer rückblickend erkannten Fehlzuordnung von chromatographischen Signalen - die nachträgliche Neuberechnung chromatographischer Signalhöhen oder -flächen ermöglichen.

Für die Rückverfolgbarkeit ist die Erstellung eines ausführlichen Analysenberichts erforderlich. Dieser sollte folgende Einzelheiten enthalten:

- Eindeutige Identität der Probe
- Probeneingang im Labor
- Aussehen der Probe, sensorischer Befund
- Lagerungsbedingungen (wieder aufgetaute Probe oder Original-Probe)
- Zeitpunkte von Aufarbeitung und der Untersuchung
- Masse und Art der ausgelesenen Fremdbestandteile
- Masse des Siebdurchgangs
- Masse des Grobkornanteils sowie die Aussage, ob dieser ggf. analytisch untersucht werden sollte
- Mitteilung der jeweiligen Verdünnungsstufe, aus der quantifiziert wurde
- Grad der Absicherung der Identität gemäß Abschnitt 9.1
- beobachtete Störungen bei der Aufarbeitung bzw. Chromatographie
- zahlenmäßige Angabe des Analysenbefundes (mit Angabe, ob es sich um einen Mittelwert oder nur um das kleine Ergebnis von der Trennung auf zwei Säulen handelt)
- jede Abweichung von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die ggf. das Ergebnis beeinflusst haben
- Bestimmungsgrenzen (transparente Angabe über die Art deren Ermittlung)
- Meßunsicherheiten (transparente Angabe über die Art deren Ermittlung)

13. Verfahrenskenngrößen

Durch Ringversuch ermittelte Verfahrenskenngrößen sind in **Anhang B** (B.7) dokumentiert.

Die experimentelle Bestimmung der laborinternen Kenngrößen *Nachweis-, Bestimmungsgrenze* (N_G , B_G und E_G) nach DIN 32645 [19] ist in der Matrix Boden nicht möglich, weil die Untersuchungsmatrix nicht blindwertfrei für die Kalibrierung zur Verfügung gestellt werden kann. Bei der Bodenuntersuchung können diese Kenngrößen nur für den eigentlichen chromatographischen Teilschritt mit der Kalibrierlösung bestimmt werden. Diese werden durch Multiplikation mit den Volumenkorrekturfaktoren entsprechend der Formel (3) für die Auswertung - unter Annahme vollständig verlustfreier Aufarbeitung (bei Extraktion und Umlösung) als virtuelle Kenngrößen N_G , B_G und E_G berechnet.

Die Größenordnung der Verluste, die bei der Aufarbeitung eintreten, können nach Abschnitt 12.6 geprüft werden.

14. Geräte

- Kernstecher (gemäß Handlungsempfehlung LfU Baden-Württemberg [20])
- Edelstahlschüssel (z. B.: 18/8 Stahl, umgelegter Rand, Inhalt: 3.000 ml, Durchmesser: 26,5 cm, Höhe: 9,5 cm, Bezugsquelle: z.B. Fa. *BOCHEM*)
- Stahlspatel
- Passierhilfe aus Edelstahl (z.B. Löffel, Spachtel, Spatel)
- Quadratlochsieb aus Edelstahl, Nennweite 5 mm
- Edelstahlblechtablett oder Quarzglasblech zur Aufnahme und Ausbreitung des Siebdurchgangs
- Mörser mit Pistill / Backenbrecher zur Zerkleinerung von kontaminierten Fremdbestandteilen
- Probennahmegefäße aus Glas, gasdicht verschließbar; z.B. Weithalsverschraubdeckelgläser, vorzugsweise aus Braunglas, mit PTFE- oder aluminiumkaschierter Einlage im Schraubverschluß; Nennvolumina, in Abhängigkeit von der zu lagernden Probenmenge, z.B. 100 / 250 / 500 / 1000 ml
- Kühltisch, explosionsgeschützt
- Tiefgefrierschrank, auf – 18 °C regelbar
- Laborwaagen (zur Bestimmung der Fremdbestandteile, der Probeneinwaage und des Trockenrückstandes)
- Analysenwaage, Ablesegenauigkeit z.B. 0,1 mg
- Abdampfschale aus Porzellan, Durchmesser z.B. 125 mm oder Porzellantiegel zur Bestimmung des TR
- Trockenschrank mit Zwangsbelüftung
- Soxhlet (siehe Abbildungen im Anlage 1) modifiziert für die isotherme Extraktion in der Siedehitze (Extraktionsraum und Siphon vom Dampfraum des Extraktionsmittels gemeinsam Ummantelt), geeignet für die Aufnahme von 50 g Bodenproben
- Rundkolben zur Vorlage von je min. 150 ml METHANOL als Extraktionsmittel, abgestimmt auf Soxhletvolumen
- Heizpilzhauben
- Kühler
- alternativ Extraktor mit zusätzlicher Heizung des Extraktionsraumes (z.B. *BÜCHI*, Modell B 811).
- Extraktionshülsen¹⁰ passend zum Soxhlet ggf. *BÜCHI*-Extraktor, bevorzugt aus Glasfasermaterial ohne organisches Bindemittel, Eignung geprüft, ggf. z.B. *SCHLEICHER & SCHÜLL* 33 x 94; ggf. alternativ Cellulosehülsen, Eignung geprüft, ggf. z.B. *SCHLEICHER & SCHÜLL* 603

¹⁰ In der Praxis hat sich gezeigt, daß die hier angegebenen Glasfaser-Hülsen bei Verwendung des *BÜCHI*-Extraktors aus Gründen der mechanischen Stabilität nicht geeignet sind, da die Hülsen dort gehängt werden, während sie im Soxhlet – gefüllt mit dem schweren Probegut - stehen können. Außerdem hat sich die Eignung als chargenabhängig erwiesen, weil sie fallweise TNT und TNB hartnäckig aus dem Extrakt zurückhalten. Muß daher aus Gründen der Praktikabilität auf anderes Material oder andere Charge ausgewichen werden, so ist grundsätzlich die Eignung der Hülsen durch Bestimmung der Wiederfindungsraten über die Aufstockung (z.B. *blindwertfreiem Boden oder der leeren Hülsen im Extraktor*) zu prüfen. Der Vorteil der Glasfaserhülsen besteht darin, daß sie eine größere Porosität aufweisen und daher schneller durchströmt werden, besonders bei hohen Anteilen von Feinstkorn in der Probe.

- Horizontalschüttler (Anhang A)
 - Braunglas-Steilbrustflaschen mit Schliffstopfen, Nennvolumen 1 l
 - Braunglas-Steilbrustflaschen mit Schliffstopfen, Nennvolumen 250 ml
 - Mikroseparatoren passend für Steilbrustflaschen zur Aufnahme von max. 10 ml bzw. 2,5 ml (Anhang A) TOLUOL-Extrakt
 - Quarzwolle für das Steigrohr des Mikroseparators
 - Zentrifugengläser
 - Laborzentrifuge
 - Ultraschallbad mit Einsatz
 - Probenfläschchen zur Aufnahme des Extraktes, mit Septum verschließbar; Nennvolumen z.B. 1 ml
 - Septen mit Teflon kaschiert
 - diverse Meßkolben, Nennvolumina: 10, 20, 50, 100, 250, 500, 1.000 ml
 - Vollpipetten verschiedener Volumina
 - Mikroliterspritzen
 - Filterpapiere zum Tüpfeln für TNT-Vortest, z.B. *SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 595*
 - Reagenzgläser, Nennvolumen z.B. 10 ml
 - Pasteurpipetten
 - pH-Papier / bzw. pH-Meter
- **automatischer Probengeber** für Injektion der Extrakte. Dieser muß die in Abschnitt 12.1.2 gestellten Anforderungen hinsichtlich Reproduzierbarkeit erfüllen.
 - **Kapillarsäulengaschromatograph**,(HRGC); temperaturprogrammierbar; bei Verwendung der ECD am besten mit zwei Detektoren und hochauflösenden Kapillarsäulen zur Simultaninjektion ausgestattet; (Eignung gemäß DEV-F3, dort: Abschnitt 6.2.1 [9]; siehe auch Abschnitte 12.1.3 und 12.1.4)
 - **HRGC-Massenspektrometer** mit rechnergestützter Auswerteeinheit; mit folgenden Mindestanforderungen: Elektronenstoßionisation bei 70 eV, SCAN oder SIM/MID-Betriebsweise, Massenbereich von 50 bis mindestens 250 u, Nominalauflösung, mit einer Scangeschwindigkeit, die es ermöglicht, mindestens 7 Spektren pro GC-Signal aufzunehmen.
 - **Trennsäulen:** vorzugsweise Quarzglaskapillaren (fused silica)

Innendurchmesser	unter 0,5 mm
Längen von	25 bis 60 m
Filmdicken etwa	0,1 bis 0,5 µm
stationären Phasen	unpolar und mittelpolar (z.B. DB-1 und DB-1701 oder vergleichbar haben sich bewährt)

Die Trennsäulen müssen die in Abschnitt 12.1.4 gestellten Anforderungen hinsichtlich Trennleistung und Signalform¹¹ erfüllen.

¹¹ Verzerrungen der Peaksymmetrie (*tailing*) geben nicht nur Art und Zustand der Trennsäule wieder, sondern beschreiben z.B. auch den Zustand eines Injektors oder den einer Vorsäule.

15. Chemikalien

Alle Reagenzien werden ausschließlich im Reinheitsgrad "zur Analyse" oder höherer Reinheitsgrade verwendet. Als Wasser wird Reinstwasser (blindwertfreies Wasser, z.B. Leitungswasser) eingesetzt. Störsubstanzen in den Reagenzien und im Wasser, die zu einem Blindwert beitragen, müssen vernachlässigbar klein sein.

- METHANOL, blindwertfrei, geprüft; Extraktionsmittel bzw. zum Herstellen von Aufstocklösungen
- WASSER, blindwertfrei, geprüft; zum Auswaschen von METHANOL bzw. als Steigwasser für die Phasentrennung über Mikroseparatoren
- TOLUOL, blindwertfrei, geprüft; zur Umlösung bzw. zur Herstellung der externen Bezugslösungen
- NaCl zur Analyse, blindwertfrei, geprüft; für die Phasentrennung
- NATRIUMSULFAT wasserfrei, blindwertfrei, zum Trocknen der Extrakte
- ACETON für den TNT-Vortest bzw. zum Reinigen der Gefäße und Geräte
- NATRIUMHYDROXID-Lösung, $c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol/l}$ für den TNT-Vortest
- Standardverbindungen (10 NA der Tabelle 1), Reinheit geprüft; zur Herstellung der Stamm-, Bezugs-, Aufstock- bzw. Qualitätskontrolllösungen
- Bezugslösungen der 10 NA der Tabelle 1 in TOLUOL
- Qualitätskontrolllösung (Multikomponenten-Standardlösung) in Toluol
- Aufstocklösungen der NA in METHANOL
- Testgemische zur Prüfung der gaschromatographischen Trennleistung nach Abschnitt 12.1.4, z.B. CLOPHEN A 40 oder eine Mischung von CLOPHEN A 30 mit CLOPHEN A 50 in Massenanteilen von ca. 1:1 (*m/m*)
- Betriebsgase für die Gaschromatographie, durch geeignete Vorkehrungen von Resten an organischen Verbindungen, SAUERSTOFF und/oder WASSER befreit:

<u>Trärgase:</u>	HELIUM	≥ 99,996 %, oder
	WASSERSTOFF	≥ 99,999 %, oder
	STICKSTOFF	≥ 99,9993 %

Spülgase (*make-up-Gas*) für den ECD:

STICKSTOFF	≥ 99,995 %, oder
ARGON/METHAN – Gemisch	≥ 99,995 %
(Volumenanteile 90:10 bzw. 95:5 (<i>v/v</i>))	

Herstellung der Stamm-, Bezugs- Qualitätskontroll- und Aufstocklösungen

Stammlösung ist die konzentrierte Ausgangslösung einer oder mehrerer Bezugssubstanzen in TOLUOL bzw. in METHANOL.

Zur Herstellung der Stammlösungen werden jeweils wenigstens 25 bis 50 mg der zehn Bezugssubstanzen auf einer justierten Analysenwaage in Meßkolben von 25 bis 50 ml eingewogen (Maßstab: mg/ml) bis zur Marke aufgefüllt und vollständig gelöst.

Aus diesen einzelnen Stammlösungen werden durch Mischen und Verdünnen geeignete **Multikomponenten-Standardlösungen** unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt:

- mit TOLUOL die erforderlichen **Bezugslösungen** und die **QS-Kontrolllösung**
- mit METHANOL die **Aufstocklösungen**

Hierfür werden ausschließlich Vollpipetten und Meßkolben geeigneter Volumina verwendet. Einzelne Verdünnungsschritte größer als 1:100 sind dabei nicht zulässig.

Die methanolische Aufstocklösung ist für interne Qualitätssicherung vorgesehen. Mit dieser Lösung wird das Extraktionsgut im Extraktor mit den Analyten, gelöst in METHANOL, in zuvor berechneten, geeigneten Konzentrationen aufgestockt.

Stammlösungen, Multikomponenten-Standardlösungen, Bezugslösungen und Aufstocklösungen können, soweit verfügbar und geeignet, auch aus dem Handel bezogen werden.

16. Störungen

16.1 Störungen bei Lagerung und Probenaufarbeitung

Stark nasse und lehmige Böden bereiten erhebliche Schwierigkeiten bei der Siebung und Homogenisierung.

Durch Adsorption und Desorption sowie durch Verdampfung und Kondensation können Minder- und Überbefunde von Analyten auftreten.

Um Verschleppungen zu vermeiden, dürfen keine Laborgeräte mit rauhen oder schlecht zu reinigenden Oberflächen verwendet werden. Ebenso ist der Kontakt des Probengutes mit Kunststoffteilen zu vermeiden. Ggf. können die bei Lagerung, beim Sieben, bei der Extraktion mit METHANOL, beim Umlösen in TOLUOL, etc. verschleppten Analyten mit Blindwertanalysen kontrolliert werden.

Bei der Überhitzung am Kolbenrand während der Extraktion können sich Analyten zersetzen (siehe [6]).

Feinstkornanteil im Probenmaterial kann die Poren der Extraktionshülse verstopfen, so daß das Extraktionsmittel überläuft. Das bei der Extraktion mit Hülsen größerer Porosität in die Vorlage gelangende Feinstkorn ist bei der weiteren Aufarbeitung des Extraktes unschädlich, da dieses beim Umlösen entfernt wird.

Glasfasermaterialien können sich auf die Wiederfindung von TNT und TNB infolge stark alkalischer Aktivität negativ auswirken (siehe [Abschnitt 14](#), Fußnote10, Seite 28).

16.2 Störungen bei der Gaschromatographie

Hohe Konzentrationen und eine große Anzahl koeluiender Verbindungen aus der Matrix der Probe stören die Bestimmung der Analyten. Siehe hierzu Chromatogramm in [Anlage 8](#), Abbildung 8.3 und 8.4.

Dabei treten Überladungen des GC Systems, Verschiebungen der Retentionszeiten sowie Überlagerung anderer Analyten auf. Sehr intensive Signale können partiell nur durch Verdünnung des Extraktes identifiziert werden. In den Bereichen des Gaschromatogramms, in denen keine starken Signale auftreten, kann ggf. noch durch Aufstocken identifiziert werden. Daneben ist mit Verschleppungen in nachfolgende Chromatogramme zu rechnen. Ebenso kann sich die Signalform - besonders der AMINODINITROTOLUOLE - verändern (siehe Abschnitt 12.1.4).

Mit der Alterung der chromatographischen Trennsäule oder mit dem Einbringen stark belasteter Probenextrakte verschlechtert sich die chromatographische Auflösung. Verschmutzungen im Injektor oder in der Trennsäule können zur Veränderung der Signalform (*tailing*) und damit zu Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung der Analyten führen.

Konventionell ist in diesem Verfahren außer der Umlösung über Wasser keine weitere Extraktreinigung vorgesehen.

16.3 Störungen durch Flüchtigkeit der einfach nitrierten TOLUOL-Isomeren

Bei den einfach nitrierten TOLUOL-Isomeren besteht die Gefahr des Verlustes aufgrund deren relativ hohen Dampfdruckes. Wenn die Bestimmung von relativ höheren Konzentrationen ($> 0,1 \text{ mg/kg OS}$ je Analyt) als Analysenziel erforderlich ist, dann ist deren Flüchtigkeit schon bei der Probennahme und –aufbereitung zu berücksichtigen. Für die Probennahme wird hier auf die Handlungsempfehlung der LfU Baden-Württemberg [20] und für das Untersuchungsprinzip auf das HANDBUCH ATLASTEN des HLU, Band 7, Teil 4 [21] hingewiesen (siehe auch **Anhang A**).

Hierbei wird die Probe bereits vor Ort in ein tariertes, mit einer eingewogenen Menge an METHANOL versehenes Probennahmegefäß gegeben und dann durch Schütteln bei Raumtemperatur extrahiert.

Es handelt sich hier also um die Untersuchung einer ungesiebten, nicht homogenisierten Stichprobe, was bei der Interpretation der Meßergebnisse Berücksichtigung finden muß.

16.4 Störungen durch stark alkalisch reagierende Matrix [6]

Starke Alkalität sowohl der Originalprobe als auch des in Wasser gegebenen Extraktes stören die Extraktion von einigen Dinitrotoluol-Isomeren sowie besonders der trinitrierten Aromaten (Trinitrotoluol und Trinitrobenzol). Als CH-acide Verbindungen bilden sie im alkalischen Milieu Anionen und können daher nicht bzw. nur bedingt als unpolare Verbindungen nach diesem Verfahren mit ausreichender Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Wird bei einer Aufschlämmung des Feststoffes in Wasser ein pH-Wert > 9 bis 10 ermittelt (z.B. Tüpfeln mit pH-Papier), dann ist mit dieser Störung zu rechnen.

Literatur

- [1] DIN ISO 11464 Bodenbeschaffenheit – Probenvorbehandlung für physikalisch – chemische Untersuchungen; Dez. 1996
- [2] HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT, HANDBUCH ATTLASTEN, Band 3, Teil 2 „Untersuchung von altlastenverdächtigen Flächen und Schadensfällen“, Wiesbaden 2002
- [3] DIN ISO 14507, Ausgabe: 2004-07
Bodenbeschaffenheit - Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden (ISO 14507:2003)
- [4] DIN ISO 11465 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes auf Grundlage der Nasse, Gravimetrisches Verfahren; Dez. 1996
- [5] J. V. JANOVSKY; Über eine Reaktion der Dinitrokörper; BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT (HEIDELBERG), 1891, Tome 1, 971
- [6] BAM; Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben Methodvalidierung Tri-Halde, Berlin, Juni 2002 (<http://www.hlug.de/medium/altlasten/handbuch-band-7.htm/BAM-Bericht.pdf>)
- [7] HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT, Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 1 „Bestimmung von polyzyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich“, Wiesbaden 1998
- [8] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG: Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F): Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2), Feb. 1993
- [9] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG: Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F): Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie (F 13), März 2001
- [10] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG: Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 3: Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F 3), Juli 1998
- [11] DIN ISO 22892 Bodenbeschaffenheit - Anleitung für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie; Sept. 2006
- [12] NIST-Spektrenbibliothek, 2.0 vom Jan 2001
- [13] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG: Allgemeine Angaben (Gruppe A); Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51), Mai 1986
- [14] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG: Allgemeine Angaben (Gruppe A); Kalibrierung und Auswertung analyti-

scher Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten - Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades (A 44), Sep. 2000

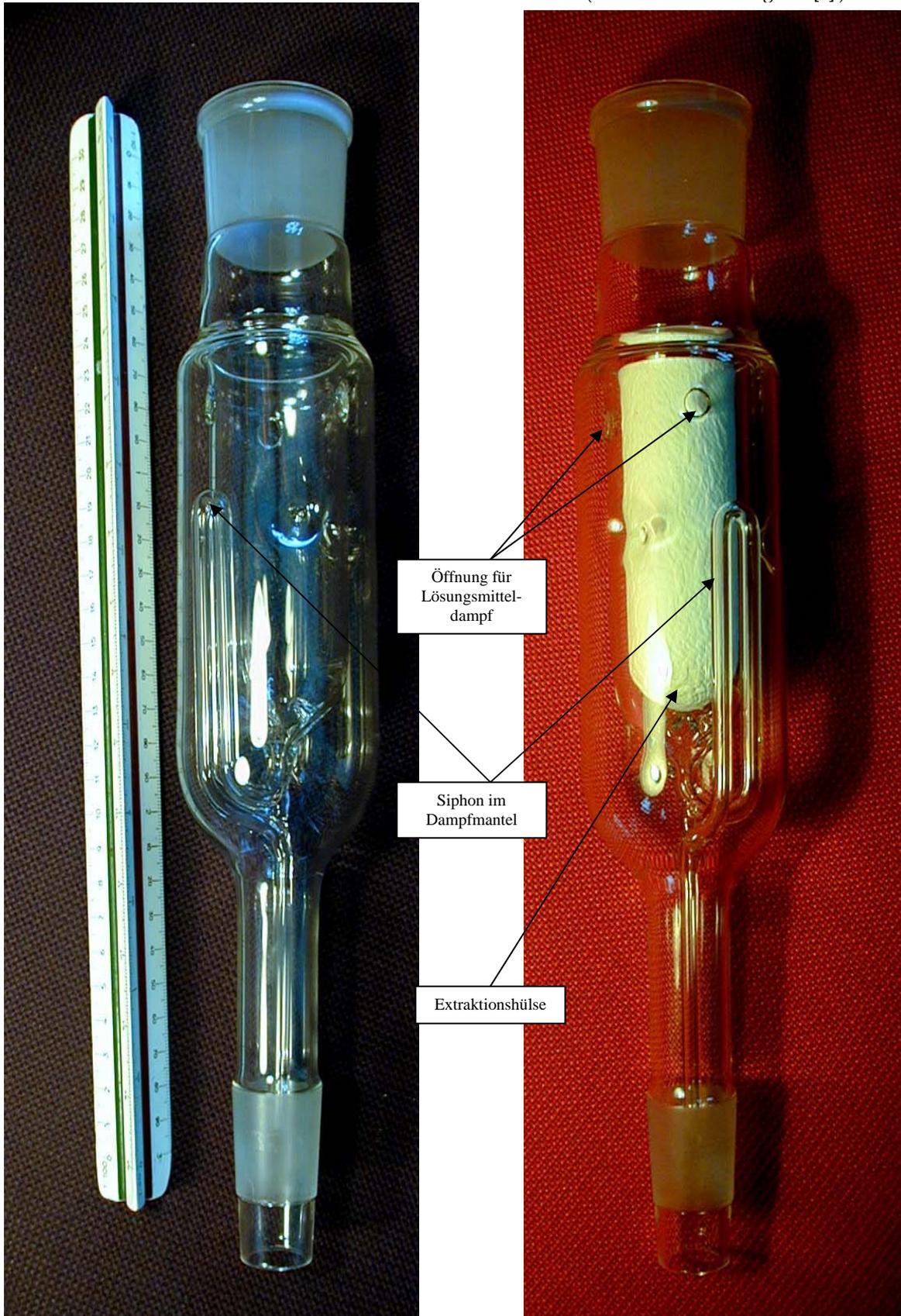
- [15] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; hier: Merkblatt A-2, "Kontrollkarten"; Stand: Sep. 2004
- [16] Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.7.99, Bundesgesetzblatt I, (1999), S. 1554 f
- [17] DIN EN ISO/IEC 17025, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, Aug. 2005
- [18] HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT, HANDBUCH ALTLASTEN, Band 7, Teil 6 „Arbeitshilfe - Angabe der Meßunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich, Wiesbaden, Okt. 2003;
<http://www.hlug.de/medien/altlasten/11b7t6a.pdf>
- [19] DIN 32645 Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung; Mai 1994
- [20] Empfehlungen zur Entnahme von Feststoffproben für die Analyse auf leichtflüchtige Verbindungen im Altlastenbereich; Hrsg: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Abteilung 4 – Wasser und Altlasten, Karlsruhe, Aug. 2002;
<http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/print/fsp.pdf>
- [21] HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT, HANDBUCH ALTLASTEN, Band 7, Teil 4 „Bestimmung von BTEX / LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich, Wiesbaden, 2000; <http://www.hlug.de/medien/altlasten/11b7t4.pdf>

Anlagen 1 - 8

Anlage 1

Modifizierter Soxhlet;

Siphon und Extraktionsraum durch heißen Lösungsmitteldampf ummantelt
(siehe auch Abbildung 1 in [6])



Anlage 2; Blatt 1

Meßplatzspezifische Toleranzen der relativen Intensitäten zur Identifizierung mit Massenspektrometrie (MS) bei Einzelmassenregistrierung (SIM)

Massenselektiver Detektor HP 5971

Verbindung	Ion [u]	Mittelwert [%] (n = 6)	± Stabw. [%]
2-Nitrotoluol	120,05	100	
2. Masse	65,05	86,68	4,42
3. Masse	91	50,53	3,25
3-Nitrotoluol	91	100	
2. Masse	137,05	77,91	1,77
3. Masse	65,05	55,96	1,32
4-Nitrotoluol	137,05	100	
2. Masse	91	97,48	5,54
3. Masse	65,05	73,48	1,88
2,4-Dinitrotoluol	165	100	
2. Masse	89,05	56,40	0,83
3. Masse	63,05	33,98	0,52
2,6-Dinitrotoluol	165	100	
2. Masse	89,05	43,62	1,95
3. Masse	63,05	43,82	1,41
3,4-Dinitrotoluol	182	100	
2. Masse	89,05	49,73	1,37
3. Masse	78,05	52,90	1,74
2,4,6-Trinitrotoluol	209,95	100	
2. Masse	89,05	43,50	1,91
3. Masse	63,05	36,85	1,01
1,3,5-Trinitrobenzol	75	100	
2. Masse	212,95	43,50	1,91
3. Masse	119,95	36,85	1,01
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	180,05	100	
2. Masse	197	71,10	4,30
3. Masse	104,05	54,47	3,58
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	180,05	100	
2. Masse	197	54,75	7,08
3. Masse	104,5	68,25	1,86

Diese Grundlage muß meßplatzspezifisch erstellt werden.

Anlage 2; Blatt 2

GC-MS-Bedingungen für die Untersuchung der 10 STV¹ mit SIM-Technik

GC: *HP 5890 II*
Automatischer Probengeber: *HP 7673*

Injektionsvolumen: *2 µl*
Splittschließung: *1 min*
Injektortemperatur: *190 °C*
Trennsäule: *SGE, HT-8, 30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 µm*
Vorsäule: *unbelegte desaktivierte fused silica, ca. 2 m*
Trägergas: *Helium, 7 psi Kopfdruck*

Temperaturprogramm: *70 °C für 2 min*
40 °C / min auf 110 °C
8 °C / min auf 220 °C
15 °C / min auf 300 °C
300 °C für 3 min

Detektor: *MSD (HP 5971 A)*
Transfer-Line-Temperatur: *230 °C*
Tuning: *max. Sensivity Autotune mit angepaßter Multiplier-Spannung*

Lösungsmittel Ausblendung: *6 min*
(solvent delay)

Modus: **SIM** (Single Ion Monitoring)

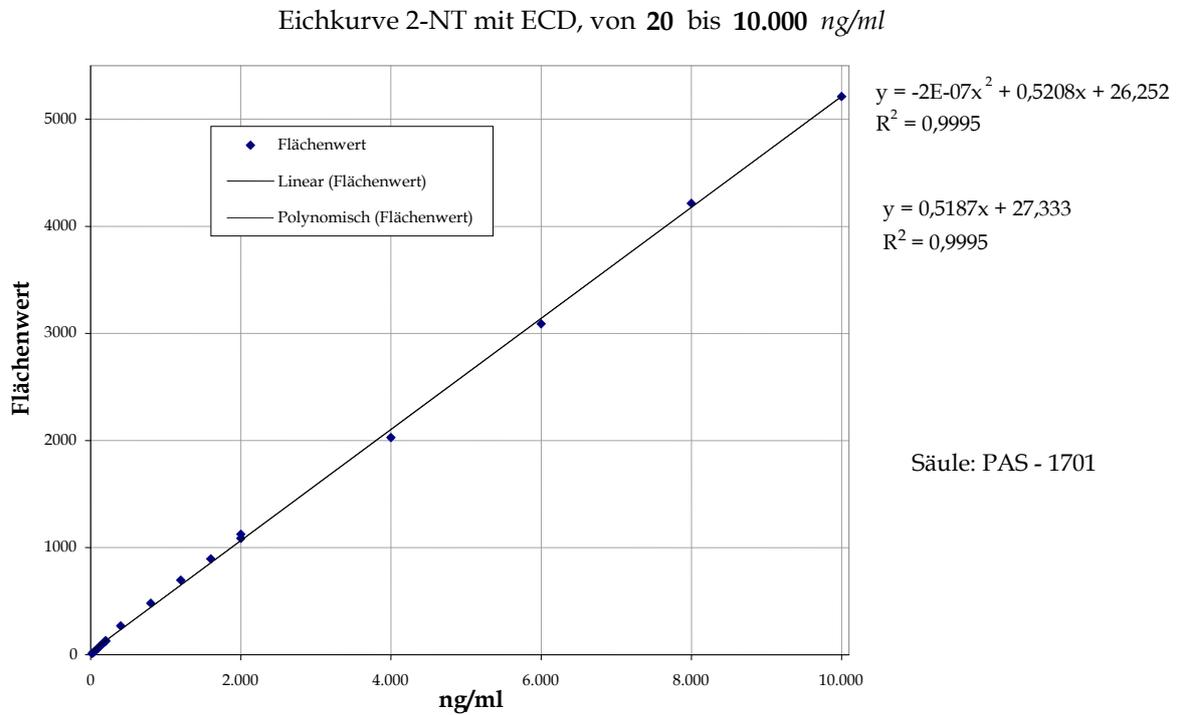
mass-descriptor:

Verbindungsgruppe	Beobachtungszeit (<i>dwell time</i>) <i>msec</i>	RT <i>min</i>	Massenfenster					Zyklen/ Sekunde -
			<i>u (±0,5 u)</i>					
MNT	70	6,0	65,05	91,00	120,05	137,05		2,86
DNT	70	11,0	63,05	78,05	89,05	165,00	182,00	2,31
TNT/TNB	70	16,0	63,05	75,00	89,05	119,95	209,95	1,94
ADNT	70	18,0	104,05	180,05	197,00			3,75

¹ STV = sprengstofftypische Verbindungen

Anlage 3

Beispiel für eine lineare Eichkurve über 3 Zehnerpotenzen von 2-NT mit ECD

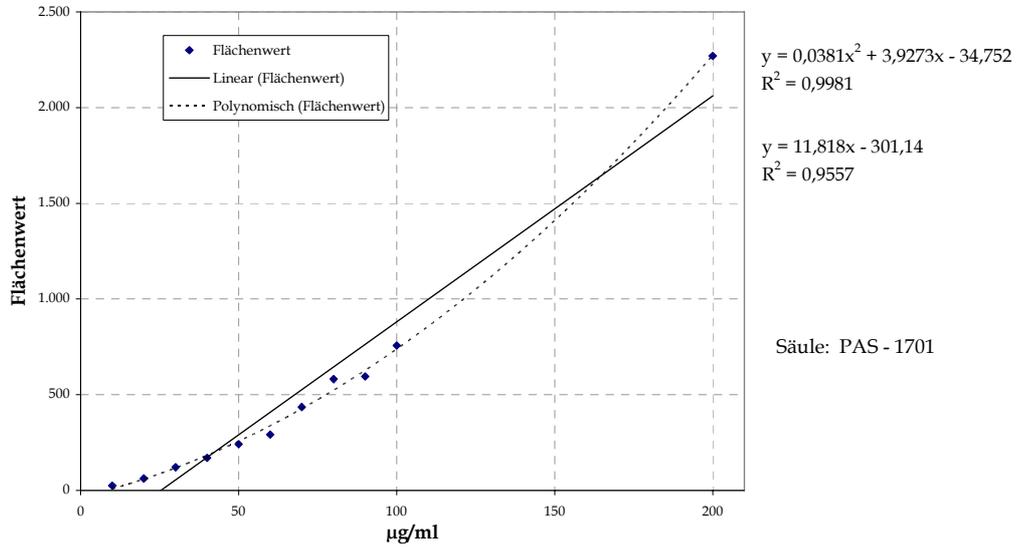


<i>[ng/ml]</i>	<i>Flächenwert</i>
20	11,1
40	23,9
60	35,5
80	47,6
100	60,8
120	78,4
140	88,4
160	104,0
180	114,8
200	132,4
200	126,8
400	268,8
800	481,4
1.200	696,5
1.600	894,3
2.000	1087,1
2.000	1124,4
4.000	2028,4
6.000	3089,2
8.000	4214,8
10.000	5211,7

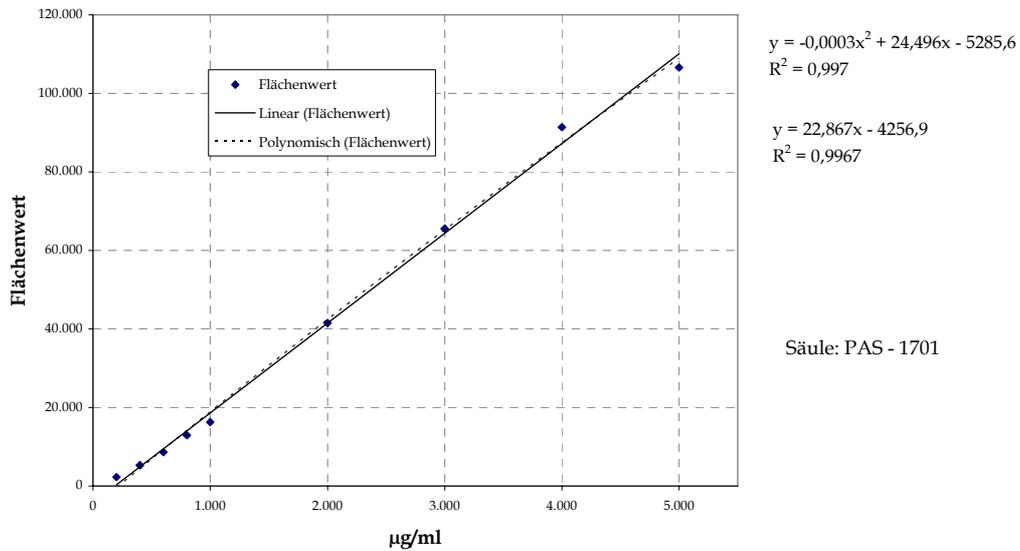
Anlage 4

Beispiel für eine Eichkurve untersch. Regression in 2 Segmenten von TNB mit ECD

Eichkurvenssegment TNB mit ECD, von 10 bis 200 µg/ml



Eichkurvenssegment TNB mit ECD, von 200 bis 5.000 µg/ml

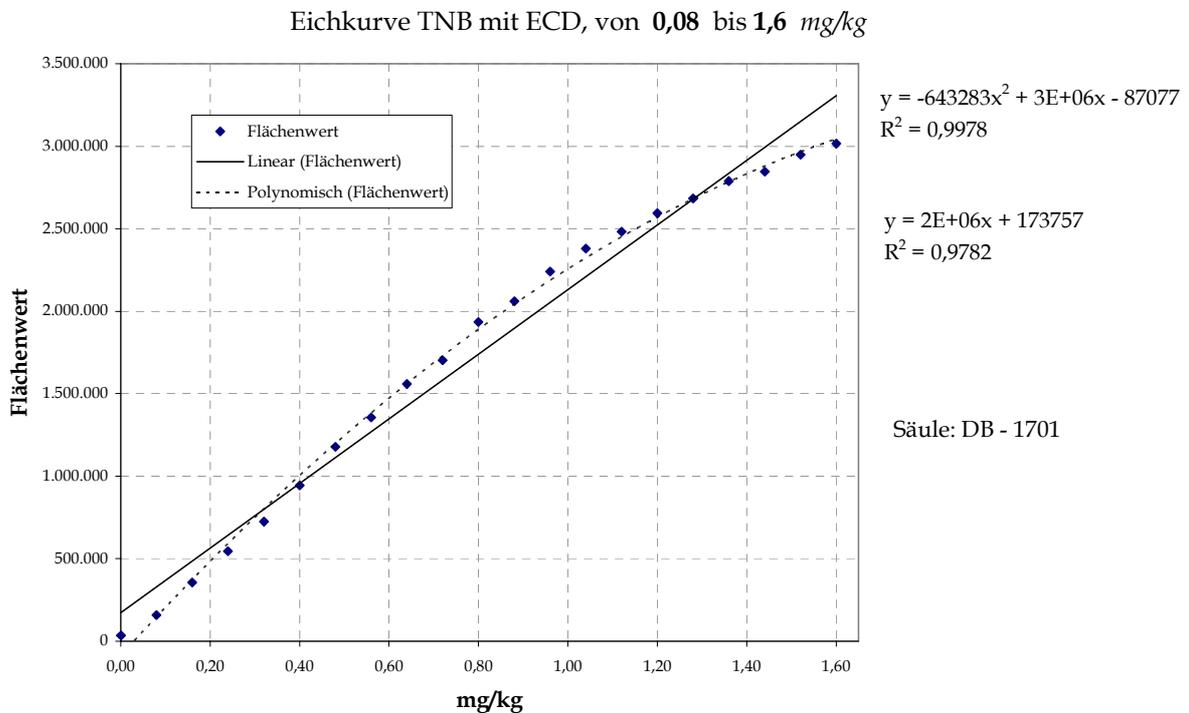


	[µg/ml]	Flächenwert
erstes Segment (Bild oben)	10	25
	20	62
	30	120
	40	170
	50	242
	60	292
	70	436
	80	582
	90	596
	100	757
	200	2.270

	[µg/ml]	Flächenwert
zweites Segment (Bild unten)	200	2.270
	400	5.293
	600	8.600
	800	12.910
	1.000	16.274
	2.000	41.493
	3.000	65.558
	4.000	91.386
5.000	106.647	

Anlage 5

Beispiel für eine **nicht lineare**¹ Eichkurve von **TNB** mit ECD

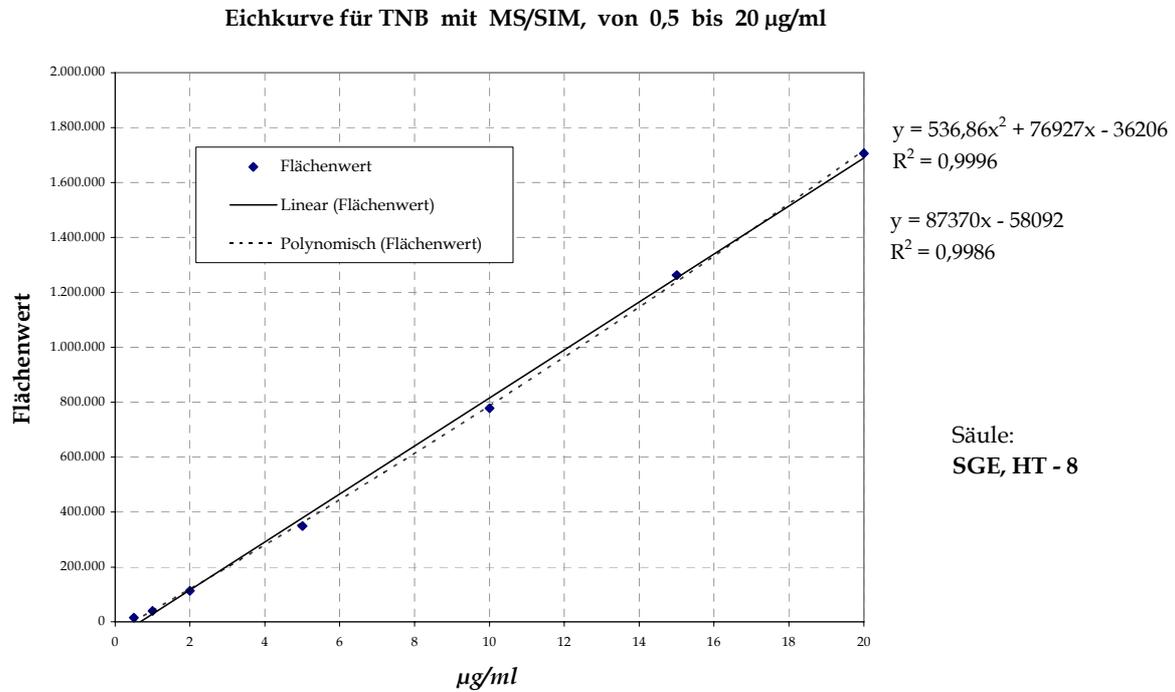


<i>mg/kg</i>	<i>Flächenwerte</i>
0,00	35.422
0,08	158.604
0,16	355.889
0,24	544.477
0,32	724.567
0,40	943.442
0,48	1.176.979
0,56	1.356.250
0,64	1.558.031
0,72	1.702.893
0,80	1.934.438
0,88	2.061.187
0,96	2.240.408
1,04	2.380.441
1,12	2.483.347
1,20	2.593.069
1,28	2.684.330
1,36	2.788.581
1,44	2.846.337
1,52	2.947.517

¹ bedingt durch die Bauart und Betriebsweise des ECD eines speziellen Herstellers;
 Linearisierung auch für andere Analyten der STV nicht möglich

Anlage 6

Beispiel für eine **nicht lineare** Eichkurve von TNB mit MS/SIM



	<i>Flächenwert</i>
0,5	16.238
1	40.257
2	113.764
5	349.787
10	778.197
15	1.263.316
20	1.706.069

Anlage 7; Blatt 1

Chromatogrammbeispiele für die Auswirkung der 2 Säulen unterschiedlicher Polarität bei Simultaninjektion; Detektion: ECD

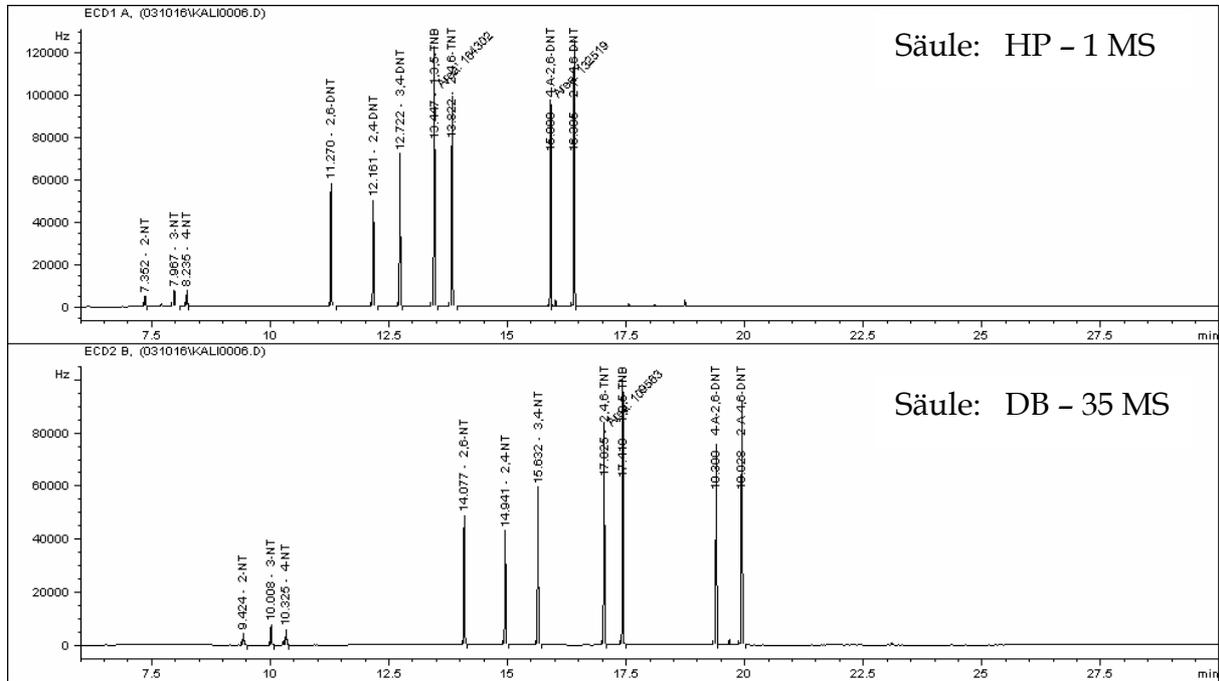


Abbildung 7.1 Kalibrierlauf mit Multikomponentenstandard

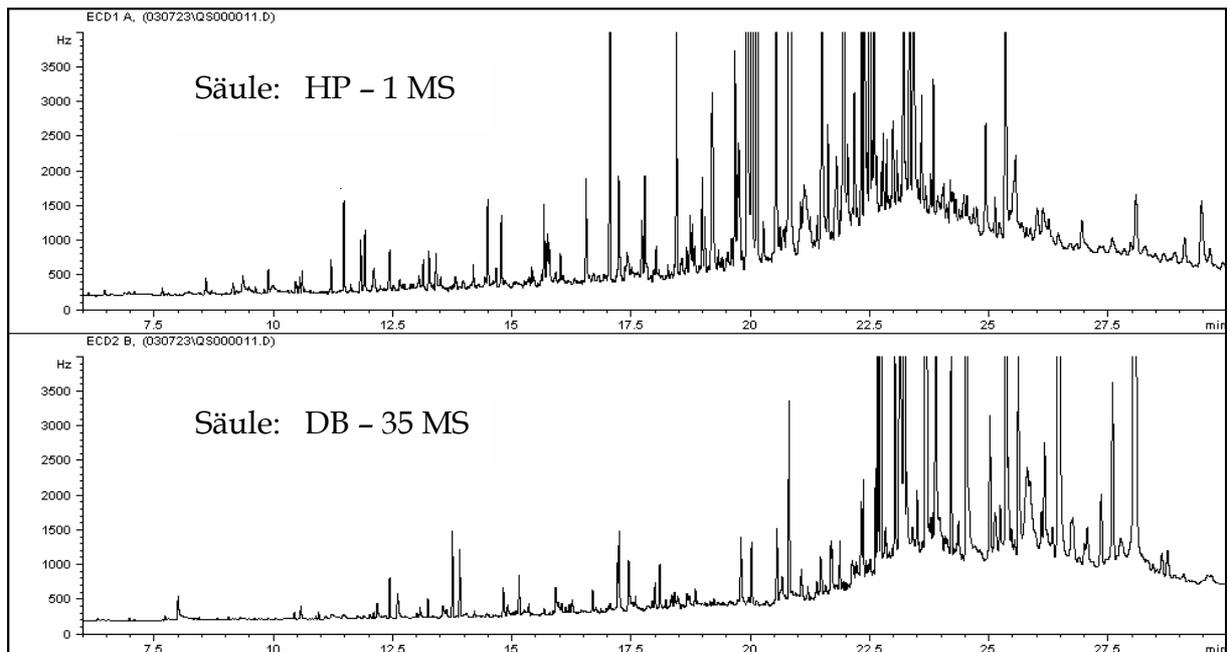


Abbildung 7.2 Extrakt eines blindwertfreien Bodens

Anlage 7; Blatt 2

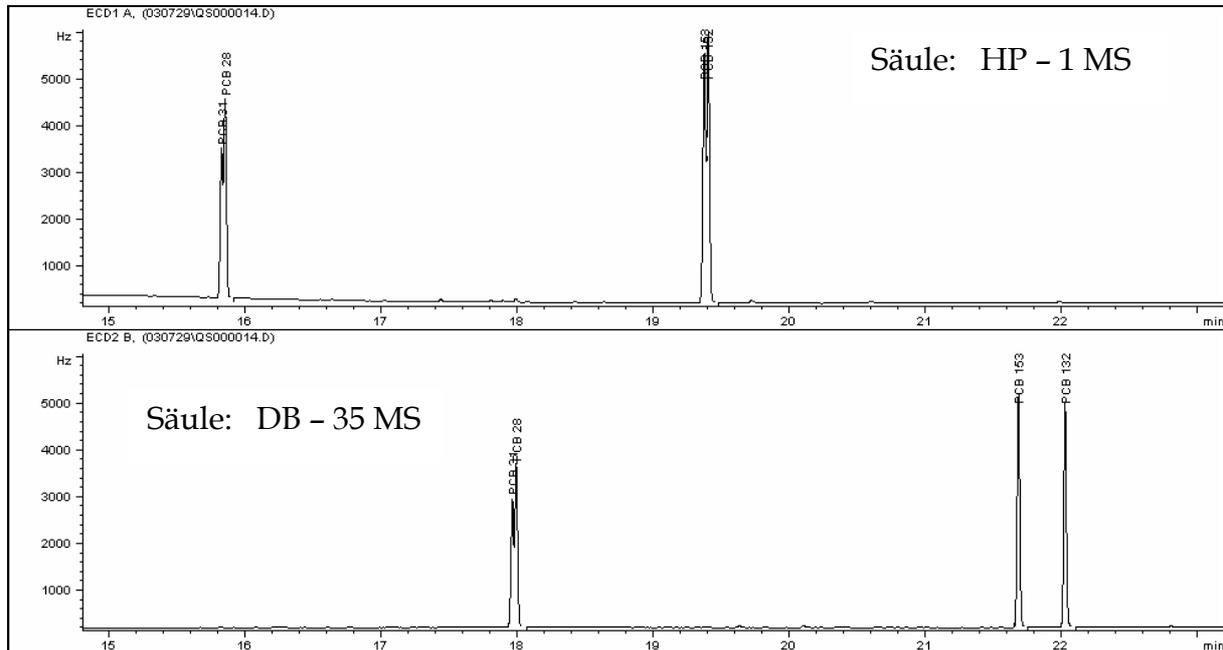


Abbildung 7.3 Testlösung PCB 28/31 und PCB 153/132 (Konzentration: je 100 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$)

GC-Bedingungen:

GC:	HP 6890 N mit automatischem Probengeber	
Injektionsvolumen:	1 μl	
Injektortemperatur:	250 °C	
Injektionsart:	programmierter Druckstoß	
Spplitschließung:	nach 1 min	
Eingangsteilung auf		
1. Trennsäule:	J&W, HP - 1MS,	30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 μm
2. Trennsäule:	J&W, DB - 35,	30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 μm
Trägergas:	Wasserstoff, 9 psi Vordruck	
Temperaturprogramm:	80 °C für 4 min 11 °C /min auf 250 °C 250 °C für 1 min 20 °C / min auf 300 °C 300 °C für 7 min	
Detektoren:	μECD , (2 x)	
Temperatur:	300 °C	
Spülgas:	Stickstoff	
Fluß:	60 ml/min, je ECD	

Anlage 8

Chromatogrammbeispiele für **starke Störmatrix** bzw. **sehr hohe Konzentration** (mindestens eines Analyten) Aufzeichnung nur mit einer Säule mit ECD;
zum Vergleich: **Kalibrierlösung** und **Bodenblindwertlauf** unter identischen Bedingungen

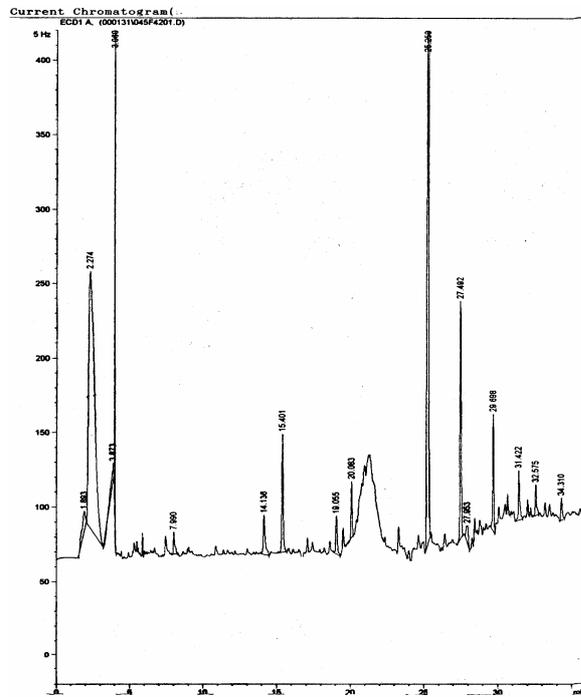


Abb. 8.1 blindwertfreier Boden

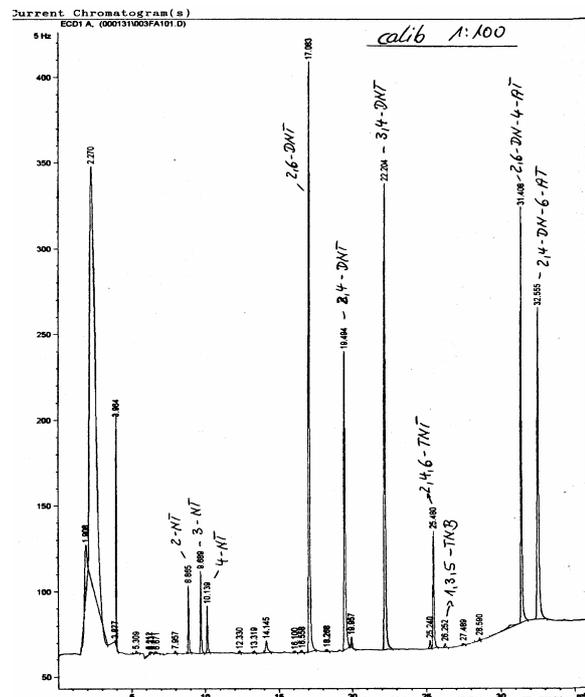


Abb. 8.2 Kalibrierlösung

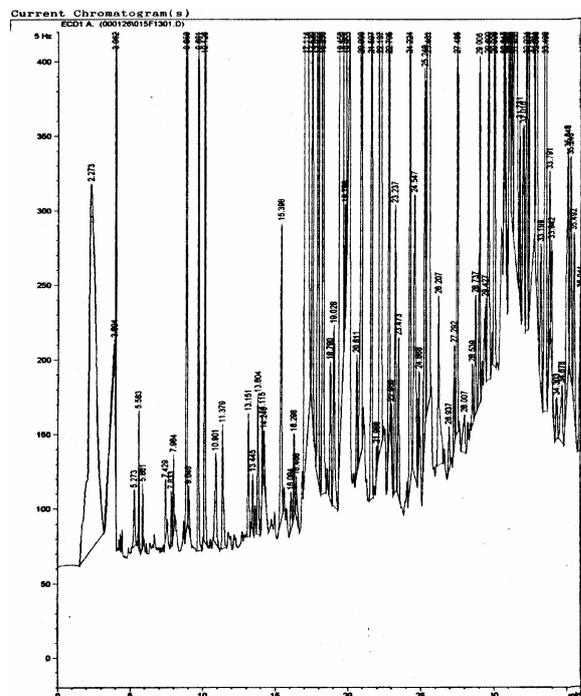


Abb. 8.3 Boden mit starker Störmatrix

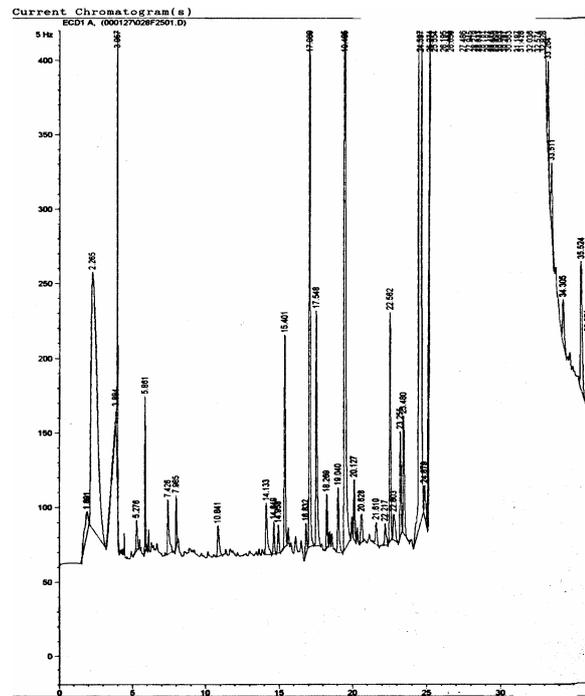


Abb. 8.2 Boden mit hoher Kontamination

Anhang A und B

Anhang A:

A.1 Bestimmung flüchtiger Nitrotoluole

Für die Bestimmung flüchtiger Nitroaromaten (2-NT, 3-NT, 4-NT) ist eine Probennahme anzuwenden, wie sie im HANDBUCH ATTLASTEN, Band 7, Teil 4 [22] beschrieben ist, um die Verdampfungsverluste bei den flüchtigen Nitrotoluolen so gering wie möglich zu halten.

Hierzu wird die Probe bereits vor Ort in ein mit METHANOL versehenes Probennahmegefäß gegeben und dann durch Schütteln bei Raumtemperatur extrahiert. Dabei handelt es sich um die Untersuchung einer **ungesiebten, nicht homogenisierten Stichprobe**. Dieses muss bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden.

Es liegen Erfahrungen vor, daß das Grundverfahren bei einer Konzentration einzelner mono-Nitroaromaten von $< 0,1 \text{ mg/kg OS}$ - trotz der vorgesehenen Siebung - mittels der Extraktion in der Siedehitze höhere Befunde erzielt werden als mit der hier beschriebenen sofortigen Konservierung und Extraktion bei Raumtemperatur. Erst bei einer Konzentration an mono-Nitroaromaten $> 0,1 \text{ mg/kg OS}$ liefert das hier beschriebene Verfahren an standorttypischen Böden höhere Werte.

Daher sollte grundsätzlich bei allen Böden und Feststoffmaterialien, bei denen ein Verdacht auf das Vorhandensein von flüchtigen Nitrotoluole gegeben ist, sowohl die Konservierung der Stichprobe im Feld neben der Untersuchung der vergleichmäßigsten Probe mit dem Grundverfahren durchgeführt werden.

Somit werden für mono-NITROTOLUOLE zwei Analysenergebnisse erhalten. Diese müssen gesondert bewertet werden.

A.2 Vorgeschlagenes Verfahren

A.2.1 Probennahme

Für die Probennahme bereitet das Labor tarierte Probengefäße vor, z.B. Nennvolumen 100 ml , die nach Vorlage von z.B. 25 ml METHANOL, auf $0,1 \text{ g}$ genau gewogen, flüssigkeits- und gasdicht verschlossen werden. Die Gefäße werden eindeutig gekennzeichnet, Tara und Einwaage werden notiert.

Der Probennehmer vor Ort entnimmt die Bodenprobe (im Regelfall ca. 25 g), überführt diese rasch in das nur kurzzeitig geöffnete Probengefäß und verschließt dieses sofort wieder gas- und flüssigkeitsdicht. Für die Probengewinnung wird ein Kernstecher empfohlen, wie er in der Handlungsempfehlung der LfU-Baden-Württemberg [21] beschrieben ist.

Für die Bestimmung der Trockenmasse wird parallel eine zusätzliche Probe genommen.

A.2.2 Herstellen der Stichprobe für die Extraktion

Im Labor wird die nun in METHANOL suspendierte, im verschlossenen Probengefäß vorliegende Bodenprobe unmittelbar nach dem Eintreffen auf $0,1 \text{ g}$ genau zurückgewogen und so

die im Gefäß enthaltene Menge an originalfeuchter Probe bestimmt.

Die Trockenmasse wird nach Maßgabe von DIN ISO 11465 [4] aus der parallel genommenen Probe bestimmt.

A.2.3 Extraktion der Analyten durch Schütteln

Die im fest verschlossenen Probengefäß angelieferte, in METHANOL suspendierte Bodenprobe wird wenigstens 30 *min* lang auf einem Horizontalschüttler so geschüttelt, daß eine vollständige Durchmischung der Probe gewährleistet ist. Anschließend wird der Ansatz zur Einstellung des Phasenverteilungsgleichgewichtes mehrere *Stunden* lang (mindestens 3 *h*) stehen gelassen. Von der abgesetzten Suspension wird ein Teil (z.B. 20 *ml*) abgenommen und ggf. zentrifugiert. Von dem klaren Überstand wird ein Aliquot von (in der Regel) 10 *ml* entnommen und in eine mit 2 *ml* Toluol versehene Steilbrustflasche, Nennvolumen 250 *ml*, gegeben.

Der weitere Arbeitsablauf entspricht dann dem Vorgehen beim Grundverfahren.

Anhang B:

Ringversuchskenndaten

Probenbeschreibung:

Jedes Labor erhielt **zwei** real kontaminierte **Bodenproben (A und B)** von hessischen Sanierungs-Standorten sowie eine **Standardlösung** unbekannter Konzentration als Ringversuchsproben. Zusätzlich wurde jeweils eine Probe des „**Trihalden**“-Schlammes aus Stadtallendorf zu Testzwecken versandt. (Die Untersuchung dieser Schlamm-Probe war nicht obligatorisch.)

Die **Kontaminationen** beider **Böden A und B** lagen in Hinblick auf 2,4,6-TNT in etwa der gleichen Höhe. Unterschiede bei der Kontamination ergaben sich hinsichtlich der flüchtigen, einfach nitrierten und der zweifach nitrierten Toluole, die bei Boden A ca. 1 Größenordnung über der des Bodens B lagen. Dagegen enthielt der Boden B nahezu 1 Größenordnung mehr an den Aminodinitrotoluolen und 1,3,5-TNB als der Boden A (siehe Abbildung B.1).

Boden A Der Boden war relativ feinkörnig, sandig, rötlich gefärbt und sehr feucht. Es wurde ein starker Geruch nach Nitrotoluol festgestellt.

Boden B Der Originalboden war humusartig, dunkel gefärbt, hatte eine lockere, feuchte Konsistenz und enthielt Beimengungen von Steinen, Stoff, und Holz. Der Geruch war unauffällig.

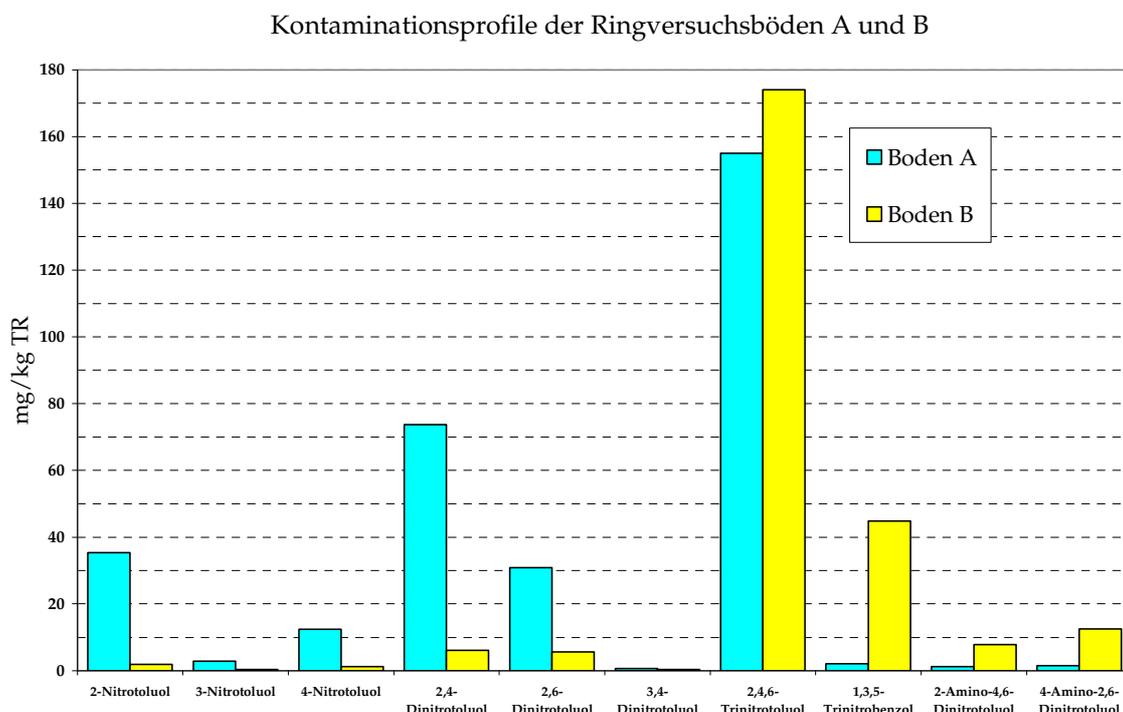


Abbildung B.1: Kontaminationsprofile der Bodenproben

Die **Standardlösung** enthielt alle 10 Analyten, die in einem sehr engen Konzentrationsbereich zwischen 0,6 bis 1 $\mu\text{g/ml}$ in Toluol eingewogen worden waren.

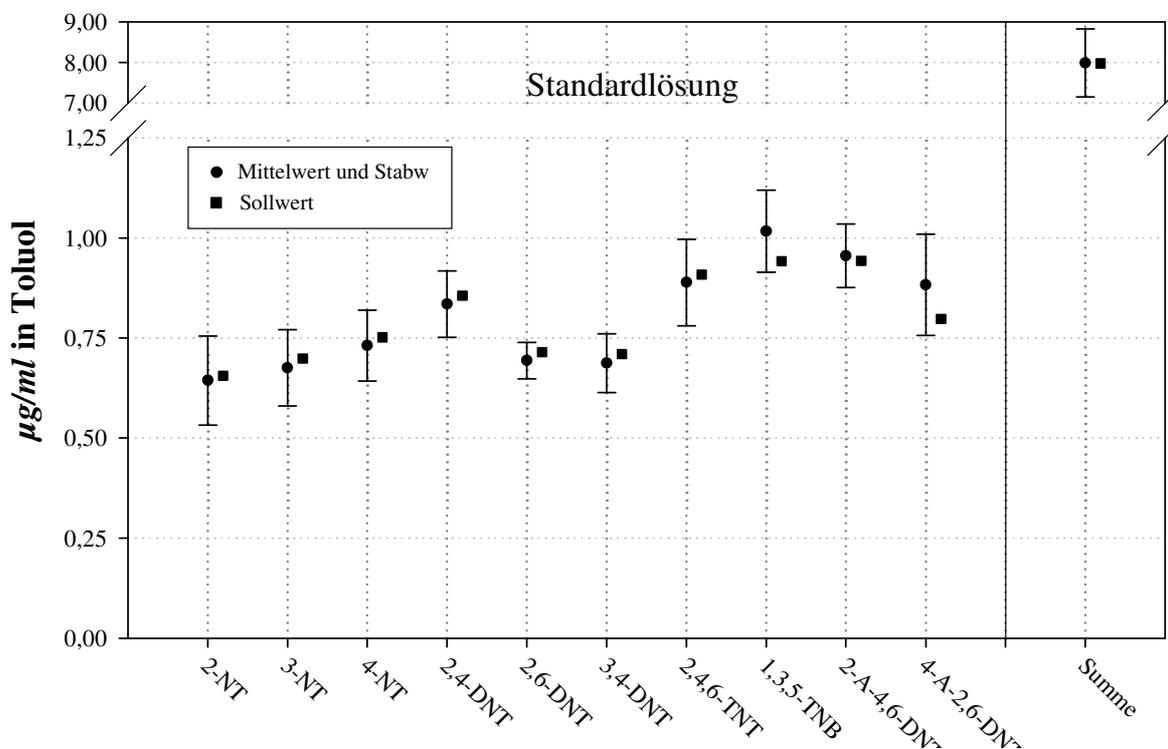


Abbildung B.2: RV-Ergebnisse aus der Standardlösung sowie deren Soll-Konzentrationen

Der „Trihalden“-Schlamm stammte aus der Abwasserneutralisation der ehemaligen Sprengstoffproduktion mit Kalkmilch und zeichnete sich durch einen sehr hohen Gehalt an Nitroaromaten und Wasser aus. Durch Reste von nicht umgesetztem Kalk war eine stark alkalische Reaktion zu vermuten.

Da das Material so stark zähplastisch war, daß es nicht ohne gravierende Veränderung gleichmäßig werden konnte, wurde es direkt aus einem Haldenabstich in die Probenfläschchen abgefüllt, d.h. das Material wurde nicht homogenisiert.

Das gefundene Kontaminationsprofil ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Hauptbestandteile 2-NT bis 2,6-DNT im Mittel über 20 Gewichtsprozent ausmachen, während die restlichen Substanzen nur in 3 - 5 Zehnerpotenzen geringeren Konzentrationen nachgewiesen werden konnten.

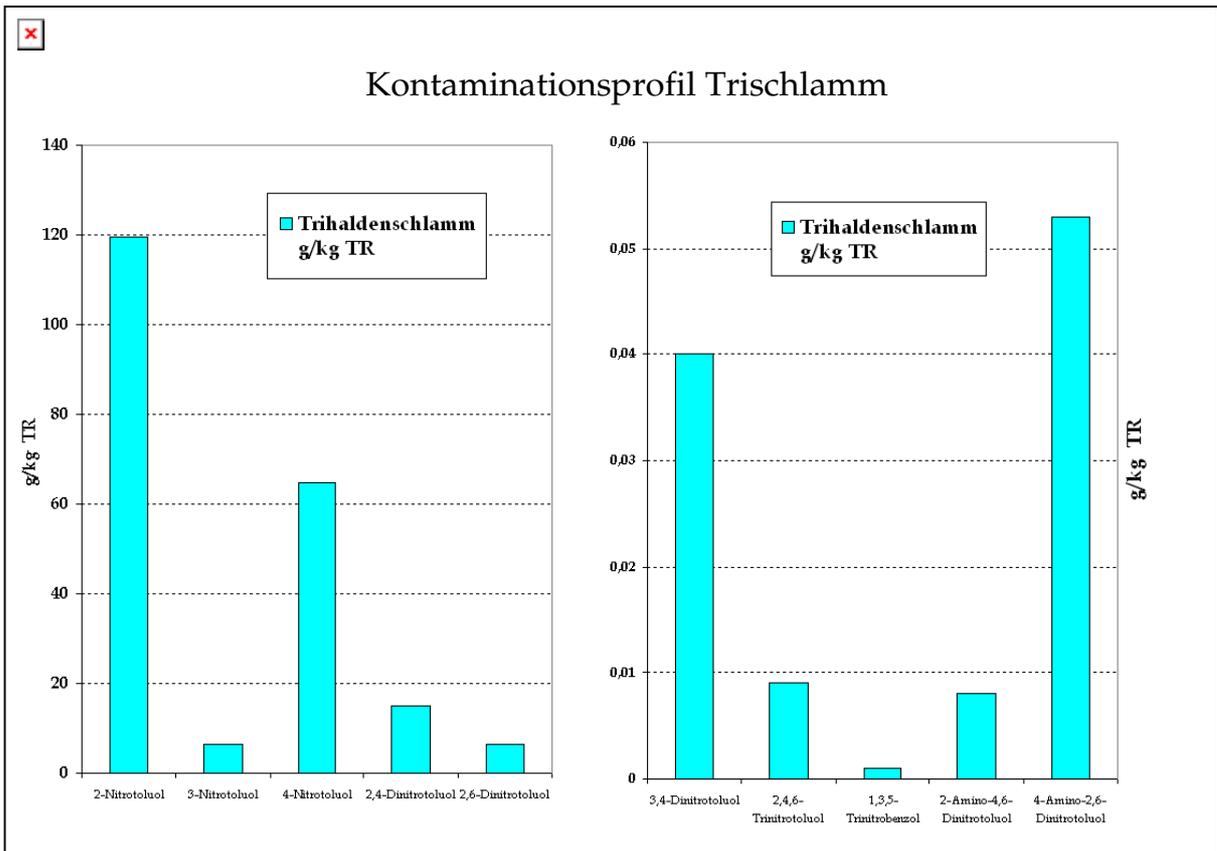


Abbildung B.3: Kontaminationsprofil des „Trihalden“-Schlammes

Vorbereitung der Bodenproben:

Die **Bodenproben A** und **B** wurden auf $< 2 \text{ mm}$ abgesiebt, sorgfältigst homogenisiert und geteilt. Die Stabilität der Kontamination wurde für den Zeitraum des Ringversuches geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in der Abbildung B.4 zusammen mit den Ringversuchsergebnissen dargestellt.

Der Variationskoeffizient VK des homogenisierten **Bodens A** lag bei sechs untersuchten Proben zwischen 2,4 % (3-NT) und 9,7 % (1,3,5-TNB). Der Mittelwert aller Analyten liegt bei 4,4 % und ist als sehr gut geeignet zu beurteilen.

Die Restfeuchte der Fraktion $< 2 \text{ mm}$ betrug 10,8 %.

Der Variationskoeffizient VK des homogenisierten **Bodens B** lag bei sechs untersuchten Proben zwischen 2,2 % (3-NT) und 15,9 % (4-NT). Der Mittelwert aller Analyten liegt bei 7,1 %. Insbesondere bei den drei Mononitrotoluolen liegen die Streuungen mit 12,9 % bis 15,9 % deutlich über denen der anderen sieben Parameter (MW = 4,7 %).

Die Restfeuchte der Fraktion $< 2 \text{ mm}$ betrug 16,5 %.

Die Homogenitätsdaten (H) und Stabilitätsdaten (St1 und St2, für Anfang und Ende des Zeitfensters) sind in Abbildung B.5 beider Böden graphisch dargestellt.

Bewertung:

Die **Vergleichsstandardabweichungen (sR)** und die **Wiederholstandardabweichungen (sr)** der Summen aller Analyten (Summe 10 STV) sind unten in der Tabelle B.1 zusammengestellt. Graphisch sind die Ringversuchsergebnisse in Abbildung B.5 dargestellt.

Die **Vergleichsstandardabweichungen sR** der **Böden** sind als sehr gut zu bewerten, da sie weit unter 30 % liegen. Erfahrungsgemäß werden bei der Bestimmung von organischen Verbindungen in Böden bei Ringversuchen durchschnittlich 20 bis 30 % sR erzielt (z.B. MKW in Böden, ISO/FDIS 16703 und PAK in Böden, ISO/DIS 18287).

Die **Wiederholstandardabweichungen sr** sind für beide **Bodenproben** bei ca. 5 % zufriedenstellend ausgefallen. Damit liegen die Ergebnisse für sr in demselben Niveau wie die bei den o.g. Ringversuchen, obwohl die Mehrzahl der Laboratorien mit dem Verfahren nicht vertraut war und kaum die notwendige Zeit für die Einübung der Methode hatten.

Tabelle B.1: Verfahrenskenndaten für die **Summe der 10 STV**

Probe	Konzentration <i>mg/kg TR</i>	sR %	sr %
A	316	8,8	4,7
B	247	18	5,5
„Trihalden“- schlamm	212.000	34	15
	<i>µg/ml</i>		
Standard- lösung	7,98	10,5	-

Nur bei der **Standardlösung** gab es Sollwerte, da diese gezielt hergestellt wurde. Die anderen Proben waren original kontaminierte Altlastenmaterialien.

Bei der Standardlösung traten Differenzen zwischen den Sollwerten und den gemessenen Mittelwerten der einzelnen Analyten auf, die kleiner als 3 % sind. Nur bei 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (11,3 %) und bei 1,3,5-TNB (8,4 %) sind diese Abweichungen von der Richtigkeit größer.

Die **sR** liegt bei der **Standardlösung** mit ca. 10 % ebenfalls relativ sehr gut.

Bei der **Standardlösung** kann **sr** nicht angegeben werden, da Mehrfachbestimmungen nicht abgefragt und in den Laboratorien auch nicht durchgeführt worden sind.

Grundsätzlich ist auch bei diesem Ringversuch wiederum festzustellen, daß in der Regel die Verfahrenskenngrößen sR und sr der Summen von Einzelparametern (Summe STV) stets geringer sind als der Durchschnitt von sR und sr der einzelnen Analyten.

Die Bearbeitung der „**Trihalden“-Schlammprobe** war nicht obligatorisch für den Ringversuch und stellte extreme Anforderungen an die Laboratorien. Diese Probe war **nicht homogenisiert**. Bei der Matrix handelte es sich **nicht** um Boden (sehr hoher Wasser- und Produktgehalt; Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Analyten bis zu 5 Zehnerpotenzen). Die **methodische Herangehensweise** an dieses Material war den Laboratorien **freigestellt**. Wegen der Höhe der Kontamination konnte auf keinen Fall methodenkonform nach den Vorgaben für Böden gearbeitet werden (Einwaagen gewählt zwischen 0,1 und 20 g). Trotzdem wurde das für den Ringversuch vorgegebene Bestimmungsverfahren angewandt. Besondere Schwierigkeiten wurden nicht berichtet.

Die **Vergleichsstandardabweichung sR** der **Trihalden“-Schlammuntersuchung** ergab 34 %. Damit liegt diese fast um den Faktor 2 über der des Boden B, aber nur knapp über denen der oben zitierten ISO-Normentwürfe. Somit ist sie trotz der oben dargelegten Randbedingungen als ein überraschend gutes Resultat zu werten.

Die **Wiederholstandardabweichungen sr** von 15 % spiegelt u.a. die Inhomogenität der Matrix und der deutlich unterschiedlichen Konzentrationen wieder.

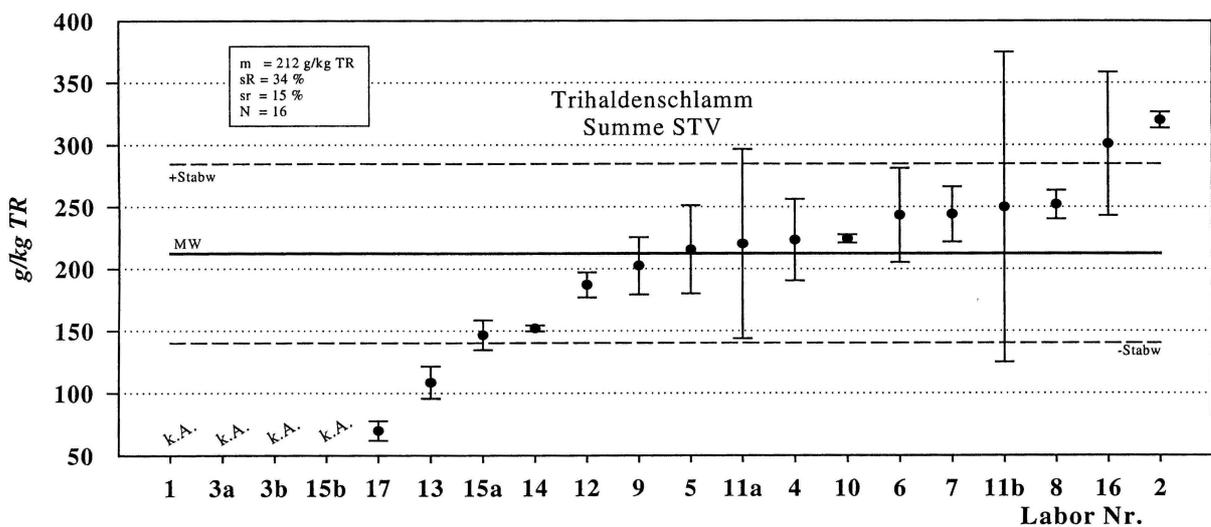


Abbildung B.4: RV-Kenndaten der Summe der sprengstofftypischen Verbindungen im Trihalden-Schlamm

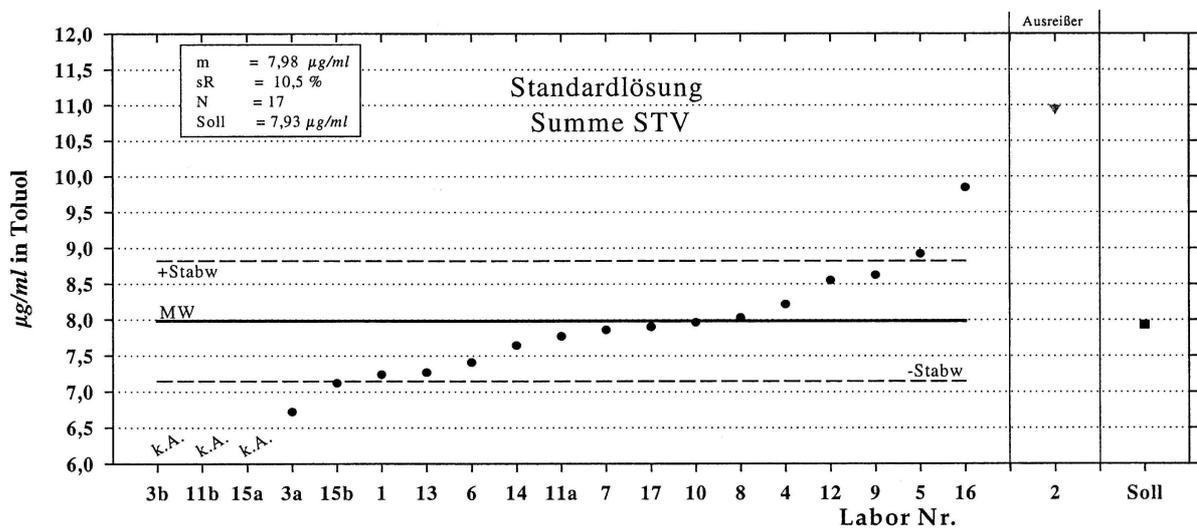
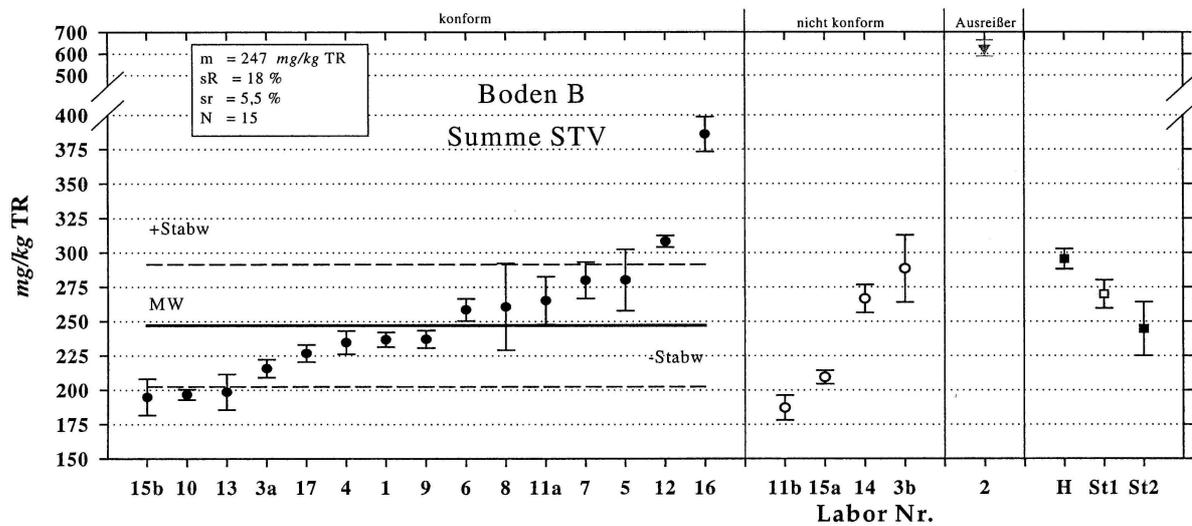
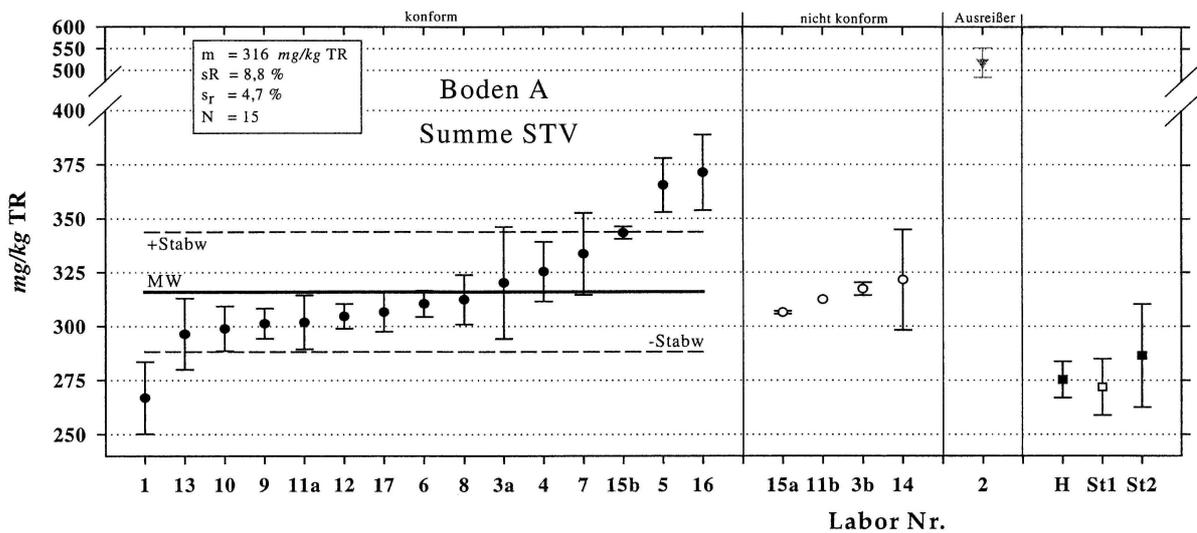


Abbildung B.5: RV-Kenndaten der Summe der sprengstofftypischen Verbindungen in den Böden sowie der Standardlösung

Tabelle B.2:

Zusammenfassung der statistischen Kennzahlen

Analyseparameter	Boden A					Boden B					Standardlösung					Trihaldenschlamm				
	m	sR	sr	N	-	m	sR	sr	N	-	m	sR	sr	N	-	m	sR	sr	N	
	mg/kg TR	%	%	%	%	mg/kg TR	%	%	%	%	µg/ml	%	%	%	%	g/kg TR	%	%	%	
2-Nitrotoluol	35,4	6,3	18	5,7	15	1,9	0,5	26	12,0	15	0,64	0,11	17,3	15	0,65	119,5	43,4	36	12	16
3-Nitrotoluol	2,83	0,54	19	7,1	14	0,41	0,11	27	15,1	13	0,68	0,10	14,1	15	0,69	6,44	2,02	31	11	16
4-Nitrotoluol	12,4	1,90	15	6,3	15	1,2	0,37	29	14,6	14	0,73	0,09	12,1	15	0,75	64,7	16,2	25	14	16
2,4-Dinitrotoluol	73,7	10,9	15	6,9	15	6,1	1,3	21	6,3	15	0,83	0,08	10,0	16	0,85	14,9	5,0	34	12	16
2,6-Dinitrotoluol	30,9	3,77	12	5,5	15	5,6	0,91	16	4,5	15	0,69	0,05	6,5	16	0,71	6,5	2,44	38	12	16
3,4-Dinitrotoluol	0,66	0,10	15	7,0	13	0,34	0,17	50	10,1	13	0,69	0,07	10,7	16	0,71	0,040	0,028	69	10	3
2,4,6-Trinitrotoluol	155	21,2	14	7,3	15	174	34,5	20	6,8	15	0,89	0,11	12,2	16	0,90	0,009	0,006	60	16	8
1,3,5-Trinitrobenzol	2,09	0,54	26	7,0	13	44,9	9,46	21	6,6	13	1,02	0,10	10,1	14	0,94	0,001	0,001	67	16	5
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	1,20	0,62	52	15,1	13	7,83	2,34	30	6,2	15	0,96	0,08	8,3	16	0,94	0,008	0,004	48	14	8
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	1,57	0,67	42	10,4	13	12,5	2,90	23	7,5	15	0,88	0,13	14,3	16	0,79	0,053	0,019	36	12	11
Summe	316	27,8	8,8	4,7	15	247	44,5	18	5,5	15	7,98	0,84	10,5	17	7,93	212	72,3	34	15	16

m Mittelwert der Ergebnisse gemäß ISO 5725 Teil 5
sR Vergleichsstandardabweichung (reproducibility standard deviation and relative Rsd)
sr Wiederholstandardabweichung (repeatability standard deviation, relative rsd)
N Anzahl von Teilnehmern

Abw. Differenz von Sollwert zu Mittelwert