

HANDBUCH
ATLASTEN

Band 7



HESSISCHE LANDESANSTALT
FÜR UMWELT

Analysenverfahren

- Fachgremium Altlastenanalytik -

Teil 1

Bestimmung von
Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen
in Feststoffen aus dem Altlastenbereich

Wiesbaden 1998

Herausgeber: Hessisches Landesanstalt für Umwelt
Postfach 3209 65022 Wiesbaden
Rheingaustraße 186 65203 Wiesbaden

ISBN 3-89026-270-8
Handbuch Altlasten
Band 7, Teil 1, 1998

Bearbeitung: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Abteilung Wasser, Abfall, Altlasten
Dezernat V/5 Altlasten

An der Erarbeitung dieser Methode waren folgende Mitglieder des Fachgremiums Altlastenanalytik beteiligt:

| | |
|---|---|
| Herr Dr. Barrenstein Herr Reupert | Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, ESSEN |
| Herrn Dr. Donau Herr Dr. Süßenbach Herr Dr. Tucek | Landesumweltamt Brandenburg, POTSDAM |
| Herr Dr. Hagenguth | Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, MÜNCHEN |
| Frau Dr. Hornung | Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, KARLSRUHE |
| Herr Dr. Jobst | LUFA Rheinland-Pfalz, SPEYER |
| Frau Leichtfuß | Riedwerke GROß-GERAU |
| Herr Dr. Möbus | Landeskriminalamt WIESBADEN |
| Herr Müller | Umweltamt der Stadt FRANKFURT |
| Frau Nestor | Hessische Industriemüll GmbH, BIEBESHEIM |
| Herr Dr. Offenbacher | LUFA Nordrhein-Westfalen, BONN |
| Herr Peil | Abwasserverband FULDA |
| Herr Dr. Schmiedel | Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, OPPENHEIM |
| Herr Seifert Herr Schmidt | Umweltamt WIESBADEN, Abteilung Umwelttechnik |
| Herr Dr. Steinwandter | HLVA, DARMSTADT |
| Herr Dr. Trenkle | LUFA AUGUSTENBERG, Baden-Württemberg |

Bearbeiter in der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, WIESBADEN,
Herr Dr. Baumgarten, Herr Dr. Schmid.

| Inhaltsverzeichnis | Seite |
|---|--------------|
| 1. Veranlassung und Ziele des Fachgremiums Altlastenanalytik | 4 |
| 2. Anwendungsbereich | 6 |
| 3. Grundlage des Verfahrens | 7 |
| 4. Probennahme | 9 |
| 5. Probenvorbereitung | 9 |
| 6. Extraktion | 10 |
| 7. Herstellung der Meßlösung/Reinigung des Extraktes | 11 |
| 7.1 Extrakteinengung/Umlösung | 11 |
| 7.2 Säulenchromatographie | 11 |
| 7.3 Extraktvorbereitung für die analytische Bestimmung | 12 |
| 8. Kalibrierung | 13 |
| 9. Identifizierung und Quantifizierung | 13 |
| 9.1 Identifizierung und Quantifizierung mit HPLC-UV/FLD (wellenlängenprogrammiert) | 13 |
| 9.2 Identifizierung und Quantifizierung mit GC-MS | 14 |
| 10. Berechnung der Endergebnisse | 16 |
| 11. Qualitätssicherung | 17 |
| 11.1 Zusammenstellung der Qualitätssicherungsmaßnahmen | 17 |
| 11.2 Anwendungshinweise für die einzelnen Qualitätssicherungs- maßnahmen | 19 |
| 12. Verfahrenskenngrößen | 20 |
| 13. Geräte | 20 |
| 14. Chemikalien | 21 |
| 15. Störungen | 22 |
| Literatur | 23 |
| Anhang A: HPLC-Chromatogramm und Trennbedingungen | 24 |
| Anhang B: GC-Chromatogramm und Trennbedingungen | 28 |
| Anhang C: Ringversuchskennndaten | 30 |

1. Veranlassung und Ziele des Fachgremiums Altlastenanalytik

Die Feststellung, daß ein kontaminierter Standort eine Altlast ist, führt häufig zu sehr kostenintensiven Sanierungsmaßnahmen. Diese Altlastenfeststellung wird von der Altlastenbehörde immer auf der Basis von Analysenwerten des Bodens, Wassers oder der (Boden-)Luft des kontaminierten Standorts getroffen.

Bei der analytischen Untersuchung von Proben aus dem Altlastenbereich besteht das Problem, daß es für diesen Teilbereich gegenwärtig noch keine genormten oder standardisierten Analysenverfahren gibt. Das hat zur Folge, daß eine Vielfalt von laborinternen, unterschiedlichen Verfahren angewandt wird. Die Ergebnisse, die mit diesen unterschiedlichen Verfahren erhalten werden, sind jedoch nicht vergleichbar, da z.B. unterschiedliche Probenvorbereitungen, Extraktionstechniken angewandt oder Mengenverhältnisse eingesetzt werden. Die daraus resultierenden Analysenwerte können daher, abhängig von der angewandten Methode, voneinander abweichen und eine Entscheidungsfindung erschweren oder gar verhindern. Die dadurch notwendig werdende Mehrfach- und Kontrollanalytik führt zu Zusatzkosten und zu Zeitverzögerungen in der Entscheidungsfindung.

In letzter Konsequenz sind behördliche Entscheidungen, die auf solchen Analysenwerten beruhen, fachlich nicht tragfähig, leicht angreifbar und nicht gerichtsfest.

In Ermangelung von genormten Analysenverfahren für die Altlastenanalytik wird allgemein versucht, wenigstens für den eigentlichen Meßschritt auf genormte Verfahren aus anderen Bereichen (Wasseranalytik) zurückzugreifen. Dies erfolgt jedoch ohne konkrete Anpassung der Probenvorbereitungen. Primär ist zu prüfen, inwieweit diese Vorgehensweise - Verfahren, die für andere Zwecke definiert sind, zu übernehmen - für die jeweiligen Teilbereiche der Altlastenanalytik sinnvoll ist.

Das Hauptproblem bei der Altlastenanalytik stellen die **ORGANISCHEN VERBINDUNGEN** im **FESTSTOFF** dar. Die Probenvorbereitung erfolgt, anders als bei den anorganischen Verbindungen, nicht mit den klassischen Aufschlußmethoden. Die organischen Verbindungen müssen unzerstört aus dem Probengut isoliert werden. Daher gibt es für diesen Teilbereich eine große Vielfalt von Probenvorbereitungsmethoden und Verfahrensvarianten zur Analytik einzelner Verbindungen und Verbindungsklassen.

Um dieses vordringlichste Problem zu lösen, wurde von der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, mit Zustimmung des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit, das **Fachgremium Altlastenanalytik (FGAA)** gegründet.

Das FGAA setzt sich aus Chemikern aus dem Verwaltungsbereich zusammen, die experimentell auf dem Gebiet der Feststoffanalytik arbeiten.

Zielsetzung des Fachremiums ist es, für das **Land Hessen** praktikierbare **Analysenverfahren zur Untersuchung von Feststoffen im Bereich der Altlasten** zu erarbeiten. Diese Analysenverfahren sollen den technischen Vollzug des Hessischen Altlastengesetzes (HAltlastG) vereinheitlichen. Sie werden benötigt, um eine landesweit **einheitliche** Beurteilung von "Orientierungswerten" zu ermöglichen, die im Rahmen von Leitlinien und Verwaltungsvorschriften festgelegt werden.

Die hier erarbeiteten Analysenverfahren sind Konventionsverfahren, die für einen großen Anteil der Fälle geeignet sind. In speziellen Fällen oder in Teilbereichen mag es fraglos besser geeignete Verfahrensteilschritte geben. Die vom FGAA vorgeschlagenen Verfahren sollen dennoch angewandt werden, um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Meßwerte (einheitlicher Maßstab) sicherzustellen.

Bei Bedarf soll diese Verfahrensvorschrift fortgeschrieben werden, daher sind Anregungen und Verbesserungsvorschläge erwünscht und können an die Hessische Landesanstalt für Umwelt, Dezernat 5.5, Altlasten, gerichtet werden.

Das FGAA sammelt, vergleicht und bewertet bereits vorhandene Analysenverfahren, mit dem Ziel, für die jeweilige Schadstoffgruppe das am besten geeignete Verfahren zusammenzustellen, experimentell zu überprüfen und zur Anwendung zu empfehlen.

Um auch die Erfahrungen anderer Bundesländer in dieser Arbeit zu berücksichtigen, wurden neben hessischen Fachleuten auch Teilnehmer aus anderen Bundesländern eingeladen, sich zu beteiligen. Hierbei ist eine sehr positive und lebhaft Resonanz aus anderen Bundesländern zu verzeichnen.

Um dieses sehr umfangreiche Arbeitsgebiet zu bearbeiten, wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Zusammenstellen und Sammeln vorhandener Analysenmethoden
- Bewertung und Auswahl geeignet erscheinender Analysenmethoden
- experimentelles Überprüfen der ausgewählten Methoden
- Überarbeitung einzelner Analysenmethoden
- Durchführung von Vergleichsanalysen, bei denen die laborintern etablierten Methoden neben der erarbeiteten Methodenvorschrift getestet werden
- Validierung der resultierenden Methodenvorschriften durch Ringversuche
- Einführung dieser Methoden in den Verwaltungsvollzug.

2. Anwendungsbereich

Grundlage des vorliegenden Verfahrens ist eine vom Verband der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten herausgegebene Methode zur Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden, Klärschlämmen und Komposten [1], [2]. Für die Anwendung in der Altlastenanalytik wurde diese Methode durch das FGAA vereinfacht und modifiziert.

Die hier beschriebene, modifizierte Methode ist zur analytischen Bestimmung von PAK in Böden und ggf. auch in schwierigen Altlastenmaterialien¹ geeignet und dient:

- zur Erkennung von Kontaminationen
- zur Ermittlung von Kontaminationsschwerpunkten
 - in der Fläche (flächenhaftes, systematisches Raster)
 - in der Tiefe (systematisch, teufenorientierte Sondierungen)
- zur Entsorgung (systematische Beprobung von Haufwerken) und
- zu begleitenden Messungen bei Sanierungen.

Konventionell werden zur Beurteilung von Belastungen im Boden die 16 PAK, die im Rahmen der EPA-Methode 610 von 1982 aufgelistet sind, herangezogen:

Acenaphthen
Acenaphthylen
Anthracen
Benz[a]anthracen
Benzo[b]fluoranthen
Benzo[k]fluoranthen
Benzo[ghi]perylen
Benzo[a]pyren
Chrysen
Dibenz[a,h]anthracen
Fluoranthen
Fluoren
Indeno[1,2,3-cd]pyren
Naphthalin
Phenanthren
Pyren.

Darüber hinaus können weitere PAK mit dieser Methode bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist eine gesicherte chromatographische Auftrennung. Die Eignung der Methode für neu aufgenommene Verbindungen ist vorab experimentell durch Ermittlung der Verfahrenskenngrößen für diese PAK zu belegen.

¹ abhängig von der Beschaffenheit des Probenmaterials, der Belastung und der Probenaufbereitung

Warnhinweis: Bei der Stoffgruppe der PAK handelt es sich um toxische Verbindungen. Einzelne Vertreter dieser Stoffgruppe sind kanzerogen. Beim Umgang mit diesen Verbindungen sind daher entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen.

Der Arbeitsbereich der Methode erstreckt sich von $< 5 \text{ mg/kg}$ Summe der 16 oben genannten PAK im Boden bis zur Löslichkeit der PAK im Endextrakt. Die Methode erlaubt es durchaus, einzelne PAK² (z. B.: NAPHTHALIN, BENZO[a]PYREN) in Konzentrationen wesentlich kleiner als 1 mg/kg Boden analytisch zu bestimmen. Für einzelne polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind Bestimmungsgrenzen von $0,1 \text{ mg/kg TR}$ erreichbar.

Damit werden die in der Altlasten-VVwV (Entwurf vom Oktober 1997) [3] genannten Orientierungswerte abgedeckt. Bei dieser Methode steht primär die Überwachung der in der Altlasten-VVwV genannten Orientierungswerte im Vordergrund. Sie ist daher in ihrem Arbeitsbereich auf diese Werte abgestimmt. Für die Bestimmung von PAK in niedrigeren (im Bereich weniger $\mu\text{g/kg} \Sigma \text{ PAK}$) oder wesentliche höheren (im Bereich einiger $\text{g/kg} \Sigma \text{ PAK}$) Konzentrationen muß die Analysenvorschrift überprüft und ggf. angepaßt werden.

3. Grundlagen des Verfahrens

Die Proben werden feldfrisch ohne Trocknung untersucht. Dadurch werden Verluste an leichter flüchtigen PAK (2 - 4 Ringe) vermieden. Das Probengut wird nacheinander in einem Gefäß mit *Aceton*, *Wasser*, *Kochsalz* und *Petrolether* versetzt und unter Schütteln extrahiert. Ein Aliquot der organischen Phase wird abgenommen und über wasserfreiem *Natriumsulfat* getrocknet. In Abhängigkeit von der Kontaminationshöhe und der gewählten Detektionsmethode wird das getrocknete Aliquot ggf. eingengt.

In der Regel kann der so gewonnene Extrakt ohne weitere Reinigungsschritte analysiert werden. Polare Störsubstanzen werden durch das zugegebene *Wasser* weitgehend abgetrennt. Muß der Extrakt weitergehend gereinigt werden, so erfolgt dies säulenchromatographisch mit Silicagel. Die Identifizierung und Quantifizierung der PAK erfolgt entweder durch HPLC mit UV/DAD bzw. FLD oder durch GC-MS. Es erfolgt keine Kalibrierung über das Gesamtverfahren. Verfahrenstypische Wiederfindungsraten werden nicht in das Endergebnis eingerechnet. Das Endergebnis wird auf die Trockenmasse der durch die Probenvorbereitung (siehe Abschnitt 5) erzeugten Bodenfraktion bezogen.

² Je Einzelverbindung ist eine Nachweisgrenze von $250 \mu\text{g/kg}$ zu gewährleisten (um die in der hess. VwV *Entsorgung v. belasteten Böden vom 21.12.92* vorgegebene Größe von $< 5 \text{ mg/kg}$ in Summe überprüfen zu können)

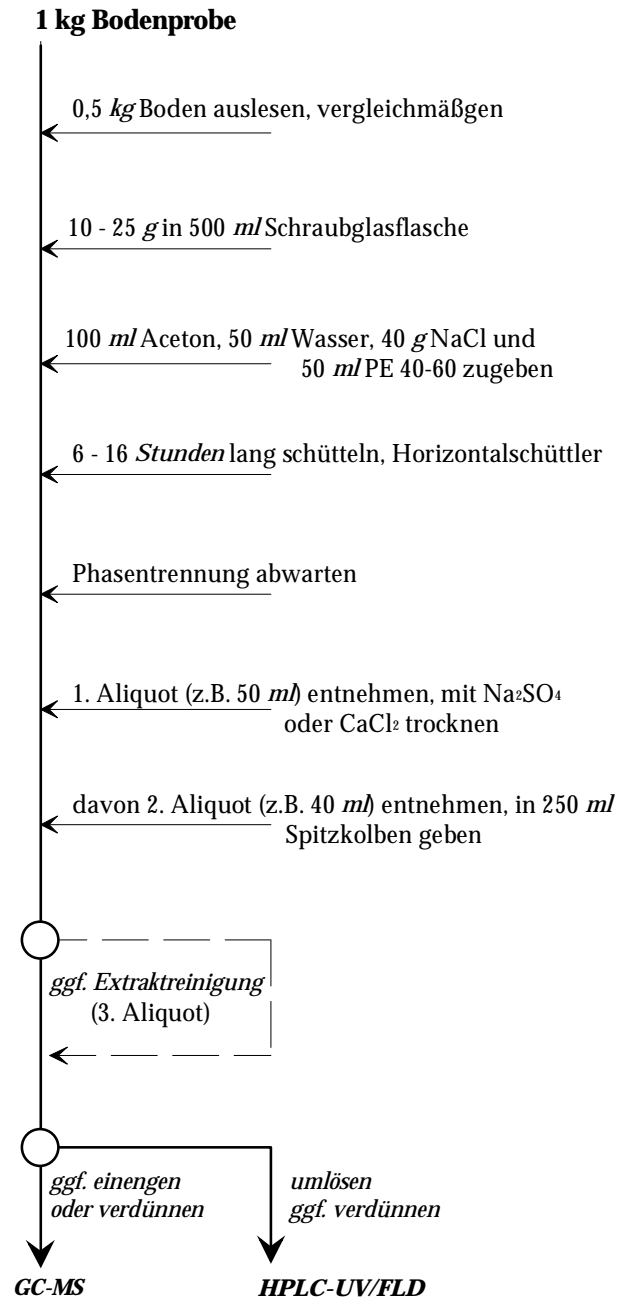


Abbildung 1: Fließschema des Bestimmungsverfahrens

4. Probennahme

Zur Vorgehensweise bei der Probennahme (Probennahmestrategie und der Probennahmetechnik) wird auf das Handbuch Altlasten, Band 3, Teil 2 „Untersuchung altlastenverdächtiger Flächen“, Kapitel 4. Bodenerkundung, verwiesen[4].

Der Probentransport und die Probenlagerung erfolgt unter Lichtausschluß (Photooxidation) und Kühlung (Verlust leicht flüchtiger PAK).

Es sollten ca. 1 kg Probenmaterial entnommen und in Braunglasweithalsflaschen mit PTFE-kaschiertem Schraubverschluß abgefüllt werden. Das Probenmaterial sollte dabei eine repräsentative Teilmenge der Gesamtprobe darstellen.

Die Braunglasweithalsflaschen sind vor dem Gebrauch zu reinigen und auf Blindwertfreiheit zu überprüfen.

Bei der Probennahme ist darauf zu achten, daß der Verschluß der Flasche nicht verunreinigt wird bzw. verunreinigte Flaschenöffnungen mit einem trockenen, weichen Papiertuch gereinigt werden. Dies soll gewährleisten, daß die Flasche dicht verschlossen werden kann.

Die Temperatur der Proben sollte beim Transport und der Lagerung zwischen 4 - 8 ° C liegen, um Verluste an leicht flüchtigen PAK zu vermeiden.

Dem Laboratorium sind alle notwendigen Informationen wie Probennahmetechnik, Probenhandhabung, Probenahmezeitpunkt, Art der Probe, ggf. bekannte zusätzliche Kontaminationen z.B. mit Mineralöl, Herkunft der Probe, Ziel der Untersuchung zusammen mit der Probe zu übergeben, um eine sachgerechte Bearbeitung der Probe zu ermöglichen.

Die Aufarbeitung und Analyse der Proben sollte möglichst umgehend erfolgen, um eine Veränderung der Proben zu vermeiden. Ist eine Lagerung länger als 3 Tage oder bei Temperaturen oberhalb 4 - 8 ° C nicht zu vermeiden, so ist dieses im Analysenbericht anzugeben. Bei längerer Lagerung müssen die Proben bei - 20° C oder kälter aufbewahrt werden.

5. Probenvorbereitung

0,5 kg des feldfrischen Originalbodens wird in eine Edelstahlschüssel (z. B. Volumen: 3.000 ml) gegeben. Aus diesem Ausgangsmaterial wird folgendermaßen eine repräsentative, homogene Teilprobe für die eigentliche analytische Untersuchung hergestellt:

- grobe Fremdbestandteile (Steine, Wurzeln sowie andere grobe Gegenstände) werden aussortiert;
- deren Gewichtsanteil ist durch Wägung zu ermitteln und zu notieren; die Mengenverhältnisse sind mit dem Endergebnis zu berichten;
- trockene, lehmige Brocken sind zu zerkleinern;
- der zurückgebliebene Anteil der aufbereiteten Bodenfraktion wird durch Umrühren mit dem Spatel vergleichmäßig;
- an einem Teil des vorbereiteten Bodenmaterials wird der Trockenrückstand (TR) bei 105 ° C bestimmt (z.B. nach DEV - S2 [5]).

Das Endergebnis der PAK-Analyse wird auf den Trockenrückstand (TR) der aufbereiteten Bodenfraktion bezogen.

Sind kontaminierte Fremdbestandteile erkennbar (Teerbrocken oder mit Teer behaftete Bauschuttreste), dann werden die groben Bestandteile aussortiert und deren Gewichtsanteil bestimmt. Dieser Anteil wird mit einem geeigneten Gerät zerkleinert und gesondert analysiert.

Die genaue Vorgehensweise zur Herstellung der Analysenprobe ist im Analysenbericht mitzuteilen.

6. Extraktion

Je nach Homogenität³ und Belastung der Probe werden 10 - 25 g des nach Abschnitt 5 vorbereiteten Bodens in eine 500 ml Schraubglasweithalsflasche mit einem PTFE-kaschierten Schraubverschluß eingewogen und nacheinander mit

100 ml ACETON
 50 ml WASSER
 40 g NaCl
 50 ml PETROLETHER (40 - 60 ° C)

versetzt und verschlossen. Dieser Extraktionsansatz wird nun 16 Stunden lang (= über Nacht)⁴ auf einem Horizontal-Schüttler mit solch einer Intensität geschüttelt, daß das Probengut dauernd vollständig durchmischt wird. Dabei soll möglichst kein Abrieb erzeugt werden, um keine neuen Oberflächen freizulegen.

³ Bei inhomogenen Proben werden größere Probenmengen eingewogen.

⁴ Eine kürzere Schütteldauer (z. B.: 6 Stunden) führt ebenfalls zu vergleichbaren Ergebnissen.

Zur Phasentrennung wird der Schüttler abgeschaltet. Nach dem Absetzen der Feststoffe werden insgesamt 4 Phasen erhalten:

1. Feststoffphase
2. Wasserphase
3. Phase des organischen Extrakts
4. Mischphase aus Wasser und organischem Lösungsmittel ggf. mit Schwebstoffen.

Nach der Phasentrennung wird ein Aliquot der oberen organischen Phase, z.B. 50 *ml*, (1. Aliquot), abgenommen. Diese organische Phase wird mit Na_2SO_4 ggf. mit CaCl_2 getrocknet (zur Kontrolle der Trocknung wird mehrfach umgeschwenkt bzw. geschüttelt).

7. Herstellen der Meßlösung, ggf. Reinigung des Extraktes

7.1 Extrakteinengung, ggf. Umlösung

Ein Aliquot des nach Abschnitt 6 getrockneten Extraktes, z.B. 40 *ml*, (2. Aliquot), wird abgenommen und in einem 250 *ml* Spitzkolben auf 2 *ml* eingeeengt. Dabei tritt evtl. erneut eine wässrige Phase auf. Diese wird von der organischen Phase abgetrennt und verworfen. Bei hochbelasteten Proben kann u. U. auf das Einengen und auf die Extraktreinigung verzichtet werden (weiter nach Abschnitt 7.3).

Für die anschließende analytische Bestimmung kann probenbedingt und meßzielabhängig weiter nach drei Varianten vorgegangen werden:

1. Die Meßlösung wird direkt in den GC injiziert.
2. Die Lösung wird in ACETONITRIL umgelöst (siehe Abschnitt 7.3), auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und ein Aliquot in die HPLC injiziert.
3. Wenn keine meßfähige Extraktlösung vorliegt, wird der Extrakt säulenchromatographisch gereinigt, siehe Abschnitt 7.2.

7.2 Säulenchromatographie

In eine Chromatographie-Säule, 20 *mm* Durchmesser, 250 *mm* Höhe, werden 2 *g* SiO_2 , das mit 5 % (*m/m*) WASSER⁵ versetzt worden ist, naß im Elutionsgemisch eingeschlämmt. Luftblasen werden entfernt und eine dünne Schicht wasserfreies Na_2SO_4 aufgebracht. Das Lösungsmittel wird abgelassen bis das Festbett gerade noch mit Lösungsmittel bedeckt ist.

0,5 *ml* des eingeeengten Extraktes werden aufgegeben. Das Gefäß wird 1 - 2 mal mit wenig Elutionsgemisch nachgespült.

⁵ Präparierung des SiO_2 siehe DEV F2 [6]

Elutionsgemisch:

3 x 2 ml/HEXAN/DICHLORMETHAN, 3:1 (v/v)

Bei der Säulenchromatographie sind die Wiederfindungsraten zu bestimmen!

Für den Fall, daß PAK neben ALIPHATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (MKW) mit GC-MS nachgewiesen werden sollen, kann sinngemäß VDI 3875 Blatt 1, Kap. 4.2, S. 17 vom Dez. 1996 [7] verfahren werden (Säulenchromatographie mit SEPHADEX).

7.3 Extraktvorbereitung für die analytische Bestimmung

Beim Einengen und bei Lösungsmittelwechsel ist grundsätzlich mit Verlusten der flüchtigeren (2 - 4-Ring) PAK zu rechnen. Durch die Zugabe von PERDEUTERIERTEM NAPHTHALIN (C₁₀D₈) als internem Standard vor der Einengung können diese Verluste kontrolliert und ggf. rechnerisch korrigiert werden.

Extraktvorbereitung für die GC:

Stärker belastete Proben werden nicht eingengt.

Hochbelastete Proben werden ggf. mit PETROLETHER verdünnt.

- bei gering belasteten Proben wird der Extrakt - ggf. nach Vorreinigung - am Rotationsverdampfer (ca. 200 - 100 mbar, 40 ° C Wasserbadtemperatur) auf 1 - 2 ml eingengt (siehe DEV F2 [6])
- der eingengte Extrakt wird in ein kalibriertes Gefäß überführt (nachspülen)
- 100 µl DODECAN in PETROLETHER gelöst werden als „keeper⁶“ zugegeben
- der Extrakt wird auf 0,5 ml eingengt, z. B.: am Rotationsverdampfer bei ca. 200 - 100 mbar und einer Wasserbadtemperatur von max. 40 ° C oder im N₂-Strom
- zum weitgehenden Vertreiben des ACETONS wird 1 ml PETROLETHER zugegeben und erneut bis 0,5 ml eingengt
- dieser Vorgang wird noch 1 - 3 mal wiederholt
- schließlich wird auf ein definiertes Volumen (z.B. 1 ml) aufgefüllt

Extraktvorbereitung für die HPLC:

Vor der HPLC muß das unpolare Lösungsmittel entfernt werden. Hierzu muß das Lösungsmittel gewechselt werden. Ggf. den Arbeitsschritt des Lösungsmittelwechsels mehrfach wiederholen.

Hinweis: kein DODECAN als „keeper“ zusetzen!

- der Extrakt wird am Rotationsverdampfer (ca. 200 - 100 mbar bei einer Wasserbadtemperatur von max. 40 ° C) auf ca. 1 - 2 ml eingengt
- der eingengte Extrakt wird in ein kalibriertes Gefäß überführt (nachspülen)

⁶ Rückhaltesubstanz

- der Extrakt wird auf 0,5 ml eingeengt, z. B.: am Rotationsverdampfer bei ca. 200 - 100 mbar und einer Wasserbadtemperatur von max. 40 ° C oder im N₂-Strom
- zum Lösungsmittelwechsel wird 1 ml ACETONITRIL zugegeben
- dann wird erneut auf 0,5 ml eingeengt
- dieser Schritt wird 2 mal wiederholt
- schließlich wird auf ein definiertes Volumen (z.B. 1 ml) aufgefüllt

8. Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt gegen den externen Standard, nicht über das Gesamtverfahren. Die Linearität des Arbeitsbereiches ist grundsätzlich mit mind. 5 Punkten unterschiedlicher Konzentration zu belegen. Für die Routineuntersuchung wird stets aktuell mit zwei Punkten (oberster und unterster Eichpunkt) rekali­briert. Arbeitstäglich wird die Kalibrierfunktion zu Beginn und am Ende einer Meßreihe mit einem Mischstandard überprüft (Toleranzgrenze: ± 10 % Abweichung).

Die Wiederfindungsraten werden nicht in das Gesamtergebnis eingerechnet.

9. Identifizierung und Quantifizierung

9.1 Identifizierung und Quantifizierung mit HPLC-UV/FLD⁷ (wellenlängen­programmiert)

Die Auftrennung und Identifizierung der PAK wird durch Gradientenelution mit ACETONITRIL/WASSER in der HPLC durchgeführt. Die PAK werden durch Aufnahme ganzer Spektren mittels Diodenarraydetektor oder selektiv nur durch eine Wellenlänge mittels Fluoreszenzdetektor (wellenlängenprogrammiert) detektiert.

Die Trennbedingungen des Meßplatzes müssen optimiert werden. Nachfolgend werden beispielhaft einige Rahmenbedingungen vorgegeben. Siehe auch das reale Beispiel im **Anhang A**.

| | |
|--------------------|--|
| Trennsäule: | spezielle Trennsäule für PAK (Länge 250 mm, i. D. 3 mm) |
| Injektionsvolumen: | von 5 - 20 µl |

⁷ FLD hat im Vergleich zur UV-Detektion eine höhere Selektivität.

ACENAPHTHYLEN kann nicht mit dem Fluoreszenzdetektor detektiert werden. Wenn ACENAPHTHYLEN bestimmt werden soll, ist es erforderlich, neben dem Fluoreszenzdetektor einen UV-Detektor zu betreiben.

| | |
|-------------------|--|
| Säulentemperatur: | 25 ± 0,2 °C |
| Fluß: | ca. 0,5 ml/min |
| Gradient: | ACETONITRIL/WASSER 1:1 (v:v) 5 min isokr. linear in 30 min auf 100 % ACETONITRIL 20 min isokr. 15 min Äquilibrierung mit ACETONITRIL/WASSER 1:1 (v:v) |
| Detektion: | DAD; Aufnahme ganzer UV-Spektren FLD; ein Beispiel für ein Wellenlängenprogramm findet sich im Anhang A . Hinweis: nur bei geringen Belastungen anwendbar; andernfalls Extrakte verdünnen. |

Die Verbindungen gelten als identifiziert, wenn deren Retentionszeiten bei Gradientenelution innerhalb des Retentionszeitfensters ± 1 - 2 % liegen und bei UV-Detektion das Spektrum mit dem der jeweiligen Kalibriersubstanz übereinstimmt.

9.2 Identifizierung und Quantifizierung mit GC-MS

Die Auftrennung der PAK erfolgt durch temperaturprogrammierte hochauflösende Kapillarsäulen-Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten und der Massenspektren bei vorzugsweiser Aufnahme ganzer Spektren. Die PAK werden quantifiziert durch die Integration der substanzspezifischen Hauptmasse im jeweiligen Retentionszeitfenster.

Die Trennbedingungen müssen vor Ort optimiert werden. Nachfolgend werden beispielhaft einige Rahmenbedingungen vorgegeben. Siehe auch Beispiel im **Anhang B**.

| | |
|---------------------|--|
| Trennsäule: | geeignete Kapillarsäule 30 - 50 m (z. B. DB 1, DB 5, DB 17, DB 1701, u. a. m.), Filmdicke 0,25 µm |
| Injektion: | diskriminierungsfrei z. B.: on-column oder temperaturprogrammiert, splittlos (z. B.: KAS: 50 °C mit 12 °C/s bis 320 °C) |
| Temperaturprogramm: | 60 °C, 3 - 5 °C/min auf 280 °C, 10 min isotherm |
| Trägergas: | Helium, Reinheitsgrad 5.0 |
| Detektor: | MS, möglichst Aufnahme ganzer Spektren im Bereich von 60 - 300 amu, SIM-Technik nur ausnahmsweise, dann im Prinzip mit mindestens zwei typischen Massen, Quantifizierung auf dem Hapton (siehe Tabelle 1). |

Die Verbindungen gelten als identifiziert, wenn deren Retentionszeiten $RT \pm 0,02 \text{ min}$ und bei Verwendung von internen Standardverbindungen die relative Retention $RRT \pm 0,1 \%$ übereinstimmt und zusätzlich die Massenspektren in gewissen Grenzen übereinstimmen. Diese sind zuvor anhand der 5 Kalibrierlösungen meßplatzspezifisch zu ermitteln.

Tabelle 1: Substanzen, Formeln, Molekulargewichte sowie charakteristische Ionen

| Substanzen | AKRO- NYM | Formel | MG [g/mol] | Charakteristische Ionen | | |
|------------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | Haupt- ion [u] | 2. Ion [u] | 3. Ion [u] |
| <i>Naphthalin</i> | NP | C ₁₀ H ₈ | 128,18 | 128 | 129 | 127 |
| <i>Acenaphthylen</i> | ACY | C ₁₂ H ₈ | 152,20 | 152 | 151 | 153 |
| <i>Acenaphthen</i> | ACE | C ₁₂ H ₁₀ | 154,20 | 154 | 153 | 151 |
| <i>Fluoren</i> | FLN | C ₁₃ H ₁₀ | 166,23 | 166 | 165 | 167 |
| <i>Phenanthren</i> | PHE | C ₁₄ H ₁₀ | 178,24 | 178 | 179 | 176 |
| <i>Anthracen</i> | ANT | C ₁₄ H ₁₀ | 178,24 | 178 | 89 | 176 |
| <i>Fluoranthen</i> | FLU | C ₁₆ H ₁₀ | 202,26 | 202 | 101 | 203 |
| <i>Pyren</i> | PYR | C ₁₆ H ₁₀ | 202,26 | 202 | 101 | 203 |
| <i>Benz[a]anthracen</i> | BaA | C ₁₈ H ₁₂ | 228,30 | 228 | 114 | 229 |
| <i>Chrysen</i> | CHR | C ₁₈ H ₁₂ | 228,30 | 228 | 114 | 229 |
| <i>Benzo[b]fluoranthen</i> | BbF | C ₂₀ H ₁₂ | 252,32 | 252 | 253 | 126 |
| <i>Benzo[k]fluoranthen</i> | BkF | C ₂₀ H ₁₂ | 252,32 | 252 | 253 | 126 |
| <i>Benzo[a]pyren</i> | BaP | C ₂₀ H ₁₂ | 252,32 | 252 | 253 | 126 |
| <i>Dibenz[a,h]anthracen</i> | DBahA | C ₂₂ H ₁₄ | 278,35 | 278 | 139 | 279 |
| <i>Benzo[ghi]perylen</i> | BghiP | C ₂₂ H ₁₂ | 276,34 | 276 | 138 | 277 |
| <i>Indeno[1,2,3-cd]pyren</i> | IcdP | C ₂₂ H ₁₂ | 276,34 | 276 | 138 | 277 |

Hinweis:

In dem ternären Lösungsmittelsystem aus 100 *ml* ACETON, 50 *ml* PETROLETHER und 50 *ml* WASSER resultiert ein Volumen der organischen Phase von ca. 135 *ml*.

Die Volumenverhältnisse im Extrakt eines realen Bodens (wegen der Adsorptionskapazität des Feststoffes, der Bodenfeuchte und der organischen Matrix) lassen sich nicht exakt ermitteln und variieren von Fall zu Fall.

Daneben sind auch die Phasenverteilungsgleichgewichte - abhängig vom jeweiligen Bodentyp - unterschiedlich und können nicht bestimmt werden. Selbst eine Abschätzung der Veränderung des Volumens der organischen Phase bei realen Proben ist mit einem größeren, hier nicht gerechtfertigten Aufwand verbunden.

Daher wird in dieser Vorschrift konventionell auf das gesamte eingesetzte Volumen der organischen Lösungsmittel (150 *ml*) pro Probe bezogen. Im Rahmen der Methodvalidierung hat sich gezeigt, daß sich der hierdurch ergebende Fehler nicht signifikant auf das Endergebnis auswirkt.

Die Ergebnisse werden mit zwei signifikanten Stellen angegeben, sowohl für die jeweilige Einzelverbindung, als auch für die Summe der von der EPA ausgewählten 16 PAK in *mg/kg* TR der erzeugten Bodenfraktion (siehe Abschnitt 5).

Führende Nullen gelten nicht als signifikante Stellen.

Qualitativ positive Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze gehen mit Null in die Summenbildung ein.

11. Qualitätssicherung

11.1 Zusammenstellung der Qualitätssicherungsmaßnahmen

1. Bei Meßwerten nahe dem Grenzwert ($\pm 20 \%$) soll eine Doppelbestimmung durchgeführt werden.
2. Wiederfindungsraten über das gesamte Bestimmungsverfahren im Konzentrationsbereich des Grenzwertes können an realen Proben durch Zugabe deuterierter Standardverbindungen (z. B.:NAPHTHALIN-d₈, ACENAPHTHEN-d₁₀, PHENANTHREN-d₁₀, PERYLEN-d₁₂, BENZ[a]ANTHRACEN-d₁₂, CHRYSEN-d₁₂) vor der Extraktion bestimmt werden, besonders bei der Analyse mit GC-MS. Die isotopenmarkierten Standardverbindungen sind in ihrem chromatographischen Verhalten den zu bestimmenden Verbindungen sehr

ähnlich. Der Einsatz mehrerer interner Standards dient dazu, zu belegen, daß die Messung nicht durch die Methode oder Störungen aus der Matrix beeinträchtigt wird. Voraussetzung hierfür ist, daß der jeweilige interne Standard nicht durch matrixbedingte Störkomponenten überlagert wird (siehe hierzu Chromatogramm vor der Standardzugabe).

3. Ggf. Aufstockung einer Substanz in der Größenordnung um ca. 100 % des Meßwertes. Zugabe vor der Extraktion zur eindeutigen Überprüfung der Identifizierung und Quantifizierung bei Störungen im Chromatogramm.
4. Blindwerte sind zu bestimmen, um Störungen durch Reagenzien, Geräte und Methode auszuschließen. Hierzu ist besonders nach stark kontaminierten oder matrixbehafteten Probenextrakten besonders die chromatographische Reinheit des Meßsystems sowie die Reinheit der verwendeten Geräte zu belegen.
5. Für das Gesamtverfahren sind die Wiederfindungsraten mit deuterierten Standardverbindungen (siehe Ziff. 2) zu bestimmen. Wenn Unstimmigkeiten auftreten, ist dies getrennt für die einzelnen Teilschritte, z. B.:
 - für die Extraktion
 - für die Einengungen
 - für die Extraktreinigung
 - für das Umlösen

durchzuführen. Dies gilt besonders für die leichter flüchtigeren PAK (2 - 4-Ring-PAK) bei den Einengungsschritten.

6. Eine Qualitätskontrolllösung (Multikomponenten-Standardgemisch) wird vor und nach einer Probenserie analysiert. Hier ist auf die Responsverhältnisse (z. B. anhand der Peakhöhen) zu achten.
7. Es wird empfohlen einen Kontrollboden mit definierter Kontamination, möglichst in der Nähe der Grenzwerte, in die Meßserie mit einzubeziehen.
8. Jede Abweichung von der Analysenvorschrift ist zu dokumentieren.
9. Das Analyseergebnis ist mit dem visuellen Befund der Probe in Einklang zu bringen (Plausibilitätsbetrachtung).
10. Bei relevanten Proben ist eine Absicherung mit einem anderen Meßverfahren vorzunehmen, z. B.: Messung mit HPLC-UV, Absicherung mit GC und umgekehrt.

Generell sollten weitere, in der Laboranalytik übliche Qualitätskontrollmaßnahmen durchgeführt und dokumentiert werden, z. B.:

- Prüfung des Arbeitsbereichs, Kontrolle der Linearität des Detektionsystems, Anlegen von Kontrollkarten der Analysen der Qualitätskontrolllösungen, regelmäßige Überprüfung der Wiederfindungsraten.

- Bei jedem Eingriff in das Verfahren oder die Geräte ist das gesamte Verfahren erneut zu kalibrieren.
- Grundsätzlich sollen Quantifizierungen nur in dem durch die Kalibrierung definierten Konzentrationsbereich durchgeführt werden. Bei Überschreitung des obersten Eichpunktes ist eine Extrapolation nicht zulässig, sinngemäß ist bei Unterschreitung des untersten Eichpunktes zu verfahren.

11.2 Anwendungshinweise für die einzelnen Qualitätssicherungsmaßnahmen

Je nach Fragestellung sind unterschiedliche Qualitätssicherungsmaßnahmen durchzuführen:

Bei der Etablierung eines Verfahrens sollten mindestens die Qualitätssicherungsbausteine

4. Bestimmung der Blindwerte
5. Bestimmung der Wiederfindungsraten mit deuterierten oder nichtdeuterierten Standards (nicht deuterierte Standards z. B.: TRIPHENYLBENZOL, BROMNAPHTHALIN)

angewandt werden.

Bei der Routinemessung/ arbeitstäglich sollten die Qualitätssicherungsbausteine

1. Mehrfachbestimmung bei Meßwerten nahe dem Grenzwert
4. Bestimmung der Blindwerte
6. Einsatz von Qualitätskontrollösungen in der Probenserie
8. Dokumentation aller Abweichungen von der Analysenvorschrift
9. Plausibilitätsbetrachtung

angewandt werden.

Fallweise werden die Qualitätssicherungsbausteine

2. Zugabe deuterierter Standardverbindungen
3. Standardaufstockung
5. Bestimmung der Wiederfindungsraten mit deuterierten oder nichtdeuterierten Standards
7. Analyse eines Kontrollbodens mit definierter Konzentration
10. Absicherung mit anderem Verfahren

angewandt.

12. Verfahrenskenngrößen

Durch Ringversuch ermittelte Verfahrenskenngrößen sind in der Anlage C dokumentiert. Diese orientieren sich an typischen Konzentrationsniveaus, die für die Bewertung des Bodens relevant sind.

Die experimentelle Bestimmung der Kenngrößen *Nachweis-*, *Bestimmungs-* und *Erfassungsgrenze* nach DIN 32645 (N_G , B_G und E_G) 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 müßten durch Multiplikation mit den Volumenkorrekturfaktoren entsprechend obiger Formel für die Auswertung - unter Annahme vollständig verlustfreier Aufarbeitung (bei der Einengung, Umlösung oder Extraktreinigung) als virtuelle Kenngrößen N_G , B_G und E_G berechnet werden.

Verluste, die bei der Aufarbeitung eintreten, können nach Abschnitt 11.1, Zif. 2, ermittelt und rechnerisch eliminiert werden.

13. Geräte

- Edelstahlschüssel (z. B.: 18/8 Stahl, umgelegter Rand, Inhalt: 3.000 ml, Durchmesser: 26,5 cm, Höhe: 9,5 cm, Bezugsquelle: Bochem)
- Stahlspatel
- 500 ml Schraubglasweithalsflasche mit einem teflonkaschierten Schraubverschluß
- Laborwaage (zur Bestimmung der Fremdbestandteile, Einwaage und des TR)
- Abdampfschale aus Porzellan, Durchmesser z.B. 125 mm oder Porzellanti-gel zur Bestimmung des TR
- Exsikkator
- Trockenschrank
- Analysenwaage, Ablesegenauigkeit z.B. 0,1 mg
- Horizontal-Schüttler
- Chromatographie-Säule, 20 mm Durchmesser, 250 mm Höhe
- Wasserbad
- Rotationsverdampfer
- Vakuumpumpe
- Vakuumregler und Manometer
- Labormühle zur Zerkleinerung von kontaminierten Fremdbestandteilen

- 250 ml Spitzkolben
- Kalibriertes Gefäß zum Einengen auf ein definiertes Volumen, z. B.: Kuderna-Danish-Kolben
- HRGC-MS, temperaturprogrammierbar mit rechnergestützter Auswerteeinheit
- HPLC, mit Säulenofen und Degasereinheit, Gradientenelution, Multidiodenarraydetektor (DAD), wellenlängenprogrammierbarer Fluoreszenzdetektor (FLD) mit rechnergestützter Auswerteeinheit

14. Chemikalien

- ACETON, blindwertfrei, geprüft
- WASSER, blindwertfrei, geprüft
- NaCl zur Analyse, blindwertfrei, geprüft
- PETROLETHER (40 - 60 ° C), blindwertfrei, geprüft
- CALCIUMCHLORID für den Exsikkator
- CALCIUMCHLORID wasserfrei bzw. NATRIUMSULFAT wasserfrei, blindwertfrei, zum Trocknen der Extrakte
- SiO₂, für die Säulenchromatographie (Korngröße: 0,063 - 0,200 mm, 200 - 400 mesh; Merck 7734) mit 5 % (m/m) Wasser blindwertfrei, geprüft. Vorbereitung siehe DEV F 2
- Elutionsgemisch für die Säulenchromatographie: HEXAN/DICHLORMETHAN 3:1 (v/v), blindwertfrei, geprüft
- DODECAN als Rückhaltesubstanz; blindwertfrei, geprüft
- N₂ zum Abblasen, z. B.: Reinheit 5.0
- PERDEUTERIERTE PAK als interne Standardverbindungen
- Kalibriersubstanzen (16 PAK der EPA-Liste)
- ACETONITRIL für die HPLC
- WASSER für die HPLC
- nicht DEUTERIERTE Standardverbindungen, z. B.: TRIPHENYLBENZOL, BROMNAPHTHALIN
- Qualitätskontrollösung (Multikomponenten-Standardlösung)
Lösungsmittel direkt geeignet für die jeweilige Chromatographie

15. Störungen

Für den Fall, daß PAK neben aliphatischen Kohlenwasserstoffen (MKW) mit GC/MS nachgewiesen werden sollen, kann sinngemäß VDI 3872 Blatt 1, S. 14 vom Mai 1989 [7] verfahren werden (Säulenchromatographie mit SEPHADEX).

Beim Einengen und Lösungsmittelwechsel ist grundsätzlich mit Verlusten der flüchtigeren (2 - 4-Ring) PAK zu rechnen. Gegebenenfalls können die Verluste durch Zugabe von PERDEUTERIERTEM NAPHTHALIN als internem Standard vor der Einengung berücksichtigt werden.

Es muß gewährleistet sein, daß vor der HPLC das unpolare Lösungsmittel entfernt wurde. Ggf. den Arbeitsschritt des Lösungsmittelwechsels mehrfach wiederholen.

Bei unzureichender Trocknung des Extraktes fällt beim Einengen wiederum WASSER aus.

Durch die Bodenmatrix treten häufig Störungen im chromatographischen System auf (GC: Verschmutzung des Injektors oder der Trennsäulen, HPLC: Verschmutzung der Trennsäule und des Detektors).

Literatur

- [1] VDLUFA: Die Untersuchung von Böden. VDLUFA-Methodenbuch, Bd. VII, VDLUFA-Verlag Darmstadt (1995)
- [2] STEINWANDTER, H.: Universal 5-min On-line Method for Extracting and Isolating Pesticide Residues and Industrial Chemicals. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322**, 752-754 (1985)
- [3] HESSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT, ENERGIE, JUGEND, FAMILIE UND GESUNDHEIT: Vorläufige Verwaltungsvorschrift für die Feststellung und Sanierung von Altlasten auf der Grundlage des Hessischen Altlastengesetzes (Altlasten-VVwV), Entwurf, Okt. 1997
- [4] HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT, Handbuch Altlasten, Bd 3, Teil 2 „Untersuchung altlastenverdächtiger Flächen“, Wiesbaden 1996
- [5] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- U. SCHLAMMUNTERSUCHUNG: Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2), Nov. 1985
- [6] DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG: Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F2), Feb. 1993
- [7] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, VDI 3875, Blatt 1, Kap. 4.2, S. 17; Messen von Immissionen, Messen von Innenraumverunreinigungen; Messen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); Gaschromatographische Analyse. Dez. 1996
- [8] TUCEK, E., GÜNTHER, W. : Anwendung der Extrographie zur Probenvorbereitung in der PAK-Analytik von Böden, Sedimenten, Klärschlamm. *Landesumweltamt Brandenburg, Berichte aus der Arbeit 1996, S. 88 f.*

Anhang A

Beispiel für eine HPLC-Bestimmung der 16 PAH mit FLD/DAD

(Quelle: HORNING, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1997)

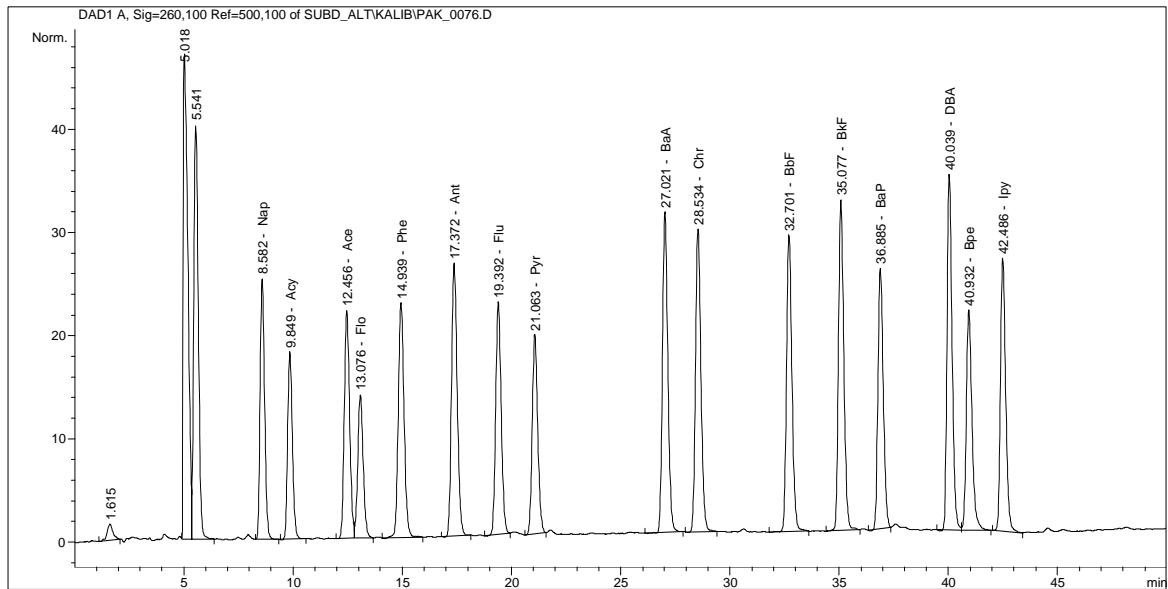


Abbildung A1: HPLC-Chromatogramm, PAH-Multikomponentenstandard mit Diodenarraydetektor
Standard lösung 0,6 µg/ml pro Einzelkomponente

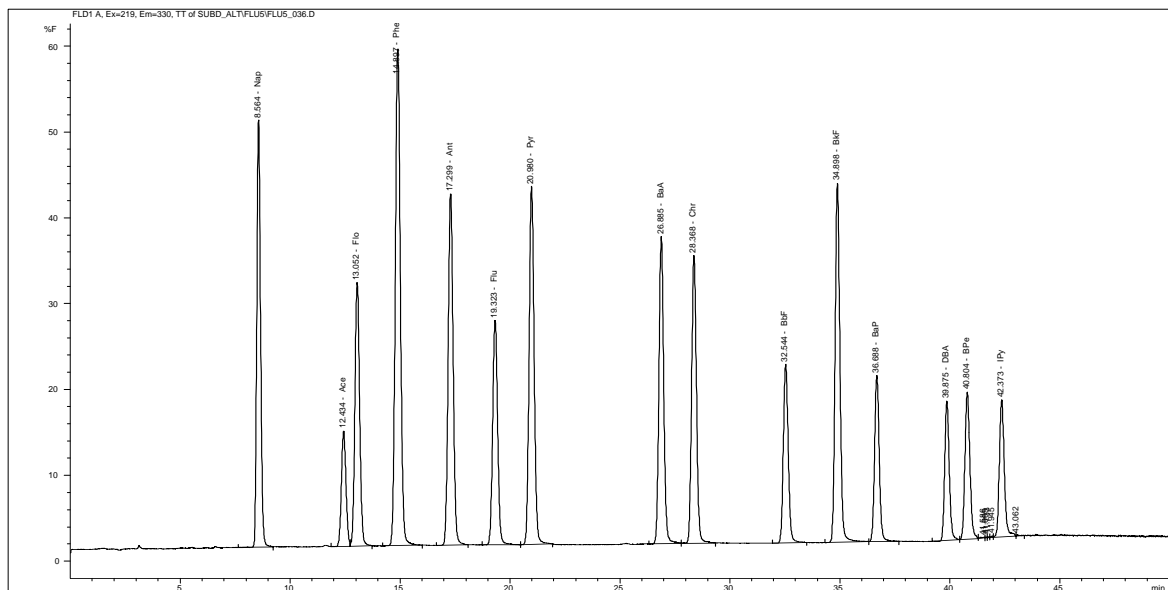


Abbildung A2: HPLC-Chromatogramm, PAH-Multikomponentenstandard mit Fluoreszenzdetektion, wellenlängenprogrammiert
Standardlösung: 0,01 µg/ml pro Einzelkomponente

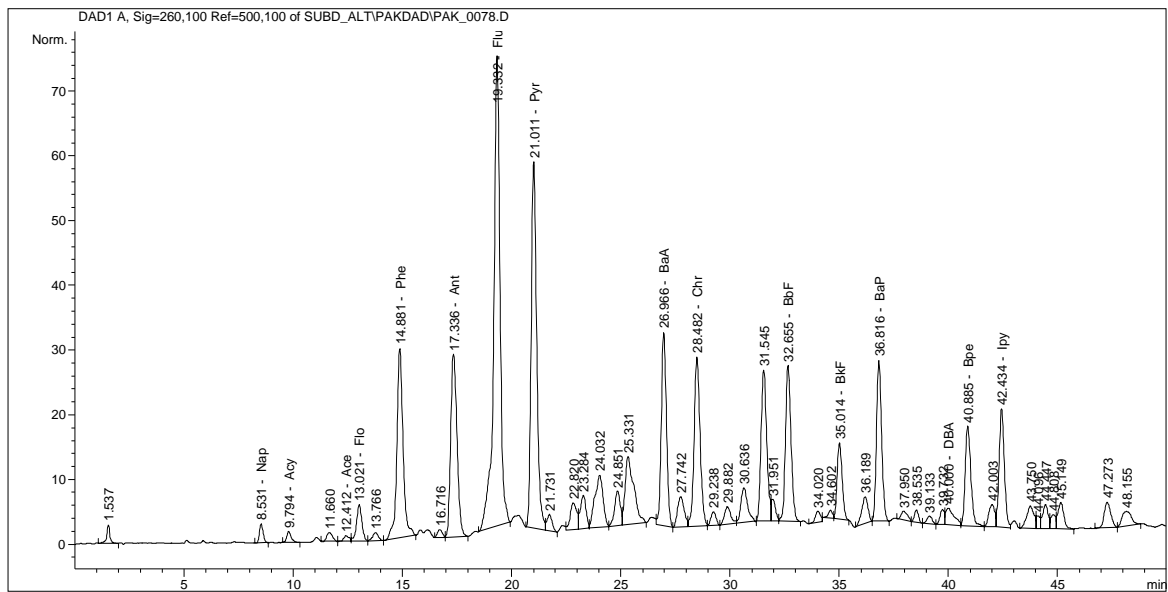


Abbildung A3: HPLC-Chromatogramm der Ringversuchsprobe mit Diodenarraydetektor
Ringversuchsprobe, **1:20 verdünnt**.

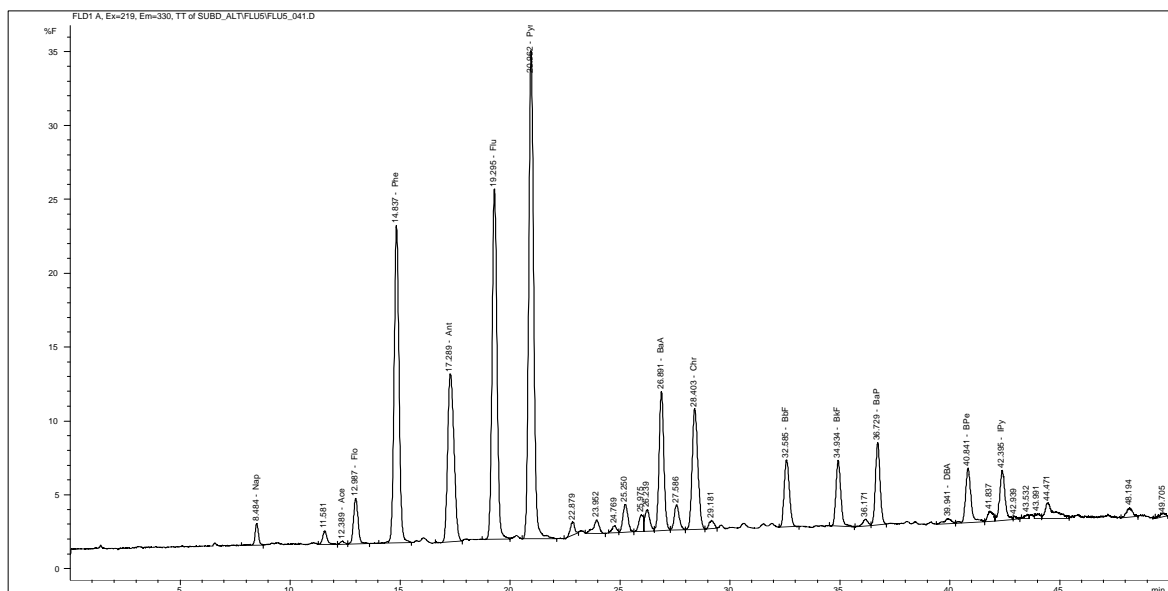


Abbildung A4: HPLC-Chromatogramm der Ringversuchsprobe mit Fluoreszenzdetektion, wellenlängenprogrammiert
Ringversuchsprobe, **1:2.000 verdünnt**

Tabelle A1:

Substanzen und Retentionszeiten, Elutionsprofil im Chromatogramm der Abbildung 3

| Substanzen | AKRONYM | Retentionszeit [min] |
|------------------------------|---------|-------------------------|
| <i>Naphthalin</i> | Nap | 8,53 |
| <i>Acenaphthylen</i> | Acy | 9,79 |
| <i>Acenaphthen</i> | Ace | 12,41 |
| <i>Fluoren</i> | Flo | 13,02 |
| <i>Phenanthren</i> | Phe | 14,88 |
| <i>Anthracen</i> | Ant | 17,34 |
| <i>Fluoranthen</i> | Flu | 19,33 |
| <i>Pyren</i> | Pyr | 21,01 |
| <i>Benz[a]anthracen</i> | BaA | 26,97 |
| <i>Chrysen</i> | Chr | 28,48 |
| <i>Benzo[b]fluoranthen</i> | BbF | 32,66 |
| <i>Benzo[k]fluoranthen</i> | BkF | 35,01 |
| <i>Benzo[a]pyren</i> | BaP | 36,82 |
| <i>Dibenz[a,h]anthracen</i> | DBA | 40,04 |
| <i>Benzo[ghi]perylen</i> | Bpe | 40,89 |
| <i>Indeno[1,2,3-cd]pyren</i> | Ipy | 42,43 |

Trennbedingungen:

Trennsäule MZ-PAK, 5 μm RP-C₁₈, 250 x 3 mm
Eluent A: WASSER mit 5 % ACETONITRIL
Eluent B: ACETONITRIL
Fluß: 0,55 ml/min
Temperatur: 35° C
Injektion: 100 μl (bei ACETONITRIL/WASSER, 1:1)
oder 25 μl bei 100 % ACETONITRIL-Extrakt

Gradientenprogramm:

| Zeit [min] | Eluent A [%] | Eluent B [%] |
|---------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 45 | 55 |
| 50 | 0 | 100 |
| 10 | 0 | 100 |
| 2 | 45 | 55 |
| 10 | 45 | 55 |

Wellenlängen-
programm:

| Zeit [min] | Excitation [nm] | Emission [nm] | Substanzen |
|---------------|--------------------|------------------|-----------------------|
| 0 | 219 | 330 | Nap |
| 10,5 | 236 | 313 | Ace, Flo |
| 14,0 | 247 | 365 | Phe, Ant |
| 18,2 | 230 | 435 | Flu, Pyr |
| 23,0 | 270 | 390 | BaA, Chr |
| 30,0 | 231 | 450 | BbF |
| 33,5 | 290 | 430 | BkF, BaP, DBA, Bpe |
| 41,0 | 250 | 500 | Ipy |

ANHANG B

(Quelle: LEICHTFUSS, Riedwerke Groß Gerau, 1997)

Sample ID: Blindwert
Acquired 29-Jan-1998 at 14:22:09

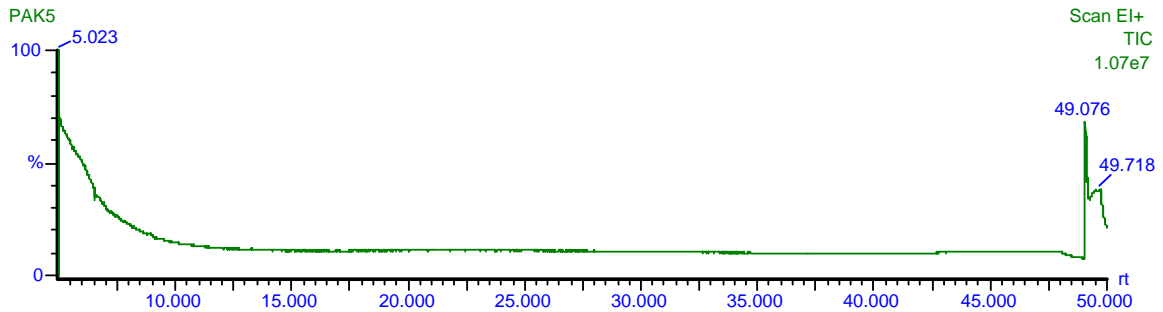


Abbildung B1: Totalionenstromgaschromatogramm des Blindwertes über das Gesamtverfahren (GC und MS Bedingungen, siehe unten)

Sample ID: Inlet Level Contact Closure Editor
Acquired 28-Jan-1998 at 16:27:32

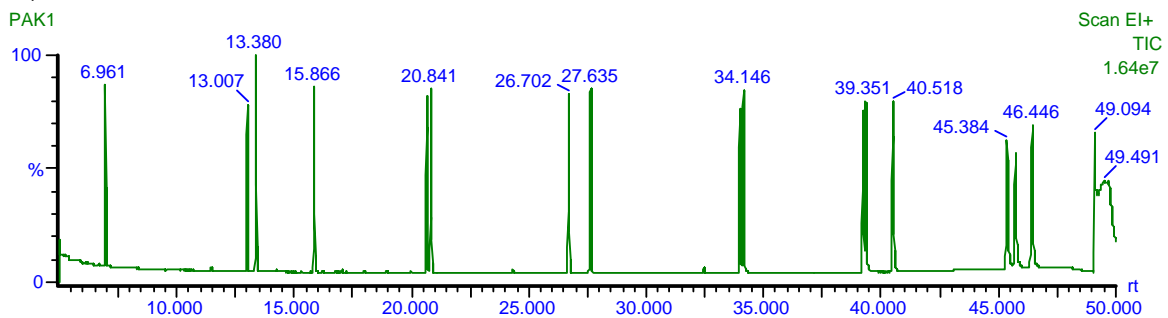


Abbildung B2: Totalionenstromgaschromatogramm einer Multikomponentenstandardlösung in CYCLOHEXAN, ca. 10 ng/μl (20 ng/Injektion) (GC und MS Bedingungen, siehe unten)

Sample ID: Bodenprobe
Acquired 03-Feb-1998 at 11:27:21

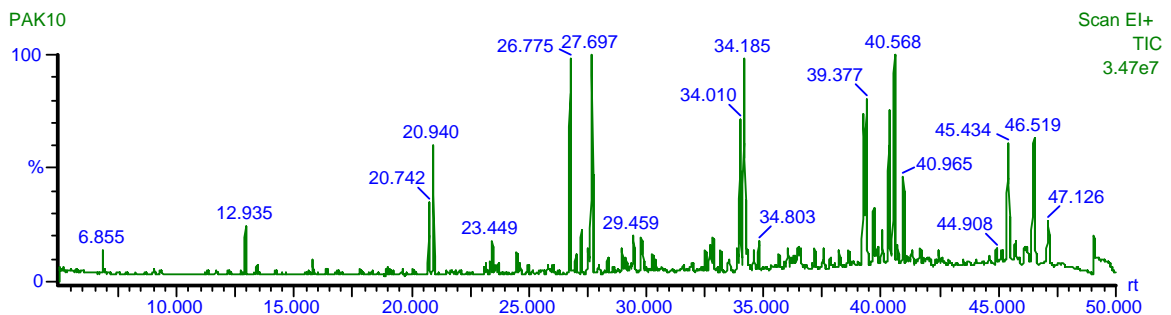


Abbildung B3: Totalionenstromgaschromatogramm der Ringversuchsprobe;
(10 ml Aliquot von 150 ml, auf 1 ml eingengt)

Tabelle B1: Substanzen in der Elutionsreihenfolge der Standardlösung (Abb. B2)

| | Substanzen | AKRONYM | Formel | MG | RT [min] |
|-----|-------------------------------------|---------|---------------------------------|--------|----------|
| 1. | <i>Naphthalin</i> | NP | C ₁₀ H ₈ | 128,18 | 6,96 |
| 2. | <i>Acenaphthylen</i> | ACY | C ₁₂ H ₈ | 152,20 | 13,00 |
| 3. | <i>Acenaphthen</i> | ACE | C ₁₂ H ₁₀ | 154,20 | 13,38 |
| 4. | <i>Fluoren</i> | FLN | C ₁₃ H ₁₀ | 166,23 | 15,87 |
| 5. | <i>Phenanthren</i> | PHE | C ₁₄ H ₁₀ | 178,24 | 20,65 |
| 6. | <i>Anthracen</i> | ANT | C ₁₄ H ₁₀ | 178,24 | 20,84 |
| 7. | <i>Fluoranthen</i> | FLU | C ₁₆ H ₁₀ | 202,26 | 26,70 |
| 8. | <i>Pyren</i> | PYR | C ₁₆ H ₁₀ | 202,26 | 27,63 |
| 9. | <i>Benz[a]anthracen</i> | BaA | C ₁₈ H ₁₂ | 228,30 | 33,99 |
| 10. | <i>Chrysen</i> | CHR | C ₁₈ H ₁₂ | 228,30 | 34,15 |
| 11. | <i>Benzo[b]fluoranthen</i> | BbF | C ₂₀ H ₁₂ | 252,32 | 39,22 |
| 12. | <i>Benzo[k]fluoranthen</i> | BkF | C ₂₀ H ₁₂ | 252,32 | 39,35 |
| 13. | <i>Benzo[a]pyren</i> | BaP | C ₂₀ H ₁₂ | 252,32 | 40,52 |
| 14. | <i>Indeno[1,2,3-cd]pyren</i> | IcdP | C ₂₂ H ₁₂ | 276,34 | 45,38 |
| 15. | <i>Dibenz[a,h]anthracen</i> | DBahA | C ₂₂ H ₁₄ | 278,35 | 45,72 |
| 16. | <i>Benzo[ghi]perylene</i> | BghiP | C ₂₂ H ₁₂ | 276,34 | 46,45 |

GC-Trennbedingungen:

CARLO ERBA MEGA 5300
Trennsäule: SPB-1701, *SUPELCO*; 30 m, 0,32 mm i.D.
Filmdicke: 0,25 µm
Trägergas: Helium, 5.0
70 kPa Vordruck
konstanter Fluß
Temperaturprogramm: 50° C, 1 min
20° C/min auf 90° C
5° C/min auf 290° C
5 min. isotherm
Injektionsbedingungen: PTV
2 µl Injektionsvolumen
60 sec splittlos
Temperaturprogramm des PTV:
Start: 90° C
Schlußtemperatur: 320° C
Heizrate: ca. 30° C/min

MS-Aufnahmebedingungen:

FISONS QMD 1000

Aufnahme ganzer Spektren 0,60 *sec/scan*

Rekonditionierungszeit: 0,10 *sec*

Massenbereich: 60 - 500 *u*

ANHANG C

Ringversuchskenndaten

1. Herstellung der Ringversuchsproben

Zur Validierung der hier konzipierten Methode wurde durch das FGAA im Jahre 1997 ein Ringversuch (RV) durchgeführt. Zwei Böden mit unterschiedlichen Kontaminationshöhen wurden analysiert. Boden 1 war bei den Teilnehmern aus einer vorausgegangenen Vergleichsuntersuchung bereits vorhanden. Boden 2 wurde neu durch ein externes Laboratorium hergestellt, getestet und versandt. Die Daten des Ringversuchs wurden durch das externe Laboratorium statistisch ausgewertet.

Bei Boden 1 handelte es sich um einen Originalboden aus einem Altlastenfall mit einer Belastung von ca. 20 mg/kg Σ PAK. Boden 2 wurde aus einem hochbelasteten Boden durch Verdünnen mit einem LUFA-Standardboden Typ 2.2 (org. C-Gehalt 2,3 %, Tonanteil ca. 14 %) hergestellt und wies eine Belastung von ca. 200 mg/kg Σ PAK auf.

Die Homogenität und Lagerstabilität der Proben wurde vor deren Ausgabe an die Ringsversuchsteilnehmer analytisch überprüft. Die Proben waren homogen und bei einer Lagertemperatur von ca. 4 °C auch stabil.

Boden 2: Homogenität über 8 Flaschen bzw. innerhalb einer Flasche (bezogen auf Originalsubstanz)

| Probenkollektiv | Mittelwert [mg/kg] Σ 16 PAK | Variations- koeffizient (V _K) [%] | Anzahl der Messungen [n] |
|---------------------|--|---|--------------------------------|
| 8 RV-Flaschen | 183,2 | 1,34 | 8 |
| innerhalb 1 Flasche | 183,3 | 1,73 | 5 |

Boden 2: Lagerstabilität bei unterschiedlicher Lagerung, Dauer ca. 1 Monat (bezogen auf Originalsubstanz)

| Lagerbedingun- gender RV- Flaschen | Mittelwert [mg/kg] Σ 16 PAK | Variations- koeffizient (V _K) [%] | Anzahl der Messungen [n] |
|--|--|---|--------------------------------|
| gekühlt (4° C) | 190,8 | 3,08 | 5 |
| nicht gekühlt | 171,9 | 7,46 | 10 |

2. Ergebnisse des Ringversuchs

Der Ringversuch wurde gemäß DEV A 41 (DIN 38402 Teil 41) durchgeführt. Die Auswertung erfolgt gemäß DEV A 42 (DIN 38402 Teil 42).

Der Boden 2 wurde an 13 Laboratorien verschickt, 10 Laboratorien berichteten Ergebnisse. Boden 1 war bereits bei einer vorausgegangenen Runde der Vergleichsanalytik versandt worden. 6 Laboratorien berichteten Ergebnisse.

Im folgenden werden nur die Ergebnisse der Mittelwerte einzelner PAK aus der Summe aller Laboratorien wiedergegeben. Die komplette Ringversuchsauswertung liegt den Teilnehmern des FGAA vor. Sie kann bei Interesse auch bei der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Dezernat 5.5, Altlasten, eingesehen werden.

Da fallweise BENZO[b]FLUORANTHEN und BENZO[k]FLUORANTHEN (z.B. in der GC) nicht voneinander getrennt werden konnten, wurden diese beiden PAH aus statistischen Gründen bei der Auswertung zu einem Summenwert *BENZO[b+k]FLUORANTHEN* zusammengefaßt.

2.1 Ergebnisse von Boden 1

Der Mittelwert aus allen Laboratorien der Summe der PAK beim Boden 1 betrug 17,3 *mg/kg* TS bei einem Variationskoeffizienten von 11,7 % bei einem Ausreißer Typ 2 (Abbildung C1 zeigt die nicht um den Ausreißer Typ 2 bereinigte Graphik).

Der niedrige Variationskoeffizient kann in Anbetracht der geringen Konzentration, nahe dem Eingreifswert von 20 *mg/kg* Σ PAK, als sehr gut bewertet werden.

Bei den Einzelverbindungen treten höhere Variationskoeffizienten auf, z. B.: NAPHTHALIN 79 %. Dieses Phänomen, daß die Einzelwerte wesentlich stärkeren Schwankungen unterliegen als der Summenwert, tritt bei der PAK-Bestimmung generell auf und wird auch bei anderen Verbindungsklassen beobachtet. Die Einzelwerte sind in Tabelle C1 aufgeführt.

2.2 Ergebnisse von Boden 2

Der Mittelwert aus allen Laboratorien der Summe der PAK beim Boden 2 lag bei 225,0 *mg/kg* TS bei einem Variationskoeffizienten von 24,6 %. Bei 44 Einzeldaten trat nur ein Ausreißer vom Typ 1 und kein Ausreißer vom Typ 2 auf (siehe Abbildung C2).

Der Variationskoeffizient von 24,6 % ist zufriedenstellend, da i. a. Ringversuche bis zu einem Variationskoeffizienten von 30 % als erfolgreich angesehen werden.

Auch hier ist das Phänomen zu beobachten, daß die Variationskoeffizienten der Einzelverbindungen wesentlich höher sind als der Variationskoeffizient des Summenwertes (siehe Tabelle C2).

3. Zusammenfassung

Die hier vorgelegte Methode ergab (an nicht aufgestockten) originalen Ringversuchsproben sowohl bei niedrigen Konzentrationen (ca. 20 mg Σ PAK / kg TS) als auch bei hohen Konzentrationen (ca. 200 mg Σ PAK / kg TS) zufriedenstellende Ergebnisse. Die Variationskoeffizienten lagen bei 17 bzw 24 %. Damit ist auch ein Maß für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben. Die Methode ist für die vorgesehene Fragestellung und Kontaminationshöhe nach einer entsprechenden Einarbeitungszeit der Laboratorien geeignet und durch diesen Ringversuch validiert.

Aus den Tabellen ergeben sich Schwierigkeiten hinsichtlich der Reproduzierbarkeit bei den 2 - und 3- Ring-PAK, besonders bei NAPHTHALIN. Dies ist primär auf die relativ hohe Flüchtigkeit dieser Verbindungen zurückzuführen. Bei der Herstellung der Ringversuchsproben wurde die ursprünglich vorhandene Konzentration der leichter flüchtigen PAK in der Ringversuchsmatrix sehr stark gesenkt. Damit kommt erschwerend hinzu, daß die leichter flüchtigen PAK in den Ringversuchsproben nur in geringen Ausgangskonzentrationen vorhanden waren.

Bei DIBENZ[a,h]ANTHRACEN treten ebenso Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit auf, die möglicherweise ebenfalls ihre Ursache in der geringen Ausgangskonzentration haben.

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden umfangreiche Versuche durchgeführt, in denen die vorliegende Methode anderen, individuell laboreigenen Verfahrensweisen gegenübergestellt worden ist. Als wichtigste Ergebnisse sind hervorzuheben:

1. Extrographie (heißes Toluol)
 2. Soxhletextraktion mit Aceton/Hexan
1. Eine mit der vorliegenden Vorschrift bereits extrahierte Bodenprobe wurde nachträglich einer erneuten, erschöpfenden Extraktion (Extrographie nach [8]) unterzogen. Der Extrakt wurde anschließend chromatographisch untersucht. Dabei ergab sich, daß durch die hier beschriebene Methode der Feststoff ebenfalls weitgehend erschöpfend extrahiert wird (Wiederfindungsrate ca. 100 %) und die polaren Störsubstanzen durch das zugegebene Wasser weitgehend entfernt werden.
 2. Im Rahmen der Homogenitätsprüfung der Ringversuchsproben wurde am Boden 2 die Soxhletextraktion mit Aceton/Hexan angewandt. Bei dieser Extraktion sollten die in der Probe vorhandenen PAK erschöpfend extrahiert werden. Dabei ergab sich, daß der Gesamtmittelwert der Ringversuchsteilnehmer über dem Befund des Probenherstellers lag.

Diese beiden Versuche belegen, daß die vorliegende Methode eine sehr hohe Extraktionseffizienz aufweist und die PAK weitgehend aus der Matrix extrahiert werden.

Tabelle C1: Ringversuchsdaten der Einzelverbindungen, **Boden 1**

| Substanz | ausgewertete Kollektive [n] | Mittelwerte [mg/kg] | Vergleichs- variations- koeffizient [%] | Anzahl der Ausreißer Typ 2 |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|--|----------------------------------|
| <i>Naphthalin</i> | 2 | 0,074 | 79 | 0 |
| <i>Acenaphthylen</i> | 2 | 0,291 | 14 | 0 |
| <i>Acenaphthen</i> | 3 | 0,060 | 4 | 1 |
| <i>Fluoren</i> | 4 | 0,13 | 18 | 1 |
| <i>Phenanthren</i> | 5 | 1,86 | 15 | 0 |
| <i>Anthracen</i> | 6 | 0,673 | 41 | 0 |
| <i>Fluoranthren</i> | 6 | 3,99 | 14 | 0 |
| <i>Pyren</i> | 6 | 3,01 | 12 | 1 |
| <i>Benz[a]anthracen</i> | 6 | 1,36 | 3 | 2 |
| <i>Chrysen</i> | 6 | 1,79 | 48 | 0 |
| <i>Benzo[b-k]fluoranthren</i> | 5 | 1,87 | 25 | 0 |
| <i>Benzo[a]pyren</i> | 6 | 1,16 | 21 | 1 |
| <i>Dibenz[a,h]anthracen</i> | 3 | 0,21 | 76 | 0 |
| <i>Benzo[ghi]perylen</i> | 6 | 0,89 | 43 | 0 |
| <i>Indeno[1,2,3-cd]pyren</i> | 5 | 1,06 | 44 | 1 |
| Summe 16 PAK | 5 | 17,3 | 11,7 | 1 |

Tabelle C2: Ringversuchsdaten der Einzelverbindungen, **Boden 2**

| Substanz | ausgewertete Kollektive [n] | Mittelwerte [mg/kg] | Vergleichs- variations- koeffizient [%] | Anzahl der Ausreißer Typ 2 |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|--|----------------------------------|
| <i>Naphthalin</i> | 8 | 1,51 | 50 | 0 |
| <i>Acenaphthylen</i> | 6 | 4,10 | 62 | 0 |
| <i>Acenaphthen</i> | 8 | 0,73 | 43 | 1 |
| <i>Fluoren</i> | 11 | 4,99 | 50 | 0 |
| <i>Phenanthren</i> | 10 | 15,70 | 35 | 1 |
| <i>Anthracen</i> | 11 | 13,24 | 31 | 0 |
| <i>Fluoranthren</i> | 11 | 54,56 | 25 | 0 |
| <i>Pyren</i> | 11 | 45,28 | 31 | 0 |
| <i>Benz[a]anthracen</i> | 11 | 15,46 | 19 | 0 |
| <i>Chrysen</i> | 9 | 12,38 | 28 | 2 |
| <i>Benzo[b-k]fluoranthren</i> | 10 | 19,70 | 32 | 0 |
| <i>Benzo[a]pyren</i> | 11 | 14,05 | 24 | 0 |
| <i>Dibenz[a,h]anthracen</i> | 8 | 2,42 | 77 | 0 |
| <i>Benzo[ghi]perylen</i> | 11 | 10,45 | 24 | 0 |
| <i>Indeno[1,2,3-cd]pyren</i> | 11 | 10,52 | 54 | 0 |
| Summe der 16 PAK | 11 | 225,0 | 24,6 | 0 |

Tabelle C3: statistische Ringversuchsauswertung, **Boden 1**
Mittelwerte der Σ 16 PAK aller Laboratorien

| Teilnehmer | Summe PAK je Bestimmung | | | | alle Meßwerte | | | Ausreißer n. Grubbs | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|---------------|------------------|----------------|---------------------|---|-------|---|-------------|---|-------------|---|
| | Best.1 | Best.2 | Best.3 | Best.4 | MW | Stabw. | V _K | Typ1 | | Typ 2 | | | | | |
| Labor Nr | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | % | | | | | | | | |
| 1 | 15,0 | 17,2 | 14,9 | 15,0 | 15,5 | 1,1 | 7,1 | + | A | + | + | 15,5 | + | 15,5 | + |
| 4 | 19,0 | 20,0 | 19,8 | 25,7 | 21,1 | 3,1 | 14,5 | + | + | + | A | 19,6 | + | 19,6 | + |
| 5 | 17,3 | 17,2 | | | 17,2 | 0,1 | 0,7 | | | | | 17,2 | + | 17,2 | + |
| 6 | 29,6 | 27,4 | | | 28,5 | 1,5 | 5,3 | | | | | 28,5 | A | | |
| 7 | 19,0 | 18,3 | 19,0 | 19,3 | 18,9 | 0,4 | 2,1 | + | + | + | + | 18,9 | + | 18,9 | + |
| 9 | 15,0 | 14,2 | 14,9 | 16,0 | 15,0 | 0,7 | 4,9 | + | + | + | + | 15,0 | + | 15,0 | + |
| Mittelwert | | | | | 19,4 | | | | | | | 19,1 | | 17,3 | |
| Standardabweichung | | | | | 5,0 | | | | | | | 4,9 | | 2,0 | |
| Variationskoeffizient in % | | | | | 25,8 | | | | | | | 25,8 | | 11,7 | |
| Median | | | | | 17,2 | x _{MIN} | 15,0 | | | | | | | | |
| Percentile 10% | | | | | 15,0 | x _{MAX} | 19,6 | | | | | | | | |
| Percentile 90% | | | | | 19,6 | | | | | | | | | | |

■ Ausreißer Typ 1/2

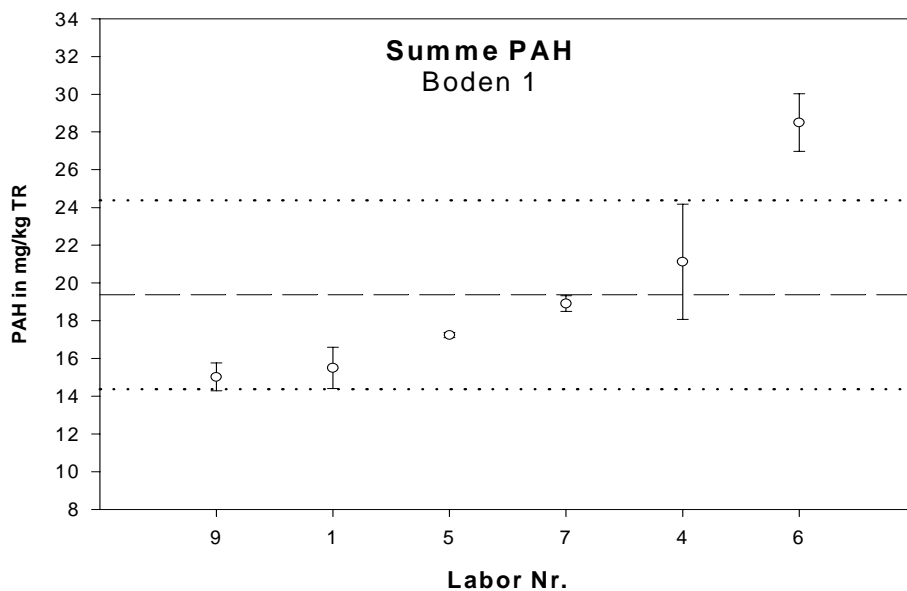


Abbildung C1: Σ 16 PAK, Gesamtmittelwert $19,4 \pm 5,0$ ($\pm 26\%$) *mg/kg* TR;
6 Laboratorien, Ausreißer Typ 2 nicht bereinigt

Tabelle C4: statistische Ringversuchsauswertung, **Boden 2**
Mittelwerte der Σ 16 PAK aller Laboratorien

| Teilnehmer | Summe PAK je Bestimmung | | | | alle Meßwerte | | | Ausreißer n. Grubbs | | | | | | |
|------------|-------------------------|--------|--------|--------|---------------|-------|--------|---------------------|-------|---|---|-------|-------|--|
| | Labor Nr. | Best.1 | Best.2 | Best.3 | Best.4 | MW | Stabw. | V _K | Typ 1 | | | | Typ 2 | |
| | | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | % | | | | | | |
| 1 | 123,1 | 117,7 | 118,0 | 119,3 | 119,6 | 2,5 | 2,1 | + | + | + | + | 119,6 | + | |
| 2 | 244,5 | 247,5 | 268,8 | 263,3 | 256,0 | 11,8 | 4,6 | + | + | + | + | 256,0 | + | |
| 3 | 247,9 | 241,3 | 245,4 | 243,2 | 244,4 | 2,8 | 1,2 | + | + | + | + | 244,4 | + | |
| 4 | 235,8 | 237,8 | 257,1 | 233,6 | 241,1 | 10,8 | 4,5 | + | + | A | + | 241,1 | + | |
| 5 | 249,0 | 257,5 | 244,5 | 244,9 | 249,0 | 6,1 | 2,4 | + | + | + | + | 249,0 | + | |
| 6 | 210,4 | 158,3 | 166,2 | 174,2 | 177,3 | 23,0 | 13,0 | + | + | + | + | 177,3 | + | |
| 7 | 330,5 | 328,7 | 352,8 | 349,6 | 340,4 | 12,5 | 3,7 | + | + | + | + | 340,4 | + | |
| 8 | 227,8 | 203,8 | 203,1 | 195,2 | 207,4 | 14,1 | 6,8 | + | + | + | + | 207,4 | + | |
| 9 | 236,0 | 219,0 | 217,2 | 230,5 | 225,7 | 9,0 | 4,0 | + | + | + | + | 225,7 | + | |
| 10 | 171,9 | 181,0 | 198,4 | 192,9 | 186,1 | 11,9 | 6,4 | + | + | + | + | 186,1 | + | |
| 11 | 269,8 | 201,9 | 204,0 | 234,6 | 227,6 | 31,9 | 14,0 | + | + | + | + | 227,6 | + | |

| | | | | |
|-----------------------------------|-------|------------------|-------|--------------|
| Mittelwert | | 225,0 | | 225,0 |
| Standardabweichung | | 55,4 | | 55,4 |
| Variationskoeffizient in % | | 24,6 | | 24,6 |
| Median | 227,6 | X _{MIN} | 119,6 | |
| Percentile 10% | 154,2 | X _{MAX} | 340,4 | |
| Percentile 90% | 289,8 | | | |

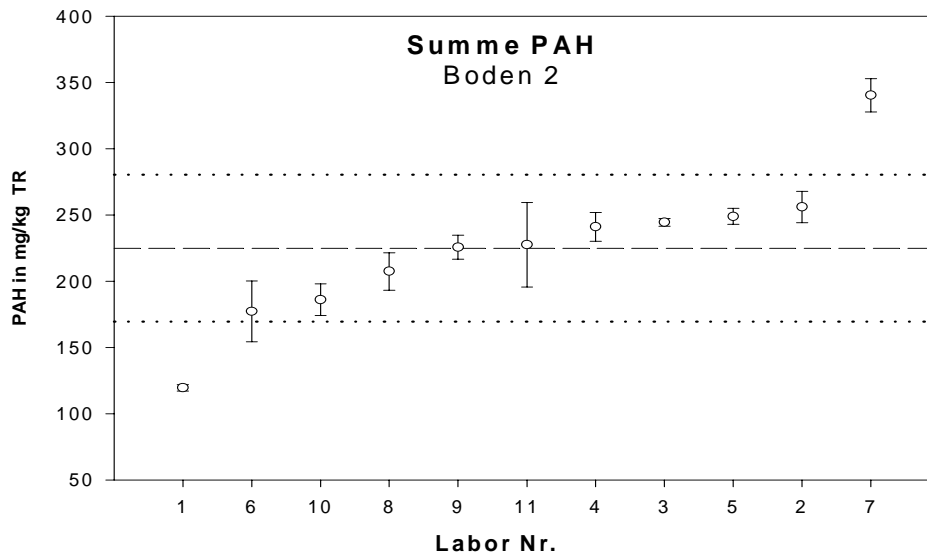


Abbildung C2: Σ 16 PAK, Gesamtmittelwert $225 \pm 55,4$ ($\pm 24\%$) *mg/kg* TR;
11 Laboratorien

PAK-Profile der Ringversuchsproben

(Mittelwerte der einzelnen PAK aus allen Laboratorien)

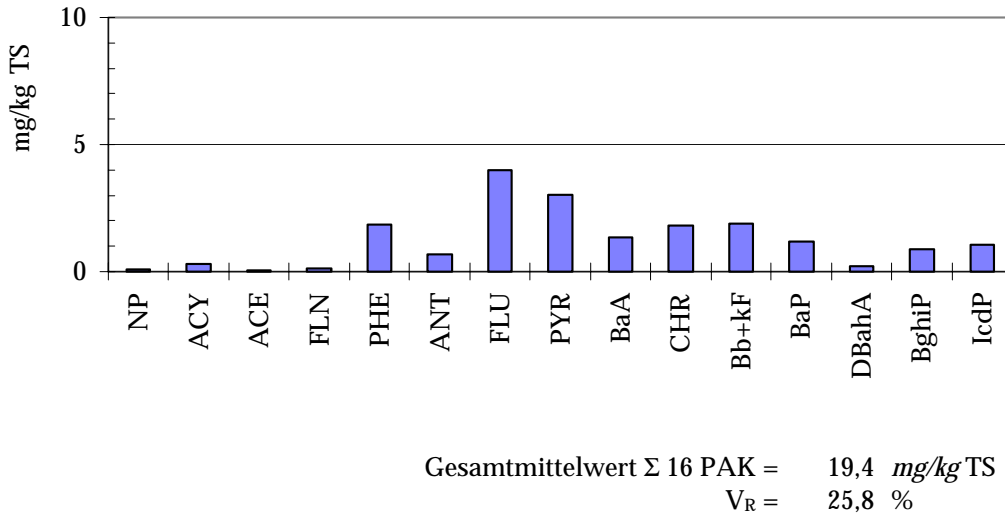


Abbildung C3: PAK-Profil des Bodens 1

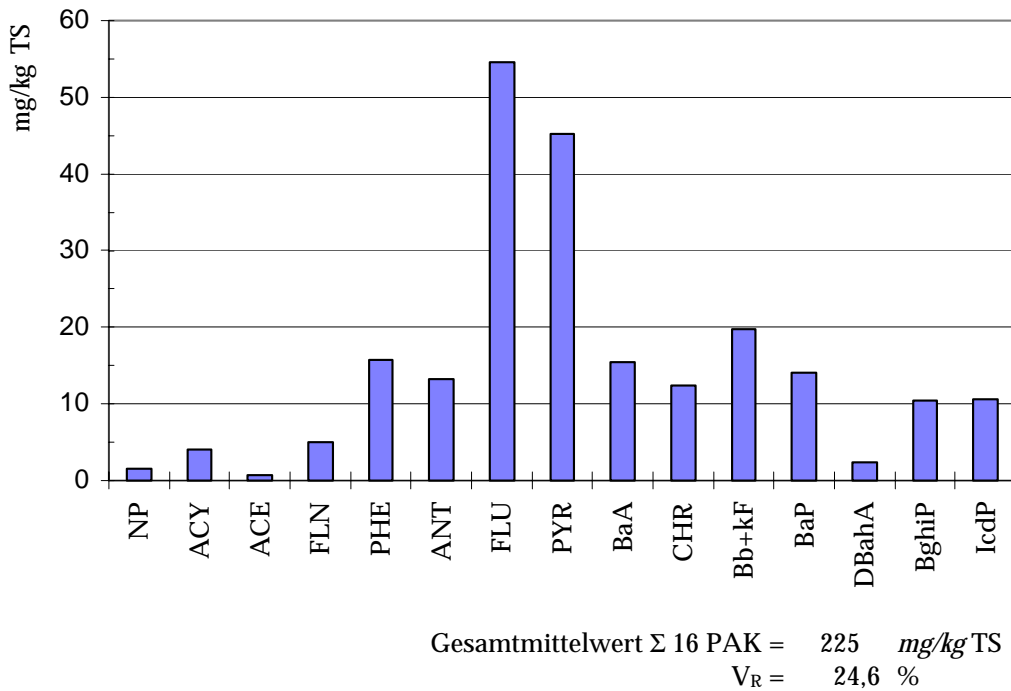


Abbildung C4: PAK-Profil des Bodens 2