



**Analysenverfahren**  
**- Fachgremium Altlastenanalytik -**

Teil 4

**Bestimmung von  
BTEX/LHKW in Feststoffen  
aus dem Altlastenbereich**

Wiesbaden 2000

---

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

ISBN 3-89026-321-6  
Handbuch Altlasten  
Band 7, Teil 4, 2000

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

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

Herr Dr. Barrenstein Frau Brüll	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, ESSEN (Außenstelle DÜSSELDORF)
Herr Dr. Donau	Landesumweltamt Brandenburg, POTSDAM
Herr Fronius	Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, HILDESHEIM
Herr Dr. Hagenguth Herr Kriegsmann	Bayerisches Landesamt für, Wasserwirtschaft, MÜNCHEN
Herr Dr. Hennig	Niedersächsisches Landeskriminalamt, HANNOVER
Frau Janischewsky	Landesamt für Umweltschutz Sachsen- Anhalt, HALLE A. D. SAALE
Herr Dr. Jobst	LUFA Rheinland-Pfalz, SPEYER
Frau Leichtfuß Frau Poelders	Riedwerke GROß-GERAU
Herr Dr. Lepper	Landesanstalt für Umweltschutz Baden- Württemberg, KARLSRUHE
Herr Dr. Möbus Frau Damaschek	Landeskriminalamt WIESBADEN
Herr Müller Frau Wacker	Umweltamt der Stadt Frankfurt, FRANKFURT A. M.
Frau Nestor	ehemals: Hessische Industriemüll GmbH, BIEBESHEIM
Herr Dr. Trenkle	LUFA AUGUSTENBERG, Baden-Württemberg
Herr Dr. Win Frau Schmieder	Bundesanstalt für Materialprüfung, BERLIN, Außenstelle ADLERSHOF

Bearbeiter im Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie, WIESBADEN,  
Herr Dr. Baumgarten, Herr Dr. Schmid.

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
1. Veranlassung und Ziele des Fachgremiums Altlastenanalytik	4
2. Anwendungsbereich	6
3. Grundlage des Verfahrens	7
4. Probennahme	9
5. Probenvorbereitung	10
6. Extraktion	10
7. Herstellung der wäßrigen Meßlösung	11
8. Kalibrierung	12
9. Identifizierung und Quantifizierung	14
10. Berechnung der Endergebnisse	15
11. Qualitätssicherung	16
11.1 Zusammenstellung der Qualitätssicherungsmaßnahmen	16
11.2 Anwendungshinweise für die einzelnen Qualitätssicherungsmaßnahmen	18
12. Verfahrenskenngrößen	19
13. Geräte	19
14. Chemikalien	20
15. Störungen	21
<b>Literatur</b>	22
<b>Anhang A:</b> Chromatographische Arbeitsbedingungen und Chromatogramme	23
<b>Anhang B:</b> Ringversuchskenndaten	26

## 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 werden. 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 vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (ehemals Hessische Landesanstalt für Umwelt), mit Zustimmung des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit, 1995 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 Fachgremiums ist es, für das **Land Hessen** praktikierbare **Analyseverfahren zur Untersuchung von Feststoffen im Bereich der Altlasten** zu erarbeiten. Diese Analyseverfahren 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, Verwaltungsvorschriften und Verordnungen festgelegt werden.

Die hier erarbeiteten Analyseverfahren 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 das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie, Dezernat W 6, Altlasten und Schadensfälle, gerichtet werden.

Das FGAA sammelt, vergleicht und bewertet bereits vorhandene Analyseverfahren, 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 Analysemethoden
- Bewertung und Auswahl geeignet erscheinender Analysemethoden
- experimentelles Überprüfen der ausgewählten Methoden
- Überarbeitung einzelner Analysemethoden
- Durchführung von Vergleichsanalysen, bei denen die laborintern etablierten Methoden neben der erarbeiteten Methodenvorschrift getestet werden
- Validierung der resultierenden Methodenvorschriften durch Ringversuche
- Bekanntmachung der Methode durch einen öffentlich ausgeschriebenem Ringversuch
- Einführung dieser Methoden in den Verwaltungsvollzug.

## 2. Anwendungsbereich

Die hier beschriebene, durch das FGAA modifizierte Methode geht auf eine Veröffentlichung von A. PREUSS und R. ATTIG aus dem Jahr 1986 [1] zurück und ist zur analytischen Bestimmung von BTEX und LHKW in Böden und ggf. auch in schwierigen Altlastenmaterialien<sup>1</sup> 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.

Diese Methode kann zur Bestimmung der folgenden aufgeführten Verbindungen angewandt werden:

### *LHKW*

*DICHLORMETHAN*  
*TRICHLORMETHAN*  
*TETRACHLORMETHAN*  
*1,2-DICHLORETHAN*  
*1,1-DICHLORETHEN*  
*CIS-1,2-DICHLORETHEN*  
*1,1,1-TRICHLORETHAN*  
*TRICHLORETHEN*  
*TETRACHLORETHEN*

### *BTEX*

*BENZOL*  
*TOLUOL*  
*ETHYLBENZOL*  
*XYLOL (O-, M-, P-)*  
*STYROL*  
*CUMOL*  
*N-PROPYLBENZOL*

Darüber hinaus können weitere leichtflüchtige Verbindungen 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 Verbindungen zu belegen.

---

<sup>1</sup> abhängig von der Beschaffenheit des Probenmaterials, der Belastung und der Probenaufbereitung

Der Arbeitsbereich der Methode beginnt in der Reihe der Aromaten (BTEX) bei ca. 1 *mg/kg* Boden in der Reihe der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) zwischen ca. 0,02 und 1 *mg/kg* Boden, abhängig von der Arbeitstechnik und der Detektoranzeigempfindlichkeit. Ein oberes Ende des Arbeitsbereiches der Methode 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. Im Prinzip muß bei residualer Sättigung des freien Porenvolumens mit Lösungsmitteln mit Maximalgehalten bei Aromaten bis zu ca. 100 *g/kg* Boden und bei LHKW wie TETRACHLORETHEN bis zu ca. 200 *g/kg* Boden gerechnet werden.

### 3. Grundlagen des Verfahrens

Bei den hier zu untersuchenden Verbindungen handelt es sich um leichtflüchtige Substanzen aus dem Bereich der Lösungsmittel und der Kraftstoffe. Daher muß bereits bei der Probennahme darauf geachtet werden, daß die Verluste an leichtflüchtigen Verbindungen durch Verdampfung so gering wie möglich gehalten werden. Hierzu werden die Proben am Ort der Probennahme unverzüglich in ein bereits vom Labor eingewogenes, wasserlösliches organisches Lösungsmittel gegeben und sofort verschlossen.

Daher kann keine der im Altlastenbereich üblichen Probenvorbereitungen wie Sieben oder Trocknen vorgenommen werden. Bei dem Untersuchungsgut handelt es sich insoweit ausschließlich um eine feldfrische Stichprobe.

Von den gekühlt und dunkel in das Labor transportierten Proben werden jeweils nach einer definierten Schütteldauer Aliquote entnommen, in Wasser gegeben und nach den Regeln der Wasseranalytik gaschromatographisch untersucht.

Das zur Extraktion verwendete Lösungsmittel muß prinzipiell folgende Eigenschaften erfüllen:

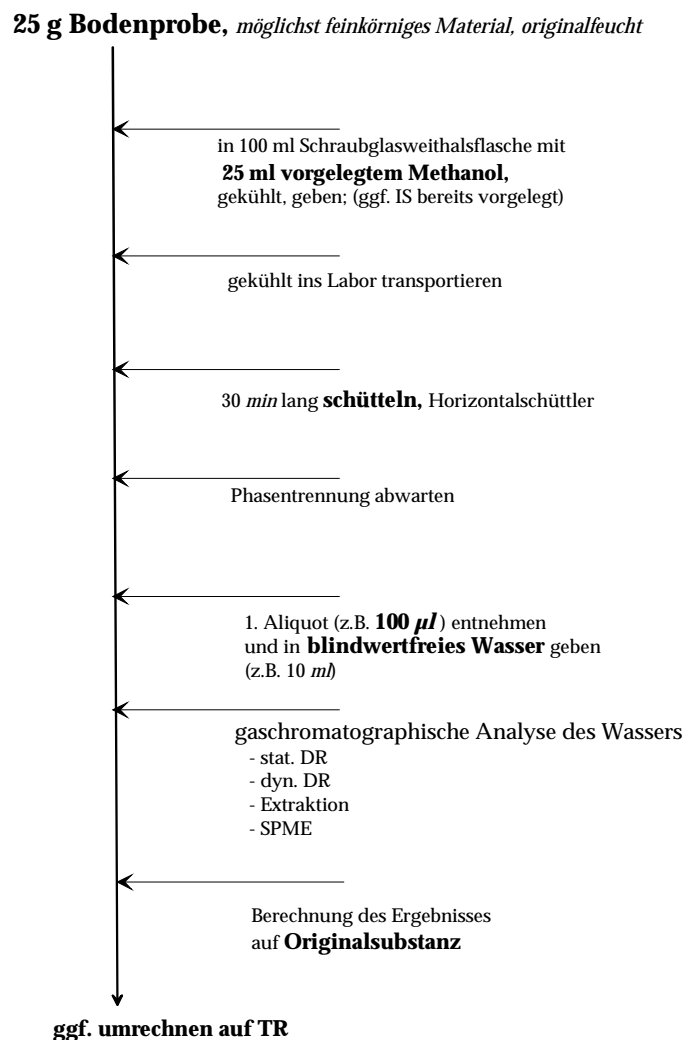
- gute Löslichkeit für die Analyten
- gute Benetzung der Feststoffpartikel
- mit Wasser vollständig mischbar
- felddauglich (leichte Handhabbarkeit)
- relativ geringer Dampfdruck
- blindwertfreie Qualität verfügbar
- geringe Toxizität



Ein Lösungsmittel, das alle o. g. Eigenschaften erfüllt ist nicht verfügbar. Bei der Erarbeitung dieser Methode wurden verschiedene Lösungsmittel geprüft. Folgende Lösungsmittel sind prinzipiell geeignet:

- METHANOL (relativ hoher Dampfdruck)
- METHYLGLYKOL (nicht blindwertfrei verfügbar)
- PROPANOL (stört z. T. im Chromatogramm)
- PROPYLENCARBONAT (ungebräuchliches Lösungsmittel, keine Toxizitätsdaten verfügbar)

Die nachfolgende Methode wird für das am besten geeignete Lösungsmittel METHANOL formuliert, andere Lösungsmittel sind nicht ausgeschlossen.



**Abbildung 1:** Fließschema des Bestimmungsverfahrens

## 4. Probennahme

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

Wegen der hohen Flüchtigkeit der zur untersuchenden Verbindungen ist bereits im Vorfeld eine intensive Abstimmung zwischen dem Probennehmer und dem Laboratorium erforderlich. Die genaue Vorgehensweise bei der Probennahme muß durch eine Standardarbeitsanweisung des Laboratoriums festgelegt werden.

Bei der Probennahme, Probenvorbehandlung und Probenaufarbeitung ist darauf zu achten, daß Verluste durch Verdampfung nur so wenig wie möglich stattfinden können. Dies soll dadurch gewährleistet werden, daß die erforderliche feinkörnige Bodenmasse (ca. 25 g), möglichst ohne größere heterogene Beimengungen, wie Wurzelwerk, Steine und Fremdkörper, z. B. durch Ausstechen mit einem Probenstecher aus dem ungestörten Material entnommen wird, z. B.: aus dem Kern einer Rammkernsondierung oder aus einer frisch abgeschälten Wand in einem Schurf. Dabei ist möglichst ein Aufbrechen des Bodenmaterials zu vermeiden. Daher kann nur Lockergestein beprobt werden.

Das entnommene Material, ca. 25 g, wird unverzüglich in eine nach Abschnitt 5 vorbereitete, tarierte und mit METHANOL versehene und gekühlte (Kühlbehälter mit Kühlelementen  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Schraubglasweithalsflasche eingefüllt. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß sowohl der Flaschenrand als auch das Gewinde der Flasche nicht durch Bodenmaterial verschmutzt wird, da sonst Verluste auftreten.

Der Anteil des zur Untersuchung gelangenden Feinmaterials an der Gesamtprobe ist abzuschätzen und im Analysenbericht anzugeben (ggf. an einer Parallelprobe). Grobbestandteile (Kieselsteine, Fels, Fremdbestandteile) werden bei der Probennahme und der Analyse nicht berücksichtigt.

Der Kontakt mit Kunststoffen ist unbedingt zu vermeiden. Ausnahme: die PTFE-kaschierte Kunststoffdichtung in den Flaschendeckeln<sup>2</sup>.

Die Probe wird sofort verschlossen und bei  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Dunkeln in das Labor (Kühlbehälter) transportiert. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die mit METHANOL beschickten Gefäße stehen (d.h., weder gekippt noch auf dem Kopf) transportiert und gelagert werden

---

<sup>2</sup> Die PTFE-kaschierten Dichtungen sollen nur lose in den Deckel eingelegt sein. Hier ist besonders darauf zu achten, daß diese nicht eingeklebt sind (der Klebstoff kann ggf. Lösungsmittel enthalten!).

## 5. Probenvorbereitung

In eine 100 bis 125 *ml*-Schraubglasweithalsflasche mit einem PTFE-kaschierten Schraubverschluß werden im Labor noch vor der Probennahme 25 *ml* blindwert-freies METHANOL vorgelegt und die Flasche verschlossen. Die Flaschen werden gewogen und das Gewicht notiert.

Das METHANOL kann als internen Standard: TOLUOL- $d_8$  für BTEX oder TRICHLOR-BROMMETHAN<sup>3</sup> für LHKW oder z. B.: 4-BROMFLUORBENZOL für beide Gruppen enthalten.

Der interne Standard wird in der Höhe der relevanten Konzentration von z. B.: 1 *mg/kg* für BTEX und 1 *mg/kg* für LHKW zugegeben. Dies soll sicherstellen, daß die Konzentration des internen Standards im Bereich der ggf. zu überwachende Konzentration liegt. Dies stellt die Grenzsituation für das Vorliegen nur eines Analyten dar. (Bei den hier vorgeschlagenen Volumenverhältnissen bedeutet dies: 1 *mg* TOLUOL- $d_8$ /1METHANOL und 1 *mg* TRICHLORBROMMETHAN/1METHANOL.)

Die so im Labor vorbereiteten Flaschen werden auf < 10 °C gekühlt und kühl ins Feld transportiert (Kühlbehälter). Dort wird jeweils rasch ca. 25 *g* Boden eingefüllt und fest verschlossen, siehe Abschnitt 4.

Nach Eingang im Labor wird die Gesamtmasse der original feuchten Probe durch Zurückwiegen der verschlossenen Flasche ermittelt.

Die Probe sollte in der Regel unverzüglich aufgearbeitet werden. Ist dies nicht möglich, so ist dies im Analysenbericht mitzuteilen. Wird die Probe nicht sofort aufgearbeitet, so ist sie im Dunkeln zu lagern (Versuche der Lagerbedingungen im Arbeitskreis haben gezeigt, daß die Lagerung der überschichteten Proben bei Raumtemperatur auch bis zu 10 Tage ohne meßbaren Einfluß auf das Analyseergebnis möglich ist).

## 6. Extraktion

Die Probe wird bei Raumtemperatur im verschlossenen Gefäß 30 *min.* lang auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Dies dient dazu, das Probenmaterial aufzubrechen und gleichmäßig und gut zu durchfeuchten.

Die Probe wird zum Absetzen der Feststoffphase stehen gelassen.

---

<sup>3</sup> TRICHLORBROMMETHAN wird als Bromierungsreagenz angeboten. Erfahrungen aus dem FGAA zeigten, daß dieser Standard instabil ist.

## 7. Herstellung der wäßrigen Meßlösung

Ein kleiner Teil des Extraktes (z. B.: 100  $\mu$ l) wird in Abhängigkeit von dem angewandten Aufarbeitungsverfahren in blindwertfreies Wasser (z. B.: 10 ml bei der Anwendung von Dampfraumanalysenverfahren; bei Einsatz der Extraktionsmethode jedoch mehr, bis zu 200 ml [3], [4]) gegeben und im geschlossenen Gefäß gleichmäßig (z.B. rühren, schütteln). Anschließend werden die BTEX und LHKW mittels

1. Statischer Dampfraumanalyse (DEV F 4 [3] und DEV F 9 [4])
2. Dynamischer Dampfraumanalyse (DEV F 19 (Entwurf) [5]; ISO/DIS 15009 [6])
3. nach Extraktion mit PENTAN (DEV F 4 [3] und DEV F 9 [4])
4. nach SPME

gaschromatographisch analysiert.

Bei der Anwendung der genormten Bestimmungsverfahren der Wasseranalytik ist zu beachten, daß meßplatzabhängig ggf. Überladungen des GC bzw. Überschreitungen des Arbeitsbereiches auftreten können.

Wenn die Proben z. B. mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen kontaminiert sind, dann sollte die wäßrige Zwischenlösung bevorzugt mit Pentan extrahiert werden, weil hierbei die Verteilung der Analyten zwischen Dampfraum und Wasser gestört wird.

Empfohlen wird ansonsten die statische Dampfraumanalyse. Hierfür werden die Volumenverhältnisse definiert:

100 - 500  $\mu$ l des Extraktes werden in 10 ml blindwertfreies WASSER in einem 20 ml-Dampfraumanalysenglas gegeben und nach dem Verschließen mit einem PTFE-kaschierten Septum zur Vergleichmäßigung geschüttelt. Bei kleineren Gefäßdimensionen sind die Volumenverhältnisse beizubehalten. Ebenso ist darauf zu achten, daß die Kalibrierung des gaschromatographischen Bestimmungsschrittes unter identischen Volumenverhältnissen wie bei der Analyse stattfindet. Anschließend werden BTEX und LHKW bevorzugt mittels statischer Dampfraumanalyse gaschromatographisch analysiert.

Bei anderen Volumenanteilen des Extraktes muß die Gültigkeit der Eichkurve geprüft werden.

Wird der dynamische Arbeitsbereich des Meßverfahrens überschritten, so müssen aus dem originären METHANOLextrakt die geeigneten Verdünnungen mit METHANOL hergestellt werden<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Versuche haben gezeigt, daß das Verhältnis von Extrakt zu Wasser und Dampfraum empfindlich auf Veränderungen reagiert. Daher ist stets der Originalextrakt mit Methanol zu verdünnen und anschließend das bei der Kalibrierung gewählte Verhältnis von Extrakt zu Dampfraum konstant beizubehalten.

## 8. Kalibrierung

Für die Durchführung der Quantifizierung ist es notwendig, daß die linearen Arbeitsbereiche für die verschiedenen Substanzen in Abhängigkeit von den jeweiligen Phasen-Volumenverhältnissen (Extraktionsmittel/WASSER; Extraktionsmittel/WASSER/Dampfraum bzw. Extraktionsmittel/WASSER/PENTAN) bekannt sind.

Der lineare Arbeitsbereich des Verfahrens ist bei der Verfahrensetablierung mit mindestens 5 Eichpunkten, gleichmäßig über den Arbeitsbereich verteilt, abzudecken.

Für die Routine reicht ein Rekalibrierung mit dem obersten und untersten Eichpunkt aus. Dies gilt jedoch nur, wenn der Arbeitsbereich linear ist.

Die Quantifizierung erfolgt über die externen Standardverbindungen<sup>5</sup> nicht über das Gesamtverfahren. Wobei nur der Verfahrensteilschritt ab dem Einschleppen des Extraktes in WASSER kalibriert wird. Hierzu werden dem Extraktionsmittel (METHANOL) die einzelnen Verbindungen zugesetzt. Dieses ist die Multikomponentenstammlösung. Sie wird mit METHANOL zu den jeweiligen Aufstocklösungen für das blindwertfreie WASSER verdünnt. Mit diesen Aufstocklösungen werden die wäßrigen Bezugslösungen mit unterschiedlichen Konzentrationsstufen der Analyten für die Kalibrierung hergestellt, indem stets das gleiche Volumen der organischen Lösung zu einem konstanten Volumen blindwertfreies WASSER gegeben wird.

Bezugsbasis ist hier konventionell das blindwertfreie WASSER. Der Extraktionsschritt aus dem Boden ist in der Kalibrierung nicht enthalten. Wiederfindungsraten werden nicht bestimmt und grundsätzlich nicht bei der Ergebnisberechnung berücksichtigt.

Ggf. können interne Standardverbindungen zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Die internen Standardverbindungen können an verschiedenen Stellen des Bestimmungsverfahrens zugesetzt werden:

1. Zugabe zum METHANOL bei der Extraktion<sup>6</sup>.

Auf diesem Wege könnte die Quantifizierung der Analyten über das Gesamtverfahren vorgenommen werden. Dabei ergibt sich aber das Problem einer angepaßten Konzentration des internen Standards zu den verschiedenen Analyten in der Probe. Nach einer ggf. erforderlichen Verdünnung des Extraktes kann dann nicht mehr über den internen Standard quantifiziert

---

<sup>5</sup> engl.: *natural standard*; hierbei handelt es sich um die jeweilige Zielverbindung, den eigentlichen Analyten.

<sup>6</sup> engl.: *surrogate standard*; hierbei handelt es sich um eine Modellsubstanz, die stellvertretend für alle Analyten der Probe vor der Aufarbeitung zugesetzt wird.

werden. Als „Surrogat-Standard“ ist am besten der jeweilige isotope markierte Analyt geeignet.

2. Zugabe zum METHANOL vor dem Einschleppen ins WASSER bei der Bestimmung aus dem Dampfraum<sup>7</sup>.

Hierbei können ggf. Verluste durch Verdampfung und Undichtigkeiten abgeschätzt und ggf. Empfindlichkeitsänderungen des Meßsystems erkannt werden.

3. Zugabe zum PENTAN vor der Injektion<sup>7</sup> bei der Bestimmung aus dem PENTANextrakt

Dieser dient ggf. zur Korrektur des Endvolumens bzw. zur Erkennung von Einspritzfehlern.

Interne Standardverbindungen können auch zur Kontrolle der Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Bodenmatrix herangezogen werden. Sie dienen auch als Grundlage zur höheren Sicherheit der Identität durch Auswertung der relativen Retentionszeiten.

An die Verwendung eines internen Standards zur Quantifizierung sind enge Grenzen gesetzt. Die interne Standardverbindung muß

1. ähnliches physikalisch-chemisches Verhalten wie die Analyten aufweisen (Verteilungsgleichgewichte: Flüssigkeiten/Boden, Wasser/Dampfraum, Wasser/Extraktionsmittel; Flüchtigkeit)
2. ähnliche Detektoranzeige haben (Anzeigeempfindlichkeit, Dynamik)
3. in dem Retentionszeitfenster des/der Analyten erscheinen, ohne Überlagerung
4. in gleicher Signalintensität liegen, wie die damit zu quantifizierenden Analyten (ggf. erforderliche Verdünnungen des Extraktes sind daher nicht mehr möglich)
5. analytisch ausreichend rein sein.

Der interne Standard kann für die Quantifizierung nur dann herangezogen werden, wenn er im Prinzip in etwa in der gleichen Konzentration wie die zu untersuchenden Analyten in der Probe vorhanden ist. Muß bei der Auswertung über die Konzentration des internen Standards hinaus extrapoliert werden, ist diese Auswertung nicht zulässig.

Die Verwendung von internen Standardverbindungen bei den Fragestellungen der Umweltanalytik täuscht nur eine scheinbare Sicherheit und Präzision vor, da bei dieser Aufgabenstellung in einer Probe gleichzeitig mehrere Analyten und zudem häufig in sehr unterschiedlichen Konzentrationsniveaus auftreten.

---

<sup>7</sup> engl.: *internal standard*; „Einspritzstandard“

## 9. Identifizierung und Quantifizierung

Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt über gaschromatographische Trennung und Detektion über geeignete Detektoren, z. B.: GC-MS; GC-FID; GC-ECD (ggf. weitere Detektoren wie: PID, TID und Hall-Detektor).

Vorteilhaft sind die Bestimmungen mit GC-MS, da beide Verbindungsklassen angezeigt werden oder aber Gerätekombinationen, die die Simultandektion über ECD/FID in Tandemkonfiguration oder nach Säulenausgangsteilung ermöglichen, bzw. durch Detektion mit ECD und FID nach Simultaninjektion auf zwei Säulen mit verschiedenen Detektoren.

Einzelne 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.

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 ein Meßsignal auf, so ist das Vorhandensein der gesuchten Verbindung möglich. Die Identität dieser Verbindung muß jedoch durch weitere Untersuchungen noch gesichert werden.

Treten bei der vergleichenden Überprüfung auf einer zweiten Kapillarsäule einer anderen Polaritätsgruppe bei der erwarteten substanzspezifischen Retentionszeit jeweils übereinstimmende Meßsignale auf, so ist die Identität der Substanz sehr wahrscheinlich.

Gegebenenfalls ist ein anderes Nachweisverfahren heranzuziehen, z. B. PID (nur für BTEX) oder Massenspektrometrie. Bei der Verwendung von GC-MS müssen zusätzlich die Massenspektren in gewissen Grenzen übereinstimmen. Diese sind zuvor anhand von 5 unterschiedlichen Kalibrierlösungen meßplatzspezifisch zu ermitteln.

Die Bewertung hinsichtlich der Identität liegt in der Verantwortung des Analytikers. Der Grad der Absicherung soll mit dem Analyseergebnis mitgeteilt werden.

Bei der Kapillarsäulen-Gaschromatographie ist die Übereinstimmung der Retentionszeiten an folgende Grenzen geknüpft:  $RT \pm 0,02 \text{ min}$  (und bei Verwendung von internen Standardverbindungen die relative Retention  $RRT \pm 0,1 \%$ ). Bei Verwendung von GC-FID muß der interne Standard TOLUOL-d<sub>8</sub> vollständig vom nicht deuterierten TOLUOL bis zur Basislinie getrennt werden.

Zur Bestimmung des Gehaltes der Analyten in der wäßrigen Zwischenlösung wird auf die dem jeweiligen Verfahren zu Grunde liegende DIN-Norm verwiesen (DEV F4, F4 (Mai 1988) [7], F 5 (Nov. 1991) [8], F 9 und F 19). Grundsätzlich sind bei den Kalibrierungen und Probenmessungen stets die gleichen experimentellen Randbedingungen einzuhalten. Bei der Kalibrierung ist dem blindwertfreien WASSER zur Ermittlung des Verfahrensblindwertes das gleiche Volumen METHANOL, jedoch ohne Analyten, zuzusetzen.

Die hierbei erhaltenen Zwischenergebnisse der Analyten in  $\mu\text{g/l}$  WASSER sind unter Beachtung der eingesetzten Massen- und Volumenverhältnisse und unter der Annahme einer hundertprozentigen Wiederfindungsrate auf Originalsubstanz Boden umzurechnen.

## 10. Berechnung der Endergebnisse

Der Gehalt der Analyten in der wäßrigen Zwischenlösung wird gemäß den jeweiligen zugrunde liegenden DIN-Normen der Wasseranalytik berechnet (DEV F4, F9 und F19). Dieses Zwischenergebnis wird auf Originalsubstanz umgerechnet unter Berücksichtigung der Einwaage, dem Volumen des Extraktionsmittels sowie des Aliquotes das zur Aufstockung des blindwertfreien WASSERS eingesetzt wurde.

$$c_{iW} = \frac{y_{iW} - b_{iW}}{m_{iW}} \quad [1]$$

$c_{iW}$  = ermittelte Konzentration des jeweiligen Analyten  $i$  in der wäßrigen Zwischenlösung in  $\mu\text{g/l}$  WASSER

$y_{iW}$  = Meßsignal der Komponente  $i$  in der wäßrigen Lösung (Dimension auswertungsabhängig z. B.: *Flächeneinheit*)

$b_{iW}$  = Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion der Komponente  $i$  in *Flächeneinheiten*

$m_{iW}$  = Steigung der Kalibrierfunktion der Komponente  $i$  (Dimension: *Flächeneinheit \* l /  $\mu\text{g}$* )

$$c_{iOS} = \frac{c_{iW} \cdot V_E \cdot V_W}{V_a \cdot m_B} \quad [2]$$

$c_{iOS}$  = Konzentration des jeweiligen Analyten in der Originalsubstanz in *mg/kg* OS

$c_{iW}$  = siehe Formel [1]

$V_E$  = Volumen des Extraktionsmittels in *ml*



- $V_W$  = Volumen des aufgestockten blindwertfreien Wassers in *ml*
- $v_a$  = Aliquotes des Extraktes zur Aufstockung des blindwertfreien Wassers in  $\mu l$
- $m_B$  = Masse des eingewogenen Bodens, Originalsubstanz in *g*

Soll das Endergebnis auf Trockenmasse bezogen werden, so wird an einer zweiten Teilprobe die Trockenmasse bestimmt und dies rechnerisch in das Ergebnis einbezogen.

$$C_{iTR} = \frac{C_{iOS} \cdot 100}{TR} \quad [3]$$

- $C_{iTR}$  = Konzentration des jeweiligen Analyten bezogen auf Trockenmasse in *mg/kg TR*
- TR = Trockenrückstand der Bodenprobe in %

Bei der Anwendung der Zwei-Säulen-Technik wird das Endergebnis aus den beiden Teilergebnissen gemäß DEV F2 [9], Abschnitt 12.4, zusammengefaßt.

## 11. Qualitätssicherung

### 11.1 Zusammenstellung der Qualitätssicherungsmaßnahmen

1. Bei Meßwerten nahe dem Entscheidungswert ( $\pm 20$  %) sollte eine Doppelbestimmung durchgeführt werden. Dieses setzt voraus, daß bereits im Feld eine zweite Probe entnommen und abgefüllt wurde.
2. Wiederfindungsraten über das gesamte Bestimmungsverfahren im Konzentrationsbereich des Entscheidungswert können an realen Proben durch Zugabe z.B. deuterierter Standardverbindungen wie TOLUOL- $d_8$ , besonders bei der Analyse mit GC-MS, oder für EC-Detektion der LHKW durch Zugabe einer stabilen Standardverbindung wie 4-BROMFLUORBENZOL vor der Extraktion bestimmt werden. Die isotope markierten 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.
3. Ggf. Aufstockung einer Substanz in der Größenordnung um ca. 100 % des Meßwertes. Zugabe zu dem bereits vorliegenden Extrakt noch im Kontakt

zur Originalmatrix vor einer erneuten Extraktion zur eindeutigen Überprüfung der Identifizierung und Quantifizierung bei Störungen im Chromatogramm.

4. Blindwerte sind zu bestimmen, um Störungen durch Reagenzien, Geräte und Methode zu erkennen. Ferner sollen Einflüsse vom Probennahmeort, durch den Transport und durch die Handhabung des Probengutes erkannt und ggf. eliminiert werden. Hierzu werden zwei weitere Probenahmegefäße mit vorgelegtem METHANOL aus dem Labor in das Feld mitgeführt, wovon eine Flasche während der Dauer der eigentlichen Probenahme und Abfüllung in ausreichender Distanz (z. B.: 1 m) geöffnet wird (Blindwert des Probennahmeortes, des Transports und der Lagerung). Die zweite Flasche wird ungeöffnet über die gesamte Maßnahme mitgeführt (Blindwert des Transports sowie Lagerung). Über die Veränderung der internen Standardverbindungen können ggf. Verdampfungsverluste abgeschätzt werden.
5. Für das Gesamtverfahren können ggf. Wiederfindungsraten mit z. B. internen Standardverbindungen (siehe Ziff. 2) oder isotonenmarkierten Analyten, soweit verfügbar, bestimmt werden. Wenn Unstimmigkeiten auftreten, kann dies getrennt für die einzelnen Teilschritte, z. B.:
  - für die Extraktion
  - für das Umlösen
  - für Teile des Bestimmungsverfahrens

durchgeführt werden.

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. Jede Abweichung von der Analysenvorschrift ist zu dokumentieren.
8. Das Analyseergebnis ist mit dem organoleptischen Befund der Probe in Einklang zu bringen (Plausibilitätsbetrachtung).
9. Bei relevanten Proben ist eine Absicherung mit einem anderen Meßverfahren vorzunehmen, z. B.: Absicherung mit GC-MS.

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 z. B. isotopenmarkierten Standards.

angewandt werden.

Bei der Routinemessung/ arbeitstächlich sollten die Qualitätssicherungsbausteine

1. Mehrfachbestimmung bei Meßwerten nahe dem Orientierungswert
4. Bestimmung der Blindwerte
6. Einsatz von Qualitätskontrolllösungen in der Probenserie
7. Dokumentation aller Abweichungen von der Analysenvorschrift
8. Plausibilitätsbetrachtung

angewandt werden.

Fallweise werden die Qualitätssicherungsbausteine

2. Zugabe z. B. isotopenmarkierter Standardverbindungen
3. Standardaufstockung
5. Bestimmung der Wiederfindungsraten mit z. B. isotopenmarkierten Standards
9. Absicherung mit anderem Verfahren

angewandt.

## 12. Verfahrenskenngrößen

Durch Ringversuch ermittelte Verfahrenskenngrößen sind in der Anlage B dokumentiert. Diese orientieren sich an typischen Konzentrationsniveaus im Altlastenbereich.

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.

Die Größenordnung der Verluste, die bei der Aufarbeitung eintreten, können nach Abschnitt 11.1, Zif. 2, geprüft werden.

## 13. Geräte

- Edelstahlspatel
- Kernstecher (Edelstahl); (z.B. Apfelkernstecher oder Edelstahlrohr, einseitig offen mit verschiebbarem Stempel); Außendurchmesser passend zur Öffnung der Probennahmeflasche
- Pulvertrichter aus Glas, Durchmesser passend zur Öffnung der Probennahmeflasche
- 100 bis 125 ml Schraubglasweithalsflasche mit einem Schraubverschluß in den eine PTFE-kaschierte Kunststoffdichtung eingelegt ist (Öffnungsdurchmesser ca. 30 mm)
- Kühlbehälter zum Probentransport
- Kühlelemente
- Laborwaage (zur Bestimmung der Einwaage und des TR)
- Analysenwaage, Ablesegenauigkeit z.B. 0,1 mg
- Abdampfschale aus Porzellan, Durchmesser z.B. 125 mm oder Porzellantiegel zur Bestimmung des TR
- Exsikkator
- Trockenschrank
- Horizontal-Schüttler
- Pipetten
- Meßkolben

- Mikroliterspritzen
- ggf. Dampfraumanalysengläser passend zum automatischen Probengeber, PTFE-kaschierte Septenkappen, Verschlußzangen
- ggf. Glasflasche mit Schliffstopfen zur Herstellung von PENTANextrakten, Magnetrührer, PTFE-ummantelte Rührfische, Mikroseparatoren
- Gaschromatograph für temperaturprogrammierbare Arbeitsweise mit rechnergestützter Auswerteeinheit, ggf. 2-Säulentechnik, geeignetes Probenaufgabesystem, Detektoren: MS, ECD, FID, u. a. m.
- Probenaufgabesystem für GC z. B.: automatischer Flüssigkeitsprobengeber für die Injektion von Extrakten, Dampfraumprobengeber für die statische bzw. dynamische Dampfraumanalyse oder SPME.

## 14. Chemikalien

- Standardverbindungen, gaschromatographisch rein, z.B. :

*LHKW*      *DICHLORMETHAN*  
                  *TRICHLORMETHAN*  
                  *TETRACHLORMETHAN*  
                  *1,2-DICHLORETHAN*  
                  *1,1-DICHLORETHEN*  
                  *CIS-1,2-DICHLORETHEN*  
                  *1,1,1-TRICHLORETHAN*  
                  *TRICHLORETHEN*  
                  *TETRACHLORETHEN*

*BTEX*        *BENZOL*  
                  *TOLUOL*  
                  *ETHYLBENZOL*  
                  *XYLOL (O-, M-, P-)*  
                  *STYROL*  
                  *CUMOL*  
                  *N-PROPYLBENZOL*

- *METHANOL*, blindwertfrei
- *WASSER*, blindwertfrei
- ggf. *PENTAN*, blindwertfrei
- interne Standardverbindungen, z.B. *TOLUOL-d<sub>8</sub>* ; *TRICHLORBROMMETHAN*; *4-BROMFLUORBENZOL*

## 15. Störungen

Bei Proben, die mit Öl, aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder tensid-wirksamen Substanzen belastet sind, ist die wäßrige Zwischenlösung bevorzugt mit PENTAN zu extrahieren (siehe Abschnitt 7, Ziffer 3).

Bei hochbelasteten Proben kann ggf. der lineare Arbeitsbereich der dynamischen Dampfraummethode überschritten werden.

Undichtigkeiten der Dampfraumanalysengläser, der Apparatur zur dynamischen Dampfraumanreicherung, der Probennahmegefäße.

Verdampfungsverluste der PENTANextrakte bei der Injektion infolge zu hoher Raumtemperatur.

## Literatur

- [1] A. PREUSS, R. ATTIG, Fres. Z. Anal. Chem. **325** (1986), 531.
- [2] HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT, Handbuch Altlasten, Bd 3, Teil 2 „Untersuchung altlastenverdächtiger Flächen“, Wiesbaden 1996
- [3] DEV F 4; DIN EN ISO 10301, (1997-08), Wasserbeschaffenheit - Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe - Gaschromatographische Verfahren
- [4] DEV F 9; DIN 38407-9, (1991-05), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F9)
- [5] DEV F 19 (Norm-Entwurf); DIN 38407-19, (1996-01), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 19; Gaschromatographische Bestimmung von ausblasbaren organischen Verbindungen (AOV) nach vorheriger Anreicherung auf einer Falle (F19)
- [6] ISO/DIS 15009 (Norm-Entwurf); Stand 31.10.1999, Soil quality - Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and halogenated hydrocarbons - Purge and trap method with thermal desorption.
- [7] DEV F 4; (Mai 1988), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) (F4). {Ersetzt durch DEV F 4; DIN EN ISO 10301, (1997-08)}
- [8] DEV F 5; (Nov. 1991), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen - LHKW durch gaschromatographische Dampfraumanalyse (F5). {Ersetzt durch DEV F 4; DIN EN ISO 10301, (1997-08)}
- [9] DEV F 2; (Feb. 1993), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F2).

## Anhang A

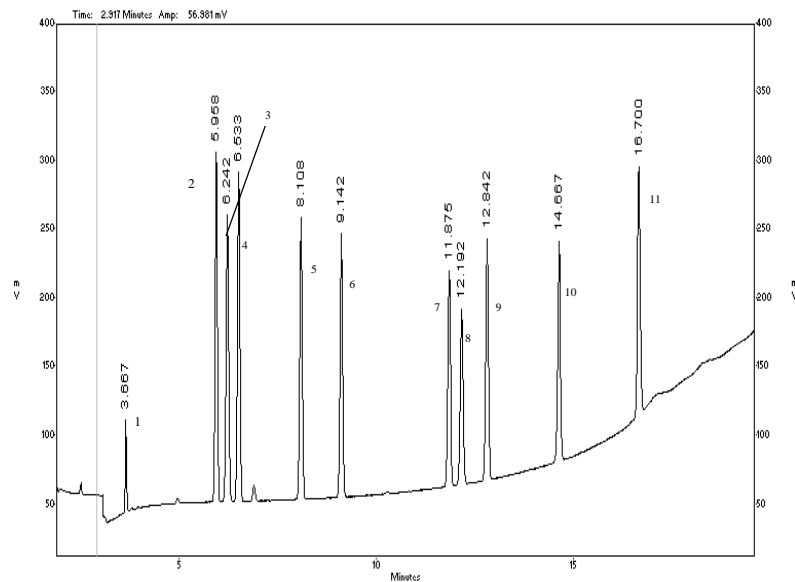
### Gerätebedingungen

(Quelle: Sigrid Leichtfuß, Riedwerke GROB-GERAU)

#### A1: Statische Dampfanalyse, ECD-Detektion:

Inkubationszeit: 30 min  
Inkubationstemp.: 80 °C  
Probenvolumen: 5 ml  
Injektionsvolumen: 1 ml  
Probengeber: A 200 S

Injektion: splittlos  
Säule: DB 624 (J&W), 30 m, i.D.: 0,32 mm, 1,8 µm Filmdicke  
Temp. Programm: 40 °C, 1 min., 4 °C/min. auf 110 °C, 40 °C/min. auf 140°C, 5 min.

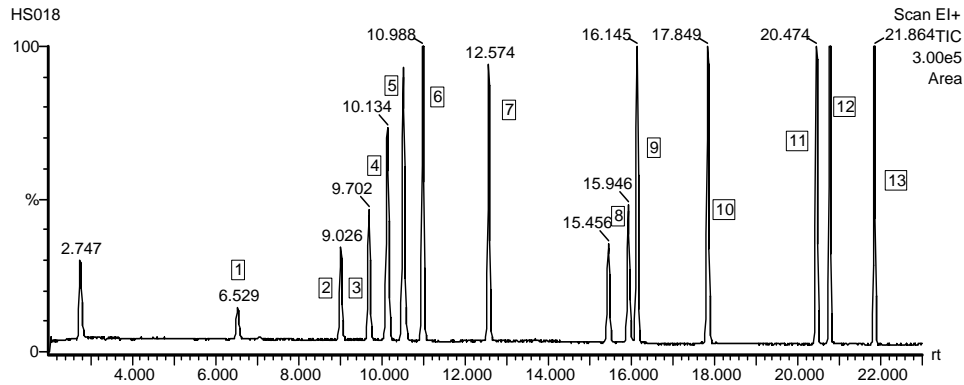


Signal Nr	RT [min]	Substanz	Konzentration [µg/l Wasser]
1	3,667	Dichlormethan	8,2
2	5,958	Trichlormethan	0,82
3	6,242	1,1,1-Trichlorethan	0,28
4	6,533	Tetrachlormethan	0,13
5	8,108	Trichlorethen	0,54
6	9,142	Bromdichlormethan	0,21
7	11,875	1,1,2-Trichlorethan	4,1
8	12,192	Tetrachlorethen	0,12
9	12,842	Dibromchlormethan	0,27
10	14,667	1,1,1,2-Tetrachlorethan	0,17
11	16,700	Tribrommethan	0,69



## A2: Statische Dampfmanalyse, MS-Detektion:

Inkubationszeit: 30 min.  
Inkubationstemp.: 80° C  
Probenvolumen: 10 ml  
Injektionsvolumen: 1 ml  
Probengeber: COMBI-PAL, Fa. CTC



25 µl Multikomponentenstandardlösung in METHANOL,  
in 10 ml blindwertfreiem WASSER

Signal Nr	RT [min]	Substanz	Konzentration [µg/l Wasser]
1	6,529	Dichlormethan	1.300
2	9,026	cis-1,2-Dichlorethen	1.300
3	9,702	Trichlormethan	1.500
4	10,134	1,1,1-Trichlorethan	1.300
5	10,530	Tetrachlormethan	1.600
6	10,988	Benzol	1.800
7	12,574	Trichlorethen	1.500
8	15,946	Toluol-d <sub>8</sub> ; int. Std	700
9	16,145	Toluol	1.700
10	17,849	Tetrachlorethen	1.600
11	20,474	Ethylbenzol	1.800
12	20,780	m/p-Xylol	1.800
13	21,864	o-Xylol	1.700

### Gaschromatographische Bedingungen:

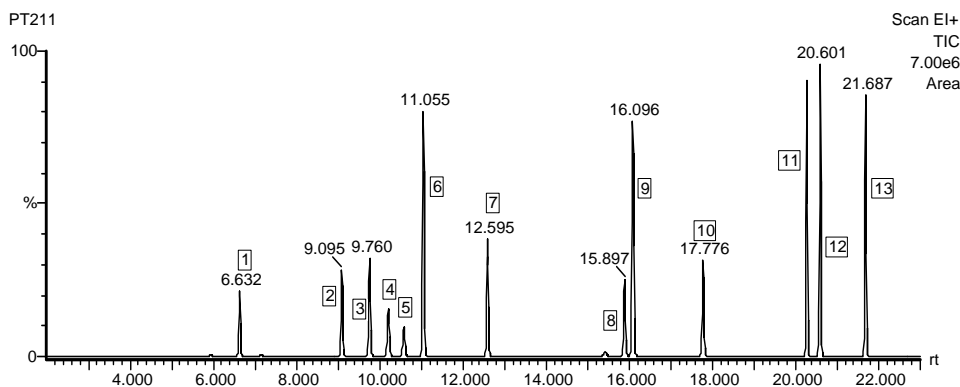
Injektion: splittlos  
Säule: DB 624 (J&W), 60 m, i.D.: 0,32 mm, 1,8 µm Filmdicke  
Temp. Programm: 40° C, 1 min., 4° C/min. auf 110° C, 40° C/min. auf 140° C, 5 min.

MS-Bedingungen: Scan: 50 bis 220 u, Scanzeit: 0.60 Sekunden/scan

### A3: Dynamische Dampfmanalysen, MS-Detektion:

Falle: **Tenax**  
Ausblaszeit: 11 min.  
Volumenfluß: 40 ml/min, Helium  
Desorbtdauer: 4 min. bei 180° C mit Kryofokussierung  
Probenvolumen: 15 ml  
Probengeber: Precept II, Fa. Tekmar

#### Dynamische Dampfmanalyse **Tenax**-Falle mit **Kryofokussierung**



25 µl Multikomponentenstandardlösung in METHANOL,  
in 10 ml blindwertfreiem WASSER

Signal Nr	RT [min]	Substanz	Konzentration [µg/l Wasser]
1	6,632	Dichlormethan	13
2	9,095	cis-1,2-Dichlorethen	13
3	9,760	Trichlormethan	15
4	10,200	1,1,1-Trichlorethan	13
5	10,591	Tetrachlormethan	16
6	11,055	Benzol	18
7	12,595	Trichlorethen	15
8	15,897	Toluol-d <sub>8</sub> ; int. Std.	7
9	16,096	Toluol	17
10	17,776	Tetrachlorethen	16
11	20,293	Ethylbenzol	18
12	20,601	m/p-Xylol	18
13	21,687	o-Xylol	17

#### Gaschromatographische Bedingungen:

Injektion: splittlos  
Säule: DB 624 (J&W), 60 m, i.D.: 0,32 mm, 1,8 µm Filmdicke  
Temp. Programm: 40° C, 1 min., 4° C/min. auf 110° C, 40° C/min. auf 140° C, 5 min.

MS-Bedingungen: Scan: 50 bis 220 u, Scanzeit: 0.60 Sekunden/scan

## **Anhang B**

### **Ringversuchskenndaten**

#### **1. Herstellung der Ringversuchsproben**

Zur Validierung der hier konzipierten Methode wurde durch das FGAA im Jahre 1999 ein Ringversuch (RV) durchgeführt. Ein Boden wurde mit unterschiedlichen Konzentrationen einzelner BTEX und LHKW aufgestockt (siehe Tabelle B 1). Dieser wurde durch ein externes Laboratorium hergestellt, getestet und versandt. Die Daten des Ringversuchs wurden anonymisiert nach DIN ISO 5725 Teil 5 statistisch ausgewertet.

Bei diesem Boden handelte es sich um einen LUFA-Standardboden Typ 2.2, Ch.-Nr. SP 23399, org. C-Gehalt 2,3 %, Tonanteil ca. 14 %, Trockenrückstand ca. 90 %. Der Boden wurde über ein Sieb aus Edelstahl mit einer Maschenweite von 2 mm abgeseibt. Die Feuchtigkeit des Bodens wurde durch Trocknen an der Luft auf 7,7 % reduziert, um ein Verkleben des Bodens an den Trommelwänden bei der Mischung zu vermeiden. Der Boden wurde in einer Kugelmühle aus Porzellan ohne Einlagen, Nennvolumen ca. 8 Liter, durch Drehen über die horizontale Achse gemischt. Wegen der hohen Flüchtigkeit der zu dotierenden Substanzen wurde das Dotieren, Mischen und Abfüllen des Bodens bei  $-0,5^{\circ} C$  bis  $-2^{\circ} C$  in einer Kühlzelle durchgeführt.

Der fertig gemischte Boden klebte nicht an den Wänden der Trommel und hatte keine Klumpen gebildet, war rieselfähig und hatte keine sichtbaren Hinweise auf mögliche Inhomogenitäten.

Die Homogenität der Proben wurde vor deren Ausgabe an die Ringversuchsteilnehmer geprüft. Die Proben waren homogen und bei einer Lagertemperatur von ca.  $4^{\circ} C$  für die Dauer des Ringversuchs auch stabil, belegt durch einen Lagertest.

Bei der Abfüllung der Bodenportionen wurden zunächst 12 Proben je ca. 25 g in Flaschen in denen 25,00 ml Extraktionsmittel (mit internen Standardverbindungen) vorgelegt war, abgefüllt. Jeder Teilnehmer erhielt eine dieser überschichteten Proben neben den trocken abgefüllten Bodenproben. Die Einwaage des Bodens wurde durch Rückwiegen ermittelt. Die Konzentrationen der internen Standards und die Einwaage des dotierten Bodens wurden jedem Teilnehmer mitgeteilt.

Die Bodenproben wurde in 4 Portionen zu je ca. 30 - 40 g in nummerierten Flaschen (Vierfachbestimmung) versandt.

#### **2. Ergebnisse des Ringversuchs**

Die Ringversuchsproben wurden an 12 Laboratorien verschickt. 10 Laboratorien berichteten Analyseergebnisse, die gemäß DIN ISO 5725 Teil 5 statistisch ausgewertet wurden.

Im Folgenden werden nur die wesentlichen Ergebnisse exemplarisch dargestellt. Die komplette Ringversuchsauswertung liegt den Teilnehmern des FGAA vor. Sie kann bei Interesse auch beim Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie, Dezernat Altlasten und Schadensfälle, eingesehen werden.

## **2.1 Ergebnisse der BTEX-Bestimmung**

Der Mittelwert der 8 methodenkonformen Laborkollektive für die Summe der BTEX betrug  $173 \text{ mg/kg OS}$  Boden bei einem von 33 % und einem Wiederholvariationskoeffizienten  $s_r$  von 12 %. Vier Ergebnisse wurden als nicht methodenkonform ausgeschlossen (Erklärung, siehe Abb. B1)..

Der Vergleichsvariationskoeffizienten  $s_R$  fiel in Anbetracht der schwierigen Matrix und der leichtflüchtigen Analyten unerwartet niedrig aus und kann als recht gut eingestuft werden.

Bei den Einzelverbindungen treten höhere Variationskoeffizienten auf, z. B.: 30 % bei *o*-XYLOL bis zu 77 % bei BENZOL. Die einzelnen Werte sind in Tabelle B 1 aufgeführt.

## **2.2 Ergebnisse der LHKW-Bestimmung**

Der Mittelwert von 7 methodenkonformen Laborkollektiven für die Summe der LHKW betrug  $53 \text{ mg/kg OS}$  Boden bei einem Vergleichsvariationskoeffizienten  $s_R$  von 26 % und einem Wiederholvariationskoeffizient  $s_r$  von 13 %. Vier Ergebnisse wurden als nicht methodenkonform ausgeschlossen (Erklärung, siehe Abb. B2).

Der Vergleichsvariationskoeffizienten  $s_R$  fiel in Anbetracht der schwierigen Matrix und der leichtflüchtigen Analyten unerwartet niedrig aus und kann als recht gut eingestuft werden.

Bei den Einzelverbindungen treten höhere Variationskoeffizienten auf, z. B.: 20 % bei TETRACHLORETHEN bis zu 53 % bei DICHLORMETHAN. Die Einzelwerte sind ebenfalls in Tabelle B 1 aufgeführt.

## **2.3 Ergebnisse der überschichteten Probe**

Bei den überschichteten Proben wurden durchweg höhere Befunde erzielt. Bei den BTEX  $217 \text{ mg/kg OS}$  Boden statt  $173 \text{ mg/kg OS}$  Boden und bei LHKW  $97 \text{ mg/kg OS}$  Boden statt  $53 \text{ mg/kg OS}$  Boden. Diese Befunde sind in den Abbildungen B1, B2 und B3 als Dreiecke den jeweiligen Mittelwerten der trockenen Probe gegenübergestellt. In den Abbildungen B4, B5 und B6 wird der Einfluß der Überschichtung im Vergleich zur trockenen Probe sowie der theoretischen Sollhöhe graphisch dargestellt.

**Tabelle B1:** Ringversuchsdaten der einzelnen Verbindungen (BTEX/LHKW im Boden Nov. 1999)

	trockene RV-Probe <sup>8</sup>					überschichtete Probe <sup>9</sup>				Dotierung	Referenzwert <sup>10</sup>	
	m	sR	sr	N	n	MW	VK	N	n	Soll <sup>11</sup>	MW	VK
	mg/kg OS	%	%	-	-	mg/kg OS	%	-	-	mg/kg OS rein theoret.	mg/kg OS	% n = 9
Dichlormethan	<b>0,87</b>	52,5	26,3	7	27	<b>3,20</b>	50,8	10	10	9,6	1,04	20,3
Trichlormethan	<b>16,2</b>	40,0	16,4	7	27	<b>40,5</b>	55,4	11	11	109,0	30,2	15,4
1,2-Dichlorethan	<b>20,6</b>	35,2	12,7	7	26	<b>29,3</b>	38,5	11	11	66,8	18,0	12,2
Trichlorethen	<b>1,45</b>	47,3	17,4	7	26	<b>2,7</b>	39,7	11	11	5,2	1,69	12,6
Tetrachlorethen	<b>13,4</b>	19,5	12,6	7	27	<b>21,8</b>	45,0	11	11	37,6	24,5	8,0
<b>Summe LHKW</b>	<b>52,5</b>	<b>26,3</b>	<b>12,7</b>	<b>7</b>	<b>27</b>	<b>97,2</b>	<b>43,2</b>	<b>11</b>	<b>11</b>	228,2	75,4	11,9
Benzol	<b>2,71</b>	77,1	16,5	8	31	<b>4,5</b>	37,4	12	12	8,6	1,85	16,7
Toluol	<b>11,4</b>	37,7	17,0	8	29	<b>17,0</b>	42,1	12	12	27,6	16,1	8,9
Ethylbenzol	<b>77,5</b>	41,9	12,2	8	31	<b>102,7</b>	50,6	12	12	115,2	100	4,9
m/p-Xylol	<b>13,3</b>	31,1	10,9	8	31	<b>15,3</b>	36,5	12	12	18,1	22,4	4,4
o-Xylol	<b>68,1</b>	29,5	7,2	8	30	<b>77,1</b>	33,3	12	12	102,2	108	4,0
<b>Summe BTX</b>	<b>173</b>	<b>32,6</b>	<b>12,0</b>	<b>8</b>	<b>31</b>	<b>217</b>	<b>32,8</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	271,8	248	4,7
<b>Summe LHKW/BTX</b>	<b>225</b>	<b>30</b>	<b>9,1</b>	<b>7</b>	<b>28</b>	<b>315</b>	<b>33,9</b>	<b>11</b>	<b>11</b>	500,0	324	6,3

Zahlenangaben rein rechnerisch, signifikant nur 2 Stellen

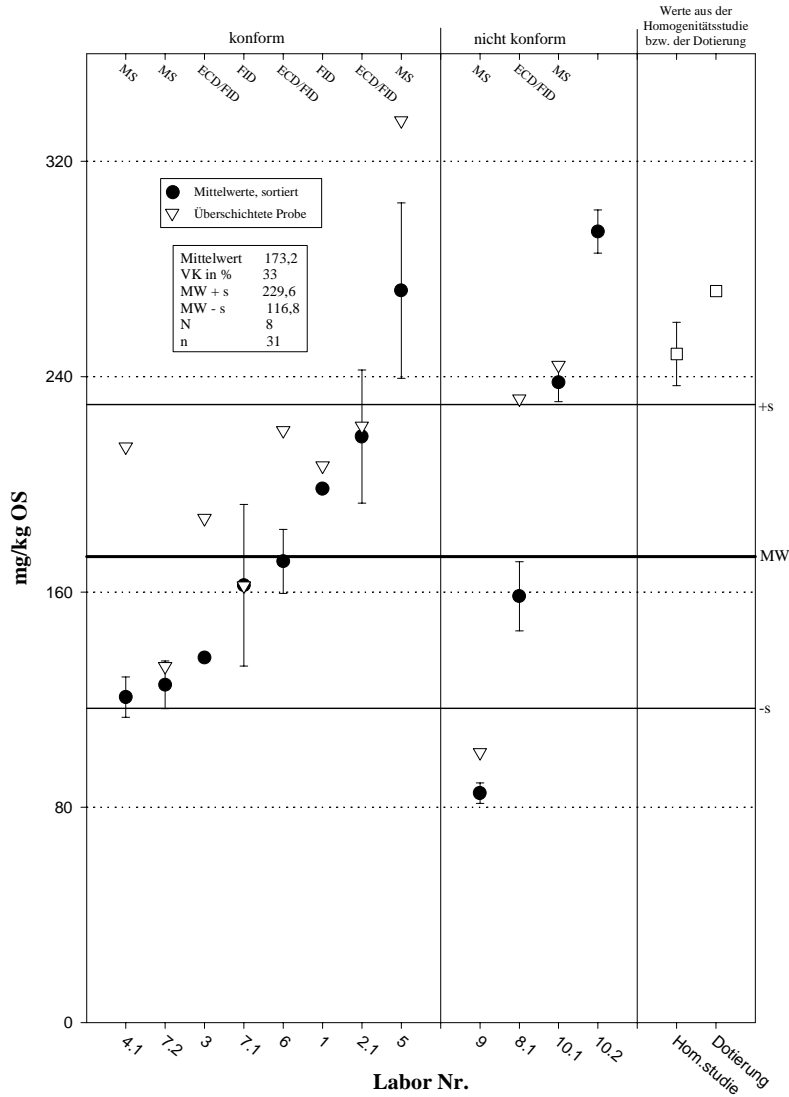
<sup>8</sup> Auswertung aus 4 Parallelproben je Labor nach ISO 5725 Teil 5

<sup>9</sup> MW und VK, da jedes Labor nur 1 überschichtete Probe erhielt

<sup>10</sup> Als „Referenzwert“ wird der Mittelwert aus der Homogenitätsprüfung von 9 Proben unmittelbar nach deren Abfüllung bezeichnet.

<sup>11</sup> der „Soll“-wert ist rein hypothetisch, da nach der Dotierung der Boden längere Zeit offen umgerührt worden ist.

**FGAA, BTX/LHKW, Test 99**  
**Summe BTEX im Boden**



Die Laborkollektive 8, 9 und 10 *nicht konform*, weil:

Labor 8: *Proben erst nach 14 Tagen Lagerung überschichtet.*

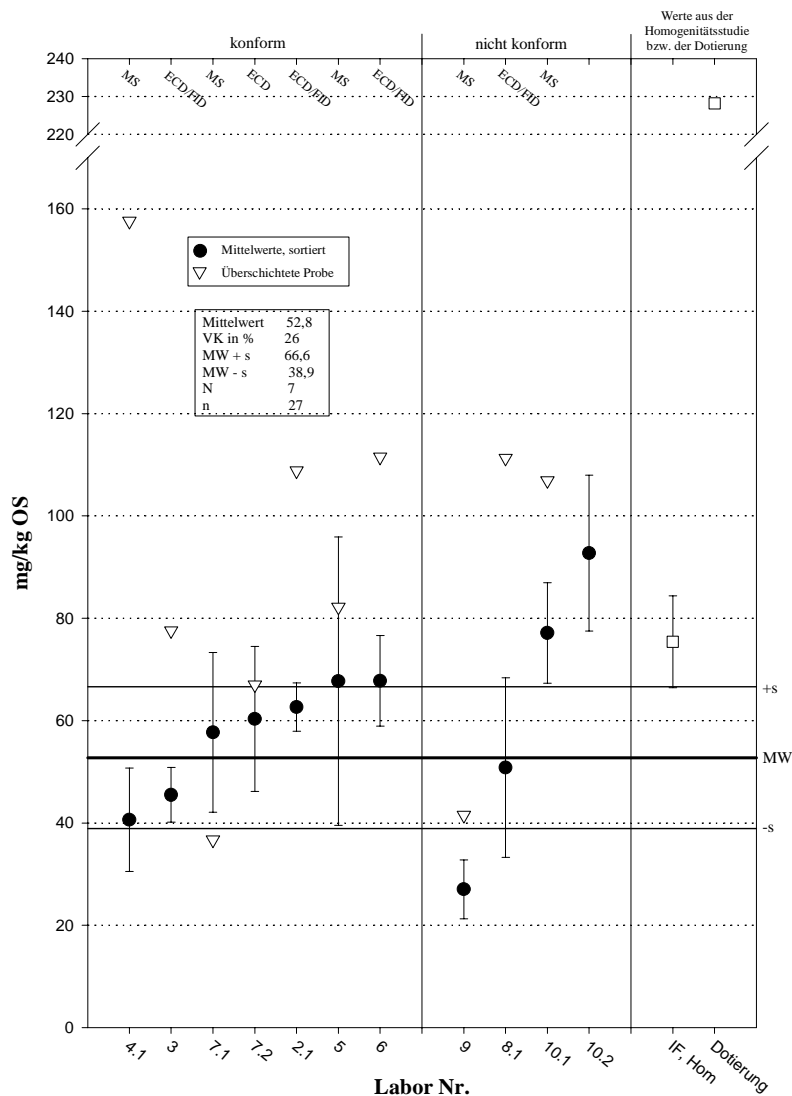
Labor 10.1 (Methanol) und 10.2 (Propylencarbonat):  
*Proben vor der Überschichtung ca. 2 Monate lang tiefgefroren.*

Labor 9: *gerätetechnische Probleme*

**Abbildung B1:  $\Sigma$  BTEX in Boden** (Einzelergebnisse siehe Tabelle B1)

trockene RV-Probe		überschichtete Probe	
m	= 173 mg/kg OS	MW	= 217 mg/kg OS
sR	= 33 %	VK	= 33 %
sR	= 12 %		
N	= 8	N	= 12

**FGAA, BTX/LHKW, Test 99**  
**Summe LHKW im Boden**



Die Laborkollektive 8, 9 und 10 *nicht konform*, weil:

Labor 8: *Proben erst nach 14 Tagen Lagerung überschichtet.*

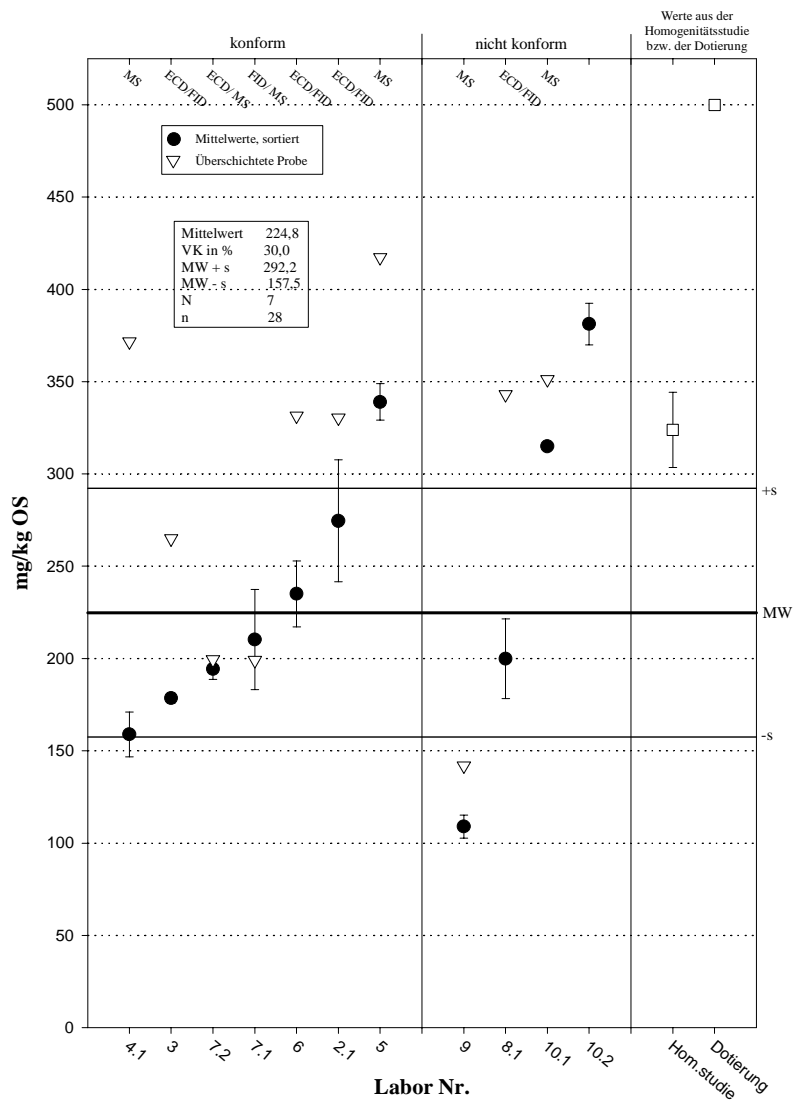
Labor 10.1 (Methanol) und 10.2 (Propylencarbonat):  
*Proben vor der Überschichtung ca. 2 Monate lang tiefgefroren.*

Labor 9: *gerätetechnische Probleme*

**Abbildung B2:  $\Sigma$  LHKW in Boden** (Einzelergebnisse siehe Tabelle B1)

trockene RV-Probe		überschichtete Probe	
m	= 52,8 mg/kg OS	MW	= 97,2 mg/kg OS
sR	= 26 %	VK	= 43 %
sR	= 13 %		
N	= 7	N	= 11

**FGAA, BTX/LHKW, Test 99**  
**Summe LHKW/BTEX im Boden**



Die Laborkollektive 8, 9 und 10 *nicht konform*, weil:

Labor 8: *Proben erst nach 14 Tagen Lagerung überschichtet.*

Labor 10.1 (Methanol) und 10.2 (Propylencarbonat):  
*Proben vor der Überschichtung ca. 2 Monate lang tiefgefroren.*

Labor 9: *gerätetechnische Probleme*

**Abbildung B3:  $\Sigma$  BTEX/LHKW in Boden** (Einzelergebnisse siehe Tabelle B1)

trockene RV-Probe		überschichtete Probe	
m	= 225 mg/kg OS	MW	= 315 mg/kg OS
sR	= 30 %	VK	= 34 %
sR	= 9 %		
N	= 7	N	= 11



### 3. Zusammenfassung

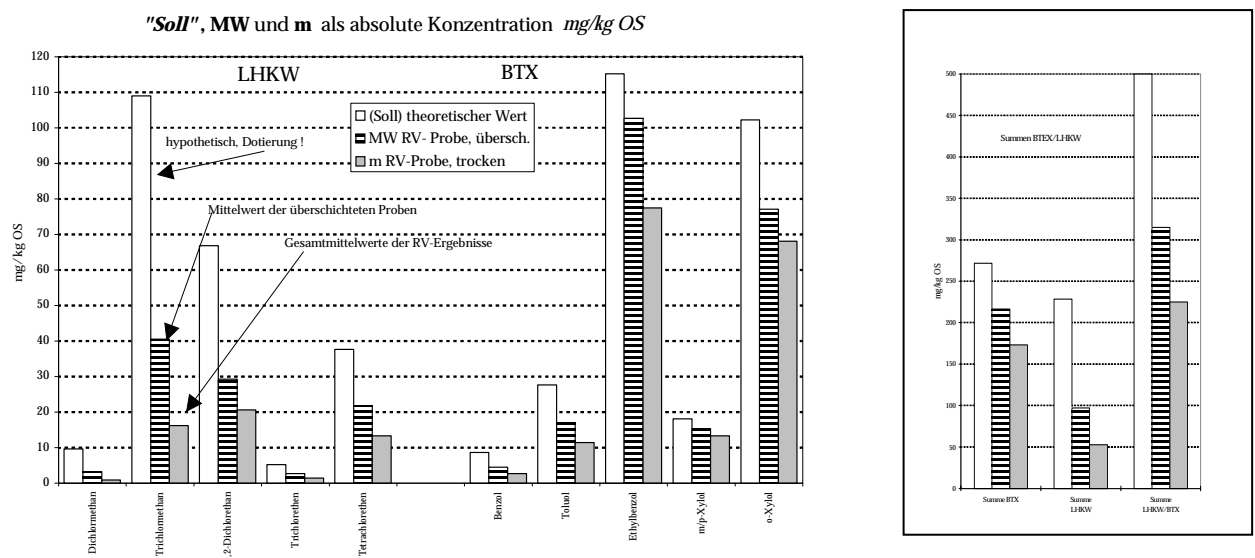
Dem hier dokumentierten Ringversuch ging 1998 bereits ein Ringversuch mit niedrigeren Dotierungen:  $\Sigma$  LHKW 3,7 mg/kg OS Boden und  $\Sigma$  BTEX 5,5 mg/kg OS Boden mit 10 bzw. 9 Teilnehmern voraus.

Die hier vorgelegte Methode ergab anhand von aufgestockten Ringversuchsproben sowohl bei niedrigen Konzentrationen ( $\Sigma$  LHKW/BTEX 9,1 mg/kg OS Boden) als auch bei hohen Konzentrationen ( $\Sigma$  LHKW/BTEX 225 mg/kg OS Boden) zufriedenstellende Ergebnisse. Die Wiederholvariationskoeffizienten für die Summen der Einzelresultate lagen bei 30 %. Für die Wiederholvariationskoeffizienten einzelner Analyten kann eindeutig eine Abhängigkeit von der Flüchtigkeit/vom Siedepunkt der jeweiligen Verbindung beobachtet werden.

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.

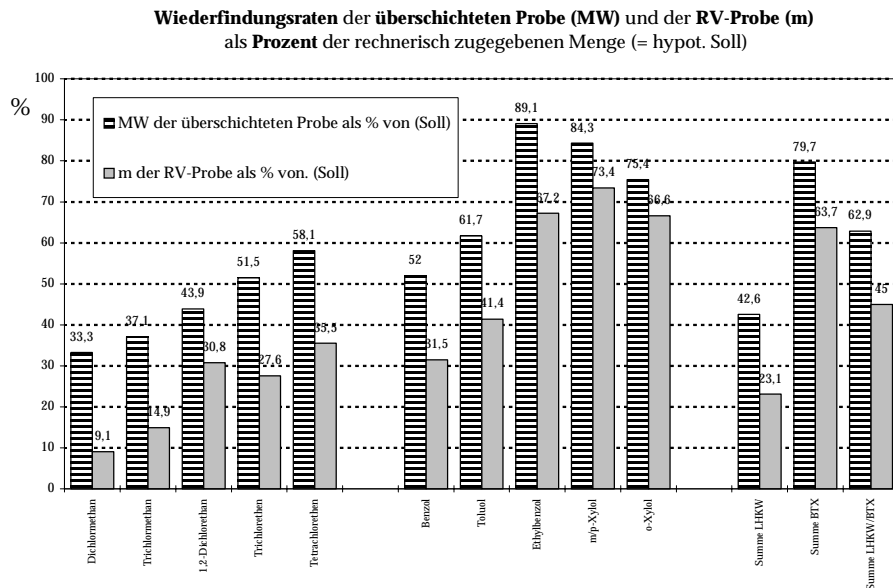
Die Methode mit der PENTANextraktion aus der wäßrigen Lösung wurde in diesem Ringversuch von keinem der Laboratorien angewandt. Daher kann an dieser Stelle über die Leistungsfähigkeit der Methode mit diesem Verfahrensbaustein keine Aussage getroffen werden.

In den nachfolgenden Graphiken B4 - B6 werden die Ergebnisse der RV-Probe mit den Ergebnissen der überschichteten RV-Probe verglichen und den theoretischen Sollkonzentrationen, die durch Dotierung des Bodens vor der Mischung und Aufteilung eingestellt wurden, gegenübergestellt.

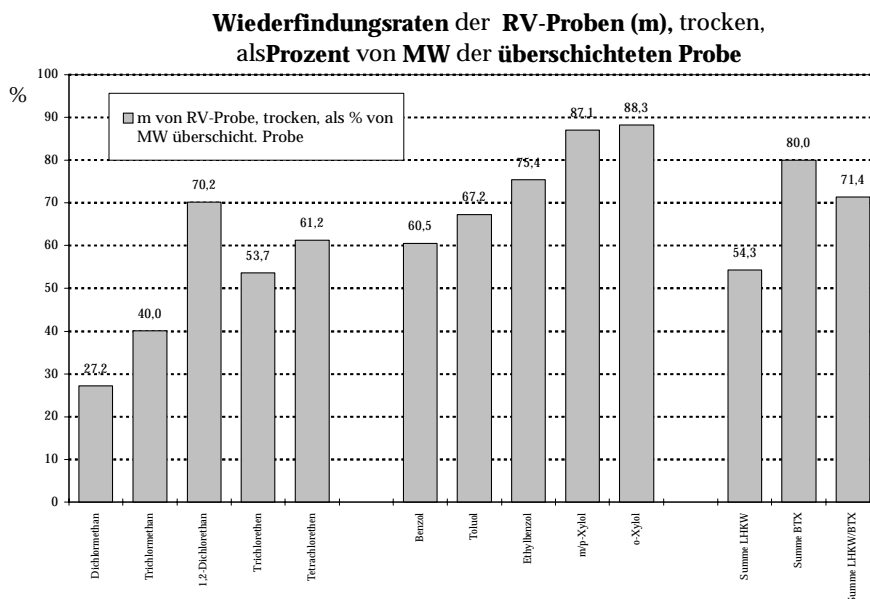


**Abbildung B4:** Vergleich der theoretischen Sollkonzentration mit den Ergebnissen des Ringversuchs (in mg/kg OS)

Die Konzentrationen der Dotierung des Bodens stellen nur die rein theoretischen Sollkonzentrationen zur Orientierung über die maximal möglichen Höhen dar, denn anschließend wurde der Boden offen längere Zeit lang gemischt. Die überschichtete Probe wurde sofort beim Abfüllen aller Proben hergestellt und repräsentiert somit die Probe ohne den Einfluß von Transport und späterer Aufarbeitung im Labor. Der Gesamtmittelwert aus dem Ringversuch verdeutlicht den Einfluß von Transport und späterer Aufarbeitung im Labor auf die trockene Probe, nach einer unter optimalen Bedingungen durchgeführten Probennahme.



**Abbildung B5:** Vergleich der Wiederfindung der Überschichteten Probe mit der Ringversuchsprobe bezogen auf die theoretische Sollkonzentration.



**Abbildung B6:** Wiederfindungsraten der Ringversuchsproben bezogen auf die Konzentration der überschichteten Probe.