

# **Validierungsdokument zur Norm DIN 38414-23**

**Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen  
Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-  
Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und  
Fluoreszenzdetektion (S23)**

## Inhaltsverzeichnis

Abschnitt	Inhalt	Seiten
0	Allgemeine Angaben	3
1	Anwendungsbereich	4
1.1	Erfasste Parameter	4
1.2	Arbeitsbereich	4
1.2.1	Geprüfte Matrices	4
1.2.2	Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich	4
1.2.3	Mögliche Erweiterungen des Verfahrens	5
2	Störungen	5
3	Chemikalien	5
3.1	Blindwerte	5
3.2	Haltbarkeit von Tetrahydrofuran	6
3.3	Stabilität der Geräteparameter	6
3.3.1	Fluoreszenzmessung	6
3.3.2	Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten	7
3.4	Chromatographische Verfahren und Trennsäulen	8
3.5	Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien	8
4	Proben und Probenaufarbeitung	8
4.1	Hinweise zur Probennahme	8
4.2	Probenstabilität und Probenkonservierung	9
4.3	Extraktion und Extraktreinigung	9
4.3.1	Verfahren A	9
4.3.1.1	Extraktvolumen	9
4.3.1.2	Extraktionszeit	10
4.3.1.3	Extraktreinigung	11
4.3.1.4	Peakverbreiterung durch Dimethylformamid (DMF)	11
4.3.2	Verfahren B	12
4.3.2.1	Verluste bei der Probentrocknung	12
4.3.2.2	Auswahl des Extraktionsmittels und Extraktionsbedingungen	13
4.3.2.3	Peakverbreiterung durch Tetrahydrofuran (THF)	15
4.3.2.4	Extraktreinigung	15
5	Kalibrierung	16
5.1	Art der Kalibrierung und Kontrollsubstanzen	16
5.2	Kalibrierter Konzentrationsbereich und Kenndaten der Kalibrierung	17
6	Untersuchungen zur Richtigkeit	23
6.1	Vergleichsuntersuchung an einem zertifizierten Hafensediment	23
6.2	Vergleich zu anderen Extraktionsversuchen	46
7	Untersuchungen zur Wiederfindung	46
8	Verfahrenskennndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision und Robustheit	48
8.1	Allgemeine Angaben	48
8.2	Angaben zur Durchführung des Ringversuches	51
8.3	Ergebnisse für die Probe 1	57
8.4	Ausschluss von Laboratorien bei der Auswertung der Proben 2 und 3	58
8.5	Ergebnisse für die Probe 2	59
8.6	Ergebnisse für die Probe 3: Klärschlamm	64
8.7	Zusammenfassung	69

## 0 Allgemeine Angaben

### 0.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Juli 1995 bis Dezember 2000

### 0.2 Obmann und stellv. Obmann

Herr Dipl.-Ing. R. Reupert Landesumweltamt Postfach 102363 45023 Essen Tel. 0211/15902279 Fax 0211/1590425 E-Mail: rolf.reupert@lua.nrw.de	Frau Dipl.- Ing. G. Donnevert Fachhochschule Gießen- Friedberg Fachbereich MNI Wiesenstraße 14 35390 Gießen Tel. 0641/309-2334 Fax 0641/309-2917 E-Mail: gerhild.donnevert@mni.fh-giessen.de
--	--

### 0.3 Liste der Arbeitskreismitglieder und Gäste

Herr Dr. P. Balsaa Rheinisch- Westfälisches Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie Moritzstraße 26 45476 Mühlheim Tel. 0208/40303221 Fax 0208/4030380	Frau Susanne Bremer Landesumweltamt NRW Postfach 102363 45023 Essen Tel. 0211/15902278 Fax 0211/1590425
Herr Dipl.-Ing. Dibowski Ruhrverband- Instrum. Analytik Kroprinzenstraße 37 45128 Essen Tel. 0201/178-2859 Fax 0201/178-2705	Herr Dr. B. Dreyer Gerling Consulting Grupp Frankfurter Str. 720-726 51145 Köln Tel. 0211/1443642 Fax 0211/1445604
Herr Dr. D. Düputell Emschergenossenschaft Kronprinzenstraße 24 45128 Essen Tel. 0201/104-2501 Fax 0201/104-2694	Frau Marion Fürtig Landesumweltamt NRW Postfach 102363 45023 Essen Tel. 0211/15902278 Fax 0211/1590425
Herr Dipl.-Chem. M. Harnisch Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 14193 Berlin Tel. 030/89032665 Fax 030/8903-2965	Herr Dr. S. Hastenteufel Management Consulting Mittelstädter Weg 13 61348 Bad Homburg Tel. 06172/934730 Fax 06172/934731
Frau Dipl.-Ing. U. Hechler Dr. Weßling Laboratorien GmbH Oststr. 6 48341 Altenberge Tel. 02505/89118 Fax 02505/89119	Herr H. Hein Perkin- Elmer Instr. Analytik Paul-Ehrlich- Str. 17 63225 Langen Tel. 06029/1809 Fax 06029/995428
Herr Dr. Krüger Institut Fresenius, Laboratorien GmbH Am Hauert 9 44227 Dortmund Tel. 0231/7589610 Fax 0231/7589611	Frau Dr. J. Lintelmann GSF-FfUnG GmbH, Neuherberg Postfach 1129 85758 Oberschleißheim Tel. 089/3187-4525 Fax 089/3187-3371

Herr Dr. Martens GSF-FfUnG GmbH, Neuherberg Postfach 1129 85758 Oberschleißheim Tel. 089/3187-4525 Fax 089/3187-3371	Herr Dr. A. Meyer Perkin-Elmer Deutschland Rengoldshauser Straße 11 88662 Überlingen Tel. 07551/919-144 Fax 07551/919-139
Herr Dr. B. Meyer Fa. Merck, L Pro Chrom 3 Frankfurter Straße 250 64293 Darmstadt Tel. 06151/727883 Fax 06151/723154	Frau Dr. M. Robecke Landeshauptstadt Düsseldorf Chem.- biol. Laboratorien Auf dem Draap 15 40221 Düsseldorf Tel. 0211/89-97460 Fax 0211/89-29065
Herr Dr. P. Schneider P&W Analysen Direkt Dienst GmbH & Co.KG 31135 Hildesheim Tel. 05121/75096-50 Fax 05121/75096-55	Herr Dr. W.-D. Schwidop Biolipsia Umweltdienste Am Weiher 30 04523 Wiederau Tel. 034299/76444 Fax 034299/75383

## 1 Anwendungsbereich

### 1.1 Erfasste Parameter

Mit dem Verfahren werden 15 von 16 PAK der US-EPA-Liste erfasst. Acenaphthylen kann mit diesem Verfahren nicht bestimmt werden, da die Norm ausschließlich die Fluoreszenzdetektion zulässt und die Substanz hiermit nicht nachzuweisen ist. Für den Nachweis von Acenaphthylen wäre zusätzlich ein UV-Detektor erforderlich, mit dem aber bei weitem nicht die Empfindlichkeit und besonders auch nicht die Selektivität der Fluoreszenzmessung erreicht werden kann.

Von Ringversuchen ist bekannt, dass die Bestimmung von Acenaphthylen mittels UV-Detektor meist zu unsicheren Ergebnissen führt. Des weiteren ist keine besondere Relevanz für die Bestimmung von Acenaphthylen in Sedimenten und kommunalen Klärschlämmen gegeben, so dass der Arbeitskreis in Anlehnung an DIN 38407-18 die Analytik dieser Verbindung nicht weiter verfolgt hat.

### 1.2 Arbeitsbereich

#### 1.2.1 Geprüfte Matrices

Im Rahmen der Validierung des Verfahrens wurden verschiedene Gewässersedimente (Rhein, Sieg, Erft, Ruhr, Lippe, Wupper, Emscher) untersucht. Bei den untersuchten Klärschlämmen handelte es sich um ausgefaulte Schlämme verschiedener kommunaler Kläranlagen.

#### 1.2.2 Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich

Die im Rahmen der Validierung des Verfahrens untersuchten Sedimente und Klärschlämme enthielten bezogen auf die Einzelsubstanz Massenanteile von < 0,05 mg/kg  $m_T$  bis zu etwa 10 mg/kg  $m_T$ . Bei Bodenproben und Altlasten betrug der geprüfte obere Konzentrationsbereich bezogen auf die Einzelsubstanz bis zu etwa 100 mg/kg  $m_T$ . Zum kalibrierten Konzentrationsbereich siehe Abschnitt 5.

### 1.2.3 Mögliche Erweiterungen des Verfahrens

Neben den 15 PAK ermöglicht das Verfahren die Bestimmung von 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin. Die chromatographische Trennung dieser Stoffe bereitet keine Schwierigkeiten; ihre Elution erfolgt zwischen Naphthalin und Acenaphthen. Die Bestimmung der Methylnaphthaline in Sedimenten und Klärschlämmen wird jedoch häufig durch Begleitstoffe gestört, wobei die Störungen nicht unbedingt in den Chromatogrammen oder an den Retentionszeiten der Peaks erkannt werden können. Für eine gesicherte Bestimmung dieser Verbindungen ist deswegen ein spektrenregistrierender Fluoreszenzdetektor unbedingte Voraussetzung. Aufgrund der geringen Verbreitung solcher Geräte, die zur Zeit nur von einem Hersteller angeboten werden, wurden die Methylnaphthaline bei der Normung des Verfahrens nicht berücksichtigt.

Das gleiche gilt für die Bestimmung von Benzo(e)pyren, das vor Benzo(b)fluoranthren eluiert und in Sedimenten und Klärschlämmen häufig durch Begleitstoffe überlagert wird.

Das Verfahren hat sich in der Praxis auch für die Untersuchung von Böden und Altlasten bewährt. Dies wird durch die Ergebnisse verschiedener Ringversuche bestätigt [1-6]. Die Probenaufarbeitung nach Verfahren A der Norm ist prinzipiell vergleichbar mit der Methode A nach ISO 13877. In der Durchführung ist sie jedoch weniger aufwendig und berücksichtigt in stärkerem Maße die Anforderungen des Bestimmungsverfahrens.

## **2 Störungen**

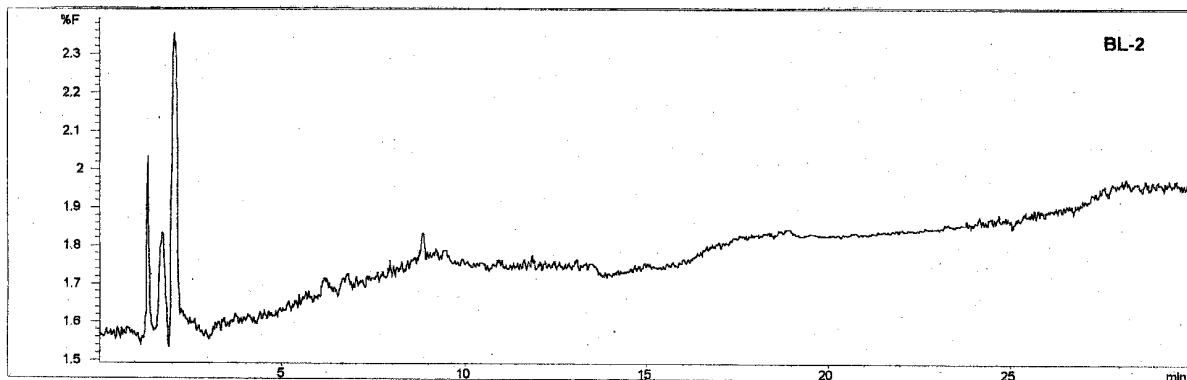
Bei der Trocknung von Proben nach Verfahren B der Norm können abhängig von der Beschaffenheit der Probe Verluste bei den leichtflüchtigen PAK Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren auftreten. Durch Extraktion der Originalprobe nach Verfahren A der Norm können diese Schwierigkeiten umgangen werden.

Störungen durch Begleitstoffe (Peaküberlagerungen) treten bevorzugt ebenfalls bei den leichtflüchtigen PAK und besonders häufig auch bei Dibenz(ah)anthracen auf. Diese Störungen sind in den Chromatogrammen und anhand der Retentionszeiten nicht immer zu erkennen. Eine zuverlässige Absicherung von positiven Befunden ist durch den Vergleich von Anregungsspektren möglich (siehe Kapitel 6 und 8). Weitere in der Norm aufgeführte Störungen können durch vorschriftsmäßige Anwendung des Verfahrens vermieden werden.

## **3 Chemikalien und Geräte**

### **3.1 Blindwerte**

Um Blindwerte zu vermeiden, sind die Qualitätsanforderungen der Norm hinsichtlich der verwendeten Lösemittel und Chemikalien zu beachten. Dabei ist das Verfahren A wegen des höheren Chemikalieneinsatzes grundsätzlich anfälliger gegen Blindwerte als das Verfahren B der Norm. Die eingesetzten Chargen an Lösemittel und Chemikalien sind vor ihrer Verwendung auf Blindwerte zu untersuchen. Bild 1 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer Blindwertuntersuchung für das Verfahren A.

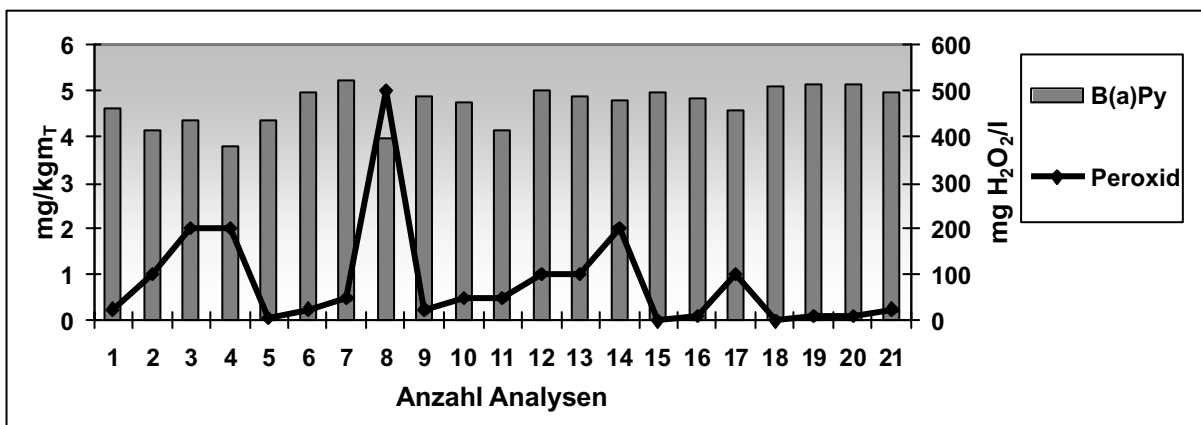


Verwendete Chemikalien: 100 ml Aceton, SupraSolv; 50 ml Petroleumbenzin, Siedebereich 40 – 60 °C, SupraSolv, 20 g Natriumchlorid, zur Analyse, 50 ml Wasser für die HPLC Chromatographische Bedingungen siehe Norm, Tabelle 3, Beispiel A

**Bild 1: Gesamtblindwert von Verfahren A**

### 3.2 Haltbarkeit von Tetrahydrofuran

Die Bildung von Peroxiden in unstabilisiertem Tetrahydrofuran kann durch sachgerechte Lagerung (siehe Norm) soweit verzögert werden, dass bei einem Gebinde von 1 l über eine Gebrauchszeit von mindestens 3 Monaten, die Massenkonzentration an Peroxiden nicht über 200 mg/l ansteigt. Bis zu dieser Massenkonzentration wurden keine Störungen nachgewiesen; bei Massenkonzentrationen > 200 mg/l können Verluste der PAK durch Oxidation auftreten, die sich besonders bei den Substanzen Anthracen und Benzo(a)pyren zeigen (Bild 2).



Verwendete Lösemittelqualität: Tetrahydrofuran, LiChrosolv, Probe: Matrixreferenzmaterial CRM 104-100, zertifizierter Massenanteil für Benzo(a)pyren:  $w = 4,25 - 5,95 \text{ mg/kg } m_T$

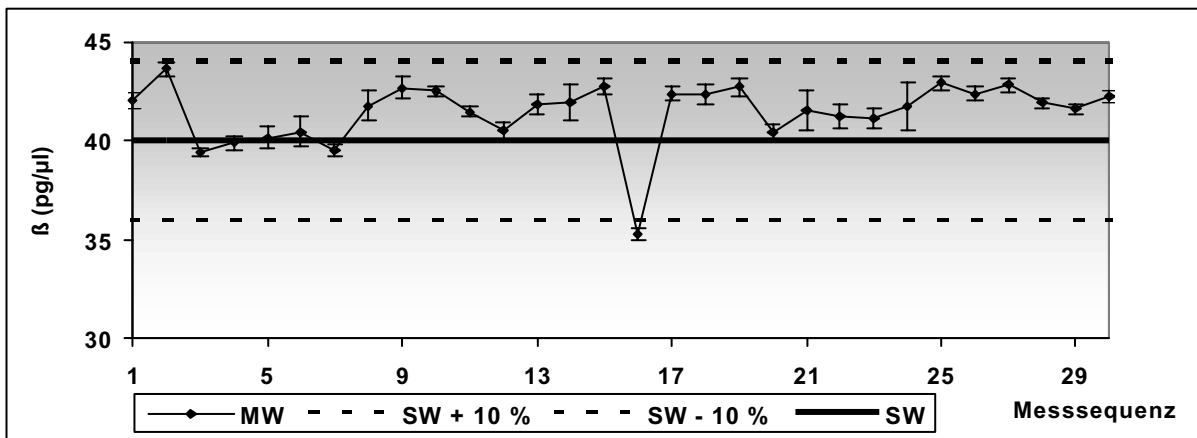
**Bild 2: Einfluß von Peroxiden auf die Wiederfindung von Benzo(a)pyren am Beispiel einer Kontrollprobe**

### 3.3 Stabilität der Geräteparameter

#### 3.3.1 Fluoreszenzmessung

Die Langzeitstabilität der Fluoreszenzmessung ist ohne Frage geringer als z. B. bei einem UV-Detektor. Meistens wird deshalb die Kalibrierung für jeweils eine Messsequenz aktuell

erstellt, wie auch den Angaben zur Durchführung des Ringversuches zu entnehmen ist (siehe Abschnitt 8). Häufig sind Instabilitäten auch auf Gerätedefekte oder andere Systemeinflüsse, z. B. Entgasung der Eluenten, zurückzuführen. Bild 3 zeigt beispielhaft eine Kalibrierung, die über 30 Messsequenzen beibehalten wurde, in denen rund 750 Proben mit insgesamt etwa 250 Kontrollläufen vermessen wurden. Dabei war die Unterschreitung der unteren Zielwertgrenze in der 16. Messsequenz auf eine Störung der Heliumentgasung zurückzuführen.

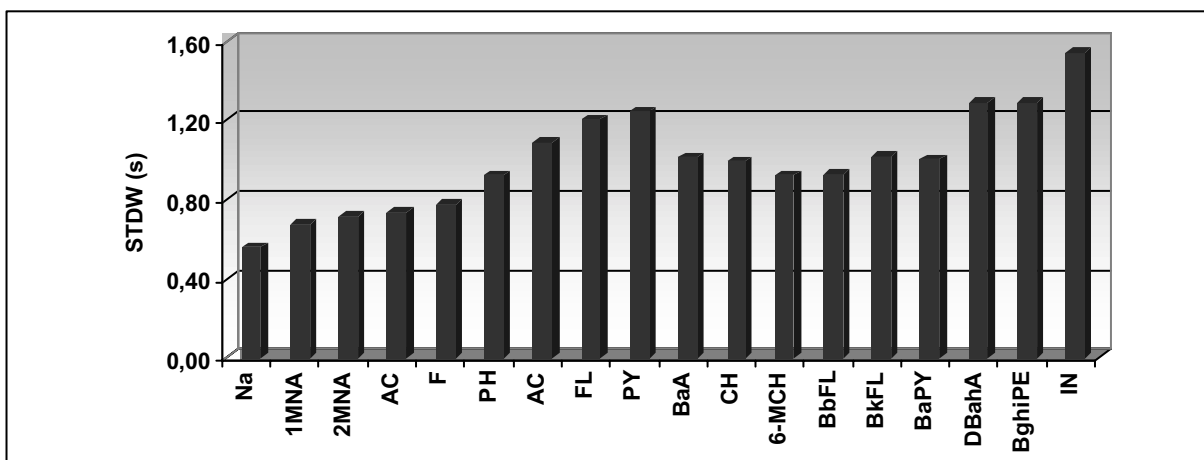


Mittelwerte für Benzo(a)pyren aus den Kontrollläufen,  $\beta_{\text{sol}} = 40 \text{ pg/}\mu\text{l}$   
 Chromatographische Bedingungen siehe Norm, Tabelle 3, Beispiel A

**Bild 3: Stabilität der Fluoreszenzmessung für einen Kontrollstandard**

### 3.3.2 Reproduzierbarkeit von Retentionszeiten

Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten ist in erster Linie von der Flusskonstanz und der Reproduzierbarkeit der Gradienteneinstellung abhängig. Darüber hinaus ist besonders bei der PAK-Analytik eine konstante Säulentemperatur erforderlich. Bild 4 zeigt, dass die nach der Norm zulässige Grenzabweichung der Retentionszeiten von höchstens 10 s unter optimierten Bedingungen ohne Schwierigkeiten eingehalten werden kann.



STDW Mittlere Standardabweichung von Kontrollläufen (n = 248) aus 30 Messsequenzen mit etwa 750 Proben, in Sekunden

Chromatographische Bedingungen: siehe Norm, Tabelle 3, Beispiel A

**Bild 4: Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten unter Routinebedingungen**

### 3.4 Chromatographische Verfahren und Trennsäulen

Siehe Norm Tabelle 3, Beispiele A und B. Weitere Beispiele sind in DIN 38407-18 aufgeführt

### 3.5 Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien

Tabelle 1 gibt eine Auswahl von Standardlösungen und Referenzmaterialien für die Matrices Sediment, Klärschlamm und Boden.

**Tabelle 1: Standardlösungen und Matrixreferenzmaterialien**

Standardlösungen und Matrixstandards	Massenkonzentration bzw. Massenanteile	Lieferant
16 Einzellösungen in Acetonitril und Lösung von 16 PAK in Acetonitril	jeweils 10 µg/ml	Dr. Ehrenstorfer PAH-Kit 1
Lösung von 16 PAK in Acetonitril	jeweils 10 µg/ml	Dr. Ehrenstorfer PAH-Mix 9
Lösung von 16 PAK in Acetonitril	jeweils 10 µg/ml	Promochem, ULS 012
Lösung von 16 PAK in Acetonitril	jeweils 10 µg/ml	Supelco 47940-U
Lösung von 16 PAK in Acetonitril	jeweils 100 µg/ml	Promochem, ERS 009
Lösung von 16 PAK in Acetonitril, zertifiziert	0,79 µg/ml (Anthracen) – 20,13 µg/ml (Naphthalin)	Promochem, SRM 1647 D
Lösung von 16 PAK in Acetonitril	verschiedene Massenkonzentrationen (5 µg/ml bis 100 µg/ml)	UltraScientific/Promochem PM-613A-1
Lösung von 16 PAK in Acetonitril/Methanol (1:1)	verschiedene Massenkonzentrationen (20 µg/ml bis 1000 µg/ml)	UltraScientific/Promochem PM-831A-1
PAK in Sediment, zertifiziert	0,77 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Naphthalin) – 24,6 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Fluoranthen)	Promochem, RT 104
PAK in Hafen Sediment	1,3 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Dibenz(ah)anthracen) – 85 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Phenanthren)	Promochem, NRCHS 3
PAK in Hafen Sediment	0,2 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Dibenz(ah)anthracen) – 8,4 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Fluoranthen)	Promochem, NRCHS 5
PAK in Hafen Sediment	0,23 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Acenaphthen) – 3,54 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Fluoranthen)	Promochem, NRCHS 6
PAK in Sediment	1,09 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Benzo(k)fluoranthen) – 2,52 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Pyren)	IRMM, Promochem BCR-535
PAK in Klärschlamm	0,57 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Benzo(k)fluoranthen) – 2,16 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Pyren)	IRMM, Promochem BCR-088
PAK in Boden zertifiziert	23,6 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Naphthalin) – 1449,5 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Phenanthren)	Promochem RT 103
PAK in Boden	5,1 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Indeno(1,2,3-cd)pyren) – 173 mg/kg <sub>m<sub>T</sub></sub> (Pyren)	IRMM, Promochem BCR-524

## 4 Proben und Probenaufarbeitung

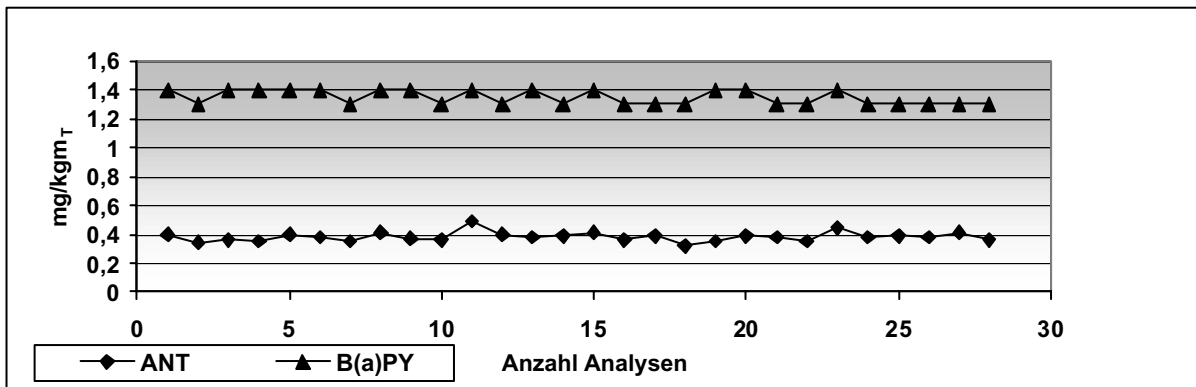
### 4.1 Hinweise zu Probenahme

Siehe Norm



## 4.2 Probenstabilität und Probenkonservierung

Nach der Norm können Originalproben von Sedimenten und Klärschlämmen durch Einfrieren bis zu 6 Monaten konserviert werden. Getrocknete Proben sind vor Licht geschützt gelagert mindestens 6 Monate haltbar. Bild 5 zeigt die Probenstabilität am Beispiel einer Kontrollprobe, die über 12 Monate im Rahmen der laborinternen Qualitätssicherung regelmäßig vermessen wurde.



Probe: Rhein-Hafensediment, getrocknet und homogenisiert; Probenaufarbeitung nach Verfahren B der Norm;

Chromatographische Bedingungen: siehe Norm, Tabelle 3, Beispiel A

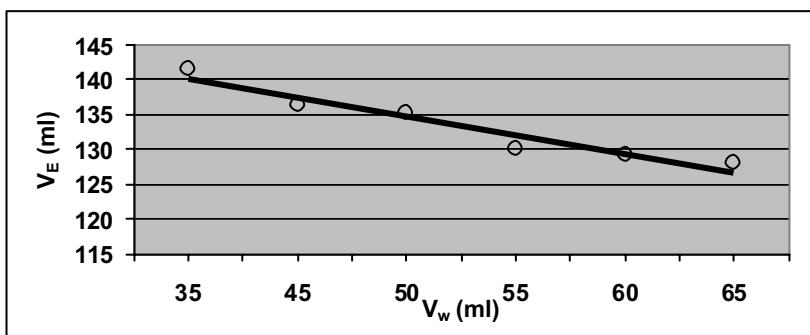
**Bild 5: Stabilität einer Sedimentprobe über einen Lagerzeitraum von 12 Monaten**

## 4.3 Extraktion und Extraktreinigung

### 4.3.1 Verfahren A

#### 4.3.1.1 Extraktvolumen

Die Mischung von 100 ml Aceton, 50 ml Wasser, 20 g NaCl und 50 ml Petroleumbenzin ergibt nach Gleichgewichtseinstellung ein Volumen an organischer Phase von etwa 135 ml. Der sich in der wässrigen Phase lösende Anteil an Aceton, der bei dem angegebenen Verhältnis etwa 15 ml entspricht, ist abhängig von dem Volumen an Wasser im Extraktionsansatz (Bild 6).



$V_E$  Volumenanteil der organischen Phase, in ml

$V_W$  Volumenanteil an Wasser im Extraktionsansatz, in ml

**Bild 6: Volumenanteil der organischen Phase in Abhängigkeit vom Wasseranteil im Extraktionsansatz**

Bei der Extraktion von Proben ist die Bestimmung des Volumens der organischen Phase häufig wegen nicht vollständiger Phasentrennung recht aufwendig. Das Volumen der organischen Phase kann dann mit 135 ml angenommen werden, wenn der Extraktionsansatz gem. Norm auf einen Volumenanteil von 50 ml Wasser eingestellt wird (Tab. 2).

**Tabelle 2: Extraktvolumen bei verschiedenen Proben**

Labor	Probe	$w_w$	$m_p$	$V_w$	$V_E$ (ml)			
					1	2	3	4
1	Sediment 1	60	10	44	136	136	136,5	136
	Sediment 2	64,5	10	43,5	135	136	136	136
	Klärschlamm 1	92,1	25	27	134	134	134	134
2	Sediment 1	60	5,1	47	134			
		60	10,7	43,6	136			
		60	16,2	40,3	136			
		60	20,3	37,8	137			
		60	24,9	35,1	136			
3	Klärschlamm 2	95,5	22,3	28,7	134			
		88,5	43,29	11,7	132,3			
4	Sediment 3	70	25	32,5	135	134	133,5	

$w_w$  Massenanteil der Probe an Wasser, in %  
 $m_p$  Masse der Originalprobe, in g  
 $V_w$  Volumen an zugesetztem Wasser, in ml, berechnet nach  $V_w = 50 \text{ ml} - m_p \cdot W_w$   
 $V_E$  Volumenanteil der organischen Phase, in ml

#### 4.3.1.2 Extraktionszeit

An jeweils drei verschiedenen Sedimenten und Klärschlämmen konnte gezeigt werden, dass eine Extraktionszeit von 6 Stunden ausreichend ist (Tab. 3). Die Abweichungen liegen mit wenigen Ausnahmen jeweils im Bereich der laborinternen Standardabweichungen.

**Tabelle 3: Massenanteile an PAK bei verschiedenen Extraktionszeiten**

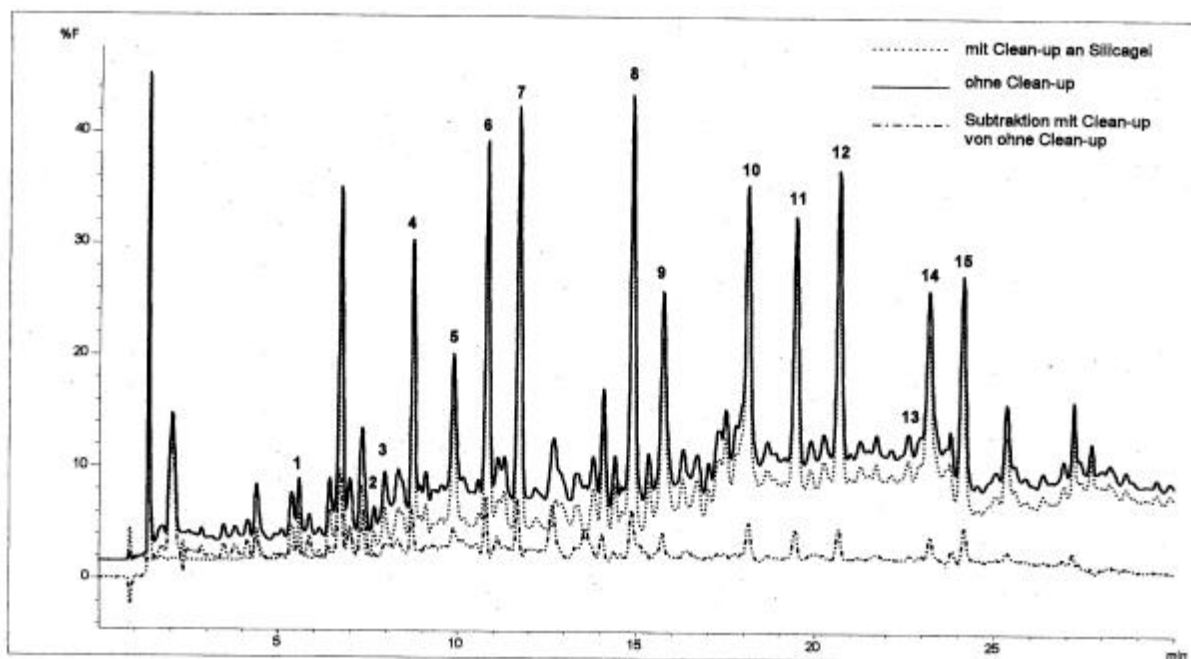
PAK	Gewässersedimente (Labore 1-3)						Kommunale Klärschlämme (Labore 4-6)					
	$w_i$						$w_i$					
	6 h	16 h	6 h	16 h	6 h	16 h	6 h	16 h	6 h	16 h	6 h	16 h
NA	0,12	0,14	0,40	0,45	2,30	1,88	<0,04	<0,04	1,20	1,09	0,34	0,33
AC	0,03	0,03	0,05	0,06	0,54	0,50	0,95	0,84	0,01	0,01	<0,10	<0,10
F	0,05	0,06	0,26	0,27	1,56	1,44	<0,04	<0,04	0,01	0,01	0,49	0,53
PH	0,33	0,39	0,87	0,93	6,00	6,04	0,84	0,84	1,6	1,86	0,68	0,79
A	0,05	0,07	0,27	0,29	1,92	1,78	0,17	0,16	0,40	0,37	<0,10	<0,10
FL	0,55	0,70	1,84	1,85	7,52	6,16	1,80	1,79	1,78	1,88	0,27	0,34
PY	0,36	0,46	1,41	1,43	5,94	5,22	1,79	1,77	1,59	1,21	0,28	0,34
B(a)A	0,20	0,26	0,97	0,99	3,54	3,00	0,77	0,77	0,63	0,62	<0,10	<0,10
CH	0,32	0,41	0,93	0,92	5,92	5,12	0,70	0,70	0,86	0,83	0,14	0,15
B(b)FL	0,44	0,58	0,92	0,93	2,92	2,64	0,74	0,74	0,96	0,92	<0,10	<0,10
B(k)FL	0,17	0,22	0,55	0,55	1,88	1,68	0,37	0,36	0,44	0,42	<0,10	<0,10
B(a)PY	0,32	0,43	0,82	0,81	3,36	3,18	0,73	0,69	0,70	0,65	<0,10	<0,10
D(ah)A	0,05	0,07	0,13	0,13	0,28	0,24	0,07	0,07	0,09	0,09	<0,10	<0,10
BP	0,31	0,42	0,64	0,64	3,60	3,08	0,41	0,40	0,78	0,75	<0,10	<0,10
IN	0,21	0,30	0,86	0,85	2,54	2,32	0,48	0,47	0,76	0,72	<0,10	<0,10
Summe	3,51	4,54	10,92	11,10	49,82	44,28	8,87	8,76	11,81	11,43		

$w_i$  Mittlerer Massenanteil in mg/kg  $m_T$  (jeweils 3 parallele Analysen über das Gesamtverfahren)

Für geringere Extraktionszeiten als 6 Stunden liegen keine ausreichenden Daten für eine Bewertung vor.

#### 4.3.1.3 Extraktreinigung

Die üblichen Verfahren zur Reinigung von Extrakten haben keinen positiven Einfluss auf das Bestimmungsverfahren. Bild 7 zeigt das Ergebnis der nach ISO 13877 vorgeschlagenen Reinigung des Extraktes durch Ausschütteln der organischen Phase mit Wasser, anschließendes Trocknen über Natriumsulfat und Reinigung des Extraktes an Silicagel. Im Vergleich zum ungereinigten Extrakt der Probe zeigt das Chromatogramm praktisch keine Unterschiede. Dies wird besonders deutlich durch die Subtraktion der Chromatogramme.



Chromatographische Bedingungen siehe Norm, Tabelle 3, Beispiel A

#### Bild 7: Einfluss der Extraktreinigung nach ISO 13877 am Beispiel einer Sedimentprobe

Die Untersuchungen wurden mit verschiedenen Sedimenten und Klärschlämmen durchgeführt. Eine Herabsetzung der Untergrundfluoreszenz oder die Abtrennung störender Begleitstoffe war in keinem Fall nachzuweisen. Als auffällig erwiesen sich dagegen Verluste an PAK, die mit der Reinigung verbunden waren.

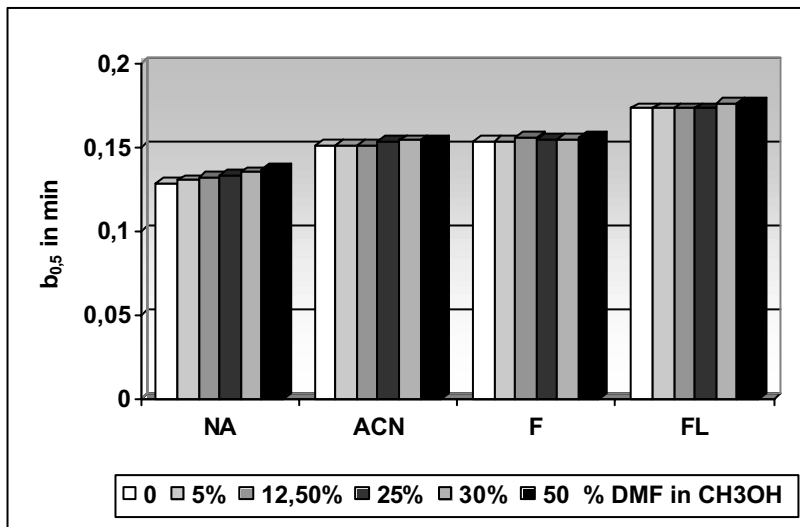
Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Abtrennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Aluminiumoxid, Silicagel, Florisil und spezieller Mischphasen (Cyanonitril/Silicagel), ergaben keine brauchbaren Ergebnisse. In allen Fällen konnte kein Vorlauf entnommen werden ohne dass bereits hohe Anteile der 2- und 3-Ringaromaten eluiert wurden.

Auch bei extraktiver Reinigung mit DMSO und DMF traten erhebliche Verluste bei den 2- und 3-Ringaromaten auf. Eine Verringerung der Interferenzen in den HPLC/FLD-Chromatogrammen war auch hier nicht nachzuweisen.

#### 4.3.1.4 Peakverbreiterung durch Dimethylformamid (DMF)

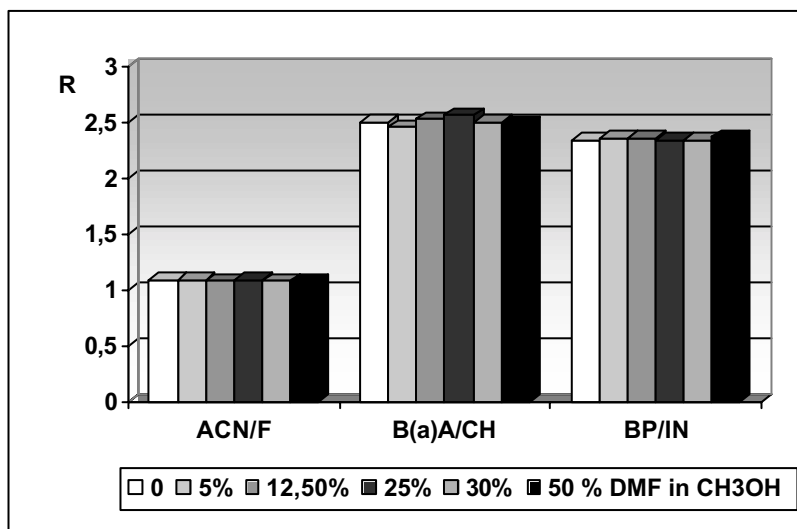
Der Einfluss von Dimethylformamid (DMF) auf die Peakverbreiterung wurde unter verschiedenen chromatographischen Bedingungen geprüft. Er zeigt sich in geringem Maße nur bei den Stoffen Naphthalin und Acenaphthen und ist bis zu einem Volumenanteil von 25 % der Messlösung praktisch vernachlässigbar (Bild 8). Die chromatographische

Auflösung benachbarter Peaks wird durch die Gegenwart von DMF in der Messlösung nicht beeinträchtigt (Bild 9).



Säule: MZ-PAH (250 x 2,1 mm); Eluent: Acetonitril/Methanol-Wasser-Gradient; Injektionsvolumen: 5 µl

**Bild 8: Einfluss von DMF auf die Peakhalbwertsbreite**



Chromatographische Bedingungen siehe Legende zu Bild 8

**Bild 9: Einfluss von DMF auf die chromatographische Auflösung**

#### 4.3.2 Verfahren B

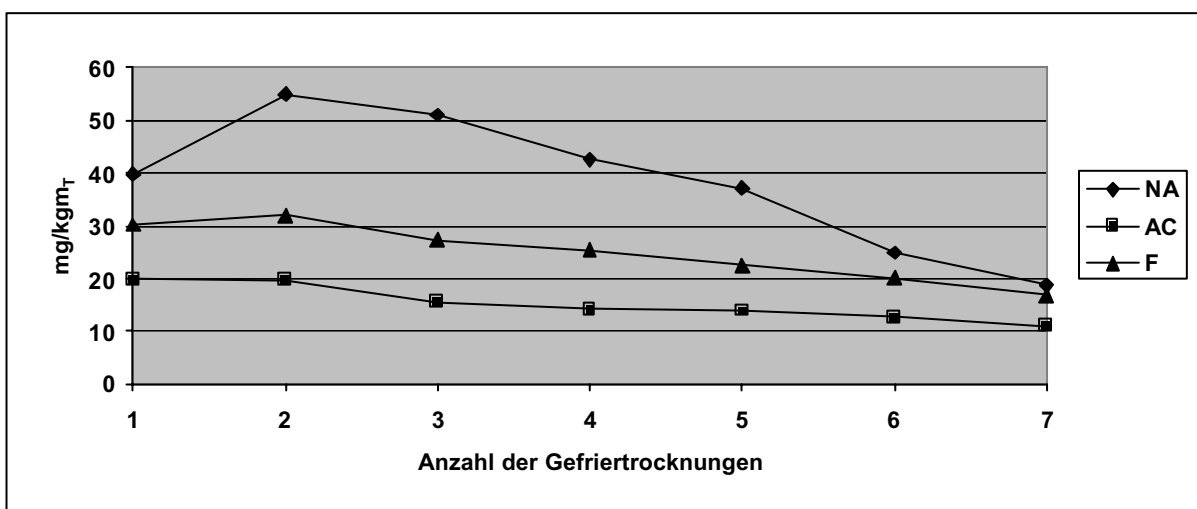
##### 4.3.2.1 Verluste bei der Probentrocknung

Die Verluste an PAK bei der Trocknung der Probe können je nach Beschaffenheit der Probe sehr unterschiedlich ausfallen. Wiederfindungsexperimente mit dotiertem Seesand, eingestellt auf einen Wassergehalt von 30 %, ergaben bei der Lufttrocknung wie auch bei der Gefriertrocknung meist vollständige Verluste bei den Stoffen Naphthalin und Acenaphthen. Für Phenanthren wurden unter diesen Bedingungen Wiederfindungsraten von etwa 11 % nach Lufttrocknung und zwischen 50 und 60 % nach Gefriertrocknung erhalten. Bei einem

dotierten Hafensediment mit einem Wasseranteil von etwa 50 % lagen die Wiederfindungsraten bereits deutlich höher und betragen für Naphthalin im Mittel etwa 60 % nach Lufttrocknung und 76 % nach Gefriertrocknung.

Systematische Untersuchungen zur Wiederfindung der leichtflüchtigen PAK aus dotiertem Klärschlamm nach Gefriertrocknung wurden im Rahmen einer Diplom-Arbeit durchgeführt [4]. Die Untersuchungen ergaben bei zwei unabhängigen Versuchsreihen mittlere Wiederfindungsraten für Naphthalin von etwa 43 % bzw. 55 %, während die Werte für Fluoranthene bei etwa 85 % bzw. 97 % lagen. Auch wenn eindeutige Aussagen zu den Verlusten und ihren Ursachen aufgrund der hohen Standardabweichungen der Paralleluntersuchungen (n=3) für die geprüften Konzentrationsniveaus (0,25 , 0,5 und 0,75 mg/kg  $m_T$  ) in dieser Untersuchung nicht möglich waren, weist die Relation der Wiederfindungsraten für die geprüften Substanzen auf Verluste bei der Trocknung hin.

Zu diesem Hinweis führte auch die Untersuchung an einem Beckenschlamm, der einer mehrmaligen Gefriertrocknung unterzogen wurde. Dabei wurde das Trockengut nach jeder einzelnen Trocknung analysiert und für die folgende Trocknung wieder auf den ursprünglichen Wassergehalt eingestellt (Bild 10).

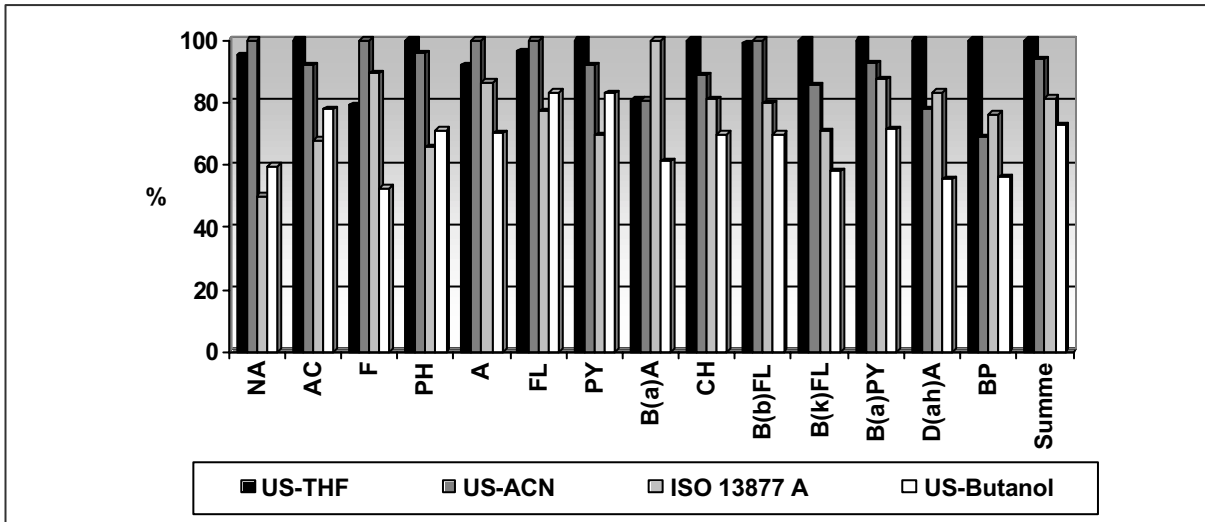


**Bild 10: Wiederfindung der leichtflüchtigen PAK nach wiederholter Gefriertrocknung**

Diesen Versuchsergebnissen steht entgegen, dass bei der Untersuchung von Originalproben die Massenanteile für die leichtflüchtigen PAK bei der Anwendung des Verfahrens A nicht unbedingt höher ausfallen müssen als bei Verfahren B der Norm (vgl. Kapitel 6, 7 und 8).

#### 4.3.2.2 Auswahl des Extraktionsmittels und Extraktionsbedingungen

Die Auswahl des Lösemittels für die Extraktion der trockenen Probe im Ultraschallbad wurde nach den Ergebnissen einer im Arbeitskreis durchgeführten Vergleichsuntersuchung vorgenommen. Von den getesteten Lösemitteln wurden dabei mit THF durchschnittlich die höchsten Wiederfindungsraten erzielt. Die Extraktion mit Acetonitril hat zwar Vorteile bei zwei- und dreikernigen PAK, führt jedoch bei den höherkondensierten Verbindungen z. T. zu deutlichen Minderbefunden. Im Vergleich zu dem Ultraschallverfahren fallen die Wiederfindungsraten nach dem Verfahren der ISO 13877-Methode A deutlich geringer aus (Bild 11).

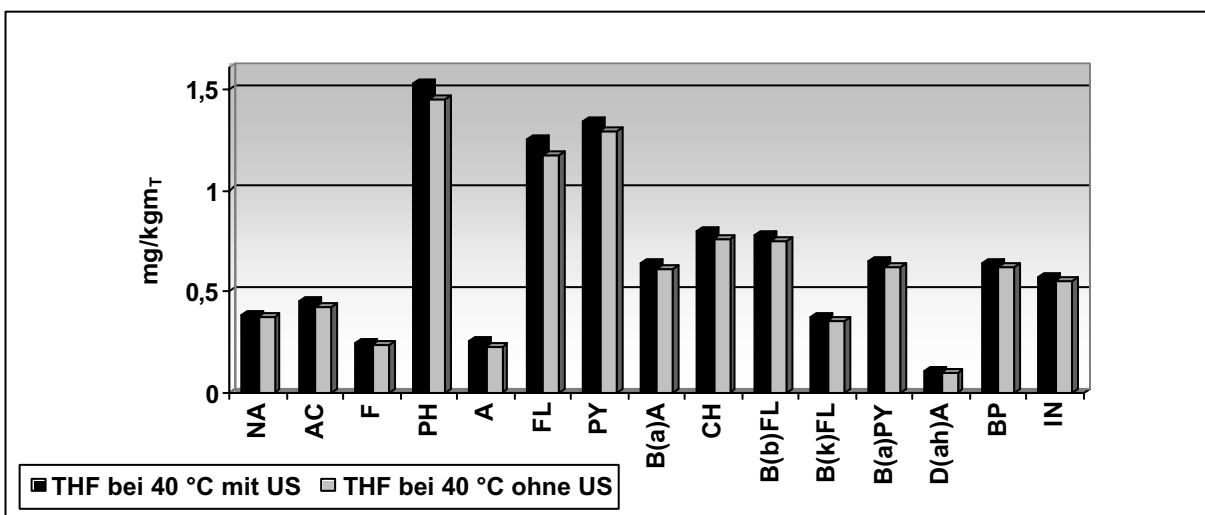


Probe: Gewässersediment, getrocknet und homogenisiert

Ermittlung der Gesamtmittelwerte von 12 Laboratorien (n jeweils 3) nach DIN 38402-42

**Bild 11: Relative Wiederfindungsraten von PAK bei der Extraktion im Ultraschallbad mit verschiedenen Lösemitteln**

In einer weiteren Vergleichsuntersuchung des Arbeitskreises wurde an einem Klärschlamm festgestellt, dass die Wiederfindungsrate bei Verfahren B weniger von der Ultraschallbehandlung sondern hauptsächlich von der Extraktionstemperatur und der Durchmischung der Probe mit dem Extraktionsmittel abhängig sind (Bild 12).



Probe: Gefriergetrockneter, homogenisierter Klärschlamm

Gesamtmittelwerte von 9 Laboratorien

**Bild 12: Einfluss der Ultraschallbehandlung auf die Wiederfindungsrate von PAK**

Die Erhöhung der Temperatur bei der Extraktion auf 80 °C führt dagegen abhängig von der Probe zu bis zu etwa 10 % höheren Wiederfindungen. Andererseits werden aber überproportional mehr Begleitstoffe extrahiert, die besonders bei Naphthalin, Fluoren und Phenanthren zu stärkeren Störungen führen. Die vergleichsweise hohen Befunde für

Naphthalin bei der Anwendung der ASE oder der Soxtherm-Extraktion sind unter diesem Gesichtspunkt zu werten (siehe Abschnitt 6.2).

#### 4.3.2.3 Peakverbreiterung durch Tetrahydrofuran (THF)

Die THF-Extrakte der Proben können nicht direkt mit der HPLC untersucht werden, da das Lösemittel eine wesentlich höhere Elutionskraft besitzt als das Elutionsmittel und sich infolge dessen eine starke Peakverbreiterung ergeben würde. Die Extrakte sind deshalb zuvor mit Methanol auf einen Volumenanteil von höchstens 20 % THF zu verdünnen, um die Peakverbreiterung bei den üblichen Injektionsvolumina in Grenzen zu halten (Tab. 4). Acetonitril ist anstelle von Methanol nicht geeignet, da hiermit höhere Verdünnungen des THF-Extraktes notwendig sind, um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen.

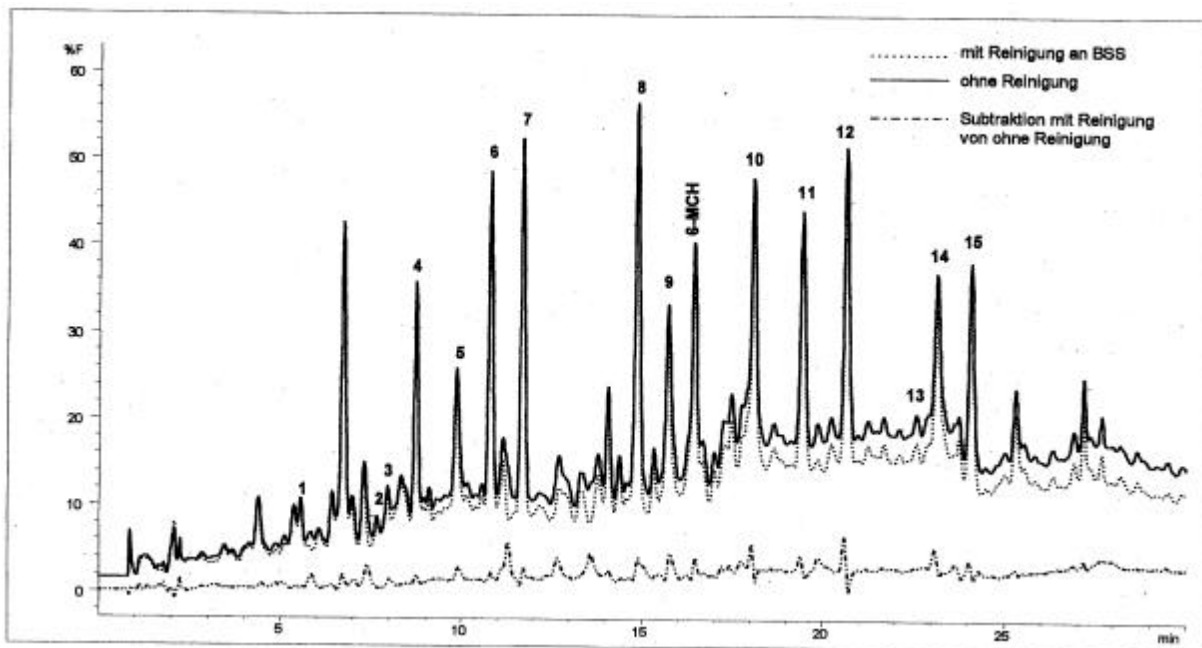
**Tabelle 4: Einfluss von THF in der Messlösung auf die Peakverbreiterung**

PAK	Peakbreite in halbe Höhe in min											
	0 V% THF		10 V% THF		20 V% THF		30 V% THF		40 V% THF		50 V% THF	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
NA	0,128		0,133	0,36	0,138	0,38	0,143	0,37		0,41	0,158	0,45
AC	0,150		0,153		0,156		0,158				0,168	
F	0,153		0,152		0,156		0,161				0,172	
FL	0,173		0,173	0,34	0,178	0,36	0,180	0,37		0,35	0,184	0,36
A	Säule: MZ-PAH											
B	Säule: Bakerbond											

#### 4.3.2.4 Extraktreinigung

Zur Reinigung der THF-Extrakte wurden verschiedene Adsorbentien getestet. Visuell betrachtet, ergab sich dabei der höchste Reinigungseffekt unter Verwendung von benzolsulfonsäure - modifiziertem Silicagel. Schwefelhaltige Begleitstoffe und natürlich vorkommende Farbstoffe werden hieran zurückgehalten. Dieser Reinigungseffekt hat jedoch keinen wirksamen Einfluß auf das HPLC-Chromatogramm. Die Untergrundfluoreszenz wird nur geringfügig reduziert, ohne dass störende Begleitstoffe entfernt werden (Bild 13). Wie bereits bei den Versuchen zur Reinigung der Extrakte bei dem Verfahren A der Norm festgestellt, treten auch hier Verluste bei den PAK auf. In einigen Laboratorien ergaben sich zudem Hinweise, dass die Verluste unter ungünstigen Bedingungen besonders bei Benzo(a)pyren gravierend sein können. Diese spezielle Störung wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Die Analyse der ungereinigten THF-Extrakte hat keinen nachteiligen Einfluss auf die Chromatographie und nach den bisherigen Erfahrungen in verschiedenen Laboratorien wird die Lebensdauer der Trennsäule hierdurch nicht beeinträchtigt.



Chromatographische Bedingungen siehe Norm, Tabelle 3, Beispiel A

**Bild 13: Einfluss der Extraktreinigung am Beispiel einer Sedimentprobe**

## 5 Kalibrierungen

### 5.1 Art der Kalibrierung und Kontrollsubstanzen

Kalibriert wird der HPLC-Bestimmungsschritt. Die Kalibrierung über das Gesamtverfahren wurde vom Arbeitskreis nicht weiter verfolgt, da nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis die Bindungsverhältnisse von dotierten Proben offensichtlich nicht den realen Verhältnissen entsprechen. Somit kann auch unter Verwendung von internen Standards keine zuverlässige Aussage über die Wiederfindungsraten einzelner PAK erhalten werden (siehe Abschnitt 7). Die Gewährleistung einer homogenen Verteilung der zugesetzten Stoffe stellt ein weiteres Problem bei der Kalibrierung über das Gesamtverfahren oder/und bei der Auswertung über interne Standards dar. Die Wiederfindungsrate von zugesetzten Standardsubstanzen kann danach bestenfalls eine Kontrolle für einzelne Probenaufarbeitungsschritte sein. Zu diesem Zweck wird häufig dem Extraktionsmittel 6-Methylchrysen als Kontrollsubstanz zugesetzt. Tabelle 5 führt weitere Substanzen auf, die grundsätzlich als Kontrollsubstanz in Frage kommen bzw. auch solche, die in der Regel in Proben durch Begleitstoffe gestört werden.

Zur Kalibrierung des HPLC-Bestimmungsschrittes sowie zur Kontrolle der Kalibrierung wurden ausschließlich im Handel erhältliche Standardlösungen verwendet (siehe Tabelle 5). Dabei sollte die zur Kontrolle der Kalibrierung eingesetzte Standardlösung unabhängig von der zur Kalibrierung verwendeten Lösung sein.



Tabelle 5: Kontrollsubstanzen und Störungen

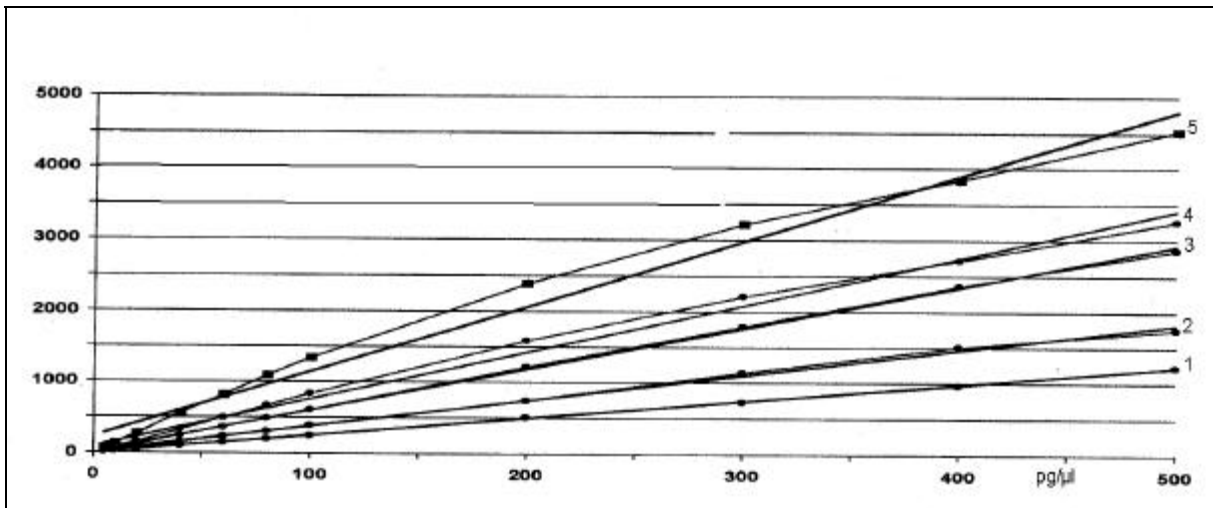
Geprüfte Substanzen	Untersuchungsergebnis <sup>1)</sup>	Verwendung als Kontrollsubstanz
Naphthalin D8	Eluiert vor Naphthalin und wird hiervon nur unvollständig getrennt. Überlagerung in Proben durch Begleitstoffe.	nein
Acenaphthen D10	Eluiert direkt vor Acenaphthen, Auflösung $R \cong 1,0$ . Überlagerung in Proben durch Begleitstoffe, u. a. durch 2-Methylnaphthalin.	nein
Phenanthren D10	Eluiert direkt vor Phenanthren, unvollständige Trennung ( $R \cong 1 - 1,2$ ), wird in Proben teilweise durch Begleitstoffe überlagert.	möglich
Anthracen D10	Eluiert direkt vor Anthracen, unvollständige Trennung ( $R \cong 1 - 1,2$ ).	nein, Konflikt mit Wellenlängenschaltung
1-Methylfluoren	Eluiert mit Anthracen	nein
Pyren D10	Eluiert zwischen Fluoranthren und Pyren, Trennung vollständig, wird teilweise durch Begleitstoffe überlagert	möglich
Benzo(a)anthracen D12	Eluiert direkt vor Benzo(a)anthracen ( $R \geq 1,5$ ), in der Regel nur geringe Beeinträchtigung durch Begleitstoffe	möglich
6-Methylchrysen	Eluiert direkt nach Chrysen ( $R \geq 1,5$ ), in der Regel nur geringe Beeinträchtigung durch Begleitstoffe	möglich
Benzo(e)pyren D12	Eluiert zwischen Chrysen und Benzo(b)fluoranthren, Wahl der Wellenlängen möglich, in der Regel nur geringe Beeinträchtigung durch Begleitstoffe	möglich, interessante Alternative zu 6-Methylchrysen
Perylen D12	Eluiert vor Benzo(b)fluoranthren ( $R \geq 1,5$ ), wird durch Benzo(e)pyren und Begleitstoffe gestört	nein
Benzo(ghi)perylen D12	Eluiert zwischen Dibenz(ah)anthracen und Benzo(ghi)perylen, schwierige Trennung, fällt häufig mit Dibenz(ah)anthracen zusammen	nein
Indeno(1,2,3-cd)-fluoranthren	Eluiert einige Minuten später nach Indeno(1,2,3-cd) pyren, geringer Respons	möglich, erfordert aber zusätzliche Wellenlängen
<sup>1)</sup> Die Untersuchungen wurden unter den in Tabelle 3, Beispiel A, der Norm aufgeführten Arbeitsbedingungen durchgeführt.		

## 5.2 Kalibrierter Konzentrationsbereich und Kenndaten der Kalibrierung

Die Fluoreszenzmessung zeigt nur für einen begrenzten Bereich eine lineare Abhängigkeit des Messsignals von der Konzentration. Bild 14 zeigt, dass bei den PAK, die bei den gewählten Detektionsbedingungen einen hohen Respons aufweisen, z. B. Benzo(k)fluoranthren, bei höherer Konzentration keine Linearität des Messsignals zur Konzentration mehr gegeben ist. Als Grund hierfür kommen Quencheffekte aber auch Geräteinflüsse in Frage. Grundsätzlich ist der dynamische Messbereich bei Fluoreszenzdetektoren deutlich eingeschränkter als vergleichsweise bei der UV-Detektion. Bei der Festlegung des Arbeitsbereiches ist neben der Linearität deshalb sicherzustellen, dass die höchste

Massenkonzentration noch innerhalb des dynamischen Messbereiches liegt. Bild 15 zeigt beispielhaft die Ausgleichsgeraden der einzelnen PAK aus einem Kalibrierexperiment mit 8 Konzentrationsniveaus über einen Arbeitsbereich von 3 pg/μl bis 100 pg/μl, Tabelle 6 gibt die Kenndaten dieser Kalibrierung wieder.

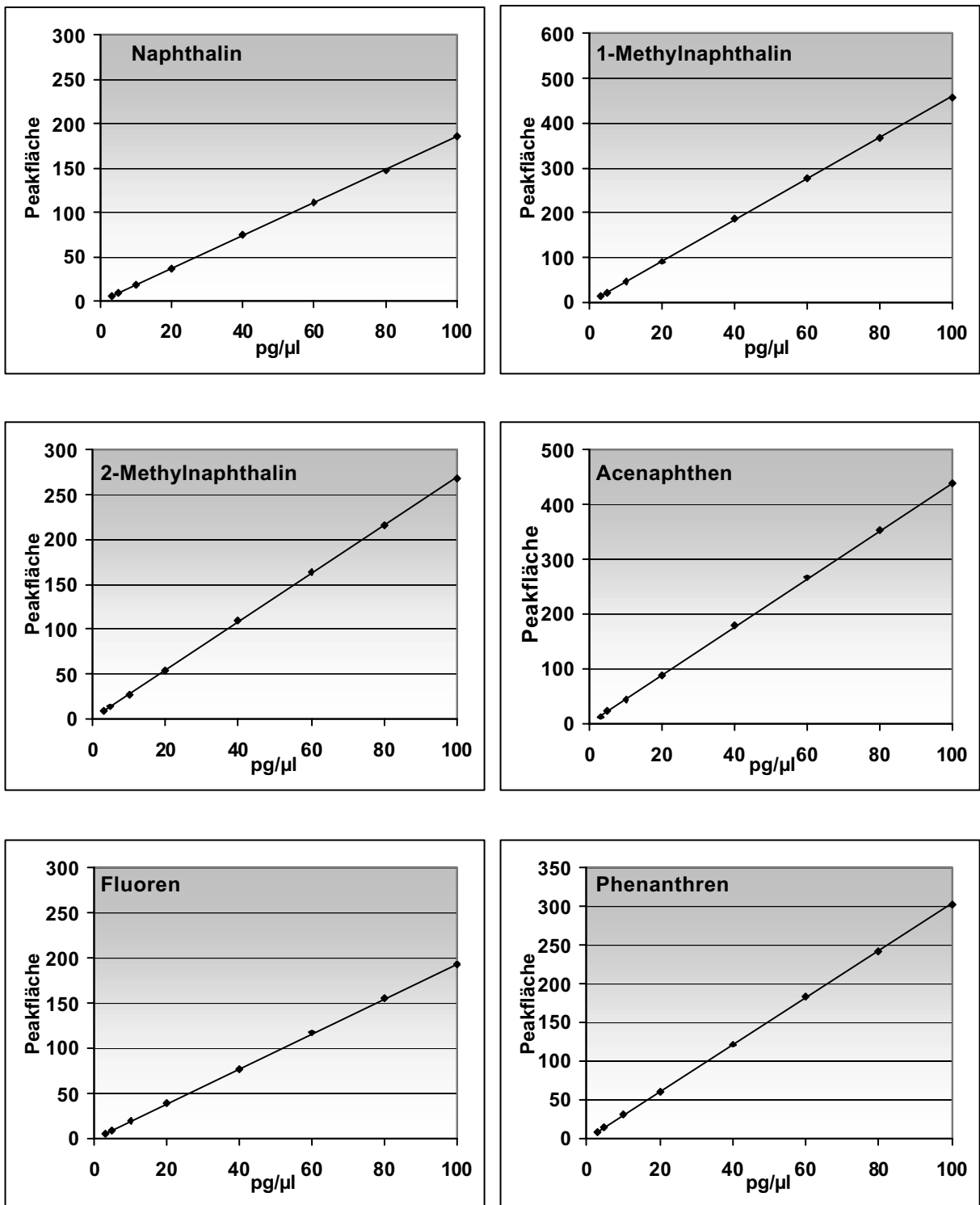
Extrakte von Proben, die höhere Konzentrationen an PAK enthalten, müssen entsprechend verdünnt werden. Als hilfreich hat sich hier die Bestrahlung des Extraktes mit einem UV-Strahler von 366 nm erwiesen, wonach die erforderliche Verdünnung des Extraktes für die Analyse anhand der Gesamtfluoreszenz im Vergleich zu der Bezugslösung mit der höchsten Konzentration an PAK abgeschätzt werden kann.



10 Punkte-Kalibrierung: Arbeitsbedingungen siehe Norm, Tabelle 2 bzw. Tabelle 3, Beispiel A

1: Fluoranthen, 2: Benzo(b)fluoranthen, 3: 6-Methylchrysen, 4: Benzo(a)pyren, 5: Benzo(k)fluoranthen

**Bild 14: Arbeitsbereich und Linearität**



Detektionsbedingungen siehe Norm Tabelle 2, Beispiel A

**Bild 15:** Bezugfunktionen von PAK im Arbeitsbereich von 3  $\text{pg}/\mu\text{l}$  bis 100  $\text{pg}/\mu\text{l}$

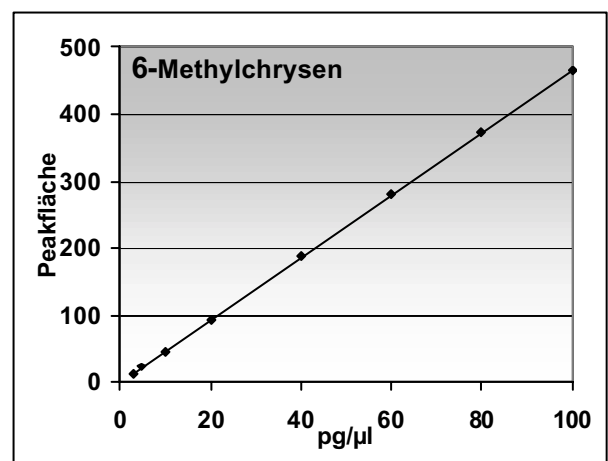
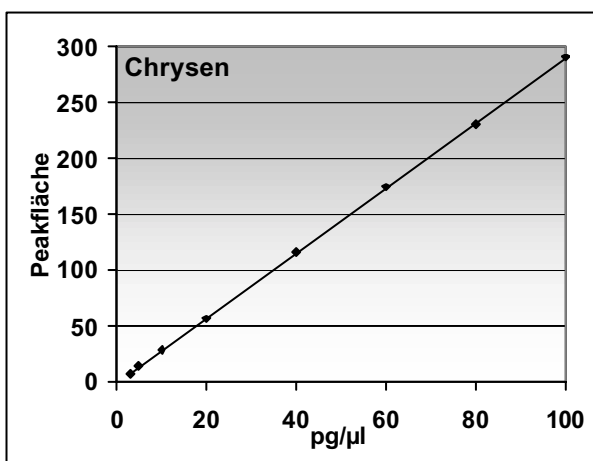
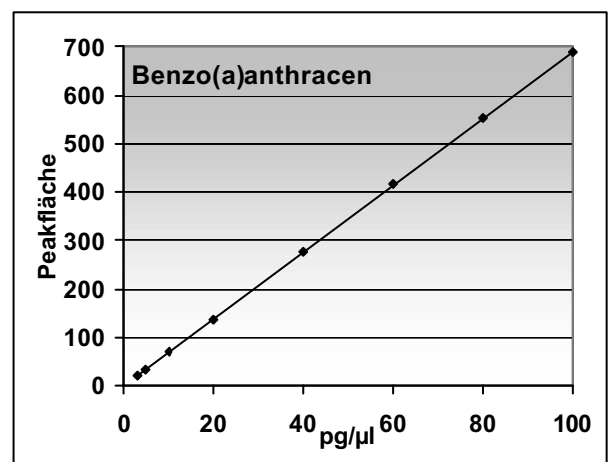
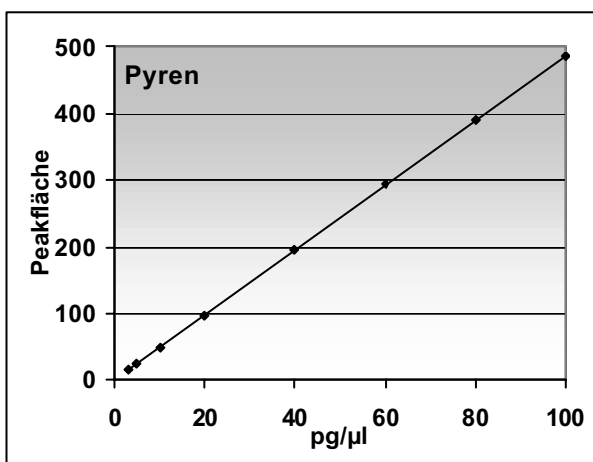
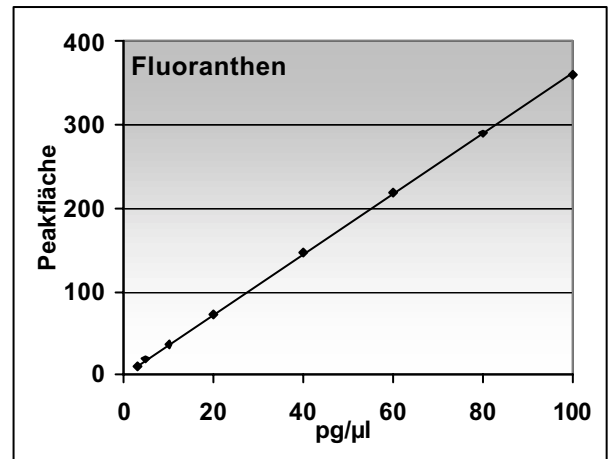
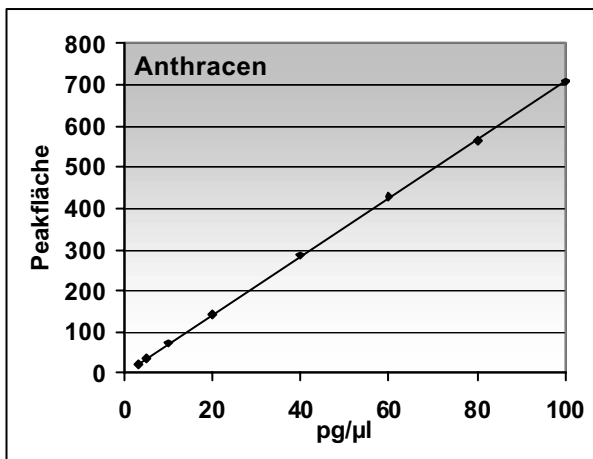


Bild 15 fortgesetzt

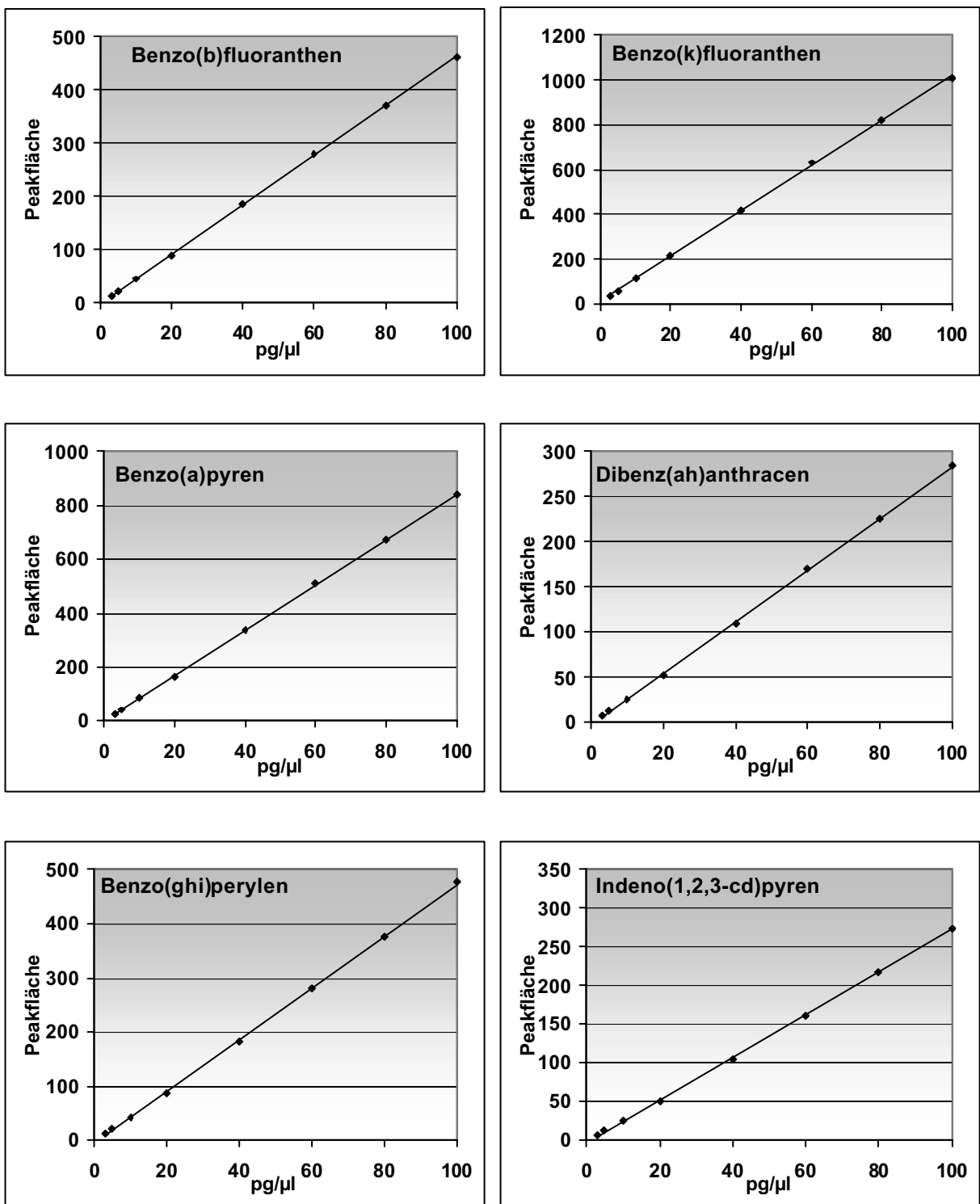


Bild 15 fortgesetzt

Tabelle 6: Kenndaten einer Kalibrierung

PAK	m	b	$r^2$	$s_{x0}$	$V_{x0}^2$ )	XB	XN
NA	1,8505	0,2935	0,99995	0,38	0,95	3,12	0,83
1-MNA	4,5830	1,3759	0,99994	0,43	1,1	3,54	0,95
2-MNA	2,6866	0,7911	0,99994	0,42	1,1	3,48	0,93
AC	4,3968	1,0640	0,99996	0,34	0,86	2,83	0,75
F	1,9349	0,3898	0,99997	0,29	0,74	2,44	0,65
PH	3,0351	0,4574	0,99997	0,28	0,71	2,32	0,63
A	7,0714	0,9555	0,99997	0,29	0,74	2,42	0,64
FL	3,6099	0,2988	0,99997	0,31	0,78	2,57	0,69
PY	4,8738	0,1575	0,99998	0,23	0,57	1,89	0,50
BaA	6,9098	-0,4835	0,99997	0,29	0,74	2,44	0,65
CH	2,9092	-0,5290	0,99998	0,25	0,73	2,08	0,55
6-MCH	4,6705	-0,5646	0,99998	0,23	0,59	1,93	0,51
BbFL	4,6457	-1,2423	0,99996	0,33	0,84	2,76	0,73
BkFL	10,1082	11,7858	0,99977	0,85	2,13	6,94	1,89
BaPY	8,4548	-2,4295	0,99997	0,32	0,81	2,68	0,71
DahA	2,8592	-2,7344	0,99991	0,53	1,34	4,39	1,17
BghiPE	4,7767	-5,2997	0,99983	0,72	1,83	5,97	1,60
IN	2,7591	-3,3172	0,99989	0,58	1,47	4,80	1,29

*m* Steigung der Ausgleichsgeraden, in Flächenwert\* $\mu\text{l/pg}$   
*b* Achsenabschnitt als Flächenwert  
 $r^2$  Regressionskoeffizient  
 $s_{x0}$  Verfahrensstandardabweichung, in  $\text{pg}/\mu\text{l}$   
 $V_{x0}$  relative Verfahrensstandardabweichung, in %  
*XN* Nachweisgrenze nach DIN 32645  
*XB* Bestimmungsgrenze nach DIN 32645  
<sup>2)</sup> weitere Verfahrenskennndaten siehe Tabelle 17

## 6 Untersuchungen zur Richtigkeit

### 6.1 Vergleichsuntersuchung an einem zertifizierten Hafensediment

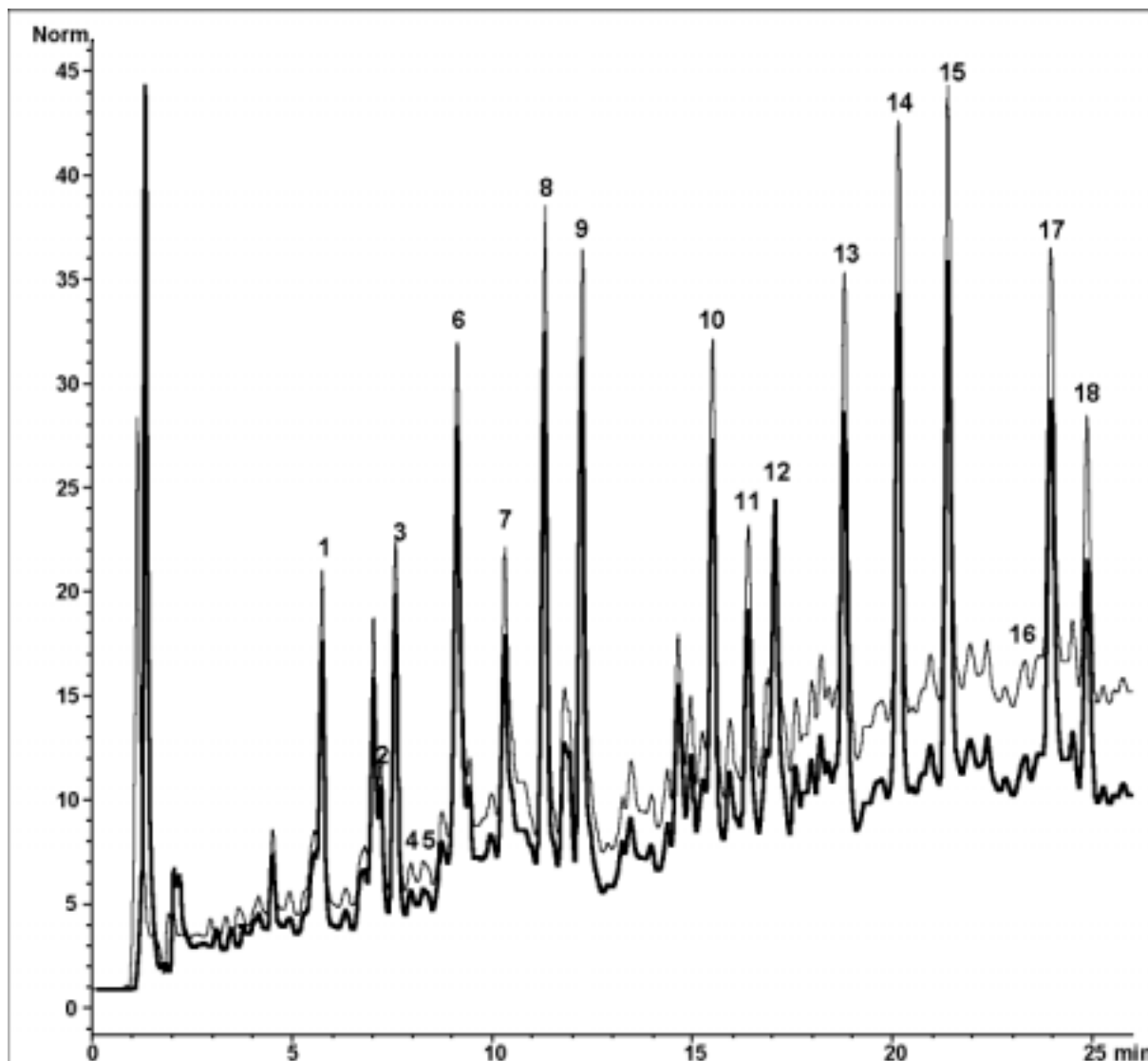
Die Prüfung der Vergleichbarkeit der Verfahren A und B erfolgte durch die Untersuchung eines zertifizierten Hafensediments (HS-6; NRC-CNRC: Institut for Marine Biosciences), das dem Arbeitskreis von der Firma Promochem, Wesel, zur Verfügung gestellt wurde. Das Sediment wurde als trockenes, homogenes Material geliefert und Teilproben hiervon an die Untersuchungsstellen verteilt. Hier wurden die Proben jeweils auf einen definierten Wassergehalt eingestellt und mit jeweils 3 parallelen Bestimmungen nach Verfahren A und Verfahren B der Norm untersucht. Durch diese Vorgehensweise sollte der Trocknungsschritt bei Verfahren B der Norm in die Untersuchung einbezogen werden (Tab. 7).

**Tabelle 7: Angaben zur Durchführung der 3. Vergleichsuntersuchung**

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{WZ}$	30	30	20	30	30	30	30	30	30	30
$W_W$	42,92	41,3	31,6	41,6	44,3	42,74	43,9	43,5	42,60	56,20
$s_W$	0,6		0,60	0,30	0,23	0,72	0,05	0,54	0,97	0,04
$V_A$	5	25	5	6	25	10	10	10	10	10
$W_{W,T}$	43,1	7,56	30,1	-	-	39,6	40,9	43,3	41,8	56,7
$s_{W,T}$	0,0		0,06			0,17	0,19	0,67	0,77	0,08
<b>Trocknung</b>	GT	LT	LT	LT	GT	LT	LT	GT	LT	GT
$V_{WZ}$	Volumen an Wasser, das der Probe zugesetzt wurde, in ml									
$W_W$	Wassergehalt der Probe, in %, nach Einstellung und Homogenisierung; theor. 42,86 %									
$s_W$	Standardabweichung der Wassergehaltsbestimmung (n=3), in %									
$V_A$	entnommener Volumenanteil der organischen Phase bei der Durchführung nach Verfahren A, in ml									
$W_{W,T}$	Ermittelter Wassergehalt bei der Trocknung nach Verfahren B, in %									
$s_{W,T}$	Standardabweichung der Wassergehaltsbestimmung nach der Trocknung (n=3), in %									
LT	Trocknung der Probe an der Luft									
GT	Gefriertrocknung									

Bild 16 zeigt die nach Verfahren A und B erhaltenen Chromatogramme der Probenextrakte. Hinsichtlich der detektierten Begleitstoffe sind entsprechend den Ergebnissen früherer Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Chromatogrammen festzustellen. Dabei sind die Intensitäten nur relativ miteinander vergleichbar, da unterschiedliche Verdünnungen vermessen wurden. Grundsätzlich wird bei Anwendung des Verfahrens A eine etwas geringere Untergrundfluoreszenz als nach Verfahren B der Norm registriert.

Peaküberlagerungen bei den zu bestimmenden PAK können im einzelnen aus dem Vergleich des Peakspektrums mit dem Spektrum der jeweiligen Referenzsubstanz bzw. aus dem Vergleich der Peakspektren eines Peaks (Peakreinheit) erkannt werden (Bilder 17- 34).

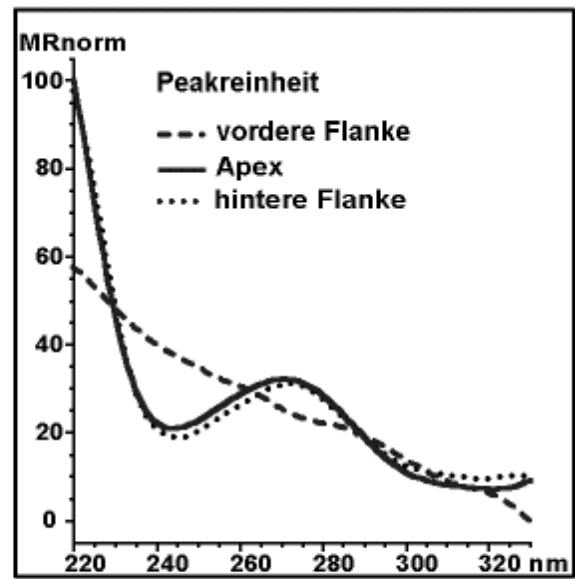
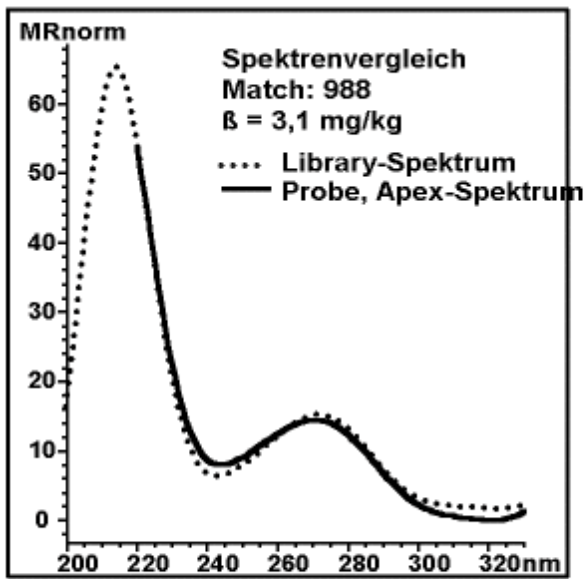
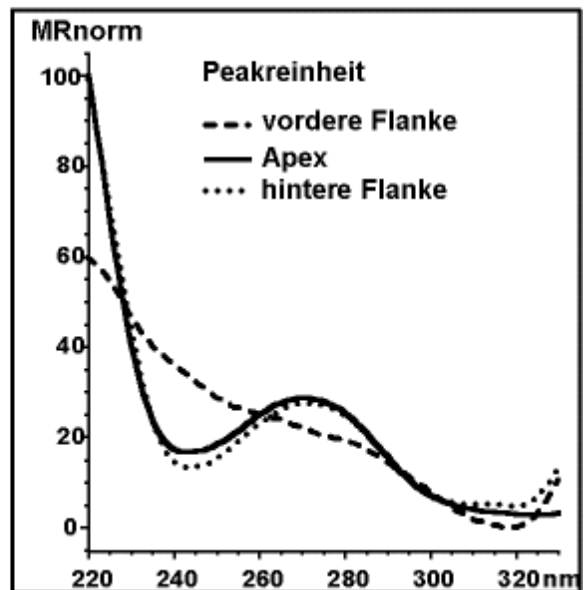
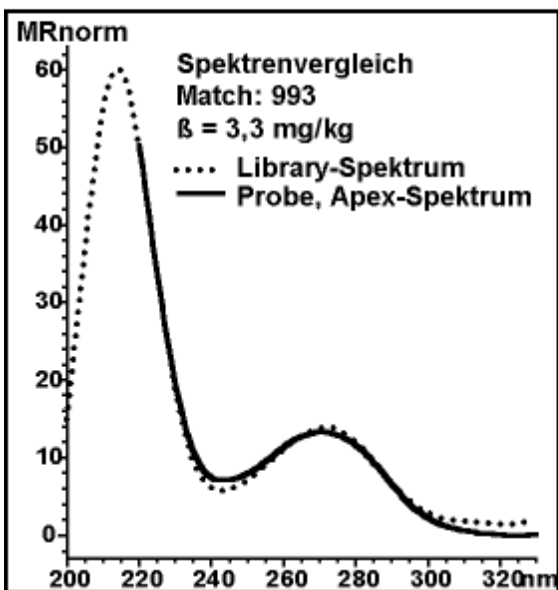


Säule: MZ-PAH C18, 250 mm x 2.1 mm  
 Eluent: A: Wasser; B: Acetonitril; C: Methanol  
 Gradient: 40 % A, 48 % B, 12 % C in 25 min linear nach 0 % A, 80 % B, 20 % C  
 Fluss: 0,3 ml/min  
 Temp.: 40 °C  
 Druck: 121 bar  
 Detektion: Fluoreszenz, Wellenlängenprogramm A der Norm (Aufnahme von Anregungsspektren)  
 Injektion: jeweils 5 µl Probenextrakt  
 Peaknummer: 1: Naphthalin, 2: 1-Methylnaphthalin, 3: 2-Methylnaphthalin, 4: Acenaphthen,  
 5: Fluoren, 6: Phenanthren, 7: Anthracen, 8: Fluoranthen, 9: Pyren, 10: Benzo(a)anthracen,  
 11: Chrysen, 12: 6-Methylchrysen, 13: Benzo(b)fluoranthen, 14: Benzo(k)fluoranthen,  
 15: Benzo(a)pyren, 16: Dibenz(ah)anthracen, 17: Benzo(ghi)perylen, 18: Indeno(1,2,3-cd)pyren

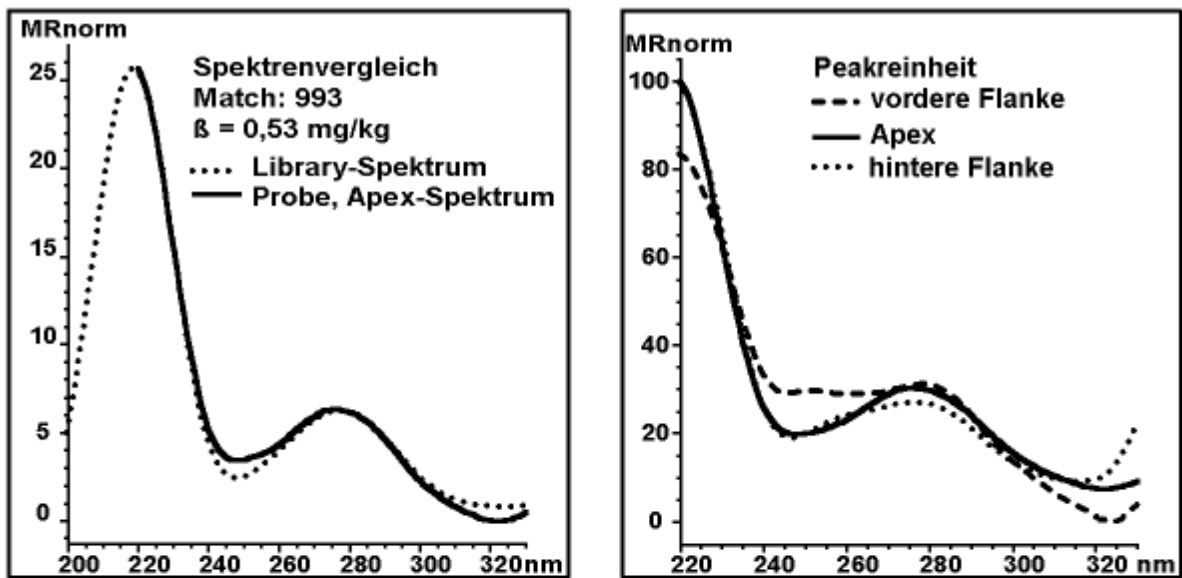
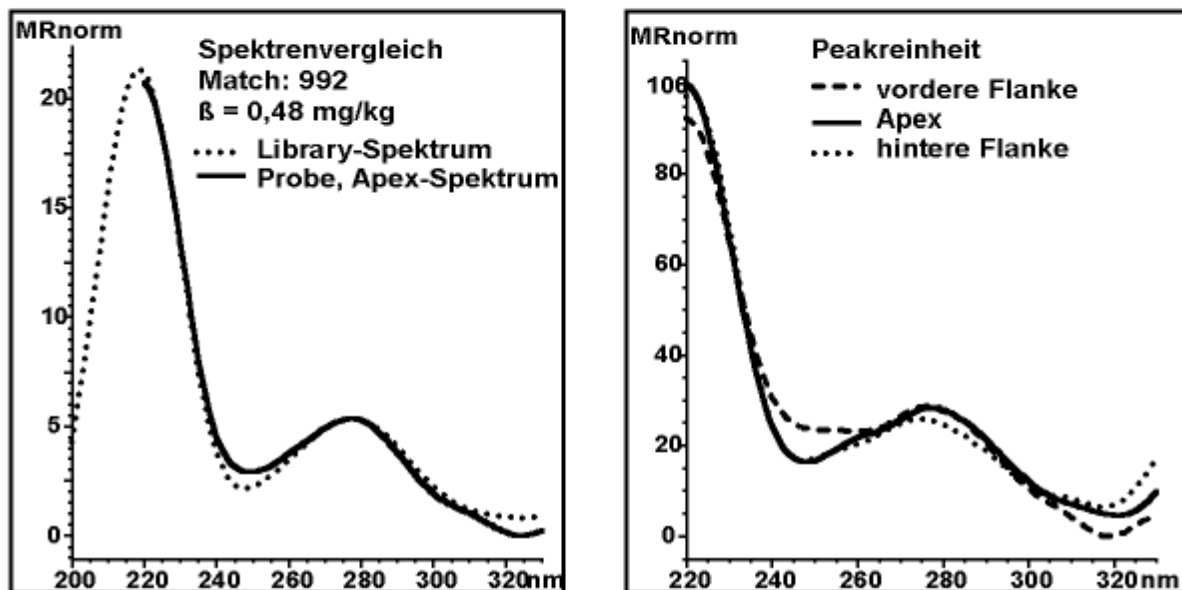
Verfahren A ————— Verfahren B —————

**Bild 16: Chromatogramme der Sedimentprobe nach Verfahren A und B der Norm**

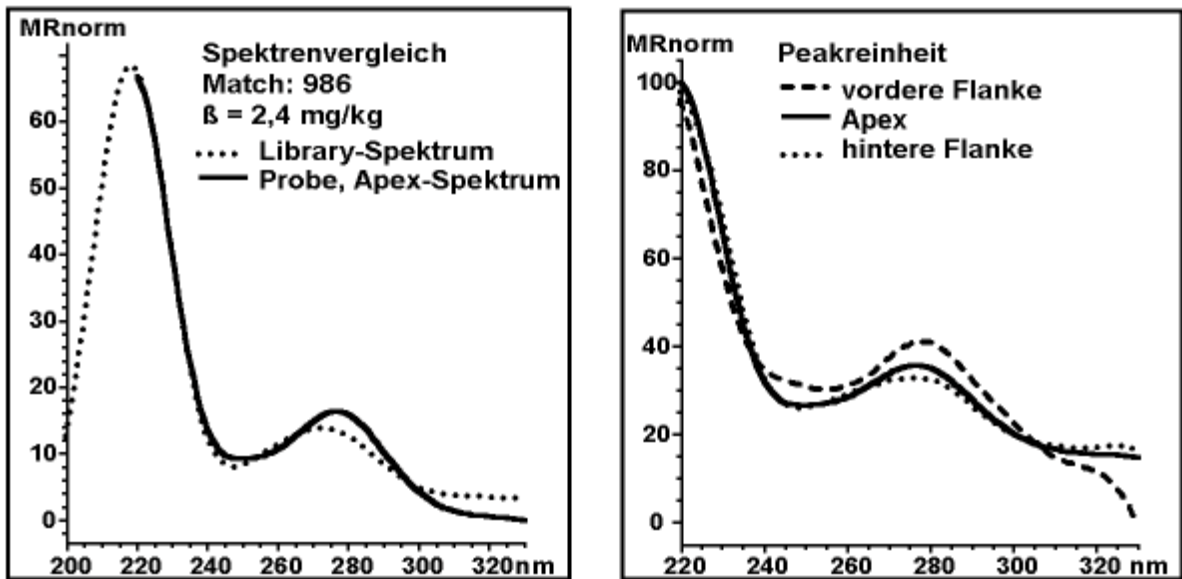
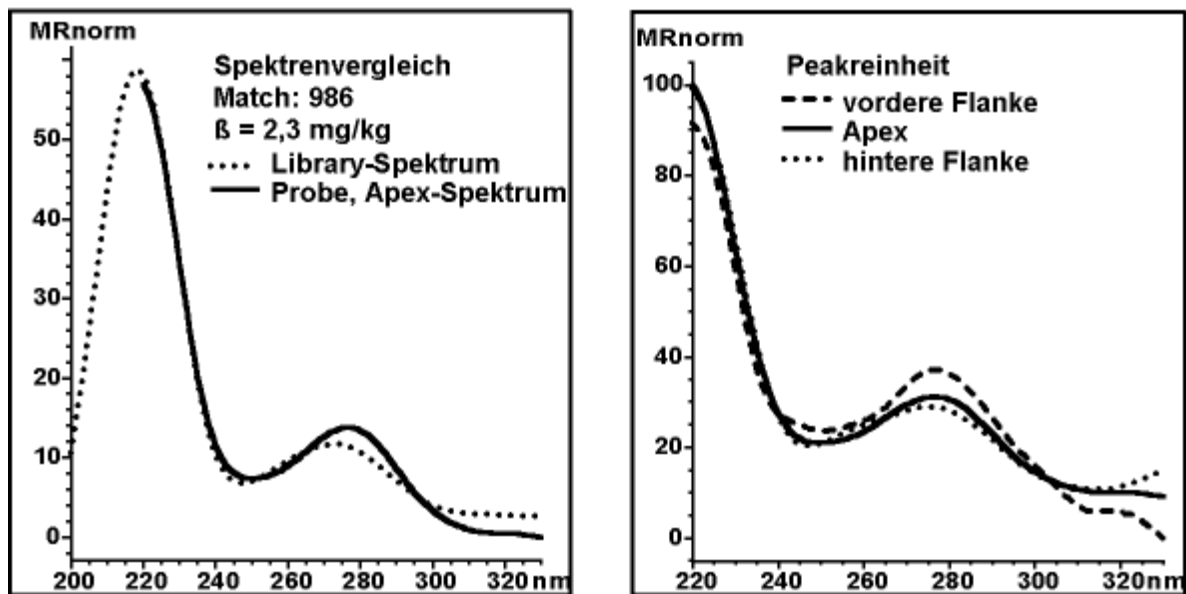


**Aufarbeitung nach Verfahren A: Naphthalin****Aufarbeitung nach Verfahren B: Naphthalin****Bild 17: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Naphthalin**

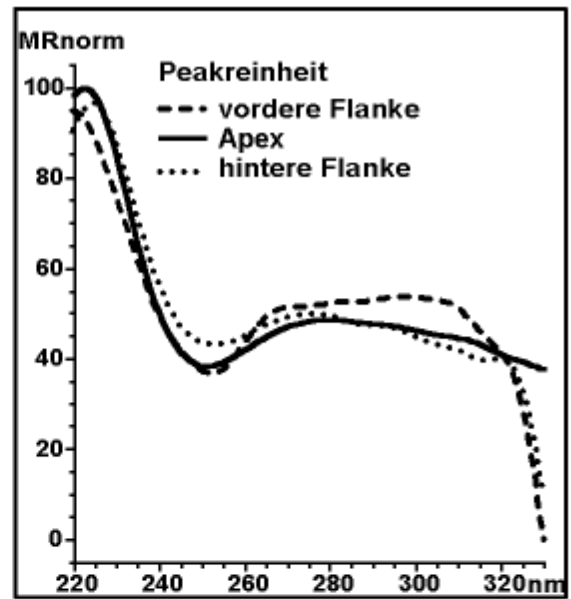
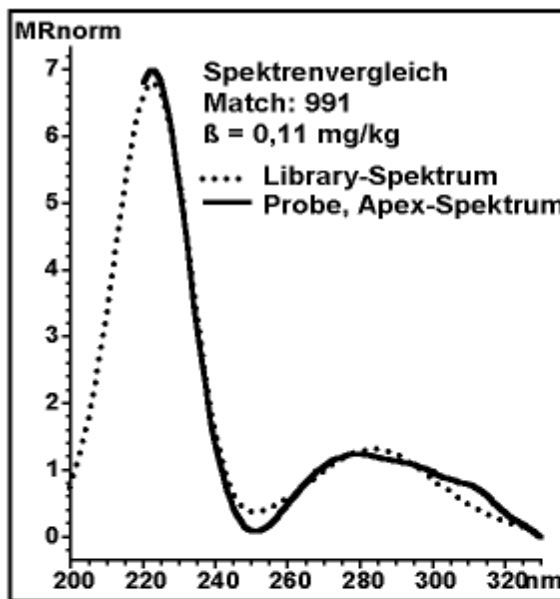
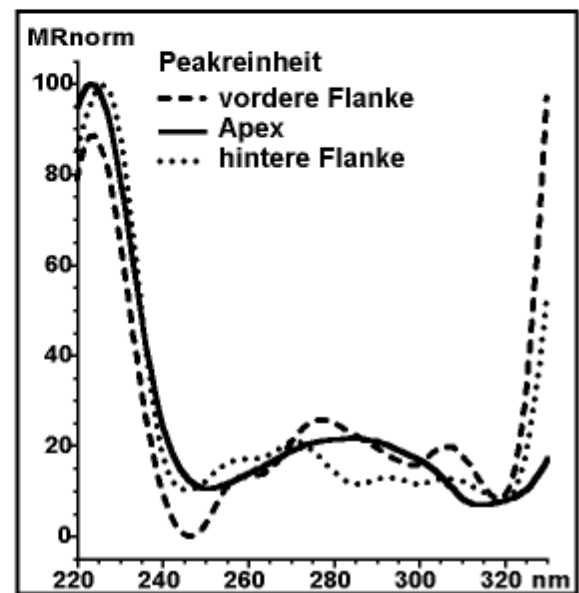
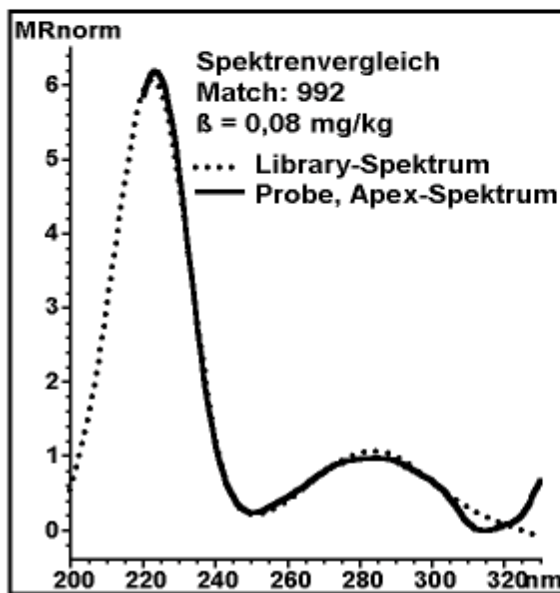
Anregung: 200 – 330 nm, Emission: 350 nm, Step 5 nm

**Aufarbeitung nach Verfahren A: 1-Methylnaphthalin****Aufarbeitung nach Verfahren B: 1-Methylnaphthalin****Bild 18: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für 1-Methylnaphthalin**

Anregung: 200 – 330 nm, Emission: 350 nm, Step 5 nm

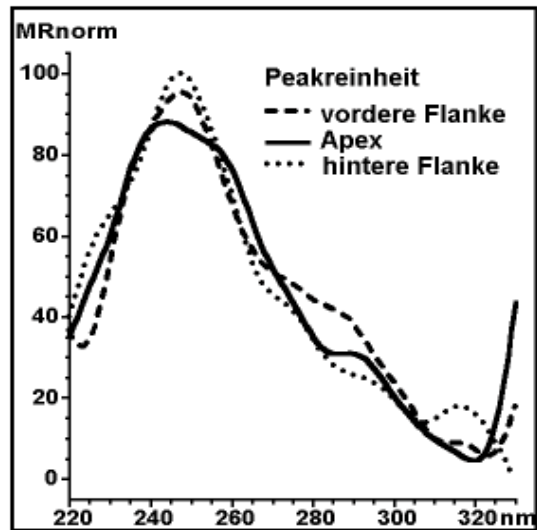
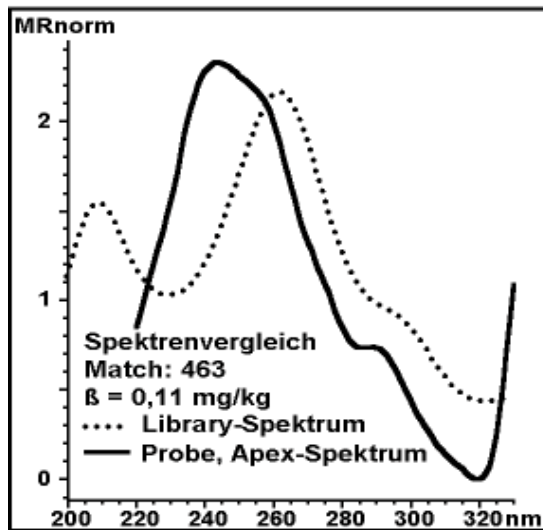
**Aufarbeitung nach Verfahren A: 2-Methylnaphthalin****Aufarbeitung nach Verfahren B: 2-Methylnaphthalin****Bild 19: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für 2-Methylnaphthalin**

Anregung: 200 – 330 nm, Emission: 350 nm, Step 5 nm

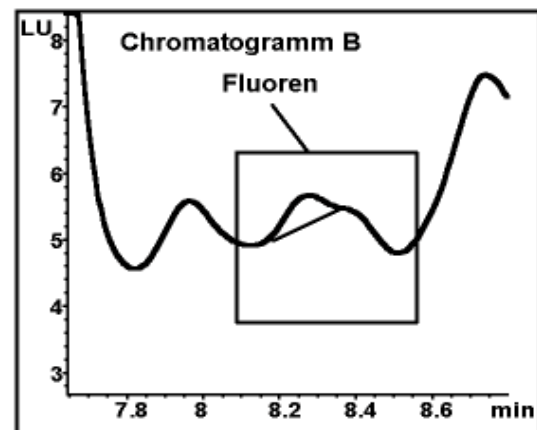
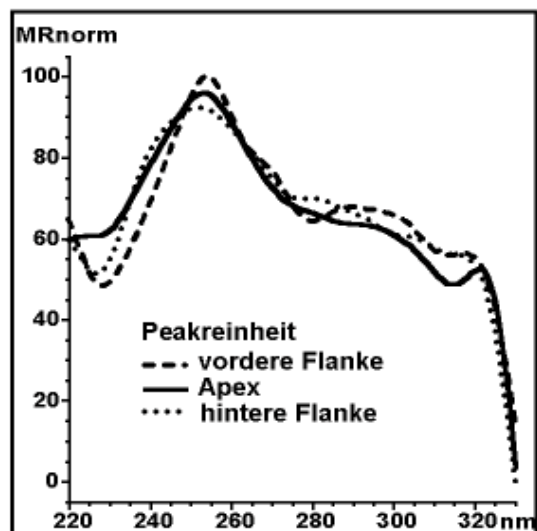
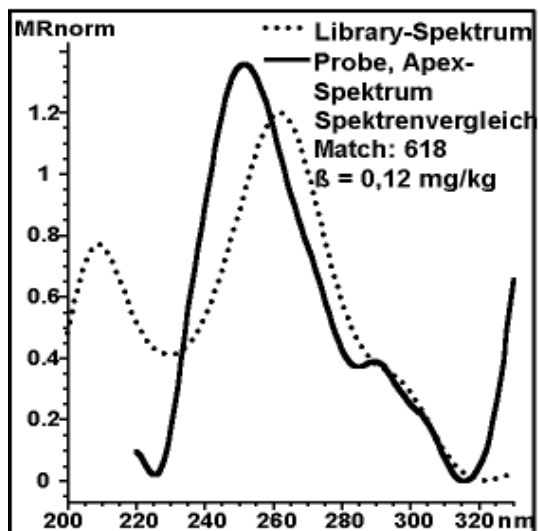
**Aufarbeitung nach Verfahren A: Acenaphthen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Acenaphthen****Bild 20: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Acenaphthen**

Anregung: 200 – 330 nm, Emission: 350 nm, Step 5 nm

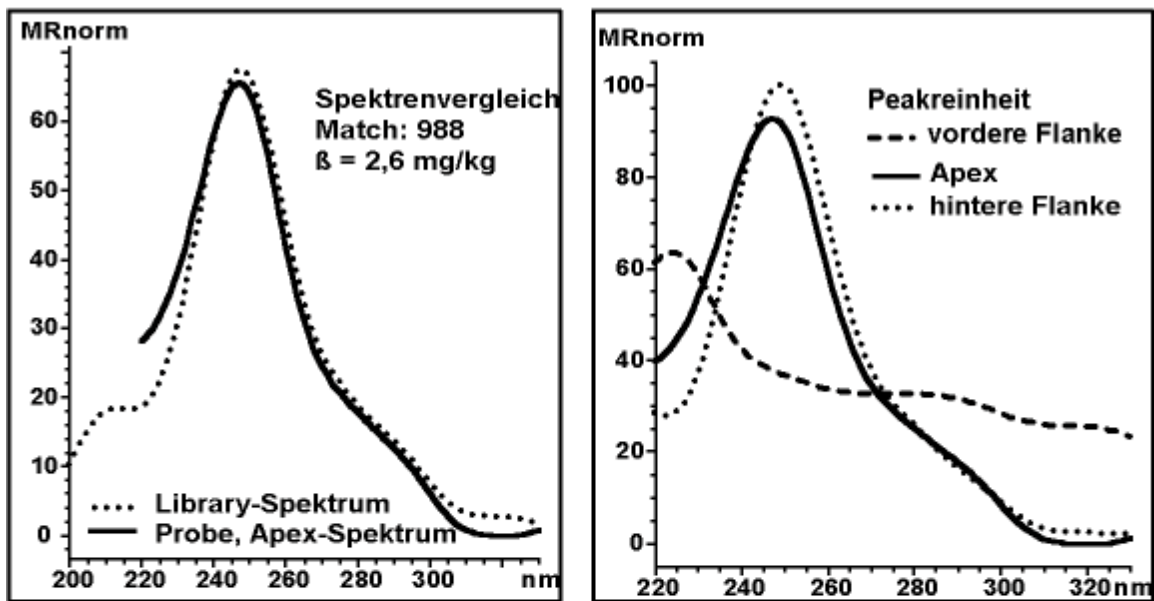
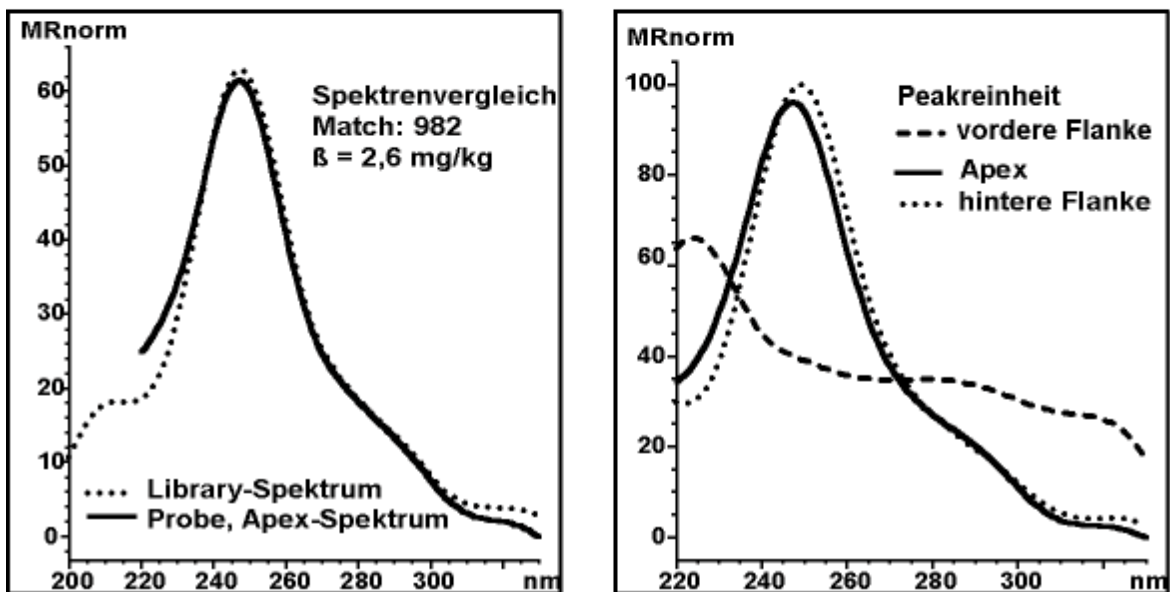
**Aufarbeitung nach Verfahren A: Fluoren**



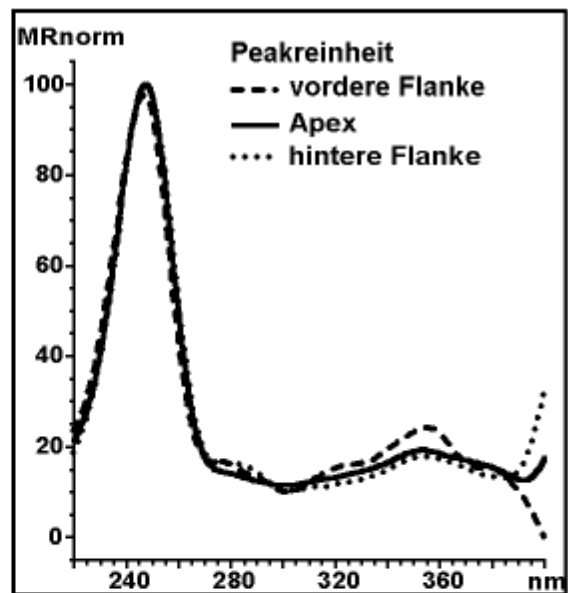
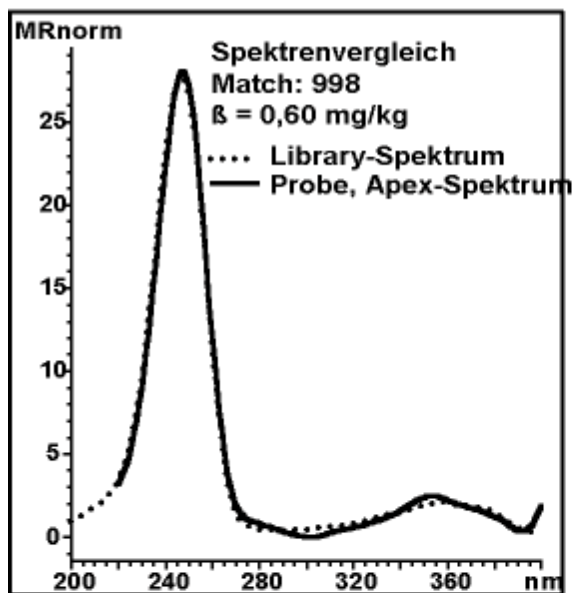
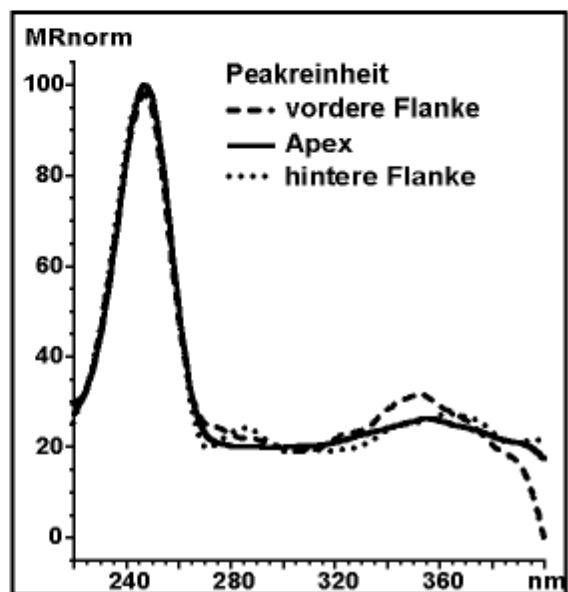
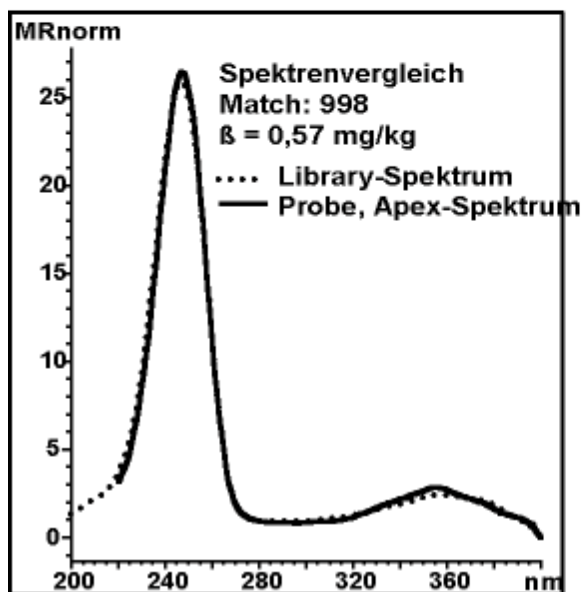
**Aufarbeitung nach Verfahren B: Fluoren**



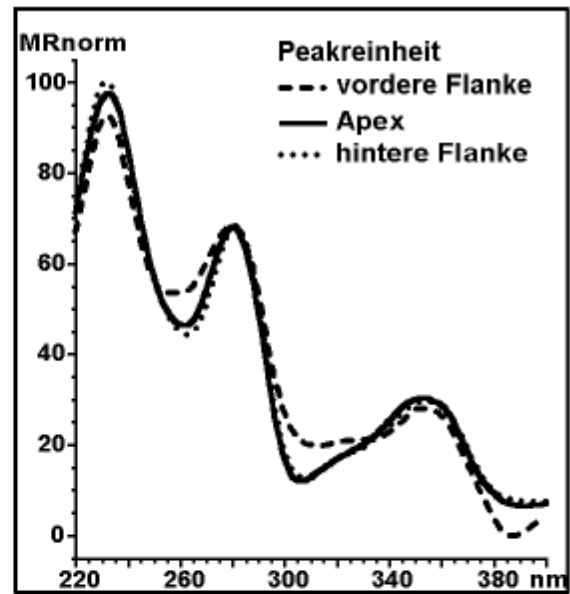
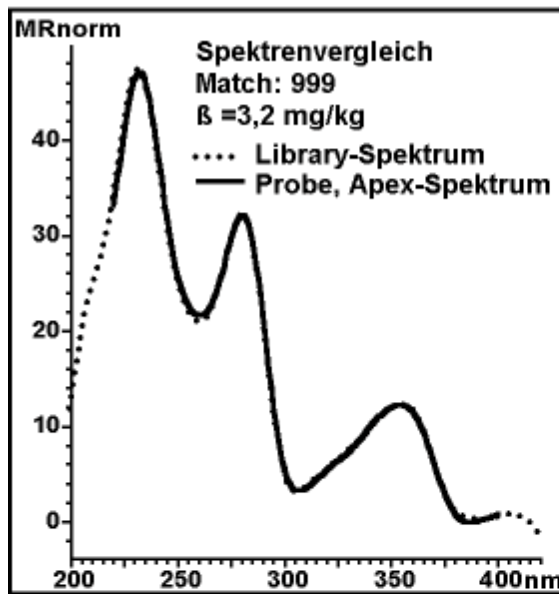
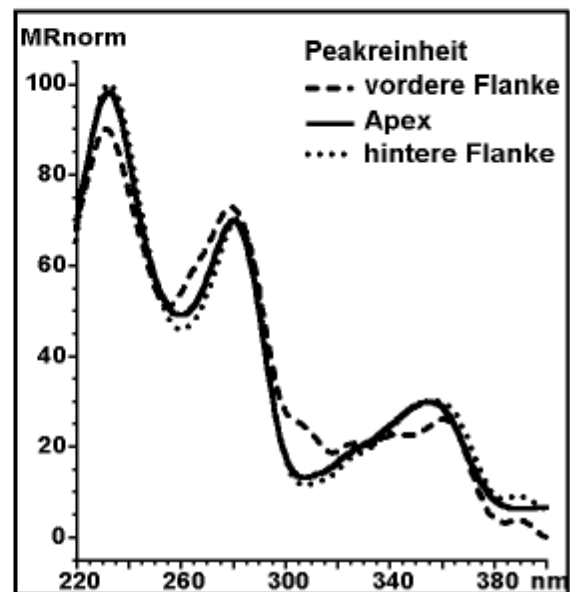
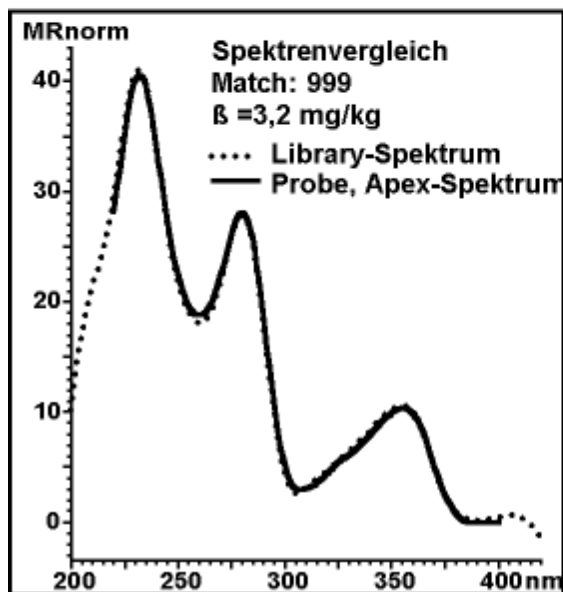
**Bild 21: Spektrvergleiche und Peakreinheit für Fluoren**  
Anregung: 200 – 330 nm, Emission: 350 nm, Step 5 nm

**Aufarbeitung nach Verfahren A: Phenanthren****Aufarbeitung nach Verfahren B: Phenanthren****Bild 22: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Phenanthren**

Anregung: 200 – 330 nm, Emission: 350 nm, Step 5 nm

**Aufarbeitung nach Verfahren A: Anthracen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Anthracen****Bild 23: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Anthracen**

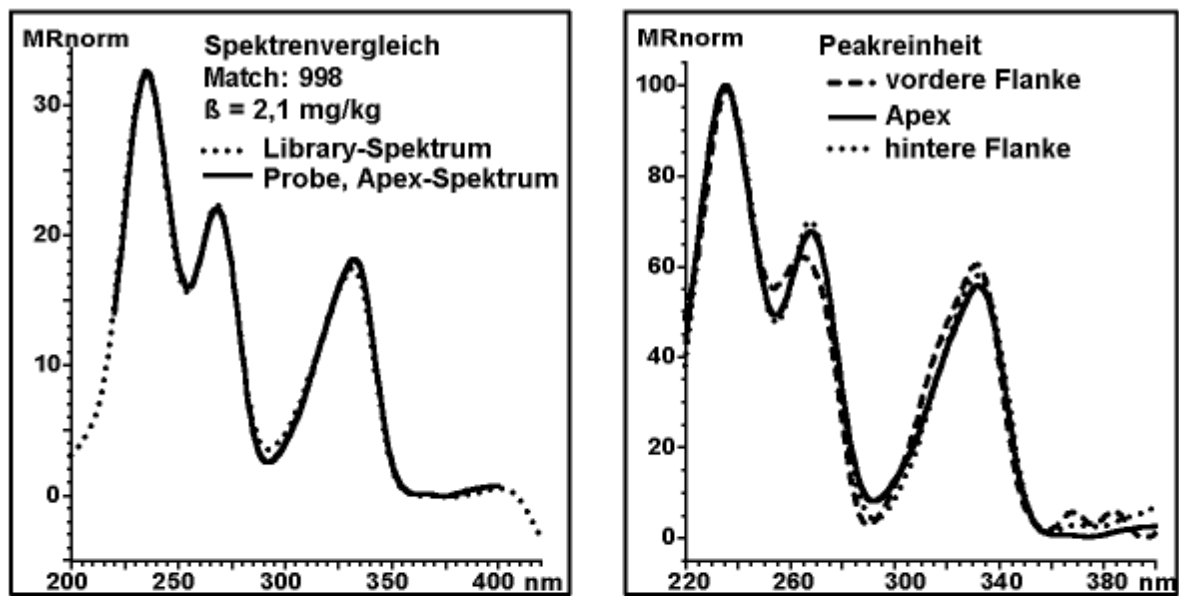
Anregung: 200 – 400 nm, Emission: 420 nm, Step 5 nm

**Aufarbeitung nach Verfahren A: Fluoranthen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Fluoranthen****Bild 24: Spektrenvergleiche und Peakreinheit**

Anregung: 200 – 420 nm, Emission: 440 nm, Step 5 nm



## Aufarbeitung nach Verfahren A: Pyren



## Aufarbeitung nach Verfahren B: Pyren

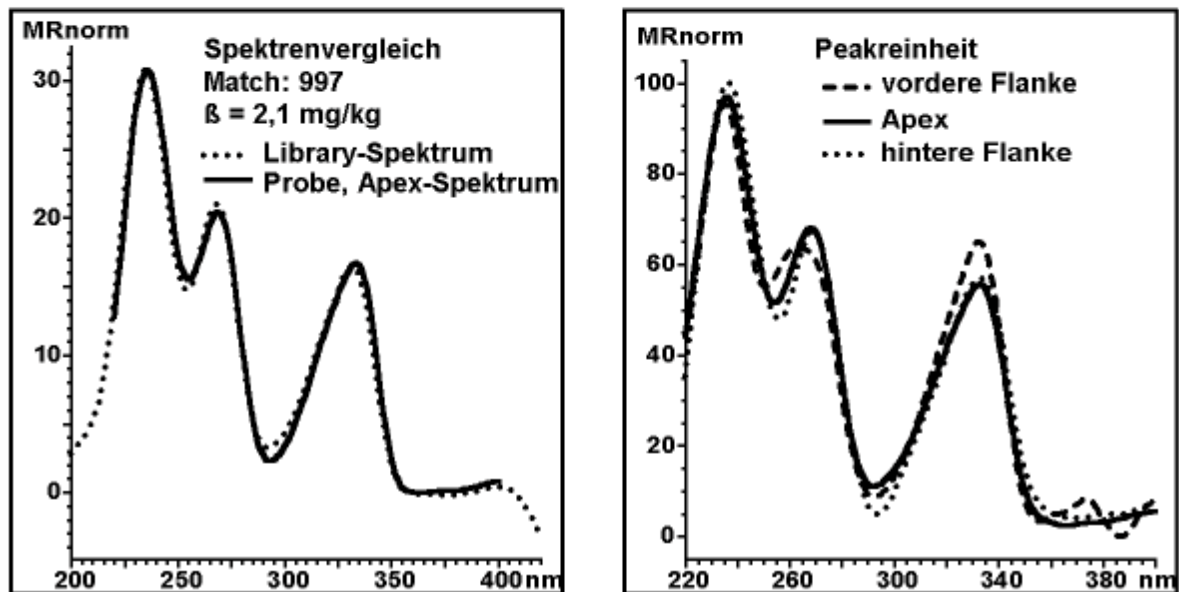
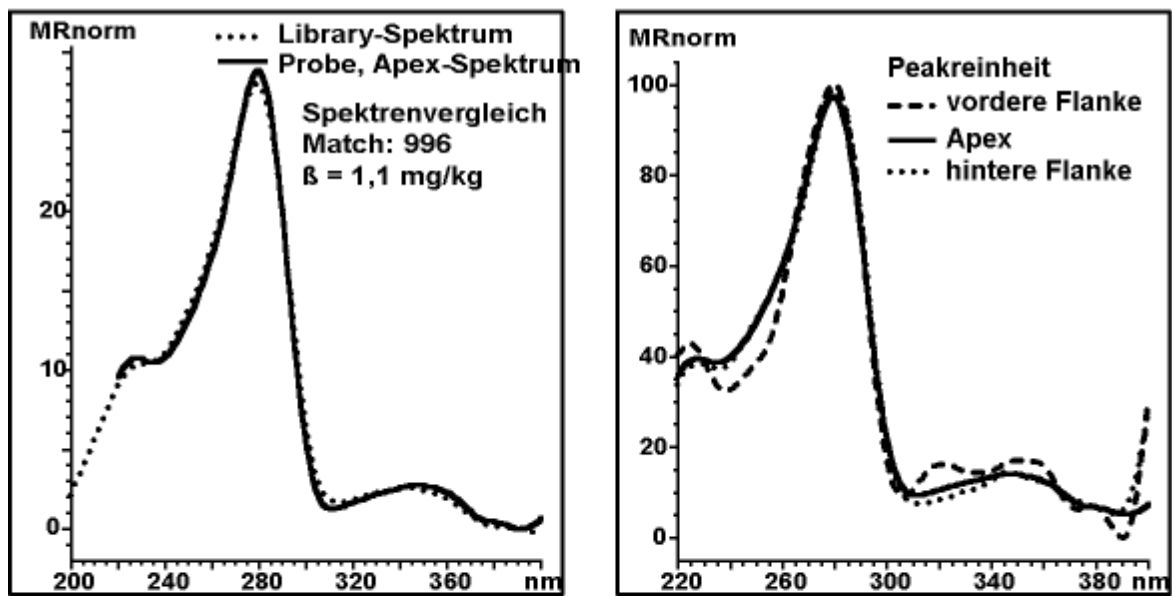
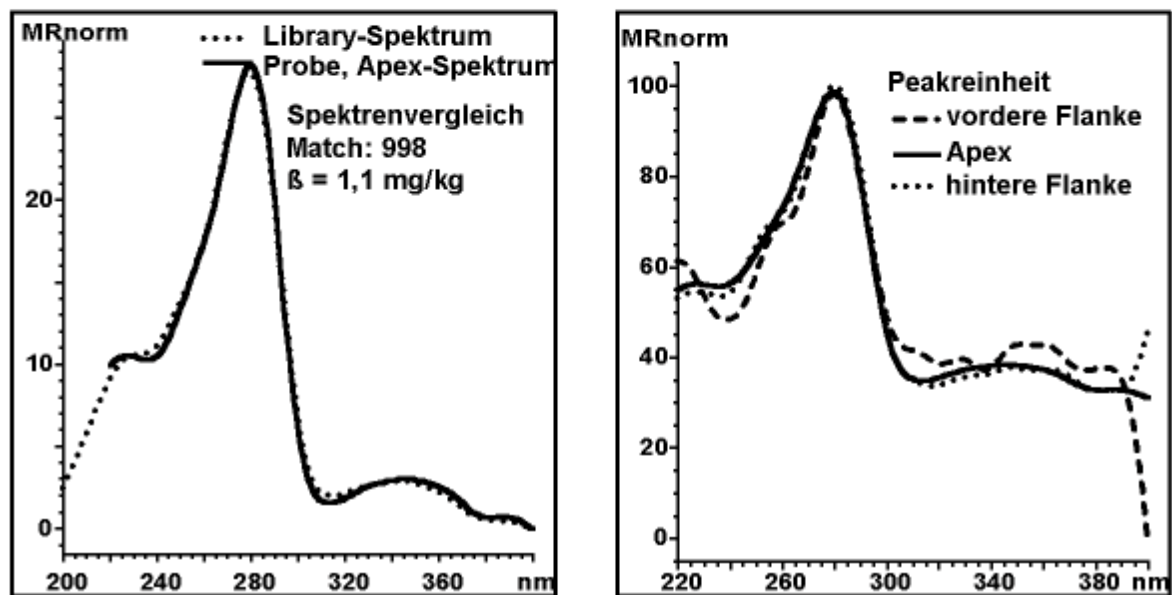
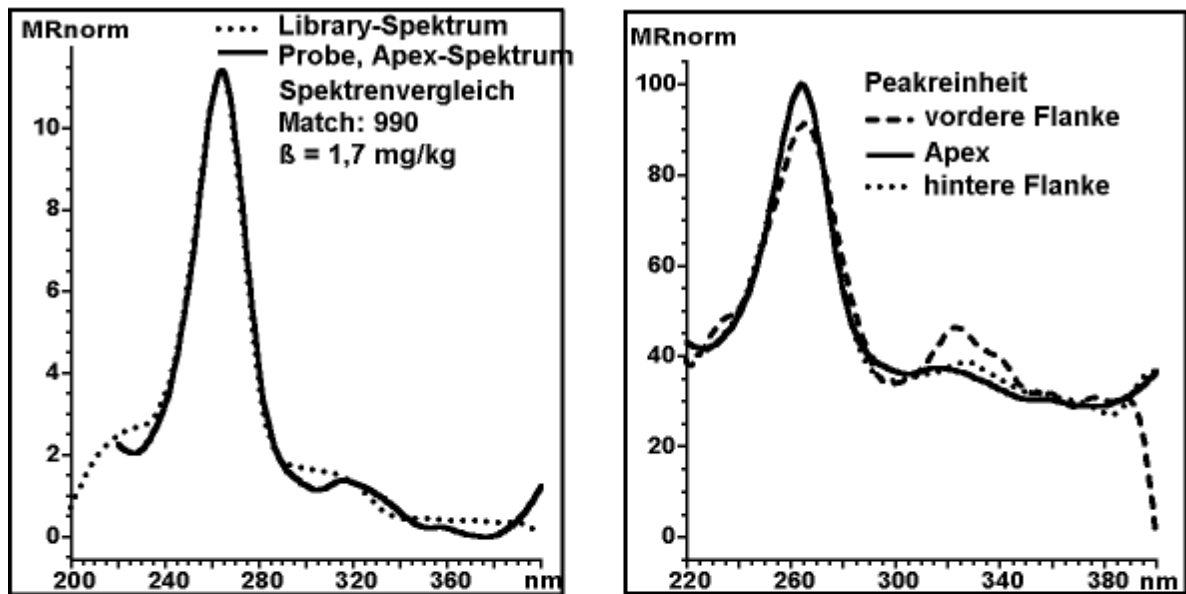
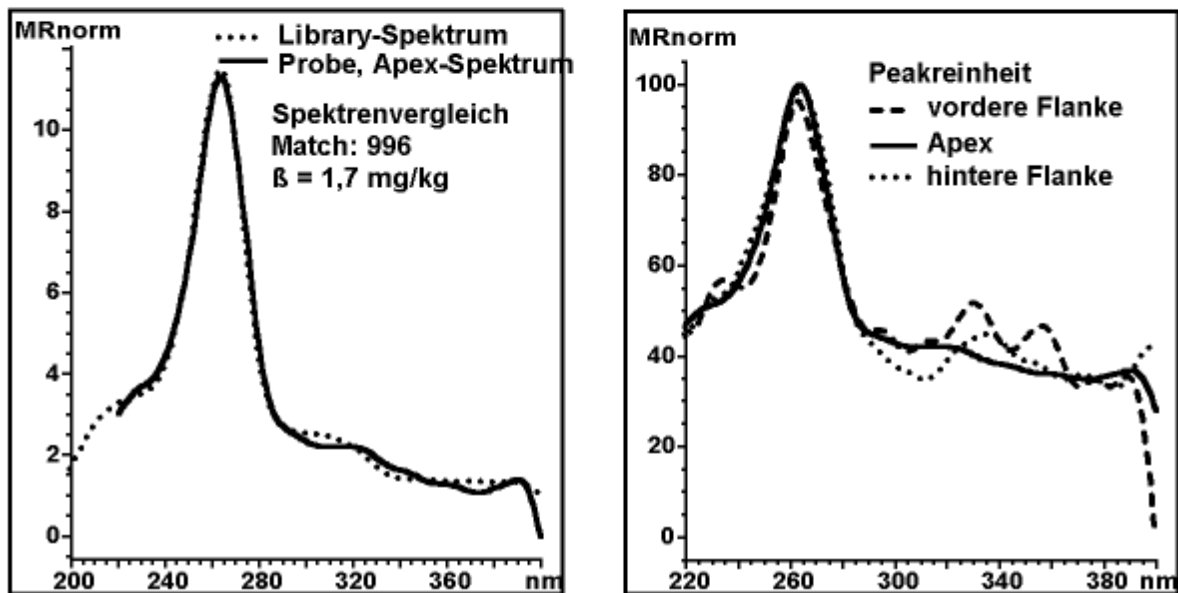


Bild 25: Spektrvergleiche und Peakreinheit für Pyren

Anregung: 200 – 420 nm, Emission: 440 nm, Step 5 nm

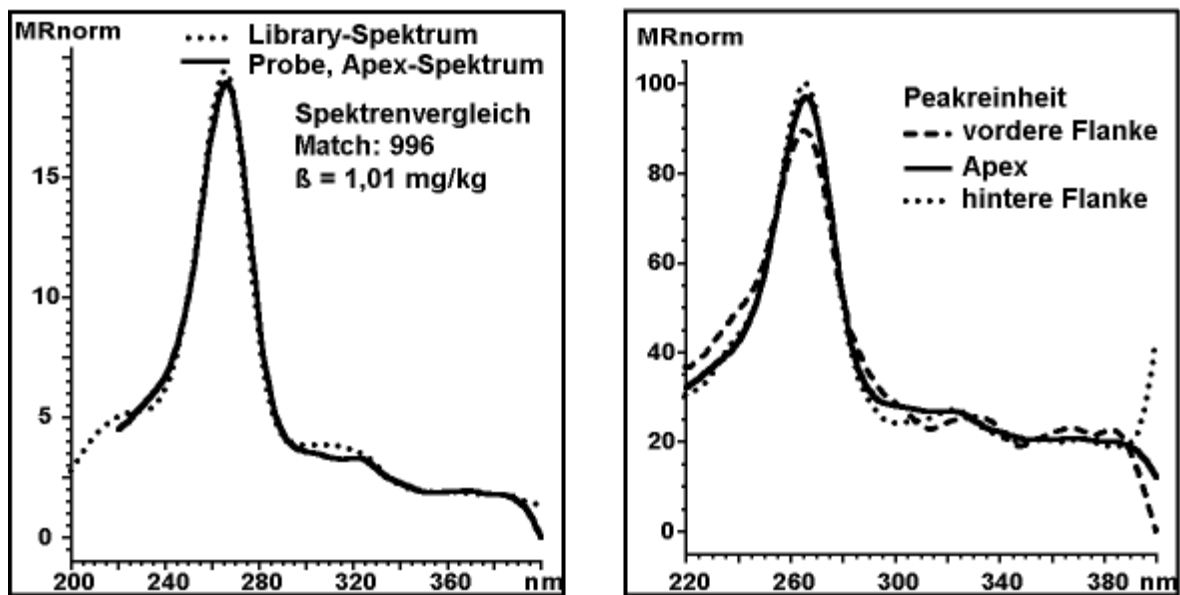
**Aufarbeitung nach Verfahren A: Benzo(a)anthracen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Benzo(a)anthracen****Bild 26: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Benzo(a)anthracen**

Anregung: 200 – 400 nm, Emission: 420 nm, Step 5 nm

**Aufarbeitung nach Verfahren A: Chrysen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Chrysen****Bild 27: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Chrysen**

Anregung: 200 – 400 nm, Emission: 420 nm, Step 5 nm

## Aufarbeitung nach Verfahren A: 6-Methylchrysen (interne Kontrollsubstanz)



## Aufarbeitung nach Verfahren A: 6-Methylchrysen (interne Kontrollsubstanz)

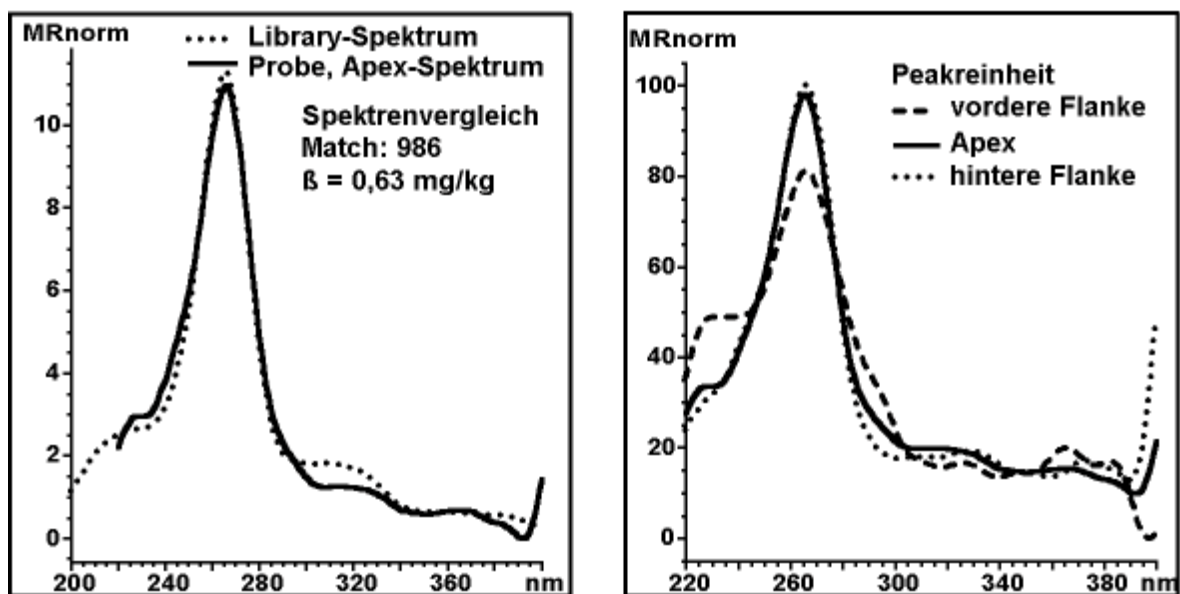
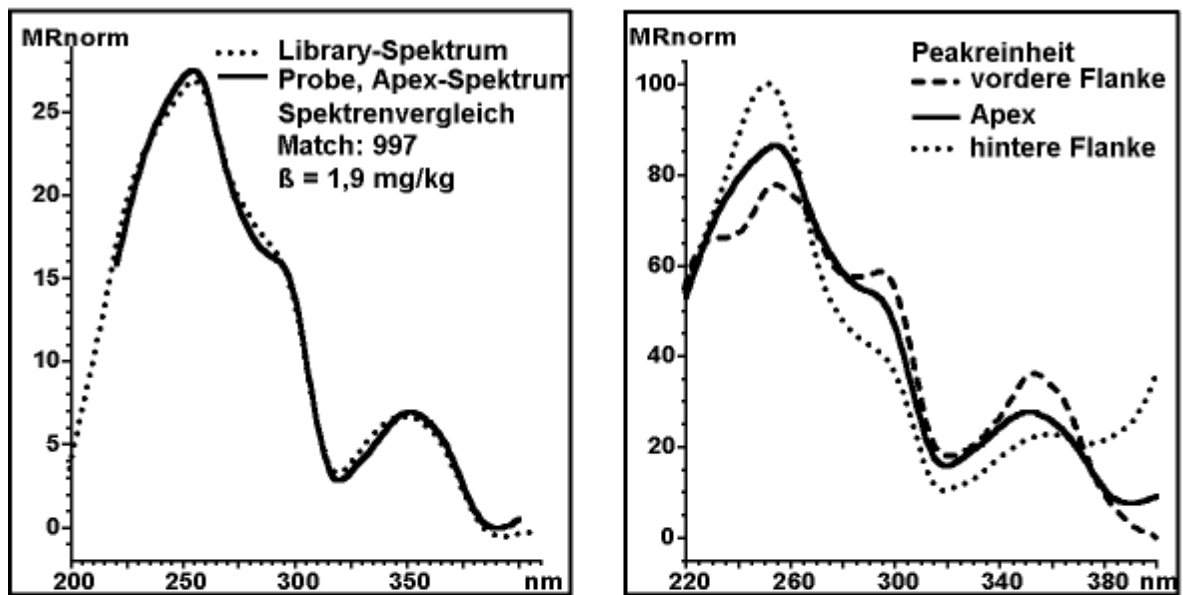
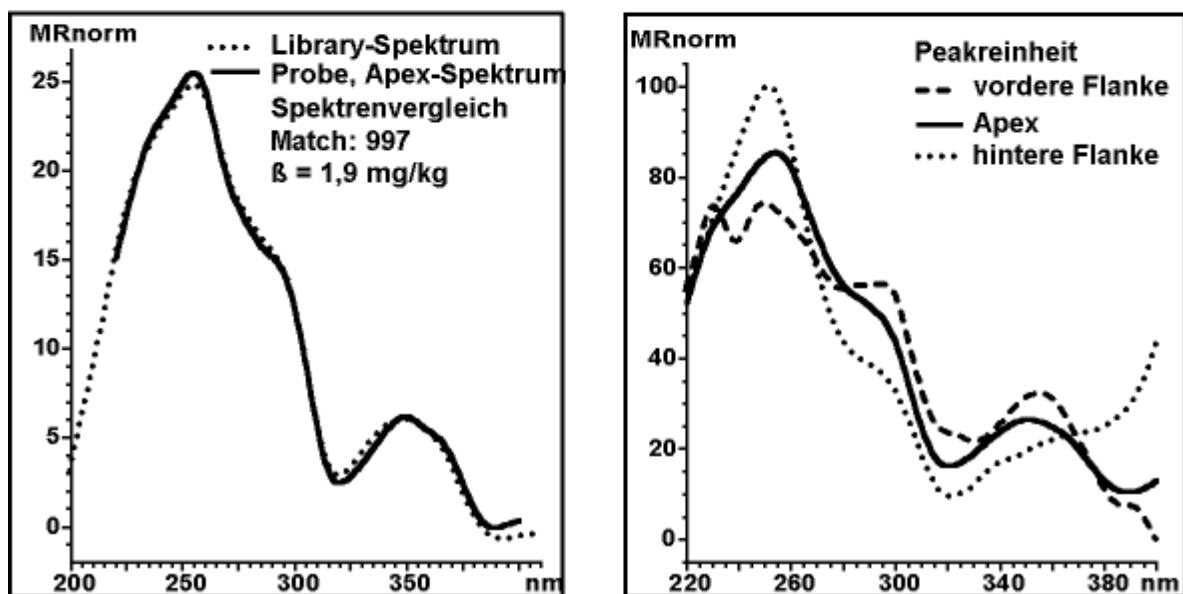
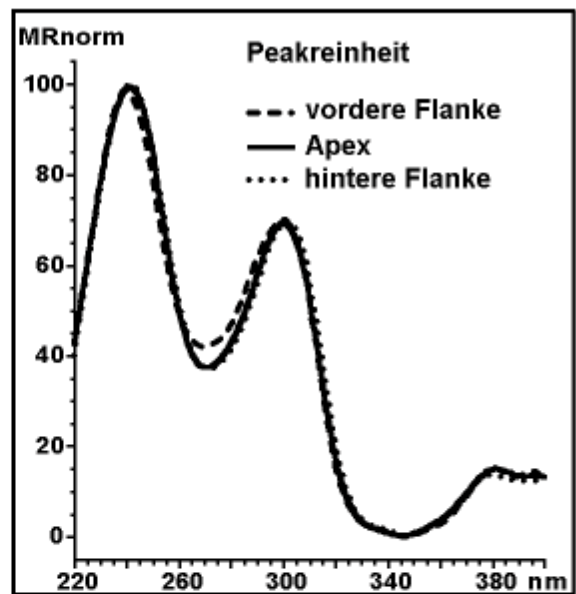
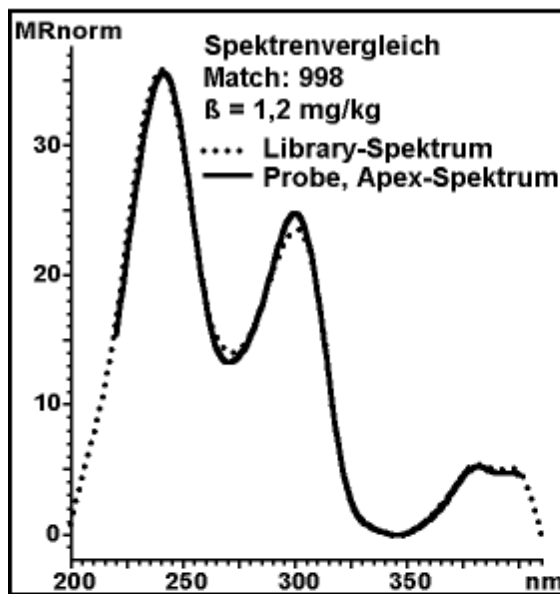
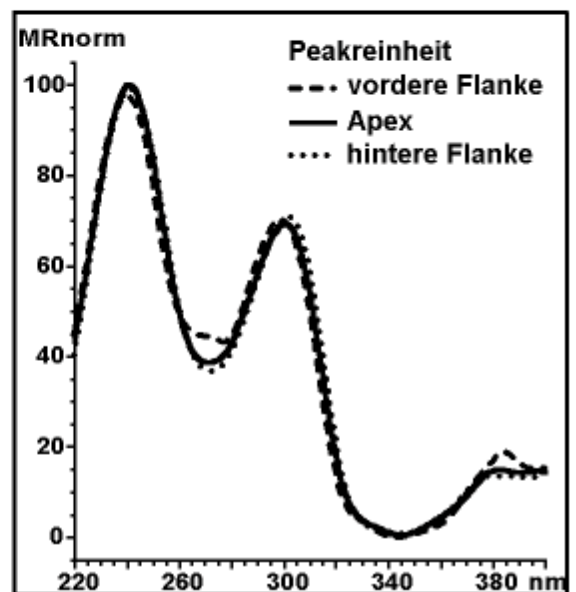
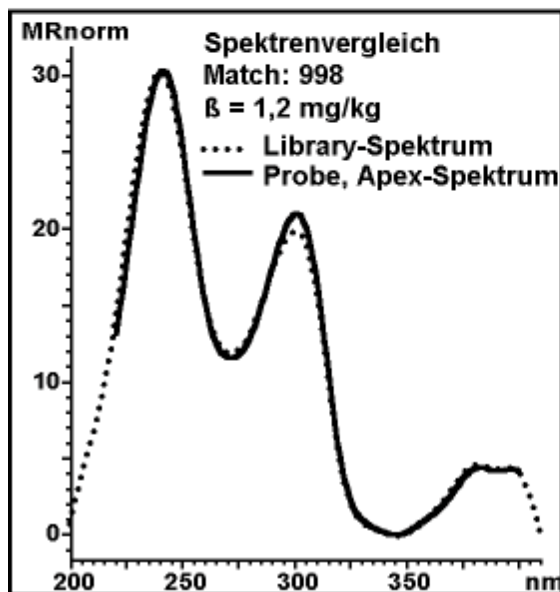


Bild 28: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für 6-Methylchrysen

Anregung: 200 – 400 nm, Emission: 420 nm, Step 5 nm

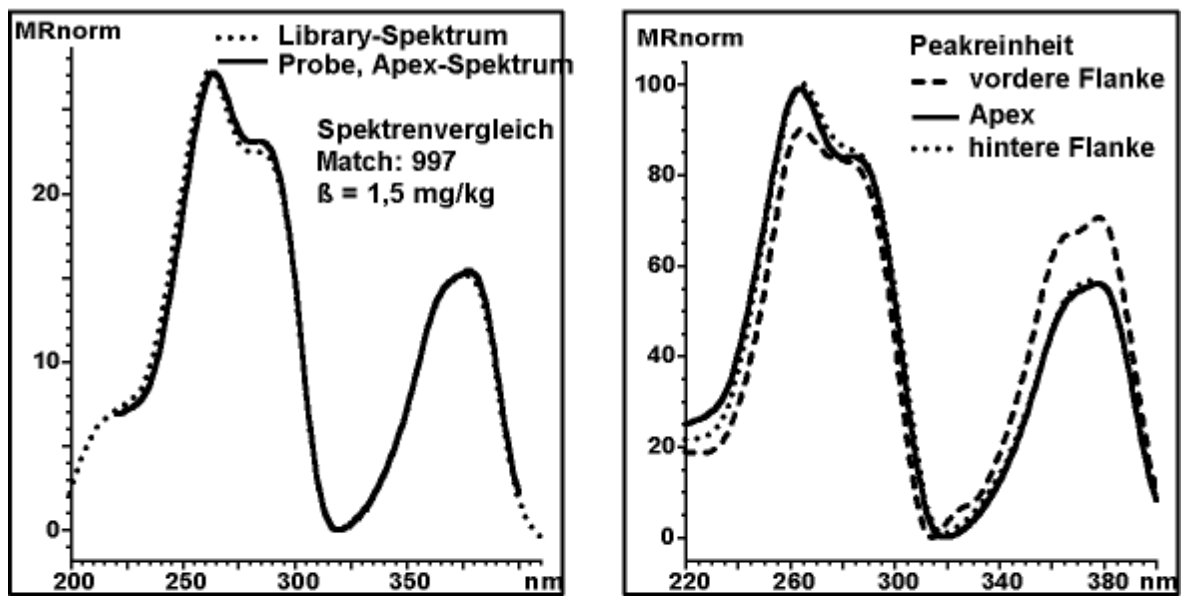
**Aufarbeitung nach Verfahren A: Benzo(b)fluoranthen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Benzo(b)fluoranthen****Bild 29: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Benz(b)fluoranthen**

Anregung: 200 – 410 nm, Emission: 430 nm, Step 5 nm

**Aufarbeitung nach Verfahren A: Benzo(k)fluoranthen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Benzo(k)fluoranthen****Bild 30: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Benz(k)fluoranthen**

Anregung: 200 – 410 nm, Emission: 430 nm, Step 5 nm

## Aufarbeitung nach Verfahren A: Benzo(a)pyren



## Aufarbeitung nach Verfahren B: Benzo(a)pyren

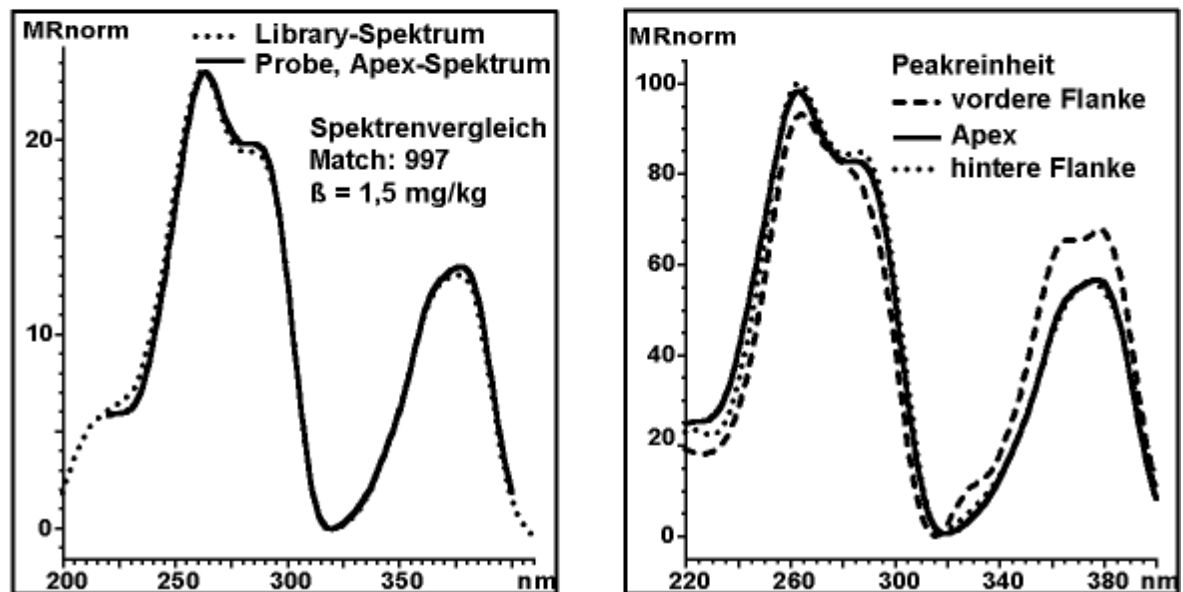
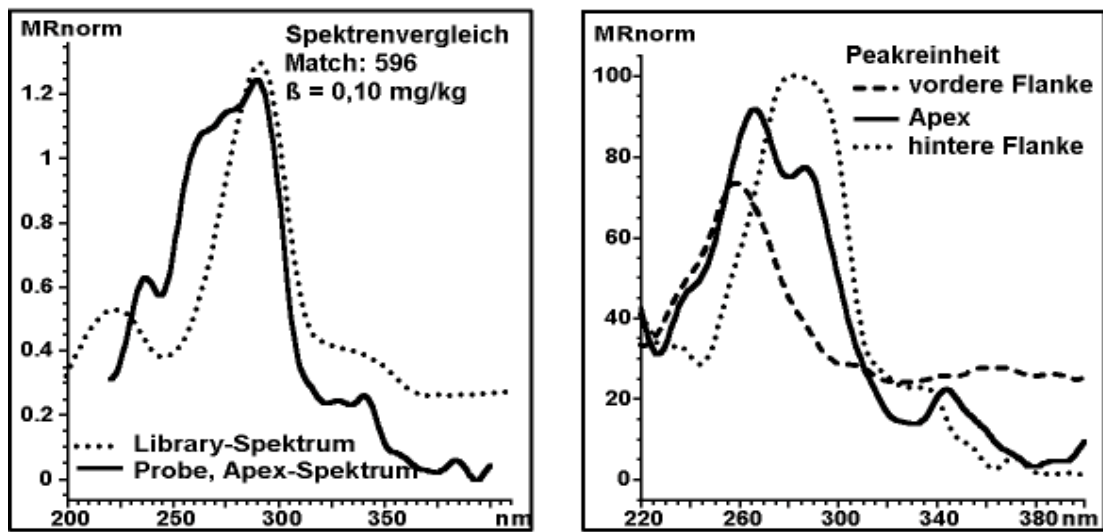


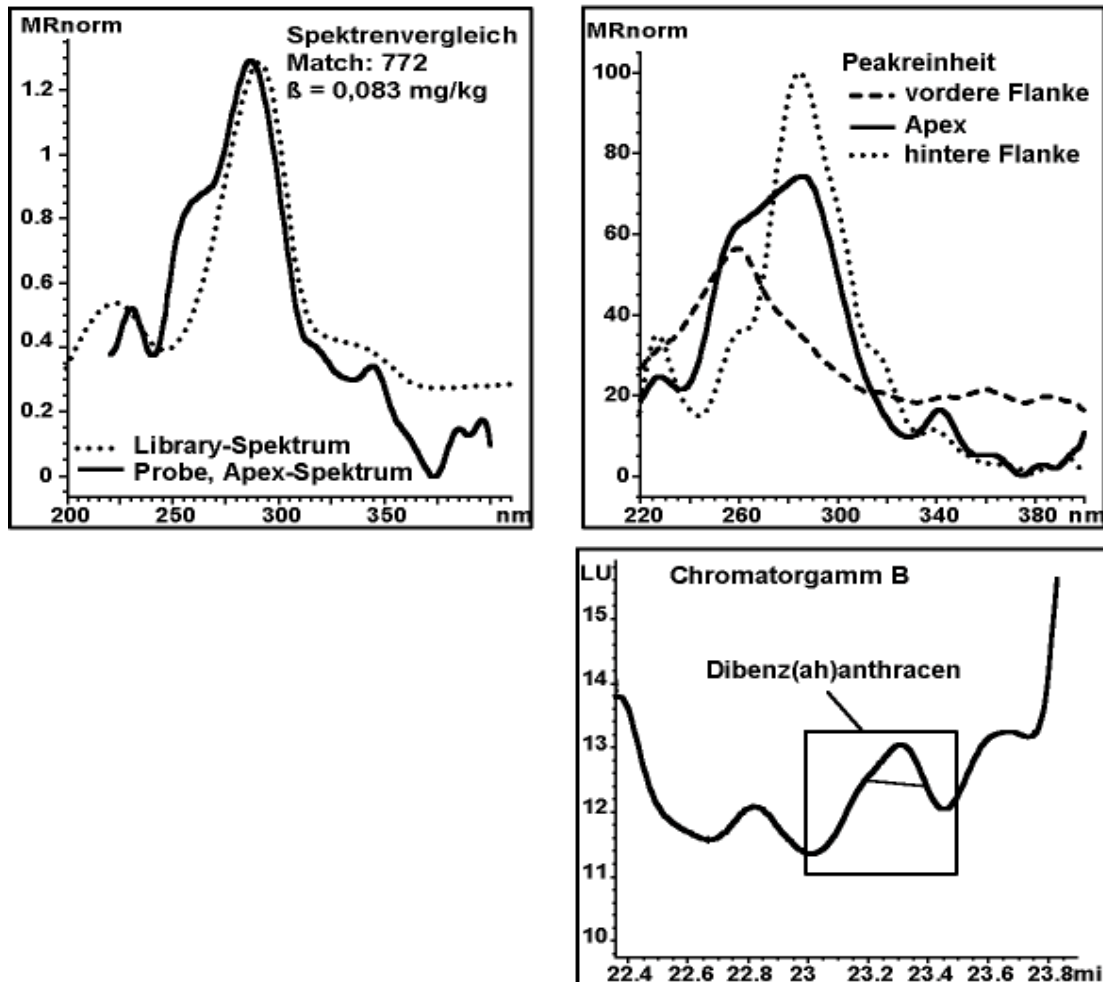
Bild 31: Spektrenvergleiche und Peakreinheit für Benzo(a)pyren

Anregung: 200 – 410 nm, Emission: 430 nm, Step 5 nm

**Aufarbeitung nach Verfahren A: Dibenz(ah)anthracen**



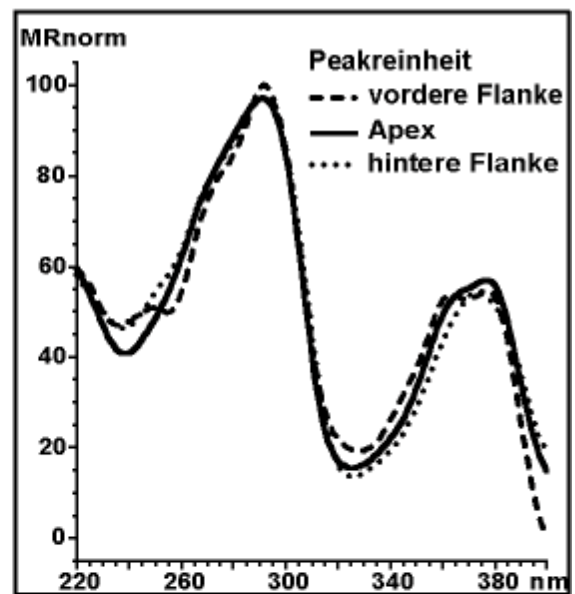
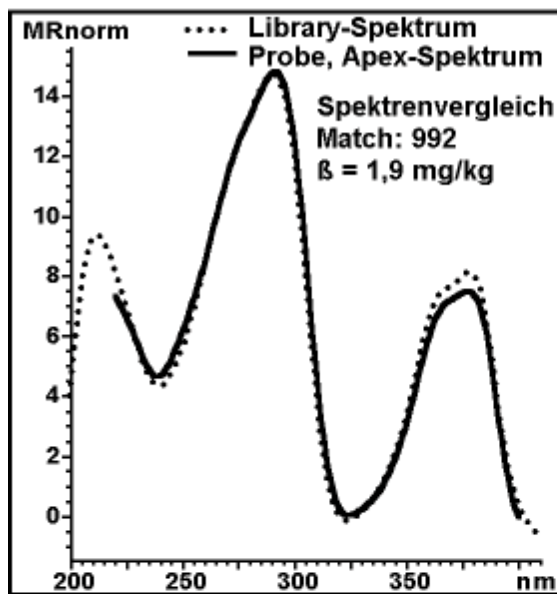
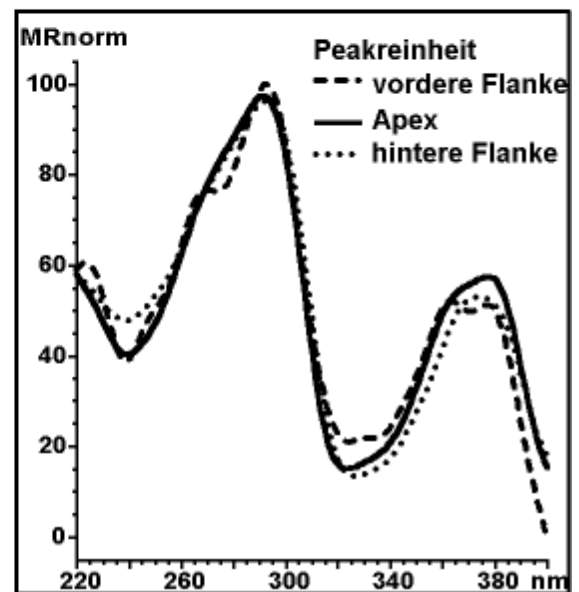
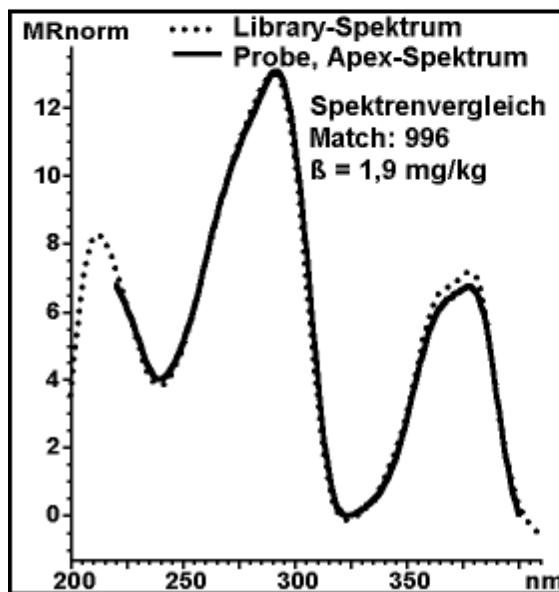
**Aufarbeitung nach Verfahren B: Dibenz(ah)anthracen**



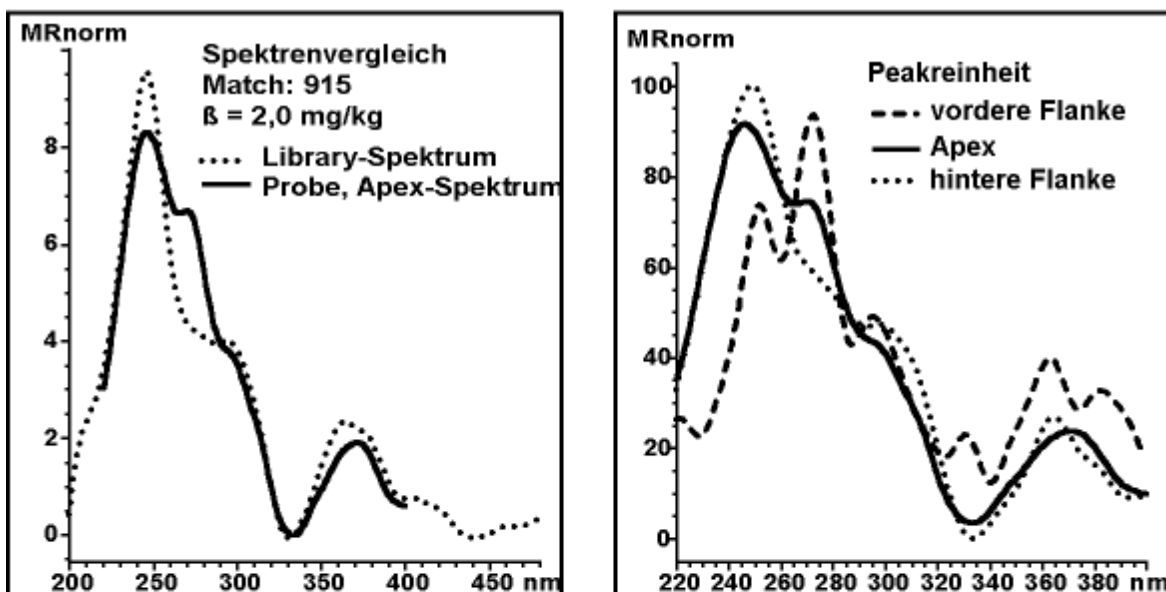
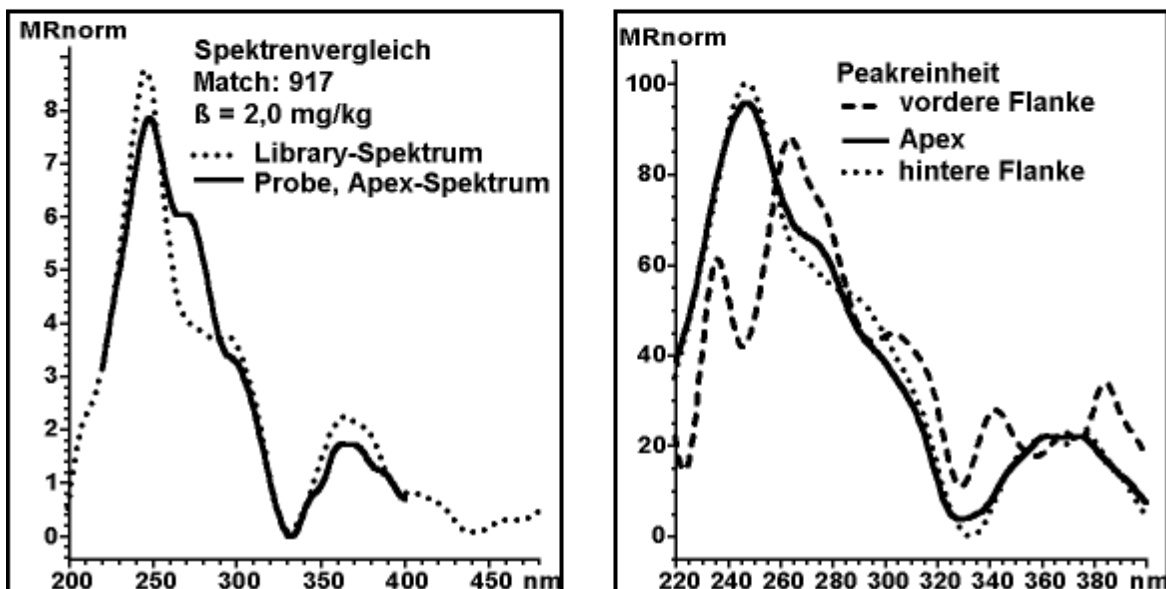
**Bild 32: Spektrvergleiche und Peakreinheit für Dibenz(ah)anthracen**

Anregung: 200 – 410 nm, Emission: 430 nm, Step 5 nm



**Aufarbeitung nach Verfahren A: Benzo(ghi)perylen****Aufarbeitung nach Verfahren B: Benzo(ghi)perylen****Bild 33: Spektrvergleiche und Peakreinheit für Benzo(ghi)perylen**

Anregung: 200 – 410 nm, Emission: 430 nm, Step 5 nm

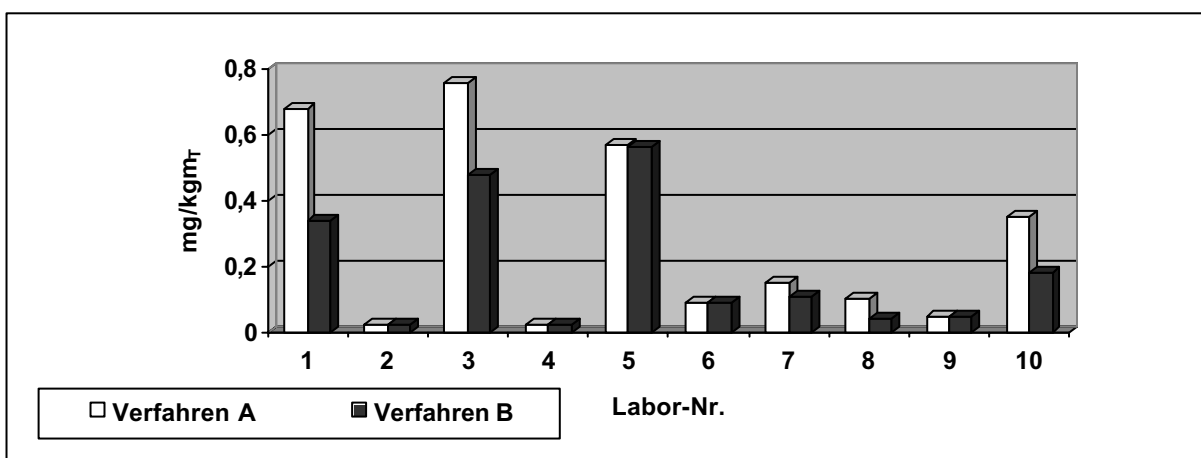
**Aufarbeitung nach Verfahren A: Indeno(1,2,3-cd)pyren****Aufarbeitung nach Verfahren B: Indeno(1,2,3-cd)pyren****Bild 34: Spektrvergleiche und Peakreinheit für Indeno(1,2,3-cd)pyren**

Anregung: 200 – 480 nm, Emission: 500 nm, Step 5 nm

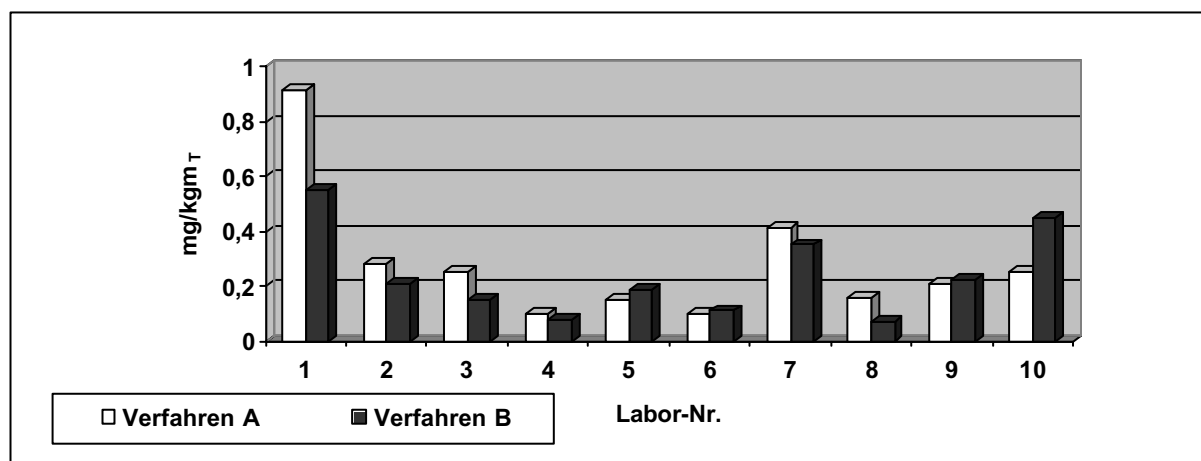
Für Naphthalin liegt bei beiden Verfahren eine hohe Übereinstimmung des Spektrums im Peakmaximum mit dem Referenzspektrum vor. Der Vergleich der Peakspektren weist auf eine Störung durch eine Begleitsubstanz hin, die auch in den Chromatogrammen erkannt werden kann. Diese Störung tritt bei Sedimenten und Klärschlämmen häufig auf und kann besonders bei geringen Massenanteilen an Naphthalin gravierend sein. Bei zu geringer Trennleistung können falsch positive Befunde oder signifikante Überbestimmungen auftreten.

Die Substanzen 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin sind nicht Gegenstand des Bestimmungsverfahrens, obgleich ihre Abtrennung von Naphthalin und Acenaphthen keine Schwierigkeiten bereitet. Sie wurden bei der Normung des Verfahrens nicht berücksichtigt, da sie häufig, besonders 1-Methylnaphthalin, durch Begleitstoffe überlagert werden und die Peaküberlagerungen anhand des Chromatogramms nicht zuverlässig erkannt werden können. Für die Bestimmung der Methylnaphthaline ist deshalb eine spektrale Absicherung der Befunde unbedingt notwendig. Die gute Übereinstimmung der Peakspektren bei der untersuchten Probe ist nach den bisherigen Erfahrungen als Ausnahme anzusehen.

Schwierigkeiten bereitet im allgemeinen die Bestimmung von Acenaphthen und Fluoren, da die durch Begleitstoffe hier auftretenden Störungen nach den im Arbeitskreis gewonnenen Erkenntnissen von den chromatographischen Bedingungen abhängig sind. Bei einigen Laboratorien liegen Peaküberlagerungen beim Acenaphthen vor, während bei anderen die Bestimmung von Fluoren gestört ist. Die hohen Streuungen der Ergebnisse für diese Substanzen sind auf diese Peaküberlagerungen zurückzuführen (Bilder 35 und 36).



**Bild 35: Labormittelwerte für Acenaphthen von Verfahren A und B**

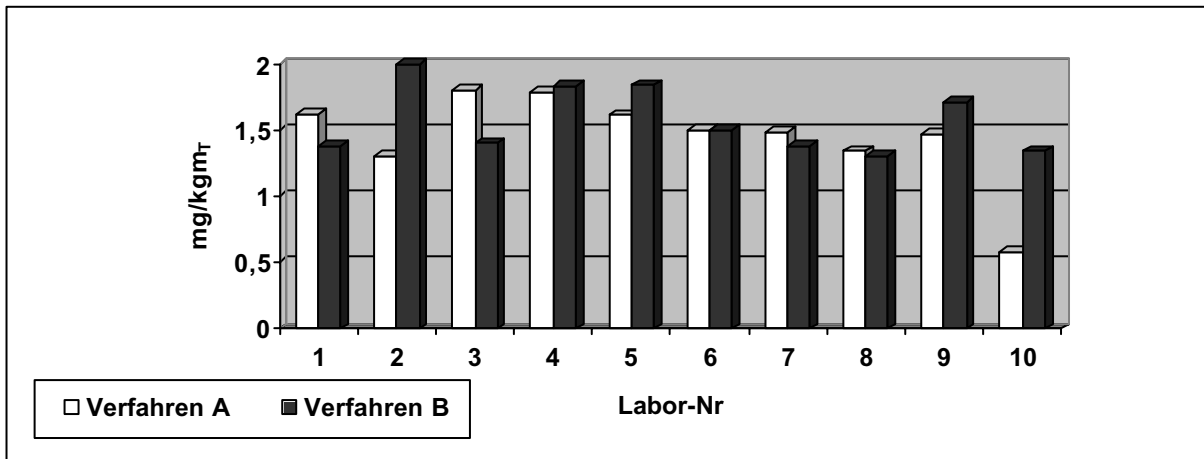


**Bild 36: Labormittelwerte für Fluoren von Verfahren A und B**

Bei Phenanthren liegt in der Regel eine Störung im ansteigenden Peak vor, die meist auch anhand des Chromatogramms erkannt werden kann.

Im Vergleich zu den zwei- und dreikernigen Aromaten ist die Bestimmung der höherkondensierten PAK weniger problematisch. Die Anregungsspektren zeigen bei

Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen und Benzo(a)pyren eine zufriedenstellende, z. T. auch eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Referenzspektren. Die Peakspektren weisen nur beim Benzo(b)fluoranthen auf die Gegenwart einer Begleitsubstanz hin. Entsprechend geringer fallen die Streuungen der Labormittelwerte aus (Bild 37).



**Bild 37: Labormittelwerte für Benzo(a)pyren von Verfahren A und B**

Grundsätzlich fraglich ist die Bestimmung von Dibenz(ah)anthracen, wobei die Übereinstimmung des Peakspektrums mit dem Referenzspektrum bei Verfahren B der Norm in diesem Fall noch etwas besser ausfällt als bei Verfahren A. Die Peakspektren weisen in beiden Fällen deutlich auf Störungen durch Begleitsubstanzen hin, die auch in den Chromatogrammen erkennbar sind. Nach der Norm ist die Auswertung eines solchen Peaks nicht mehr zulässig. Gleiches gilt im übrigen auch für Fluoren, bei dem die Peaküberlagerung ebenfalls deutlich zu erkennen ist.

Die Übereinstimmung der Spektren beim Benzo(ghi)perylen sind wieder zufriedenstellend, wogegen auch beim Indeno(1,2,3-cd)pyren häufig Störungen durch Begleitstoffe vorliegen. Dies kommt sowohl im Vergleich mit dem Referenzspektrum wie auch bei der Peakreinheitsprüfung zum Ausdruck.

Die statistischen Kenndaten der Vergleichsuntersuchung (Tab. 8) spiegeln die Schwierigkeiten bei der Bestimmung einzelner PAK infolge von Begleitstoffen wider. Ihr Einfluss auf die Varianzen erscheint von weit aus größerem Ausmaß, als das Verfahren der Probenvorbereitung. Bei den PAK, bei denen sich keine zufriedenstellende Übereinstimmung der Anregungsspektren ergeben hat, fallen in der Regel auch die Variationskoeffizienten deutlich zu hoch aus. Bei den anderen PAK werden recht zufriedenstellende Werte erzielt.

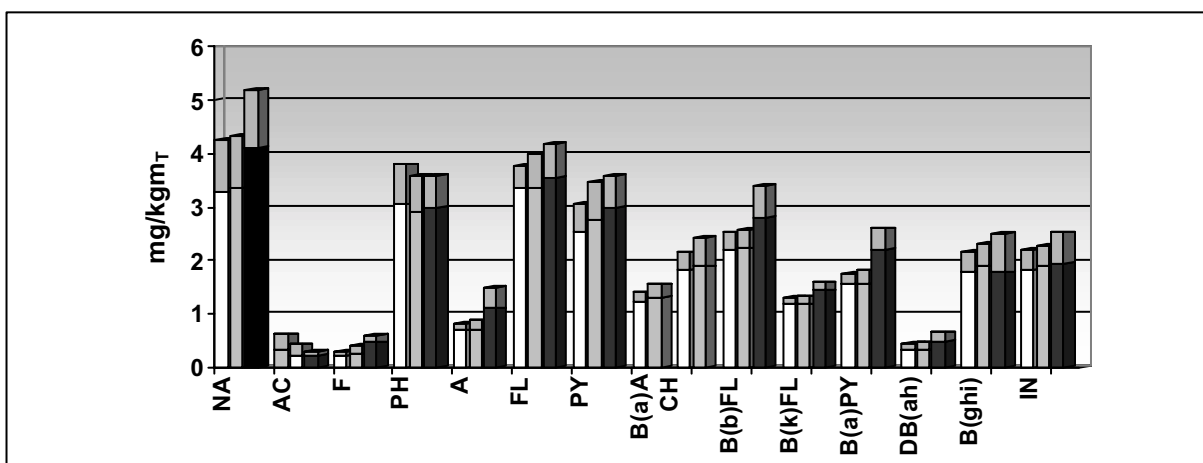
Die Vergleichbarkeit der Gesamtmittelwerte zwischen Verfahren A und B der Norm fällt einschließlich der Werte für Naphthalin sehr zufriedenstellend aus, wonach die Probentrocknung bei Verfahren B offensichtlich bei dieser Probe zu keinen Verlusten bei den leichtflüchtigen PAK geführt hat (Bild 38).

Die Wiederfindungsraten bezogen auf die Referenzwerte fallen mit einigen Ausnahmen ebenfalls zufriedenstellend aus. Bei den Wiederfindungsraten für Acenaphthen, Fluoren und Dibenz(ah)anthracen sind die Referenzwerte grundsätzlich in Frage zu stellen, da nach den Ergebnissen der Peakreinheitsprüfung die wahren Werte noch unterhalb der Gesamtmittelwerte liegen sollten. Auffallend sind des weiteren die geringeren Wiederfindungsraten für Anthracen und Benzo(a)pyren, die bereits bei der Untersuchung anderer Referenzmaterialien gleicher Bezugsquelle aufgetreten sind und durch die Anwendung anderer Extraktionsverfahren bestätigt werden konnten.

**Tabelle 8: Kenndaten der Vergleichsuntersuchung**

PAK	L		N		NAP		X <sub>ref</sub>	s <sub>ref</sub>	X		WFR		SR		VR		SI		VI	
	A	B	A	B	A	B			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
NA	10	10	30	30	0	0	4,10	1,10	3,28	3,37	79,9	82,1	0,98	0,97	30,1	28,7	0,20	0,11	6,1	3,2
AC	8	8	24	24	0	0	0,23	0,07	0,34	0,23	149,8	101,0	0,28	0,20	80,4	84,1	0,02	0,02	6,2	8,0
F	9	10	27	30	10	0	0,47	0,12	0,21	0,24	45,1	50,4	0,10	0,16	46,4	66,0	0,02	0,01	11,6	3,7
PH	9	9	27	27	10	10	3,00	0,60	3,05	2,89	101,7	96,4	0,74	0,71	24,1	24,4	0,23	0,08	7,5	2,9
A	10	10	30	30	0	0	1,10	0,40	0,69	0,70	63,1	63,7	0,13	0,17	18,2	23,8	0,05	0,05	7,6	7,1
FL	10	10	30	30	0	0	3,54	0,65	3,37	3,36	95,1	94,9	0,41	0,63	12,3	18,7	0,16	0,11	4,8	3,4
PY	9	10	27	30	10	0	3,00	0,60	2,52	2,76	84,0	91,8	0,54	0,72	21,3	26,1	0,19	0,17	7,6	6,1
BaA	10	10	30	30	0	0	-	-	1,24	1,30			0,16	0,25	13,0	19,6	0,06	0,09	5,0	6,6
CH	10	10	30	30	0	0	-	-	1,90	1,89			0,32	0,54	17,3	28,7	0,12	0,11	6,5	5,6
BbFL	10	10	30	30	0	0	2,80	0,60	2,21	2,23	78,8	79,8	0,32	0,34	14,3	15,4	0,12	0,07	5,6	3,2
BkFL	9	10	27	30	10	0	1,43	0,15	1,19	1,17	83,4	81,6	0,12	0,16	9,9	13,7	0,05	0,11	4,4	9,8
BaPY	9	10	27	30	10	0	2,20	0,40	1,55	1,57	70,3	71,2	0,20	0,24	12,7	15,5	0,10	0,06	6,7	3,6
DahA	10	10	30	30	0	0	0,49	0,16	0,32	0,33	66,1	66,7	0,12	0,14	37,0	43,0	0,04	0,03	11,2	9,1
BghiPE	10	10	30	30	0	0	1,78	0,72	1,78	1,89	100,0	106,0	0,38	0,42	21,5	22,3	0,19	0,11	10,9	5,8
IN	10	10	30	30	0	0	1,95	0,58	1,82	1,88	93,5	96,4	0,39	0,39	21,4	20,8	0,10	0,07	5,7	3,9

L Anzahl der Laboratorien  
 N Anzahl der Messwerte  
 NAP Prozentualer Anteil der Ausreisserwerte, %  
 X<sub>ref</sub> Referenzwert, in mg/kgm<sub>T</sub>  
 s<sub>ref</sub> Standardabweichung des Referenzwertes, in mg/kgm<sub>T</sub>  
 X Gesamtmittelwert, in mg/kgm<sub>T</sub>  
 WFR Wiederfindungsrate bezogen auf X<sub>ref</sub>, in %  
 SR Vergleichsstandardabweichung, in mg/kgm<sub>T</sub>  
 VR Vergleichsvariationskoeffizient, in %  
 SI Wiederholstandardabweichung, in mg/kgm<sub>T</sub>  
 VI Wiederholvariationskoeffizient, in %

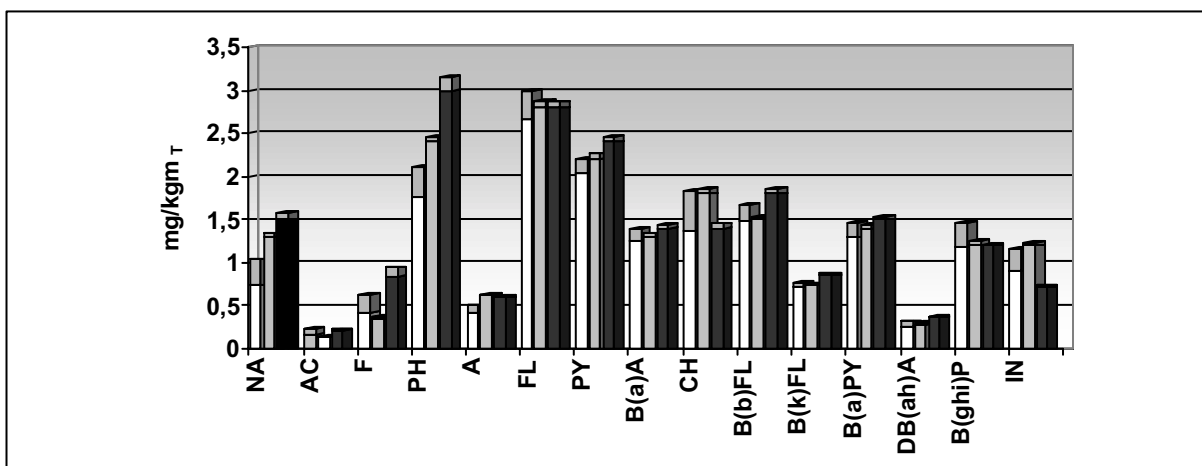


Helle Säule: Gesamtmittelwert und Vergleichsstandardabweichung Verfahren A  
 Graue Säule: Gesamtmittelwert und Vergleichsstandardabweichung Verfahren B  
 Dunkle Säule: Referenzwert und Vergleichsstandardabweichung

**Bild 38: Gesamtmittelwerte der Vergleichsuntersuchung von Verfahren A und B im Vergleich zu den Referenzwerten**

## 6.2 Vergleich zu anderen Extraktionsverfahren

Die Verfahren A und B der Norm liefern im allgemeinen etwas höhere Wiederfindungen als die Soxhlet-Extraktion mit Hexan nach DIN 38414-21. Im Vergleich zur Soxhlet-Extraktion mit Toluol fallen die Wiederfindungen dagegen etwas geringer aus und entsprechen weitgehend den Resultaten, die mit geringerem Zeitaufwand unter Verwendung der ASE oder der Soxtherm-Extraktion erhalten werden. Bild 39 zeigt am Beispiel einer Sedimentprobe, die in verschiedenen Laboratorien als Kontrollprobe verwendet wird, dass die Mehrbefunde hauptsächlich bei Naphthalin, Fluoren und Phenanthren auftreten. Sie sind, wie besonders im Fall von Naphthalin anhand des Anregungsspektrums nachgewiesen werden konnte, auf Überlagerungen mit Begleitstoffen zurückzuführen, deren Anteil bei höheren Extraktionstemperaturen deutlich zunimmt.



Probe: Rheinhafen-Sediment, getrocknet und homogenisiert  
 Helle Säule: Gesamtmittelwert und Vergleichsstandardabweichung von Verfahren A und B der Norm  
 Graue Säule: Mittelwert und Standardabweichung (n=6) der ASE-Extraktion (Extraktionsmittel: Toluol; Temperatur: 100 °C; Extraktionszeit: 10 min)  
 Dunkle Säule: Mittelwert und Standardabweichung (n=6) der Soxtherm-Extraktion (Extraktionsmittel: Toluol; Temperatur: 280 °C; Extraktionszeit: 140 min)

**Bild 39: Vergleichende Untersuchungen zur ASE und Soxtherm- Extraktion**

## 7 Untersuchung zur Wiederfindung

Zur Untersuchung der Wiederfindung wurden Gewässersedimente und kommunale Klärschlämme verschiedener Herkunft mit den zu bestimmenden PAK dotiert. Hierzu wurden die homogenisierten Originalproben in gleiche Portionen geteilt und diese Teilproben jeweils mit einer PAK- Standardlösung in Acetonitril dotiert. Die aufgestockten Proben wurden über 16 h geschüttelt und anschließend jeweils vollständig aufgearbeitet.

Für das Verfahren A ergaben sich dabei für den geprüften Konzentrationsbereich nahezu quantitative Wiederfindungsraten (Tab. 9), wogegen bei dem Verfahren B der Norm, besonders bei den leichtflüchtigen PAK, deutlich geringere Wiederfindungsraten und höhere Streuungen erhalten wurden (Tab. 10). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die bei den Versuchen zur Probentrocknung erhalten wurden (siehe Abschnitt 4.3.2.1), müssen diese Verluste der Probentrocknung zugeschrieben werden. Dem steht entgegen, dass bei der Untersuchung realer Proben die Ergebnisse für die leichtflüchtigen PAK, insbesondere für Naphthalin, bei Verfahren B nicht grundsätzlich niedriger ausfallen als bei Verfahren A (siehe Abschnitt 6 und 8). Es muss daher angenommen werden, dass die ursprünglich in der Probe vorhandenen PAK stärker gebunden sein können, als synthetisch zugesetzte Substanzen.

Die Aussage von Wiederfindungsraten aus aufgestockten Sedimenten oder Klärschlämmen ist damit begrenzt. Andererseits können Verluste bei der Trocknung der Proben nicht ausgeschlossen werden, so dass für die Bestimmung der leichtflüchtigen PAK immer das Verfahren A zu bevorzugen ist, sofern die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für eine bestimmte Matrix nicht nachgewiesen wurde.

**Tabelle 9: Wiederfindungsraten von PAK für das Verfahren A aus einem Sediment**

PAK	$w_{i,0}$	$v_{i,0}$	$w_{i,N1}$	$v_{i,N1}$	$WFR_{N1}$	$w_{i,N2}$	$v_{i,N2}$	$WFR_{N2}$	$w_{i,N3}$	$v_{i,N3}$	$WFR_{N3}$
NA	0,45	1,3	0,69	2,9	97,3	0,88	2,0	86,7	1,16	3,3	95,6
AC	0,06	0	0,29	1,9	90,7	0,51	2,0	90,0	0,77	2,7	95,1
F	0,27	4,3	0,56	4,0	118,7	0,77	0,0	100,7	1,05	1,6	104,4
PH	0,93	3,3	1,18	5,0	100,0	1,36	2,6	86,0	1,63	3,2	93,3
A	0,29	2,0	0,53	3,2	94,7	0,75	2,0	90,7	1,00	1,7	94,2
FL	1,85	0,8	2,17	5,4	128,0	2,32	4,2	94,7	2,59	2,6	99,1
PY	1,43	1,4	1,73	5,1	118,7	1,90	4,2	94,7	2,16	2,8	97,8
BaA	0,99	1,8	1,28	3,8	117,3	1,48	4,1	98,7	1,75	2,6	101,3
CH	0,92	4,5	1,19	3,0	110,7	1,43	3,6	102,7	1,67	4,1	100,4
BbFL	0,93	1,9	1,21	6,1	112,0	1,42	4,2	98,0	1,66	2,8	97,8
BkFL	0,55	2,1	0,81	4,4	104,0	1,01	3,5	93,3	1,27	2,5	96,0
BaPY	0,81	2,6	1,07	3,4	102,7	1,27	4,3	92,0	1,51	2,4	92,9
DahA	0,13	4,3	0,36	4,0	92,0	0,59	1,0	90,7	0,85	2,4	95,6
BghiPE	0,64	2,7	0,92	5,7	110,7	1,12	3,6	96,0	1,37	3,3	97,8
IN	0,85	1,8	1,11	4,1	104,0	1,31	3,4	92,0	1,56	3,2	93,8
Probe	Rheinhafensediment										
$w_{i,0}$	Mittlerer Massenanteil der Substanz i in der undotierten Probe, in mg/kgm <sub>T</sub>										
$v_{i,0}$	Variationskoeffizient des mittleren Massenanteils der undotierten Probe (n=3), in %										
$WFR$	Mittlere Wiederfindungsrate bezogen auf den zugesetzten Massenanteil, in %										
$v$	Variationskoeffizient des mittleren Massenanteils der dotierten Probe (n=3), in %										
Index N1	Dotierung des Sediment mit jeweils 0,25 mg/kgm <sub>T</sub>										
Index N2	Dotierung des Sediment mit jeweils 0,50 mg/kgm <sub>T</sub>										
Index N3	Dotierung des Sediment mit jeweils 0,75 mg/kgm <sub>T</sub>										

**Tabelle 10: Wiederfindungsraten von PAK für das Verfahren B aus einem dotierten Klärschlamm**

PAK	$w_{i,0}$	$v_{i,0}$	$w_{i,N1}$	$v_{i,N1}$	$WFR_{N1}$	$w_{i,N2}$	$v_{i,N2}$	$WFR_{N2}$	$w_{i,N3}$	$v_{i,N3}$	$WFR_{N3}$
NA	0,78	10,3	0,79	6,3	3,8	0,90	10	23,5	0,90	10,0	15,6
AC	0,34	5,9	0,37	2,7	11,5	0,55	18	41,2	0,60	13,3	33,8
F	1,37	5,1	1,44	1,4	26,9	1,65	7,9	54,9	1,69	8,9	41,6
PH	2,51	5,2	2,79	4,3	107,7	3,0	5,9	96,1	3,28	8,2	100,0
A	0,42	16,7	0,57	5,3	57,7	0,89	4,5	92,2	1,06	13,2	83,1
FL	1,99	11,1	2,32	5,2	126,9	2,40	11	80,4	2,68	12,7	89,6
PY	1,96	11,2	2,32	4,7	138,5	2,38	7,9	82,4	2,68	11,9	93,5
B(a)A	0,84	9,5	1,00	4,0	61,5	1,24	4,0	78,4	1,57	25,5	94,8
CH	0,96	14,6	1,06	3,8	38,5	1,32	8,3	70,6	1,56	12,2	77,9
B(b)FL	0,80	8,8	0,99	6,1	73,1	1,19	5,0	76,5	1,52	19,7	93,5
B(k)FL	0,35	5,7	0,54	3,7	73,1	0,75	2,7	78,4	0,99	18,2	83,1
B(a)PY	0,55	9,1	0,73	4,1	69,2	0,93	3,2	74,5	1,26	27,8	92,2
D(ah)A	0,07	14,3	0,28	3,6	80,8	0,44	2,3	72,5	0,60	11,7	68,8
BP	0,56	8,9	0,71	5,6	57,7	0,87	1,1	60,8	1,11	18,0	71,4
IN	0,49	12,2	0,65	4,6	61,5	0,83	2,4	66,7	1,10	21,8	79,2
Probe:	Kommunaler Klärschlamm TS 8,5 %										
	Gefriertrocknung nach DIN 38414-21( druckgesteuert, Trocknungsdauer 44 h, 1 h Nachrocknung); weitere Erläuterungen siehe Legende zu Tabelle 9										

## 8 Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision und Robustheit

### 8.1 Allgemeine Angaben

Der Ringversuch wurde in der Zeit vom 28.03.2000 bis zum 20.04.2000 durchgeführt. An der Untersuchung haben 24 Laboratorien teilgenommen, 21 Laboratorien haben Ergebnisse vorgelegt.

Der Ringversuch wurde an drei Proben durchgeführt. Mit den Proben wurde den Teilnehmern ein zertifizierter PAK-Standard mit bekannten Massenkonzentrationen ( $\rho_i = 40$  ng/ml) zur Prüfung der Kalibrierung zur Verfügung gestellt. Dieser Prüfstandard wurde im Rahmen der Vorbereitung zum Ringversuch gegen einen unabhängigen PAK-Standard vermessen (Tabelle 11).

Tabelle 11: Voruntersuchung für Ringversuch PAK E-DIN 38414-23: Prüfstandard <sup>a)</sup>

PAK	X Soll	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X	s	v	WFR
NA	40,00	39,40	38,83	39,92	39,39	39,17	39,41	39,35	0,36	0,90	98,4
AC	40,00	39,26	39,18	39,27	39,10	39,08	39,15	39,17	0,08	0,20	97,9
F	40,00	39,56	39,31	39,64	39,63	39,66	39,84	39,61	0,17	0,44	99,0
PH	40,00	40,10	39,73	40,78	40,10	40,26	40,25	40,20	0,34	0,85	100,5
A	40,00	38,56	38,36	38,51	38,69	38,98	38,53	38,60	0,21	0,55	96,5
FLU	40,00	39,89	40,07	39,89	39,87	40,26	39,85	39,97	0,16	0,41	99,9
PY	40,00	39,00	38,91	39,16	39,23	39,36	38,93	39,10	0,18	0,46	97,7
BaA	40,00	39,55	39,52	39,58	39,53	39,84	39,61	39,60	0,12	0,31	99,0
CH	40,00	39,88	39,88	39,62	39,90	39,73	39,79	39,80	0,11	0,28	99,5
BbFL	40,00	39,15	38,80	39,18	38,97	39,16	39,08	39,06	0,15	0,38	97,6
BkFL	40,00	40,02	40,13	40,65	40,91	40,97	40,97	40,61	0,43	1,06	101,5
BaPY	40,00	40,52	40,36	40,61	40,58	41,00	40,55	40,60	0,21	0,52	101,5
DahA	40,00	40,66	40,70	39,81	40,40	40,48	39,89	40,32	0,38	0,95	100,8
BghiPE	40,00	40,52	40,68	40,11	40,32	40,18	39,27	40,18	0,50	1,23	100,4
IN	40,00	39,91	40,60	39,87	40,14	39,34	39,94	39,97	0,41	1,03	99,9
X Soll	Konventionell richtiger Wert (Sollwert), in ng/ml										
X1 - X6	Bestimmte Massenkonzentration bei den Injektionen 1 – 6, in ng/ml										
X,s	Mittelwert und s Standardabweichung, in ng/ml										
v	Variationskoeffizient, in %										
WFR	Wiederfindungsrate, in %										
<sup>a)</sup> 200 µl PAK-Standard der Firma Promochem in Acetonitril, Massenkonzentration jeweils 10 µg/ml, mit Methanol/Acetonitril 1:1 auf 50 ml verdünnt											

Die statistische Auswertung des Ringversuches erfolgte nach DIN 38402-42.

Probe 1: Zertifizierter PAK-Standard (NIST-Standard, Fa. Promochem, Code SRM 1647D)

Die Probe wurde durch Verdünnung des NIST-Standards hergestellt und der Ansatz laborintern geprüft. Die zur Ermittlung der Massenkonzentrationen herangezogene Kalibrierung wurde dabei unter Verwendung des Prüfstandards erstellt. Tabelle 12 gibt das Ergebnis dieser Voruntersuchung wieder und zeigt, dass die mittleren Massenkonzentrationen überwiegend in den zertifizierten Referenzbereichen liegen. Größere Abweichungen treten bei den Stoffen Phenanthren (5,7 %) und Benzo(a)pyren (6 %) auf, die aber noch im üblichen Kontrollbereich der Kalibrierung liegen.



Tabelle 12: Voruntersuchung für Ringversuch PAK E-DIN 38414-23, Probe 1

PAK	$X_{\text{zertifiziert}}$	$X_{\text{Soll}}$	R	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X	s	v	D
NA	20,13 ± 0,32	80,52	79,24 - 81,80	78,55	78,46	79,03	79,36	78,66	79,04	78,85	0,35	0,44	2,1
ACN	20,77 ± 0,48	83,08	81,16 - 85,00	81,89	82,04	81,45	81,83	81,83	82,29	81,89	0,28	0,34	1,4
F	4,75 ± 0,06	19,00	18,76 - 19,24	20,14	19,80	19,66	19,83	20,02	20,17	19,94	0,20	1,02	-4,9
PH	3,42 ± 0,06	13,68	13,44 - 13,92	14,52	14,45	14,70	14,44	14,36	14,32	14,46	0,13	0,92	-5,7
A	0,79 ± 0,02	3,16	3,08 - 3,24	3,30	3,02	3,24	3,21	3,23	3,36	3,22	0,12	3,60	-2,0
FL	7,64 ± 0,10	30,56	30,16 - 30,96	30,78	30,56	30,97	30,69	30,78	31,16	30,82	0,21	0,69	-0,9
PY	8,47 ± 0,11	33,88	33,44 - 34,32	34,34	33,85	34,29	34,25	34,36	33,83	34,15	0,25	0,72	-0,8
B(a)A	4,09 ± 0,04	16,36	16,20 - 16,52	16,26	16,20	16,47	16,19	16,25	16,31	16,28	0,10	0,62	0,5
CH	3,67 ± 0,04	14,68	14,52 - 14,84	14,63	14,42	14,57	14,72	14,73	14,60	14,61	0,11	0,77	0,5
B(b)FL	4,17 ± 0,05	16,68	16,48 - 16,88	16,24	15,79	16,13	16,03	16,15	16,08	16,07	0,15	0,96	3,7
B(k)FL	4,72 ± 0,07	18,88	18,60 - 19,16	19,65	19,53	19,57	19,72	19,56	19,79	19,64	0,10	0,52	-4,0
B(a)PY	4,91 ± 0,08	19,64	19,32 - 19,96	21,03	20,57	20,78	20,80	20,79	20,90	20,81	0,15	0,72	-6,0
D(ah)A	3,54 ± 0,22	14,16	13,28 - 15,04	14,60	14,24	14,19	13,90	13,80	14,14	14,14	0,28	1,99	0,1
B(ghi)P	3,68 ± 0,13	14,72	14,20 - 15,24	15,09	14,74	14,48	14,68	14,50	14,44	14,66	0,24	1,67	0,4
IN	4,28 ± 0,09	17,12	16,76 - 17,48	16,69	16,53	16,34	16,23	16,03	16,66	16,41	0,26	1,58	4,1
$X_{\text{zertifiziert}}$	Zertifizierte Massenkonzentration des PAK-Standards (NIST), in µg/ml												
$X_{\text{Soll}}$	Konventionell richtiger Wert (Sollwert); 200 µl des PAK-Standards mit Methanol/Acetonitril = 1:1 auf 50 ml verdünnt, in ng/ml												
R	Zertifizierter Referenzbereich bezogen auf $X_{\text{Soll}}$ , in ng/ml												
X1 - X6	Bestimmte Massenkonzentration bei den Injektionen 1 – 6, in ng/ml												
X, s	Mittelwert und Standardabweichung, in ng/ml												
V	Variationskoeffizient, in %												
D	Abweichung des Mittelwertes vom konventionell richtigen Wert (Sollwert), in %												

Probe 2: Gewässersediment

Die Sedimentprobe wurde am 24.03.2000 im Bereich der Hafeneinfahrt Neuss genommen und bis zur Homogenisierung am 27.03.2000 kühl gelagert. Die Homogenisierung erfolgte mit einem Rührwerk über eine Zeit von etwa 4 Stunden. Anschließend wurde das Sediment über 2 mm abgesiebt und nochmals verrührt.

Vor der Abfüllung der Proben für den Ringversuch und jeweils nach jeder vierten Abfüllung wurde eine Kontrollprobe entnommen. Tabelle 13 gibt die Analysenergebnisse der Kontrollproben, aufgearbeitet nach dem Verfahren A, wieder und zeigt, dass die Homogenität der Probe 2 gegeben war.

Der prozentuale Massenanteil der Probe an Wasser betrug 65,2 %, der TOC lag bei 4,3 %.

Tabelle 13: Analysenergebnisse der Kontrollproben bei der Verteilung der Probe 2

PAK	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X	s	v
NA	0,18	0,19	0,18	0,17	0,18	0,18	0,19	0,18	0,009	5,15
AC	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	<0,05	-	-
F	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	<0,05	-	-
PH	0,51	0,60	0,51	0,54	0,48	0,46	0,50	0,51	0,048	9,29
A	0,12	0,12	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10	0,11	0,011	10,34
FL	1,02	1,12	1,03	1,16	1,01	1,05	1,07	1,07	0,056	5,22
PY	0,86	0,92	0,89	0,96	0,83	0,88	0,89	0,89	0,040	4,51
BaA	0,49	0,50	0,48	0,56	0,49	0,49	0,51	0,50	0,027	5,28
CH	0,58	0,60	0,58	0,64	0,56	0,58	0,61	0,59	0,025	4,16
BbFL	0,56	0,58	0,57	0,61	0,57	0,56	0,60	0,58	0,018	3,07
BkFL	0,31	0,31	0,31	0,33	0,30	0,31	0,32	0,31	0,010	3,23
BaPY	0,59	0,59	0,59	0,64	0,58	0,60	0,61	0,60	0,021	3,47
DahA	0,10	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10	0,11	0,10	0,005	5,14
BghiPE	0,47	0,47	0,47	0,49	0,47	0,48	0,49	0,48	0,011	2,25
IN	0,50	0,52	0,53	0,54	0,51	0,49	0,53	0,52	0,019	3,76
X1 - X7	Bestimmte Massenanteile in den Kontrollproben 1 – 7, in mg/kgm <sub>T</sub>									
X, s	Mittelwert und Standardabweichung, in mg/kgm <sub>T</sub>									
v	Variationskoeffizient, in %									

## Probe 3: Kommunaler Klärschlamm

Bei der Klärschlammprobe handelte es sich um einen ausgefaulten Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage. Die Probe wurde am 15.03.2000 genommen und bis zur Homogenisierung am 23.03.2000 kühl gelagert. Zur Homogenisierung wurde die Probe zunächst über 2 mm abgesiebt und anschließend 2 h mit einem Paddelrührer und weitere 2 h mit einem Propellerrührer gerührt.

Die Verteilung und die Entnahme der Kontrollproben erfolgte nach dem gleichen Schema wie bei der Sedimentprobe. Tabelle 14 gibt die Analysenergebnisse der Kontrollproben, die ebenfalls nach dem Verfahren A aufgearbeitet wurden, wieder. Gemessen an den Variationskoeffizienten kann auch bei der Probe 3 von Homogenität ausgegangen werden. Der prozentuale Massenanteil der Probe an Wasser betrug 95,4 %, der TOC lag bei 24,0 %.

Tabelle 14: Analysenergebnisse der Kontrollproben bei der Verteilung der Probe 3

PAK	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X	s	v
NA	4,08	3,86	4,12	3,87	3,97	3,88	3,83	3,94	0,115	2,92
AC	7,03	6,90	6,98	7,08	7,09	7,28	7,26	7,09	0,140	1,97
F	6,43	6,09	6,09	6,31	6,13	6,37	6,12	6,22	0,145	2,34
PH	13,10	13,10	13,10	13,10	13,10	13,10	13,10	13,10	0,000	0,00
A	1,15	1,08	1,10	1,15	1,12	1,21	1,22	1,15	0,053	4,60
FL	3,08	2,96	2,98	3,14	3,03	2,97	3,07	3,03	0,067	2,22
PY	2,88	2,72	2,73	3,13	3,15	3,06	2,93	2,94	0,178	6,06
BaA	1,26	1,24	1,24	1,30	1,26	1,17	1,23	1,24	0,039	3,17
CH	1,45	1,44	1,48	1,59	1,59	1,51	1,40	1,49	0,074	4,93
BbFL	1,30	1,26	1,26	1,34	1,28	1,21	1,22	1,27	0,045	3,55
BkFL	0,58	0,56	0,56	0,60	0,57	0,54	0,57	0,57	0,019	3,28
BaPY	0,98	0,96	0,97	1,03	0,97	0,92	0,96	0,97	0,033	3,37
DahA	0,16	0,16	0,19	0,18	0,17	0,15	0,14	0,16	0,017	10,46
BghiPE	0,88	0,82	0,81	0,86	0,80	0,83	0,89	0,84	0,035	4,20
IN	0,99	0,98	1,00	1,08	1,02	1,00	0,98	1,01	0,035	3,47
siehe Legende zu Tabelle 13										

## **8.2 Angaben zur Durchführung des Ringversuches**

In den Tabellen 15 bis 17 sind die Angaben der Laboratorien zur Durchführung des Ringversuches zusammengefaßt.

### 8.2.1 Angaben zur Probenaufarbeitung nach Verfahren A

Die bei der Probenaufarbeitung für Verfahren A bestimmten prozentualen Wasseranteile der Originalprobe streuen bei beiden Proben nur gering, wobei das Labor Nr. 13 anstelle des Wasseranteils den prozentualen Anteil der Trockenmasse angegeben hat. Größere Unterschiede bei der Durchführung des Verfahrens zeigen sich bei den zur Extraktion vorgelegten Probenmassen, die bei der Sedimentprobe zwischen 3,9 g und 28,6 g und bei der Klärschlammprobe zwischen 15,5 g und 109,3 g liegen. Die dem Extraktionsansatz zugegebene Masse an Wasser wurde von allen Teilnehmern mit Ausnahme der Laboratorien Nr. 11, 14 und 17 nach den Vorgaben des DIN-Entwurfes ermittelt. Besonders bei der Klärschlammprobe lag bei diesen Laboratorien der Wasseranteil im Extraktionsansatz deutlich oberhalb von 50 g, wodurch sich ein geringeres Volumen der organischen Phase und damit eine andere Berechnungsgrundlage ergibt. Wegen dieser Abweichung vom DIN-Entwurf konnten die Laboratorien Nr. 11, 14 und 17 bei der statistischen Auswertung der Probe 3 für das Verfahren A nicht berücksichtigt werden. Außerdem haben die Laboratorien Nr. 11 und 17 den vorgeschriebenen Keeper nicht verwendet.

Die Laboratorien 9 und 14 haben anstelle von Acetonitril bzw. Methanol den Extrakt mit THF (Labor Nr. 9) bzw. 2-Propanol (Labor Nr. 14) aufgefüllt. Üblicherweise führen diese Lösemittel bei den früheluiierenden PAK zur Peakverbreiterung und sollten deshalb nicht verwendet werden. Da in den Chromatogrammen dieser Laboratorien keine signifikanten Peakverbreiterungen erkennbar waren, wurden diese Abweichungen nicht weiter gewertet.

### 8.2.2 Angaben zur Probenaufarbeitung nach Verfahren B

Abgesehen von der Trocknung der Probe und der Homogenisierung des Trockengutes ist die Durchführung des Verfahrens B einfacher und weniger aufwendig als die Probenaufarbeitung nach Verfahren A. Größere Unterschiede ergeben sich folglich nur bei der Probentrocknung. Für die Sedimentprobe werden bei der Gefriertrocknung Trocknungszeiten von 8 h bis zu 96 h und bei der Klärschlammprobe von 24 h bis zu 96 h angegeben. Hinsichtlich der Restfeuchte werden z. T. keine Angaben gemacht, so dass leider davon ausgegangen werden muss, dass die Restfeuchte nur bei einigen Laboratorien bei der Bestimmung der Trockenmasse berücksichtigt wurde. Bei den Ergebnissen für die Sedimentprobe fällt das weniger ins Gewicht, da die Restfeuchte durchschnittlich unter 2 % liegt. Die Restfeuchte der Klärschlammprobe dagegen, die sich ohne den Wert des Labors Nr. 16 mit durchschnittlich 6 % ergibt, darf bei der Ermittlung der Ergebnisse nicht unberücksichtigt bleiben, da sonst gegenüber dem Verfahren A Minderbefunde vorgetäuscht werden.

### 8.2.3 Angaben zur Messtechnik

Mit der Ausnahme des Labors Nr. 1, das mit einem ternären Gradienten gearbeitet hat, wurde die Trennung der PAK mit einem binären Gradienten unter Verwendung von Acetonitril-Wasser durchgeführt. Die meisten Labors setzten dabei Trennsäulen mit einem

Innendurchmesser von 3 mm ein. Weitere Querschnitte sind wegen der höheren Flüsse und der damit verbundenen Kosten auf dem Rückzug.

Von den 21 Teilnehmern verwendeten 10 Labors eins von den im DIN-Entwurf vorgeschlagenen Wellenlängenprogrammen. Die anderen Labors setzten eigene Wellenlängenprogramme ein, die z. T. nur unwesentlich von den Beispielen des Normentwurfes abwichen, z. T. aber auch mit bis zu 12 Wellenlängenschaltungen unnötig aufwendig sind und störungsanfällig erscheinen. Die Einstellung von Wellenlängen, die den exakten Anregungs- und Emissionsmaxima entsprechen, ergibt bei den üblichen Bandbreiten der Fluoreszenzdetektoren kaum Vorteile.

Die meisten Laboratorien haben eine Kalibrierung mit der Messesequenz durchgeführt, auch wenn man heute von den Geräten erwarten muss, dass die Kalibrierung über einen längeren Zeitraum stabil ist. Tabelle 18 gibt die von den Laboratorien angegebenen relativen Verfahrensstandardabweichungen wieder: Werte für  $V_{x0} < 1 \%$  sind ausgezeichnet, Werte für  $V_{x0} < 2 \%$  sollten realisierbar sein und Werte für  $V_{x0} > 3 \%$  zeigen Handlungsbedarf an.

Mit wenigen Ausnahmen erfolgte die Identifizierung ausschließlich über die Retentionszeit. Vereinzelt wurde die Verwendung eines in Reihe betriebenen Diodenarraydetektors beschrieben, womit jedoch im Arbeitsbereich der Fluoreszenzmessung nur bei wenigen PAK auswertbare Absorptionsspektren zu erhalten sind. Bessere Möglichkeiten der Absicherung sind mit einer neuen Generation von Fluoreszenzdetektoren über die Aufnahme von Online-Anregungsspektren gegeben.

Tabelle 15: Angaben zur Probenvorbereitung für Verfahren A

Labor Nr	Gewässersediment										Klärschlamm									
	W <sub>w</sub>	m <sub>p</sub>	m <sub>T</sub>	m <sub>wz</sub>	IKS	t <sub>E</sub>	V <sub>A</sub>	V <sub>0</sub>	Lsgm.	W <sub>w</sub>	m <sub>p</sub>	m <sub>T</sub>	m <sub>wz</sub>	IKS	t <sub>E</sub>	V <sub>A</sub>	V <sub>0</sub>	Lsgm.	B	
1	65,2	10	3,5	43	6-MChr	6	5	2	MEOH/DMF	94,9	30	1,53	21	6-MChr	6	10	2	MEOH/DMF		
2	65,2	12,4	4,3	42	6-MChr	13	25	2	ACN/DMF	95,3	43,7	2,07	8,4	6-MChr	13	25	2	ACN/DMF		
3	65,5	15	5,2	40		6	10	2	MEOH/DMF	95,4	50	2,3	2,5		6	5	2	MEOH/DMF		
4	65,3	20	6,9	37		6	25	10	ACN/DMF	95,4	50	2,3	2,3		6	25	2	ACN/DMF		
5	65,2	10	3,5	44		6	10	2	ACN/DMF	95,4	50	2,2	2,3		6	10	2	ACN/DMF		
6	65,2	20	7	37		6	5	2,5	MEOH/DMF	95,3	40	1,9	12		6	5	2,5	MEOH/DMF		
7	65,3	5	1,8	47		16	10	1	ACN/DMF	95,3	50	2,4	2		16	10	4	ACN/DMF		
8	65,4	16	5,6	39	6-MChr	6	10	2	ACN/DMF	95,1	43	2,1	9,1	6-MChr	6	10	2	ACN/DMF		
9	65,6	14,5	5	41		15	25	10	THF/DMF	95,4	50	2,3	2,3		15	50	10	THF/DMF		
10	65	28,6	10	31,4		6	5	1	ACN/DMF	95,1	41	2	11		6	2,5	1	ACN/DMF		
11	64,7	20	5,1	35		6	20	2	ACN	95,3	80	4	0		6	20	2	ACN	b)	
12	keine Untersuchungen nach Verfahren A																			
13	34,5	19,2	6,6	37,4		6	26	2	ACN/DMF	4,5	49,1	2,2	3,1		6	25	2	ACN/DMF		
14	65	15,2	5,3	40		6	5	10	2-Prop/DMF	95,2	109,3	4,4	0		6	5	10	2-Prop/DMF	b)	
15	65,2	23	7,9	34,9		6	7	2	MEOH/ACN/DMF	95,6	45	2	7		6	27	5	MEOH/ACN/DMF		
16	66	27,9	9,5	31,5		6	10	1	MEOH	95	51,1	2,6	1,7		6	15	1	MEOH		
17	65,3	5	1,7	50		8	25	1,5	ACN	95,2	30	1,44	50		8	25	1,5	ACN	b)	
18	65,3	3,9	1,4	48,7		7	5	1	MEOH/DMF	95,4	30	1,4	21		7	5	1	MEOH/DMF		
19	65,7	14,7	5	40		6	6	2	ACN/DMF	95,3	15,5	0,73	35		6	15	2	ACN/DMF		
20	65,6	5,8	2	46,2		6	20	1	MEOH/DMF	95,3	32,3	1,5	19		6	20	1	MEOH/DMF		
21	64,9	15	5,3	40		6	20	2	MEOH/DMF	95,4	50	2,3	5		6	20	2	MEOH/DMF		
W <sub>w</sub>	Wassergehalt der Originalprobe, in Prozent										t <sub>E</sub>									
m <sub>p</sub>	Masse der zur Extraktion vorgelegten Originalprobe, in Gramm										Verwendetes Teilvolumen, in ml									
m <sub>T</sub>	Trockenmasse der Probe im Extraktionsansatz, in Gramm										Volumen der Messlösung, in ml									
m <sub>wz</sub>	Zugesetzte Masse an Wasser, in Gramm										Zusammensetzung der Messlösung									
IKS	Interner Kontrollstandard										Lsgm.									
B	Bemerkungen																			
b)	Abweichung von dem Normentwurf: Massenanteil an Wasser im Extraktionsansatz bei Probe 3 >> 50 g																			



Tabelle 17: Angaben zur Messtechnik

Labor Nr.	Säule	Dimension mm	Gradient	Fluss ml/min	Temp. °C	FLD-Fabrikat	Wellenlängenprg.	Kalib.	PAK-Standard	Identifizierung
1	MZ-PAH	250 X 2.1	W/ACN/MeOH	0,3	30	HP 1100	DIN, Bsp. A	b. Bedarf	Promochem	RT, EX-Spektren
2	MZ-PAH	250 X 3	W/ACN	0,5	33,7	HP 1046A	DIN, Bsp. A	m. Mes.	Promochem	RT
3	Multospher PAH III	250 X 2.1	W/ACN	0,3	30	keine Angabe	Eigenes	m. Mes.	Promochem	RT, EX-Spektren
4	MZ-PAH	250 X 3	W/ACN	0,5	30	PE LC 240	Eigenes	m. Mes.	Ehrenstorfer	RT
5	MZ-PAH 6/16	250 X 3	W/ACN	0,5	35	Jasco	DIN, Bsp. A u. B	m. Mes.	Supelco	RT
6	MZ-PAH	250 X 3	W/ACN	0,5	35	HP 1046A	DIN, Bsp. A	b. Bedarf	Supelco	RT
7	MZ-PAH	250 X 3	W/ACN	0,5	30	Waters W474	Eigenes	m. Mes.	Neochema	RT
8	Ultra Sep ES-PAH	250 X 2	W/ACN	0,3	20	keine Angabe	DIN, Bsp. A	m. Mes.	Promochem	RT, Ab-Spektren
9	Bakerbond	250 X 4.6	W/ACN	1,3	35	HP 1046A	Eigenes	m. Mes.	Ehrenstorfer	RT
10	Macherey & Nagel	250 X 3	W/ACN	0,5	24	keine Angabe	DIN, Bsp. A a.NA	m. Mes.	Ehrenstorfer	RT
11	MZ-PAH	250 X 3	W/ACN	0,5	35	Shim. RF-10A XL	Eigenes	m. Mes.	Promochem	RT
12	Nucleosil	250 X 3	W/ACN	0,7	20	Shim. RF-551	Eigenes	m. Mes.	Promochem	RT
13	150/4 Nucleosil	150 X 4	W/ACN	1	30	HP 1046A	Eigenes	b. Bedarf	Promochem	RT, EX-Spektren
14	Ultra Sep ES-PAH	250 X 3	W/ACN	0,8	20	Shim. RF 1002	Eigenes	b. Bedarf	Ehrenstorfer	RT
15	Baker PAH-16 Plus	250 X 3	W/ACN	0,5	25	keine Angabe	DIN, Bsp. B	m. Mes.	Promochem	RT
16	Envirosep-PP-PAH	125 X 3.2	W/ACN	0,5	25	keine Angabe	Eigenes	b. Bedarf	Promochem	RT
17	150/4 Nucleosil	150 X 4	W/ACN	1,5	28	keine Angabe	Eigenes	m. Mes.	NIST 1647d	RT
18	Baker PAH-16 Plus	250 X 3	W/ACN	0,5	35	HP 1100	DIN, Bsp. B	m. Mes.	Ultra Scientific	RT,EM-Spektren
19	Ultrasep ES-PAH	250 X 2	W/ACN	0,3	25	HP 1046A	DIN, Bsp. A	m. Mes.	Promochem	RT
20	MZ-PAH	250 X 3	W/ACN	0,5	30	keine Angabe	Eigenes	m. Mes.	Ehrenstorfer	RT
21	MZ-PAH	250 X 3	W/ACN	0,5	35	HP 1046A	DIN, Bsp. A	b. Bedarf	Promochem	RT

Tabelle 18: Relative Verfahrensstandardabweichungen der Kalibrierungen

PAK	Relative Verfahrensstandardabweichung ( $v_{x0}$ ) in Prozent																					
	Labor -Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
NA	0,96	1,64	0,46	2,85	2,35	1,43	1,94	1,90	3,30	1,95	3,70	1,57	1,68	0,72	0,99	2,68	2,37	0,95	0,41	1,24	0,29	0,29
AC	0,86	2,03	0,57	2,15	2,33	1,22	1,60	1,20	2,70	1,55	2,80	1,20	0,65	0,46	0,79	2,37	3,29	0,58	0,31	0,83	1,70	1,70
F	0,73	1,14	0,66	2,38	0,65	0,76	1,43	2,90	0,81	1,07	3,10	1,38	1,71	0,83	1,02	2,58	1,97	0,78	1,57	0,89	1,80	1,80
PH	0,70	1,45	0,44	1,09	2,35	0,49	1,54	2,10	2,81	1,40	2,40	1,66	0,89	0,97	0,55	2,64	1,67	1,04	1,02	0,80	1,40	1,40
A	0,73	1,30	0,69	2,50	1,50	0,45	1,54	1,70	1,00	2,19	1,90	3,16	0,14	1,40	0,44	2,06	2,53	0,92	3,54	0,51	0,79	0,79
FL	0,78	2,03	0,51	1,85	1,44	1,05	1,60	2,20	1,52	1,19	6,40	3,71	0,45	0,50	0,61	3,38	1,03	0,71	1,16	0,65	1,00	1,00
PY	0,58	1,28	0,50	2,82	2,28	0,86	1,57	2,00	1,00	1,83	2,50	3,01	1,98	2,50	1,20	2,62	1,77	0,99	1,66	0,57	1,50	1,50
BaA	0,73	2,06	0,60		1,22	1,07	1,45	2,00	0,96	1,18	2,30	1,56	0,70	0,78	0,63	2,43	0,36	0,75	0,31	0,56	1,30	1,30
CH	0,63	1,83	1,26	0,74	1,20	0,65	1,55	1,90	1,40	0,44	4,20	1,27	0,81	0,72	0,72	2,50	1,65	0,92	0,48	0,58	1,70	1,70
BbFL	0,83	2,28	0,27	2,19	1,50	0,59	1,43	2,10	4,40	0,60	1,80	4,04	0,82	1,20	0,26	2,55	0,90	0,79	0,38	0,61	1,60	1,60
BKFL	1,84	2,19	0,72	1,03	2,40	1,00	1,28	1,00	1,52	0,78	1,30	3,53	1,98	0,82	0,26	2,14	1,24	1,68	0,32	0,59	1,10	1,10
BaPY	0,81	1,59	1,60	1,67	1,79	0,49	1,62	1,00	0,35	0,67	1,80	1,95	1,24	1,90	1,10	2,31	1,39	1,50	0,62	0,57	1,20	1,20
DahA	1,33	2,11	1,13	2,31	2,96	1,08	1,96	1,00	1,30	0,85	4,30	2,90	0,44	1,80	0,49	2,09	0,54	0,96	0,39	0,54	1,30	1,30
BghiPE	1,84	2,28	1,28	1,79	2,92	1,18	1,37	1,90	3,10	0,69	6,30	4,59	0,87	2,70	0,65	2,30	0,97	1,07	0,61	0,39	1,20	1,20
IN	1,46	2,05	1,43	1,48	1,85	0,15	1,21	2,00	5,50	0,96	4,00	3,96	1,26	2,80	1,80	2,84	0,31	2,04	0,38	1,93	0,59	0,59
<b>Mittelwert</b>	<b>0,99</b>	<b>1,82</b>	<b>0,81</b>	<b>1,92</b>	<b>1,92</b>	<b>0,83</b>	<b>1,54</b>	<b>1,79</b>	<b>2,11</b>	<b>1,16</b>	<b>3,25</b>	<b>2,63</b>	<b>1,04</b>	<b>1,34</b>	<b>0,77</b>	<b>2,50</b>	<b>1,47</b>	<b>1,05</b>	<b>0,88</b>	<b>0,75</b>	<b>1,23</b>	<b>1,23</b>



### 8.3 Ergebnisse für die Probe 1

Bild 40 zeigt das HPLC-Chromatogramm der Probe 1, das unter den im DIN-Entwurf beispielhaft angegebenen Bedingungen erhalten wird; Tabelle 19 gibt die statistische Auswertung der Ergebnisse für die Probe 1 wieder.

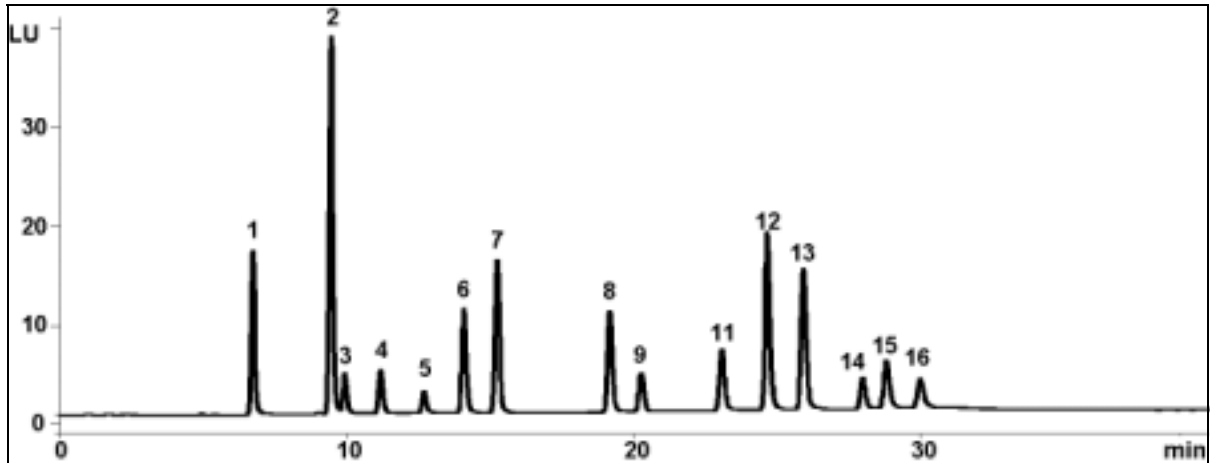


Bild 40: Chromatogramm der Probe 1

Tabelle 19: Verfahrenskenndaten für den HPLC-Bestimmungsschritt <sup>c)</sup>

PAK	L	N	NAP	X <sub>SOLL</sub>	X	WFR	SR	VR	SI	VI	Ausreißer, Labor-Nr.		
											Typ 1	Typ 2	Typ 3
NA	21	71	15,5	80,52	79,97	99,31	2,6660	3,33	1,4910	1,86	10, 20	13,17, 20	
AC	21	71	15,5	83,08	82,36	99,13	2,8170	3,42	1,3590	1,65	12, 17	11,17, 20	
F	20	80	4,8	19,00	19,19	100,98	1,3630	7,11	0,3890	2,03		4	
PH	21	75	10,7	13,68	13,51	98,75	1,3020	9,64	0,3730	2,76	13, 16	13	11
A	21	60	11,8	3,16	3,26	103,21	0,5210	15,98	0,1696	5,20		8,16	
FL	21	83	1,2	30,56	30,48	99,75	2,3062	7,56	0,5469	1,79	2		
PY	21	83	1,2	33,88	33,43	98,67	2,4310	7,27	1,1460	3,43	10		
BaA	21	76	9,5	16,36	16,35	99,91	0,8900	5,45	0,3200	1,96		13,17	
CH	21	83	1,2	14,68	14,49	98,68	1,2260	8,47	0,3160	2,18	16		
BbFL	21	80	4,8	16,68	16,30	97,97	1,0530	6,46	0,3540	2,17		17	
BkFL	21	84	0,0	18,88	18,29	96,85	1,2610	6,90	0,4480	2,45			
BaPY	21	80	4,8	19,64	19,75	100,53	1,8950	9,60	0,6570	3,33	13	13	
DahA	21	75	10,7	14,16	14,12	99,68	0,8240	5,84	0,3260	2,31	9,17	13,17	
BghiPE	21	76	9,5	14,72	14,08	95,63	1,3150	9,34	0,6340	4,51		5, 13	
IN	21	80	4,8	17,12	16,68	97,42	1,9760	11,84	0,6230	3,73		13	
L		Anzahl der Laboratorien				N		Anzahl der Messwerte					
NAP		Prozentualer Anteil der Ausreisserwerte, %											
X <sub>SOLL</sub>		Konventionell richtiger Wert (Sollwert), in ng/ml											
X		Gesamtmittelwert, in ng/ml											
WFR		Wiederfindungsrate, in %											
SR		Vergleichsstandardabweichung, in ng/ml					VR						Vergleichsvariationskoeffizient, in %
SI		Wiederholstandardabweichung, in ng/ml					VI						Wiederholvariationskoeffizient, in %
Ausreißer-Typ: 1: laborinterner Ausreißerwert; 2: Labormittelwert; 3: Laborstandardabweichung													
<sup>c)</sup> Ermittelt an einem zertifizierten PAK-Standard													

Die Wiederfindungsraten fallen für alle PAK recht zufriedenstellend aus und die Vergleichsvariationskoeffizienten liegen mit Ausnahme der Stoffe Anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren unter dem für den HPLC-Bestimmungsschritt angestrebten Zielwert

von 10 %. Die höhere Streuung dürfte bei Anthracen im wesentlichen auf die geringe Massenkonzentration zurückzuführen sein, die mit einem Sollwert von 3,16 ng/ml unterhalb des üblichen Kalibrierbereiches liegt. Auffallend ist der relativ hohe Anteil an Ausreißern, wobei Ausreißer vom Typ 1 auf Gerätestörungen hinweisen können. Die Ausreißer vom Typ 2 sind dagegen meist auf eine fehlerhafte Kalibrierung zurückzuführen.

Für die statistische Auswertung der Ergebnisse von den Proben 2 und 3 wurden, wie angekündigt, nur die Laboratorien berücksichtigt, die bei der Probe 1 höchstens bei drei Substanzen mehr als 15 % von den Sollwerten abweichen. Diese Qualitätsvorgabe wurde von den Laboratorien mit der Nummer 11, 13, 17 und 20 nicht erfüllt. Die Ergebnisse für Anthracen wurden wegen der geringen Massenkonzentration bei der Anzahl der Abweichungen nicht berücksichtigt. Mit Bezug auf den DIN-Entwurf 38414-23, Abschnitt 12, sind in Tabelle 20 auch Sollwertabweichungen > 10 % angegeben.

### 8.4 Ausschluss von Laboratorien bei der Auswertung der Proben 2 und 3

Folgende Laboratorien wurden bei der Auswertung der Proben 2 und 3 nur z. T berücksichtigt bzw. wegen zu hoher Fehlerquote vollständig ausgeschlossen (Tab. 20 und 21).

Tabelle 20: Abweichungen vom Sollwert bei der Probe 1

PAK	Labor-Nr.																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
NA												x					x			o	
AC											x						x			o	
F				x								o					x			o	
PH		x			x						x	o	x			o	o			x	
A <sup>d)</sup>		x			x		o	x		x		o	x	x		x	x				
FL				o									o				x			o	
PY					o							o					x			o	
BaA					o							o	x				x				
CH									o			o					x			x	
BbFL													o			o	x			x	
BkFL											o									x	
BaPY													x			x	x			o	
DahA													x				x			o	
BghiPE					x						x	o	x			o	x		o	x	
IN					x					o	x		x			x	x			x	
A > 15 %	0	1	0	1	3	0	0	0	0	0	4	0	7	0	0	2	12	0	0	6	0
o      Prozentuale Abweichung vom Sollwert > 10 % x      Prozentuale Abweichung vom Sollwert > 15 % (Ausschlusskriterium) A>15 %      Anzahl der Abweichungen > 15 %, zulässige Anzahl = 3 Gemäß den Vorgaben werden die Laboratorien Nr. 11, 13, 17 und 20 von der Auswertung der Proben 2 und 3 ausgeschlossen  <sup>d)</sup> Bei der Anzahl der Abweichungen > 15 % wurde Anthracen nicht berücksichtigt, da die Massenkonzentration unterhalb des üblichen Arbeitsbereiches liegt																					

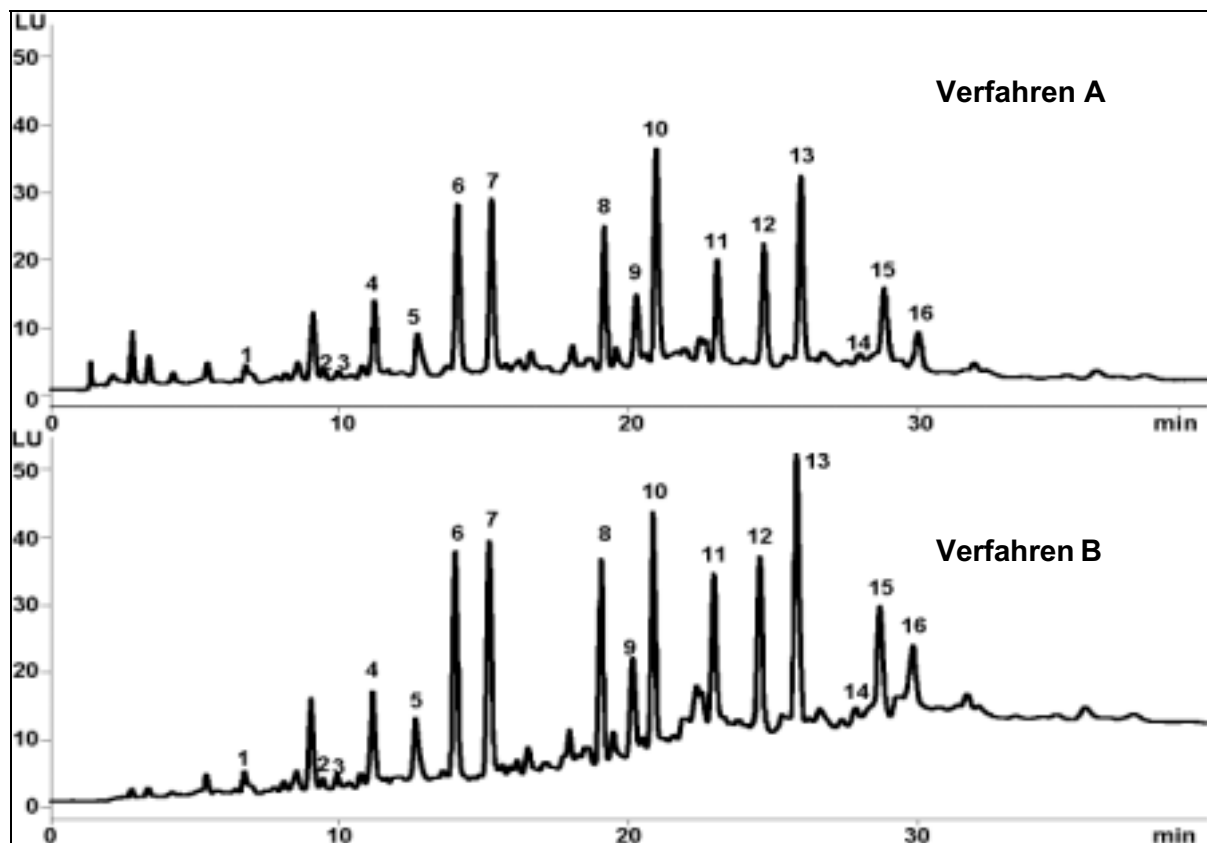
**Tabelle 21: Abweichungen von der Norm und ausgeschlossene Laboratorien**

Labor-Nr.	Begründung	Ausschluss von der Auswertung	
11	4 Überschreitungen bei Probe 1 Abweichungen vom DIN-Entwurf - Verfahren A, Probe 3: Wasseranteil zu hoch, kein Keeper verwendet	Probe 2	Probe 3
13	7 Überschreitungen bei Probe 1	Probe 2	Probe 3
14	Abweichungen vom DIN-Entwurf - Verfahren A, Probe 3: Wasseranteil zu hoch, kein Keeper verwendet		Probe 3, Verfahren A
17	12 Überschreitungen bei Probe 1 Abweichungen vom DIN-Entwurf - Verfahren A, Probe 3: Wasseranteil zu hoch und kein Keeper verwendet	Probe 2	Probe 3
20	6 Überschreitungen bei Probe 1	Probe 2	Probe 3

### 8.5 Ergebnisse für die Probe 2

Bild 41 zeigt die HPLC-Chromatogramme der Sedimentprobe, die unter den im DIN-Entwurf beispielhaft angegebenen Bedingungen bei der Aufarbeitung nach Verfahren A bzw. B erhalten wurden. Es fällt auf, dass das HPLC-Chromatogramm bei dem Verfahren B einen etwas höheren Untergrund aufweist.

Tabelle 22 gibt die Verfahrenskennndaten wieder:



**Bild 41: Chromatogramme der Probe 2**

Tabelle 22: Verfahrenskenndaten für die Matrix Gewässersediment (Probe 2)

PAK	L		N		NAP		X		SR		VR		SI		VI	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
NA	14	17	56	62	0,0	0,0	0,2254	0,2118	0,1543	0,0823	68,47	38,87	0,0514	0,0181	22,84	8,57
AC	16	16	16	28	36,0	22,2	0,0872	0,1721	0,0260	0,0937	29,86	54,47	0,0072	0,0240	8,33	13,99
F	16	17	31	44	29,6	17,0	0,0744	0,0828	0,0193	0,0269	25,98	32,53	0,0079	0,0102	10,67	12,29
PH	16	17	59	64	7,8	5,9	0,5104	0,5598	0,1334	0,1447	26,13	25,86	0,0442	0,0689	8,66	12,31
A	16	17	58	58	9,4	14,7	0,1419	0,1455	0,0306	0,0410	21,61	28,20	0,0173	0,0167	12,20	11,51
FL	16	17	64	59	0,0	13,2	1,0060	1,0643	0,2379	0,0916	23,65	8,61	0,1048	0,0633	10,42	5,95
PY	16	17	64	67	0,0	1,5	0,8320	0,8534	0,1518	0,1819	18,25	21,32	0,0739	0,0560	8,89	6,56
BaA	16	17	59	67	7,8	1,5	0,4962	0,5011	0,0554	0,0671	11,18	13,39	0,0373	0,0356	7,53	7,11
CH	15	16	60	58	0,0	9,4	0,5486	0,5655	0,1134	0,0668	20,68	11,82	0,0568	0,0360	10,36	6,36
BbFL	15	16	60	52	0,0	18,8	0,6035	0,6166	0,0970	0,0510	16,07	8,28	0,0503	0,0281	8,33	4,56
BkFL	16	17	64	67	0,0	1,5	0,3020	0,3043	0,0485	0,0360	16,06	11,86	0,0270	0,0212	8,96	6,99
BaPY	16	17	55	62	14,1	8,8	0,5933	0,5883	0,0656	0,0679	11,05	11,55	0,0403	0,0378	6,80	6,42
DahA	15	17	57	60	1,7	3,2	0,1138	0,1177	0,0320	0,0435	28,14	36,96	0,0157	0,0197	13,80	16,79
BghiPE	16	17	64	64	0,0	5,9	0,4747	0,4875	0,1119	0,1189	23,57	24,40	0,0546	0,0406	11,51	8,34
IN	16	17	62	58	3,1	14,7	0,4627	0,4841	0,0953	0,0637	20,60	13,16	0,0379	0,0251	8,18	5,18
15PAK	15	16	60	63	0,0	1,6	6,7554	7,0006	1,2660	1,1130	18,74	15,90	0,5879	0,4393	8,70	6,27

L Anzahl der Laboratorien  
 N Anzahl der Messwerte  
 NAP Prozentualer Anteil der Ausreisserwerte, in %  
 X Gesamtmittelwert, in mg/kg m<sub>T</sub>  
 SR Vergleichsstandardabweichung, in mg/kg m<sub>T</sub>  
 VR Vergleichsvariationskoeffizient, in %  
 SI Wiederholstandardabweichung, in mg/kg m<sub>T</sub>  
 VI Wiederholvariationskoeffizient, in %

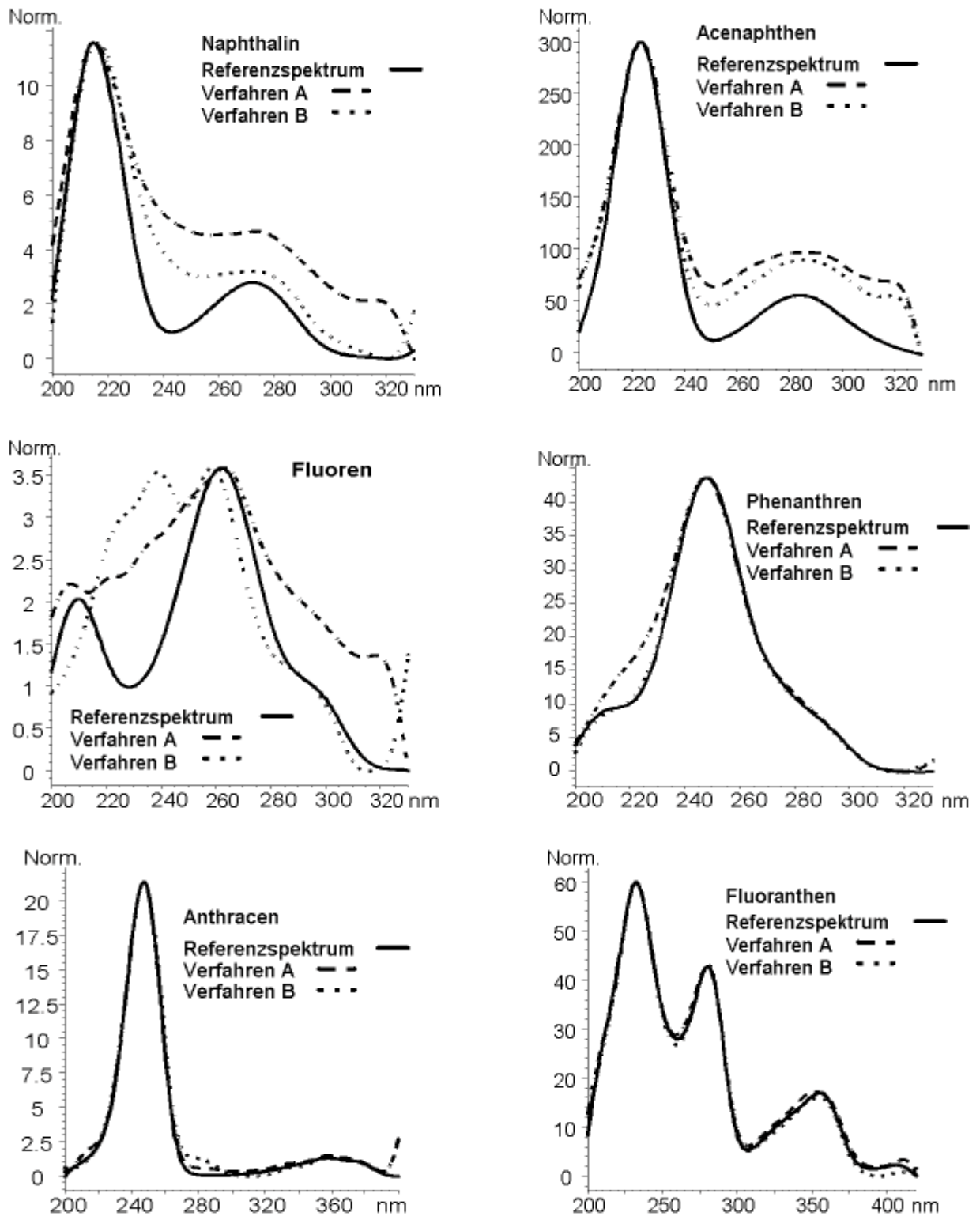
Tabelle 23: Ausreißerwerte bei Probe 2

PAK	Ausreißer, Labor Nr.					
	Typ 1		Typ 2		Typ 3	
	A	B	A	B	A	B
NA						
AC			5, 14, 15	14, 15		
F	19	9	7, 9, 16	7, 18		
PH	9		7	7		
A	7, 16	6, 14	21	5, 21		
FL		14, 19		9, 19		
PY		14				
BaA	10	14	5			
CH		10, 14		19		
BbFL				19		9, 14
BkFL		14				
BaPY	10	14, 15	5, 9	9		
DahA	9	12, 14				
BghiPE				5		
IN	7, 9	14, 19		7		
Summe 15 PAK		14				

Ausreißer-Typen: 1: laborinterner Ausreißerwert; 2: Labormittelwert; 3: Laborstandardabweichung

Mit Ausnahme einiger Stoffe fallen die Vergleichsvariationskoeffizienten bei beiden Aufbereitungsverfahren recht zufriedenstellend aus. Die hohen Werte für Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren und Dibenz(ah)anthracen sind z. T. auf die relativ geringen Massenkonzentrationen, teilweise aber auch auf Störungen durch Begleitsubstanzen zurückzuführen, die je nach Selektivität des Phasensystems mehr oder weniger von den zu bestimmenden PAK abgetrennt werden. Letzteres dürfte auch eine Erklärung für die hohen Ausreißerquoten bei diesen Verbindungen sein (Tabelle 23). Diese Störungen sind bei den genannten Verbindungen nicht nur bei der Untersuchung von Gewässersedimenten und Klärschlämmen recht häufig und können in dem kalibrierten Arbeitsbereich nur über das Anregungsspektrum erkannt werden. Bild 42 zeigt den Vergleich der einzelnen Peakspektren mit den jeweiligen Anregungsspektren der Referenzsubstanzen und macht deutlich, dass bei den Stoffen Naphthalin und Acenaphthen, besonders aber bei den Substanzen Fluoren und Dibenz(ah)anthracen Peaküberlagerungen mit Begleitsubstanzen vorliegen. Hinweise auf diese Störungen können bei Naphthalin und Dibenz(ah)anthracen auch in den HPLC-Chromatogrammen erkannt werden, die im übrigen bei beiden Verfahren im Detail die gleichen Begleitsubstanzen zeigen.

Der Vergleich der Probenaufbereitungsverfahren A und B ergibt bei der Probe 2 für nahezu allen PAK eine bemerkenswert gute Übereinstimmung der Gesamtmittelwerte. Das gilt mit Einschränkungen auch für die leichtflüchtigen PAK, bei denen sich kein Einfluss der Probentrocknung auf die Werten des Verfahrens B zeigt.



**Bild 42: Vergleich der Peakspektren von Probe 2 aus Verfahren A und B mit den jeweiligen Referenzspektren (Anregungsspektren)**

Spektrenaufnahme während der Chromatographie (etwa 1 Spektrum/s) bei den üblichen Lösemittelgradienten, Bandbreite jeweils 20 nm

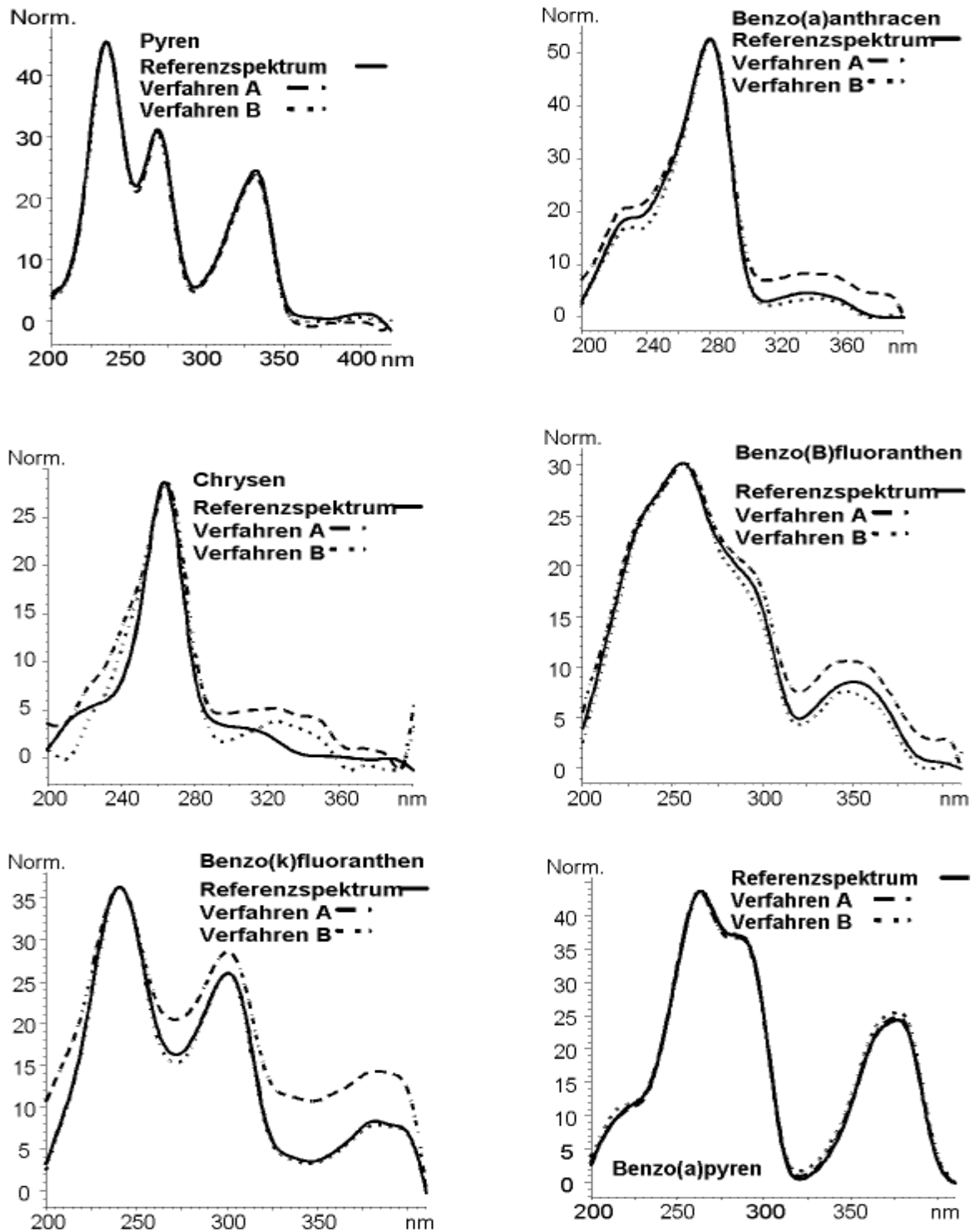


Bild 42 fortgesetzt

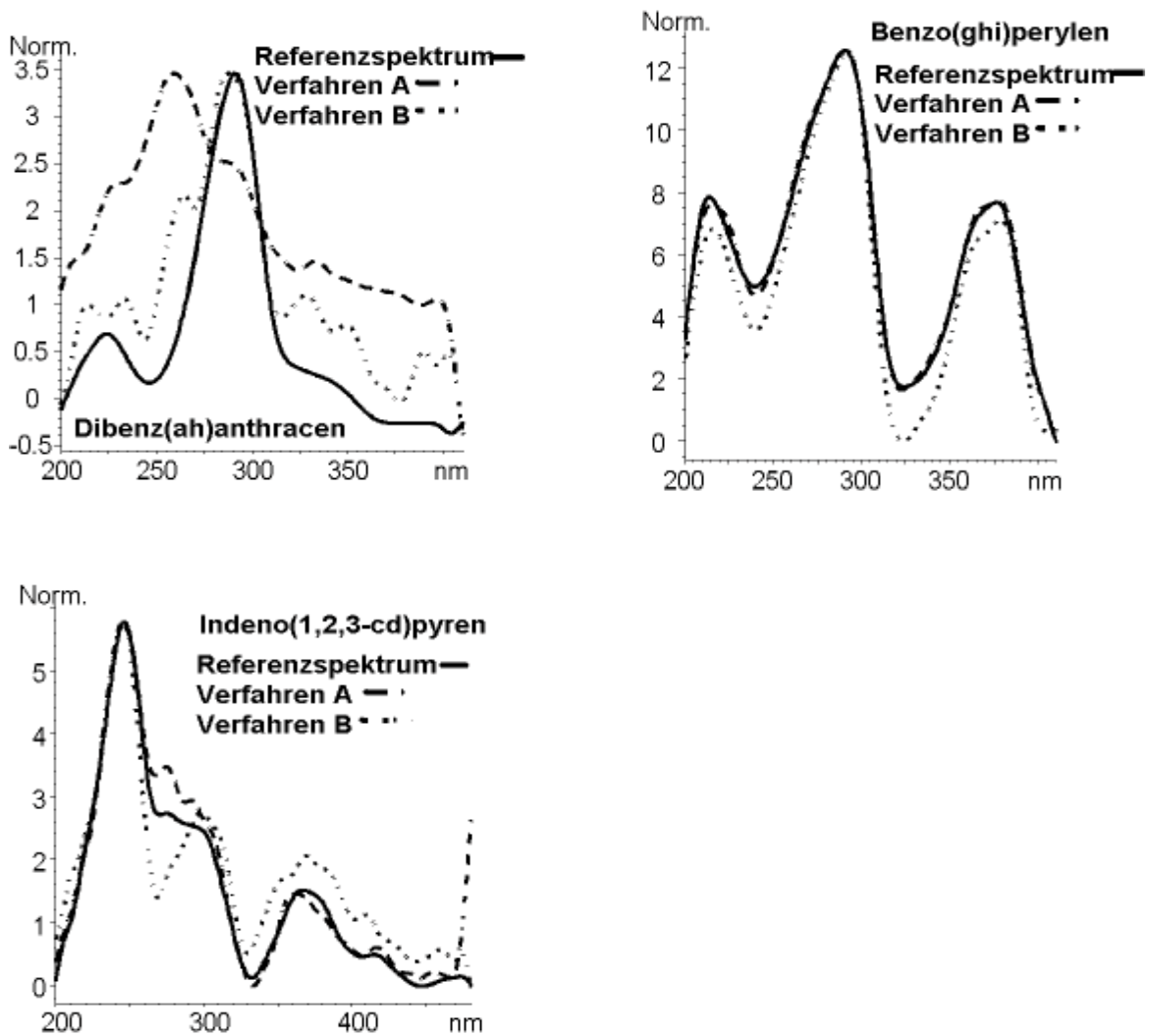
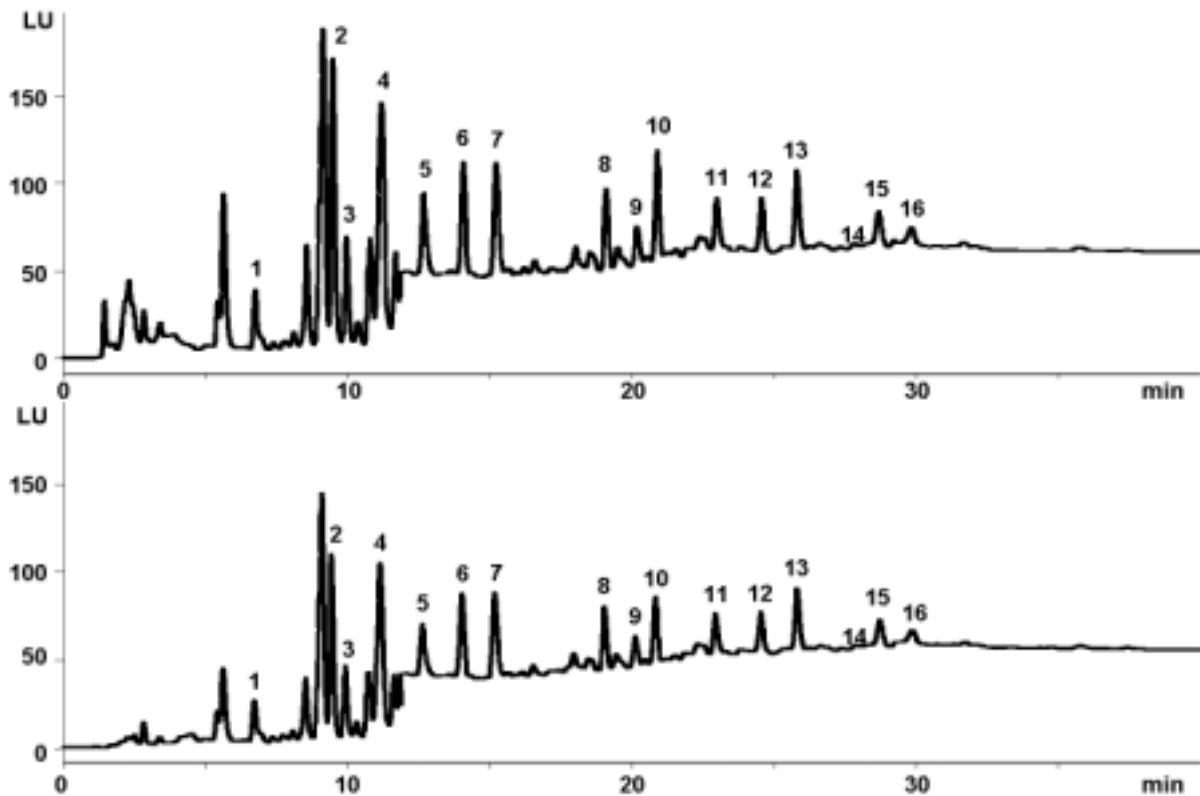


Bild 42 fortgesetzt

### 8.6 Ergebnisse für die Probe 3

Bild 43 zeigt die HPLC-Chromatogramme der Klärschlammprobe, die unter den im DIN-Entwurf beispielhaft angegebenen Bedingungen bei der Aufarbeitung nach Verfahren A bzw. B erhalten wurden. Unter Berücksichtigung der unterschiedlicher Verdünnungen der Messlösungen erscheint auch bei der Klärschlammprobe das HPLC-Chromatogramm des Verfahrens B mit einem höheren Untergrund, der jedoch zu keinen Störungen bei der Bestimmung der PAK führt.





**Bild 43: Chromatogramme der Probe 3**

Tabelle 24 gibt die Verfahrenskennndaten wieder und zeigt, dass auch die Ergebnisse für die Klärschlammprobe recht zufriedenstellend ausgefallen sind:

Mit der Ausnahme von Phenanthren liegen die Vergleichsvariationskoeffizienten unter 30 %, wobei die Werte für das Verfahren A, auch unter Berücksichtigung der Ausreißerquote, durchschnittlich etwas besser ausfallen als bei dem Verfahren B. Hier ist besonders der hohe Ausreißeranteil vom Typ 1 bei den höherkondensierten PAK auffallend (Tabelle 25). Nicht zuletzt wegen den höheren Massenanteilen an PAK fallen die Spektrenvergleiche bei der Klärschlammprobe besser aus als bei der Probe 2. Bild 44 zeigt, dass nur bei Dibenz(ah)anthracen signifikante Abweichungen vom Referenzspektrum vorliegen; die Identität dieser Substanz ist nach den bisherigen Erfahrungen grundsätzlich in Frage zu stellen.

Anders als bei der Probe 2 liegen die Gesamtmittelwerte bei dem Verfahren A um durchschnittlich 15 % höher als bei der Probenaufarbeitung nach Verfahren B (Tabelle 24). Zum Teil sind die Unterschiede vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei der Aufarbeitung nach Verfahren B die Restfeuchte der Probe nicht von allen Laboratorien berücksichtigt wurde. Die höheren Abweichungen bei den leichtflüchtigen PAK sind allein hierdurch jedoch nicht zu erklären, sondern weisen auf Verluste bei der Trocknung der Probe hin.

Tabelle 24: Verfahrenskenndaten für die Matrix Klärschlamm

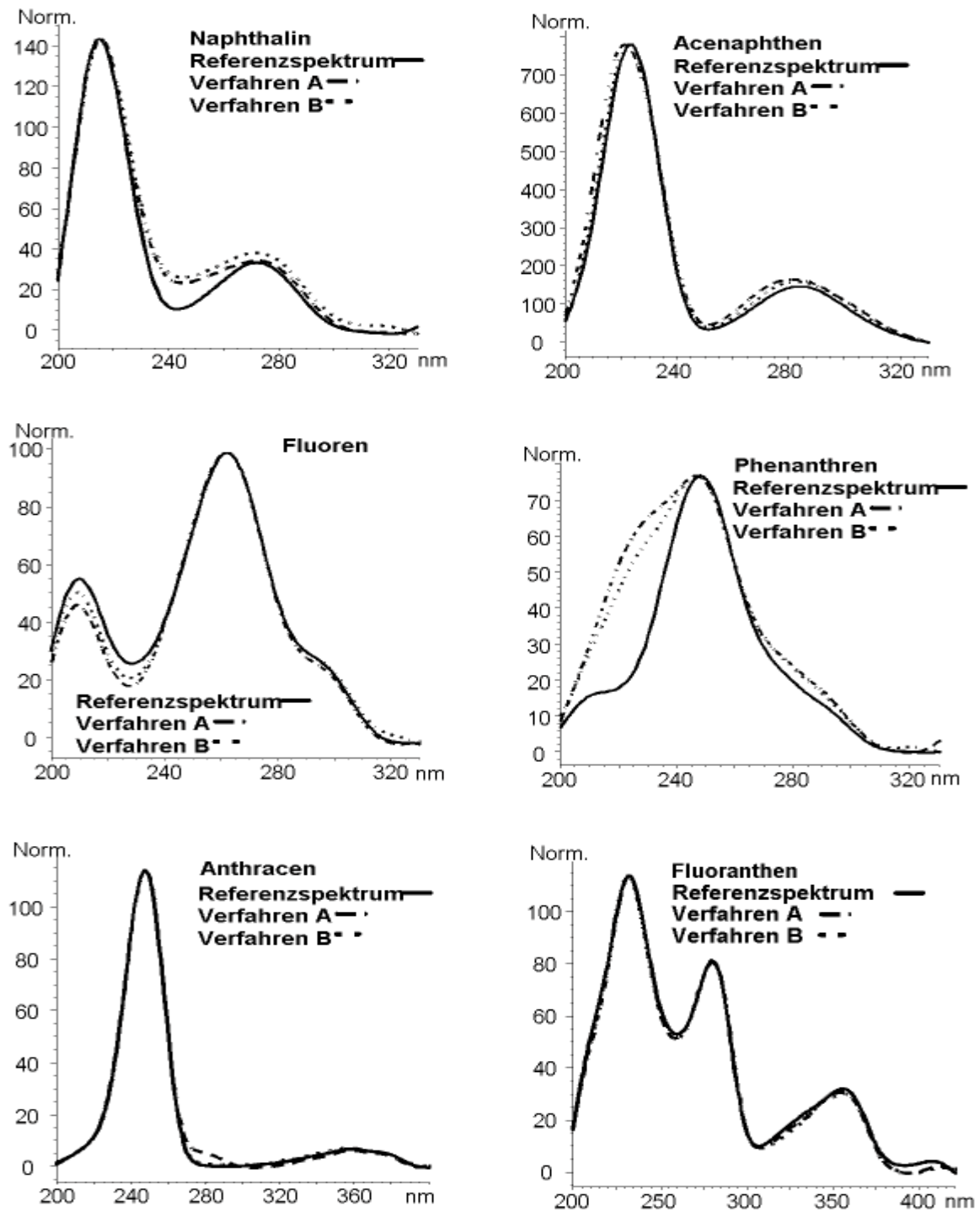
PAK	L		N		NAP		X		SR		VR		SI		VI	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
NA	15	16	60	60	0,0	6,3	3,2314	2,9808	0,9170	0,6778	28,38	22,74	0,2407	0,1820	7,45	6,11
AC	15	17	60	64	0,0	5,9	6,0586	4,4317	1,2474	1,2462	20,59	29,45	0,2948	0,3263	4,87	7,71
F	15	17	52	68	13,3	0,0	5,0319	4,0219	0,3933	0,8215	7,82	20,43	0,2703	0,2233	5,37	5,55
PH	15	17	60	64	0,0	5,9	7,4139	5,7805	2,4210	1,7063	32,66	29,52	0,3535	0,3681	4,77	6,37
A	15	17	60	67	0,0	1,5	1,2898	0,9988	0,3834	0,2226	29,73	22,29	0,1142	0,0800	8,86	8,01
FL	15	17	60	65	0,0	4,4	3,2282	2,8150	0,3888	0,4841	12,05	17,19	0,1757	0,2403	5,44	8,54
PY	15	17	56	67	6,7	1,5	2,6539	2,3481	0,5934	0,5195	22,36	22,12	0,1774	0,2083	6,68	8,87
BaA	15	17	47	66	21,7	2,9	1,2794	1,1129	0,0948	0,2309	7,41	20,75	0,0793	0,0847	6,20	7,61
CH	14	16	56	63	0,0	1,6	1,3930	1,3204	0,2431	0,3033	17,45	22,97	0,0947	0,1189	6,80	9,00
BbFL	14	17	56	66	0,0	2,9	1,3254	1,2698	0,1556	0,1953	11,74	15,38	0,1017	0,0916	7,67	7,22
BkFL	15	17	55	59	8,3	13,2	0,6043	0,5501	0,0506	0,0809	8,37	14,71	0,0359	0,0382	5,94	6,96
BaPY	15	17	60	67	0,0	1,5	1,1302	1,0613	0,1298	0,1745	11,49	16,44	0,0783	0,1003	6,93	9,45
DahA	15	17	51	52	8,9	18,8	0,2353	0,1995	0,0491	0,0428	20,85	21,47	0,0235	0,0259	9,97	13,00
BghiPE	15	17	52	59	13,3	13,2	0,9992	0,9487	0,1394	0,1804	13,95	19,02	0,0680	0,0635	6,81	6,70
IN	15	17	60	67	0,0	1,5	0,9600	0,9138	0,1770	0,2288	18,43	25,04	0,0645	0,0829	6,72	9,07
15 PAK	14	16	56	64	6,7	0,0	37,11	32,13	4,5220	5,3725	12,18	16,72	1,5858	2,2417	4,27	6,98

L Anzahl der Laboratorien  
 N Anzahl der Messwerte  
 NAP Prozentualer Anteil der Ausreißerwerte, in %  
 X Gesamtmittelwert, in mg/kg m<sub>T</sub>  
 SR Vergleichsstandardabweichung, in mg/kg m<sub>T</sub>  
 VR Vergleichsvariationskoeffizient, in %  
 SI Wiederholstandardabweichung, in mg/kg m<sub>T</sub>  
 VI Wiederholvariationskoeffizient, in %

Tabelle 25: Ausreißerwerte bei Probe 3

PAK	Ausreißer, Labor Nr.					
	Typ 1		Typ 2		Typ 3	
	A	B	A	B	A	B
NA				7		
AC				14		
F			7, 19			
PH				7		
A		5				
FL		9, 10, 12				
PY		9			16	
BaA	1	6, 9	9, 16, 19			
CH		9				
BbFL		9, 14				
BkFL	1	14	16	16		9
BaPY		9				
DahA	16		15	5, 9, 15		
BghiPE		6, 9	5, 6	5, 6		
IN		9				
15 PAK						

Ausreißer-Typen:  
 1: laborinterner Ausreißerwert; 2: Labormittelwert; 3: Laborstandardabweichung



**Bild 44: Vergleich der Peakspektren von Probe 3 aus Verfahren A und B mit den jeweiligen Referenzspektren (Anregungsspektren)**

Spektrenaufnahme während der Chromatographie (etwa 1 Spektrum/s) bei den üblichen Lösemittelgradienten, Bandbreite jeweils 20 nm

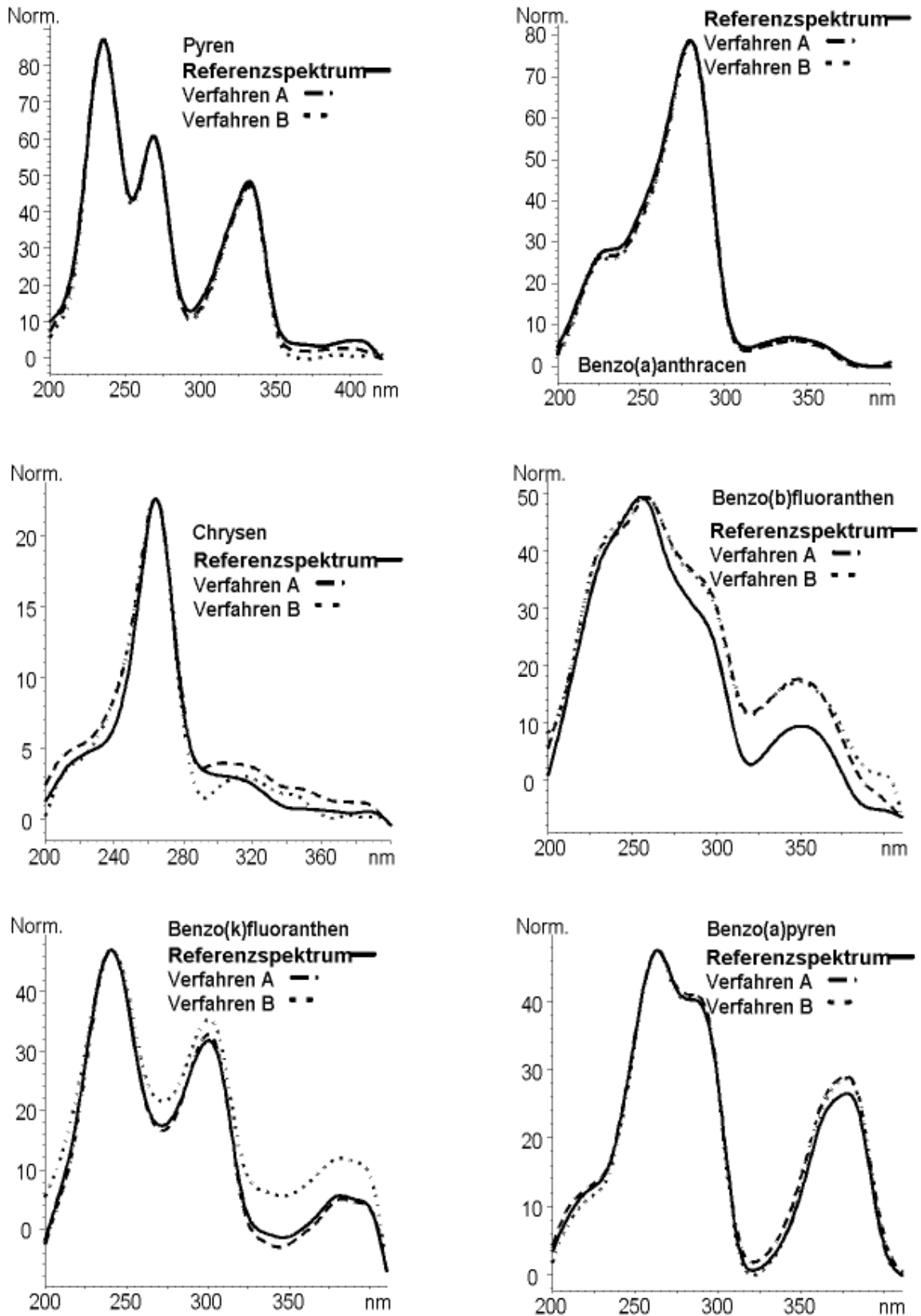


Bild 44 fortgesetzt

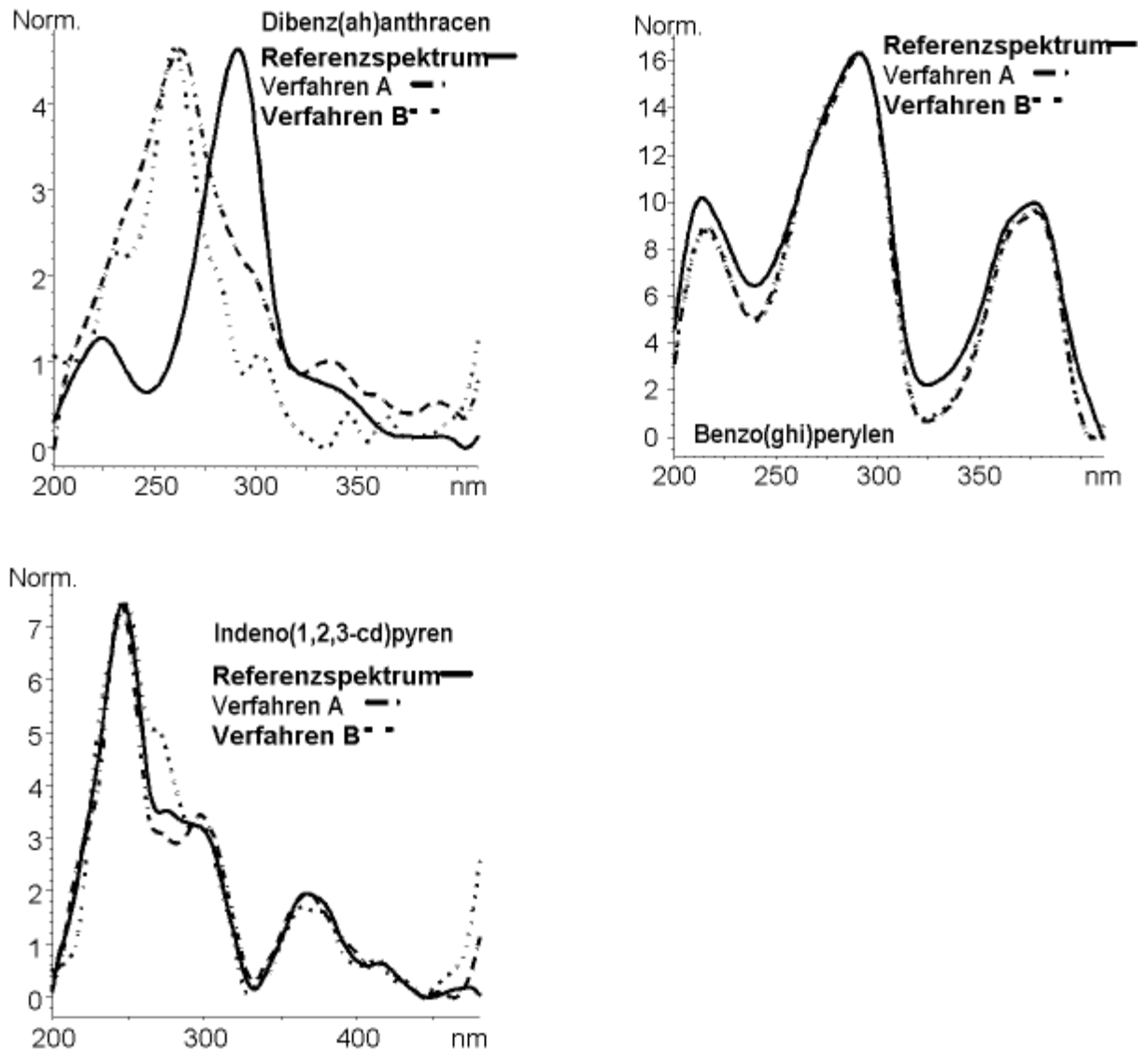


Bild 44 fortgesetzt

## 8.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Ergebnis des Ringversuches zur Norm DIN 38414-23 zufriedenstellend ausgefallen ist.

Bei der Sedimentprobe ergibt sich eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den beiden geprüften Probenaufbereitungsverfahren. Das wird auch bestätigt durch den Mittelwert-t-Test, der nur beim Acenaphthen einen signifikanten Unterschied zwischen den Gesamtmittelwerten zeigt.

Bei der Klärschlammprobe ist bei den meisten PAK eine Gleichwertigkeit der Ergebnisse zwischen den Probenaufbereitungsverfahren A und B nicht gegeben. Das muss z. T. darauf zurückgeführt werden, dass die Restfeuchte bei der Aufarbeitung nach Verfahren B nicht von allen Laboratorien berücksichtigt wurde. Darüber hinaus zeigen sich aber besondere Unterschiede der Gesamtmittelwerte bei den leichtflüchtigen PAK, die auf Verluste bei der Trocknung der Probe hinweisen.

---

## Literatur

- [1] Ringversuch zur Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden und Abfällen: Freie und Hansestadt Hamburg – Umweltbehörde, März 1998
- [2] 2. BAM-Ringversuch „Altlasten“ - Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Boden: BAM- Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Dezember 1997
- [3] Ringversuch Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe im Boden – Ergebnisse: Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden und Institut Fresenius, Taunusstein, Dezember 1998
- [4] Irmer, Olaf: Optimierung alternativer Methoden zur Bestimmung von PAK in Klärschlamm unter besonderer Berücksichtigung der Flüchtigkeit von ausgewählten 2- bis 4-Ring-Aromaten. Diplom-Arbeit, Fachhochschule Giessen Friedberg, Fachbereich Krankenhaus- und Medizintechnik, Umwelt- und Biotechnologie, 1997
- [5] Reupert, R., Brausen, G.: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Sediment, Schlamm und Boden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie. Acta hydrochim. hydrobiol. 22 , 5, S. 202-215, 1994
- [6] Analysenverfahren – Fachgremium Altlastenanalytik- Teil 1: Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich. Handbuch Altlasten Band 7, Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden 1998