

altlastenforum

Baden-Württemberg e.V.

Entwicklung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung von PAK mit GC-MS in Wasser

Bernd Kapp

BERGHOF Analytik + Umweltengineering GmbH & Co. KG

Ob dem Himmelreich 9

72074 Tübingen

B.Kapp@Institut-Berghof.de

Dr. Thomas Schmid

Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, früher HLUg

Rheingaustraße 186

65203 Wiesbaden

T.Schmid@hlug.de

Vorstellung

altlastenforum

Baden-Württemberg e.V.

- Das *altlastenforum Baden-Württemberg e.V.* ist ein fachtechnischer Verein
 - der sich mit dem Problem der Altlasten aus der Perspektive der Wirtschaft, der öffentlichen Verwaltung, der Wissenschaft und der Politik auseinandersetzt
 - Sein Ziel ist, umweltgerechte und ökonomisch vertretbare Lösungsvorschläge zu erarbeiten.
 - Hat z. Zt. fast 400 Mitglieder und ist in 7 Arbeitskreise gegliedert, in denen die Facharbeit geleistet wird.
- Der Arbeitskreis *Analytik – Untersuchungsmethoden – Bewertung*
 - setzt sich überwiegend aus Vertretern von chemischen Laboratorien sowie Vertretern aus Ingenieurbüros und Fachbehörden zusammen.
 - vier Mal im Jahr finden Sitzungen abwechselnd in Tübingen und Stuttgart statt
- Ziele des Arbeitskreises:
 - Verbesserung der Schnittstelle zwischen Ingenieurbüros und Labors
 - gezielte Hinweise auf Regelungsdefizite herausarbeiten
 - Mitgliederinformation und Öffentlichkeitsarbeit in Form von jährlich stattfindenden Workshops und Publikationen
 - Einflussnahme auf bestehende und zukünftige Richtlinien und Empfehlungen

Motivation zur Entwicklung der Verfahrensempfehlung

- Die Bundesbodenschutzverordnung erlaubt zur Bestimmung der PAK in Wasserproben lediglich die genormten HPLC-Methoden DEV F18 bzw. F8
- Eine genormte GC-MS-Methode für die Wasseranalytik gibt es derzeit nicht.
- Bei diversen Ringversuchen und Methodenvergleichen hat sich gezeigt, dass die GC-Methode gleichwertige Ergebnisse liefert und insbesondere bei stark matrixbelasteten Proben vorteilhaft eingesetzt werden kann.
- Die BBodSchV erlaubt gleichwertige Methoden, wenn die Gleichwertigkeit nachgewiesen ist.
- In den Labors existieren zur Zeit viele, mehr oder weniger ähnliche Hausverfahren, gleichzeitig liegt der Normentwurf ISO TC 147/SC 2 N: 2003-09 vor.
Diese vielen vorhandenen Informationen sollen gebündelt und zu einer technisch korrekten Handlungsempfehlung zusammengefasst werden, welche die tägliche Anwendungspraxis berücksichtigt.

ISO TC 147/SC 2 N: 2003-09, Water Quality - Determination of 16 polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)

Umsetzung und Ziele der Verfahrensempfehlung

- Durch eine Initiative des Arbeitskreises, insbesondere durch den Vorsitzenden Herrn Rombach, wurde dieses Projekt vorangetrieben und vom UVM, Frau Dr. Blankenhorn unterstützt, die auch die Mittel für dieses Projekt über die LABO organisierte.
- Im Rahmen dieses Projekts sollte daher eine valide Handlungsempfehlung erarbeitet werden, um diese im gesetzlich geregelten Bereich als gleichwertige Methode einsetzen zu können (Vorgabe und Unterstützung durch die LfU).
- Die Empfehlung soll darüber hinaus den Normungsgremien zur Verfügung gestellt werden, damit die erarbeiteten Kenntnisse in die Normungsarbeit einfließen können.
- Die Empfehlung soll nicht in Konkurrenz zu den bestehenden HPLC-Normen treten, sondern diese ergänzen bzw. eine weitere, in den Labors bereits weit verbreitete Methode zitierfähig machen.

Anwendungsbereich

- Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung der PAK (16),
 - in Trinkwasser und ähnlicher Matrix (Grundwasser) in Massenkonzentrationen über 0,005 µg/l (für jede einzelne Verbindung),
 - bei Abwasser und Oberflächenwasser in Massenkonzentrationen über 0,01 µg/l.
- Die Methode kann auf andere PAK angewandt werden, vorausgesetzt sie ist für den Anwendungsfall validiert.
- Das Verfahren ist auch für die Untersuchung von Eluaten/wässrigen Auszügen aus Feststoffmatrizes geeignet.

Normative Verweise

- **DEV – F18** (DIN EN ISO 17993) Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 15 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion; 2004-03.
- **DEV – F8** (DIN 38407 Teil 8) Bestimmung von 6 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion; 1995-10.
- **E DIN ISO 18287** Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) – Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS); 2004-01.
- **ISO/CD 22892** Soil quality – Guideline for the GC/MS identification of target compounds; 2002-04.

Probennahme

- Die Probe muss normgerecht genommen werden. Die Flasche wird bis zum Ansatz der Steilbrust (z.B. ca. 1.000 ml) gefüllt. Die Probe wird gekühlt (möglichst bei 4 – 8 °C) im Dunkeln bis zur Extraktion gelagert. Diese muss binnen 24 h erfolgen.
- Andernfalls müssen pro 1.000 ml Probe 25 ml Extraktionsmittel zugesetzt werden. Vor der Zugabe des Extraktionsmittels muss das Volumen der Probe durch Wägen ermittelt werden. Dann wird zur Vermeidung von Verlusten durch Adsorption kurz geschüttelt. So vorbehandelte Proben können bis zur Aufarbeitung 72 h lang bei ca. + 4 bis 8 °C im Dunkeln gelagert werden.
- Wenn bakterieller Abbau zu befürchten ist, ist die Probe möglichst schon im Feld zu stabilisieren z.B. mit
 - ca. 1 ml HCl 30 %ig oder H₂SO₄ 98 %
 - einer Spatelspitze Kupfersulfat-Pentahydrat (CuSO₄ x 5 H₂O) (40 µg/l reichen aus).
- Trinkwasserproben sind vor der Sterilisation des Hahns für die bakteriologische Probe zu entnehmen.
 - Aktives Chlor wird sofort durch Zugabe von etwa 50 mg Natriumthiosulfat zerstört.
- Es wird empfohlen, die Stabilisierungsmittel bereits bei der Probennahme zuzugeben, spätestens jedoch bei Eingang im Labor.

Probenaufarbeitung

- flüssig-flüssig-Extraktion aus der Probennahmeflasche mit 25mL Hexan
- Volumenermittlung der Wasserprobe durch Differenzwägung der Probenflasche
- Vor der Extraktion wird ggf. eine exakt definierte Masse des/der internen Standardverbindung(en) zugesetzt
 - z.B. 50 ng für gering belastete Wasserproben
 - 200 – 400 ng oder mehr (problemangepasst) für belastete Wasserproben
- alternativ ist bei externer Kalibrierung über das Gesamtverfahren die Zugabe interner Standards nicht notwendig.
- 30 min lang auf dem Magnetrührer bei einer maximalen Drehzahl von ca. 1.000 min^{-1} sorgfältig rühren, so dass sich ein Rührtrichter ausbildet, der bis auf den Gefäßboden reicht.
- Phasentrennung über einen Scheidetrichter oder durch Verwendung eines Mikroseparators
- Extrakttrocknung über Natriumsulfat

Probenaufarbeitung

- Einengen des getrockneten Extrakts am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 30 °C und bei einem Druck von 200 hPa, bis nur noch das untere, verjüngte Ende des Einengungskolbens gefüllt ist (ca. 2 ml).
- anschließend wird Abblasen mit Stickstoff empfohlen.
- Extrakte nicht bis zur Trockne einengen, da sonst stärkere Verluste von 2 und 3-Ring Verbindungen auftreten. Außerdem sind einmal trocken abgeschiedene PAK mit dem Extraktionsmittel (Petrolether oder Hexan) nur schwer oder gar nicht mehr wieder in Lösung zu bringen.
- Wenn sich beim Einengen ein Niederschlag gebildet hat, so muss die Probe anders aufgearbeitet werden (z.B. geringere Einengung, wenige Tropfen besser geeignetes Lösungsmittel z.B. Toluol zugeben).
- Der Probenextrakt wird kühl und dunkel bis zur Analyse aufbewahrt.

Messung und Qualitätssicherung

- regelmäßige Blindwertmessungen zur Systemkontrolle mit 1.000 ml blindwertfreies Wasser, welches wie eine Probe aufgearbeitet wird
 - Vor und während der Analysenserien werden Blindwerte bestimmt, mindestens eine Messung pro Serie
 - Bei BW von mehr als 10 % des niedrigsten noch zu bestimmenden Wertes muss jeder einzelne Schritt des Verfahrens überprüft werden. Blindwerte, die diese Marke unterschreiten, können vernachlässigt werden.
 - Bei Konstanz des Blindwertes (Blindwert-Standardabweichung übersteigt die Standardabweichung der Kalibrierfunktion nicht signifikant) kann der Blindwert abgezogen werden

Messung und Qualitätssicherung

- Substanzidentifizierung
 - Retentionszeit (RT) (ggf. relative Retentionszeiten, RRT) Probe/Bezugslösung
RT \pm 0.02 min; RRT = 0,1 %
 - Der gaschromatographische Peak ist mit mind. 7 Punkten zu beschreiben (siehe ISO/CD 22892 und E DIN ISO 18287: 2004-01).
 - werden ganze Spektren aufgenommen, so müssen das Spektrum der Probe und das Bezugsspektrum innerhalb der Bedingungen identisch sein, die von der Software des jeweiligen Geräteherstellers definiert und aus der Erfahrung des Analytikers abgeleitet sind.
 - Bei Aufnahme einzelner Massen (SIM) müssen alle charakteristischen Massensignale einer Substanz vorhanden sein. Das Signal-/Rausch-Verhältnis für den kleinsten Massenpeak soll größer als 3 sein (S/R > 3)
 - Das Verhältnis der charakteristischen Massen wird durch die Peakfläche des GC-Peaks bestimmt. Schwanken die nicht 100-Prozentmassen im Verhältnis zu der Basismasse um mehr als 20 %, dann ist die Identität unsicherer und muss ggf. durch weitere Maßnahmen abgesichert werden

Messung und Qualitätssicherung

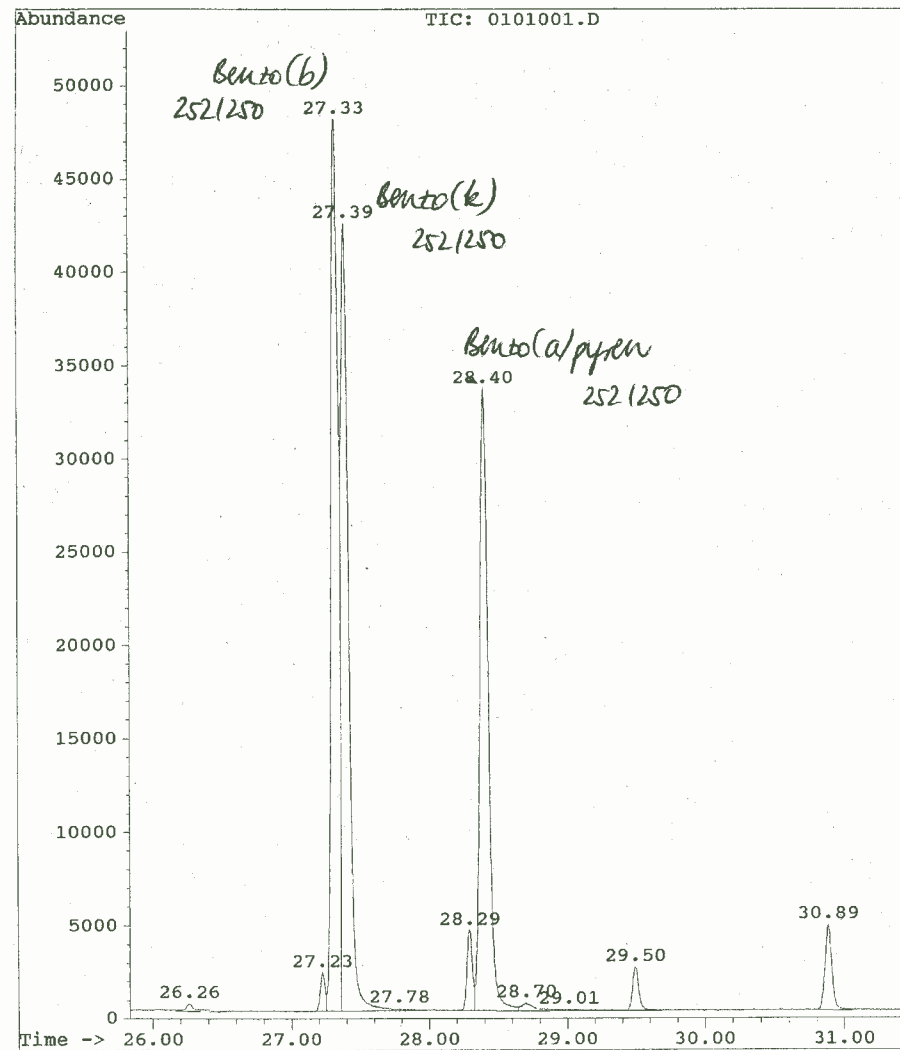
Substanz	CAS Nr	Diagnostisches ION		
		#1 [u]	#2 [u]	#3 [u]
Naphthalin	91-20-3	128 (100)	102 (11)	-
Acenaphthen	83-32-9	154 (70)	153 (100)	76 (10)
Acenaphthylen	208-96-8	152 (100)	150 (3)	[76] (0)
Fluoren	86-73-7	166 (81)	165 (100)	[139] (4)
Anthracen	120-12-7	178 (100)	152 (12)	[76] (0)
Phenanthren	85-01-8	178 (100)	152 (9)	[76] (3)
Fluoranthen	206-44-0	202 (100)	200 (31)	[100] (3)
Pyren	129-00-0	202 (100)	200 (2)	[101] (4)
Benz[a]anthracen	56-55-3	228 (100)	226 (3)	[114] (2)
Chrysen	218-01-9	228 (100)	226 (6)	[113] (4)
Benzo[b]fluoranthen	205-99-2	252 (100)	250 (22)	126 (5)
Benzo[k]fluoranthen	207-08-9	252 (100)	250 (22)	126 (5)
Benzo[a]pyren	50-32-8	252 (100)	250 (18)	113 (11)
Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5	276 (100)	138 (12)	[274] (4)
Dibenz[a,h]anthracen	53-70-3	278 (100)	139 (9)	[276] (5)
Benzo[ghi]perylen	191-24-2	276 (100)	138 (12)	[274] (4)

Messung und Qualitätssicherung

- Isomeren mit sehr ähnlichen Spektren können nur dann sicher identifiziert werden, wenn sich deren Retentionszeiten soweit ausreichend unterscheiden, dass zwischen den GC-Peaks ein Minimum auftritt, das kleiner als 25 % vom größten Peak bezogen auf die Höhe ist. Wenn das nicht der Fall ist, wird als Ergebnis die Summe der Isomeren angegeben.
- Bei kritischen Pärchen (Verbindungen mit ähnlichen Retentionszeiten und identischen bzw. ähnlichen Massenspektren) können Probleme bei der Zuordnung auftreten.
 - die automatische Peakzuordnung kann versagen und es sollte eine manuelle Nachbearbeitung erfolgen.
 - Phenanthren – Anthracen,
 - Benz(a)anthracen – Chrysen
 - Benzo(b)fluoranthen – Benzo(k)fluoranthen
 - Benz(a)pyren – Benz(e)pyren.
 - Reicht die gaschromatographische Trennung nicht aus, werden die Verbindungen als Summe angegeben, z.B. Benzo(b)fluoranthen – Benzo(j)fluoranthen.

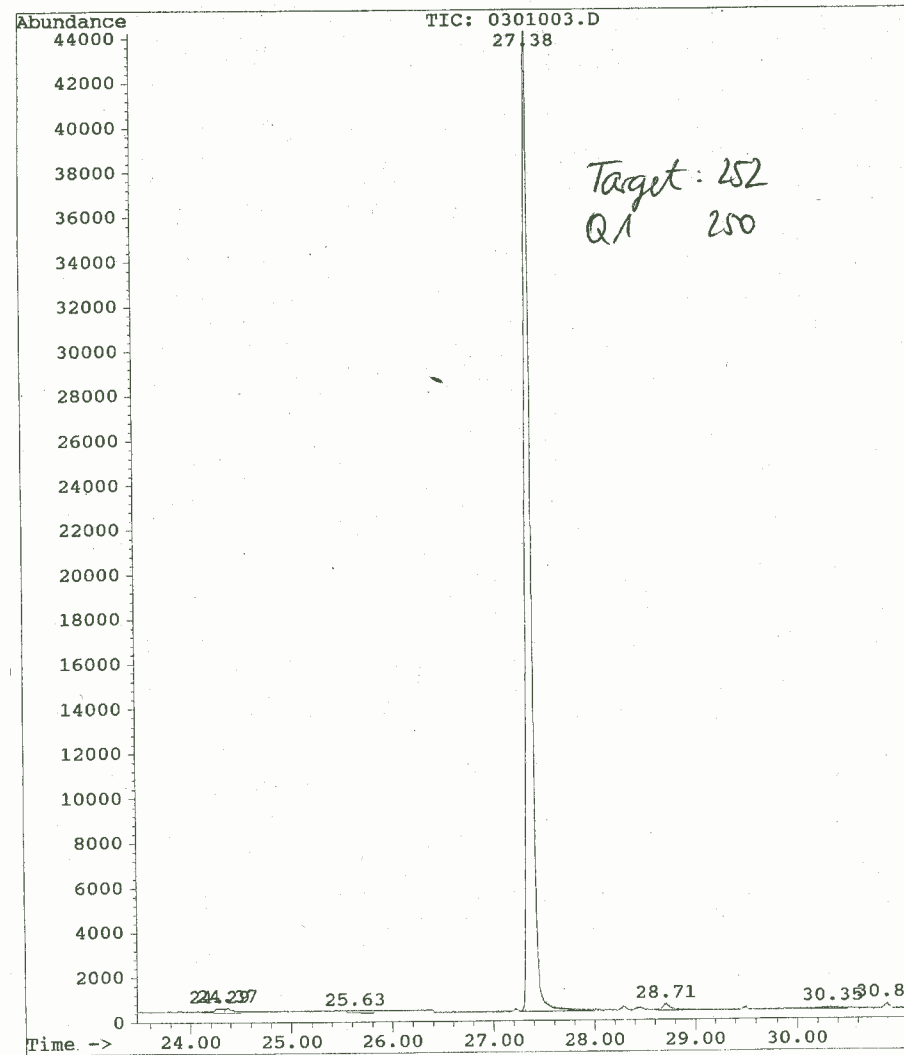
Messung und Qualitätssicherung

- Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen



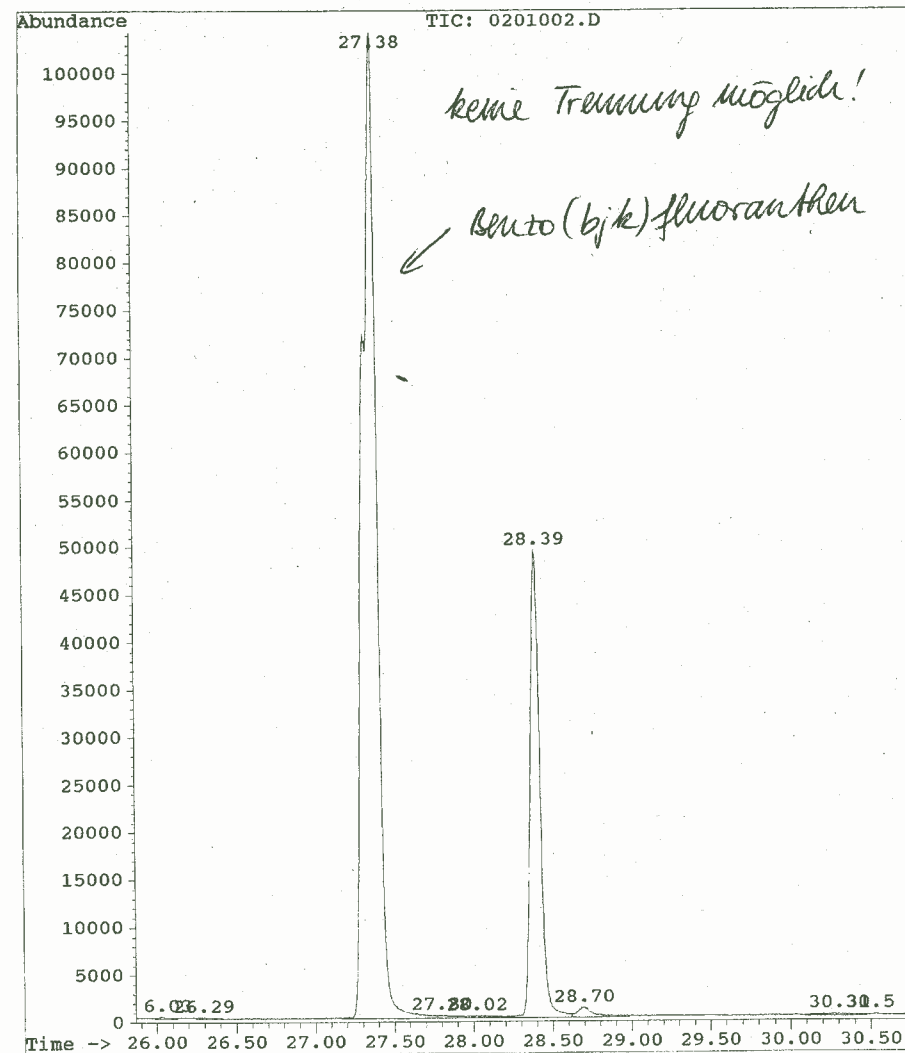
Messung und Qualitätssicherung

- Benzo(j)fluoranthen



Messung und Qualitätssicherung

- Benzo(b)fluoranthen, Benzo(j)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen



Messung und Qualitätssicherung

- Kalibrierung
 - **Kalibrierung zur Methodvalidierung** für die Bestimmung von Verfahrenskenndaten; Wiederholung nach gravierenden Verfahrens- und Systemänderungen
 - **Routinekalibrierung** nach Festlegung des Arbeitsbereichs durch mindestens fünf Verdünnungen der Bezugslösungen. Sie sollte die Bestimmungsgrenze mit einschließen. Wiederholung nach Wartungsarbeiten (z. B. Säulenwechsel), Reparaturen am GC bzw. MS oder längeren Standzeiten des Messsystems.
 - **Gültigkeitskontrolle (Justierung)**, arbeitstäglich durch zwei Bezugslösungen mit 1 bis 20 % und ca. 80 % des gewählten linearen Arbeitsbereichs. Die Steigung sollte innerhalb der Standardabweichung der letzten gültigen Routinekalibrierung liegen.
 - Bei größeren Probenserien Kontrolle nach jeweils ca. 10 Proben mit mindestens einer Bezugslösung zwischen 20 – 80 % des Arbeitsbereiches. Die maximale Abweichung sollte 10 % nicht übersteigen
 - Bei nichtlinearen Kalibrierfunktionen muss arbeitstäglich die Routinekalibrierung durchgeführt werden.

Messung und Qualitätssicherung

Die Ermittlung der Kalibrierfunktion kann **mit** und **ohne** internem Standard erfolgen.

Kalibrierfunktion **ohne** internem Standard

- Nicht über das Gesamtverfahren:
 - Zur Ermittlung der Verfahrenskenngrößen
 - der laborinternen Wiederfindungsrate,
 - Optimierung der gaschromatographischen Trennung
 - Aktualisierung der Retentionszeiten und AQS Daten
- Über das Gesamtverfahren
 - Berücksichtigung der substanzspezifischen laborinternen Wiederfindungsrate.
 - Für Routinebestimmung, wenn kein interner Standard verwendet wird.
- Wiederfindungsraten der zu untersuchenden Proben müssen nahezu konstant sein.

Kalibrierfunktion **mit** internem Standard

- Nicht über das Gesamtverfahren
 - Für Routinebestimmungen besonders bei Matrix belasteten Proben
 - Die Quantifizierung erfolgt mit dem ermittelten Peakflächenverhältnis des aufbereiteten Extraktes mittels der Kalibrierfunktion
 - Alternative: Quantifizierung über den externen Standard, unter Einbeziehung der über den internen Standard der jeweiligen Probe ermittelten Wiederfindungsrate
- Über das Gesamtverfahren
 - Für Routinebestimmung besonders bei Matrix belasteten Proben
 - Sicherstes und zuverlässigstes, jedoch aufwändiges Verfahren

Messung und Qualitätssicherung

- Der Einsatz von internen Standardverbindungen bei unterschiedlich matrixbelasteten Proben wird dringend empfohlen.
 - die Konzentrationsbestimmung wird unabhängig von Dosierfehlern bei der Injektion, vom Volumen des Extraktionsmittels (Phasen-Volumen-Verhältnis), von Verlusten bei der Probenaufarbeitung und von Matrixeinflüssen der Wasserprobe.
 - Es wird empfohlen, mehrere (mind. 3) isotopenmarkierte interne Standards zu verwenden. Diese sollen über den gesamten Elutionsbereich des Chromatogramms verteilt erscheinen:

Naphthalin für Naphthalin

Acenaphthylen für Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren

Phenanthren für Phenanthren, Anthracen

Chrysen für, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen

Perylen für Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dinbenz(a,h)anthracen, Benzo(ghi)perylen

- Empfohlene Methode bei Altlasten, da durch Matrixeinflüsse die Wiederfindungsrate stark variieren kann

Messung und Qualitätssicherung

- Ermittlung der Verfahrenskenndaten
 - Ermittlung der Wiederfindungsrate aus zwei Steigungen der Kalibrierkurven (über das Gesamtverfahren/nicht über das Gesamtverfahren; gemäß DEV F9).
 - Die substanzspezifischen Wiederfindungsraten dienen zur Charakterisierung des Verfahrens bzw. zur Qualitätssicherung; sie sollten zwischen 80 und 120 % liegen.
 - Die Bezugsbasis ist Leitungswasser, möglichst blindwertfrei. Ggf. müssen die substanzspezifischen Wiederfindungsraten durch Aufstockung der realen Probe matrixspezifisch bestimmt werden.
 - Die substanzspezifischen Wiederfindungsraten gelten für den geprüften Anwendungsbereich.

Messung und Qualitätssicherung

- Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645, Kalibrierkurvenverfahren (5 bis 10 Punkte)
- Reproduzierbarkeit aus der Kalibrierkurve s_{x0}
- Ermittlung der Kalibrierfunktion (lineare oder quadratische Regression)
- Die Wiederfindungsraten der jeweiligen internen Standardverbindung sind ein zusätzliches Kriterium für die Güte des Verfahrens. Bei größeren Abweichungen sollte das Verfahren überprüft, bzw. die Abweichungen fachlich begründet werden.

Validität des Verfahrens

- Es wurde ein Ringversuch durch die HLUG mit 30 teilnehmenden Labors durchgeführt.
- Über das altlastenforum konnten zunächst 12 Teilnehmer gewonnen werden
- Über die AQS BW konnten 33 weitere Teilnehmer gewonnen werden, 15 Labors konnten nicht berücksichtigt werden

Die Ergebnisse des Ringversuches werden von Herrn Dr. Schmid vorgestellt.

Unser Dank gilt:

- Dem Ministerium für Umwelt und Verkehr sowie der LfU BW, die diese Arbeit ermöglicht haben.
- Der HLUG Wiesbaden für die Durchführung des Ringversuches
- Herrn Dr. Dieter Baumgarten, HLUG Wiesbaden und Herrn Prof. Dr. Hartwig Hagenguth, LfW München, welche durch Ihren großen fachlichen und redaktionellen Einsatz die entscheidende Grundlage zu dieser Arbeit geschaffen haben.
- Den Mitgliedern des Arbeitskreises PAK-GC-MS, die das Entstehen dieser Handlungsempfehlung innerhalb sehr kurzer Zeit vorangetrieben haben
- Allen Labors, welche am Ringversuch teilgenommen haben bzw. gerne teilgenommen hätten
- Der AQS-BW für die Unterstützung bei der Verteilung der Ringversuchseinladung

Bezug der Verfahrensempfehlung

Die Verfahrensempfehlung wird als Heft 10 der Schriftenreihe des Altlastenforums veröffentlicht.

Titel: Bestimmung ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Wässern und Eluaten mittels Gaschromatographie (GC-MS)

Bezug: E. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart

Erscheinungsdatum: voraussichtlich Mai 2005