

## Sedimentuntersuchung

### 1 Arbeitsgrundlagen

- DIN 38 406 - E 22; Bestimmung der 33 Elemente: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn und Zr durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (März 1988)
- DIN 38 406 - E 7; Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (September 1991)
- DIN EN 1233; Bestimmung von Chrom Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (August 1996)
- DIN 38 406 - E 13; Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (Juli 1992)
- DIN 38 406 - E 14; Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (Juli 1992)
- DIN 38 406 - E 18; Bestimmung des gelösten Silbers durch Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (Mai 1990)
- DIN EN ISO 5961; Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie (Mai 1995)
- DIN 38 406 - E 24; Bestimmung von Cobalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (März 1993)
- DIN 38 407 - F 2; Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (Februar 1993)
- DIN 38 414 - S 4; Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (Oktober 1984)
- DIN 38 414 - S 7; Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (Januar 1983)
- DIN 38 414 - S 22; Bestimmung des Gefriertrockenrückstandes und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes (Entwurf Mai 1996)
- DIN 38 414 - S 17; Bestimmung von ausblasbaren und extrahierbaren, organisch gebundenen Halogenen (November 1989)
- DIN 38 407 - F 3; Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (Entwurf Oktober 1995)
- DIN 38 414 - S 20; Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) (Januar 1996)
- DIN 38 414 - S 21; Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion (Februar 1996)
- DIN 38 414 - S 24; Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) (Entwurf, August 1995)
- DIN EN ISO 6468; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole (Februar 1997)
- AQS-Merkblätter  
für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung  
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)  
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 8.7

## 2 Zweck

Eine große Anzahl anorganischer und organischer Spurenstoffe liegen in Gewässern überwiegend adsorptiv oder chemisch an partikulären Stoffen gebunden vor. Die Untersuchung von Schwebstoffen und Sedimenten ist daher entscheidend für eine richtige Beurteilung eines Gewässers.

Das vorliegende Merkblatt befaßt sich mit der Qualitätssicherung bei der *Probenvorbehandlung* von Schwebstoffen und Sedimenten. Es enthält praktische Hinweise zur Homogenisierung, Trocknung, Siebung, Fraktionierung, zum Aufschluß, zur Extraktion und Elution. Darüber hinaus werden Maßnahmen zur statistischen Qualitätskontrolle bei der *Untersuchung von Sedimenten und Schwebstoffen* vorgegeben.

Die Vorbehandlung von Klärschlamm, Bodenproben, festem Abfall oder anderen Feststoffen ist nicht Gegenstand dieses Merkblattes.

Für eine eingehende Behandlung des komplexen Problems der Probenahme und Untersuchungsstrategie wird ein gesondertes AQS-Merkblatt erarbeitet.

Im Hinblick auf die sich der Probenvorbehandlung anschließende Meßmethode wird auf die entsprechenden speziellen AQS-Merkblätter verwiesen.

Abbildung 1 zeigt in einer Verfahrensübersicht den in diesem Merkblatt erfaßten Problemkreis.

## 3 Vor-Ort-Maßnahmen und Transport ins Labor

Durch das Untersuchungsprogramm sind die zu untersuchenden Meßgrößen definiert. Entsprechend dieser Vorgaben ist für die Durchführung der Analysen eine ausreichend große Menge partikulären Materials zu entnehmen [8].

Die Probe ist im Hinblick auf die nachfolgende Homogenisierung in einem entsprechend großen Gefäß zu sammeln.

Nach Möglichkeit sollten Temperatur, Redoxpotential und pH in situ gemessen und organoleptische Parameter bestimmt werden, um Verfälschungen dieser Angaben durch chemische, biologische und physikalische Vorgänge weitgehend auszuschließen. Andernfalls erfolgt die Messung unmittelbar nach der Probenahme in einer Teilprobe. Ergänzend zum Probenahmeprotokoll sind eine grobe Charakterisierung der Probe, sowie die Anfertigung einer Photographie häufig sinnvoll.

Der Gehalt an Porenwasser ist aus einer zusätzlich entnommenen ungestörten Probe zu bestimmen.

Für andere Untersuchungen ist die Probe durch kräftiges Rühren sorgfältig zu homogenisieren, z.B. in Edelstahlheimern, -schalen (möglichst nahtfrei) und Photoschalen mittels Geräten aus inertem Material. Blätter, Zweige, Steine und sonstige untypische Bestandteile sind zu entfernen. Besonderheiten sind im Protokoll zu vermerken.

Für bestimmte Arten von nachfolgenden Untersuchungen, wie Zehrungstest, Bestimmung leichtflüchtiger organischer Stoffe etc. ist es unerlässlich, die Probenbehältnisse mit der Probe randvoll zu füllen und dicht zu verschließen.

Je nach Untersuchungsziel wird die Probe anschließend in die geeigneten, gekennzeichneten Gefäße gefüllt (s.u.) und gekühlt (4 °C, Kühlbox) ins Labor transportiert:

- |  |   |
|--|---|
| Für anorganische Parameter:            | Gefäße aus Polyalkylen oder Glas  |
| Für organische Parameter:              | Gefäße aus Glas, wie Weithals-Schliffflaschen oder Einweckgläser, deren Dichtungen mit Aluminiumfolie abgedeckt und nach einmaliger Verwendung ausgetauscht werden, aus Edelstahl oder Aluminium. |
| Für flüchtige organische Verbindungen: | gasdicht verschließbare Gefäße aus Glas (z.B. Gefäße für Headspace-GC).   |

## 4 Bearbeitungsschritte im Labor

### 4.1 Sofortmaßnahmen im Labor

Die im Labor eintreffenden Proben werden je nach Art der Untersuchung folgendermaßen weiterbehandelt:

- Für die Bestimmung leichtflüchtiger Stoffe, Eluatuntersuchungen, toxikologische Tests, Zehrungstests, Porenwassergewinnung, Speziationsanalytik und Trockensubstanzbestimmung vorgesehene Proben sind möglichst umgehend weiterzuverarbeiten. Ist dies nicht möglich, sind die Proben dicht verschlossen bei etwa 4 °C zu lagern.
- Für alle weiteren Bestimmungen wird die Probe in geeigneten Gefäßen bei mind. - 20 °C tiefgefroren und anschließend gefriergetrocknet.

Bei Schwebstoffproben, die erst im Labor aus den mitgeführten Wasserproben gewonnen werden, ist außerdem zu beachten:

- Bei der Entnahme von Wasserproben zur anschließenden Gewinnung der Schwebstoffe kann in Ausnahmefällen Sand in die Probe gelangen. Dieser ist kein Schwebstoff im eigentlichen Sinne. Sinnvoll kann es daher sein, die zu filtrierende Wasserprobe durch Schütteln zu homogenisieren, einen definierten Zeitraum absitzen zu lassen (z. B. 5 Minuten) und erst dann die Wasserprobe auf das Filtergestell zugeben. Diese Prozedur ist zu wiederholen, sofern zunächst nur ein Teil der Wasserprobe filtriert werden kann.
- Wird zur Schwebstoffabtrennung eine Zentrifuge verwendet, so kann zur Ermittlung des Abscheidungsgrades der Schwebstoffgehalt des beim Zentrifugieren abfließenden Wassers mit dem der Wasserprobe verglichen werden.

### 4.2 Abtrennung der Probenbestandteile > 2 mm

Zur Gewinnung einer repräsentativen Teilprobe ist die Abtrennung von Bestandteilen > 2 mm erforderlich [21]. Sie wird mit einem Sieb entsprechender Maschenweite an der homogenisierten feuchten oder der gefriergetrockneten Probe vorgenommen. Das zu verwendende Siebmaterial richtet sich nach dem Untersuchungsziel:

- für anorganische Parameter Kunststoffsiebe
- für organische Parameter Edelstahlsiebe.

### 4.3 Trocknung

#### 4.3.1 Bestimmung von Trockensubstanz/Wassergehalt

Trockensubstanz und Wassergehalt werden an der homogenisierten Probe nach DIN 38 414 - S 2 bestimmt. Die Proben sind kühl zwischenzulagern.

#### 4.3.2 Gefriertrocknung

Gegenüber der thermischen Trocknung weist die Gefriertrocknung folgende Vorteile auf:

- lockeres, leichter homogenisierbares Produkt
- geringere Verluste zu analysierender Bestandteile, z.B. Quecksilber.

Diese Art der Trocknung sollte daher grundsätzlich Anwendung finden. Zur Gefriertrocknung wird die homogenisierte Probe eingesetzt. Einzelheiten der Gefriertrocknung sind in der DIN 38 414 - S 22 beschrieben.

Wegen der hygroskopischen Eigenschaft des gefriergetrockneten Materials ist durch geeignete Maßnahmen (z.B. Exsikkator mit Phosphorpentoxid) sicherzustellen, daß keine Luftfeuchtigkeit aufgenommen wird.

Zur Gefriertrocknung sind Gefäße großen Durchmessers und geringer Höhe mit Siebdeckel der Maschenweite 0,2 mm für den Wasserdampfaustritt zu verwenden.

## 4.4 Korngrößenanalyse/Fraktionierung/Normierung

### 4.4.1 Korngrößenanalyse

Vor jeder Sedimentuntersuchung sollte ein Korngrößenspektrum aufgenommen werden.

Die Korngrößenverteilung kann durch Sieb- und Schlämmanalyse [20] oder ein gleichwertiges Verfahren (z.B. Laserbeugung [6]) vorgenommen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß unterschiedliche physikalische Meßprinzipien zu unterschiedlichen Aussagen über die Kornverteilung führen können.

Eine laufende Überprüfung der Reproduzierbarkeit der gewählten Methode ist empfehlenswert. Hierzu ist es erforderlich, eine geeignete, für die eigenen Untersuchungen typische Probe laborintern vorzuhalten.

Bei der Siebanalyse sind zur Minimierung der Wägefehler kleine Siebeinsätze mit geringem Eigengewicht zu verwenden. Die Siebe sind gründlich im Ultraschallbad zu reinigen und regelmäßig auf Beschädigungen zu untersuchen. Bei der Schlämmanalyse sind die Parameter Temperatur, Eintauchtiefe der Pipette und Fallzeiten exakt einzuhalten.

### 4.4.2 Korngrößenfraktionierung für weitere analytische Arbeiten

Zur Eliminierung des Korngrößeneffektes [1, 15] kann auf bestimmte Fraktionen normiert werden (z.B.  $<2 \mu\text{m}$ ,  $<20 \mu\text{m}$ ,  $<63 \mu\text{m}$ ). Mit abnehmender Korngröße der zur Untersuchung gelangenden Fraktion nimmt der Aufwand für deren Gewinnung erheblich zu. Durch Kontrolluntersuchungen ist ggf. abzuschern, daß keine Verluste der zu analysierenden Stoffe bei der Gewinnung einer Kornfraktion, z.B. durch Elution mit der Spülflüssigkeit, auftreten.

## 4.5 Herstellung der meßfertigen Probe

### 4.5.1 Mahlen der Probe

Die gefriergetrocknete und abgeseibte Probe ( $<2 \text{ mm}$ ) wird in einer Mühle mit Mahlwerkzeugen aus inertem Material (Zirkonoxid, Achat) zur Bestimmung anorganischer Parameter analysenfein gemahlen (s. DIN 38 414 - S 7).

### 4.5.2 Aufschlüsse zur Bestimmung von Metallen und Metalloiden

Die nach Abschnitt 4.2 bis 4.4 je nach Aufgabenstellung vorbereitete Probe wird zur Bestimmung von Metallen und Metalloiden einem Säureaufschluß in einem offenen oder geschlossenen System unterzogen. Durch die Kombination der üblichen Aufschlußmittel (Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure, Perchlorsäure, Wasserstoffperoxid) steht eine Vielzahl von Aufschlußvarianten zur Verfügung [2, 3, 10, 14], die je nach Aufschlußparameter und Probenmatrix zu einem nahezu vollständigen Aufschluß führen. In diesem Merkblatt soll nur auf die gängigen Aufschlußverfahren eingegangen werden. Röntgenfluoreszenz- oder Neutronenaktivierungsanalyse liefern methodenbedingt Gesamtgehalte und sind alternativ einsetzbar.

### **Königswasseraufschluß nach DIN 38 414 - S 7.**

Bei diesem Aufschluß werden die meisten Metalle fast vollständig in Lösung gebracht. Nicht vollständig erfaßt werden Metallverbindungen silikatischen Ursprungs sowie verschiedene Oxide. So sind z. B. insbesondere beim Chrom und Aluminium Minderbefunde zu erwarten. In Tabelle 1 (Anhang) sind Beispiele für die mit dem Königswasseraufschluß prozentual erreichbaren Anteile gegenüber einem Totalaufschluß [17] dargestellt. Für ausgewählte Elemente liegt in Tabelle 2 ein Vergleich verschiedener Aufschluß- und Nachweismethoden vor.

**Anmerkung 1:** *Es ist darauf zu achten, daß sich während des Siedevorgangs kein Material oberhalb der Aufschlußlösung am Gefäßrand absetzt. Es ist unbedingt erforderlich, auf den Rückflußkühler einen mit verd. Salpetersäure gefüllten Absorptionsaufsatz zu setzen, da sonst mit Verlusten bei flüchtigen Metallverbindungen (z.B. Chromylchlorid) oder Metalloiden zu rechnen ist.*

### Druckaufschlüsse mit konvektiver Wärmeübertragung [10, 14]

Bei diesem Verfahren werden Proben in einer Druckbombe entweder auf einer Heizplatte oder in einem Trockenschrank erhitzt. Bei Verwendung von Flußsäure/Salpetersäure/Perchlorsäure lassen sich die Totalgehalte der Metalle bestimmen, da die Probe vollständig in Lösung gebracht wird. Eine beispielhafte Verfahrensbeschreibung befindet sich im Anhang 3.

**Anmerkung 2:** *Metallaußenmäntel sind eine mögliche Kontaminationsquelle (Cr, Ni). Die Tefloneinsätze der Druckaufschlußgefäße sind nur bis 200 °C temperaturbeständig. Der Aufschluß ist für Quecksilber problematisch, da die Tefloneinsätze Quecksilber aufnehmen. Dies führt in der Regel zu Minderbefunden. In diesem Fall können allerdings unter Verzicht auf Flußsäure Quarzeinsätze verwendet werden (Blindwertkontrolle).*

### Druckaufschlüsse mit Mikrowellenanregung

In den letzten Jahren hat sich der Aufschluß mit Mikrowellenanregung als weitere Alternative bewährt [5]. Bei diesem Verfahren erfolgt im Gegensatz zu der herkömmlich verwendeten Heizung eine direkte Energieeinwirkung auf die aufzuschließende Substanz. Dadurch ergibt sich eine schnelle und gleichmäßige Erwärmung der Probe. In Kombination mit geschlossenen Aufschlußgefäßen und dem damit verbundenen Rückflußeffect werden gegenüber der herkömmlichen Wärmeübertragung wesentlich verkürzte Reaktionszeiten und eine deutlich bessere Reagentienausnutzung erreicht. Die Möglichkeit, auf die jeweilige Untersuchungsmatrix abgestimmte Energie-Zeitprogramme bei gleichzeitigen temperatur- bzw. druckkontrollierten Reaktionsabläufen anzuwenden, gewährleistet ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit.

Die bei diesem Verfahren üblicherweise verwendeten Gefäße aus PFA oder Quarz zeigen keine meßbaren Kontaminationsprobleme, so daß im Gegensatz zum herkömmlichen Bombenaufschluß (Tefloneinsätze) auch die Analyse von Quecksilber kein Problem darstellt.

**Warnung:** *Haushaltsmikrowellengeräte sind nicht explosionsgeschützt und somit für den Mikrowellenaufschluß aus Gründen der Arbeitssicherheit nicht geeignet.*

Eine Verfahrensvariante eines Mikrowellenaufschlusses mit Königswasser ist im Anhang 3 beschrieben. Die mit dieser Variante erzielten Ergebnisse sind in der Regel vergleichbar mit den Ergebnissen des offenen Königswasseraufschlusses nach DIN 38 414 - S 7 (s. Tabelle 3).

#### 4.5.3 Extraktion, Clean-up und Vortrennung zur Bestimmung organischer Schadstoffe

Zur Extraktion sind die nach 4.3.2 gefriergetrockneten Proben einzusetzen. Für die Probenvorbereitung sind, soweit vorhanden, die genormten bzw. die in Normung befindlichen Verfahren zu verwenden (vgl. 1).

Die Untersuchung auf nicht genormte Parameter erfolgt in Anlehnung an die standardisierten Verfahren für vergleichbare Substanzgruppen, wie:

- Chlorbenzole (Cl<sub>2</sub> bis Cl<sub>6</sub>): Extraktion in Anlehnung an DIN 38 414 - S 20  
Clean-up, Vortrennung, gaschromatographische Bestimmung in Anlehnung an DIN 38 407 - F 2 bzw. DIN EN ISO 6468
- Tetrachlorbenzyltoluole: Extraktion in Anlehnung an DIN 38 414 - S 20  
Clean-up, Vortrennung, gaschromatographische Trennung und massenspektrometrische Bestimmung in Anlehnung an DIN 38 407 - F 3
- Organochlorpestizide: Extraktion in Anlehnung an DIN 38 414 - S 20  
Clean-up, Vortrennung, gaschromatographische Bestimmung in Anlehnung an DIN 38 407 - F 2 bzw. DIN EN ISO 6468

Weitere Beispiele für Clean-up-Verfahren bei der Analyse von HCH, HCB, DDT und PCB mittels GC, GC/MS SIM-Modus sowie PAK mittels HPLC liegen in Anhang 4 vor.

Hierbei ist durch Testanalysen über das Gesamtverfahren die Eignung des gewählten Analysenverfahrens abzusichern. Extrakte für die Untersuchung auf Organo-Chlorpestizide mittels GC lassen sich beispielsweise nicht mit dem in DIN 38 414 - S 20 beschriebenen Clean-up-Verfahren aufarbeiten. Deshalb muß

hier die in DIN 38 407 - F 2 vorgeschriebene Vorgehensweise zur Entschwefelung und säulenchromatographischen Vortrennung gewählt werden. (s. Beispiel Anhang 4)

Wenn möglich, wird jeder Probe vor der Extraktion ein geeigneter interner Standard zugegeben. Dieser Standard muß möglichst vergleichbare physikalische und chemische Eigenschaften wie die Analysenparameter aufweisen und darf in der Probe selbst nicht vorkommen (z.B. Decachlorbiphenyl für die PCB-Bestimmung oder  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards für massenspektrometrische Bestimmungen).

Die Wahl des Extraktionsmittels ist der zu untersuchenden Substanzgruppe anzupassen. Hierbei sollte die Extraktion der Analyten vollständig, die von Störsubstanzen hingegen möglichst minimal erfolgen. Dies läßt sich in der Regel dadurch realisieren, daß ein Extraktionsmittel mit vergleichbarer Polarität wie die zu analysierenden Substanzen eingesetzt wird. Methodische Entwicklungen zeigen, daß Kaltextraktionsverfahren für weniger stabile Substanzgruppen, wie z.B. Phthalate, eine Alternative zur eingeführten Soxhlet-Extraktion darstellen können [22].

**Warnung:** *Aus Gründen der Arbeitssicherheit sind für Soxhlet-Extraktionen Abschaltvorrichtungen zu empfehlen, die bei Kühlwasserausfall oder Überhitzung eine automatische Abschaltung der Heizquelle sicherstellen.*

Die gewonnenen Extrakte können mittels eines geeigneten Clean-up (s. oben) gereinigt werden. Wird eine definierte Substanzgruppe untersucht, sollte zumindest für die Gaschromatographie eine Extraktaufbereitung (clean-up) vorgenommen werden. Hierdurch ist eine Verbesserung der Basislinie möglich und Substanzüberlagerungen durch Matrixbestandteile werden minimiert.

Das Einengen der Extrakte für die Untersuchung auf mittel- und schwerflüchtige organische Substanzen bis auf  $> 0,5$  ml erfolgt im Rotationsverdampfer bei kontrolliertem Druck. Hierbei ist eine möglichst vollständige Lösungsmittelrückgewinnung sicherzustellen. Ist weiteres Konzentrieren der Lösungen erforderlich, wird der auf ca.  $0,5$  ml eingeeengte Extrakt mit einer Pipette quantitativ in ein geeignetes graduiertes Gefäß überführt und das Lösungsmittel mit Stickstoff abgeblasen. Ggf. kann eine definierte Menge eines hochsiedenden organischen Lösungsmittels (z.B. Tetradekan) als "Keeper" zugesetzt werden. Danach wird mit einer Pipette quantitativ in das Autosampler-Gefäß überführt.

Alle verwendeten Chemikalien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die Bestimmung der Substanzen im Rahmen ihrer Nachweisgrenze gestattet. Besondere Reinheitsanforderungen gelten auch für die mit der Probe in Berührung kommenden Geräte. Sie werden dazu vor der Analyse mit einem organischen Lösungsmittel (z.B. Aceton) gespült und ausgeheizt. Ein ausreichender Reinheitsgrad der Chemikalien und Geräte ist durch Blindwertuntersuchungen zu prüfen und ggf. durch zusätzliche Reinigungsmaßnahmen sicherzustellen.

#### 4.5.4 Eluatherstellung

Die Elution wird nach DIN 38 414 - S 4 [11] oder analog der pH-stat-Elution [4] bei konstantem pH-Wert (pH 4 oder 11) vorgenommen.

Für eine Beurteilung der Ablagerung von Sediment (Baggergut) an Land (z.B. auf landwirtschaftlich genutzten Flächen) ist eine Gefährdungsabschätzung durch remobilisierbare Schadstoffe insbesondere hinsichtlich der Grundwasserkontamination bei verschiedenen pH-Werten mittels pH-stat-Elution zu empfehlen.

Das Eluat ist nach Abtrennung durch ca. 30 minütige Zentrifugation bei mind. 5000 U/min je nach Untersuchungsziel direkt weiterzuverarbeiten, zu verdünnen oder weiteren Trennoperationen, wie Membranfiltration, Zentrifugation bei höherer Zentrifugalkraft, um ein klares Eluat zu erhalten und spezifischen Probenvorbereitungsschritten zu unterziehen.

Bei Eluatuntersuchungen auf unpolare organische Inhaltsstoffe, insbesondere von PAK, führt Filtration i.a. zu Minderbefunden.

## 5 Normierung der Analyseergebnisse

Die Analyseergebnisse sind in der Regel auf die Trockenmasse der auf < 2 mm abgeseibten und homogenisierten Probe zu beziehen. Um vergleichbare Ergebnisse zwischen unterschiedlich zusammengesetzten Proben zu erhalten, ist eine Normierung z.B. auf eine Korngrößenfraktion [1] und/oder chemische Leitparameter wie Al [7, 12] bzw. TOC [9, 16] häufig sinnvoll.

So wird zur Nivellierung des Korngrößeneffektes die Spurenmetallkonzentration auf bestimmte, durch Siebung gewonnene Fraktionen normiert. In verschiedenen nationalen und internationalen Meßprogrammen (z.B. Gemeinsames Bund-Länder-Meßprogramm Nordsee, Meßprogramm der ARGE Elbe, Meßprogramm der ARGE Weser, IKSR-Meßprogramm) wird derzeit die Kornfraktion <20 µm bevorzugt. Für organische Schadstoffe existiert keine weithin akzeptierte Normierungsmöglichkeit. TOC-Gehalt oder Glühverlust finden verschiedentlich als Bezugsgrößen im Rahmen begrenzter Aufgabenstellungen Verwendung.

## 6 Maßnahmen

Da AQK-Maßnahmen einen wesentlichen Einfluß auf das Gesamtverfahren haben, wird in diesem Merkblatt ein genereller Überblick über die durchzuführenden Maßnahmen gegeben. Konkrete AQK-Maßnahmen mit definierten Qualitätszielen für die einzelnen Analysenverfahren sind den entsprechenden parameterbezogenen Merkblättern zu entnehmen.

### – **Doppelbestimmungen:**

Zur Qualitätssicherung sollten periodisch Proben bei der Probenahme vor Ort geteilt und zweifach abgefüllt werden (z.B. jede 20. Probe). Die Ergebnisse der beiden Teilproben sind miteinander zu vergleichen. Bei gravierenden Abweichungen sind die Ursachen zu klären.

### – **Blindwertkontrolle:**

Blindwerte sind über das gesamte Verfahren zu ermitteln. Pro Analysenserie ist mindestens ein Blindwert erforderlich. Für die Bestimmung organischer Parameter sind Blindwertuntersuchungen regelmäßig und besonders bei Verwendung neuer Chargen an Chemikalien durchzuführen.

### – **Mittelwertkontrollkarte:**

Die Mittelwertkontrollkarte sollte mit zertifiziertem Referenzmaterial (s. Anhang 2) oder stabilen Proben (laborinternes Kontrollmaterial) geführt werden. Dabei muß die Mittelwertkontrollprobe den gesamten Analysengang durchlaufen.

### – **Spannweitenkontrollkarte:**

Die Spannweitenkontrollkarte wird mit realen Proben geführt, die im Labor geteilt werden. Dabei wird eine getrocknete, gemahlene Probe mehrfach (mindestens 2 mal) untersucht. Aus den erhaltenen Werten wird die relative Spannweite errechnet und in die Karte eingetragen.

### – **Wiederfindungsratenkontrolle:**

Die Wiederfindungsratenkontrollkarte wird ebenfalls mit realen Proben über das gesamte Analysenverfahren geführt. Dabei wird einer Teilprobe eine definierte Menge einer Standardlösung zugesetzt und aus den Ergebnissen von Originalprobe und aufgestockter Probe die Wiederfindungsrate berechnet. Diese Kartenart eignet sich in der organischen Analytik auch zur laufenden Kontrolle der Wiederfindung des zugesetzten internen Standards.

Als Mindestanforderungen sind eine Mittelwert- und eine Spannweitenkontrollkarte zum Nachweis von Richtigkeit und Reproduzierbarkeit zu führen. Die dafür notwendigen Bestimmungen sind in jeder Analysenserie mindestens einmal durchzuführen (Standardreferenzmaterial s. Anhang 2).

– **Plausibilitätskontrolle:**

Wegen der Komplexität der Analytik kommt der Plausibilitätskontrolle eine besondere Bedeutung zu. Die aus den verschiedenen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind miteinander zu vergleichen, z. B.:

- \* Wie ist das Verhältnis zwischen den Metallgehalten in einer bestimmten Fraktion zu den Metallgehalten in der Gesamtprobe?
- \* Paßt der Anteil dieser Fraktion zu dem Metallverhältnis?
- \* Wie ist das Verhältnis von TOC zum Glühverlust?
- \* Wie ist das Verteilungsmuster bei einer bestimmten organischen Schadstoffgruppe?

## 7 Literatur

- [1] AVEU;  
Arbeitshilfe für die Vergabe von Entnahme und Untersuchungen von Boden-, Schwebstoff- und Wasserproben sowie von Bestandserhebung der Fauna der Gewässersohle (AVEU);  
Leistungskatalog für die Entnahme und Untersuchung von Boden-, Schwebstoff- und Wasserproben sowie für die Bestandserhebung der Fauna der Gewässersohle Teil 4: Physikalische, chemische und biologische Laboruntersuchung aquatischer und terrestrischer Böden sowie von Schwebstoffen.  
BMV Bonn, BfG Koblenz 1994
- [2] ANONYM;  
Aufschlußmethoden für die Schwermetallanalytik, Marktübersicht  
Chr. Chem. Techn.; 10, 1991
- [3] BOCK, R.;  
Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie,  
Verlag Chemie 1972
- [4] CREMER, S. und OBERMANN, P.;  
Entwicklung eines Routinetests zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und belasteten Böden  
Ruhr-Universität Bochum; Landesamt für Wasser und Abfall NRW;  
Abschlußbericht Dezember 1991
- [5] EPA-METHOD 3051  
Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils
- [6] HESS, W. F. und GATZEMEIER, M. B.;  
Vergleichende Untersuchung von ausgewählten Beugungsspektrometern  
Chem.-Ing-Tech; 63 (1991) 4, S. 378-379
- [7] HELLMANN, H.;  
Eisen, Titan und Aluminium in Sedimenten und Böden- ihr Zusammenhang mit der Korngröße und ihre Rolle als Referenzelemente  
Vom Wasser; 78, 73-89 (1992)
- [8] ISO/CD 5667-12 Water quality - sampling - Part 12: Guidance on sediment sampling
- [9] KARICKHOFF, S. W.;  
Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils  
Chemosphere 10, 833-846 (1981)
- [10] KOTZ, L. G., KAISER, L., TSCHÖPEL, L. und TÖLG, G.;  
Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß  
Fres. Z. Anal. Chem. 260, 207(1972)
- [11] LAGA;  
Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen;  
Technische Regeln; März 1994



- [12] LOHRING, D. H.;  
Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments  
ICES J. mar.Sci 48, 101-115 (1991)
- [13] SCHACH, H.-G.;  
Zur Methodik der Bestimmung und Bewertung von Metallverbindungen im Wasser unter Berücksichtigung der wasserwirtschaftlichen Praxis  
Diss. (A), Fak. f. Bau-, Wasser- und Forstwesen der TU Dresden 1985
- [14] SCHRADER, W. und HEIN, H.;  
"Metallspurenbestimmung in Klärschlämmen mit der ICP Atomemission"  
in B. Welz Atomspektrometrische Spurenbestimmung,  
Verlag Chemie; Weinheim, 1982
- [15] STEFFEN, D.;  
Die Bedeutung der Feinkornfraktion in niedersächsischen Küstensedimenten bei Schwermetalluntersuchungen  
Wasser und Boden 12 (1986), S 623-625
- [16] STEFFEN, D.;  
Organochlorpestizide und PCB in Sedimenten des tideabhängigen Bereiches von Weser, Ems und Jadebusen  
Wasser und Boden 4 (1992), S. 231-235
- [17] Einheitliche Methoden zur Untersuchung von Sedimenten und Schlämmen, Teil I  
Institut für Wasserwirtschaft, Berlin 1989 (BfG, Außenstelle Berlin)
- [18] SCHACH, H.-G.  
UBG-Sedimentringversuch (Sachsen), März 1995,  
Gewässergütelabor Chemnitz, Auswertungsergebnisse (unveröffentlicht).
- [19] Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben  
Landesumweltamt Nordrhein Westfalen, Merkblatt Nr. 1, Essen 1994
- [20] – DIN 18 123  
Baugrund: Untersuchungen von Bodenproben, Bestimmung der Korngrößenverteilung  
(April 1983)
- DIN 19 683  
Bodenuntersuchungen im Landwirtschaftlichen Wasserbau: Physikalische Laboruntersuchungen
- [21] ISO 11 464  
Soil quality - Pretreatment of Samples for physico-chemical analyses
- [22] – HÖFLER, F., EZZELL, J. und RICHTER, B.,  
Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE)  
Laborpraxis 3,4 (1995)
- US EPA SW-846  
Test Methods for Evaluating Solid Waste  
Method 3545 (proposed)

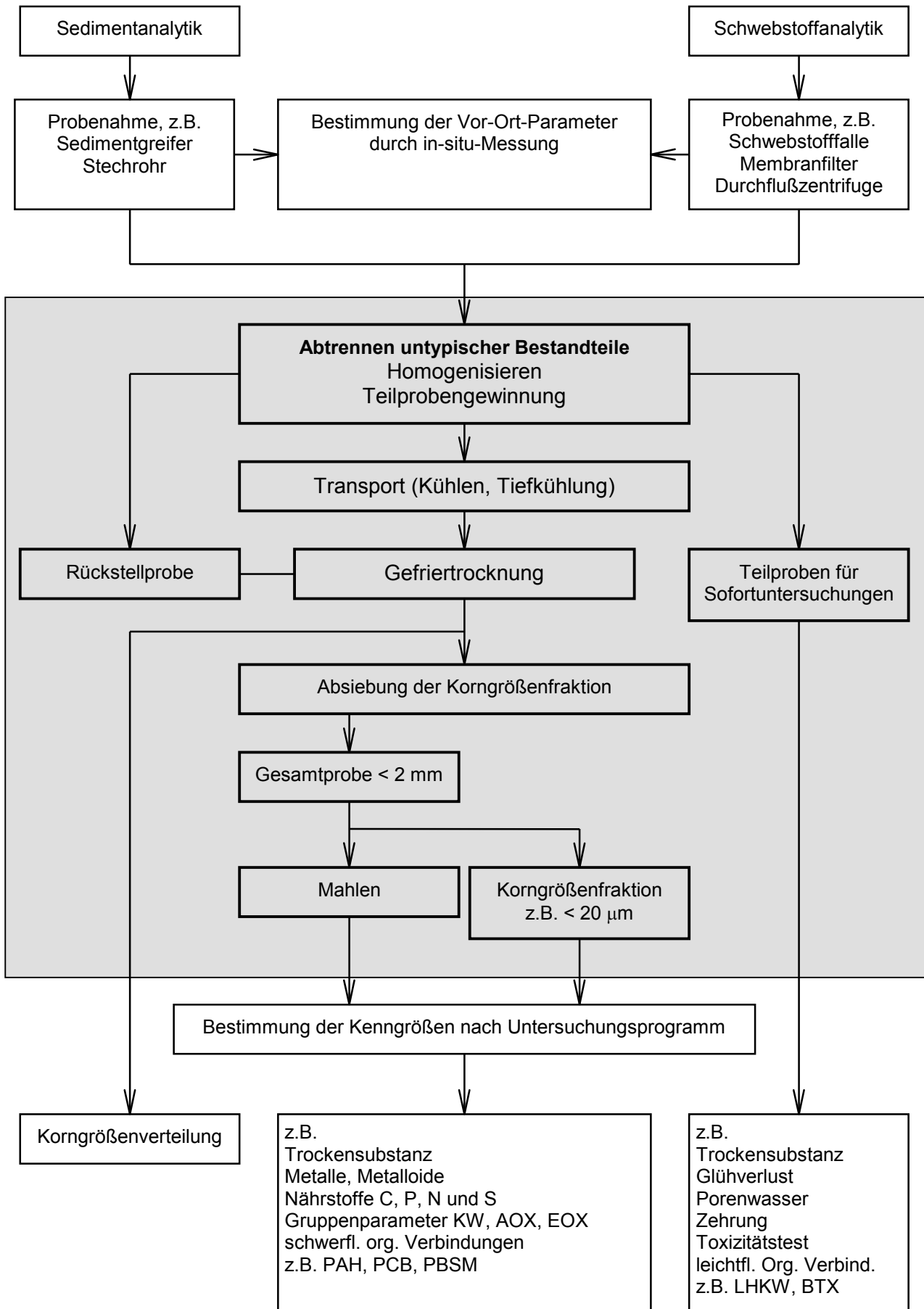


Abb. 1: Verfahrensübersicht zur Sedimentuntersuchung

	Eisen	Mangan	Kupfer	Nickel	Chrom*1	Cadmium	Zink	Blei
Fluß-Schweb	100	100	100	100	100	100	100	100
Fluß-Sediment < 63 µm	80 - 100	90 - 100	90 - 100	100	70 - 90	100	100	100
Fluß-Sediment < 200 µm	70 - 90	90 - 100	90 - 100	100	70 - 90	100	100	100
Kommunale Klärschlämme	100	100	100	80 - 100	80 - 100	100	100	100
Industrieschlämme	100	100	100	100	100	100	100	100
Fluß-Auenböden	80 - 100	80 - 100	80 - 100	100	70 - 90	100	100	100

\*1: Königswasseraufschluß ohne Rückflußkühlung; Cr-Verluste!

**Tabelle 1: Mit Königswasseraufschluß (DIN 38414-S7) prozentual erreichbare Anteile des Totalaufschlusses [17] für < 63 µm ausgesiebte Proben [13]**

Aufschluß-/Nachweismethode	Mittelwerte in mg/kg													
	P	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	As	Cd	Pb	Hg
DIN 38 414 - S7	2760	6060	5300	23100	30580	452	885	195	94	56	128	14	127	0,68
Mikrowelle	2950	6190	5410	30600	30600	457	902	189	92	66	126	14	118	-
Röntgenfluoreszenz	3114	7035	7313	64930	34091	515	980	224	106	104	156	14	154	-
Druckaufschluß HF+HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5468	4364	41900	27100	418	710	160	89	79	118	10	-	-
Druckaufschluß HNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	33680	489	-	203	101	-	108	14	131	-
Druckaufschluß K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2353	5417	4539	11310	6945	414	918	187	91	46	-	15	24	-
Hochdruckveraschung	2800	6450	6380	41500	30350	460	892	194	95	90	-	14	113	-

**Tabelle 2: Vergleich von Aufschlußmethoden [18]**

Probe	Cadmium	Chrom	Kupfer	Quecksilber	Nickel	Blei	Zink	Bemerkung
BCR 141	0,3 ±0,01 0,3 ±0,13	55,5 ±1,1 53,0 ±9,0	30,4 ±0,9 31,2 ±2,3	0,057 ±0,004 0,057 ±0,004	28,2 ±0,7 28,0 ±4,9	24,6 ±1,2 26,3 ±5,8	66,3 ±1,8 70,0 ±11,0	Mikrowelle (12 Einzelbest.) Sollwerte
reale Bodenprobe	< 0,3 ±0 < 0,3 ±0	48,0 ±3,3 58,0 ±3,0	72,7 ±0,6 68,5 ±1,0	0,62 ±0,07 0,55 ±0,15	90,6 ±4,3 88,3 ±3,0	67,2 ±1,2 63,1 ±2,0	115,5 ±7,0 111,0 ±5,8	DIN 38 414 (2 Parallelbest.) Mikrowelle (2 Parallelbest.)
BCR CRM 320	0,50 ±0,01 0,47 ±0,05	71,1 ±2,5 70,1 ±7,7	41,6 ±1,1 42,0 ±2,6	- -	54,9 ±1,4 55,0 ±4,3	29,8 ±0,8 30,0 ±2,6	112,1 ±1,9 124,4 ±5,4	Mikrowelle (12 Einzelbest.) Sollwerte
Mischung BCR 144 + BCR 145 (Ringversuch der Umweltbe- hörde Hamburg, 10/90)	8,4 ±0,3 9,2 ±1,1	299,0 ±0,8 281,5 ±29,5	593,0 ±13,9 562,3 ±43,9	4,39 ±0,44 4,09 ±1,73	557,8 ±5,0 521,5 ±53,0	412,0 ±7,0 390,4 ±35,0	3223,8 ±52,0 2892,7 ±262,3	Mikrowelle (4 Einzelbest.); Ergebnisse SIGU Mittelwert u. Vgl.-Std.-abw. aller 23 Ringversuchsteil- nehmer
Bodenprobe (Ringversuch der Umweltbe- hörde Hamburg, 04/93)	9,4 ±0,1 10,5 ±1,0	86,3 ±2,2 81,0 ±9,9	973,3 ±91,4 882,5 ±68,3	3,03 ±0,05 3,3 ±0,4	99,7 ±6,9 92,7 ±9,6	1719,3 ±27,3 1760,7 ±134,0	5262,8 ±141,8 4982,4 ±378,8	Mikrowelle (4 Einzelbest.); Ergebnisse SIGU Mittelwert u. Vgl.-Std.-abw. aller 41 Ringversuchsteil- nehmer

**Tabelle 3: Metallbestimmung [mg/kg] in Boden- bzw. Sedimentproben nach Königswasseraufschluß gemäß DIN 38414-S7 bzw. Aufschluß mit Königswasser im geschlossenen System mit Mikrowellenanregung, Staatl. Institut f. Gesundheit u. Umwelt (SIGU), Saarbrücken**

## Anhang 1

## Lieferfirmen von Geräten (Auswahl)

**1. Probenahmegeräte**

- **Saugbohrer** (Durchmesser 4 cm, 75 bzw. 200 cm Länge) zur Entnahme von Sedimentprofilen aus schluffigem oder schlammigem Material
  - z.B. Eijkelpark Agrisearch Equipment GmbH & Co. KG  
Rüschstraße 18  
31840 Hessisch Odendorf  
Tel. 051523014
- **Bodengreifer** nach van Veen (250 cm<sup>2</sup> bzw. 1000 cm<sup>2</sup> Oberfläche) zur Entnahme von Sedimentproben,
  - z.B. HydroBios Apparatebau GmbH  
Am Jägersberg 57  
24154 Kiel Holtenau  
Tel. 0431-369600
- **Sedimentkasten**
  - z.B. Heinrich Strunz GmbH Rehau  
Postfach 1540  
95105 Rehau

**2. Elutionsgerät**

- **pH-stat-Anlage**
  - z.B. Behr-Labor-Technik GmbH  
Spangerstraße 8  
40599 Düsseldorf  
Tel.: 0211-7484718
  - WiCo  
Am Siepen 17  
44803 Bochum  
Tel.: 0234-9351135

## Anhang 2

## Standardreferenzmaterialien (Auswahl)

**1. Sedimente**

- NBS-SRM-1646 Estuarine sediment
- IAEA-SL-1 Lake-sediment
- IAEA-SD-N-1/2 Marine sediment
- NRCC-BCSS-1 Marine sediment
- NRCC-MESS-1 Marine sediment
- NIES1 Pond sediment (Bestimmung organischer Schadstoffe)
- NIES-CRM-2 Pond sediment

**2. Schwermetalle**

- CRM 277 Trace elements in estuarine sediments
- CRM 320 Trace elements in river sediments
- SRM 2704 Buffalo river sediment
- SRM 1645 River sediment
- BCSS1 Marine sediment: Reference material for trace elements and other constituents
- MESS1 Marine sediment: Reference material for trace elements and other constituents
- BEST1 Marine sediment: Reference material for trace elements and other constituents

**3. organische Schadstoffe**

- SRM 1941 Organics in marine sediments (PCB, DDT, HCB, PAH)
- SES-1 Estuarine sediment research material for polycyclic aromatic hydrocarbons
- SAEA-357 Sediment for chlorinated and petroleum hydrocarbons (PCB, DDT, HCB, PAH)

**4. Böden und Schlämme**

- BCR-CRM-144 bis 146 Abwasserschlämme
- BCR-CRM 141 bis 143 Böden
- IAEA-Soil-7 Boden

**5. Bezugsquellen**

z.B.

- PROMOCHEM GmbH, PF 101340, 46469 WESEL Tel.: 0281530081
- IAEA: P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria
- Nist Standard Reference Material Programm: Bldg. 202, Room 204, Gaithersburg, MD, 20899; USA
- MBH (Analytical limited, Holland House, Queens Road, Barnet, Hertfordshire, EN5 4DJ, England
- National research council institute for marine biosciences, 1411 Oxford street; Halifax, Nova Scotia; Canada

## Anhang 3

## Aufschlüsse zur Bestimmung von Metallen und Metalloiden

**Beispiel 1: Totalaufschluß in einem Aufschlußautoklaven**

Maximal 300 mg Probe werden in den PTFE-Einsatz des Druckaufschlußgerätes eingewogen. Nach Zugabe von 2 ml HNO<sub>3</sub> (konz.), 4 ml HClO<sub>4</sub> (konz.) und 2 ml HF (40%ig) wird das Gerät verschlossen und im Trockenschrank allmählich auf 180-190 °C erhitzt und ca. 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des PTFE-Einsatzes quantitativ mit 10 ml heißer Borsäurelösung (gesättigt) in einen 25 ml Meßkolben überführt und mit Reinstwasser aufgefüllt.

[Einheitliche Methoden zur Untersuchung von Sedimenten und Schlämmen, Institut für Wasserwirtschaft, Berlin 1989]

**Beispiel 2: Aufschluß von Sedimentproben mit Mikrowellenanregung**

0,5 g Probengut werden mit 0,5 ml Wasser angefeuchtet, mit 4,8 ml Königswasser versetzt und 30 Minuten offen stehengelassen. Dann werden die Gefäße mit konstantem Anpreßdruck (Drehmomentschlüssel ca. 17 Nm) verschlossen und ins Mikrowellengerät eingesetzt.

Nachfolgend ein Programmbeispiel für das Gerät MLS Mega, Rotor/1000 für 6 Druckaufschlußgefäße (HPS-100/110) der Fa. Intec; Uhingen:

10 Minuten	250 W
5 Minuten	400 W
5 Minuten	650 W
5 Minuten	0 W mit Ventilation

Sicherheitsschaltung eingestellt auf Gefäßwandtemperatur 80 °C in jedem Programmschritt.

Nach Abkühlen der Gefäße werden die Proben über ein Filter in 25-ml-Meßkolben überführt. Anschließend wird mit HNO<sub>3</sub> (0,1 M) nachgewaschen und bis zur Marke aufgefüllt.

**Hinweise:**

1. Probeneinwaage möglichst gering halten, um zu hohe Drucke bzw. Reaktionstemperaturen zu vermeiden. Dies ist besonders bei Proben mit hohen Gehalten an organischen Inhaltsstoffen oder Carbonaten zu beachten.
2. Aufschlußreagentien langsam zusetzen, um Schäumen und Spritzen zu vermeiden.
3. Das Volumen der Aufschlußreagentien ist so zu wählen, daß die gesamte Probe benetzt ist. Es ist insbesondere zu vermeiden, daß unbenetztes Probenmaterial an den Wänden der Aufschlußgefäße haftet (lokale Überhitzungen, im Extremfall Aufplatzen der Gefäßwand an der Einbrennstelle).
4. Um einen konstanten Anpreßdruck beim Verschließen der Gefäße zu gewährleisten, wird der Einsatz eines Drehmomentschlüssels empfohlen.
5. Der vom Gerätehersteller angegeben maximale Arbeitsdruck für die Reaktionsgefäße ist bei der Versuchsplanung unbedingt einzuhalten.
6. Geräteanforderungen:
  - stufenlos regelbare Leistungseinstellung,
  - rotierender Probenhalter zur Bearbeitung mehrerer Gefäße in einem Durchlauf,
  - Korrosionsschutz der Reaktionskammer und der elektrischen Teile sowie Abführung der korrosiven Gase,
  - Hinsichtlich der Betriebssicherheit werden Geräte empfohlen, die über eine temperatur- bzw. druck-einstellbare Sicherheitsschaltung der Mikrowellenleistung verfügen.

## Anhang 4

## Beispiele zur Probenvorbereitung bei der Bestimmung organischer Schadstoffgruppen

### 1. Bestimmung schwerflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW's) mittels GC, GC/MS (in Anlehnung an DIN 38 407 - F 2, DIN 38 414 - S 20)

#### 1 Prinzip

Das Verfahren ist geeignet zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von CKW in Sedimenten und Schwebstoffen. Die CKW werden nach Extraktion mit einem geeigneten organischen Lösemittel mittels chromatographischer Verfahren (GC, GC/MS) nachgewiesen.

#### 2 Störungen bei der Probenahme und Lagerung

Bei der Probenahme, der Lagerung und Aufarbeitung ist darauf zu achten, daß keine Kunststoffmaterialien verwendet werden. Eine Zwischenlagerung der Proben kann bei entsprechender Kühlung (4 °C) erfolgen. Eine mehrmonatige Lagerung ist nur bei getrockneten oder tiefgefrorenen Proben zulässig.

#### 3 Probenaufbereitung

Die Sediment- und Schwebstoffproben werden i.a. gefriergetrocknet. Eine Trocknung bei 105 °C ist nicht geeignet.

Der Probenanteil mit einem Korndurchmesser < 2 mm wird für die weiteren Untersuchungen durch Trockensiebung abgetrennt und homogenisiert. Die Bestimmung der schwerflüchtigen CKW erfolgt i.d.R. an einer repräsentativen Teilprobe dieser Fraktion.

#### 4 Extraktion

Die Einwaage der Proben ist so anzupassen, daß die erforderlichen Bestimmungsgrenzen erreicht werden. Die Proben werden am Soxhlet z.B. mit einem Gemisch aus ca. 65 ml n-Hexan/Aceton (2:1, v/v) extrahiert. Die Dauer der Extraktion wird so bemessen, daß etwa 100 Extraktionszyklen erfolgen, mindestens aber 5 h.

Im Gesamtextrakt werden die CKW gaschromatographisch getrennt und mittels Elektroneneinfangdetektor (ECD) bzw. massenselektivem Detektor (MSD) identifiziert und quantifiziert.

#### 5 Clean-up der Extrakte

Zur notwendigen Abtrennung schwefelhaltiger und anderer störenden Verbindungen kann z.B. das nachfolgende Verfahren angewendet werden.

Der gesamte Probenextrakt wird am Rotationsverdampfer auf 0,5 ml eingengt und anschließend mit ca. 9,5 ml n-Hexan aufgenommen. Zum Abbau oxidierbarer organischer Verbindungen wird ca. 1 min mit 2 ml konz. Schwefelsäure geschüttelt. Nach Abtrennen der Säurephase wird die Probe über eine mit 2 g aktiviertem Kupferpulver gefüllte Glassäule gegeben, nachdem das Kupfer jeweils mit 5 ml 2 N Salzsäure, destilliertem Wasser und Aceton konditioniert wurde.

Zum Clean-up wird eine Silicagel-Festphase (z.B. Fa. Baker) mit n-Hexan/Aceton (2:1, v/v) konditioniert. Die Elution der CKW erfolgt mit 3 x 1 ml n-Hexan/Aceton (2:1, v/v). Das Eluat wird nach Einengen im Stickstoffstrom mit Isooctan versetzt und auf 2 ml aufgefüllt, wovon 0,5 ml nach Zugabe eines internen Standards (z.B. Chlorbicyclen) zur Analyse kommen.

Bei Anwendung dieses Clean-up-Verfahrens können Methoxichlor sowie einige Verbindungen der Cyclo-diengruppe (Heptachlorepoxyde, Dieldrin, Endrin, Endosulfane) nicht quantitativ erfaßt werden, da sie durch die Behandlung mit Schwefelsäure stark abgebaut werden.



## Anhang 4

## Beispiele zur Probenvorbereitung bei der Bestimmung organischer Schadstoffgruppen (Forts.)

### 2. Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Sedimenten und Schwebstoffen [19]

#### 1 Prinzip

Die PAK im Sediment bzw. Schwebstoff werden nach Extraktion mit einem organischen Lösemittel mittels chromatographischer Verfahren (HPLC oder GC) aufgetrennt, identifiziert und quantifiziert.

#### 2 Störungen bei der Probenahme und Lagerung

Materialien aus Kunststoff, ausgenommen solche aus Polytetrafluorethylen (PTFE), dürfen bei der Probenahme sowie Aufarbeitung der Probe nicht verwendet werden, da durch Wandsorption Verluste entstehen können. Bei allen Verfahren ist darauf zu achten, daß die Probe vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt ist. Eine Zwischenlagerung der Proben kann bei entsprechender Kühlung (4 °C) erfolgen. Eine mehrmonatige Lagerung ist nur bei getrockneten Proben unter Lichtausschluß zulässig.

#### 3 Probenaufbereitung

Das homogenisierte Material wird emissionsarm getrocknet, vorzugsweise mittels Gefriertrocknung. Die Bestimmung der PAK erfolgt i.d.R. an einer repräsentativen Teilprobe der Fraktion < 2 mm.

#### 4 Extraktion

##### 4.1 Aufarbeitung für die HPLC-Analyse <sup>\*1)</sup>

Es werden ca. 5 g der aufbereiteten Probe in ein 20-ml-Septum-Glas auf 0,01 g genau eingewogen und mindestens 10 ml des Extraktionsmittels Acetonitril (ACN) hinzugegeben. Das verschlossene Gefäß ist kräftig zu schütteln, so daß der Bodensatz vollständig aufgeschlämmt wird. Da die Extraktionsausbeute im wesentlichen von einer guten Durchmischung der festen und flüssigen Phase abhängt, muß bei stark lösemittelresorbierenden Proben die Einwaage oder der Lösemittelanteil variiert werden. Die Extraktion erfolgt ca. 1h bei 40 °C im Ultraschallbad. Zur Beschleunigung der Sedimentation kann eine Zentrifugation erforderlich sein.

Bei ACN-Extrakten ist die Verdünnung mit Methanol zur Vermeidung von Peakverbreiterungen bei der HPLC-Trennung nicht erforderlich; sie können direkt injiziert werden.

Im Extrakt werden die PAK mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie / Fluoreszenzdetektion ggf. nach einer weiteren Reinigung bestimmt.

##### 4.2 Aufarbeitung für die GC-Analyse

In eine Extraktionshülse werden ca. 15 g der aufbereiteten Probe (s. Punkt 3) auf 0,01 g genau eingewogen und mit 50 - 100 ml Toluol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die Extraktion erstreckt sich über ca. 80 Extraktionszyklen von je 4 Minuten. Nach dem Abkühlen des Extraktes wird Toluol auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Im Extrakt werden die PAK mittels Gaschromatographie / massenselektiver Detektor ggf. nach einer weiteren Reinigung bestimmt.

\*1)

Für die Bestimmung von PAK in Schlamm und Sediment wird gegenwärtig im NAW I W1 ein HPLC-Verfahren standardisiert.

**Anhang 4****5 Clean-up der Extrakte**

In Abhängigkeit von der Probenmatrix und den angewandten Extraktions- und Meßverfahren kann eine Reinigung des Probenextraktes erforderlich sein.

Für die PAK-Bestimmung mittels HPLC kann zur chromatographischen Reinigung des Extraktes Benzolsulfonsäure modifiziertes Silikagel (z.B. Einmal-Trennsäulen mit 0,5 g Sorbens) verwendet werden. Hierzu wird der Extrakt (z.B. 1 ml) auf das mit Methanol konditionierte Sorbens gegeben und die PAK mit Methanol (z.B. 5 ml) eluiert. Das Eluat wird ggf. auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Erfolgt die Bestimmung der PAK mittels GC, kann nach der Extraktion der Probe mit Toluol eine Extraktreinigung an polaren Adsorbentien (z.B. Silikagel oder Aluminiumoxid) erforderlich sein.

Hierzu wird z.B. eine Glassäule mit einem Durchmesser von 1,5 cm mit 1 g Florisil (60 - 100 mesh; 3h bei 300 °C ausgeheizt) gefüllt und mit Glaswolle verschlossen. Die Säule wird mit 20 ml Toluol vorgespült. Der zu reinigende Extrakt (i.d.R. 50 ml) wird auf die Säule gegeben und mit 5 ml Toluol nachgespült. Das Eluat wird ggf. am Rotationsverdampfer (30 °C, 20 mbar) auf ein definiertes Volumen eingengt.