

**BESTIMMUNG VON POLYCYCLISCHEN
AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN
(PAH) IN KLÄRSCHLAMM MIT DER HOCH-
LEISTUNGSFLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE
(HPLC) MIT FLUORESZENZ- UND PHOTODIO-
DEARRAY-DETEKTION (UBA31004-01)**



**BESTIMMUNG VON POLYCYCLISCHEN
AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN
(PAH) IN KLÄRSCHLAMM MIT DER HOCH-
LEISTUNGSFLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE
(HPLC) MIT FLUORESZENZ- UND PHOTODIO-
DEARRAY-DETEKTION (UBA31004-01)**

UBA-BE-041

Wien, September 1995

Bundesministerium für Umwelt



Autoren: Peter SEIF
Thomas REMESCH

Impressum:

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

© Umweltbundesamt, Wien, September 1995

Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-265-4

Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in Klärschlamm mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenz- und Photodiodearray-Detektion

1) Warn- und Sicherheitshinweise

Benzo(a)anthracen:	T	- giftig	
Benzo(b)fluoranthren:	T	- giftig	
Benzo(k)fluoranthren:	T	- giftig	
Benzo(g,h,i)perylen:	T	- giftig	
Benzo(a)pyren:	T	- giftig	
Benzo(e)pyren:	T	- giftig	
Coronen:	T+	- sehr giftig	
Chrysen:	T	- giftig	
Dibenzo(a,h)anthracen:	T	- giftig	
Fluoranthren:	Xi	- reizend	
Phenanthren:	Xn	- mindergiftig	
Pyren:	T	- giftig	
Acetonitril:	F	- leichtentzündlich ,	T - giftig
Dichlormethan:	Xn	- mindergiftig	
n-Hexan:	F	- leichtentzündlich ,	Xn - mindergiftig

2) Zweck und Anwendungsbereich

Mit dieser Methode können die in Tabelle 1 angeführten PAH in lyophilisierten Klärschlammproben bestimmt werden (Arbeitsbereiche siehe Tabelle 4).

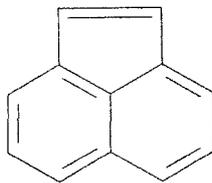
3) Grundzüge des Verfahrens

- Soxhletextraktion der PAH mit n-Hexan
- Einengen des Extraktionsmittels
- Reinigung des n-Hexan-Extraktes über eine Festphase
- Elution mit n-Hexan/Dichlormethan
- Zugabe von Acetonitril und Einengen des Lösemittelgemisches
- Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenz- und Photodiodearray-Detektion
- Kalibrierung mit externen Standards

Tabelle 1: Bestimmbare PAH

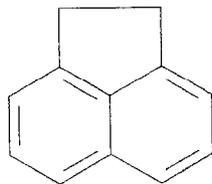
NAME
Strukturformel
Summenformel
molare Masse (M)
CAS-Nr. (Chemical Abstracts System)

ACENAPHTHYLEN



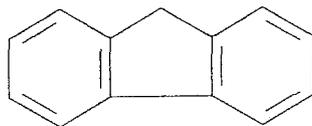
$C_{12}H_8$
M = 152,2 g/mol
208-96-8

ACENAPHTHEN



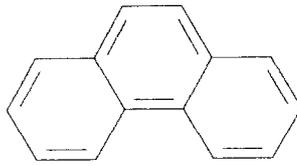
$C_{12}H_{10}$
M = 154,2 g/mol
83-32-9

FLUOREN



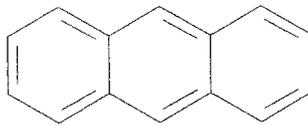
$C_{13}H_{10}$
M = 166,2 g/mol
86-73-7

PHENANTHREN



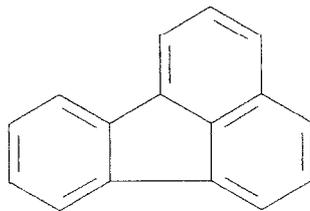
$C_{14}H_{10}$
 $M = 178,2 \text{ g/mol}$
85-01-8

ANTHRACEN



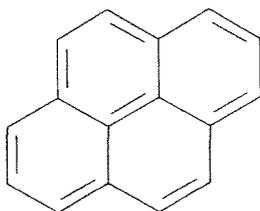
$C_{14}H_{10}$
 $M = 178,2 \text{ g/mol}$
120-12-7

FLUORANTHEN



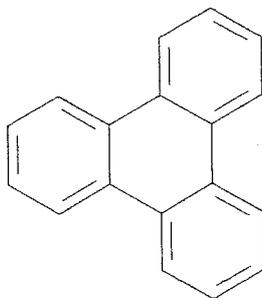
$C_{16}H_{10}$
 $M = 202,3 \text{ g/mol}$
206-44-0

PYREN



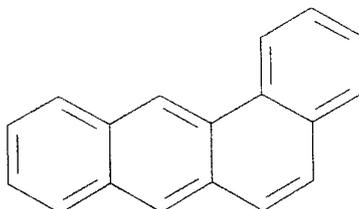
$C_{16}H_{10}$
 $M = 202,3 \text{ g/mol}$
129-00-0

TRIPHENYLEN



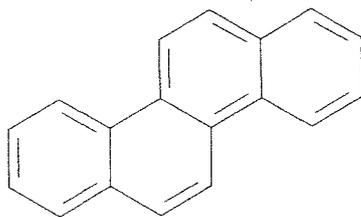
$C_{18}H_{12}$
 $M = 228,3 \text{ g/mol}$
217-59-4

BENZO(A)ANTHRACEN



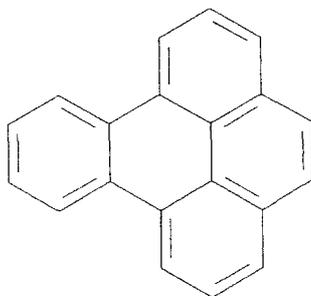
$C_{18}H_{12}$
 $M = 228,3 \text{ g/mol}$
56-55-3

CHRYSEN



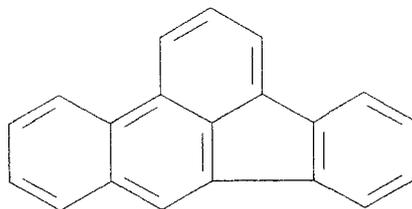
$C_{18}H_{12}$
 $M = 228,3 \text{ g/mol}$
218-01-9

BENZO(E)PYREN



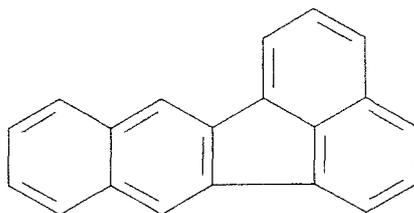
$C_{20}H_{12}$
 $M = 252,3 \text{ g/mol}$
192-97-2

BENZO(B)FLUORANTHEN



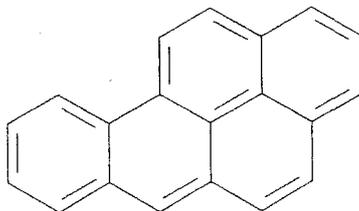
$C_{20}H_{12}$
 $M = 252,3 \text{ g/mol}$
205-99-2

BENZO(K)FLUORANTHEN



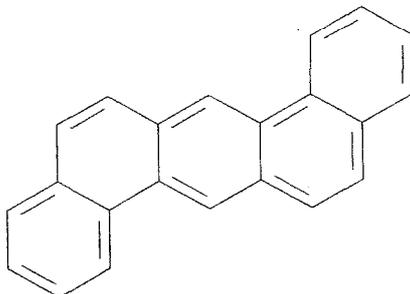
$C_{20}H_{12}$
 $M = 252,3 \text{ g/mol}$
207-08-9

BENZO(A)PYREN



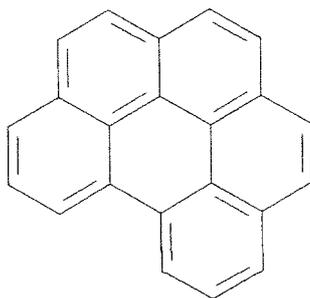
$C_{20}H_{12}$
 $M = 252,3 \text{ g/mol}$
50-32-8

DIBENZO(A,H)ANTHRACEN



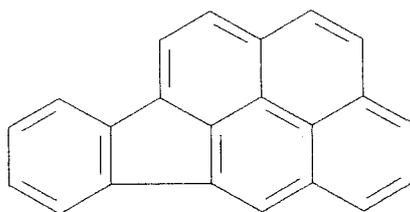
$C_{22}H_{14}$
 $M = 278,4 \text{ g/mol}$
53-70-3

BENZO(G,H,I)PERYLEN



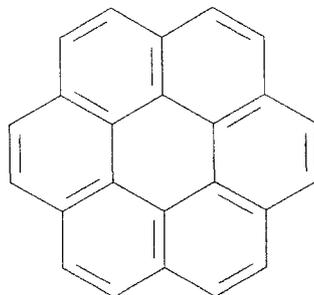
$C_{22}H_{12}$
M = 276,3 g/mol
191-24-2

INDENO(1,2,3-C,D)PYREN



$C_{22}H_{12}$
M = 276,3 g/mol
193-39-5

CORONEN



$C_{24}H_{12}$
M = 300,3 g/mol
191-07-1

4) Reagenzien und Materialien

4.1) Reagenzien

Referenzsubstanzen (Promochem): CRM = zertifiziert

- Acenaphthylen (RAH 064)
- Acenaphthen (RAH 001)
- Fluoren (RAH 032)
- Phenanthren (RAH 051)
- Anthracen (RAH 002)
- Fluoranthren (CRM 160)
- Pyren (CRM 177)
- Triphenylen (CRM 270)
- Benzo(a)anthracen (CRM 271)
- Chrysen (CRM 269)
- Benzo(e)pyren (CRM 050)
- Benzo(b)fluoranthren (CRM 047)
- Benzo(k)fluoranthren (CRM 048)
- Benzo(a)pyren (CRM 051R)
- Dibenzo(a,h)anthracen (CRM 138)
- Benzo(g,h,i)perylen (CRM 052)
- Indeno(1,2,3-c,d)pyren (CRM 053)
- Coronen (CRM 272)

Acetonitril gradient grade (z.B. Merck 30)

Dichlormethan LiChrosolv (z.B. Merck 6044)

n-Hexan LiChrosolv (z.B. Merck 4391)

Reinstwasser (z.B. hergestellt mit Milli-Q-plus)

4.1.1) Herstellen der Stammlösung

Die Referenzsubstanzen werden in einen 50 ml Meßkolben eingewogen und mit Acetonitril aufgefüllt.

Diese Stammlösung enthält zum Beispiel die in Tabelle 2 angeführten µg Referenzsubstanzen pro l Acetonitril.

4.1.2) Herstellen der Kalibrierlösungen

Die Stammlösung wird zum Beispiel 1:5, 1:10, 1:20, 1:25, 1:40, 1:80, 1:100 und 1:160 mit Acetonitril verdünnt.

Diese Kalibrierlösungen (Mix /8, Mix /7, Mix /6, Mix /5, Mix /4, Mix /3, Mix /2 und Mix /1) enthalten zum Beispiel die in Tabelle 2 angegebenen Mengen der Referenzsubstanzen je l Acetonitril.

Tabelle 2: Stamm- und Kalibrierlösungen ($\mu\text{g} / \text{l}$ Acetonitril)

	K a l i b r i e r l ö s u n g e n								Stammlösung
	Mix /1	Mix /2	Mix /3	Mix /4	Mix /5	Mix /6	Mix /7	Mix /8	
Acenaphthylen	92.906	148.650	185.813	371.625	594.600	743.250	1486.500	2973.000	14865
Acenaphthen	64.869	103.790	129.738	259.475	415.160	518.950	1037.900	2075.800	10379
Fluoren	40.656	65.050	81.313	162.625	260.200	325.250	650.500	1301.000	6505
Phenanthren	24.388	39.020	48.775	97.550	156.080	195.100	390.200	780.400	3902
Anthracen	7.644	12.230	15.288	30.575	48.920	61.150	122.300	244.600	1223
Fluoranthen	83.088	132.940	166.175	332.350	531.760	664.700	1329.400	2658.800	13294
Pyren	58.069	92.910	116.138	232.275	371.640	464.550	929.100	1858.200	9291
Triphenylen	40.300	64.480	80.600	161.200	257.920	322.400	644.800	1289.600	6448
Benz(a)anthracen	53.031	84.850	106.063	212.125	339.400	424.250	848.500	1697.000	8485
Chrysen	19.625	31.400	39.250	78.500	125.600	157.000	314.000	628.000	3140
Benz(e)pyren	179.038	286.460	358.075	716.150	1145.840	1432.300	2864.600	5729.200	28646
Benzo(b)fluoranthen	34.988	55.980	69.975	139.950	223.920	279.900	559.800	1119.600	5598
Benzo(k)fluoranthen	18.319	29.310	36.638	73.275	117.240	146.550	293.100	586.200	2931
Benz(a)pyren	18.100	28.960	36.200	72.400	115.840	144.800	289.600	579.200	2896
Dibenz(a,h)anthracen	32.225	51.560	64.450	128.900	206.240	257.800	515.600	1031.200	5156
Benzo(g,h,i)perylen	36.131	57.810	72.263	144.525	231.240	289.050	578.100	1156.200	5781
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	31.544	50.470	63.088	126.175	201.880	252.350	504.700	1009.400	5047
Coronen	59.438	95.100	118.875	237.750	380.400	475.500	951.000	1902.000	9510
Verdünnung	1 zu 160	1 zu 100	1 zu 80	1 zu 40	1 zu 25	1 zu 20	1 zu 10	1 zu 5	

4.2) Materialien

Soxhlet-Extraktionshülsen 22 x 80 mm (z.B. Schleicher & Schuell 350211)
Festphasenextraktionssäule PAH SOIL, 1.5 g (Baker 7518-08)
HPLC-Vorsäule: Bakerbond PAH 16-Plus, 20 mm x 3.0 mm ID (Baker 7505-00)
HPLC-Trennsäule: Bakerbond PAH 16-Plus, 250 mm x 3.0 mm ID (Baker 7504-00)

5) Geräte

Reinstwasseraufbereitungssystem Milli-Q-plus (Millipore)
Soxhlet-Extraktionsapparatur (30 ml)
Festphasenextraktionssystem Baker-Spe 10 (Baker)
Stickstoffkonzentrator TurboVap II (Zymark)
HPLC-System (Waters):

- 2 Pumpen 510
- Autosampler WISP 717+
- Säulenofen CHM und Temperaturkontrollsystem TCM
- Fluoreszenz-Detektor 474
- Photodiodearray-Detektor 996
- Pump Control Module (PCM) und SAT/IN Module
- Gerätesteuer- und Auswertesoftware Millennium 2010

6) Durchführung

6.1) Probenvorbereitung

Alle Glasgeräte werden mit n-Hexan vorgereinigt.

6.1.1) Soxhletextraktion

2 g der lyophilisierten Klärschlammprobe werden im Soxhlet-Extraktor (30 ml) mit 150 ml n-Hexan 8 Stunden extrahiert.

Das Lösemittel wird mit Hilfe des Stickstoffkonzentrators auf 1 ml eingengt (ca. 35 min., Druck: 1 bar, Temperatur: 35°C) und der untere Teil des Konzentratorgefäßes mit 1 ml n-Hexan nachgespült (=Soxhletextrakt).

6.1.2) Vorreinigung über Festphasen

Der Soxhletextrakt wird über die Festphasenextraktionssäule PAH SOIL (1.5 g Säulenfüllung) vorgereinigt. Die gesamte Festphasenextraktion (außer der Reinigung und Aktivierung der Säule) wird ohne Vakuum, also nur "mit Schwerkraft" durchgeführt. Während des gesamten Vorgangs darf die Säule nicht trockenlaufen. Die Säule wird mit 5 ml Dichlormethan und 2 x mit je 5 ml n-Hexan gereinigt und aktiviert.

Der Soxhletextrakt wird auf die Säule aufgebracht. Nach dem Durchfließen des Extraktes wird die Säule mit 3.5 ml n-Hexan nachgespült.

Die PAH werden 3 x mit je 2.5 ml n-Hexan/Dichlormethan (50/50 V/V) eluiert. Nach Zugabe von 3 ml Acetonitril wird das Eluat mit Hilfe des Stickstoffkonzentrators (Druck: 1 bar, Temperatur: 28 °C) auf 500 µl eingeeengt (= Probenextrakt).

6.2) Analyse

Vorsäule: Vorsäulenkartusche Bakerbond PAH 16-Plus, 20 mm x 3.0 mm ID
(Baker 7505-00)

Trennsäule: Bakerbond PAH 16-Plus, 250 mm x 3.0 mm ID (Baker 7504-00)

Säulentemperatur: 30 °C

Gradientenelution: Linearer Gradient

Zeit (min.)	Acetonitril (%)	Wasser (%)
0.0	50	50
5.0	50	50
37.0	100	0
60.0	100	0
66.0	50	50
82.0	50	50

Schaltung Fluoreszenzdetektor:

Zeit (min.)	Excitation (nm)	Emission (nm)	Verstärkung
0.0	273	337	10
7.0	273	337	
13.5	290	320	
18.2	251	365	
21.1	252	378	
23.5	286	461	
25.6	334	373	
27.3	258	353	
30.9	268	384	
35.5	278	421	
39.2	297	405	
43.5	299	406	
46.0	297	499	100
51.5	302	444	10
60.0	Programmende		

Flußrate: 0.5 ml/min.

Injektionsvolumen: 10 µl Probenextrakt

Detektion: 1) Fluoreszenzdetektion mit selektivem Anregungs (Excitation)- und Emissionswellenlängenprogramm (Schaltung siehe oben):

- Messung aller PAH außer Acenaphthylen
- Excitation-Slit : 18 nm Emission-Slit : 18 nm

2) Photodiodearray-Detektion:

- Messung von Acenaphthylen: bei 229 nm
- Absicherung durch Spektrenvergleich mit Referenzsubstanzen

6.3) Kalibrierung

Die Kalibrierung wird mit externen Standards auf der Gerätesoftware durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit dem Anreicherungsschritt von 1:4 und mit der mittleren Wiederfindungsrate korrigiert.

- Arbeitsbereiche: siehe Tabelle 4
- Kalibrierpunkte: 8
- Bezugsfunktion: linear
- Meßwert: Peakfläche

6.4) Bestimmung der mittleren Wiederfindungsrate

Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten werden je 2 g Klärschlamm mit einer Lösung der Referenzsubstanzen versetzt (Dotierkonzentration siehe Tabelle 3), nach der Arbeitsvorschrift analysiert und die Gehalte an PAH bestimmt. Die Blindwerte werden abgezogen.

Die mittlere Wiederfindungsrate (MWFR) für die einzelnen PAH wird aus den Wiederfindungsraten der 7 Zumischungen bestimmt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Mittlere Wiederfindungsraten der PAH

	Dotierte Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Klärschlamm)	MWFR	(+/- s)
Acenaphthylen	372	62.8	(4.2)
Acenaphthen	259	36.6	(4.7)
Fluoren	163	78.7	(5.2)
Phenanthren	97.6	84.2	(9.2)
Anthracen	30.6	85.3	(8.3)
Fluoranthen	332	82.6	(6.7)
Pyren	232	89.9	(13.3)
Triphenylen	161	115	(16.3)
Benzo(a)anthracen	212	84.6	(6.5)
Chrysen	78.5	114	(11.0)
Benzo(e)pyren	716	80.0	(4.6)
Benzo(b)fluoranthen	140	85.5	(8.9)
Benzo(k)fluoranthen	73.3	81.2	(11.7)
Benzo(a)pyren	72.4	91.9	(10.0)
Dibenzo(a,h)anthracen	129	77.3	(5.6)
Benzo(g,h,i)perylen	145	83.4	(8.8)
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	126	78.0	(12.1)
Coronen	238	63.2	(6.8)

MWFR = mittlere Wiederfindungsrate aus 7 Zumischungen in %
+/- s = Standardabweichung in %

6.5) Bestimmungs- und Nachweisgrenze

Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der einzelnen PAH pro kg lyophilisiertem Klärschlamm sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Arbeitsbereich, Bestimmungs- und Nachweisgrenze ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Klärschlamm)

	Arbeitsbereich ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Klärschlamm)	Bestimmungsrenze ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Klärschlamm)	Nachweisgrenze ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Klärschlamm)
Acenaphthylen	37.0 - 1184	37.0	18.5
Acenaphthen	44.4 - 1420	44.4	22.2
Fluoren	12.9 - 413	12.9	6.45
Phenanthren	7.24 - 232	7.24	3.62
Anthracen	2.24 - 71.7	2.24	1.12
Fluoranthren	25.2 - 805	25.2	12.6
Pyren	16.1 - 517	16.1	8.07
Triphenylen	8.73 - 279	8.73	4.36
Benzo(a)anthracen	15.7 - 501	15.7	7.83
Chrysen	4.29 - 137	4.29	2.14
Benzo(e)pyren	55.9 - 1790	55.9	28.0
Benzo(b)fluoranthren	10.2 - 328	10.2	5.12
Benzo(k)fluoranthren	5.64 - 180	5.64	2.82
Benzo(a)pyren	4.93 - 158	4.93	2.46
Dibenzo(a,h)anthracen	10.4 - 333	10.4	5.21
Benzo(g,h,i)perylen	10.8 - 346	10.8	5.41
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	10.1 - 323	10.1	5.05
Coronen	23.5 - 752	23.5	11.7

7) Grundkalibrierung

Die Grundkalibrierung wird für jeden der 18 PAH erstellt. Dafür wird jede der Kalibrierlösungen Mix/ 1, Mix/ 2, Mix/ 3, Mix/ 4, Mix/ 6, Mix/ 7 und Mix/ 8 mit der HPLC 7x und Mix/ 5 6x analysiert. Die dabei erhaltenen Peakflächen werden mit den dazugehörigen Konzentrationen zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten in die Qualitätssicherungssoftware ValiData eingegeben (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Verfahrenskennndaten der Methode UBA31004-01

ACENAPHTHYLEN		
Arbeitsbereich: 92.9 µg/l bis 2973 µg/l		
Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)		
Steigung		336 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	331	341 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-2614 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-9148	3920 Fl.
Reststandardabweichung		17075 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		50.8 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.92 %
Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)		
Nachweisgrenze		38.4 µg/l
VB Nachweisgrenze	31.9	48.1 µg/l
Bestimmungsgrenze		137 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	114	171 µg/l

ACENAPHTHEN		
Arbeitsbereich: 64.9 µg/l bis 2076 µg/l		
Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)		
Steigung		1412 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	1394	1431 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-1728 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-18709	15252 Fl.
Reststandardabweichung		44376 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		31.4 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.25 %
Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)		
Nachweisgrenze		23.7 µg/l
VB Nachweisgrenze	19.8	29.7 µg/l
Bestimmungsgrenze		84.7 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	70.5	106 µg/l

FLUOREN

Arbeitsbereich: 40.7 µg/l bis 1301 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		3834 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	3788	3880 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-7936 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-34069	18197 Fl.
Reststandardabweichung		68294 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		17.8 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		4.75 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		13.5 µg/l
VB Nachweisgrenze	11.2	16.9 µg/l
Bestimmungsgrenze		48.0 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	40.0	60.2 µg/l

PHENANTHREN

Arbeitsbereich: 24.4 µg/l bis 780 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		3774 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	3709	3839 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-5015 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-27284	17253 Fl.
Reststandardabweichung		58194 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		15.4 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		6.85 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		11.7 µg/l
VB Nachweisgrenze	9.70	14.6 µg/l
Bestimmungsgrenze		41.4 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	34.5	51.9 µg/l

ANTHRACEN

Arbeitsbereich: 7.64 µg/l bis 245 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		12352 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	12120	12585 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-7203 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-32038	17633 Fl.
Reststandardabweichung		64903 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		5.25 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		7.45 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		3.97 µg/l
VB Nachweisgrenze	3.31	4.97 µg/l
Bestimmungsgrenze		14.1 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	11.7	17.7 µg/l

FLUORANTHEN

Arbeitsbereich: 83.1 bis 2659 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		1541 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	1517	1564 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-5600 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-32751	21551 Fl.
Reststandardabweichung		70954 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		46.1 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		6.01 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		34.8 µg/l
VB Nachweisgrenze	29.0	43.6 µg/l
Bestimmungsgrenze		124 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	103	155 µg/l

PYREN

Arbeitsbereich: 58.1 µg/l bis 1858 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		1487 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	1461	1514 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-8383 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-29829	13064 Fl.
Reststandardabweichung		58046 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		37.7 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		7.03 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		28.5 µg/l
VB Nachweisgrenze	23.7	35.7 µg/l
Bestimmungsgrenze		101 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	84.3	127 µg/l

TRIPHENYLEN

Arbeitsbereich: 40.3 µg/l bis 1290 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		2654 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	2616	2693 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-1774 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-23353	19804 Fl.
Reststandardabweichung		56392 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		21.2 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.71 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		16.1 µg/l
VB Nachweisgrenze	13.4	20.1 µg/l
Bestimmungsgrenze		57.2 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	47.6	71.7 µg/l

BENZO(A)ANTHRACEN

Arbeitsbereich: 53.0 µg/l bis 1697 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		3708 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	3660	3757 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-868 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-36814	35078 Fl.
Reststandardabweichung		93938 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		25.3 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.18 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		19.1 µg/l
VB Nachweisgrenze	15.9	24.0 µg/l
Bestimmungsgrenze		68.3 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	56.8	85.5 µg/l

CHRYSEN

Arbeitsbereich: 19.6 µg/l bis 628 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		7112 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	7009	7215 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-3924 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-32163	24315 Fl.
Reststandardabweichung		73798 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		10.4 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.73 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		7.84 µg/l
VB Nachweisgrenze	6.53	9.82 µg/l
Bestimmungsgrenze		27.9 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	23.3	35.0 µg/l

BENZO(E)PYREN

Arbeitsbereich: 179 µg/ bis 5729 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		785 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	774	796 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		1655 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-25855	29166 Fl.
Reststandardabweichung		71895 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		91.6 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.54 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		69.2 µg/l
VB Nachweisgrenze	57.6	86.7 µg/l
Bestimmungsgrenze		247 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	205	309 µg/l

BENZO(B)FLUORANTHEN

Arbeitsbereich: 35.0 µg/l bis 1120 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		2432 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	2401	2464 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-7138 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-22529	8253 Fl.
Reststandardabweichung		40221 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		16.5 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.12 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		12.5 µg/l
VB Nachweisgrenze	10.4	15.7 µg/l
Bestimmungsgrenze		44.6 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	37.1	55.8 µg/l

BENZO(K)FLUORANTHEN

Arbeitsbereich: 18.3 µg/l bis 586 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		13291 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	13125	13457 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-5481 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-48018	37056 Fl.
Reststandardabweichung		111162 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		8.36 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		4.95 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		6.32 µg/l
VB Nachweisgrenze	5.26	7.92 µg/l
Bestimmungsgrenze		22.5 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	18.8	28.2 µg/l

BENZO(A)PYREN

Arbeitsbereich: 18.1 µg/l bis 579 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades ($y=a+bx$)

Steigung		6011 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	5912	6110 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-11919 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-35580	11741 Fl.
Reststandardabweichung		48719 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		8.11 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.05 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		7.62 µg/l
VB Nachweisgrenze	6.09	10.2 µg/l
Bestimmungsgrenze		27.2 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	21.7	36.3 µg/l

DIBENZO(A,H)ANTHRACEN

Arbeitsbereich: 32.2 µg/l bis 1031 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		3614 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	3566	3661 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-7472 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-28815	13871 Fl.
Reststandardabweichung		55775 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		15.4 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.19 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		11.7 µg/l
VB Nachweisgrenze	9.71	14.6 µg/l
Bestimmungsgrenze		41.6 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	34.6	52.1 µg/l

BENZO(G,H,I)PERYLEN

Arbeitsbereich: 36.1 µg/l bis 1156 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		1743 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	1705	1781 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-21861 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-41088	-2636 Fl.
Reststandardabweichung		50243 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		28.8 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		8.64 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		21.8 µg/l
VB Nachweisgrenze	18.1	27.3 µg/l
Bestimmungsgrenze		77.3 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	64.3	96.8 µg/l

INDENO(1,2,3-C,D)PYREN

Arbeitsbereich: 31.5 µg/l bis 1009 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		8554 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	8440	8667 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-62657 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-112510	-12804 Fl.
Reststandardabweichung		130281 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		15.2 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		5.23 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		11.5 µg/l
VB Nachweisgrenze	9.58	14.4 µg/l
Bestimmungsgrenze		41.0 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	34.2	51.4 µg/l

CORONEN

Arbeitsbereich: 59.4 µg/l bis 1902 µg/l

Kalibrierfunktion 1.Grades (y=a+bx)

Steigung		1923 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	1885	1961 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-49151 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-80542	-17761 Fl.
Reststandardabweichung		82033 Fl.
Verfahrensstandardabweichung		42.7 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		7.78 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991)

Nachweisgrenze		32.2 µg/l
VB Nachweisgrenze	26.8	40.4 µg/l
Bestimmungsgrenze		114 µg/l
VB Bestimmungsgrenze	95.3	143 µg/l

8) Qualitätssichernde Maßnahmen

8.1) Kontrolle der Kalibrierung

Die aktuelle Kalibrationskurve, die bei jeder HPLC-Analysenserie auf der Gerätesoftware erstellt wird, wird mit der Kalibrierfunktion der Grundkalibrierung verglichen. Für jeden der 18 PAH wird eine Regelkarte für den Mix/ 2 erstellt, indem mit den Flächen der Grundkalibrierung die Standardabweichung s errechnet wird. Als obere und untere Regelgrenzen wird die dreifache Standardabweichung ($+3s$ und $-3s$) festgesetzt.

Es wird überprüft, ob für jeden der 18 PAH die Fläche der PAH-Kalibrierlösung der aktuellen Kalibrationskurve innerhalb dieser Regelgrenzen liegt.

Ist dies nicht der Fall, werden neue PAH-Kalibrierlösungen hergestellt. Liegen deren Flächen wieder außerhalb der Regelgrenzen, wird der Analysenleiter informiert.

8.2) Kontrolle der Wiederfindungsraten

Während einer Meßserie nach jeweils 10 Proben sowie beim Einsatz einer neuen Charge von Festphasenextraktionssäulen wird die Wiederfindungsrate durch Analyse von zwei Zumischproben kontrolliert.

Liegen die Wiederfindungsraten dieser Kontrollproben nicht innerhalb der Wiederfindungsgrenzen (= MWFR $\pm 3s$), werden weitere zwei Zumischproben (eventuell mit einer neuen Charge von Festphasenextraktionssäulen) analysiert. Liegen diese wieder außerhalb der Wiederfindungsgrenzen, wird eine neue mittlere Wiederfindungsrate aus 6 Zumischungen bestimmt und daraus neue Wiederfindungsgrenzen errechnet.

8.3) Mehrfachbestimmungen

Die Proben werden 2x aufgearbeitet und analysiert (Doppelbestimmung) und aus den Gehalten der Mittelwert gebildet. Weichen die Konzentrationen der Einzelbestimmungen um mehr als 20 % vom Mittelwert ab, wird eine dritte Bestimmung durchgeführt und aus den beiden zusammenpassenden Gehalten der Mittelwert gebildet.

Abbildung 1: HPLC-Chromatogramm der PAH-Kalibrierlösung Mix/ 8 (Fluoreszenzdetektion)

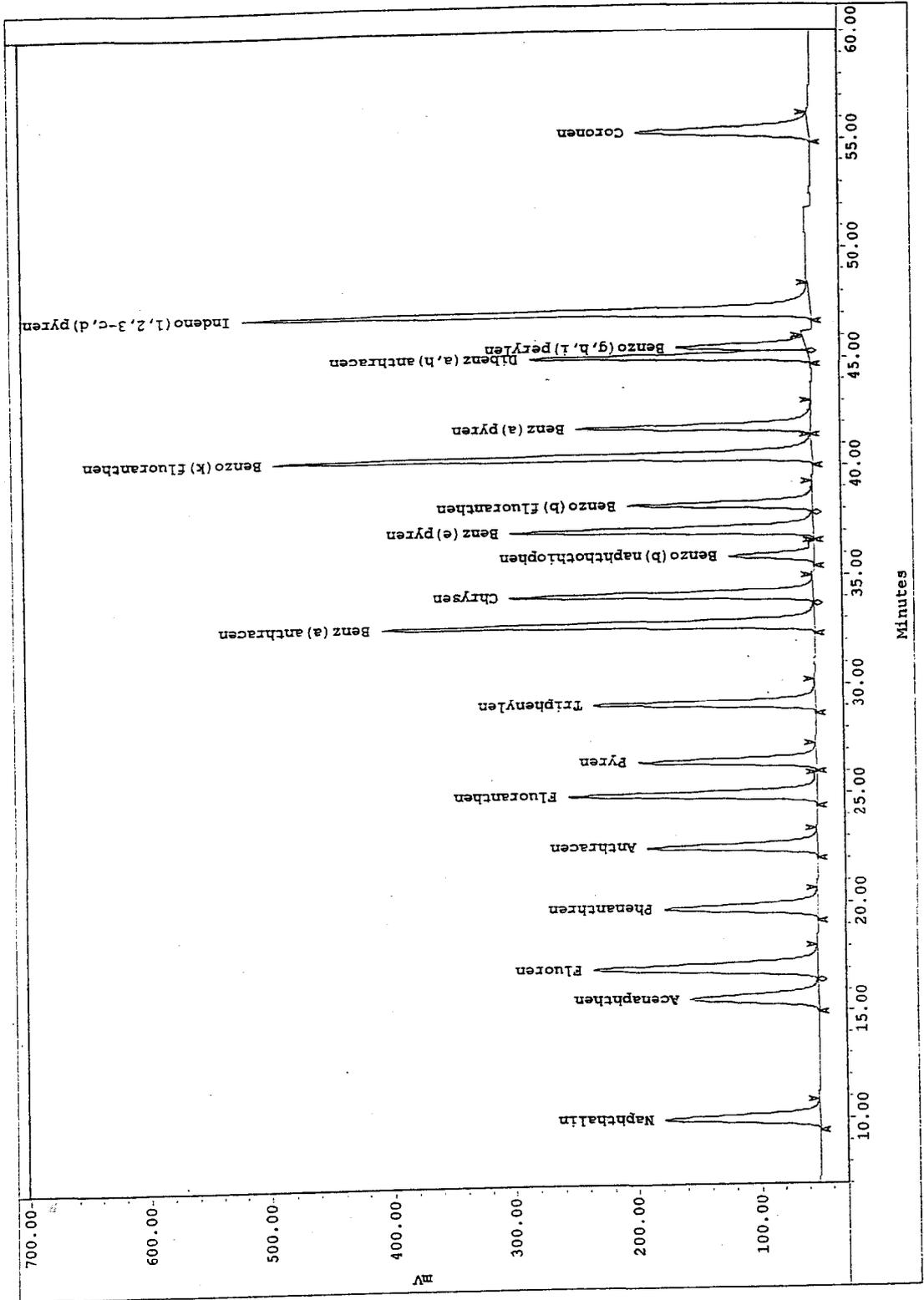


Abbildung 2: HPLC-Chromatogramm einer Klärschlammprobe (Fluoreszenzdetektion)

