

UBA - BE - 047

BERICHTE

**METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG
VON KLÄRSCHLAMM**



METHODEN

zur Untersuchung von

KLÄRSCHLAMM

UBA-BE-047

Wien, Februar 1996

Bundesministerium für Umwelt



PROJEKTLEITUNG

Sigrid Scharf

AUTOREN

Kapitel 1, 2, 3 und 5 (außer 3.3)

Eduard Frank

Kapitel 3.3

Christian Schütz

Kapitel 4.1

Cristina Trimbacher

Kapitel 4.2

Andrea Hanus-Illnar, Monika Denner

Kapitel 6, 10, 11 und 14

Sigrid Scharf, Fritz Grone, Christl Lesemann

Kapitel 7 und 9

Peter Seif, Peter Reisinger, Thomas Remesch

Kapitel 8

Walter Pichler

Kapitel 12

Gundi Lorbeer, Werner Hartl

Kapitel 13

Wolfgang Moche, Gerhard Thanner

TEXTGESTALTUNG

Evelyn Neuhold, Maria Eichhorn,
Susanne Schmid

Impressum:

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

© Umweltbundesamt, Wien, Februar 1996

Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-280-8

INHALTSANGABE

	Seite
EINLEITUNG	1
1. Chemisch-physikalische Parameter	3
1.1. pH-Wert	3
1.2. Wassergehalte und Trockenrückstand	4
1.3. Glührückstand und Glühverlust der Trockenmasse	5
2. Anorganischer, organischer und Gesamt-Kohlenstoff	6
2.1. Anorganischer Kohlenstoff (TIC)	6
2.2. Gesamtkohlenstoff (TC)	8
2.3. Organischer Kohlenstoff (TOC)	9
3. Stickstoffparameter	10
3.1. Kjeldahlstickstoff	10
3.2. Ammonium-Stickstoff	12
3.3. Nitrat-Stickstoff	15
3.4. Gesamtstickstoff	17
4. Schwermetalle und anorganische Elemente	18
4.1. Anorganische Elemente	18
4.2. Säurelösliche mineralische Bestandteile	21
5. Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	26
6. Kohlenwasserstoffe	28
7. Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)	31
8. Nichtionische Tenside	37
8.1 4-Nonylphenole	37
8.2 4-Nonylphenolmonoethoxylate und 4-Nonylphenoldiethoxylate	40
9. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	43
10. Flüchtige Aromaten	52
11. Chlorphenole	56
12. Chlorbenzole, Octachlorstyrol, Hexachlorcyclohexane, DDT und Metaboliten, polychlorierte und polybromierte Biphenyle	64
13. Dioxine	77
14. EPA-Screening auf organische Substanzen	93



EINLEITUNG

Das Umweltbundesamt analysierte im Rahmen eines fachübergreifenden Projektes Klärschlammproben auf eine große Zahl von anorganischen, organischen und biologischen Parametern.

Die untersuchten Klärschlammproben stammen von drei verschiedenen Typen kommunaler Abwasserreinigungsanlagen:

- Kläranlagen mit ländlich geprägten Einzugsgebieten
- Kläranlagen in Städten bzw. in Industriegebieten
- Kläranlagen in Fremdenverkehrsgebieten

Allen untersuchten Klärschlammproben ist gemeinsam:

- sie stammen von kommunalen Kläranlagen mit einer Plangröße ≥ 30.000 EGW und weniger als 1.000.000 EGW (Einwohnergleichwerte)
- sie sind Faulschlämme in verschiedenen Bearbeitungsstadien (eine Ausnahme)
- sie sind nicht chemisch stabilisiert (z.B. durch Kalkzugabe)
- sie wurden in der Zeit zwischen November 1994 und März 1995 genommen (in der kalten Jahreszeit sind für den Betrieb von Kläranlagen aufgrund der verringerten biologischen Aktivität keine optimalen Betriebsbedingungen zu erwarten)

Es existieren in Österreich über die organische Belastung von Klärschlamm kaum Daten. Untersuchungsergebnisse von anorganischen Parametern liegen im wesentlichen nur dann vor, wenn diese Substanzen in einer Landesverordnung begrenzt sind.

Aus der internationalen Literatur bekannte Daten beinhalten oft keine Angaben der analytischen Untersuchungsmethoden bzw. der Art der Proben (Roh-, Primär-, Sekundär-, Faulschlamm, unstabiler oder stabiler Klärschlamm, etc.). Auch die Herkunft der Proben (kommunale Kläranlage, gewerbliche Kläranlage, Kläranlage aus dem ländlichen oder städtischen Bereich, Größe der Kläranlage, etc.) ist nicht immer klar.

Im Rahmen dieses Projektes wurde der Kenntnisstand über das Vorkommen anorganischer und organischer Stoffe in Klärschlämmen aus österreichischen kommunalen Kläranlagen erweitert und eine Bestandsaufnahme der Belastungssituation getroffen. Werden schädliche Stoffe im Klärschlamm gefunden, soll in weiterer Folge die Herkunft dieser Substanzen ermittelt werden - damit wäre ein erster Schritt zur Vermeidung im Sinne vorsorgenden Umweltschutzes getan.

Probenahme und Untersuchungsumfang

Probenahme:

Jeweils ein Mitarbeiter der betreffenden Kläranlage nahm an fünf aufeinander folgenden Tagen gleich große Stichproben (nach ÖNORM M 6290), füllte diese in dafür vom Umweltbundesamt bereitgestellte Kunststoffbehälter und schickte diese an das Labor des Umweltbundesamtes. Die fünf Stichproben wurden vereint, gerührt und für eine Untersuchung auf Hygiene-Parameter, eine feuchte Weiterverarbeitung, Luft- bzw. Gefriertrocknung (=Lyophilisation) aufgeteilt. Für Parameter, bei denen Kunststoff nicht das geeignete Probengefäßmaterial darstellt, wurden Blindproben angesetzt.

Untersuchungsumfang:

Die Untersuchung umfaßte über 100 Einzelparameter. Der Klärschlamm wurde in unterschiedlichen, den Parametern angepaßten, homogenisierten Zuständen (feucht, luftgetrocknet, lyophilisiert) analysiert.

Die Analysen im Umweltbundesamt erfolgten - soweit vorhanden - nach Normvorschriften. Manche Untersuchungsmethoden, vor allem für organische Schadstoffe, mußten teilweise erstmalig für dieses Medium adaptiert werden. In der vorliegenden Studie sind alle angewandten Analysemethoden zusammengefaßt.

Alle Analysenergebnisse sind in einer Studie veröffentlicht (UBA-BE-046). In weiterer Folge werden diese Analysendaten aus ökologischer und technologischer Sicht diskutiert und interpretiert. Diese weiterführenden Arbeiten sollen im Laufe dieses Jahres ebenfalls in einer Studie zusammengefaßt werden.

1. BESTIMMUNG CHEMISCH-PHYSIKALISCHER PARAMETER

1.1. PH-WERT NACH ÖNORM M 6292

Probe

Feuchte Klärschlammprobe

Durchführung

Das pH-Meter wird vor Durchführung der Messungen mit zwei Pufferlösungen (pH 4, pH 7) im zu erwartenden pH-Bereich unter Berücksichtigung der Temperatur der Lösungen kalibriert.

Messung in der Originalprobe

Ist die Probe ausreichend flüssig, so ist die pH-Meßkette in die Probe einzutauchen; der Meßwert ist abzulesen, nachdem die Anzeige mindestens 1 min nahezu konstant geblieben ist (Drift kleiner als 0,03 pH-Einheiten/min).

Messung nach Verdünnen

Enthält die Probe nur relativ wenig Wasser oder handelt es sich um feste Schlämme oder Sedimente, die dem Einführen der Meßkette zu hohem Widerstand entgegensetzen und die aufgrund ihrer Struktur keine homogene Benetzung der Elektrodenoberfläche erwarten lassen, muß die Probe mit kohlendioxidfreiem und salzfreiem Wasser angereichert werden.

Es darf nicht mehr Wasser als notwendig zugesetzt werden, um Fehler durch die eintretende Verdünnung, durch etwaige Hydrolyse-Vorgänge oder durch Entgasen der Probe möglichst gering zu halten.

Nach Zusatz von Wasser wird die Elektrode in die Probe eingetaucht, der Meßwert ist abzulesen, nachdem die Anzeige mindestens 1 min nahezu konstant geblieben ist (Drift kleiner als 0,03 pH-Einheiten/min).

Angabe der Ergebnisse

Es sind auf 0,1 pH-Einheiten gerundete Werte anzugeben.

Kenndaten

Schwankungsbreite der Meßergebnisse: 3 %

1.2. WASSERGEHALT UND TROCKENRÜCKSTAND NACH ÖNORM M 6270

Probe

Feuchte Klärschlammprobe

Durchführung

Eine Abdampfschale ist im Wärmeschrank bei 105°C zu trocknen, in einem Exsikkator auf Raumtemperatur zu bringen und dann auf 1 mg genau zu wägen.

Je nach dem voraussichtlichen Wassergehalt ist so viel Schlamm in die Porzellanschale (Masse a) einzuwägen, daß der enthaltene Trockenrückstand wenigstens die Masse von 0,1 g aufweist. Die Abdampfschale (samt Inhalt) wird im Wärmeschrank bei 105°C getrocknet, bis der Rückstand trocken erscheint, im Exsikkator erkalten gelassen und abgewogen. Das Trockengewicht wird als konstant angesehen, wenn nach einem weiteren Trocknungsvorgang Gewichtskonstanz vorherrscht (Masse b).

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Wassergehalt

$$W_w = \frac{(e-b)*f}{e-a}$$

Trockenrückstand

$$W_T = \frac{(b-a)*f}{e-a}$$

W_w	Wassergehalt der Schlammprobe in %
W_T	Trockenrückstand der Schlammprobe in %
a	Masse der leeren Schale in g
b	Masse der Schale mit dem getrockneten Rückstand in g
e	Masse der Schale mit der Schlammprobe in g
f	Faktor zur Umrechnung auf %: $f = 100$

Es sind auf 0,1 % gerundete Werte anzugeben.

1.3 GLÜHRÜCKSTAND UND GLÜHVERLUST DER TROCKENMASSE NACH DIN 38 414-TEIL 3, MODIFIZIERT

Probe

Trockenmasse der Schlammprobe, die bei 105°C erhalten wird

Durchführung

Zunächst wird ein Tiegel bei 550°C mindestens 30 Minuten im Tiegelofen geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator auf Raumtemperatur auf 1 mg genau gewogen.

Die Trockenmasse einer Probe, oder ein nach intensivem Mischen erhaltener Teil davon, wird im Tiegel auf 1 mg gewogen und anschließend mehrere Stunden bei 550°C geglüht.

Dann läßt man den Tiegel im Exsikkator erkalten. Sind noch schwarze Bestandteile zu erkennen, werden diese mit Ammoniumnitrat-Lösung (begünstigt vollständige Verbrennung organischer Substanzen) befeuchtet. Nach erneutem Trocknen wird der Rückstand wieder zum Glühen gebracht.

Nach Erkalten im Exsikkator wird der Tiegel samt Inhalt zum ersten Mal abgewogen. Der Wägevorgang soll möglichst kurz gehalten werden.

Die Masse des Glührückstandes wird als konstant angesehen, wenn nach weiterem Glühen bei 550°C im vorgeheizten Ofen Gewichtskonstanz erreicht ist.

Anmerkung

Hat die Trockenmasse einen hohen Gehalt an organischen Stoffen, so wird die Probe langsam zum Glühen erhitzt, weil sonst Verluste durch Entflammen oder Verpuffen eintreten können.

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

$$W_R = \frac{(m_c - m_a) * f}{m_b - m_a}$$

$$W_V = \frac{(m_b - m_c) * f}{m_b - m_a}$$

W_R	Glührückstand der Trockenmasse eines Schlammes oder Sediments in %
W_V	Glühverlust der Trockenmasse eines Schlammes oder Sediments in %
m_a	Masse des leeren Tiegels in g
m_b	Masse des Tiegels mit der Trockenmasse in g
m_c	Masse des Tiegels mit der geglühten Trockenmasse in g
f	Faktor zur Umrechnung auf Prozentangabe, hier: $f = 100 \%$

Es werden auf 0,1 % gerundete Werte angegeben.

2. BESTIMMUNG DES ANORGANISCHEN, ORGANISCHEN UND DES GESAMTKOHLLENSTOFFES

2.1. ANORGANISCHER KOHLENSTOFF (TIC) NACH ÖNORM L 1084

Probe

Lufttrockene Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

- Umsatz der lufttrockenen Probe mit Salzsäure
- Freisetzung der Karbonate als Kohlendioxid
- Volumetrische Bestimmung des entstehenden Kohlendioxids

Geräte

Apparatur nach Scheibler (Wertheim)
Magnetrührer
Thermometer
Barometer

Durchführung

Je nach Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC) sind 0,3 g bis 1 g Probe in das Reaktionsgefäß der Scheiblerapparatur einzuwägen.

Die verdünnte Salzsäure (ca. 10 ml, 20 % V/V) ist in ein Reagenzglas zu füllen und in das Reaktionsgefäß vorsichtig einzusetzen; sie darf zunächst nicht mit der Probe in Berührung kommen. Das Reagenzgefäß ist mit dem Stopfen zu verschließen und bei geöffnetem Ausgleichshahn das Niveau der Sperrflüssigkeit auf die Höhe "0" der Meßröhre mit dem Niveaugefäß einzustellen; dann ist der Ausgleichshahn zu schließen, die Salzsäure mit der Probe in Kontakt zu bringen und mit Unterbrechungen so lange zu schütteln, bis sich der Meniskus der Sperrflüssigkeit in der Meßröhre nicht mehr ändert.

Nach Abschluß der CO₂-Entwicklung ist auf Niveaugleichheit zwischen Niveaugefäß und Meßröhre einzustellen und das Volumen des entwickelten Gases abzulesen. Raumtemperatur (in unmittelbarer Nähe der Apparatur) und Luftdruck sind gleichzeitig abzulesen und festzuhalten.

Ermittlung des Blindwertes

Die Durchführung erfolgt wie bei der TIC-Bestimmung einer Probe, es erfolgt jedoch keine Probeneinwaage. Falls ein Blindwert ermittelt wird, muß eine Meßwertkorrektur durchgeführt werden.

Überprüfung des Meßverfahrens

Die Überprüfung der Methode erfolgt täglich vor dem Beginn der Messungen mit Calciumcarbonat (Merck Nr. 2060 oder vergleichbare Qualität).

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

$$TIC(\%) = \frac{(V_p - V_b) * p * 0,0192}{T_k * EW}$$

<i>TIC (%)</i>	Masse % anorganischer Kohlenstoff in der lufttrockenen Probe
<i>EW</i>	Einwaage in g
<i>T_k</i>	Temperatur in Kelvin Beachte: $T_k = 273 + t$ (°C)
<i>V_R</i>	Volumen an CO ₂ in ml aus der Probe
<i>p</i>	Luftdruck in mm Hg Beachte: 1 Torr = 1 mm Hg = 1,332 hPa 1 hPa = 0,7528 mm Hg
<i>V_b</i>	Blindwertvolumen in ml

Die Ergebnisangabe erfolgt in Masse % TIC auf maximal 2 Stellen.

Kenndaten

Schwankungsbreite der Meßergebnisse: ± 9 %

Die quantitative Bestimmung erfolgt bis 0,05 % TIC, bezogen auf die lufttrockene Probe.

2.2. GESAMTKOHLLENSTOFF (TC) BESTIMMT DURCH HOCHTEMPERATUR- VERBRENNUNG NACH ÖNORM L 1080

Probe

Lufttrockene Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

- Verbrennung der Probe bei 1300°C im Sauerstoffstrom
- Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlendioxid
- Absorption des Kohlendioxids mit anschließender coulometrischer Detektion

Geräte

Meßapparatur von Ströhlein bestehend aus:

Verbrennungsofen Si 111/6

Coulomat 702 (Detektions- und Auswerteeinheit mit integrierter Waage)

Durchführung

Je nach Kohlenstoffgehalt sind bis zu 500 mg Probe einzuwägen. Die Probe ist in den Verbrennungsofen einzubringen und unter Sauerstoffüberschuß (ca. 850 ml/min) zu verbrennen. Die vollständige Verbrennung zu CO₂ ist die Voraussetzung für die exakte Bestimmung. Zur vollständigen Verbrennung ist eine Temperatur von mehr als 1000°C notwendig, bei der auch die Carbonate vollständig erfaßt werden. Das entstandene CO₂ wird in einem thermostatisierten Reaktionsgefäß, welches mit einer Bariumperchloratlösung gefüllt ist, absorbiert und coulometrisch bestimmt. Der dabei auftretende pH-Sprung, welcher mit einer pH-Elektrode gemessen wird, wird durch Elektrolyse kompensiert, der dafür benötigte Elektrolysestrom ist ein Maß für die Gesamtkohlenstoffmenge.

Ermittlung des Blindwertes

Die Durchführung erfolgt wie bei der Gesamtkohlenstoffbestimmung einer Probe, es erfolgt jedoch keine Probeneinwaage. Falls ein Blindwert ermittelt wird, muß der Probenmeßwert um den Blindwert verringert werden.

Überprüfung des Meßverfahrens

Die Überprüfung der Methode erfolgt mit einem zertifizierten Standard (Euro-Standard 877-1 von BAS; mit einem TC Gehalt von 0,83 % ± 0,02 %).

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Die Auswertung erfolgt nach Eingabe der Probeneinwaage und nach Abzug des Blindwertes automatisch durch das Gerät und wird in Masse % TC (Gesamtkohlenstoff) angegeben.

Die Angabe der Ergebnisse erfolgt als Masse % Gesamtkohlenstoff auf maximal 3 Stellen.

Kenndaten

Die quantitative Bestimmung erfolgt bis 0,05 % TC, bezogen auf die lufttrockene Probe.

Schwankungsbreite der Meßergebnisse: 5 %

2.3. ORGANISCHER KOHLENSTOFF (TOC) NACH ÖNORM L 1080

Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes erfolgt rechnerisch durch Ermittlung der Differenz Gesamtkohlenstoff - anorganischer Kohlenstoff.

$$TOC (\%) = TC (\%) - TIC (\%)$$

<i>TOC (%)</i>	Masse % gesamtorganischer Kohlenstoff in der lufttrockenen Probe
<i>TC (%)</i>	Masse % Gesamtkohlenstoff in der lufttrockenen Probe
<i>TIC (%)</i>	Masse % anorganischer Kohlenstoff in der lufttrockenen Probe

3. BESTIMMUNG DER STICKSTOFF-PARAMETER

3.1. KJELDAHLSTICKSTOFF NACH ÖNORM M 6296

Probe

Feuchte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

- Aufschluß der Probe in stark schwefelsaurem Medium unter Zugabe eines Selenkatalysators
- Wasserdampfdestillation der Aufschlußlösung (Freisetzung von Ammoniak).
- Auffangen des Ammoniaks in Borsäurelösung, potentiometrische Titration des Ammoniums mit 0,1 normaler Schwefelsäure

Geräte

Kjeldatherm mit Turbosog (Aufschluß)

Vapodest 4 S (Destillation)

ABU 80, TTT 85, GK 2401 C, Autoburette, Potentiometer, Glaselektrode

Radiometer Kopenhagen (Titration)

Chemikalien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Selenkatalysatorgemisch	Müller Scherr Kjeltabs IB 61
H ₂ SO ₄ , 0,1N	Merck Titrisol Nr.9984
Natronlauge 30%,	Neuber Nr.110193
Borsäure p.A.	Merck Nr.165
Acetanilid p.A.	Merck Nr.11

- Borsäurelösung (3 %): 60 g Borsäure werden unter Rühren in 2000 ml bidestilliertem Wasser gelöst

Durchführung

2-10 g Schlammprobe sind mit 1 Tablette Selenkatalysatorgemisch (Kjeltabs IB 61) und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure bis zur Farblos/Milchigwerdung der Aufschlußlösung zu kochen (Temperatur von 50 - 350°C langsam steigern) und anschließend noch 30 bis 60 min bei 350°C weiter zu erhitzen. Nach dem Abkühlen ist mit Wasser zu verdünnen. Die

aufgeschlossene Lösung ist in der Destillationsapparatur mit 40 ml 30 % Natriumhydroxid-lösung zu versetzen und mit Wasserdampf in eine Vorlage aus 10 ml Borsäurelösung zu destillieren. Danach erfolgt eine potentiometrische Titration mit 0,1 normaler Schwefelsäure.

Ermittlung des Blindwertes

Die Durchführung erfolgt wie bei der Kjeldahlstickstoffbestimmung einer Probe. Der ermittelte Blindwert (V_b) muß vom Meßwert (V_p) abgezogen werden.

Überprüfung des Meßverfahrens

Die Überprüfung des Meßverfahrens erfolgt mit 60 - 70 mg Acetanilid, gelöst in max. 50 ml bidest. Wasser; diese Lösung wird dem Aufschluß mit dem Selenkatalysatorgemisch, der Destillation und potentiometrischen Titration unterworfen. (135,17 g Acetanilid enthalten 14,01 g Stickstoff, 1 ml Verbrauch an 0,1 normaler Schwefelsäure entspricht 1,4 mg Stickstoff).

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

$$C_K = \frac{(V_p - V_b) * 14010 * n}{m}$$

V_p	Volumen der für die Titration verbrauchten Schwefelsäure in ml
V_b	Volumen der für die Blindwertbestimmung verbrauchten Schwefelsäure in ml
m	Einwaage der feuchten Originalprobe in g
n	Normalität der Schwefelsäure in val/l (hier 0,1 N)
C_K	Kjeldahlstickstoffgehalt in mg/kg feuchter Probe

Die Angabe der Ergebnisse erfolgt auf maximal 3 Stellen.

Kenndaten

Schwankungsbreite der Meßergebnisse: 10 %

Die quantitative Bestimmung erfolgt ab 50 mg Stickstoff/kg feuchte Probe.

3.2. AMMONIUM-STICKSTOFF NACH ÖNORM M 6296

Probe

Feuchte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Entwässerte und pastöse Schlämme

- Versetzen der Schlammprobe mit Calciumchloridlösung
- Filtration
- Wasserdampfdestillation des Filtrates
- Auffangen des Destillates in Borsäurelösung
- potentiometrische Titration der Borsäurelösung mit 0,1 normaler Schwefelsäure

Dünnflüssige Schlämme

- Filtration
- Wasserdampfdestillation des Filtrates
- Auffangen des Destillates in Borsäurelösung
- potentiometrische Titration der Borsäurelösung mit 0,1 normaler Schwefelsäure

Geräte

Vapodest 4S Gerhardt (Destillation)
ABU80, TTT 85, GK 2401 C, Autoburette, Potentiometer, Glaselektrode
Radiometer Kopenhagen (Titration)

Chemikalien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Calciumchlorid-Dihydrat	Merck Nr. 2382
Natronlauge 30 %	Neuber Nr.110.193
Borsäure p.A.	Merck Nr.165
Schwefelsäure 0,1 N	Merck Titrisol Nr. 9984
Ammoniumchlorid p.A.	Merck Nr. 1145

- Calciumchloridlösung (0,0125 mol/l): 1,84 g Calciumchlorid-Dihydrat werden unter Rühren in 1000 ml bidestilliertem Wasser aufgelöst
- Borsäurelösung (3 %): 60 g Borsäure werden unter Rühren in 2000 ml bidestilliertem Wasser aufgelöst

Durchführung

- Probenvorbereitung

Dünnflüssige Schlämme

Bei dünnflüssigen Schlämmen ist ein Aliquot der Originalprobe (z.B. 10 bis 30 g) ohne weitere Vorbereitung zu filtrieren. Das so erhaltene Filtrat muß klar sein.

Entwässerte und pastöse Schlämme

25 g feuchte Schlammprobe sind mit 100 ml Calciumchlorid-Lösung (0,0125 mol/l) zu versetzen und bei Raumtemperatur zu schütteln. Anschließend ist zu filtrieren; das erhaltene Eluat muß klar sein.

- Destillation und Detektion

Ein Aliquot des Filtrates wird unter alkalischen Bedingungen (Zusatz von 40 ml 30 % Natronlauge) im Wasserdampf in eine Vorlage aus Borsäure-Lösung destilliert. Die quantitative Bestimmung erfolgt potentiometrisch (Rücktitration mit 0,1 normaler Schwefelsäure, 1 ml Verbrauch an 0,1 normaler Schwefelsäure entspricht 1,4 mg Stickstoff).

Ermittlung des Blindwertes

Die Durchführung erfolgt wie bei der Ammoniumbestimmung einer Probe. Das ermittelte Blindwertvolumen (V_b) muß vom ermittelten Volumen des Meßwertes (V_p) abgezogen werden.

Überprüfung des Meßverfahrens

Die Überprüfung des Meßverfahrens erfolgt mit 50 mg Ammoniumchlorid, welches in 20 - 30 ml bidestilliertem Wasser gelöst wird; diese Lösung wird der Destillation und potentiometrischen Titration unterworfen (53,49 mg Ammonchlorid enthalten 14,01 mg Stickstoff, 1 ml Verbrauch an 0,1 normaler Schwefelsäure entspricht 1,4 mg Stickstoff).

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Für entwässerte und pastöse Schlammproben gilt:

$$C_{amm} = \frac{(V_p - V_b) * V_e * n * 14010}{m * V_a}$$

C_{amm}	Ammoniumstickstoffgehalt in mg/kg feuchter Probe
V_p	Volumen der für die Titration verbrauchten Schwefelsäure in ml
V_b	Volumen der für die Blindwertbestimmung verbrauchten Schwefelsäure in ml
V_a	zur Destillation eingesetztes aliquotes Volumen des Extraktionsmittel in ml
n	Normalität der für die Titration verwendeten Schwefelsäure in val/l (hier 0,1 N)
V_e	Volumen des zugesetzten Extraktionsmittels in ml
m	Einwaage der feuchten Originalprobe in g

Für dünnflüssige Schlammproben gilt:

$$C_{amm} = \frac{(V_p - V_b) * n * 14010}{m}$$

C_{amm}	Ammoniumstickstoffgehalt in der feuchten Originalprobe in mg/kg
V_p	Volumen der für die Titration verbrauchten Schwefelsäure in ml
V_b	Volumen der für die Blindwertbestimmung verbrauchten Schwefelsäure in ml
m	Einwaage der feuchten Probe in g
n	Normalität der für die Titration verwendeten Schwefelsäure in val/l (hier 0,1 N)

Die Angabe der Ergebnisse erfolgt auf maximal 3 Stellen.

Kenndaten

Schwankungsbreite der Meßergebnisse: 5 %

Die quantitative Bestimmung erfolgt ab 50 mg Stickstoff/kg feuchte Probe.

3.3. NITRAT-STICKSTOFF GEMÄSS ÖNORM 6296

Probe

Feuchte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Die Klärschlämme werden gemäß ÖNORM 6296 aufbereitet und nach spezieller Probenvorreinigung (Festphasenreinigung) mittels Ionenchromatographie auf Nitrat untersucht.

Geräte

Ionenchromatographiesystem DX 300 mit Auswerte- und Steuersoftware AI450 Fa. Dionex
Reinstwasseraufbereitungssystem MilliQ Fa. Millipore

Chemikalien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Methanol p.A.	Merck Nr.: 6009
Calciumchlorid-Dihydrat p.A.	Merck Nr.: 2382
Natriumkarbonat wasserfrei p.A.	Merck Nr.: 6392
Natriumhydrogenkarbonat p.A.	Merck Nr.: 6329
Schwefelsäure 96 % p.A.	Merck Nr.: 731
Nitrat-Standardlösung	Merck Nr.: 19811
OnGuard-RP-Cartridges	Fa. Dionex
OnGuard-AG-Cartridges	Fa. Dionex
IonPac-AG4A-SC-Vorsäule	Fa. Dionex
IonPac-AS4A-SC-Vorsäule	Fa. Dionex
AMMS-1-Suppressor	Fa. Dionex

Durchführung

- Probenvorbereitung

Dünnflüssige Klärschlämme

25 g dünnflüssiger Klärschlamm wird bei 6400 U/min 15 min zentrifugiert. Der klare Überstand wird mit einer Mensur abgemessen und anschließend über OnGuard-RP-Cartridges gereinigt. Zu diesem Zweck werden die OnGuard-Cartridges zuerst mit 5 ml Methanol und dann mit 10 ml Reinstwasser mit einem Fluß von 4 ml/min gespült. Anschließend wird die Probe über die nunmehr aktivierten Cartridges gedrückt, wobei die ersten 3 ml verworfen werden.

Entwässerte oder pastöse Schlämme

Von entwässerten oder pastösen Schlämmen werden gemäß ÖNORM 6296 25 g Schlamm in 100 ml CaCl_2 -Lösung ($c = 0,0125 \text{ mol/l}$) am Überkopfschüttler bei Raumtemperatur 60 min geschüttelt. Im Anschluß wird ebenfalls zentrifugiert und wie oben (siehe „dünnflüssige Schlämme“) vorgegangen. Zur Entfernung des Chloridüberschusses werden die Proben sowohl über OnGuard-RP-Cartridges (Aktivierung der OnGuard-RP-Cartridges siehe „dünnflüssige Schlämme“) als auch über OnGuard-AG-Cartridges gereinigt. Zu diesem Zweck werden die OnGuard-AG-Cartridges mit 5 ml Reinstwasser mit einem Fluß von 2 ml/min gespült. Anschließend wird die Probe über die nunmehr aktivierten Cartridges gedrückt, wobei die ersten 3 ml verworfen werden.

- Ionenchromatographische Bestimmung

Pufferbereitung

9,539 g Na_2CO_3 und 7,141 g NaHCO_3 werden in Reinstwasser gelöst und auf 500 ml aufgefüllt (Eluentkonzentrat). Von dieser Lösung werden 20 ml mit Reinstwasser auf 2000 ml aufgefüllt und zur Ionenchromatographie eingesetzt.

Suppressorflüssigkeit

2,8 ml Schwefelsäure werden mit entionisiertem Wasser auf 4000 ml aufgefüllt.

Gerätebedingungen

Eluentflow: 2 ml/min

Suppressordruck: 5 PSI

Einspritzmenge: 100 μl

Kalibration - quadratisch

Kalibrationsstandards:	0,10 mg/l NO_3
	0,25 mg/l NO_3
	0,50 mg/l NO_3
	1,00 mg/l NO_3
	2,50 mg/l NO_3

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

$$P_{(NO_3)} = \frac{C_{(NO_3)} * f * V_{(Ext)} * 100}{EW * \%TS}$$

$P_{(NO_3)}$	Nitratstickstoffgehalt in mg/kg trockener Probe
$C_{(NO_3)}$	Ergebnis Ionenchromatographie in mg/l NO_3 in der eingespritzten Probe
f	Faktor $NO_3 \rightarrow NO_3-N = 0,2258$
$V_{(Ext)}$	ml Extrakt nach dem Zentrifugieren
EW	Einwaage in g (Frischklärschlamm)
$\% TS$	$\%$ Trockensubstanz

Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in mg/kg TS.

Kenndaten

Bestimmungsgrenze:

15 μ g/kg feuchter Klärschlamm

3.4. BESTIMMUNG VON GESAMTSTICKSTOFF NACH ÖNORM M6296

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes erfolgt rechnerisch durch Ermittlung der Summe Kjeldahlstickstoff und Nitratstickstoff nach ÖNORM M 6296.

$$N_{ges} = N_{Kjeldahl} + N_{NO_3}$$

N_{ges}	Gesamtstickstoff berechnet als N
$N_{Kjeldahl}$	Kjeldahlstickstoff berechnet als N
N_{NO_3}	Nitratstickstoff berechnet als N

4. BESTIMMUNG DER SCHWERMETALLE UND WEITERER AN- ORGANISCHER PARAMETER

4.1. PARAMETERSCREENING ANORGANISCHER ELEMENTE MITTELS RÖNTGENENERGIEDISPERSIVER MIKROANALYSE (EDX)

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Die Methode der röntgenenergie-dispersiven Mikroanalyse (EDX) in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erlaubt eine qualitative Erfassung aller in der Probe vorhandenen anorganischen Elemente. Beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf der zu untersuchenden Probe im REM werden unterschiedliche Energieformen, unter anderem auch Röntgenstrahlen freigesetzt. Diese können bei Detektoren mit Berylliumfenster von Elementen ab der Ordnungszahl 11 (Natrium) simultan erfaßt werden. Kleinste Probenvolumina sind für die Analysen ausreichend.

Geräte

ZEISS DSM 950 digitales Rasterelektronenmikroskop

LINK AN 10 000 röntgenenergie-dispersive Mikroanalyse

Durchführung

Aluminium-Trägertischchen werden mit kohlebeschichtetem Doppelklebeband versehen. Einige wenige Klärschlammteilchen werden mittels Pinzette auf dieses Kohleband aufgebracht und anschließend in das REM eingeschleust. Die EDX-Analysen erfolgen stets bei einer Beschleunigungsspannung von 20 keV und einem Arbeitsabstand von 15 mm (euzentrischer Punkt). Pro Klärschlammprobe werden insgesamt 10 Flächenintegralmessungen an verschiedenen Stellen der Probe bei einer Vergrößerung von 200 x durchgeführt. Anschließend werden zur Strukturanalyse besputterte, d. h. mit Gold beschichtete Proben im REM untersucht und davon Überblicksaufnahmen bei 200 x sowie Detailvergrößerungen bei 1000 x bzw. 2000 x angefertigt.

Ergebnisse

Die EDX-Spektren der untersuchten Klärschlämme zeigen in ihrer elementaren Zusammensetzung ein weitgehend einheitliches Bild. Die Hauptelemente sind Silizium (Si) und Calcium (Ca). Daneben finden sich stets Aluminium (Al), Phosphor (P), Schwefel (S), Chlor (Cl), Kalium (K), Titan (Ti) und Eisen (Fe). Spuren von Chrom (Cr), Mangan (Mn) sowie Kupfer (Cu) sind ebenfalls im Elementspektrum vorhanden.

Abbildung: Charakteristisches EDX-Spektrum

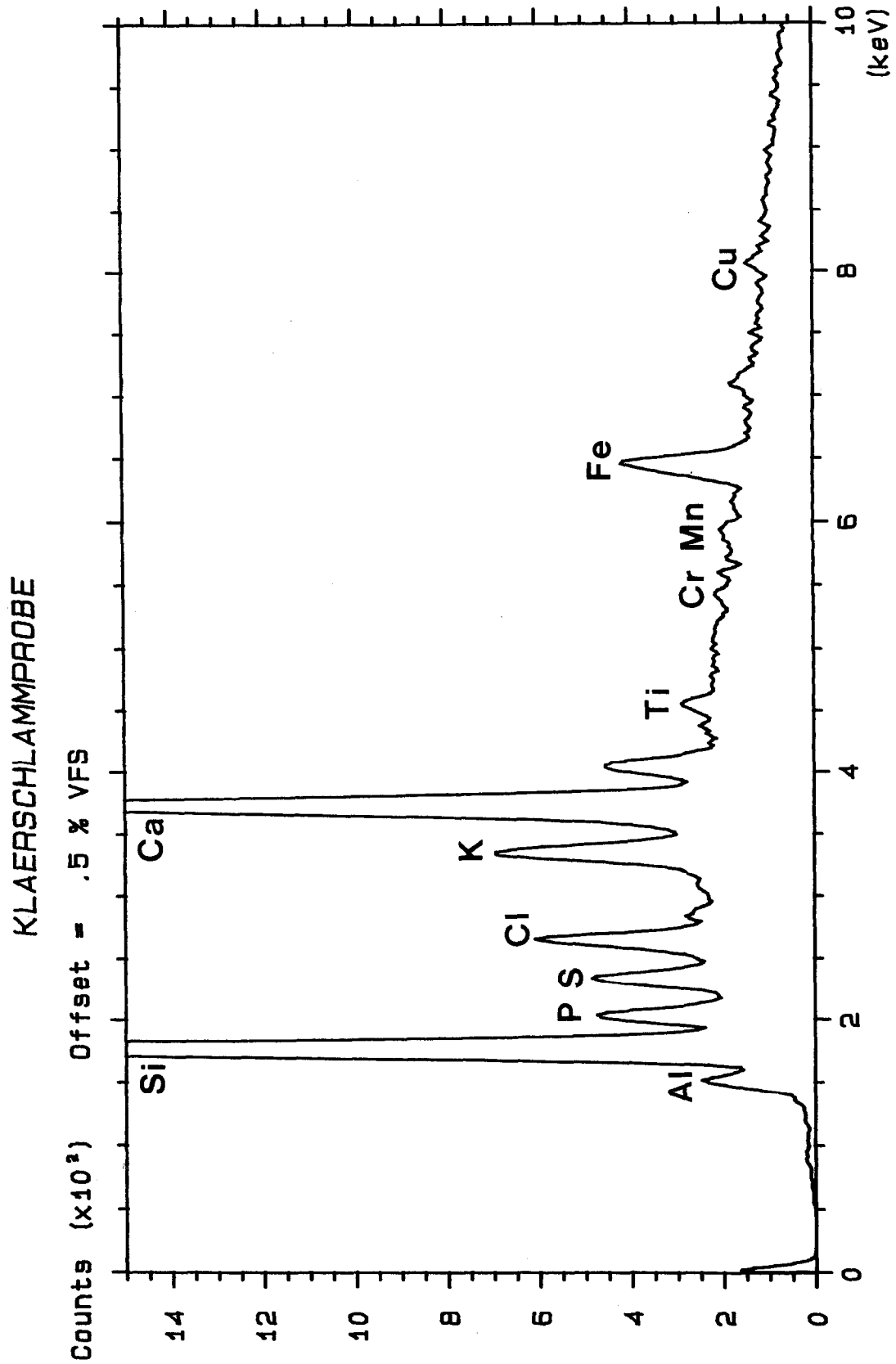


Abbildung: REM-Aufnahme einer Klärschlammprobe in Übersicht (300-fache Vergrößerung)

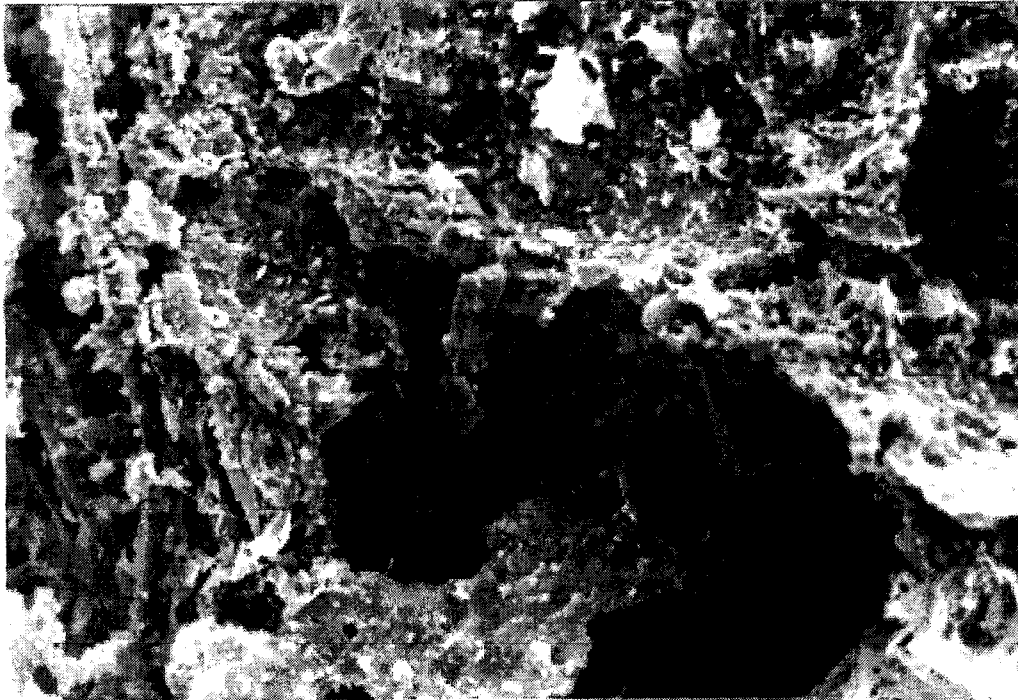
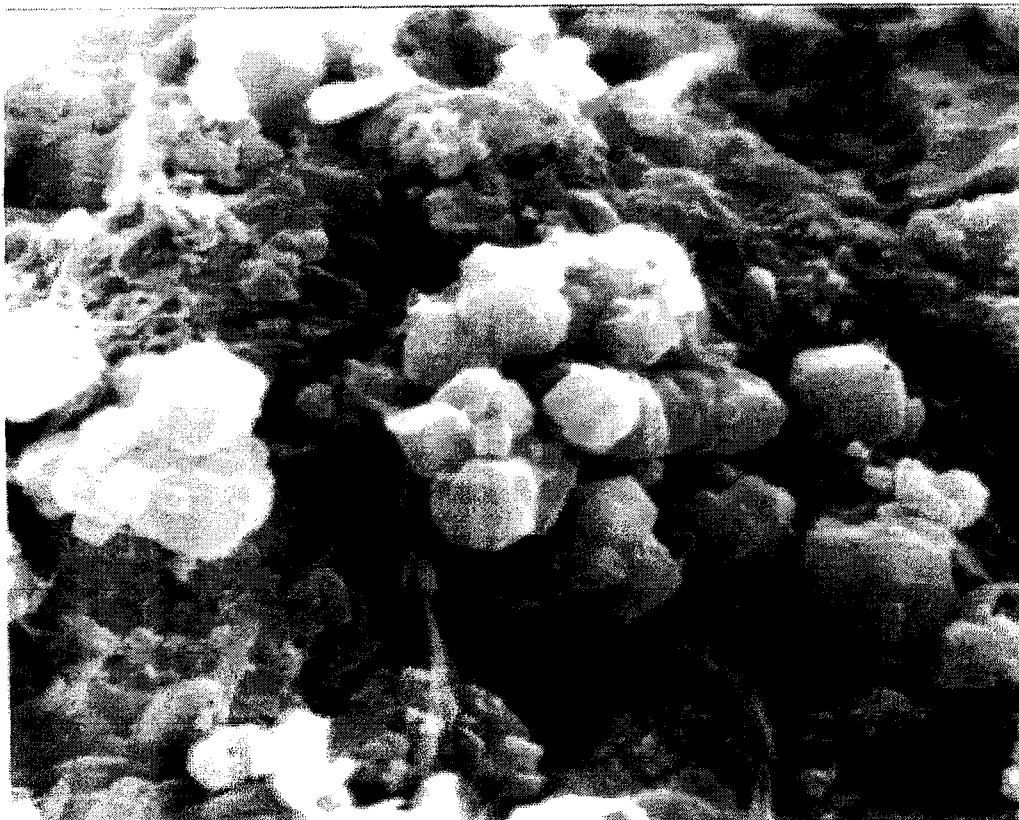


Abbildung: REM-Aufnahme einer Klärschlammprobe (7500-fache Detailvergrößerung)



4.2. SÄURELÖSLICHE MINERALISCHE BESTANDTEILE

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe, Korngröße < 2 mm (Planetenmühle)

Grundzüge des Verfahrens

- Aufschluß und Filtration der Klärschlammprobe
- Bestimmung des säurelöslichen Anteils an Schwermetallen in der Aufschlußlösung mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) und AAS (Atomabsorptionsspektrometrie)

Geräte

Aufschlußapparatur Kjeldatherm und Variostat, Fa. Gerhardt
Perkin Elmer Optima 3000 XL - ICP-OES
AS-90/91 - Controller, Fa. Perkin Elmer
AS-91 - Autosampler, Fa. Perkin Elmer
CFT-25 Wasserumlaufkühlung Neslab

Perkin Elmer 5100 Z Atomic Absorption Spectrophotometer
PE HGA Cooling System
Perkin Elmer HGA - 600
Pyrobeschichtete Graphitrohre mit L`vov Gabelplattform
PE AS-60 Autosampler
EDL System 2, PE

Perkin Elmer FIAS 200
AS-90 Autosampler
1100B Atomic Absorption Spectrophotometer
konditionierte Quarzküvette für FIAS 200
EDL System 2, PE

Chemikalien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Reinstwasser	MilliQ-Anlage (Widerstand < 18,2 mΩ/cm)
Salzsäure 30 %, suprapur	Merck Art.-Nr.: 318
Salpetersäure 65 %, suprapur	Merck Art.-Nr.: 441
Natriumborhydrid	Merck s.p., Art.-Nr.: 6363
Kaliumpermanganat	Merck p.a., Art.-Nr.: 5084
Natriumborhydrid	Merck ACS, Art.-Nr.: 6495
Ascorbinsäure	Merck ACS, Art.-Nr.: 127
Kaliumiodid	Merck s. p., Art.-Nr.: 5044
Ammoniumdihydrogenphosphat	Merck s. p., Art.-Nr.: 1440

- Salpetersäure 0,5 mol/l: 35 ml 65% HNO₃ mit Reinstwasser auf 1000 ml auffüllen

Einzelelement-Standardlösungen:

Aluminium	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HCl), Johnson Matthey
Arsen	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J.T. Baker Inc.
Bor	1.000 µg/ml (Borsäure in 1 % NH ₄ OH), J. T. Baker Inc.
Beryllium	1.000 µg/ml (Berylliumacetat in 5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Cadmium	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Cobalt	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Chrom	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Kupfer	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Quecksilber	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Molybdän	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃ und Spuren von HF), J. T. Baker Inc.
Nickel	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Phosphor	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), Johnson Matthey
Blei	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Selen	1.000 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Zinn	1.000 µg/ml (20 % HCl), J. T. Baker Inc.
Thallium	1.000 µg/ml ± 10 (5 % HNO ₃), Johnson Matthey
Vanadium	1.000 µg/ml (Vanadiumpentoxid in 5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Zink	10 000 µg/ml ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), J. T. Baker Inc.
Calcium	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), Johnson Matthey
Magnesium	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), Johnson Matthey
Kalium	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), Johnson Matthey
Natrium	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), Johnson Matthey
Eisen	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), Johnson Matthey
Mangan	10 000 ± 30 µg/ml (5 % HNO ₃), Johnson Matthey

Zertifizierte Referenzmaterialien:

BCR 144	Sewage Sludge of domestic origin - Community Bureau of Reference
BCR 145	Sewage Sludge - Community Bureau of Reference
PACS-1	Marine Sediment Reference Material for Trace Elements and Other Constituents - National Research Council Canada

Durchführung**- Probenvorbereitung nach ÖNORM M 6290**

Es werden jeweils 2 g (analytisch genau) der Klärschlammprobe (Korngröße < 2 mm) im Aufschlußkolben eingewogen und nacheinander mit 21 ml Salzsäure und 7 ml Salpetersäure versetzt. Im Absorptionsgefäß sind 10 ml 0,5 molare Salpetersäure vorzulegen. Das Gemisch ist über Nacht bei Raumtemperatur stehen zu lassen und danach ist das Reaktionsgemisch zu erhitzen und mindestens 2 Stunden am Sieden zu halten.

Der Aufschluß erfolgt automatisiert mit Kjeldathermapparatur und Variostatbedienungselement, Fa. GERHARDT.

Aufschlußprogramm:

ST01	Zeit 0:45	Temp.:	60°C
ST02	Zeit 2:00	Temp.:	140°C
ST03	Zeit 0:00	Temp.:	0°C
Abkühlzeit	0:10		

Weiters wird nach ÖNORM M 6290 verfahren.

- Messung der Elemente mit ICP-OES

Die Bestimmung von Aluminium, Bor, Beryllium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Molybdän, Nickel, Phosphor, Blei, Selen, Zinn, Vanadium und Zink erfolgt mittels ICP-OES Gerät Optima 3000 XL, Fa. Perkin Elmer in Anlehnung an ÖNORM M 6279.

Für die Standardisierung wird ein Multielementstandard bereitet, bei dem der den Klärschlammproben angepaßten Säurematrix (21 ml HCl, 7 ml HNO₃) und Elementmatrix (Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Eisen, Mangan) Rechnung getragen wird.

Instrumentelles

Die Messung wird mittels Optima 3000 XL (axial beobachtetes Plasma) durchgeführt. Die eigens für das Gerät konzipierte Optik besteht aus einem Echelle-Polychromator und ermöglicht eine hohe Auflösung. Als Detektor findet ein segmentierter Festphasendetektor SCD (segmented-array charge-coupled device detector) Anwendung. Der Detektor ist in Segmente aufgeteilt und jedes einzelne Array deckt einen Wellenlängenbereich von 0,1 bis 0,4 nm ab. Dies ermöglicht die simultane Messung von Untergrund und Analytsignal, was zu hoher Präzision führt.

Ferner wird von der Möglichkeit der Korrektur der Untergrund- bzw. Matrixeinflüsse durch den MSF-Mode (MSF - Multicomponent Spectral Fitting) Gebrauch gemacht.

Zunächst nimmt man Spektren der jeweiligen Bezugslösungen und Proben auf. Nachdem alle Störelemente identifiziert sind, erstellt man folgende Spektren: Analytlösung (Einzelelementlösung), Blindwertlösung, diverse Lösungen der Störelemente. Anschließend wird nach Ermittlung der zuvor genannten Daten und Bewertung der Modellspektren ein mathematisches Modell erstellt, welches bei der nachfolgenden Analyse der Klärschlammproben seine Anwendung findet. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wird durch Vergleich mit zertifizierten Referenzmaterialien sichergestellt.

Aufgrund der erhöhten Empfindlichkeit des ICP-OES Gerätes und um dem Anspruch der Linearität des Arbeitsbereiches gerecht zu werden, werden bei unterschiedlichen Elementgehalten in den Klärschlammproben intensivere und schwächere Emissionslinien eines bestimmtem Elements zur Messung herangezogen. Diese werden in der folgenden Tabelle angeführt.

Tabelle: Wellenlängen der verwendeten Meßelemente

ELEMENTE	WELLENLÄNGE [nm]	WELLENLÄNGE [nm]
Al	396	308
B	249	
Be	313	
Ca	315	227
Cd	226	228
Co	238	228
Cr	206	
Cu	324	
Fe	259	273
K	766	
Mg	285	202
Mn	257	
Mo	204	202
Na	330	588
Ni	231	221
P	178	214
Pb	220	216
Se	196	
Sn	189	
V	292	
Zn	202	206

- Messung der Schwermetalle mit AAS

Bestimmung von Arsen und Quecksilber

Die Arsen- und Quecksilberbestimmung erfolgt durch Kaltdampf-/Hydridtechnik mittels Fließinjektion FIAS 200 in Verbindung mit dem Atomabsorptionsspektrometer 1100 B, Fa. Perkin Elmer in Anlehnung an DIN 38405, Tl. 18 (Arsen) sowie DIN 38406, Tl. 12 (Quecksilber).

Bestimmung von Arsen

Arsen(V) muß vor der Bestimmung zu Arsen(III) reduziert werden, sonst zeigt es nur eine sehr geringe Empfindlichkeit. Dies erfolgt durch Reduktion mit Natriumborhydrid und Kaliumiodid-Ascorbinsäurelösung in salzsaurem Medium. Als Trägerlösung dient eine 3 % HCl-Lösung. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wird mittels Wiederfindung und Referenzmaterialvergleich sichergestellt.

Bestimmung von Quecksilber

Die Quecksilberanalyse erfolgt durch Reduktion mit Natriumborhydrid und on-line Zusatz einer Kaliumjodidlösung. Als Trägerlösung dient eine 3 % HCl-Lösung. Die Messung erfolgt gegen wäßrige Standards. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wird mittels Wiederfindung und Referenzmaterialvergleich sichergestellt.

Bestimmung von Thallium

Thallium wurde durch elektrothermische Atomisierung mit Atomabsorptionsspektrometer 5100 Z, Fa. Perkin Elmer mit Zeeman-Untergrundkompensation in Anlehnung an VDI 3796, Bl. 2 bestimmt.

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Die Analysenergebnisse (in mg/l bzw. µg/l Lösung) werden über die Einwaage in mg/kg umgerechnet. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in mg/kg bezogen auf die Trockensubstanz (TS) bei 105°C.

Kenndaten

Zur Überprüfung des gesamten Verfahrens dienen zertifizierte Referenzmaterialien, welche alle Verfahrensstufen durchlaufen und wie Proben behandelt werden.

Untere Arbeitsbereichs- bzw. Bestimmungsgrenzen in mg/kg TS (105°C)

Al	5000
As	0,025
B	15
Be	0,2
Ca	1200
Cd	0,2
Co	0,2
Cr	6
Cu	20
Fe	1000
Hg	0,025
K	600
Mg	120
Mn	50
Mo	1
Na	400
Ni	5
P	300
Pb	15
Se	0,5
Sn	10
Tl	0,5
V	5
Zn	100

5. BESTIMMUNG DER ADSORBIERBAREN ORGANISCH GEBUNDENEN HALOGENE (AOX) NACH DIN 38414 TEIL 18 - MODIFIZIERT

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

- Versetzen der lyophilisierten Schlammprobe mit halogenidfreier salpetersaurer Lösung (Entfernung anorganischer Halogenverbindungen)
- Zugabe von Aktivkohle (Adsorption halogenorganischer Verbindungen)
- Filtration der Probe und der Aktivkohle
- Verbrennen des Filterkuchens im Sauerstoffstrom bei 950°C
- mikrocoulometrische Detektion des gebildeten Halogenids

Geräte

TOX 10 Analyser Abimed (Verbrennungs- + Detektionseinheit)

Filtrationseinrichtung

Chemikalien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Natriumnitrat p.A.	Merck Nr. 6537
p-Chlorphenol	Aldrich Nr. 8578-7
Aktivkohle	Abimed Nr. TX070
Salpetersäure 65 %	Merck Nr. 630

- Natriumnitratstammlösung: 17 g Natriumnitrat in Wasserlösung, 15 ml 10 molare Salpetersäure zugeben und mit bidestilliertem Wasser auf 1 l auffüllen
- Nitrat-Waschlösung: 50 ml Natriumnitratstammlösung mit bidestilliertem Wasser auf 1 l auffüllen
- Salpetersäure 10 mol/l: 700 ml 65 % Salpetersäure mit 300 ml Wasser versetzen

Durchführung

Entfernen des anorganischen Halogenids

10 bis 100 mg des lyophilisierten Schlammes werden in einen Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 25 ml, gegeben, mit 10 ml Natriumnitratstammlösung versetzt und 20 mg Aktivkohle zugefügt. Die Probe wird mindestens eine Stunde geschüttelt (z.B. Rüttler), und danach

über ein chloridfreies Polycarbona-Membranfilter (Millipore 0,4 mm Typ HTTP 02500) filtriert. Der Filterkuchen wird mit 25 ml Nitrat-Waschlösung portionsweise ausgewaschen.

Gegebenenfalls ist die Behandlung des Filterkuchens mit Nitrat-Waschlösung zu wiederholen, bis die Probe halogenfrei ist.

Verbrennung und Bestimmung

Nach dem Filtrieren wird der feuchte Filterkuchen zusammen mit dem Polycarbonat-Membranfilter in das Quarzschiffchen gegeben und die Probe in der Verbrennungsapparatur bei 950°C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in ein Mikrocoulometer eingeleitet und das entstandene Halogenid quantitativ bestimmt.

Ermittlung des Blindwertes

Etwa 20 mg der unbeladenen Aktivkohle werden in 10 ml Nitrat-Stammlösung suspendiert und 1 Stunde geschüttelt.

Die weitere Vorgangsweise erfolgt wie unter „Durchführung“ beschrieben.

Überprüfung des Meßverfahrens

Hierzu ist eine Standardlösung z.B. p-Chlorphenol (Aldrich Nr. 18578-7) mit bekannter Massenkonzentration an AOX zu analysieren. Die Massenkonzentration der Standardlösung soll in einem zu den Schlammproben vergleichbaren Konzentrationsbereich liegen. Anstelle der Schlammprobe ist ein Aliquot der p-Chlorphenol-Standardlösung (z.B. 1000 µl eines 10 mg Cl/l Standards) einzusetzen.

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

$$W = \frac{(M - BLW) * 1000}{m}$$

<i>W</i>	Massenanteil an AOX berechnet in mg Chlor/kg lyophilisierte Probe
<i>m</i>	zur Analyse eingesetzte lyophilisierte Schlammasse in mg
<i>M</i>	Meßwert in µg Cl
<i>BLW</i>	Blindwert in µg Cl

Das Ergebnis wird in mg Chlor/kg bezogen auf die Trockensubstanz bei 105°C angegeben.

Kenndaten

Schwankungsbreite der Meßergebnisse: 7 %. Die quantitative Bestimmung erfolgt bis 5 mg Cl/kg lyophilisierte Probe.

6. BESTIMMUNG DER KOHLENWASSERSTOFFE NACH

ASTM 5520 UND ÖNORM M 6608 - 1

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

- Extraktion von Klärschlamm mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan in einer Soxhlet-Apparatur
- Reinigung eines Aliquots über Aluminiumoxid
- Messung des gereinigten Extraktes am FTIR

Gerät

FTIR Perkin Elmer System 2000

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

1,1,2-Trichlortrifluorethan p.A. (TTE)	Merck 8440
Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral (Aktivität 1)	Merck 1077
Extraktionshülsen 22 x 80 mm	Marchery & Nagel MN 645
silanisierte Glaswolle	Serva 22367

Durchführung

- *Probenvorbereitung*

0,5 - 1,5 g lyophilisierter Klärschlamm werden in eine Extraktionshülse eingewogen, mit silanisierter Glaswolle abgedeckt und mit ca. 200 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan vier Stunden in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Der erhaltene Extrakt wird auf 250 ml aufgefüllt und ein Aliquot von z.B. 50 ml über eine Aluminiumoxid-Säule (ca. 4 g) gereinigt. Der gereinigte Extrakt wird auf definiertes Volumen gebracht und einer FTIR-Messung zugeführt.

- *Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes*

Je nach der zu erwartenden Konzentration des Analyten wird die Probe im FTIR gegen reines TTE in 0,1 cm, 1 cm, 2 cm oder 5 cm-Quarzglasküvetten vermessen. Es wird ein Spektrum von 3200 - 2700 cm^{-1} aufgenommen und die Absorptionen bei 3030 cm^{-1} (CH), 2958 cm^{-1} (CH_3) und 2924 cm^{-1} (CH_2) bestimmt.

Ermittlung des Blindwertes

In eine leere Extraktionshülse wird silanisierte Glaswolle gegeben; diese Blindwertprobe wird analog einer Klärschlammprobe extrahiert, gereinigt und analysiert.

Überprüfung des Meßverfahrens

Hierzu werden Standardlösungen mit bekannter Massenkonzentration an Squalan auf Klärschlammproben aufdotiert. Die dotierten Proben werden analog den echten Proben in der Soxhletapparatur extrahiert, gereinigt und am FTIR vermessen.

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

$$\rho(KW) = \frac{1,3V_{TE} \left(\frac{E_1}{c_1} + \frac{E_2}{c_2} + \frac{E_3}{c_3} \right)}{E_p * d} * f$$

$\rho(KW)$	Gehalt der Wasserprobe an Kohlenwasserstoffen [mg/l]
V_{TE}	Volumen des zur Extraktion eingesetzten Extraktionsmittels
E_1	spektrales Absorptionsmaß der CH_3 -Bande bei 2958 cm^{-1}
c_1	Gruppenextinktionskoeffizient der CH_3 -Bande; empirisch ermittelt zu $(8,3 \pm 0,3)\text{ ml.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
E_2	spektrales Absorptionsmaß der CH_2 -Bande bei 2924 cm^{-1}
c_2	Gruppenextinktionskoeffizient der CH_2 -Bande; empirisch ermittelt zu $(5,4 \pm 0,2)\text{ ml.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
E_3	spektrales Absorptionsmaß der CH -Bande bei 3030 cm^{-1}
c_3	Gruppenextinktionskoeffizient der CH -Bande; empirisch ermittelt zu $(0,9 \pm 0,1)\text{ ml.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
E_p	Einwaage der Probe in kg
d	optische Länge der eingesetzten Küvette [cm]
f	Verdünnungsfaktor

Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in mg/kg Trockensubstanz (lyo).

Kenndaten

Schwankungsbreite der Meßergebnisse: 8 %

Bestimmungsgrenze:

100 mg/kg Trockensubstanz

Nachweisgrenze:

50 mg/kg Trockensubstanz

Referenzen

ÖNORM M 6608-1, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mittels IR-Spektroskopie

ASTM 5520 c-f, Oil and grease (Partition Infrared Method, Soxhlet Extraction Method, Extraction Method for Sludge Samples, Hydrocarbons)

7. BESTIMMUNG DER LINEAREN ALKYL BENZOLSULFONATE (LAS)

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Mit der beschriebenen Methode können LAS in lyophilisierten Klärschlammproben in Konzentrationen von 400 - 8000 mg/kg Trockensubstanz (lyo) bestimmt werden:

- Soxhletextraktion der LAS mit alkalischem Methanol
- Entfernen des Extraktionsmittels
- Aufnahme des Trockenrückstandes in Wasser/Methanol und Ansäuern mit Salzsäure auf pH = 1
- Reinigung des wäßrigen Methanolextraktes über eine C18-Festphase
- Elution der LAS mit Methanol
- Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion bei 225 nm
- Kalibrierung mit externen Standards

Geräte

Festphasenextraktionssystem Baker-Spe 21 (Baker)

HPLC-System (Waters):

- 1 Pumpe 510
- 1 Pumpe 590
- Autosampler WISP 712
- Photodiodearray-Detektor 990
- System Interface Module
- Gerätesteuer- und Auswertesoftware Millennium 2010

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Acetonitril, gradient grade	Merck 30
Methanol, gradient grade	Merck 6007
Dodecylbenzolsulfonsäure Natriumsalz 80-85 %	Fluka 44200
Formaldehydlösung mind. 37 %, p.A.	Merck 4003
Kaliumhydroxid Plätzchen, p.A.	Merck 5033
Natriumperchlorat-Monohydrat $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.A.	Merck 6564
Salzsäure 25 %, p.A.	Merck 316
Reinstwasser	hergestellt mit Milli-Q-Plus

Extraktionshülsen 22 x 80 mm	Schleicher & Schüll 350 211
Festphasenextraktionssäule: Isolut C 18 (EC), 1 g	IST 221-0100-C
HPLC-Vorsäule: LiChrospher 100 RP-18, 5 µm, 4 mm x 4 mm ID	Merck 50957
HPLC-Trennsäule: LiChrospher 100 RP-18, 5 µm, 125 mm x 4 mm ID	Merck 50943

Standardherstellung

Stammlösung

1 g Natriumdodecylbenzolsulfonat wird eingewogen, 1 ml Formaldehydlösung dazugegeben und mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt (10 g LAS /l Reinstwasser).

Kalibrierlösungen

In je einem 100 ml Meßkolben werden 100 µl, 500 µl, 1 ml, 1,5 ml und 2 ml der Stammlösung mit Methanol auf 100 ml verdünnt. Diese Kalibrierlösungen enthalten 10 mg, 50 mg, 100 mg, 150 mg und 200 mg LAS/l Methanol.

Durchführung

- Probenvorbereitung

Soxhletextraktion

250 mg der lyophilisierten Klärschlammprobe werden in eine Extraktionshülse (22 x 80 mm) gegeben und im Soxhletextraktor (30 ml) mit 120 ml 0,5 M Kaliumhydroxid in Methanol 4 Stunden extrahiert.

Das Lösungsmittel wird am Rotavapor (Temperatur: 40°C) entfernt und der Trockenrückstand in 30 ml Wasser/Methanol (70/30 V/V) aufgenommen. Der pH-Wert wird mit 25 %iger Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Anschließend wird die Probe ca. 1 min im Ultraschallbad behandelt, um das Kaliumchlorid in Lösung zu bringen (= Soxhletextrakt).

Festphasenreinigung

Vorbehandlung der C18 - Festphasenextraktionssäule

Die C18-Säule wird mit 3 ml Methanol und mit 2 ml 0,1 N Salzsäure gereinigt, konditioniert und aktiviert.

Reinigung und Elution der Probe

Der Soxhletextrakt wird über die C18-Säule gesaugt (Fluß: ca. 4 ml/min).

Die Säule wird mit 2 ml 0,1 N Salzsäure nachgewaschen.

Die LAS werden mit 9 ml (3 x 3 ml) Methanol in einen 10 ml Meßkolben eluiert.

Dann wird mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt (= Probenextrakt).

- HPLC-Bestimmung

Wenn nötig, wird der Probenextrakt mit Methanol in Abhängigkeit von der Analytkonzentration in geeigneter Weise verdünnt.

HPLC-Meßbedingungen

Vorsäule: LiChrospher 100 RP-18, 5 µm, 4 mm x 4 mm ID (Merck 50957)

Trennsäule: LiChrospher 100 RP-18, 5 µm, 125 mm x 4 mm ID (Merck 50943)

Gradientenelution: Linearer Gradient

Zeit [min]	Acetonitril [%]	0,1 M NaClO ₄ ·H ₂ O in Acetonitril/Wasser (25/75 V/V) [%]
0,0	15	85
1,0	15	85
20,0	40	60
22,0	40	60
25,0	70	30
35,0	70	30
45,0	15	85

Flußrate: 1 ml/min
 Injektionsvolumen: 50 µl Probenextrakt
 Detektion: UV bei 225 nm
 Meßwert: Peakfläche

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Die Kalibrierung erfolgt mit externen Standards mit der Gerätesoftware über fünf Kalibrierungspunkte. Als Referenzsubstanz wird Natriumdodecylbenzolsulfonat verwendet, eine Mischung von LAS-Homologen. Für die Kalibrierung wird die Gesamtfläche dieser Homologen herangezogen. Die Ergebnisse werden mit dem Reinheitsgrad der Referenzsubstanzen (82,5 %) und mit dem Faktor des Probenvorbereitungsschrittes (x 40) sowie mit der mittleren Wiederfindungsrate korrigiert.

Die Ergebnisse werden in mg/kg TS Iyo angegeben.

Kenndaten**Arbeitsbereich:**

400 - 8000 mg/kg TS Iyo

Bestimmungsgrenze:

400 mg/kg TS Iyo

Nachweisgrenze:

200 mg/kg TS lyo

Wiederfindungsraten

Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten werden 250 mg Klärschlamm mit LAS dotiert. Es werden je 1 Zumischprobe mit einer LAS-Konzentration von 2 g/kg TS lyo, 5 g/kg TS lyo, 7,5 g/kg TS lyo und 10 g/kg TS lyo sowie je 4 Zumischproben mit einer LAS-Konzentration von 20 g/kg TS lyo, 30 g/kg TS lyo und 40 g/kg TS lyo nach der Arbeitsvorschrift analysiert und der Gehalt an LAS bestimmt.

Die mittlere Wiederfindungsrate (MWFR) wird aus den Wiederfindungsraten von diesen 16 Zumischproben (LAS-Konzentrationen von 2 - 40 g/kg TS lyo) bestimmt:

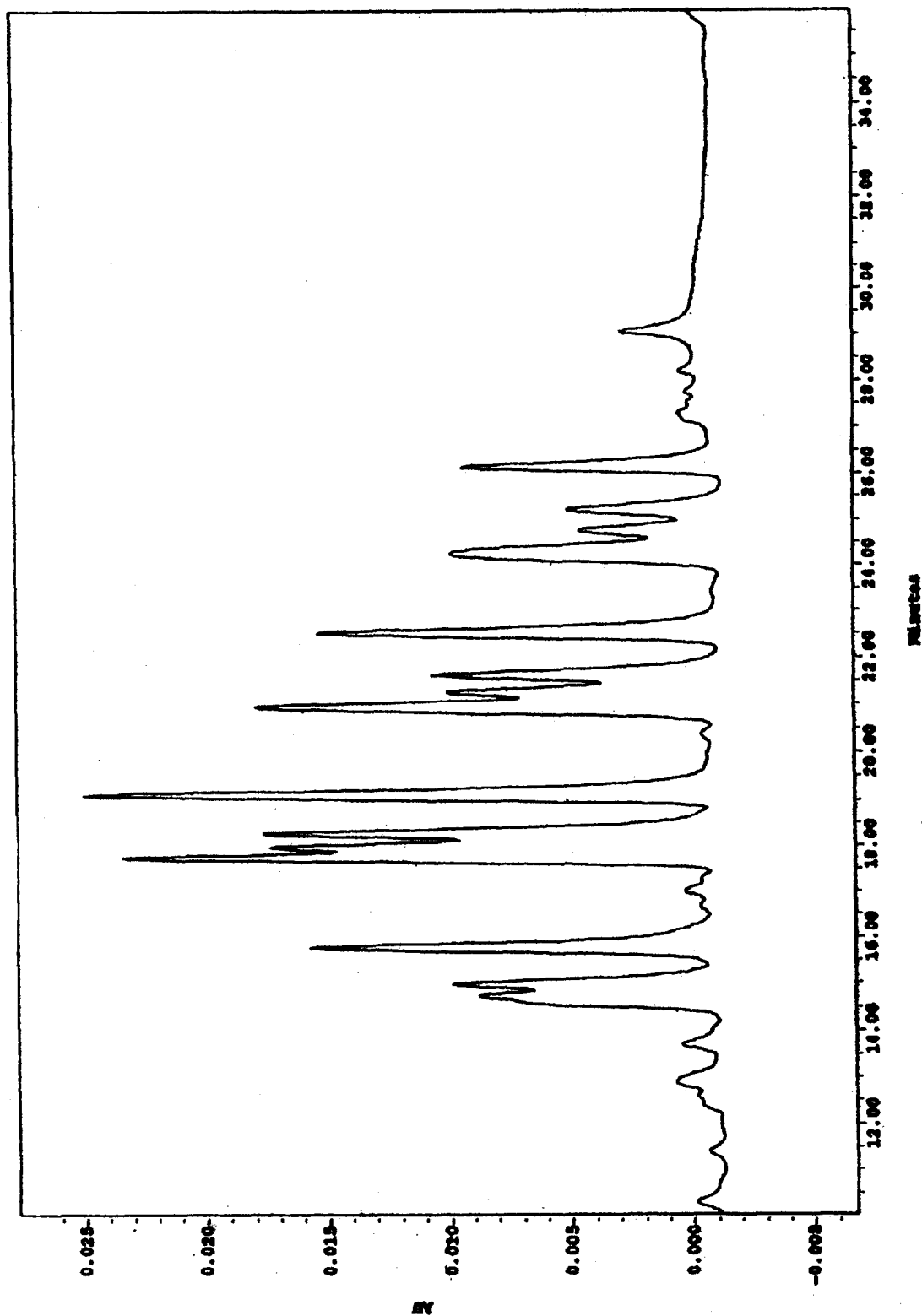
	MWFR	(+/- s)
LAS	90,7	(5,0)

MWFR = mittlere Wiederfindungsrate von 16 Zumischungen in %
 +/- s = Standardabweichung in %

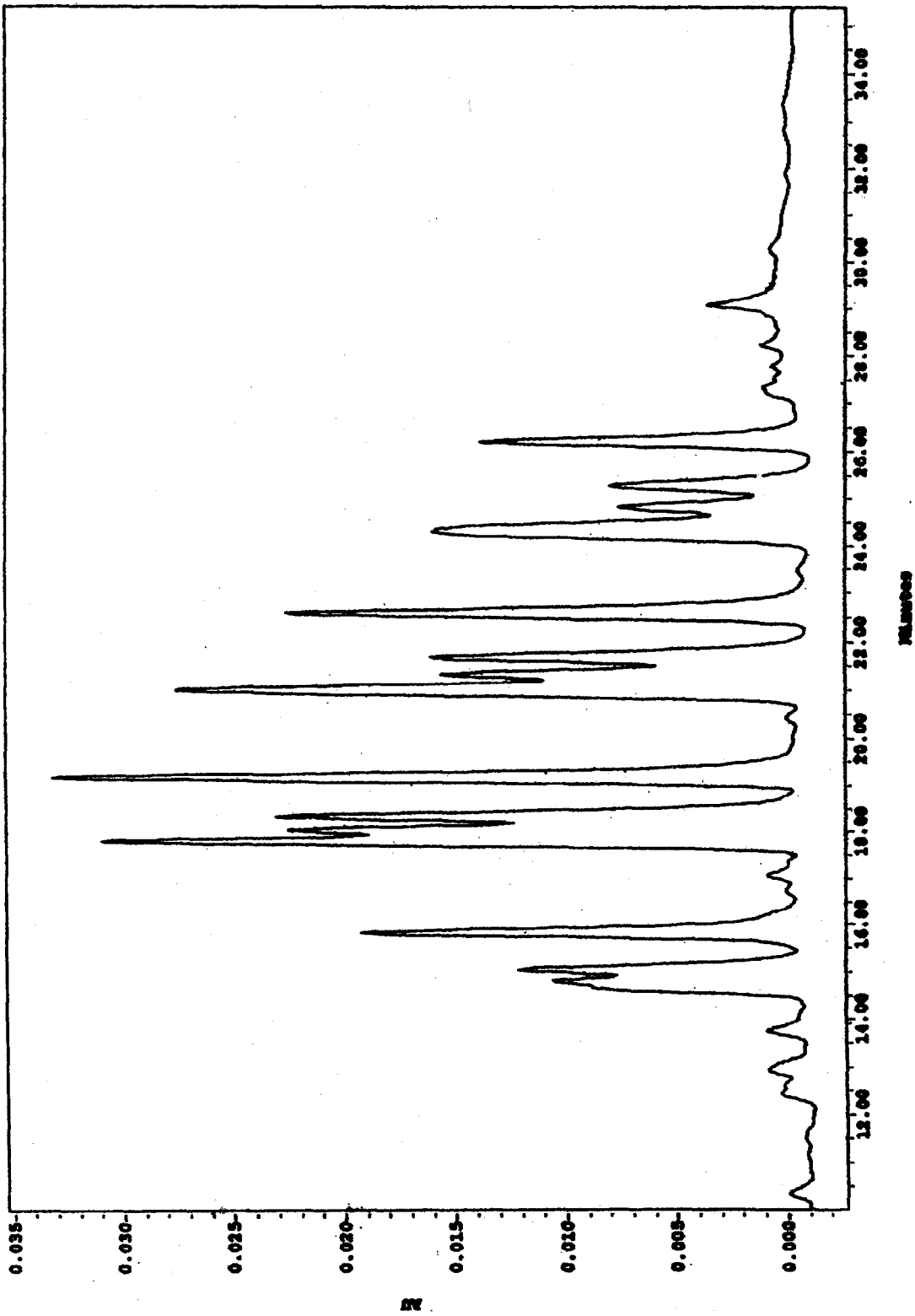
Referenzen

L. Comellas, J.L. Portillo, M.T. Vaquero, „Development of an analytical procedure to study linear alkylbenzenesulphonate (LAS) degradation in sewage sludge-amended soils“, Journal of Chromatography A, 657 (1993) 25-31

HPLC-Chromatogramm einer LAS-Kalibrierlösung (Konzentration: 150 mg/l)



HPLC-Chromatogramm einer Klärschlammprobe



8. BESTIMMUNG DER NICHTIONISCHEN TENSIDE

8.1. 4-NONYLPHENOLEN (ISOMERENGEMISCH BEZ. NONYLREST)

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Das Verfahren eignet sich für die Bestimmung von 4-Nonylphenolen im Klärschlamm in Konzentrationen von 5 - 500 mg/kg Trockensubstanz (TS lyo).

Geräte

HPLC System (Hewlett-Packard)

- Pumpe 1050
- Autosampler 1050
- Fluoreszenzdetektor 1046 A
- Auswertesystem 9000/300

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Ethylacetat HPLC-Qualität	Rathburn Cat.Nr. RH1013
n-Hexan HPLC-Qualität	Rathburn Cat.Nr. RH1002
4-Nonylphenol	85 %, techn. Gemisch von Nonylisomeren, Fluka Best.Nr. 74430
2-Propanol	Li Chrosolv, Merck, Best. Nr. 1040
Filterhülsen	Schleicher & Schüll, 25 x 90 mm, Ref.Nr. 350218

Standardherstellung

Stammlösung

1,18 g des technischen Produktes werden in einem 100 ml Meßkolben eingewogen. Der Meßkolben wird mit Ethylacetat bis zur Marke aufgefüllt. Diese Stammlösung enthält 10,0 mg 4-Nonylphenole pro Milliliter.

Kalibrierlösungen

In je einem 100 ml Meßkolben werden 20, 30, 40, 50, 60, 100, 300, 500 und 750 µl Stammlösung mit n-Hexan auf 100 ml verdünnt. Die Kalibrierlösungen enthalten 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20, 50 und 75 mg 4-Nonylphenole pro Liter.

Durchführung

- *Probenvorbereitung*

Soxhletextraktion

20,0 g lyophilisierte Klärschlammprobe werden in eine Filterhülse gefüllt und im Soxhletextraktor mit 90 ml n-Hexan 8 Stunden lang extrahiert.

Der Extrakt wird durch ein Faltenfilter filtriert und in einem 100 ml Meßkolben bis zur Marke mit n-Hexan aufgefüllt. Diese Lösung wird direkt mit der HPLC analysiert.

- *HPLC-Bestimmung*

HPLC-Meßbedingungen

Vorsäule:	Hypersil APS, 5 µm, 20 x 4 mm
Trennsäule:	Hypersil APS, 5 µm, 200 x 4 mm
Elution:	isokratisch
Flußrate:	2 ml/min
Injektionsvolumen:	25 µl Probenextrakt (das Injektionsvolumen kann bei niederen Analytkonzentrationen (< 10 mg/kg lyo Klärschlamm) bis auf max. 50 µl erhöht werden)
Detektion:	Fluoreszenz bei 225/304 nm
Empfindlichkeit:	13
Meßwert:	Peakfläche

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Kalibrierpunkte:	Arbeitsbereich I: 5 Arbeitsbereich II: 6
------------------	---

Die Kalibrierung erfolgt mit externen Standards. Die Erstellung der Kalibrierung erfolgt mittels Gerätesoftware. Als Referenzsubstanz wird ein technisches Isomerengemisch von 4-Nonylphenolen eingesetzt. Für die Kalibrierung wird die Fläche des Summenpeaks dieser Isomeren herangezogen. Die Ergebnisse werden nicht wiederfindungskorrigiert angegeben.

Kenndaten

Arbeitsbereiche:

- I : 5 - 30 mg/kg TS lyo
- II : 20 - 500 mg/kg TS lyo

Bestimmungsgrenze:

5 mg/kg TS lyo

Nachweisgrenze:

1 mg/kg TS lyo

Wiederfindungsraten

Herstellung der Wiederfindungsproben:

Dotierung von mit dem Analyten unbelasteten Bodenproben

Bereich: 10 - 40 mg/kg TS lyo

Anzahl der Wiederfindungsproben: 10

Mittlere Wiederfindungsrate: 75 %

Rel. Standardabweichung der durchschnittlichen Wiederfindungsrate: 11 %

Referenzen

A. Marcomini, P.D. Capel, Th. Lichtensteiger, P.H. Brunner, W. Giger; (EAWAG) "Organic Contaminants in Waste Water, Sludge and Sediment, Occurrence, Fate and Disposal", p. 105-123; Elsevier Applied Science, 1989

8.2. 4-NONYLPHENOLMONOETHOXYLATE (4-NONYLPHENOLMONOETHYLEN-GLYKOLETHER) UND 4-NONYLPHENOLDIETHOXYLATE (4-NONYLPHENOL-DIETHYLENGLYKOLETHER)

Grundzüge des Verfahrens

Das Verfahren eignet sich für die Bestimmung von 4-Nonylphenolmonoethoxylaten und 4-Nonylphenoldiethoxylaten (jeweils Isomerengemische bezüglich des Nonylrestes) im Klärschlamm in Konzentrationen von 5 - 100 mg/kg Trockensubstanz (Iyo).

Die Analyten werden nach der Verfahrensvorschrift für 4-Nonylphenole simultan mit diesen bestimmt.

Geräte

analog den 4-Nonylphenolen

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Ethylacetat	HPLC-Qualität, Rathburn Cat.Nr. RH1013
n-Hexan	HPLC-Qualität, Rathburn Cat.Nr. RH1002
Imbentin - N/7A	Technisches Produkt der Fa. Kolb AG, Hedlingen-Schweiz, enthält zu ca. 90 % 4-Nonylphenolmonoethoxylate sowie Spuren von 4-Nonylphenoldiethoxylaten
4-Nonylphenolmonoethoxylate (Isomerengemisch bez. Nonylrest)	$C_9H_{19}-C_6H_4-OCH_2-CH_2-OH$, (C ₁₇ H ₂₈ O ₂); Durch präparative HPLC aus IMBENTIN-N/7A gewonnenes Produkt
4-Nonylphenoldiethoxylate (Isomerengemisch bez. Nonylrest)	$C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2-O)_2H$, (C ₁₉ H ₃₂ O ₃); Durch präparative HPLC aus Imbentin N/7A gewonnenes Produkt
2-Propanol	LiChrosolv, Merck, Best.Nr. 1040
Filterhülsen	z.B. Schleicher & Schüll, 25 x 90 mm, Ref.Nr. 350218

Standardherstellung

Stammlösungen

1,0 g Imbentin-N/7A wird in einem 100 ml Meßkolben eingewogen. Der Meßkolben wird mit Ethylacetat bis zur Marke aufgefüllt. Diese Stammlösung enthält 10,0 mg Imbentin-N/7A pro Milliliter.

4-Nonylphenolmonoethoxylate

0,5 g 4-Nonylphenolmonoethoxylate werden in einem 50 ml Meßkolben eingewogen. Der Meßkolben wird mit Ethylacetat bis zur Marke aufgefüllt. Diese Stammlösung enthält 10,0 mg 4-Nonylphenolmonoethoxylate pro Milliliter.

4-Nonylphenoldiethoxylate

0,05 g Nonylphenoldiethoxylate werden in einen 5 ml Meßkolben eingewogen der Meßkolben wird mit Ethylacetat bis zur Marke aufgefüllt. Die Stammlösung enthält 10,0 mg Nonylphenoldiethoxylate pro Milliliter.

Kalibrierlösungen

In je einem 100 ml Meßkolben werden 20, 40, 100, 150 und 200 µl der Imbentinstamm- lösung mit n-Hexan auf 100 ml verdünnt. Diese Kalibrierlösungen enthalten 2, 4, 10, 15 und 20 mg/l Imbentin.

Dieselben Konzentrationsreihen werden, ausgehend von der 4-Nonylphenolmonoethoxy- lat- sowie der 4-Nonylphenoldiethoxylat-Stammlösung in analoger Weise hergestellt.

Durchführung

- Probenvorbereitung

analog den 4-Nonylphenolen

- HPLC-Bestimmung

analog den 4-Nonylphenolen mit Ausnahme des Injektionsvolumen: 5 µl Probenextrakt; das Injektionsvolumen muß bei Analytenkonzentrationen < 10 mg/kg auf 10 µl erhöht werden.

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Die Kalibrierung erfolgt mit externen Standards. Die Erstellung der Kalibrierung erfolgt mit- tels Gerätesoftware. Als Referenzsubstanzen können die in Hinblick auf den EO-Anteil (Ethylenoxideinheit) reinen Isomerengemische von 4-Nonylphenolmonoethoxylaten sowie 4-Nonylphenoldiethoxylaten verwendet werden.

Da das unmittelbar verfügbare technische Produkt „Imbentin-N/7A“ zu ca. 90 % aus 4-Nonylphenolmonoethoxylaten besteht, kann jedoch dieses Produkt anstelle der nur auf- wendig herstellbaren Reinsubstanzen zur Kalibrierung eingesetzt werden.

Für die Kalibrierung wird die Fläche der jeweiligen Summenpeaks der Nonylisomeren her- angezogen.

Bei Verwendung von Imbentin-N/7A (als Referenzpeak wird hier der Summenpeak der 4-Nonylphenolmonoethoxylat-Isomeren verwendet) als externen Standard für die Bestim- mung der Analyten sind die durch die unterschiedlichen Geradensteigungen der Kalibrati- onsgeraden von Imbentin-N/7A, der 4-Nonylphenolmonoethoxylate sowie der 4-Nonyl- phenol-diethoxylate bedingten Faktoren zu ermitteln und bei der Auswertung zu berück- sichtigen.

Die Ergebnisse werden nicht wiederfindungskorrigiert in mg/kg TS lyo angegeben.

Kenndaten

Arbeitsbereich*:

5 - 100 mg/kg TS Iyo

Bestimmungsgrenze*:

5 mg/kg TS Iyo

Nachweisgrenze*:

2 mg/kg TS Iyo

* = für 4-Nonylphenolmonoethoxylate und 4-Nonylphenoldiethoxylate sowie Imbentin-N/7A

Wiederfindungsraten

Herstellung der Wiederfindungsproben: Dotierung von mit den Analyten unbelasteten, bei 105°C getrockneten Bodenproben mit Imbentin-N/7A. (Alternativ dazu können auch die nur aufwendig herstellbaren Reinsubstanzen 4-Nonylphenolmonoethoxylate und 4-Nonylphenoldiethoxylate verwendet werden.)

Bereich: 10 - 100 mg/kg TS Iyo
Anzahl der Wiederfindungsproben: 10
Mittlere Wiederfindungsrate: 78 %
relative Standardabweichung der mittleren Wiederfindungsrate: 9,5 %

Referenzen

A. Marcomini, P.D. Capel, Th. Lichtensteiger, P.H. Brunner, W. Giger; (EAWAG) "Organic Contaminants in Waste Water, Sludge and Sediment, Occurrence, Fate and Disposal", p. 105-123; Elsevier Applied Science, 1989

9. BESTIMMUNG VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (PAH)

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Mit der beschriebenen Methode können PAH in lyophilisierten Klärschlammproben bestimmt werden:

- 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 Lösungsmittelgemisches
- Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenz- und Photodiodearray-Detektion
- Kalibrierung mit externen Standards

Geräte

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

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Referenzsubstanzen (Promochem):

Acenaphthylen	RAH 064
Acenaphthen	RAH 001
Fluoren	RAH 032
Phenanthren	RAH 051
Anthracen	RAH 002

Fluoranthren	CRM 160 ¹
Pyren	CRM 177 ¹
Triphenylen	CRM 270 ¹
Benzo(a)anthracen	CRM 271 ¹
Chrysen	CRM 269 ¹
Benzo(e)pyren	CRM 050 ¹
Benzo(b)fluoranthren	CRM 047 ¹
Benzo(k)fluoranthren	CRM 048 ¹
Benzo(a)pyren	CRM 051R ¹
Dibenzo(a,h)anthracen	CRM 138 ¹
Benzo(g,h,i)perylen	CRM 052 ¹
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	CRM 053 ¹
Coronen	CRM 272 ¹
n-Hexan LiChrosolv	Merck 4391
Dichlormethan LiChrosolv	Merck 6044
Acetonitril gradient grade	Merck 30
Reinstwasser	hergestellt mit Milli-Q-plus
Soxhlet-Extraktionshülsen 22 x 80 mm	Schleicher & Schuell 350211
Festphasenextraktionssäule PAH SOIL, 1,5 g	Baker 7518-08

¹ CRM = zertifiziert

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

Standardherstellung

Stammlösung

Die Referenzsubstanzen werden in einen 50 ml Meßkolben eingewogen und mit Acetonitril aufgefüllt. Diese Stammlösung enthält die in nachfolgender Tabelle angeführten µg Referenzsubstanzen pro Liter Acetonitril.

Kalibrierlösungen

Die Stammlösung wird 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 die in nachfolgender Tabelle angegebenen Mengen der Referenzsubstanzen je Liter Acetonitril.

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

	Kalibrierlösungen								Stamm- lösung
	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
Fluoranthren	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
Benzo(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
Benzo(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
Benzo(a)pyren	18,100	28,960	36,200	72,400	115,840	144,800	289,600	579,200	2896
Dibenzo(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	

Durchführung

- *Probenvorbereitung*

Alle Glasgeräte werden mit n-Hexan vorgereinigt.

Soxhletextraktion

2 g der lyophilisierten Klärschlammprobe werden in eine Extraktionshülse (22 x 80 mm) gegeben und im Soxhletextraktor (30 ml) mit 150 ml n-Hexan 8 Stunden extrahiert.

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

Vorreinigung über Festphasen

Die Festphasenextraktionssäule PAH SOIL wird mit 5 ml Dichlormethan und 2 x mit je 5 ml n-Hexan gereinigt, konditioniert 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 TurboVap II (Druck: 1 bar, Temperatur: 28°C) auf 500 µl eingeeengt (= Probenextrakt).

- *HPLC-Bestimmung*

HPLC-Meßbedingungen

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			Schaltung Fluoreszenzdetektor				
Zeit [min]	Acetonitril [%]	Wasser [%]	Zeit [min]	Excitation [nm]	Emission [nm]	Verstärkung	
0,0	50	50	0,0	273	337	10	
5,0	50	50	7,0	273	337		
37,0	100	0	13,5	290	320		
60,0	100	0	18,2	251	365		
66,0	50	50	21,1	252	378		
82,0	50	50	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				

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
- Meßwert: Peakfläche

2) Photodiodearray-Detektion:

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

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

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

Die Ergebnisse werden in mg/kg TS Iyo angegeben.

Kenndaten

Bestimmungs- und Nachweisgrenzen, Arbeitsbereiche

Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sowie die Arbeitsbereiche der einzelnen PAH sind in nachfolgender Tabelle angegeben und beziehen sich auf lyophilisierten Klärschlamm.

Tabelle: Arbeitsbereiche, Bestimmungs- und Nachweisgrenzen ($\mu\text{g}/\text{kg TS lyo}$)

	Arbeitsbereich	Bestimmungsgrenze	Nachweisgrenze
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 - 725	23,5	11,7

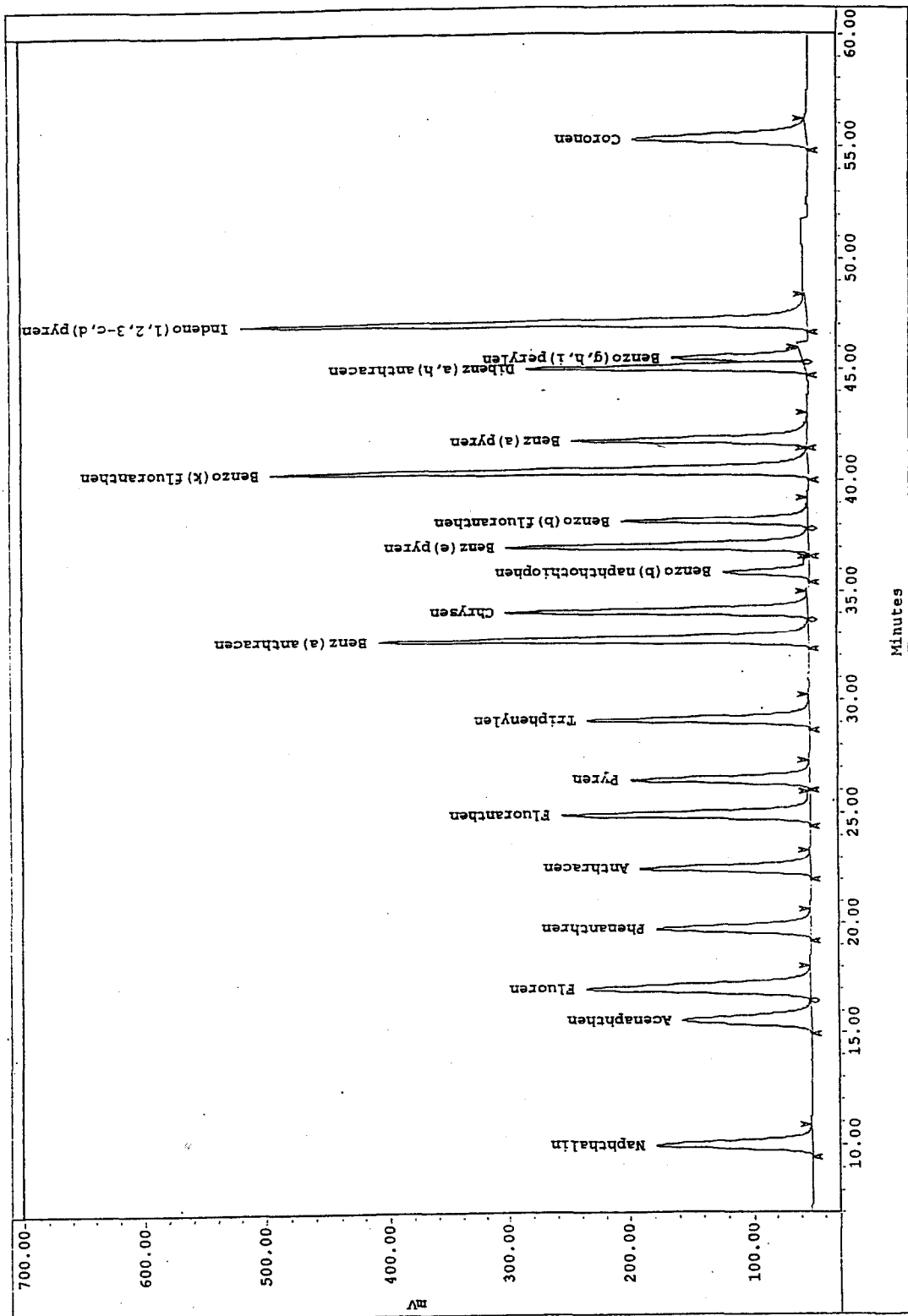
Wiederfindungsraten

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

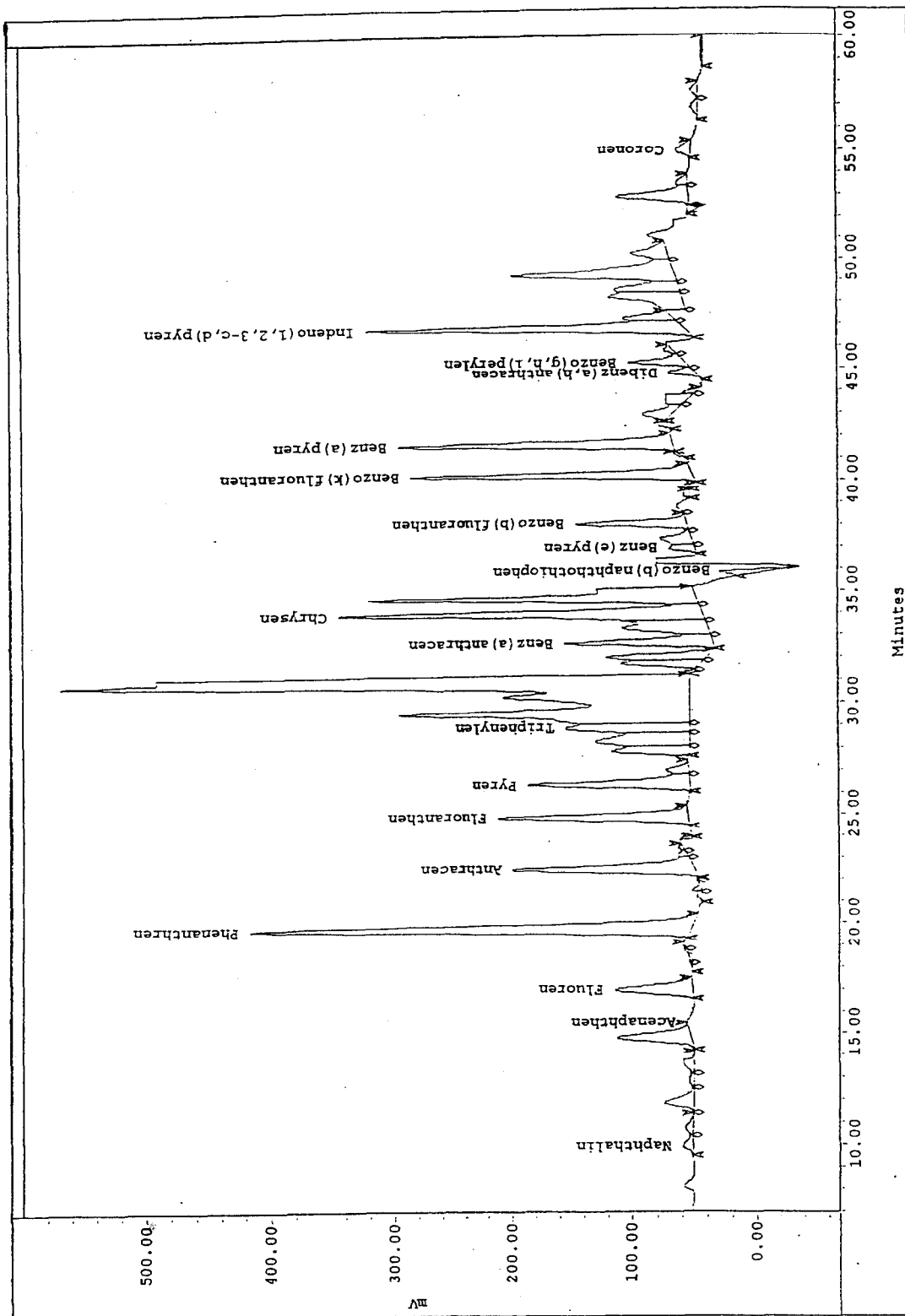
Die mittlere Wiederfindungsrate (MWFR) für die einzelnen PAH wird aus den Wiederfindungsraten der 7 Zumischungen bestimmt (siehe nachfolgende Tabelle).

Tabelle: Mittlere Wiederfindungsraten der PAH

	Dotierte Konzentration (µg/kg TS lyo)	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)
Fluoranthren	332	82,6	(6,7)
Pyren	232	89,9	(13,3)
Triphenylen	161	115	(16,3)
Benzo(a)anthracen	212	84,6	(6,5)
Chyren	78,5	114	(11,0)
Benzo(e)pyren	716	80,0	(4,6)
Benzo(b)fluoranthren	140	85,5	(8,9)
Benzo(k)fluoranthren	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 von 7 Zumischproben in %			
+/- s = Standardabweichung in %			

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

HPLC-Chromatogramm einer Klärschlammprobe (Fluoreszenzdetektion)



10. BESTIMMUNG VON FLÜCHTIGEN AROMATEN

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Mit dieser Headspace GC-Methode können Benzol, Xylole, Styrol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol und Dichlorbenzole in flüssigen Klärschlammproben im unteren μg -Bereich quantifiziert werden. Die Detektion erfolgt mittels Massenspektrometrie im SIM-Mode, die Quantifizierung erfolgt nach der Internen Standardmethode.

Da der Matrixeffekt je nach Feststoffgehalt der Klärschlammproben unterschiedlich ist, erfolgte die Kalibrierung mit einem speziell vorbehandelten Schlamm (siehe Kalibrierlösung).

Geräte

Gaschromatograph, HP 5890, Serie II
Detektor, HP 5971A Mass Spectroscopic Detektor

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

EPA 8020/8240 Aromatic Volatiles Mix (reg. ISO 9001) LOT NO.: LA-49663

je 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Substanz in Methanol:

Benzol, Chlorbenzol, m-Xylol, o-Xylol, p-Xylol, Styrol, Toluol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol

EPA 8020B Surrogate Standard Mix LOT NO.: LA-45471

je 750 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Substanz in Methanol:

1,1,1-Trifluortoluol, 4-Bromfluorbenzol, 2-Bromchlorbenzol, 1,4-Difluorbenzol, Fluorbenzol, 2-Bromfluorbenzol

Standardherstellung

Interne Standards für die gaschromatographische Bestimmung

Der Standard EPA 8020B wird 1:100 mit Methanol verdünnt; zu 10 ml Klärschlamm werden 14 μl der verdünnten Lösung zugesetzt. Dies entspricht einer Konzentration von 10,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ Klärschlamm. Als Interner Standard wird 1,1,1-Trifluortoluol (Surrogate) verwendet.

Stammlösung

Für die Kalibrierung wird der Aromatenstandardmix EPA 8020/8240 1:10 mit Methanol verdünnt; dies entspricht einer Konzentration von 10 µg je Substanz/ml.

Kalibrierlösung und Vorbereitung des vorbehandelten Schlamm

10 ml Klärschlamm werden jeweils mit 1 µl, 2 µl, 5 µl, 10 µl, 20 µl, 30 µl und 40 µl des verdünnten Standards versetzt. Das entspricht einer Konzentration von 1 µg, 2 µg, 5 µg, 10 µg, 20 µg, 30 µg und 40 µg je Substanz pro Liter Klärschlamm.

Da der Matrixeffekt je nach Feststoffgehalt der Klärschlammproben unterschiedlich ist, erfolgt die Kalibration mit einem vorbehandelten Schlamm: Je 10 ml Klärschlamm werden bei 95°C im Stickstoffstrom über Nacht in Head Space Flaschen konditioniert und nachher mit Wasser, das ebenfalls auf 95°C erhitzt und bis zum Erkalten durch Ausblasen mit Stickstoff behandelt wurde, auf 10 ml aufgefüllt. Dieser vorbehandelte Schlamm wird für Wiederfindungsanalysen mit dem Aromatenmix aufgestockt und mit dem Internen Standard dotiert.

Durchführung

- Headspace Probenaufgabe

10 ml Faulschlammprobe werden mit 3 g Na₂SO₄ sicc. und dem Internen Standard versetzt, gasdicht verschlossen und im Headspaceprobengeber 100 min lang zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts temperiert. Anschließend wird ein bestimmtes Gasvolumen entnommen und über eine Probenschleife und beheizte Transferleitung in den GC-Injektor überführt.

- Gaschromatographische Bestimmung

GC Parameter

Injektor	split/splitless
Injektor Temperatur	250°C
Säule	60 m x 250 µm x 0,25 µm Rtx-5 Fa. Restek
Ofen Temperatur-Programm	13°C / 2 min / 70°C/min / 70°C / 1 min / 2°C/min / 150°C / 1 min / 30°C/min / 300°C
Druck	5 PSI Helium constant flow
Split Verhältnis	splitless

MS Parameter

Aufnahme	selected ion monitoring (SIM)
Ions monitored	siehe nachfolgende Tabelle
Dwell time	20 ms/ion
Transferline	280°C

Headspaceparameter

Set Points

Ofen Temperatur	70°C
Loop Temperatur	100°C
Transfer Line Temperatur	100°C

Event Times (Angabe in min)

GC Cycle Time	25
Vial Eq. Time	100
Pressuriz. Time	0,13
Loop Fill Time	0,15
Loop Eq. Time	0,05
Inject Time	0,1

Vial Parameters

First Vial	1
Last Vial	*
Shake	high

Pressures

Carrier	30,2 PSI
Vial Pressurization	18,0 PSI

Die Aufnahme der Spektren erfolgt im SIM-Mode. Die nachfolgende Tabelle gibt die dafür herangezogenen Massenfragmente wieder.

Tabelle: Massenfragmente zur Identifizierung und Quantifizierung

	Molekulargewicht	Quantifizierungsmasse	Identifizierungsmasse
Benzol	78	78	52
1,1,1-Trifluortoluol	146	146	127
Toluol	92	91	65
Chlorbenzol	112	112	77
Ethylbenzol	106	91	106
p,m-Xylol	106	91	106
Styrol	104	104	78
o-Xylol	106	91	106
1,3-Dichlorbenzol	146	146	111
1,4-Dichlorbenzol	146	146	111
1,2-Dichlorbenzol	146	146	111

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Die Auswertung erfolgt nach der Internen Standardmethode. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in µg/l feuchten Klärschlamm.

Kenndaten

Die für den Analyten angegebenen Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Methode beziehen sich auf flüssige Klärschlammproben, die oberen Grenzen der Arbeitsbereiche sind 40 µg der zu untersuchenden Substanzen je Liter flüssigem Klärschlamm.

Tabelle: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in µg/l flüssigen Klärschlamm

Analyt	Bestimmungs- grenzen	Nachweis- grenzen
Benzol	4,41	1,22
Ethylbenzol	4,29	1,20
m,p-Xylole	3,95	1,10
o-Xylol	4,22	1,18
Styrol	8,99	2,57
Toluol	3,95	1,58
1,2-Dichlorbenzol	11,63	3,34
1,3-Dichlorbenzol	8,79	2,51
1,4-Dichlorbenzol	4,83	1,30

Referenzen

Hans Ditrich Eschke und Josef Traud, „Untersuchung von Klärschlämmen und Abwässern mittels Headspace - GC/MS-Technik“, Vom Wasser 79, 269-280 (1992)

11. BESTIMMUNG DER CHLORPHENOLE

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

19 Chlorphenole können als Acetate qualitativ und quantitativ in lyophilisierten Klärschlammproben mit folgender Methode gaschromatographisch bestimmt werden:

- Soxhletextraktion des mit Surrogates dotierten Klärschlammes mit n-Hexan und Aceton unter sauren Bedingungen
- Überführung der Chlorphenole in eine alkalische wäßrige Phase
- Reinigung des wäßrigen Extrakts mit n-Hexan
- 3-malige Veresterung der Chlorphenole mit Acetanhydrid und Überführung der Ester in leichtsiedenden Petrolether
- Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 sicc. und Einengen des organischen Extraktes unter schonenden Bedingungen
- Reinigung durch Säulenchromatographie (10 % desaktiviertes Kieselgel; Elution mit n-Hexan / Toluol)
- Volumenreduktion der Chlorphenolesterfraktion
- Auffüllen auf 1 ml und Bestimmung mittels GC-MSD im SIM-Mode nach der Internen Standardmethode

Geräte

Vakuumrotationskonzentrator Christ	Alpha RVC
Gaschromatograph	HP 5890 II Plus mit Autosampler HP 7673A und MSD Detektor HP 5972

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Kieselgel 60	Merck 7734
Celite 545	Merck 2693
Natriumcarbonat p.A.	Merck 6392
Natriumsulfat sicc. zur organischen Spurenanalyse	Merck 6639
Leichtsiedender Petrolether (30-60°C)	Fluka 77382
Hexan Suprasolv	Merck 4371
Aceton Suprasolv	Merck 12
Acetanhydrid p.A.	Merck 42
H_2SO_4 Suprapur	Merck 714

silanierte Glaswolle	SERVA 22367
Glasfaserhülsen für Soxhletextraktion	Schleicher und Schüll 371045
2-Chlorphenol	ICT A-013N
3-Chlorphenol	ICT A-014N
4-Chlorphenol	ICT A-015N
4-Bromphenol (Surrogate)	Fluka 18010
Pentachlorphenol	ICT A-031N
3,4-Dichlorphenol	ICT A-020N
2,3-Dichlorphenol	ICT A-016N
2,6-Dichlorphenol	ICT A-019N
2,4-/2,5-Dichlorphenol	ICT A-017N / A-018N
3,5-Dichlorphenol	ICT A-021N
2,4,6-Trichlorphenol	ICT A-026N
2,3,6-Trichlorphenol	ICT A-024N
2,3,5-Trichlorphenol	ICT A-023N
2,4,5-Trichlorphenol	ICT A-025N
2,4-Dibromphenol (Surrogate)	SUPELCO NQ 114321
2,3,4-Trichlorphenol	ICT A-022N
3,4,5-Trichlorphenol	SUPELCO R-428270
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	ICT A-030N
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	ICT A-029N
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	SUPELCO R-428290

Standardherstellung und Vorbereitung des Säulenmaterials

Kieselgel

Rund 100 g Kieselgel 60 werden 24 Stunden bei 130°C getrocknet und im Exsikkator auskühlen gelassen. Nun werden 90 g Kieselgel in eine Glasflasche eingewogen, 9 ml H₂O bidest. dazugegeben, die Flasche verschlossen und über Nacht geschüttelt, um alle Klümpchen zu zerstören.

Surrogates:

Als Surrogates werden 2,4-Dibromphenol und Monobromphenol in iso-Octan in einer Konzentration von 16,4 µg/ml bzw. 15,4 µg/ml eingesetzt.

Stammlösung (Acetate für die Grundvalidierung):

Ausgewählte Referenzsubstanzen (als Acetate vorliegend) werden in einen 50 ml Meßkolben eingewogen und mit iso-Octan aufgefüllt. Die Standards in dieser Stammlösung entsprechen 20,7 µg 4-Chlorphenol, 6,7 µg 2,4-Dichlorphenol, 12,9 µg 2,4,6-Trichlorphenol, 4 µg 2,3,4,5-Tetrachlorphenol und 6,5 µg Pentachlorphenol pro ml Lösungsmittel.

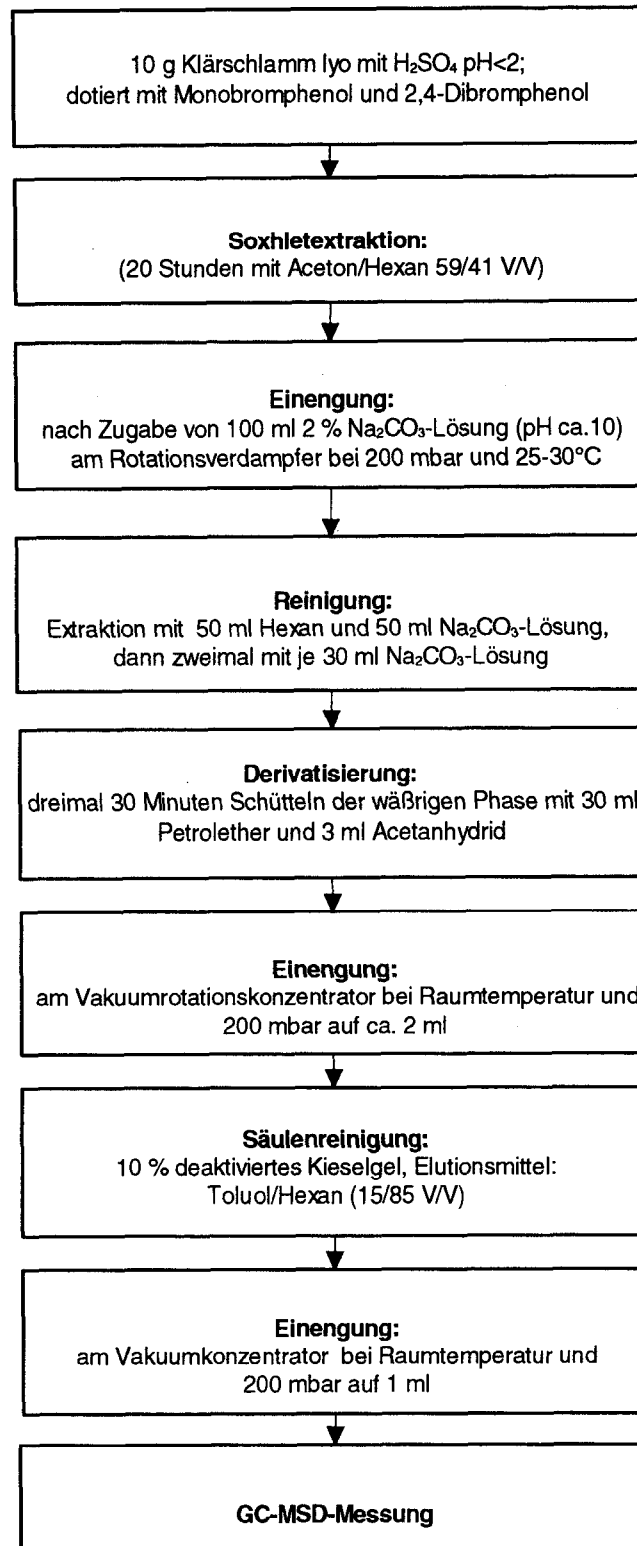
Kalibrierlösung (Acetate für die Grundvalidierung):

Die Stammlösung wird 1:10, 1:20, 1:40, 1:80, 1:160, 1:320, 1:640, 1:1280 und 1:2560 und für 4-Chlorphenol noch 1:5120 mit iso-Octan zu den Kalibrierlösungen verdünnt.

Stammlösung und Kalibrierlösungen zur Bestimmung der Wiederfindungen und einer Kalibrierung über das Gesamtverfahren

In der Stammlösung und in den verwendeten Verdünnungen liegen die Analyten in den nachfolgend angeführten Konzentrationen in Aceton vor.

Analyt	Kalibrierlösungen zur Bestimmung der Wiederfindungen (Konzentrationen in µg/ „x“ µl Aceton)										Stamm- lösung mg/ml
	Mix „100 µl“	Mix „150 µl“	Mix „200 µl“	Mix „300 µl“	Mix „700 µl“	Mix „1000µl“	Mix „1500µl“				
2-Chlorphenol	0,0479	0,07185	0,0958	0,1437	0,3353	0,479	0,7185				1197
3-Chlorphenol	0,0423	0,06345	0,0846	0,1269	0,2961	0,423	0,6345				1057
4-Chlorphenol	0,129	0,1935	0,258	0,387	0,903	1,290	1,935				3230
2,6-Dichlorphenol	0,0288	0,0432	0,0576	0,0864	0,2016	0,288	0,432				720
2,4-/2,5-Dichlorphenol	0,0582	0,0873	0,1164	0,1764	0,4074	0,582	0,873				1454
3,4-Dichlorphenol	0,0194	0,0291	0,0388	0,0582	0,1358	0,194	0,291				486
2,3-Dichlorphenol	0,0546	0,0819	0,1092	0,1682	0,3822	0,546	0,819				1364
3,5-Dichlorphenol	0,0254	0,0381	0,0508	0,0762	0,1778	0,254	0,318				635
2,4,6-Trichlorphenol	0,0846	0,1269	0,1692	0,2538	0,5922	0,846	1,269				2116
2,3,6-Trichlorphenol	0,0484	0,0726	0,0968	0,1452	0,3388	0,484	0,726				1210
2,3,5-Trichlorphenol	0,0415	0,06225	0,083	0,1245	0,2905	0,415	0,6225				1038
2,4,5-Trichlorphenol	0,0194	0,0291	0,0388	0,0582	0,1358	0,194	0,291				486
2,3,4-Trichlorphenol	0,0482	0,0723	0,0964	0,1446	0,3374	0,482	0,723				1070
3,4,5-Trichlorphenol	0,0312	0,0468	0,0624	0,0936	0,2184	0,312	0,468				780
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	0,0403	0,06045	0,0806	0,1209	0,2821	0,403	0,6045				1007
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	0,0593	0,08895	0,1186	0,1779	0,4151	0,593	0,8895				1482
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	0,0254	0,0381	0,0508	0,0762	0,1778	0,254	0,381				635
Pentachlorphenol	0,0494	0,0741	0,0988	0,1482	0,3458	0,494	0,741				1234
Verdünnung	1:25000	1:16650	1:12500	1:8325	1:3571	1:2500	1:1665				

Analysenschema

- Probenvorbereitung

Soxhletextraktion

In eine Glasfaserhülse (33 x 100 mm) werden 4 g Celite 545 vorgelegt. Auf 10 g homogenisierte, lyophilisierte Klärschlammprobe werden je 100 µl der Surrogates und ca. 40 ml des Aceton-n-Hexangemisches (59/41 V/V) aufgetragen, nach ca. 5 Std. (Lösungsmittel ist verdampft) wird der Klärschlamm in die Glasfaserhülse überführt, mit 3 ml $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (1/1 V/V) versetzt und mit silanisierter Glaswolle zugedeckt. Die Hülsen werden in einem 150 ml Soxhletextraktor mit etwa 400 ml Aceton/n-Hexan (59/41 V/V) 20 Stunden lang extrahiert.

Einengung

Der saure Extrakt (pH-Wert zwischen 2 und 4) wird mit 100 ml 2 % Na_2CO_3 -Lösung versetzt und - wenn ein pH-Wert von ca. 10 erreicht ist - am Rotationsverdampfer bei 400 - 200 mbar und 25-30°C auf ca. 150 ml eingengt (Achtung - schäumt stark, langsam Vakuum steigern).

Reinigung durch Flüssig/Flüssig-Extraktion

Der eingengte Extrakt wird mit 50 ml 2 % Na_2CO_3 -Lösung und 50 ml n-Hexan 10 Minuten am Überkopfschüttler geschüttelt, die wäßrige untere Phase wird in eine 500 ml Wasserflasche überführt. Die n-Hexanphase wird weitere 2 mal mit je 30 ml Na_2CO_3 -Lösung gereinigt.

Derivatisierung und Überführen in die organische Phase

Die gesammelte wäßrige Phase wird mit 30 ml Petrolether und 3 ml Acetanhydrid versetzt und am Überkopfschüttler 30 Minuten lang geschüttelt. Die obere organische Phase wird in einer 250 ml Glasflasche gesammelt, die wäßrige Phase wird noch zweimal derivatisiert.

Einengung

Die gesammelten organischen Phasen werden über Nacht mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet, über Faltenfilter in Zentrifugengefäße übergeführt, mit 1 ml iso-Octan versetzt und bei Raumtemperatur und 200 mbar auf 2 - 3 ml mit Hilfe des Rotationsvakuumkonzentrators eingengt.

Reinigung über aktiviertes Kieselgel (10 %)

Eine Chromatographiesäule (ID= 8 mm) wird zuerst mit ein wenig silanisierter Glaswolle und 2,5 g Kieselgel und ca. 3 mm Na_2SO_4 sicc. befüllt. Die Säule wird mit 6 ml n-Hexan gespült, der eingengte Extrakt wird aufgetragen, mit 6 ml n-Hexan nachgespült (verworfen) und mit 25 ml Toluol/n-Hexan 15/85 V/V eluiert.

Einengung

Der Toluol/n-Hexanextrakt wird mit 1 ml iso-Octan versetzt, im Rotationsvakuumkonzentrator bei 25°C und 200 mbar auf unter 1ml eingengt, dannach in ein 1 ml Meßkölbchen überführt und vor der GC-Analyse mit iso-Octan auf 1 ml aufgefüllt.

- Gaschromatographische BestimmungGC Parameter

Injektor	split/splitless
Injektor Temperatur	250°C
Säule	HP5-MS 30 m, 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 µm
Ofen Temperatur Programm	50° (0,5) 20/120 (5) 3,5/180 (2) 70/280 (4) (Zeit in Minuten)
Trägergas	He Constant Flow 5,00 PSI (50°C), 0,775 ml/min
Split Verhältnis	splitless

MS Parameter

Mode	selected ion monitoring (SIM)
detektierte Ionen	siehe nachfolgende Tabelle
Dwell time	20 msec
Transferline	280°C
Ionenquelle	180°C

Die signifikanten Massenfragmente, welche zur Identifizierung und Quantifizierung verwendet wurden, können nachfolgender Tabelle entnommen werden.

Tabelle: Signifikante Massenfragmente

Analyt	MW	Quantifizierungs- masse	Identifizierungs- massen
2-Chlorphenolacetat	170	128	130,170
3-Chlorphenolacetat	170	128	130,170
4-Chlorphenolacetat	170	128	130,170
4-Bromphenolacetat (surrogate)	216	174	----
2,6-Dichlorphenolacetat	204	162	164,166,204
2,4- /2,5-Dichlorphenolacetat	204	162	164,166,204
3,4-Dichlorphenolacetat	204	162	164,166,204
2,3-Dichlorphenolacetat	204	162	164,166,204
3,5-Dichlorphenolacetat	204	162	164,166,204
2,4,6-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200,240
2,3,6-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200,240
2,3,5-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200,240
2,4,5-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200,240
2,4-Dibromphenolacetat (surrogate)	294	252	254

Fortsetzung der Tabelle: Signifikante Massenfragmente

Analyt	MW	Quantifizierungs- masse	Identifizierungs- massen
2,3,4-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200
3,4,5-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200,240
2,3,5,6-Tetrachlorphenolacetat	274	230	232,234,274
2,3,4,6-Tetrachlorphenolacetat	274	230	232,234,274
2,3,4,5-Tetrachlorphenolacetat	274	230	232,234,274
Pentachlorphenolacetat	308	266	268,264,308

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Die für die Analyten angegebenen Gehalte in den Klärschlammproben werden über das Gesamtverfahren (für jeden einzelnen Analyt durchgeführt) erhalten. Die Chlorphenolacetate wurden bis zu einer Bestimmungsgrenze von 8 µg/kg TS lyo quantifiziert. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in µg/kg TS lyo.

Kenndaten

Die Analytik mit Surrogates bietet die Möglichkeit die Ergebnisse wiederfindungskorrigiert anzugeben, da die vor der Probenvorbereitung zugegebenen Surrogates-Standards annähernd gleiche Verluste aufweisen wie die gesuchten Analyten.

Zur Ermittlung der Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Methode wurde eine Grundvalidierung mit je einem Vertreter der Chlorphenolacetatuntergruppen (gleicher Chlorierungsgrad je Untergruppe) durchgeführt. Da nur Pentachlorphenolacetat und Dichlorphenolacetat seit Herbst dieses Jahres im Handel erwerbbar sind, wurden die von einem Universitätsinstitut hergestellten Acetate dafür verwendet. Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Grundvalidierung werden mit den Wiederfindungsraten für Klärschlamm korrigiert, um die Kenndaten für diese Matrix zu erhalten.

Analyt	Nachweisgrenze	Bestimmungsgrenze
4-Chlorphenol	1,7 µg/kg	6,2 µg/kg
2,4-Dichlorphenol	1,25 µg/kg	4,7 µg/kg
2,4,6-Trichlorphenol	1,25 µg/kg	3,3 µg/kg
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	1,0 µg/kg	4,0 µg/kg
Pentachlorphenol	1,3 µg/kg	5,0 µg/kg

Wiederfindungsraten

Für Wiederfindungsanalysen werden beliebige Klärschlammproben mit je 200 µl, 300 µl, 700 µl, 1000 µl und 1500 µl der Chlorphenol - Standardmischung zur Bestimmung der Wiederfindungen dotiert. Die Soxhletextraktion, Veresterung und restliche Aufarbeitung erfolgt wie beschrieben. Die mittleren Wiederfindungsraten (MWFR) für die einzelnen Chlorphenolester werden aus den Wiederfindungsraten von 12 Zumischungen bestimmt und auf Chlorphenole umgerechnet.

Für die Surrogates Mono- und Dibromphenol werden die im Handel nicht erhältlichen Ester kalibriert. Die MWFR für diese beiden bromierten Phenolester werden aus den Wiederfindungsraten von 12 Zumischungen bestimmt und auf Bromphenole umgerechnet.

Analyt	MWFR (+/-s)
Chlorphenol	65 % (±13,2)
4-Bromphenol (surrogate)	56 % (±6,0)
Dichlorphenol	59 % (±10,7)
Trichlorphenol	64 % (±9,1)
2,4-Dibromphenol (surrogate)	81 % (±13,6)
Tetrachlorphenol	78 % (±11,8)
Pentachlorphenol	77 % (±12,6)

Referenzen

Analysis of Phenols by Chemical Derivatization. V. Determination of Pentachlorophenol and 19 other chlorinated Phenols in Sediments; Hing-Bin Lee, Yvonne D. Stokker und Alfred S.Y. Chan; I. Assoc. of. and. Chem. (Vol. 70, Nr. 6, 1987)

12. **BESTIMMUNG VON CHLORBENZOLEN, HEXACHLORCYCLO- HEXANEN, DDT UND METABOLITEN, POLYCHLORIERTEN UND POLYBROMIERTEN BIPHENYLEN**

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Mit der beschriebenen Methode werden insgesamt 47 halogenorganische Substanzen qualitativ und quantitativ in Klärschlammproben gaschromatographisch bestimmt. Die Detektion erfolgt mittels ECD und Massenspektrometrie im SIM-Mode. Die Quantifizierung erfolgt nach der Internen Standardmethode.

Analyten und deren interne Abkürzungen

Chlorbenzole	CB
polychlorierte Biphenyle	PCB
polybromierte Biphenyle	PBB
Hexachlorcyclohexane	HCH
Octachlorstyrol	OCS
DDT und Metabolite	DDX

Die Analyse erfolgt mit gefriergetrocknetem Klärschlamm, der mit n-Hexan am Soxhlet extrahiert wird. Dieser Extrakt muß zur Entfernung des vorhandenen Schwefels mit Kupferpulver unter Rückfluß gekocht werden. Anschließend wird der Extrakt geteilt und einer zweimaligen säulenchromatographischen Reinigung unterworfen. Mit Kieselgel-Silbernitrat werden der restliche Schwefel und Teile der Matrixverunreinigungen entfernt, mit Florisil erfolgt das endgültige Clean-up.

Je nach Matrix, die von Klärschlamm zu Klärschlamm sehr unterschiedlich sein kann, ist auch nach dieser zweimaligen säulenchromatographischen Reinigung eine gaschromatographische Bestimmung der PCB wegen koeluerender Störsubstanzen oft nicht möglich. In diesem Fall wird zusätzlich mit der zweiten Extrakthälfte eine Reinigung über Kieselgel/Silbernitrat und Aluminiumoxid statt Florisil durchgeführt.

In dem dabei erhaltenen Eluat sind zwar HCH und DDX nicht enthalten, die PCB und PBB aber gaschromatographisch gut auswertbar.

Geräte

Carlo Erba HRGC 5300
Fisons GC 8000 mit Trio 1000 Massenspektrometer

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Florisil (60-100 mesh)		J.T. Baker 3369
Aluminiumoxid B Aktivität Super I		ICN Biomedicals
Silica Gel (0.05-2mm)		J.T.Baker 0253
Silbernitrat z.A.		Merck 1512
Glaswolle, mit Hexan vorgereinigt		
n-Hexan zur Rückstandsanalyse		Merck Art.: 4371
α -Hexachlorcyclohexan		Ehrenstorfer L140710
β -Hexachlorcyclohexan		Ehrenstorfer L140720
γ -Hexachlorcyclohexan		Ehrenstorfer L140730
δ -Hexachlorcyclohexan		Ehrenstorfer L140740
2-Bromobiphenyl	PBB 1	Promochem RBF 076
3-Bromobiphenyl	PBB 2	Promochem RBF 077
4-Bromobiphenyl	PBB 3	Promochem RBF 078
2,6-Dibromobiphenyl	PBB 10	Promochem RBF 079
4,4'-Dibromobiphenyl	PBB 15	Promochem RBF 080
2,2'-Dibromobiphenyl	PBB 4	Promochem RBF 081
2,4-Dibromobiphenyl	PBB 7	Promochem RBF 082
2,5-Dibromobiphenyl	PBB 9	Promochem RBF 083
2,4,6-Tribromobiphenyl	PBB 30	Promochem RBF 084
2,2',5-Tribromobiphenyl	PBB 18	Promochem RBF 085
2,3',5-Tribromobiphenyl	PBB 26	Promochem RBF 086
2,4',5-Tribromobiphenyl	PBB 31	Promochem RBF 097
2,4,5-Tribromobiphenyl	PBB 29	Promochem RBF 084
3,4,5-Tribromobiphenyl	PBB 38	Promochem RBF 098
2,2',4',5-Tetrabromobiphenyl	PBB 49	Promochem RBF 088
2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl	PBB 52	Promochem RBF 089
3,3',5,5'-Tetrabromobiphenyl	PBB 80	Promochem RBF 090
2,2',5,6-Tetrabromobiphenyl	PBB 53	Promochem RBF 091
2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl	PBB 103	Promochem RBF 092
2,2',4,5,5'-Pentabromobiphenyl	PBB 101	Promochem RBF 099
2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl	PBB153	Promochem RBF 094
2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl	PBB 155	Promochem RBF 093
o,p'-DDD	OPD	Promochem L120300
o,p'-DDE	OPE	Promochem L120400
p,p'-DDE	PPE	Promochem L120410
o,p'-DDT	OPT	Promochem L120810
p,p'-DDT	PPT	Promochem L120820
Octachlorstyrol		Promochem C157100)
Bromoxynil		Ehrendorfer E 107800
Polychlorbiphenyl 28		Riedel-de Haën 35601
Polychlorbiphenyl 52		Riedel-de Haën 35599

Polychlorbiphenyl 77		Riedel-de Haën 35496
Polychlorbiphenyl 81		Promochem
Polychlorbiphenyl 101		Riedel-de Haën 35603
Polychlorbiphenyl 126		Promochem
Polychlorbiphenyl 138		Riedel-de Haën 35494
Polychlorbiphenyl 153		Riedel-de Haën 35602
Polychlorbiphenyl 169		Promochem
Polychlorbiphenyl 180		Riedel-de Haën 35495
Decachlorbiphenyl		Promochem PCB 209
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	TCB 2	Riedel-de Haën 36620
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	TCB 1	Riedel-de Haën 36928
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	TCB 1	Riedel-de Haën 36622
Pentachlorbenzol		Riedel-de Haën 35886
Hexachlorbenzol		Riedel-de Haën 45522

Standardherstellung und Vorbereitung von Säulenmaterial

Säulenmaterial

Kieselgel-Silbernitrat (KG-Silbernitrat)

10 g Silbernitrat werden in 40 ml Wasser gelöst und portionsweise zu 90 g aktiviertem Kieselgel 60 gegeben. Danach wird ca. 15 min geschüttelt, bis die Mischung homogen ist und 30 Minuten stehengelassen. Die Mischung wird in einen auf 70°C vorgeheizten Trockenschrank gegeben und die Temperatur innerhalb von 5 Stunden auf 120°C gesteigert. Danach wird 15 Stunden bei 125°C aktiviert und das Säulenmaterial bis zur Verwendung in einer braunen Flasche aufbewahrt.

Aluminiumoxid

Aktivitätsstufe Super I ohne Vorbehandlung

Florisil

Rund 100 g Florisil werden in einer Kristallisierschale bei 450°C mindestens 5 Stunden, am besten jedoch über Nacht, getrocknet und im Exsikkator abkühlen gelassen. Nun werden 96 g des trockenen Florisils in einen 1000 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 4 ml Wasser versetzt und kräftig geschüttelt, um alle Klümpchen zu zerstören.

Interne Standards für die gaschromatographische Bestimmung

Als Interne Standards werden Decachlorbiphenyl in 2-Propanol (Isopropanol) in einer Konzentration von 400 pg/µl und Bromoxynil in 2-Propanol in einer Konzentration von 1 ng/µl verwendet.

Stammlösung

In der Standardmischung liegen die folgenden Analyten in den angeführten Konzentrationen vor. Als Lösungsmittel wird n-Hexan verwendet.

α -Hexachlorcyclohexan, β -Hexachlorcyclohexan, γ -Hexachlorcyclohexan,
 δ -Hexachlorcyclohexan, Octachlorstyrol, je 1 ng/ μ l
OPD, OPE, PPE, OPT, PPT, je 1ng/ μ l

PBB 1	1,06 ng/ μ l	PBB 30	0,95 ng/ μ l
PBB 2	0,97 ng/ μ l	PBB 31	0,98 ng/ μ l
PBB 3	0,96 ng/ μ l	PBB 38	0,98 ng/ μ l
PBB 4	1,05 ng/ μ l	PBB 49	1,00 ng/ μ l
PBB 7	1,00 ng/ μ l	PBB 52	0,98 ng/ μ l
PBB 9	1,10 ng/ μ l	PBB 53	1,04 ng/ μ l
PBB 10	1,13 ng/ μ l	PBB 80	1,05 ng/ μ l
PBB 15	0,97 ng/ μ l	PBB 101	1,08 ng/ μ l
PBB 18	1,05 ng/ μ l	PBB 103	1,13 ng/ μ l
PBB 26	1,13 ng/ μ l	PBB 153	1,00 ng/ μ l
PBB 29	1,05 ng/ μ l	PBB 155	1,08 ng/ μ l

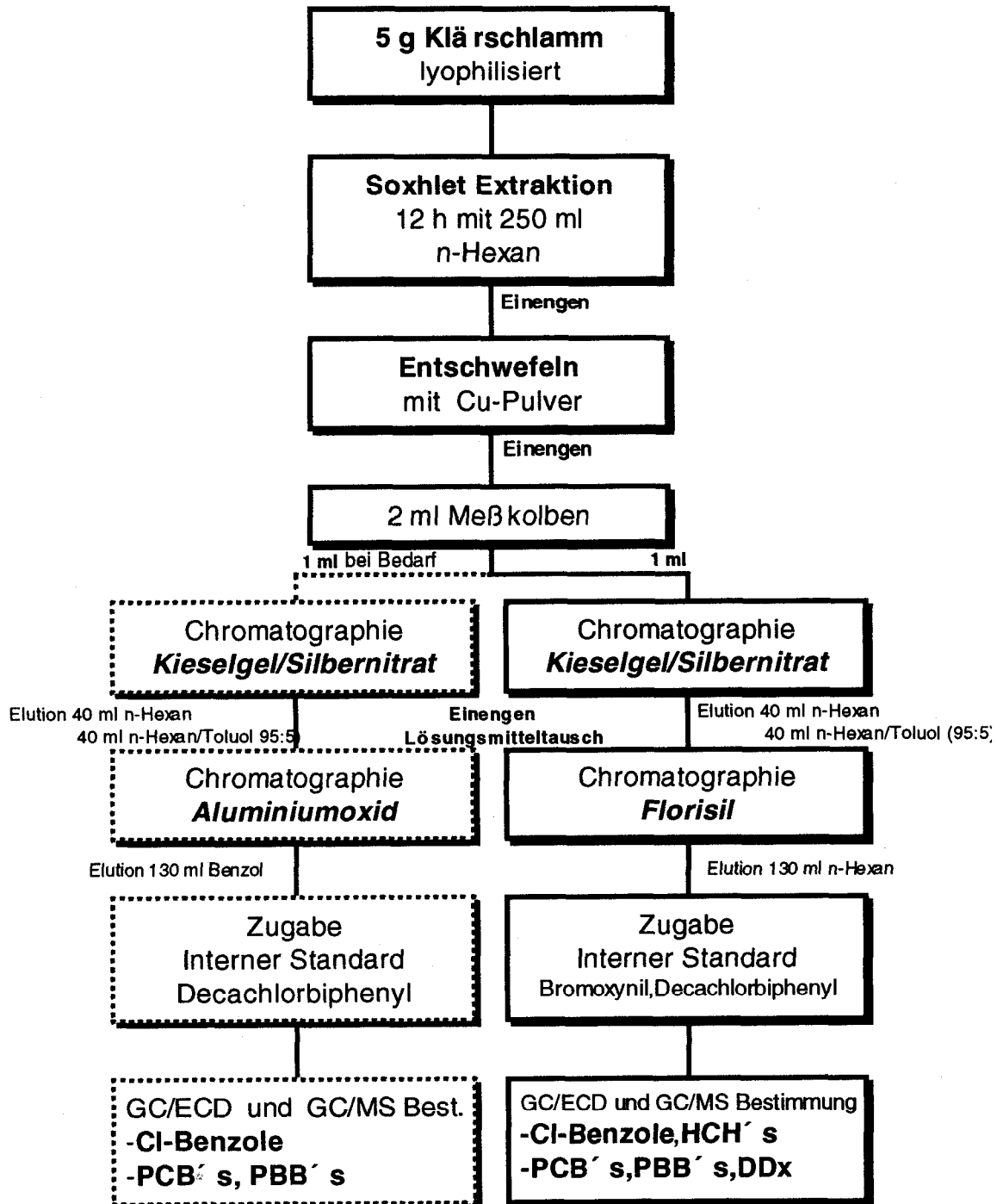
Polychlorbiphenyle 28, 52, 77, 81, 101, 153, 138, 126, 169, 180, je 1 ng/ μ l
Tetrachlorbenzole, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, je 1 ng/ μ l

Kalibrierlösung

Für die Kalibrierung werden jeweils 10 μ l, 30 μ l, 50 μ l, 75 μ l, 100 μ l und 150 μ l der Stammlösung in n-Hexan gelöst und auf 1 ml aufgefüllt. Die Lösungen werden mit je 100 μ l des Internen Standards versetzt und mittels GC-ECD sowie GC-MS gemessen und ausgewertet.

Durchführung

- Analysenschema



- Probenvorbereitung

Bei manchen Proben kann es vorkommen, daß die durchgeführten Reinigungsschritte nicht ausreichen und die Auswertung der PCB's, DDX und PBB's nicht möglich ist, sodaß in diesem Extrakt nur der Gehalt an HCH's bestimmt werden kann. Zur Bestimmung der übrigen Substanzen wird mit der zweiten Hälfte des nach der Entschwefelung erhaltenen Extraktes eine alternative Reinigung über Kieselgel/Silbernitrat und Aluminiumoxid durchgeführt.

Soxhletextraktion

5 g der gefriergetrockneten Klärschlammprobe werden mit 250 ml n-Hexan 12 Stunden Soxhlet-extrahiert. Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer bei rund 45°C und 370 mbar auf ca. 1 ml eingengt und mit ca. 20 ml Toluol versetzt.

Entfernen von elementarem Schwefel

Anschließend erfolgt die Entfernung des elementaren Schwefels durch Zugabe von 0,3 g metallischem Cu-Pulver und 10-minütiges Kochen unter Rückfluß. Danach wird am Rotavapor bei 45°C und ca. 80 mbar auf ca. 1 ml eingengt und der Extrakt in einem 2 ml Meßkolben aufgefüllt. Von diesem wird je 1 ml für die weitere Probenaufarbeitung verwendet.

Reinigung über Kieselgel/Silbernitrat und Florisil (CB's, PCB's, PBB's, DDX und HCH's)

1 ml des Extraktes wird auf eine Chromatographiesäule (ID = 5 mm) aufgebracht, die mit in Natriumsulfat eingebettetem Kieselgel (KG) / Silbernitrat (AgNO_3) (0,5 g Natriumsulfat, 3 g KG/ AgNO_3 , 0,5 g Natriumsulfat) gefüllt ist. Anschließend wird mit 40 ml n-Hexan und 40 ml n-Hexan/Toluol (65/35 V/V) eluiert.

Das Eluat wird auf 1 ml eingengt und anschließend auf eine Florisil Trennsäule (4 g Florisil) aufgebracht. Die Elution erfolgt mit 130 ml n-Hexan. Das Eluat wird auf 1 ml eingengt, mit 100 µl Bromoxynil Lösung und Decachlorbiphenyl Lösung als Interne Standards versetzt und der GC/ECD bzw. GC/MS Analyse zugeführt.

Reinigung über Kieselgel/Silbernitrat und Aluminiumoxid (CB's, PCB's, PBB's)

1 ml des Extraktes wird auf eine Chromatographiesäule (ID = 5 mm) aufgebracht, die mit in Natriumsulfat eingebettetem Kieselgel (KG) / Silbernitrat (AgNO_3) (0,5 g Natriumsulfat, 3 g KG/ AgNO_3 , 0,5 g Natriumsulfat) gefüllt ist. Anschließend wird mit 40 ml n-Hexan und 40 ml n-Hexan/Toluol (65/35 V/V) eluiert. Das Eluat wird auf 1 ml eingengt und auf eine Chromatographiesäule (ID 20 mm), gefüllt mit Aluminiumoxid B Super I (25 g Aluminiumoxid mit 10 g Natriumsulfat überschichtet und mit 100 ml n-Hexan konditioniert) aufgebracht. Anschließend erfolgt die Elution mit 120 ml Benzol. Das Eluat wird auf 1 ml eingengt, mit 100 µl Decachlorbiphenyl Lösung als Internem Standard versetzt und der GC-Analyse zugeführt. Bei dieser Art der Probenvorbereitung ist die Bestimmung der DDX und HCH's nicht möglich.

- Gaschromatographische Bestimmung

GC-ECD Meßbedingungen

Alle Meßlösungen werden auf 2 Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität gemessen.

Messung 1:

Säule 1: DB-5, 60 m, 0,32 mm ID, 0,25 µm Film
Trärgas: Helium 1,5 bar
Injektor: 280°C split/splitless
Detektor: 290°C ECD
Temperaturprogramm: 90(1)6/190(5)/5/300(30)
Injektion: 1 µl 1 Minute splitless

Messung 2:

Säule 2: DB-1301, 60 m, 0,32 mm ID, 0,25 µm Film
Trärgas: Helium 1,15 bar
Injektor: 280°C split/splitless
Detektor: 290°C ECD
Temperaturprogramm: 90(1)/15/150(3)/3/290(25)
Injektion: 1 µl 1 Minute splitless

Die Auswertung und Quantifizierung erfolgte mit der PE-Nelson Turbochromauswertesoftware 4.0 nach der Internen Standardmethode.

GC-MS Meßbedingungen

Säule: DB-5, 60 m, 0,25 µm Film, 0,25 mm ID
Analysenart: Selected Ion Recording
Trärgas: Helium 1,50 bar
Injektor: 270°C
Transferline: 260°C
Ionenquelle: 220°C

Die signifikanten Massenfragmente, welche zur Identifizierung verwendet werden, können nachfolgender Tabelle entnommen werden.

Tabelle: Massenfragmente zur Identifizierung

Zur Identifizierung verwendete Massenspuren				
	m / z			
Tetrachlorbenzol1	213,89	215,89	217,89	
Tetrachlorbenzol2	213,89	215,89	217,89	
Pentachlorbenzol	247,85	249,85	251,85	
Hexachlorbenzol	281,80	283,80		
Alpha HCH	216,98	218,92		
Beta HCH	216,92	218,92		
Gamma HCH	216,92	218,92		
Delta HCH	216,92	218,92		
PBB-1	231,98	233,98		
PBB-2	231,98	233,98		
PBB-3	231,98	233,98		
PBB-10	309,89	311,89	152,06	
PBB-15	309,89	311,89	152,06	
PBB-4	309,89	311,89	152,06	
PBB-7	309,89	311,89	152,06	
PBB-9	309,89	311,89	152,06	
PBB-18	387,80	389,80		
PBB-26	387,80	389,80		
PBB-29	387,80	389,80		
PBB-30	387,80	389,80		
PBB-31	387,80	389,80		
PBB-38	387,80	389,80		
PBB-49	467,70	469,70		
PBB-52	467,70	469,70		
PBB-80	467,70	469,70		
PBB-103	547,60	549,60	387,80	389,80
PPB-53	467,70	469,70		
PBB-101	547,60	549,60	387,80	389,80
PBB-153	625,50	627,50	465,70	467,70
PBB-155	625,50	627,50	465,70	467,70
PCB 28	255,96	257,96		
PCB 52	289,92	291,92		
PCB-77	289,90	291,90		
PCB-81	289,90	291,90		
PCB-101	323,88	325,88		
PCB 126	323,88	325,88		
PCB 138	359,84	361,84		
PCB 153	359,84	361,84		

Fortsetzung Tabelle: Massenfragmente zur Identifizierung

Zur Identifizierung verwendete Massenspuren m/z				
PCB 169	359,84	361,84		
PCB 180	393,80	395,80		
OCS	377,80	379,80		
OPE	315,90	317,90		
PPE	315,90	317,90		
OPD	235,00	237,00	317,90	
OPT	282,00	284,00	351,90	
PPT	282,00	284,00	351,90	
Decachlorbiphenyl	495,7	497,7		

Auswertung und Angabe der Ergebnisse

Die Auswertung erfolgt nach der Internen Standardmethode. Die Ergebnisse werden gerundet auf $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS Iyo angegeben.

Kenndaten

Die für die Analyten angegebenen Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Methode beziehen sich auf den gefriergetrockneten Klärschlamm (TS Iyo).

Bestimmungsgrenzen

PBB1, PBB2, PBB3, PBB4, PBB15, PBB153, PBB155: $10 \mu\text{g} / \text{kg}$ TS Iyo

Für alle übrigen Substanzen: $4 \mu\text{g} / \text{kg}$ TS Iyo

Nachweisgrenzen

PBB1, PBB2, PBB3, PBB4, PBB15, PBB153, PBB155: $5 \mu\text{g} / \text{kg}$ TS Iyo

Für alle übrigen Substanzen: $2 \mu\text{g} / \text{kg}$ TS Iyo

Wiederfindungsraten

Für Wiederfindungsanalysen werden beliebige Klärschlammproben mit je $50 \mu\text{l}$, $100 \mu\text{l}$, $200 \mu\text{l}$ oder $300 \mu\text{l}$ der Standardmischungen (Cl-Benzole, PCB's, PBB's, DDX, HCH's) dotiert. Die restliche Aufbereitung verläuft wie beschrieben. Die Durchführung der Probenvorbereitung erfolgt nach beiden Reinigungsschritten (Reinigung mit Florisil bzw. Kieselgel; keine Unterschiede bei den erhaltenen Wiederfindungsraten).

Die Mittleren (n=12) Wiederfindungsraten (MWFR in %) und Standardabweichungen (in %) im Dotationsbereich von 10 - 60 µg /kg TS lyo je Analyt werden in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

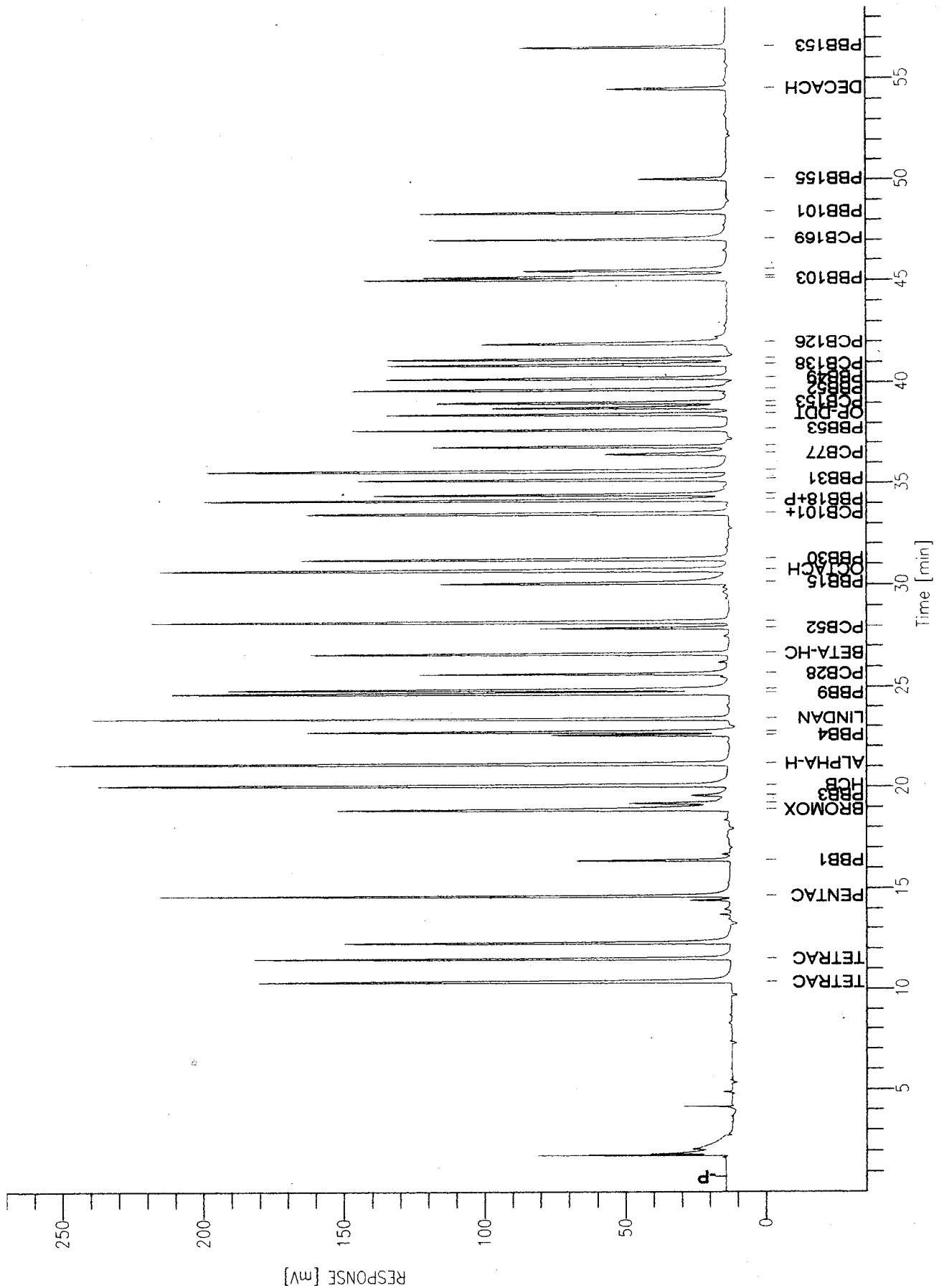
Tabelle: Mittlere Wiederfindungsraten

Analyt	MWFR±s
<i>Chlorbenzole</i>	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	73 ± 8
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	69 ± 11
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	69 ± 11
Pentachlorbenzol	73 ± 9
Hexachlorbenzol	81 ± 9
<i>Hexachlorcyclohexane</i>	
α-Hexachlorcyclohexan	67 ± 10
β-Hexachlorcyclohexan	71 ± 10
γ-Hexachlorcyclohexan	72 ± 10
δ-Hexachlorcyclohexan	54 ± 7
<i>polybromierte Biphenyle</i>	
PBB 1	89 ± 13
PBB 2	87 ± 15
PBB 3	80 ± 17
PBB 10	64 ± 9
PBB 15	71 ± 9
PBB 4	67 ± 10
PBB 7	63 ± 11
PBB 9	69 ± 12
PBB 18	58 ± 15
PBB 26 und PBB 29	67 ± 10
PBB 31	85 ± 21
PBB 38	72 ± 11
PBB 49	64 ± 10
PBB 52	59 ± 6
PBB 80 und PBB 103	66 ± 12
PBB 53	59 ± 10
PBB 101	74 ± 8
PBB 153	98 ± 10
PBB 155	76 ± 9
<i>DDT und Metaboliten</i>	
o,p'-DDE	80 ± 19
p,p'-DDE	80 ± 15
o,p'-DDT	67 ± 12
p,p'-DDT	72 ± 16
Polychlorbiphenyl 28	78 ± 8
Polychlorbiphenyl 52	67 ± 13
Polychlorbiphenyl 81	76 ± 12

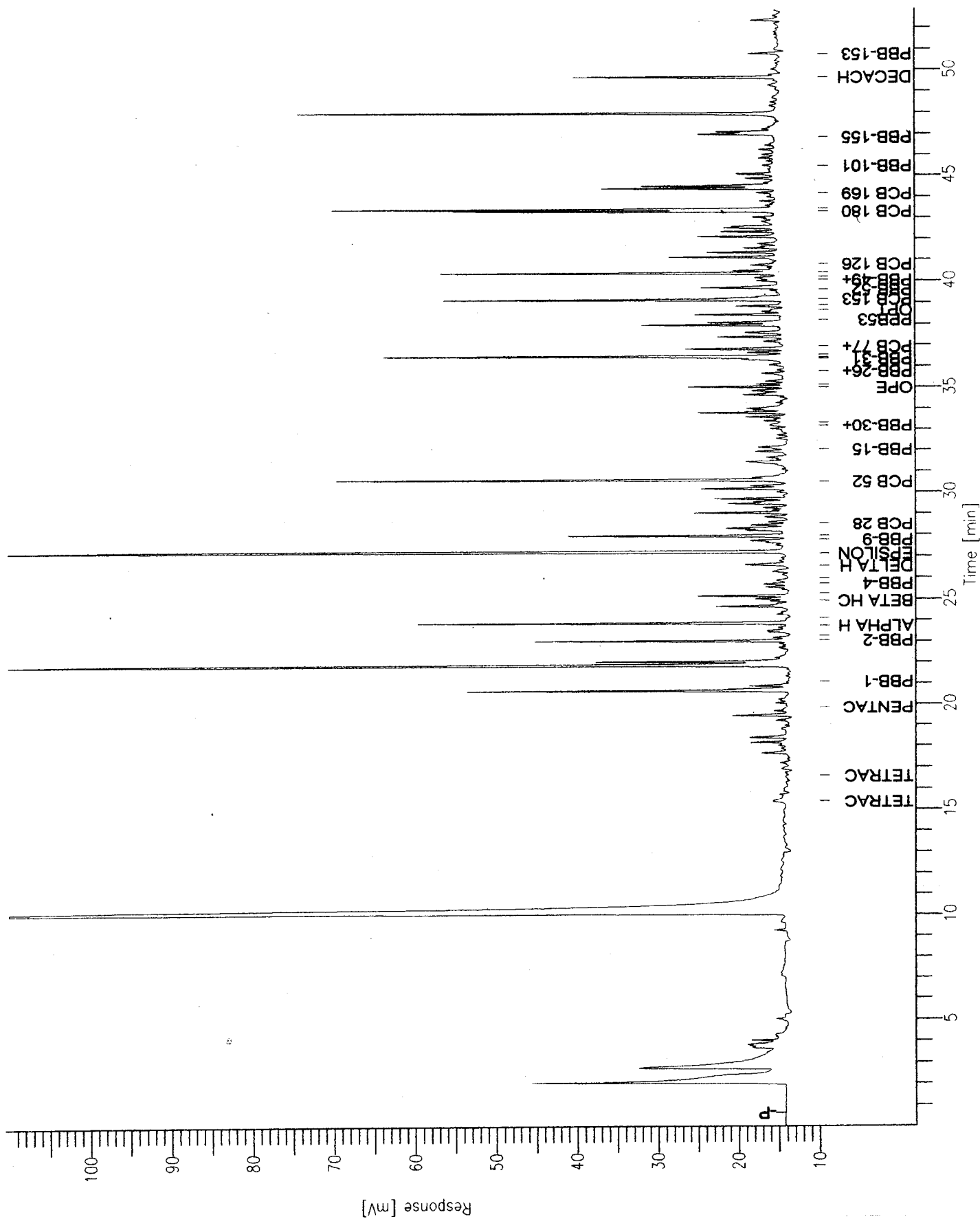
Fortsetzung Tabelle: Mittlere Wiederfindungsraten

Analyt	MWFR \pm s
Polychlorbiphenyl 101	59 \pm 10
Polychlorbiphenyl 101	59 \pm 10
Polychlorbiphenyl 126	76 \pm 11
Polychlorbiphenyl 138	85 \pm 11
Polychlorbiphenyl 153	85 \pm 18
Polychlorbiphenyl 169	98 \pm 13
Polychlorbiphenyl 180	94 \pm 11
PBB 30 + OCS	78 \pm 15
PCB 77 + OPD	68 \pm 12

Chromatogramm einer Standardmischung (Konzentration: 150 pg/ul)



Chromatogramm einer Klärschlammprobe



13. **BESTIMMUNG VON POLYCHLORIERTEN DIBENZO-P-DIOXINEN (PCDD) UND POLYCHLORIERTEN DIBENZOFURANEN (PCDF)**

Probe

Lyophilisierte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Mit der beschriebenen Methode können PCDD und PCDF in gefriergetrockneten Klärschlammproben bestimmt werden. Die Analyse wird nach der Isotopenverdünnungsmethode mit ^{13}C -markierten Surrogates für alle 17 mit Toxizitätsäquivalenten belegten Kongenere durchgeführt:

- Soxhlet-Extraktion
- vierstufige säulenchromatographische Reinigung
- Messung mit HRGC/HRMS (MID) über zwei verschiedene GC-Säulen
- Quantifizierung nach Isotopenverdünnungsmethode

Analysierte Substanzen

Für folgende Isomere werden Einzelergebnisse angegeben:

<u>polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD)</u>	<u>polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)</u>
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-p-dioxin	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
Octachlordibenzo-p-dioxin	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran
	Octachlordibenzofuran

Aus diesen Einzelergebnissen wird das Toxizitätsäquivalent nach I-TEF berechnet.

Weiters werden alle Tetra- bis HeptaCDD/F nach Chlorierungsgraden getrennt als Summen angegeben (Homologengruppen).

Geräte

Für die instrumentelle Analytik wird eine HRGC/HRMS-Kopplung verwendet, die aus einem HP 5890 Gaschromatograph mit GERSTEL Kaltaufgabesystem und HP 7673 A Autosampler als Trennsystem und einem FINNIGAN MAT 90 Massenspektrometer als Detektor besteht.

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Alle Reinstandardsubstanzen wurden von der Fa. Cambridge Isotope Laboratories geliefert:

1,2,3,4- ¹³ C ₁₂ -Tetrachlordibenzo-p-dioxin	(1234-13C-TCDD)	ED-911
2,3,7,8- ¹³ C ₁₂ -Tetrachlordibenzo-p-dioxin	(2378-13C-TCDD)	ED-900
1,2,3,7,8- ¹³ C ₁₂ -Pentachlordibenzo-p-dioxin	(12378-13C-PeCDD)	ED-955
1,2,3,4,7,8- ¹³ C ₁₂ -Hexachlordibenzo-p-dioxin	(123478-13C-HxCDD)	ED-946
1,2,3,6,7,8- ¹³ C ₁₂ -Hexachlordibenzo-p-dioxin	(123678-13C-HxCDD)	ED-966
1,2,3,7,8,9- ¹³ C ₁₂ -Hexachlordibenzo-p-dioxin	(123789-13C-HxCDD)	ED-996
1,2,3,4,6,7,8- ¹³ C ₁₂ -Heptachlordibenzo-p-dioxin	(1234678-13C-HpCDD)	ED-972
¹³ C ₁₂ -Octachlordibenzo-p-dioxin	(13C-OCDD)	ED-981
1,2,3,4- ¹³ C ₁₂ -Tetrachlordibenzofuran	(1234-13C-TCDF)	EF-920
2,3,7,8- ¹³ C ₁₂ -Tetrachlordibenzofuran	(2378-13C-TCDF)	EF-904
1,2,3,7,8- ¹³ C ₁₂ -Pentachlordibenzofuran	(12378-13C-PeCDF)	EF-952
2,3,4,7,8- ¹³ C ₁₂ -Pentachlordibenzofuran	(23478-13C-PeCDF)	EF-958
1,2,3,4,7,8- ¹³ C ₁₂ -Hexachlordibenzofuran	(123478-13C-HxCDF)	EF-963
1,2,3,6,7,8- ¹³ C ₁₂ -Hexachlordibenzofuran	(123678-13C-HxCDF)	EF-985
2,3,4,6,7,8- ¹³ C ₁₂ -Hexachlordibenzofuran	(234678-13C-HxCDF)	EF-987
1,2,3,7,8,9- ¹³ C ₁₂ -Hexachlordibenzofuran	(123789-13C-HxCDF)	EF-986
1,2,3,4,6,7,8- ¹³ C ₁₂ -Heptachlordibenzofuran	(1234678-13C-HpCDF)	EF-974
1,2,3,4,7,8,9- ¹³ C ₁₂ -Heptachlordibenzofuran	(1234789-13C-HpCDF)	EF-988
¹³ C ₁₂ -Octachlordibenzofuran	(13C-OCDF)	EF-983
Tetra-Heptachlordibenzo-p-dioxine	(alle 2,3,7,8-Isomere ¹² C)	ED-906 B25
Tetra-Heptachlordibenzofurane	(alle 2,3,7,8-Isomere ¹² C)	EF-909 B25
1,2,3,4,6,7,8- ¹² C-Heptachlordibenzo-p-dioxin	(1234678-12C-HpCDD)	ED-971
1,2,3,4,6,7,8- ¹² C-Heptachlordibenzofuran	(1234678-12C-HpCDF)	EF-973
¹² C-Octachlordibenzo-p-dioxin	(OCDD)	ED-980
¹² C-Octachlordibenzofuran	(OCDF)	EF-982

Window-Defining-Mixture (Dioxine)	ED-1732-A
Window-Defining-Mixture (Furane)	EF-1731-A
Toluol zur Rückstandsanalyse	Merck Art.: 8389
n-Hexan zur Rückstandsanalyse	Merck Art.: 4371
Dichlormethan zur Rückstandsanalyse	Merck Art.: 6054
Benzol zur Rückstandsanalyse	Merck Art.: 1792
H ₂ SO ₄ , 98%, zur Analyse	Merck Art.: 748
NaOH Titrisol	Merck Art.: 9956
Na ₂ SO ₄ , wasserfrei, zur Analyse	Merck Art.: 6649
Celite 545	Carl Roth GmbH & Co Art.0011.1
Kieselgel: ICN Silica 63-200, aktiv 60A	ICN Biomedicals, Best.Nr.02769
Aluminiumoxid: ICN Alumina B Super I	ICN Biomedicals, Best.Nr.04571
Extraktionshülsen für Soxhlet	Macherey-Nagel MN 645 28x120 mm
	Macherey-Nagel MN 645 33x130 mm

Standardherstellung und Vorbereiten von Säulenmaterial

Celite und Kieselgelmischungen:

Das Celite bzw. Kieselgel wird in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure bzw. Natronlauge versetzt und 1 Stunde am Überkopfschüttler vermischt. Die Mischungen werden im dicht verschlossenen Erlenmeyerkolben im Exsikkator aufbewahrt.

- Standards

Alle Reinstandardlösungen und Standardmischungen werden in Vials abgefüllt, dicht verschlossen, kühl und dunkel gelagert. Vor der Verwendung werden die Lösungen nach Erreichen der Raumtemperatur 5 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert.

Standardmischung I (Surrogate)

Der Surrogate besteht aus folgenden siebzehn in 2,3,7,8-Position chlorierten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Dioxinen und Furanen gelöst in Toluol:

polychlorierte Dibenzo-p-dioxine		polychlorierte Dibenzofurane	
2378-13C-TCDD	8 pg/µl	2378-13C-TCDF	60 pg/µl
12378-13C-PeCDD	40 pg/µl	12378-13C-PeCDF	40 pg/µl
123478-13C-HxCDD	40 pg/µl	23478-13C-PeCDF	40 pg/µl
123678-13C-HxCDD	140 pg/µl	123478-13C-HxCDF	20 pg/µl
123789-13C-HxCDD	80 pg/µl	123678-13C-HxCDF	20 pg/µl
1234678-13C-HpCDD	2500 pg/µl	234678-13C-HxCDF	40 pg/µl
13C-OCDD	8500 pg/µl	123789-13C-HxCDF	8 pg/µl
		1234678-13C-HpCDF	500 pg/µl
		1234789-13C-HpCDF	40 pg/µl
		13C-OCDF	800 pg/µl

Die unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen Kongenere sind den Gehalten einer durchschnittlichen Klärschlammprobe angepaßt.

Standardlösung II (Cleanup - Standard)

1234-13C-TCDD gelöst in Toluol mit einer Konzentration von 100 ng/ml.

Standardlösung III (Injektionsstandard)

1234-13C-TCDF gelöst in Toluol mit einer Konzentration von 100 ng/ml.

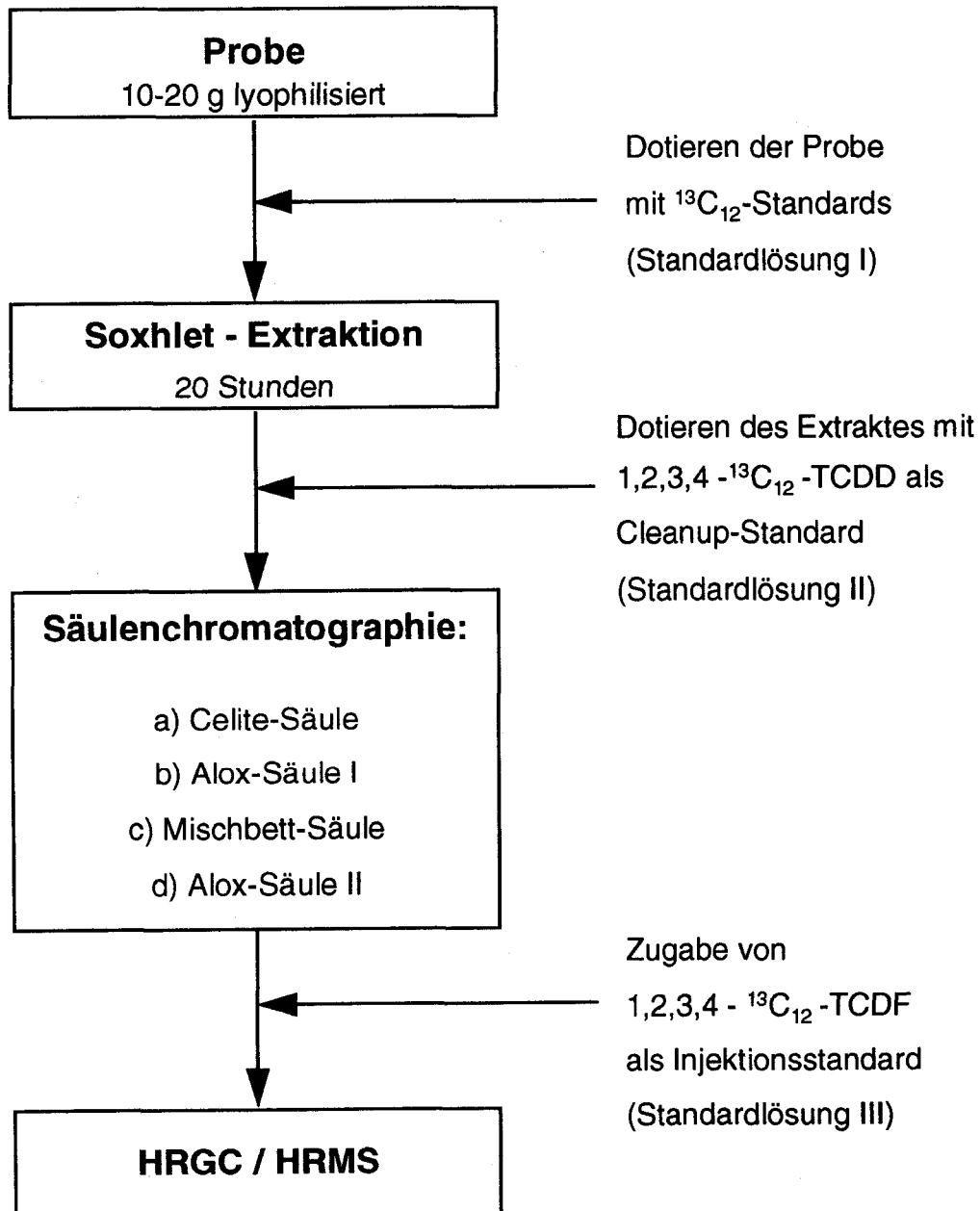
Kalibrationsstandards

Für Analysen nach der Isotopenverdünnungsmethode sind alle Standards als ^{13}C - und ^{12}C -Verbindungen (insgesamt 36 Einzelsubstanzen gelöst in Toluol) als Kalibrationsstandards nötig.

- siebzehn 2,3,7,8- ^{12}C -Isomere
- siebzehn 2,3,7,8- ^{13}C -Isomere
- ein Cleanup-Standard 1234-13C-TCDD
- ein Injektionsstandard 1234-13C-TCDF

Insgesamt wird mit 5 Kalibrationsstandards unterschiedlicher Konzentrationen (bezeichnet mit K1-K5), wie sie in der folgenden Tabelle angegeben sind, gearbeitet.

	K1		K2		K3		K4		K5	
	C12	C13	C12	C13	C12	C13	C12	C13	C12	C13
	pg/µl	pg/µl	pg/µl	pg/µl	pg/µl	pg/µl	pg/µl	pg/µl	pg/µl	pg/µl
1234-TCDF		25,00		25,00		25,00		25,00		25,00
1234-TCDD		25,00		15,00		7,50		2,00		0,50
2378-TCDF	1,00	0,60	0,60	0,60	0,40	0,60	0,20	0,60	0,10	0,60
2378-TCDD	3,00	0,08	1,5	0,08	0,60	0,08	0,20	0,08	0,08	0,08
12378-PeCDF	1,00	0,40	0,60	0,40	0,40	0,40	0,20	0,40	0,10	0,40
23478-PeCDF	1,00	0,40	0,60	0,40	0,40	0,40	0,20	0,40	0,10	0,40
12378-PeCDD	3,00	0,40	1,5	0,40	0,60	0,40	0,20	0,40	0,08	0,40
123478-HxCDF	1,00	0,20	0,60	0,20	0,40	0,20	0,20	0,20	0,10	0,20
123678-HxCDF	1,00	0,20	0,60	0,20	0,40	0,20	0,20	0,20	0,10	0,20
234678-HxCDF	1,00	0,40	0,60	0,40	0,40	0,40	0,20	0,40	0,10	0,40
123789-HxCDF	1,00	0,08	0,60	0,08	0,40	0,08	0,20	0,08	0,10	0,08
123478-HxCDD	3,00	0,40	1,5	0,40	0,60	0,40	0,20	0,40	0,08	0,40
123678-HxCDD	3,00	1,40	1,5	1,40	0,60	1,40	0,20	1,40	0,08	1,40
123789-HxCDD	3,00	0,80	1,5	0,80	0,60	0,80	0,20	0,80	0,08	0,80
1234678-HpCDF	8,00	5,00	5,60	5,00	2,40	5,00	1,20	5,00	0,60	5,00
1234789-HpCDF	1,00	0,40	0,60	0,40	0,40	0,40	0,20	0,40	0,10	0,40
1234678-HpCDD	35,00	25,00	17,50	25,00	8,60	25,00	4,20	25,00	2,08	25,00
OCDF	15,00	8,00	10,00	8,00	7,00	8,00	5,00	8,00	1,00	8,00
OCDD	140,00	85,00	70,00	85,00	10,00	85,00	5,00	85,00	1,00	85,00

Durchführung**- Analysenschema**

- Probenvorbereitung

Extraktion

10 g - 20 g des gefriergetrockneten Klärschlammes werden in einen 300 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 100 µl der Standardmischung I, verteilt auf mehrere Stellen des Klärschlammes, dotiert. Durch Schütteln der Probe im Erlenmeyerkolben am Überkopfschüttler (1 Stunde) wird die Standardmischung verteilt. Anschließend wird die Probe in eine Glasfaserhülse passender Größe gefüllt (abhängig von der Probendichte), die Hülse mit Glaswolle verschlossen und in einen 150 ml bzw. 250 ml Soxhlet-Aufsatz gegeben. Extrahiert wird 20 Stunden mit 250 ml bzw. 350 ml Toluol und der erhaltene Extrakt anschließend auf 3 - 5 ml am Rotationsverdampfer eingengt. Um die folgenden säulenchromatographischen Reinigungsschritte quantitativ kontrollieren zu können, wird der Extrakt mit 25 µl Standardlösung II dotiert.

Säulenchromatographische Reinigung

Celitesäule

Eine Chromatographiesäule aus Glas mit 20 mm Durchmesser, einer Länge von 300 mm, einer Glasfritte und einem 250 ml fassenden Reservoir wird von unten nach oben mit folgenden Schichten gefüllt: 5 g Silicagel, 30 g Celite: konz. H_2SO_4 = 1:1, 5 g Silicagel. Diese Säule wird mit 70 ml Hexan: CH_2Cl_2 = 8:2 konditioniert. Nach Aufgabe der Probe wird mit 200 ml Hexan eluiert und das Eluat auf 3 - 5 ml am Rotationsverdampfer eingengt.

Aluminiumoxidsäule I

Eine Chromatographiesäule, wie oben beschrieben, wird mit 25 g basischem Aluminiumoxid gefüllt und dieses mit 20 g wasserfreiem Na_2SO_4 überschichtet. Die Säule wird mit 150 ml Hexan konditioniert, das Eluat (nach der Celite-Reinigung) aufgegeben und die Säule mit 80 ml Benzol (Fraktion 1), 200 ml Hexan:Dichlormethan = 98:2 (Fraktion 2) und 200 ml Hexan:Dichlormethan = 1:1 (Fraktion 3) eluiert.

Die Fraktion 1 enthält die PCB und kann bei Bedarf für deren Bestimmung verwendet werden.

Die Fraktion 3 enthält die PCDD/F. Sie wird auf ca. 3 ml am Rotationsverdampfer eingengt.

Mischbettsäule

Eine Chromatographiesäule, wie oben beschrieben, wird von unten nach oben mit folgenden Schichten gefüllt: 2 g Kieselgel, 5 g Kieselgel/33% 1N NaOH, 2 g Kieselgel, 10 g Kieselgel/44% konz. H_2SO_4 , 2 g Kieselgel, 10 g wasserfreies Na_2SO_4 . Die Säule wird mit 150 ml Hexan konditioniert, danach die Probe (Fraktion 3 der Aluminiumoxidsäule I) aufgegeben und mit 250 ml Hexan eluiert. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingengt.

Aluminiumoxidsäule II

Eine Chromatographiesäule aus Glas mit 0,7 cm Durchmesser und 50 ml Vorratsbehälter wird mit 2,5 g basischem Aluminiumoxid gefüllt und dieses mit 2 g wasserfreiem Na_2SO_4 überschichtet. Die Säule wird mit 40 ml Hexan konditioniert, die Probe (Eluat nach der Mischbettreinigung) aufgegeben und die Säule mit 40 ml Hexan:Dichlormethan = 98:2 (Fraktion 1) und 25 ml Hexan:Dichlormethan = 1:1 (Fraktion 2) eluiert. Die zweite Fraktion enthält die PCDD/F. Sie wird am Rotationsverdampfer auf ca. 4 ml eingengt, dann in ein zweifach verjüngtes in 0,1 ml-Schritten graduiertes Gefäß (Supelco Receiving Vial) übergeführt und durch Aufblasen von Stickstoff auf ca. 200 μl weiter eingengt. Nach der Zugabe von 25 μl Standardlösung III wird das Volumen auf 100 μl gebracht und die Lösung in ein dunkles Autosamplervial mit konischem 100 μl Insert gefüllt. Bis zur Messung wird die Probe kühl und dunkel gelagert.

- Instrumentelle AnalyseMeßbedingungen Gaschromatograph

Trennsäulen: DB5:	L=60m, ID=0.25mm, FD=0.25 μm (J&W)
DBDIOXIN:	L=60m, ID=0.25mm, FD=0.25 μm (J&W)
Trägergas:	Helium 1,9 bar bzw. 2,1 bar
Injektionsvolumen:	5 μl
Temperaturprogramme und Splitzeiten:	
Injektor	40/2/60(90)/12/320(600) (Zeit in Sekunden)
Split	0-90 Split 1:100, 90-300 Splitless, 300-Ende Split 1:100 (Zeit in Sekunden)
Ofen DB5:	60(5)/20/200/1/220(16)/3/320(9) (Zeit in Minuten)
DBDIOXIN:	60(5)/10/220(40)/5/270/(67) (Zeit in Minuten)

Meßbedingungen Massenspektrometer

Transferline	270°C (DBDIOXIN), 320°C (DB5)
Ionenquellentemperatur	250°C
Elektronenenergie	ca. 70 eV
Beschleunigungsspannung	5 kV
Auflösung	8000 - 10500
Detektionsmethode	Multiple Ion Detection (die MID-Zeitfenster für die einzelnen Chlorierungsgrade wurden mit Hilfe von "Window Defining Mixtures", die jeweils die erst- und letzteluirierenden Dioxine und Furane enthalten, bestimmt) im „Lock-Mode“

Zur Identifizierung und Quantifizierung wurden nachfolgende Massenspuren detektiert:

	Quantifizierungsmassen		Isotopenmassen	
	¹³ C	¹² C	¹³ C	¹² C
TCDF	317,939	305,899	315,942	303,902
TCDD	333,934	321,894	331,937	319,897
PeCDF	351,900	339,860	353,897	341,857
PeCDD	367,895	355,855	369,892	357,852
HxCDF	385,861	373,821	387,858	375,818
HxCDD	401,856	389,816	403,853	391,813
HpCDF	419,822	407,782	421,819	409,779
HpCDD	435,817	423,777	437,814	425,774
OCDF	455,780	443,740	453,783	441,743
OCDD	471,775	459,735	469,778	457,738

- Qualitative und quantitative Auswertungen

Identifizierung

Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein, damit ein Kongener als nachgewiesen gilt:

- Übereinstimmung der Retentionszeiten zwischen nativem und zugehörigem ¹³C-markierten PCDD/F
- Übereinstimmung der Retentionszeiten der Isotopenpeaks
- Richtigkeit der Isotopenverhältnisse
- Signal/Rausch-Verhältnis größer als 6/1

Diese Kriterien werden vom Auswertprogramm selbständig überwacht und etwaige Abweichungen bei den einzelnen Kongeneren markiert. Die Computerauswertung der Chromatogramme muß aber in jedem Fall nachkontrolliert und auf Plausibilität überprüft werden.

Quantifizierung

- Die Quantifizierung der nativen Kongenere wird nur durchgeführt, wenn die Wiederfindungsrate aller zugegebenen ¹³C₁₂-markierten Standards größer als 60 % ist.

Dieses Kriterium wird nach der Erstellung einer Kalibration und der Quantifizierung aller Kongenere manuell überprüft.

- Kalibration

Das Auswerteprogramm errechnet die Responsefaktoren zwischen dem Injektionsstandard und jedem einzelnen 2378-13C-Isomer, sowie zwischen jedem einzelnen 2378-13C-Isomer und dem entsprechenden 2378-12C-Isomer. Diese Responsefaktoren werden für jeden Kalibrationsstandard ermittelt. Dies geschieht nach folgender Formel:

$$R = \frac{A_x * C_{ref.}}{A_{ref.} * C_x}$$

C_x	Konzentration des Analyten
A_x	Fläche des Analyten
$C_{ref.}$	Konzentration des zugehörigen Standards
$A_{ref.}$	Fläche des zugehörigen Standards
R	Responsefaktor

Am Beginn einer neuen Meßserie werden die Kalibrationsstandards K1-K5 einmal in willkürlicher Reihenfolge vermessen. Nach der Kontrolle der Empfindlichkeit des Massenspektrometers (Signal/Rauschverhältnis > 6/1 für Peaks der Standardmischung K5 (500fg)), der Kontrolle der Linearität des Meßsignals über den Analysenbereich und der Berechnung eines mittleren Responsefaktors für jedes 2378-Isomer aus den fünf Konzentrationsstufen (Kalibration), werden die Proben alternierend mit Standards vermessen.

Die Beschickung des Autosamplers erfolgt mit einem Probe:Standard-Verhältnis von 8:3 (DB5) bzw. 6:3 (DBDIOXIN), sodaß für jede Meßreihe (ein Meßtag) eine 3 Punktekalibration erstellt werden kann. Insgesamt kommen 5 Standards mit verschiedenen Konzentrationen zur Anwendung (siehe Tabelle). Für die endgültige Kalibration werden alle Standards, die zu einer Probenserie gehören bzw. gemessen werden, ohne die Einstellung des Massenspektrometers (*) zu verändern, verwendet und daraus wird für jedes 2378-Isomer ein mittlerer Responsefaktor berechnet.

* Eine Neueinstellung ist immer dann notwendig, wenn die Ionenquelle abgekühlt bzw. das Gerät belüftet werden muß (z.B. GC-Säulenwechsel, Austausch von Kathode, Multiplier oder Ionenquelle). Danach muß das Massenspektrometer neu fokussiert werden, um die geforderte Auflösung von mindestens 8000 bei ausreichender Intensität wieder zu erreichen.

Für die Quantifizierung nach der Isotopenverdünnungsmethode werden zwei Kalibrationen benötigt:

- Jeweils eine Kalibration (mittlerer Responsefaktor) zwischen dem Injektionsstandard und einem der 18 $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards zur Bestimmung der Wiederfindungsraten.
- Je eine Kalibration (mittlerer Responsefaktor) zwischen dem jeweiligen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongener und dem nativen Kongener.

Berechnung der Ergebnisse

Die Analytik nach der Isotopenverdünnungsmethode bietet die Möglichkeit, für jeden Analyten jeder Probe die Ergebnisse wiederfindungskorrigiert anzugeben, da die vor der Probenvorbereitung zugegebenen isotopenmarkierten Standards die gleichen Verluste aufweisen wie die gesuchten Analyten.

Durch Messungen auf unterschiedlich polaren Kapillarsäulen (DB5 und DBDIOXIN) ist es möglich, alle 2,3,7,8-substituierten Dioxine und Furane mit Ausnahme des 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofurans grundliniengetreunt bzw. angetrennt zu quantifizieren.

Als Injektionsstandard dient 1,2,3,4- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDF, welcher zur Berechnung der Wiederfindungsraten der Aufarbeitungsstandards verwendet wird. Die nativen Dioxine und Furane werden über die vor der Extraktion zugesetzten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Dioxine und Furane quantifiziert (Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie).

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit der dem Massenspektrometer beigegebenen Software. Die Quantifizierung der PCDD/F wird vom Programm nach folgender Formel automatisch durchgeführt:

$$C_x = \frac{A_x * C_{ref.}}{A_{ref.} * R * N}$$

C_x	Konzentration des nativen Kongeners (bzw. ^{13}C -markiertes Kongener)
A_x	Fläche des nativen Kongeners (bzw. ^{13}C -markiertes Kongener)
C_{ref}	Konzentration des zugehörigen ^{13}C -markierten Kongeneres (bzw. Injektionsstandard)
A_{ref}	Fläche des zugehörigen ^{13}C -markierten Kongeneres (bzw. Injektionsstandard)
R	Responsefaktor
N	Probemenge in g

Die Computerauswertung der Chromatogramme muß in jedem Fall nachkontrolliert und auf Plausibilität überprüft werden.

Das Gesamtergebnis wird aus den Ergebnissen der beiden GC-Säulen für die einzelnen 2,3,7,8-Isomere berechnet und wie folgt angegeben:

- als Einzelergebnis für jedes 2,3,7,8-Isomer
- als Summen nach Chlorierungsgraden getrennt (Homologengruppen)
- als Summe PCDF
- als Summe PCDD
- als Summe PCDD/F
- als TEQ berechnet nach I-TEF (Summe aus den Einzelergebnissen aller 2,3,7,8-Isomere multipliziert mit dem jeweiligen in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Toxizitätsäquivalenzfaktor)

Internationale Toxizitätsäquivalenzfaktoren (NATO-CCMS):

2378-TCDD	1	2378-TCDF	0,1
12378-PeCDD	0,5	12378-PeCDF	0,05
		23478-PeCDF	0,5
123478-HxCDD	0,1	123478-HxCDF	0,1
123678-HxCDD	0,1	123678-HxCDF	0,1
123789-HxCDD	0,1	123789-HxCDF	0,1
		234678-HxCDF	0,1
1234678-HpCDD	0,01	1234678-HpCDF	0,01
		1234789-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

Kenndaten

Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden über das Signal/Rauschverhältnis vom Auswerteprogramm automatisch für jedes Kongener und für jede Probe einzeln berechnet.

Als Nachweisgrenze wird ein Signal/Rauschverhältnis von 3/1 festgelegt, für die Bestimmungsgrenze ein Signal/Rauschverhältnis von 6/1.

Gerätespezifische Nachweisgrenzen der 2,3,7,8-Isomere

2378-TCDD	100 fg	2378-TCDF	100 fg
12378-PeCDD	200 fg	12378-PeCDF	100 fg
		23478-PeCDF	100 fg
123478-HxCDD	200 fg	123478-HxCDF	200 fg
123678-HxCDD	200 fg	123678-HxCDF	200 fg
123789-HxCDD	200 fg	234678-HxCDF	200 fg
		123789-HxCDF	200 fg
1234678-HpCDD	200 fg	1234678-HpCDF	200 fg
		1234789-HpCDF	200 fg
OCDD	400 fg	OCDF	400 fg

Die angegebenen Nachweisgrenzen müssen bei der Messung auf jeden Fall erreicht werden. Es können aber in Abhängigkeit vom Gerätezustand fallweise auch niedrigere Grenzen, gesichert durch das S/N-Verhältnis, erreicht werden.

Bestimmungsgrenzen der 2,3,7,8-Isomere über das Gesamtverfahren

2378-TCDD	0,4 ng/kgTS (lyo)	2378-TCDF	0,4 ng/kgTS (lyo)
12378-PeCDD	0,8 ng/kgTS (lyo)	12378-PeCDF	0,4 ng/kgTS (lyo)
123478-HxCDD	0,8 ng/kgTS (lyo)	23478-PeCDF	0,4 ng/kgTS (lyo)
123678-HxCDD	0,8 ng/kgTS (lyo)	123478-HxCDF	0,8 ng/kgTS (lyo)
123789-HxCDD	0,8 ng/kgTS (lyo)	123678-HxCDF	0,8 ng/kgTS (lyo)
1234678-HpCDD	0,8 ng/kgTS (lyo)	234678-HxCDF	0,8 ng/kgTS (lyo)
OCDD	1,6 ng/kgTS (lyo)	123789-HxCDF	0,8 ng/kgTS (lyo)
		1234678-HpCDF	0,8 ng/kgTS (lyo)
		1234789-HpCDF	0,8 ng/kgTS (lyo)
		OCDF	1,6 ng/kgTS (lyo)

Da eine seriöse Quantifizierung erst ab einem S/N=6/1 möglich ist, werden Werte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze als nicht nachweisbar angegeben. Diese Vereinfachung ist aufgrund der niedrigen Bestimmungsgrenze vernachlässigbar.

Die Angabe von Kenndaten über das Gesamtverfahren ist nur unter der Annahme spezieller Analysenbedingungen möglich. Den oben angeführten Bestimmungsgrenzen (Gesamtverfahren) liegen die angegebenen gerätespezifischen Nachweisgrenzen der 2,3,7,8-Isomere und nachfolgende Analysenbedingungen zugrunde.

ANALYSENBEDINGUNGEN

eingesetzte Probenmenge	10 g
Wiederfindungsrate der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Surrogatstandards	größer 60 %
Probenendvolumen	100 μl
analysiertes Aliquot	5 μl

Bestimmungsgrenze berechnet für das Toxizitätsäquivalent

Auf Basis der angegebenen Bestimmungsgrenzen (Gesamtverfahren) für die 2,3,7,8-Isomere ergibt sich für das Toxizitätsäquivalent eine rechnerische Bestimmungsgrenze von 0,83 ng/kg TS, wenn alle 2,3,7,8-Isomere quantifizierbar sind.

Wenn bei realen Proben einzelne 2,3,7,8-Isomere nicht quantifizierbar nachgewiesen werden, gehen diese für die Berechnung des TEQ mit Null ein. Dadurch kann auch bei TEQ-Angaben die rechnerische Bestimmungsgrenze unterschritten werden.

Standardabweichungen

Die folgende Tabelle beinhaltet die Verfahrenskenndaten ermittelt aus einer Sechsfachanalyse einer Klärschlammprobe über das Gesamtverfahren:

	Mittelwert in ng/kg	Standardabweichung in % (n=6)
2,3,7,8-TCDD	0,8	18
1,2,3,7,8-PeCDD	3,4	8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5,8	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	30,9	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	24,7	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	593,0	5
OCDD	4198,9	7
2,3,7,8-TCDF	21,4	9
1,2,3,7,8-PeCDF	2,3	8
2,3,4,7,8-PeCDF	5,2	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4,9	16
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4,3	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,4	8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5,4	18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	93,8	6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4,9	5
OCDF	265,9	6
Summe TCDD	23,9	20
Summe PeCDD	57,6	6
Summe HxCDD	285,5	4
Summe HpCDD	1094,0	6
Summe TCDD - OCDD	5659,8	7
Summe TCDF	82,7	13
Summe PeCDF	71,2	6
Summe HxCDF	84,7	11
Summe HpCDF	179,9	4
Summe TCDF - OCDF	648,4	6
I-TEQ	27,2	6

LITERATUR

Oberösterreichische Klärschlammverordnung, Anlage B; O.Ö. LGBl Nr.21 aus 1993

H. HAGENMAIER: Abschlußbericht zum Forschungs- und Untersuchungsvorhaben „Belastung der Umwelt mit Dioxinen“, Tübingen (1987)

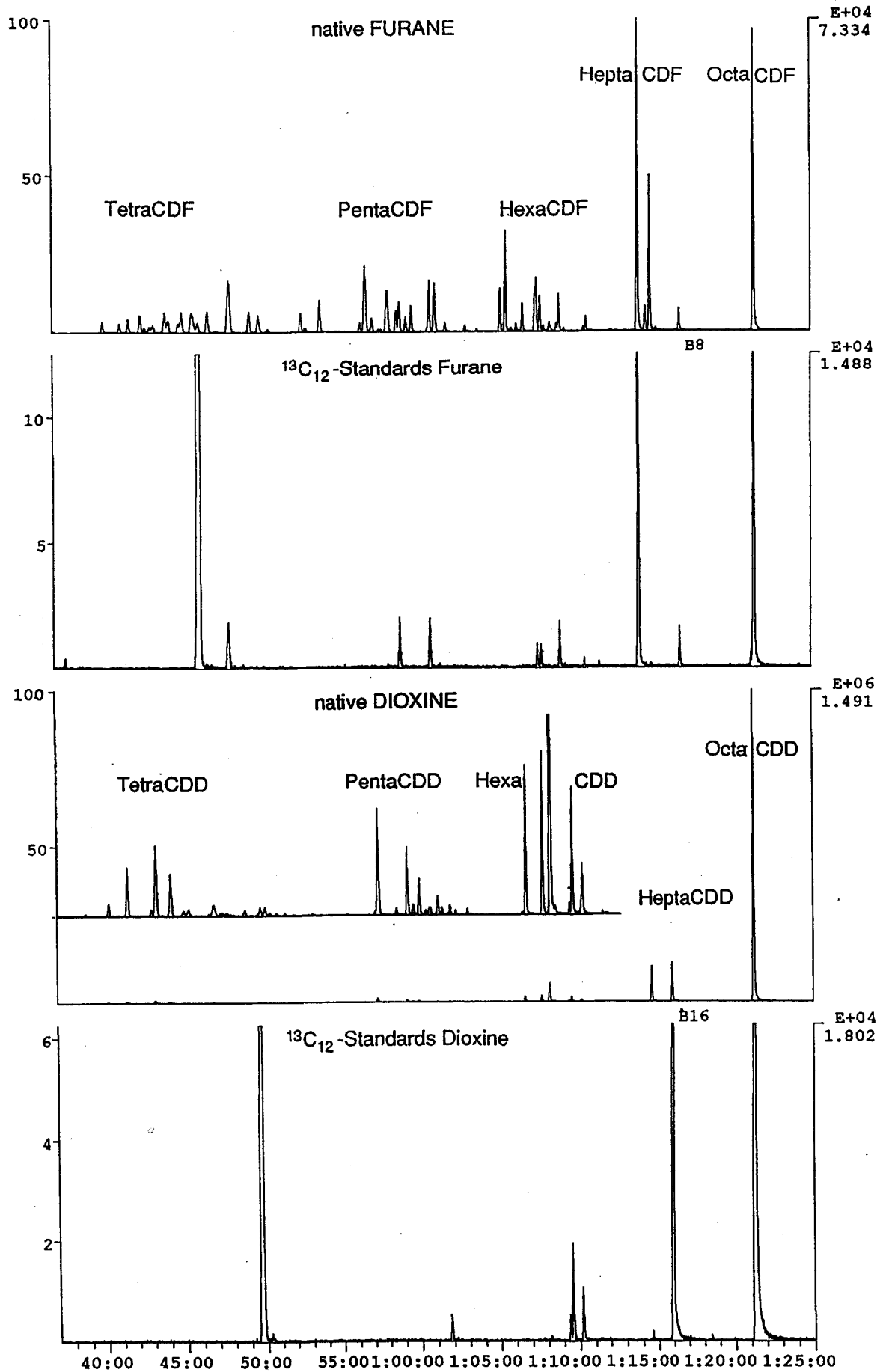
VDI-Richtlinie Nr.3499 Blatt 2, 1993; Messen von Emissionen; Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen, Filter-Kühler-Methode

K. BALLSCHMITTER, R. BACHER, A. MENNEL: The Determination of Chlorinated Biphenyls, Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans by GC-MS; Journal of High Resolution Chromatography, Vol.15, 260-270 (1992)

T.O. TIERNAN et al.: New Capillary Gas Chromatography Column for the Simultaneous Isomer-Specific Analysis of 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF; Chemosphere, Vol. 20, 1371-1378 (1990)

J&W SCIENTIFIC: Produktinformation DBDIOXIN (1990)

Chromatogramm einer Klärschlammprobe



14. EPA-SCREENING AUF ORGANISCHE SUBSTANZEN

Probe

feuchte Klärschlammprobe

Grundzüge des Verfahrens

Die beschriebene Methode wird zur Bestimmung halbflüchtiger organischer Verbindungen in Klärschlammproben verwendet.

Feuchter Klärschlamm wird, angesäuert bzw. mit Base versetzt, mehrmals mit Dichlormethan im Ultraschall extrahiert. Anschließend werden die basischen und sauren Extrakte vereinigt. Mittels GPC werden Fettsäuren und ein Großteil der Kohlenwasserstoffe entfernt. Der gereinigte Extrakt wird nach Einengen der GC/MSD-Messung zugeführt. Nach der gaschromatographischen Trennung erfolgt die Detektion mittels Massenspektrometrie im Scan-Mode. Auftretende Substanzen werden anhand ihres Massenspektrums identifiziert.

Geräte

Kuderna Danish Apparaturen (500 ml)
Vakuummrotationskonzentrator Christ Alpha RVC

GPC : Kontron HPLC-Pump 420
 Pharmacia Superloop 10 ml
 Pharmacia Valve V-7
 Pharmacia Fraction Collector FRAC-200
 Kontron HPLC Detector 742 LC

GC/MSD: Hewlett Packard 5890 Series II
 HP 5971A Mass Selective Detector
 HP 7673 Autoinjector

Chemikalien und Materialien

Für alle hier verwendeten Chemikalien ist die angegebene Qualität oder eine gleichwertige zu verwenden.

Bio-Beads S-X3 Beads	Bio-Rad 152-2750
Dichlormethan Supra Solv	Merck 6054
Natriumhydroxid Plätzchen p.A.	Merck 6498
Salzsäure 30% p.A.	Merck 318
Salpetersäure p.A.	Merck 456
Kupfer gekörnt p.A.	Riedel-de Haën 12809
Natriumsulfat wasserfrei	Merck 6649
Faltenfilter 150 mm	Schleicher & Schüll

Standardlösungen für MS-Bibliothekserstellung und Optimierung der gaschromatographischen Trennung:

EPA 8270 GC/MS Tuning Solution (Supelco No. 4-7387)

Benzidin, DFTPP, Pentachlorphenol, 4,4'-DDT

EPA 8270B System Performance Check Compounds (Supelco No. 4-7390)

Hexachlorocyclopentadien, N-Nitrosodi-N-Propylamin, 2,4-Dinitrophenol, 4-Nitrophenol

EPA 8270 Surrogate Standard (Supelco No. 4-7960)

Nitrobenzol-D5, p-Terphenyl-D14, Phenol-D6, 2-Fluorobiphenyl, 2-Fluorophenol, 2,4,6-Tribromphenol

Semivolatile Internal Standard (Supelco No. 4-8902)

Acenaphthen-D10, Chrysen-D12, Naphthalen-D8, Perylen-D12, Phenanthren-D10, 1,4-Dichlorbenzol-D4

Zur Herstellung des Mischstandards werden verwendet:

EPA 8020/8240 Aromatic Volatiles Mix (Supelco No. 4-7504)

Benzol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, m-Xylol, o-Xylol, p-Xylol, Styrol, Toluol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol

EPA 8020B Aromatic Volatile Organics Mix 2 (Supelco No. 4-7355)

p-Xylol, Pyridin, Styrol, 2-Picolin

EPA 8270 Benzidines Mix (Supelco No. 4-8467)

Benzidin, 3,3'-Dichlorbenzidin, 3,3'-Dimethylbenzidin

EPA 8270A Base Neutral Mix (Supelco No. 4-8470)

Anilin, Benzylalkohol, Dibenzofuran, o-Toluidin, 2-Methylnaphtalin, 2-Naphtylamin, 2-Nitroanilin, 3-Nitroanilin, 4-Chloranilin, 4-Nitroanilin

EPA 8270B Base Neutral Mix (Supelco No. 4-8195)

A,A-Dimethylphenethylamin, Acetophenon, Pyridin, 1-Naphtylamin, 2-Acetylaminofluoren, 2-Picolin, 4-Aminobiphenyl, 5-Nitro-o-Toluidin

EPA 8270C Base Neutral Mix (Supelco No. 4-8472)

Diphenylamin, Hexachlorpropen, Methapyrilen HCl, N-Nitrochinolin-N-Oxid, p-Dimethylaminoazobenzol, Pentachlorbenzol, Pentachlornitrobenzol, Phenacetin, 1,3,5-Trinitrobenzol, 7,12-Dimethylbenzo (a) anthracen

EPA 8270 D Base Neutral Mix (Supelco No. 4-8478)

Chlorbenzilat, Diallat, Ethylmethansulfonat, Isodrin, Isosafrol (cis & trans), Kepon, Methylmethansulfonat, Pronamid, Safrol, 3-Methylcholanthren

EPA 8270 Nitrosamines Mix (Supelco No. 4-8489)

N-Nitroso-N-Methylethylamin, N-Nitroso-di-N-Butylamin, N-Nitrosodiethylamin, N-Nitrosomorpholin, N-Nitrosopiperidin, N-Nitrosopyrrolidin

EPA Nitrosamines Mix (Supelco No. 4-8240)

N-Nitrosodi-N-Propylamin, N-Nitrosodimethylamin, N-Nitrosodiphenylamin

EPA 8270 Phenols Mix (Supelco No. 4-7377)

Dinoseb, Pentachlorphenol, Phenol, 2-Chlorphenol, 2-Methyl-4,6-Dinitrophenol, 2-Methylphenol, 2-Nitrophenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,4-Dimethylphenol, 2,4-Dinitrophenol, 2,4,5-Trichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 3-Methylphenol, 4-Chlor-3-Methylphenol, 4-Methylphenol, 4-Nitrophenol

EPA 8270 Ether/Phthalat Mix (Supelco No. 4-7643)

Bis (2-chloroethoxy) methan, Bis (2-chloroethyl) ether, Bis (2-chloroisopropyl) ether, Bis (2-ethylhexyl) phthalat, Butylbenzylphthalat, Di-N-Butylphthalat, Di-N-Octylphthalat, Diethylphthalat, Dimethylphthalat, 4-Bromphenylphenylether, 4-Chlorphenylphenylether

EPA Toxaphen (Supelco No. 4-8700)

Toxaphen

EPA Chlordan (Supelco No. 4-0089)

Chlordan

EPA 8270 PAH Mix (Supelco No. 4-7628)

3-Methylcholanthren, 7,12-Dimethylbenzo (a) anthracen

TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix (Supelco No. 4-8905)

Acenaphthen, Acenaphtylen, Anthracen, Benzo (a) anthracen, Benzo (a) pyren, Benzo (b) fluoranthen, Benzo (g,h,i) perylen, Benzo (k) fluoranthen, Chrysen, Dibenzo (a,h) anthracen, Fluoranthen, Fluoren, Indeno (1,2,3-cd) pyren, Naphtalin, Phenanthren, Pyren

Hexachlorophen (Supelco No. 4-0323)

Hexachlorophen

1,4-Phenylendiamin (Supelco No. 4-8298)

1,4-Phenylendiamin

EPA 8270 Organophosphorus Pesticides Mix 2 (Supelco No. 4-7908)

Dimethoat, Disulfoton, Famphur, Methylparathion, o,o,o-Triethylphosphorthioat, Parathion, Phorate, Sulfotep, Thionazin

TCL Pesticides Mix (Supelco No. 4-8913)

Aldrin, Alpha-HCH, Beta-HCH, Delta-HCH, Dieldrin, Endosulfan I (Alpha), Endosulfan II (Beta), Endosulfansulfat, Endrin, Endrin-Aldehyd, Endrin-Keton, Gamma-HCH (Lindan), Heptachlor, Heptachlor Epoxid Isomer B, Methoxychlor, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT

EPA 8270 Chlorinated Hydrocarbons Mix (Supelco No. 4-7926)

Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Hexachlorcyclopentadien, Hexachlor-ethan, Hexachlorpropen, Pentachlorbenzol, Pentachlorethan, 1,2-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 2-Chlornaphtalin

EPA Haloethers Mix (Supelco No. 4-8228)

Bis (2-chloroethoxy) methan, Bis (2-chloroethyl) ether, Bis (2-chlorisopropyl) ether, 4-Bromophenylphenylether, 4-Chlorophenylphenylether

EPA Nitroaromatics & Cyclic Ketones Mix (Supelco No. 4-8227)

1,3-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, Isophoron, 1,4-Naphthochinon, Nitrobenzol

Standardherstellung

In den nachfolgenden Standardmischungen liegen die folgenden Analyten in den angeführten Konzentrationen vor. Als Lösungsmittel wird Dichlormethan verwendet.

Tuning Standard

Benzidin, DFTPP, Pentachlorphenol, 4,4'- DDT, je 50 ng/µl

System Performance Check Compound Standard (SPCC)

Hexachlorcyclopentadien, N-Nitrosodi-N-Propylamin, 2,4-Dinitrophenol, 4-Nitrophenol, je 20 ng/µl

Surrogate Standard (SS)

Nitrobenzol-D5, p-Terphenyl-D14, Phenol-D6, 2-Fluorobiphenyl, 2-Fluorphenol, 2,4,6-Tribromphenol, je 32 ng/µl

Interner Standard (IS)

Acenaphthen-D10, Chrysen-D12, Naphthalin-D8, Perylen-D12, Phenanthren-D10, 1,4-Dichlorbenzol-D4, je 20 ng/µl

GPC-Standard

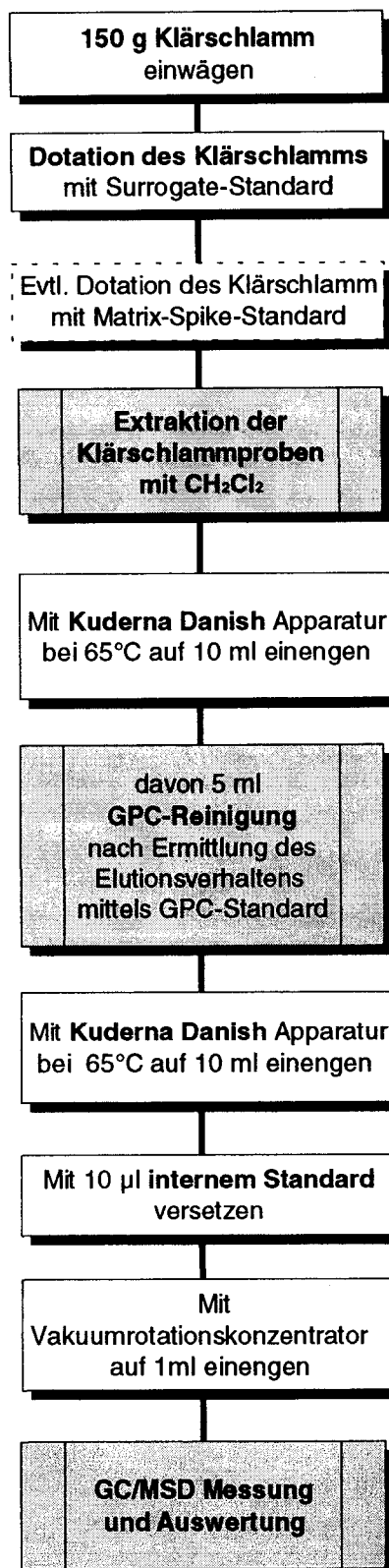
Kornöl (200 mg/ml), Bis (2-ethylhexyl) phthalat (4 mg/ml), Pentachlorphenol (4 mg/ml)

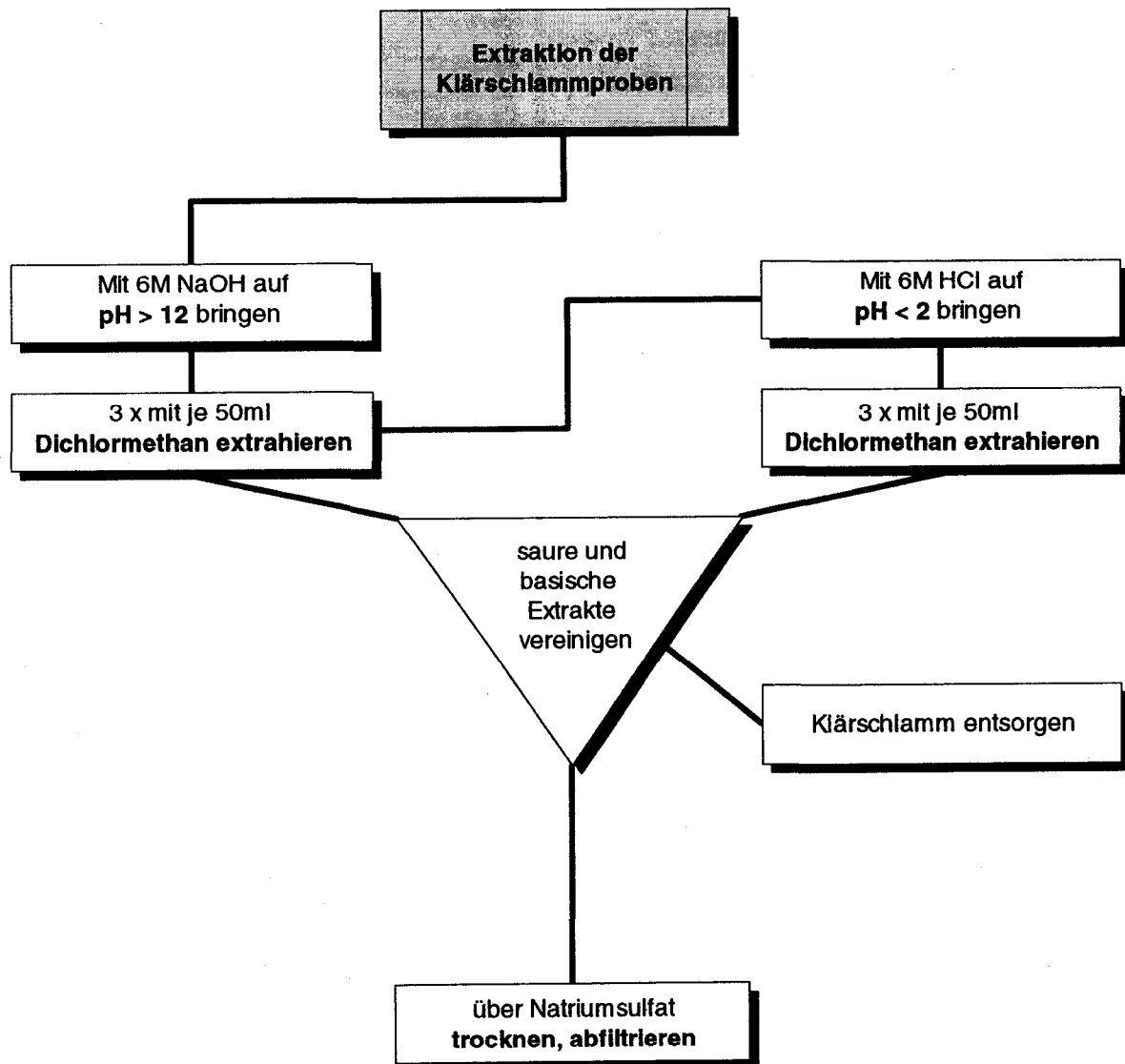
Analyt-Mischstandard (= Matrix-Spike Standard)

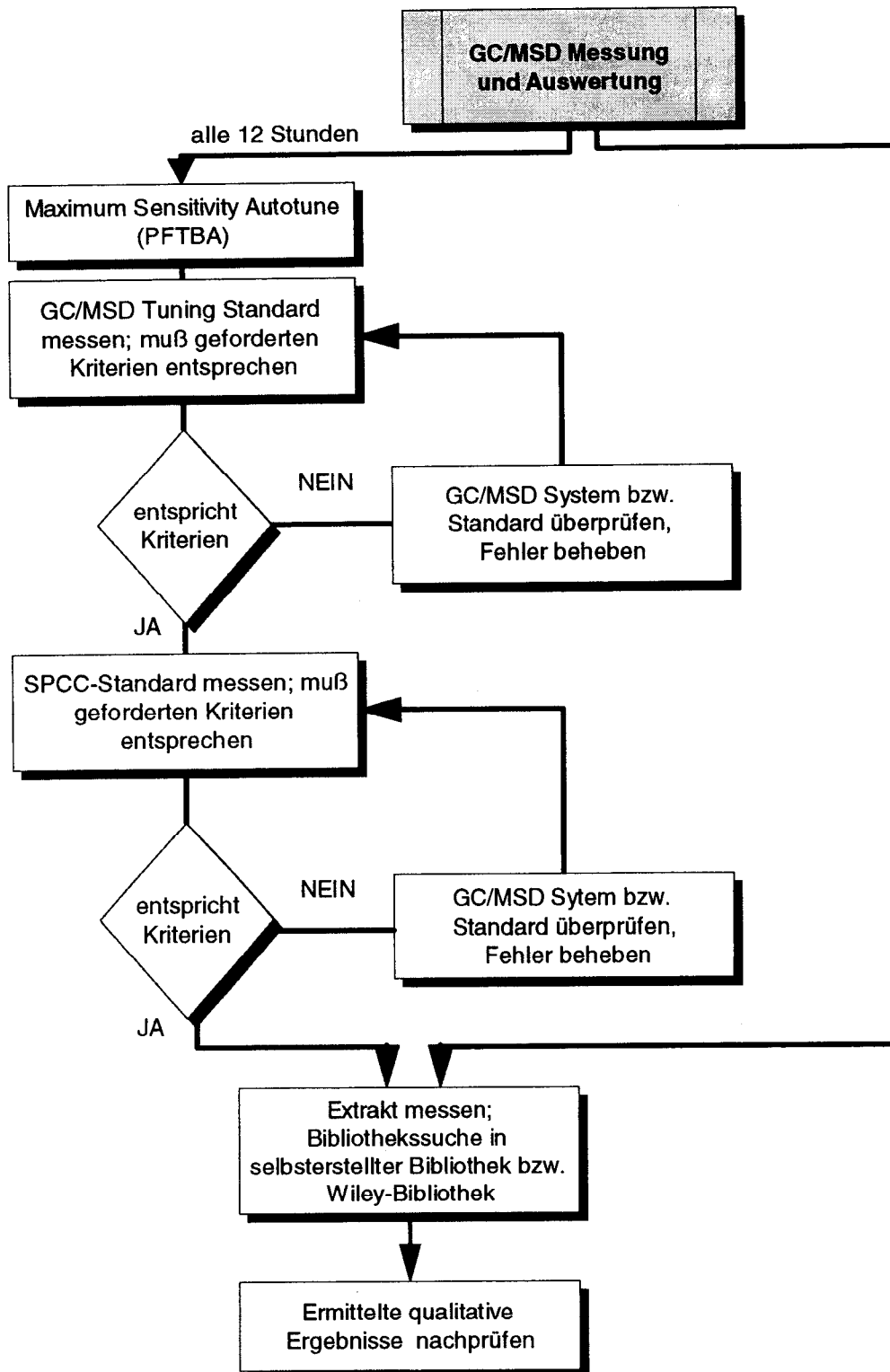
Alle angeführten Substanzen sind (bis auf 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 2-Picolin, 3-Methylchloanthren, 4-Bromophenylphenylether, 4-Chlorophenylphenylether, 7,12-Dimethylbenzo (a) anthracen, Bis (2-chloroethyl) ether, Bis (2-chlorisopropyl) ether, Hexachlorpropen, Pentachlorbenzol und Pyridin, welche in einer Konzentration von 80 ng/µl vorliegen) in einer Konzentration von 40 ng/µl im Mischstandard enthalten.

Durchführung

- Analysenschema







- Probenvorbereitung

Extraktion

Der eingefrorene feuchte Klärschlamm wird aufgetaut und homogenisiert. Dann werden 150 g in eine Steilbrustflasche eingewogen. Diese Klärschlammprobe wird mit 2 ml Surrogate Standard dotiert (für Wiederfindungsproben wird hier auch ein Matrixspikestandard aufdotiert).

Der Klärschlamm wird nun mit 6 M NaOH auf pH > 12 gebracht (pH-Teststreifen) und dreimal je 10 Minuten im Ultraschallbad mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach der letzten Extraktion wird vor dem Absaugen der organischen Phase zentrifugiert, um die Phasentrennung zu verbessern.

Nun wird derselbe Klärschlamm mit 6 M HCl auf pH < 2 gebracht und erneut dreimal je 10 Minuten im Ultraschallbad mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach der letzten Extraktion wird zur besseren Phasentrennung ebenfalls zentrifugiert.

Die organischen Phasen der insgesamt 6 Extraktionen werden vereinigt, 15 Minuten über Na_2SO_4 sicc. getrocknet und anschließend über ein Faltenfilter abfiltriert.

Anschließend wird auf einer Kuderna-Danish-Apparatur auf ca. 5 ml eingeeengt (Wasserbad 65°C) und der Extrakt in einem 10 ml Kolben mit Dichlormethan aufgefüllt.

Extraktreinigung mit der GPC

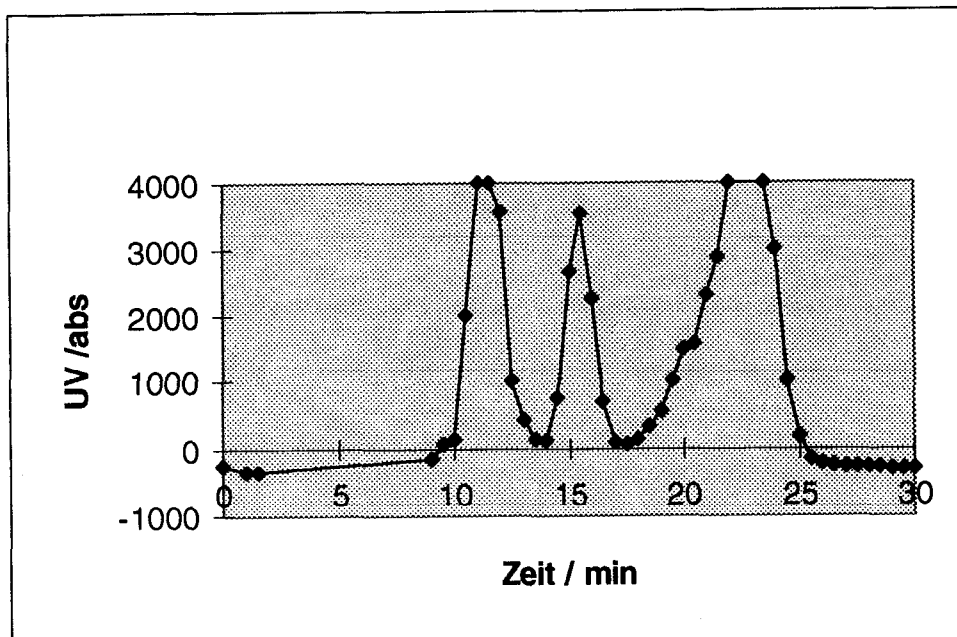
Vorbereitung der GPC: Ca. 70g Bio-Beads SX-3 Gel werden in einem Becherglas mit Dichlormethan ca. 20 Stunden gequollen und anschließend in eine GPC-Säule gefüllt. Durch mehrstündiges Spülen mit Lösungsmittel wird die verbliebene Luft entfernt.

Ermittlung der Elutions-Zeitfenster der Fraktionen auf der GPC

Es werden 5 ml GPC-Standard in die GPC injiziert. Der Fluß beträgt 5 ml/min. Die UV-Absorption des Eluenten wird gegen die Zeit aufgetragen und aus dem erhaltenen Chromatogramm wird nach folgenden Kriterien das Zeitfenster der Fraktionen für Proben ermittelt:

85 % Kornöl (1. Peak) sollen verworfen werden und mind. 85 % des Bis(2-ethylhexyl)phthalat (2. Peak) sollen in der gesammelten Fraktion enthalten sein. Die Sammlung soll 10 Minuten nach vollständiger Elution von Pentachlorphenol (3. Peak) beendet sein.

Beispiel: GPC-Chromatogramm



Erhält man z.B. obenstehendes Elutionsmuster, so würden nach Anwendung vorgenannter Kriterien folgende GPC-Parameter gewählt werden:

Fraktion 1	0 - 14 min:	Eluent wird verworfen
Fraktion 2	14 - 36 min:	Eluent wird gesammelt und weiterer Analytik zugeführt
Fraktion 3	36 - z.B. 60 min:	Nachwaschen zum Reinigen der Säule !

Reinigung eines Probenextraktes

Es werden 5 ml des auf 10 ml eingengten Kuderna-Danish-Extraktes mittels GPC gereinigt und Fraktion 2 gesammelt.

Diese wird sodann auf einer Kuderna-Danish-Apparatur auf ca. 10 ml und dann weiter auf einem Rotationsvakuumkonzentrator auf 0,5 ml (300 mbar, 25°C) eingengt und in einem 1 ml-Meßkolben mit Dichlormethan aufgefüllt.

Es werden 10 µl des Internen Standards zugesetzt; der Extrakt wird in ein Autosamplervial überführt und einer GC/MSD-Bestimmung zugeführt.

- Gaschromatographische BestimmungInstrument Konfiguration

GC	HP 5890 Series II
Autosampler	HP 7673
Detektor	HP 5971A MSD

GC-Parameter

Säule	Rtx-5, 60 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Film
Trägergas	Helium - constant flow, 10 PSI bei 50°C
Injektor	290°C, splitless
Injektionsvolumen	1 µl
Ofen-Temperaturprogramm	50°C / 10min / 50°C bis 300°C mit 3°C / min / 300°C / 15min
Transferline	300°C

MS-Parameter

Ionisation	EI
Aquisition	scan
Massenbereich	35 - 500 amu
Solvent delay	12 min

Vor Analyse von Proben wird mittels Tuning Standard und SPCC-Standard gemäß EPA 8270 eine Funktionskontrolle des GC/MSD-Systems durchgeführt.

- Auswertung

Die Spektren werden im Scan-Mode aufgenommen; zur Identifizierung der Substanzen werden folgende Massenspuren herangezogen :

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	216, 214, 218	1,2,4-Trichlorbenzol	180, 182, 145
1,2-Dichlorbenzol	146, 148, 111	1,2-Diphenylhydrazin	77, 105, 182
1,3-Dichlorbenzol	146, 148, 111	1,3-Dinitrobenzol	168, 75, 50, 122
1,4-Dichlorbenzol	146, 148, 111	1,4-Dichlorbenzol-d4	152, 150, 115
1-Chlornaphtalin	162, 127, 164	1-Naphtylamin	143, 115, 116
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	232, 230, 131	2,4,5-Trichlorphenol	196, 198, 200
2,4,6-Tribromphenol	330, 332, 141	2,4,6-Trichlorphenol	196, 198, 200
2,4-Dichlorphenol	162, 164, 98	2,4-Dimethylphenol	122, 107, 121
2,4-Dinitro-6-methylphenol	198, 51, 105	2,4-Dinitrophenol	184, 63, 154
2,4-Dinitrotoluol	165, 63, 89	2,6-Dichlorphenol	162, 164, 98
2,6-Dinitrotoluol	165, 63, 89	2-Chlornaphtalin	162, 127, 164
2-Chlorphenol	128, 64, 130	2-Fluorbiphenyl	172, 171
2-Fluorphenol	112, 64	2-Methyl-4,6-Dinitrophenol	198, 52, 121
2-Methylnaphtalin	142, 141	2-Methylphenol (o-Kresol)	108, 107, 79
2-Naphtylamin	143, 115, 116	2-Nitroanilin	65, 92, 138
3,3'-Dimethylbenzidin	212, 211, 106	3-Methylcholanthren	268, 253, 267

3-Methylphenol	108, 79, 39	3-Nitroanilin	138, 108, 92
4,4'-DDD	235, 237, 165	4,4'-DDE	246, 248, 176
4,4'-DDT	235, 237, 165	4-Aminobiphenyl	169, 168, 170
4-Bromphenylphenylether	248, 141, 77, 51	4-Chloro-3-methylphenol	107, 144, 142
4-Chloranilin	127, 129	4-Chlorphenylphenylether	204, 206, 141
4-Methylphenol (p-Kresol)	108, 107, 79	4-Nitroanilin	138, 108, 92
4-Nitrophenol	139, 109, 65	4-Nitrochinolin-N-oxid	128, 101, 174, 190
5-Nitro-o-toluidin	152, 106, 77, 52	7,12-Dimethylbenz(a)-anthracen	256, 241, 257
Acenaphtylen	152, 151, 153	Acetophenon	105, 77, 51
Aldrin	263, 220	Anilin	93, 66, 65
Anthracen	178, 176, 179	Beta - HCH	181, 183, 109
Benzidin	184, 92, 185	Benzo (a) anthracen	228, 229, 226
Benzo (a) pyren	252, 253, 125	Benzo (b) fluoranthen	252, 253, 125
Benzo (g,h,i) perylen	276, 138, 277	Benzo (k) fluoranthen	252, 253, 125
Benzoessäure	122, 105, 77	Benzylalkohol	108, 79, 77
Bis (2-chloroethoxy) methan	93, 63, 123, 49	Bis (2-chloroethyl) ether	93, 63, 95
Bis (2-chloroisopropyl) ether	45, 77, 121	Bis (2-ethylhexyl) phthalat	149, 167, 279
Butylbenzylphthalat	149, 91, 206	Gamma - HCH (Lindan)	183, 181, 109
Chlorbenzilat	139, 251, 253	Chlorbenzol	112, 77, 51
Chlordan	373, 375, 377	Chrysen	228, 226, 229
Chrysen-d12	240, 120, 236	Delta - HCH	183, 181, 109
DFTPP	198, 442, 127	Di-N-butylphthalat	149, 150, 104
Di-N-octylphthalat	149, 167, 43	Dibenz (a,h) anthracen	278, 139, 279
Dibenz (a,i) acridin	279, 280, 277	Dibenzofuran	168, 139
Dieldrin	79, 263, 279	Diethylphthalat	149, 177, 150
Dimethoat	87, 125, 63	Dimethylphthalat	163, 194, 164
Diphenylamin	169, 168, 167	Disulfoton	88, 60, 125, 142
Endosulfan I	195, 339, 341	Endosulfan II	337, 339, 341
Endosulfansulfat	272, 387, 422	Endrin	263, 82, 81
Endrin-aldehyd	67, 345, 250	Endrin-ke-ton	317, 67, 319
Ethylmethansulfonat	78, 109, 45	Ethylbenzol	91, 106, 51
Famphur	218, 93, 125, 202	Fluoranthen	202, 101, 203
Fluoren	166, 165, 167	Heptachlor	100, 272, 274
Heptachlorepo-xide Isomer B	353, 355, 351	Hexachlorbenzol	284, 142, 249
Hexachlorbutadien	225, 223, 227	Hexachlorcyclopentadien	237, 235, 272
Hexachlorethan	117, 201, 199	Hexachlorpropylen	213, 117, 71, 141
Indeno (1,2,3-cd) pyren	276, 138, 227	Isodrin	193, 195, 66
Isophoron	82, 95, 138	Isosafrol (cis & trans)	162, 131, 104
Kepon	272, 237, 218	m-Xylol	91, 106, 51
Methoxychlor	227, 228	Methylmethansulfonat	80, 79, 65
Methylparathion	109, 125, 263	N-Nitroso-N-methylethylamin	88, 42, 106
N-Nitroso-N-propylamin	70, 42, 101, 130	N-Nitroso-di-N-butylamin	84, 57, 41
N-Nitrosodiethylamin	88, 42, 106	N-Nitrosodimethylamin	42, 74, 44
N-Nitrosodiphenylamin	169, 168, 167	N-Nitrosomorpholin	56, 116, 86
N-Nitrosopiperidin	42, 114, 55	N-Nitrosopyrrolidin	100, 41, 68
Naphtalin	128, 129, 127	Naphtalin-d8	136, 68
Nitrobenzol	77, 123, 65	Nitrobenzol-d5	82, 128, 54

o,o,o-Triethylphosphorthioat	121, 198, 65	o-Toluidin	152, 106, 77
o-Xylol	91, 106, 51	p-Dimethylaminoazobenzol	120, 225, 77
p-Terphenyl-d14	244, 122, 212	p-Xylol	91, 106, 51
Parathion	97, 109, 291, 139	Pentachlorethan	117, 167, 83
Pentachlorbenzol	250, 252, 248	Pentachlornitrobenzol	295, 237, 142
Pentachlorphenol	266, 264, 268	Perylen-d12	264, 260, 265
Phenacetin	108, 109, 179	Phenanthren	178, 179, 176
Phenanthren-d10	188, 94, 80	Phenol	94, 65, 66
Phenol-d6	99, 42, 71	Phorate	75, 121, 47, 97, 260
Pronamid	173, 175, 145	Pyren	202, 200, 203
Pyridin	79, 52	Safrol	162, 131, 104
Styrol	104, 51	Sulfotep	322, 97, 202, 121
Thionazin	96, 107, 143, 40	Toluol	91, 65, 39
Toxaphen	159, 231, 233	Trifluorotoluol	146, 127, 51

Qualitative Analyse

Ein kalibrierter Analyt gilt dann als identifiziert, wenn sein Spektrum mit dem aus dem Standard erhaltenen (Standardreferenzspektrum) übereinstimmt. Zwei Kriterien müssen erfüllt sein, um eine Identifikation zu gewährleisten:

- Die Retentionszeiten der Komponenten müssen denen der Standards entsprechen.
- Die Massenspektren der Analyten müssen denen der Standards gleichen.

Die Retentionszeiten der Komponenten müssen denen der Standards entsprechen, das heißt, sie müssen in einem Rahmen von 0,5 Minuten der Standards liegen. Eine eventuelle gemeinsame Elution störender Komponenten verhindert eine genaue Bestimmung der Analyten aus dem Total Ion Chromatogramm (TIC). Bei Verdacht auf Koelution wird daher die Retentionszeit der zu analysierenden Substanz mit Hilfe eines Extrahierten Ionenstrom Profils (EICP) bestimmt.

Die Massenspektren der Analyte müssen denen der Standards gleichen. Alle Ionen, die eine relative Intensität von 10 % im Standardreferenzspektrum aufweisen, müssen im Spektrum des Analyts vorhanden sein. Die relativen Intensitäten der Einzelionen müssen weiters in einem Bereich von ± 20 % zwischen Standard-Referenz- und Probenspektrum liegen.

Spektren von nicht im Matrix-Spike-Standard enthaltenen Substanzen werden einer Bibliothekssuche unterzogen und die Ergebnisse bei mindestens 90 % Übereinstimmung angegeben.

Kenndaten

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen ergeben sich über das Signal/Rauschverhältnis (von 3/1) jeder einzelnen Substanz. Die Nachweisgrenze beträgt 1 ng/Injektionsvolumen (1 µl). Bei einer Einwaage von 150 g feuchten Klärschlamm (Trockenrückstand zwischen 3,1 und 23,0 %) ergeben sich daher Nachweisgrenzen von 30 bis 215 µg/kg TS (105°C) unter optimalen Trennbedingungen (ermittelt für die im Matrix-Spike-Standard enthaltenen Substanzen).

Literatur

EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Volume IB: Laboratory Manual - Physical/Chemical Methods:

- Method 3550 - Sonication Extraction
- Method 3650 - Acid-Base Partition Cleanup
- Method 3640 - Gel-Permeation Cleanup
- Method 3660 - Sulfur Cleanup
- Method 8270 - Gas Chromatography/Mass Spectrometry for semivolatile organics:
Capillary Column Technique

