

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



## **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  $\geq 30.000$  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 CO<sub>2</sub>-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<sub>k</sub></i> | Temperatur in Kelvin<br>Beachte: $T_k = 273 + t$ (°C)                               |
| <i>V<sub>R</sub></i> | Volumen an CO <sub>2</sub> in ml aus der Probe                                      |
| <i>p</i>             | Luftdruck in mm Hg<br>Beachte: 1 Torr = 1 mm Hg = 1,332 hPa<br>1 hPa = 0,7528 mm Hg |
| <i>V<sub>b</sub></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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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  $\text{CaCl}_2$ -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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 7,141 g  $\text{NaHCO}_3$  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  $\mu\text{l}$

#### Kalibration - quadratisch

|                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| Kalibrationsstandards: | 0,10 mg/l $\text{NO}_3$ |
|                        | 0,25 mg/l $\text{NO}_3$ |
|                        | 0,50 mg/l $\text{NO}_3$ |
|                        | 1,00 mg/l $\text{NO}_3$ |
|                        | 2,50 mg/l $\text{NO}_3$ |

## 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  $\mu$ 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

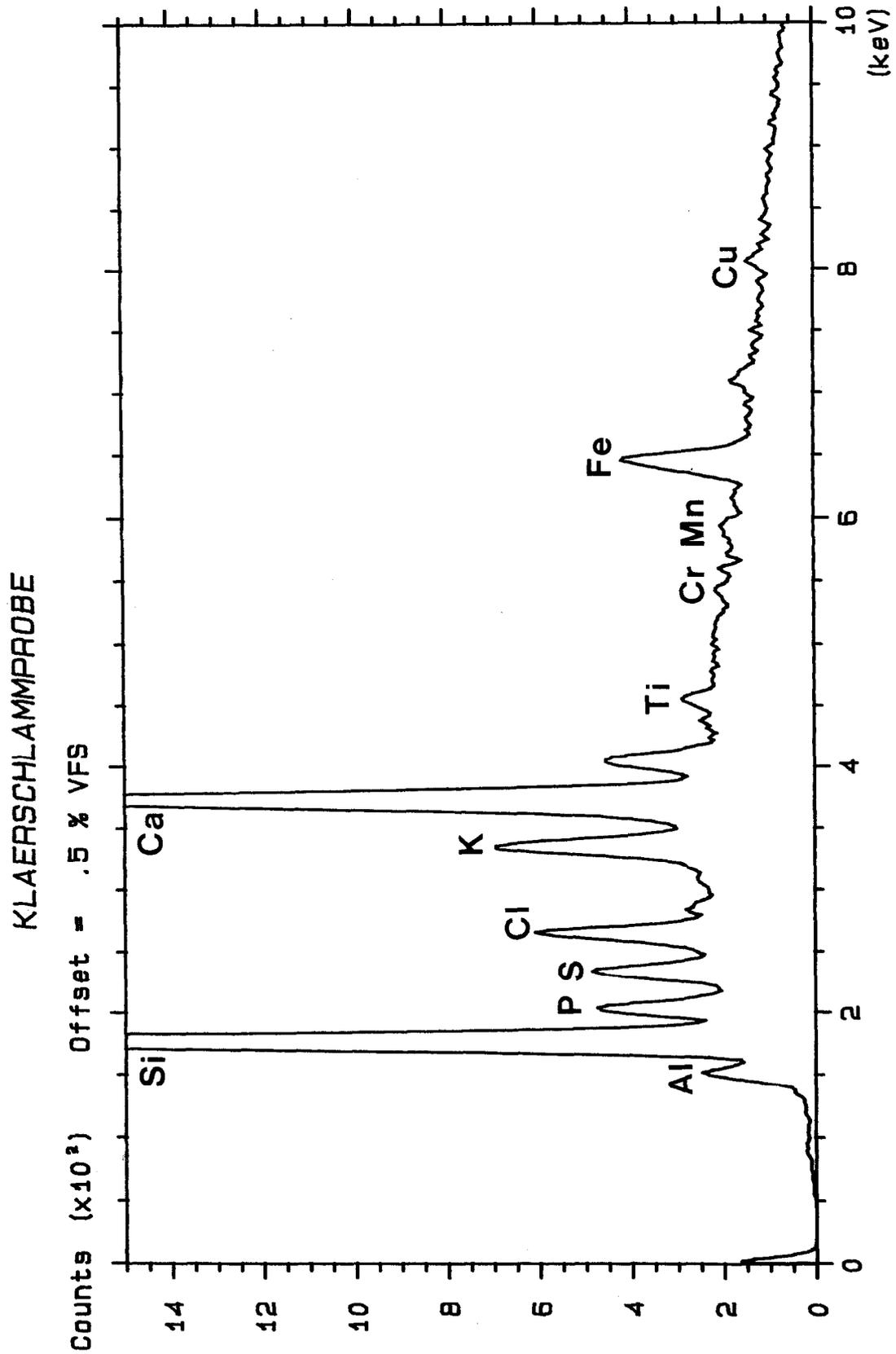
#### **Durchführung**

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.

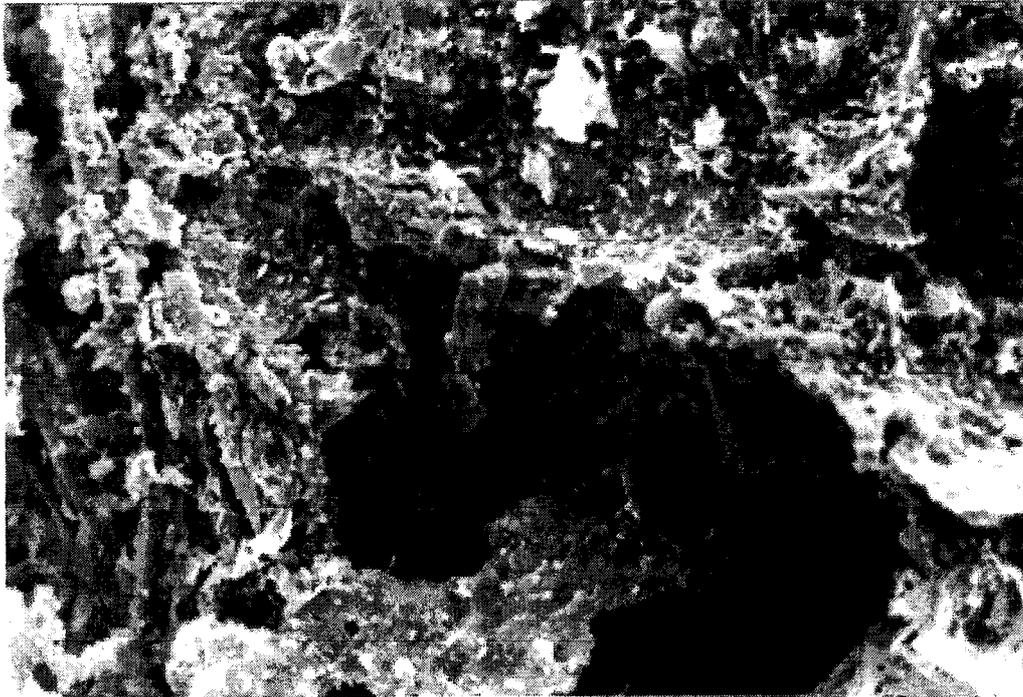
#### **Ergebnisse**

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.

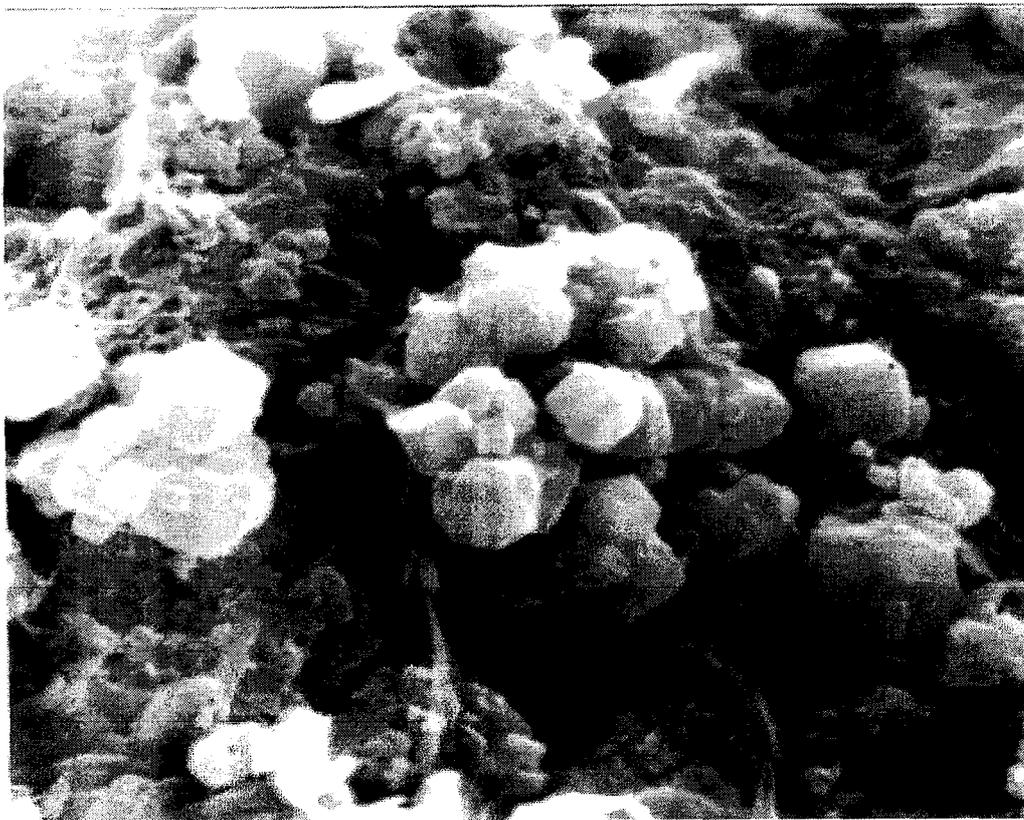
Abbildung: Charakteristisches EDX-Spektrum



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

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

|            |   |
|------------|---|
| <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  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen und die Absorptionen bei 3030  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 2958  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) und 2924  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) 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 $2958\text{ cm}^{-1}$  |
| $c_1$      | Gruppenextinktionskoeffizient der $CH_3$ -Bande;<br>empirisch ermittelt zu $(8,3 \pm 0,3)\text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| $E_2$      | spektrales Absorptionsmaß der $CH_2$ -Bande bei $2924\text{ cm}^{-1}$  |
| $c_2$      | Gruppenextinktionskoeffizient der $CH_2$ -Bande;<br>empirisch ermittelt zu $(5,4 \pm 0,2)\text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| $E_3$      | spektrales Absorptionsmaß der $CH$ -Bande bei $3030\text{ cm}^{-1}$  |
| $c_3$      | Gruppenextinktionskoeffizient der $CH$ -Bande;<br>empirisch ermittelt zu $(0,9 \pm 0,1)\text{ ml}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$   |
| $E_p$      | 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,<br>5 µm, 4 mm x 4 mm ID     | Merck 50957                 |
| HPLC-Trennsäule: LiChrospher 100 RP-18,<br>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<br>[min] | Acetonitril<br>[%] | 0,1 M NaClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> 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:

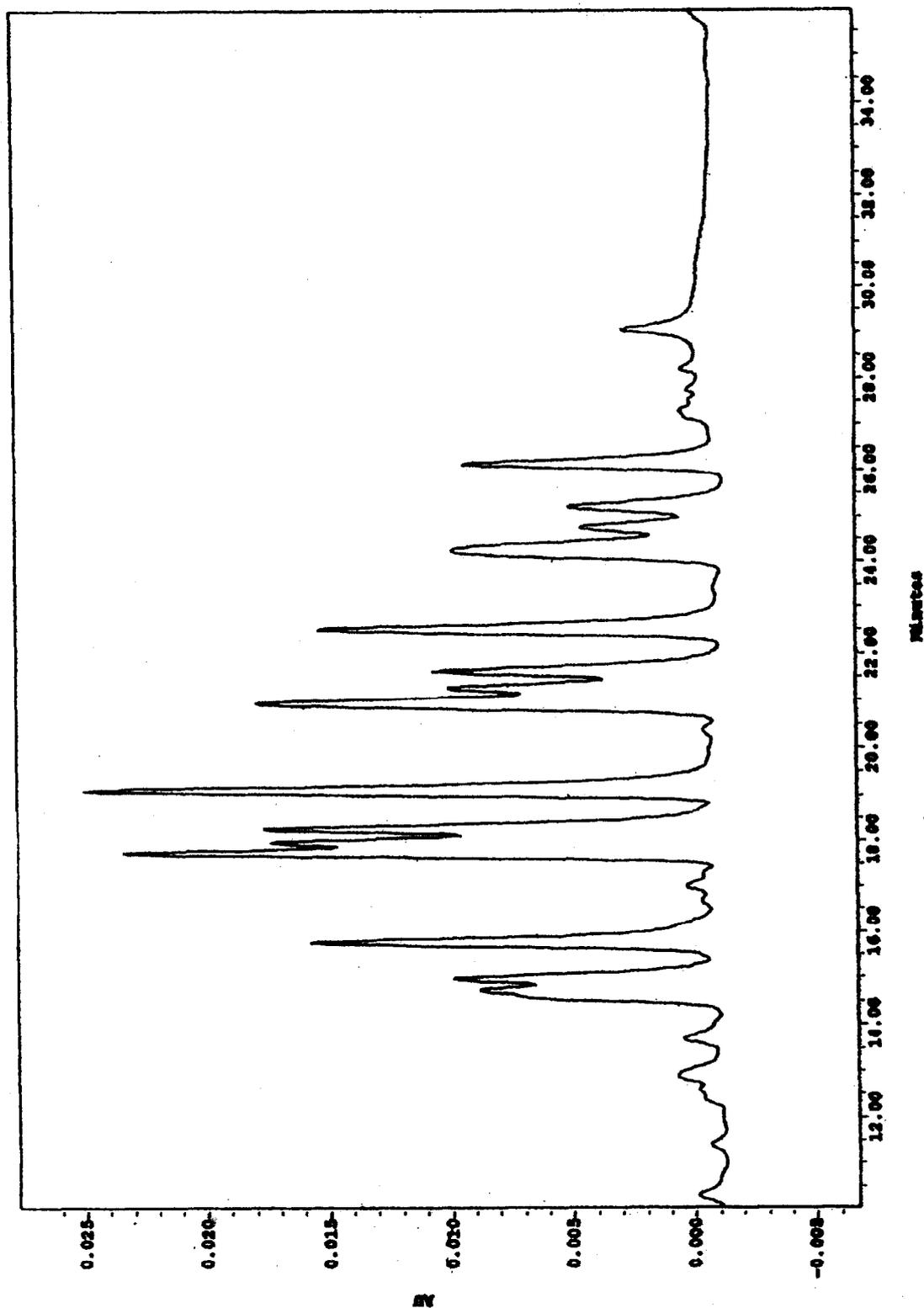
|     | MWFR | (+/- s) |
|-----|------|---------|
| LAS | 90,7 | (5,0)   |

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

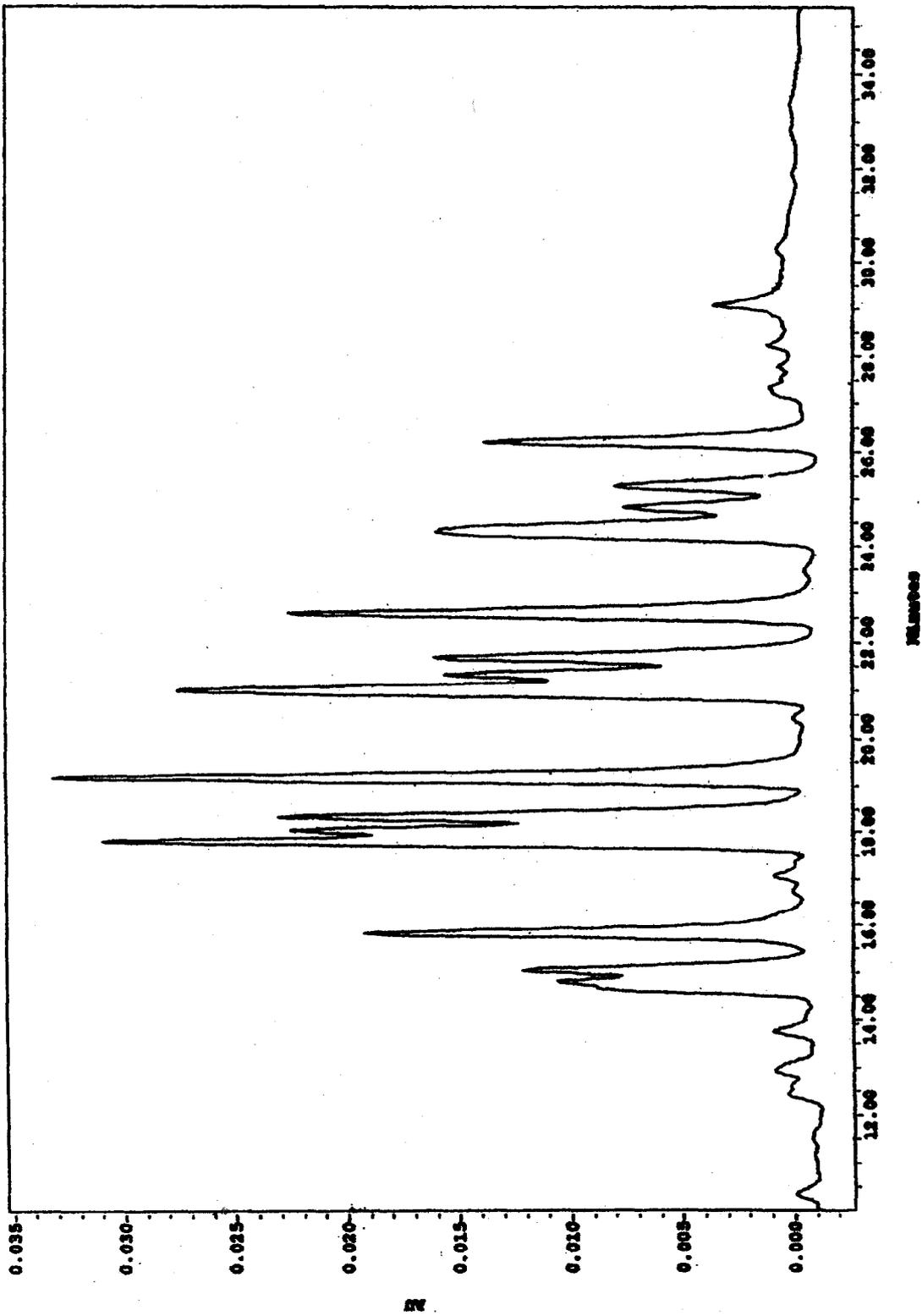
**Referenzen**

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<br>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<br>(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<br>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-NONYLPHENOLDIETHYLENGLYKOLETHER)

### 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<br>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 <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> );<br>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 <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> );<br>Durch präparative HPLC aus Imbentin N/7A gewonnenes Produkt  |
| 2-Propanol   | LiChrosolv, Merck,<br>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 Imbentinstammlösung 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-Nonylphenolmonoethoxylat- 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 mittels 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 aufwendig herstellbaren Reinsubstanzen zur Kalibrierung eingesetzt werden.

Für die Kalibrierung wird die Fläche der jeweiligen Summenpeaks der Nonylisomeren herangezogen.

Bei Verwendung von Imbentin-N/7A (als Referenzpeak wird hier der Summenpeak der 4-Nonylphenolmonoethoxylat-Isomeren verwendet) als externen Standard für die Bestimmung der Analyten sind die durch die unterschiedlichen Geradensteigungen der Kalibrationsgeraden von Imbentin-N/7A, der 4-Nonylphenolmonoethoxylate sowie der 4-Nonylphenol-diethoxylate bedingten Faktoren zu ermitteln und bei der Auswertung zu berücksichtigen.

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 |

|  |                              |
|--|------------------------------|
| Fluoranthen                                | CRM 160 <sup>1</sup>         |
| Pyren                                      | CRM 177 <sup>1</sup>         |
| Triphenylen                                | CRM 270 <sup>1</sup>         |
| Benzo(a)anthracen                          | CRM 271 <sup>1</sup>         |
| Chrysen                                    | CRM 269 <sup>1</sup>         |
| Benzo(e)pyren                              | CRM 050 <sup>1</sup>         |
| Benzo(b)fluoranthen                        | CRM 047 <sup>1</sup>         |
| Benzo(k)fluoranthen                        | CRM 048 <sup>1</sup>         |
| Benzo(a)pyren                              | CRM 051R <sup>1</sup>        |
| Dibenzo(a,h)anthracen                      | CRM 138 <sup>1</sup>         |
| Benzo(g,h,i)perylen                        | CRM 052 <sup>1</sup>         |
| Indeno(1,2,3-c,d)pyren                     | CRM 053 <sup>1</sup>         |
| Coronen                                    | CRM 272 <sup>1</sup>         |
| 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                |

<sup>1</sup> 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-<br>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           |

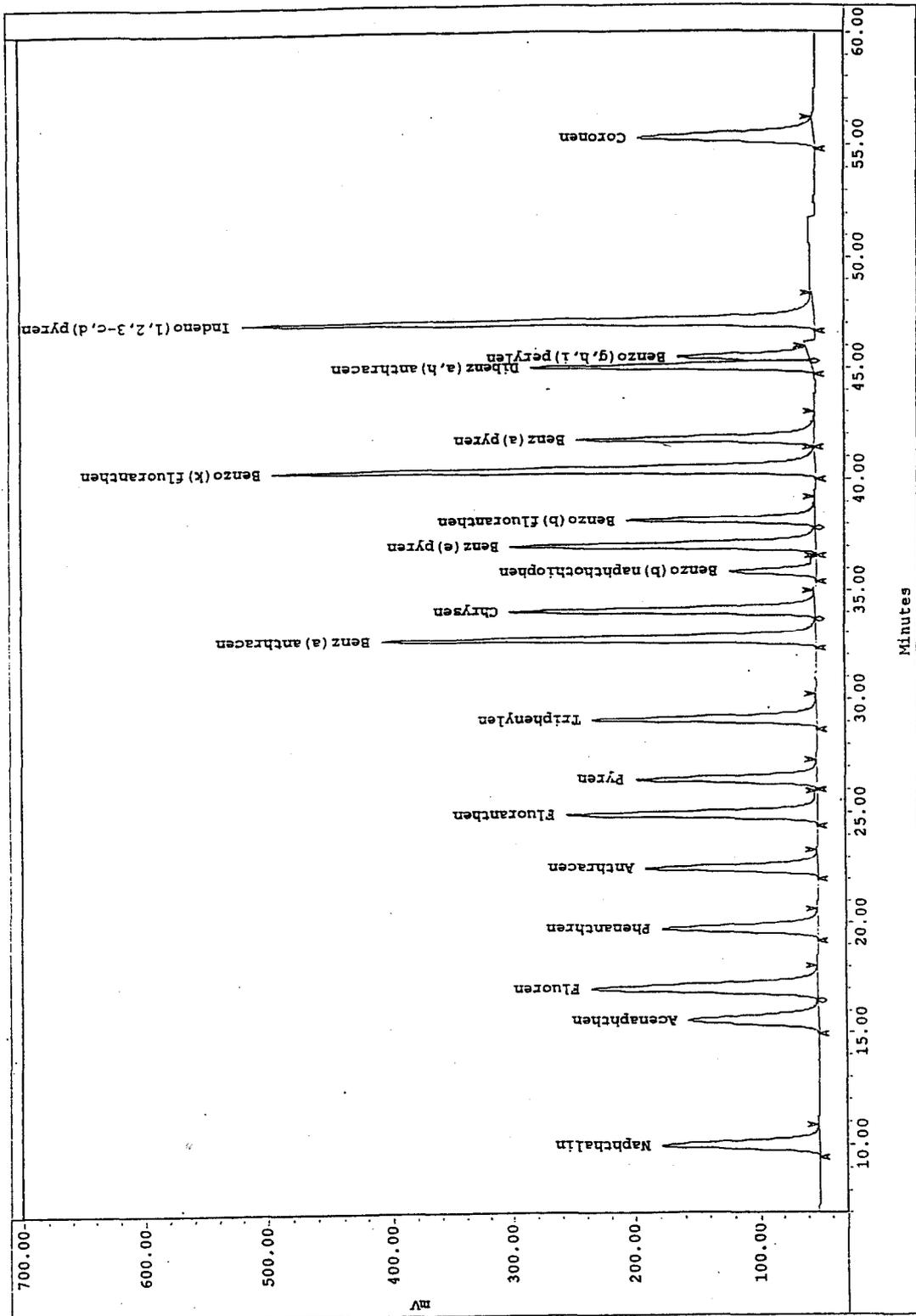
### Wiederfindungsraten

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.

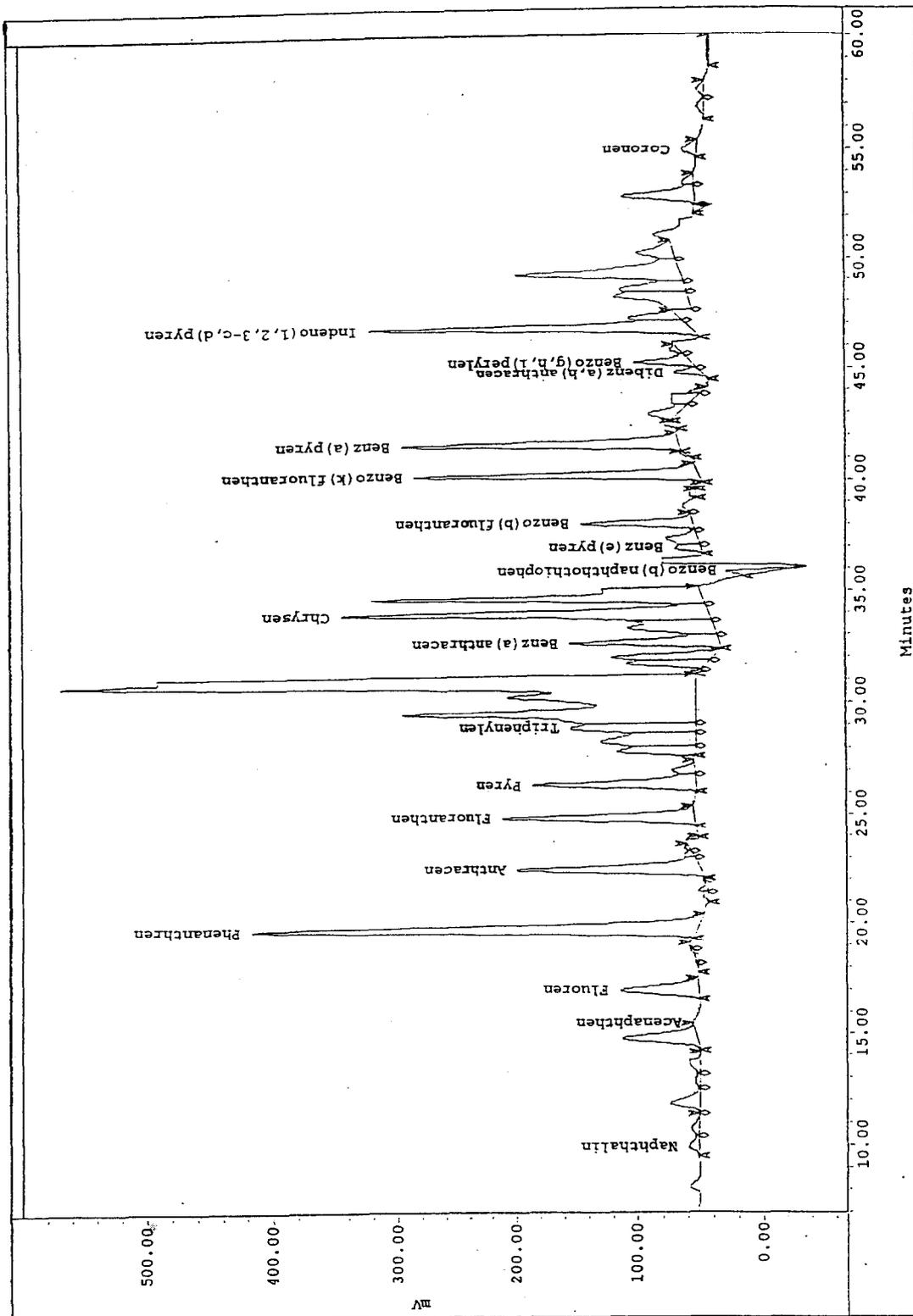
Die mittlere Wiederfindungsrate (MWFR) für die einzelnen PAH wird aus den Wiederfindungsraten der 7 Zumischungen bestimmt (siehe nachfolgende Tabelle).

Tabelle: Mittlere Wiederfindungsraten der PAH

|   | Dotierte Konzentration<br>(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 µg/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 µg/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 µg/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 Schlammes

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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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                         |

HeadspaceparameterSet 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-<br>grenzen | Nachweis-<br>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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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<br>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<br>organischen Spurenanalyse | Merck 6639  |
| Leichtsiedender Petrolether (30-60°C)                | Fluka 77382 |
| Hexan Suprasolv                                      | Merck 4371  |
| Aceton Suprasolv                                     | Merck 12    |
| Acetanhydrid p.A.                                    | Merck 42    |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ 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 H<sub>2</sub>O 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.

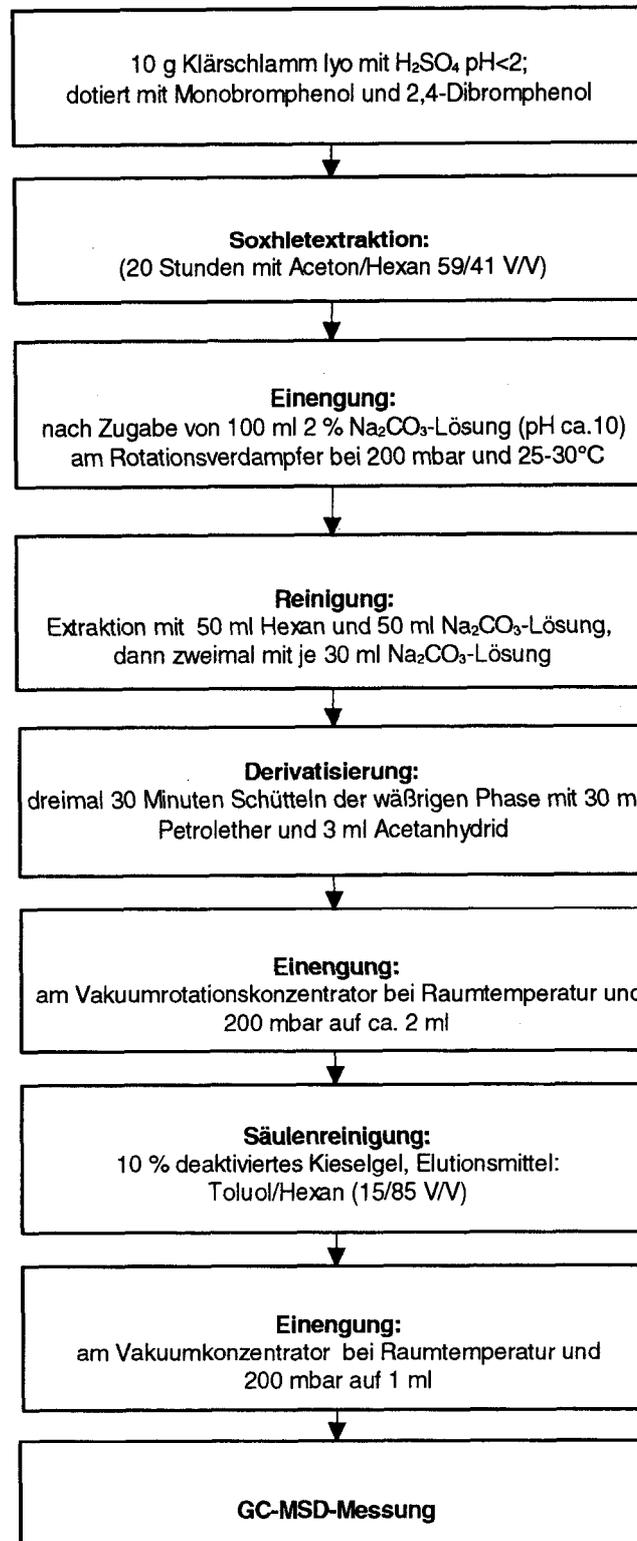
### Kalibrierlösung (Acetate für die Grundvalidierung):

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<br>(Konzentrationen in µg/ „x“ µl Aceton) |              |              |              |              |              |              |      |  |  | Stamm-<br>lösung<br>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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 Bestimmung**GC 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)<br>(Zeit in Minuten) |
| Trärgas                  | He Constant Flow 5,00 PSI (50°C),<br>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-<br>masse | Identifizierungs-<br>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<br>(surrogate) | 294 | 252                        | 254                         |

*Fortsetzung der Tabelle: Signifikante Massenfragmente*

| Analyt                         | MW  | Quantifizierungs-<br>masse | Identifizierungs-<br>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     |
| $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan     |         | Ehrenstorfer L140710 |
| $\beta$ -Hexachlorcyclohexan      |         | Ehrenstorfer L140720 |
| $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan     |         | Ehrenstorfer L140730 |
| $\delta$ -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 stengelassen. 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.

$\alpha$ -Hexachlorcyclohexan,  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan,  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan,  
 $\delta$ -Hexachlorcyclohexan, Octachlorstyrol, je 1 ng/ $\mu$ l  
OPD, OPE, PPE, OPT, PPT, je 1ng/ $\mu$ l

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

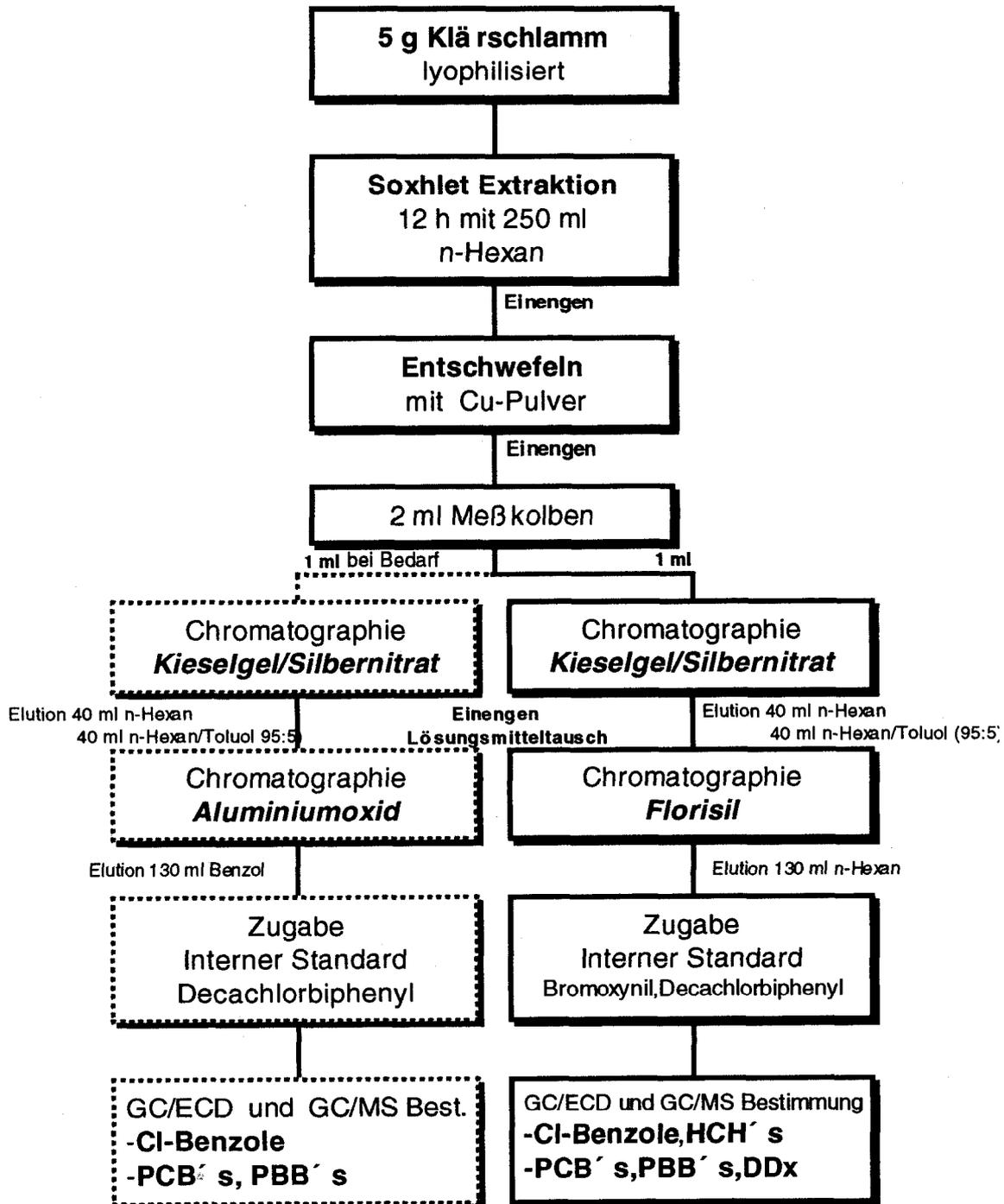
Polychlorbiphenyle 28, 52, 77, 81, 101, 153, 138, 126, 169, 180, je 1 ng/ $\mu$ l  
Tetrachlorbenzole, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, je 1 ng/ $\mu$ l

### Kalibrierlösung

Für die Kalibrierung werden jeweils 10  $\mu$ l, 30  $\mu$ l, 50  $\mu$ l, 75  $\mu$ l, 100  $\mu$ l und 150  $\mu$ l der Stammlösung in n-Hexan gelöst und auf 1 ml aufgefüllt. Die Lösungen werden mit je 100  $\mu$ 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 ( $\text{AgNO}_3$ ) (0,5 g Natriumsulfat, 3 g KG/ $\text{AgNO}_3$ , 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 ( $\text{AgNO}_3$ ) (0,5 g Natriumsulfat, 3 g KG/ $\text{AgNO}_3$ , 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<br>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.

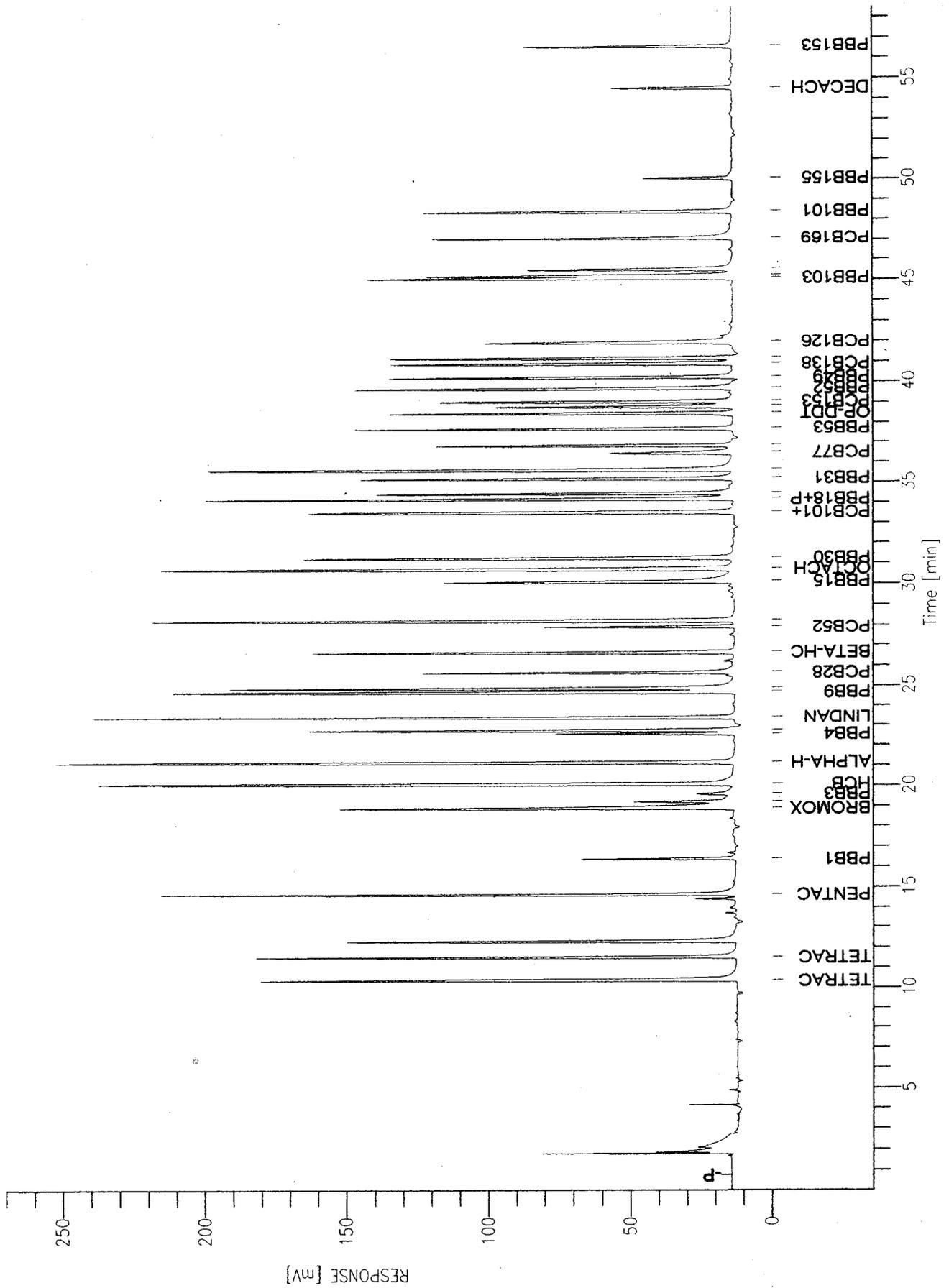
*Tabelle: Mittlere Wiederfindungsraten*

| 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 |

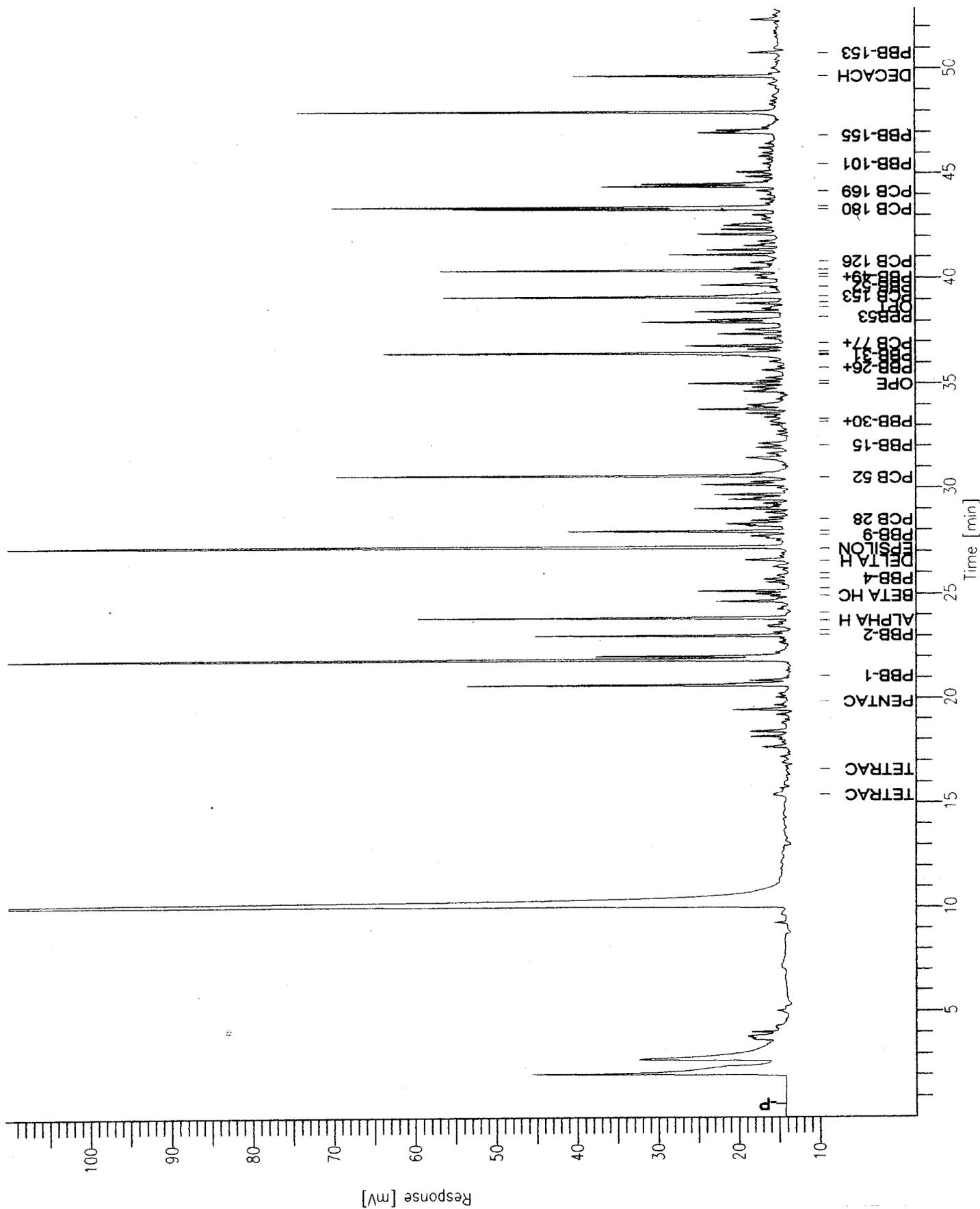
*Fortsetzung Tabelle: Mittlere Wiederfindungsraten*

| 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  $^{13}\text{C}$ -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 Auto-sampler 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- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Tetrachlordibenzo-p-dioxin       | (1234-13C-TCDD)                        | ED-911     |
| 2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Tetrachlordibenzo-p-dioxin       | (2378-13C-TCDD)                        | ED-900     |
| 1,2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Pentachlordibenzo-p-dioxin     | (12378-13C-PeCDD)                      | ED-955     |
| 1,2,3,4,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Hexachlordibenzo-p-dioxin    | (123478-13C-HxCDD)                     | ED-946     |
| 1,2,3,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Hexachlordibenzo-p-dioxin    | (123678-13C-HxCDD)                     | ED-966     |
| 1,2,3,7,8,9- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Hexachlordibenzo-p-dioxin    | (123789-13C-HxCDD)                     | ED-996     |
| 1,2,3,4,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Heptachlordibenzo-p-dioxin | (1234678-13C-HpCDD)                    | ED-972     |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Octachlordibenzo-p-dioxin                 | (13C-OCDD)                             | ED-981     |
| 1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Tetrachlordibenzofuran           | (1234-13C-TCDF)                        | EF-920     |
| 2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Tetrachlordibenzofuran           | (2378-13C-TCDF)                        | EF-904     |
| 1,2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Pentachlordibenzofuran         | (12378-13C-PeCDF)                      | EF-952     |
| 2,3,4,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Pentachlordibenzofuran         | (23478-13C-PeCDF)                      | EF-958     |
| 1,2,3,4,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Hexachlordibenzofuran        | (123478-13C-HxCDF)                     | EF-963     |
| 1,2,3,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Hexachlordibenzofuran        | (123678-13C-HxCDF)                     | EF-985     |
| 2,3,4,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Hexachlordibenzofuran        | (234678-13C-HxCDF)                     | EF-987     |
| 1,2,3,7,8,9- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Hexachlordibenzofuran        | (123789-13C-HxCDF)                     | EF-986     |
| 1,2,3,4,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Heptachlordibenzofuran     | (1234678-13C-HpCDF)                    | EF-974     |
| 1,2,3,4,7,8,9- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Heptachlordibenzofuran     | (1234789-13C-HpCDF)                    | EF-988     |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Octachlordibenzofuran                     | (13C-OCDF)                             | EF-983     |
| Tetra-Heptachlordibenzo-p-dioxine  | (alle 2,3,7,8-Isomere <sup>12</sup> C) | ED-906 B25 |
| Tetra-Heptachlordibenzofurane  | (alle 2,3,7,8-Isomere <sup>12</sup> C) | EF-909 B25 |
| 1,2,3,4,6,7,8- <sup>12</sup> C-Heptachlordibenzo-p-dioxin                | (1234678-12C-HpCDD)                    | ED-971     |
| 1,2,3,4,6,7,8- <sup>12</sup> C-Heptachlordibenzofuran                    | (1234678-12C-HpCDF)                    | EF-973     |
| <sup>12</sup> C-Octachlordibenzo-p-dioxin                                | (OCDD)                                 | ED-980     |
| <sup>12</sup> 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 98%, zur Analyse         | Merck Art.: 748  |
| NaOH Titrisol   | Merck Art.: 9956   |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 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<br>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/ $\mu\text{l}$    | 2378-13C-TCDF                | 60 pg/ $\mu\text{l}$  |
| 12378-13C-PeCDD                  | 40 pg/ $\mu\text{l}$   | 12378-13C-PeCDF              | 40 pg/ $\mu\text{l}$  |
| 123478-13C-HxCDD                 | 40 pg/ $\mu\text{l}$   | 23478-13C-PeCDF              | 40 pg/ $\mu\text{l}$  |
| 123678-13C-HxCDD                 | 140 pg/ $\mu\text{l}$  | 123478-13C-HxCDF             | 20 pg/ $\mu\text{l}$  |
| 123789-13C-HxCDD                 | 80 pg/ $\mu\text{l}$   | 123678-13C-HxCDF             | 20 pg/ $\mu\text{l}$  |
| 1234678-13C-HpCDD                | 2500 pg/ $\mu\text{l}$ | 234678-13C-HxCDF             | 40 pg/ $\mu\text{l}$  |
| 13C-OCDD                         | 8500 pg/ $\mu\text{l}$ | 123789-13C-HxCDF             | 8 pg/ $\mu\text{l}$   |
|                                  |                        | 1234678-13C-HpCDF            | 500 pg/ $\mu\text{l}$ |
|                                  |                        | 1234789-13C-HpCDF            | 40 pg/ $\mu\text{l}$  |
|                                  |                        | 13C-OCDF                     | 800 pg/ $\mu\text{l}$ |

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.

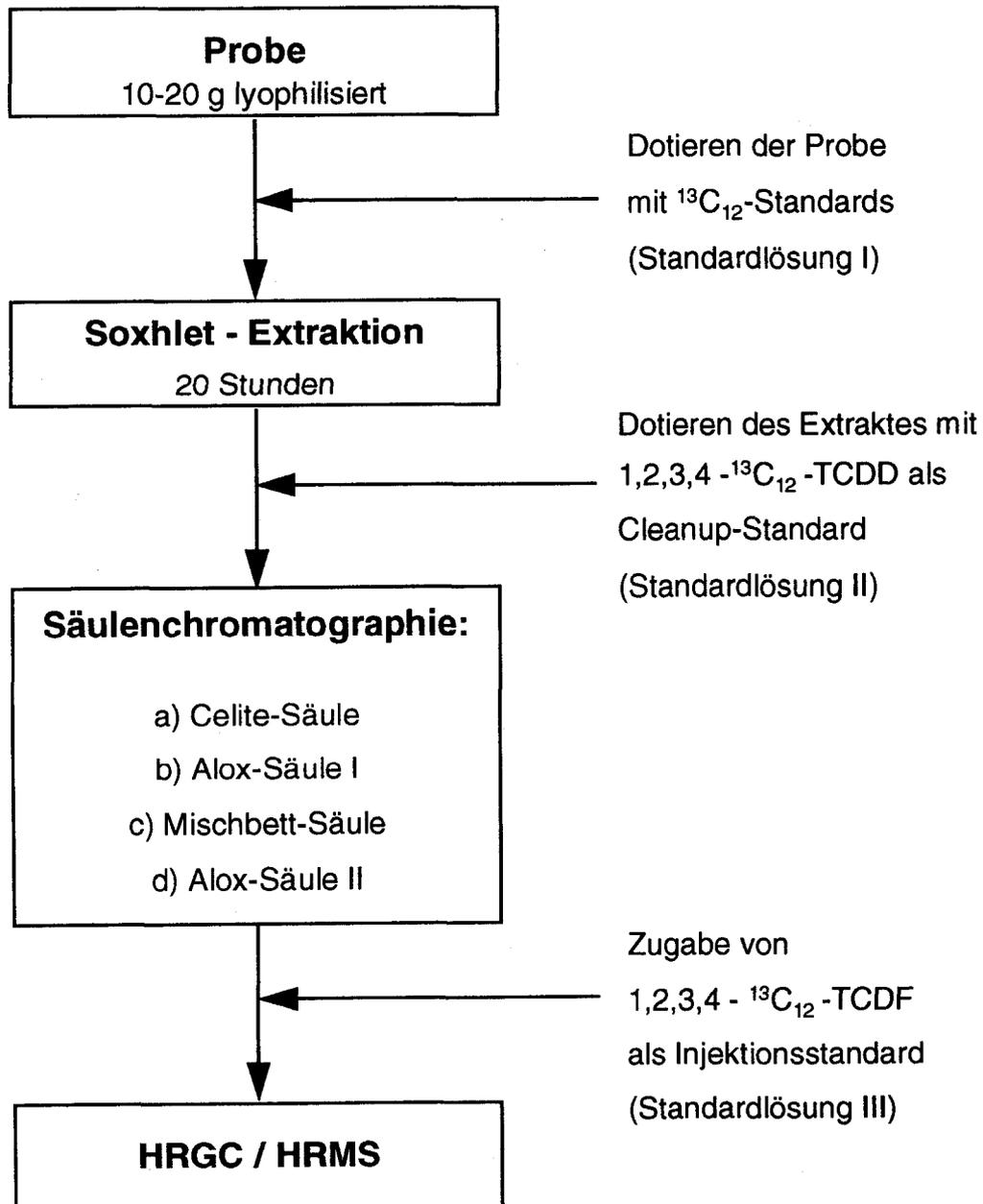
Kalibrationsstandards

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

- siebzehn 2,3,7,8- $^{12}\text{C}$ -Isomere
- siebzehn 2,3,7,8- $^{13}\text{C}$ -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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\mu\text{l}$  weiter eingengt. Nach der Zugabe von 25  $\mu\text{l}$  Standardlösung III wird das Volumen auf 100  $\mu\text{l}$  gebracht und die Lösung in ein dunkles Autosamplervial mit konischem 100  $\mu\text{l}$  Insert gefüllt. Bis zur Messung wird die Probe kühl und dunkel gelagert.

**- Instrumentelle Analyse**Meßbedingungen Gaschromatograph

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| Trennsäulen: DB5:                    | L=60m, ID=0.25mm, FD=0.25 $\mu\text{m}$ (J&W)                                  |
| DBDIOXIN:                            | L=60m, ID=0.25mm, FD=0.25 $\mu\text{m}$ (J&W)                                  |
| Trägergas:                           | Helium 1,9 bar bzw. 2,1 bar  |
| Injektionsvolumen:                   | 5 $\mu\text{l}$  |
| 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<br>(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  |                 |
|-------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|       | <sup>13</sup> C        | <sup>12</sup> C | <sup>13</sup> C | <sup>12</sup> 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 <sup>13</sup>C-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 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-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. $^{13}\text{C}$ -markiertes Kongener)                |
| $A_x$     | Fläche des nativen Kongeners (bzw. $^{13}\text{C}$ -markiertes Kongener)                       |
| $C_{ref}$ | Konzentration des zugehörigen $^{13}\text{C}$ -markierten Kongeneres (bzw. Injektionsstandard) |
| $A_{ref}$ | Fläche des zugehörigen $^{13}\text{C}$ -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<br><sup>13</sup> C <sub>12</sub> -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<br>in ng/kg | Standardabweichung in %<br>(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)

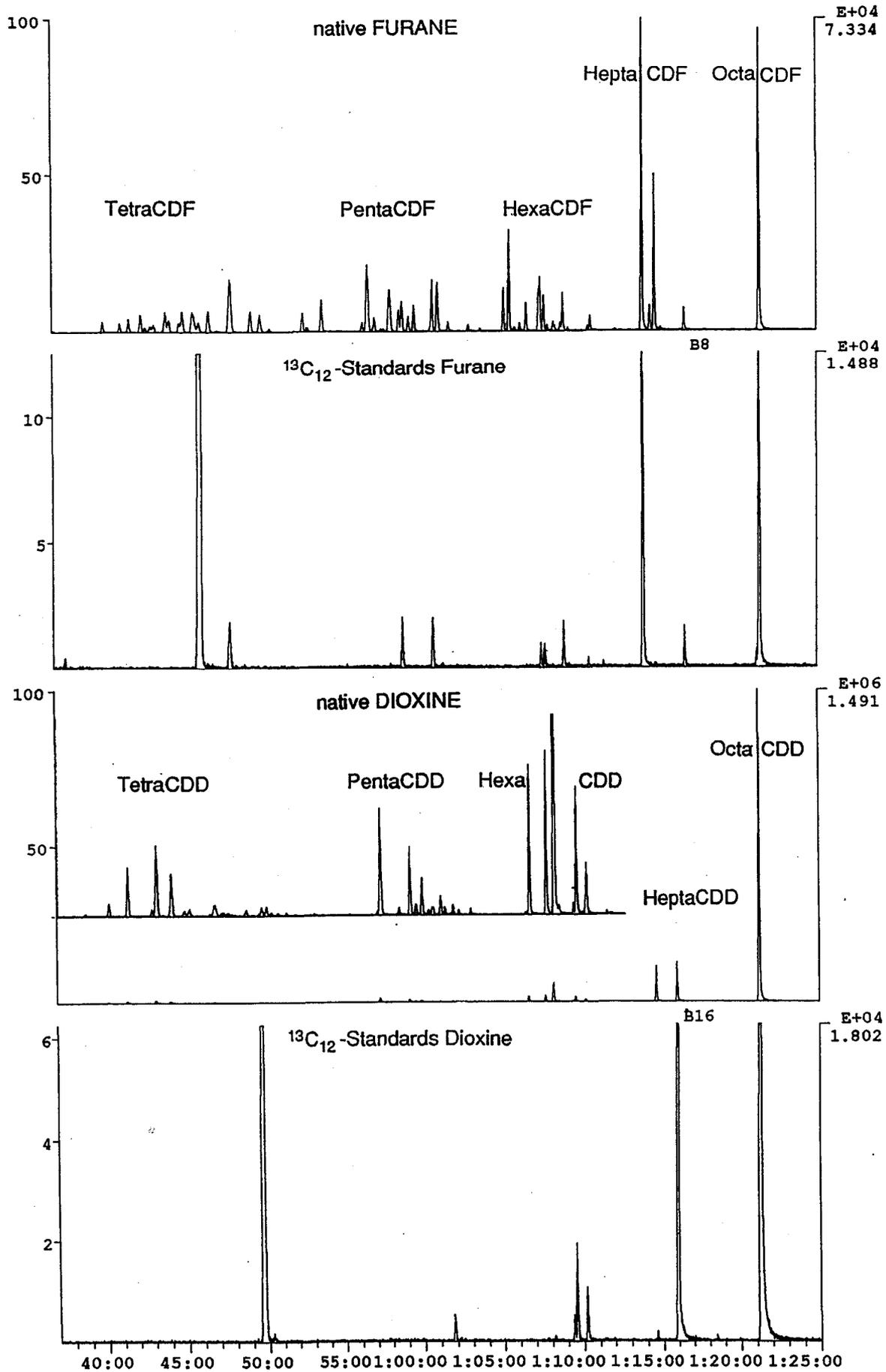
VDI-Richtlinie Nr.3499 Blatt 2, 1993; Messen von Emissionen; Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen, Filter-Kühler-Methode

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

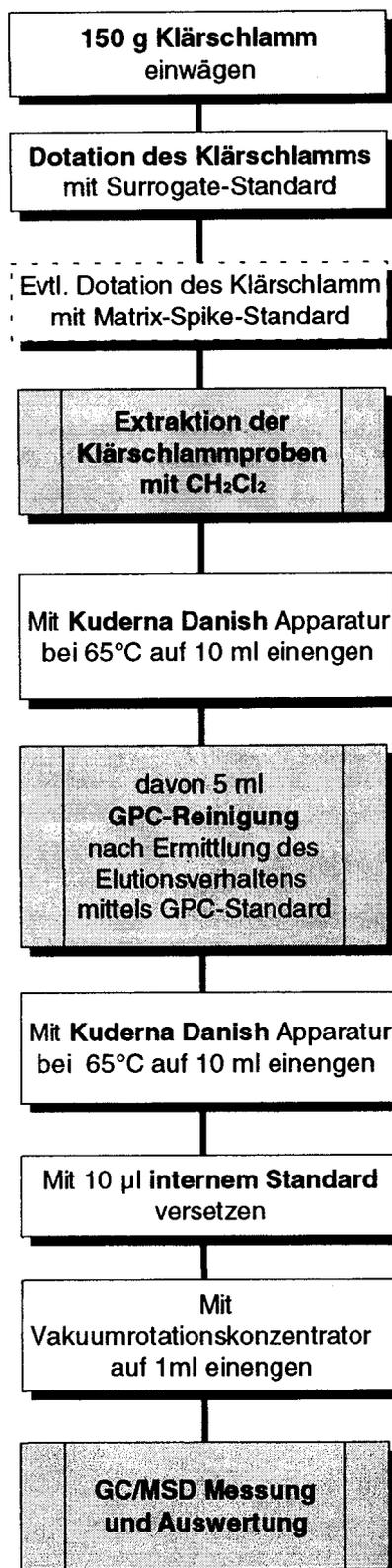
Kornöl (200 mg/ml), Bis (2-ethylhexyl) phthalat (4 mg/ml), Pentachlorphenol (4 mg/ml)

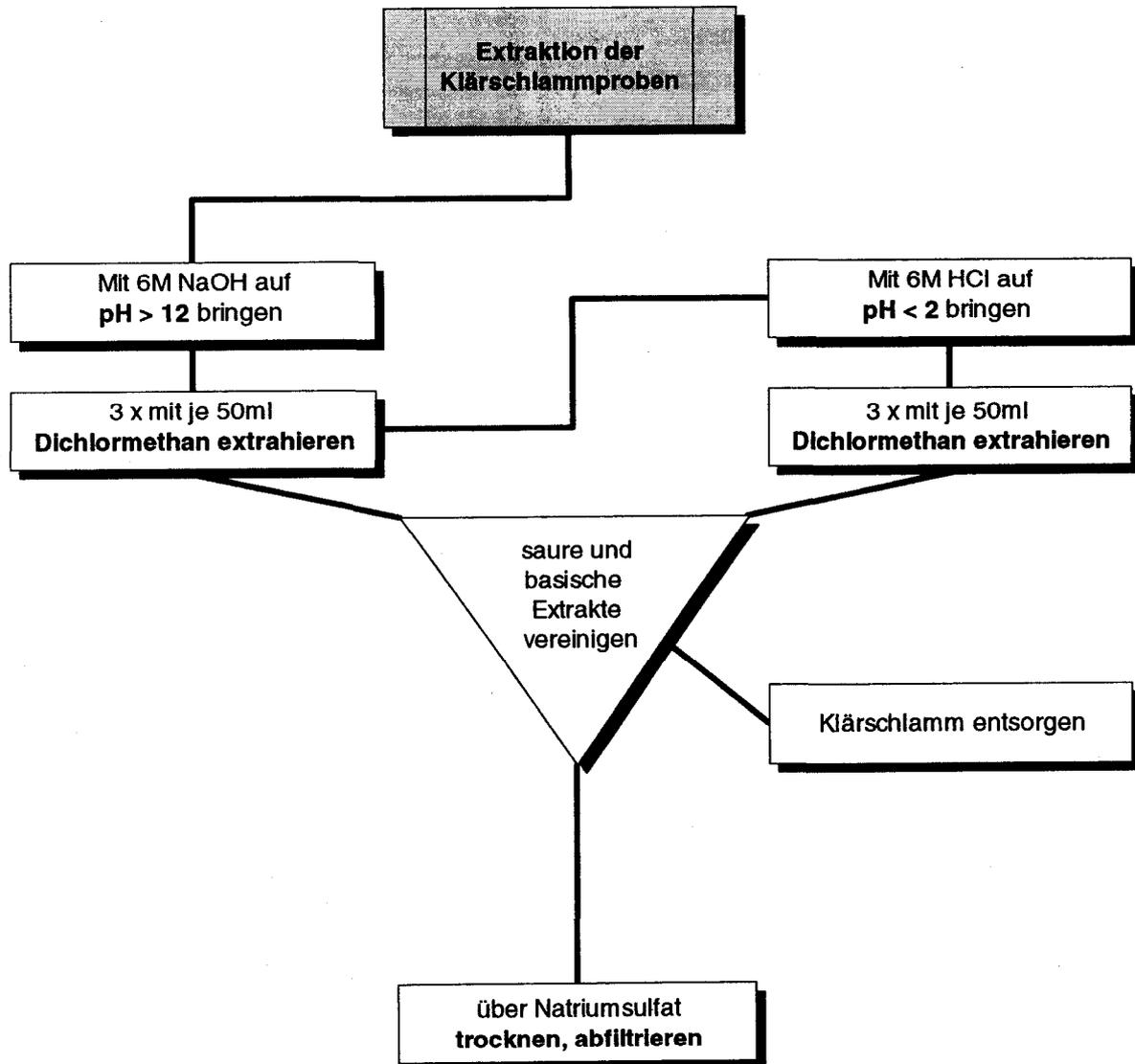
Analyt-Mischstandard (= Matrix-Spike Standard)

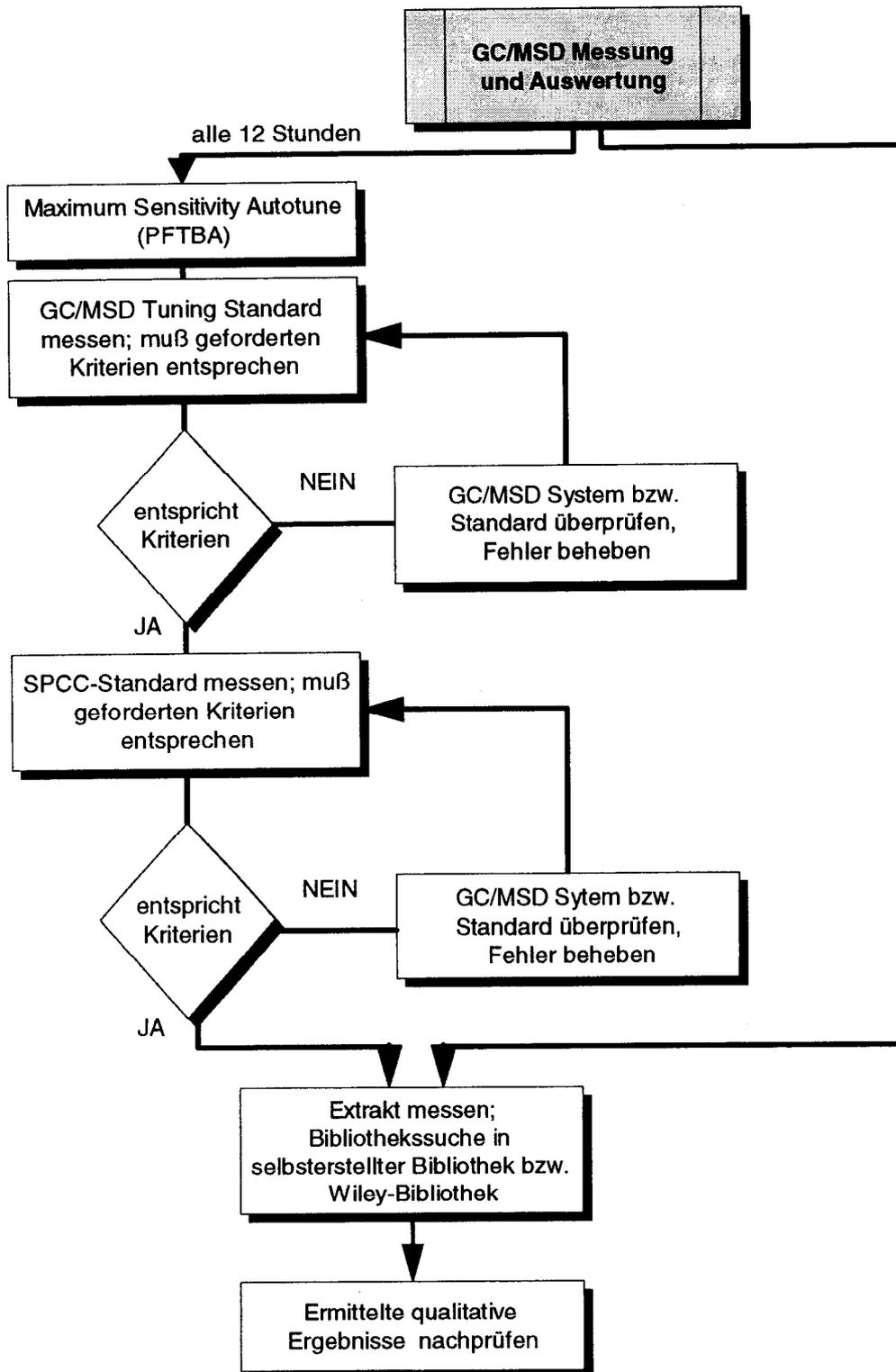
Alle angeführten Substanzen sind (bis auf 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 2-Picolin, 3-Methylchloanthren, 4-Bromophenylphenylether, 4-Chlorophenylphenylether, 7,12-Dimethylbenzo (a) anthracen, Bis (2-chloroethyl) ether, Bis (2-chlorisopropyl) ether, Hexachlorpropen, Pentachlorbenzol 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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

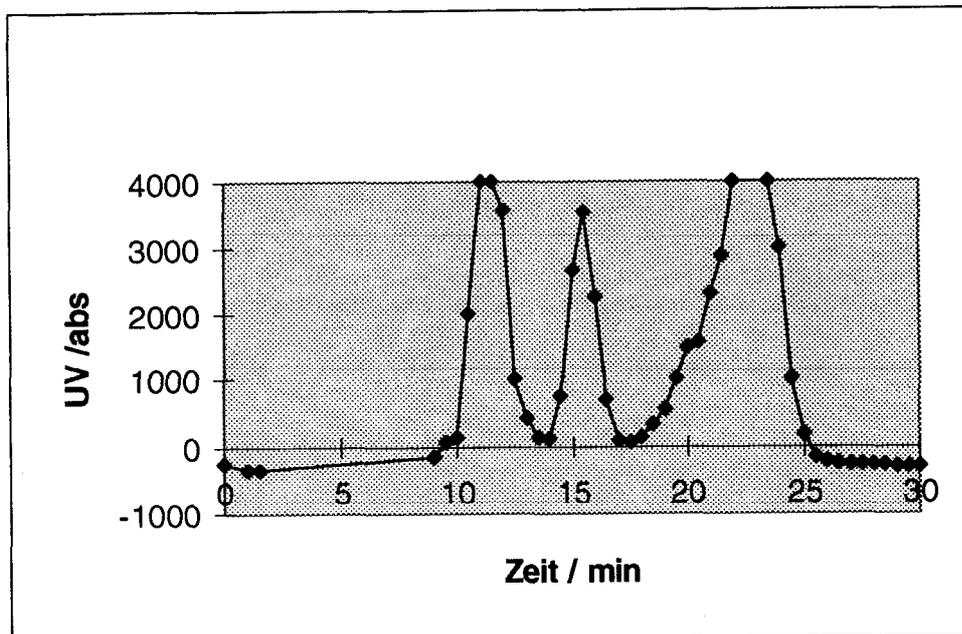
Vorbereitung der GPC: Ca. 70g Bio-Beads SX-3 Gel werden in einem Becherglas mit Dichlormethan ca. 20 Stunden gequollen und anschließend in eine GPC-Säule gefüllt. Durch mehrstündiges Spülen mit Lösungsmittel wird die verbliebene Luft entfernt.

### 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 Bestimmung**Instrument 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  $\pm 20$  % 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

