

DIN EN 16181

ICS 13.030.01; 13.080.10

Ersatz für
DIN CEN/TS 16181
(DIN SPEC 91243):2013-12

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm –
Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)
mittels Gaschromatographie (GC) und
Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC);
Deutsche Fassung EN 16181:2018**

Soil, treated biowaste and sludge –
Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and
high performance liquid chromatography (HPLC);
German version EN 16181:2018

Sols, biodéchets traités et boues –
Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase
gazeuse et chromatographie liquide à haute performance;
Version allemande EN 16181:2018

Gesamtumfang 50 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16181:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ des Unterausschusses NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Es ist erforderlich, bei den Arbeiten nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 18287	siehe DIN ISO 18287
ISO 18512	siehe DIN ISO 18512
ISO 28540	siehe DIN ISO 28540

Dieses Dokument enthält eine Nationale Fußnote im Europäischen Vorwort.

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 16181 (DIN SPEC 91243):2013-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Überarbeitung Abschnitt 3 „Begriffe“;
- b) die Daten in Anhang A „Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision“ wurden überarbeitet;
- c) das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 16181 (DIN SPEC 91243): 2013-12

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren — Lineare Kalibrierfunktion (A 51)*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 18287, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) — Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS)*

DIN ISO 18512, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für die Lang- und Kurzzeitlagerung von Bodenproben*

DIN ISO 28540, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm —
Bestimmung von polycyclischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Gaschromatographie (GC)
und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)**

Soil, treated biowaste and sludge —
Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons
(PAH) by gas chromatography (GC) and high
performance liquid chromatography (HPLC)

Sols, biodéchets traités et boues —
Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques
(HAP) par chromatographie en phase gazeuse et
chromatographie liquide à haute performance

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 4. April 2018 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	9
5 Störungen	9
5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion	9
5.2 Störungen bei GC-MS	9
5.3 Störungen bei HPLC	10
6 Sicherheitshinweise	10
7 Reagenzien	10
8 Geräte	16
9 Probenlagerung und Probenkonservierung	17
9.1 Probenlagerung	17
9.2 Probenvorbehandlung	18
10 Durchführung	18
10.1 Blindwertbestimmung	18
10.2 Extraktion	19
10.2.1 Allgemeines	19
10.2.2 Extraktionsverfahren 1: Extraktion mittels Aceton/hexanähnlichen Lösemittels und Schütteln	20
10.2.3 Extraktionsverfahren 2: Soxhlet-Extraktion (trockene Proben)	21
10.2.4 Extraktionsverfahren 3: Aceton/Petrolether/Natriumchlorid und Schütteln	21
10.3 Einengen oder Verdünnen	22
10.3.1 Allgemeines	22
10.3.2 Für die HPL-Analyse	22
10.4 Reinigen des Extrakts	22
10.4.1 Allgemeines	22
10.4.2 Reinigungsverfahren A — Aluminiumoxid	23
10.4.3 Reinigungsverfahren B — Kieselgel	24
10.4.4 Reinigungsverfahren C — Gelpermeationschromatographie (Styren-Divinylbenzen-Harz)	24
10.4.5 Reinigungsverfahren D — DMF/Cyclohexan-Verteilung zur Entfernung aliphatischer Kohlenwasserstoffe	24
10.5 Zugabe des Injektionsstandards	25
10.6 Gaschromatographische Analyse (GC)	25
10.6.1 Gaschromatographische Analyse mit massenspektrometrischer Detektion	25
10.6.2 Kalibrierung des Verfahrens unter Anwendung eines internen Standards	26
10.6.3 Messung	27
10.6.4 Identifizierung	27
10.6.5 Prüfung der Verfahrensleistung	27
10.6.6 Berechnung	28

10.7	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC).....	29
10.7.1	Allgemeines	29
10.7.2	Chromatographische Trennung.....	29
10.7.3	Detektion	29
10.7.4	Kalibrierung.....	30
10.7.5	Messungen an Proben.....	31
10.7.6	Berechnung.....	31
11	Verfahrenskennndaten.....	32
12	Präzision.....	32
13	Analysenbericht.....	32
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision		33
A.1	Im Ringversuch verwendete Materialien	33
A.2	Ergebnisse des Ringversuches.....	33
Anhang B (informativ) Beispiel für gerätetechnische Bedingungen und Chromatogramme		36
B.1	Messung von PAK mit GC-MS	36
B.2	Messung von PAK mit HPLC-Fluoreszenz	42
Literaturhinweise.....		46

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16181:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Dezember 2018, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2018 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt CEN/TS 16181:2013.

Dieses Dokument wurde unter einem Normungsauftrag erarbeitet, der durch die Europäische Kommission und die Europäische Handelsorganisation an CEN erteilt wurde.

Die Erarbeitung dieses Dokuments durch CEN erfolgt auf der Grundlage eines Mandats (Mandats M/330) der Europäischen Kommission, der die Erstellung von Normen zur Probenahme und zu analytischen Verfahren für hygienische und biologische Parameter sowie für anorganische und organische Analyten umfasst, mit dem Ziel, diese Normen für Schlamm, behandelten Bioabfall und Boden anwendbar zu machen, soweit dies technisch umsetzbar ist. ^{N1)}

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

N1) Nationale Fußnote: In der englischen Fassung von EN 16181:2018 wird fälschlicherweise noch auf die Erarbeitung der Europäischen Norm unter dem Mandat M/330 verwiesen.

Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind ubiquitär aufgrund der Tatsache, dass diese infolge der Verbrennung von organischen Stoffen, wie z. B. Kohle, Heizöl, Benzin, Holz, Abfällen und pflanzlichen Materialien, in beachtlichen Mengen jährlich in die Umwelt gelangen. Da einige dieser PAK-Verbindungen karzinogen oder mutagen sind, wird deren Vorhandensein in der Umwelt (Luft, Wasser, Boden, Sediment und Abfall) regelmäßig überwacht. Derzeit wird die Bestimmung von PAK in diesen Matrices in den meisten Routinelabors im Anschluss an die vorangehenden Schritte wie Probenahme, Probenvorbehandlung, Extraktion und Reinigung mithilfe der Messung von bestimmten PAK unter Anwendung der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-DAD oder Fluoreszenzdetektion (HPLC-UV-DAD/FLD) durchgeführt. Diese beiden Verfahren sind in der vorliegenden horizontalen Norm enthalten.

Die Anwendung von internen Standards und Injektionsstandards wird zwecks interner Überprüfung der Durchführung des gewählten Extraktions- und Reinigungsverfahrens beschrieben. Das Verfahren stimmt weitgehend mit dem für PCB beschriebenen Verfahren überein (siehe EN 16167).

Dieses Dokument ist das Ergebnis einer Literaturstudie „Horizontale Europäische Norm zur Bestimmung von PAK in Schlamm, Boden und Bioabfall“ innerhalb des Projekts „Horizontal“ und hat das Ziel, die neuesten Entwicklungen bei der Beurteilung von PAK in Schlamm, Boden, behandeltem Bioabfall und benachbarten Bereichen zu bewerten. Nach einer zu Bewertungszwecken durchgeführten Untersuchung, bei der die Robustheit des Verfahrens geprüft wurde, erfolgte eine europaweite Validierung des Norm-Entwurfs. Die Ergebnisse der Literaturstudien sowie der Untersuchungen zur Bewertung und Validierung wurden mit allen betroffenen Parteien innerhalb des CEN diskutiert.

Diese Europäische Norm ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die diese Europäische Norm anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	frischer Kompost
Boden	sandiger Boden

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Europäischen Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die quantitative Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) (siehe Tabelle 2) in Schlamm und behandeltem Bioabfall unter Anwendung der GC-MS und HPLC-UV-DAD/FLD fest, wobei ein breiter Bereich von PAK-Kontaminationsniveaus (siehe auch Anhang B) abgedeckt wird.

Bei Anwendung der Fluoreszenzdetektion kann Acenaphthylen nicht gemessen werden.

Tabelle 2 — Nach dieser Europäischen Norm analysierbare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Zielanalyt	CAS-RN ^a
Naphthalen	91-20-3
Acenaphthen	83-32-9
Acenaphthylen	208-96-8
Fluoren	86-73-7
Anthracen	120-12-7
Phenanthren	85-01-8
Fluoranthren	206-44-0
Pyren	129-00-0
Benz[<i>a</i>]anthracen	56-55-3
Chrysen	218-01-9
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	205-99-2
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	207-08-9
Benzo[<i>a</i>]pyren	50-32-8
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	193-39-5
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	53-70-3
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	191-24-2
^a CAS-RN Chemical Abstracts Service Registry Number.	

Die Nachweisgrenze hängt von den zu bestimmenden Substanzen, den verwendeten Geräten, der Qualität der für die Extraktion der Probe verwendeten Chemikalien und der Reinigung des Extrakts ab.

Üblicherweise kann für jeden einzelnen PAK eine untere Anwendbarkeitsgrenze von 0,01 mg/kg (angegeben als Trockenmasse) sichergestellt werden. Diese ist geräte- und probenabhängig.

Schlamm, Boden und behandelter Bioabfall können sich in ihren Eigenschaften sowie in den erwarteten Kontaminationsniveaus von PAK und der Anwesenheit von störenden Substanzen unterscheiden. Aufgrund dieser Unterschiede ist es unmöglich, ein allgemeines Verfahren darzulegen. Die vorliegende Europäische Norm enthält Entscheidungstabellen, die auf den Probeneigenschaften und den anzuwendenden Extraktions- und Reinigungsverfahren basieren. Es werden zwei allgemeine Richtungen verfolgt — ein Schüttelverfahren oder die Anwendung der Soxhlet-/Hochdruck-Flüssigextraktion.

ANMERKUNG Mit diesem Verfahren können auch weitere PAK-Verbindungen analysiert werden, sofern die Eignung des Verfahrens nachgewiesen ist.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

EN 16179, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Anleitung zur Probenvorbehandlung*

EN ISO 5667-15, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben (ISO 5667-15)*

EN ISO 16720, *Bodenbeschaffenheit — Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse (ISO 16720)*

EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 22892)*

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

ISO 18512, *Soil quality — Guidance on long and short term storage of soil samples*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

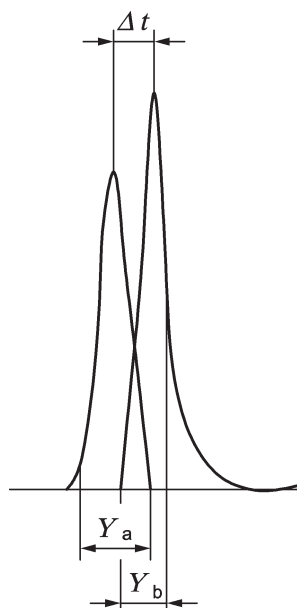
3.1

kritisches Paar

PAK-Paar, das bis zu einem festgelegten Grade aufgetrennt werden muss (z. B. $R = 0,5$) um sicherzustellen, dass die chromatographische Trennung die Mindestqualitätskriterien erfüllt

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.6]

Anmerkung 1 zum Begriff: Siehe Bild 1.



Legende

- Δt Differenz der Retentionszeiten der beiden Peaks a und b, in Sekunden (s)
 Y_a Peakbreite an der Basis des Peaks a, in Sekunden (s)
 Y_b Peakbreite an der Basis des Peaks b, in Sekunden (s)

Bild 1 — Beispiel eines Chromatogramms eines kritischen Paares

3.2
interner Standard
isotopenmarkierter oder anderer PAK, der wahrscheinlich nicht in der Probe vorliegt, den Proben vor der Extraktion zugesetzt wird und anhand dessen die Konzentrationen der nativen Substanzen berechnet werden

3.3
Injektionsstandard
PAK, der wahrscheinlich nicht in den Proben vorliegt, wird dem Probenextrakt vor der Injektion in den Gaschromatographen zugesetzt, um die Variabilität des Geräteresponses und die Wiederfindungsrate der internen Standards zu überwachen

[QUELLE: EN 15527:2008, 3.5, modifiziert — der Wortlaut der Definition wurde überarbeitet.]

3.4
Surrogat
PAK, der wahrscheinlich nicht in den Proben vorliegt, wird der Probe vor der Analyse zugesetzt und zur Korrektur von Verlusten an PAK-Analyten während der Probenextraktion oder Reinigung verwendet

4 Kurzbeschreibung

Wegen des Multi-Matrix-Charakters (horizontalen Charakters) der vorliegenden Europäischen Norm dürfen auf verschiedene Schritte (Module) verschiedene Verfahren angewendet werden. Welche Module angewendet werden sollten, hängt von der Probe ab. Diesbezüglich wird in dieser Europäischen Norm eine Empfehlung gegeben. Die Leistungskriterien sind beschrieben und es liegt in der Verantwortung der Labors, die diese Europäische Norm anwenden, zu zeigen, dass diese Kriterien erfüllt werden. Die Anwendung von Aufstockstandards (internen Standards) erlaubt eine Gesamtprüfung der Effizienz einer spezifischen Modulkombination für eine bestimmte Probe. Sie liefert jedoch nicht zwangsläufig Informationen über die umfassende Effizienz der Extraktion der matrixgebundenen nativen PAK.

Nach der Vorbehandlung zur Verminderung des Feuchtegehaltes und zur Erhöhung der Homogenität (siehe 9.2) wird die Prüfprobe mit einem Lösemittel extrahiert.

Der Extrakt wird konzentriert und die Störverbindungen werden mit einem für die jeweilige Matrix geeigneten Reinigungsverfahren entfernt. Das Eluat wird konzentriert. Bei der HPLC-Analyse wird das konzentrierte Eluat von einem geeigneten, weniger flüchtigen und mit Wasser mischbaren polaren Lösemittel aufgenommen, wobei die Rückstände an unpolarem Eluat entfernt werden.

Der Extrakt wird durch GC-MS unter Anwendung einer Kapillarsäule mit einer stationären Phase niedriger Polarität oder durch HPLC-UV-DAD/FLD mit einer geeigneten Umkehrphasen-Säule (Reversed-Phase-Säule) analysiert.

Bei der GC-MS werden PAK identifiziert und quantitativ bestimmt, indem relative Retentionszeiten und relative Peakhöhen (oder Peakflächen) mit denen der zugesetzten internen Standards verglichen werden, bei der HPLC unter Anwendung der entsprechenden Variablen der externen Standardlösungen. Die Effizienz des Verfahrens hängt von der Zusammensetzung der untersuchten Matrix ab.

5 Störungen

5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion

Probenbehälter aus Materialien (vorzugsweise Stahl, Aluminium oder Glas) verwenden, die die Probe, während sie mit dieser in Berührung kommen, nicht verändern. Kunststoffmaterialien und weitere organische Materialien bei der Probenahme, Probenlagerung oder Extraktion vermeiden. Die Proben vor direkter Sonneneinstrahlung und längerer Lichteinwirkung schützen.

Während der Probenlagerung können infolge einer Adsorption an den Behälterwänden Verluste an PAK auftreten. Der Verlustumfang hängt von der Lagerungszeit ab.

5.2 Störungen bei GC-MS

Substanzen, die mit dem Ziel-PAK zusammen eluieren, können die PAK-Bestimmung stören. Diese Störungen können unvollständig aufgelöste Signale nach sich ziehen und, in Abhängigkeit von deren Größenordnung, die Genauigkeit und Präzision der Analysenergebnisse beeinflussen. Eine Peaküberlappung lässt keine Auswertung der Ergebnisse zu. Unsymmetrische Peaks und Peaks, die breiter als die entsprechenden Peaks der Referenzsubstanzen sind, deuten auf Störungen hin.

Die chromatographische Trennung von Dibenz[*a,h*]anthracen und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren ist zumeist kritisch. Aufgrund deren unterschiedlicher molekularer Massen kann eine quantitative Bestimmung mittels massenselektiver Detektion vorgenommen werden. Tritt eine unvollständige Auflösung auf, muss die Peakintegration geprüft und, falls erforderlich, korrigiert werden.

Eine chromatographische Auflösung von $R > 0,8$ ist für Benzo[*b*]fluoranthren, Benzo[*k*]fluoranthren und Benzo[*j*]fluoranthren ($m/z = 252$) erforderlich. Wenn das Kriterium für Benzo[*j*]fluoranthren nicht erfüllt wird, muss das Ergebnis im Bericht als die Summe der gemeinsam eluierten PAK angegeben werden.

5.3 Störungen bei HPLC

Substanzen, bei denen Fluoreszenz oder Quenching (Löschung der Fluoreszenz) zu beobachten ist und die mit den zu bestimmenden PAK mit eluieren, können die PAK-Bestimmung stören. Diese Störungen können unvollständig aufgelöste Signale nach sich ziehen und, in Abhängigkeit von deren Größenordnung, die Genauigkeit und Präzision der Analysenergebnisse beeinflussen. Eine Peaküberlappung lässt keine Auswertung der Ergebnisse zu. Unsymmetrische Peaks und Peaks, die breiter als die entsprechenden Peaks der Referenzsubstanzen sind, deuten auf Störungen hin. Dieses Problem kann sich für Naphthalen und Phenanthren je nach Selektivität der verwendeten Phasen ergeben.

Unvollständige Entfernung der für die Probenextraktion und -reinigung verwendeten Lösemittel kann zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten und breiteren oder doppelten Peaks, vor allem bei den 2- und 3-Ring-PAK, führen. Bei der HPLC-Analyse müssen die Extrakte in ausreichendem Maße mit Acetonitril verdünnt werden, anderenfalls kann die Bestimmung von Naphthalen und 3-Ring-PAK durch einen breiten Toluol-Peak gestört werden.

Üblicherweise wird Perylen nicht vollständig vom Benzo[*b*]fluoranthren getrennt, der Perylen-Peak kann jedoch durch die Wahl einer selektiven Wellenlänge unterdrückt werden.

6 Sicherheitshinweise

Bestimmte PAK sind hochkarzinogen, daher ist ein höchst sorgfältiger Umgang mit diesen Substanzen erforderlich. Der Kontakt mit Feststoffen, Lösemittelextrakten und PAK-Standardlösungen ist zu vermeiden.

PAK können mit dem Lösemittel mit destilliert werden und außerhalb von mit Stopfen verschlossenen Flaschen gelangen. Alle Behälter mit PAK-Lösungen müssen deshalb immer mit lösemittelresistenten, vorzugsweise Einweghandschuhen angefasst werden.

Eine PAK-Kontaminierung von Behältern kann durch Bestrahlung mit 366-nm-UV-Licht festgestellt werden.

Die PAK-Lösungen enthaltenden Behälter sollten in einem Becherglas stehend aufbewahrt werden, um im Fall des Zerbrechens die verschüttete Lösung aufnehmen zu können.

Feste PAK sind äußerst gefährliche Substanzen und können infolge einer elektrostatischen Aufladung von deren Kristallen zu einer Staubgefahr führen. Der Umgang mit diesen Substanzen ist nur unter der Voraussetzung gestattet, dass geeignete Einrichtungen (z. B. entsprechende Abzüge, Schutzbekleidung, Staubschutzmasken) vorhanden sind. Es wird dringend empfohlen, die Standardlösungen zentral in entsprechend ausgestatteten Labors herzustellen oder von Lieferanten zu beziehen, die auf deren Herstellung spezialisiert sind.

Die PAK enthaltenden Lösungen müssen auf die für die Entsorgung von toxischen Abfällen zulässige Art und Weise entsorgt werden.

Nationale Vorschriften müssen im Hinblick auf sämtliche mit diesem Verfahren verbundenen Gefahren befolgt werden.

7 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Die Reinheit der verwendeten Reagenzien muss durch eine Blindwertbestimmung nach 10.1 geprüft werden. Der Blindwert muss weniger als 50 % der niedrigsten Angabegrenze betragen.

7.1 Reagenzien für die Extraktion

7.1.1 Propanon (Aceton), C₃H₆O.

7.1.2 Hexanähnliches Lösemittel, Siedebereich 40 °C bis 60 °C.

ANMERKUNG Hexanähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich zwischen 40 °C und 89 °C sind zulässig.

7.1.3 Toluol, C₇H₈.

7.1.4 Wasserfreies Natriumsulfat, Na₂SO₄.

Das wasserfreie Natriumsulfat muss sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden.

7.1.5 Destilliertes Wasser oder Wasser gleichwertiger Qualität, H₂O.

7.1.6 Natriumchlorid, NaCl, wasserfrei.

7.2 Reagenzien für die Reinigung

7.2.1 Reinigung mit Aluminiumoxid

7.2.1.1 Aluminiumoxid, Al₂O₃.

Basisch oder neutral, spezifische Oberfläche 200 m²/g, Aktivität Super I nach Brockmann.

ANMERKUNG Aktivitätsskala nach Brockmann: Maß für den Prozentsatz an Wasser, der dem Adsorbens, basierend auf dem Massenverhältnis Wasser/Adsorbens, zugesetzt wurde. Aktivitätsstufe 1 entspricht 0 % zugesetztem Wasser. Siehe [15], [16].

7.2.1.2 Deaktiviertes Aluminiumoxid.

Deaktiviert mit etwa 10 % Wasser.

Zu 90 g Aluminiumoxid (7.2.1.1) etwa 10 g Wasser (7.1.5) hinzufügen. Schütteln, bis alle Klumpen aufgelöst sind. Das Aluminiumoxid vor der Verwendung luftdicht verschlossen etwa 16 h den Gleichgewichtszustand erreichen lassen und höchstens zwei Wochen verwenden.

ANMERKUNG Die Aktivität hängt vom Wassergehalt ab. Es kann erforderlich sein, den Wassergehalt anzupassen.

7.2.2 Reinigung mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie

7.2.2.1 Kieselgel 60, Partikelgröße 63 µm bis 200 µm.

7.2.2.2 Kieselgel 60, Wassergehalt:Massenanteil w(H₂O) = 10 %.

Kieselgel 60, mindestens 3 h auf 450 °C erhitzt und in einem Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einem anderen geeigneten Trockenmittel abgekühlt und gelagert. Vor der Verwendung mindestens 5 h auf 130 °C in einem Trockenschrank erhitzen. Anschließend in einem Exsikkator abkühlen lassen, das Kieselgel in einen Kolben überführen und 10 % Wasser (Massenanteil) hinzufügen. Den Kolben 5 min intensiv per Hand schütteln, bis alle Klumpen gelöst sind, und anschließend 2 h auf einer Schüttelvorrichtung (8.1.2) schütteln. Das deaktivierte Kieselgel unter Luftabschluss lagern und höchstens zwei Wochen verwenden.

Kieselgel 60 ist höchstens zwei Wochen haltbar.