

# Validierungsringversuch

Bestimmung von ausgewählten Aromatischen  
Kohlenwasserstoffen (PAK) in Grund- u. Oberflächenwasser,  
belasteten Wässern und Eluaten  
mit GC-MS

durchgeführt im Auftrag des

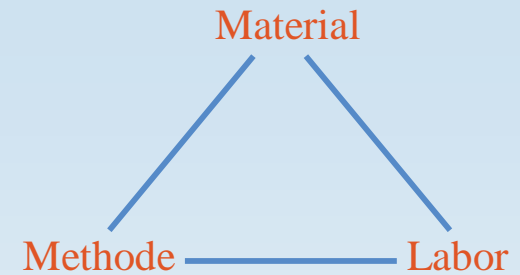
altlastenforums Baden-Württemberg

Hessisches Landesamt f. Umwelt u. Geologie  
jetzt

Landesbetrieb Hessisches Landeslabor  
Wiesbaden 2004

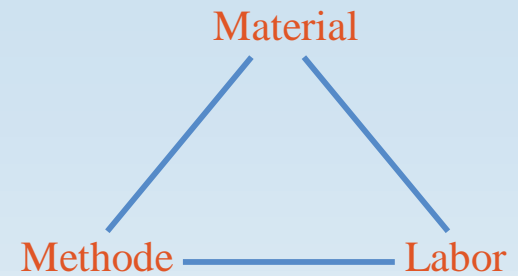
# Einleitung

Vorstellung der verschiedenen Ringversuchsformen



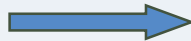
Ringversuchsform	Ziele
Validierungsringversuch	Überprüfung einer Methode
Zulassungsringversuch	Überprüfung eines Labors
Zertifizierungsringversuch	Überprüfung eines Materials

# Problem



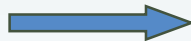
Die einzelnen Bereiche beeinflussen sich gegenseitig!

Güte der Methode  
Güte des Materials



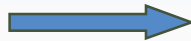
Laborüberprüfung

Güte des Labors  
Güte des Materials



Methodenüberprüfung

Güte der Methode  
Güte des Labors



Materialüberprüfung

# Ziele des Ringversuchs beeinflussen die Konzeption

## → Validierungsringversuch

Methoden und Methodenbausteine sollen auf ihre Grenzen überprüft werden  
Matrixprobleme sollen langsam gesteigert werden bis zu realen Matrices  
Einfluss von Laboratorien, die die Grundmethode nicht beherrschen ausschließen

## → Zulassungsringversuch,

Methodische Grenzen sollten nicht berührt werden  
(Ausschluss des Methodeneinflusses)  
Vermeidung von Matrixproblemen

## → Zertifizierungsringversuch (Material),

Im Vorfeld Methodenoptimierung und Schulung der Laboratorien  
Aufwändige Materialhomogenisierung

# Ringversuchs-Konzeption

## Probe 1

Ziel: Überprüfung

- des unteren Anwendungsbereichs der Methode
- der Kalibrierung der Laboratorien
- der Laboratorien (Beherrschung des Grundverfahrens)

**Standardlösung aller 16 PAK (EPA) in 2 Konzentrationsniveaus:**

5 ng/L BbF, BaP, BkF, IcdP, BghiP

10 ng/L NP, ACY, ACE, FLN, PHE, ANT, FLU, PYR, CHR, BaA, DBahA

# Ringversuchs-Konzeption

## Probe 2

Ziel: Überprüfung

- des unteren Anwendungsbereichs der Methode mit Aufbereitungsschritt
- der Hexanüberschichtung (zusammen mit Probe 3)
- des chromatographischen Verfahrens (kritische Pärchen)

**Dotierte Wasserprobe mit HCl stabilisiert und Hexanüberschichtung**

# Ringversuchs-Konzeption

## Probe 2

Konzentration der dotierten Parameter:

Parameter	Dotierkonzentration in ng/L
Naphthalin	80
Acenaphthylen	40
Acenaphthen	20
Fluoren	10
Phenanthren	25
Fluoranthen	20
Pyren	10
Benzo(b)fluoranthen	10
Benzo(k)fluoranthen	20
Benzo(a)pyren	8

# Ringversuchs-Konzeption

## Probe 3

Ziel: Überprüfung

- des unteren Anwendungsbereichs der Methode mit Aufbereitungsschritt
- der Hexanüberschichtung (zusammen mit Probe 2)
- des chromatographischen Verfahrens (kritische Pärchen)

**Dotierte Wasserprobe mit HCl stabilisiert ohne Hexanüberschichtung**

# Ringversuchs-Konzeption

## Probe 3

Konzentration der dotierten Parameter:

Parameter	Dotierkonzentration in ng/L
Acenaphthylen	64
Acenaphthen	32
Phenanthren	40
Fluoranthen	32
Benzo(b)fluoranthen	16
Benzo(k)fluoranthen	32
Benz(a)anthracen	13
Benzo(ghi)perylen	16
Benzo(a)pyren	13

# Ringversuchs-Konzeption

## Probe 4

Ziel: Überprüfung

- des Matrixeinflusses
- der Gesamtmethode bei hohen Konzentrationen
- der Verdünnungsschritte

**Kontaminierte Originalprobe aus einem laufenden Sanierungsfall eines älteren Gaswerksstandorts mit HCl stabilisiert.**

# Homogenitäts- und Stabilitätsanalytik

## Proben 2, 3 und 4

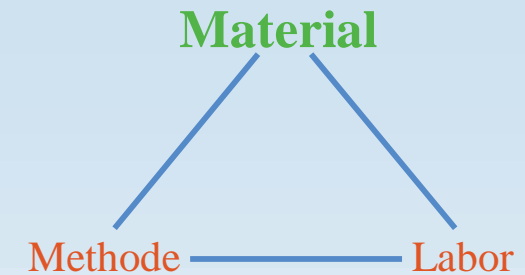
Es wurden jeweils die ersten beiden Flaschen und jede 10. Flasche als Rückstellproben entnommen

### Homogenitätsanalytik:

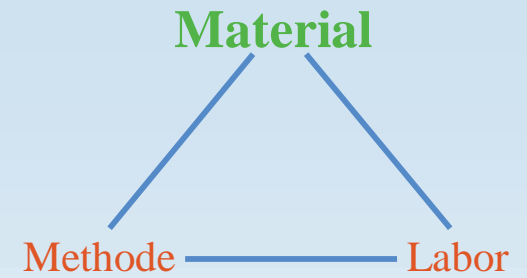
Es wurden je 6 Flaschen untersucht, die über die Herstellungsreihenfolge verteilt waren

### Stabilitätsanalytik:

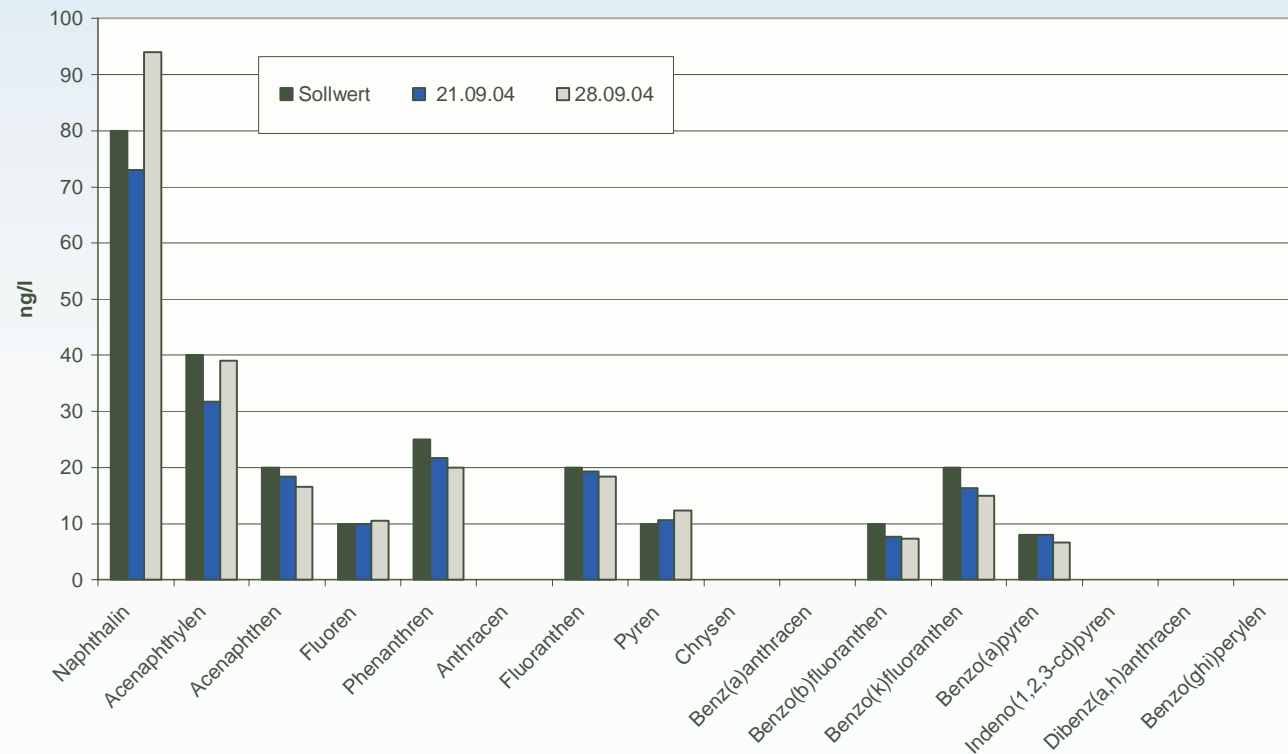
Zu Beginn (21.09.04) und am Ende (28.09.04) des Ringversuchszeitfensters



# Homogenitäts- und Stabilitätsanalytik



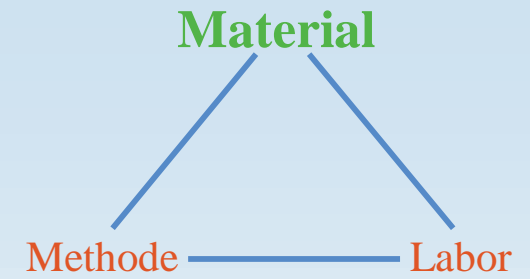
## Probe 2 Sollwertvergleich



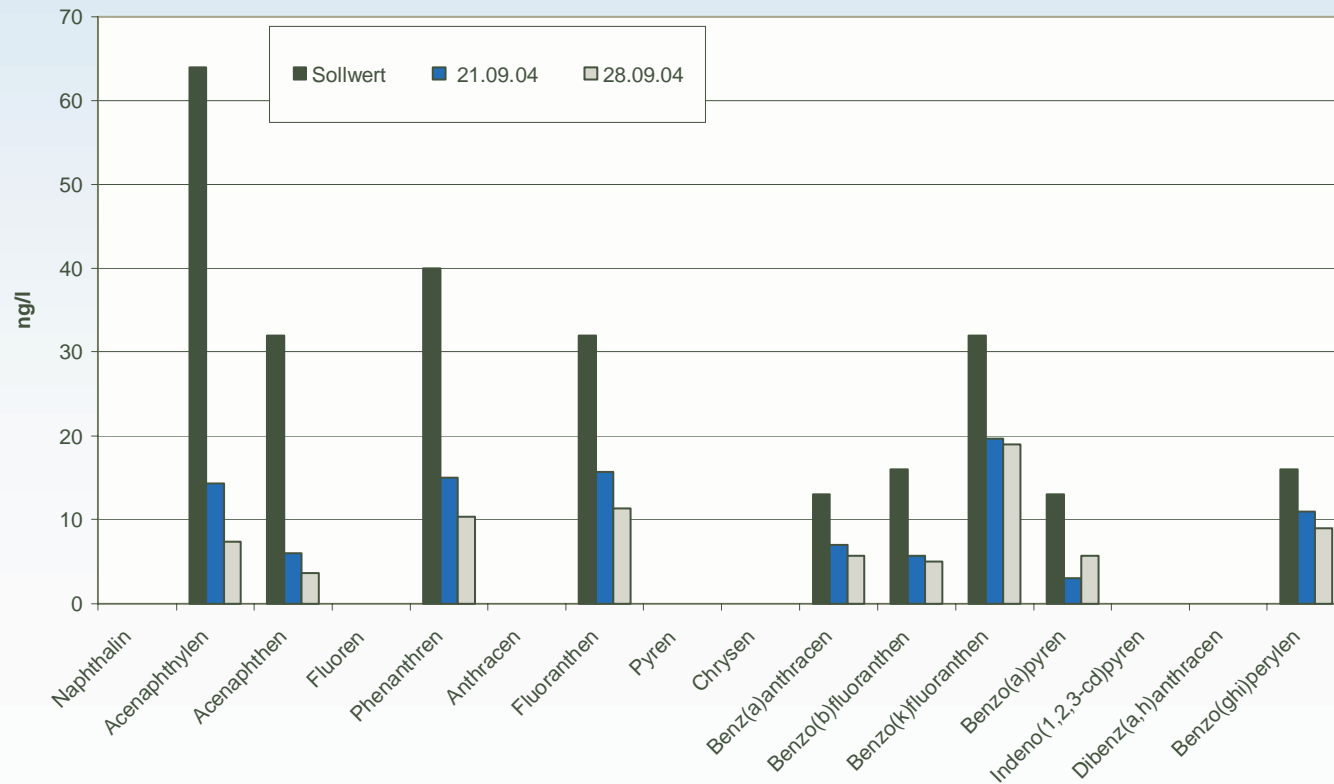
Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Homogenitäts- und Stabilitätsanalytik



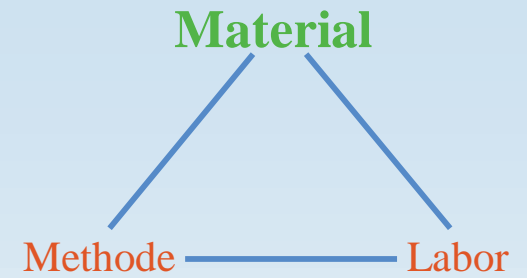
### Probe 3 Sollwertvergleich



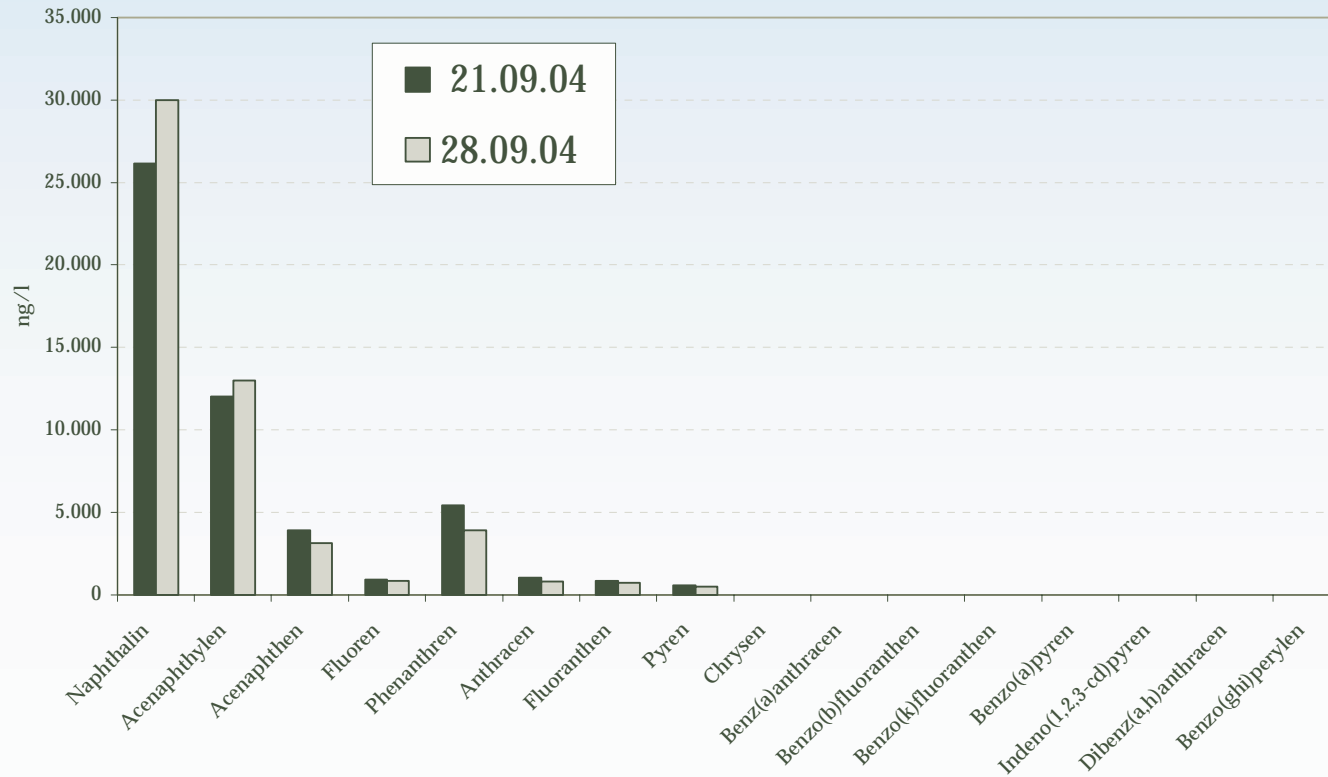
Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Homogenitäts- und Stabilitätsanalytik



Stab. Pr.4, 1:100 verd.



Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Homogenitäts- und Stabilitätsanalytik

Ergebniss:

## Proben 2 und 4:

Die beiden Proben waren homogen.

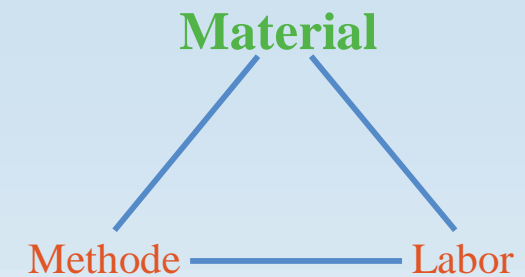
Es traten im Ringversuchszeitraum keine Veränderungen der Proben auf.

## Probe 3:

Die Probe war homogen.

Während des Ringversuchszeitraums traten Verluste an den leichtflüchtigen und in geringerem Maße auch an den schwerflüchtigen Proben auf.

**Die Hexanüberschichtung hat entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Proben.**



# Ringversuchs-Durchführung

<b>Anzahl der Teilnehmer:</b>	<b>30 Laboratorien</b>
<b>Probenversand:</b>	<b>Termin 15.09.04 18 TN an festgelegten Abholstellen 12 TN durch Paketdienst</b>
<b>Ringversuchszeitfenster:</b>	<b>16.09. – 24.09.2004</b>
<b>Rücklauf:</b>	<b>25 Laboratorien (83 %)</b>

# Ringversuchs-Auswertung Probe 1

Parameter	Referenzwert µg/L	Mittelwert µg/L	WFR [%]	CV <sub>R</sub> [%]
Naphthalin	0,010	0,011	110	52,8
Acenaphtylen	0,010	0,013	130	79,7
Acenaphthen	0,010	0,014	140	101,5
Fluoren	0,010	0,018	180	194,4
Phenathren	0,010	0,024	240	259,5
Anthracen	0,010	0,022	220	238,9
Fluoranthen	0,010	0,017	170	158,9
Pyren	0,010	0,012	120	55,3
Chrysen	0,010	0,011	110	35,6
Benz(a)anthracen	0,010	0,012	120	50,3
Benzo(b)fluoranthen	0,005	0,010	200	161,9
Benzo(k)fluoranthen	0,005	0,010	200	155,1
Benzo(a)pyren	0,005	0,009	180	153,3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,005	0,006	120	66,7
Dibenz(a,h)anthracen	0,010	0,011	110	71,4
Benzo(ghi)perylen	0,005	0,010	200	186,1
<b>Summe PAK</b>	<b>0,135</b>	<b>0,222</b>	<b>164</b>	<b>89,0</b>

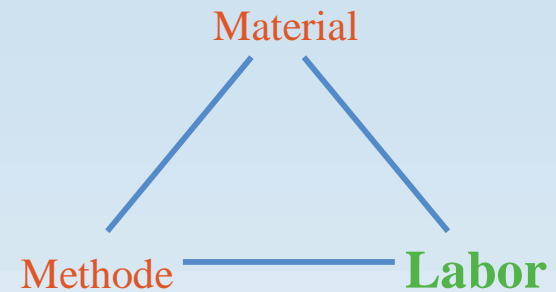
Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Ringversuchs-Auswertung

- **Die Probe 1 (Standardlösung in Hexan) zeigt die höchsten Vergleichsvariationskoeffizienten**
- **Die Vergleichsvariationskoeffizienten der Proben 2, 3 und 4 sind niedriger**
- **Es treten relativ viele Ausreißer und falsch positive bzw. negative Werte auf**

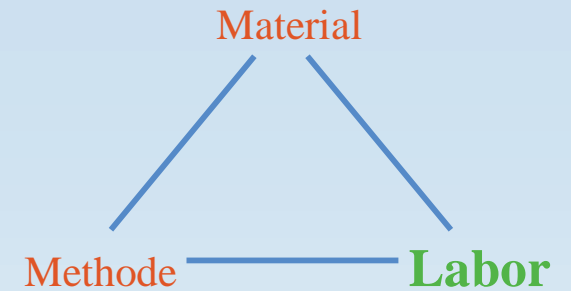
## Überprüfung der Laboratorien



Die Ausreißer und die falsch positiven bzw. die falsch negativen Befunden werden den einzelnen Laboratorien zugeordnet.

➡ **Bei einigen Laboratorien (5) treten Ausreißer und Fehlbefunde gehäuft auf!**  
**Diese Laboratorien beherrschen das Grundverfahren nicht und wurden in einem zweiten Schritt aus der Ringversuchs-Auswertung ausgeschlossen.**

# Überprüfung der Laboratorien



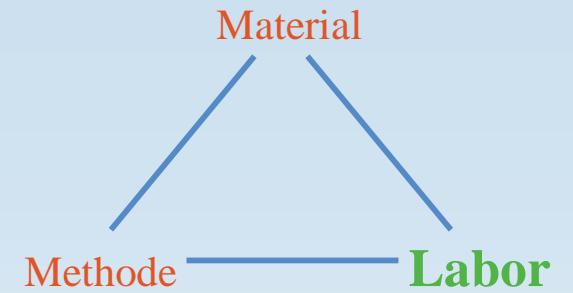
Labor: 7

	Probe 1			Probe 2			Probe 3			Probe 4		
	Ausreißer	- Befund	+ Befund	Ausreißer	- Befund	+ Befund	Ausreißer	- Befund	+ Befund	Ausreißer	- Befund	+ Befund
Anthracen			x	B		x	B		x	B		x
Acenaphthen	B		x		x							x
Acenaphthylen	B		x	B		x	B		x	B		x
Benz(a)anthracen	B		x			x	B		x			x
Benzo(a)pyren			x	B		x						
Benzo(b)fluoranthen			x	B		x	B		x			
Benzo(ghi)perylen												
Benzo(k)fluoranthen			x			x	B		x			
Chrysen	B		x			x			x			x
Dibenz(a,h)anthracen	C		x									
Fluoranthen	B		x	B		x	B		x	B		x
Fluoren	C		x			x			x	B		x
Indeno(1,2,3-cd)pyren	C		x									
Naphthalin	C		x							B		x
Pyren	B		x	B		x	C		x	B		x
Phenanthren			x									x

Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Überprüfung der Laboratorien



Labor: 17												
	Probe 1			Probe 2			Probe 3			Probe 4		
	Ausreißer	- Befund	+ - Befund	Ausreißer	- Befund	+ - Befund	Ausreißer	- Befund	+ - Befund	Ausreißer	- Befund	+ - Befund
Anthracen												
Acenaphthen												
Acenaphthylen												
Benz(a)anthracen												
Benzo(a)pyren												
Benzo(b)fluoranthren												
Benzo(ghi)perylen												
Benzo(k)fluoranthren												
Chrysen												
Dibenz(a,h)anthracen												
Fluoranthren												
Fuoren												
Indeno(1,2,3-cd)pyren												
Naphthalin												
Pyren												
Phenanthren												

Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Ringversuchs-Auswertung II

## Probe 1

Parameter	Referenzwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	WFR [%]	CV <sub>R</sub> [%]
Naphthalin	0,01	0,011	110	42,1
Acenaphthylen	0,01	0,01	100	29,3
Acenaphthen	0,01	0,011	110	28,1
Fluoren	0,01	0,01	100	23,1
Phenathren	0,01	0,01	100	27,1
Anthracen	0,01	0,01	100	24,9
Fluoranthen	0,01	0,01	100	32,2
Pyren	0,01	0,01	100	12,2
Chrysen	0,01	0,011	110	27,8
Benz(a)anthracen	0,01	0,01	100	16,5
Benzo(b)fluoranthen	0,005	0,006	120	57,6
Benzo(k)fluoranthen	0,005	0,006	120	63,0
Benzo(a)pyren	0,005	0,006	120	54,8
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,005	0,005	100	31,9
Dibenz(a,h)anthracen	0,01	0,008	80	33,6
Benzo(ghi)perylen	0,005	0,005	100	31,1
<b>Summe PAK</b>	<b>0,135</b>	<b>0,144</b>	<b>107</b>	<b>46,3</b>

CV<sub>R</sub> = Vergleichsvariationskoeffizient

Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Ringversuchs-Auswertung II

Probe 2

Probe 3

Parameter	Referenzwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	WFR [%]	CV <sub>R</sub> [%]	Referenzwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	WFR [%]	CV <sub>R</sub> [%]
Naphthalin	0,08	0,074	93	28,0		0,011		53,9
Acenaphthylen	0,04	0,027	68	22,0	0,064	0,013	20	15,3
Acenaphthen	0,02	0,015	75	23,5	0,032	0,007	22	12,8
Fluoren	0,01	0,012	120	40,2		0,002		
Phenathren	0,025	0,024	120	32,4	0,04	0,016	40	17,8
Anthracen		0,009		120,0		0,01		90,2
Fluoranthren	0,02	0,018	90	13,4	0,032	0,013	41	16,3
Pyren	0,01	0,01	100	10,2		0,008		97,3
Chrysen		0,01				0,004		154,3
Benz(a)anthracen		0,01			0,013	0,007	55	19,2
Benzo(b)fluoranthren	0,01	0,01	100	23,4	0,016	0,008	50	19,2
Benzo(k)fluoranthren	0,02	0,017	85	15,8	0,032	0,022	69	17,2
Benzo(a)pyren	0,008	0,007	88	22,1	0,013	0,002	16	7,9
Indeno(1,2,3-cd)pyren		0,001				0,001		
Dibenz(a,h)anthracen		0,001				0,001		
Benzo(ghi)perylen		0,001			0,016	0,011	69	14,2
<b>Summe PAK</b>	<b>0,243</b>	<b>0,209</b>	<b>86</b>	<b>23,5</b>	<b>0,2578</b>	<b>0,085</b>	<b>33</b>	<b>14,3</b>

Bei den gelb hinterlegten Feldern waren die Parameter nicht dotiert (falsch positiv Befunde)

Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

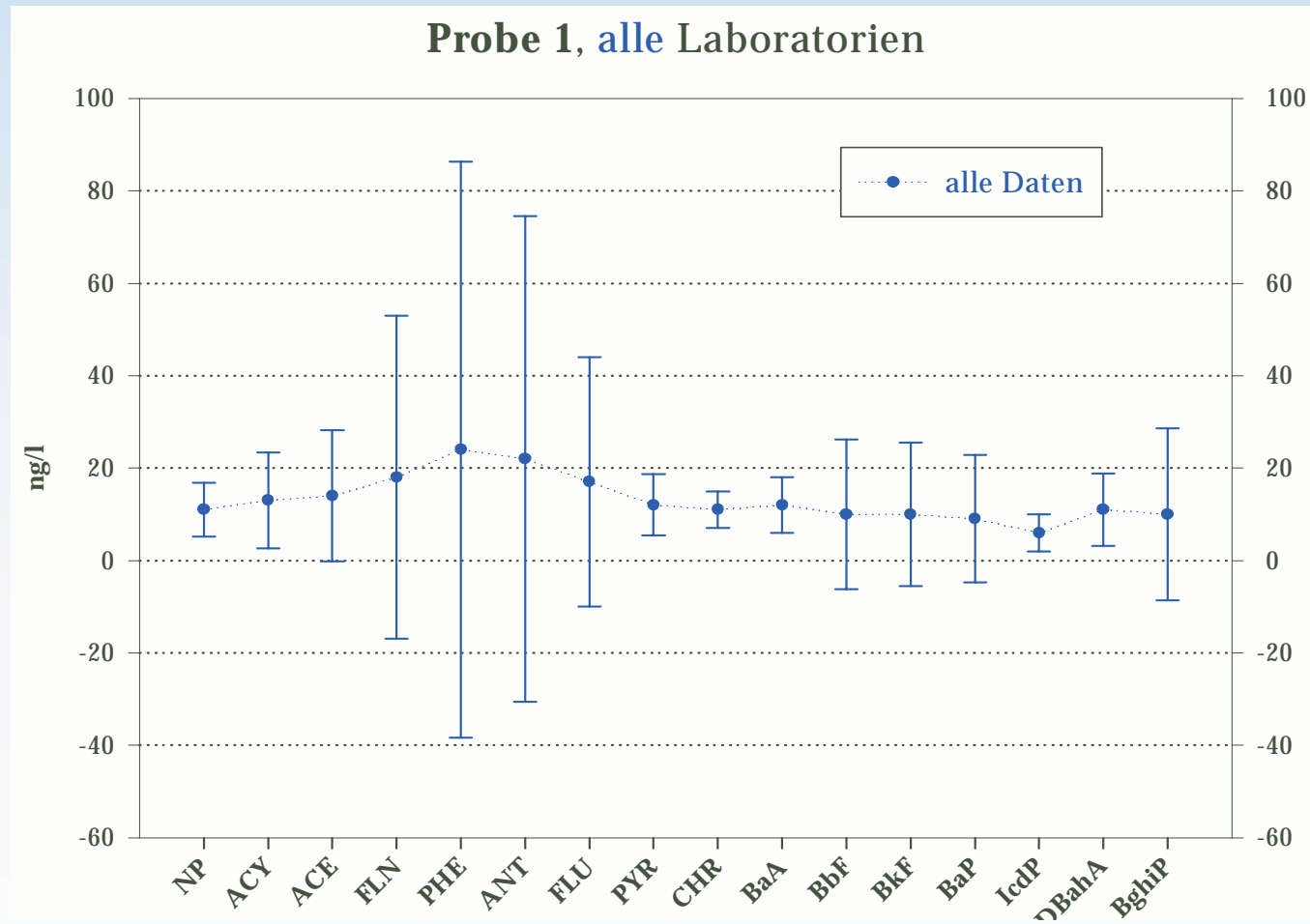
Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Ringversuchs-Auswertung II

## Probe 4

Parameter	Refrenz- wert [ $\mu\text{g/l}$ ]	Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	WFR [%]	CV <sub>R</sub> [%]
Naphthalin		36,305		43,9
Acenaphthylen		12,531		22,3
Acenaphthen		3,471		18,1
Fluoren		0,83		18,7
Phenathren		4,536		23,4
Anthracen		0,692		43,4
Fluoranthen		0,493		25,8
Pyren		0,231		23,1
Chrysen		0,001		
Benz(a)anthracen		0,001		
Benzo(b)fluoranthen		0,001		
Benzo(k)fluoranthen		0,007		121,6
Benzo(a)pyren		0,001		
Indeno(1,2,3-cd)pyren		0,001		
Dibenz(a,h)anthracen		0,001		
Benzo(ghi)perylen		0,001		
<b>Summe PAK</b>		<b>52,925</b>		<b>36,9</b>

# Ringversuchs-Auswertung II

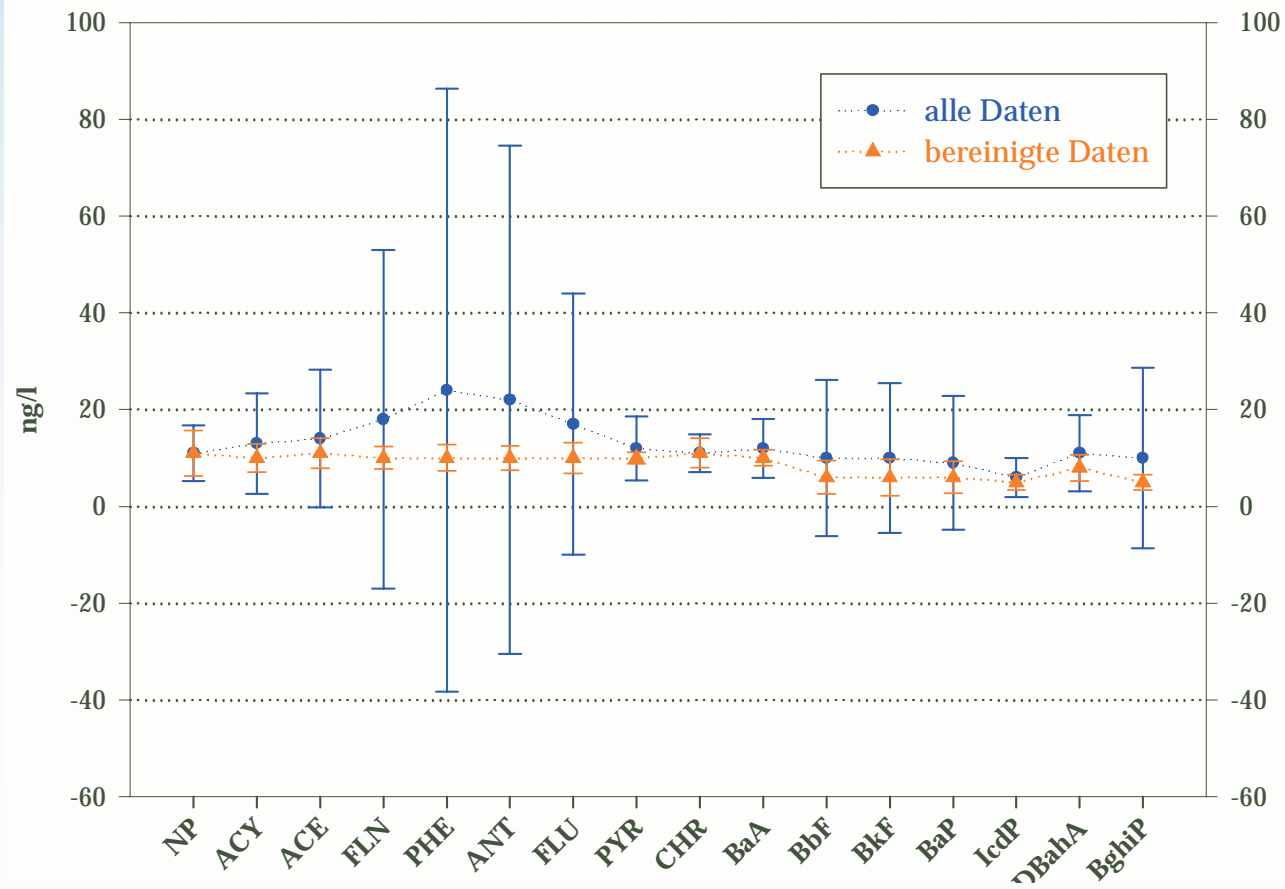


Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Ringversuchs-Auswertung II

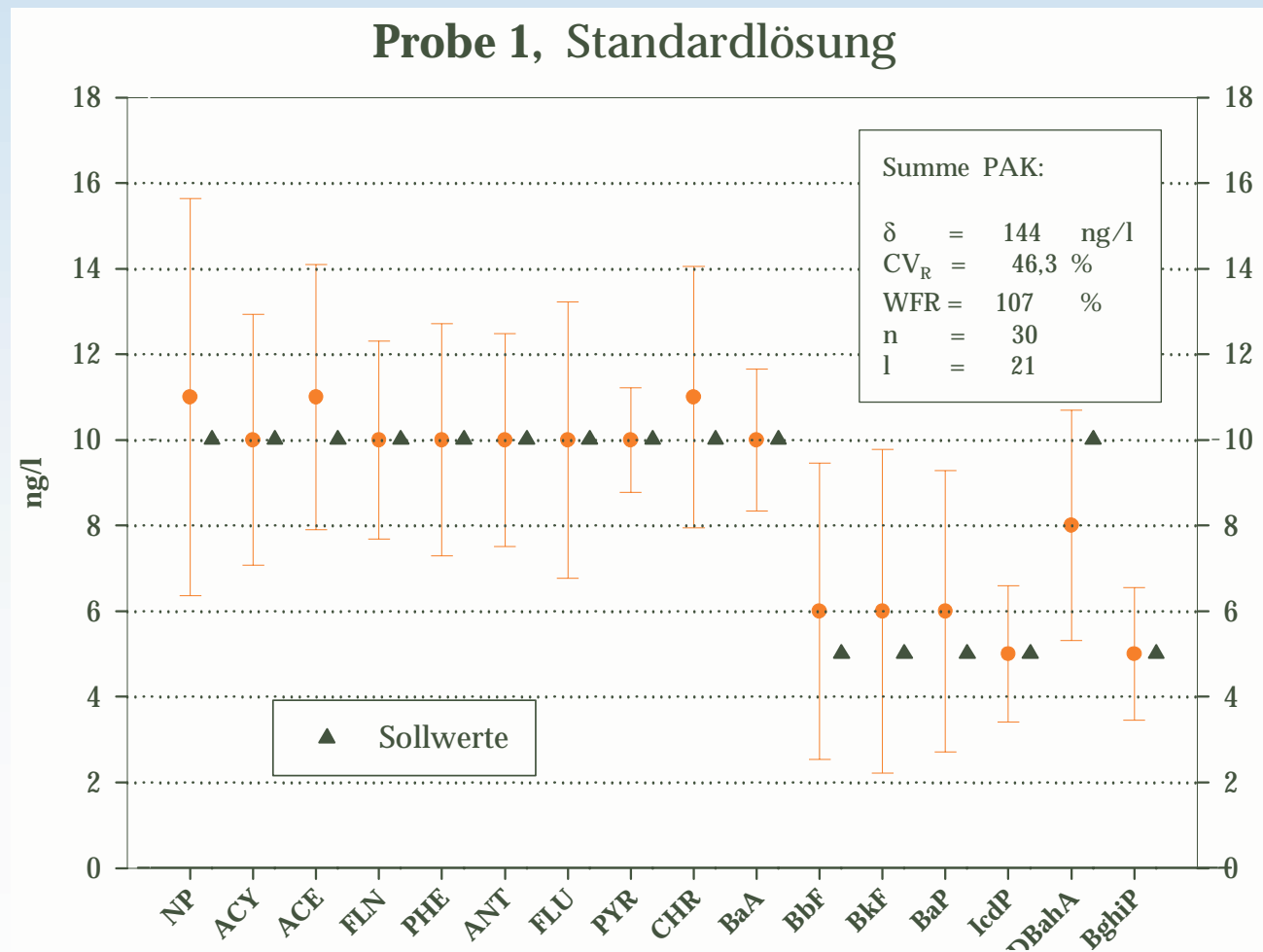
Probe 1, alle Laboratorien und  
bereinigte Kollektive



Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

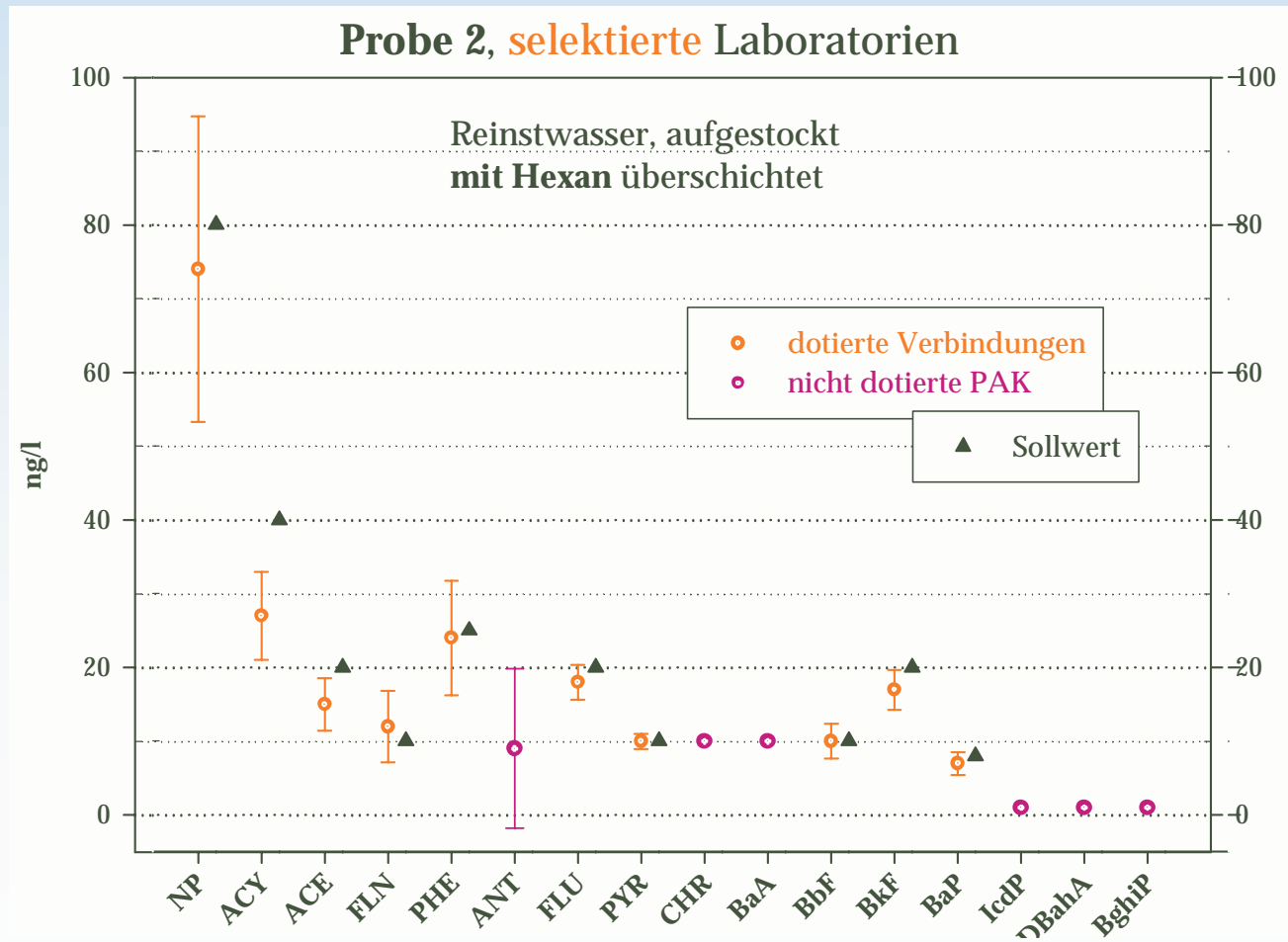
# Ringversuchs-Auswertung II



Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

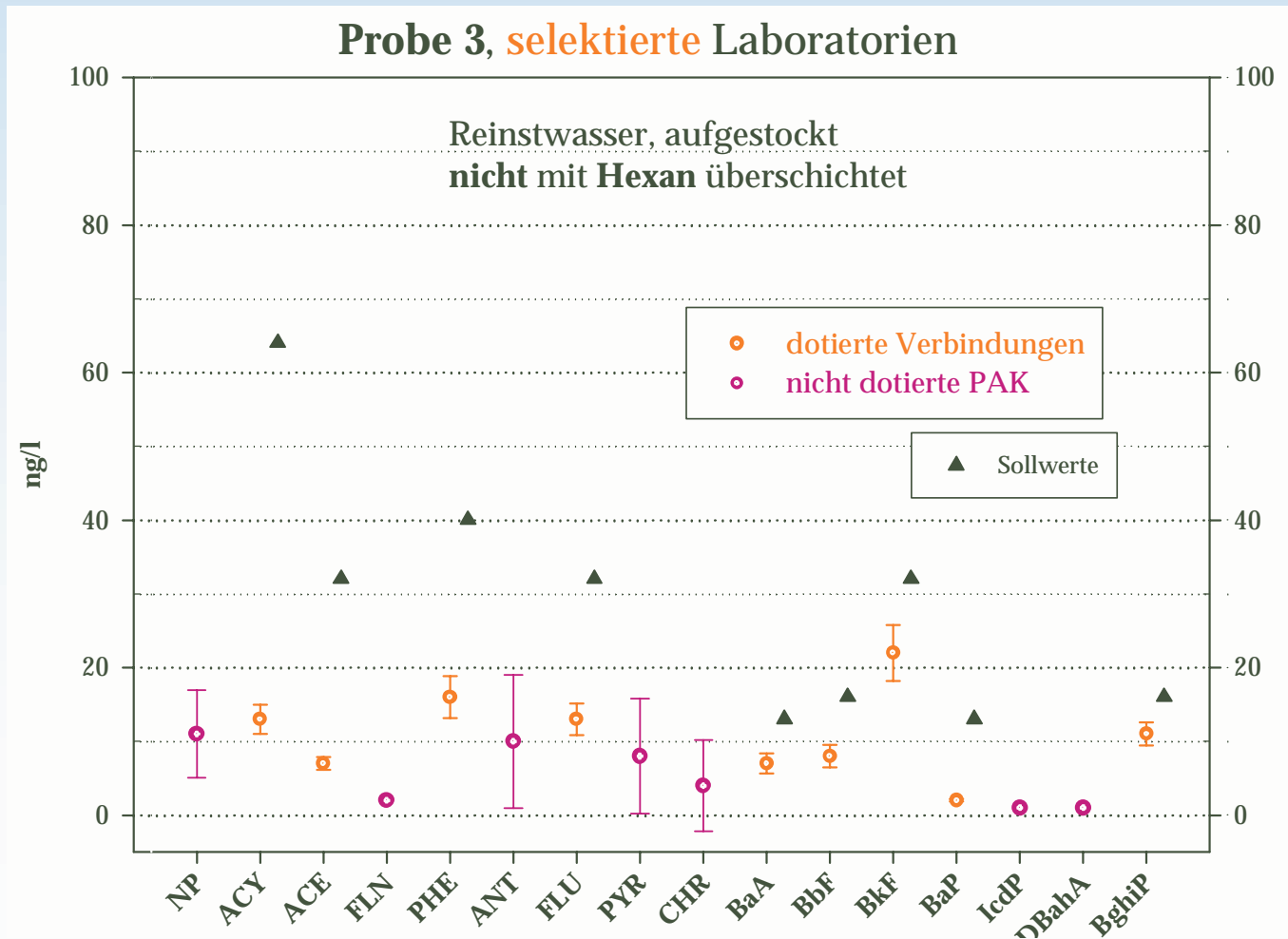
# Ringversuchs-Auswertung II



Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Ringversuchs-Auswertung II

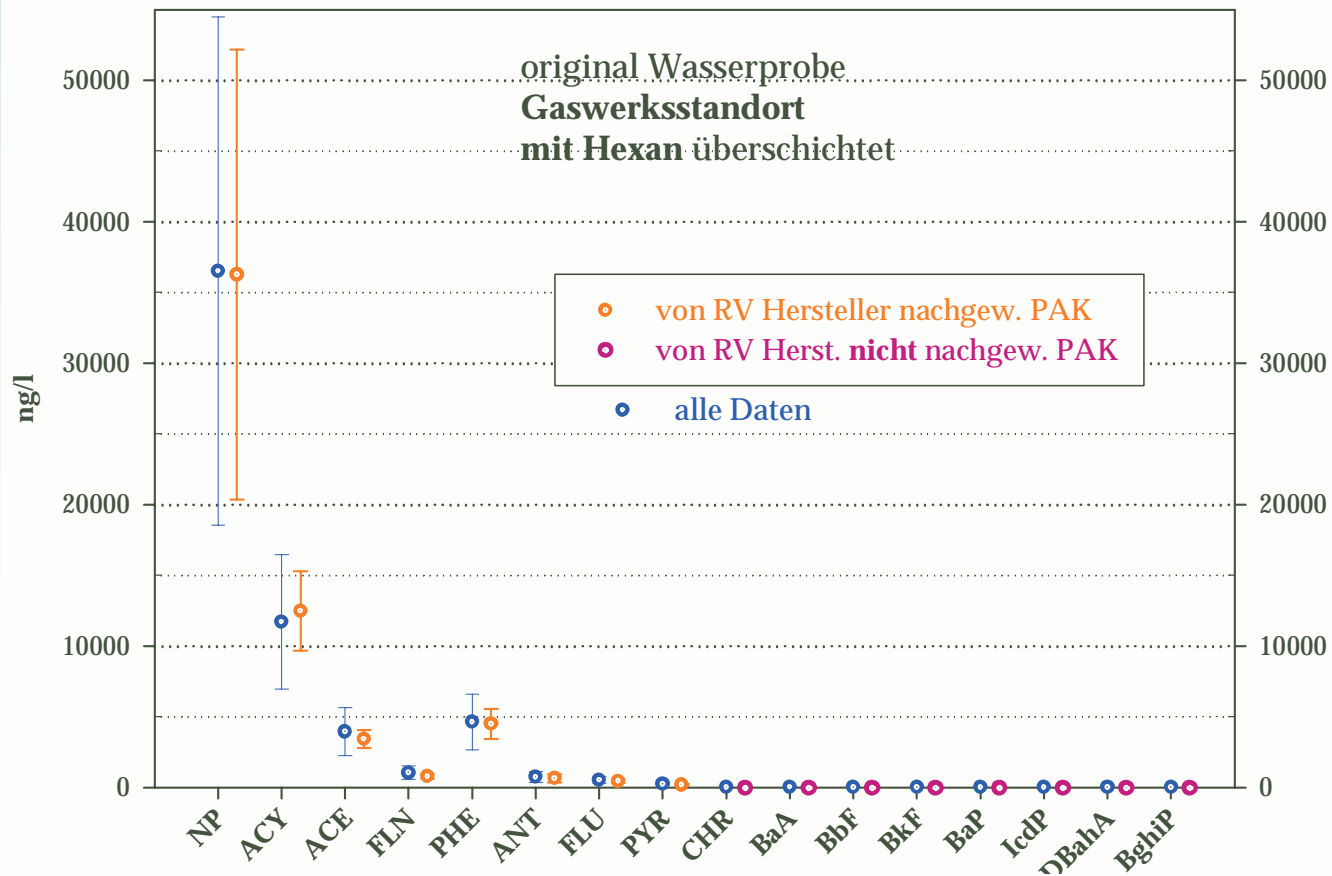


Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Ringversuchs-Auswertung

Probe 4, alle und bereinigte Laboratorien  
alle und bereinigte Daten



Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

# Schlussfolgerungen

## 1. Unterer Anwendungsbereich der Methode

Angabe der RV-TN:

BG: 0,001 – 0,005 µg/L

16 TN

BG: 0,005 – 0,010 µg/L

8 TN

Probe 1 zeigt jedoch:

**Untere Grenze des Anwendungsbereiches  
wird nicht von allen TN beherrscht.**

Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs können eingehalten werden, wenn das GC-System optimiert ist und moderne Gerätetechnik vorhanden ist.

# Schlussfolgerungen

## 2. Hexanüberschichtung

**Verzicht auf die Hexanüberschichtung führt zu Minderbefunden bei allen PAK!**

**besonders ausgeprägt bei den leichtflüchtigen PAK  
geringer bei den schwerflüchtigen PAK**

**Zwei Effekte:**

- **Flüchtigkeit**
- **Wandadsorbtion**

# Schlussfolgerungen

## 3. Kritische Pärchen

**Verbindungen mit ähnlichen Retentionszeiten und identischen bzw. ähnlichen Massenspektren**

**z. B.:**

**Phenanthren – Anthracen**

**Benz(a)anthracen – Chrysen**

**Benzo(b)fluoranthen – Benzo(k)fluoranthen**

**Manuelle Nachbearbeitung notwendig!**

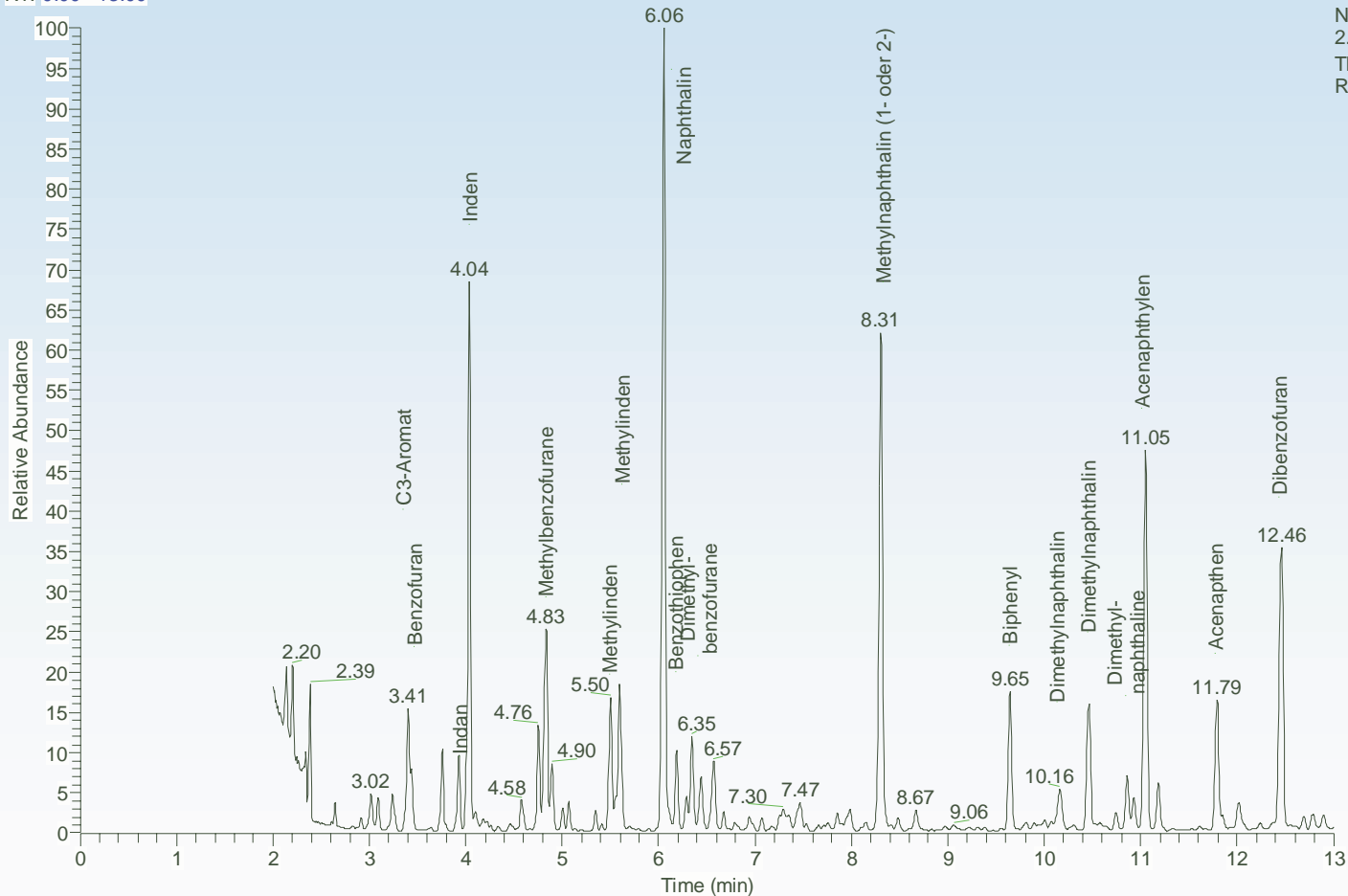
## Ergebnisse

- ➔ **Der Ringversuch verlief erfolgreich!**
- ➔ **Die Methode ist für die Fragestellung geeignet!**
- ➔ **Es sind jedoch Warnhinweise auf die o. g. Probleme notwendig!**

**[www.hlug.de/Analytik/Ringversuche](http://www.hlug.de/Analytik/Ringversuche)**

# Sonderauswertung

RT: 0.00 - 13.00



NL:  
2.10E7  
TIC F: MS  
RV-4-302II

Durch Spektrenvergleich qualitativ identifizierte, charakteristische PAK in der Ringversuchsprobe von einem Gaswerksstandort

Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005

## Sonderauswertung

### Vorteil der Bestimmung der PAK mit GC-MS:

Es sind weitere Signale neben den 16 PAK der EPA-Liste chromatographisch auflösbar und über ihre Massenspektren identifizierbar!

# Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS

**Frau M. Ebel:**

**Herstellung der Ringversuchsproben  
und Begleitanalytik**

**Herr G. Wenzel:**

**Statistische Auswertung**

Akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17025 sowie ISO/IEC 43 in  
Verbindung mit ILAC G13  
Reg. Nrn. DAC-P-0287-04-00 und DAC-E-001-04-00



**Validierungsringversuch zur Bestimmung von PAK in Wasser mit GC-MS**

Dr. Thomas Schmid, Hessisches Landeslabor, 2005