

---

## Landesamt für Umwelt (LfU)

Abteilung Wasserwirtschaft 1 (W1)

Referat Altlasten, Bodenschutz,

Grundwassergüte (W 15)

### Sachstandsbericht

Auswahl eines geeigneten Analysenverfahrens zur Bestimmung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Wasser unter besonderer Berücksichtigung von Vinylchlorid

(Redaktionsstand: 2018)

#### 1. Einleitung und Veranlassung

Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) werden/wurden häufig als Lösungsmittel z. B. zur Entfettung von Metallen, als Ausgangsstoff der Polymerproduktion oder in chemischen Reinigungen eingesetzt. Durch Havarien oder unsachgemäßen Umgang kann es zu einem Eintrag der Chemikalien in die Umwelt kommen. Da viele LHKW eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, die ein großes Potential zur Migration der Schadstoffe ins Grundwasser bedingen, sind im Quell- und Abstrombereich entsprechend genutzter Flächen häufig Schadstoffkonzentrationen anzutreffen, die gängige Grenzwerte überschreiten<sup>1</sup>. Um eine Vergleichbarkeit zwischen Messwerten gewährleisten zu können, die in verschiedenen Messkampagnen und u. U. in verschiedenen Laboratorien ermittelt wurden, ist es notwendig ein ausreichend leistungsfähiges, gültiges Normverfahren zur Analyse von LHKW auszuwählen. Dies gilt insbesondere für analytisch anspruchsvolle und aufgrund ihrer Eigenschaften wie z. B. Karzinogenität und diagnostische Nutzbarkeit (z. B. als Indikator für Biodegradation) kritische Analyten wie Vinylchlorid (VC).

Im Rahmen turnusmäßiger Grundwasseruntersuchungen in einem Altlastenprojekt waren hinsichtlich des analytischen Nachweises von Vinylchlorid immer wieder große Konzentrationsschwankungen aufgetreten, welche nicht durch äußere standörtliche Randbedingungen oder die Probennahme verursacht wurden. Als Untersuchungsmethode für die Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen wurde im Projekt das Verfahren DIN EN ISO 10301 (1997) angewendet. Die in den Monitoringkampagnen bis dato ermittelten unplausiblen Messwertschwankungen waren für die zuständige Vollzugsbehörde (hier LfU) nicht akzeptabel, weswegen Maßnahmen zur Qualitätssicherung der VC-Analytik durchgeführt werden sollten.

Auf Vorschlag des LfU wurde die fachtechnische Begleitung (2004) aufgefordert, hierzu das damalige Hessische Landesamt für Umwelt (HLU) zu konsultieren. Das HLU hatte 2001 das Teilthema 2.5 „Chemische analytische Untersuchungen von Altlastenproben-Laborverfahren innerhalb der ad-hoc AG Arbeitshilfen Qualitätssicherung“ der Bund-/Ländergemeinschaft Bodenschutz (LABO) - Altlastenausschluss (ALA) bearbeitet und somit bundesweit den größten Erfahrungsstand zu dieser Thematik. Im Ergebnis wurden folgende zwei Analysemethoden für unterschiedliche Konzentrationsbereiche vorgeschlagen und erfolgreich angewendet:

- ISO 15680 für die Bestimmung von VC-Konzentrationen <100 µg/L
- DIN 38413-P2 für VC-Konzentrationen >100 µg/L.

---

<sup>1</sup> Berkowitz, B., Dror, I., Yron, B. (2014) Contaminant Geochemistry, 2<sup>nd</sup> ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg

---

Dieser Erfahrungsstand wurde auch auf andere Projekte, in die das LfU fachlich involviert war, übertragen. Eine landeseinheitliche Methodenanwendung war hierdurch aber nicht gegeben. Im Jahr 2016 wurde die DIN 38413-P2 vom DIN-Ausschuss zurückgezogen und als Alternativmethoden DIN EN ISO 15680:2004-04, DIN EN ISO 17943:2016-10, DIN 38407-41:2011-06 und DIN 38407-43:2014-10 angeboten. Somit ist es notwendig geworden die verfügbaren Verfahren einer erneuten fachlichen Prüfung zu unterziehen und das anzuwendende Analysenverfahren für den kritischen Analyten VC nach Möglichkeit landesweit zu vereinheitlichen.

## 2. Aufgabenstellung

In Deutschland gültige Standardverfahren sollen hinsichtlich ihrer Eignung zur Analytik von LHKW, mit besonderer Beachtung der kritischen Substanz VC, evaluiert und nach Möglichkeit ein geeignetes Verfahren ausgewählt werden. Für die Auswahl sollen Verfahrensparameter wie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie die Robustheit<sup>2</sup> berücksichtigt werden. Zusätzlich muss in die Betrachtungen mit einbezogen werden, ob Verordnungen oder sonstige konzertierte Bewertungsmaßstäbe die Anwendung spezieller Normen vorschreiben oder empfehlen. Darüber hinaus muss bedacht werden, dass einige Normverfahren nur von wenigen Laboratorien angeboten werden, was ggf. die Wahl eines Auftragnehmers erschweren kann.

## 3. Analytik flüchtiger Substanzen mit Gaschromatografie

Für die Analytik von LHKW stehen diverse Methoden der Probenvorbereitung zur Verfügung. Drei der gängigsten werden im Folgenden kurz beschrieben. Auf eine Beschreibung der unterschiedlichen Detektoren wird hier verzichtet.

### Statische Dampfphaseanalyse (headspace, HS)<sup>3</sup>

Das Prinzip der statischen Dampfphaseanalyse beruht auf der Gleichgewichtsverteilung leichtflüchtiger Substanzen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Eine flüssige Probe in einem gut verschlossenen Gefäß wird über eine gewisse Zeit erwärmt, eine Probe des überstehenden Gases mit einer geeigneten Spritze entnommen und zur Analyse direkt in einen Gaschromatografen (GC) injiziert. In der Regel erfolgt diese Art der Probenvorbereitung vollautomatisiert. Für die Reproduzierbarkeit ist das Erreichen des Gleichgewichtszustandes essentiell, sodass die Equilibrationsphase ausreichend lang sein muss.

### Festphasenmikroextraktion (SPME)<sup>4</sup>

Die Festphasenmikroextraktion (solid phase microextraction, SPME) als Probenaufbereitungs- und –anreicherungsverfahren eignet sich ebenfalls zur Analytik sehr flüchtiger (VVOC)<sup>5</sup>, flüchtiger (VOC)<sup>6</sup> und halbflüchtiger (SVOC)<sup>7</sup> Substanzen aus gasförmigen und wässrigen Proben. Dabei wird ein Adsorbiermaterial, meist in Form einer Faser, in Kontakt mit der Probenmatrix gebracht. Im Fall flüssiger Proben kann sich die Faser sowohl in der flüssigen als auch in der überstehenden gasförmigen Phase befinden. Der Analyt reichert sich während der Equilibrationsphase proportional zur Konzentration in der Probe am Adsorbiermaterial an. Wird die SPME-Einheit schließlich in den GC eingebracht und die Faser erwärmt, so desorbieren die angereicherten Substanzen von der Faser und werden in den Detektor geleitet. Die SPME-GC erlaubt das Erreichen sehr geringer Nachweisgrenzen. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass das Analytspektrum in hohem Maße von der Affinität des Analyten zum Adsorbiermaterial abhängt, sodass letzteres sorgfältig ausgewählt werden sollte. Ebenso wie bei der statischen HS-GC ist eine ausreichend lange Equilibrationsphase einzuhalten, um

---

<sup>2</sup> Die analytische Robustheit bezeichnet die Fähigkeit eines Systems auf die Änderung von Versuchsbedingungen nur in geringem Maße zu reagieren.

<sup>3</sup> Kolb, B., Ettre, L.S. (2006) Static Headspace-Gas Chromatography, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey

<sup>4</sup> Pawliszyn, J. (2012) Handbook of Solid Phase Microextraction, Elsevier, London, Waltham

<sup>5</sup> Very volatile organic compounds, Siedebereich <0 °C bis etwa 50 °C

<sup>6</sup> Volatile organic compounds, Siedebereich etwa 50 °C bis 240 °C

<sup>7</sup> Semi-volatile organic compounds, Siedebereich etwa 240 °C bis 400 °C

---

reproduzierbare Messungen zu gewährleisten. Zusätzlich ist zu beachten, dass sich auch Fasern gleichen Materials in ihrer Adsorptionseffizienz unterscheiden und aufgrund der wechselnden thermischen Belastung regelmäßig ersetzt werden müssen.

#### Dynamische Dampfdruckanalyse (Purge & Trap, P&T)<sup>8</sup>

Bei der dynamischen Dampfdruckanalyse wird eine feste oder flüssige Probe von inertem Gas durchströmt, wodurch flüchtige Analyten ausgetrieben werden (Purge). Diese werden in einer Kryofalle oder auf einem Adsorbentmaterial aufgefangen (Trap). Anschließend können die Analyten durch Aufheizen der Falle in den GC überführt werden. Die P&T-Technik erlaubt sehr geringe Nachweisgrenzen, da leichtflüchtige Substanzen sich sehr gut z. B. aus wässrigen Matrices austreiben lassen, wodurch eine große Anreicherung der Analyten in der Falle erreicht wird. Bei hochbelasteten Proben kann es dadurch jedoch u. U. zu Artefakteffekten kommen.

#### **4. Normverfahren für die LHKW-Analytik**

Für die Analytik von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen existiert eine Vielzahl von Normverfahren, die sich der unter Abschnitt 3 vorgestellten Techniken bedienen. Eine Übersicht ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Norm **DIN 38407-43** (gültige Fassung von 2014) beschreibt die Analytik von LHKW mit Konzentrationen >0,1 µg/L in Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasser mit HS-GC/MS. Im Normenanhang dokumentierte Ergebnisse von Validierungsringversuchen für Trink-, Oberflächen- und Abwasser umfassen auch den kritischen Analyten VC. Die Wiederholvariationskoeffizienten (Ergebnisvariation innerhalb eines Labors) betragen dabei um 6 % und die Vergleichsvariationskoeffizienten (Ergebnisvariation zwischen verschiedenen Laboratorien) wurden zu etwa 27 % bestimmt. Unabhängig vom Konzentrationsniveau zeigen die Ringversuchsdaten eher Minderbefunde für VC.

Die Bestimmung von LHKW mit HS-GC kann ebenfalls nach **DIN EN ISO 10301** (gültige Fassung von 1997) durchgeführt werden. Diese Norm schreibt die Detektion mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) vor, wobei die Detektion mit einem Massenspektrometer (MS) aber allgemein als gleichwertig anerkannt ist. Darüber hinaus gestattet die Norm als alternative Probenvorbereitung eine Flüssig-Flüssig-Extraktion (liquid-liquid extraction, LLE) mit anschließender GC-Analytik. Der Vorteil der Herstellung eines organischen Extrakts liegt darin, dass dieses stabiler als die wässrige Probe ist<sup>9</sup>. Ein großer Nachteil ist jedoch, dass bei der Extraktion der wässrigen Lösung mit einem organischen Lösungsmittel durch die Bewegung und ggf. auch bei der anschließenden Phasentrennung flüchtige Substanzen ausgetrieben werden können. Dies resultiert in einer geringeren und oft stark variierenden Wiederfindung der betreffenden Analyten. Laut Analytspektrum ist das Normverfahren für die Bestimmung aller LHKW<sup>10</sup> in Trink-, Grund-, Schwimmbad-, Oberflächen-, Industrieabwasser und Klärwerksablauf anwendbar. Die Nachweisgrenze beträgt meist 0,1 µg/L. **VC wird in dieser Norm jedoch weder explizit benannt noch ist es in den verfügbaren Ringversuchsdaten vertreten.**

**DIN EN ISO 17943** (gültige Fassung von 2016, Vorgängernorm DIN 38407-41) spezifiziert ein Verfahren zur Analytik von LHKW in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und behandeltem Abwasser mit SPME-GC/MS. Die Nachweisgrenzen liegen lt. Normenvortext mindestens bei 0,01 µg/L. VC ist im Analytspektrum enthalten und wird in den Validierungsdaten aufgeführt. Die Variationskoeffizienten für VC liegen im Allgemeinen niedriger als im Fall von DIN 38407-43: Die Wiederholvariationskoeffizienten betragen zwischen 4-7 %, die Vergleichsvariationskoeffizienten liegen bei 11-23 %. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass lediglich Daten für die Matrices Trink- und Grundwasser, jedoch nicht für Abwasser angegeben sind.

---

<sup>8</sup> Afghan, B.K., Chau, A.S.Y. (1989) Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida

<sup>9</sup> Derartige Extrakte sind laut Norm etwa einen Monat stabil wohingegen wässrige Proben innerhalb von max. 48 h zu analysieren sind.

<sup>10</sup> Definition lt. Norm in Abhängigkeit vom Siedepunkt

Das P&T-Standardverfahren **DIN EN ISO 15680** (aktuelle Fassung von 2004) ist laut Normenvortext für alle wässrigen Matrices anwendbar. Die Anreicherung erfolgt in einer Kryofalle oder auf einem geeigneten Adsorbens. Für die Detektion ist der Einsatz eines MS vorgesehen. Der Analyt VC wird im Analytpektrum aufgeführt. Ein Validierungsringversuch in Grundwasser ergab Vergleichsvariationskoeffizienten um 6 %, was auf eine große Robustheit der Methode deutet.

Derzeit befindet sich ein weiteres Normverfahren zur Bestimmung von LHKW mit HS-GC/MS in Entwicklung. Bisher ist lediglich der Normentwurf **ISO/DIS 20595:2016-05** verfügbar.

Tabelle 1: Gültige Normen zur Analyse von LHKW in wässrigen Matrices. TW – Trinkwasser, OW – Oberflächenwasser, GW – Grundwasser, AW - Abwasser

| Norm                            | Matrix  | Methode                                    | NWG                  | VC enthalten? | VC validiert? |
|---------------------------------|---|--|----------------------|---------------|---------------|
| DIN 38407-43:<br>2014-10        | TW, GW, OW, AW  | HS-GC/MS <sup>7</sup>                      | > 0,1 µg/L           | ✓             | TW, OW, AW    |
| DIN EN ISO<br>10301:<br>1997-08 | TW, GW, z.T. OW,<br>Schwimmbad-,<br>Industrieabwasser,<br>Klärwerksablauf | LLE-GC/ECD oder<br>HS-GC/ECD <sup>11</sup> | meist ><br>0,1 µg/L  | unklar        | nein          |
| DIN EN ISO<br>17943:<br>2016-10 | TW, GW, OW,<br>behandeltes AW   | HS-SPME-GC/MS <sup>12</sup>                | mind. ><br>0,01 µg/L | ✓             | TW, GW        |
| DIN EN ISO<br>15680:<br>2004-04 | Wasser allgemein  | P&T-GC/MS <sup>7</sup>                     | um 0,01 µg/L         | ✓             | GW            |

## 5. Vergleich analytischer Kenndaten von HS-GC und P&T-GC

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, dass derzeit gültige Normverfahren für die Analytik von LHKW und im Besonderen VC existieren, die sich der HS-, SPME- und P&T-Technik in Kopplung mit GC bedienen. Die Probenvorbereitung mit SPME kann zwar zum Erreichen sehr geringer Nachweisgrenzen genutzt werden, ist aber an sich ein nicht sehr weit verbreitetes Verfahren<sup>13</sup>, da die Technik relativ anspruchsvoll ist und die Fasern häufig ausgetauscht werden müssen. Gleichermaßen ist eine LLE, wie laut DIN EN ISO 10301 möglich, zwar ein einfach durchzuführendes Verfahren, allerdings ist eine Lösungsmittelextraktion oft vergleichsweise teuer, zeitaufwendig und wenig nachhaltig sowie durch Temperatur- und Volumenänderungen in höherem Maße variationsbehaftet und damit für stark flüchtige Analyten nur bedingt geeignet. Deswegen sollen im Folgenden lediglich die Techniken P&T und HS miteinander verglichen werden.

Generell ist mit P&T verfahrensbedingt das Erreichen geringerer Nachweisgrenzen möglich, die aber vom Analyten und der Matrix abhängig sind. Die Angaben aus den betrachteten Normverfahren geben für das P&T-Verfahren eine 10-mal niedrigere Nachweisgrenze als für die HS-Verfahren an (Tabelle 1). In einer Applikationsnotiz des Herstellers TekmarDohrmann<sup>14</sup> aus dem Jahr 2002 werden die Nachweisgrenzen für die Bestimmung der vier LHKW Perchlorethen, Trichlorethen, cis-Dichlorethen mit P&T zwischen 0,6-2,7 ppb (µg/kg bzw. entspricht µg/L Wasser, Tabelle 1) angegeben. Golfopoulos et al.<sup>15</sup> ermittelten 2001 Werte zwischen 0,05 und 0,25 µg/L (Tabelle 3). Bei Analytik mit statischer HS werden die Nachweisgrenzen zwischen 7,3-27,2 ppb (Tabelle 2) und 0,05-0,5 µg/L

<sup>11</sup> ECD oder gleichwertiger Detektor

<sup>12</sup> MS oder gleichwertiger Detektor

<sup>13</sup> Bisher besitzt lediglich das Landeslabor Berlin-Brandenburg eine Akkreditierung für dieses Verfahren nach ISO 17025.

<sup>14</sup> Smith, G. (2002) Benefits and Limitations of Static Headspace and Purge-and-Trap for the Analysis of VOCs, Application Note, TekmarDohrmann

<sup>15</sup> Golfopoulos, S.K. et al. (2001) Chemosphere 45, 275-284

(Tabelle 3) angegeben. Auch Ketola et al. geben für HS-GC/MS gegenüber P&T etwa 10-100fach höhere Nachweisgrenzen an<sup>16</sup>.

Golfinopoulos et al. haben die Analytwiederfindung für fünf verschiedene Konzentrationen im unteren Arbeitsbereich bestimmt. Für P&T ergeben sich bei 0,5-1,0 µg/L eher Überbestimmungen (> 120 %), ab 2,0 µg/L eher Unterbestimmungen z. T. bis ~50 % (Bezug nehmend auf PCE, TCE, cDCE, VC). Bei 0,5 µg/L mit HS werden die Verbindungen häufig zu 100 % wiedergefunden. Bei Konzentrationen zwischen 1 µg/L und 5 µg/L schwankt die Wiederfindung der Beispielanalyten stark (relative Standardabweichung RSD meist um 50 %), sodass keine adäquate Aussage möglich ist. Ab 10 µg/L werden wieder kleinere RSD erreicht und die Wiederfindungen liegen in einem akzeptablen Bereich (~95-120 %).

Wie bereits aus den RSD ersichtlich ist die Probenvorbereitung mit P&T eher für niedrigere VOC-Konzentrationen geeignet. Dies wird durch die von Ketola et al.<sup>16</sup> ermittelten linearen Arbeitsbereiche bestätigt: Für P&T geben Sie einen linearen Arbeitsbereich von 0,2 µg/L bis etwa 20 µg/L an. Im Fall von HS liegt der lineare Arbeitsbereich in ihren Untersuchungen etwa zwischen 10 µg/L und 100.000 µg/L, übersteigt den für P&T also um etwa zwei Größenordnungen. Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls die Angabe des HLU, dass DIN EN ISO 15680 eher für niedrigere VC-Konzentrationen (< 100 µg/L) einzusetzen sei.

Tabelle 2: Berechnete Nachweisgrenze in ppb (1 ppb ≡ 1 µg/kg entspricht hier etwa 1 µg/L) und relative Standardabweichungen im linearen Bereich der Kalibrierung für P&T- und HS-GC/MS. Daten übernommen aus Smith, G. (2002) Application Note pub\_an\_20020514-1, Tekmar Dohrmann.

|      | P&T  |                | HS  |                |
|------|--|----------------|---|----------------|
|      | <i>Nachweisgrenze / ppb<br/>(ausgehend von Signal<br/>bei 5 ppb berechnet)</i> | <i>RSD / %</i> | <i>Nachweisgrenze / ppb<br/>(ausgehend von Signal bei 50 ppb<br/>berechnet)</i> | <i>RSD / %</i> |
| PCE  | 0,8  | 11,09          | 7,3   | 10,11          |
| TCE  | 0,6  | 9,17           | 22,9  | 8,93           |
| cDCE | 0,6  | 2,53           | 16,6  | 13,18          |
| VC   | 2,7  | 12,26          | 27,2  | 9,17           |

Tabelle 3: Berechnete Nachweisgrenze in µg/L und relative Standardabweichungen im linearen Bereich der Kalibrierung für P&T- und HS-GC/MS. Daten übernommen aus Golfinopoulos, S.K. (2001) Chemosphere 45, 275-284

|      | P&T                            |                | HS                             |                |
|------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
|      | <i>Nachweisgrenze / (µg/L)</i> | <i>RSD / %</i> | <i>Nachweisgrenze / (µg/L)</i> | <i>RSD / %</i> |
| PCE  | 0,10                           | 0-32,5         | 0,05                           | 10,1-54,7      |
| TCE  | 0,05                           | 7,4-20,8       | 0,1                            | 8,6-143,3      |
| cDCE | 0,25                           | 0-39,2         | 0,5                            | 13,7-61,6      |

## 6. Ringversuchsdaten

Um einen Eindruck zu erhalten, welche Verfahren in der Praxis von Laboratorien eingesetzt werden, wurden einige Ringversuchsdaten der AQS Baden-Württemberg, die auch länderübergreifende Ringversuche (LÜRV) durchführt, für die vorgelegte Zusammenstellung evaluiert. Hierbei ist zu beachten, dass nicht alle Normen für jeden Ringversuch zugelassen, bzw. die unter Abschnitt 3 besprochenen Normen z. T. noch nicht veröffentlicht waren.

Das bereits am längsten gültige Normverfahren DIN EN ISO 10301 wurde in allen ausgewerteten Ringversuchen mehrheitlich von Laboratorien eingesetzt. In Abbildung 1 sind die Anteile der einzelnen

<sup>16</sup> Ketola, R.A. et al. (1997) Talanta 44, 373-382

Verfahrensvarianten (HS-GC/MS, HS-GC/ECD, GC nach LLE unabhängig von Detektion) für die letzten vier LÜRv (bezogen auf PCE, TCE, 1,1,1-Trichlorethan, DCM) dargestellt. Die Verfahrensvariante HS-GC (90-95 %) wird von den Laboratorien gegenüber der Probenvorbereitung mit LLE (5 - 10 %) deutlich bevorzugt. Keine klare Präferenz ergibt sich für die Anwendung von ECD oder MS als Detektionsform. Von 2009 bis 2016 stieg der Anteil der MS-Detektion nur um etwa 9 % auf 54 % gegenüber 40 % ECD-Detektion an. Offenbar findet also nur langsam ein Austausch von ECD zugunsten von MS statt.

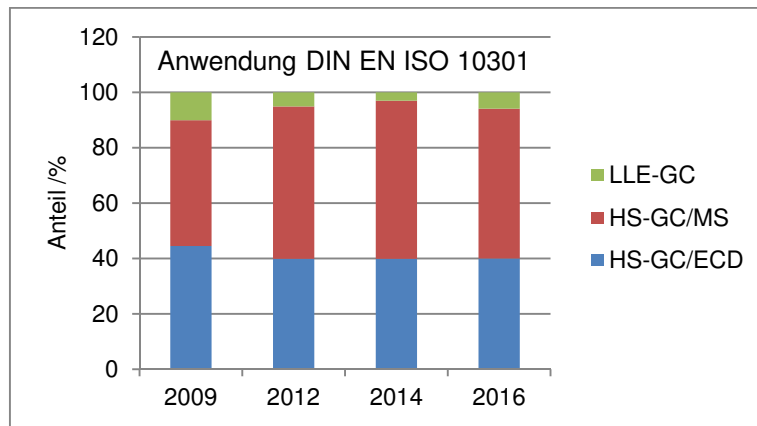


Abbildung 1: Verteilung der in den LÜRv (2009-2016) angewendeten Verfahrensvarianten der DIN EN ISO 10301.

In den LÜRv 2012-2016 war auch die Probenvorbereitung mit P&T (DIN EN ISO 15680) zugelassen, wurde allerdings nur zur Analyse von 2-3 % der Proben eingesetzt. Dies könnte darauf hindeuten, dass viele Laboratorien nicht die entsprechende Ausstattung besitzen oder aber die Analyse von LHWK nach DIN EN ISO 10301 schneller oder kostengünstiger zu bewerkstelligen ist. Lediglich im Jahr 2016 (42. LÜRv) war das Verfahren DIN 38407-43 zugelassen, welches aber nur zu etwa 15 % von den Ringversuchsteilnehmern verwendet wurde. Hier ist anzumerken, dass sich DIN EN ISO 10301 (Probenvorbereitung mit HS) und DIN 38407-43 im Grunde genommen lediglich in der Wahl des Detektors unterscheiden (ECD vs. MS). Da der Einsatz des MS jedoch allgemein anerkannt dem des ECD gleichwertig ist, nutzen viele Laboratorien formal DIN EN ISO 10301 mit MS-Detektion, die dann DIN 38407-43 entspricht.

Die Anteile der angewendeten Verfahren ändern sich, sobald das Analytenspektrum variiert wird. So sollten im Ringversuch 8/16 TW-O2 im Jahr 2016 einige LHKW, darunter auch VC sowie BTEX analysiert werden. In diesem Fall setzten nur etwa die Hälfte der Teilnehmer DIN EN ISO 10301 ein (bezogen auf VC). Ein Viertel analysierte die Proben mit HS-GC nach DIN 38407-43 (Abbildung 2). Insgesamt wurden bei diesem Ringversuch somit rund drei Viertel aller Analysen unter Verwendung eines HS-Systems durchgeführt. Das P&T-Verfahren DIN EN ISO 15680 wurde zu 12 % durchgeführt, während der Anteil der SPME-Anwender (DIN EN ISO 17943) mit 1 % sehr gering war. Aus den Ergebnissen dieses Ringversuchs konnte mit statistischer Signifikanz abgeleitet werden, dass die mit dem P&T-Verfahren ermittelten Analysenwerte die geringste Streuung aufwiesen.

Generell lässt sich den Ringversuchsdaten entnehmen, dass es bei geringen Analytkonzentrationen, betrachtet über alle Verfahren, eher zu Unterbestimmungen kommt. Da der größte Teil der Ringversuchsteilnehmer ein HS-Verfahren nutzte, sind die Unterbestimmungen vermutlich vorrangig auf dieses zurückzuführen. Insgesamt sind die Ergebnisunterschiede der Verfahren zumeist jedoch nicht signifikant.

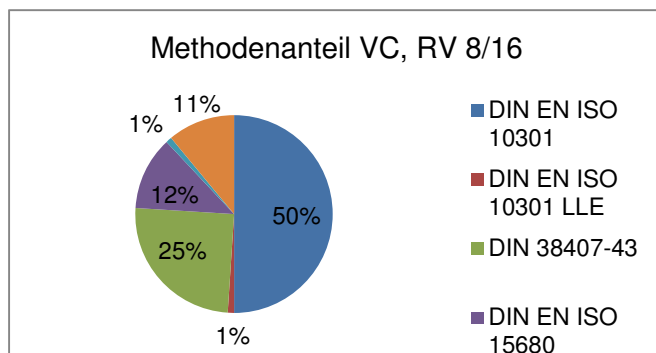


Abbildung 2: Für die Analyse von VC im Ringversuch 8/16-TW O2 (AQS Baden-Württemberg, Universität Stuttgart) von den Teilnehmern verwendete Methoden. Bezüglich der Verfahrensauswahl bestanden keine Einschränkungen seitens des Ringversuchsausrichters.

## 7. Offizielle Normempfehlungen und Gleichwertigkeit

Als Analysenverfahren zur Beurteilung von lokal begrenzten Grundwasserveränderungen empfiehlt die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für VC (s. „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser“ 2016, Anhang 2) die Anwendung von DIN EN ISO 15680 oder DIN 38407-43. Für die Bestimmung von LHKW wird zusätzlich DIN EN ISO 10301 benannt. Der aktuelle Entwurf der Mantelverordnung (Stand 03.05.2017) sieht die Bestimmung von LHKW mit DIN 38407-43 (HS-GC/MS), DIN EN ISO 10301 (HS-GC/ECD bzw. LLE-GC/ECD) oder DIN EN ISO 17943 (SPME-GC/MS) vor. VC soll mit der letztgenannten Norm bestimmt werden.

In der Methodensammlung Boden-/Altlastenuntersuchung (Methosa) des Fachbeirats Bodenuntersuchung (FBU)<sup>17</sup> wird für die Bestimmung von LHKW die Norm DIN EN ISO 10301 als Referenzverfahren benannt. Als alternatives Referenzverfahren wird auf DIN EN ISO 15680 verwiesen. VC soll mit DIN 38407-41, die mittlerweile durch DIN EN ISO 17943 ersetzt wurde, bestimmt werden. Das LfU Bayern führt in der Bekanntmachung vom 06.07.2015<sup>18</sup> DIN EN ISO 10301 und DIN 38407-43 als gleichwertig für einige LHKW (ohne VC) an.

## 8. Zusammenfassung und Fazit

In Tabelle 4 sind alle in den vorangegangenen Abschnitten erarbeiteten Vor- und Nachteile der derzeit gültigen Normverfahren für die Bestimmung von LHKW in Wasser zusammengestellt. Da ein Normverfahren gewählt werden soll, das etabliert, eindeutig in seiner Durchführung und relativ weit verbreitet ist sowie möglichst reproduzierbare Ergebnisse liefert, können einige Verfahren ausgeschlossen werden. So ist das SPME-Verfahren DIN EN ISO 17943 zwar sehr gut für die empfindliche Detektion geeignet, aber vermutlich nicht weit genug verbreitet (nur ein Labor mit gültiger Akkreditierung in Bln/Brb). DIN EN ISO 10301 hingegen ist sehr weit verbreitet. Allerdings ist das größte Defizit dieses Verfahrens die Unklarheit über die Verfahrensdurchführung, da zwei Varianten der Probenvorbereitung zulässig sind. Die daraus abgeleitete Norm DIN 38407-43 besitzt diesen Nachteil nicht. Zwar ist das Verfahren nicht so empfindlich wie DIN EN ISO 15680, vermutlich würden notwendige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen dennoch erreicht: Der GFS für VC in Grundwasser wurde auf 0,5 µg/L festgelegt.<sup>19</sup> In der Oberflächengewässerverordnung<sup>20</sup> wird als Annahmekriterium von Analysenverfahren gefordert, dass die Bestimmungsgrenze bei max. 30 % des für den zu

<sup>17</sup> Fachbeirat Boden-/Altlastenuntersuchung, Methodensammlung Boden-/Altlastenuntersuchung, Stand 04.06.2014

<sup>18</sup> Bekanntmachung des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Verbraucherschutz vom 6. Juli 2015 Az.: 52d-U4514-2015/1

<sup>19</sup> Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2016) Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser, Kulturbuch-Verlag GmbH, Berlin

<sup>20</sup> Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) Anlage 9, Punkt 1.3

bestimmenden Parameter festgelegten Grenzwerts liegen soll. In Analogie würde dies für VC eine Bestimmungsgrenze von 0,15 µg/L bedeuten.

Es verbleiben somit die zwei Verfahren DIN 38407-43 und DIN EN ISO 15680, die für die Bestimmung von LHKW und VC als geeignet betrachtet werden. Sofern mehr Wert auf die allgemeine Verfügbarkeit gelegt wird und vorrangig große Konzentrationen bestimmt werden sollen, ist DIN 38407-43 zu bevorzugen. Sollen hingegen geringe Analytkonzentrationen mit relativer hoher Genauigkeit bestimmt werden, ist die Anwendung von DIN EN ISO 15680 zu empfehlen.

Tabelle 4: Vor- und Nachteile von Standardverfahren zur Bestimmung von LHKW in Wasser mit besonderer Beachtung von VC.

| <i>Norm</i>      | <i>Methode</i>        | <i>Vorteile</i>  | <i>Nachteile</i>  |
|------------------|-----------------------|--|---|
| DIN 38407-43     | HS-GC/MS              | + weiter verbreitet (5 x in Bln/Brb) <sup>21</sup> als P&T-Methode<br>+ LAWA-Empfehlung (VC)<br>+ MantelV-Empfehlung (LHKW)<br>+ großer linearer Arbeitsbereich  | - vergleichsweise geringere Empfindlichkeit   |
| DIN EN ISO 10301 | HS-GC/ECD, LLE-GC/ECD | + großer Anwendungsbereich<br>+ MantelV-Empfehlung (LHKW)<br>+ LAWA-Empfehlung (LHKW)<br>+ FBU-Methosa Referenzverfahren (LHKW)<br>+ MS allgemein als gleichwertig anerkannt<br>+ großer linearer Arbeitsbereich | - Unklarheit welches Verfahren angewendet wird<br>- VC nicht validiert<br>- vergleichsweise geringere Empfindlichkeit |
| DIN EN ISO 17943 | SPME-GC/MS            | + sehr empfindlich<br>+ MantelV-Empfehlung (VC)<br>+ FBU-Methosa Referenzverfahren (VC)  | - anspruchsvolle Technik<br>- nicht so weit verbreitet (eine akkreditierte Stelle in Bln/Brb) <sup>14</sup>           |
| DIN EN ISO 15680 | P&T-GC/MS             | + sehr empfindlich<br>+ auf alle wässrigen Matrices anwendbar<br>+ LAWA-Empfehlung (VC)<br>+ Methosa alternatives Referenzverfahren (LHKW)<br>+ kleinerer linearer Arbeitsbereich                                | - nicht so weit verbreitet (2 x in Bln/Brb) <sup>14</sup>   |

## **Votum**

Im Ergebnis des vorliegenden Sachstandes werden für zwei unterschiedliche Konzentrationsbereiche folgende Analysenmethoden vorgeschlagen und zur Anwendung empfohlen:

- ISO 15680: für die Bestimmung von VC-Konzentrationen <100 µg/L
- DIN 38407-43: für VC-Konzentrationen >100 µg/L.

<sup>21</sup> Recherche nach akkreditierten Laboratorien in der DAkkS-Datenbank