

# Validierungsdokument zur Norm DIN 38 407-41

## Bestimmung leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser; Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) nach Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) (F41)

### Gliederung der Dokumentation

Primäre Validierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

<b>Gliederung der Dokumentation</b> .....	1
1 Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens.....	3
1.1 Einleitung.....	3
1.2 Allgemeine Informationen zum Normungsvorhaben DIN 38407-41.....	3
1.3 Beginn und Ende der Bearbeitung.....	4
1.4 Liste der Mitglieder des DIN-Arbeitskreises: NA 119-01-03-02 AK.....	4
2 Anwendungsbereich.....	6
2.1 Erfasste Parameter und Erweiterungsmöglichkeiten.....	6
2.2 Arbeitsbereich.....	11
2.2.1 Geprüfte Matrices.....	11
2.2.2 Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich.....	12
3 Grundlage des Verfahrens.....	12
3.1 Prinzip.....	12
3.2 Erläuterungen und Grundlagen.....	12
4 Störungen und allgemeine Empfehlungen zur Durchführung.....	14
4.1 Probenahme und Probenvorbehandlung.....	14
4.2 Extraktion.....	14
4.3 Technik.....	16
4.4 Konditionierung und Thermodesorption.....	17
4.5 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie.....	18
5 Reagenzien, Geräte.....	19
5.1 Reagenzien und Lösungsmittel (Anforderungen an die Reinheit und Bezugsquellen).....	19
5.2 Referenzsubstanzen und Bezugslösungen.....	19
5.3 Materialien und Geräte.....	20
6 Probenahme und Probenvorbehandlung.....	21
7 Durchführung.....	22
8 Ermittlung der Verfahrenskenndaten.....	22
8.1 Kalibrierung und Linearität.....	22
8.2 Bestimmungsgrenzen.....	23
9 Untersuchungen zur Richtigkeit und Extraktionsausbeute.....	24
9.1 Referenzmaterialien.....	24
9.2 Extraktions-Zeit Profil.....	24
9.3 Bestimmung der laborinternen substanzbezogenen Extraktionsausbeute.....	24
9.4 Richtigkeit des Verfahrens.....	28
10 Untersuchungen zur Präzision.....	29
11 Robustheit.....	30
11.1 Einfluss hoher Konzentrationen einzelner Stoffe (Verdrängungseffekte).....	30
11.2 weitere Versuche zur Robustheit des Verfahrens.....	31
12 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen.....	33
12.1 Planung und Vorbereitung des externen Ringversuchs (Stabilitätsuntersuchungen).....	33
12.2 abschließender (externer) Ringversuch zum Verfahren DIN 38407-41.....	38
13 Messunsicherheit.....	40
14 Auswertung.....	41
14.1 Kriterien für die Identifizierung von Substanzen.....	41
14.2 Angabe des Ergebnisses.....	43

---

15	Literatur .....	43
Anhang 1	Teilnehmer am Ringversuch zur DIN 38407-41 .....	47
Anhang 2	Ergebniserfassungsbogen zum Ringversuch .....	48
Anhang 3	Vorgabewerte (Sollwerte) zum Ringversuch DIN 38407-41 (in µg/l).....	55
Anhang 4	Tabellarische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs .....	56
Anhang 5	Graphische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs .....	59
Anhang 6	Einfluss der Temperatur auf die Extraktion.....	83
Anhang 7	Ermittlung der Inkubationszeit (Aufwärmphase im Agitator).....	85
Anhang 8	Ermittlung der Extraktionszeit (Extraktions-Zeit Profil).....	86
Anhang 9	Beispielchromatogramme zu Vinylchlorid .....	88
Anhang 10	Untersuchungen zur Robustheit des Verfahrens.....	90

# **1 Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens**

## **1.1 Einleitung**

Genormte Verfahren gelten nach ihrer Erstellung als validiert.

Nach DIN EN ISO 9000 ist "Validierung" definiert als: "Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die Anforderungen für einen spezifischen beabsichtigten Gebrauch oder eine spezifische beabsichtigte Anwendung erfüllt worden sind".

Die hier beschriebene Validierung von Normverfahren (im folgenden "primäre Validierung" genannt) kann nicht den gesamten Validierungsprozess abdecken. Sie beschäftigt sich lediglich mit den im Zuge der Erstellung eines Analysenverfahrens notwendigen Validierungsschritten.

Ziel der primären Validierung ist es, durch gemeinsame Untersuchungen der am Normungsprozess beteiligten Laboratorien nachzuweisen, dass das genormte Verfahren in der täglichen Praxis die Anforderungen der vorgesehenen analytischen Anwendung erfüllt. In die primäre Validierung werden deshalb neben den reinen Verfahrenskenndaten auch solche Erfahrungen aus dem Normungsprozess einbezogen, die den Analytiker über die experimentellen Grundlagen informieren und ihm wertvolle Hilfen bei der Anwendung der Norm bieten.

Der die primäre Validierung abschließende Ringversuch wird nach DEV A0-3 durchgeführt. Die weiteren notwendigen Validierungsschritte (Verifizierung der Validierungsdaten im eigenen Labor, Vergleich mit den Qualitätsforderungen des Auftraggebers und der Nachweis ihrer Erfüllung) müssen in der Praxis durch den Anwender erbracht werden.

Um die primäre Validierung nachvollziehbar zu machen, werden in den nachfolgenden Kapiteln zu den einzelnen Abschnitten der Norm erläuternde Angaben gemacht.

## **1.2 Allgemeine Informationen zum Normungsvorhaben DIN 38407-41**

Im Arbeitsausschuss DIN NA119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ wurde 2007 entschieden, einen DIN Arbeitskreis auszuschreiben, der sich mit der Normung eines GC-MS Verfahrens für die Bestimmung leichtflüchtiger organischer Stoffe in Wässern mit der Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) beschäftigt. Hierdurch sollte neben den bestehenden Normen DIN 38407-9, DIN 38407-5 und DIN EN ISO 10301 ein weiteres modernes Verfahren der GC-MS als Norm beschrieben und validiert werden, das zu diesem Zeitpunkt bereits erfolgreich in verschiedenen Laboratorien als so genannte „Hausmethode“ eingesetzt wurde.

Der Hintergrund für die geplante Normungsarbeit war unter anderem auch die Anforderung aus der Europäischen Trinkwasserrichtlinie (RICHTLINIE 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch) und der gültigen Trinkwasserverordnung (Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001). Hier wird die Bestimmung verschiedener leichtflüchtiger Halogenkohlen-

wasserstoffe (LHKW), Trihalogenmethane (THM), Vinylchlorid und Benzol unter Einhaltung von z. T. niedrigen Bestimmungs- und Nachweisgrenzen gefordert. Zur Umsetzung stand der Wunsch nach einem rasch durchführbaren – und gleichermaßen empfindlichen – Verfahren für die gemeinsame Bestimmung relevanter Stoffe im Vordergrund. Es bestand die Option, ausgewählte weitere leichtflüchtige organische Spurenstoffe in die Normungsarbeiten einzubeziehen (z. B. MTBE und ETBE, verschiedene BETX sowie ), wenn sich dies später als wichtig herausstellte und wenn dies der Arbeitsgruppe ohne größeren zeitlichen Aufwand hinsichtlich methodischer Anpassungen oder/und notwendiger Validierungsexperimente machbar erschien.

### 1.3 Beginn und Ende der Bearbeitung

Die Normungsarbeit zum oben genannten Verfahren der Festphasenmikroextraktion (SPME) wurde Ende 2007 aufgenommen. Die erste Sitzung des neu formierten Arbeitskreises NA 119-01-03-02-05 AK (DIN-AK 5), der zu einem Teil aus dem bisherigen DIN-AK 5 hervorging, fand am 8. Oktober 2007 in Berlin (DIN, Burggrafenstraße 6) statt. Die Normungsarbeit des AK 5 zum HS-SPME-Verfahren ist nach der 18. Sitzung am 23. Februar 2010 nahezu beendet und wird nach Verabschiedung der Norm in 2010 zunächst ruhen.

### 1.4 Liste der Mitglieder des DIN-Arbeitskreises: NA 119-01-03-02 AK

Adressenliste und Verteiler: DIN Arbeitskreis AK 5 (NA119-01-03-02-05AK)

„Pflanzenbehandlungsmittel und leichtflüchtige Verbindungen, SPME-GC-Verfahren“

Stand: 01.11.2009

<b><u>Federführender des AK 5</u></b>	<b><u>Stellvertretender Federführender des AK 5</u></b>
<p>Herr Dr. Friedrich <b>Werres</b>            IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser            Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH            Moritzstr. 26            45476 Mülheim an der Ruhr            Telefon +49 (208)-40303-(0)-220            Telefax +49 (208)-40303-80            E-Mail: <a href="mailto:f.werres@iww-online.de">f.werres@iww-online.de</a></p>	<p>Herr Dr. Tobias <b>Licha</b>            Universität Göttingen            Geowissenschaftliches Zentrum            Goldschmidtstr. 3            37077 Göttingen            Telefon +49 (551) 39-12861            Telefax +49 (551) 39-9379            E-Mail <a href="mailto:tlich@gwdg.de">tlich@gwdg.de</a></p>
<p>Herr Norbert <b>Becke</b>            Wasserwerk Willich GmbH            Brauereistr. 7            47877 Willich            Tel.: +49 (2154)-915-207            Fax: +49 (2154)-915-299            E-Mail: <a href="mailto:norbert.becke@wasserwerk-willich.de">norbert.becke@wasserwerk-willich.de</a></p>	<p>Herr Dr. Ralf <b>Donau</b>            FB L4, Spezielle Analytik            Landeslabor Berlin-Brandenburg            Gerhard-Neumann-Str. 2/3            15236 Frankfurt/Oder            Telefon +49 (335) 5217-718            Telefax +49 (335) 5217-719            E-Mail <a href="mailto:ralf.donau@llb.brandenburg.de">ralf.donau@llb.brandenburg.de</a></p>

<p>Frau Ute <b>Dorgerloh</b>  BAM Bundesanstalt für Materialforschung  und -prüfung (BAM)  Richard-Willstätter-Str. 11  12489 Berlin  Telefon +49 (30) 8104-5937  Telefax +49 (30) 8104-5990  E-Mail <a href="mailto:ute.dorgerloh@bam.de">ute.dorgerloh@bam.de</a></p>	<p>Frau Dipl.-Ing. Angelika <b>Fink</b>  Hessenwasser GmbH &amp; Co KG  Fachbereichsleiterin Laboranalytik Organik  Gräfenhäuser Straße 118  64293 Darmstadt  Telefon +49 (69) 25490-5700  Telefax +49 (69) 25490-5009  E-Mail <a href="mailto:angelika.fink@hessenwasser.de">angelika.fink@hessenwasser.de</a></p>
<p>Herr Dr. Eike <b>Kleine-Benne</b>  Gerstel GmbH &amp; Co. KG  Eberhard-Gerstel-Platz 1  45473 Mülheim an der Ruhr  Telefon +49 (208) 76503-0  Telefax +49 (208) 76503-33  E-Mail <a href="mailto:eike_kleine-benne@gerstel.de">eike_kleine-benne@gerstel.de</a></p>	<p>Herr Dr. Georg <b>Kneer</b>  Agilent Technologies  Sales and Services GmbH &amp; Co. KG  Hewlett-Packard-Str. 8  76337 Waldbronn  Telefon +49 (2335) 849-1262  Telefax +49 (2335) 849-1263  E-Mail <a href="mailto:georg_kneer@agilent.com">georg_kneer@agilent.com</a></p>
<p>Herr Dr. Thomas <b>Kuballa</b>  Chemisches- und Veterinäruntersuchungsamt  Karlsruhe  Weißenburger Str. 3  76187 Karlsruhe  Telefon +49 (721) 926-3611  Telefon +49 (721) 926-3639  Telefax +49 (721) 926-3549  E-Mail <a href="mailto:thomas.kuballa@cvuaka.bwl.de">thomas.kuballa@cvuaka.bwl.de</a></p>	<p>Herrn Dipl.-Chem. HTL Marcel <b>Leemann</b>  Stadt Zürich Wasserversorgung  Postfach 11 79  CH-8021 ZÜRICH  SCHWEIZ  Tel.: +41 (44) 435 2467  E-Mail: <a href="mailto:marcel.leemann@zuerich.ch">marcel.leemann@zuerich.ch</a></p>
<p>Herr Dr. Dietmar <b>Meyer</b>  Sigma-Aldrich Chemie GmbH  Eschenstr. 5  82024 Taufkirchen  Tel.: +49 (89)-6513 1128  Fax: +49 (89)-6513 1399  E-Mail: <a href="mailto:dietmar.meyer@sial.com">dietmar.meyer@sial.com</a></p>	<p>Frau Cornelia <b>Pahlke</b>  Restek GmbH  Schaberweg 23  61348 Bad Homburg  Tel.: +49 (6172)-2797-0  Fax: +49 (6172)-2797-77  E-Mail: <a href="mailto:cornelia.pahlke@restekgmbh.de">cornelia.pahlke@restekgmbh.de</a></p>
<p>Herr Dr. Thomas <b>Paschke</b>  Axel Semrau GmbH &amp; Co.  Stefansbecke 42  45549 Sprockhövel  Tel.: +49 (2339)-1209-17  Fax: +49 (2339)-6030  E-Mail: <a href="mailto:paschke@axelsemrau.de">paschke@axelsemrau.de</a></p>	<p>Herrn Rolf <b>Pfister</b>  Stadt Zürich Wasserversorgung  Postfach 11 79  CH-8021 ZÜRICH  SCHWEIZ  Tel.: +41 (44) 435 2486  E-Mail: <a href="mailto:rolf.pfister@zuerich.ch">rolf.pfister@zuerich.ch</a></p>

<p>Herr Oberfeldapotheker Johannes <b>Schröder</b> Chem TW-Untersuchung Zentrales Institut des Sanitätsdienstes der Bundeswehr Kiel / Dienstort Berlin Scharnhorststr. 13 10115 Berlin Telefon +49 (30) 2841-2710 E-Mail <a href="mailto:johannesschraeder@bundeswehr.org">johannesschraeder@bundeswehr.org</a></p>	<p>Frau Heidrun <b>Vedder</b> AWA-Institut Gesellschaft für Angewandte Wasserchemie Kasselburger Weg 54570 Pelm Telefon +49 (6591) 982026 Telefax +49 (6591) 982025 E-Mail <a href="mailto:heidrun.vedder@rheinkalk.de">heidrun.vedder@rheinkalk.de</a></p>
<p>Herr Dipl.-Ing. Thoralf <b>Volquardsen</b> Zweckverband Landeswasserversorgung Wasserwerk Langenau Betriebs- und Forschungslabor Am spitzen Berg 1 89129 Langenau Tel.: +49 (7345)-9638-2264 Fax: +49 (7345)-9638-2290 E-Mail: <a href="mailto:volquardsen.t@LW-online.de">volquardsen.t@LW-online.de</a></p>	
<p><b><u>Nachrichtlich an:</u></b></p> <p>Frau Silvia <b>Sandner</b> DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) Burggrafenstraße 6 10787 Berlin Tel.: +49 (30)-2601-2467 Fax: +49 (30)-2601-1187 E-Mail: <a href="mailto:silvia.sandner@din.de">silvia.sandner@din.de</a></p>	<p><b><u>Nachrichtlich an:</u></b></p> <p>Herrn Ralph <b>Dominik</b> DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Burggrafenstraße 6 10787 Berlin Tel.: +49 (30)-2601-2134 Fax: +49 (30)-2601-42134 E-Mail: <a href="mailto:ralph.dominik@din.de">ralph.dominik@din.de</a></p>
<p><b><u>Nachrichtlich an:</u></b></p> <p>Frau Dr. Sibylle <b>Schmidt</b> Morsbroicher Str. 40 51375 Leverkusen Tel.: +49 (214)-850 5963 Fax: +49 (214)-850 5964 E-Mail: <a href="mailto:sibschmidt@t-online.de">sibschmidt@t-online.de</a></p>	

## 2 Anwendungsbereich

### 2.1 Erfasste Parameter und Erweiterungsmöglichkeiten

Das beschriebene Verfahren ist geeignet und wurde validiert zur Bestimmung ausgewählter gelöster leichtflüchtiger organischer Verbindungen, z. B. Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW), Trihalogenmethane (THM), BTEX-Aromaten, Benzinzusatzstoffe MTBE, ETBE und TAME sowie weitere Stoffe – auch aus dem Bereich der Geruchsstoffe (2-Methylisoborneol und Geosmin). Die Bestimmung kann nach diesem Verfahren in Trink-, Grund und Oberflächenwasser durchgeführt werden. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen

Überblick über die Auswahl von Stoffen, für die im Rahmen der Normungsarbeiten die primäre Validierung durchgeführt wurde. Für diese Stoffe wurde von Teilnehmern des Arbeitskreises die für die Erarbeitung einer Norm notwendigen Validierungsexperimente erfolgreich durchgeführt. Mit dem Verfahren können die genannten Stoffe in niedrigen Massenkonzentrationen von >10 ng/l bestimmt werden. Die Tabelle nennt verschiedene Stoffdaten, wie Summenformeln, Strukturformeln, Molekulargewichte, Dichte sowie CAS-Nummern.

**Tabelle 1:** Leichtflüchtige organische Verbindungen (LHKW, THM, BTEX, Vinylchlorid und weitere) und Geruchsstoffe, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde und für die eine primäre Validierung nach DEV A 0-2 durchgeführt wurde.

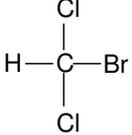
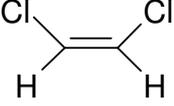
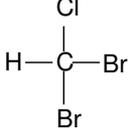
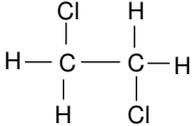
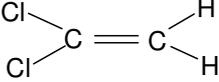
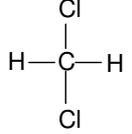
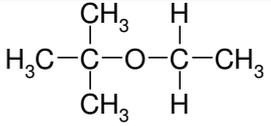
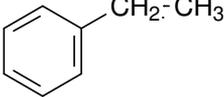
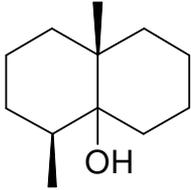
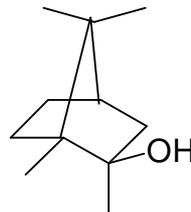
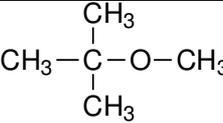
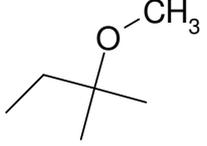
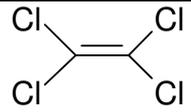
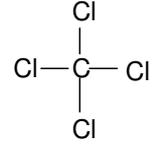
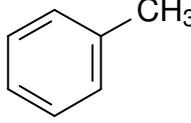
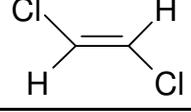
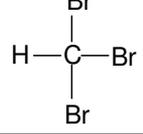
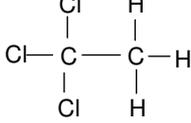
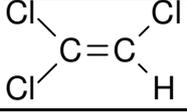
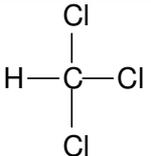
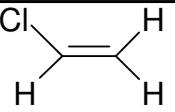
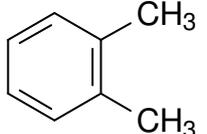
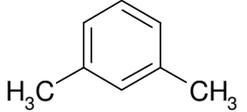
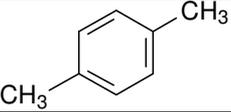
Parameter	Summenformel	Strukturformel	CAS-Nummer	Molare Masse [g/mol]	Dichte [kg/L]
<b>Benzol*</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		71-43-2	78,12	0,88
<b>Bromdichlormethan*</b>	CH BrCl <sub>2</sub>		75-27-4	163,83	1,98
<b>cis-1,2-Dichlorethen</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		156-59-2	96,94	1,28
<b>Dibromchlormethan*</b>	CHBr <sub>2</sub> Cl		124-48-1	208,34	2,45
<b>1,2-Dichlorethan*</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>		107-06-2	98,96	1,25
<b>1,1-Dichlorethen</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		75-35-4	96,95	1,21
<b>Dichlormethan</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		75-09-2	84,93	1,33
<b>ETBE</b> (tert-Butylethylether)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O		637-92-3	102,17	0,73
<b>Ethylbenzol</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		100-41-4	106,17	0,86

Tabelle 1: (Fortsetzung).

Parameter	Summenformel	Strukturformel	CAS-Nummer	Molare Masse [g/mol]	Dichte [kg/L]
Geosmin	$C_{12}H_{22}O$		16423-19-1	182,3	0,985
2-Methylisoborneol	$C_{11}H_{20}O$		2371-42-8	168,28	0,968
MTBE (tert-Butylmethylether)	$C_5H_{12}O$		1634-04-4	88,15	0,74
TAME (tert-Amylmethylether)	$C_6H_{14}O$		994-05-8	102,17	0,764
Tetrachlorethen*	$C_2Cl_4$		127-18-4	165,83	1,62
Tetrachlormethan	$CCl_4$		56-23-5	153,82	1,59
Toluol	$C_7H_8$		108-88-3	92,14	0,87
trans-1,2-Dichlorethen	$C_2H_2Cl_2$		156-60-5	96,94	1,26
Tribrommethan*	$CHBr_3$		75-25-2	252,75	2,89
1,1,1-Trichlorethan	$C_2H_3Cl_3$		71-55-6	133,4	1,34

**Tabelle 1:** (Fortsetzung).

Parameter	Summenformel	Strukturformel	CAS-Nummer	Molare Masse [g/mol]	Dichte [kg/L]
Trichlorethen*	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>		79-01-6	131,39	1,46
Trichlormethan*	CHCl <sub>3</sub>		67-66-3	119,38	1,47
Vinylchlorid*	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl		75-01-4	62	1,88
o-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		95-47-6	106,17	0,88
m-Xylol**	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106-42-3	106,17	0,86
p-Xylol**	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106-42-3	106,17	0,86

\*) Stoffe, die gemäß der Trinkwasserverordnung 2001 einem Grenzwert unterliegen

\*\*) Für eine Trennung von m-Xylol und p-Xylol sind geeignete Säulen erforderlich. Beispiele hierzu sind in Kapitel 15 (Literatur) gegeben.

- Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen ist möglich, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden. In der Literatur gibt es hierzu zahlreiche Beispiele (siehe Kapitel 15).
- Der Arbeitskreis hat eine Auswahl von aktuell sich in der Diskussion befindlichen Stoffen getroffen. Hierbei wurden die Vorgaben aus der Europäischen Trinkwasserrichtlinie und der gültigen Trinkwasserverordnung 2001 berücksichtigt (siehe 1.2). Ferner wurden Empfehlungen der Behörden und Gesundheitsämter sowie länderspezifische Anforderungen (z. B. Rohwasserrichtlinie des Landes NRW) berücksichtigt, die durch die Teilnehmer des Arbeitskreises vorgetragen wurden oder an den Arbeitskreis herangetragen wurden.
- Darüber hinaus sind in den Laboren einiger Arbeitskreisteilnehmer entsprechende (z.T. sehr umfangreiche) analytische Erfahrungen mit weiteren Stoffen vorhanden z. B. leichtflüchtige Pflanzenschutzmittel (PSM) aus dem Bereich der Nematizide, die als Begasungsmittel eingesetzt werden. Hierzu wurden in den jeweiligen Laboren entsprechend fundierte Validierungsexperimente durchgeführt. Die getroffene Stoffauswahl für die Basisvalidierung bedeutet also keine Einschränkung des Verfahrens auf diese Stoffe.

Sowohl die Literatur als auch Ergebnisse von Untersuchungen der Teilnehmer des AK 5 zeigen, dass alle Parameter der Trinkwasserverordnung mit dieser Technik sehr empfindlich erfasst werden können. Es können kurze Anreicherungszeiten realisiert werden, da die Analyten aus dem Dampfraum oberhalb der Flüssigkeit (HS-SPME) extrahiert werden, indem der Vorteil hoher Diffusionsgeschwindigkeiten genutzt wird.

**Tabelle 2:** Beispiele für ggf. regional wichtige weitere leichtflüchtige organischer Verbindungen, deren Bestimmung nach diesem Verfahren von einzelnen Teilnehmern des Arbeitskreises erprobt wurde. Die mindestens erreichten Bestimmungsgrenzen (BG) sind aufgeführt.

Parameter	Summenformel	Bestimmungsgrenze (BG) in µg/l	CAS-Nummer	Molare Masse [g/mol]	Dichte [kg/L]
1,2-Dichlorpropan	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	78-87-5	112,99	1,16
(E)-1,3-Dichlorpropan*	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	10061-02-6	111,0	1,224
(Z)-1,3-Dichlorpropan*	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	10061-01-5	111,0	1,217
Dichlordifluormethan	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,05	75-71-8	120,91	5,5389
Brommethan	CH <sub>3</sub> Br	0,05	74-83-9	94,94	3,9739
Chlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,05	75-00-3	64,51	2,884
Trichlorfluormethan	CCl <sub>3</sub> F	0,05	75-69-4	137,4	1,487
1,1-Dichlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	75-34-3	98,96	1,17
2,2-Dichlorpropan	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	594-20-7	112,99	1,082
Bromchlormethan	CH <sub>2</sub> BrCl	0,05	74-97-5	129,38	1,9344
1,1,1-Trichlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0,05	71-55-6	133,42	1,34
1,1-Dichlorpropan	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	563-58-6	110,97	1,17
1,2-Dichlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	107-06-2	98,97	1,25
1,2-Dichlorpropan	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	78-87-5	112,99	1,16
Dibrommethan	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,05	74-95-3	173,8	2,5
cis-1,3-Dichlorpropan	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	10061-01-5	110,97	1,22
trans-1,3-Dichlorpropan	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	10061-02-6	110,97	1,23
1,1,2-Trichlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0,05	79-00-5	133,40	1,443
1,3-Dichlorpropan	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	142-28-9	113	1,19
1,2-Dibromethan	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,05	106-93-4	187,9	2,18
Chlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,05	108-90-7	112,56	1,11
1,1,1,2-Tetrachlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0,05	630-20-6	167,85	1,5532
Styrol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	0,05	100-42-5	104,1	0,91
Isopropylbenzol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0,05	98-82-8	120,19	0,86
Brombenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	0,05	108-86-1	157,01	1,50
1,1,2,2-Tetrachlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0,05	79-34-5	167,85	1,597

**Tabelle 2:** (Fortsetzung).

Parameter	Summenformel	Strukturformel	CAS-Nummer	Molare Masse [g/mol]	Dichte [kg/L]
<b>1,2,3-Trichlorpropan</b>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub>	0,05	96-18-4	147,43	1,39
<b>n-Propylbenzol</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0,05	103-65-1	120,19	0,862
<b>2-Chlortoluol</b>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	0,05	95-49-8	126,59	1,08
<b>1,3,5-Trimethylbenzol</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0,05	108-67-8	120,19	0,86
<b>4-Chlortoluol</b>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	0,05	106-43-4	126,58	1,07
<b>tert.-Butylbenzol</b>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,05	98-06-6	134,22	0,867
<b>1,2,4-Trimethylbenzol</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0,05	95-63-6	120,19	0,876
<b>sec.-Butylbenzol</b>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,05	135-98-8	134,22	0,863
<b>1,3-Dichlorbenzol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	541-73-1	1,288	1,288
<b>p-Isopropyltoluol</b>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,05	99-87-6	134,22	0,86
<b>1,4-Dichlorbenzol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	106-46-7	147	1,241
<b>1,2-Dichlorbenzol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,05	95-50-1	147	1,306
<b>n-Butylbenzol</b>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,05	104-51-8	134,22	0,86
<b>1,2-Dibrom-3-chlorpropan</b>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> Cl	0,05	96-12-8	236,33	2,09
<b>1,2,4-Trichlorbenzol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0,05	120-82-1	181,5	1,5
<b>Hexachlorbutadien</b>	C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	0,05	87-68-3	260,8	1,68
<b>Naphthalin</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,05	91-20-3	128,173	1,14
<b>1,2,3-Trichlorbenzol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0,05	87-61-6	181,5	1,7
<b>2-Chlorethanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCl	0,05	107-07-3	80,51	1,201

## 2.2 Arbeitsbereich

### 2.2.1 Geprüfte Matrices

Die folgenden Matrices wurden geprüft:

- Unterschiedliche Trinkwässer (desinfiziert und nicht desinfiziert) aus Versorgungsunternehmen in Baden-Württemberg, Bayern, Berlin, Brandenburg, Niedersachsen, Hessen, Nordrhein-Westfalen (NRW), Rheinland-Pfalz und dem Kanton Zürich (Schweiz), z. B. aus dem Bereich Mülheim an der Ruhr (NRW) mit einem mittleren Härtegrad (Härtebereich 2), DOC ca. 0,75 mg/l, UV-desinfiziert, gewonnen aus Uferfiltrat und Aufbereitung mittels Ozonung, Mehrschichtfiltration (Kies, Sand, Aktiv-Kohle),
- Grundwässer aus verschiedenen der o.g. Bereichen - z. B. aus dem Bereich nördliches Ruhrgebiet, weich (Härtebereich 1), DOC ca. 0,35 mg/l, nicht reduziertes Tiefbrunnenwasser (gefördert aus ca. 65 m Tiefe),
- verschiedene Oberflächenwässer, z. B. Rhein, Ruhr und Lippe,
- Grundwässer, Oberflächenwässer und Quellwässer mit Härtegraden von 8 – 21 °dH aus den Kantonen Zürich und Aargau (Schweiz).

Die Anwendbarkeit auf weitere Matrices (z. B. Kläranlagenabläufe) ist möglich, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

### 2.2.2 Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich

Für die in der Tabelle 1 genannten Stoffe wurde das Verfahren mehrfach von den Teilnehmern, die über Laborkapazitäten verfügen, auf Linearität überprüft. Hierzu wurden von den Laboratorien Mehrpunktkalibrierungen mit mindestens 5 bis 7 Konzentrationsniveaus für alle Stoffe durchgeführt. Für das Gesamtverfahren einschließlich der MS-Detektion konnte im Bereich von 0,01 µg/l bis 1,00 µg/l für alle geprüften Parameter regelmäßig eine gute Linearität mit Korrelationskoeffizienten von meist  $r > 0,99$  erreicht werden. Auch höhere Konzentrationen (bis 5,00 µg/l) wurden von einigen Laboratorien in die Linearitätstests erfolgreich einbezogen.

Das Verfahren kann – in Abhängigkeit von der Empfindlichkeit des verwendeten GC-MS Systems – auch bei niedrigeren Konzentrationen der Einzelstoffe angewandt werden (siehe Kapitel 8 für Beispiele). In jedem Fall – auch für höhere Konzentrationen – ist der erweiterte Kalibrierbereich mit einer ausreichenden Anzahl an Konzentrationspunkten (möglichst äquidistant verteilt) auf Linearität zu überprüfen. Die Anforderungen aus der gültigen Trinkwasserverordnung hinsichtlich der geforderten Nachweisgrenzen (siehe auch Kapitel 8), der Richtigkeit (siehe auch Kapitel 9) und der Präzision (siehe auch Kapitel 10) werden erreicht.

## **3 Grundlage des Verfahrens**

### 3.1 Prinzip

Die zu untersuchenden Analyten werden mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) entsprechend ihrem Verteilungsgleichgewicht aus dem Dampfraum oberhalb der Wasserprobe extrahiert. Zur Extraktion werden Fasern verwendet, die auf ihrer Oberfläche mit geeigneten Adsorbentien beschichtet sind. Nach der Extraktion wird die SPME-Faser aus dem Probengefäß (Headspace-Vial) entfernt und in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Durch Thermodesorption gelangen die Analyten auf die Kapillarsäule. Die Substanzen werden mittels GC-MS im Betriebsmodus EI (70 eV) detektiert.

### 3.2 Erläuterungen und Grundlagen

Das Verfahren wurde erstmals von PAWLISZYN und Mitarbeitern beschrieben (siehe Kapitel 15). Die Analyten werden der Wasserprobe mit einer fused-silica Faser (bzw. mit einer Faser aus einer speziellen Metalllegierung), die auf ihrer Oberfläche mit einem geeigneten Polymer (z. B. Carboxen/PDMS, Carboxen/PDMS/DVB bzw. andere) beschichtet ist, entnommen. Die Faser ist mit einem Metallstift verbunden und wird von einer Stahlnadel –

ähnlich einer Injektionsnadel einer handelsüblichen GC-Spritze – umgeben, aus der sie jeweils während der Extraktion bzw. Desorption herausgeschoben werden kann. Zunächst wird das Septum des Probengefäßes durchstoßen, in dem sich nur wenige Milliliter der Wasserprobe befinden müssen. Durch Eintauchen der Faser in den Gasraum oberhalb der gerührten Flüssigkeit werden die Analyten aus der Probe extrahiert.

Die Analyten werden mittels SPME jedoch nicht vollständig aus der Wasserprobe extrahiert. Es stellt sich vielmehr ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den in der wässrigen Probe gelösten und in der stationären Polymerphase absorbierten Analytmoleküle ein. Der diffusionskontrollierte Stofftransport in das Polymer primär nicht vom Probenvolumen abhängig sondern – wenn das Probenvolumen nicht zu klein ist – direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten, dem Volumen der stationären Phase sowie der Konzentration des jeweiligen Analyten in der Wasserprobe (siehe Gleichung 2). In der Praxis sind Probenvolumen oberhalb 5 ml geeignet. Bei geringeren Probenvolumen kann nur dann mit reproduzierbaren Ergebnissen gerechnet werden, wenn das Probenvolumen jeweils konstant gehalten wird (siehe Gleichung 1).

$$n = \frac{K \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot C_0}{K \cdot V_1 + V_2} \quad (1)$$

$$n = K \cdot V_1 \cdot C_0 \quad (2)$$

Dabei ist

- n Anzahl der vom Polymer absorbierten Moleküle,
- K Der Verteilungskoeffizient (Polymer / wässrige Phase),
- V<sub>1</sub> Das Volumen der stationären Phase,
- V<sub>2</sub> Das Volumen der Wasserprobe,
- C<sub>0</sub> Die Konzentration des Analyten in der Wasserprobe.

Die Dynamik dieses Prozesses wurde ausführlich in der Literatur beschrieben (siehe Kapitel 15). Da in der praktischen Anwendung die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes nicht abgewartet werden muss, solange die Extraktionszeiten konstant gehalten werden, kann die Extraktion in wenigen Minuten erfolgen. Nach Abschluss des Extraktionsvorgangs wird die Faser wieder in die Nadel eingezogen, aus dem Probengefäß entfernt und direkt in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. In der beheizten Zone des Injektors wird die Faser wieder ausgefahren und es erfolgt durch thermische Desorption eine Ablösung der Analyten von der Faser und der Transfer auf die GC-Säule.

Eine Automatisierung des gesamten Verfahrens mittels geeigneter automatischer Probengeber ist wegen der damit erreichbaren hohen Reproduzierbarkeit aller Arbeitsabläufe sehr zu empfehlen. Insbesondere ist ein Autosampler immer dann notwendig, wenn eine Extraktionszeit gewählt wird, die kleiner ist als die zur Einstellung des Gleichgewichts notwendige Zeit.

## **4 Störungen und allgemeine Empfehlungen zur Durchführung**

### **4.1 Probenahme und Probenvorbehandlung**

- Zur Probenahme sollten Laborglasflaschen von z. B. 100 ml oder 250 ml mit Glasschliffstopfen verwendet werden. Hiermit ist ein Befüllen unter Vermeidung eines Luftüberstands möglich. Zum Befüllen vorzugsweise ein am Entnahmehahn angebrachtes Metallrohr verwenden, das bis zum Boden des Gefäßes eingeführt wird. Den Fluss des Wassers so einstellen, dass ein Befüllen der Flasche ohne Turbulenz möglich ist. Neben Laborflaschen können auch Headspace-Vials (z. B. 20 ml Rollrand-Gläser mit Septum und Bördelkappe) verwendet werden. In diesem Fall mindestens 2 Gläser mit der gleichen Probe befüllen, um eine ggf. notwendige Wiederholuntersuchung zu ermöglichen, insbesondere, wenn Konzentrationen außerhalb des Kalibrierbereichs erwartet werden. Bei besonders kleinen Probenvolumen (wie z. B. bei Headspace-Vials) besteht sehr leicht die Gefahr einer Temperaturerhöhung durch die Umgebungsluft. Hier ist besonders auf eine wirkungsvolle Kühlung während des Transports der Proben zu achten.
- Das Probenvolumen sollte 5 ml nicht wesentlich unterschreiten, da bei sehr kleinen Probenvolumen (z. B. < 2-3 ml) eine messbare Abhängigkeit der von der Polymerschicht der Faser absorbierten Analyten vom Probenvolumen auftreten kann (siehe Gleichung 1 in Kapitel 3.2). Wenn kleinere Probenvolumen verwendet werden sollen, ist dies möglich, solange alle zu vermessenden Proben und alle Kalibrierproben das exakt gleiche Volumen besitzen. Dies kann durch Zugabe mittels Messpipetten erreicht werden. Im Arbeitskreis wurde mit Probenvolumen von 10 ml (in 20-ml-Headspace-Vials) gearbeitet.
- Durch Zugabe von Natriumazid (40 mg je Liter Wasserprobe) kann eine längere Lagerfähigkeit der Proben erreicht werden (siehe 12.1). Die Zugabe ist insbesondere bei einer beabsichtigten längeren Lagerung von Oberflächenwasserproben zu empfehlen.

### **4.2 Extraktion**

- Der Arbeitskreis hat mehrere der sich im Handel befindlichen SPME-Fasern speziell auf ihre Verwendbarkeit für die ausgewählten Stoffe getestet. Hierbei wurden die besten Extraktionsausbeuten mit einer Carboxen/Polydimethylsiloxan-Faser (CAR/PDMS) mit einer Filmdicke von 75 µm oder 85 µm erhalten. Nahezu ebenso gute Ergebnisse wurden mit einer Faser des Typs Divinylbenzol/Carboxen/Polydimethylsiloxan (30/50 µm DVB/CAR/PDMS) erhalten. Auch Fasern aus reinem Polydimethylsiloxan (PDMS) wurden getestet. Hiermit wurden jedoch nur deutlich schlechtere Extraktionsbeuten und Empfindlichkeiten erreicht (siehe 9.3). Die Faserlänge betrug jeweils 1 cm. Alle Untersuchungen zur Validierung wurden mit den beiden erst genannten Phasen durchgeführt. Andere Phasen können ggf. verwendet werden, jedoch ist deren Eignung durch eigene Experimente genau zu prüfen. Bei den Teilnehmern des Arbeitskreises liegen hierzu zum Teil hausinterne Erfahrungen vor.

- Die im Handel erhältlichen SPME-Fasern sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge – aber auch von Faser zu Faser – Schwankungen in der Selektivität der Materialien auftreten, so dass mitunter signifikant abweichende Extraktionsausbeuten erhalten werden. Dies beeinträchtigt – abgesehen von einer ggf. resultierenden höheren Nachweisgrenze einzelner Stoffe – prinzipiell nicht deren Eignung. Es wurden zahlreiche Untersuchungen zu den Extraktionsausbeuten durchgeführt. Ergebnisse hierzu werden im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Richtigkeit im Kapitel 9 gegeben. In jedem Fall ist die Kalibrierung und Messung jeweils mit derselben Faser durchzuführen.
- Die Faser sollte vor dem Gebrauch visuell geprüft werden. Fasern mit abgesplitterten Belägen oder stark dunkel verfärbte Fasern nicht mehr verwenden.
- Die Leistungsfähigkeit der verwendeten Fasern kann im Laufe einer langen Probenreihe geringfügig abnehmen. Daher regelmäßig Bezugslösungen innerhalb der Probenreihe vermessen. Die Faser kann solange verwendet werden, wie mit dem Verfahren die erforderliche Empfindlichkeit für die zu untersuchenden Stoffe erreicht wird. Die Verwendung eines internen Standards ist in diesem Zusammenhang wichtig und wird daher auch in der Norm vorgeschrieben.
- Nach dem Wechsel einer Faser (Installation einer neuen oder gebrauchten Faser) muss immer eine Rekalibrierung durchgeführt werden.
- Im Arbeitskreis wurden von einigen Teilnehmern Versuche zur Lebensdauer der für das Normungsverfahren geeigneten SPME-Fasern (CAR/PDMS sowie DVB/CAR/PDMS, siehe oben) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Fasern generell eine hohe Lebensdauer aufweisen und – in Abhängigkeit von der untersuchten Matrix – ohne weiteres mehrere Hundert (ggf. 500 und mehr) Extraktions- und Desorptionsvorgänge überstehen können. Mechanisch werden die SPME-Kanülen (und die Fasern) jedoch bei Verwendung von Autosamplern, die eine Kreisbewegung des Probenvials während der Extraktion vollziehen, stark beansprucht (Biegung der Kanüle). Die herkömmlichen fused-silica Fasern des Typs StableFlex™ überstehen in diesen Autosampler-Typen meist nicht mehr als 50-100 Messungen ohne sichtbare mechanische Verformungen der Kanüle. Keine mechanischen Störungen ergeben sich hingegen, wenn die inzwischen erhältlichen Phasen, die auf einer speziellen Metalllegierung aufgebracht wurden, eingesetzt werden. Sie weisen im Vergleich zu den älteren Typen eine wesentlich höhere mechanische Langzeitstabilität auf. Der Arbeitskreis empfiehlt für Routineuntersuchungen eine Verwendung der Fasern für eine Dauer von 400 bis 500 Injektionen. Jedoch können die Fasern durchaus häufiger eingesetzt werden, wenn – wie oben ausgeführt – in der Probensequenz eine regelmäßige Rekalibrierung vorgenommen wird und trotz Abnahme der Extraktionsausbeute die Anforderungen an die Empfindlichkeit erfüllt werden.
- Die Matrix „Oberflächenwasser“ im Vergleich zur Matrix der weniger belasteten Wässer (Grund- und Trinkwasser) hat auf die Lebensdauer der Faser keinen signifikanten Einfluss.
- Die Zugabe von Natriumchlorid zur Probe führt für die Mehrzahl der Stoffe aus Tabelle 1 zu einer Erhöhung der Extraktionsausbeute und in der Regel zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Es wird eine Salzzugabe nahe der Sättigung empfohlen. Sollten im Einzelfall niedrigere Salzkonzentrationen gewählt werden, ist darauf zu achten, dass

Salzzugaben von < 20 % der Sättigungskonzentration (z. B. etwa 0,6 g NaCl in 10 ml Wasserprobe) vermieden werden, da diese meist bereits zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit führen. Ein exaktes Einhalten gleicher Salzzugaben bei allen Proben einer Kalibrierreihe und/oder Probenserie ist unbedingt erforderlich. Die Verwendung von Kaliumcarbonat führte zu keiner generellen Verbesserung der Extraktionsausbeuten.

- Die Extraktion einiger der in Tabelle 1 genannten Stoffe nach dem beschriebenen Verfahren ist temperaturabhängig. Ein exaktes Einhalten der Extraktionstemperatur ist daher für alle Proben einer Probenserie notwendig. Häufig werden bei höheren Temperaturen etwas höhere Extraktionsausbeuten erhalten (zu experimentellen Beispielen: siehe Anhang 6). Der Arbeitskreis empfiehlt für die Extraktion eine Temperatur zwischen 30 °C und 40 °C. Die Temperatur für die Extraktion sollte jedoch 40 °C nicht wesentlich überschreiten, um die bei höheren Temperaturen einsetzende Desorption von Analyten gering zu halten und Kondensatbildung an der Faser zu vermeiden. Niedrigere Temperaturen als 30 °C sollten ebenfalls vermieden werden, da sich mit den meisten handelsüblichen Autosamplern konstante Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur oder darunter meist nicht realisieren lassen.
- Der Einfluss des pH-Wertes auf die Extraktion ist nicht signifikant. Der Arbeitskreis führte hierzu mit aufgestockten Wässern Experimente bei pH-Werten zwischen 4 und 9 durch, ohne einen Effekt festzustellen. Daher wird eine pH-Kontrolle des Wasser bei der Untersuchung von Trink-, Grund- und Oberflächenwässern nicht vorgeschrieben.
- Für alle Proben sollte eine Inkubationszeit (Aufwärm-Zeit der Probe im Agitator vor der Extraktion) zwischen 10 min und 15 min gewählt werden, um die Extraktionstemperatur zu erreichen (siehe Anhang 7). Inkubationszeiten in einer Sequenz immer konstant halten.
- Schwankungen der Extraktionszeiten bei der Probenmessung bzw. bei der Messung von Bezugslösungen vermeiden, um die Präzision und Richtigkeit der Messergebnisse sicherzustellen. Ebenfalls ist auf eine exakte Einhaltung der Rührgeschwindigkeit zu achten. Daher sollten möglichst für den SPME-Einsatz geeignete automatische Probengeber verwendet werden.  
ANMERKUNG: Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit ist bei der Extraktion der Analyten aus der Gasphase mittels HS-SPME geringer, als bei der Extraktion mittels DI-SPME (Direct Immersion-SPME) aus der Wasserprobe.

#### 4.3 Technik

- Bei der Verwendung von Injektoren mit Septum sollten SPME Kanülen mit möglichst kleinem Durchmesser verwendet werden (z. B. 24-Gauge-Kanülen), um das Septum zu schonen. Möglichst angestochene Septen verwenden. Bei Verwendung von septumlosen Injektoren (z. B. Gerstel KAS oder Merlin Micro Seals) sind vorzugsweise 23-Gauge-Kanülen (größerer Durchmesser) geeignet, da sie stabiler sind und sich besser abdichten lassen.
- In der Metallkanüle des Faserhalters können nach längerem Betrieb Salzabscheidungen auftreten. Mit Verkrustungen durch stärkere Salzabscheidungen muss immer gerechnet

werden, wenn die Metallkanüle des Faserhalters versehentlich in die Wasserprobe eintaucht. Hierdurch kann es in Folge zu Beschädigungen der Faser und des Injektor-Liners kommen. Daher die Eintauchtiefe der Metallkanüle in das Gefäß genau einstellen. Die Kanüle bei sichtbaren Salzabscheidungen mit Wasser spülen, um Salzverkrustungen zu lösen.

- Beim Einstechen der SPME-Kanüle in das Probenseptum (ebenso in das Septum des GC-Injektors) ist darauf zu achten, dass die Faser zuvor soweit in die Kanüle eingezogen wurde, dass sich ihr Ende mindestens 1 mm innerhalb befindet. Andernfalls besteht die Gefahr eines Faserbruchs durch eindringendes Gummi.
- Im automatischen Betrieb möglichst dünne Septen für die Headspace-Vials verwenden. Geeignet ist eine Dicke von ca. 0,9 mm bis 1,5 mm, um beim Einstechen der Metallkanüle in das Septum mechanische Störungen zu vermeiden. Im Handel sind spezielle Headspace-Vials für die SPME verfügbar, die für dünne Septen geeignet sind. Sie besitzen einen angepassten dickeren Bördelrand. Empfehlenswert sind auch Headspace-Vials mit einem Schraubverschluss, die mit unterschiedlichen Dichtscheiben geliefert – oder nachträglich beschickt – werden können.  
ANMERKUNG: Wenn handelsübliche Headspace-Vials mit einem Bördelrand für Septen einer Dicke von 3 mm verwendet werden sollen, so sollte bei Verwendung dünner Septen (s.o.) eine zusätzliche Abstandsscheibe (z. B. gelochter Gummiring) verwendet werden, um ein Verschließen mit der Bördelzange zu ermöglichen (BEISPIEL: Vial und 0,9 mm Septum aus Butyl/Teflon, gelochte Abstandsscheibe ca. 1,3 mm aus Naturkautschuk).

#### 4.4 Konditionierung und Thermodesorption

- Nicht ausreichend konditionierte Fasern führen häufig zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen und niedrigeren Extraktionsausbeuten (siehe Kapitel 9). Aus diesem Grund sollen neue Fasern immer durch gründliches Ausheizen in der „Bake out“ Station des SPME-Autosamplers bzw. im Injektor des GC vorkonditioniert werden. Bei der Dauer und Temperatur des Ausheizvorgangs der Faser sind unbedingt die Herstellerangaben (vor allem hinsichtlich der maximalen Temperaturen und/oder Ausheizzeiten) zu beachten, um Beschädigungen der Faser zu vermeiden. Auch gebrauchte Fasern müssen vor der erneuten Verwendung konditioniert werden. Hierzu reicht es meist, wenn an den Anfang einer Probensequenz jeweils mindestens zwei Vials gestellt werden und vor der ersten Probe abgearbeitet werden. Es ist empfehlenswert, *immer* vor der ersten Probe einer Sequenz mindestens zwei Headspace-Vials mit Wasser abzuarbeiten, um eine bestmögliche Konditionierung der Faser zu erreichen.
- Sowohl Temperaturabweichungen im Konditionierungsprozess zu tieferen Werten (verbunden mit dem Zurückhalten von faserspezifischem Material) als auch zu höheren Temperaturen (verbunden mit ggf. teilweise thermischer Zerstörung des Fasermaterials) führt zu keiner ausreichenden, Konditionierung der Faser. Zeitliche Überschreitungen sind hingegen für die Konditionierung der SPME-Faser i.d.R. unschädlich.
- Wird ein split/splitless-Injektor für die Konditionierung verwendet, so ist der "Split" während der Konditionierung zu öffnen, um faserspezifische Ablagerungen im Injektorport zu vermeiden. Ferner sollte nach der Konditionierung der Faser die

chromatographische Säule bei der oberen Konditionierungstemperatur der Faser (und bei geschlossenem Split) für 30 bis 60 min gehalten werden.

- Die Desorption im Injektor sollte etwa bei 280 °C (in 10 min) durchgeführt werden. Auch für die Desorption der Faser sind unbedingt die Herstellerangaben zur Faser (vor allem hinsichtlich der maximalen Temperaturen und/oder Ausheizzeiten) zu beachten.
- Die erforderliche Eintauchtiefe der Faser für die Thermodesorption im GC-Injektor ist zu ermitteln. Sie entspricht der heißesten Stelle des Injektors und muss während einer Messsequenz exakt eingehalten werden.  
ANMERKUNG: Um die heißeste Stelle zu ermitteln ggf. mit dem Hersteller Kontakt aufnehmen. Die heißeste Stelle des Injektors kann jedoch oft leicht selbst ermittelt werden. Nach einer längeren Probensequenz (Matrixbelastete Proben, Flüssiginjektion) verfärbt sich der Injektorliner an der heißesten Stelle des Injektors oft besonders dunkel. Durch einmaliges genaues Vermessen kann auf diese Weise die optimale Eintauchtiefe für Faser und Kanüle für das jeweilige GC-Injektor System ermittelt und eingestellt werden. Die notwendigen Einstellungen können mit der geeigneten Software individuell vorgenommen werden (Gerätehersteller).

#### 4.5 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

- Störungen können zum Beispiel durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung hervorgerufen werden. Die Leistungsfähigkeit und Stabilität des Analysensystems regelmäßig (z. B. durch Messung von Bezugslösungen bekannter Zusammensetzung) prüfen.
- Injektor Liner mit möglichst geringem Innendurchmesser (z. B. bis maximal 1,0 mm) verwenden, um eine Fokussierung der besonders früh eluierenden Stoffe (z. B. Vinylchlorid) auf der Säule zu ermöglichen.
- Ein sorgfältiges und häufiges Reinigen des Injektorbereichs einschließlich eines Auswechslens des Liners wird empfohlen. Die Betriebsbedingungen des verwendeten Gerätes sind nach den Angaben des Herstellers einzustellen und regelmäßig zu kontrollieren. In Abhängigkeit von der Probenmatrix sollte die verwendete Trennsäule regelmäßig auf ihre Trennschärfe geprüft werden. Ggf. ein Kürzen der Säule von 5 bis 10 cm an der Injektorseite vornehmen.
- Systematisch auftretende Kontaminationen (Blindwerte), die durch im Laborbereich verwendete Chemikalien herrühren (z. B. durch Lösungsmittel wie Benzol, MTBE, Dichlormethan, Toluol, etc.) sind konsequent zu vermeiden. Bei der Durchführung von wiederholten, aufeinander folgenden Blindwertanalysen mit der SPME-Faser müssen die durch Faser und chromatographischer Säule im Detektionsprozess hervorgerufenen Störpeaks mit zunehmender Anzahl der Messungen in ihrer Intensität abnehmen. Wird diese Abnahme nicht beobachtet, kann dieses auf eine fehlerhafte Konditionierung von Faser und/oder chromatographischer Säule zurückzuführen sein.

## 5 Reagenzien, Geräte

### 5.1 Reagenzien und Lösungsmittel (Anforderungen an die Reinheit und Bezugsquellen)

- Reagenzien und Lösungsmittel dürfen keine Blindwerte bei der GC-MS-Bestimmung verursachen. Soweit erhältlich werden solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder „zur Rückstandsanalyse“ verwendet. Der Gehalt an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss vernachlässigbar klein sein. Der Blindwert muss regelmäßig, und vor allem bei Verwendung einer neuen Charge, geprüft werden. Die benötigten Reagenzien und Lösungsmittel können unter anderem bei Sigma-Aldrich oder Merck (z. B. Qualität SupraSolv) bezogen werden.
- Wässrige Kalibrierlösungen werden mit blindwertfreiem Wasser angesetzt. Die Beschaffenheit des Wassers muss geprüft werden. Geeignetes Wasser kann unter anderem aus einer Reinstwasser-Anlage (z. B. Millipore-Anlage: Milli-Q Gradient A10) erhalten werden. Ebenfalls sehr gut geeignet ist unbelastetes Grundwasser, das z. B. aus einer Grundwasserentnahmestelle oder einem Förderbrunnen entnommen wird. Die Verfilterung sollte jeweils im 2. Horizont – unterhalb der Deckschicht – erfolgen.
- Bei Verwendung von Lösungsmitteln der Qualität „zur Rückstandsanalyse“ wurden keine das Verfahren störenden Blindwerte festgestellt. Vorzugsweise sollten zum Ansetzen der Stammlösungen und Multikomponenten-Stammlösungen die Lösungsmittel Methanol (CH<sub>3</sub>OH) oder Propylencarbonat (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) verwendet werden. Zur Herstellung der Bezugslösungen werden entsprechende Verdünnungen mit Wasser hergestellt.

### 5.2 Referenzsubstanzen und Bezugslösungen

- Verfügbarkeit von Referenzsubstanzen:  
Die Stoffe nach Tabelle 1 sowie zahlreiche deuterierte Stoffe sind u.a. bei Restek (Bad Homburg), Sigma Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen) und LGC Promochem (Wesel) zu beziehen.

Ein fertiger Kalibrierstandard (Custom Mix) kann sowohl von Sigma Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen) als auch Restek (Bad Homburg) bezogen werden und enthält alle Komponenten gemäß Tabelle 1 gelöst in Methanol. Nur die Stoffe Geosmin und 2-Methylisoborneol werden in einer getrennten Flasche geliefert. Die Konzentration der Einzelstoffe liegt im Bereich meist bei 50 µg/ml. Für einige Stoffe mit hoher GC-MS-Empfindlichkeit (verschiedene BTEX) liegt die Konzentration bei 10 µg/ml (siehe auch Kapitel 12.2)

- Interne Standards:  
Der Arbeitskreis hat verschiedene Interne Standards verwendet, vor allem haben sich Fluorbenzol und verschiedene deuterierte Verbindungen wie MTBE-D3, 1,2-Dichlorbenzol-D4 und Toluol-D8 bewährt. <sup>13</sup>C-markiertes Trichlormethan sollte möglichst nicht verwendet werden, da im Produkt i.d.R. stets nicht markiertes Trichlormethan als Verunreinigung enthalten ist. Im Rahmen des abschließenden Ringversuchs kamen die folgenden Stoffe in den Teilnehmerlabors in der Reihenfolge ihrer Verwendungshäufigkeit zum Einsatz: Fluorbenzol, MTBE-D3, 1,2-Dichlorbenzol-

D4, Toluol-D8, 2-Brom-1-chlorpropan, Benzol-D6, Fluorbenzol-D5, 1,2-Dichlorethan-D4, alpha,alpha,alpha-Trifluortoluol, 2-Chlortoluol, Trichloranisol und Dibrommethan.

- Haltbarkeit von Stammlösungen und Bezugslösungen für die Kalibrierung:  
Im Arbeitskreis wurden von einigen Mitgliedern zur Durchführung verschiedener Validierungsexperimente auch Stammlösungen und Multikomponenten-Stammlösungen aus Einzelstoffen jeweils entsprechend Kapitel 6.10.2 und 6.10.3 der DIN 38407-41 angesetzt: die Lösungen wurden über längere Zeit (> 1 Jahr) in Schraubdeckelgefäßen mit teflonbeschichtetem Septum im Kühlschrank bei 4 bis 6 °C gelagert. Zur Überprüfung ihrer Haltbarkeit wurden die Lösungen gegen frisch angesetzte Lösungen vermessen. Es zeigte sich, dass die Standardlösungen über den gesamten Untersuchungszeitraum stabil blieben. Der Arbeitskreis empfiehlt daher eine Lagerung der höher konzentrierten Stammlösungen einzelner Referenzsubstanzen für bis zu 12 Monate und der niedriger konzentrierten Multikomponenten-Stammlösungen für bis zu 6 Monate.

Wässrige Bezugslösungen werden jeweils entsprechend Kapitel 6.10.4 der DIN 38407-41 hergestellt. Sie sind nur kurze Zeit haltbar und sollten daher stets frisch (arbeitstäglich) angesetzt werden. Bis zu ihrem Gebrauch sollten sie bei Temperaturen zwischen 1 °C und 6 °C lichtgeschützt aufbewahrt werden.

ANMERKUNG: Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentration müssen mit passend angesetzten Multikomponenten-Stammlösungen hergestellt werden. Die dotierten wässrigen Lösungen nicht verdünnen, damit in allen Kalibrierlösungen das gleiche Volumen an Lösungsvermittler (z. B. Methanol) enthalten ist. Aus dem gleichen Grund ist es nicht ratsam, zur Herstellung höherer Konzentrationen ein entsprechend größeres Volumen der Multikomponenten-Stammlösung zuzugeben. Das Dotiervolumen sollte stets konstant gehalten werden.

### 5.3 Materialien und Geräte

- Trennphasen für die Gaschromatographie:  
Für die gaschromatographische Analyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen nach Tabelle 1 können verschiedene GC-Kapillarsäulen verwendet werden. Empfehlenswert sind Säulen einer Länge von mehr als 30 m und einer Filmdicke > 1 µm. Von verschiedenen Herstellern sind spezielle GC Säulen für die Analyse dieser Stoffe erhältlich. Im Arbeitskreis wurden eine große Zahl speziell für die Analyse leichtflüchtiger Verbindungen entwickelter Trennphasen für die Gaschromatographie geprüft und später erfolgreich eingesetzt. Nachfolgend sind einige Beispiele für Kapillarsäulen genannt, die im Rahmen der Normungsarbeiten erprobt wurden. Sollten bei der Analytik des sehr leichtflüchtigen Vinylchlorids Probleme entstehen, können die Empfehlungen im Anhang 9 herangezogen werden. Weitere Informationen sind in der DIN 38407-41 angegeben.

Restek R-xiSil 5-ms (Länge: 30 m / ID: 0,25 mm / Film: 0,25 µm)

VARIAN FactorFour Capillary Column VF-5ms (Länge: 30 m / ID: 0,25 mm / Film: 0,25 µm)

Macherey-Nagel Optima 624 (Länge: 60 m / ID: 0,25 mm / Film: 1,4 µm)

VARIAN CP-Select 624 (Länge: 30 m / ID: 0,25 mm / Film: 1,4 µm)

CS FS-SE 54-CB (Länge: 50 m / ID: 0,32 mm / Film: 0,5 µm)

Restek Rtx-Volatiles (Länge: 60 m / ID: 0,32 mm / Film: 1,5 µm)  
Phenomenex ZB 624 (Länge: 30 m / ID: 0,25 mm / Film: 1,4 µm)

- GC-Injektoren (z. B.: split/splitless, PTV):  
Verschiedene Typen von GC-Injektoren (split/splitless, PTV, KAS etc.) können eingesetzt werden. Eine Injektion kann sowohl mit geöffnetem als auch geschlossenem Split durchgeführt werden. Die Verwendung eines septumlosen Systems ist im Zusammenhang mit der SPME-Technik sehr zu empfehlen.
- SPME-Fasern:  
Mit den nachfolgend aufgeführten 2 Faser-Typen konnten für die Analyse der Stoffe aus Tabelle 1 sehr gute Ergebnisse erhalten werden
  - Carboxen / Polydimethylsiloxan (CAR/PDMS), 75 µm oder 85 µm
  - Divinylbenzol / Carboxen / Polydimethylsiloxan (DVB/CAR/PDMS), 50/30 µmMit der CAR/PDMS wurde in der Regel die beste Empfindlichkeit erreicht (siehe auch 4.2)

## **6 Probenahme und Probenvorbehandlung**

Die Probenahme vorzugsweise mit Labor-Standflaschen (aus Glas mit Glasschliffstopfen) durchführen. Sehr kleine Volumen sind – soweit möglich – zu vermeiden, um die Gefahr einer Temperaturerhöhung durch die Umgebungsluft und eine damit verbundene Ausgasung leichtflüchtiger Stoffe zu vermeiden. Gut geeignet sind Flaschengrößen zwischen 100 und 250 ml Fassungsvermögen. Weitere Hinweise zur Probenahme und zu damit im Zusammenhang stehenden Störungen können Kapitel 4.1 entnommen werden.

Die Wasserproben so bald wie möglich nach der Probenahme aufarbeiten. Ist eine Lagerung nicht zu vermeiden, die Wasserprobe bei höchstens 6 °C (Kühlschrank) im Dunkeln aufbewahren. Wasserproben, die eine Restkonzentration an Desinfektionsmitteln (Chlor, Chlordioxid) aber auch Ozon enthalten, Natriumthiosulfat zugeben. Eine weitergehende Probenkonservierung wird vom Arbeitskreis für die Matrices Trinkwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser nicht empfohlen. Es konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise behandelte Proben für mehr als 5 Tage stabil blieben.

Stärker belastete Oberflächenwässer hingegen, aber vor allem Kläranlagenabläufe, können zur Verbesserung ihrer Haltbarkeit mit 40 mg/l Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) versetzt werden. Untersuchungen zur Haltbarkeit aufgestocker Proben mit der Matrix Trinkwasser und Oberflächenwasser wurden im Rahmen der vorbereitenden Arbeiten zum externen Ringversuch durchgeführt (siehe 12.1). Dort wurde Natriumazid generell zur Konservierung verwendet, da – bedingt durch den zugesetzten Lösungsvermittler Methanol im Rahmen der Probenaufstockung – von einer schnelleren Destabilisierung der Proben und ggf. Abbauprozessen ausgegangen werden musste. Im Rahmen dieser Arbeiten konnte eine Stabilität der Proben von über 9 Tagen festgestellt werden.

## 7 Durchführung

Ausführliche Hinweise zur Durchführung und besonders zu möglichen Störungen sind auch dem Kapitel 4 zu entnehmen.

- Zur Temperaturabhängigkeit der Extraktion siehe Kapitel 4.2 und Grafiken im Anhang 6.
- Zur Untersuchung des pH-Einflusses wurden jeweils 100 ml blindwertfreies Wasser in einem Becherglas auf pH 4, 5, 6, 7, 8 und 9 eingestellt, in einen Messkolben überführt und anschließend interner Standard und alle 24 Stoffe in einer Konzentration von ca. 0,5 µg/l zudosiert. Jede Lösung wurde nach Salzzugabe dreifach gemessen (Bedingungen wie im Normentwurf) und für alle Einzelsubstanzen der Mittelwert graphisch gegen den pH aufgetragen. Für keine der untersuchten Substanzen konnte eine pH-Abhängigkeit im Bereich von pH 4 – 9 festgestellt werden (Bestätigung durch Literaturwerte (Arthur et. al.) zur Analyse von BTEX). Für die Analyse von Trink-, Grund- und Oberflächenwässern ist daher eine pH-Kontrolle und Einstellung eines festen Wertes nicht nötig.
- Die Extraktionszeit von 10 min reicht für die meisten der Stoffe aus Tabelle 1 aus, um bereits eine Gleichgewichtseinstellung für den Extraktionsvorgang zu erreichen (zu Einzelheiten siehe Kapitel 9.2 und Anhang 8). Dies gilt gleichermaßen für die CAR/PDMS- und DVB/CAR/PDMS-Faser. Für die praktische Arbeit ist eine längere Extraktionszeit nicht notwendig, da durch vollständiges Abwarten der Gleichgewichtseinstellung die Empfindlichkeiten nicht mehr wesentlich gesteigert werden und in jedem Fall bereits nach 10 min ausreichende Empfindlichkeiten erreicht werden. Wichtig ist ausschließlich das exakte Einhalten konstanter Extraktionszeiten.

ANMERKUNG: Es besteht prinzipiell die Möglichkeit der Verkürzung der Extraktionszeit, wenn hinreichende Empfindlichkeiten erreicht werden. Jedoch sollte bedacht werden, dass die Extraktion einer Probe ohnehin parallel zum GC-Lauf der vorhergehenden Probe stattfindet und somit nur eine bedingte Zeitersparnis (bis herab zur Länge des GC-Laufs einschließlich der Abkühlphase) möglich ist.

## 8 Ermittlung der Verfahrenskenndaten

### 8.1 Kalibrierung und Linearität

Für das Bestimmungsverfahren soll sich eine lineare Abhängigkeit vom Messsignal zur Konzentration ergeben. Die für eine Substanz ermittelte Kalibrierfunktion gilt nur für den damit abgedeckten Konzentrationsbereich; sie ist außerdem abhängig vom Betriebszustand des Gaschromatographen und vom Typ bzw. Alter der verwendeten Faser und muss regelmäßig geprüft werden. Für jede der in Tabelle 1 aufgeführte Verbindung wurden von verschiedenen Teilnehmern des Arbeitskreises Mehrpunktkalibrierungen mit 7 Punkten durchgeführt. Hierzu wurden Multikomponenten-Bezugslösungen eingesetzt. Die Untersuchungen wurden jeweils zweifach durchgeführt und die Flächenwerte zu jedem Konzentrationsniveau gemittelt. Für die Aufstellung der Bezugsfunktionen und Überprüfung der Linearität wurden in mehreren Experimenten von verschiedenen Teilnehmern die

folgende in der Norm beschriebene Arbeitsweise angewandt und Arbeitsbereiche zwischen 0,01 µg/l und 0,1 µg/l sowie zwischen 0,1 µg/l und 1,0 µg/l ausgewählt. Für die Untersuchungen wurden aufgestockte Trinkwasser- und Grundwasserproben verwendet und die Fasern CAR/PDMS sowie DVB/CAR/PDMS eingesetzt. Die 7 Konzentrationslevel wurden in etwa über den gewählten Arbeitsbereich gleich verteilt. Für die meisten Stoffe wurden Korrelationskoeffizienten besser als 0,99 erreicht. Tabelle 3 zeigt Beispiele für die Ergebnisse einer Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit der CAR/PDMS-Faser.

## 8.2 Bestimmungsgrenzen

Im Zusammenhang mit den in Kapitel 8.1 beschriebenen Versuchen zur Bestimmung der Linearität wurden von verschiedenen Teilnehmern die Bestimmungsgrenzen ermittelt. Tabelle 3 zeigt Beispiele für die erhaltenen Ergebnisse. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung eines Signal/Rausch Verhältnisses von S/N = 5 und darüber hinaus unter der Einbeziehung von Identifizierungskriterien (siehe Kapitel 14.1).

**Tabelle 3:** Untersuchungen zur Linearität und zu den Bestimmungsgrenzen (typische Beispiele für die CAR/PDMS-Faser) – Matrix: Grundwasser.

Nr.	Bezeichnung	Linearität (7 Level) (CAR/PDMS)		Bestimmungsgrenze*) BG in µg/l (S/N = 5)
		0,01 – 0,1 µg/l r	0,1 – 1,0 µg/l r	
2	Benzol	0,9912	0,9957	0,005
2	Bromdichlormethan	0,9913	0,9963	0,028
3	cis-1,2-Dichlorethen	0,9956	0,9977	0,030
4	Dibromchlormethan	0,9927	0,9952	0,013
5	1,2-Dichlorethan	0,9916	0,9939	0,016
6	1,1-Dichlorethen	0,9876	0,9941	0,034
7	Dichlormethan	0,9920	0,9978	0,025
8	ETBE	0,9868	0,9935	0,014
9	Ethylbenzol	0,9916	0,9947	0,005
10	Geosmin	0,9940	0,9946	0,006
11	2-Methylisoborneol	0,9960	0,9978	0,006
12	MTBE	0,9765	0,9905	0,042
13	TAME	0,9990	0,9993	0,015
14	Tetrachlorethen	0,9919	0,9986	0,021
15	Tetrachlormethan	0,9941	0,9961	0,031
16	Toluol	0,9972	0,9975	0,007
17	trans-1,2-Dichlorethen	0,9901	0,9914	0,031
18	Tribrommethan	0,9868	0,9935	0,014
19	1,1,1-Trichlorethan	0,9926	0,9963	0,030
20	Trichlorethen	0,9948	0,9966	0,019
21	Trichlormethan	0,9938	0,9966	0,077
22	Vinylchlorid	0,9726	0,9872	0,031
23	o-Xylol	0,9904	0,9916	0,007
24	p-Xylol	0,9761	0,9960	0,008

\*) weitere Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 2 aufgeführt

## **9 Untersuchungen zur Richtigkeit und Extraktionsausbeute**

### **9.1 Referenzmaterialien**

Alle verwendeten Referenzsubstanzen einschließlich interner Standards können im Handel entweder als zertifizierte Einzelstoff-Standards oder auch als Gemische – gelöst in organischen Lösungsmitteln (z. B. Methanol) – bezogen werden. Einzelheiten zu den Bezugsquellen können Kapitel 5 entnommen werden

### **9.2 Extraktions-Zeit Profil**

Von Teilnehmern des Arbeitskreises wurden für alle Stoffe aus Tabelle 1 die individuellen Konzentrations-Zeit Profile aufgenommen. Hierzu wurden Untersuchungen mit den Fasertypen CAR/PDMS und DVB/CAR/PDMS durchgeführt. Für die Versuche wurden Wasserproben hergestellt, die die Stoffe nach Tabelle 1 in geeigneten Konzentrationen (z. B. 0,03 bis etwa 0,3 µg/l) enthielten. Die Proben wurden entsprechend der Norm bearbeitet, jedoch wurde die Anreicherungszeit variiert. Es wurden Untersuchungen mit den Zeiten 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20; 25; 30; 45 und 60 min durchgeführt (Beispiele: siehe Anhang 8). Für jede Extraktionszeit wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt und der Mittelwert der Flächenwerte berechnet. Die Wiederholmessungen wiesen jeweils nur niedrige Abweichungen von meist unter 5 % (bis 10 %) auf. Die Ergebnisse konnten zeigen, dass bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C bereits nach 10 bis 15 min die Gleichgewichtseinstellung für alle Stoffe vollständig erreicht war. Der Arbeitskreis empfiehlt daher eine Extraktionszeit von 10 min.

### **9.3 Bestimmung der laborinternen substanzbezogenen Extraktionsausbeute**

Mittels SPME werden die Analyten nicht vollständig aus der Wasserprobe extrahiert, sondern es stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den in der wässrigen Probe gelösten und in der stationären Polymerphase absorbierten Analytmolekülen ein. Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts verläuft auf Grund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit der Analyten in der Gasphase mittels HS-SPME sehr viel schneller als mittels der klassischen Variante der DI-SPME, die eine Extraktion der Analyten direkt aus der Wasserphase (Eintauchen der Faser) vorsieht. Die Gleichgewichtseinstellung kann dennoch mehrere Minuten dauern (z. B. 10 bis 15 min). Sie braucht in der Praxis nicht unbedingt abgewartet zu werden, wenn die Extraktionszeiten und die sonstigen Einflussgrößen (z. B. Extraktionstemperatur, Phasenmaterial, Salzzugabe, Rührgeschwindigkeit) exakt eingehalten werden, was mit einem SPME-fähigen Autosampler leicht realisierbar ist. Der diffusionskontrollierte Stofftransport in das Adsorbens ist primär nicht vom Probenvolumen abhängig. Die Anzahl der in das Adsorbens übergehenden Analytmoleküle ist jedoch direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten, dem Volumen der stationären Phase sowie der Konzentration des jeweiligen Analyten in der Wasserprobe.

Die Extraktionsausbeute ist geeignet, um die Effizienz verschiedener Fasertypen zu vergleichen, da sie ausschließlich ein Maß für die Anreicherung ist. Beim Vergleich der Bestimmungsgrenzen, die mit dem Gesamtverfahren erhalten werden, fließen hingegen

darüber hinaus eine Reihe anderer Faktoren des chromatographischen Prozesses ein, wie z. B. die Intensität der ausgewählten Ionen im Massenspektrum (Ionenstrom).

**Tabelle 4:** Vergleich der prozentualen Extraktionsausbeuten der unterschiedlichen Fasern.

	<b>Extraktionsausbeute [%]</b>		
	<b>CAR/PDMS</b>	<b>DVB/CAR/PDMS</b>	<b>PDMS</b>
<b>1,1-Dichlorethen</b>	5,16	1,92	0,01
<b>Dichlormethan</b>	2,98	0,74	0,01
<b>MTBE (D3)</b>	5,36	1,46	0,04
<b>MTBE</b>	5,57	1,50	0,04
<b>trans-1,2-Dichlorethen</b>	7,13	4,75	0,02
<b>ETBE</b>	8,44	4,22	0,07
<b>cis-1,2-Dichlorethen</b>	7,72	4,78	0,02
<b>Trichlormethan (13C)</b>	6,03	2,69	0,04
<b>Trichlormethan</b>	7,73	3,40	0,04
<b>1,1,1-Trichlorethan</b>	7,06	2,73	0,06
<b>Tetrachlormethan</b>	6,92	3,40	0,07
<b>Benzol</b>	8,54	6,11	0,08
<b>1,2-Dichlorethan</b>	5,91	3,63	0,03
<b>TAME</b>	7,49	4,83	0,10
<b>Fluorbenzol</b>	11,2	9,56	0,11
<b>Trichlorethen</b>	8,08	8,21	0,10
<b>1,2-Dichlorpropan</b>	7,48	5,54	0,06
<b>Bromdichlormethan</b>	7,33	5,78	0,07
<b>Z-1,3-Dichlorpropen</b>	8,74	7,72	0,09
<b>Toluol (D8)</b>	10,3	10,7	0,26
<b>Toluol</b>	8,01	8,23	0,16
<b>E-1,3-Dichlorpropen</b>	7,48	7,27	0,07
<b>Tetrachlorethen</b>	7,56	8,55	0,30
<b>Dibromchlormethan</b>	5,92	7,03	0,10
<b>Ethylbenzol</b>	7,26	8,15	0,37
<b>p-Xylol</b>	8,22	8,89	0,45
<b>o-Xylol</b>	8,16	9,13	0,49
<b>Tribrommethan</b>	15,3	6,23	0,13
<b>1,2-Dichlorbenzol (D4)</b>	8,84	10,8	1,75
<b>2-Methylisoborneol</b>	0,03	0,06	0,01
<b>Geosmin</b>	0,03	0,09	0,04
<b>Mittelwert</b>	<b>7,2</b>	<b>5,4</b>	<b>0,2</b>

Die laborinterne, substanzbezogene Extraktionsausbeute ist der prozentuale Anteil der unter gegebenen Bedingungen (z. B. Extraktionszeit, Extraktionstemperatur, Phasenmaterial, Salzzugabe, Rührgeschwindigkeit) von der SPME-Phase absorbierten

Analyten bezogen auf die Anzahl der Analyten im eingesetzten Probenvolumen (z. B. 10 ml). In Abhängigkeit von der verwendeten Faser-Charge können sich für einen Stoff erheblich voneinander abweichende Werte ergeben. Die Extraktionsausbeute  $E_{i,N}$  lässt sich unter der Annahme einer vollständigen Desorption im Injektor des Gaschromatographen auch experimentell ermitteln. Hierzu werden für jeden Stoff die Ergebnisse (Flächenwerte) aus einer Flüssigextraktion mit denen aus einem SPME-Experiment verglichen und die Massenbezüge hergestellt. Im Arbeitskreis des Normungsgremiums wurden für verschiedene Fasern entsprechende Versuche durchgeführt (siehe Tabelle 4). Es wurden wässrige Proben des Konzentrationsbereichs von ca. 1 µg/l der meisten der Stoffe aus Tabelle 1 mit den verschiedenen SPME-Fasern (CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS und PDMS) angereichert.

Die Extraktionsausbeute wurde gemäß folgender Gleichungen errechnet:

Kalibrierung des Verfahrens der Flüssiginjektion:

$$y_{ie} = m_i \cdot \rho_{ie} + b_i \quad (\text{A.0})$$

Dabei ist

$y_{ie}$  der Messwert (abhängige Variable) aus der Kalibrierung der Substanz  $i$  in Abhängigkeit von  $\rho_{ie}$ ; Einheit auswertungsabhängig, z. B. Flächenwert;

$m_i$  die Steigung der Bezugsgeraden der Substanz  $i$ , Einheit auswertungsabhängig, z. B. Flächenwert  $\times$  Liter je Mikrogramm;

$\rho_{ie}$  die (unabhängige Variable) Massenkonzentration der Substanz  $i$ , in der Bezugslösung, in Mikrogramm je Liter (µg/l);

$b_i$  der Achsenabschnitt der Bezugsgeraden auf der Ordinate, Einheit auswertungsabhängig, z. B. Flächenwert.

$$E_{i,N} = \frac{a_{i,Nfnd}}{a_{i,Nnom}} \cdot f \quad (\text{A.1})$$

$$a_{i,Nfnd} = \frac{y_{ie} - b_i}{m_i} \cdot V_{inj} \quad (\text{A.2})$$

$$a_{i,Nnom} = \rho_i \cdot V_s \quad (\text{A.3})$$

Dabei ist

$E_{i,N}$  die laborinterne, substanzbezogene Extraktionsausbeute der Substanz  $i$  auf dem Konzentrationsniveau  $N$ , in Prozent (%);

$a_{i,Nfnd}$  die von der Phase absorbierte Masse der Substanz  $i$  auf dem Konzentrationsniveau  $N$ , berechnet nach Gleichung (A.2), in Mikrogramm (µg);

$a_{i,Nnom}$  die im eingesetzten Probenvolumen vorgelegte Masse der Substanz  $i$  auf dem Konzentrationsniveau  $N$ , berechnet nach Gleichung (A.3), in Mikrogramm (µg);

$f$  der Umrechnungsfaktor, hier:  $f = 100$ ;

$V_{inj}$  Injektionsvolumen, in Liter (l);

$V_s$  für die SPME-Bestimmung eingesetztes Probenvolumen, in Liter (l);

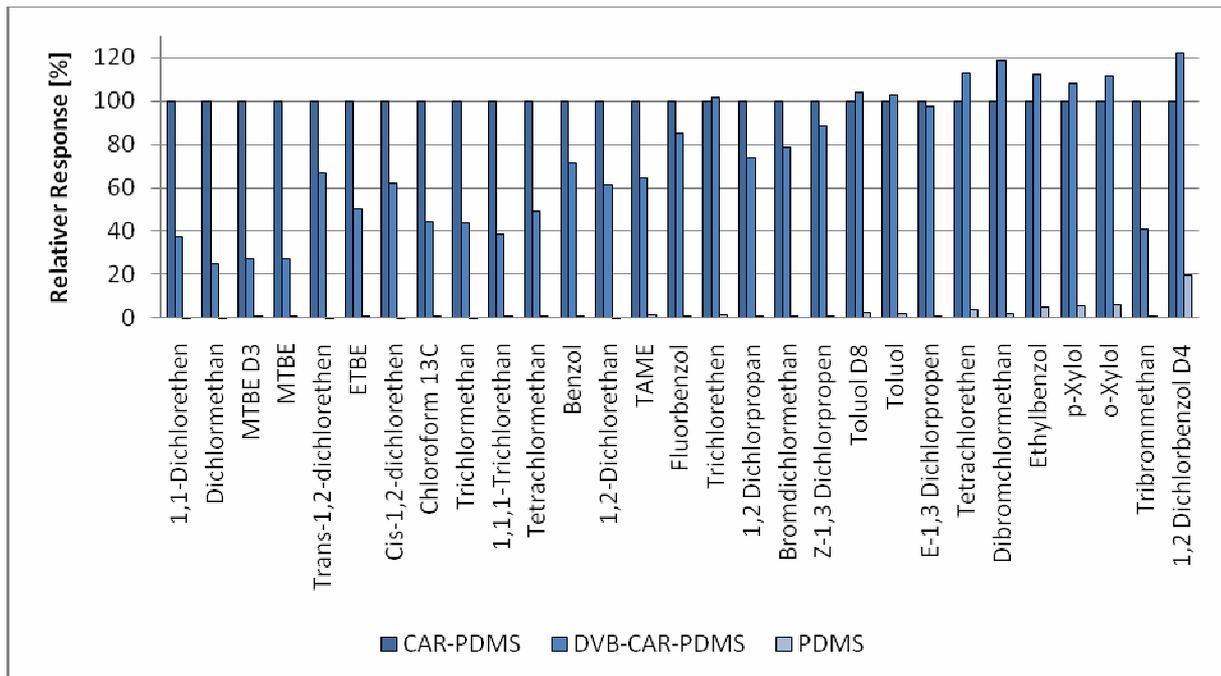
$\rho_i$  die Massenkonzentration der Substanz  $i$  in der untersuchten Wasserprobe, in Mikrogramm je Liter ( $\mu\text{g/l}$ );

$m_i, b_i, y_{ie}$  siehe Gleichung (A.0).

Es ist zu erkennen, dass die einzelnen Substanzen große Unterschiede im Extraktionsverhalten aufweisen. Bei der CAR/PDMS-Faser variieren die Werte zwischen 15,3 % für Tribrommethan und 0,03 % für die Geruchsstoffe Geosmin und 2-Methylisoborneol. Insgesamt liegt die Extraktionsausbeute, die mit der CAR/PDMS-Faser erreicht wird, mit einem Mittelwert von 7,2 % etwas höher als bei der DVB/CAR/PDMS-Faser, mit der im Mittel 5,4 % erhalten werden. Die PDMS-Faser zeigt für die untersuchten Stoffe eine vergleichsweise schlechte Extraktionsausbeute und wird daher für die interessierenden Stoffe nicht empfohlen.

Bild 1 zeigt den relativen Response in Bezug auf die CAR/PDMS-Faser, die auf 100 % gesetzt wurde. Man erkennt, dass die DVB/CAR/PDMS-Faser für die spät eluierenden Substanzen, wie z. B. den Großteil der BTEX, höhere Extraktionsausbeuten aufweist als für die sehr leicht flüchtigen, früh eluierenden Substanzen wie 1,1-Dichlorethen und Dichlormethan.

**Bild 1:** Relative Extraktionsausbeuten unterschiedlicher SPME-Fasern mit Bezug auf CAR/PDMS.



Die rein informativen Ergebnisse gelten jeweils nur für die verwendete Faser. Die Ermittlung von Extraktionsausbeuten ist in der Praxis nicht notwendig. Die Faser kann ohne weiteres solange verwendet werden, wie mit dem Verfahren die erforderliche Empfindlichkeit für die zu untersuchenden Stoffe erreicht wird.

#### 9.4 Richtigkeit des Verfahrens

Um einen Anhaltspunkt zur Richtigkeit des Verfahrens zu erhalten, wurde von Teilnehmern des Arbeitskreises an Ringversuchen (proficiency test) zweier unterschiedlicher Anbieter teilgenommen (siehe Tabellen 5, 6 und 7). Es zeigt sich, dass die untersuchten Parameter mit ausreichender Richtigkeit bestimmt werden können. Die Abweichungen vom Sollwert liegen zum größeren Teil unter 10 %, zumeist aber unter 20 %. Beim Stoff 1,1-Dichlorethen liegt offensichtlich ein Fehler bei der Herstellung des Kalibrierstandard-Mix vor.

**Tabelle 5:** Ringversuchsergebnisse Anbieter 1.

	<b>Messg. 1</b>	<b>Messg. 2</b>	<b>Sollwert</b>	<b>Abweichun g [%]</b>
<b>Benzol</b>	88	84	<b>85</b>	<b>1.21</b>
<b>Toluol</b>	223	221	<b>228</b>	<b>-2.72</b>
<b>Ethylbenzol</b>	256	247	<b>244</b>	<b>3.11</b>
<b>p-Xylol</b>	899	845	<b>798</b>	<b>9.25</b>
<b>o-Xylol</b>	289	279	<b>270</b>	<b>5.26</b>

**Tabelle 6:** Ringversuchsergebnisse Anbieter 2, Probe 1.

	<b>Messg. 1 (Verd. 1:5)</b>	<b>Messg. 2 (Verd. 1:10)</b>	<b>Sollwert</b>	<b>Abweichun g [%]</b>
<i>1,1-Dichlorethen</i>	4080	4218	2430	70.74 *)
<b>Dichlormethan</b>	9073	8440	<b>7370</b>	<b>18.81</b>
<b>Trichlormethan</b>	6907	6942	<b>6350</b>	<b>9.05</b>
<b>1,1,1-Trichlorethan</b>	3065	3178	<b>2930</b>	<b>6.54</b>
<b>Tetrachlormethan</b>	3165	3404	<b>3250</b>	<b>1.06</b>
<b>1,2-Dichlorethan</b>	6664	6412	<b>5560</b>	<b>17.59</b>
<b>Trichlorethen</b>	1135	1260	<b>1240</b>	<b>-3.44</b>
<b>Bromdichlormethan</b>	990	1034	<b>990</b>	<b>2.22</b>
<b>Tetrachlorethen</b>	906	1191	<b>1260</b>	<b>-16.81</b>

\*) siehe Text zu 9.4

**Tabelle 7:** Ringversuchsergebnisse Anbieter 2, Probe 2.

	<b>Messg. 1</b> (Verd. 1:5)	<b>Messg. 2</b> (Verd. 1:10)	<b>Sollwert</b>	<b>Abweichun g</b> [%]
<i>1,1-Dichlorethen</i>	12510	13770	8190	60.44 *)
<b>Dichlormethan</b>	10750	11314	<b>9940</b>	<b>10.99</b>
<b>Trichlormethan</b>	3503	3656	<b>3560</b>	<b>0.55</b>
<b>1,1,1-Trichlorethan</b>	1550	1670	<b>1600</b>	<b>0.61</b>
<b>Tetrachlormethan</b>	1080	1274	<b>1220</b>	<b>-3.52</b>
<b>1,2-Dichlorethan</b>	3212	3262	<b>3080</b>	<b>5.10</b>
<b>Trichlorethen</b>	1820	1978	<b>2100</b>	<b>-9.57</b>
<b>Bromdichlormethan</b>	1713	2014	<b>1950</b>	<b>-4.44</b>
<b>Tetrachlorethen</b>	443	630	<b>700</b>	<b>-23.40</b>
<b>Tribrommethan</b>	2187	2118	<b>2140</b>	<b>0.58</b>

\*) siehe Text zu 9.4

## 10 Untersuchungen zur Präzision

Die Teilnehmer des Arbeitskreises führten Untersuchungen zur Wiederholstandardabweichung durch. Hierzu wurden dotierte Trink-, Grund- und Oberflächenwasserproben mehrfach vermessen und die Standardabweichung der ermittelten Flächenwerte bestimmt. Es wurden Messungen auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus (von 0,1 µg/l bis 1,0 µg/l) durchgeführt. Tabelle 8 zeigt Beispiele für die erhaltenen prozentualen Wiederholvariationskoeffizienten, die aus je 10 Einzelmessungen dotierter Grundwasserproben auf dem Konzentrationsniveau 0,4 µg/l und 0,8 µg/L erhalten wurden.

Weitere repräsentative Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit können den Ergebnistabellen des im Mai 2009 durchgeführten externen Ringversuch (Anhang 4, Tabellen 1 bis 3) entnommen werden.

**Tabelle 8:** Typische Beispiele für laborinterne Wiederholstandardabweichungen (ausgedrückt als CV<sub>r</sub> in %).

Matrix: Grundwasser	Wiederholvariationskoeffizient bei Aufstockung CV <sub>r</sub> in % (n = 10)		
	c = 0,4 µg/L	c = 0,8 µg/L	Mittelwert
Bezeichnung			
1,1,1-Trichlorethan	5,02	3,16	4,09
1,1-Dichlorethen	7,02	5,12	6,07
1,2-Dichlorethan	9,01	8,54	8,78
Benzol	5,96	8,77	7,37
Bromdichlormethan	11,56	6,65	9,10
Tribrommethan	9,89	10,71	10,30
Trichlormethan	5,70	5,11	5,41
cis-1,2-Dichlorethen	3,91	3,60	3,76
Dibromchlormethan	9,26	9,77	9,52
Dichlormethan	6,34	6,60	6,47
Ethylbenzol	8,16	8,13	8,15
Geosmin	10,43	6,47	8,45
2-Methylisoborneol	6,80	7,59	7,19
o-Xylol	6,85	6,57	6,71
Tetrachlorethen	8,35	3,06	5,71
p-Xylol	8,67	8,61	8,64
ETBE	4,78	7,28	6,03
MTBE	4,16	4,59	4,38
TAME	8,38	6,43	7,40
Tetrachlormethan	5,34	3,47	4,41
Toluol	7,69	7,36	7,52
trans-1,2-Dichlorethen	4,32	3,23	3,78
Trichlorethen	9,43	2,07	5,75
Vinylchlorid	7,41	8,85	8,13

## 11 Robustheit

### 11.1 Einfluss hoher Konzentrationen einzelner Stoffe (Verdrängungseffekte)

Die Verdrängungseffekte an der CAR/PDMS-Faser wurden an ausgewählten Parametern sehr systematisch untersucht.

- Die Geruchsstoffe Geosmin und Methylisoborneol wurden mit je 20 ng/l vorgelegt und von den übrigen Stoffen (mehrere Versuche mit einem Mix aller Stoffe im Konzentrationsbereich Bereich von 0,1 bis 10 µg/l) nicht erkennbar beeinflusst bzw. verdrängt. D.h., Geosmin und Methylisoborneol können auch in sehr geringen Konzentrationen zusammen mit den anderen Stoffen, auch wenn diese wesentlich höher konzentriert vorliegen, gemessen werden.

- Der Einfluss hoher bis sehr hoher Konzentrationen an MTBE wurde auf alle Stoffe sowie verschiedene interne Standards bis in den extremen Konzentrationsbereich von 600 µg/l untersucht. Erkennbare Verdrängungseffekte ergaben sich bei sehr hohen Konzentrationen > 100 µg/l für die Stoffe ETBE und MTBE-D3. Für TAME wurden ähnliche Versuche durchgeführt. Hier wurden signifikante Effekte lediglich für MTBE und ebenfalls für MTBE-D3 beobachtet. Auf die weiteren verwendeten Standards (Toluol-D8, 1,2-Dichlorbenzol-D4, Fluorbenzol und Trichlormethan-<sup>13</sup>C) hatte die TAME- bzw. MTBE-Zugabe keinen Einfluss.
- Der Einfluss der verwendeten Lösungsvermittler Methanol und Propylencarbonat wurde ebenfalls untersucht. Die Lösungsmittel wurden von 0 bis 200 µl je 10 ml Probe zugesetzt. Der Verdrängungseffekt durch beide Lösungsmittel war vergleichbar groß. Für die Praxis ist unbedingt darauf zu achten, dass das zugegebene Lösungsmittel in der Größenordnung von etwa 10 µl je 10 ml Probe gewählt wird und für alle Proben einer Probensequenz – einschließlich der Proben mit den Referenzsubstanzen zur Kalibrierung – stets gleich groß ist.

### 11.2 weitere Versuche zur Robustheit des Verfahrens

Der Arbeitskreis führte gezielte Untersuchungen mit systematischer Variation bestimmter Einflussfaktoren durch. Einzelheiten können den folgenden Kapiteln entnommen werden:

Variation und Prüfung des Matrixeinflusses	Kapitel 2.2.1
Variation der Salzzugabe bei der Extraktion	Kapitel 4.2
Einfluss des pH-Wertes	Kapitel 7
Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Extraktion	Kapitel 4.2
Variation der Extraktionstemperatur	Kapitel 4.2 und Anhang 6
Probenstabilität	Kapitel 12.1

### 11.3 Messung durch verschiedene Labormitarbeiter

Grundwässer verschiedener Herkunft wurden durch zwei Mitarbeiter (MA) eines Teilnehmers an verschiedenen Tagen mit unterschiedlichen Kalibrier-Stammlösungen analysiert. Die Proben wurden jeweils 10-mal angesetzt und mit einem Standard im unteren sowie im oberen Kalibrierbereich aufgestockt (siehe Tabellen 9 und 10).

Die Resultate zeigen, dass die Analysen zu guten Wiederfindungen bei guter Reproduzierbarkeit führen, auch wenn sie durch verschiedene Personen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt werden. Die Standardabweichung zwischen den Messungen beträgt durchwegs weniger als 15 %. Die detaillierten Resultate sind in den Tabellen 1a bis 4b im Anhang 10 aufgeführt.

**Tabelle 9:** Aufstockungen im tiefen Kalibrationsbereich: 80 bzw 400 ng/L.**Aufstockung mit 80/400 ng/L**

	<b>Grundwasser</b>			
	<b>10 °dH</b>	<b>10 °dH</b>	<b>21 °dH</b>	<b>8 °dH</b>
	<b>MA 1</b>	<b>MA 2</b>	<b>MA 1</b>	<b>MA 2</b>
1,1,1-Trichlorethan	426	389	434	391
1,1-Dichlorethen	420	382	439	379
1,2-Dichlorethan	422	446	414	438
Benzol	83	426	85	396
Bromdichlormethan	429	446	400	416
Tribrommethan	410	436	400	438
Trichlormethan	435	421	411	408
cis-1,2-Dichlorethen	426	420	407	397
Dibromchlormethan	411	391	412	409
Dichlormethan	464	455	411	442
Ethylbenzol	86	77	88	74
Geosmin	440	343	447	347
Methylisoborneol	423	383	471	405
o-Xylol	81	78	86	76
Tetrachlorethen	400	357	377	362
p-Xylol	81	73	84	68
ETBE (t-Butylethylether)	388	370	404	365
MTBE (t-Butylmethylether)	399	398	450	386
TAME (t-Amylmethylether)	387	364	399	353
Tetrachlormethan	419	365	420	378
Toluol	81	399	90	381
trans-1,2-Dichlorethen	414	395	436	381
Trichlorethen	443	403	397	377
Vinylchlorid	437	404	434	385

**Tabelle 10:** Aufstockungen im hohen Kalibrationsbereich: 160 bzw. 800 ng/L.**Aufstockung mit 160/800 ng/L**

	<b>Grundwasser</b>			
	<b>10 °dH</b>	<b>10 °dH</b>	<b>21 °dH</b>	<b>8 °dH</b>
	<b>MA 1</b>	<b>MA 2</b>	<b>MA 1</b>	<b>MA 2</b>
1,1,1-Trichlorethan	829	787	893	745
1,1-Dichlorethen	812	751	892	685
1,2-Dichlorethan	862	904	849	987
Benzol	159	875	179	737
Bromdichlormethan	885	880	885	900
Tribrommethan	870	888	860	1032
Trichlormethan	868	832	876	824
cis-1,2-Dichlorethen	847	834	855	789
Dibromchlormethan	886	834	872	989
Dichlormethan	912	890	841	882
Ethylbenzol	173	165	182	136
Geosmin	922	728	931	797
Methylisoborneol	851	836	948	950
o-Xylol	163	167	174	144
Tetrachlorethen	809	724	789	742
p-Xylol	164	152	174	131
ETBE (t-Butylethylether)	813	736	849	675
MTBE (t-Butylmethylether)	825	784	913	753
TAME (t-Amylmethylether)	831	723	832	684
Tetrachlormethan	836	746	871	734
Toluol	160	842	182	718
trans-1,2-Dichlorethen	810	765	892	725
Trichlorethen	895	783	802	736
Vinylchlorid	731	777	840	644

## 12 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

### 12.1 Planung und Vorbereitung des externen Ringversuchs (Stabilitätsuntersuchungen)

Der Ringversuch wurde bereits 2008 angekündigt und in den Blauen Blättern, den DIN-Mitteilungen und auf der DIN-Homepage bekannt gemacht. Ferner wurde der Ringversuch unter anderem über die Organe der AQS-Bd.-Württemberg und der QS-Ringversuche des LANUV NRW sowie per Link von der Homepage einiger – im DIN-Arbeitskreis vertretener – Firmen geworben. Weitere Einzelheiten zum Zeitplan, zur Durchführung sowie zu den Ergebnissen des Ringversuchs sind unter Kapitel 12.2 beschrieben.

Der Arbeitskreis verfügt über umfangreiche Erfahrung in der Stabilisierung von Wasserproben, die auf leichtflüchtige Stoffe (siehe Tabelle 1) zu untersuchen sind. Für den bevorstehenden Ringversuch wurde jedoch beschlossen, zusätzliche Experimente zur Stabilisierung von Proben unter den im Ringversuch zu erwartenden Bedingungen mit allen dort zu analysierenden Stoffen durchzuführen. Es sollte untersucht werden, ob die durch

den Probenversand bedingte verlängerte Lagerzeit der Proben sowie der zum Ansatz der Proben zugesetzte Lösungsvermittler einen negativen Einfluss auf die Zusammensetzung der dotierten Proben haben könnte. Als Konservierung sollte sowohl eine Zugabe von Natriumazid als auch das Ansäuern der Proben mit Schwefelsäure geprüft werden – jeweils verbunden mit einer Lagerdauer der Proben von bis zu 9 Tagen.

Folgende Untersuchungen wurden im einzelnen vorgesehen:

- Sowohl Trinkwasser- als auch Oberflächenwasserproben wurden mit allen Stoffen aus Tabelle 1 unter den Bedingungen des Ringversuchs aufgestockt. Als Lösungsvermittler wurde Methanol (90 µl/l) verwendet.
- Trinkwasser: Hierzu wurde ein aus Tiefengrundwasser (Herkunft: nördliches Ruhrgebiet) gewonnenes ungechlortes Trinkwasser im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,25 µg/l mit allen Stoffen aus Tabelle 1 aufgestockt. Es handelte sich um ein weiches Wasser. Nähere Einzelheiten zur Jahresdurchschnittsanalyse des verwendeten Trinkwassers können der Tabelle 11 entnommen werden. Wasser dieser Herkunft wurde später zum Ansetzen der Grundwasser- und Trinkwasserproben im Ringversuch verwendet.
- Oberflächenwasser: Hierzu wurde Flusswasser aus der Ruhr (Herkunft: Mülheim an der Ruhr) über Glasfaserfilter filtriert und im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 2,5 µg/l (Geosmin und 2-MIB: jeweils etwa 0,10 µg/l) aufgestockt. Das gleiche Flusswasser wurde später für den Ansatz der Ringversuchsproben verwendet.
- Jede der Probenchargen wurde entweder mit 40 mg/l Natriumazid versetzt oder mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Anschließend wurden die Probenflaschen abgefüllt. Jede der folgenden Untersuchungen wurde 5-mal durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt: Analytik sofort, bzw. nach 2, 5, 7 und 9 Tagen Lagerung. Die zu lagernden Proben wurden zunächst 24 Stunden bei Raumtemperatur (im Dunkeln, zur Simulation des Transports) belassen und anschließend im Kühlschrank bei 4 bis 6 °C aufbewahrt.

Zusammengefasst wurde das folgende Ergebnis erhalten (siehe auch Tabellen 12 und 13). Die Konservierung der Proben mit Natriumazid zeigte die besten Resultate. Selbst über den Zeitraum von 9 Tagen wurden für keinen der zudotierten Stoffe (sowohl im Trinkwasser als auch im Oberflächenwasser) signifikante Verluste festgestellt. Auch zeigten sich keine systematischen Abweichungen der Flächenwerte für die übrigen untersuchten Lagerzeiten. Ein Ansäuern der Proben führte zwar ebenfalls für die meisten Stoffe zu einer Stabilisierung über den gesamten Zeitraum. Jedoch war die Streuung der Messdaten insgesamt etwas höher und 2-Methylisoborneol (2-MIB) zersetzte sich offenbar bereits sofort und konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Der Arbeitskreis beschloss daher auf der 15. Sitzung die Verwendung von Natriumazid zur Stabilisierung der Ringversuchsproben.

**Tabelle 11:** Durchschnitts-Wasseranalyse 2008 eines weichen, aus Tiefengrundwasser des nördlichen Ruhrgebiets gewonnenen, ungechlorten Trinkwassers. Das Wasser wurde später Validierungsringversuch zur DIN 38407-41 eingesetzt.

Parameterbezeichnung und Dimension	Median	Niedrigstwert	Höchstwert	Grenzwert nach TVO*
Temperatur °C	10,5	10,1	11,5	
Trübung FTU	<0,1	<0,1	0,1	1,0
Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 20 °C µS/cm	253	158	268	2500
pH-Wert bei 20 °C	8,38	6,94	8,61	6,5 - 9,5
Basekapazität bis pH 8,2 mmol/l	<0,01	<0,01	0,05	
als freies CO <sub>2</sub> mg/l	<0,5	<0,5	2,2	
Säurekapazität bis pH 4,3 mmol/l	1,77	1,56	1,92	
als Carbonathärte °dH	5,0	4,4	5,4	
Calcium Ca mg/l	20,4	18,6	25,2	
Magnesium Mg mg/l	1,9	1,8	2,2	
Summe Erdalkalien mmol/l	0,59	0,54	0,71	
Wasserhärte: als Gesamthärte °dH	3,3	3,0	4,0	
Härtebereich	<b>weich</b>	<b>weich</b>	<b>weich</b>	
Natrium Na mg/l	35,5	31,6	38,3	200
Kalium K mg/l	1,3	1,1	1,6	
Eisen Fe mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,2
Mangan Mn mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Ammonium NH <sub>4</sub> mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,5
Nitrit NO <sub>2</sub> mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,5
Nitrat NO <sub>3</sub> mg/l	26,5	22,1	32,3	50
Chlorid Cl mg/l	15	12	20	250
Sulfat SO <sub>4</sub> mg/l	7	6	8	240
Phosphat PO <sub>4</sub> mg/l	1,07	0,21	1,48	6,7
Fluorid F mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	1,5
Sauerstoff O <sub>2</sub> mg/l	8,9	8,3	9,6	
Organischer Kohlenstoff TOC mg/l	<0,30	<0,30	0,33	
Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm 1/m	0,40	0,30	0,40	
Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm 1/m	<0,1	<0,1	0,1	0,5

Zusatzstoffe: Phosphat: ca. 2 mg/l (als PO<sub>4</sub>)

\*Trinkwasserverordnung 2001

Parameterbezeichnung und Dimension	Median	Niedrigstwert	Höchstwert	Grenzwert nach TVO*
Arsen As µg/l	0,3	0,2	0,3	10
Blei Pb µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	25 <sup>(1)</sup>
Cadmium Cd µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	5
Chrom Cr µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	50
Nickel Ni µg/l	2,2	1,5	2,4	50
Quecksilber Hg µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	1
Antimon Sb µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	10
Selen Se µg/l	0,1	0,1	0,1	10
Aluminium Al µg/l	1	1	1	200
Bor B mg/l	<0,10	<0,10	<0,10	1
Kupfer Cu µg/l	<0,5	<0,5	0,5	2000
Silicium Si mg/l	6,5	6,2	7,2	
Cyanid CN mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Bromat µg/l	–	–	–	10
PBSM <sup>(2)</sup> , Einzelstoff µg/l	n. n.	n. n.	n. n.	0,1
PBSM <sup>(2)</sup> , Summe µg/l	n. n.	n. n.	n. n.	0,5
PAK <sup>(3)</sup> µg/l	n. n.	n. n.	n. n.	0,2
Benzol µg/l	<0,2	<0,2	<0,2	
1,2-Dichlorethan µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	
LHKW <sup>(4)</sup> , Summe µg/l	n. n.	n. n.	n. n.	10
Trihalogenmethane, Summe µg/l	–	–	–	50

\* Trinkwasserverordnung 2001

<sup>1</sup> 1.1.-30.11.2003 40µg/l, ab dem 1.12.2013 10 µg/l

&lt; kleiner als Bestimmungsgrenze

<sup>2</sup> Pflanzenschutzmittel (Pestizide)

n.n. nicht nachweisbar (kleiner als

<sup>3</sup> Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Bestimmungsgrenze der Einzelstoffe)

<sup>4</sup> Leichtflüchtige organische Halogenverbindungen

**Tabelle 12:** Zusammenfassung der Ergebnisse zu Untersuchungen zur Stabilität aufgestockter **Trinkwasserproben (Lagerdauer bis 9 Tage)**. Alle zu Grunde liegenden **Messungen wurden 5 mal durchgeführt**. Die Konservierung wurde mit Natriumazid (NaN<sub>3</sub>) bzw. durch Ansäuern mittels Schwefelsäure auf pH 2 durchgeführt. CVr ist der prozentuale Wiederholvariationskoeffizient.

Messung:	sofort (µg/l)		nach 2 Tagen (µg/l)		nach 5 Tagen (µg/l)		nach 7 Tagen (µg/l)		nach 9 Tagen (µg/l)		CVr (%)	
	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2
Parameter	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2	NaN <sub>3</sub>	pH 2
Vinylchlorid	0,182	Keine Messung	0,220	0,181	0,212	0,212	0,207	0,196	0,234	0,225	9,0	9,4
1,1-Dichlorethen	0,177		0,215	0,197	0,229	0,215	0,223	0,199	0,216	0,225	9,6	6,5
Dichlormethan	0,214		0,253	0,256	0,269	0,269	0,261	0,249	0,217	0,243	10,5	4,4
MTBE	0,207		0,246	0,253	0,242	0,240	0,229	0,237	0,271	0,269	9,8	5,7
trans-1,2-Dichlorethen	0,189		0,224	0,207	0,228	0,217	0,222	0,200	0,221	0,230	7,3	6,1
ETBE	0,176		0,197	0,199	0,195	0,192	0,185	0,189	0,219	0,214	8,4	5,4
cis-1,2-Dichlorethen	0,198		0,235	0,224	0,238	0,235	0,232	0,217	0,226	0,240	7,2	4,6
Trichlormethan	0,281		0,337	0,340	0,339	0,332	0,330	0,307	0,329	0,344	7,4	5,1
1,1,1-Trichlorethan	0,227		0,275	0,241	0,273	0,264	0,265	0,244	0,265	0,274	7,5	6,2
Tetrachlormethan	0,211		0,244	0,211	0,251	0,243	0,244	0,224	0,248	0,255	6,8	8,3
Benzol	0,200		0,246	0,243	0,241	0,238	0,235	0,220	0,257	0,263	9,1	7,4
1,2-Dichlorethan	0,191		0,240	0,240	0,245	0,233	0,239	0,216	0,221	0,231	9,7	4,5
TAME	0,171		0,190	0,188	0,189	0,179	0,179	0,177	0,211	0,202	7,9	6,2
Trichlorethen	0,190		0,233	0,235	0,229	0,223	0,223	0,206	0,237	0,242	8,5	6,9
Bromdichlormethan	0,203		0,247	0,245	0,236	0,234	0,229	0,216	0,244	0,253	7,5	6,7
Toluol	0,201		0,248	0,254	0,237	0,239	0,231	0,221	0,259	0,261	9,4	7,4
Tetrachlorethen	0,183		0,226	0,228	0,219	0,214	0,213	0,198	0,236	0,235	9,4	7,4
Dibromchlormethan	0,201		0,239	0,260	0,231	0,230	0,224	0,213	0,240	0,244	7,0	8,4
Ethylbenzol	0,040		0,049	0,049	0,047	0,047	0,045	0,043	0,051	0,051	9,4	7,4
p-Xylol	0,040		0,050	0,053	0,049	0,048	0,048	0,044	0,054	0,054	10,9	9,6
o-Xylol	0,052	0,062	0,060	0,060	0,058	0,058	0,054	0,064	0,064	7,8	7,0	
Tribrommethan	0,199	0,230	0,239	0,223	0,223	0,217	0,207	0,229	0,193	5,7	9,4	
2-MIB	0,080	0,093	< BG	0,075	< BG	0,071	< BG	0,085	< BG	10,7		
Geosmin	0,076	0,083	0,039	0,080	0,015	0,076	0,020	0,081	0,024	3,7	41,7	

**Tabelle 13:** Zusammenfassung der Ergebnisse zu Untersuchungen zur Stabilität aufgestockter **Oberflächenwasserproben (Lagerdauer bis 9 Tage)**. Alle zu Grunde liegenden **Messungen wurden 5 mal durchgeführt**. Die Konservierung wurde mit Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) bzw. durch Ansäuern mittels Schwefelsäure auf pH 2 durchgeführt. CVr ist der prozentuale Wiederholvariationskoeffizient.

Messung:	sofort ( $\mu\text{g/l}$ )		nach 2 Tagen ( $\mu\text{g/l}$ )		nach 5 Tagen ( $\mu\text{g/l}$ )		nach 7 Tagen ( $\mu\text{g/l}$ )		nach 9 Tagen ( $\mu\text{g/l}$ )		CVr (%)	
	$\text{NaN}_3$	pH 2	$\text{NaN}_3$	pH 2	$\text{NaN}_3$	pH 2	$\text{NaN}_3$	pH 2	$\text{NaN}_3$	pH 2	$\text{NaN}_3$	pH 2
Vinylchlorid	2,364	2,305	2,681	2,181	2,523	2,447	2,523	2,337	2,469	2,514	4,6	5,5
1,1-Dichlorethen	2,371	2,305	2,538	2,349	2,440	2,621	2,436	2,490	2,431	2,465	2,5	5,1
Dichlormethan	2,472	2,445	2,586	2,479	2,447	2,658	2,445	2,547	2,338	2,371	3,6	4,4
MTBE	2,140	2,499	2,385	2,467	2,402	2,403	2,393	2,402	2,660	2,643	7,7	4,0
trans-1,2-Dichlorethen	2,220	2,314	2,424	2,299	2,288	2,348	2,289	2,331	2,272	2,375	3,3	1,3
ETBE	2,023	2,411	2,391	2,457	2,343	2,327	2,346	2,382	2,634	2,652	9,3	5,1
cis-1,2-Dichlorethen	2,142	2,251	2,369	2,309	2,231	2,300	2,226	2,300	2,148	2,277	4,1	1,0
Trichlormethan	2,117	2,146	2,320	2,248	2,239	2,325	2,237	2,324	2,144	2,260	3,7	3,2
1,1,1-Trichlorethan	2,582	2,372	2,335	2,167	2,270	2,355	2,271	2,303	2,287	2,314	5,7	3,5
Tetrachlormethan	2,607	2,396	2,331	2,121	2,316	2,403	2,311	2,364	2,365	2,389	5,2	5,2
Benzol	1,973	2,073	2,322	2,296	2,265	2,300	2,221	2,357	2,276	2,442	6,2	6,0
1,2-Dichlorethan	2,099	2,122	2,412	2,323	2,225	2,312	2,222	2,289	2,132	2,291	5,5	3,6
TAME	2,018	2,251	2,400	2,428	2,326	2,253	2,329	2,356	2,585	2,614	8,8	6,3
Trichlorethen	2,057	2,076	2,358	2,370	2,320	2,311	2,319	2,369	2,313	2,448	5,4	6,1
Bromdichlormethan	2,049	2,141	2,323	2,253	2,241	2,277	2,245	2,312	2,163	2,321	4,7	3,2
Toluol	2,102	2,056	2,297	2,309	2,290	2,252	2,292	2,344	2,315	2,498	3,9	7,0
Tetrachlorethen	2,194	2,122	2,349	3,641	2,336	2,293	2,337	2,348	2,414	2,545	3,5	23,4
Dibromchlormethan	2,336	2,179	2,327	2,320	2,287	2,270	2,289	2,307	2,173	2,350	2,8	2,9
Ethylbenzol	0,422	0,412	0,455	0,457	0,456	0,447	0,455	0,463	0,462	0,498	3,6	6,8
p-Xylol	0,408	0,405	0,457	0,458	0,465	0,450	0,465	0,466	0,470	0,506	5,6	7,9
o-Xylol	0,431	0,418	0,450	0,445	0,451	0,441	0,451	0,458	0,452	0,485	2,0	5,5
Tribrommethan	2,320	2,265	2,440	2,382	2,321	2,294	2,310	2,346	2,166	2,348	4,2	2,0
2-MIB	0,099	< BG	0,080	< BG	0,090	< BG	0,091	< BG	0,104	< BG	10,1	
Geosmin	0,100	0,092	0,100	0,093	0,100	0,060	0,099	0,066	0,104	0,075	2,0	19,3

## 12.2 abschließender (externer) Ringversuch zum Verfahren DIN 38407-41

Im Mai 2009 wurde ein abschließender externer Ringversuch zur Norm durchgeführt. Der Probenversand erfolgte am 28. April 2009 (Dienstag). Die Proben wurden mit dem Paketdienst im „24-Stunden-Service“ versandt, und erreichten ohne Ausnahme ihr Ziel am folgenden Tag. Jeder Teilnehmer bekam ein Paket mit 3 Proben, die im Rahmen des Ringversuchs zu untersuchen waren:

Probe 1:	<b>Trinkwasser</b> (ungechlort), aufgestockt	Volumen:	etwa 270 ml
Probe 2:	<b>Grundwasser</b> , aufgestockt	Volumen:	etwa 270 ml
Probe 3:	<b>Oberflächenwasser</b> , aufgestockt	Volumen:	etwa 270 ml

Ferner wurde jedem Labor ein Kalibrierstandard mit bekannter Konzentration zur Verfügung gestellt, der alle im Ringversuch zu untersuchenden Substanzen (siehe Tabelle 1) in Methanol gelöst (aufgeteilt auf 2 Ampullen) enthielt. Die Konzentrationen der Stoffe betragen meist 50 µg/ml. Nur die Parameter Ethylbenzol, o-Xylol, p-Xylol, Benzol und Toluol waren mit einer Konzentration von 10 µg/ml enthalten. Der Kalibrierstandard wurde im Ringversuch zum Ansetzen der Bezugslösungen verwendet.

Von jeder der 3 Proben waren 4 Wiederholmessungen durchzuführen und die Ergebnisse in Datenblätter einzutragen. Alle Stoffe aus Tabelle 1 wurden im Ringversuch mehrfach untersucht. In der Probe 1 (Trinkwasser) waren alle Stoffe enthalten. In den beiden anderen Proben (Grundwasser und Oberflächenwasser) waren jeweils ausgewählte Stoffe zudotiert worden (siehe Anhang 3).

Die Proben enthielten Methanol als Lösungsvermittler in einer Konzentration von 90 µl/l und wurden mit Natriumazid (40 mg/l) stabilisiert. Zwischen m- und p-Xylol sollte im Rahmen des Ringversuchs nicht unterschieden werden. Es war verlangt, hier einen Summenwert für beide Parameter anzugeben. Die Konzentration der Analyten lag in den folgenden Grenzen:

Trinkwasser:	0,02 bis 0,40 µg/l
Grundwasser:	0,04 bis 1,00 µg/l und
Oberflächenwasser:	0,04 bis 5,00 µg/l

Bei der Durchführung des Verfahrens waren die Vorgaben des Normentwurfs, der allen Teilnehmern zur Verfügung gestellt wurde, strikt einzuhalten. Bei ergebnisrelevanten Abweichungen von der Normungsvorgabe konnten die Daten nicht für die Auswertung berücksichtigt werden. Jeder Ringversuchsteilnehmer hat seine Ergebnisse zusammen mit detaillierten Angaben zu wichtigen Verfahrensdetails (z. B. verwendete Fasern, Extraktionsbedingungen, Chromatographie und Spektroskopie (GC-MS), Autosampler, Injektor, GC-Säulen und Temperaturprogramme) in Excel-Ergebniserfassungsblätter eingetragen (siehe Anhang 2). Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte per E-Mail bis zum 15. Mai 2009 (spätester Abgabetermin).

Für den Ringversuch hatten sich zunächst 35 Laboratorien verbindlich angemeldet, davon 24 externe und 11 interne Labors (innerhalb des Arbeitskreises). Ein Labor sagte kurz nach der Zusage wieder ab und erhielt daher keine Proben. 34 Labors (4 aus der Schweiz) erhielten die Ringversuchsproben und Kalibrierstandards zugesandt. 7 Labors lieferten ohne Begründung keine Resultate ab, weitere 4 Labors wurden aus verschiedenen

Gründen auf eigenen Wunsch von der Bewertung ausgeschlossen, z. B. da sie in der Laborumgebung keine stabilen Arbeitsbedingungen erhalten konnten, oder das Verfahren nicht einstudiert war; hiervon konnte ein Labor wegen Verfahrensabweichungen ohnehin nicht berücksichtigt werden. Zwei weitere Labors mussten ebenfalls auf Grund von Verfahrensabweichungen ausgeschlossen werden.

- Es konnten somit 21 Laboratorien in die Bewertung des Ringversuchs aufgenommen werden. Hiervon waren 14 Labors (d.h. 2/3) extern und somit nicht in die Vorversuche und Besprechungen des Arbeitskreises einbezogen worden. Diesen Labors diente als alleinige Information der Normentwurf E DIN 38407-41. Unter den Teilnehmern befanden sich auch 2 Labors aus der Schweiz. Die Liste der Teilnehmer befindet sich im Anhang 1.
- Die Auswertung ergab, dass nur von 2 Labors jeweils ein falsch positiver Befund ausgewiesen wurde (1,2-Dichlorethan und Toluol, jeweils in Probe 2) und keine falsch negativen Resultate abgegeben wurden. Vier Teilnehmer berichteten von Störungen der Analytik durch Blindwerte, die sie erkannt hätten jedoch nicht eliminieren konnten. Es handelte sich um Stoffe, die im Labor (zum Teil als Lösungsmittel) verwendet wurden. Auffällig wurden bei diesen Labors die Stoffe Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylol, MTBE und Dichlormethan mit zum Teil erhöhten Konzentrationen.

#### Weitere technische Angaben:

- Es wurde mehrheitlich die Carboxen/PDMS-Faser benützt, ¼ der Teilnehmer setzte die DVB/Carboxen/PDMS-Faser ein. Es konnte kein signifikanter Unterschied im Vergleich der Ergebnisse unter Verwendung der verschiedenen Faser-Typen beobachtet werden.
- Zwei Teilnehmer führten die SPME-Anreicherung manuell durch und erzielten dabei sehr gute Ringversuchsergebnisse.
- 14 Teilnehmer arbeiteten bei geschlossenem Split, 7 verwendeten eine Split-Injektion (Splitverhältnis zwischen 3:1 und 7:1). Die Mehrzahl der Teilnehmer (16) verwendeten Liner mit einem Innendurchmesser zwischen 0,70 und 1,00 mm. 10 Teilnehmer arbeiteten mit einer Septum-Injektion, 11 septumlos.
- 18 Teilnehmer benutzten ein Quadrupol-MS System im SIM-Modus, 3 ein Ion-Trap System.
- Als Interne Standards wurden die folgenden Stoffe verwendet: MTBE-D3 (8x), Toluol-D8 (5x), 1,2-Dichlorbenzol-D4 (8x), 2-Brom-1-chlorpropan (2x), Fluorbenzol (9x), Fluorbenzol-D5 (1x), Benzol-D6 (2x), 1,2-Dichlorethan-D4 (1x), alpha,alpha,alpha-Trifluortoluol (1x), 2-Chlortoluol (1x), Trichloranisol (1x) und Dibrommethan (1x).

Die Auswertung der Datensätze und Ermittlung der Verfahrenskenndaten erfolgte entsprechend der DIN/ISO 5725-2 von Frau Dipl.-Ing. Gerhild Donnevert an der Fachhochschule Gießen-Friedberg (Wiesenstr. 14, 35390 Gießen, Tel: +49 641 309-2334, Fax: +49 641 309-2917, E-Mail: [gerhild.donnevert@mni.fhgiessen.de](mailto:gerhild.donnevert@mni.fhgiessen.de)). Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind zusammen mit den Verfahrenskenndaten (z. B.: Soll- und Istwerte, Wiederfindungsraten, Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizient, Ausreißereliminierung etc.) in den Tabellen des Anhang 4 wiedergegeben. Anhang 5 zeigt die Ergebnisse in der Form einer graphischen Darstellung. Hier sind auch die drei Arten der eliminierten statistischen Ausreißer ausgewiesen kenntlich gemacht worden:

- Ausreißer vom Typ 1 – bezeichnet mit A (stark abweichender Einzelwert eines Labors),
- Ausreißer vom Typ 2 – bezeichnet mit B (stark abweichender Labormittelwert) und
- Ausreißer vom Typ 3 – bezeichnet mit C (große laborinterne Standardabweichung).

Zusammenfassende Beurteilung der Ergebnisse:

- Das Interesse am Ringversuch war hoch, so dass eine große Anzahl teilnehmender Laboratorien gewonnen werden konnte. Dies ermöglichte eine gesicherte statistische Auswertung der Ergebnisse.
- Der Anteil an Ausreißern je Parameter liegt in den Proben insgesamt recht niedrig und meist unter 6 %. Nur 5x liegt der Ausreißeranteil zwischen 15 % und 18 % und 1x bei 21 %.
- Der Anteil niedriger Konzentrationsniveaus war im Ringversuch ausreichend hoch gewählt worden, so dass eine Beurteilung des Anwendungsbereichs 0,01 µg/l bis 0,10 µg/l möglich wurde. Alle Datensätze der Parameter, die im Ringversuch mit niedrigen Konzentrationen zwischen 0,02 µg/l und 0,10 µg/l zudotiert waren, zeigten keine signifikant abweichenden Verfahrenskenndaten von denjenigen der höher dotierten Parameter.
- Die Wiederfindungsraten sind in Ordnung und liegen i.d.R. bei 100 %. Es konnten keine systematischen Abweichungen erkannt werden.
- Die Vergleichsvariationskoeffizienten ( $CV_R$ ) liegen recht niedrig und in der Regel deutlich unter 20 %. Nur 2  $CV_R$ -Werte lagen bei 25 %. Dies ist ein gutes Ergebnis.
- Die graphischen Auswertungen zeigen eine gute statistische Verteilung.

Fazit:

Das Ergebnis des externen Ringversuchs wurde vom Arbeitskreis DIN NA 119-01-03-02-05 AK ausnahmslos sehr positiv bewertet und dies, insbesondere auch vor dem Hintergrund der Teilnahme einer großen Anzahl (2/3) externer Laboratorien ohne einschlägige Erfahrung mit dem Normverfahren. Das Verfahren wird ganz offensichtlich nachweisbar gut beherrscht.

### **13 Messunsicherheit**

Die bei der Anwendung dieser Norm erhaltenen Analysenergebnisse sind mit einer Messunsicherheit behaftet, die bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen ist. Für die Ermittlung der Messunsicherheit sind im „Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten“ (DEV A0-4) Verfahren beschrieben, die es erlauben, diese aus laborinternen Validierungsdaten, Routine-Qualitätssicherungsmaßnahmen (Range- bzw. Mittelwert-Regelkarten) sowie Validierungs- und Zulassungsringsversuchen abzuschätzen. Die Messunsicherheit wird vorzugsweise als erweiterte Messunsicherheit angegeben. Dazu wird die ermittelte kombinierte Messunsicherheit – ausgedrückt als Standardabweichung oder Variationskoeffizient (siehe Anhang 4, Tabelle 1, 2 und 3) – mit einem Erweiterungsfaktor von 2 multipliziert. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von etwa 95%.

Die erweiterte Messunsicherheit kann – sofern noch keine geeigneten laborinternen Validierungsdaten vorliegen – auch durch Multiplikation des Vergleichsvariationskoeffizienten  $CV_R$  des Validierungsringsversuchs mit dem Faktor 2 geschätzt werden. Die so abgeleitete erweiterte Messunsicherheit dient jedoch nur zur Orientierung. Sie kann die Abschätzung der eigenen Messunsicherheit aus laborinternen Daten nicht ersetzen. Die Messunsicherheit ist konzentrations- und matrixabhängig und im unteren Anwendungsbereich des Verfahrens am größten.

## **14 Auswertung**

### **14.1 Kriterien für die Identifizierung von Substanzen**

Erfahrungsgemäß können für aufgenommene Massenspektren oder relative Peakintensitäten allgemeingültige Qualitätsgrenzen nicht immer eindeutig festgelegt werden. Diese Parameter können z. B. aufgrund von Schwankungen bestimmter Geräteparameter oder von Matrixeffekten einzelner Proben stark beeinflusst sein. Die sichere Identifizierung erfordert somit die Erfahrung eines Fachmannes und geschulten Anwenders.

In der Praxis wird die Identifizierung einer Verbindung in der Probe durch Vergleich der dort gemessenen Retentionszeiten und der zugehörigen relativen Intensitäten ausgewählter Ionen (Identifizierungsmassen, siehe auch Tabelle 14) aus dem Massenspektrum mit denen der Referenzsubstanzen in der Multikomponenten-Bezugslösung erreicht. Hierbei gelten die folgenden Bedingungen für die Identifizierung:

Die einzelne Verbindung in der Probe gilt als identifiziert, wenn:

- 1) die relative oder absolute Retentionszeit (RT) der jeweiligen Substanz im Einzelmassenchromatogramm (SIM) mit der relativen oder absoluten Retentionszeit der zugehörigen Referenzsubstanz im Chromatogramm der letzten gemessenen Multikomponenten-Bezugslösung innerhalb einer Grenzabweichung von  $\pm 0,2\%$  übereinstimmt;
- 2) mindestens 2 bis 3 ausgewählte Identifizierungsmassen bei der substanzspezifischen Retentionszeit vorkommen;
- 3) die relativen Intensitäten aller in der Probe gemessenen ausgewählten Identifizierungsmassen einzelner Substanzen nicht mehr als  $\pm (0,1I + 10)\%$  von denen der zugehörigen Substanzen aus der Bezugslösung abweichen. Hierbei ist I die relative Intensität der Identifizierungsmasse der einzelnen Referenzsubstanz.

#### Ein Rechenbeispiel zur Verdeutlichung:

Drei ausgewählte Identifizierungsmassen haben die folgenden relativen Intensitäten: 100 %, 50 % und 15 %. Die maximal erlaubte Abweichung in der Probe ist:

$\pm (0,1 \cdot 100 + 10)\% = \pm 20\%$ ; die relative Intensität in der Probe muss zwischen 80 % und 120 % liegen;

$\pm (0,1 \cdot 50 + 10)\% = \pm 15\%$ ; die relative Intensität in der Probe muss zwischen 35 % und 65 % liegen;

$\pm (0,1 \cdot 15 + 10)\% = \pm 11,5\%$ ; die relative Intensität in der Probe muss zwischen 3,5 % und 26,5 % liegen.

**Tabelle 14:** Vom einigen Teilnehmern des Arbeitskreises erprobte und empfohlene Ionen zur massenspektrometrischen Identifizierung und Quantifizierung. Die Ionen eines Halogen-Clusters sind farblich gleich gekennzeichnet ("grau"=kein Halogencluster / Kennzeichnung "X" für ausgewählte Quantifizierungsmasse)

Parameter	Ion	Labor									
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Benzol	50										
	77										
	78	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	79										
Bromdichlormethan	47										
	83	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	85		X								
	87										
	127										
129											
cis-1,2-Dichlorethen	61	X	X			X	X	X	X	X	X
	63										
	96		X			X				X	
	98					X				X	
Dibromchlormethan	127		X								
	129	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	131										
1,2-Dichlorethen	62	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	64										
	98										
	100										
1,1-Dichlorethen	61	X			X	X	X	X	X	X	X
	63										
	96		X								
	98		X								
Dichlormethan	49		X		X	X				X	
	51		X								
	84	X				X	X	X	X	X	X
	86										
88											
ETBE	57										
	59	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	87		X								
Ethylbenzol	91	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	106										
Geosmin	97				X						
	111										
	112		X			X		X	X	X	X
	125										
2-Methylisoborneol	95		X			X	X	X	X	X	X
	107				X						
MTBE	57										
	73	X	X		X	X	X	X	X	X	X
TAME	73	X	X		X			X	X	X	X
	87				X						

Parameter	Ion	Labor									
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Tetrachlorethen	129		X								X
	131										
	133										
	164										
	166	X	X		X	X	X	X	X	X	X
168											
Tetrachlormethan	117	X	X			X				X	
	119					X			X	X	X
	121										
Toluol	65										
	91	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	92										
trans-1,2-Dichlorethen	61		X		X	X			X	X	X
	63										
	96		X								
	98										
Tribrommethan	79					X					
	81					X					
	171										
	173	X	X				X	X	X	X	X
	175										
251											
253											
1,1,1-Trichlorethen	97	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	99		X								
	117										
	119										
Trichlorethen	95		X		X					X	
	97										
	130	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	132									X	
134											
Trichlormethan	47										
	83	X	X		X	X	X		X	X	X
	85										
87									X		
Vinylchlorid	62	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	64										
o-Xylol	91	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	105										
	106										
p-Xylol (m-Xylol)	91	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	105										
	106										

- Es ist zu beachten, dass in einem Massenspektrum der zu identifizierenden Verbindung in der Probe nach Untergrundsubtraktion keine Ionen signifikanter Intensität mit einer größeren Masse als die der zugehörigen Verbindung aus der Bezugslösung vorhanden sein dürfen.
- Die Identifizierung mit SIM-Verfahren (selected ion monitoring) ermöglicht zwar niedrige Nachweisgrenzen, sie basiert jedoch auf einem eingeschränkten Informationsgehalt. Bei unzureichendem Vorwissen über die Wasserprobe sollten daher zur Absicherung immer möglichst viele und aussagekräftige Massen gewählt werden. Die Einbeziehung von Brom- und Chlor-Isotopenmustern kann für die Identifizierung sehr wertvoll sein (siehe auch Tabelle 14).

## 14.2 Angabe des Ergebnisses

Die Massenkonzentration der Stoffe nach Tabelle 1 wird in Mikrogramm je Liter auf zwei signifikante Stellen angegeben. Bei Massenkonzentrationen unter 0,1 µg/l wird nur eine signifikante Stelle angegeben.

Beispiele:

Tribrommethan	12	µg/l
Tetrachlorethen	5,4	µg/l
o-Xylol	0,26	µg/l
Vinylchlorid	0,07	µg/l
2-Methylisoborneol	0,01	µg/l

## 15 **Literatur**

### **A Grundlagen, Übersichtsartikel, Theorie und typische Anwendungsbereiche**

Arthur, C. L., Potter, D. W., Buchholz, K. D., Motlagh, S., Pawliszyn, J.: Solid-Phase Microextraction for the Direct Analysis of Water: Theory and Practice. LC-GC 10, (Nr. 9) 656-661 (1992).

Arthur, C. L., Pawliszyn, J.: Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. J. Anal. Chem., 62 (1990) 2145-2148.

Belardi, R. P., Pawliszyn, J.: The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns. Water Pollution Res. J. Can., 24 (1989) 179-191.

Louch, D., Motlagh, S., Pawliszyn, J.: Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers. J. Anal. Chem., 64 (1992) 187-1199.

Arthur, C. L., Pratt, K., Motlagh, S., Pawliszyn, J., Belardi, R. P.: Environmental Analysis of Organic Compounds in Water Using Solid Phase Micro Extraction. J. High Resolut. Chromatogr., 15 (1992) 741-744.

Zhang, Z., Pawliszyn, J.: Headspace Solid-Phase Microextraction. *J. Anal. Chem.*, 65 (1993) 1843-1852.

Eisert, R., Levsen, K.: Determination of organophosphorus, triazine and 2,6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 351 (1995) 555-562.

Arthur, C. L., Killam, L. M., Buchholz, K. D., Pawliszyn, J., Berg, J. R.: Automation and Optimization of Solid-Phase Microextraction. *J. Anal. Chem.*, 64 (1992) 1960-1966.

Eisert, R., Levsen, K., Wünsch, G.: Multi-Rückstandsmethode zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen aus wäßrigen Proben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion und Gaschromatographie. *Vom Wasser*, 86 (1996) 1-17.

Popp, P., Mothes, S., Brüggemann, L.: Nachweis von Pestiziden in Wässern mit Festphasenmikroextraktion (SPME) und Gaschromatographie. *Vom Wasser*, 85 (1995) 229-240.

Koch, J., Völker, P.: Artefaktfreie GC-Bestimmung von Trihalogenmethanen in Schwimmbeckenwasser nach Anreicherung mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 25 (1997) 87-95.

Legind, C. N., Karlson, U., Burken, J. G., Reichenberg, F., Mayer, P.: Determining Chemical Activity of (Semi)volatile Compounds by Headspace Solid-Phase Microextraction. *Anal. Chem.*, 79 (2007) 2869-2876.

Marczak, M., Wolska, L., Chrzanowski, W., Namiesnik, J.: Microanalysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Water Samples – Methods and Instruments. *Microchim Acta* 155 (2006) 331-348.

Ouyang, G., Pawliszyn, J.: SPME in environmental analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1059-1073.

Silva, R. C., Aguiar, P. M. S., Augusto, F.: Coupling of Dynamic Headspace Sampling and Solid Phase Microextraction. *Chromatographia* 60 (2004) 687-691.

G.Vas, K.Vékey: Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 39 (2004) 233-254.

## **B neuere Literaturstellen mit Anwendungsbeispielen aus dem Bereich VOCs**

Achten, C., Kolb, A., Püttmann, W.: Sensitive method for determination of methyl tert-butyl ether (MTBE) in water by use of headspace-SPME/GC-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371 (2001) 519-525.

Alonso, A., Fernández-Torroba, M. A., Tena, M. T., Pons, B.: Development and Validation of a Solid-Phase Microextraction Method for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Groundwater Samples. *Chromatographia*, 57 (2003) 369-378.

Antelo, A., Lasa, M., Millán, E.: Use of Experimental Design to Develop a Method for Analysis of 1,3-Dichloropropene Isomers in Water by HS-SPME and GC-ECD. *Chromatographia*, 66, (2007) 555-563.

Dermietzel, J., Strenge, G.: Determination of VOC contamination in borehole sediments by headspace-SPME-GC analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 645-647.

Fries, E., Püttmann, W.: Improvement of HS-SPME for analysis of volatile organic compounds (VOC) in water samples by simultaneous direct fiber cooling and freezing of analyte solution. *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1497-1503

Kos, G., Ariya, P. A.: Determination of a wide range of volatile and semivolatile organic compounds in snow by use of solid-phase micro-extraction (SPME). *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 57-66.

Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J.: Quantitative Analysis of Fuel-Related Hydrocarbons in Surface Water and Wastewater Samples by Solid-Phase Microextraction. *Anal. Chem.*, 68 (1996) 144-155.

Popp, E., Paschke, A.: Solid Phase Microextraction of Volatile Organic Compounds Using Carboxen-Polydimethylsiloxane Fibers. *Chromatographia*, 46,(1997) 419-424.

Penalver, A., Pocurull, E., Borrull, F., Marcé, R. M.: Evaluation of Parameters in Solid-Phase Microextraction Process. *Chromatographia*, 50 (1999) 685-688.

Prikryl, P., Kubinec, R., Jurdakova, H., Sevcic, J., Ostrovsky, I., Sojak, L., Berezkin, V.: Comparison of Needle Concentrator with SPME for GC Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes in Aqueous Samples. *Chromatographia*, 64 (2006) 65-70.

Tumbiolo, S., Gal, J.-F., Maria, P.-C., Zerbinati, O.: Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by solid phase micro-extraction/gas chromatography/ mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 380 (2004) 824-830.

Zhou, S., Huang, J., Gao, X., Zhao, L.: SPME-GC-MSD for Determination of Nine Phenyl Compounds in Snow Water in Beijing China. *Chromatographia* 62 (2005) 109-111.

Nakamura, S., Daishima, S.: Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 548 (2005) 79-85.

Antoniou, V., Koukouraki, E.E., Diamadopoulos, E.: Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 1132 (2006) 310-314.

San-Juan, P.M., Carrillo, J.D., Tena, M.T.: Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water. *J. Chromatogr.*, 1139 (2007) 27-35.

Godelmann, R., Limmert, S., Kuballa, Th.: Implementation of headspace solid-phase microextraction – GC-MS/MS methodology for determination of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in wine. Eur Food Res Technol. Received: 8 February 2007 / Revised: 10 August 2007 / Accepted: 15 August 2007.

### **C      Literaturstellen aus weiteren Quellen**

Betz, V., Vormstein, R., Plaggenborg, L.: Simultane Bestimmung von BTEX und LHKW in Wasserproben. LaborPraxis Juli/August, 34-35 (1997).

**Anhang 1 Teilnehmer am Ringversuch zur DIN 38407-41**

- Herr Oberfeldapotheker Johannes Schröder, Zentrales Institut des Sanitätsdienstes der Bundeswehr Kiel / Dienstort Berlin, Scharnhorststr. 13, 10115 Berlin
- Herr Dr. Harald Färber, Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit der Universität Bonn (IHÖG), Sigmund-Freud-Str. 25, 53105 Bonn
- Herr Christian Ostermeier, InfraServ GmbH & Co. Gendorf KG, Umweltmessungen und Prozessanalysetechnik, Industrieparkstraße 1, 84508 Burgkirchen
- Frau Dipl.-Chem. Annegret Tischendorf, Südsachsen Wasser GmbH, Schneeberger Str. 8, 09125 Chemnitz
- Frau Dipl.-Ing. Angelika Fink, Hessenwasser GmbH & Co KG, Gräfenhäuser Straße 118, 64293 Darmstadt
- Herr Heiko Börner, DREWAG Stadtwerke Dresden GmbH, Trinkwasserlabor, Kohlenstr. 23, 01189 Dresden
- Herr Dr. Stephan Junk, ERGO Umweltinstitut GmbH, Lauensteiner Str. 42, 01277 Dresden
- Frau Kristin Bopp, Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart, Schaflandstr. 3/2, 70736 Fellbach
- Herr Dr. Ralf Donau, Landeslabor Berlin-Brandenburg, Gerhard-Neumann-Str. 2/3, 15236 Frankfurt/Oder
- Frau Dr.-Ing. Ludmila Havlik, Chemisches Labor Dr. Wirts und Partner Sachverständigen GmbH, Rutenbergstr. 59, 30559 Hannover
- Herr Dr. Thomas Kuballa, Chemisches- und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe, Weißenburger Str. 3, 76187 Karlsruhe
- Herr Dr. Axel Matthiessen, ZE Medizinaluntersuchungsamt und Krankenhaushygiene im Universitätsklinikum S.-H., Campus Kiel, Brunswiker Str. 4, 24105 Kiel
- Herr Martin Effenberger, Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AÖR, Abwasserinstitut (TA-3), Egonstraße, 51061 Köln
- Herr Dipl.-Ing. Thoralf Volquardsen, Zweckverband Landeswasserversorgung, Betriebs- und Forschungslabor, Am spitzen Berg 1, 89129 Langenau
- Frau Katrin Stahr, ÖHMI Analytik GmbH, Berliner Chaussee 66, 39114 Magdeburg
- Herr Dr. Friedrich Werres, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser – Beratungs- und Entwicklungs GmbH, Moritzstr. 26, 45476 Mülheim an der Ruhr
- Herr Patrik Bachmann, Alcan Technology & Management Ltd., Badische Bahnhofstrasse 16, CH-8212 NEUHAUSEN, SCHWEIZ
- Herr Ulrich Pulheim, Solvay Chemicals, Labor L-QC, Ludwigstrasse 10, 47495 Rheinberg
- Herr Michael Tokarsky, UIS Umweltinstitut synlab GmbH, Organik+Sonderanalytik, Hohnerstr. 23, 70469 Stuttgart
- Herr Dr. Michael Rost, SGS Institut Fresenius GmbH, Im Maisel 14, 65232 Taunusstein
- Herrn Dipl.-Chem. HTL Marcel Leemann und Herr Rolf Pfister, Stadt Zürich Wasserversorgung, Postfach 11 79, CH-8021 ZÜRICH, SCHWEIZ

## Anhang 2 Ergebniserfassungsbogen zum Ringversuch

### Validierungsringversuch DIN 38407-41 / Wichtige Hinweise

#### An die Teilnehmer des Validierungsringversuchs DIN 38407-41

Vielen Dank für Ihre Bereitschaft zur Mitarbeit. Diese Datei enthält nachfolgend einige wichtige Informationen zum Ringversuch und wird darüber hinaus zur Datenerfassung ihrer Ergebnisse benötigt.

Versanddatum für die Proben zum Ringversuch ist - wie angekündigt - der 28.04.2009. Die Proben sollten am folgenden Tag (bis 12:00) Uhr bei Ihnen sein. Bitte fragen Sie ggf. in Ihrer Zentrale nach.

**Spätester Beginn für die Probenbearbeitung ist der 4. Mai 2009**

Der Ringversuch wird an 3 Proben durchgeführt:

<b>Probe 1: Trinkwasser (ungechlort), aufgestockt</b>	<b>Volumen: etwa 270 mL</b>
<b>Probe 2: Grundwasser, aufgestockt</b>	<b>Volumen: etwa 270 mL</b>
<b>Probe 3: Oberflächenwasser, aufgestockt</b>	<b>Volumen: etwa 270 mL</b>

Die Paketsendung enthält zusätzlich den Kalibrierstandard gelöst in Methanol (nur innerhalb Deutschlands). Laboratorien außerhalb Deutschlands erhalten den Kalibrierstandard von einem Partnerlabor im eigenen Land. Alle im Ringversuch zu untersuchenden Substanzen sind in 2 Gefäßen mit bekannten Konzentrationen enthalten.

Die **kleinere Flasche (Ampulle)** enthält nur die Stoffe **2-Methylisoborneol und Geosmin** mit einer Konzentration von je 50 µg/mL. Die **größere Flasche (Certan-Gefäß)** enthält alle übrigen Stoffe. Deren Konzentration beträgt meistens auch 50 µg/mL. **Nur die Stoffe Ethylbenzol, o-Xylol, p-Xylol, Benzol und Toluol sind mit einer niedrigeren Konzentration** von 10 µg/mL enthalten (siehe auch Beipackzettel).

**Bitte verwenden Sie für den Ringversuch den zur Verfügung gestellten Kalibrierstandard**, aus dem Sie sich entsprechende Verdünnungen anfertigen können.

**Jede Probe ist 4 mal zu messen.** Für ggf. gewünschte Nachuntersuchungen ist es empfehlenswert, zusätzliche Headspace-Vials mit den Proben zu befüllen. Die Trinkwasserprobe enthält alle Parameter in messbaren Konzentrationen. Die Grundwasser- und Oberflächenwasserprobe wurden nicht mit allen Stoffen aufgestockt. Eine Einstellung des pH-Wertes vor der Messung ist nicht notwendig.

Die Proben enthalten Methanol als Lösungsvermittler in einer Konzentration von 90 µg/L und wurden mit Natriumazid (40 mg/L) stabilisiert. Zwischen m- und p-Xylol muss nicht unterschieden werden. Es genügt hier, einen Summenwert für beide Parameter anzugeben. Die Konzentration der Analyten liegt in den folgenden Grenzen:

Trinkwasser: 0,10 bis 0,40 µg/L für Trihalogenmethane  
0,02 bis 0,10 µg/L für 2-Methylisoborneol und Geosmin  
0,04 bis 0,40 µg/L für alle übrigen Stoffe

Grundwasser: 0,04 bis 1,00 µg/L für alle zugegebenen Stoffe

Oberflächenwasser: 0,50 bis 5,00 µg/L für alle zugegebenen Stoffe  
0,04 bis 0,10 µg/L für 2-Methylisoborneol und Geosmin

Bei der Durchführung des Verfahrens sind die Vorgaben des Manuskriptentwurfes strikt einzuhalten. Abweichungen hiervon sind im Tabellenblatt "Allgemeine Angaben" ausführlich zu begründen. Bei ergebnisrelevanten Abweichungen können die Daten nicht für die Auswertung berücksichtigt werden.

Angaben zur Analytik sowie die Analysenergebnisse der Proben 1, 2 und 3 sind in den entsprechend bezeichneten Tabellenblättern ( 2 ) bis ( 7 ) zu erfassen. Alle Eingabefelder sind gelb hinterlegt, die andern Felder sind gesperrt, da die Formate für die Auswertung des Ringversuches nicht geändert werden dürfen.

**Spätester Abgabetermin für die Ergebnisse ist der 15. Mai 2009 (Freitag)**

**Bitte verwenden Sie zur Mitteilung Ihrer Ergebnisse ausschließlich dieses Ergebnisformular** und senden Sie die Ergebnisse per E-Mail an:

**[f.werres@iwv-online.de](mailto:f.werres@iwv-online.de)**

Für Rückfragen stehe ich gerne zur Verfügung

Bitte nur im Ausnahmefall die Papierform wählen! In diesem Fall die ausgefüllten und ausgedruckten Tabellenblätter an die nachfolgende Adresse senden:

Dr. Friedrich Werres

Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser

Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

Moritzstr. 26

D-45476 Mülheim an der Ruhr

Tel: +49 (0)208-40303-220

Fax: +49 (0)208-40303-80

**Validierungsringversuch DIN 38407-41 / Allgemeine Angaben**

<b>Labor-Nr.</b>	<input type="text"/> (wird später ausgefüllt)
<b>Name des Labors</b>	<input type="text"/>
<b>Ansprechpartner</b>	<input type="text"/>
<b>Tel.-Nr.</b>	<input type="text"/>
<b>E-Mail</b>	<input type="text"/>
<b>Probeneingang, Datum:</b>	<input type="text"/>
<b>Probenlagerung, Bedingungen:</b>	<input type="text"/>
<b>Beginn der Analytik, Datum:</b>	<input type="text"/>
<b>Ende der Analytik, Datum:</b>	<input type="text"/>
<b>Ergebnisse abgegeben, Datum:</b>	<input type="text"/>

**Beschreibung von Abweichungen und Kommentare zum Verfahren**

(Gründe für Abweichungen von der Verfahrensvorschrift sind ausführlich zu beschreiben)

bitte eintragen: Ort und Datum sowie Laborleitung

## Validierungsringversuch DIN 38407-41 / Angaben zur Analytik

Labor-Nr.

(wird später ausgefüllt)

**Headspace-Festphasenmikroextraktion (SPME)**Probenvolumen:  mL Gefäß-Nennvolumen  mLFasertyp: SPME-Kanüle:  gaugeExtraktionszeit:  minExtraktionstemperatur:  °CAutosampller (Hersteller/Typ): Agitation:  mittels Rühren (Zutreffendes ankreuzen)oder  durch Bewegung des Vials (Zutreffendes ankreuzen)Geschwindigkeit der Agitation  U/minDesorption im Injektor:  min mit  °CLiner (Innendurchmesser)  mm**Gaschromatographie**GC (Hersteller/Typ): GC-Säule (Hersteller/Typ): Länge / Film / Durchmesser: Trägergas und Reinheit: Fluss  mL/min bei  °CInjektion:  ohne Split

(Zutreffendes ankreuzen)

 mit SplitSplitverhältnis: Injektor:  ohne Septum

(Zutreffendes ankreuzen)

 mit Septum

Septumspülung (ja / nein)

Temperaturprogramm (Ofen): 

bitte eintragen: Ort und Datum sowie Laborleitung

## Validierungsringversuch DIN 38407-41 / Angaben zur Analytik

**Labor-Nr.**

(wird später ausgefüllt)

**Massenspektrometrie****MS (Hersteller/Typ):****Massenauftrennung:**Quadrupol Ion Trap 

(Zutreffendes ankreuzen)

**Ionisierung:**EI (pos.), 70 eV 

(ggf. ankreuzen)

andere

**Mess-Modus:**full scan 

(Zutreffendes ankreuzen)

oder

SIM 

(Zutreffendes ankreuzen)

oder

MS/MS 

(Zutreffendes ankreuzen)

**Spektroskopische Bedingungen:**

Bitte die zur Identifizierung und Quantifizierung ausgewählten Ionen angeben. Wenn für die Quantifizierung ein einzelnes Ion verwendet wurde, bitte dieses mit einem "(Q)" kennzeichnen.

Benzol	
Bromdichlormethan	
cis-1,2-Dichlorethen	
Dibromchlormethan	
1,2-Dichlorethan	
1,1-Dichlorethen	
Dichlormethan	
ETBE	
Ethylbenzol	
Geosmin	
2-Methylisoborneol	
MTBE	
TAME	
Tetrachlorethen	
Tetrachlormethan	
Toluol	
trans-1,2-Dichlorethen	
Tribrommethan	
1,1,1-Trichlorethan	
Trichlorethen	
Trichlormethan	
Vinylchlorid	
o-Xylol	
p-Xylol / m-Xylol (Summe)	

bitte eintragen: Ort und Datum sowie Laborleitung

## Validierungsringversuch DIN 38407-41 / Ergebnisse Probe 1

Labor-Nr.  (wird später ausgefüllt)Probe Nr.  **Trinkwasser, aufgestockt**In Probe 1 wurden alle Parameter hinzudotiert

Parameter	Angaben zur Quantifizierung	Massenkonzentrationen in µg/L (Angabe mit 3 Nachkommastellen)			
	Bezug auf ISTD-Nr.	1. Analyse	2. Analyse	3. Analyse	4. Analyse
Benzol					
Bromdichlormethan					
cis-1,2-Dichlorethen					
Dibromchlormethan					
1,2-Dichlorethan					
1,1-Dichlorethen					
Dichlormethan					
ETBE					
Ethylbenzol					
Geosmin					
2-Methylisoborneol					
MTBE					
TAME					
Tetrachlorethen					
Tetrachlormethan					
Toluol					
trans-1,2-Dichlorethen					
Tribrommethan					
1,1,1-Trichlorethan					
Trichlorethen					
Trichlormethan					
Vinylchlorid					
o-Xylol					
p-Xylol / m-Xylol (Summe)					

Interne Standardsubstanzen	ISTD-Nr.
MTBE-D3	1
Toluol-D8	2
1,2-Dichlorbenzol-D4	3
2-Brom-1-chlorpropan	4
Fluorbenzol	5
1-Brom-2-chlorethan	6
<i>weitere:</i>	
	7
	8

 bitte eintragen: Ort und Datum sowie Laborleitung

**Validierungsringversuch DIN 38407-41 / Ergebnisse Probe 2**

Labor-Nr.:  (wird später ausgefüllt)  
 Probe Nr.:  **Grundwasser, aufgestockt**

In Probe 2 wurden nicht alle Parameter hinzudotiert

Parameter	Angaben zur Quantifizierung	Massenkonzentrationen in µg/L (Angabe mit 3 Nachkommastellen)			
	Bezug auf ISTD-Nr.	1. Analyse	2. Analyse	3. Analyse	4. Analyse
Benzol					
Bromdichlormethan					
cis-1,2-Dichlorethen					
Dibromchlormethan					
1,2-Dichlorethan					
1,1-Dichlorethen					
Dichlormethan					
ETBE					
Ethylbenzol					
Geosmin					
2-Methylisoborneol					
MTBE					
TAME					
Tetrachlorethen					
Tetrachlormethan					
Toluol					
trans-1,2-Dichlorethen					
Tribrommethan					
1,1,1-Trichlorethan					
Trichlorethen					
Trichlormethan					
Vinylchlorid					
o-Xylol					
p-Xylol / m-Xylol (Summe)					

Interne Standardsubstanzen	ISTD-Nr.
MTBE-D3	1
Toluol-D8	2
1,2-Dichlorbenzol-D4	3
2-Brom-1-chlorpropan	4
Fluorbenzol	5
1-Brom-2-chlorethan	6
<i>weitere:</i>	
	7
	8

bitte eintragen: Ort und Datum sowie Laborleitung

**Validierungsringversuch DIN 38407-41 / Ergebnisse Probe 3**

Labor-Nr.:  (wird später ausgefüllt)  
 Probe Nr.:  **Oberflächenwasser, aufgestockt**

In Probe 3 wurden nicht alle Parameter hinzudotiert

Parameter	Angaben zur Quantifizierung	Massenkonzentrationen in µg/L (Angabe mit 3 Nachkommastellen)			
	Bezug auf ISTD-Nr.	1. Analyse	2. Analyse	3. Analyse	4. Analyse
Benzol					
Bromdichlormethan					
cis-1,2-Dichlorethen					
Dibromchlormethan					
1,2-Dichlorethan					
1,1-Dichlorethen					
Dichlormethan					
ETBE					
Ethylbenzol					
Geosmin					
2-Methylisoborneol					
MTBE					
TAME					
Tetrachlorethen					
Tetrachlormethan					
Toluol					
trans-1,2-Dichlorethen					
Tribrommethan					
1,1,1-Trichlorethan					
Trichlorethen					
Trichlormethan					
Vinylchlorid					
o-Xylol					
p-Xylol / m-Xylol (Summe)					

Interne Standardsubstanzen	ISTD-Nr.
<i>MTBE-D3</i>	1
<i>Toluol-D8</i>	2
<i>1,2-Dichlorbenzol-D4</i>	3
<i>2-Brom-1-chlorpropan</i>	4
<i>Fluorbenzol</i>	5
<i>1-Brom-2-chlorethan</i>	6
<i>weitere:</i>	
	7
	8

bitte eintragen: Ort und Datum sowie Laborleitung

**Anhang 3 Vorgabewerte (Sollwerte) zum Ringversuch DIN 38407-41 (in µg/l)**

Parameter	Probe 1 (Trinkwasser)	Probe 2 (Grundwasser)	Probe 3 (Oberflächenwasser)
Benzol	0,084		0,986
Bromdichlormethan	0,304		
cis-1,2-Dichlorethen	0,369	0,717	
Dibromchlormethan	0,392		
1,2-Dichlorethan	0,320		2,000
1,1-Dichlorethen	0,101	0,097	
Dichlormethan	0,204	0,851	
ETBE	0,093		0,584
Ethylbenzol	0,044		0,826
Geosmin	0,028		0,040
2-Methylisoborneol	0,028		0,040
MTBE	0,071		1,184
TAME	0,097		0,730
Tetrachlorethen	0,259	0,907	2,592
Tetrachlormethan	0,204	0,076	
Toluol	0,134		0,974
trans-1,2-Dichlorethen	0,202	0,302	
Tribrommethan	0,222		
1,1,1-Trichlorethan	0,300	0,300	
Trichlorethen	0,308	0,818	2,336
Trichlormethan	0,151	0,517	
Vinylchlorid	0,131	0,155	
o-Xylol	0,056		0,704
p-Xylol	0,083		0,826

## Anhang 4 Tabellarische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs

## Ringversuch zur DIN 38407-41 „Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) nach Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME)“

## Verfahrenskenndaten nach DIN/ISO 5725-2

Tabelle1: Trinkwasser

Probe	Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> <sub>AP</sub>	$\bar{x}$	<i>x</i> <sub>soll</sub>	$\eta$	<i>s</i> <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	<i>s</i> <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>
1 Trinkwasser, aufgestockt	Benzol	17	68	5,6	0,082	0,084	97,4	0,0100	12,2	0,0048	5,9
	Bromdichlormethan	19	76	5,0	0,298	0,304	98,1	0,0358	12,0	0,0154	5,2
	cis-1,2-Dichlorethen	19	76	0,0	0,354	0,369	95,9	0,0399	11,3	0,0188	5,3
	Dibromchlormethan	19	76	5,0	0,365	0,392	93,1	0,0573	15,7	0,0232	6,4
	1,2-Dichlorethan	19	76	0,0	0,320	0,320	99,9	0,0413	12,9	0,0172	5,4
	1,1-Dichlorethen	17	68	5,6	0,103	0,101	101,9	0,0181	17,5	0,0076	7,4
	Dichlormethan	15	60	0,0	0,213	0,204	104,3	0,0503	23,6	0,0141	6,6
	ETBE	17	68	10,5	0,090	0,093	96,6	0,0095	10,5	0,0043	4,8
	Ethylbenzol	18	71	1,4	0,041	0,044	93,6	0,0084	20,4	0,0032	7,8
	Geosmin	18	72	5,3	0,026	0,028	92,7	0,0051	19,7	0,0028	10,9
	2-Methylisoborneol	18	72	5,3	0,028	0,028	99,5	0,0066	23,9	0,0027	9,6
	MTBE	15	60	0,0	0,078	0,071	110,1	0,0135	17,2	0,0068	8,7
	TAME	18	72	5,3	0,090	0,097	92,8	0,0123	13,7	0,0048	5,4
	Tetrachlorethen	16	64	11,1	0,226	0,259	87,2	0,0344	15,2	0,0140	6,2
	Tetrachlormethan	19	76	0,0	0,186	0,204	91,0	0,0250	13,4	0,0144	7,8
	Toluol	18	72	0,0	0,130	0,134	96,9	0,0217	16,7	0,0102	7,8
	trans-1,2-Dichlorethen	15	60	16,7	0,195	0,202	96,7	0,0200	10,2	0,0067	3,4
	Tribrommethan	18	72	5,3	0,226	0,222	101,8	0,0388	17,2	0,0142	6,3
	1,1,1-Trichlorethan	19	76	5,0	0,273	0,300	91,0	0,0409	15,0	0,0148	5,4
	Trichlorethen	20	80	0,0	0,290	0,308	94,2	0,0479	16,5	0,0156	5,4
Trichlormethan	18	72	0,0	0,176	0,151	116,6	0,0436	24,8	0,0112	6,4	
Vinylchlorid	18	72	5,3	0,107	0,131	81,9	0,0227	21,2	0,0089	8,3	
o-Xylol	17	67	5,6	0,056	0,056	99,1	0,0099	17,8	0,0040	7,2	
p-Xylol / m-Xylol (Summe)	14	55	17,9	0,075	0,083	89,9	0,0098	13,1	0,0044	5,9	

**Tabelle 2: Grundwasser**

Probe	Wirkstoff	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> <sub>AP</sub>	$\bar{x}$	<i>x</i> <sub>soll</sub>	$\eta$	<i>s</i> <sub>R</sub>	<i>CV</i> <sub>R</sub>	<i>s</i> <sub>r</sub>	<i>CV</i> <sub>r</sub>
2 Grundwasser, aufgestockt	cis-1,2-Dichlorethen	19	76	0,0	0,682	0,717	95,1	0,0754	11,1	0,0377	5,5
	1,1-Dichlorethen	17	68	10,5	0,096	0,097	99,2	0,0150	15,6	0,0053	5,6
	Dichlormethan	15	60	6,3	0,902	0,851	106,0	0,1717	19,0	0,0450	5,0
	Tetrachlorethen	15	60	16,7	0,802	0,907	88,4	0,1358	16,9	0,0453	5,6
	Tetrachlormethan	15	60	21,1	0,075	0,076	98,5	0,0116	15,4	0,0034	4,5
	trans-1,2-Dichlorethen	16	64	11,1	0,291	0,302	96,3	0,0352	12,1	0,0156	5,3
	1,1,1-Trichlorethan	20	80	0,0	0,269	0,300	89,7	0,0363	13,5	0,0174	6,5
	Trichlorethen	20	80	0,0	0,767	0,818	93,8	0,1162	15,1	0,0542	7,1
	Trichlormethan	19	76	0,0	0,518	0,517	100,3	0,0708	13,7	0,0301	5,8
	Vinylchlorid	15	60	11,8	0,138	0,155	89,0	0,0263	19,0	0,0097	7,0

**Tabelle 3: Oberflächenwasser**

Probe	Wirkstoff	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> <sub>AP</sub>	$\bar{x}$	<i>x</i> <sub>soll</sub>	$\eta$	<i>s</i> <sub>R</sub>	<i>CV</i> <sub>R</sub>	<i>s</i> <sub>r</sub>	<i>CV</i> <sub>r</sub>
3 Oberflächen- wasser, aufgestockt	Benzol	18	72	5,3	0,910	0,986	92,3	0,1206	13,3	0,0367	4,0
	1,2-Dichlorethan	16	64	11,1	2,021	2,000	101,0	0,2427	12,0	0,0576	2,9
	ETBE	16	64	15,8	0,577	0,584	98,9	0,0677	11,7	0,0214	3,7
	Ethylbenzol	17	68	10,5	0,731	0,826	88,5	0,0866	11,8	0,0415	5,7
	Geosmin	18	69	5,5	0,046	0,040	114,2	0,0090	19,6	0,0029	6,4
	2-Methylisoborneol	18	69	5,5	0,043	0,040	106,3	0,0107	25,2	0,0039	9,2
	MTBE	14	56	17,6	1,275	1,184	107,7	0,1580	12,4	0,0555	4,4
	TAME	17	68	10,5	0,695	0,730	95,1	0,0831	12,0	0,0280	4,0
	Tetrachlorethen	17	68	5,6	2,171	2,592	83,8	0,2800	12,9	0,1227	5,7
	Toluol	17	68	10,5	0,807	0,974	82,8	0,1255	15,6	0,0370	4,6
	Trichlorethen	19	76	5,0	2,127	2,336	91,0	0,2551	12,0	0,1086	5,1
	o-Xylol	17	68	10,5	0,656	0,704	93,2	0,0906	13,8	0,0290	4,4
	p-Xylol / m-Xylol (Summe)	17	68	10,5	0,754	0,826	91,2	0,1088	14,4	0,0405	5,4

## Legende:

$l$	Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
$n$	Anzahl der Analysenergebnisse nach Ausreißereliminierung
$n_{AP}$	Ausreißeranteil in %
$\bar{x}$	Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch in $\mu\text{g/l}$
$x_{\text{soll}}$	Sollwert in $\mu\text{g/l}$
$\eta$	Wiederfindungsrate in %
$s_R$	Vergleichsstandardabweichung in $\mu\text{g/l}$
$CV_R$	Vergleichsvariationskoeffizient in %
$s_r$	Wiederholstandardabweichung in $\mu\text{g/l}$
$CV_r$	Wiederholvariationskoeffizient in %

## Anhang 5 Graphische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs

### Validierung der DIN 38407-41 „Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser mit GC-MS nach HS-SPME“

#### Probe 1: Trinkwasser, aufgestockt

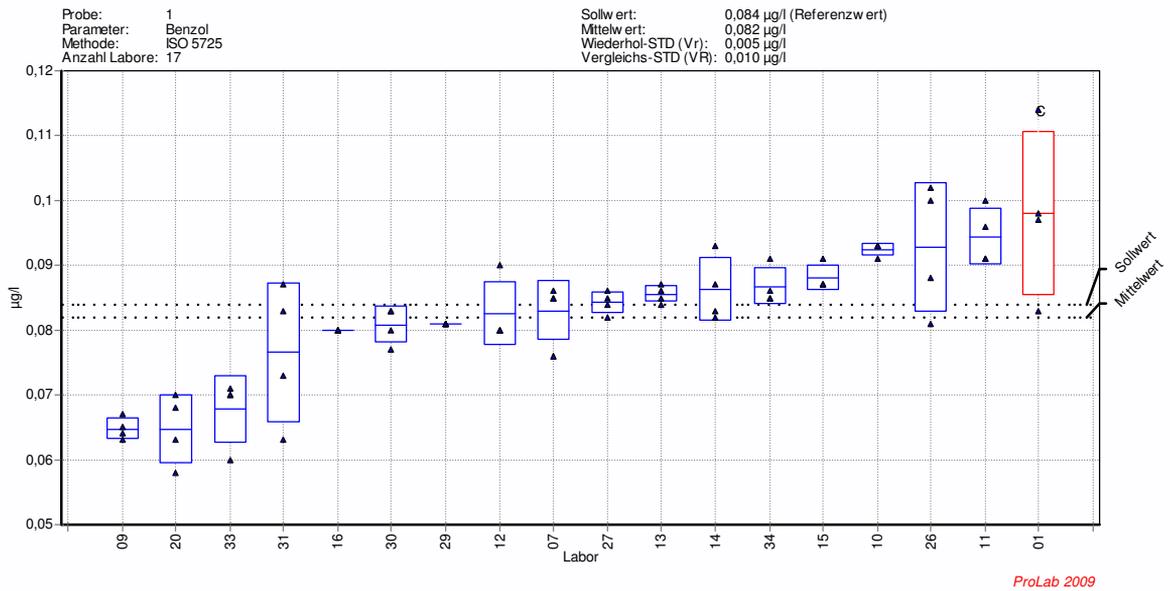


Bild 1: Benzol, Probe 1

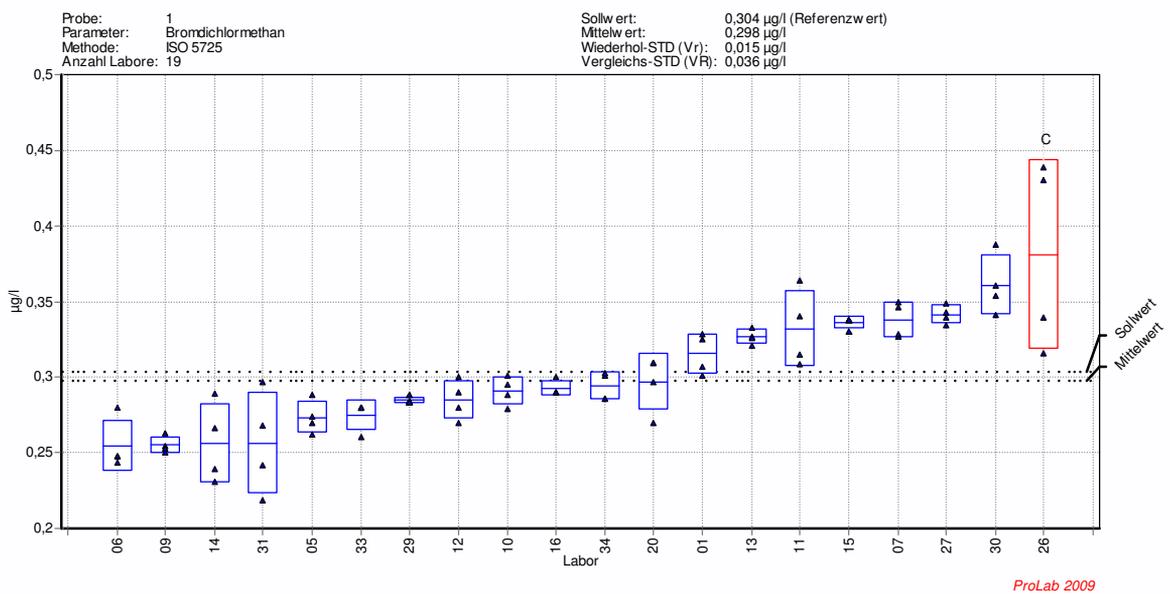


Bild 2: Bromdichlormethan, Probe 1

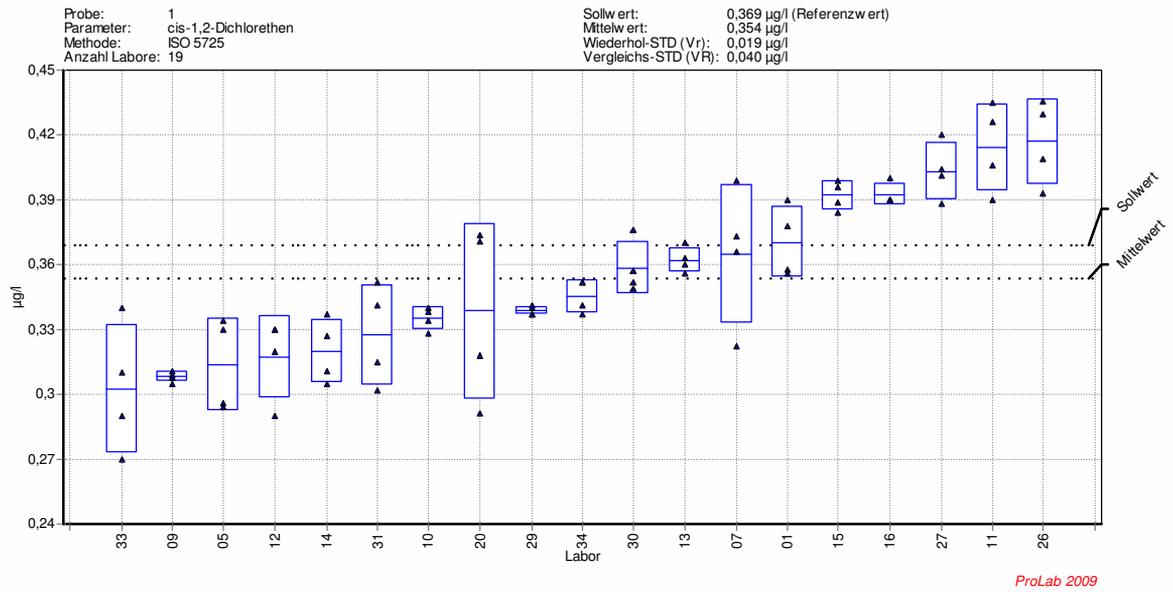


Bild 3: cis-1,2-Dichlorethen, Probe 1

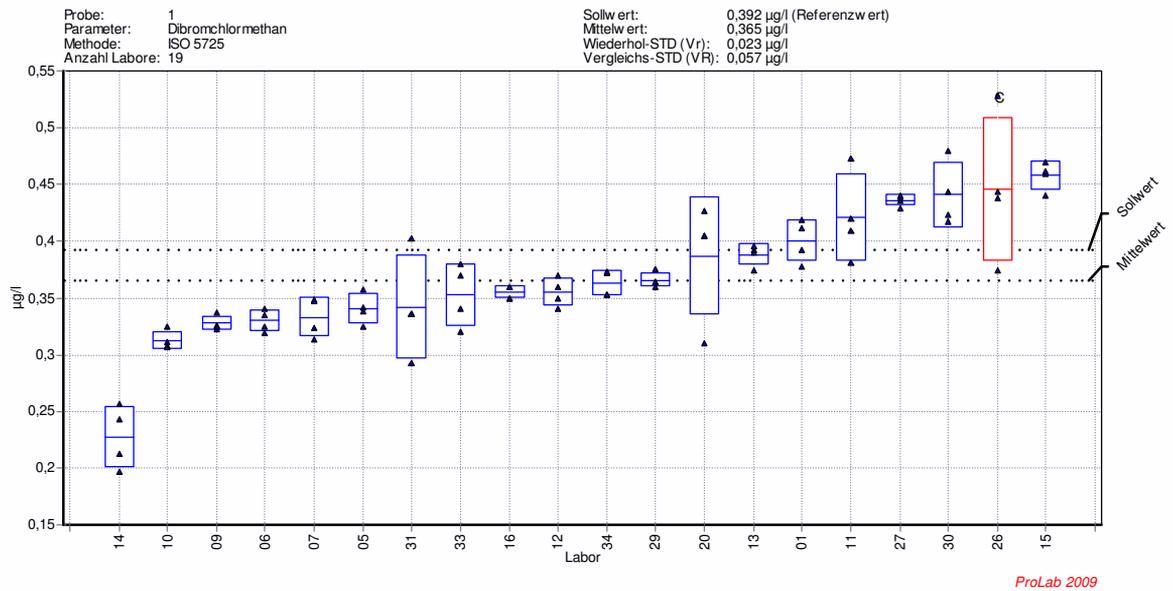


Bild 4: Dibromchlormethan, Probe 1

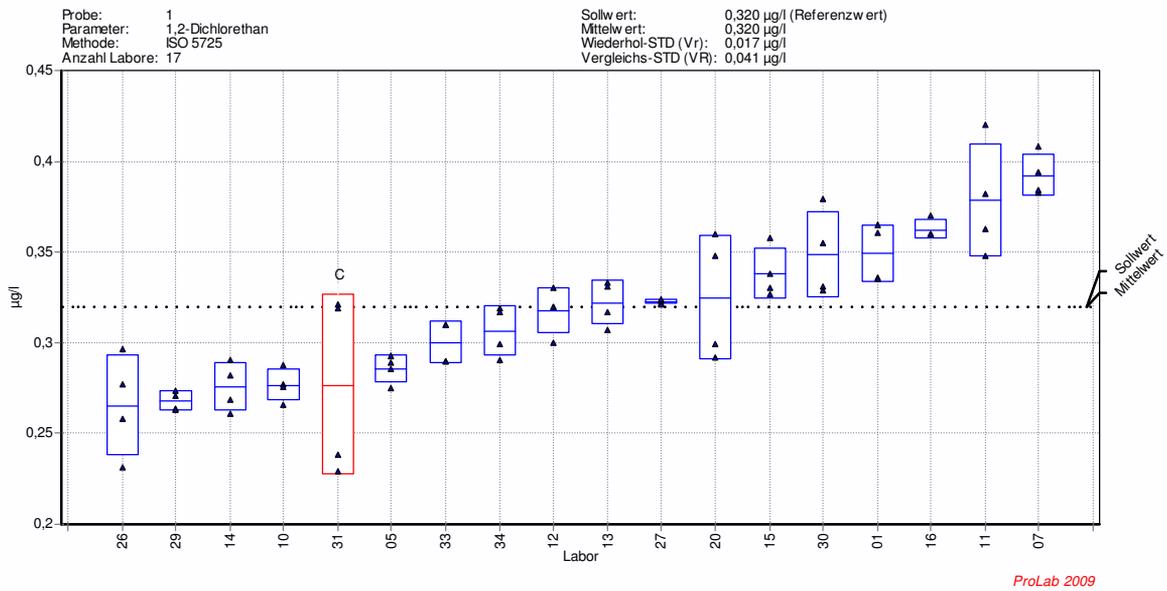


Bild 5: 1,2-Dichlorethan, Probe 1

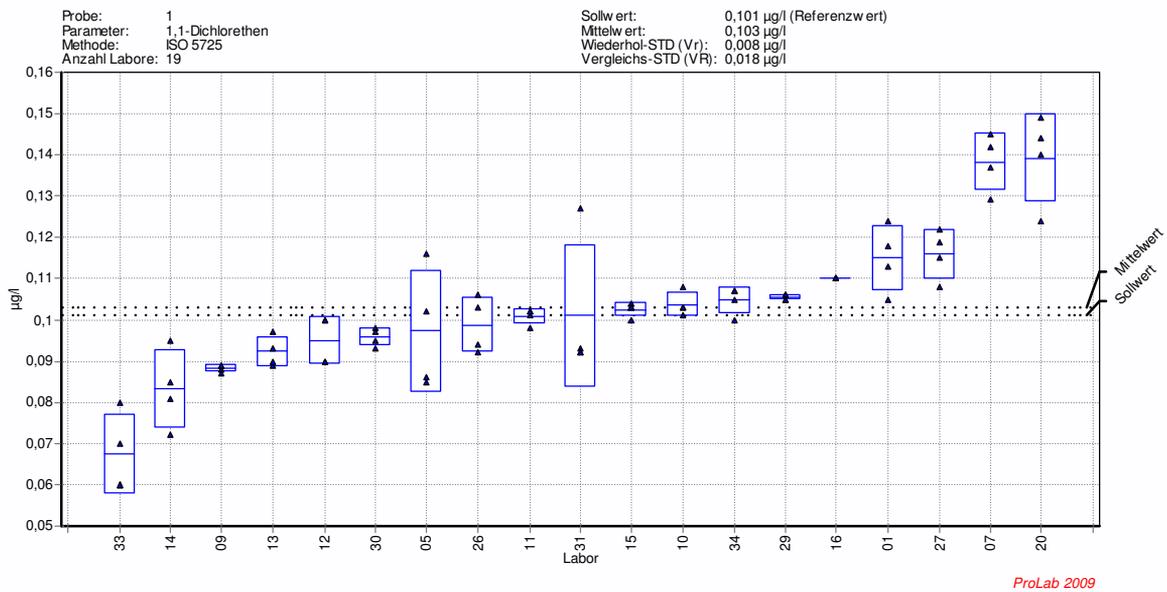


Bild 6: 1,1-Dichlorethen, Probe 1

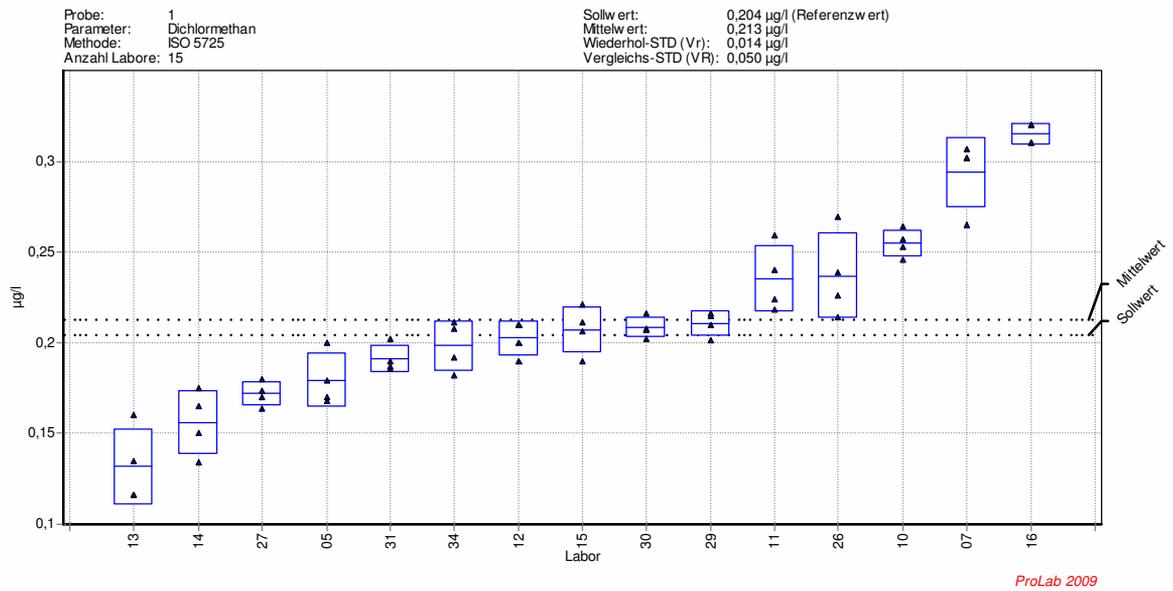


Bild 7: Dichlormethan, Probe 1

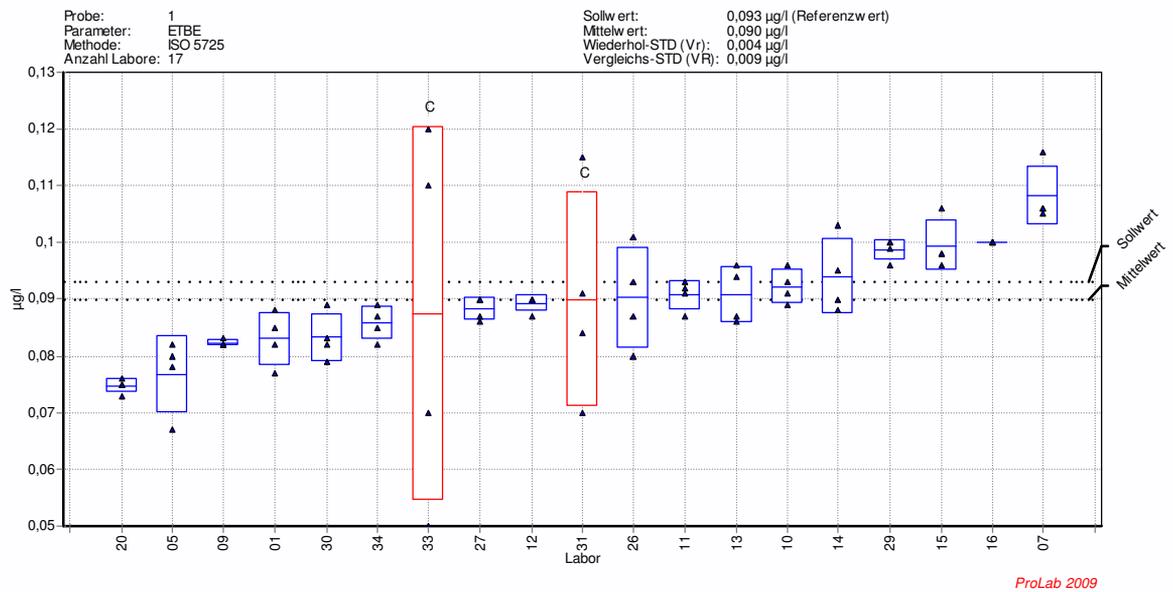


Bild 8: ETBE, Probe 1

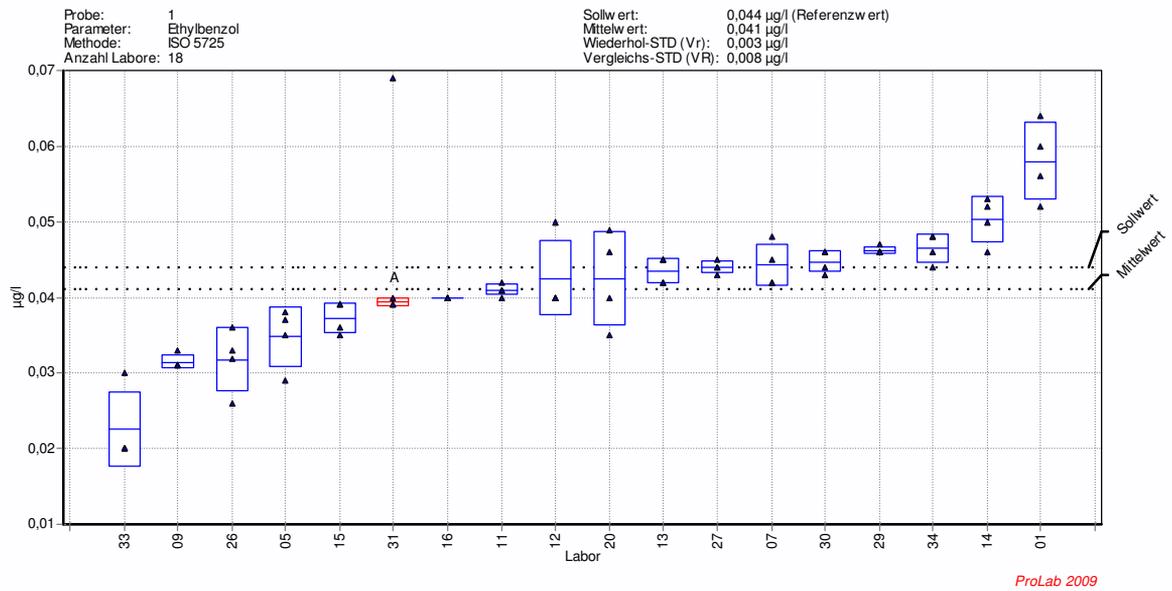


Bild 9: Ethylbenzol, Probe 1

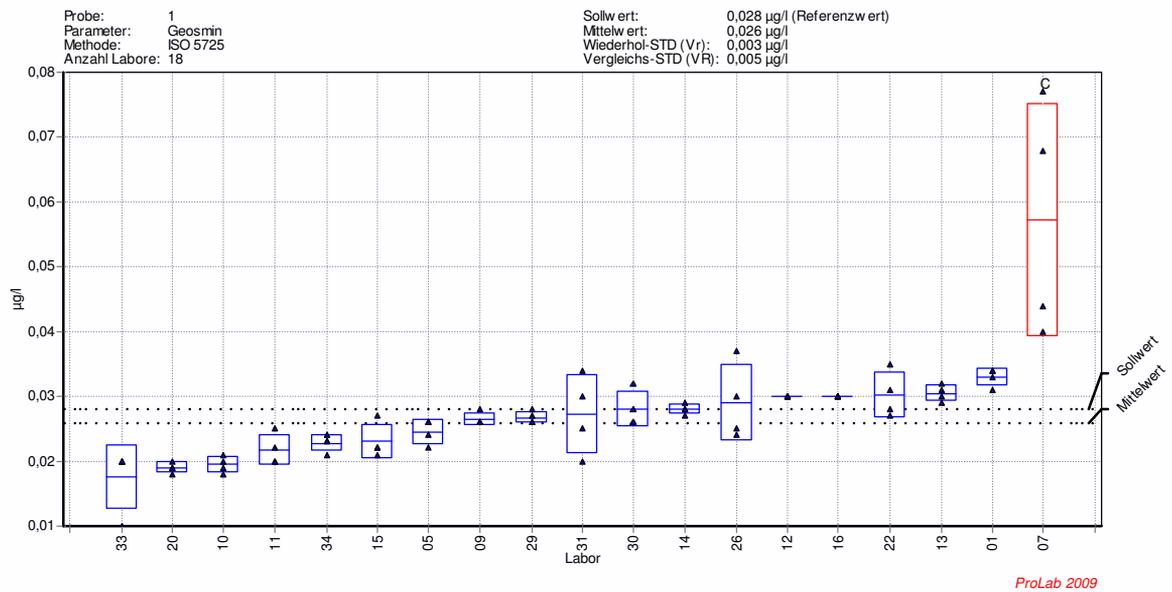


Bild 10: Geosmin, Probe 1

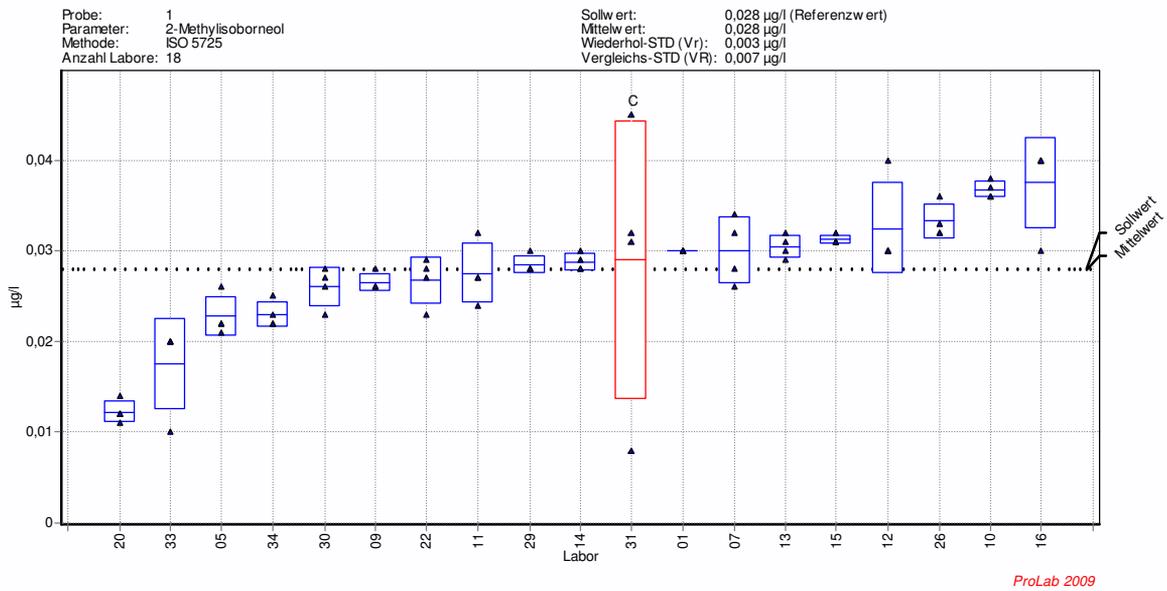


Bild 11: 2-Methylisoborneol, Probe 1

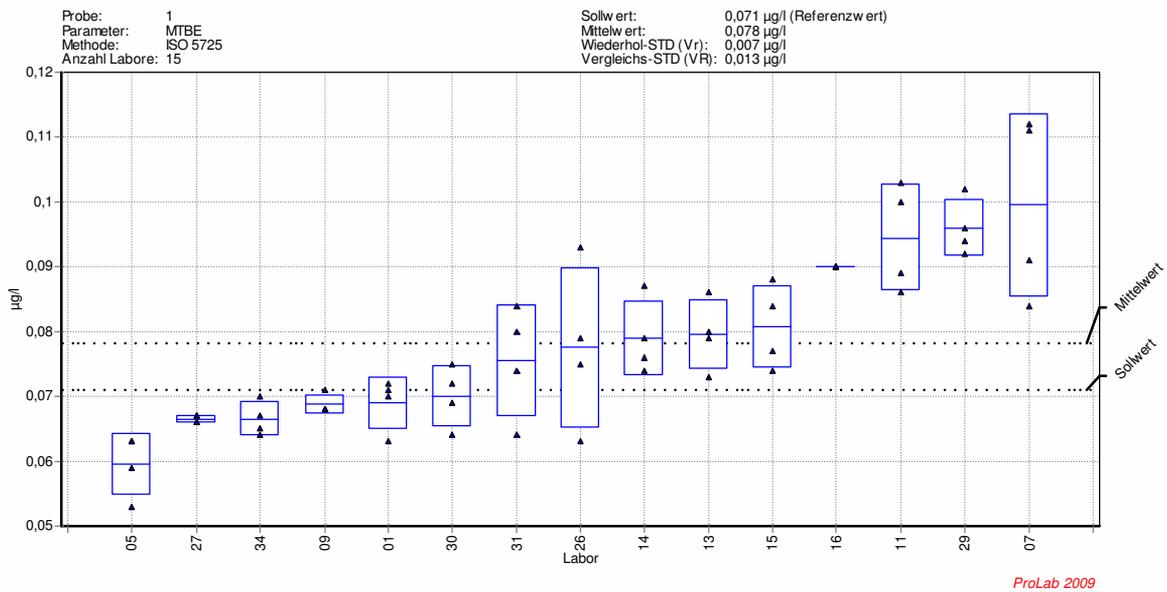


Bild 12: MTBE, Probe 1

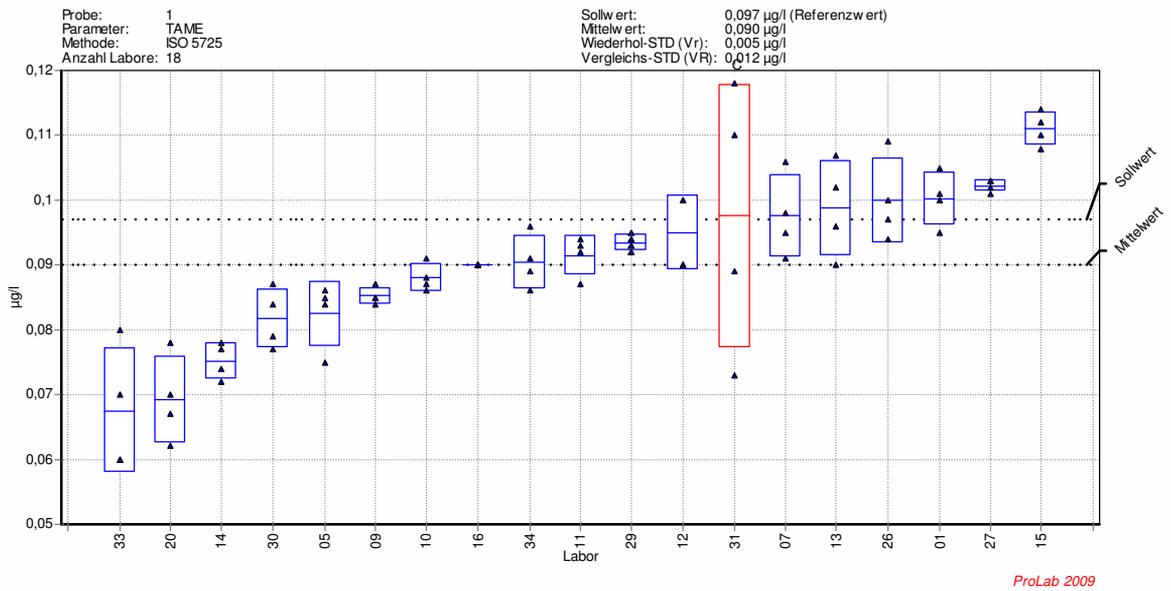


Bild 13: TAME, Probe 1

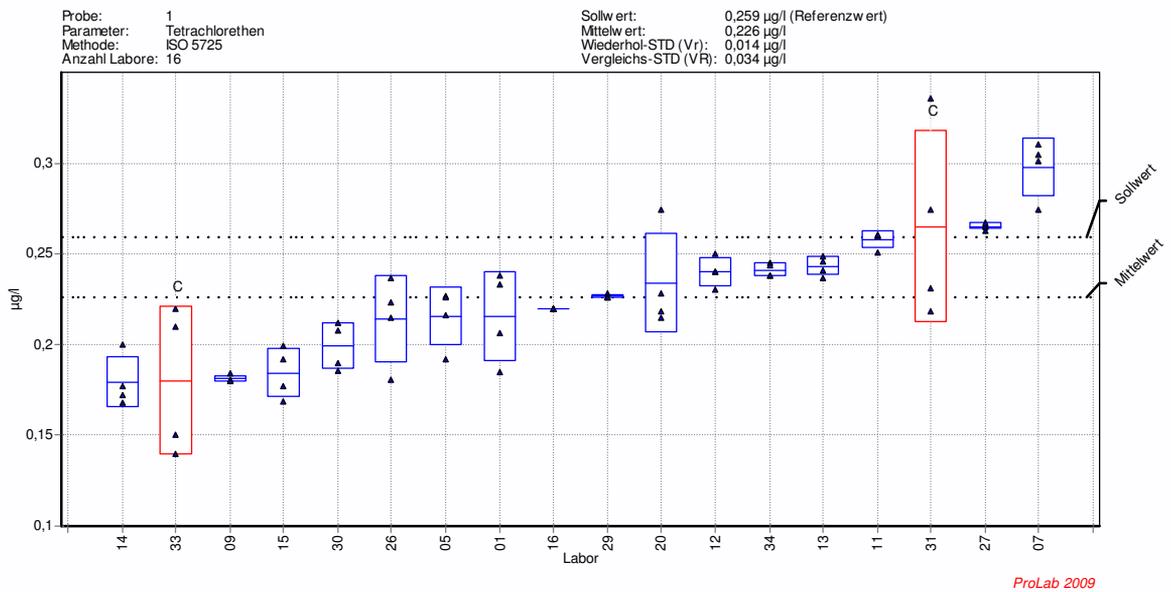


Bild 14: Tetrachlorethen, Probe 1

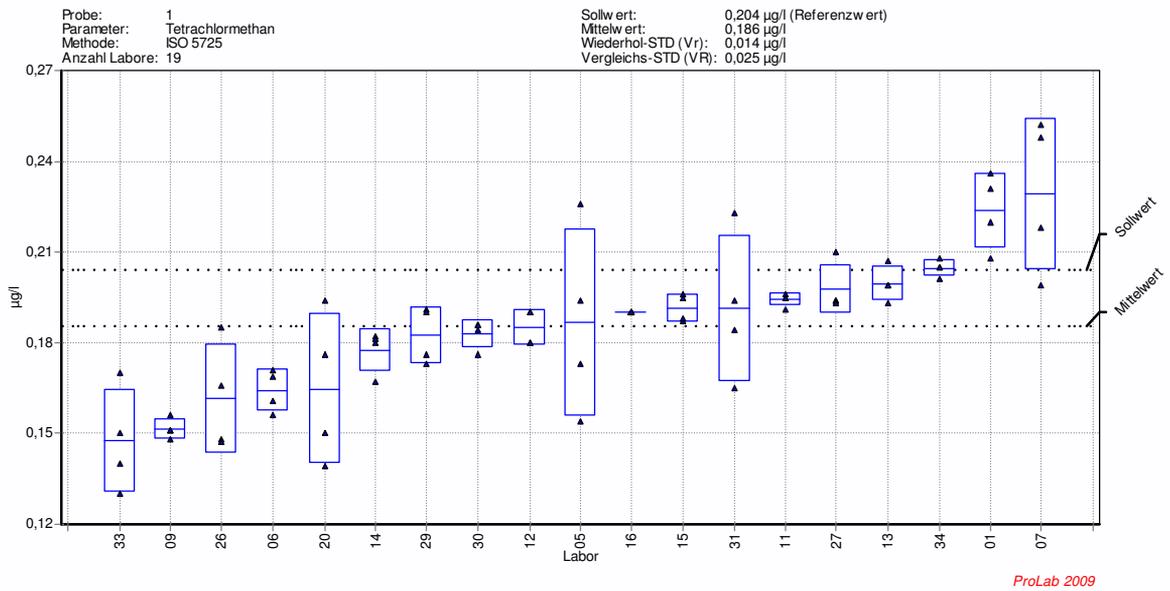


Bild 15: Tetrachlormethan, Probe 1

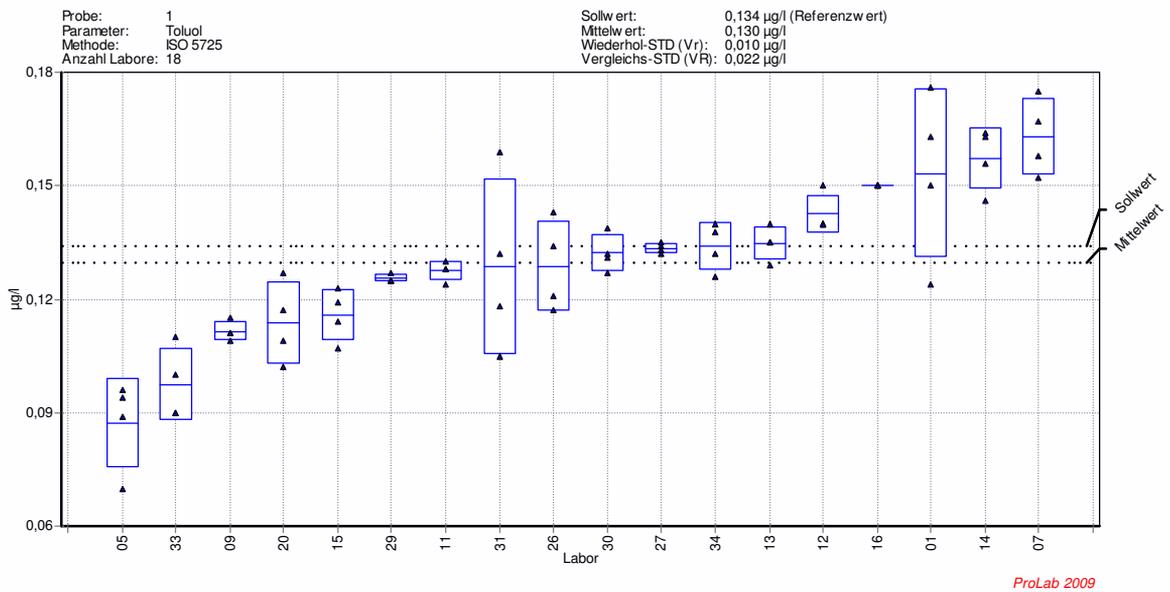


Bild 16: Toluol, Probe 1

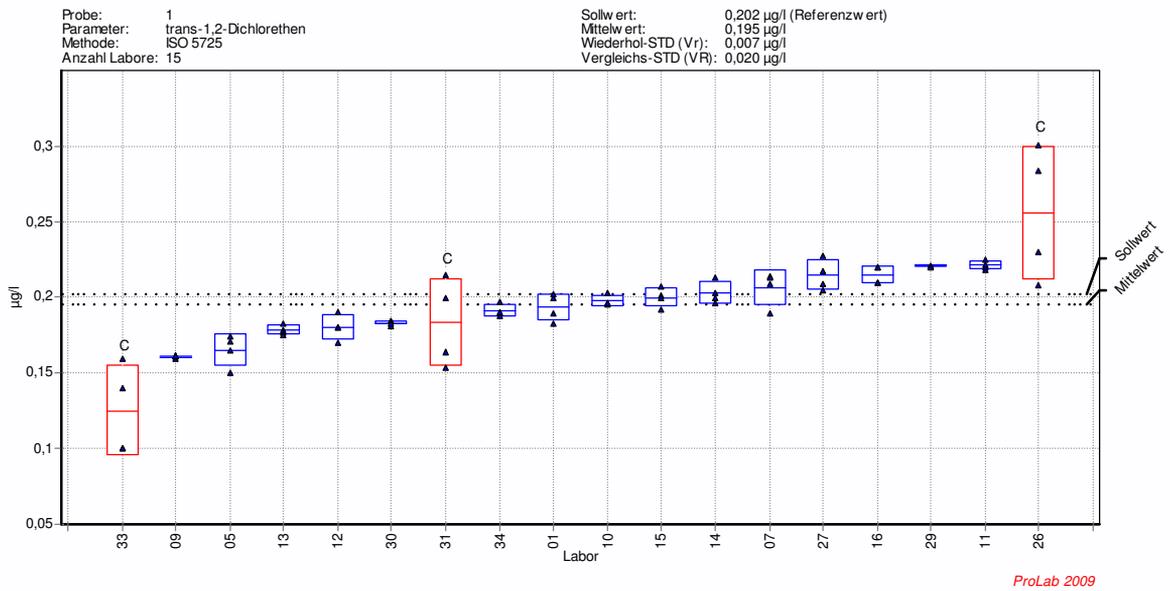


Bild 17: trans-1,2-Dichlorethen, Probe 1

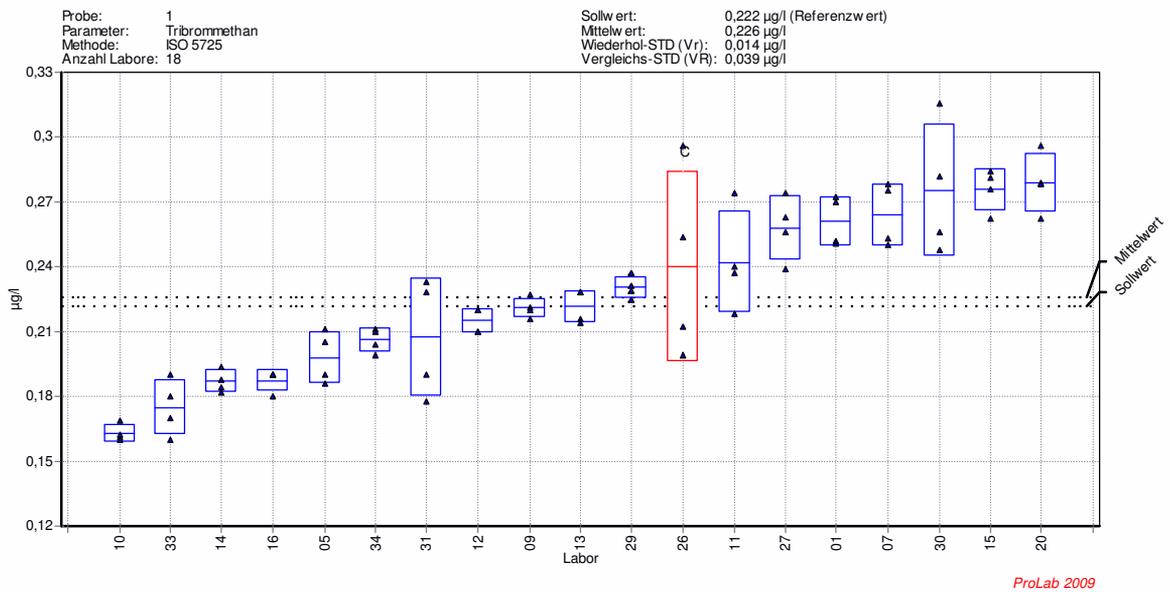


Bild 18: Tribrommethan, Probe 1

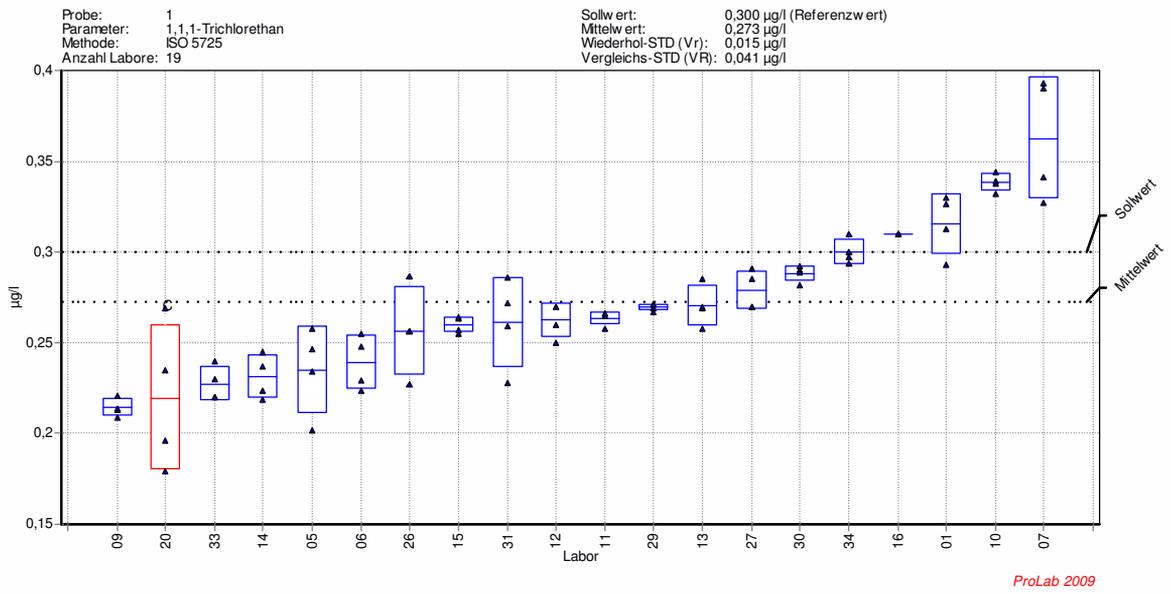


Bild 19: 1,1,1-Trichlorethan, Probe 1

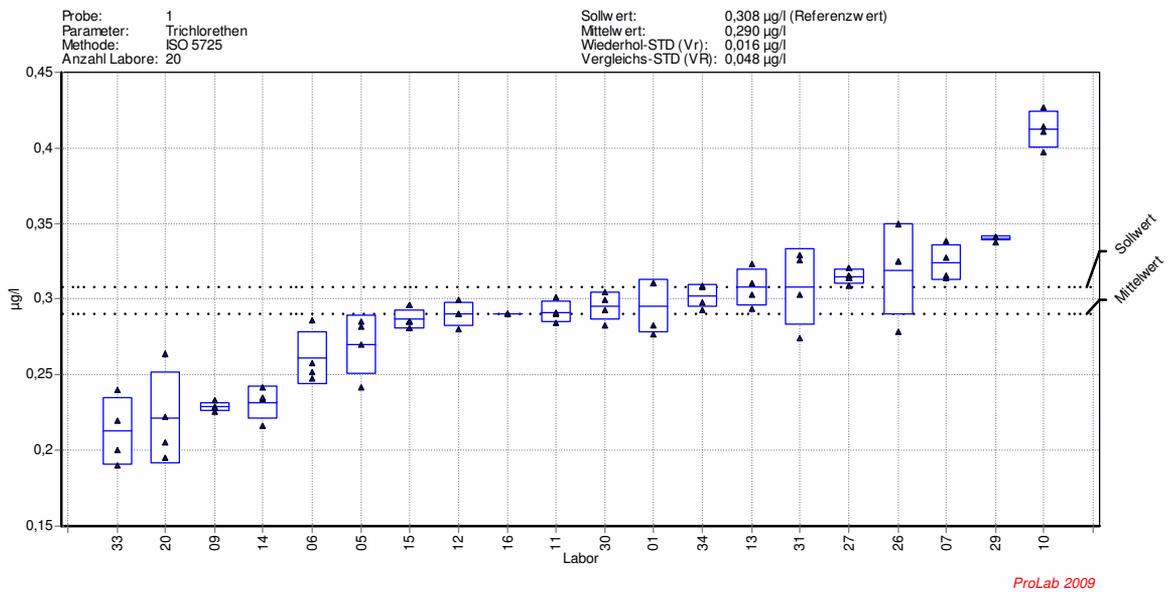


Bild 20. Trichlorethen, Probe 1

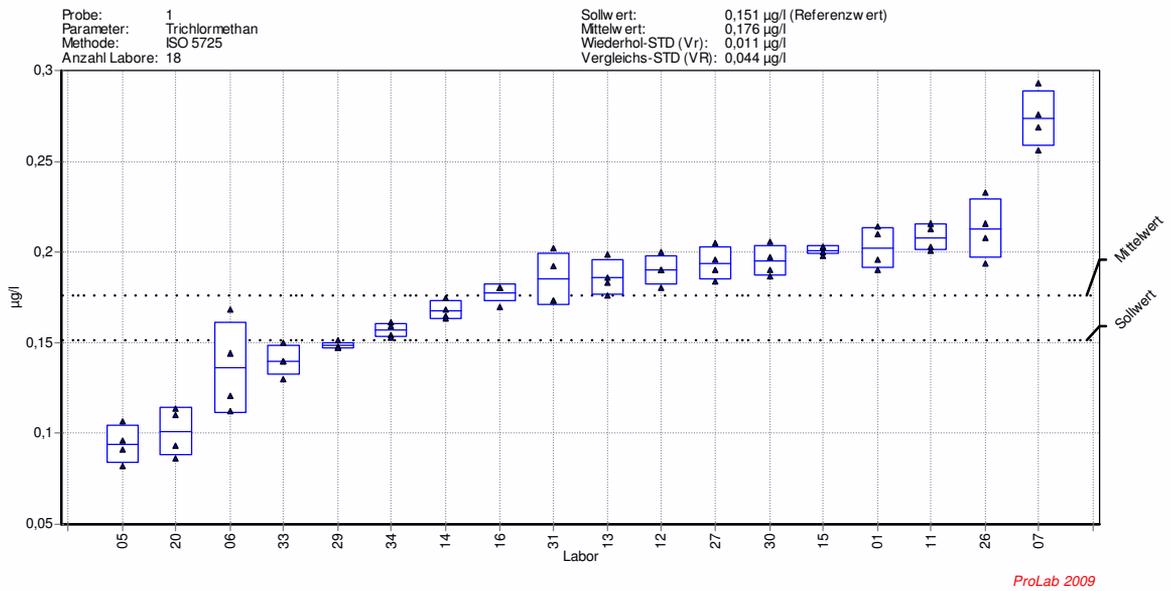


Bild 21: Trichlormethan, Probe 1

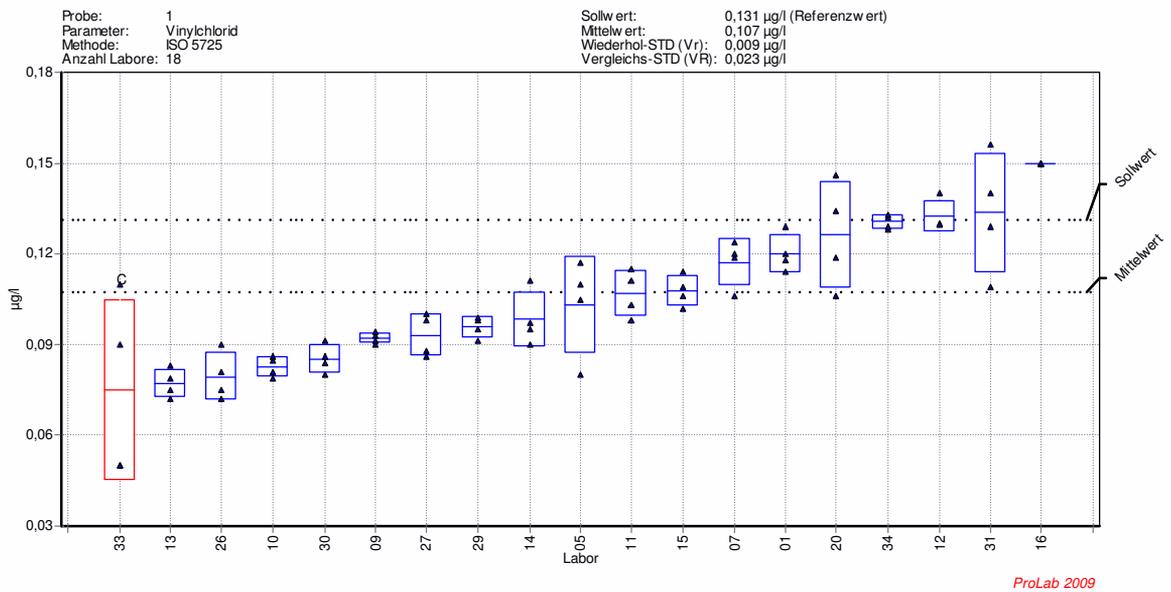


Bild 22: Vinylchlorid, Probe 1

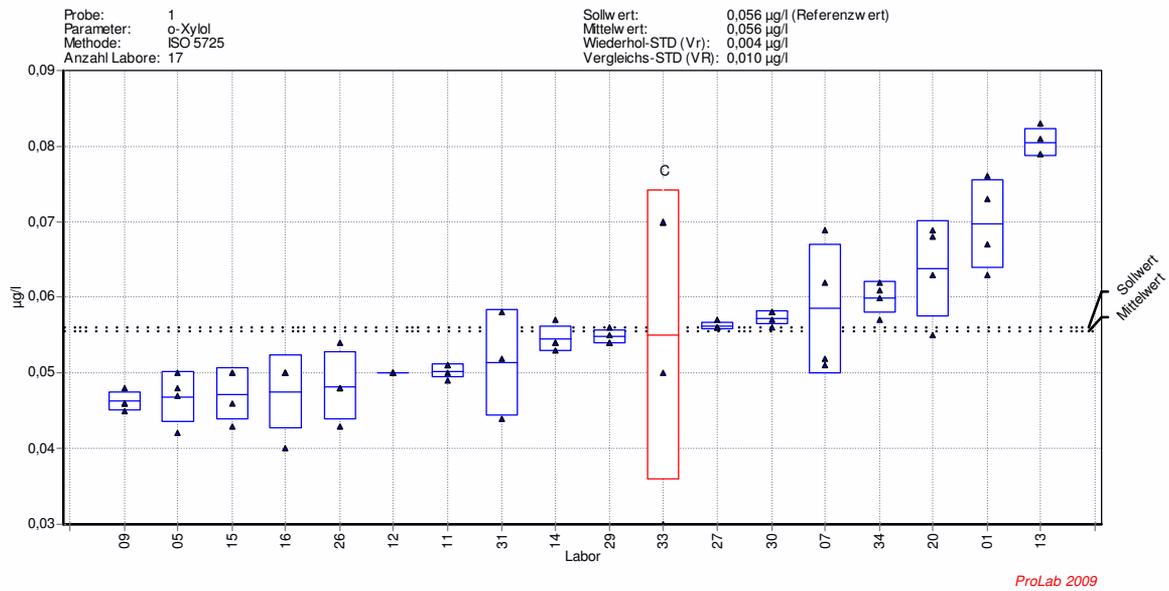


Bild 23: o-Xylol, Probe 1

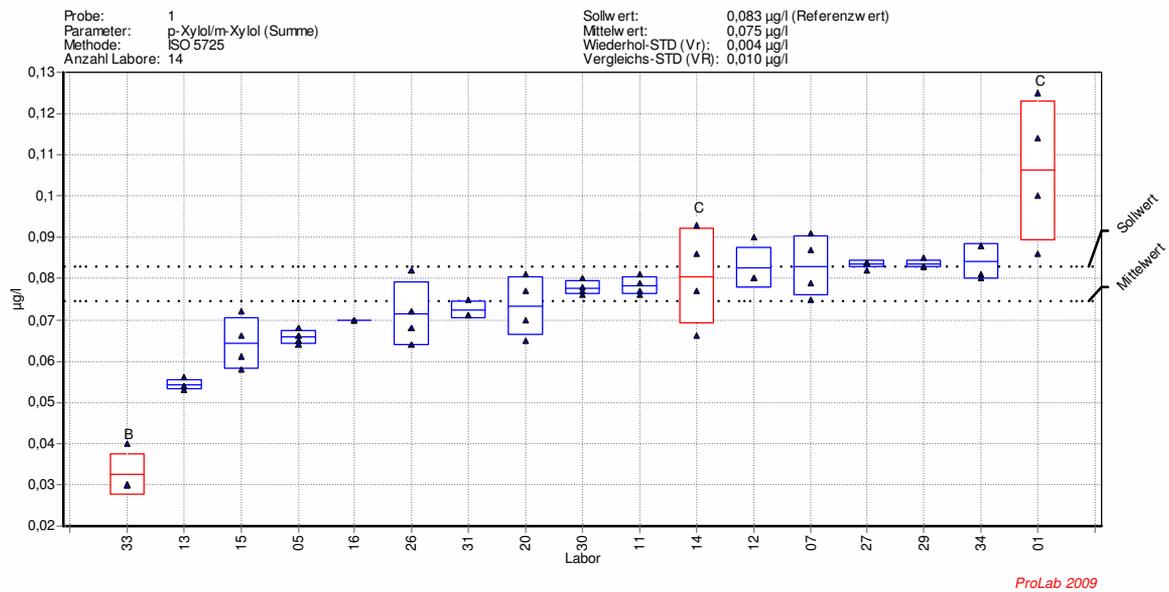


Bild 24: p-Xylol/m-Xylol (Summe), Probe 1

**Probe 2: Grundwasser, aufgestockt**

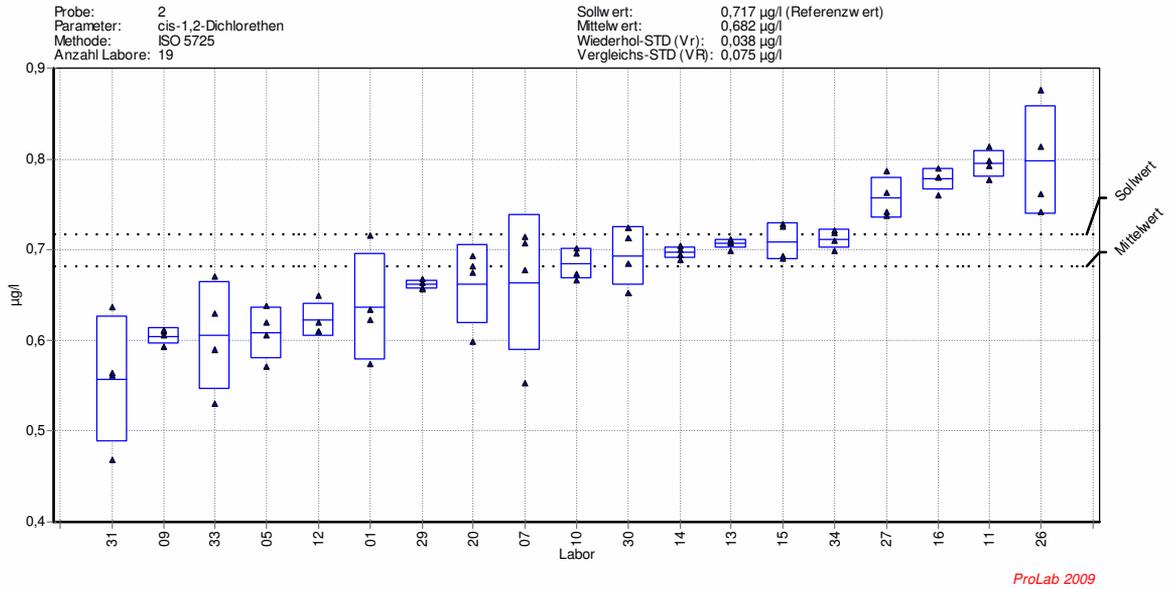


Bild 25: cis-1,2-Dichlorethen, Probe 2

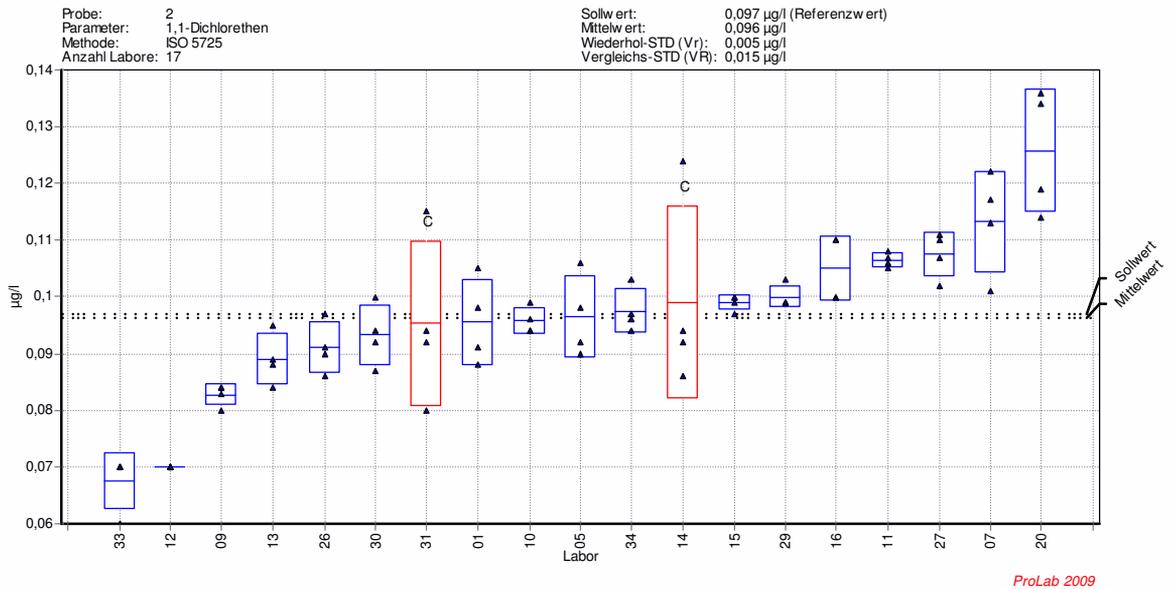


Bild 26: 1,1-Dichlorethen, Probe 2

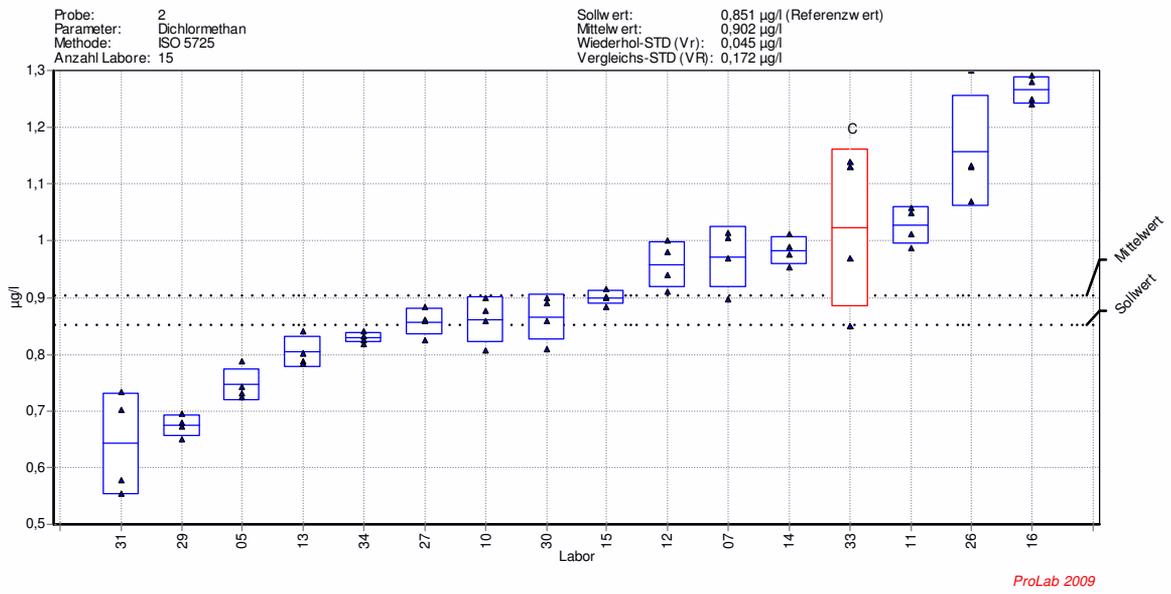


Bild 27: Dichlormethan, Probe 2

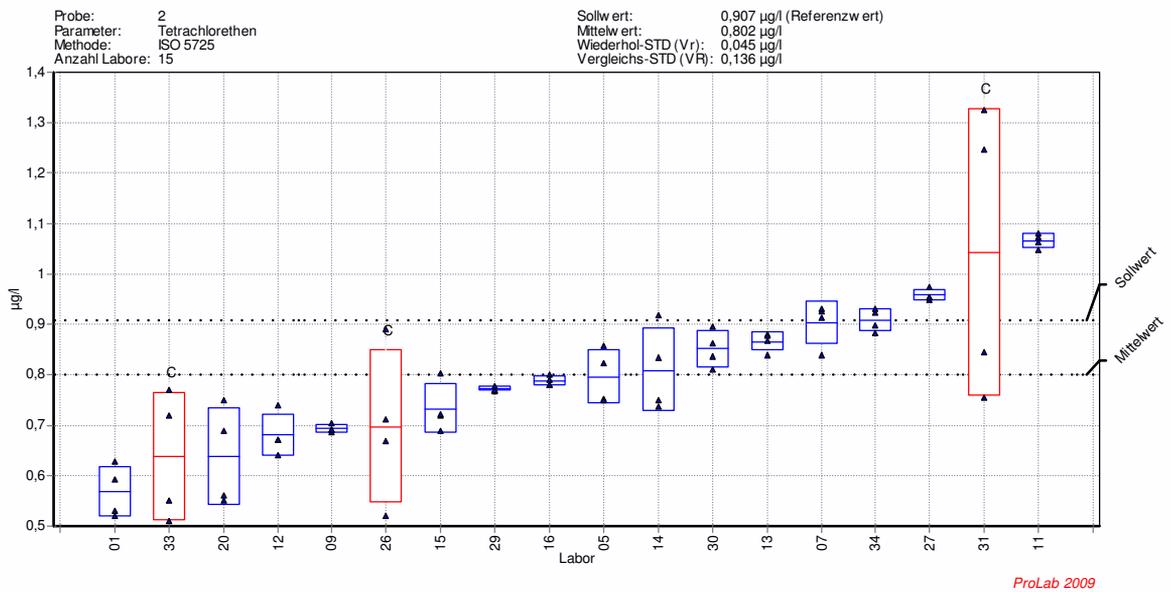


Bild 28: Tetrachlorethen, Probe 2

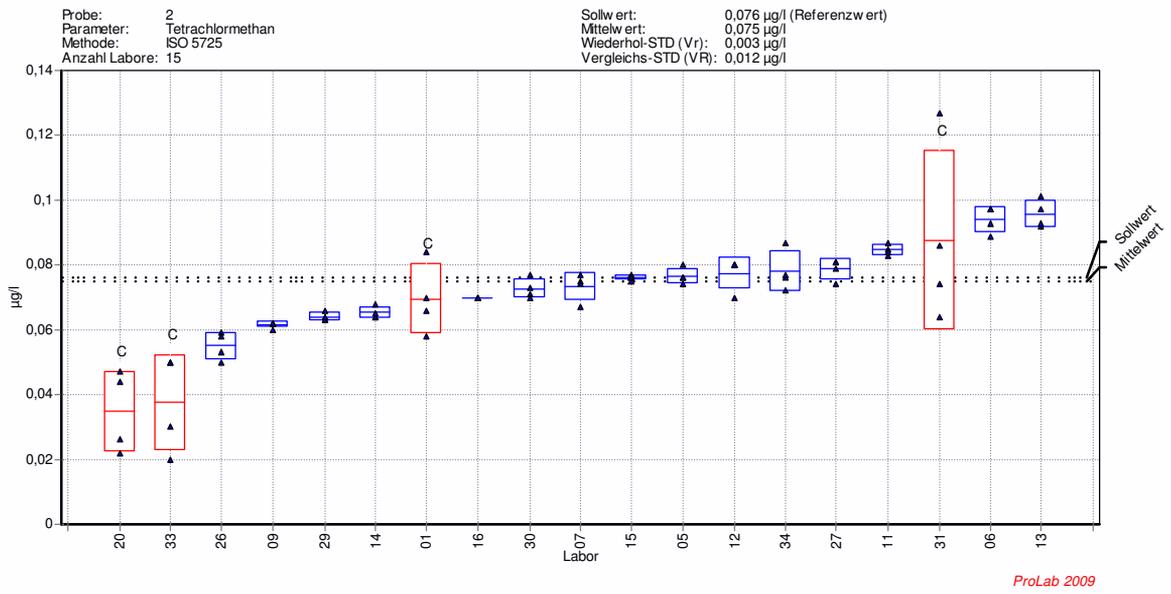


Bild 29: Tetrachlormethan, Probe 2

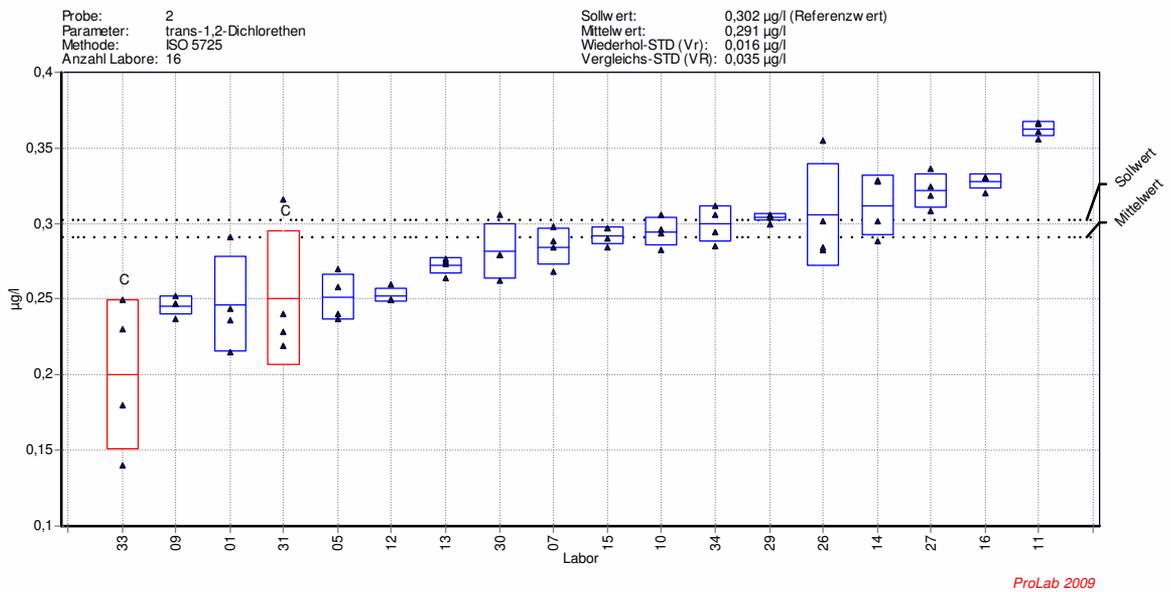


Bild 30: trans-1,2-Dichlorethen, Probe 2

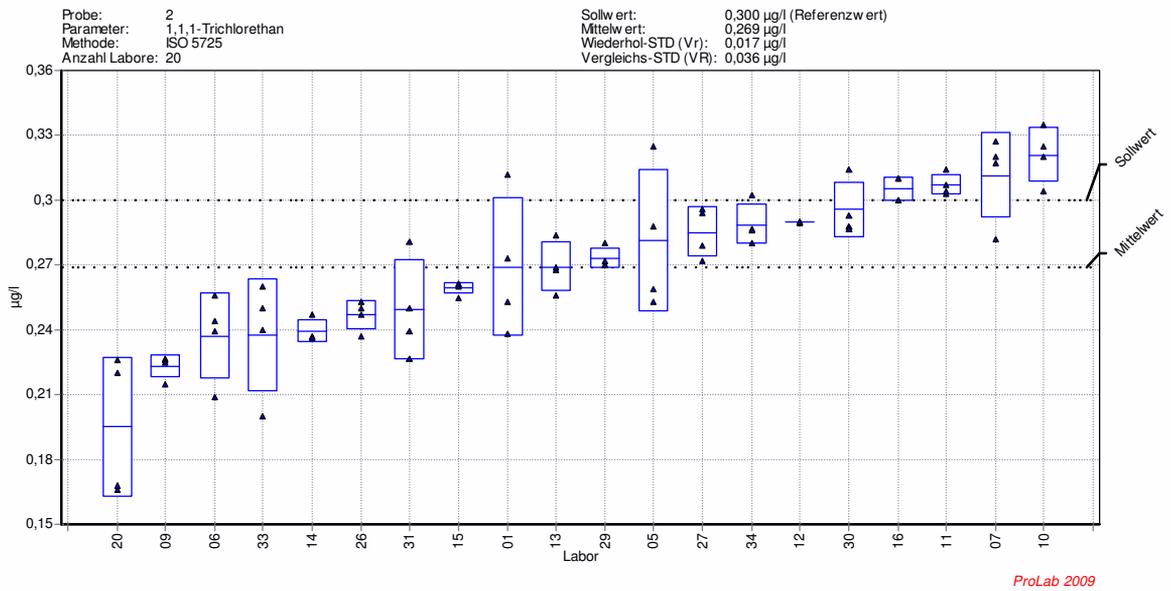


Bild 31: 1,1,1-Trichlorethan, Probe 2

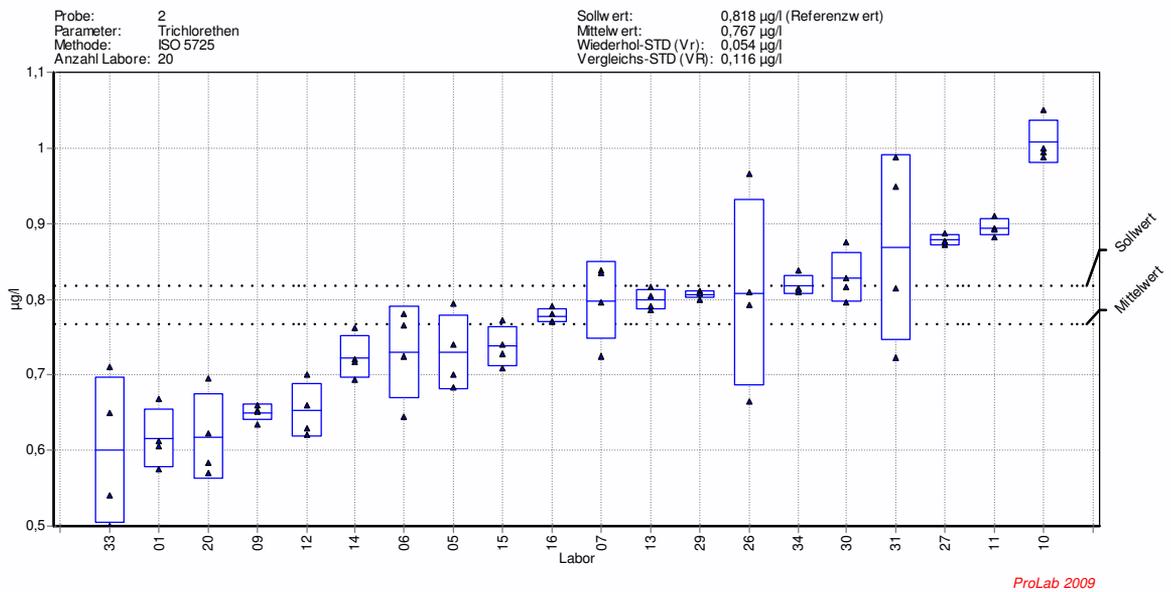


Bild 32: Trichlorethen, Probe 2

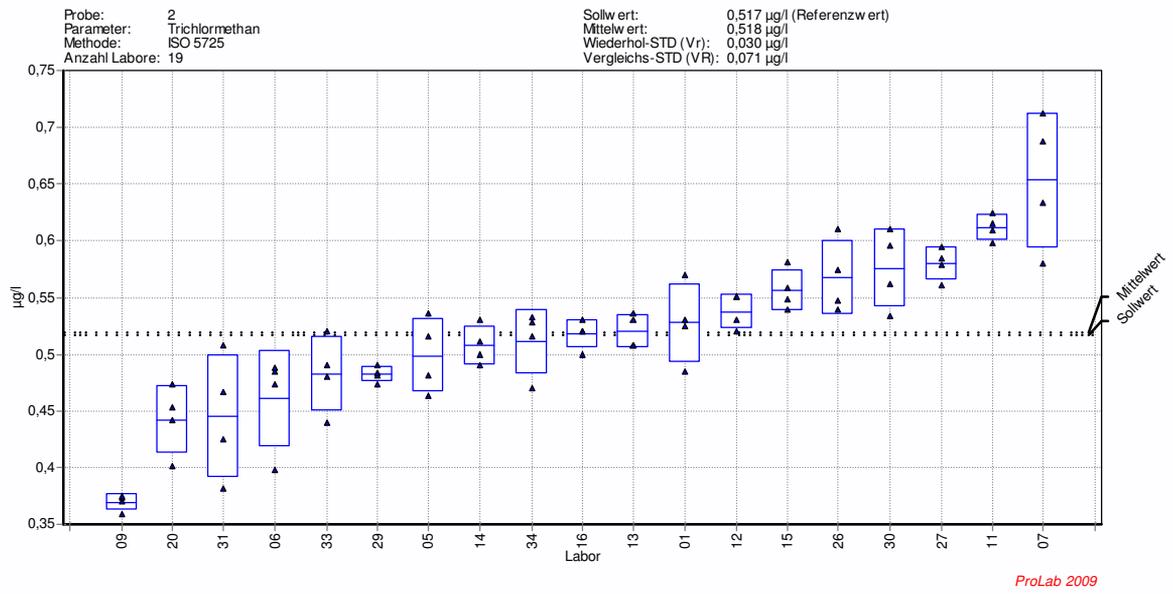


Bild 33: Trichlormethan, Probe 2

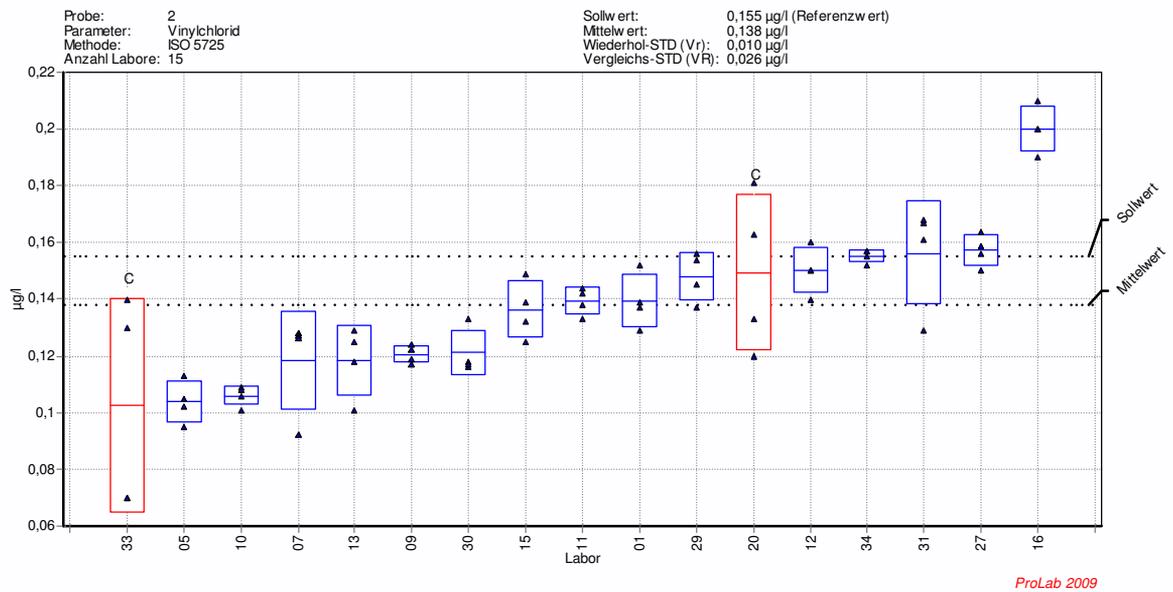


Bild 34: Vinylchlorid, Probe 2

**Probe 3: Oberflächenwasser, aufgestockt**

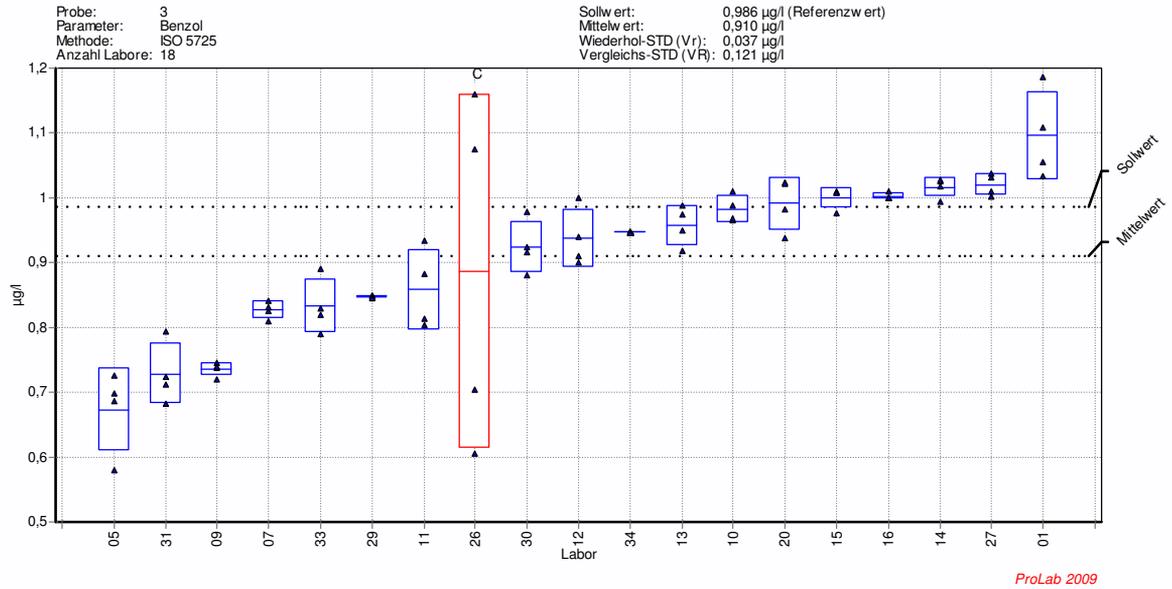


Bild 35: Benzol, Probe 3

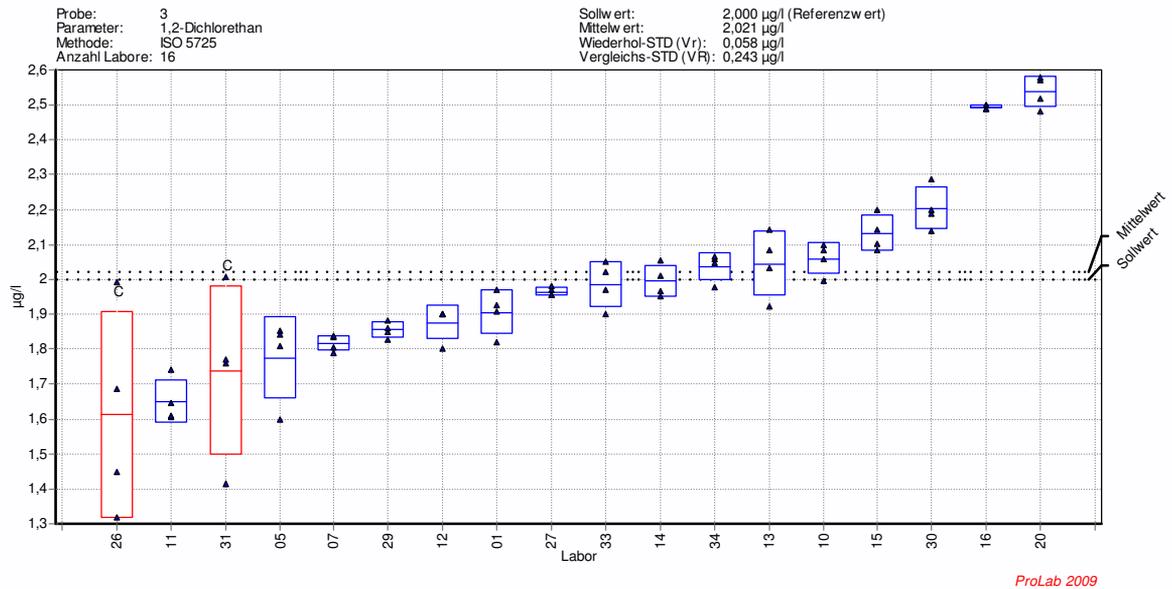


Bild 36: 1,2-Dichlorethan, Probe3

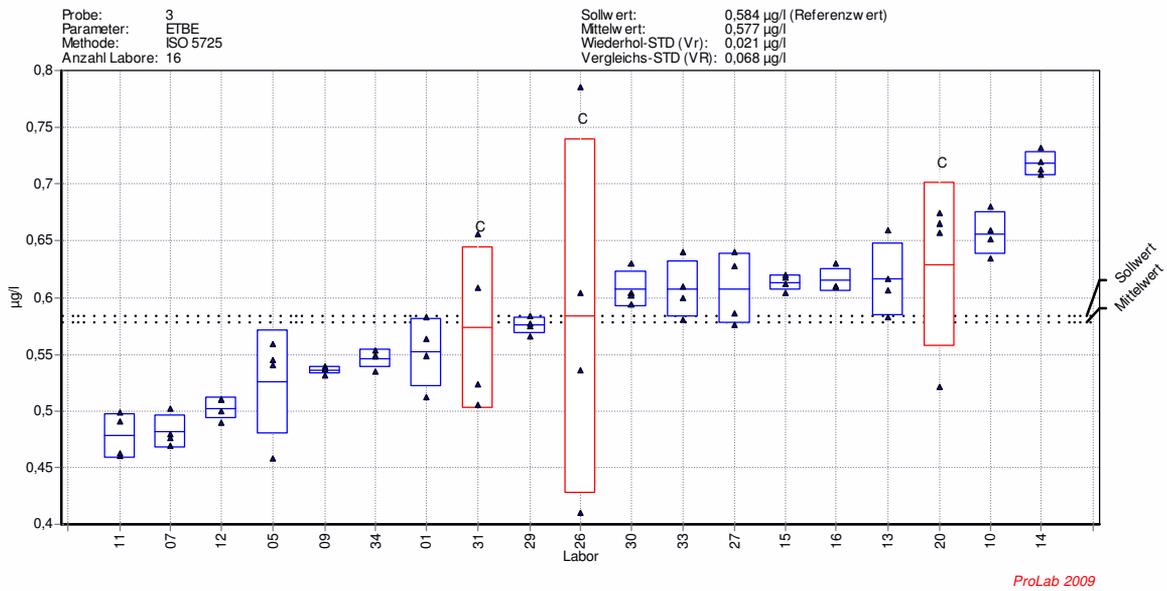


Bild 37: ETBE, Probe 3

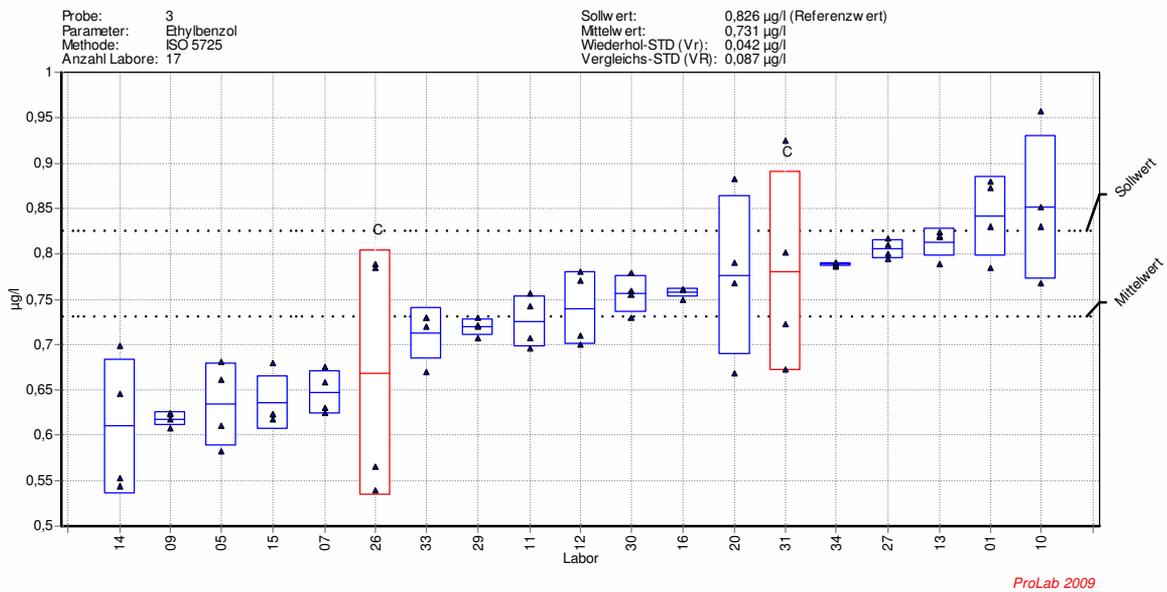


Bild 38: Ethylbenzol, Probe 3

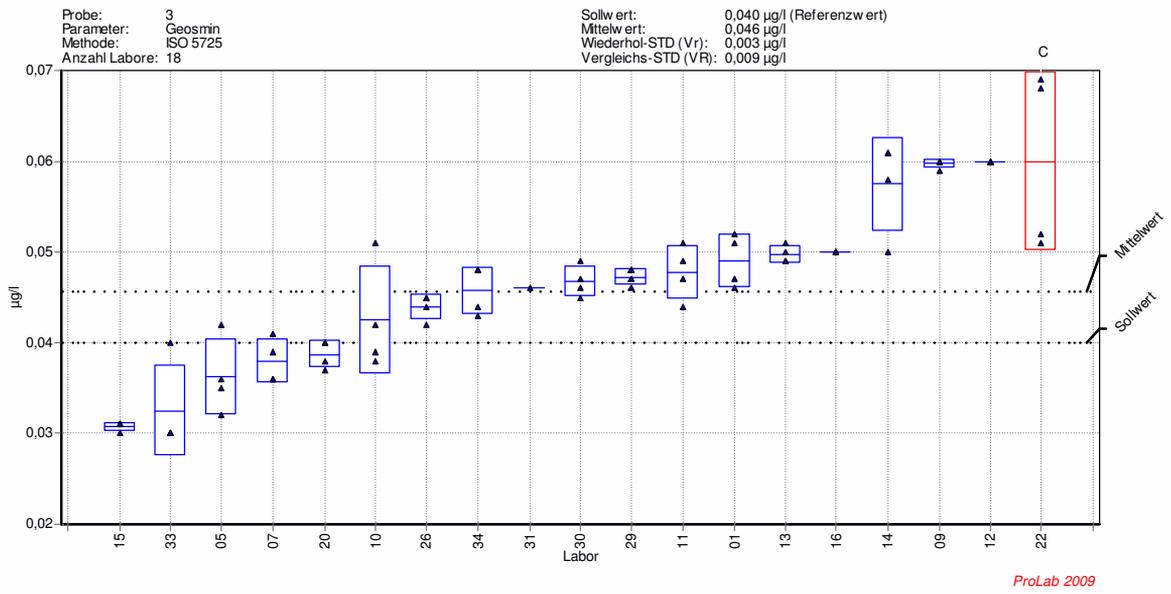


Bild 39: Geosmin, Probe 3

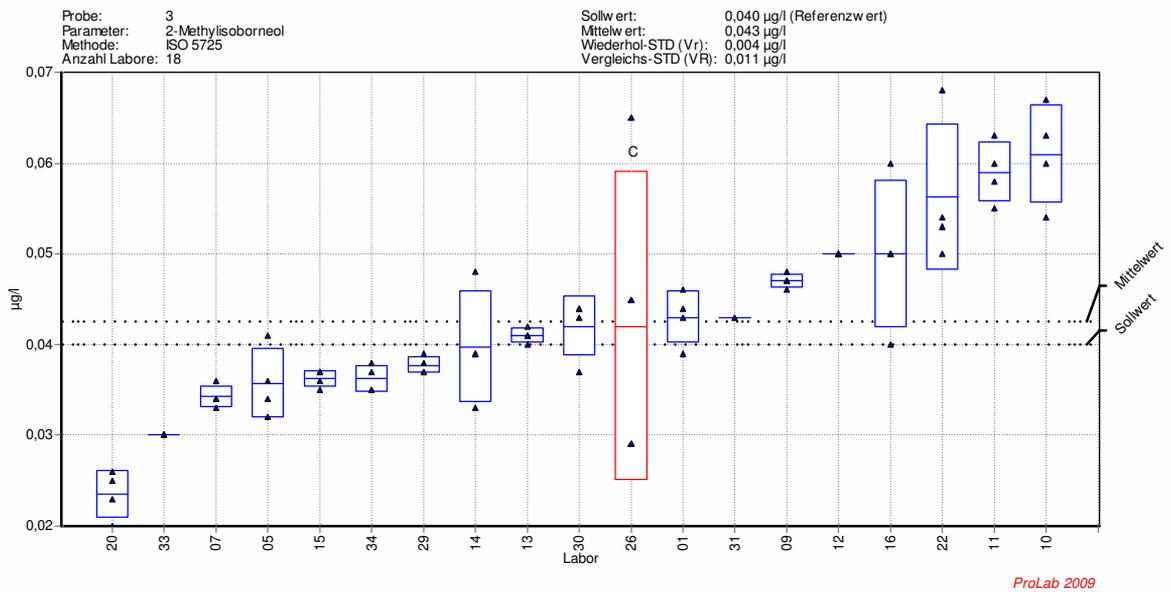


Bild 40: 2-Methylisoborneol, Probe 3

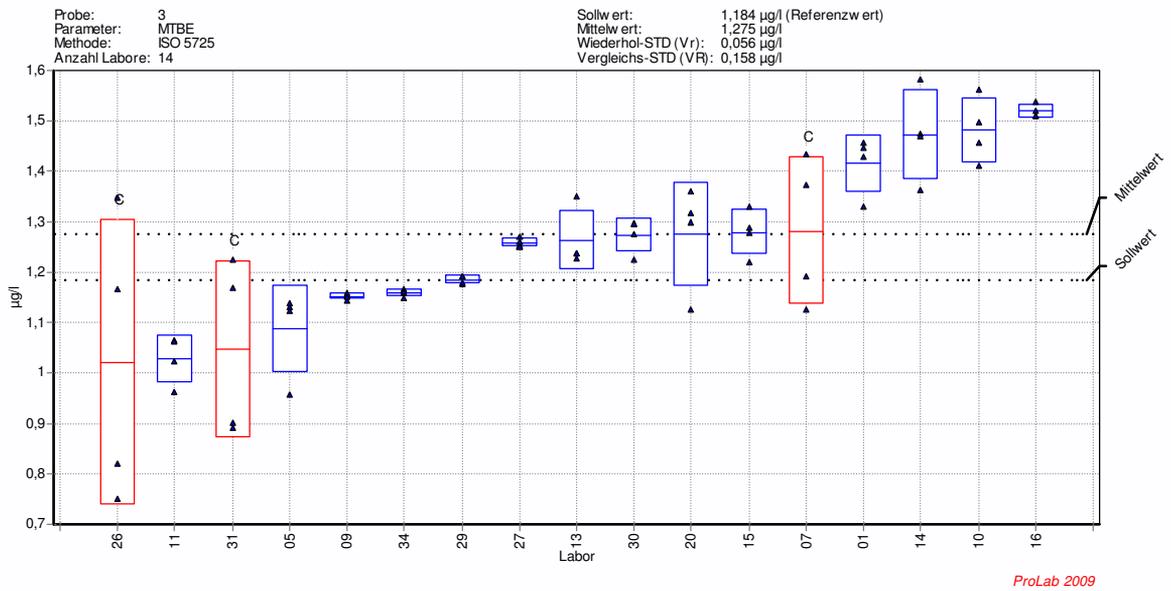


Bild 41: MTBE, Probe 3

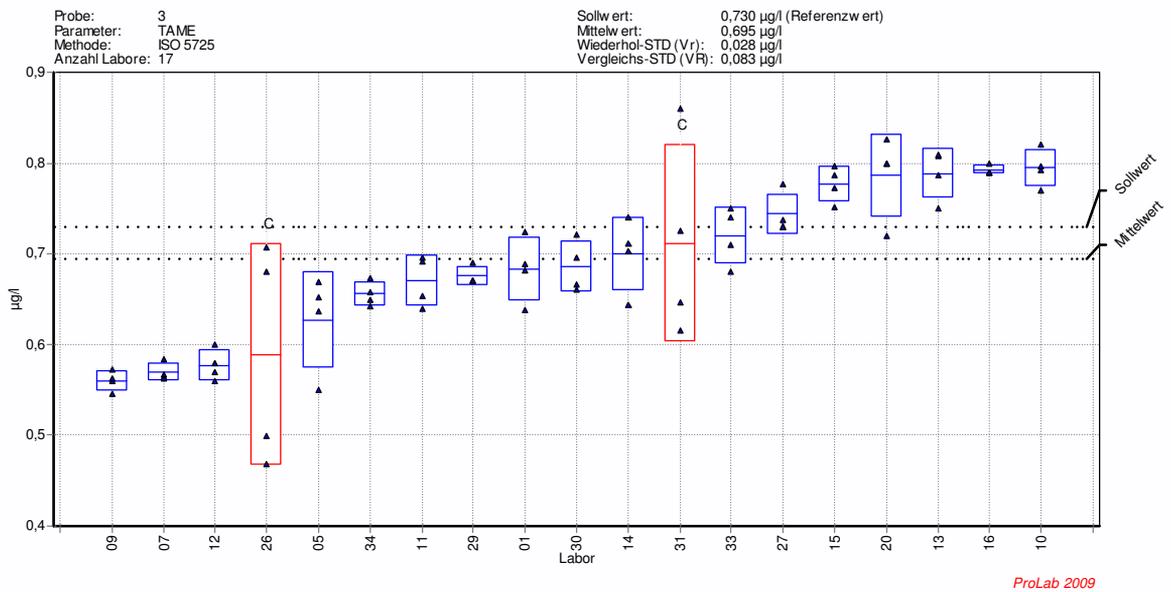


Bild 42: TAME, Probe 3

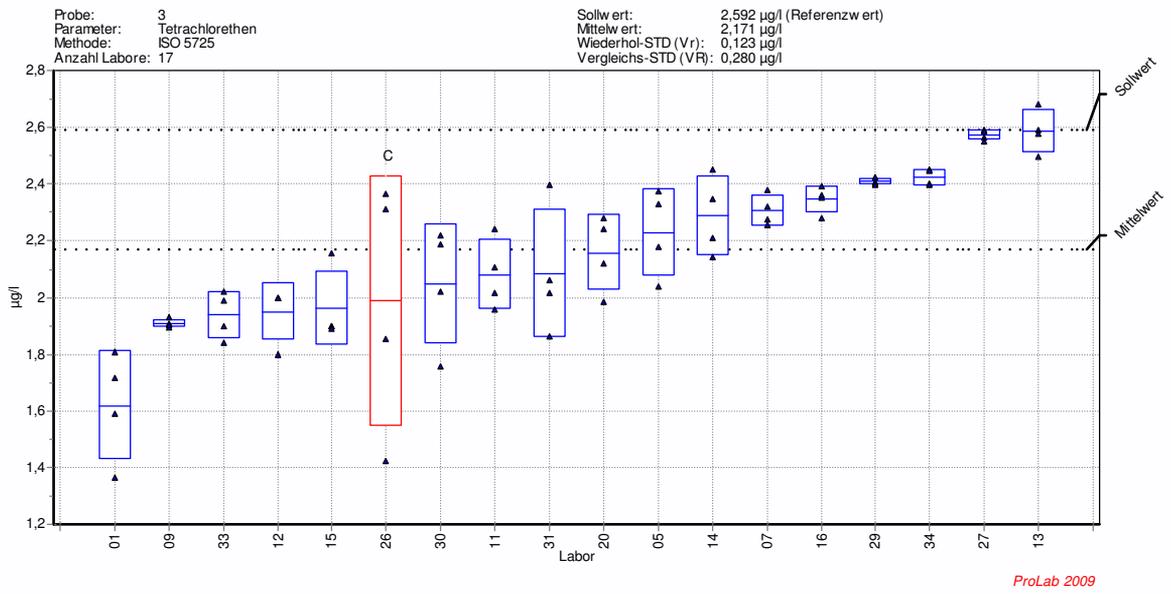


Bild 43: Tetrachlorethen, Probe 3

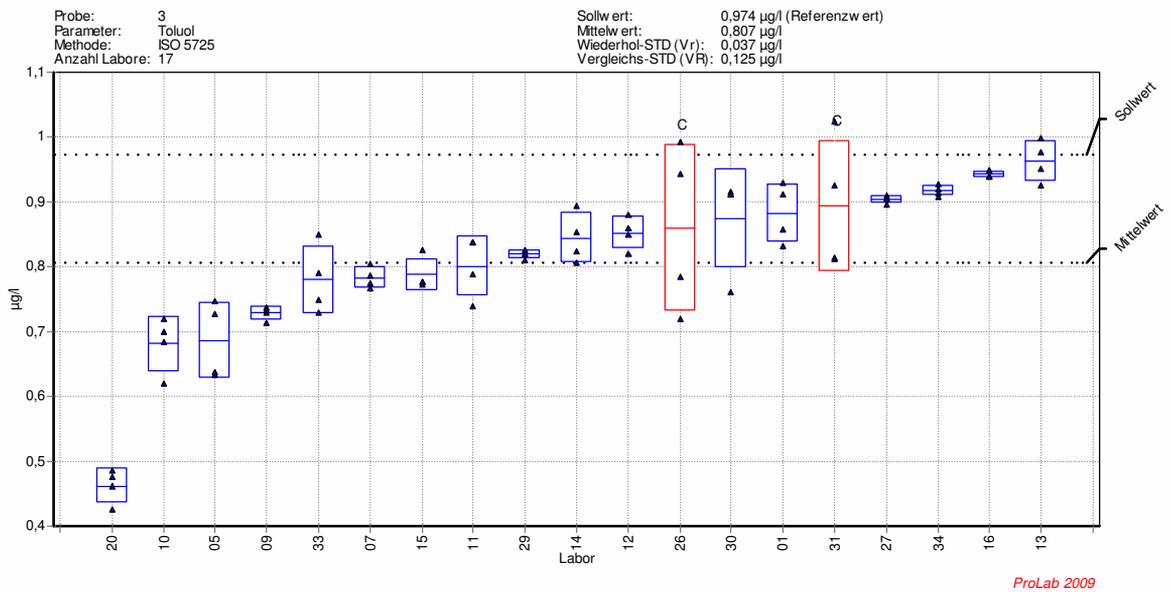


Bild 44: Toluol, Probe 3

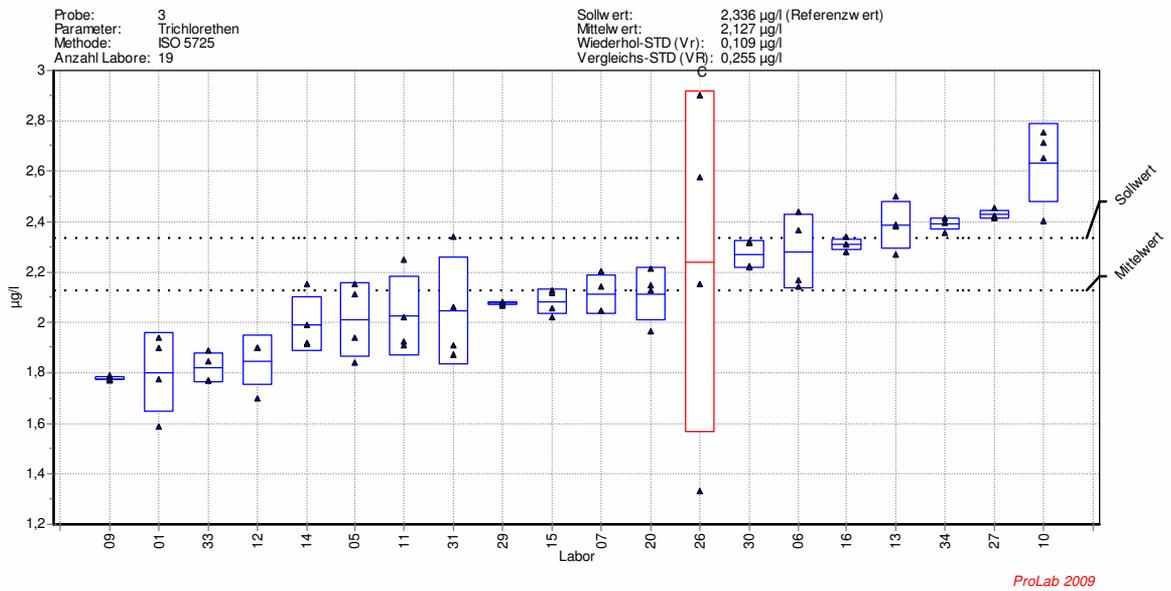


Bild 45: Trichlorethen, Probe 3

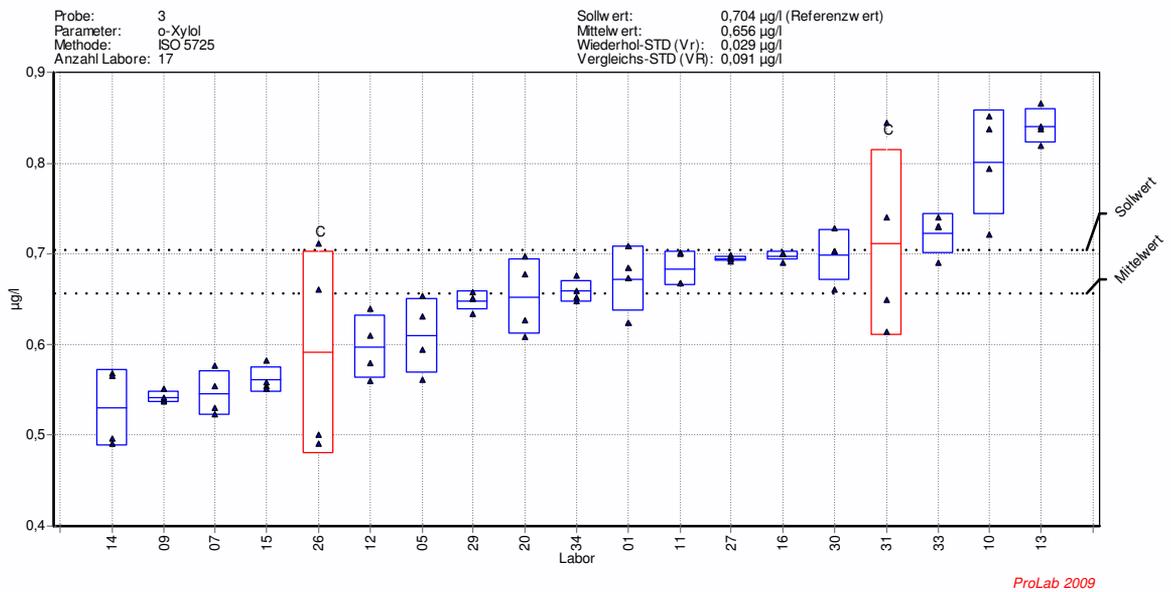


Bild 46: o-Xylol, Probe 3

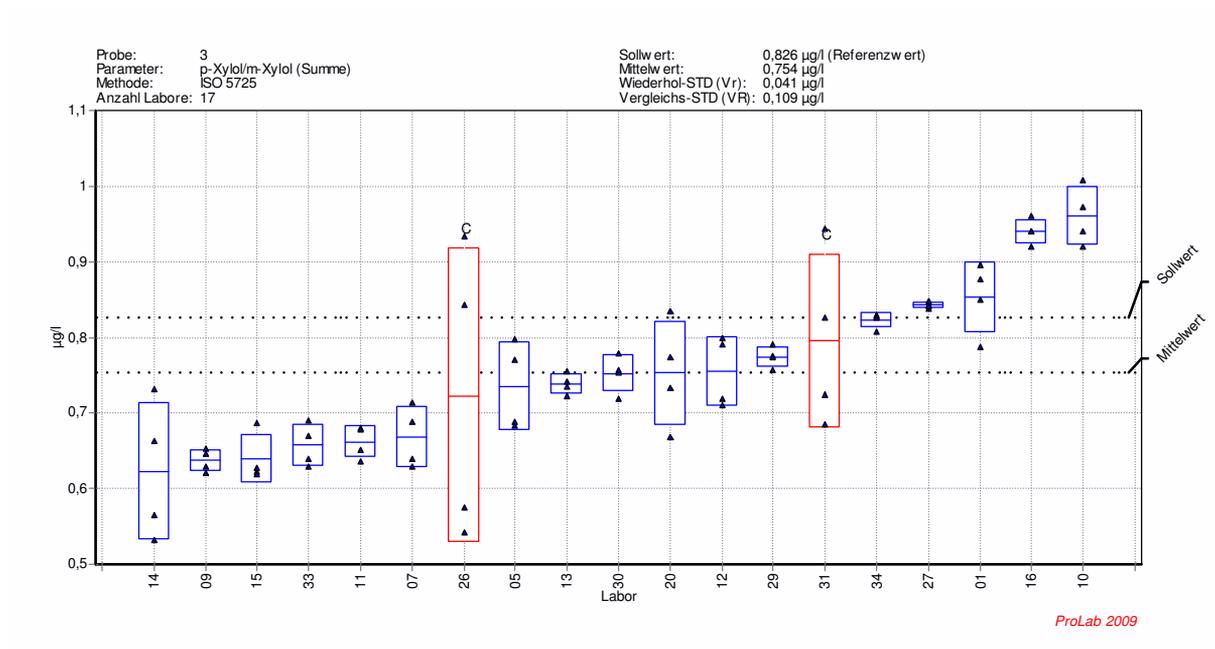


Bild 47: p-Xylol / m-Xylol (Summe), Probe 3

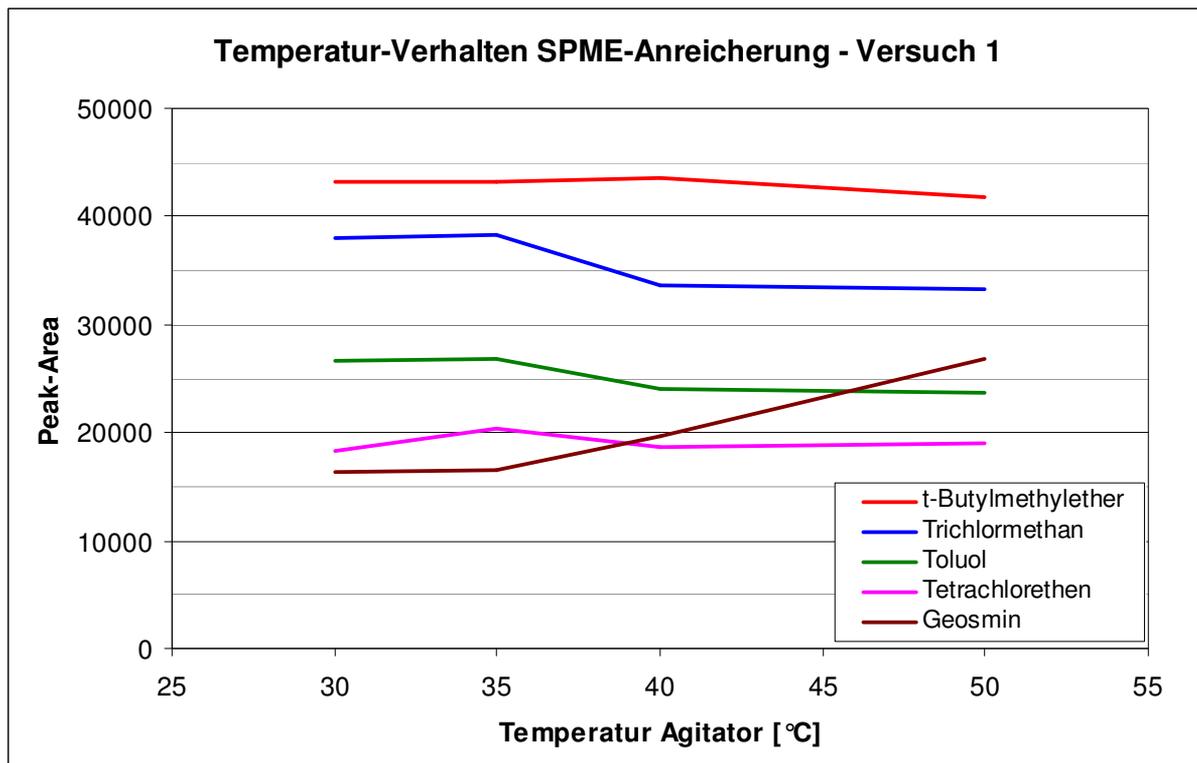
## Anhang 6 Einfluss der Temperatur auf die Extraktion

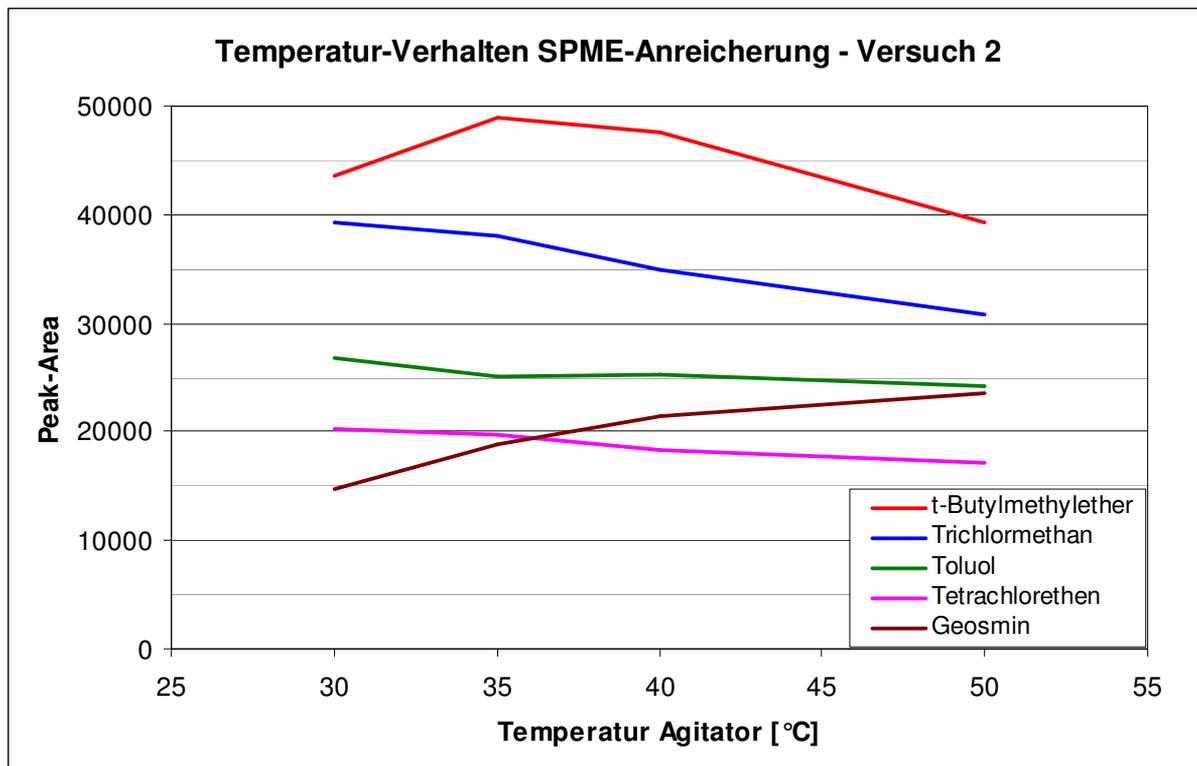
Versuch 0.2 ug/l Standard mit verschiedenen Agliator Temperaturen

Kalib. Std. 200 ng/L

	Versuch 1				Versuch 2			
	30	35	40	50	30	35	40	50
1,1-Dichlorethen	29267	28972	26387	23283	30874	28391	27019	23741
Dichlormethan	25653	23741	21191	17254	26035	25888	22906	16670
MTBE (t-Butylmethylether)	43163	43260	43535	41873	43543	48933	47659	39238
trans-1,2-Dichlorethen	44268	43769	39941	38159	45054	44547	41702	36329
ETBE (t-Butylethylether)	61184	65857	65398	65331	63225	69592	66497	60175
cis-1,2-Dichlorethylen	33316	34171	30967	30403	35492	34498	33650	28490
Trichlormethan	37906	38326	33699	33234	39232	37994	35031	30749
1,1,1-Trichlorethan	51641	54599	48357	45435	55775	54322	48360	45184
Tetrachlormethan	29667	30606	26163	25003	31325	30593	27164	24848
Benzol	18757	20270	18396	18046	18997	19988	17739	16196
1,2-Dichlorethan	30453	31969	31072	32618	31571	33313	32058	28529
TAME (t-Amylmethylether)	46526	52759	53042	54006	50268	54602	55431	49299
Trichlorethen	48556	51239	49178	52130	51044	53894	49693	46771
Bromdichlormethan	23752	24305	22238	23632	24463	24154	24549	20708
Toluol	26710	26814	24119	23697	26780	25161	25293	24142
Tetrachlorethen	18356	20388	18657	18993	20260	19787	18282	17136
Dibromchlormethan	11650	12272	11641	13140	11731	12470	13223	11258
Ethylbenzol	21690	21377	18498	20912	21585	20972	19938	19744
m/p-Xylol	17204	17486	16006	17496	17934	16470	16108	15144
o-Xylol	16219	17258	15899	16413	17343	17526	17666	15754
Tribrommethan	6885	7769	7999	9062	7795	8335	8531	7404
Methylisoborneol	14138	14120	16579	20821	12787	15807	16967	17959
Geosmin	16299	16548	19722	26864	14649	18820	21420	23571

grafisch dargestellt

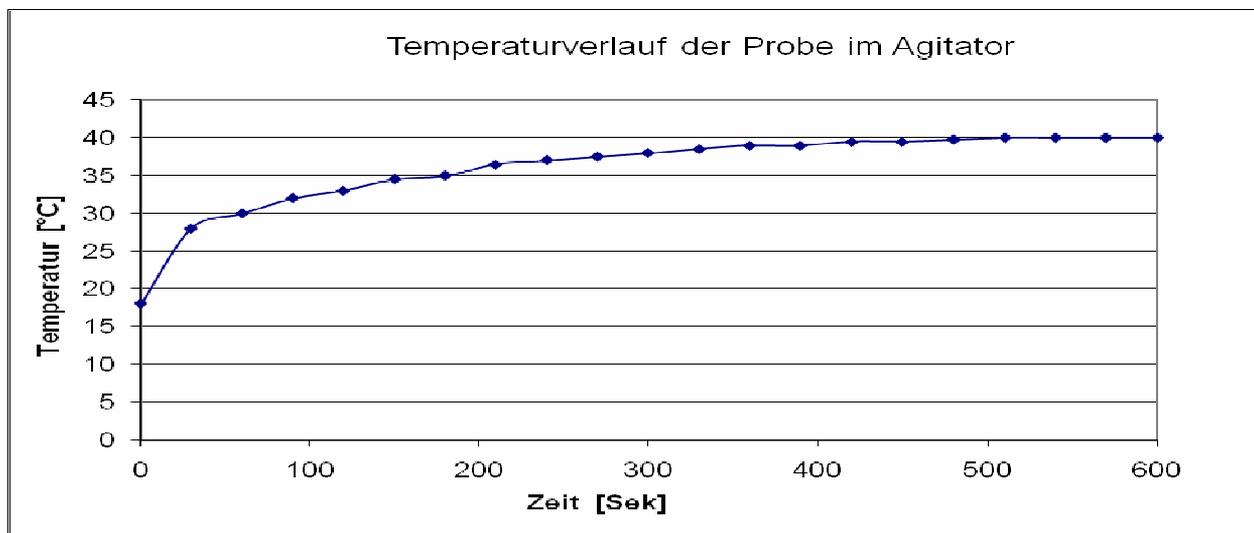




## Anhang 7 Ermittlung der Inkubationszeit (Aufwärmphase im Agitator)

Für die Durchführung der Versuche zur Ermittlung der notwendigen Inkubationszeit wurde von einer Ausgangstemperatur der Wasserprobe von 4 °C (Lagertemperatur der Proben im Kühlschrank) ausgegangen. Als Extraktionstemperatur wurde eine Anreicherungstemperatur von 40 °C gewählt.

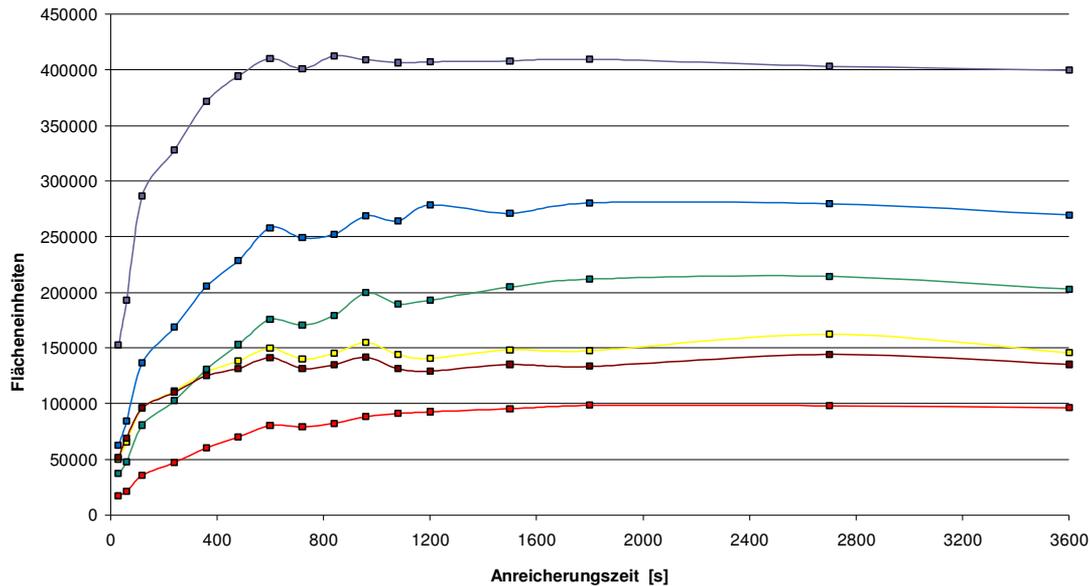
Das Diagramm zeigt den Temperaturverlauf der Wasserprobe während der Aufwärmphase im Agitator. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, wurde nach 500 Sekunden die Temperatur von 40 °C erreicht und gehalten. Um sicherzustellen, dass für jede Probe die gewünschte Extraktionstemperatur sicher gewährleistet ist, wird ein Aufschlag von 100 Sekunden vorgeschlagen. Die Inkubationszeit wird daher auf  $t = 600$  Sekunden festgelegt.



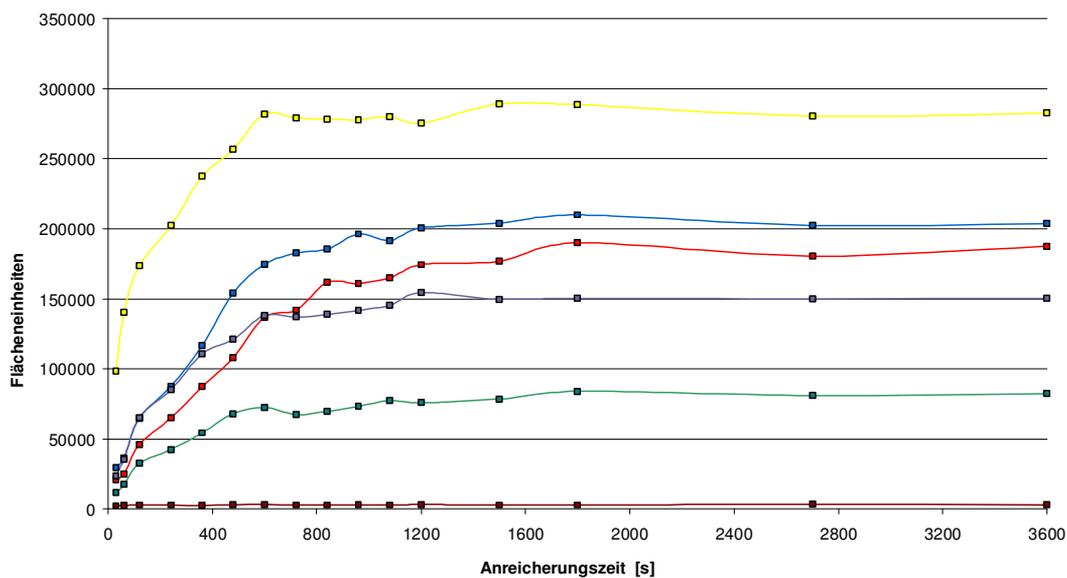
### Anhang 8 Ermittlung der Extraktionszeit (Extraktions-Zeit Profil)

Das Absorptionsprofil wurde für alle Stoffe 2-mal für Zeiten zwischen 30 s und 2 Stunden ermittelt (siehe Bilder Anhang 8.1 bis 8.4). In der Regel wurde die Gleichgewichtseinstellung in etwa 10 min erreicht. Zu Einzelheiten siehe 9.2).

**Bild Anh. 8.1:** Extraktions-Zeit Profil unterschiedlicher Stoffe aus Tabelle 1 (Faser: CAR/PDMS).

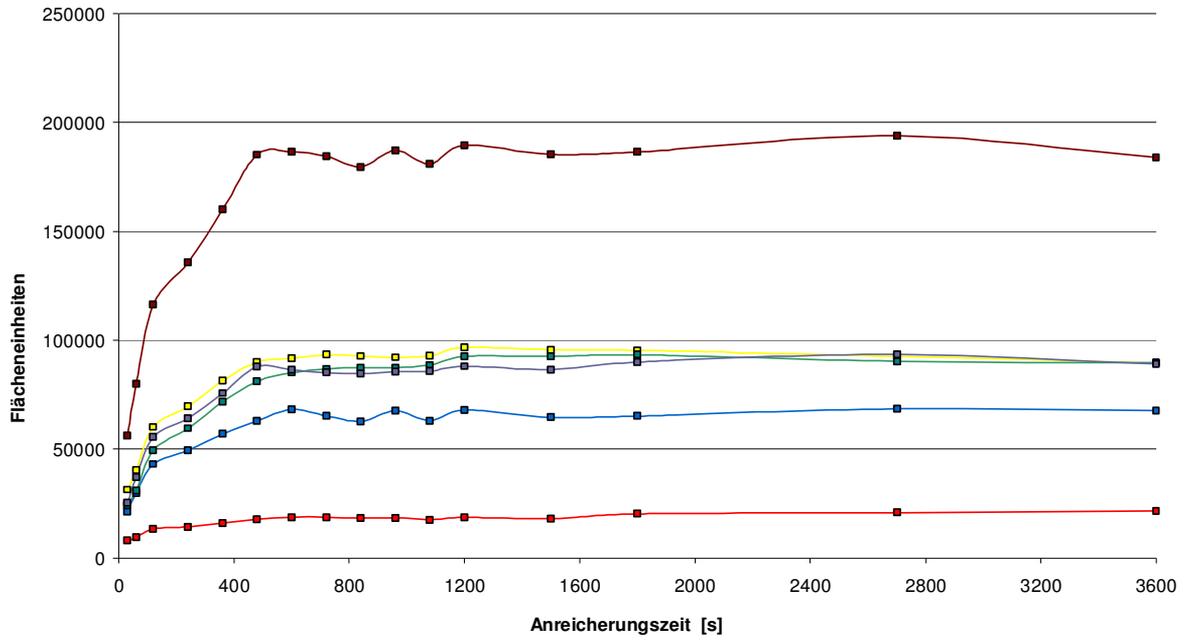


— Trichlormethan — 1,2-Dichlorethan — Trichlorethen — Bromdichlormethan — Toluol — Tetrachlorethen

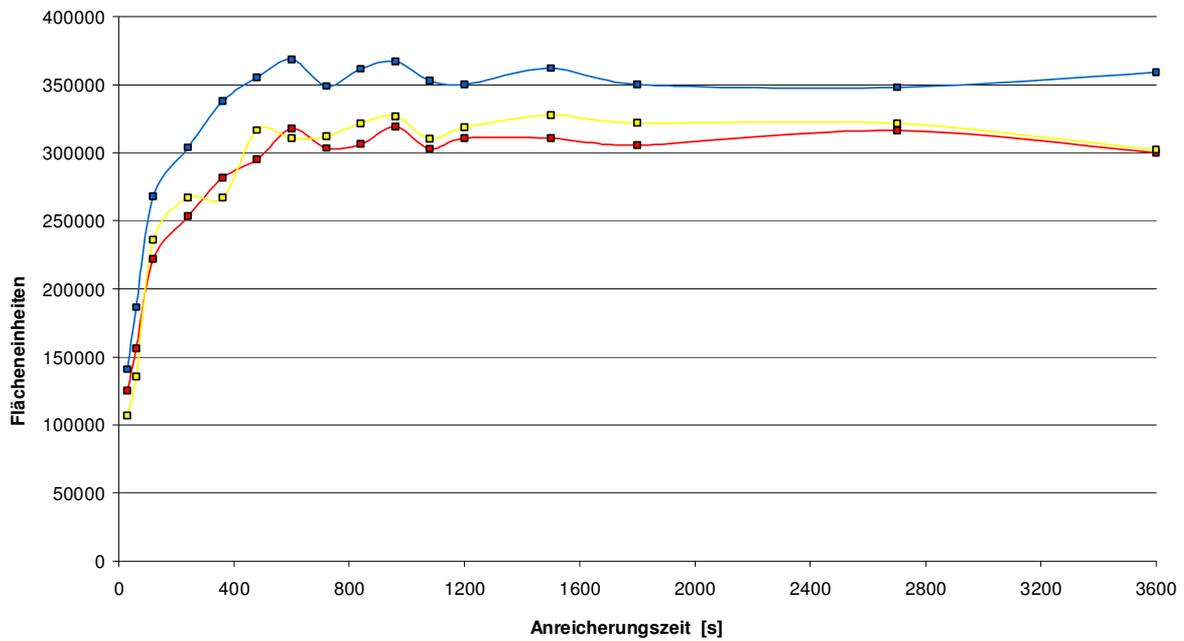


— Dibromchlormethan — Tribrommethan — Benzol — MTBE — ETBE — VC

**Bild Anh. 8.1:** (Fortsetzung).



1,1-Dichlorethen    Dichlormethan    trans-1,2-dichlorethen    cis-1,2-dichlorethen    1,1,1-trichlorethan    Tetrachlormethan



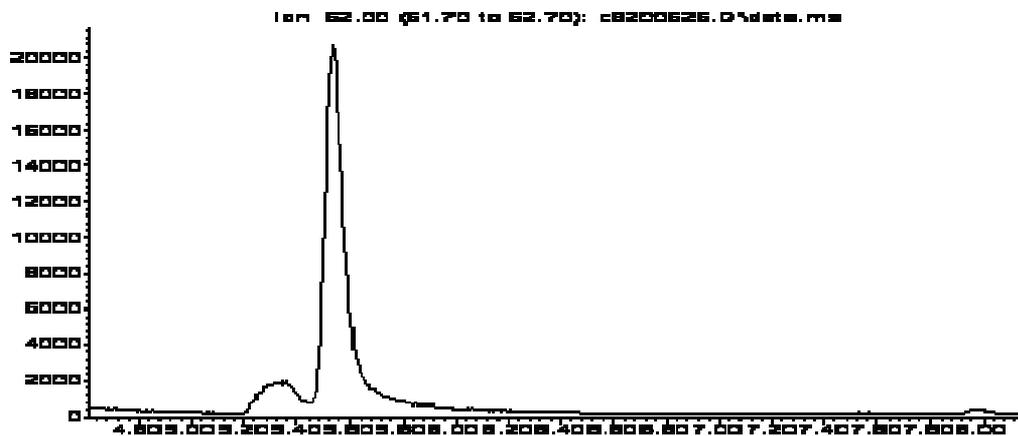
Ethylbenzol    p-Xylol    o-Xylol

## Anhang 9 Beispielchromatogramme zu Vinylchlorid

Sollten bei dem sehr leichtflüchtigen Vinylchlorid analytische Probleme vorliegen (z. B. zu geringe Empfindlichkeit oder mangelnde Peaksymmetrie), können ggf. die folgenden Lösungsansätze hilfreich sein:

- Wenn bereits splitless gearbeitet wird, kann die splitless-Zeit reduziert werden (z. B. auf 0,1 min),
- Es empfiehlt sich, einen Liner mit möglichst geringem Durchmesser zu verwenden (möglichst < 1,0 mm),
- Geeignete Kapillarsäulen mit entsprechendem Fokussierverhalten verwenden. Beispielhaft werden nachfolgend Vinylchlorid-Chromatogramme bei Verwendung verschiedener Kapillarsäulen gezeigt

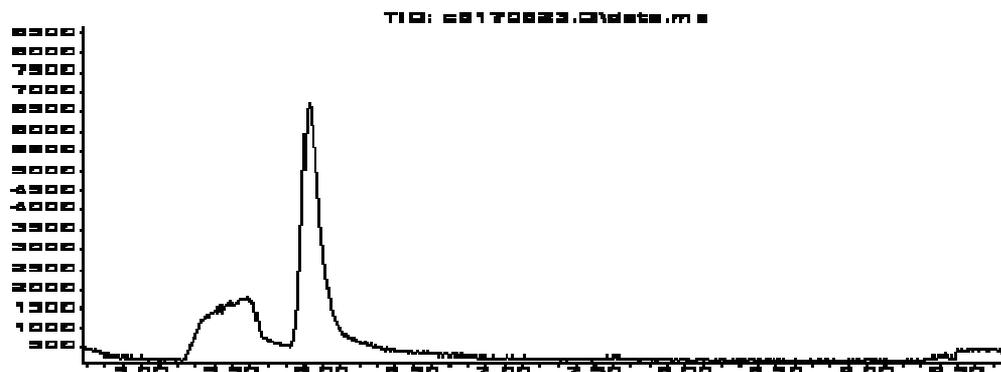
Abundance



Time-->

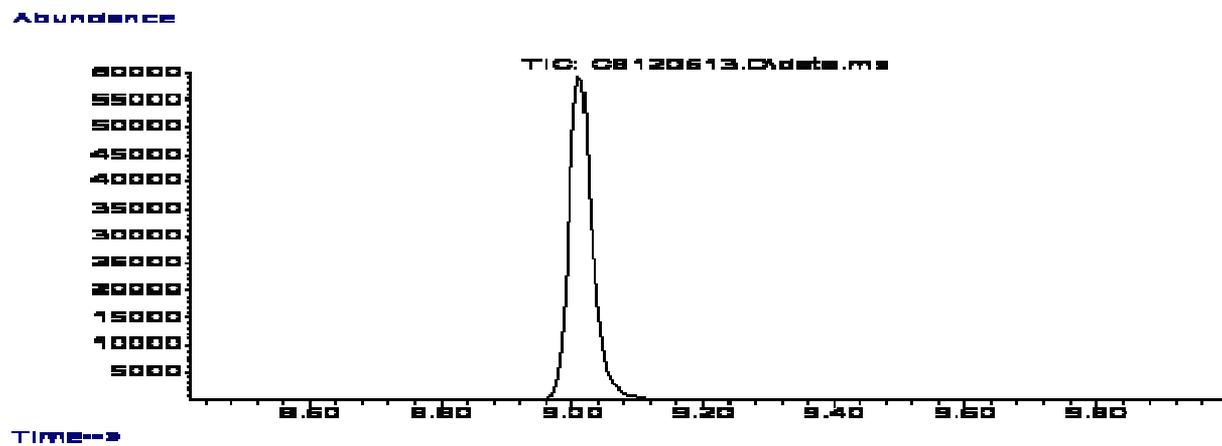
Testmischung: ca. 50 ng/L Vinylchlorid in Wasser; Kapillarsäule RTX 624; 60 m x 0,32 mm x 1,8 µm

Abundance



Time-->

Testmischung: ca. 50 ng/L Vinylchlorid in Wasser; Kapillarsäule Optima 624; 55 m x 0,25 mm x 1,4 µm



Testmischung: ca. 50 ng/L Vinylchlorid in Wasser; Kapillarsäule HP Plot Q; 30 m x 0,32 mm x 20 µm

Die Beispiele zeigen sowohl auf den beiden 624-Phasen als auch auf der PLOT-Säule eine sehr gute Fokussierung von Vinylchlorid. Auf den beiden 624-Phasen sind zudem alle anderen in dieser Norm aufgeführten Substanzen sehr gut bestimmbar, Geosmin und Methyl-Isoborneol eluieren allerdings auf der PLOT-Säule sehr spät, MTBE und ETBE weisen hier eine starke Peakverbreiterung auf.

## **Anhang 10            Untersuchungen zur Robustheit des Verfahrens**

Grundwässer unterschiedlicher Härte und Belastung wurden mit Standard-Lösungen im tiefen und hohen Kalibrationsbereich aufgestockt (siehe auch Punkt 11.3). Es wurden jeweils 10 Proben von jeder Aufstockung sowie 10 nicht aufgestockte Proben gemessen.

- Aufstockungen im tiefen Kalibrationsbereich: 80 bzw 400 ng/L
- Aufstockungen im hohen Kalibrationsbereich: 160 bzw. 800 ng/L

Alle eingesetzten Grundwasserproben enthielten Trihalomethane, Tetrachlorethen und teilweise Trichlorethen.

- Grundwasser 10 °dH:  
Analysiert durch Mitarbeiter 1 und Mitarbeiter 2 an zwei unterschiedlichen Tagen
- Grundwasser 21 °dH:  
Analysiert durch Mitarbeiter 1
- Grundwasser 8 °dH:  
Analysiert durch Mitarbeiter 2

**Tabelle 1a:** – Grundwasser 10 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 1

Probe	1,1,1-Trichlor-ethan	1,1-Dichlor-ethen	1,2-Dichlor-ethan	Benzol	Bromdichlor-methan	Bromoform	Chloroform	cis-1,2-Dichlor-ethen	Dibrom-chlormethan	Dichlormethan	Ethylbenzol	Geosmin
305 (1)	3.6	0.0	0.0	1.5	98.7	23.8	288.8	0.0	44.9	24.7	0.8	3.7
305 (2)	4.3	0.0	0.0	0.9	82.5	10.6	250.1	0.0	36.2	23.2	0.0	4.5
305 (3)	9.5	0.0	0.0	2.5	94.4	9.5	286.0	0.0	46.9	24.7	2.5	1.1
305 (4)	7.2	0.0	0.0	0.5	84.4	19.0	280.8	0.8	42.2	28.3	0.8	1.2
305 (5)	9.6	0.0	0.0	1.3	88.7	15.8	267.5	1.5	45.9	25.3	0.0	1.3
305 (6)	12.6	0.0	0.0	1.8	101.7	21.2	319.3	0.0	47.3	30.2	2.0	0.0
305 (7)	10.2	0.0	0.0	0.2	75.6	15.5	269.5	0.3	11.7	23.6	1.1	1.4
305 (8)	12.4	0.0	0.0	1.3	97.2	21.6	281.3	1.4	43.3	23.1	1.5	0.0
305 (9)	4.2	0.0	0.0	1.7	87.3	17.3	260.6	0.0	39.7	24.2	1.2	0.9
305 (10)	11.0	0.0	0.0	1.2	87.2	10.7	266.8	0.0	18.3	24.1	0.8	0.0
<b>Mittelwert</b>	<b>8.4</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>1.3</b>	<b>89.8</b>	<b>16.5</b>	<b>277.1</b>	<b>0.4</b>	<b>37.6</b>	<b>25.1</b>	<b>1.1</b>	<b>1.4</b>
305 WF tief (1)	484	451	431	102	552	412	766	443	455	500	95	433
305 WF tief (2)	458	415	404	89	499	400	717	416	441	460	91	417
305 WF tief (3)	443	430	389	85	470	377	691	405	419	456	92	430
305 WF tief (4)	423	431	428	86	509	430	730	429	477	491	90	475
305 WF tief (5)	413	410	415	69	512	415	658	405	417	480	80	401
305 WF tief (6)	421	381	456	80	536	472	716	433	477	521	81	454
305 WF tief (7)	382	368	353	72	442	364	616	364	404	426	72	391
305 WF tief (8)	432	435	423	89	566	453	737	455	460	502	92	488
305 WF tief (9)	438	433	449	87	522	461	728	443	471	521	94	496
305 WF tief (10)	453	442	469	83	585	483	761	468	468	534	85	429
<b>Mittelwert</b>	<b>435</b>	<b>420</b>	<b>422</b>	<b>84</b>	<b>519</b>	<b>427</b>	<b>712</b>	<b>426</b>	<b>449</b>	<b>489</b>	<b>87</b>	<b>441</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>426</b>	<b>420</b>	<b>422</b>	<b>83</b>	<b>429</b>	<b>410</b>	<b>435</b>	<b>426</b>	<b>411</b>	<b>464</b>	<b>86</b>	<b>440</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>28.0</b>	<b>26.6</b>	<b>33.9</b>	<b>9.4</b>	<b>43.3</b>	<b>40.2</b>	<b>46.0</b>	<b>29.9</b>	<b>27.2</b>	<b>34.1</b>	<b>7.4</b>	<b>35.8</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>107</b>	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>104</b>	<b>107</b>	<b>103</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>103</b>	<b>116</b>	<b>108</b>	<b>110</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>6.6</b>	<b>6.3</b>	<b>8.0</b>	<b>11.4</b>	<b>10.1</b>	<b>9.8</b>	<b>10.6</b>	<b>7.0</b>	<b>6.6</b>	<b>7.3</b>	<b>8.6</b>	<b>8.1</b>
305 WF hoch (1)	980	974	867	953	953	858	1253	913	901	1018	222	1043
305 WF hoch (2)	887	877	819	166	910	791	1122	842	770	914	190	939
305 WF hoch (3)	866	881	791	177	930	814	1117	871	867	899	194	918
305 WF hoch (4)	853	813	909	167	1001	934	1177	891	980	998	180	932
305 WF hoch (5)	800	696	1049	122	1111	1190	1195	832	1163	1075	145	1103
305 WF hoch (6)	821	791	843	160	954	858	1103	831	891	907	166	920
305 WF hoch (7)	747	761	825	142	1001	881	1123	806	949	862	162	890
305 WF hoch (8)	768	733	870	153	1000	918	1083	853	965	873	158	848
305 WF hoch (9)	851	808	820	156	970	820	1148	819	892	929	155	768
305 WF hoch (10)	801	790	825	160	914	800	1132	815	860	900	166	879
<b>Mittelwert</b>	<b>837</b>	<b>812</b>	<b>862</b>	<b>160</b>	<b>975</b>	<b>886</b>	<b>1145</b>	<b>847</b>	<b>924</b>	<b>938</b>	<b>174</b>	<b>924</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>829</b>	<b>812</b>	<b>862</b>	<b>159</b>	<b>885</b>	<b>870</b>	<b>868</b>	<b>847</b>	<b>886</b>	<b>912</b>	<b>173</b>	<b>922</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>66.7</b>	<b>80.8</b>	<b>73.8</b>	<b>20.5</b>	<b>59.0</b>	<b>117.1</b>	<b>50.3</b>	<b>34.8</b>	<b>103.4</b>	<b>69.3</b>	<b>23.1</b>	<b>94.2</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>104</b>	<b>102</b>	<b>108</b>	<b>99</b>	<b>111</b>	<b>109</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>111</b>	<b>114</b>	<b>108</b>	<b>115</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>8.0</b>	<b>10.0</b>	<b>8.6</b>	<b>12.9</b>	<b>6.7</b>	<b>10.5</b>	<b>8.6</b>	<b>4.1</b>	<b>11.7</b>	<b>7.6</b>	<b>13.4</b>	<b>10.2</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>7.3</b>	<b>8.1</b>	<b>8.3</b>	<b>12.1</b>	<b>8.4</b>	<b>11.6</b>	<b>8.2</b>	<b>5.6</b>	<b>9.1</b>	<b>7.5</b>	<b>11.0</b>	<b>9.2</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>107</b>	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>104</b>	<b>107</b>	<b>103</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>103</b>	<b>116</b>	<b>108</b>	<b>110</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>104</b>	<b>102</b>	<b>108</b>	<b>99</b>	<b>111</b>	<b>109</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>111</b>	<b>114</b>	<b>108</b>	<b>115</b>
<b>WFR [%]</b>	<b>105</b>	<b>103</b>	<b>107</b>	<b>102</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>107</b>	<b>115</b>	<b>108</b>	<b>113</b>

**Tabelle 1b:** – Grundwasser 10 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 1

Probe	Methyl- isoborneol	o-Xylol	Tetrachlor- ethen	p-Xylol	t-Butylethyl- ether	t-Butylmethyl- ether	tert-Amyl methyl ether	Tetrachlor- methan	Toluol	trans-1,2- Dichlor- ethen	Trichlorethen	Vinylchlorid
305 (1)	0.7	1.5	352.6	2.6	0.0	0.0	0.4	4.8	6.9	0.0	37.7	0.0
305 (2)	1.1	0.4	307.8	3.7	0.3	0.0	0.0	3.5	3.1	0.0	33.4	0.0
305 (3)	0.0	0.7	310.9	2.9	5.1	36.3	0.0	4.5	9.5	0.0	42.4	0.0
305 (4)	1.1	2.3	306.3	3.6	0.0	6.3	0.0	2.2	11.0	0.0	42.7	2.2
305 (5)	1.1	1.6	335.3	2.0	0.0	15.8	0.0	3.0	8.9	0.0	32.1	0.0
305 (6)	0.9	1.5	373.1	2.1	0.0	0.0	0.0	5.3	7.7	0.0	43.1	0.0
305 (7)	1.4	0.7	318.3	3.5	0.0	0.0	0.7	3.3	9.5	0.0	38.6	0.0
305 (8)	1.7	0.7	298.6	1.0	0.0	0.0	0.0	3.9	7.8	0.0	39.3	0.0
305 (9)	1.6	1.7	302.8	4.9	0.0	0.0	0.5	3.3	9.3	0.0	37.0	0.0
305 (10)	2.3	1.3	323.5	1.9	0.0	5.3	1.1	5.1	9.2	0.0	40.1	0.0
<b>Mittelwert</b>	<b>1.2</b>	<b>1.2</b>	<b>322.9</b>	<b>2.8</b>	<b>0.5</b>	<b>6.4</b>	<b>0.3</b>	<b>3.9</b>	<b>8.3</b>	<b>0.0</b>	<b>38.6</b>	<b>0.2</b>
305 WF tief (1)	425	75	826	102	405	381	384	444	99	446	517	423
305 WF tief (2)	436	88	781	94	365	376	354	434	91	426	437	484
305 WF tief (3)	394	89	684	89	405	418	387	453	99	408	453	428
305 WF tief (4)	450	89	700	80	363	406	389	414	88	427	473	450
305 WF tief (5)	392	79	654	75	393	428	409	387	83	392	480	465
305 WF tief (6)	422	75	714	80	360	372	356	386	89	391	483	418
305 WF tief (7)	371	77	637	73	349	362	340	365	78	356	428	361
305 WF tief (8)	477	87	758	84	432	458	433	452	92	430	514	477
305 WF tief (9)	455	90	721	85	393	402	392	447	84	435	526	428
305 WF tief (10)	423	74	754	78	423	450	427	448	92	431	501	441
<b>Mittelwert</b>	<b>424</b>	<b>82</b>	<b>723</b>	<b>84</b>	<b>389</b>	<b>405</b>	<b>387</b>	<b>423</b>	<b>90</b>	<b>414</b>	<b>481</b>	<b>437</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>423</b>	<b>81</b>	<b>400</b>	<b>81</b>	<b>388</b>	<b>399</b>	<b>387</b>	<b>419</b>	<b>81</b>	<b>414</b>	<b>443</b>	<b>437</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>32.3</b>	<b>6.7</b>	<b>58.1</b>	<b>8.9</b>	<b>28.4</b>	<b>124.4</b>	<b>30.7</b>	<b>32.7</b>	<b>6.6</b>	<b>27.5</b>	<b>34.0</b>	<b>35.3</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>106</b>	<b>101</b>	<b>100</b>	<b>101</b>	<b>97</b>	<b>100</b>	<b>97</b>	<b>105</b>	<b>102</b>	<b>104</b>	<b>111</b>	<b>109</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>7.6</b>	<b>8.3</b>	<b>14.5</b>	<b>11.0</b>	<b>7.3</b>	<b>31.2</b>	<b>7.9</b>	<b>7.8</b>	<b>8.1</b>	<b>6.6</b>	<b>7.7</b>	<b>8.1</b>
305 WF hoch (1)	944	196	1283	198	937	949	897	976	202	960	1031	988
305 WF hoch (2)	868	165	1200	187	782	809	806	907	199	828	964	875
305 WF hoch (3)	867	189	1161	183	697	733	692	881	176	832	963	883
305 WF hoch (4)	862	168	1175	188	849	860	894	840	190	831	991	910
305 WF hoch (5)	1047	141	1136	139	790	859	813	785	137	737	895	526
305 WF hoch (6)	864	163	1106	158	884	860	890	790	167	784	923	775
305 WF hoch (7)	799	155	997	149	738	761	797	768	148	786	883	768
305 WF hoch (8)	789	148	1029	144	753	790	816	768	154	762	893	676
305 WF hoch (9)	716	158	1084	159	839	789	848	837	166	770	905	114
305 WF hoch (10)	766	157	1149	159	870	901	860	842	152	811	892	793
<b>Mittelwert</b>	<b>852</b>	<b>164</b>	<b>1132</b>	<b>166</b>	<b>814</b>	<b>831</b>	<b>831</b>	<b>840</b>	<b>169</b>	<b>810</b>	<b>934</b>	<b>731</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>851</b>	<b>163</b>	<b>809</b>	<b>164</b>	<b>813</b>	<b>825</b>	<b>831</b>	<b>836</b>	<b>160</b>	<b>810</b>	<b>895</b>	<b>731</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>94.2</b>	<b>17.1</b>	<b>83.1</b>	<b>20.7</b>	<b>74.4</b>	<b>66.4</b>	<b>62.0</b>	<b>67.1</b>	<b>22.3</b>	<b>61.7</b>	<b>50.4</b>	<b>252.5</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>106</b>	<b>102</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>100</b>	<b>101</b>	<b>112</b>	<b>91</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>11.1</b>	<b>10.5</b>	<b>10.3</b>	<b>12.6</b>	<b>9.1</b>	<b>8.0</b>	<b>7.5</b>	<b>8.0</b>	<b>13.9</b>	<b>7.6</b>	<b>5.6</b>	<b>34.6</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>9.3</b>	<b>9.4</b>	<b>12.4</b>	<b>11.8</b>	<b>8.2</b>	<b>19.6</b>	<b>7.7</b>	<b>7.9</b>	<b>11.0</b>	<b>7.1</b>	<b>6.7</b>	<b>21.3</b>
<b>WFR tief [%]</b>	106	101	100	101	97	100	97	105	102	104	111	109
<b>WFR hoch [%]</b>	106	102	101	102	102	103	104	104	100	101	112	91
<b>WFR [%]</b>	<b>106</b>	<b>101</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>99</b>	<b>101</b>	<b>100</b>	<b>105</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>111</b>	<b>100</b>

Tabelle 2a: – Grundwasser 10 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 2

Probe	1,1,1-Trichlor-ethan	1,1-Dichlor-ethen	1,2-Dichlor-ethan	Benzol	Bromdichlor-methan	Bromoform	Chloroform	cis-1,2-Dichlor-ethen	Dibrom-chlormethan	Dichlormethan	Ethylbenzol	Geosmin
305 (1)	6.4	0.0	0.0	2.4	26.7	0.0	191.8	0.5	44.9	8.7	0.0	0.8
305 (2)	5.4	0.0	0.0	1.6	28.0	4.5	198.0	0.5	36.2	10.1	0.0	1.0
305 (3)	6.8	0.0	0.0	4.5	24.8	0.0	186.5	0.0	46.9	10.9	0.0	0.4
305 (4)	5.9	0.0	0.0	3.5	28.8	0.0	211.1	0.0	42.2	9.1	0.5	0.6
305 (5)	6.7	0.6	0.0	4.4	27.3	5.3	190.8	0.0	45.9	8.7	2.0	1.4
305 (6)	6.5	0.0	1.3	5.1	27.4	0.0	192.3	0.0	47.3	12.6	1.9	0.0
305 (7)	5.9	0.0	0.0	3.4	26.4	5.4	195.3	0.7	11.7	11.6	0.3	1.1
305 (8)	5.9	0.0	0.8	4.3	25.8	1.1	190.3	0.0	43.3	10.7	0.0	0.0
305 (9)	4.9	0.0	0.0	4.4	28.3	2.3	199.7	0.0	39.7	10.1	1.2	0.0
305 (10)	6.5	0.0	0.0	4.1	25.9	0.0	191.2	0.0	18.3	9.9	0.0	0.5
<b>Mittelwert</b>	<b>6.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>	<b>3.8</b>	<b>26.9</b>	<b>1.9</b>	<b>194.7</b>	<b>0.2</b>	<b>37.6</b>	<b>10.2</b>	<b>0.6</b>	<b>0.6</b>
305 WF tief (1)	416	405	391	454	402	360	597	402	359	446	79	333
305 WF tief (2)	375	378	392	433	473	449	582	394	421	418	81	332
305 WF tief (3)	419	413	495	449	453	403	648	444	421	485	87	361
305 WF tief (4)	416	416	442	461	457	430	637	434	416	451	73	371
305 WF tief (5)	370	341	443	386	458	422	601	417	422	472	78	338
305 WF tief (6)	383	361	448	417	484	471	600	418	457	449	74	330
305 WF tief (7)	395	368	497	408	471	485	637	430	468	504	68	354
305 WF tief (10)	386	373	465	432	585	483	626	422	468	498	85	308
<b>Mittelwert</b>	<b>395</b>	<b>382</b>	<b>446</b>	<b>430</b>	<b>473</b>	<b>438</b>	<b>616</b>	<b>420</b>	<b>429</b>	<b>465</b>	<b>78</b>	<b>341</b>
<b>Mittelwert (Blindwert-korrigiert)</b>	<b>389</b>	<b>382</b>	<b>446</b>	<b>426</b>	<b>446</b>	<b>436</b>	<b>421</b>	<b>420</b>	<b>391</b>	<b>455</b>	<b>77</b>	<b>340</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>19.5</b>	<b>26.8</b>	<b>40.2</b>	<b>25.4</b>	<b>51.5</b>	<b>43.1</b>	<b>24.0</b>	<b>16.4</b>	<b>36.3</b>	<b>29.5</b>	<b>6.3</b>	<b>20.2</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>97</b>	<b>95</b>	<b>112</b>	<b>106</b>	<b>111</b>	<b>109</b>	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>98</b>	<b>114</b>	<b>97</b>	<b>85</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>5.0</b>	<b>7.0</b>	<b>9.0</b>	<b>6.0</b>	<b>11.6</b>	<b>9.9</b>	<b>5.7</b>	<b>3.9</b>	<b>9.3</b>	<b>6.5</b>	<b>8.2</b>	<b>5.9</b>
305 WF hoch (1)	822	802	802	989	823	764	966	793	766	824	182	678
305 WF hoch (2)	820	800	834	992	863	791	1025	817	801	835	183	676
305 WF hoch (3)	752	736	837	851	853	811	972	804	801	857	163	695
305 WF hoch (4)	804	764	875	910	881	869	1008	821	836	900	173	793
305 WF hoch (5)	787	729	956	827	950	977	1057	848	937	925	154	772
305 WF hoch (6)	804	730	1018	835	986	1013	1088	870	992	999	160	782
305 WF hoch (7)	791	760	960	846	955	917	1055	876	930	917	162	711
305 WF hoch (8)	766	688	950	784	941	977	1039	841	914	946	145	724
<b>Mittelwert</b>	<b>793</b>	<b>751</b>	<b>904</b>	<b>879</b>	<b>907</b>	<b>890</b>	<b>1026</b>	<b>834</b>	<b>872</b>	<b>900</b>	<b>165</b>	<b>729</b>
<b>Mittelwert (Blindwert-korrigiert)</b>	<b>787</b>	<b>751</b>	<b>904</b>	<b>875</b>	<b>880</b>	<b>888</b>	<b>832</b>	<b>834</b>	<b>834</b>	<b>890</b>	<b>165</b>	<b>728</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>24.9</b>	<b>38.4</b>	<b>77.2</b>	<b>76.8</b>	<b>58.5</b>	<b>95.1</b>	<b>42.5</b>	<b>30.0</b>	<b>81.5</b>	<b>59.4</b>	<b>13.4</b>	<b>47.2</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>98</b>	<b>94</b>	<b>113</b>	<b>109</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>111</b>	<b>103</b>	<b>91</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>3.2</b>	<b>5.1</b>	<b>8.5</b>	<b>8.8</b>	<b>6.6</b>	<b>10.7</b>	<b>5.1</b>	<b>3.6</b>	<b>9.8</b>	<b>6.7</b>	<b>8.1</b>	<b>6.5</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>4.1</b>	<b>6.1</b>	<b>8.8</b>	<b>7.4</b>	<b>9.1</b>	<b>10.3</b>	<b>5.4</b>	<b>3.8</b>	<b>9.5</b>	<b>6.6</b>	<b>8.1</b>	<b>6.2</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>97</b>	<b>95</b>	<b>112</b>	<b>106</b>	<b>111</b>	<b>109</b>	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>98</b>	<b>114</b>	<b>97</b>	<b>85</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>98</b>	<b>94</b>	<b>113</b>	<b>109</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>111</b>	<b>103</b>	<b>91</b>
<b>WFR [%]</b>	<b>98</b>	<b>95</b>	<b>112</b>	<b>108</b>	<b>111</b>	<b>110</b>	<b>105</b>	<b>105</b>	<b>101</b>	<b>112</b>	<b>100</b>	<b>88</b>

**Tabelle 2b:** – Grundwasser 10 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 2

Probe	Methylisoborneol	o-Xylol	Tetrachlorethen	p-Xylol	t-Butylethylether	t-Butylmethylether	tert-Amylmethylether	Tetrachlormethan	Toluol	trans-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	Vinylchlorid
305 (1)	0.0	0.0	116.8	4.7	0.9	8.7	0.0	4.6	5.9	0.3	17.1	6.5
305 (2)	0.0	1.1	94.9	2.9	0.9	10.1	0.0	4.4	6.8	0.0	16.1	7.9
305 (3)	0.0	2.5	139.4	4.7	0.0	10.9	0.0	6.1	9.1	0.0	16.2	12.6
305 (4)	0.0	1.5	117.8	6.0	0.6	9.1	0.0	5.3	5.6	0.0	17.8	7.1
305 (5)	0.0	2.6	98.4	4.8	0.4	8.7	0.0	3.5	6.8	0.0	15.4	11.1
305 (6)	0.0	0.0	91.9	7.2	0.0	12.6	0.0	0.0	11.3	0.6	15.0	0.0
305 (7)	0.0	2.7	85.0	4.8	0.7	11.6	0.0	4.8	11.5	0.0	14.4	17.0
305 (8)	0.0	2.3	105.2	1.8	0.4	10.7	0.0	4.5	7.6	0.0	15.6	6.4
305 (9)	0.0	3.0	96.9	5.0	0.6	10.1	0.0	5.3	7.2	0.0	18.6	8.2
305 (10)	0.0	1.9	93.1	0.7	0.7	9.9	0.5	4.3	6.8	0.5	15.7	5.5
<b>Mittelwert</b>	<b>0.0</b>	<b>1.8</b>	<b>103.9</b>	<b>4.3</b>	<b>0.5</b>	<b>10.2</b>	<b>0.0</b>	<b>4.3</b>	<b>7.9</b>	<b>0.1</b>	<b>16.2</b>	<b>8.2</b>
305 WF tief (1)	353	79	458	79	381	393	339	391	437	396	399	450
305 WF tief (2)	358	84	428	86	356	401	361	357	415	384	438	398
305 WF tief (3)	388	88	511	86	377	410	381	395	425	418	427	451
305 WF tief (4)	417	76	493	69	397	429	334	388	440	419	395	438
305 WF tief (5)	363	80	426	74	342	381	364	345	369	374	403	377
305 WF tief (6)	378	82	467	75	377	418	370	355	402	377	412	394
305 WF tief (7)	410	72	448	71	375	427	337	353	396	394	379	383
305 WF tief (10)	363	74	452	78	355	408	427	371	356	398	501	407
<b>Mittelwert</b>	<b>379</b>	<b>79</b>	<b>461</b>	<b>77</b>	<b>370</b>	<b>408</b>	<b>364</b>	<b>369</b>	<b>405</b>	<b>395</b>	<b>419</b>	<b>412</b>
<b>Mittelwert (Blindwert-korrigiert)</b>	<b>379</b>	<b>78</b>	<b>357</b>	<b>73</b>	<b>370</b>	<b>398</b>	<b>364</b>	<b>365</b>	<b>397</b>	<b>395</b>	<b>403</b>	<b>404</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>24.4</b>	<b>5.3</b>	<b>29.8</b>	<b>6.3</b>	<b>17.7</b>	<b>16.6</b>	<b>30.5</b>	<b>19.5</b>	<b>30.7</b>	<b>17.1</b>	<b>38.0</b>	<b>29.9</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>95</b>	<b>97</b>	<b>89</b>	<b>91</b>	<b>92</b>	<b>99</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>99</b>	<b>99</b>	<b>101</b>	<b>101</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>6.4</b>	<b>6.9</b>	<b>8.3</b>	<b>8.7</b>	<b>4.8</b>	<b>4.2</b>	<b>8.4</b>	<b>5.3</b>	<b>7.7</b>	<b>4.3</b>	<b>9.4</b>	<b>7.4</b>
305 WF hoch (1)	782	183	836	178	815	851	776	769	939	783	802	859
305 WF hoch (2)	800	182	869	175	812	839	784	792	937	782	809	864
305 WF hoch (3)	763	168	804	151	729	781	722	724	844	753	777	802
305 WF hoch (4)	873	176	809	158	703	768	684	777	876	772	795	855
305 WF hoch (5)	917	155	825	152	707	781	702	738	804	747	786	712
305 WF hoch (6)	914	165	812	146	705	784	698	745	811	773	813	714
305 WF hoch (7)	774	161	848	153	757	808	764	737	812	792	825	760
305 WF hoch (8)	863	157	820	141	667	745	657	722	774	716	785	713
<b>Mittelwert</b>	<b>836</b>	<b>168</b>	<b>828</b>	<b>157</b>	<b>737</b>	<b>795</b>	<b>723</b>	<b>750</b>	<b>850</b>	<b>765</b>	<b>799</b>	<b>785</b>
<b>Mittelwert (Blindwert-korrigiert)</b>	<b>836</b>	<b>167</b>	<b>724</b>	<b>152</b>	<b>736</b>	<b>784</b>	<b>723</b>	<b>746</b>	<b>842</b>	<b>765</b>	<b>783</b>	<b>777</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>63.4</b>	<b>10.9</b>	<b>22.2</b>	<b>13.1</b>	<b>53.6</b>	<b>36.0</b>	<b>46.5</b>	<b>25.9</b>	<b>62.0</b>	<b>24.7</b>	<b>16.2</b>	<b>68.8</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>90</b>	<b>95</b>	<b>92</b>	<b>98</b>	<b>90</b>	<b>93</b>	<b>105</b>	<b>96</b>	<b>98</b>	<b>97</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>7.6</b>	<b>6.6</b>	<b>3.1</b>	<b>8.6</b>	<b>7.3</b>	<b>4.6</b>	<b>6.4</b>	<b>3.5</b>	<b>7.4</b>	<b>3.2</b>	<b>2.1</b>	<b>8.9</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>7.0</b>	<b>6.7</b>	<b>5.7</b>	<b>8.6</b>	<b>6.0</b>	<b>4.4</b>	<b>7.4</b>	<b>4.4</b>	<b>7.5</b>	<b>3.8</b>	<b>5.7</b>	<b>8.1</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>95</b>	<b>97</b>	<b>89</b>	<b>91</b>	<b>92</b>	<b>99</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>99</b>	<b>99</b>	<b>101</b>	<b>101</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>90</b>	<b>95</b>	<b>92</b>	<b>98</b>	<b>90</b>	<b>93</b>	<b>105</b>	<b>96</b>	<b>98</b>	<b>97</b>
<b>WFR [%]</b>	<b>100</b>	<b>101</b>	<b>90</b>	<b>93</b>	<b>92</b>	<b>99</b>	<b>91</b>	<b>92</b>	<b>102</b>	<b>97</b>	<b>99</b>	<b>99</b>

**Tabelle 3a:** – Grundwasser 21 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 1

Probe	1,1,1-Trichlor- ethan	1,1-Dichlor- ethen	1,2-Dichlor- ethan	Benzol	Bromdichlor- methan	Bromoform	Chloroform	cis-1,2-Dichlor- ethen	Dibrom- chloromethan	Dichlormethan	Ethylbenzol	Geosmin
GW-Sp Blind (1)	440.4	5.4	0.0	2.2	0.0	0.0	29.7	4.2	0.0	3.8	1.1	9.4
GW-Sp Blind (2)	466.8	4.5	0.0	0.0	0.0	3.4	30.5	8.9	0.0	4.5	0.0	7.0
GW-Sp Blind (3)	403.7	5.3	0.0	0.0	0.0	0.0	25.7	3.9	0.0	4.7	0.0	2.1
GW-Sp Blind (4)	452.3	5.8	0.0	0.9	1.1	0.0	31.5	2.8	0.0	3.8	0.0	3.0
GW-Sp Blind (5)	442.2	6.8	0.0	1.4	0.0	0.0	29.3	8.3	0.0	2.6	1.5	1.3
GW-Sp Blind (6)	435.5	5.2	0.0	1.3	0.0	0.0	27.8	6.1	0.0	6.3	0.0	0.0
GW-Sp Blind (7)	444.7	10.8	0.0	0.6	0.0	0.0	27.0	6.0	0.0	4.7	0.2	1.4
<b>Mittelwert</b>	<b>440.8</b>	<b>6.3</b>	<b>0.0</b>	<b>0.9</b>	<b>0.2</b>	<b>0.5</b>	<b>28.8</b>	<b>5.8</b>	<b>0.0</b>	<b>4.4</b>	<b>0.4</b>	<b>3.5</b>
GW-Sp WF tief (1)	842	428	377	93	383	390	412	396	351	398	88	425
GW-Sp WF tief (2)	809	437	371	77	369	358	420	377	385	377	83	381
GW-Sp WF tief (3)	897	443	403	85	401	373	448	418	426	395	88	417
GW-Sp WF tief (4)	941	467	456	82	434	434	496	450	451	444	93	474
GW-Sp WF tief (5)	799	439	411	88	399	415	424	393	393	412	81	437
GW-Sp WF tief (6)	906	466	391	83	394	428	426	433	427	424	93	456
GW-Sp WF tief (7)	846	417	373	91	386	358	390	386	361	384	90	471
GW-Sp WF tief (8)	980	488	473	95	423	427	496	449	448	464	90	472
GW-Sp WF tief (9)	854	421	468	80	411	420	445	410	465	438	86	527
GW-Sp WF tief (10)	423.2 <sup>±</sup>	208.9 <sup>±</sup>	206.1 <sup>±</sup>	33.24 <sup>±</sup>	196.6 <sup>±</sup>	199 <sup>±</sup>	220.7 <sup>±</sup>	197.8 <sup>±</sup>	215 <sup>±</sup>	199.5 <sup>±</sup>	39.21 <sup>±</sup>	230.3 <sup>±</sup>
<b>Mittelwert</b>	<b>875</b>	<b>445</b>	<b>414</b>	<b>86</b>	<b>400</b>	<b>400</b>	<b>440</b>	<b>412</b>	<b>412</b>	<b>415</b>	<b>88</b>	<b>451</b>
<b>Mittelwert Korrr</b>	<b>434</b>	<b>439</b>	<b>414</b>	<b>85</b>	<b>400</b>	<b>400</b>	<b>411</b>	<b>407</b>	<b>412</b>	<b>411</b>	<b>88</b>	<b>447</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>60.49</b>	<b>23.65</b>	<b>41.57</b>	<b>6.04</b>	<b>20.31</b>	<b>30.98</b>	<b>36.19</b>	<b>26.84</b>	<b>40.93</b>	<b>29.67</b>	<b>3.97</b>	<b>41.95</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>108</b>	<b>110</b>	<b>103</b>	<b>106</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>103</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>103</b>	<b>110</b>	<b>112</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>13.9</b>	<b>5.4</b>	<b>10.0</b>	<b>7.1</b>	<b>5.1</b>	<b>7.7</b>	<b>8.8</b>	<b>6.6</b>	<b>9.9</b>	<b>7.2</b>	<b>4.5</b>	<b>9.4</b>
GW-Sp WF hoch (1)	1422	896	891	195	875	853	938	877	863	854	185	877
GW-Sp WF hoch (2)	1408	902	926	168	940	925	960	915	974	880	174	889
GW-Sp WF hoch (3)	1394	941	893	181	888	868	974	887	896	849	184	926
GW-Sp WF hoch (4)	1293	901	848	204	896	847	876	861	881	846	194	1090
GW-Sp WF hoch (5)	1255	880	788	171	875	848	826	836	809	817	184	940
GW-Sp WF hoch (6)	1337	887	860	169	916	932	921	861	893	885	172	986
GW-Sp WF hoch (7)	1188	854	823	180	868	834	873	796	880	802	179	887
GW-Sp WF hoch (8)	1319	848	837	182	883	840	889	862	827	786	169	815
GW-Sp WF hoch (9)	1307	910	747	156	828	771	840	812	779	805	188	906
GW-Sp WF hoch (10)	1417	968	879	194	884	891	952	906	915	928	193	1033
<b>Mittelwert</b>	<b>1334</b>	<b>899</b>	<b>849</b>	<b>180</b>	<b>885</b>	<b>861</b>	<b>905</b>	<b>861</b>	<b>872</b>	<b>845</b>	<b>182</b>	<b>935</b>
<b>Mittelwert Korrr</b>	<b>893</b>	<b>892</b>	<b>849</b>	<b>179</b>	<b>885</b>	<b>860</b>	<b>876</b>	<b>855</b>	<b>872</b>	<b>841</b>	<b>182</b>	<b>931</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>77.4</b>	<b>36.3</b>	<b>53.4</b>	<b>14.7</b>	<b>29.6</b>	<b>46.9</b>	<b>51.8</b>	<b>38.1</b>	<b>55.8</b>	<b>44.0</b>	<b>8.7</b>	<b>81.3</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>112</b>	<b>112</b>	<b>106</b>	<b>112</b>	<b>111</b>	<b>108</b>	<b>110</b>	<b>107</b>	<b>109</b>	<b>105</b>	<b>114</b>	<b>116</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>8.7</b>	<b>4.1</b>	<b>6.3</b>	<b>8.2</b>	<b>3.3</b>	<b>5.5</b>	<b>5.9</b>	<b>4.5</b>	<b>6.4</b>	<b>5.2</b>	<b>4.8</b>	<b>8.7</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>11.3</b>	<b>4.7</b>	<b>8.2</b>	<b>7.7</b>	<b>4.2</b>	<b>6.6</b>	<b>7.4</b>	<b>5.5</b>	<b>8.2</b>	<b>6.2</b>	<b>4.6</b>	<b>9.1</b>
<b>WFR tief [%]</b>	108	110	103	106	100	100	103	102	103	103	110	112
<b>WFR hoch [%]</b>	112	112	106	112	111	108	110	107	109	105	114	116
<b>WFR [%]</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>105</b>	<b>109</b>	<b>105</b>	<b>104</b>	<b>106</b>	<b>104</b>	<b>106</b>	<b>104</b>	<b>112</b>	<b>114</b>

**Tabelle 3b:** – Grundwasser 21 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 1

Probe	Methyl- isoborneol	o-Xylol	Tetrachlor- ethen	p-Xylol	t-Butylethyl- ether	t-Butylmethyl- ether	tert-Amyl- methyl ether	Tetrachlor- methan	Toluol	trans-1,2- Dichlor- ethen	Trichlorethen	Vinylchlorid
GW-Sp Blind (1)	2.7	0.8	180.1	3.8	1.0	0.0	0.0	2.4	9.9	0.0	278.7	2.9
GW-Sp Blind (2)	2.0	0.0	159.9	0.7	1.0	0.0	0.0	1.5	7.7	0.0	258.4	0.0
GW-Sp Blind (3)	0.0	0.8	124.3	1.7	0.8	0.0	0.3	3.4	4.9	0.0	240.8	3.1
GW-Sp Blind (4)	0.0	1.0	151.2	4.8	2.1	0.0	0.0	3.8	5.6	0.0	267.3	0.0
GW-Sp Blind (5)	0.0	1.0	169.7	3.4	0.7	1.3	0.4	0.0	1.8	0.7	245.4	0.0
GW-Sp Blind (6)	3.2	1.4	151.0	0.8	1.9	0.0	0.4	0.0	7.6	0.0	252.9	0.0
GW-Sp Blind (7)	0.0	0.5	164.7	2.4	2.0	0.0	0.0	0.8	6.8	0.0	259.6	0.0
<b>Mittelwert</b>	<b>1.1</b>	<b>0.8</b>	<b>157.3</b>	<b>2.5</b>	<b>1.4</b>	<b>0.2</b>	<b>0.2</b>	<b>1.7</b>	<b>6.3</b>	<b>0.1</b>	<b>257.6</b>	<b>0.9</b>
GW-Sp WF tief (1)	500	79	502	89	440	494	434	413	99	414	631	418
GW-Sp WF tief (2)	413	83	492	85	379	434	364	419	89	422	550	411
GW-Sp WF tief (3)	424	83	565	85	378	402	375	399	96	417	665	482
GW-Sp WF tief (4)	497	94	595	97	403	442	389	451	101	486	714	441
GW-Sp WF tief (5)	459	89	518	92	363	434	353	384	89	417	602	404
GW-Sp WF tief (6)	498	87	544	95	405	484	430	457	91	453	669	436
GW-Sp WF tief (7)	486	84	452	91	449	442	438	406	91	417	636	409
GW-Sp WF tief (8)	476	90	611	101	463	484	457	464	113	467	759	500
GW-Sp WF tief (9)	496	91	529	90	370	434	355	403	98	436	665	416
GW-Sp WF tief (10)	246.3 <sup>±</sup>	42.98 <sup>±</sup>	270.9 <sup>±</sup>	42	180.5 <sup>±</sup>	218.5 <sup>±</sup>	178.2 <sup>±</sup>	198.1 <sup>±</sup>	47.06 <sup>±</sup>	207.7 <sup>±</sup>	296 <sup>±</sup>	175.7 <sup>±</sup>
<b>Mittelwert</b>	<b>472</b>	<b>87</b>	<b>534</b>	<b>87</b>	<b>406</b>	<b>450</b>	<b>399</b>	<b>422</b>	<b>96</b>	<b>436</b>	<b>654</b>	<b>435</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>471</b>	<b>86</b>	<b>377</b>	<b>84</b>	<b>404</b>	<b>450</b>	<b>399</b>	<b>420</b>	<b>90</b>	<b>436</b>	<b>397</b>	<b>434</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>33.35</b>	<b>4.84</b>	<b>50.59</b>	<b>16.38</b>	<b>36.97</b>	<b>30.41</b>	<b>40.36</b>	<b>28.48</b>	<b>7.62</b>	<b>26.23</b>	<b>60.75</b>	<b>34.34</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>118</b>	<b>107</b>	<b>94</b>	<b>105</b>	<b>101</b>	<b>112</b>	<b>100</b>	<b>105</b>	<b>113</b>	<b>109</b>	<b>99</b>	<b>109</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>7.1</b>	<b>5.6</b>	<b>13.4</b>	<b>19.5</b>	<b>9.1</b>	<b>6.8</b>	<b>10.1</b>	<b>6.8</b>	<b>8.5</b>	<b>6.0</b>	<b>15.3</b>	<b>7.9</b>
GW-Sp WF hoch (1)	912	177	1016	194	917	932	889	888	207	918	1127	864
GW-Sp WF hoch (2)	960	181	1029	175	792	825	784	900	196	942	1136	899
GW-Sp WF hoch (3)	953	173	922	175	882	963	855	918	205	946	1085	855
GW-Sp WF hoch (4)	1103	193	916	185	923	1059	904	853	221	868	996	862
GW-Sp WF hoch (5)	919	174	891	173	819	880	840	836	176	835	1005	794
GW-Sp WF hoch (6)	990	171	982	178	892	955	859	888	175	874	1074	892
GW-Sp WF hoch (7)	931	162	885	180	852	928	861	824	161	859	999	770
GW-Sp WF hoch (8)	795	167	895	152	911	921	883	820	161	834	1033	732
GW-Sp WF hoch (9)	948	171	927	174	722	811	707	856	196	881	1048	840
GW-Sp WF hoch (10)	976	182	998	180	793	861	739	947	187	964	1098	903
<b>Mittelwert</b>	<b>949</b>	<b>175</b>	<b>946</b>	<b>177</b>	<b>850</b>	<b>913</b>	<b>832</b>	<b>873</b>	<b>189</b>	<b>892</b>	<b>1060</b>	<b>841</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>948</b>	<b>174</b>	<b>789</b>	<b>174</b>	<b>849</b>	<b>913</b>	<b>832</b>	<b>871</b>	<b>182</b>	<b>892</b>	<b>802</b>	<b>840</b>
<b>Standardabweichnug</b>	<b>76.4</b>	<b>8.7</b>	<b>54.7</b>	<b>10.6</b>	<b>66.6</b>	<b>73.1</b>	<b>66.4</b>	<b>42.0</b>	<b>20.0</b>	<b>47.2</b>	<b>52.0</b>	<b>57.6</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>118</b>	<b>109</b>	<b>99</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>114</b>	<b>104</b>	<b>109</b>	<b>114</b>	<b>112</b>	<b>100</b>	<b>105</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>8.1</b>	<b>5.0</b>	<b>6.9</b>	<b>6.1</b>	<b>7.8</b>	<b>8.0</b>	<b>8.0</b>	<b>4.8</b>	<b>11.0</b>	<b>5.3</b>	<b>6.5</b>	<b>6.9</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>7.6</b>	<b>5.3</b>	<b>10.2</b>	<b>12.8</b>	<b>8.5</b>	<b>7.4</b>	<b>9.0</b>	<b>5.8</b>	<b>9.7</b>	<b>5.6</b>	<b>10.9</b>	<b>7.4</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>118</b>	<b>107</b>	<b>94</b>	<b>105</b>	<b>101</b>	<b>112</b>	<b>100</b>	<b>105</b>	<b>113</b>	<b>109</b>	<b>99</b>	<b>109</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>118</b>	<b>109</b>	<b>99</b>	<b>109</b>	<b>106</b>	<b>114</b>	<b>104</b>	<b>109</b>	<b>114</b>	<b>112</b>	<b>100</b>	<b>105</b>
<b>WFR [%]</b>	<b>118</b>	<b>108</b>	<b>96</b>	<b>107</b>	<b>104</b>	<b>113</b>	<b>102</b>	<b>107</b>	<b>113</b>	<b>110</b>	<b>100</b>	<b>107</b>

**Tabelle 4a:** – Grundwasser 8 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 2

Probe	1,1,1-Trichlor-ethan	1,1-Dichlor-ethen	1,2-Dichlor-ethan	Benzol	Bromdichlor-methan	Bromoform	Chloroform	cis-1,2-Dichlor-ethen	Dibrom-chlormethan	Dichlormethan	Ethylbenzol	Geosmin
510 Blind (1)	14.4	0.7	1.1	9.7	14.9	0.0	137.7	1.2	3.2	9.3	5.3	2.3
510 Blind (2)	11.3	0.6	0.0	8.5	13.5	5.5	131.8	1.0	4.4	7.6	2.9	1.8
510 Blind (3)	12.1	0.0	0.4	7.9	14.2	1.4	131.9	0.0	5.3	7.4	3.1	0.8
510 Blind (4)	11.1	0.5	0.0	9.3	14.8	2.3	130.8	0.0	4.6	8.0	5.0	0.7
510 Blind (5)	11.9	0.0	0.9	6.6	15.1	4.0	135.4	0.0	1.9	7.2	4.1	0.4
510 Blind (6)	12.4	0.0	0.5	8.0	13.9	0.7	123.9	0.0	4.1	8.4	4.0	0.6
510 Blind (7)	13.2	0.0	1.2	9.1	13.3	2.9	137.0	0.9	3.0	7.4	4.2	1.0
510 Blind (8)	11.0	0.0	0.0	7.0	14.1	1.9	124.1	0.3	3.5	8.0	3.4	0.4
510 Blind (9)	12.0	0.0	0.0	8.1	13.4	6.5	125.7	1.2	4.2	7.3	3.7	0.4
510 Blind (10)	11.3	0.0	0.0	7.1	13.3	1.3	121.8	0.0	2.7	6.4	4.0	0.7
<b>Mittelwert</b>	<b>12.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>8.1</b>	<b>14.0</b>	<b>2.6</b>	<b>130.0</b>	<b>0.5</b>	<b>3.7</b>	<b>7.7</b>	<b>4.0</b>	<b>0.9</b>
510 WF tief (1)	410	368	473	392	452	480	564	404	445	464	75	372
510 WF tief (2)	390	380	409	402	411	400	516	388	386	414	76	308
510 WF tief (3)	403	380	403	406	402	410	522	372	371	428	78	338
510 WF tief (4)	409	400	373	448	376	363	516	378	341	434	85	323
510 WF tief (5)	382	366	434	387	424	442	527	394	425	440	74	366
510 WF tief (6)	407	392	447	410	425	445	535	397	422	453	78	373
510 WF tief (7)	410	404	416	436	429	419	530	403	392	446	86	368
510 WF tief (8)	393	368	476	387	467	469	551	411	466	472	74	375
510 WF tief (9)	417	358	536	364	497	563	595	432	496	528	71	405
510 WF tief (10)	404	381	420	411	414	412	526	400	384	415	80	253
<b>Mittelwert</b>	<b>403</b>	<b>380</b>	<b>439</b>	<b>404</b>	<b>430</b>	<b>440</b>	<b>538</b>	<b>398</b>	<b>413</b>	<b>449</b>	<b>78</b>	<b>348</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>391</b>	<b>379</b>	<b>438</b>	<b>396</b>	<b>416</b>	<b>438</b>	<b>408</b>	<b>397</b>	<b>409</b>	<b>442</b>	<b>74</b>	<b>347</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>11.0</b>	<b>15.1</b>	<b>46.4</b>	<b>24.7</b>	<b>34.5</b>	<b>55.0</b>	<b>25.1</b>	<b>17.0</b>	<b>46.9</b>	<b>33.7</b>	<b>4.8</b>	<b>43.9</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>98</b>	<b>95</b>	<b>110</b>	<b>99</b>	<b>104</b>	<b>109</b>	<b>102</b>	<b>99</b>	<b>102</b>	<b>110</b>	<b>92</b>	<b>87</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>2.8</b>	<b>4.0</b>	<b>10.6</b>	<b>6.2</b>	<b>8.3</b>	<b>12.6</b>	<b>6.2</b>	<b>4.3</b>	<b>11.5</b>	<b>7.6</b>	<b>6.5</b>	<b>12.6</b>
510 WF hoch (1)	772	775	808	827	803	772	914	756	797	809	152	643
510 WF hoch (2)	765	723	971	768	904	1001	949	795	939	896	150	736
510 WF hoch (3)	711	599	1205	625	1046	1335	1010	821	1201	1005	118	965
510 WF hoch (4)	739	661	1005	739	935	1053	949	804	1045	898	137	883
510 WF hoch (5)	704	595	1103	628	984	1199	982	796	1114	947	119	856
510 WF hoch (6)	798	745	781	829	779	769	869	750	771	734	158	574
510 WF hoch (7)	757	679	960	746	889	1030	939	787	981	880	142	810
510 WF hoch (8)	799	746	930	857	873	957	950	778	928	860	159	828
510 WF hoch (9)	796	684	1060	727	961	1126	997	811	1066	961	137	873
510 WF hoch (10)	729	647	1054	703	971	1107	985	800	1086	906	131	815
<b>Mittelwert</b>	<b>757</b>	<b>685</b>	<b>988</b>	<b>745</b>	<b>915</b>	<b>1035</b>	<b>954</b>	<b>790</b>	<b>993</b>	<b>890</b>	<b>140</b>	<b>798</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>745</b>	<b>685</b>	<b>987</b>	<b>737</b>	<b>900</b>	<b>1032</b>	<b>824</b>	<b>789</b>	<b>989</b>	<b>882</b>	<b>136</b>	<b>797</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>35.5</b>	<b>61.7</b>	<b>128.9</b>	<b>79.6</b>	<b>82.6</b>	<b>175.7</b>	<b>42.0</b>	<b>22.9</b>	<b>137.4</b>	<b>77.3</b>	<b>14.8</b>	<b>117.2</b>
<b>WFR hoch</b>	<b>93</b>	<b>86</b>	<b>123</b>	<b>92</b>	<b>113</b>	<b>129</b>	<b>103</b>	<b>99</b>	<b>124</b>	<b>110</b>	<b>85</b>	<b>100</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>4.8</b>	<b>9.0</b>	<b>13.1</b>	<b>10.8</b>	<b>9.2</b>	<b>17.0</b>	<b>5.1</b>	<b>2.9</b>	<b>13.9</b>	<b>8.8</b>	<b>10.8</b>	<b>14.7</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>3.8</b>	<b>6.5</b>	<b>11.8</b>	<b>8.5</b>	<b>8.7</b>	<b>14.8</b>	<b>5.6</b>	<b>3.6</b>	<b>12.7</b>	<b>8.2</b>	<b>8.7</b>	<b>13.7</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>98</b>	<b>95</b>	<b>110</b>	<b>99</b>	<b>104</b>	<b>109</b>	<b>102</b>	<b>99</b>	<b>102</b>	<b>110</b>	<b>92</b>	<b>87</b>
<b>WFR hoch [%]</b>	<b>93</b>	<b>86</b>	<b>123</b>	<b>92</b>	<b>113</b>	<b>129</b>	<b>103</b>	<b>99</b>	<b>124</b>	<b>110</b>	<b>85</b>	<b>100</b>
<b>WFR [%]</b>	<b>95</b>	<b>90</b>	<b>116</b>	<b>96</b>	<b>108</b>	<b>119</b>	<b>103</b>	<b>99</b>	<b>113</b>	<b>110</b>	<b>89</b>	<b>93</b>

**Tabelle 4b:** – Grundwasser 8 °dH, analysiert durch Mitarbeiter 2

Probe	Methyl- isoborneol	o-Xylol	Tetrachlor- ethen	p-Xylol	t-Butylethyl- ether	t-Butylmethyl- ether	tert-Amyl methyl ether	Tetrachlor- methan	Toluol	trans-1,2- Dichlor- ethen	Trichlorethen	Vinylchlorid
510 Blind (1)	0.0	7.3	222.7	15.5	0.8	15.9	0.2	5.8	26.3	0.0	49.2	8.2
510 Blind (2)	0.0	5.8	214.4	15.6	0.2	17.1	0.0	6.2	27.7	0.4	46.2	10.0
510 Blind (3)	0.0	5.0	196.6	11.1	0.9	15.5	0.0	4.7	21.6	0.3	44.7	6.2
510 Blind (4)	0.0	5.2	205.1	16.9	0.7	15.0	0.0	5.1	26.8	0.0	45.6	0.0
510 Blind (5)	0.0	2.8	209.9	13.6	1.1	14.7	0.0	2.6	22.1	0.0	45.3	1.7
510 Blind (6)	0.0	5.0	210.5	13.6	0.8	15.0	0.5	5.4	22.0	0.0	43.3	7.0
510 Blind (7)	0.0	4.5	222.1	15.7	0.9	16.0	0.0	5.5	23.7	0.0	45.8	4.5
510 Blind (8)	0.0	3.5	207.5	12.2	0.9	15.3	0.0	4.5	25.3	0.0	43.3	0.0
510 Blind (9)	2.5	4.6	209.1	14.1	0.9	16.4	0.3	4.8	22.7	0.6	41.2	0.0
510 Blind (10)	7.0	4.7	190.1	11.9	0.9	14.8	0.0	4.6	18.4	0.0	42.9	2.4
<b>Mittelwert</b>	<b>0.9</b>	<b>4.8</b>	<b>208.8</b>	<b>14.0</b>	<b>0.8</b>	<b>15.6</b>	<b>0.1</b>	<b>4.9</b>	<b>23.7</b>	<b>0.1</b>	<b>44.8</b>	<b>4.0</b>
510 WF tief (1)	416	76	585	83	345	385	338	404	392	391	436	381
510 WF tief (2)	372	79	557	81	383	412	371	372	396	373	406	422
510 WF tief (3)	416	83	540	82	337	368	332	387	409	378	400	374
510 WF tief (4)	383	86	584	92	376	414	349	399	447	386	419	437
510 WF tief (5)	402	78	569	82	369	406	358	371	383	368	418	368
510 WF tief (6)	437	84	569	86	379	414	358	378	413	380	421	403
510 WF tief (7)	424	85	591	87	376	408	364	392	433	395	431	424
510 WF tief (8)	442	79	570	80	355	412	352	357	385	376	421	364
510 WF tief (9)	485	77	564	76	337	399	330	378	374	380	434	359
510 WF tief (10)	282	81	585	76	402	402	381	396	411	386	430	361
<b>Mittelwert</b>	<b>406</b>	<b>81</b>	<b>571</b>	<b>82</b>	<b>366</b>	<b>402</b>	<b>353</b>	<b>383</b>	<b>404</b>	<b>381</b>	<b>422</b>	<b>389</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>405</b>	<b>76</b>	<b>362</b>	<b>68</b>	<b>365</b>	<b>386</b>	<b>353</b>	<b>378</b>	<b>381</b>	<b>381</b>	<b>377</b>	<b>385</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>53.8</b>	<b>3.5</b>	<b>15.4</b>	<b>4.7</b>	<b>21.6</b>	<b>14.9</b>	<b>16.6</b>	<b>14.8</b>	<b>22.9</b>	<b>8.3</b>	<b>11.8</b>	<b>29.5</b>
<b>WFR tief [%]</b>	<b>101</b>	<b>95</b>	<b>91</b>	<b>85</b>	<b>91</b>	<b>97</b>	<b>88</b>	<b>95</b>	<b>95</b>	<b>95</b>	<b>94</b>	<b>96</b>
<b>rel. Stabw. tief</b>	<b>13.3</b>	<b>4.6</b>	<b>4.3</b>	<b>6.9</b>	<b>5.9</b>	<b>3.9</b>	<b>4.7</b>	<b>3.9</b>	<b>6.0</b>	<b>2.2</b>	<b>3.1</b>	<b>7.7</b>
510 WF hoch (1)	766	161	976	153	742	772	718	744	814	761	797	788
510 WF hoch (2)	887	151	955	148	694	783	689	743	760	750	772	685
510 WF hoch (3)	1131	125	896	127	584	726	628	679	634	702	769	541
510 WF hoch (4)	959	143	933	138	676	778	686	709	731	709	768	650
510 WF hoch (5)	1068	135	915	122	634	776	657	665	634	675	748	531
510 WF hoch (6)	675	164	1029	166	794	798	770	798	818	774	807	667
510 WF hoch (7)	951	148	948	148	650	739	654	751	743	713	782	638
510 WF hoch (8)	994	167	978	163	713	804	730	799	834	742	788	731
510 WF hoch (9)	1054	151	957	146	647	762	663	771	731	732	797	645
510 WF hoch (10)	1019	143	922	144	625	745	646	726	718	694	783	608
<b>Mittelwert</b>	<b>950</b>	<b>149</b>	<b>951</b>	<b>145</b>	<b>676</b>	<b>768</b>	<b>684</b>	<b>738</b>	<b>742</b>	<b>725</b>	<b>781</b>	<b>648</b>
<b>Mittelwert Korr</b>	<b>950</b>	<b>144</b>	<b>742</b>	<b>131</b>	<b>675</b>	<b>753</b>	<b>684</b>	<b>734</b>	<b>718</b>	<b>725</b>	<b>736</b>	<b>644</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>140.4</b>	<b>13.0</b>	<b>37.9</b>	<b>13.9</b>	<b>61.7</b>	<b>25.2</b>	<b>43.9</b>	<b>45.1</b>	<b>69.7</b>	<b>31.7</b>	<b>17.4</b>	<b>78.3</b>
<b>WFR hoch</b>	<b>119</b>	<b>90</b>	<b>93</b>	<b>82</b>	<b>84</b>	<b>188</b>	<b>86</b>	<b>92</b>	<b>90</b>	<b>91</b>	<b>92</b>	<b>81</b>
<b>rel. Stabw. hoch</b>	<b>14.8</b>	<b>9.1</b>	<b>5.1</b>	<b>10.6</b>	<b>9.1</b>	<b>3.4</b>	<b>6.4</b>	<b>6.1</b>	<b>9.7</b>	<b>4.4</b>	<b>2.4</b>	<b>12.1</b>
<b>Mittelwert rel. Stabw.</b>	<b>14.0</b>	<b>6.8</b>	<b>4.7</b>	<b>8.7</b>	<b>7.5</b>	<b>3.6</b>	<b>5.6</b>	<b>5.0</b>	<b>7.9</b>	<b>3.3</b>	<b>2.7</b>	<b>9.9</b>
<b>WFR tief [%]</b>	101	95	91	85	91	97	88	95	95	95	94	96
<b>WFR hoch [%]</b>	119	90	93	82	84	188	86	92	90	91	92	81
<b>WFR [%]</b>	<b>110</b>	<b>92</b>	<b>92</b>	<b>84</b>	<b>88</b>	<b>142</b>	<b>87</b>	<b>93</b>	<b>92</b>	<b>93</b>	<b>93</b>	<b>88</b>