

N O R M E N U M S E T Z U N G

Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts (C₁₀-C₄₀) in Feststoffen mittels GC/FID

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Allgemeine Angaben.....	2
1.1 Definition.....	2
1.2 Gültigkeitsbereich	2
1.3 Prinzip.....	2
2 Geräte und Material	2
2.1 Übliches Laborgerät	2
2.2 Gefässe für die Probenahme und Lagerung.....	2
2.4 Gefässe für die Extraktion	2
2.3 Extraktionsvorrichtung	2
2.4 Cleanup-Säulen.....	2
2.5 Einengapparatur	3
2.6 GC-System	3
2.7 GC-Trennsäule	3
3 Chemikalien und Referenzen.....	3
3.1 Chemikalien.....	3
3.2 Extraktionsmittel-Stammlösung	3
3.3 Extraktionsmittel	3
3.4 Stearylstearat-Testlösung.....	3
3.5 Systemtestlösung	3
3.6 Standardmischung.....	3
3.7 Qualitätskontroll-Standard	3
3.8 Kalibrationslösungen	4
4 Probenhandling (Probenahme, Lieferung und Lagerung).....	4
5 Aufarbeitung.....	4
5.1 Homogenisierung	4
5.2 Extraktion und Rückextraktion	4
5.3 Cleanup	4
5.4 Aufkonzentrierung für Konzentrationen < 50 mg/kg.....	5
6 Messung	5
6.1 GC-Einstellungen	5
6.2 Integrationsparameter	5
6.3 Kalibration.....	5
7 Auswertung.....	5
7.1 Berechnung	5
7.2 Resultatsangabe.....	5
8 Qualitätssicherung	5
9 Literatur.....	6
Anhang A: Aufarbeitung und Reagenzien - Empfehlungen.....	7
Anhang B: Getestete Konfigurationen für die gaschromatographische Bestimmung.....	8

1 Allgemeine Angaben

1.1 Definition

Das vorliegende Verfahren basiert auf den Normen DIN EN 14039 und ISO 16703 und dient zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts C₁₀-C₄₀ in Feststoffen wie Boden oder Abfällen. Erfasst wird die Summe der hexanextrahierbaren, auf Florisil nicht absorbierbaren organischen Stoffe, die auf einer unpolaren GC-Trennsäule zwischen n-Decan und n-Tetracontan eluieren (Siedepunktsbereich 175 - 525°C). Dazu gehören Heizöle, Kerosine, Diesel, Schmier- und Getriebeöle. Benzine werden nur teilweise erfasst.

1.2 Gültigkeitsbereich

Das Verfahren ist anwendbar für Kohlenwasserstoffgehalte ab 10 mg/kg oder ca. 1 mg/kg bei zusätzlicher Aufkonzentrierung des Extrakts.

1.3 Prinzip

Die Feststoffprobe wird mit einem Gemisch aus n-Hexan und Aceton extrahiert und das Aceton anschließend durch Rückextraktion mit Wasser entfernt. Der Extrakt wird über Natriumsulfat / Florisil gereinigt, bei Bedarf aufkonzentriert und der Kohlenwasserstoffgehalt mittels Kapillargaschromatographie und Flammenionisationsdetektion gemessen.

2 Geräte und Material

2.1 Übliches Laborgerät

Die nach den üblichen Verfahren gereinigten Glasgeräte sind mittels Blindwertmessung zu überprüfen und wenn nötig vor dem Gebrauch mit n-Hexan zu spülen.

2.2 Gefäße für die Probenahme und Lagerung

Die Probengefäße sollen dicht schliessen und keine organischen Verbindungen wie Weichmacher abgeben.

2.3 Gefäße für die Extraktion

Variante A: Phasentrennung mittels Scheidetrichter

Die Extraktion erfolgt in Glasgefäßen (100 ml) mit Glasschliffstopfen oder Schraubkappen mit PTFE-beschichteten Septen, die Phasentrennung in Scheidetrichtern (500 ml) mit Glasschliffstopfen.

Variante B: Phasentrennung mittels Zentrifugation

Die Extraktion und Phasentrennung erfolgt in Zentrifugengläser (100 ml) mit Schraubkappen mit PTFE-beschichteten Septen.

2.4 Extraktionsvorrichtung

Mechanischer Schüttler, Ultraschallbad oder ASE-Extraktor.

2.5 Cleanup-Säulen

Glassäulen mit Glasfritte, gefüllt mit 2 g Florisil (60-100 mesh, 16 h bei 140°C deaktiviert), überschichtet mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat. Entsprechende Säulen sind kommerziell erhältlich (siehe Anhang A).

Bei einem neuen Lot Cleanup-Säulen muss die Wirkung des Florisils überprüft werden. Dazu werden 10 ml Stearylstearat-Testlösung (→ 3.4) über eine Säule gereinigt und gemessen. Als Vergleich wird eine 20 mal mit n-Hexan verdünnte Stearylstearat-Testlösung ohne Cleanup gemessen. Die Peakfläche des Stearylstearats in der gereinigten Lösung muss kleiner sein als diejenige in der unbehandelten (d.h. >95% entfernt).

2.6 Einengapparatur

Zur Aufkonzentrierung des Extraktes, z.B. Rotationsverdampfer, Kuderna-Danish-Konzentrator oder Gasstrom-Eindampfgerät (siehe Anhang A). Die Wiederfindung von n-Decan soll nach der Aufkonzentrierung mindestens 90% betragen.

2.7 GC-System

Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem Flammenionisationsdetektor und einem nicht-diskriminierenden Injektionssystem. Die Peakfläche von n-Tetracontan in der Systemtestlösung (→ 3.5) sollte mindestens 80% der Peakfläche von n-Eicosan betragen. Das Datensystem muss geeignet sein, das vollständige Chromatogramm zu integrieren und bei Bedarf zuvor das Säulenbluten zu kompensieren.

2.8 GC-Trennsäule

Unpolare, vernetzte Kapillarsäule mit 100% Dimethylpolysiloxan oder 95% Dimethyl-/ 5% diphenylpolysiloxan (Beispiele siehe Anhang B). Die n-Alkane der Systemtestlösung (→ 3.5) müssen basisliniengrennt sein. Bei OnColumn-Injektion wird der Trennsäule eine ca. 2 m lange Vorsäule aus deaktiviertem Fused Silica vorgeschaltet.

3 Chemikalien und Referenzen

3.1 Chemikalien

- Wasser, destilliert oder aus einer Aufbereitungsanlage zur Entfernung organischer Spurenstoffe
- n-Hexan für die org. Spurenanalyse oder vergleichbare Qualität
- Aceton für die org. Spurenanalyse oder vergleichbare Qualität
- n-Decan p.a.
- n-Tetracontan p.a.

Anstelle von n-Hexan können auch das weniger toxische n-Heptan oder Cyclohexan verwendet werden, welche eine vergleichbare Extraktionswirkung besitzen.

3.2 Extraktionsmittel-Stammlösung

5 mg n-Tetracontan und 5 µl n-Decan in 250 ml n-Hexan.

3.3 Extraktionsmittel

Unmittelbar vor der Verwendung wird die Extraktionsmittel-Stammlösung (→ 3.2) mit n-Hexan um das 10-fache verdünnt.

3.4 Stearylstearat-Testlösung

100 mg Stearylstearat werden in 50 ml n-Hexan gelöst. Diese Lösung ist auch kommerziell erhältlich (siehe Anhang A).

3.5 Systemtestlösung

Enthält alle n-Alkane von C₁₀ bis C₄₀ mit gerader Anzahl C-Atomen, Konzentration jeweils 50 µg/ml in n-Hexan. Diese Lösung ist kommerziell erhältlich (siehe Anhang A). Für den Systemtest kann die Lösung mit n-Hexan um das 5-fache verdünnt werden.

3.6 Standardmischung

Enthält 5000 µg/ml additiv-freien Diesel #2 und 5000 µg/ml additiv-freies Mineralöl (Siedebereich ~390-520°C) in Hexan. Diese Lösung ist kommerziell erhältlich (siehe Anhang A).

3.7 Qualitätskontroll-Standard

Enthält 5000 µg/ml additiv-freien Diesel #2 und 5000 µg/ml additiv-freies Mineralöl (Siedebereich ~390-520°C) in Aceton. Das Diesel/Öl-Gemisch ist kommerziell erhältlich (siehe Anhang A). Der Standard dient zur Überprüfung des Gesamtverfahrens. Eine Probe der gleichen Matrix wird mit 0.5 ml des Quali-

tätskontroll-Standards versetzt und wie eine Probe aufgearbeitet. Die Wiederfindung soll zwischen 80% und 110% betragen.

3.8 Kalibrationslösungen

Für die Erstellung der Kalibrationsgeraden werden mindestens fünf Lösungen durch geeignete Verdünnung der Standardmischung (→ 3.6) mit Extraktionsmittel (→ 3.3) hergestellt. Üblich sind Konzentrationen zwischen 50 und 2000 µg/ml in der Messlösung. Die Kalibrationslösungen sind fest verschlossen im Kühlschrank bis etwa sechs Monate haltbar.

4 Probenhandling (Probenahme, Lieferung und Lagerung)

Die Proben sind vor Licht geschützt und im Kühlschrank aufzubewahren und spätestens nach einer Woche zu analysieren. Gekühlt bei -18°C sind die Proben auch über eine längere Zeit stabil.

5 Aufarbeitung

5.1 Homogenisierung

Je nach Matrix ist das Ausgangsmaterial zu schreddern oder zu mahlen. Dabei muss darauf geachtet werden, den Verlust von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen wie Decan zu minimieren.

Die Proben können feucht extrahiert werden. Eine allfällige Trocknung darf bei max. 40°C stattfinden. Für die Angabe des Kohlenwasserstoffgehalts in mg/kg TS wird die Trockensubstanz in einem Aliquot bei 105°C bestimmt.

5.2 Extraktion und Rückextraktion

Variante A: Phasentrennung mittels Scheidetrichter

Etwa 20 g der homogenisierten Probe werden in ein Glasextraktionsgefäß (→ 2.3A) eingewogen und mit 40 ml Aceton sowie genau 20.0 ml Extraktionsmittel versetzt. Die Probe wird während 60 min geschüttelt oder ins Ultraschallbad gestellt. Nach dem Absetzen der festen Stoffe wird vom Überstand so viel wie möglich in einen Scheidetrichter überführt und das Aceton durch zweimaliges Waschen der organischen Phase mit jeweils 100 ml Wasser entfernt.

Variante B: Phasentrennung mittels Zentrifugation

Etwa 10 g der homogenisierten Probe werden in ein Zentrifugenglas (→ 2.3B) eingewogen und mit 20 ml Aceton sowie genau 10.0 ml Extraktionsmittel versetzt. Die Probe wird während 60 min geschüttelt oder ins Ultraschallbad gestellt. Danach wird das Zentrifugenglas mit ca. 50 ml Wasser aufgefüllt, 30 s intensiv geschüttelt und 5 min bei 3000 min⁻¹ zentrifugiert. Die Hexanphase wird komplett in ein zweites Zentrifugenglas transferiert und mit ca. 50 ml Wasser nochmals 30 s geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wird die wässrige Phase vorsichtig entfernt.

Variante C: Ohne Rückextraktion

Sind die Proben trocken und die Kohlenwasserstoffe nur oberflächlich an die Probe gebunden, kann auf Einsatz des Acetons als Lösungsvermittlers und damit auf die Rückextraktion verzichtet werden. Bei neuen Matrices muss aber vorgehend gezeigt werden, dass die Extraktionswiederfindung vergleichbar ist. Etwa 20 g der homogenisierten Probe werden in ein Glasextraktionsgefäß eingewogen, mit 5 -10 g ausgeglühtem Natriumsulfat und genau 20.0 ml Extraktionsmittel versetzt. Die Probe wird für 60 min geschüttelt oder ins Ultraschallbad gestellt. Mittels Schnellfiltration über einen Faltenfilter wird der Extrakt anschliessend von Natriumsulfat und Feststoffen befreit.

Variante D: Accelerated Solvent Extraction (ASE)

Etwa 10 g Probe werden mit n-Hexan oder Cyclohexan bei 120°C (Vorheizzeit 3 min) unter hohem Druck zweimal während 10 min extrahiert. Das Flush-Volumen beträgt 60%, die Purge-Zeit 2 min. Vor dem Cleanup wird der ASE-Extrakt (ca. 50 ml) auf 1 ml eingengt.

5.3 Cleanup

Ein Teil der vom Aceton befreiten organischen Phase wird auf die Cleanup-Säule gegeben. Dabei sollte möglichst kein Wasser mit übertragen werden, da sonst die Natriumsulfatoberfläche verkrustet. Die ersten paar Milliliter Vorlauf werden verworfen, der Rest in einem Messkolben oder einem grösseren Vial aufgefangen. Ein Aliquot des Eluats wird für die Messung in ein Autosamplervial transferiert.

5.4 Aufkonzentrierung für Konzentrationen < 50 mg/kg

Der gereinigte Extrakt wird auf ein Volumen von 0.5 bis 1 ml eingeeengt und mit max. 0.5 ml Extraktionsmittel quantitativ in ein tariertes Autosamplervial überführt. Durch Zurückwägen des Autosamplervials wird das exakte Volumen der Messlösung bestimmt (Nettogewicht dividiert durch 0.66 g/ml).

Liegt die Konzentration wider Erwarten oberhalb des Arbeitsbereichs, wird der Vialinhalt quantitativ in einen Messkolben (z.B. 10 oder 20 ml) transferiert und dieser mit Extraktionsmittel zur Marke aufgefüllt.

6 Messung

6.1 GC-Einstellungen

Die GC-Einstellungen sind für das verwendete System aus Gaschromatograph, Injektor, Trennsäule, Detektor und Auswertungssoftware zu optimieren. Das GC-System muss die in Abschnitt 2.6 und 2.7 definierten Kriterien erfüllen. Beispiele geeigneter Gerätekonfigurationen sind in Anhang B zu finden.

6.2 Integrationsparameter

Im Extraktionsblindwert sollte die Basislinie bei den beiden Markersubstanzen n-Decan (C₁₀) und n-Tetracontan (C₄₀) auf gleicher Höhe liegen. Ist dies nicht der Fall, werden die Chromatogramme entweder vor der Integration mit dem Chromatogramm-Blindwert verrechnet (Säulenkompensation) oder die Resultate mit dem Extraktionsmittel-Blindwert korrigiert.

Die Integrationsparameter werden so eingestellt, dass im Chromatogramm nur ein einzelner Peak zwischen C₁₀ und C₄₀ integriert wird. Diese Integration ist immer manuell zu überprüfen und gegebenenfalls wie folgt zu korrigieren:

- die Startzeit des Peaks liegt unmittelbar hinter dem C₁₀-Peak,
- die Endzeit des Peaks liegt unmittelbar vor dem C₄₀-Peak,
- die Basislinie des Peaks liegt auf der Höhe des Signals vor dem Lösungsmittelpeak,
- die Basislinie des Peaks wird immer waagrecht gezogen.

6.3 Kalibration

Bei der Kalibration werden mindestens fünf Lösungen, die den ganzen Arbeitsbereich abdecken, gemessen. Die Kalibration erfolgt mit einer linearen Bezugsfunktion und basiert auf den Peakflächen. Die Gültigkeit der Bezugsfunktion wird nach jeweils 10 Proben durch Messung einer Kalibrationslösung überprüft. Weicht der erhaltene Wert mehr als 10% vom Sollwert ab, ist eine neue Kalibration vorzunehmen.

7 Auswertung

7.1 Berechnung

m(Probe)	Probeneinwaage [g]
V(Extrakt)	Volumen des zugesetzten Extraktionsmittels [ml]
f	Verdünnungsfaktor / Aufkonzentrierungsfaktor
TS	Trockensubstanz der Probe [%]
c(Messlösung)	Gemessene Konzentration im Extrakt [µg/ml]
c(Probe)	Konzentration in der Probe [mg/kg TS]

$$c(\text{Probe}) = \frac{c(\text{Messlösung}) \times V(\text{Extrakt}) \times f}{m(\text{Probe})} \times \frac{100\%}{\text{TS}}$$

7.2 Resultatsangabe

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen C₁₀-C₄₀ wird in Milligramm je Kilogramm Trockensubstanz angegeben, wobei auf zwei signifikante Ziffern zu runden ist.

8 Qualitätssicherung

Folgende Punkte müssen eingehalten werden:

- Extraktionsmittel-Blindwert < 10% des kleinsten Kalibrationsstandards
- Bestimmtheitsmass der Kalibration $r^2 \geq 0.995$ (→ 6.3)
- Abweichung der Kontrollstandards innerhalb der Messserie $\leq 10\%$ vom Sollwert
- Systemtestlösung erfüllt die Kriterien (→ 2.6 und 2.7)
- Stearylstearat in der Testlösung wird zu > 95% zurückgehalten (→ 2.4)
- Wiederfindung über das ganze Verfahren 80% - 110% (→ 3.7)

9 Literatur

- DIN EN 14039:2004: Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀ mittels Gaschromatographie
- ISO 16703:2004: Soil Quality: Determination of content of hydrocarbon in the range C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography
- Lab'Eaux Projektgruppe Kohlenwasserstoff-Analytik: Projektbericht vom 30.06.2004
- Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft, Analysenvorschrift K-KW-4: Bestimmung der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe in Feststoffen (Extraktion mit Hexan) mittels GC/FID

Anhang A: Aufarbeitung und Reagenzien - Empfehlungen

- | | |
|--------------------------------|--|
| 2.4 Cleanup-Säulen | LC-Tech, ELUFIX Fertigsäulen, Art.Nr. 9370,
mit Vorlagengefäß aus Glas, Art.Nr. 9370-1
oder
Machery-Nagel Chromabond, Art.Nr. 730249G |
| 2.5 Einengapparatur | Zymark Turbovap II oder Turbovap 500 |
| 3.4 Stearylstearat-Testlösung | Restek, Art.-Nr. 31781 (10 × 10 ml, 2 mg/ml) |
| 3.5 Systemtestlösung | Restek, Art.-Nr. 31678 (1 ml, je 50 µg/ml) |
| 3.6 Standardmischung | Restek, Art.-Nr. 31776 (10 × 1 ml, 10 mg/ml)
oder
Promochem, Art.-Nr. DE-RIV1 (Ölmischung, rein) |
| 3.7 Qualitätskontroll-Standard | Restek, Art.-Nr. 31731 (10 × 1 ml, 1 mg/ml) |

Anhang B: Getestete Konfigurationen für die gaschromatographische BestimmungGC-Konfiguration 1 (AfU SG, Tanja Bertolini)

Autosampler/GC/Injektor	CTC PAL / Thermo Quest Trace GC / OnColumn
Datensystem	ChromCard 2.0
Injektion	3 µl cold on column
Trägergas	Helium 5.7, 100 kPa constant pressure
Vorsäule	desaktiviertes Fused Silica, 2 m x 0.53 mm
Trennsäule	Zebron ZB-1, 15 m x 0.32 mm, 0.25 µm Film
Ofenprogramm	50°C, 2 min - 20°/min - 320°C, 6 min
Detektor	FID, 300°C, Luft 350 ml/min, H ₂ 35 ml/min, N ₂ 30 ml/min

GC-Konfiguration 2 (Labor der Urkantone, Richard Amstutz)

Autosampler/GC/Injektor	CTC GC-PAL / Thermo Quest Trace GC / OnColumn
Datensystem	ChromCard
Injektion	5 µl cold on column
Trägergas	Wasserstoff (Generator), 1.9 ml/min constant flow
Vorsäule	desaktiviertes Fused Silica, 2 m x 0.53 mm
Trennsäule	J&W DB-5ms, 7.5 m x 0.25 mm, 0.1 µm Film
Ofenprogramm	40°C, 5 min - 20°/min - 320°C, 15 min
Detektor	FID, 300°C, Luft 350 ml/min, H ₂ 35 ml/min, N ₂ 30 ml/min

GC-Konfiguration 3 (AUE BL, Marcel Beck)

Autosampler/GC/Injektor	Gerstel MPS-2, Agilent 6850, Gerstel KAS-4 mit OnColumn-Insert
Datensystem	ChemStation
Injektion	3 µl; 50°, 0.2 min - 720°/min - 300°C, 3 min
Trägergas	Helium 6.0, 40 cm/min constant flow
Vorsäule	desaktiviertes Fused Silica, 2 m x 0.53 mm
Trennsäule	Zebron ZB-5, 15 m x 0.32 mm, 0.25 µm Film
Ofenprogramm	40°C, 2 min - 25°/min - 320°C, 8 min
Detektor	FID, 340°C, Luft 400 ml/min, H ₂ 30 ml/min, N ₂ 25 ml/min

GC-Konfiguration 4 (AWEL ZH, Stefan Huber)

Autosampler/GC/Injektor	AS2000 / Thermo Quest Trace GC / split/splitless
Datensystem	ChromCard
Injektion	3 µl splitless, 0.7 min mit 70 kPa surge pressure
Trägergas	Helium 5.7, 1.5 ml/min constant flow
Vorsäule	desaktiviertes Fused Silica, 4 m x 0.53 mm
Trennsäule	Varian Mineral Oil, 15 m x 0.32 mm, 0.25 µm Film
Ofenprogramm	40°C, 5 min - 20°/min - 320°C, 5 min
Detektor	FID, 300°C, Luft 350 ml/min, H ₂ 35 ml/min, N ₂ 30 ml/min

GC-Konfiguration 4 (Bachema, Yvonne Huber)

Autosampler/GC/Injektor	Thermo AS 3000 / TraceGC ultra Ultrafast / split/splitless
Datensystem	ChromCard
Injektion	1 µl splitless; 300°C
Trägergas	Wasserstoff, programmed flow, 6 ml/min
Vorsäule	keine
Trennsäule	Ultrafast-Modul, Silicosteel 4 m x 0.25 mm, 0.25 µm Film
Ofen bzw. UFM	50°C, 0.5 min - 200°C/min - 350°C, 0.5 min
Detektor	FID, 350°C, Luft 350 ml/min, H ₂ 35 ml/min, N ₂ 30 ml/min