

Entwicklung und Einführung einer Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C₁₀-C₄₀ in Feststoffen mittels Gaschromatographie

25. Oktober 2006

Inhaltsverzeichnis

1. Ausgangslage.....	2
2. Auftrag und Ziele	2
3. Vorgehen.....	2
3.1. Aufgabenteilung.....	2
3.2. Zeitlicher Ablauf	2
4. Ergebnisse	3
4.1. Allgemeines	3
4.2. Aufarbeitung	3
4.3. Messung	4
4.4. Validierung.....	5
4.6. Analysenvorschrift.....	8
5. Fazit.....	8

Autoren

Marcel Beck, Amt für Umweltschutz und Energie BL
Tanja Bertolini, Amt für Umweltschutz SG

Mitglieder der Projektgruppe

Richard Amstutz, Laboratorium der Urkantone
Marcel Beck, Amt für Umweltschutz und Energie BL
Jean-Daniel Berset, Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft BE
Tanja Bertolini, Amt für Umweltschutz SG (Projektleitung)
Stefan Huber, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft ZH
Yvonne Huber Aydin, Institut Bachema AG
Andrea Hunziker, Kantonale Lebensmittelkontrolle SO
Peter Nastold, Amt für Umwelt und Energie BS
Hedy Pfister, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft ZH

1. Ausgangslage

Im Jahr 2004 erstellte die Lab'Eaux-Projektgruppe KW-Analytik einen Bericht¹ zur Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in wässrigen Proben mit entsprechender Umsetzungshilfe zur Norm EN ISO 9377. Etliche Kantone und private Laboratorien haben die gaschromatographische Methode inzwischen eingeführt.

Seit kurzem existieren mit der ISO 16703² und der EN 14039³ definitive Normen zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Feststoffen mittels GC. Es ist deshalb damit zu rechnen, dass die Verwendung perhalogenierter Lösungsmittel für diese Analytik ebenfalls verboten wird. Einige Laboratorien haben bereits umgestellt, jedoch werden unterschiedliche Extraktionsverfahren eingesetzt. Wünschenswert ist eine einheitliche Prüfvorschrift, basierend auf den genannten Normen, die den Laboratorien bei der Einführung der neuen Methode helfen soll.

2. Auftrag und Ziele

Die Deutschschweizer Sektion von Lab'Eaux erteilte einen Auftrag⁴ mit den folgenden Zielen:

- Eine Methode für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C₁₀-C₄₀ in festen Proben mittels GC-FID basierend auf der ISO 16703 resp. EN 14039 ist entwickelt und validiert.
- Die Methode ist hinsichtlich Effizienz, Routinetauglichkeit und ev. Kosten optimiert.
- Für die Methode ist eine Umsetzungshilfe in Form einer Analysenvorschrift verfasst.

3. Vorgehen

3.1. Aufgabenteilung

Die Projektgruppe setzte sich zusammen aus Mitarbeitenden von Labors, welche in der Vergangenheit bereits Erfahrungen mit der gaschromatographischen KW-Bestimmung gemacht hatten. Als externe Expertin konnte Frau Yvonne Huber Aydin vom Institut Bachema gewonnen werden. Ihre grosse Erfahrung auf dem Gebiet der Kohlenwasseranalytik war für die Projektgruppe sehr wertvoll.

Die im Rahmen dieser Methodeneinführung durchgeführten Versuche und Ringversuchsmessungen fanden im Labor des Amtes für Umweltschutz St. Gallen (vertreten durch Tanja Bertolini), im Labor der Urkantone (Richard Amstutz), im Labor für Umweltanalytik Basel-Landschaft (Marcel Beck), im Labor des AWEL Zürich (Stefan Huber, Hedy Pfister), im Gewässer- und Bodenschutzlabor Bern (Jean-Daniel Berset) sowie im Institut Bachema (Yvonne Huber) statt.

3.2. Zeitlicher Ablauf

- | | |
|----------------------|--|
| 27. April 2005 | Startsitzung ⁵ der Projektgruppe im AWEL ZH; Austausch der bisherigen Erfahrungen, Einigung auf weiteres Vorgehen, Verteilung der Arbeiten. |
| 13. Mai 2005 | Versand von Feststoffproben für einen Ringversuch durch Yvonne Huber. |
| April bis Sept. 2005 | Parallelmessungen KW in Feststoffproben mit alternativer Methode SG. |
| 21. September 2005 | Zweite Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Besprechung der bisherigen Ergebnisse, Planung weiterer Validierungsexperimente. |

¹ Projektbericht abrufbar unter <http://www.labeaux.ch/docs.php?viewmode=show&id=87&lang=d>

² ISO 16703: Soil quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography

³ DIN EN 14039: Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀ mittels GC

⁴ Projektbeschreibung abrufbar unter <http://www.labeaux.ch/docs.php?viewmode=show&id=165&lang=d>

⁵ Sämtliche Sitzungsprotokolle sind im Internet abrufbar unter <http://www.labeaux.ch/docs.php?viewmode=list&cat=23&subcat=24&lang=d>

15. Februar 2006 Dritte Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Präsentation der Ringversuchsergebnisse und der Vergleichsmessungen von Realproben, Diskussion weiterer Optimierungsmöglichkeiten.
- Juli 2006 Erarbeitung einer Analysenvorschrift / Methodenempfehlung.
- August bis Sept. 2006 Entwurf des Projektberichts.
25. Oktober 2006 Vierte Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Vernehmlassung des Projektberichts.

4. Ergebnisse

4.1. Allgemeines

Innerhalb der Projektgruppe wurde man sich schnell einig, die ISO 16703 resp. EN 14039 als Grundlage zu nehmen. Diese Normen entsprechen, was das Cleanup und Messung der Extrakte betrifft, weitgehend der ISO 9377, die bereits erfolgreich eingeführt wurde. So können auch die kommerziell erhältlichen Standardlösungen und Verbrauchsmaterialien weiterhin verwendet werden.

Da Cleanup und Messung bereits in der früheren Arbeit der Projektgruppe detailliert betrachtet wurden, konzentrierte man sich auf das Extraktionsverfahren. Dieses ist im Vergleich zur ISO 9377 durch den Zusatz von Aceton und die damit nötige Rückextraktion aufwändiger, und so wurde lange diskutiert, ob und unter welchen Voraussetzungen sich die Extraktion vereinfachen liesse.

4.2. Aufarbeitung

Extraktion

Nach ISO 16703 erfolgt die Extraktion mit einem Gemisch aus Aceton und einem unpolaren Extraktionsmittel. Dieses kann n-Hexan, Cyclohexan oder n-Heptan sein. Die Norm lässt auch n-Pentan oder Gemische wie Petrolether zu, diese sind jedoch problematischer bezüglich Handhabung und Reinheit. Der Zusatz von Aceton erlaubt die Extraktion feuchter Proben ohne vorherige Trocknung und verringert so das Risiko, leichterflüchtige KW zu verlieren. Zudem verbessert Aceton die Benetzbarkeit der Probe, was z.B. bei stark humushaltigen Böden von Vorteil ist. Das Aceton muss aber nach der Extraktion mehrmals mit Wasser zurückextrahiert werden, was zeitaufwändig ist. Die Phasentrennung erfolgt im Scheidetrichter oder in der Zentrifuge. Das GBL Bern filtert den Extrakt über eine mit Cellit bedeckte Nutsche direkt in den Scheidetrichter.

Das AfU SG verzichtet in seiner in internationalen Ringversuchen validierten Methode auf den Einsatz von Aceton, sondern trocknet die Proben zuerst über Nacht bei 35°C im Umluftofen und setzt bei der Extraktion mit Hexan Natriumsulfat ein, um die Restfeuchtigkeit zu entfernen. Ohne Vortrocknung reicht die Menge von Natriumsulfat nicht aus, um genügend zu trocknen, und es kann zu einem Minderbefund der Extraktionsausbeute kommen. Der Vorteil der schonend getrockneten Proben ist, dass diese besser gemahlen bzw. homogenisiert werden können.

Bei beiden Verfahren erfolgt die Extraktion während einer Stunde im Ultraschallbad oder mittels horizontalem Schütteln auf der Schüttelmaschine.

Als weiteres alternatives Extraktionsverfahren wurde die ASE (Accelerated Solvent Extraction) mit Cyclohexan unter hoher Temperatur und Druck ausgetestet. Die damit erhaltenen Resultate konnten ebenfalls erfolgreich mit einem Ringversuch abgesichert werden..

Clean-up

Die Kartuschen zur Entfernung von Feuchtigkeit und polaren Komponenten können wie in der ISO 16703 beschrieben selber gepackt oder kommerziell erworben werden. Letzteres spart Zeit

und erhöht die Reproduzierbarkeit, jedoch ist auch bei den Fertigkartuschen eine Überwachung des Blindwerts jeder Charge unumgänglich; die Reinheit des Florisil lässt manchmal zu wünschen übrig.

Das Cleanup im Batchverfahren mit ausgeglühtem Florisil (600°C, 4h) ist möglich, sofern der Extrakt Aceton-frei ist. Versuche der Bachema haben gezeigt, dass bereits 0.8% Rest-Aceton im Hexanextrakt eine Inaktivierung des Florisils bewirken kann.

Aufkonzentrierung

Bei KW-Konzentrationen oberhalb 10 mg/kg kann auf eine aufwändige Einengung des gereinigten Extrakts verzichtet werden. Die untere Grenze ist nicht etwa von der Detektorempfindlichkeit, sondern vom Verfahrensblindwert abhängig.

Der Aufkonzentrierungsschritt muss so schonend wie möglich erfolgen, um Minderbefunde bei den flüchtigen Alkanen (Decan, Undecan) zu vermeiden. Dieser Schritt kann mit einem Kuderna-Danish-Konzentrator, mit Gasstrom-Eindampfgeräten ("TurboVap") und Rotationsverdampfer erfolgen.

Eine Aufkonzentrierung lässt sich auch auf dem Gaschromatographen mittels Large-Volume-Injektion (LVI) erreichen. Wird die LVI nicht mit einer Säulenschaltung (Split nach Retention Gap), sondern mit kontrolliertem Verdampfen in einem temperaturprogrammierbaren Injektor durchgeführt, ist speziell darauf zu achten, dass die C₁₀- und C₁₁-Kohlenwasserstoffe nicht diskriminiert werden.

4.3. Messung

GC-System

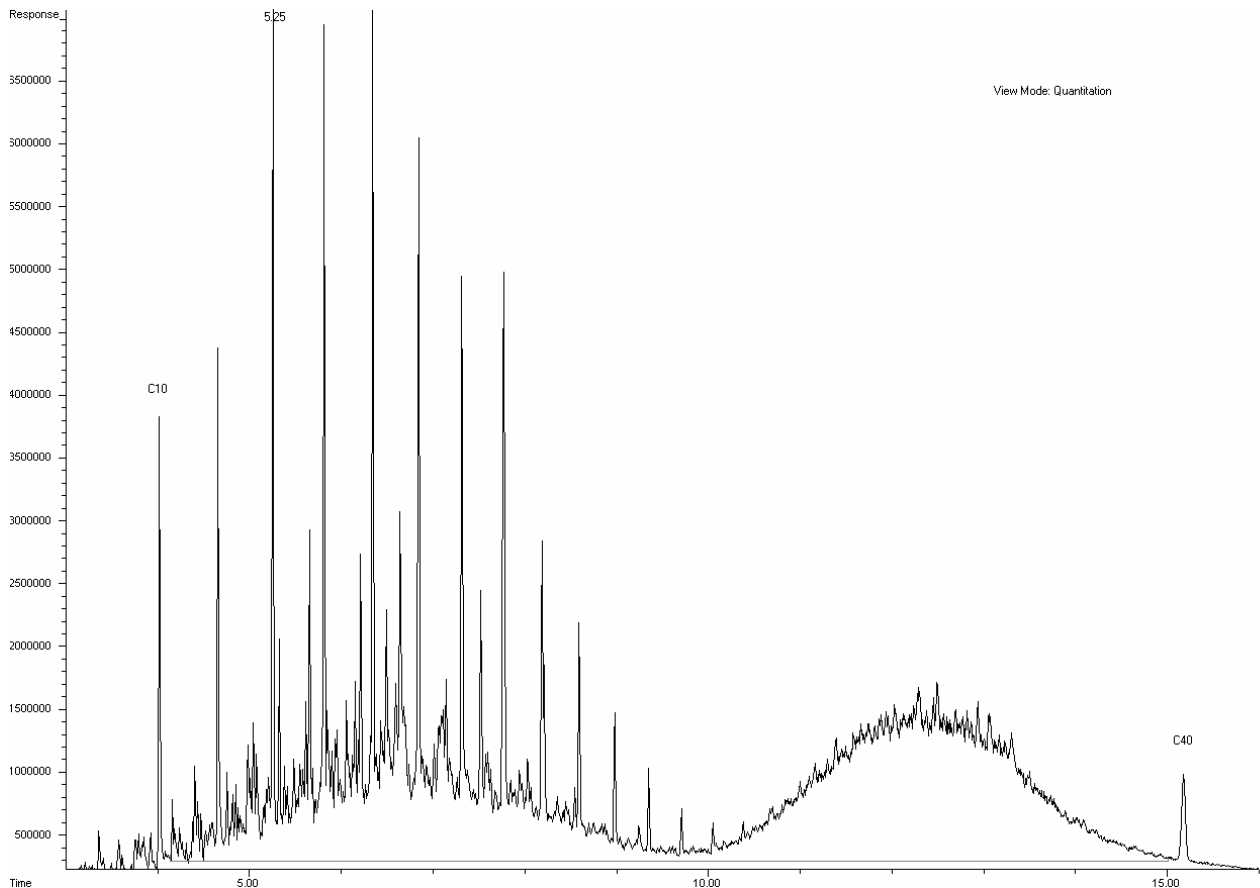
Für die Probenaufgabe wurden Cold On Column- resp. Splitless-Injektoren benutzt. Die Cold On Column-Technik ist zwar anfälliger auf Verschmutzung (das Retentiongap muss regelmässig gekürzt oder ersetzt werden), lässt aber auch die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe quantitativ auf die Säule. Bei der Splitless-Technik kann die Diskriminierung von Tetracontan nur mit Hilfe spezieller Liner und sehr hohen Injektortemperaturen vermindert werden⁶.

Auswertung

Bei der summarischen KW-Bestimmung mittels GC ist der Peakintegration und Blindwertkorrektur besondere Sorgfalt zu schenken, da keine einzelnen, basisliniengetrennte Peaks, sondern die gesamte Fläche eines Chromatogramms über ca. 12 min in die Quantifizierung einfließt. Kleine Fehlintegrationen wie z.B. eine nicht waagrecht gezogene Basislinie führen bei kleinen Konzentrationen bereits zu Fehlern von 10-20%. Moderne Auswertesoftware verfügt in der Regel über die nötigen Funktionen, bei älteren Programmen müssen diese nachgerüstet werden.

Blindwerte, welche durch Verunreinigungen im Lösungsmittel, bei der Aufarbeitung oder durch Säulenbluten entstehen, müssen korrigiert werden. Einige GC-Systeme bieten dazu eine automatische Säulenkompensation an; wo diese nicht möglich ist, ist die Korrektur in der Auswertesoftware durchzuführen.

⁶ Enviroment Application: Measuring Hydrocarob Oil Index according to ISO 9377-2 (DIN H53), B. Wüst, Agilent Technologies.



GC/FID-Chromatogramm eines Kalibrationsstandards aus Diesel und Mineralöl, 1 mg/ml

4.4. Validierung

Messbereich und Linearität

Der Arbeitsbereich der Methode liegt zwischen 0.01 und 2 mg/ml in der Messlösung, dies entspricht etwa 10 bis 2000 mg/kg in der Probe, mit 10-facher Aufkonzentrierung 1 bis 200 mg/kg. Die Bestimmungsgrenze ist abhängig vom verwendeten GC/FID-System und vom Blindwert. Die Kalibrierfunktion ist linear und korreliert bei sorgfältiger Integration sehr gut (teilweise $r^2 > 0.999$).

Reproduzierbarkeiten

Die relative Standardabweichungen eines Standards, an fünf Tagen innerhalb 1½ Wochen jeweils fünfmal gemessen, betrug 9% bei einer Konzentration von 0.1 mg/ml und 2% bei einer Konzentration von 1 mg/ml (n=20).

In einer Kalibrationsserie streuten die Konzentration < 0.5 mg/l um 6-8%, die Konzentrationen ≥ 0.5 mg/ml um 3-5% (n=5).

Internationaler Ringversuch

Das AfU SG nahm zweimal, im Herbst 2004 und 2005, an einem länderübergreifenden Ringversuch der r-concept, Laupheim (D) teil und bestand erfolgreich.

Sollwert [mg/kg TS]	Hexan/Na ₂ SO ₄ [mg/kg TS]		ASE [mg/kg TS]		ISO 14039 [mg/kg TS]	
3219	3385	105%	3239	101%	3845	119%
1044	1255	120%	1312	126%	1456	139%
6862	6973	102%				
2947	3323	113%				

Vergleichsmessungen, Proben AUE BL und Bachema

Zwischen den beteiligten Laboratorien wurden verschiedene Proben ausgetauscht und mittels GC gemessen. Die Rohdaten dieser Messungen sind in den folgenden Tabellen aufgeführt, sie sind nicht ausreisserbereinigt.

Probe 5864, alte Bodenprobe, AUE BL

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
URK	ISO	Hexan/Aceton	Mai 05	363	391		377	mg/kg	5%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Mai 05	315	294		305	mg/kg	5%
BE	Ultraschall	Hexan	Mai 05	384			384	mg/kg	
BE	Ultraschall	Hexan	Mai 05	253			253	mg/kg	
SG	Ultraschall	Hexan/Na2SO4	Mai 05	132	184		158	mg/kg	23%
ZH	ISO	Hexan/Aceton	Mai 05	219			219	mg/kg	
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Mai 05	319			319	mg/kg	
Mittelwert							288	mg/kg	29%

Probe 33727, Strassenwischgut, AUE BL

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
URK	ISO	Hexan/Aceton	Mai 05	2902	2940		2921	mg/kg	1%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Mai 05	2352			2352	mg/kg	
BE	Ultraschall	Hexan	Mai 05	2404			2404	mg/kg	
BE	ISO	Hexan/Aceton	Mai 05	2985			2985	mg/kg	
BE	Ultraschall	Hexan	Mai 05	2036			2036	mg/kg	
SG	Ultraschall	Hexan/Na2SO4	Mai 05	2903	3007		2955	mg/kg	2%
BL	ISO	Hexan/Aceton	Nov 04	3526			3526	mg/kg	
ZH	ISO	Hexan/Aceton	Mai 05	3090			3090	mg/kg	
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Mai 05	4240			4240	mg/kg	
Mittelwert							2945	mg/kg	22%

Probe BA1, Boden, Institut Bachema

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Jun 05	61	86		74	mg/kg	24%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	136	134	156	143	mg/kg	9%
BE	Ultraschall	Hexan	Jun 05	43	36	54	44	mg/kg	20%
ZH	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	92			92	mg/kg	
Mittelwert							88	mg/kg	47%

Probe BA2, Boden, Institut Bachema

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Jun 05	248	309		279	mg/kg	15%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	206	206	235	218	mg/kg	6%
BE	Ultraschall	Hexan	Jun 05	89	83	70	81	mg/kg	12%
ZH	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	203			203	mg/kg	
Mittelwert							195	mg/kg	42%

Probe BA3, Boden, Institut Bachema

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Jun 05	14016	15190		14603	mg/kg	6%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	10830	8835	8875	9424	mg/kg	7%
BE	Ultraschall	Hexan	Jun 05	6908	8465	6810	7394	mg/kg	13%
ZH	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	19930			19930	mg/kg	
Mittelwert							12838	mg/kg	44%

Probe PKX, Mischprobe für QS, Institut Bachema

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Jan 06	720	746	719	728	mg/kg	8%
URK	ISO	Hexan/Aceton	Jan 06	900	1068		984	mg/kg	12%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	457	506	495	494	mg/kg	5%
BE	Ultraschall	Hexan	Jun 05	330	457	475	421	mg/kg	19%
ZH	ISO	Hexan/Aceton	Jan 06	998			998	mg/kg	
BL	ISO	Hexan/Aceton	Jan 06	904	897		901	mg/kg	1%
SG	Ultraschall	Hexan/Na2SO4	Jan 06	800	843		822	mg/kg	4%
Mittelwert							764	mg/kg	30%

Tiefer Messbereich Probe A, Institut Bachema

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Jan 06	50	47		49	mg/kg	4%
URK	ISO	Hexan/Aceton	Jan 06	29.1	30.4		30	mg/kg	3%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Dez 06	102	143	136	127	mg/kg	17%
BL	ISO	Hexan/Aceton	Jan 06	74	70	78.9	71	mg/kg	11%
SG	Ultraschall	Hexan/Na2SO4	Jan 06	50.6	50.1		50	mg/kg	1%
Mittelwert							65	mg/kg	57%

Tiefer Messbereich Probe B, Institut Bachema

Labor	Methode	Lösungsmittel	Datum	1. Msg.	2. Msg.	3. Msg.	Mittelwert		RSD
Bachema	ISO	Cyclohexan/Aceton	Jan 06	36	42		39	mg/kg	11%
URK	ISO	Hexan/Aceton	Jan 06	27.2	34.4		31	mg/kg	17%
BE	ISO	Hexan/Aceton	Jun 05	130	157	152	146	mg/kg	10%
BL	ISO	Hexan/Aceton	Jan 06	62	61	52.1	57	mg/kg	8%
SG	Ultraschall	Hexan/Na2SO4	Jan 06	55.3	57.1		56	mg/kg	2%
Mittelwert							66	mg/kg	70%

Während die laborinternen Reproduzierbarkeiten gut bis sehr gut sind, gibt es z.T. erhebliche Unterschiede zwischen den Teilnehmern. Diese konnten meist auf systematische Fehler in der verwendeten Methode (niedrige Extraktionsausbeute wegen Feuchtigkeit oder Kartuschenblindwerte) zurückgeführt werden.

Vergleichsmessungen, Proben Labor der Urkantone

Weitere Vergleichsmessungen fanden im Juni 2005 statt. Bei den Proben handelte es sich um Material aus dem NEAT-Tunnelbau.

Labor	Methode	5US26	5US31	5US156	5US161	5US173	5US174
LdU	ISO (Rückextraktion)	1552	42	2570	428	28	326
Bachema	ISO (Rückextraktion)	1463	36	2700	379	20	353
SG	Trocknen/Ultraschall	1544	48	2896	452	35	325
Mittelwert mg/kg TS		1520	42	2722	420	28	335
rel. Standardabweichung		3%	14%	6%	9%	27%	5%

Lab'Eaux-Ringversuch

Im Januar 2006 nahmen fünf Laboratorien an einem Ringversuch mit Proben der Bachema teil. Die drei Proben wiesen KW-Konzentrationen von 800 resp. 50 mg/kg auf. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Labor	Methode	Probe PKX	Probe A	Probe B	
Bachema	ISO (Rückextraktion)	732	48.5	39.0	mg/kg TS
BL	ISO (Rückextraktion)	901	71.0	57.4	mg/kg TS
SG	Trocknen/Ultraschall	822	50.4	56.2	mg/kg TS
BE	ISO (Rückextraktion)	505			mg/kg TS
ZH	ISO (Rückextraktion)	998			mg/kg TS
Mittelwert		792	56.6	50.9	mg/kg TS
rel. Standardabweichung		24%	22%	20%	

4.6. Analysenvorschrift

Basierend auf der ISO 16703 / EN 14039 sowie den SOPs des AfU SG⁷ und des AUE BL⁸ wurde eine Analysenvorschrift ausgearbeitet, welche im Anhang zu diesem Bericht zu finden ist. Die Vorschrift besteht aus einem Geräte- bzw. Hersteller-unabhängigen Teil sowie einem Anhang mit Empfehlungen der Projektgruppe und getesteten Musterkonfigurationen.

5. Fazit

Für Labors, die bereits ihre Wasserproben nach ISO 9377 messen, ist die KW-Bestimmung in Feststoffen nach ISO 14039 in kurzer Zeit einführbar, da es sich mit Ausnahme der Extraktion um das gleiche Verfahren handelt. Im Vergleich zur alten IR-Methode ist auch hier der Mehrgewinn an Information, den das FID-Chromatogramm liefert (Fingerprint), ein grosser Vorteil.

Die in der Norm vorgeschriebene Extraktion/Rückextraktion ist aufwändiger als die Extraktion von Wasserproben. Sie hat aber den Vorteil, dass die zeitraubende schonende Trocknung weg fällt und auch für Feststoffmatrizes mit polaren Anteilen funktioniert. Die Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass für gewisse Feststoffe auch einfachere Extraktionsverfahren akzeptable Ergebnisse bringen. Dies muss jedoch von Fall zu Fall durch Vergleichsmessungen mit der ISO 14039 bestätigt werden.

⁷ Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C10-C39 in Böden mittels GC-FID, SOP M 9082, Amt für Umweltschutz SG.

⁸ Bestimmung der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe in Feststoffen (Extraktion mit Hexan) mittels GC/FID, provisorische Prüfvorschrift K-KW-4, Labor für Umweltanalytik, AUE BL.