

## Entwicklung und Einführung einer Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> in Wasser mittels Gaschromatographie

16. April 2008

### 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. Methodenauswahl.....	3
4.2. Definition des Parameters Kohlenwasserstoffe C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> .....	4
4.3. Auswahl eines Kalibrationsstandard .....	4
4.4. Messung mittels Flammenionisations-Detektor.....	4
4.5. Messung mittels massenspektrometrischen Detektor.....	4
4.6. Ringversuch .....	5
4.7. Anforderungen an die Probenahme.....	8
4.8. Analysenvorschrift .....	8
5. Fazit .....	8
6. Dank.....	8

### Autoren

Marcel Beck, Amt für Umweltschutz und Energie BL  
Tanja Bertolini, Amt für Umwelt und Energie 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 Umwelt und Energie SG (Projektleitung)  
Stefan Huber, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft ZH  
Martin Burkard, Bachema AG  
Andrea Hunziker, Kantonale Lebensmittelkontrolle SO  
Peter Nastold, Amt für Umwelt und Energie BS

## 1. Ausgangslage

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

Seit dieser Umstellung auf die EN ISO 9377 werden Benzin und andere leichtflüchtige Kohlenwasserstoffgemische  $\leq C_{10}$  nicht mehr erfasst. Um diese Lücke zu schliessen, bietet sich der Parameter Kohlenwasserstoffe  $C_5-C_{10}$  an. Dazu zählen aliphatische Kohlenwasserstoffe im Siedebereich 36-174°C und monozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Genormte Prüfverfahren existieren für einzelne Komponenten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole (BTEX), hingegen gibt es kaum Regelungen, wie die Summe  $C_5-C_{10}$  erfasst werden soll.

## 2. Auftrag und Ziele

Nach der Einführung der EN ISO 9377 erhielten wir von der Lab'Eaux-Sektion Deutschschweiz einen neuen Auftrag mit folgenden Zielen:

- Eine Methode für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe  $C_5-C_{10}$  in wässrigen Proben ist vorgeschlagen, ausgetestet 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

Unsere Projektgruppe setzte sich zusammen aus Mitarbeitenden von Labors, welche in der Vergangenheit bereits Erfahrungen mit der gaschromatographischen KW-Bestimmung gesammelt hatten. Als externer Experte konnte Herr Martin Burkard von der Bachema AG gewonnen werden. Seine grosse Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik von flüchtigen Stoffen war für die Projektgruppe sehr wertvoll.

Die im Rahmen dieser Methodeneinführung durchgeführten Versuche und Ringversuchsmessungen fanden in den Labors der folgenden Institutionen statt:

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

### 3.2. Zeitlicher Ablauf

- |                    |  |
|--------------------|--|
| 27. April 2005     | Startsitzung <sup>1</sup> der Projektgruppe im AWEL ZH; Austausch von Unterlagen zu bestehenden Methoden, Verbrauchsmaterial, Standards.<br><br>Demonstration der $C_5-C_{10}$ -Methode im Laboratorium der Urkantone. |
| 21. September 2005 | Koordinationsitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Besprechung der bisherigen Erfahrungen.  |

<sup>1</sup> Sämtliche Sitzungsprotokolle sind im Internet abrufbar unter <http://www.labeaux.ch/docs.php?viewmode=list&cat=23&subcat=24&lang=d>

15. Februar 2006 Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Definition des Parameters  $C_5-C_{10}$  und des Kalibrationsstandards, Planung der Validierungsexperimente.  
Methodenentwicklung in den einzelnen Labors.
25. Oktober 2006 Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Stand der Methodenentwicklungen.  
Abschluss Methodenentwicklung in den einzelnen Labors.
7. März 2007 Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH, Austausch von Erfahrungen aus der Methodenentwicklung, Planung Ringversuch.  
Durchführung Ringversuch  $C_5-C_{10}$  in sieben Labors.
13. Juni 2007 Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Diskussion der Ringversuchsergebnisse, Einigung auf einheitliches Quantifizierungsverfahren.  
Stabilitätsprüfung synthetischer Proben (Bachema AG); Nachmessungen Ringversuch (SG); Entwurf Methodenvorschlag (BL)
24. Oktober 2007 Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Diskussion und Überarbeitung des Methodenvorschlags, Nachtrag zum Ringversuch.  
Anpassung Methodenvorschlag (BL); Entwurf Schlussbericht (SG, BL).
16. April 2008 Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Diskussion und Überarbeitung des Schlussberichts.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Methodenauswahl

Während für die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index  $C_{10}-C_{40}$  genormte, internationale Prüfverfahren für Wasser- und Feststoffproben existieren, gibt es keine entsprechenden Normen zur summarischen Bestimmung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe  $C_5-C_{10}$ .

Für Einzelstoffbestimmungen sind Normen verfügbar, z.B. DIN 38407-9 (BTEX) oder EPA 624 (VOC), diese geben jedoch keine summarischen Aussagen.

In einer Vollzugshilfe des BAFU<sup>2</sup> findet sich die Methode W-3 zur Bestimmung der "aliphatischen Kohlenwasserstoffe  $C_5-C_{10}$ ", BTEX und MTBE mittels statistischer Headspace oder Purge&Trap mit FID, PID oder MS. Diese Methode wurden von den drei privaten Umweltanalytik-Laboratorien Bachema AG, BMG Engineering AG und Sulzer Innotec AG entwickelt und wird routinemässig im Altlastenbereich angewendet.

Allen Verfahren ist gemeinsam, dass die zu bestimmenden flüchtigen Stoffe thermisch oder durch Ausblasen in die Gasphase extrahiert werden, wo sie direkt oder nach Anreicherung ins Gaschromatographie-System gebracht werden. Für belastete Proben wie Abwasser kann auf eine Anreicherung verzichtet werden (statische Headspace). Für tiefere Konzentrationen werden je nach vorhandenem Instrumentarium und gewünschter Nachweisgrenze Anreicherungsverfahren wie Purge&Trap, In-Tube-Extraction (ITEX), Mikrofestphasenextraktion (SPME) oder dynamische Headspace-Techniken eingesetzt.

Im Methodenvorschlag beschränken wir uns aus folgenden Gründen auf die statische Headspace als Probenaufgabetechnik:

- Statische Headspace ist eine in vielen Labors verbreitete und gut eingeführte Technik.
- Die damit erreichbare Bestimmungsgrenze von etwa 0.5 mg KW  $C_5-C_{10}$ /l ist angesichts des Grenzwerts von 20 mg/l ausreichend.

<sup>2</sup> Analysenmethoden für Feststoff- und Wasserproben aus belasteten Standorten und Aushubmaterial; BAFU 2005.

Bei der Detektion soll wahlweise Flammenionisation (FID) oder Massenspektrometrie (MS) verwendet werden können.

#### 4.2. Definition des Parameters Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>

Der Parameter Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> soll in Analogie zum Kohlenwasserstoff-Index C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> sämtliche Kohlenwasserstoff-Verbindungen erfassen, die auf einer unpolaren GC-Trennsäule im Bereich n-Pentan bis n-Decan eluieren, wobei diese beiden Substanzen in die Summe mit einbezogen werden. Dazu zählen aliphatische Kohlenwasserstoffe (lineare, verzweigte und zyklische Alkane, Alkene und Alkine) sowie aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol und seine alkyl- resp. alkenylsubstituierten Derivate) mit Siedepunkten von etwa 35 bis 175°C.

#### 4.3. Auswahl eines Kalibrationsstandard

Bei der Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> wird ein durch die Norm definiertes Gemisch aus Diesel und Mineralöl verwendet, welches kommerziell erhältlich ist. In einer ersten Phase haben wir deshalb für die Kalibrierung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe Benzin bleifrei 95 verwendet. Das Problem dabei ist, dass mangels einer genormten Analysenmethode uns keine geeigneten Referenzbenzine bekannt sind, die auf Jahre hinaus in der gleichen Zusammensetzung bezogen werden können.

Die Methode W-3 kalibriert zur Bestimmung der aliphatischen KW C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> mit n-Hexan (FID) resp. einem Gemisch definierter Alkane (MS) und bestimmt die aromatischen KW als BTEX separat. Dabei werden jedoch höhere Aromaten (z.B. Styrol, Trimethylbenzole, Ethyltoluole und Propylbenzole), welche ebenfalls vor C<sub>10</sub> eluieren, nicht berücksichtigt.

Unser Ziel war es, einen einheitlichen Kalibrationsstandard für beide Detektoren zu entwickeln, welcher aus Einzelstoffen hergestellt wird (zukunftssicher), die gewünschten Substanzklassen abdeckt, auf Wunsch eine simultane Einzelstoffbestimmung der wichtigsten Komponenten ermöglicht und mit den bereits verwendeten Analysenmethoden einigermaßen kompatibel ist. Dieser Standard enthält Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-Xylol, o-Xylol, p-Xylol, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan und Isooctan im Lösungsmittel Methanol.

Benzingemische (z.B. Siedebenzol) können als Kontrollstandard eingesetzt werden.

#### 4.4. Messung mittels Flammenionisations-Detektor

Der FID ist ein kostengünstiger, wartungsarmer und sehr robuster Detektor, der für Verbindungen mit der Zusammensetzung C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> vergleichbare Responsefaktoren liefert. Er ist damit für Proben, welche ausschliesslich reine Kohlenwasserstoffe als flüchtige Verbindungen enthalten, der Detektor der Wahl. Falls aber weitere flüchtige Verbindungen in der Probe vorhanden sind (z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltige Lösungsmittel wie Ketone, Ether, Ester, Alkohole, etc.), erhält man zu hohe Resultate. Das Ausmass der Überbestimmung ist abhängig von der Menge, Flüchtigkeit und Polarität der nicht-KW-Verbindungen.

#### 4.5. Messung mittels massenspektrometrischen Detektor

Im Gegensatz zum FID erlaubt das MS eine selektive Detektion der Kohlenwasserstoffe. Aus dem Gesamtionenchromatogramm (TIC) lassen sich die spezifischen Fragmentmassen 55, 56, 57 (aliphatische KW) und 78, 91, 106 (aromatische KW) extrahieren und integrieren. Trotzdem kann es zu Überbefunden kommen, da einige flüchtige Stoffen wie z.B. MTBE ebenfalls im Bereich 55-57 m/z fragmentieren. Im Zweifelsfall lassen sich aber solche Komponenten identifizieren und bei Bedarf aus der Summe der KW herausrechnen.

Ein grösseres Problem bei der MS-Detektion ist die substanzspezifische Fragmentierung, was zu unterschiedlichen Responsefaktoren führt. In der Praxis wurden Unterschiede zwischen den Responsefaktoren von n-Alkanen bis Faktor 7 beobachtet. Durch die Verwendung von 13 verschiedenen Einzelstoffen im Kalibrationsstandard wird dieser Fehler zwar reduziert, trotzdem können die Resultate, abhängig von der Probenzusammensetzung, höher oder tiefer ausfallen als mit der FID-Methode.

## 4.6. Ringversuch

Als Teil der Validierung der vorgeschlagenen Analysenmethode führte die Projektgruppe im April 2007 einen internen Ringversuch durch. Das AWEL ZH verteilte zwei verschiedene, synthetische Benzin-Proben. Um bei der Quantifizierung vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurde allen Teilnehmern vom AUE BL ein einheitlicher Kalibrationsstandard (siehe 4.3.) zur Verfügung gestellt. Der Ringversuch sollte aufzeigen, ob unterschiedliche Detektionsmethoden (FID oder MS) und unterschiedliche Kalibrationsstandards vergleichbare Resultate liefern.

### Probe A

Konzentrationen in mg/l

Labor	Methode	Kalibrationsstandard	Messdatum	1. Vial					2. Vial					Mittelwert	Std.abw.	
				Msg1	Msg2	Msg3	Mittel	St.ab.	Msg1	Msg2	Msg3	Mittel	St.ab.			
ZH		<b>Sollwert</b>	23.04.2007												<b>18.33</b>	
BL	HS-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	27.04.2007	6.72	6.47	6.76	<b>6.65</b>	0.16	4.53				<b>4.53</b>		<b>6.12</b>	1.07
SG	ITEX-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	15.06.2007	3.84	3.73		<b>3.79</b>	0.08							<b>3.79</b>	0.08
BE	HS-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	03.05.2007	5.7			<b>5.70</b>		4.8				<b>4.80</b>		<b>5.25</b>	0.64
BS	HS-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	07.06.2007	4.13			<b>4.13</b>		3.57	3.63			<b>3.60</b>	0.04	<b>3.78</b>	0.31
Bachema	HS-GC-MS (div. Massen)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	21.05.2007	4.96			<b>4.96</b>								<b>4.96</b>	
URK	HS-GC-MS (56,57,78,91)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	3.951			<b>3.95</b>								<b>3.95</b>	-
													<b>Mittelwert</b>	<b>4.64</b>		
													<b>Median</b>	<b>4.46</b>		
													<b>RSD</b>	<b>21%</b>		
<b>Alternative Quantifizierungsverfahren</b>																
SG	ITEX-GC-FID	Restek Benzinstandard	15.06.2007	3.56	3.41		<b>3.49</b>	0.11							<b>3.49</b>	0.11
BE	HS-GC-FID	Bleifrei 95, Zapfsäule Schermenweg	03.05.2007	6.7			<b>6.70</b>		5.6				<b>5.60</b>		<b>6.15</b>	0.78
BE	HS-GC-FID	Restek (unweathered gasoline)	03.05.2007	7			<b>7.00</b>		6				<b>6.00</b>		<b>6.50</b>	0.71
BS	HS-GC-FID	AUE (Isomerenmisch C5-C10)	03.05.2007	3.61			<b>3.61</b>		3.09	3.15			<b>3.12</b>	0.04	<b>3.28</b>	0.28
Bachema	HS-GC-MS (46-200)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	21.05.2007	4.17			<b>4.17</b>								<b>4.17</b>	-
Bachema	HS-GC-MS (55-57)+BTEX	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	21.05.2007	3.48			<b>3.48</b>								<b>3.48</b>	-
URK	HS-GC-MS (55,56,57)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	0.502			<b>0.50</b>								<b>0.50</b>	-
URK	HS-GC-MS (45-200)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	12.6			<b>12.60</b>								<b>12.60</b>	-
URK	HS-GC-MS (Σ Einzelstoffe)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	3.51			<b>3.51</b>								<b>3.51</b>	-

### Probe B

Konzentrationen in mg/l

Labor	Methode	Kalibrationsstandard	Messdatum	1. Vial					2. Vial					Mittelwert	Std.abw.	
				Msg1	Msg2	Msg3	Mittel	St.ab.	Msg1	Msg2	Msg3	Mittel	St.ab.			
ZH		<b>Sollwert</b>	23.04.2007												<b>2.75</b>	
BL	HS-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	27.04.2007	1.141	1.04	1.147	<b>1.11</b>	0.06							<b>1.11</b>	0.06
SG	ITEX-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	15.06.2007	0.87	0.85		<b>0.86</b>	0.01							<b>0.86</b>	0.01
BE	HS-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	03.05.2007	1.31			<b>1.31</b>		1.15				<b>1.15</b>		<b>1.23</b>	0.11
BS	HS-GC-FID	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	07.06.2007	1.15			<b>1.15</b>		1.09	0.97			<b>1.03</b>	0.08	<b>1.07</b>	0.09
Bachema	HS-GC-MS (div. Massen)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	21.05.2007	0.99			<b>0.99</b>								<b>0.99</b>	
SO	HS-GC-MS (55-57)+BTEX	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	07.06.2007	0.609	0.381	0.534	<b>0.51</b>	0.12	0.585	0.589	0.419		<b>0.53</b>	0.10	<b>0.52</b>	0.10
URK	HS-GC-MS (56,57,78,91)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	0.563			<b>0.56</b>								<b>0.56</b>	-
													<b>Mittelwert</b>	<b>0.91</b>		
													<b>Median</b>	<b>0.99</b>		
													<b>RSD</b>	<b>30%</b>		
<b>Alternative Quantifizierungsverfahren</b>																
SG	ITEX-GC-FID	Restek Benzinstandard	15.06.2007	0.82	0.79		<b>0.81</b>	0.02							<b>0.81</b>	0.02
BE	HS-GC-FID	Bleifrei 95, Zapfsäule Schermenweg	03.05.2007	1.64			<b>1.64</b>		1.44				<b>1.44</b>		<b>1.54</b>	0.14
BS	HS-GC-FID	AUE (Isomerenmisch C5-C10)	03.05.2007	0.82			<b>0.82</b>		0.77	0.66			<b>0.72</b>	0.08	<b>0.75</b>	0.08
Bachema	HS-GC-MS (46-200)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	21.05.2007	0.88			<b>0.88</b>								<b>0.88</b>	-
Bachema	HS-GC-MS (55-57)+BTEX	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	21.05.2007	0.69			<b>0.69</b>								<b>0.69</b>	-
SO	HS-GC-MS (55-57)+BTEX	Unleaded Gasoline Ehrenstorfer	07.06.2007	1.438	0.897	1.322	<b>1.22</b>	0.28	1.306	1.417	0.984		<b>1.24</b>	0.22	<b>1.23</b>	0.23
URK	HS-GC-MS (55,56,57)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	0.205			<b>0.21</b>								<b>0.21</b>	-
URK	HS-GC-MS (45-200)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	1.01			<b>1.01</b>								<b>1.01</b>	-
URK	HS-GC-MS (Σ Einzelstoffe)	Lab'Eaux 14 Komponentenmix	25.05.2007	0.383			<b>0.38</b>								<b>0.38</b>	-

Tabelle 1: Resultate der Summe KW C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>. Die Wiederholbarkeit von Messungen aus dem gleichen Vial liegen zwischen 3-20%. Die Unterschiede zwischen den beiden Vials sind nicht signifikant. Sämtliche Ergebnisse lagen jedoch ca. Faktor 3-5 unter dem theoretischen Sollwert. Ob dafür das eingesetzte Benzin, Löslichkeitsprobleme bei der Herstellung der synthetischen Proben oder Verluste resp. Abbau auf dem Postversand oder während der Lagerung dafür verantwortlich sind, war nicht mehr feststellbar. Methoden, welche nur aliphatische KW oder nur ausgewählte Einzelstoffe erfassen, liegen deutlich unter dem Ringversuchsmittel.

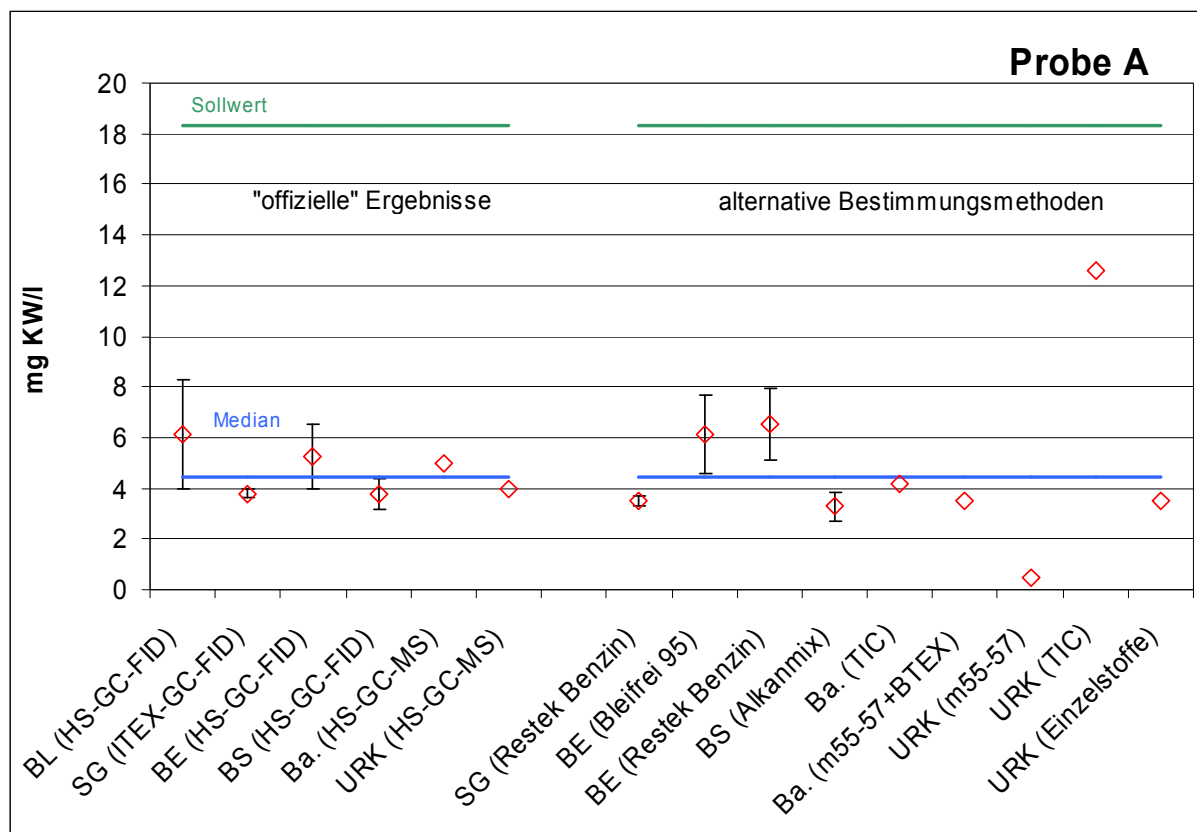


Diagramm 1: Vergleich Lab'Eaux-Methode mit alternativen Methoden - Probe A

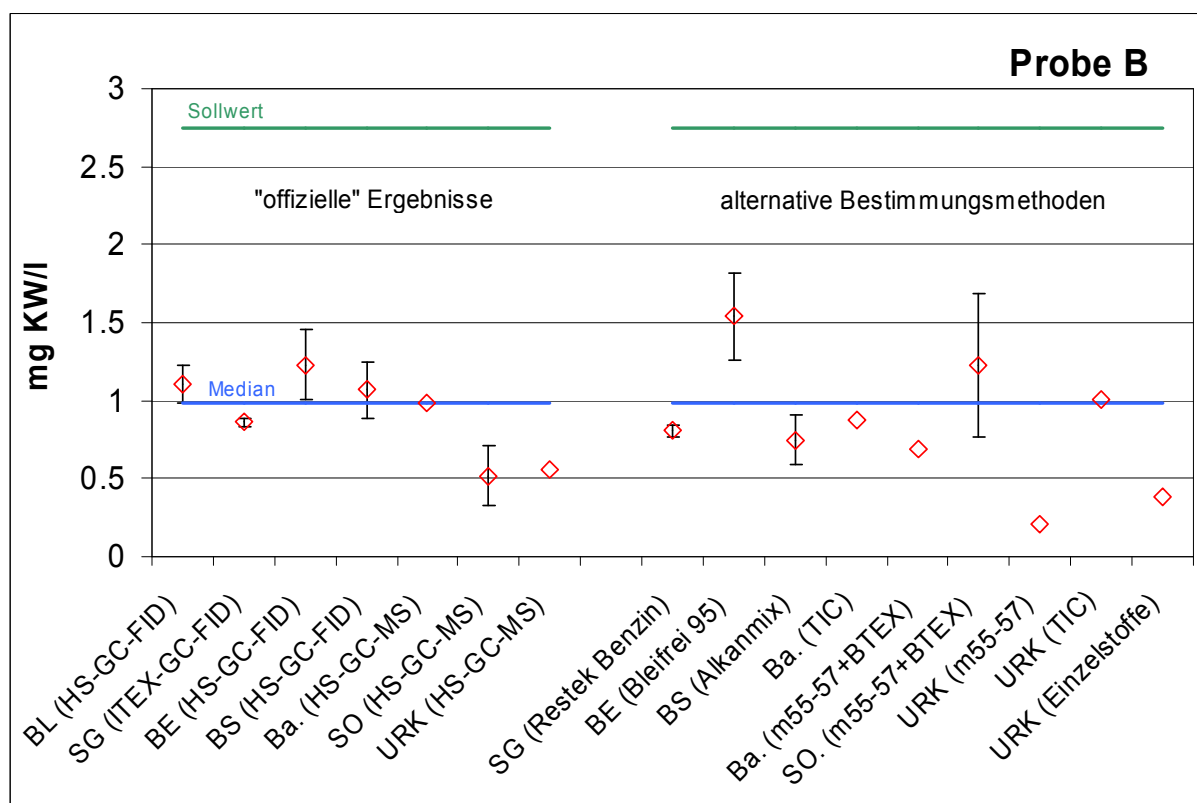


Diagramm 2: Vergleich Lab'Eaux-Methode mit alternativen Methoden - Probe B

## Auswertung Lab'Eaux Ringversuch, Einzelstoffe

	Probe A						
	URK (MS-SIM)		BL (FID)				RSD
	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l		
n-Pentan	0.026	0%	0.068	0.069	0.072	3%	1%
n-Hexan	0.004	0%	0.007	0.006	0.007	7%	0%
Cyclohexan	0.028	0%	0.049	0.047	0.049	3%	1%
Benzol	0.130	2%	0.224	0.224	0.235	3%	3%
Isooctan	0.004	0%	0.033	0.032	0.033	3%	0%
n-Heptan			0.000	0.000	0.000	-	0%
Toluol	1.307	16%	2.099	2.145	2.248	4%	30%
n-Octan	0.000	0%	0.000	0.000	0.000	-	0%
Ethylbenzol	0.464	6%	0.365	0.363	0.380	2%	5%
m-/p-Xylol	0.814	10%	1.321	1.340	1.401	3%	25%
n-Nonan	0.000	0%					
o-Xylol	0.734	9%	0.604	0.554	0.581	4%	8%
n-Decan	0.000	0%	0.106	0.107	0.112	3%	2%
Rest	4.675	57%	1.846	1.586	1.646	8%	24%

	Probe B															
	URK (MS-SIM)		BL (FID)				SO (MS-SIM)									
	mg/l	Vert.	mg/l	mg/l	mg/l	RSD	Vert.	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	RSD	Vert.
n-Pentan	0.016	2%	0.032	0.028	0.030	8%	3%	0.022	0.015	0.020	0.022	0.020	0.015	16%	3%	
n-Hexan	0.001	0%	0.000	0.000	0.000	-	0%	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	-	0%	
Cyclohexan	0.007	1%	0.001	0.001	0.001	41%	0%	0.010	0.007	0.009	0.009	0.010	0.007	16%	2%	
Benzol	0.015	2%	0.014	0.038	0.013	65%	2%	0.023	0.016	0.020	0.023	0.022	0.017	15%	4%	
Isooctan	0.001	0%	0.027	0.026	0.028	4%	2%	0.014	0.010	0.012	0.013	0.014	0.010	15%	2%	
n-Heptan		0%	0.000	0.000	0.000	-	0%	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	-	0%	
Toluol	0.211	32%	0.300	0.289	0.304	3%	26%	0.202	0.129	0.175	0.200	0.196	0.138	19%	31%	
n-Octan	0.000	0%	0.000	0.000	0.000	-	0%	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	-	0%	
Ethylbenzol	0.013	2%	0.039	0.036	0.039	4%	3%	0.036	0.023	0.032	0.036	0.035	0.025	19%	6%	
m-/p-Xylol	0.074	11%	0.149	0.139	0.151	4%	13%	0.122	0.078	0.106	0.121	0.118	0.086	18%	19%	
n-Nonan	0.000	0%						<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	-
o-Xylol	0.046	7%	0.071	0.065	0.069	4%	6%	0.077	0.048	0.066	0.074	0.073	0.053	19%	12%	
n-Decan	0.000	0%	0.000	0.000	0.000	-	0%	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	-	0%	
Rest	0.273	42%	0.508	0.482	0.510	3%	44%	0.149	0.088	0.136	0.132	0.145	0.096	21%	22%	

Tabelle 2: Konzentrationen der kalibrierten Einzelstoffe in den Ringversuchsproben. Auffallend ist der hohe Anteil an Aromaten und die für Benzin kleinen Gehalte an n-Alkanen und Isooctan. Dies könnte ein Hinweis auf Abbau von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in den Ringversuchsproben sein.

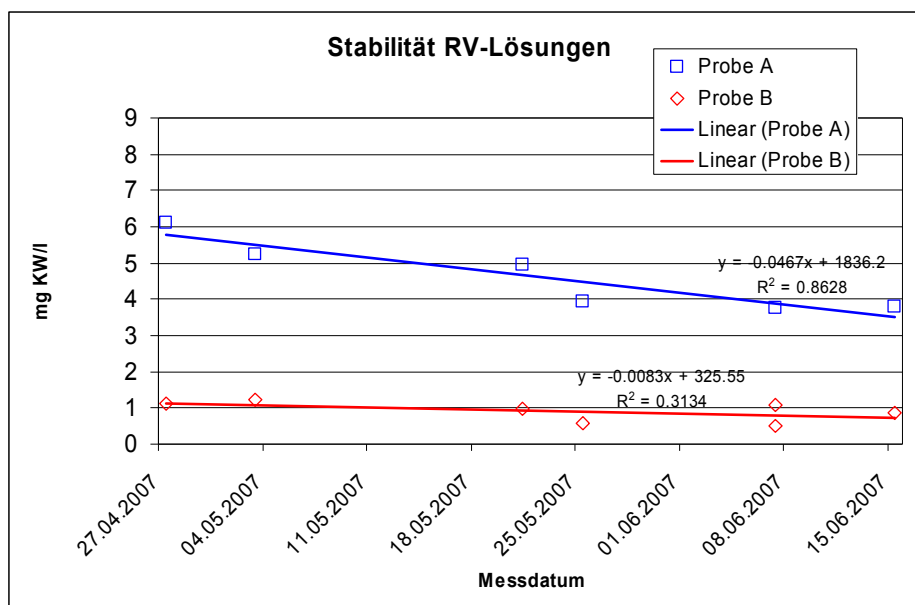


Diagramm 3: Messwert als Funktion der Zeit zwischen Herstellung und Messung der Ringversuchslösung. Obwohl die Proben im Kühlschrank aufbewahrt wurden, ist ein Abbau der Kohlenwasserstoffe erkennbar.

#### 4.7. Anforderungen an die Probenahme

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> als Ergänzung zum Kohlenwasserstoff-Index C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> stellt zusätzliche Anforderungen an die Probenahme. Die Auswertung der C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>-Chromatogramme erlaubt zwar eine Abschätzung des Anteils <C<sub>10</sub>, aber nicht dessen exakte Bestimmung.

Für die flüchtigen Kohlenwasserstoffe ist jeweils eine separate Flasche luftfrei bis zum Rand abzufüllen und gekühlt zu transportieren. In biologisch aktiven Proben wurde ein rascher Abbau von n-Alkanen beobachtet. Solche Proben müssen deshalb umgehend (idealerweise bei der Probenahme) stabilisiert werden.

Falls die Probenahme von laborexternen Personen durchgeführt wird, müssen diese entsprechend geschult werden.

#### 4.8. Analysenvorschrift

Als Umsetzungshilfe für die kantonalen Umwelt- und Gewässerschutzlaboratorien haben wir die Analysenvorschrift "Summarische Bestimmung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) in Abwasser mittel GC/FID oder GC/MS" ausgearbeitet, welche im Anhang zu diesem Bericht zu finden ist. Die Vorschrift besteht aus einem Geräte- bzw. Hersteller-unabhängigen Teil sowie einem Anhang mit getesteten Musterkonfigurationen.

### 5. Fazit

Unsere Arbeit hat gezeigt, dass die Headspace-Technik kombiniert mit GC-FID eine einfache und relativ kostengünstige Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> in Abwasser ist. Die Detektion mittels MS wiederum erlaubt es, weitere Lösungsmittel, welche auf dem GC-FID zu Überbefunden führen, auszuklammern. Ein Nachteil der MS-Detektion sind stark variierende Responsefaktoren, die bei bestimmten Probenzusammensetzungen zu anderen Resultaten führen als die FID-Bestimmung. Mit unserem Kalibrationsstandard und der Wahl geeigneter MS-Fragmente haben wir versucht, diese Unterschiede zu kompensieren. Wie unser Ringversuch gezeigt hat, liefern FID- und MS-Messung unter diesen Bedingungen vergleichbare Daten.

Laboratorien, die bereits ihre VOC-Analytik auf dem GC-MS betreiben, können so die C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Methode einfach adaptieren. Andere Laboratorien können auf den günstigeren GC-FID ausweichen. Falls tiefere Bestimmungsgrenzen gefordert sind, ist die Anreicherung mittels SPME oder ITEX eine gut funktionierende Alternative.

In unserem Ringversuch ist es uns leider nicht gelungen, eine Aussage über die Richtigkeit der Methode zu machen. Entsprechende Versuche müssen bei Verfügbarkeit von offiziellen Ringtests oder zertifizierten Referenzmaterialien wiederholt werden. Der Ringversuch hat uns aber gezeigt, dass der Probenstabilisierung besondere Beachtung geschenkt werden muss.

Erfahrungsgemäss tragen die C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Anteile in Industrie- und Gewerbeabwasserproben selten einen signifikanten Anteil zu einer Grenzwertüberschreitung bei. Die Bestimmung dieses Parameters macht unserer Meinung nach nur Sinn bei Betrieben, wo grössere Mengen flüchtiger KW im Abwasser erwartet werden. Auch muss man sich bewusst sein, dass die zusätzliche Bestimmung der KW C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> den Probenahmeaufwand erhöht und die Analysenkosten verdoppelt.

### 6. Dank

Für die wunderbare Zusammenarbeit und Bereitschaft zur gegenseitigen Unterstützung bedanken sich die Autoren des Berichts ganz herzlich bei allen Beteiligten. Die Sitzungen der Projektgruppe im AWEL dienten nicht nur zur Entwicklung von KW-Methoden, sondern waren für uns alle jeweils eine wertvolle Gelegenheit zum Erfahrungsaustausch in organischer Analytik.