

Summarische Bestimmung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (C₅-C₁₀) in Abwasser mittels GC/FID oder GC/MS

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
2.3 Gefässe für Headspace-Extraktion.....	2
2.4 Headspace-Extraktor.....	2
2.5 GC- oder GC/MS-System.....	2
2.6 GC-Trennsäule.....	2
3 Chemikalien und Referenzen.....	3
3.1 Chemikalien.....	3
3.2 Stammlösung.....	3
3.3 Verdünnte Standardlösungen.....	3
3.4 Kalibrierlösungen.....	3
3.5 Qualitätskontroll-Standard.....	3
4 Probenhandling (Probenahme, Lieferung und Lagerung).....	3
4.1 Probenahme.....	3
4.2 Lieferung und Lagerung.....	4
5 Aufarbeitung.....	4
6 Messung.....	4
6.1 GC-Einstellungen.....	4
6.2 Integration und Quantifizierung.....	4
6.3 Kalibration.....	4
7 Auswertung.....	5
7.1 Berechnung.....	5
7.2 Resultatsangabe.....	5
8 Qualitätssicherung.....	5
9 Literatur.....	5
Anhang A: Getestete Konfigurationen für die gaschromatographische Bestimmung.....	6

1 Allgemeine Angaben

1.1 Definition

Das vorliegende Verfahren dient zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts C₅-C₁₀ in Abwasserproben. Erfasst wird die Summe der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, die auf einer unpolaren GC-Trennsäule im Bereich n-Pentan bis n-Decan eluieren (Siedepunktsbereich 35 - 175°C). Dazu gehören der Hauptanteil der Benzine, Lösungsmittelgemische wie "White Spirit" sowie die tief siedenden Anteile von Kerosin und Petroleum.

1.2 Gültigkeitsbereich

Das beschriebene Verfahren ist anwendbar für Kohlenwasserstoffgehalte ab ca. 0.5 mg/l. Für tiefere Konzentrationen müssen alternative Probenaufgabetechniken wie In-Tube Extraction (ITEX), Multiple Headspace Extraction (MHE), Solid Phase Microextraction (SPME) oder Purge&Trap eingesetzt werden, auf welche hier nicht weiter eingegangen wird.

Die Proben sollten neben Kohlenwasserstoffen keine weiteren flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Ester, Alkohole, Ketone) enthalten, da diese bei der Detektion mittels FID teilweise miterfasst werden. Bei der Detektion mittels MS führen Lösungsmittel, die Fragmente im Bereich 55-57 m/z (Butinyl-, Butenyl- und Butylreste) aufweisen, ebenfalls zu Überbefunden.

1.3 Prinzip

Die Abwasserprobe wird nach Zugabe von Natriumchlorid in einem verschlossenen Vial erhitzt. Ein Aliquot der überstehenden Gasphase wird mittels Kapillargaschromatographie getrennt und die flüchtigen Kohlenwasserstoffe mittels Flammenionisationsdetektion oder massenspektrometrischer Detektion 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 Methanol zu spülen.

2.2 Gefässe für die Probenahme und Lagerung

Die Probengefässe sollen dicht schliessen und keine organischen Verbindungen wie Weichmacher abgeben. Geeignet sind z.B. 40 ml-Vials für die Purge&Trap-Analytik.

2.3 Gefässe für Headspace-Extraktion

Glas-Vials (Volumen 10 oder 20 ml) mit dicht schliessenden Kappen, passend zum vorhandenen Headspace-Extraktor (2.4). Die Dichtigkeit der Vials muss sichergestellt werden.

2.4 Headspace-Extraktor

Der Headspace-Extraktor muss fähig sein, eine Wasserprobe von mindestens 5 ml Volumen für eine konstanten Dauer (z.B. 20 min) auf eine Temperatur von 90°C zu erhitzen und danach von der überstehenden Gasphase ein genaues Volumen von 0.5 - 2 ml mittels Spritze oder Probenschlaufe in das GC-System zu injizieren. Spritze resp. Probenschlaufe müssen beheizbar sein, um ein Kondensieren der zu analysierenden Substanzen zu verhindern.

2.5 GC- oder GC/MS-System

Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem Flammenionisationsdetektor oder gekoppelt mit einem Massenspektrometer.

2.6 GC-Trennsäule

Unpolare bis mittelpolare Kapillarsäule. Stationäre Phasen für die VOC-Analytik sind besonders geeignet (Beispiele siehe Anhang A). n-Pentan muss vollständig vom Methanol-Peak abgetrennt sein, die Trennzahl ($\Delta t_R / \sum w_{1/2} - 1$) zwischen n-Pentan und n-Decan soll mindestens 20 betragen.

3 Chemikalien und Referenzen

3.1 Chemikalien

- Wasser, destilliert oder aus einer Aufbereitungsanlage zur Entfernung organischer Spurenstoffe
- Methanol für die organische Spurenanalyse oder vergleichbare Qualität
- Natriumchlorid, vorbehandelt (z.B. 1 h bei 550°C ausgeglüht)
- Referenzsubstanzen: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-Xylol, o-Xylol, p-Xylol, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan), jeweils in p.a. Qualität

3.2 Stammlösung

Enthält 50 mg jeder der 13 Referenzsubstanzen in 50 ml Methanol; dies ergibt eine Konzentration von 1'000 µg/ml für die Einzelstoffe resp. 13'000 µg/ml Gesamt-KW. Die Lösung ist im Tiefkühler bei -18°C gekühlt bis ein Jahr haltbar.

3.3 Verdünnte Standardlösungen

Um in den Kalibrierlösungen die Methanolkonzentration konstant zu halten, werden zuerst sechs Zwischenverdünnungen in Methanol hergestellt. Diese enthalten 20 - 2000 µg KW/ml, was einem Messbereich von 0.2 bis 20 mg KW/l in der Probe entspricht. Die Standardlösungen sind fest verschlossen im Tiefkühler bei -18°C bis etwa sechs Monate haltbar.

	<i>Herstellung</i>	<i>Konzentration in der methanolischen Lösung</i>		<i>Konzentration in der wässrigen Lösung</i>	
		<i>KW gesamt</i>	<i>Einzelstoffe</i>	<i>KW gesamt</i>	<i>Einzelstoffe</i>
S1	10 µl Stammlösung auf 5 ml MeOH	26 µg/ml	2 µg/ml	0.26 mg/l	0.02 mg/l
S2	25 µl Stammlösung auf 5 ml MeOH	65 µg/ml	5 µg/ml	0.65 mg/l	0.05 mg/l
S3	125 µl Stammlösung auf 5 ml MeOH	325 µg/ml	25 µg/ml	3.25 mg/l	0.25 mg/l
S4	250 µl Stammlösung auf 5 ml MeOH	650 µg/ml	50 µg/ml	6.5 mg/l	0.50 mg/l
S5	500 µl Stammlösung auf 5 ml MeOH	1300 µg/ml	100 µg/ml	13.0 mg/l	1.00 mg/l
S6	750 µl Stammlösung auf 5 ml MeOH	1950 µg/ml	150 µg/ml	19.5 mg/l	1.50 mg/l

Tabelle 1: Beispiel einer Verdünnungsreihe für die Kalibration

3.4 Kalibrierlösungen

In Headspace-Vials werden 0.5 g Natriumchlorid und 5 ml Wasser vorgelegt und jeweils 50 µl der entsprechenden verdünnten Standardlösungen (3.3) dazugegeben. Die resultierenden Konzentrationen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die Kalibrierlösungen sind jeweils frisch herzustellen, sie sind im Kühlschrank maximal zwei Tage haltbar.

3.5 Qualitätskontroll-Standard

In jeder Messserie wird mindestens ein unabhängiger Standard mitgemessen. Als unabhängige Standards können z.B. kommerziell erhältliche Alkan- oder BTEX-Gemische verwendet werden, die mit Methanol auf eine Konzentration in der Messbereichsmittle verdünnt und wie in 3.4 beschrieben in Wasser gelöst werden.

4 Probenhandling (Probenahme, Lieferung und Lagerung)

4.1 Probenahme

Vor der Probenahme werden die Flaschen in der Waschmaschine gut gereinigt, nach dem Trocknen sofort verschlossen und an einem Ort gelagert, welcher frei von Lösungsmitteldämpfen ist.

Bei der Probenahme werden die Flaschen luftfrei bis zum Rand gefüllt. Um Nachmessungen zu ermöglichen, sind pro Probenahmestelle mindestens zwei Flaschen abzufüllen. Ist die Probe biologisch aktiv, sollte sie bei der Probenahme mit Schwefelsäure oder Natriumhydrogensulfat auf pH ≤ 2 gestellt oder mit Kupfersulfat stabilisiert werden, um den Abbau der Alkane zu verzögern.

4.2 Lieferung und Lagerung

Probenflaschen sind gekühlt zu transportieren. Wird beim Probeneingang Luft in der Flasche festgestellt, ist dies im Analysenbericht zu vermerken. Die Proben sind vor Licht geschützt und im Kühlschrank aufzubewahren und spätestens nach zwei Wochen zu analysieren.

5 Aufarbeitung

In ein Headspace-Vial werden 0.5 g Natriumchlorid vorgelegt, 5 ml Probe dazu pipettiert und mit 50 µl Methanol ergänzt. Danach wird das Vial sofort verschlossen. Liegt die zu erwartende Konzentration über dem kalibrierten Bereich, wird das Probeneinmass entsprechend verringert und mit Wasser auf 5 ml ergänzt. Damit die Probenflasche nur einmal geöffnet werden muss, empfiehlt es sich, gleich eine Mehrfachbestimmung und gegebenenfalls verschiedene Verdünnungen anzusetzen.

6 Messung

6.1 GC-Einstellungen

Die Einstellungen sind für das verwendete System aus Headspace-Extraktor, Gaschromatograph, Injektor, Trennsäule, Detektor und Auswertungssoftware zu optimieren. Das GC-System muss die in Abschnitt 2.4 bis 2.6 definierten Kriterien erfüllen. Das GC/MS-System muss mindestens die Ionen 55, 56, 57, 78, 91 und 106 aufzeichnen.

Beispiele geeigneter Gerätekonfigurationen sind in Anhang A zu finden.

6.2 Integration und Quantifizierung

6.2.1 FID

Im FID-Chromatogramm werden sämtliche Peaks, welche sich im Retentionszeitbereich C₅-C₁₀ befinden, integriert und summiert (einschliesslich n-Pentan und n-Decan). Sollten einige Peaks nicht genügend getrennt sein, ist sicherzustellen, dass die Basislinien waagrecht gezogen werden. Die 13 Einzelkomponenten aus der Stammlösung können einzeln quantifiziert werden, für unbekannte Substanzen ist der Mittelwert aus den Responsefaktoren der Einzelkomponenten zu verwenden.

6.2.2 MS

Aliphatische Kohlenwasserstoffe: Aus dem Chromatogramm werden die Ionen 55, 56 und 57 extrahiert. Im resultierenden Ionenchromatogramm werden sämtliche Peaks, welche sich im Retentionszeitbereich C₅-C₁₀ befinden, integriert und summiert (einschliesslich n-Pentan und n-Decan). Die aliphatischen Einzelkomponenten aus der Stammlösung können einzeln quantifiziert werden, für unbekannte Substanzen ist der Mittelwert aus den Responsefaktoren der aliphatischen Einzelkomponenten zu verwenden.

Aromatische Kohlenwasserstoffe: Aus dem Chromatogramm werden die Ionen 78, 91 und 106 extrahiert. Im resultierenden Ionenchromatogramm werden sämtliche Peaks, welche sich im Retentionszeitbereich C₅-C₁₀ befinden, integriert und summiert. Die aromatischen Einzelkomponenten aus der Stammlösung (BTEX) können einzeln quantifiziert werden, für unbekannte Substanzen ist der Mittelwert aus den Responsefaktoren der aromatischen Einzelkomponenten zu verwenden.

6.3 Kalibration

Bei der Kalibration werden mindestens fünf Lösungen, die den ganzen Arbeitsbereich abdecken, gemessen. Die Kalibration erfolgt mit einer in der Regel 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

7.1.1 FID

Die Konzentration der KW C₅-C₁₀ in der Probe setzt sich zusammen aus

- der Summe der individuell quantifizierten Einzelkomponenten aus der Stammlösung,
- der Summe aller unbekanntem, über einen mittleren Responsefaktor quantifizierten Peaks im Retentionszeitbereich von Pentan bis Decan.

$$c(\text{KW C}_5\text{-C}_{10}) = \sum c(\text{Komponenten aus Stammlösung}) + \sum c(\text{unbekannte KW C}_5\text{-C}_{10})$$

7.2.1 MS

Die Konzentration der KW C₅-C₁₀ in der Probe setzt sich zusammen aus

- der Summe der individuell quantifizierten Einzelkomponenten aus der Stammlösung
- der Summe aller unbekanntem, über einen mittleren Responsefaktor für aliphatische KW quantifizierten Peaks im Ionenchromatogramm 55+56+57 im Retentionszeitbereich von Pentan bis Decan,
- der Summe aller unbekanntem, über einen mittleren Responsefaktor für aromatische KW quantifizierten Peaks im Ionenchromatogramm 78+91+106 im Retentionszeitbereich von Pentan bis Decan.

$$c(\text{KW C}_5\text{-C}_{10}) = \sum c(\text{Komponenten aus Stammlösung}) + \sum c(\text{unbekannte aliphatische KW C}_5\text{-C}_{10}) + \sum c(\text{unbekannte aromatische KW C}_5\text{-C}_{10})$$

7.2 Resultatsangabe

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen C₅-C₁₀ wird in Milligramm pro Liter angegeben, wobei auf zwei signifikante Ziffern zu runden ist.

8 Qualitätssicherung

Folgende Punkte müssen eingehalten werden:

- Methodenblindwert < 10% des kleinsten Kalibrationsstandards
- Bestimmtheitsmass der Kalibration $r^2 \geq 0.995$ (→ 6.3)
- Abweichung der Kalibrationslösung (Kontrollmessung) innerhalb der Messserie $\leq 15\%$ vom Sollwert
- Wiederfindung des unabhängigen Kontrollstandards 85% - 115% (→ 3.5)

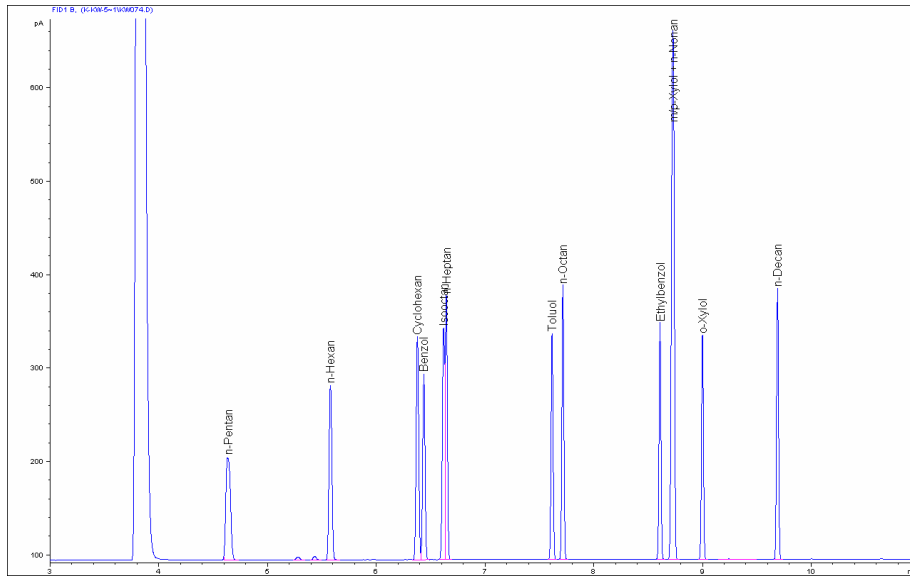
9 Literatur

- Analysenmethoden für Feststoff- und Wasserproben aus belasteten Standorten und Aushubmaterial; BAFU 2005
- DIN 38409-7: Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (DEV F 9)

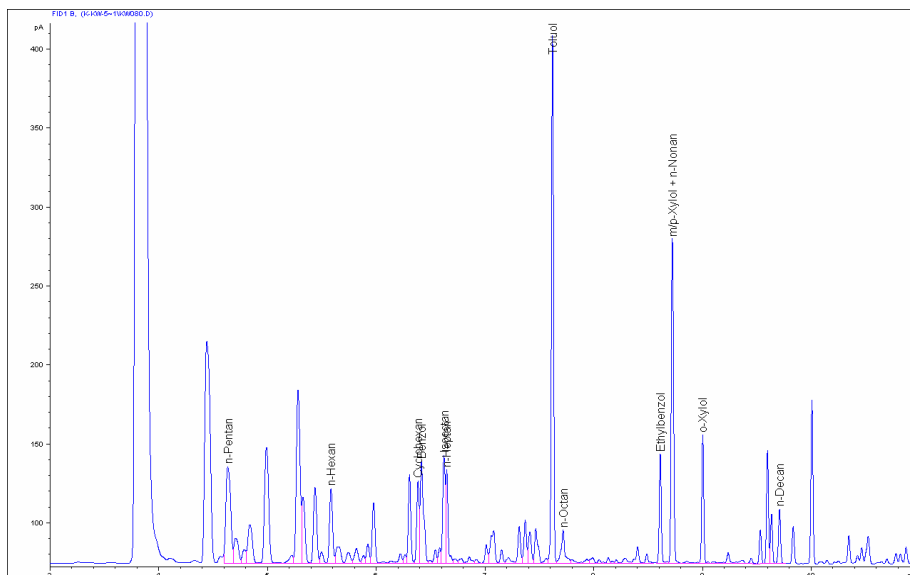
Anhang A: Getestete Konfigurationen für die gaschromatographische Bestimmung

GC-Konfiguration 1 (AUE BL, Marcel Beck)

Messsystem	Gerstel MPS-2 mit Headspace-Modul, Agilent 6890 mit FID Datensystem ChemStation
Inkubationsbedingungen	90°C während 20 min, Schüttelgeschwindigkeit 500 rpm
Injektion	1000 µl @ 200 µl/s, Split 10:1, Injektor 250°C, Spritze 95°C
Trägergas	Helium 6.0, 1.8 ml/min constant flow
Trennsäule	DB-VRX, 60 m x 0.25 mm, 1.4 µm Film
Ofenprogramm	35°C, 1 min - 20°/min - 225°C, 5 min
Detektor	FID, 250°C, Luft 450 ml/min, H ₂ 40 ml/min, N ₂ 45 ml/min



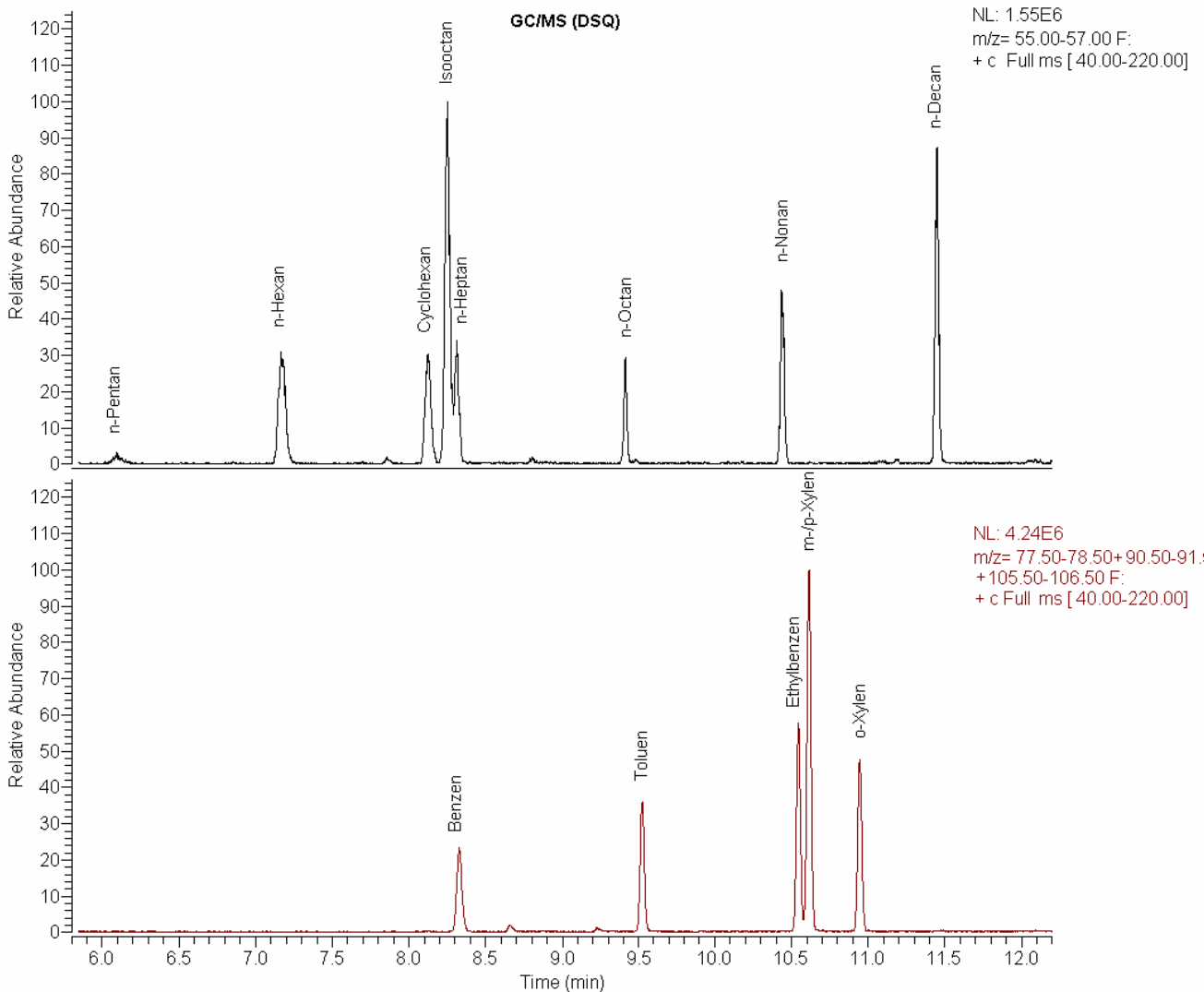
Standard 10 mg/l (FID)



Benzin 10 mg/l (FID)

GC-Konfiguration 2 (KLSO, Andrea Hunziker)

Messsystem	Thermo Trace GC Ultra mit DSQ, CombiPAL mit Headspace-Modul	
Datensystem	Xcalibur 1.4 SR1	
Inkubationsbedingungen	90°C während 20 min, Schüttelgeschwindigkeit 500 rpm	
Injektion	1000 µl mit 200 µl/s	
	Splitflow 1 ml/min, Split Ratio 10, Splitless Time 1 min, SSL-Injektor 250°C, 2.5 ml HS Spritze 95°C	
Trägergas	Helium Alphagas 1, Constant Flow 1 ml/min	
Trennsäule	ZB-624, 60 m x 0.25 mm, 1.40 µm Film	
Ofenprogramm	35°C, 1 min - 20°C/min - 220°C, 3 min - 40°C/min - 240°C, 2.25 min	
MS Transferline	250°C	
Detektor (DSQ)	MS Source Temperatur 230°C, Start Time 5 min, Full Scan	
Full Scan	5.00 – 5.85 min	Massrange 30 – 220 (MeOH)
	5.85 – 16.00 min	Massrange 40 – 220 (C ₅ – C ₁₀)
Summen Quantifizierung	Σ Alkane (C ₅ – C ₁₀)	m/z 55 – 57
	Σ Aromaten (C ₅ – C ₁₀)	m/z 78 + 91 + 106



GC-Konfiguration 3 (GBL BE, Jean-Daniel Berset)

Messsystem	Gerstel MPS-2 mit Headspace-Modul, Agilent 6890 mit FID Datensystem ChemStation
Inkubationsbedingungen	80°C während 10 min, Schüttelgeschwindigkeit 500 rpm
Injektion	500 µl @ 200 µl/s, Split 100:1, Injektor 250°C, Spritze 85°C
Trägergas	Helium, 1.5 ml/min constant flow
Trennsäule	HP-5ms, 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm Film
Ofenprogramm	40°C, 1 min - 14°/min - 200°C, 2 min
Detektor	FID, 375°C, Luft 450 ml/min, H ₂ 40 ml/min, N ₂ 5 ml/min

GC-Konfiguration 4 (Bachema AG, Martin Burkard)

Messsystem	CombiPAL, GC/MS
Inkubationsbedingungen	60°C während 15 min, Schütteln
Injektion	1000 µl, Split 10:1, Injektor 240°C
Trennsäule	Zebron ZB-624, 60 m x 0.25 mm, 1.4 µm Film
Ofenprogramm	40°C, 1 min - 6°/min - 80°C - 8°/min - 140°C - 10°/min - 240°C, 2.8 min
Detektor	MS, Scan 46 - 200 m/z