

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

Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser (Extraktion mit Hexan) 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 Probenahmeflaschen	2
2.3 Extraktionsvorrichtung	2
2.4 Cleanup-Säulen	2
2.5 Einengapparatur	2
2.6 GC-System	2
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	3
4 Probenhandling (Probenahme, Lieferung und Lagerung)	4
5 Aufarbeitung	4
5.1 Extraktion	4
5.2 Massnahmen gegen Emulsionsbildung	4
5.3 Aufarbeitung für Konzentrationen > 2 mg/l	4
5.4 Aufarbeitung für Konzentrationen < 2 mg/l	4
5.5 Bestimmung des Probenvolumens	4
6 Messung	4
6.1 GC-Einstellungen	4
6.2 Integrationsparameter	5
6.3 Kalibration	5
7 Auswertung	5
7.1 Berechnung	5
7.2 Resultatsangabe	5
8 Qualitätssicherung	5
9 Literatur	5
Anhang A: Aufarbeitung und Reagenzien - Empfehlungen	6
Anhang B: Getestete Konfigurationen für die gaschromatographische Bestimmung	7

1 Allgemeine Angaben

1.1 Definition

Das vorliegende Verfahren basiert auf der EN ISO 9377-2 (DIN H53) und dient zur Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in wässrigen Proben. Als Kohlenwasserstoff-Index wird die Summe der hexanextrahierbaren, auf Florisil nicht absorbierbaren organischen Stoffe definiert, 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. Nicht erfasst werden Benzine.

1.2 Gültigkeitsbereich

Das Verfahren ist anwendbar für Kohlenwasserstoffgehalte ab 0.1 mg/l resp. 2 mg/l bei Weglassen des Aufkonzentrierungsschritts.

1.3 Prinzip

Die Wasserprobe wird mit n-Hexan direkt im Probengefäß extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat / Florisil gereinigt, bei Bedarf aufkonzentriert und der Kohlenwasserstoff-Index 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 Probenahmeflaschen

Aus Glas mit Glasschliffstopfen oder Schraubverschluss mit PTFE-Einsatz. Die Wahl der Flaschengröße richtet sich nach der Art der Probe, bei Abwasser 250 oder 500 ml, bei Grund- und Oberflächenwasser mindestens 1000 ml.

2.3 Extraktionsvorrichtung

Magnetrührgerät mit Magnetrührstab oder Vertikalschüttler, geeignet, vollständige Durchmischung zu erzielen.

2.4 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).

2.5 Einengapparatur

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

2.6 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.

2.7 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 basisliniengetreunt 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
- Magnesiumsulfat-Heptahydrat p.a.
- Salzsäure p.a. 25 bis 32%
- n-Hexan für die org. Spurenanalyse oder vergleichbare Qualität
- n-Decan p.a.
- n-Tetracontan p.a.

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 Mischung ist kommerziell erhältlich (siehe Anhang A).

3.7 Qualitätskontroll-Standard

Enthält 500 µg/ml additiv-freien Diesel #2 und 500 µg/ml additiv-freies Mineralöl (Siedebereich ~390-520°C) in Aceton. Die Mischung ist kommerziell erhältlich (siehe Anhang A). Sie dient zur Überprüfung des Gesamtverfahrens. 1 ml des Qualitätskontroll-Standards wird in Reinstwasser gelöst 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 Glasflaschen (→ 2.2) sind bei der Probenahme mit ca. 90% ihres Volumens zu füllen. Proben dürfen weder geteilt noch umgefüllt werden, sie sind stets als Ganzes zu extrahieren. Unmittelbar nach der Lieferung wird die Flasche für die spätere Volumenbestimmung gewogen und die Probe mit Salzsäure auf $\text{pH} \leq 2$ angesäuert.

Die Proben werden im Kühlschrank gelagert und sind spätestens nach einer Woche zu analysieren.

5 Aufarbeitung

5.1 Extraktion

Das Extraktionsmittel wird direkt in die Probenflasche gegeben. Bei Abwasser werden 25 ml Extraktionsmittel pro 500 ml Probe, bei Grund- und Oberflächenwasser 15 ml Extraktionsmittel pro 1000 ml Probe eingesetzt. Nach Zugabe eines gereinigten Magnetrührstäbchens wird während 30 min so intensiv gerührt, dass der entstehende Trichter gerade den Boden der Flasche berührt. Andere Verfahren wie Schütteln sind zulässig, sofern gezeigt werden kann, dass damit eine gleichwertige Durchmischung erreicht wird.

Nach der Phasentrennung wird die Flasche mit Reinstwasser soweit aufgefüllt, dass die organische Phase aus dem Flaschenhals entnommen werden kann.

5.2 Massnahmen gegen Emulsionsbildung

Vor der Extraktion werden der Probe 80 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat pro Liter hinzugegeben. Die Phasentrennung kann durch kurze Behandlung im Ultraschallbad und durch Aufsprühen von Ethanol verbessert werden. Bei Bildung einer stabilen Emulsion wird die obere Phase ~10 min zentrifugiert.

5.3 Aufarbeitung für Konzentrationen > 2 mg/l

Ein Teil der organischen Phase wird mit einer Pasteurpipette oder einem Mikroseparator 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 Aufarbeitung für Konzentrationen < 2 mg/l

Die Cleanup-Säule wird mit 10 ml Extraktionsmittel vorgespült. Danach wird die komplette organische Phase auf die Säule gegeben und mit weiteren 10 ml Extraktionsmittel gespült. 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.

5.5 Bestimmung des Probenvolumens

Die leere Probenahme flasche wird 5 min auslaufen gelassen, danach mit dem zuvor verwendeten Stopfen resp. Deckel verschlossen und zurückgewogen. Das Probenvolumen ergibt sich aus dem Nettogewicht, wobei 1 g = 1 ml entspricht.

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

V(Probe)	Volumen der Probe [ml]
V(Extrakt)	Volumen des gesamten Extraktes (Messlösung) [ml]
c(Probe)	Konzentration in der Wasserprobe [mg/l]
c(Messlösung)	Gemessene Konzentration im Extrakt [$\mu\text{g/ml}$]

$$c(\text{Probe}) = \frac{c(\text{Messlösung}) \times V(\text{Extrakt})}{V(\text{Probe})}$$

7.2 Resultatsangabe

Die Massenkonzentration an Mineralöl wird als Kohlenwasserstoff-Index in Milligramm je Liter 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 $r^2 \geq 0.995$ (\rightarrow 6.3)
- Abweichung der Kontrollstandards innerhalb der Messserie $\leq 10\%$ vom Sollwert
- Systemtestlösung erfüllt die Kriterien (\rightarrow 2.6 und 2.7)
- Stearylstearat in der Testlösung wird zu > 95% zurückgehalten (\rightarrow 2.4)
- Wiederfindung über das ganze Verfahren 80% - 110% (\rightarrow 3.7)

9 Literatur

- EN ISO 9377-2 (DIN H53): Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index
- Lab'Eaux Projektgruppe Kohlenwasserstoff-Analytik: Projektbericht vom 30.06.2004
- Amt für Umweltschutz St. Gallen, SOP M 9066: Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C10-C39 im Wasser mittels GC-FID
- Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft, Analysenvorschrift K-KW-3: Bestimmung der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe in Wasser (Extraktion mit Hexan) mittels GC/FID
- Laboratorium der Urkantone, provisorische SOP: Bestimmung der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe in Wasser (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 Bestimmung

GC-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 6890, 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, 1.5 ml/min constant flow
Vorsäule	desaktiviertes Fused Silica, 2 m x 0.53 mm
Trennsäule	J&W DB-5ms, 15 m x 0.32 mm, 0.25 µm Film
Ofenprogramm	40°C, 2 min - 25°/min - 320°C, 8 min
Detektor	FID, 300°C, Luft 400 ml/min, H ₂ 30 ml/min, N ₂ 25 ml/min