

Stand: April 2006	AQS - Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen	P-7
Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001		
1 Arbeitsgrundlagen – DIN EN ISO 9377-2; Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index, Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie (Juli 2001) – DIN 38 402 - A 51; Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986) – DIN 32 645; Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung (Mai 1994) – AQS-Merkblatt A-2 "Kontrollkarten" (September 2004) – AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991 Weitere Literatur siehe Abschnitt 6 2 Zweck Die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index (KW-Index) in Wasserproben erfolgt nach DIN EN ISO 9377-2. Dieses Merkblatt ergänzt die Norm und gibt Hinweise zur praktischen Durchführung. Es legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur „Analytischen Qualitätssicherung“ (AQS) fest. 3 Maßnahmen zur Qualitätssicherung 3.1 Geräte 3.1.1 Glasgeräte Grundsätzlich sind Glasgeräte und Glasgefäße zu verwenden. Dichtungsmaterial kann aus Polytetrafluorethylen (PTFE) bestehen. Glasgeräte können nach einer Reinigung mit Salzsäure spülmittelfrei behandelt werden. Eventuell störende Einflüsse durch eingesetzte Reinigungsmittel sind durch Blindwertmessungen zu überprüfen. Wenn nötig, die Glasgeräte mit Lösemittel (z.B. Aceton, Hexan, Petrolether etc.) spülen und Blindwert erneut prüfen. Extrem verunreinigte Glasgeräte, insbesondere Probenflaschen, sind zu entsorgen. Bei entsprechend hoher Kontamination der Probe können die Glasgeräte ausgeheizt werden. Empfohlen werden Temperaturen ab 180 °C. Anmerkung 1: Zum Ausglühen von Glasgeräten haben sich auch temperaturprogrammierbare „Töpferöfen“ mit einem großen Innenraum bewährt.		

3.1.2 Geräteausstattung

Die Geräteausstattung und die Anzahl der Messplätze sollte so bemessen sein, dass kein ständiger Wechsel von Säulen und Detektoren notwendig wird. So werden Kontaminationen und erhöhte Störanfälligkeit vermieden.

3.1.3 Injektor

Die Norm fordert für das einzusetzende Verfahren eine diskriminierungsfreie Probenaufgabe (nachzuweisen durch das Flächenverhältnis der Komponenten n-Tetracontan / n-Eicosan von $> 0,8$). Dies kann unter Einsatz verschiedener Aufgabetechniken erreicht werden. Im Wesentlichen kommen „On-Column“ und „Splitless“-Injektionstechniken in verschiedenen Ausführungsformen in Betracht, wobei die jeweiligen Besonderheiten der Aufgabesysteme zu beachten sind (siehe auch Kap. 3.5.1.1.). Grundsätzlich ist mit Verschleppungen aus belasteten Proben zu rechnen, die zu einer Veränderung (Basisliniendrift, Geisterpeaks) der nachfolgenden Chromatogramme führen können. Zur Kontrolle sind entsprechend häufige Lösemitteleinspritzungen erforderlich.

3.1.3.1 On-Column

Durch die Probenaufgabe unmittelbar auf die Säule wird eine Minimierung der Diskriminierung schwerer flüchtiger Komponenten erreicht. Gleichzeitig werden allerdings u.U. schwer chromatographierbare Matrixanteile in die Säule eingetragen, die zum einen die Lebenserwartung der Säule erheblich verringern und zum andern in den folgenden Analysenläufen eine verstärkte Basisliniendrift hervorrufen können. In diesen Fällen ist der Einsatz einer Vorsäule als Guard-Column erforderlich.

3.1.3.2 Split/Splitless / pulsed splitless

Bei splitloser Aufgabetechnik ist insbesondere zu prüfen, ob das geforderte Flächenverhältnis n-Tetracontan / n-Eicosan von $> 0,8$ erreicht wird. Der Umfang der Diskriminierung der schwerer flüchtigen Komponenten hängt im Wesentlichen vom Volumenstrom des Trägergases in die Säule und der Geometrie des eingesetzten Verdampferrohrs ab. Ein Volumenstrom von 3 – 4 ml/min ist nach den vorliegenden Erfahrungen ausreichend (bei der Ermittlung des Volumenstroms sind Temperatur und Druckverhältnisse im Injektor zu berücksichtigen). Unter Berücksichtigung der für die Trägergase sinnvollen linearen Trägergasgeschwindigkeiten ergeben sich verschiedene Möglichkeiten:

- a) Für Säulen mit ID von 530 μm und größer werden bei Einsatz von Helium oder Wasserstoff als Trägergas ausreichende Volumenströme erreicht. Als Verdampferrohr (Liner, Injektorinsert) haben sich Rohre mit Verjüngung am Säuleneingang und fixierter Quarzwolle im mittleren Bereich des Verdampferrohrs bewährt.
- b) Bei Säulen mit ID von 320 μm und kleiner ergeben Volumenströme in der genannten Größenordnung lineare Trägergasgeschwindigkeiten, die für eine sinnvolle Chromatographie zu hoch sind. Es ist daher erforderlich, diesen Volumenstrom nur während der Injektion (ca. 1 min) aufrecht zu erhalten und danach auf normale Bedingungen zurück zu gehen. Dies wird durch Programmierung des Säulenvordrucks erreicht (zur Injektion erhöhter Druck $\Rightarrow$ Druckstoß; anschließend normaler Druck). Der notwendige Volumenstrom wird am einfachsten mit Säulen mit ID von 320 μm und Wasserstoff als Trägergas erreicht; Säulen mit ID $< 250 \mu\text{m}$ sind nicht geeignet. Als Verdampferrohr wird ein offenes Rohr mit einer Verjüngung am Säuleneingang empfohlen.

Eine weitere Möglichkeit stellt die splitlose Injektion mit temperaturprogrammierbarem Injektor (PTV bzw. KAS) dar. Hier sind auch Injektionen ohne Druckstoß auf Säulen mit ID $< 530 \mu\text{m}$ möglich.

3.1.4 Laborzentrifuge

Explosionsgeschützt oder Kühlzentrifuge mit Inertgasanschluss /-spülung.

3.2 Chemikalien

3.2.1 Wasser

In der Regel ist Leitungswasser wegen seiner „probenähnlicheren“ Matrix deionisiertem Wasser vorzuziehen. Das Wasser ist vor Anwendung auf eventuelle Blindwerte zu überprüfen.

3.2.2 Betriebsgase

Die Betriebsgase sollten vor Eingang in den Gaschromatographen KW-frei sein. Dies kann durch den Einsatz KW-freier Betriebsgasqualitäten oder durch Reinigung des Gases über geeignete Sorptionsmaterialien gewährleistet werden.

3.2.3 Extraktionsmittel

Zu verwenden sind Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoff-Mischungen im Siedebereich von 36 °C bis 69 °C.

Extraktionsmittel wie z.B. n-Hexan, n-Pentan, Petrolether und iso-Hexan wurden auf ihre Eignung geprüft. Die Extraktionsausbeuten sind zufriedenstellend.

n-Hexan und iso-Hexan sind als Extraktionsmittel zu empfehlen, da sie keine große Flüchtigkeit besitzen. Zudem ist der Reinheitsgrad und die Reproduzierbarkeit jeder Charge sicherzustellen. Die Eignung jeder Charge ist mittels Blindwertmessung zu überprüfen.

Petrolether und n-Pentan besitzen eine hohe Flüchtigkeit, was zu einer unkontrollierten Aufkonzentration der Probenextrakte führen kann. Die Qualität des Petrolethers kann höheren Qualitäts- und Chargenschwankungen unterliegen. Die Eignung jeder Charge ist mittels Blindwertmessung zu überprüfen.

3.2.4 Natriumsulfat

Um Kontaminationen aus dem Natriumsulfat zur Trocknung des Extraktes zu vermeiden, sollte das Natriumsulfat vor der Anwendung mindestens 2 Stunden bei 500 °C erhitzt werden.

3.2.5 Florisil

Die Eignung des Florisils sollte in regelmäßigen Abständen und jeweils bei Verwendung einer neuer Charge überprüft werden. Florisil sollte erfahrungsgemäß längstens zwei Wochen im Exsikkator aufbewahrt werden. Danach ist erneutes Ausheizen erforderlich.

3.3 Standards

3.3.1 Mineralölstandard und Bezugslösungen

Geeignete Standards und Bezugssubstanzen (Kalibriersubstanzen) können über den Chemikalienfachhandel oder über Referenzmaterialhersteller bezogen werden (siehe Kap. 7).

Die Bezugslösungen (Kalibrierlösungen) sind bei Lagerung im Kühlschrank und in fest verschlossenen Gefäßen etwa 6 Monate haltbar.

Anmerkung 2: Zur Vermeidung von Lösemittelverlusten durch Verdunstung haben sich spezielle Fläschchen z.B. Certan-Fläschchen, Fa. Promochem, als vorteilhaft erwiesen.

3.3.2 Qualitätskontrollstandard

Der Qualitätskontrollstandard ist zum Zweck der Wasseraufstockung (siehe 3.5.3) in geeigneten Lösevermittlern (z.B. Aceton) durch separate Einwaage der Mineralölstandards herzustellen und wie die Bezugslösungen zu lagern.

3.3.3 Standardmischung von n-Alkanen

Geeignete Standards von n-Alkanen mit gerader Anzahl C-Atomen (C=10 bis C=40) sind sowohl als Einzelstandards oder als Multikomponentengemisch über den Chemikalienfachhandel oder Referenzmaterialhersteller zu beziehen.

3.4 Probenahme und Vorbereitung

3.4.1 Störungen bei Probenahme, Transport und Lagerung

Die Probenahme ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der jeweiligen Probenmatrix durchzuführen.

Liegen die Mineralölkohlenwasserstoffe in Phase vor, so sind folgende zwei unabhängige Proben zu ziehen:

- Für eine quantitative Aussage muss die Probenflasche oder der Schöpfer unter der Wasseroberfläche gefüllt werden. Hierdurch werden die echt gelösten Kohlenwasserstoffe erfasst. Eine Quantifizierung bei Vorliegen von mehrphasigen Wasserproben (Öl-/ Wasserphase oder Öl-/Bindemittel-/Wasserphase) ist problematisch. Die Repräsentanz der Wasserprobe ist kritisch zu betrachten. Der Sachverhalt muss mit einem Vermerk in Probenahmeprotokoll und Untersuchungsbericht dokumentiert werden.

Die Probenflaschen sind zu ca. 90 % zu befüllen, da die Extraktion nach Lösemittelzugabe in der Flasche erfolgt. Auf keinen Fall darf sie bis zum Rand gefüllt werden, da ansonsten eine evtl. vorhandene Ölphase herausschwappt. Falls vor Ort ein intensiver Lösemittel-/Benzingeruch festgestellt wird, sollten separate Flaschen blasenfrei für eine BTEX-/ LHKW- Analytik abgefüllt werden.

- Für die qualitative Öart-, Öalter- und Ölherkunftsermittlung mittels gaschromatographischer Analytik ist es besonders wichtig eine ausreichende Menge der öligen Phase in einer zusätzlichen Probenflasche zu sammeln. Falls möglich sollte die Probenahme direkt mit der Probenflasche erfolgen. Bei der Probenahme wird die Flasche so unter Wasser gedrückt, dass das aufschwimmende Öl langsam über den Rand in die Flasche rinnt.

Anmerkung 3: *Vor der Probenahme kann eine Passivierung der Glaswand mit iso-Oktan erreicht werden. Im Falle, dass ein Umfüllen des Probengutes im Labor unumgänglich ist, ist die Probenflasche vor der Probennahme mit iso-Oktan zu benetzen. Das überschüssige iso-Oktan wird entfernt und Restgehalte im Abzug durch offenes Stehen der Flaschen verdampft.*

Minderbefunde als Folge von Verdampfen, Ausgasen oder Zersetzen der Substanzen können entstehen durch:

- Turbulenzen bei der Probenahme
- Strippvorgänge bei Verwendung von Saugpumpen und Unterdruck
- schlecht verschlossene Flaschen
- Erwärmung (die Proben müssen kühl und dunkel z.B. in Kühlboxen transportiert und gelagert werden)
- längere Lagerzeit der Proben

Anmerkung 4: *Laut Norm muss die Extraktion innerhalb von 96 Stunden nach der Probenahme vorgenommen werden, jedoch kann ein mikrobiologisch bedingter Abbau nicht in jedem Falle ausgeschlossen werden. Als Konservierung hat sich die Zugabe von 8 ml einer 25%igen CuSO₄-Lösung pro Liter Probenwasser bewährt.*

Mehrbefunde können entstehen durch:

- Verschleppungen aus Probenahmegeräten.
Die Beprobung sollte soweit möglich an den am wenigsten kontaminierten Probenahmestellen beginnen. Für jedes Probenahmegerät ist die Reihenfolge der Probenahme zu dokumentieren.
- Verschleppungen aus unzureichend gereinigten oder falsch gelagerten Probenahmegefäßen.

3.5 Durchführung

3.5.1 Vorbereitende Messungen und Störungen bei der Durchführung

3.5.1.1 Standardmischung von n-Alkanen zur Überprüfung des Systems

Diese Lösung wird verwendet, um die Ansprechigenschaften des Detektors, die Trennleistung der Säule sowie die Retentionszeiten der n-Alkane bei festgestellten oder zu erwartenden Veränderungen zu überprüfen. Der Alkanstandard wird aus den Einzelsubstanzen hergestellt oder als Multikomponentenlösung bezogen. Alle Bezugssubstanzen müssen einen Reinheitsgrad von mindestens 97 % aufweisen.

Das Peakflächenverhältnis von n-Tetracontan / n-Eicosan muss größer sein als 0,8. Kleinere Werte deuten Diskriminierungen durch das Injektorsystems an.

Anmerkung 5: *C36 und C40 sind in höheren Konzentrationen in Petrolether schwer löslich und fallen bei 4 °C im Kühlschrank wieder aus. Aus diesem Grunde ist es ratsam, fertige Standards zu verwenden, die in analysenfertigen Konzentrationen angeboten werden.*

3.5.1.2 Gaschromatogramm

Jede Probe wird von n-Decan bis n-Tetracontan integriert. Die automatische Basisliniensubtraktion ist nicht sinnvoll, da der Basislinienverlauf von Probe zu Probe zu unterschiedlich ist.

3.5.2 Blindwertmessungen

Blindwertmessungen werden in jeder Analysenserie sowie bei jedem Chargenwechsel der Chemikalien durchgeführt. Übersteigt der Blindwert die in der Norm angegebene untere Anwendungsgrenze von 0,1 mg/L, liegt erfahrungsgemäß eine Kontamination vor. In diesem Fall muss durch schrittweise Überprüfung der Geräte, Chemikalien, Wasser etc. die Ursache gefunden und behoben werden.

3.5.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Die Ermittlung der Wiederfindungsrate dient der Kontrolle der Richtigkeit und der Stabilität des analytischen Verfahrens. Zu diesem Zweck werden jeweils 900 mL Wasser mit einem Aliquot des Qualitätskontrollstandards (siehe 3.3.2) durch Einrühren aufgestockt und beginnend mit dem Extraktionsschritt aufgearbeitet und analysiert.

Die Massenkonzentration an Mineralöl muss im Bereich von 20 % bis 80 % des kalibrierten Arbeitsbereichs liegen.

Die Wiederfindungsrate muss mindestens 80 % betragen. Zur regelmäßigen Kontrolle des Gesamtverfahrens ist in jeder Probenserie eine Überprüfung der Wiederfindung über das Gesamtverfahren durchzuführen und in einer Sollwertzielkarte zu dokumentieren (siehe 4.1.2).

Bei Überschreitung / Unterschreitung der Sollwerte für die Wiederfindung ist die Grundkalibrierung mittels neu angesetzter Kontrollstandards zu überprüfen. Wird die Überschreitung / Unterschreitung bestätigt, ist neu zu kalibrieren.

Bei Richtigkeit der Kalibrierung sind die Schritte der Probenvorbereitung zu prüfen und gegebenenfalls zu optimieren.

3.5.4 Probenteilung

Auf eine Probenteilung ist wegen möglicher Verluste durch Adsorptionen an der Glaswandung zu verzichten.

3.5.5 Störungen bei der Extraktion

Um Verluste durch Adsorption an Glasoberflächen zu vermeiden, empfiehlt sich eine Extraktion im Probengefäß. Ist dies nicht möglich, müssen die Glasgefäße nach dem Umfüllen mit Extraktionsmittel nachgespült werden.

Durch Ausgasungen während der Extraktion können unter Umständen erhebliche Minderbefunde auftreten. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Proben vor der Extraktion grundsätzlich durch Lagerung im Kühlschrank auf 4 °C bis 8 °C im Probengefäß zu temperieren und zügig aufzuarbeiten.

Die Extraktion wird im verschlossenen Probengefäß durch intensives Rühren mittels Magnetprüher durchgeföhrt. Die Röhrgeschwindigkeit ist so einzustellen, dass eine feine Verteilung des Extraktionsmittels in der Probe gewährleistet ist. Die Intensität der Röhrgeschwindigkeit beeinflusst entscheidend die Extraktionsausbeute. Der Rührtrichter muss bis zum Flaschenboden ausgebildet sein.

Die Phasentrennung kann durch Salzzugabe unterstützt werden. Als Separationshilfe hat sich das Einbringen eines Glas- oder Quarzwollebausches in das Steigrohr des Mikroseparators bewährt.

Die Schüttelmethode im Scheidetrichter ist ebenfalls geeignet, wobei hier die Probenflasche mit Extraktionsmittel nachzuspülen ist.

Wenn die Phasentrennung durch Emulsionsbildung oder Schwebstoffe gestört wird, muss das Emulsionsgemisch durch Zentrifugieren oder Ausfrieren getrennt werden.

Sollte eine Phasentrennung trotz angewandter Techniken nicht möglich sein, so kann die Probe nicht untersucht werden.

3.5.6 Störungen beim Clean-up

Störungen der Aktivität des Florisils können durch Bindung von Feuchtigkeit hervorgerufen werden. Es wird empfohlen kleinere Mengen zu aktivieren und im Exsikkator trocken zu lagern. (siehe 3.2.5)

Ein hoher Anteil an polaren Substanzen kann die Adsorptionskapazität des Florisils überschreiten und dadurch zum Durchbruch führen. Hierauf deutet z.B. ein stark gefärbtes Eluat hin. In diesem Fall ist der Clean-up-Schritt zu wiederholen.

Enthält das Chromatogramm auffällige einzelne Peaks, die nicht Verbindungen von bekannten technischen Mineralölgemischen sind bzw. zugeordnet werden können, so ist die Reinigung mit Florisil zu wiederholen, bis das Flächenverhältnis dieses Peaks zur Gesamtfläche konstant bleibt. Solange dieser Peak „kleiner“ wird, ist davon auszugehen, dass die Adsorptionsfähigkeit der verwendeten Florisilmenge nicht ausreichte.

Bei höher belasteten Proben besteht die Gefahr, dass die höhersiedenden Komponenten nicht ausreichend aus der Säule eluiert werden. In diesem Fall ist das Volumen des Elutionsmittels zu erhöhen

3.5.7 Störungen bei der Aufkonzentrierung

Minderbefunde im leichtflüchtigen Bereich können auftreten, wenn die Parameter für Temperatur und Vakuum bei der Konzentrierung am Rotationsverdampfer zu hoch gewählt wurden. Minderbefunde werden anhand der Sollwertzielkarte erkannt (siehe 4.1.2).

3.5.8 Störungen bei der Injektion und Gaschromatographie

- Memoryeffekte, keine vollständige Verdampfung der höhersiedenden KW im Injektor und/oder Überlastung des Detektors können Ursachen für mögliche Störungen bei der Chromatographie sein.
- Bei höher belasteten Proben ist es möglich, dass gerade die höhersiedenden Komponenten nicht vollständig von der Säule eluieren und in den nächsten Analysenlauf verschleppt werden. Durch eine anschließende Injektion des Lösemittels kann eine mögliche Verschleppung erkannt werden.
- Anhaltende exzessive Basisliniendrift und/oder Verlust an C40 deutet darauf hin, dass es zu einer Anreicherung von Verunreinigungen im Eingangsbereich (Injektor, Liner, Säule) gekommen ist. Entsprechende Maßnahmen wie z.B. Tauschen des Liners oder Kürzen (80-120 cm) bzw. Tauschen der Vorsäule oder der Säule sollten dann getroffen werden.
- Um aus dem Septenmaterial der Vials stammende Geisterpeaks zu vermeiden, sollte keine Mehrfachinjektion aus einem Vial erfolgen. Aus dem gleichen Grunde sollte der abgefüllte Extrakt innerhalb von 48 Stunden untersucht werden.

3.6 Kalibrierung und Integration

3.6.1 Kalibrierung

Für die Kalibrierung sind grundsätzlich die Vorgaben der DIN 38402-A51 zu beachten.

Es sind zwei Kalibrierverfahren anzuwenden:

1. Grundkalibrierung
2. Routinekalibrierung

Die Grundkalibrierung ist für die Verfahrenseinarbeitung durchzuführen. Mittels Messungen von mindestens 5 Bezugslösungen, optimal 10 Bezugslösungen, (siehe 3.3.1) wird nach Auswertung der Verfahrenskenndaten der resultierenden Bezugsfunktion ein vorläufiger Arbeitsbereich festgelegt und die Linearität geprüft.

Erfahrungsgemäß läuft die Kalibrierfunktion häufig nicht durch den Koordinatenursprung.

Bei Festlegung des Arbeitsbereiches sind die Konzentrationsbereiche der zu untersuchenden Proben zu beachten. Gegebenenfalls sind in Abhängigkeit von der Probenbelastung getrennte Arbeitsbereiche einzuarbeiten. Die Festlegung der niedrigsten Konzentrationsstufe sollte immer unter Beachtung der Anforderungen für eine ordnungsgemäße Durchführung der Flächenintegration erfolgen.

Die Routinekalibrierung erfolgt nach Festlegung des Arbeitsbereiches mit mindestens fünf Bezugslösungen. Die entsprechenden Verfahrenskenndaten sind zu ermitteln. Die Gültigkeit dieser Bezugsfunktion ist innerhalb jeder Messserie zu prüfen. Dazu wird unter Beachtung der Vorgaben gemäß 3.5.3 zusätzlich in jeder Analysenserie und nach mindestens jeder 10. Injektion eine entsprechende Bezugslösung als Kontrolle gemessen. Diese sollte eine Sollkonzentration innerhalb 20% bis 80% des Arbeitsbereiches aufweisen.

Es ist sicherzustellen, dass der ermittelte Wert dieser Kontrollmessung nicht mehr als 10% vom Sollwert abweicht. Ist diese Bedingung erfüllt, wird die Kalibrierung als gültig betrachtet.

3.6.2 Integration

Zusätzlich zur DIN EN ISO Norm 9377-2 sei erwähnt, dass die zur Korrektur der Basislinie, hervorgerufen durch das Säulenbluten, aufgezeichneten Leerchromatogramme oder Lösemittelchromatogramme vor jeder Probenserie gemessen werden.

Bei der Festlegung des Verlaufes der Basislinie ist darauf zu achten, dass die Basislinie innerhalb des zur Flächenbestimmung festgelegten Bereichs (C10 bis C40) an keiner Stelle das Signal schneidet (Basislinienverlauf oberhalb des Signals, siehe als schlechtes Beispiel DIN EN ISO-9377-2, Bild B4), da in diesem Fall die Ermittlung der Flächensumme zu falschen Ergebnissen führt. Gegebenenfalls ist der Basislinienlauf durch manuelle Integration zu korrigieren.

4 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

4.1 Interne Qualitätskontrolle

4.1.1 Kontrollstandard

Zur Überprüfung der Kalibrierung, eventueller Verschleppungen und der Geräteparameter sollte nach mindestens jeder 10. Injektion während einer Sequenz ein Kontrollstandard (Bezugslösung aus separatem Ansatz) bekannter Konzentration injiziert werden (siehe 3.6.1). Die gemessene Konzentration darf nicht mehr als 10 % von der Sollkonzentration abweichen. Das Peakflächenverhältnis von n-Tetracontan / n-Eicosan muss größer als 0,8 sein. Die Konzentrationen der Kontrollstandards können in eine Sollwertzielkarte eingetragen werden.

4.1.2 Blindwert- und Sollwertzielkarte

In jeder Probenserie ist eine Blindprobe (siehe 3.5.2) sowie ein Test zur Bestimmung der Wiederfindungsrate (siehe 3.5.3) über das Gesamtverfahren zu analysieren. Die ermittelten Blindwerte und Wiederfindungsraten jeder Serie sind in einer Blindwertkontrollkarte bzw. in einer Sollwertzielkarte zu dokumentieren.

4.2 Externe Qualitätskontrolle

An angebotenen Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist teilzunehmen. Qualitätsziele hierfür sind von den Veranstaltern festzulegen. Es wird darüber hinaus empfohlen, Vergleichsmessungen mit anderen Laboratorien durchzuführen.

5 Siedebereiche und Beispielchromatogramme

5.1 Siedebereiche

Zur Einschätzung der Siedebereiche der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffgemische kann Tabelle 1 hilfreich sein.

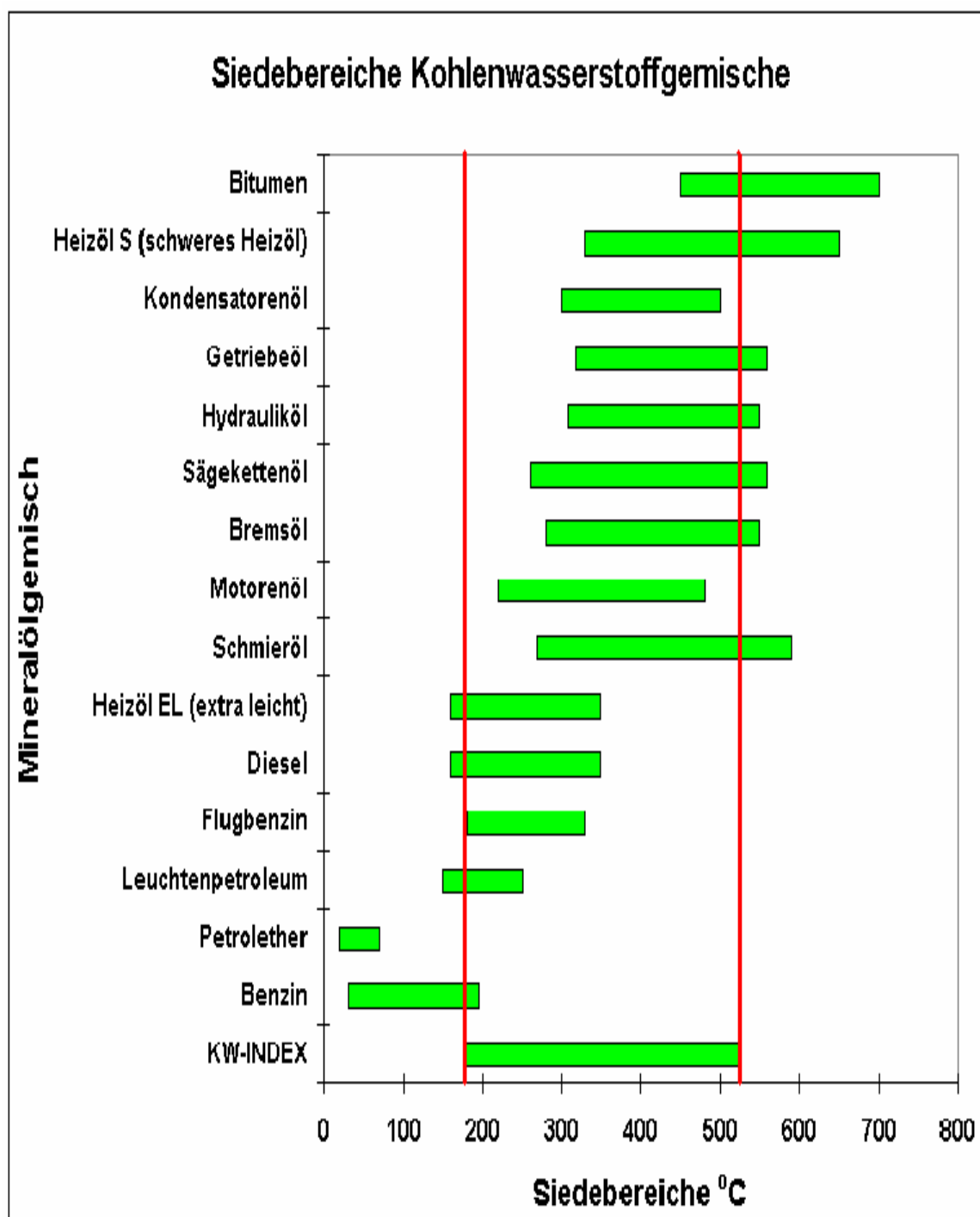


Tabelle 1: Siedebereiche unterschiedlicher Kohlenwasserstoffgemische

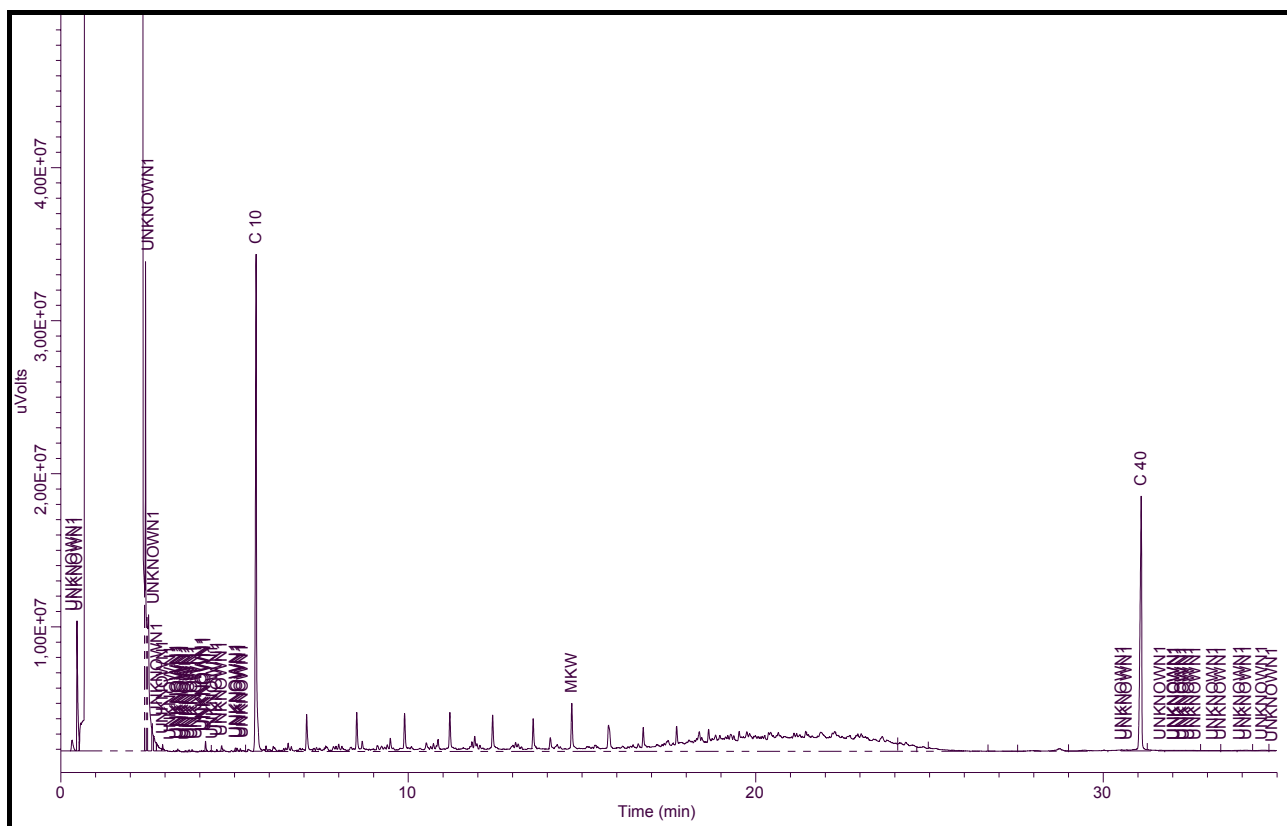
5.2 Beispielchromatogramme

In den folgenden Beispielchromatogrammen sind typische Probenchromatogramme (1-2) und Chromatogramme unterschiedlicher Öltypen (Vergleichschromatogramme 1-16) dargestellt.

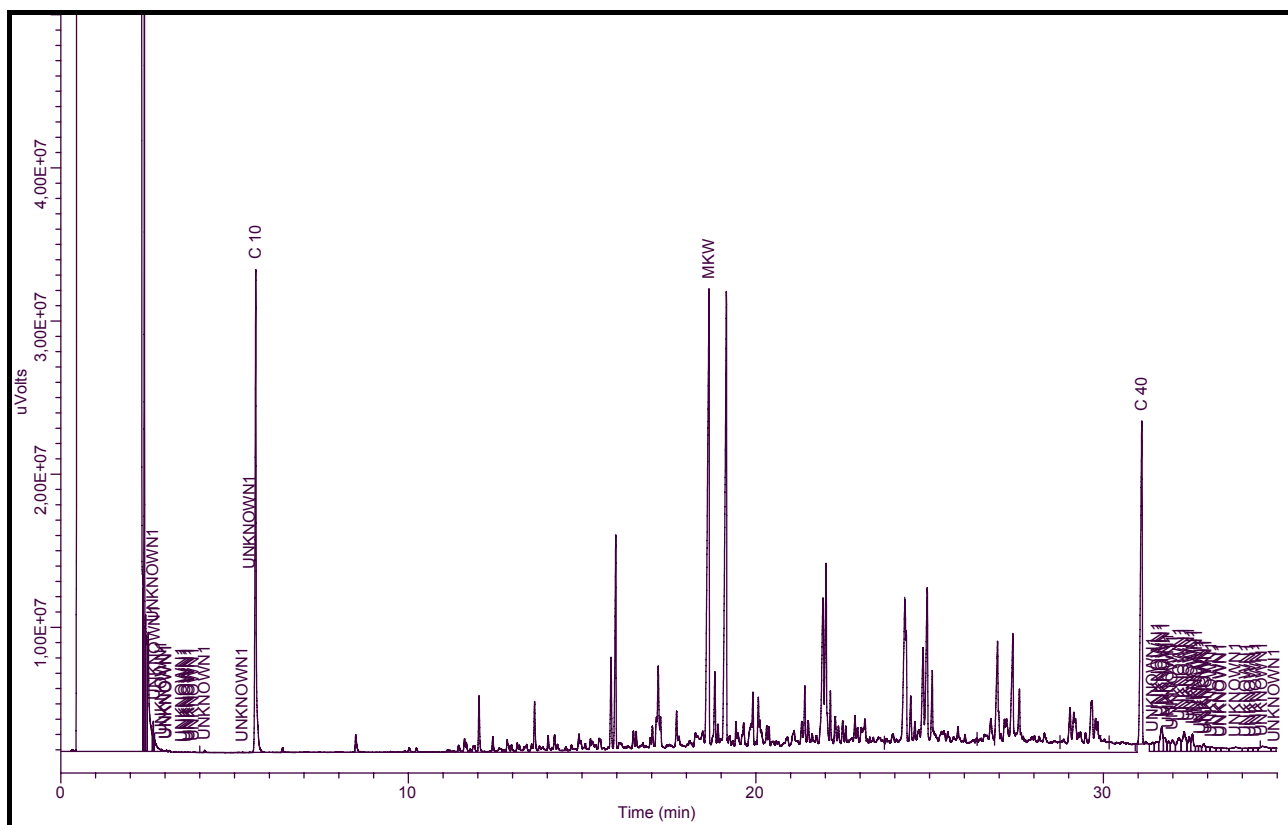
Zur qualitativen Beurteilung sind selbst aufgenommene Gaschromatogramme zu erstellen.

Gaschromatographische Bedingungen der Probenchromatogramme 1 und 2

GC: HP 5890 Serie2
Säule: SGE 30QC3 BPX5 0.25
(30m * 320µm ID * 0.25µm Filmdicke)
Detektor: FID
Trärgas: Wasserstoff
Injektor: Split / Splitless
Injektor Temperatur: 320 °C
Injektor Mode: Splitless
Liner: Single Gooseneck (einseitig verjüngtes Rohr 4 mm ID)
Purge Valve: Splitless Time 1 min
Sample Volume: 5 µl
Säulenvordruck: Initial Value 25 psi
Initial Time 1 min
Rate 50 psi/min - Final Value 9 psi – Final Time 0 min
(constant flow)
Säulenfluss: 3 ml/min (constant flow) – Injektion 8,2 ml/min
Temperatur Prog.: 35 °C – 1 min – 10 °C/min – 330 °C – 4,5 min isotherm



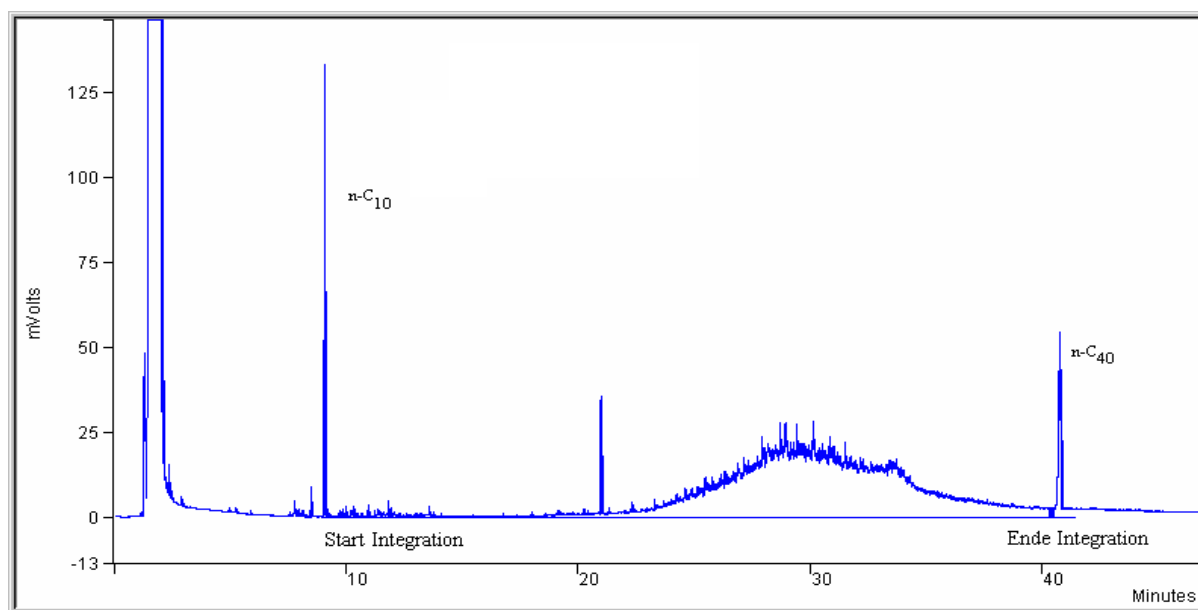
Probenchromatogramm 1



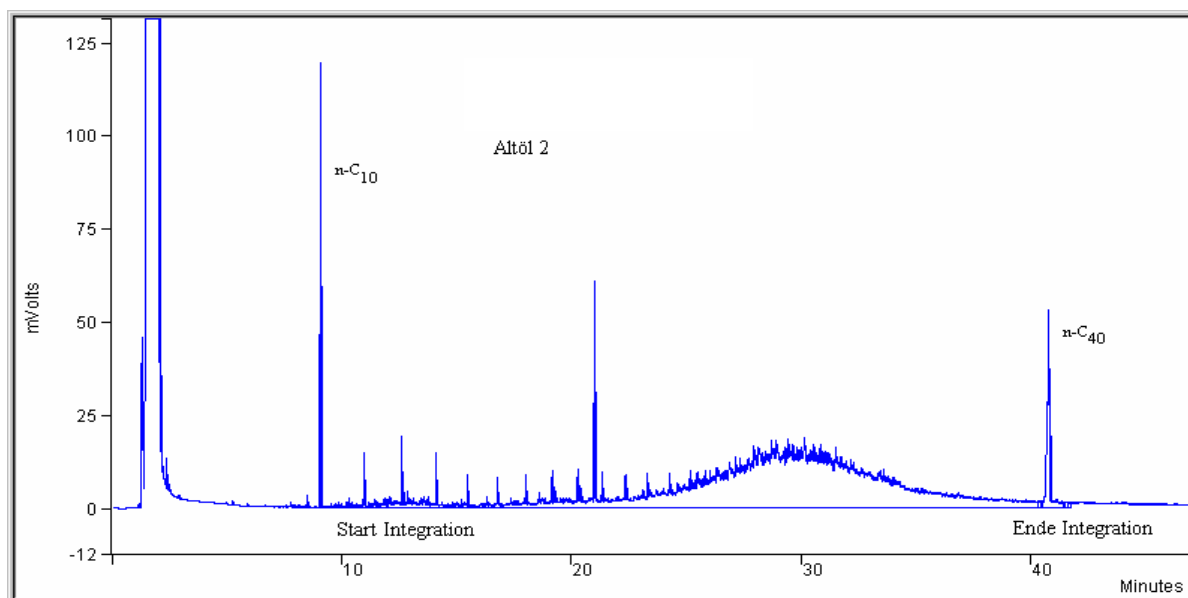
Probenchromatogramm 2

Gaschromatographische Bedingungen der Vergleichschromatogramme 1 bis 16

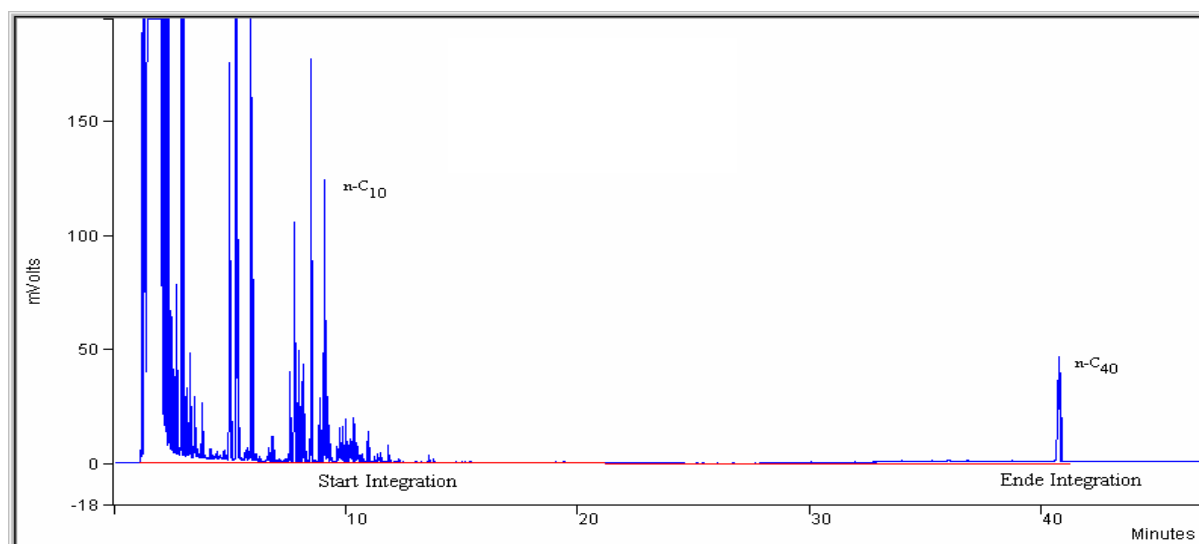
GC: Varian 3600 Cx
Säule: J&W DB1
(30m * 320µm ID * 0.25µm Film)
Detektor: FID
Trärgas: Stickstoff
Injektor: Split / splitless
Injektortemperatur: 50 °C – 150 °C/min → 320 °C, 10 min isotherm
Injektor mode: On-Column
Liner: Varian On-Column
Purge Valve: Splitless Time 1 min
Sample Volume: 1 µl
Säulenvordruck: 8,9 psi
Säulenfluss: 1,9 ml/min (constant flow)
Temperatur Prog.: 40 °C – 5 min – 10 °C/min – 310 °C – 15 min isotherm



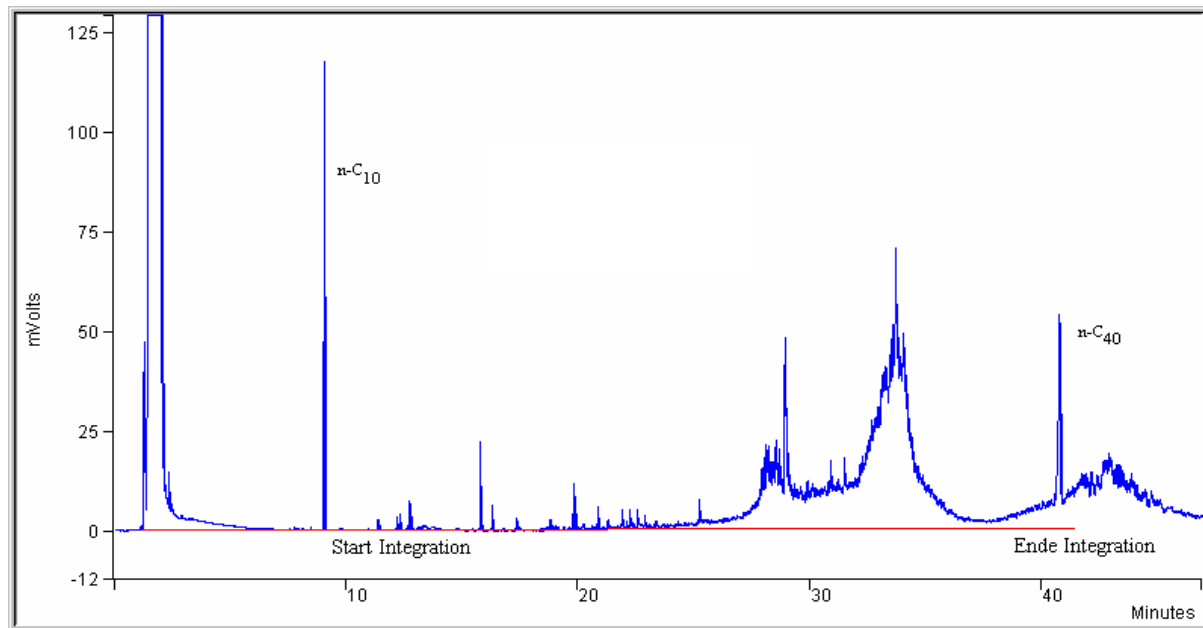
Vergleichschromatogramm 1: Altöl 1



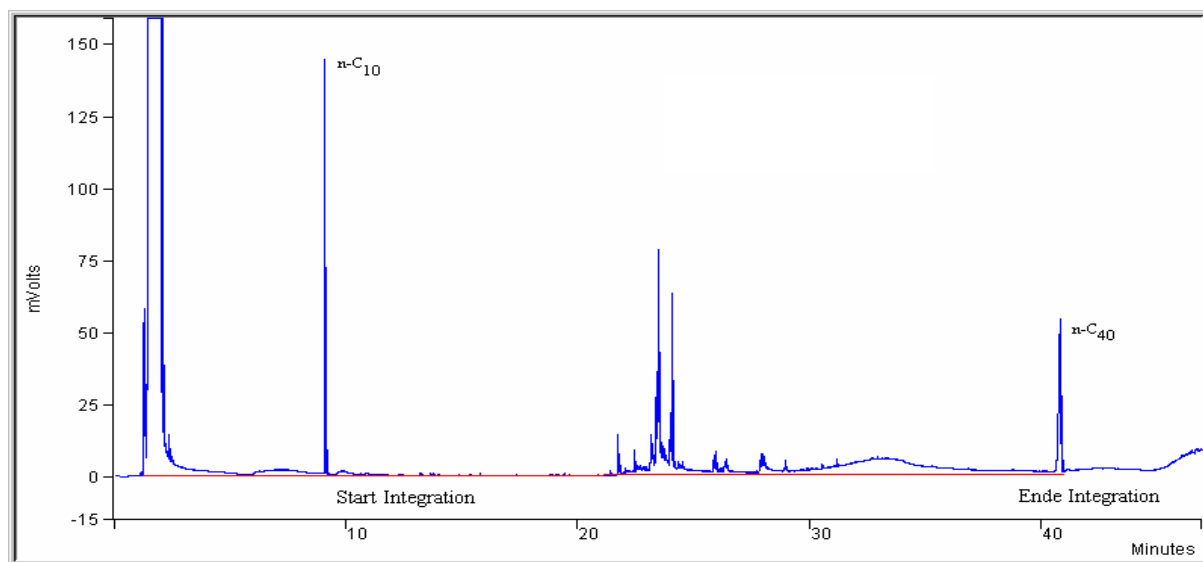
Vergleichschromatogramm 2: Altöl 2



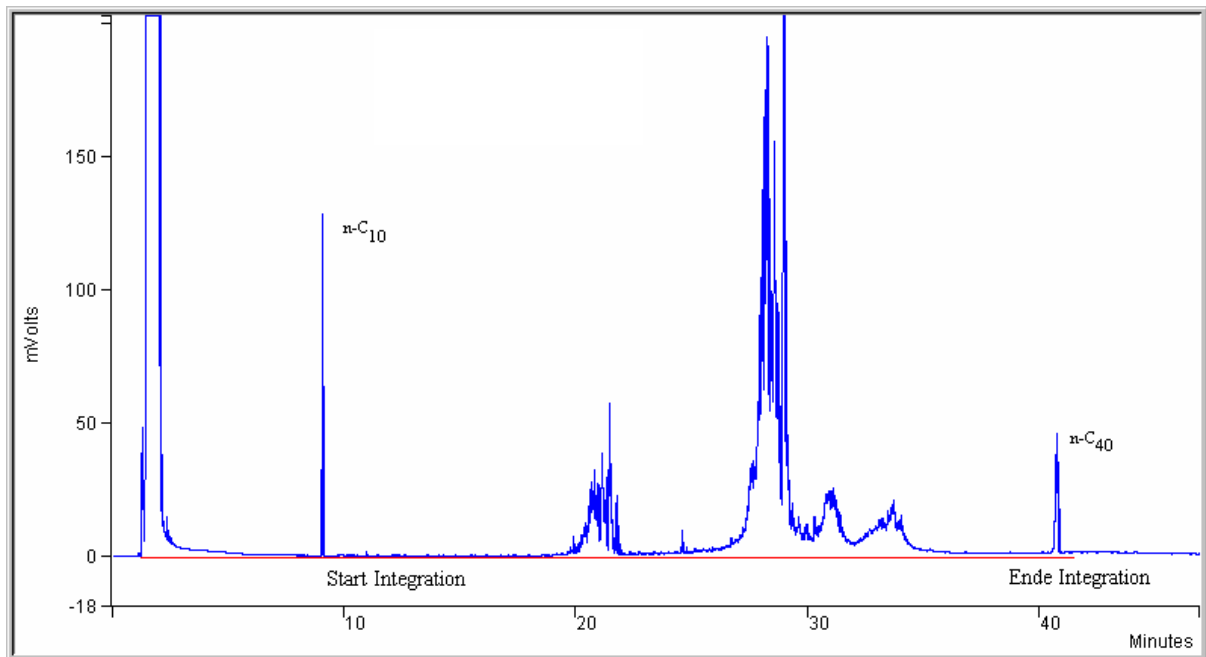
Vergleichschromatogramm 3: Benzin



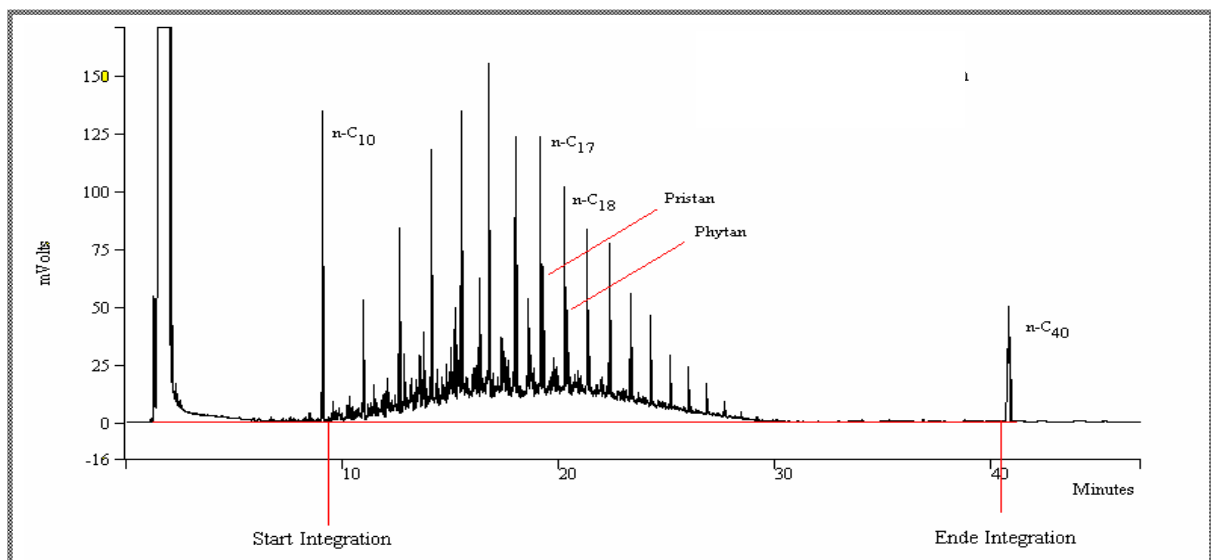
Vergleichschromatogramm 4: Differentialöl



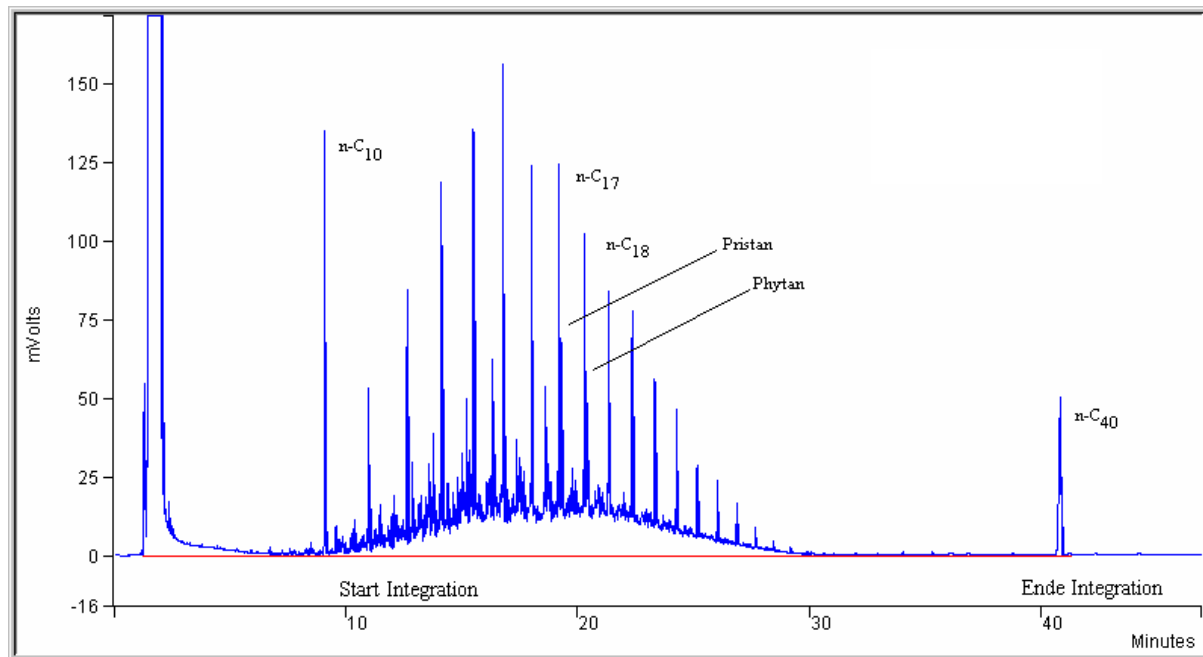
Vergleichschromatogramm 5: FINA Biosägekettenöl



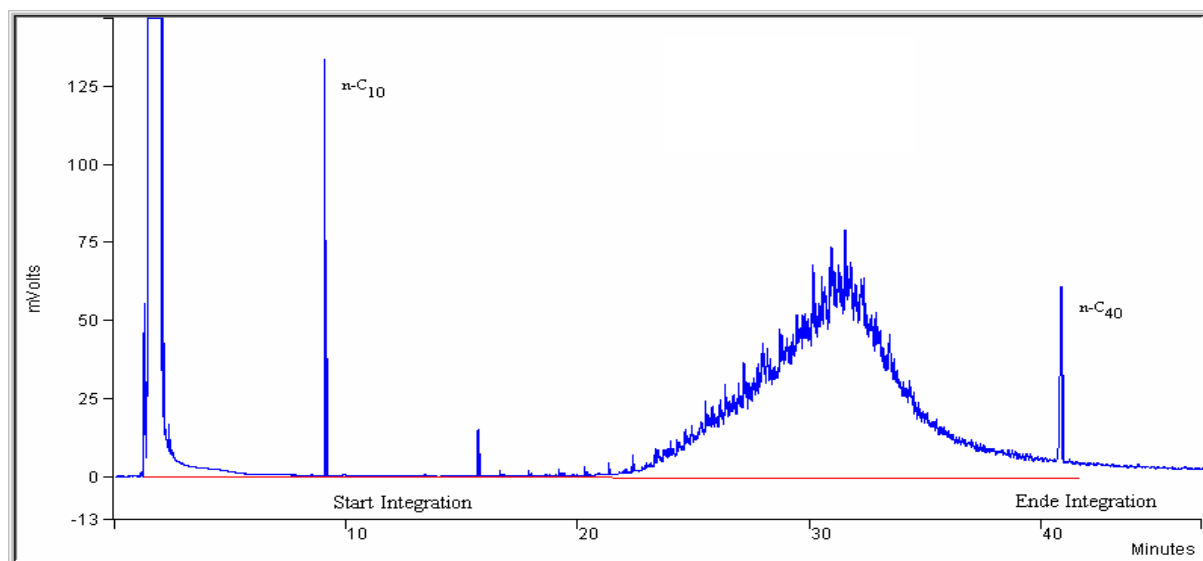
Vergleichschromatogramm 6: Getriebeöl



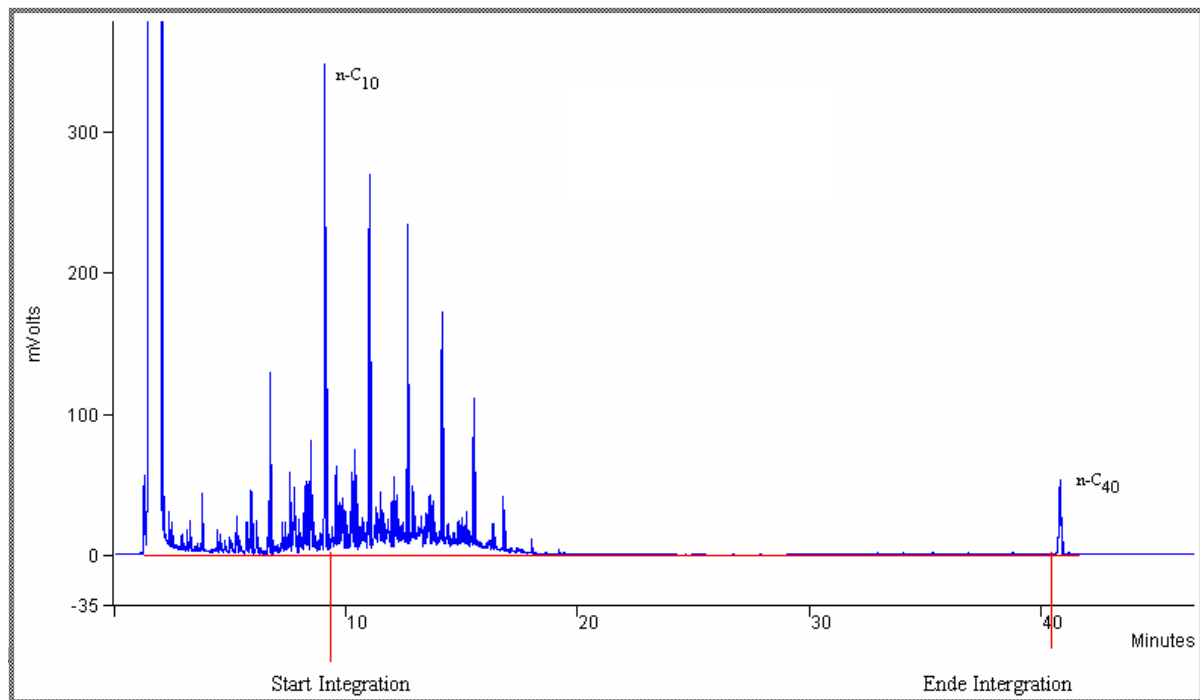
Vergleichschromatogramm 7: Heizöl EL



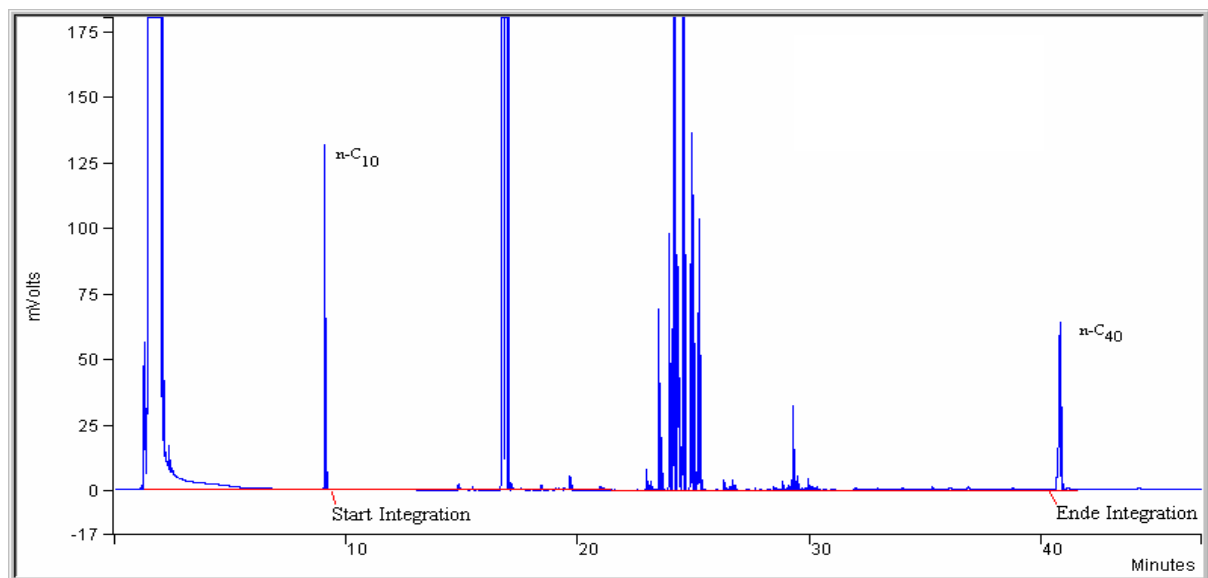
Vergleichschromatogramm 8: Heizöl aus Gartencenter



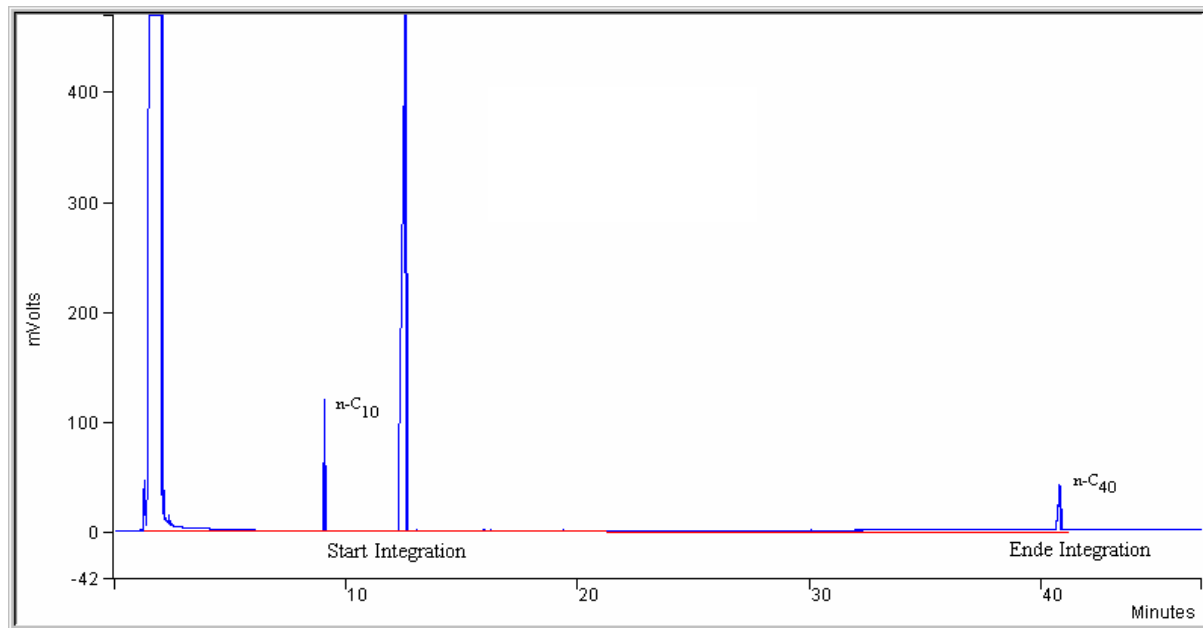
Vergleichschromatogramm 9: Hydrauliköl



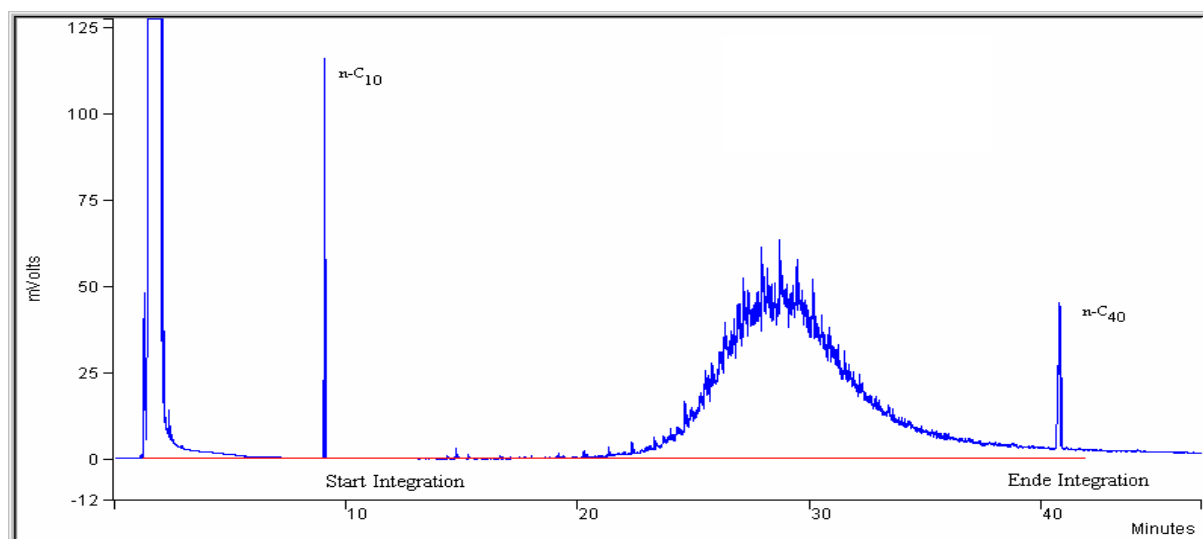
Vergleichschromatogramm 10: Kerosin



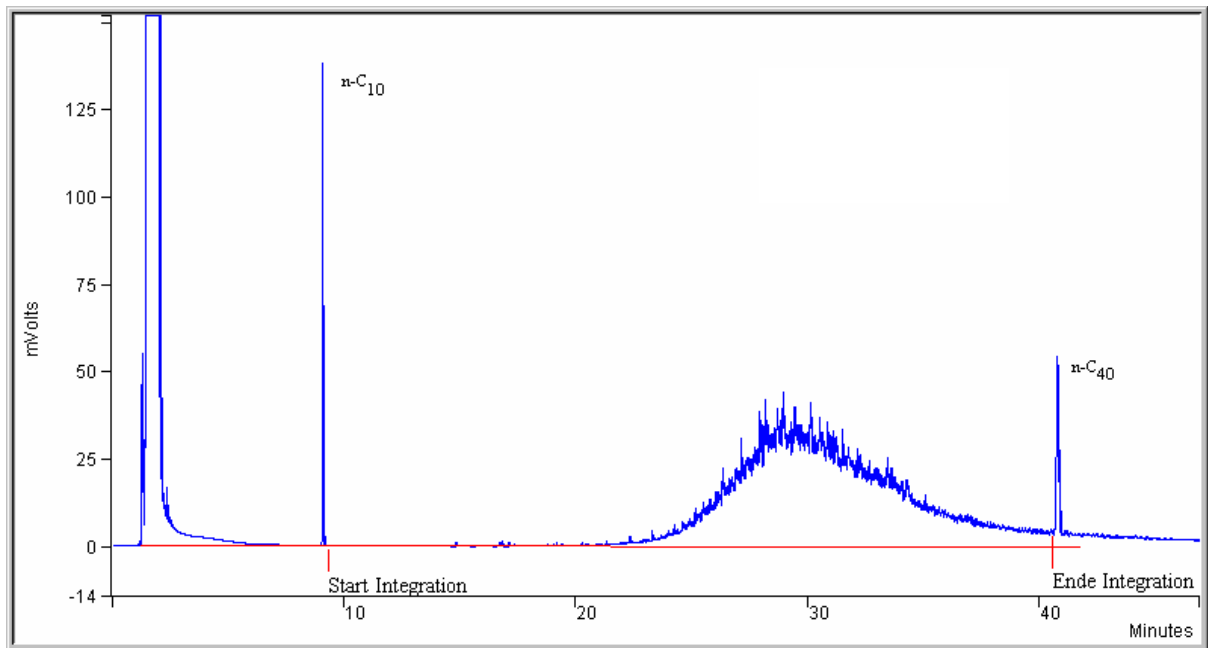
Vergleichschromatogramm 11: Kondensatorenöl



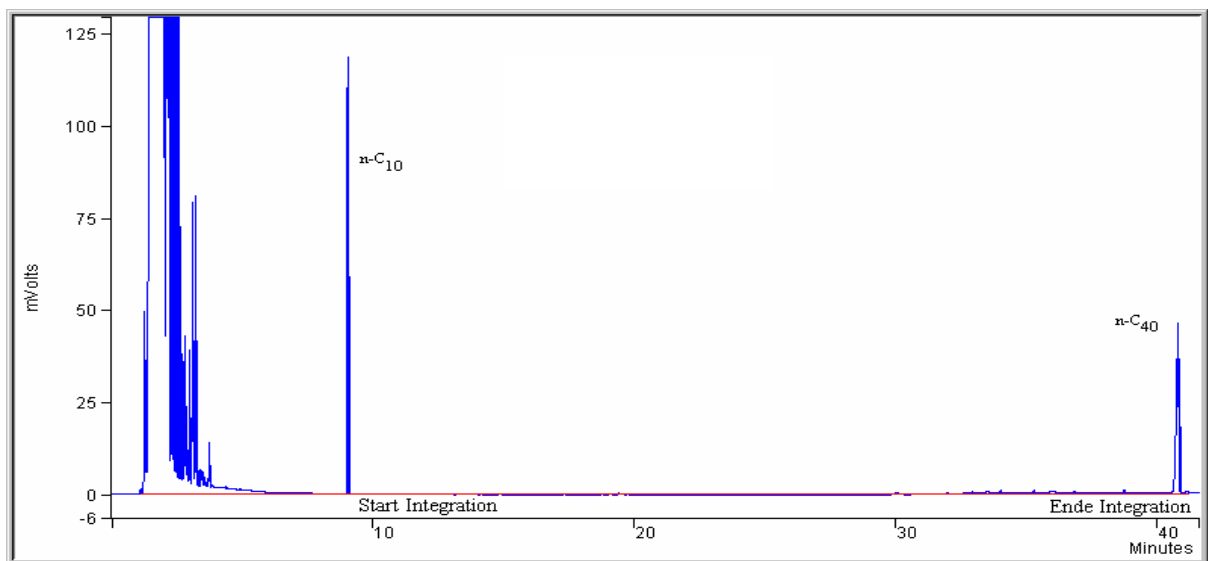
Vergleichschromatogramm 12: Kupplungsöl



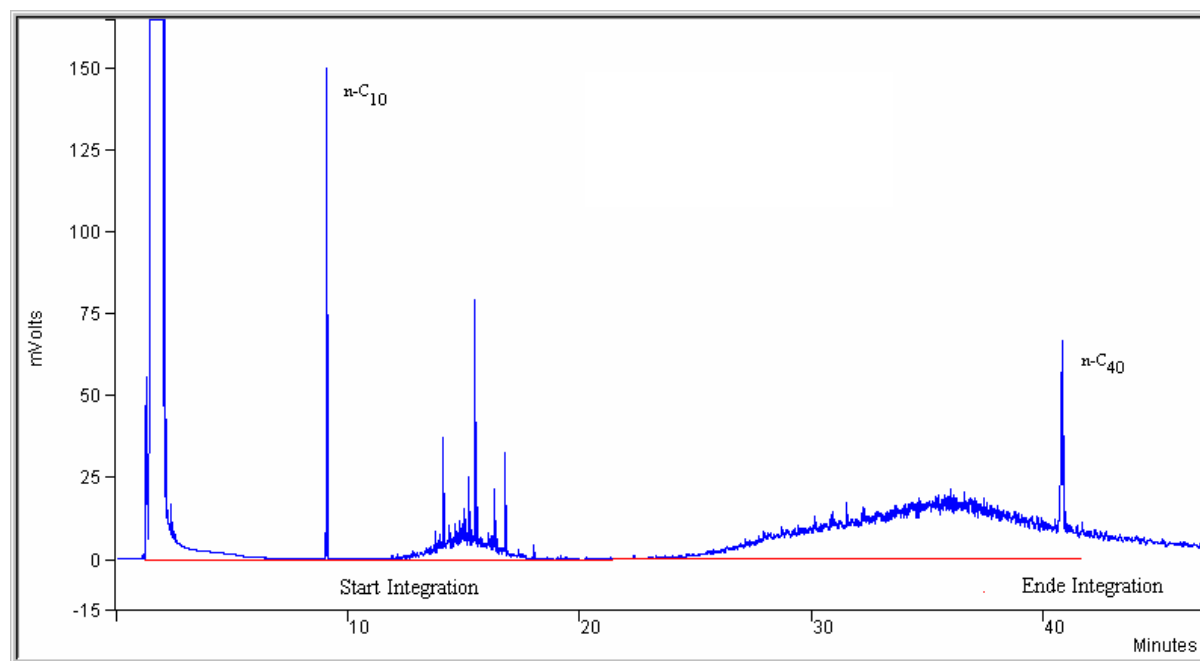
Vergleichschromatogramm 13: Motoröl



Vergleichschromatogramm 14: Sägekettöl



Vergleichschromatogramm 15: Spezialbenzin



Vergleichschromatogramm 16: Zweitaktöl

6 Literatur

[1] Normen

- DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Dezember 1995)
- DIN 38 402 - A 12; Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 13; Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- DIN 38 402 - A 14; Probenahme von Roh- und Trinkwasser (März 1986)
- DIN 38 402 - A 15; Probenahme aus Fließgewässern (Juli 1986)
- DIN 38 402 - A 19; Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988)
- DIN 38 402 - A 20; Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
- AQS Merkblatt P-8/1; Probenahme von Abwasser (Januar 1993)
- AQS Merkblatt P-8/2; Probenahme von Grundwasser (Mai 1995)
- AQS Merkblatt P-8/3; Probenahme von Fließgewässern (Mai 1998)

[2] R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase I, Gas-Chromatographie, BI Hochschultaschenbücherei Band 22, Mannheim 1979

[3] G. Schomburg, Gaschromatographie, VCH Weinheim 1987

[4] DIN 51 405; Gaschromatographische Analyse, Allgemeine Arbeitsgrundlagen (Mai 1987)

[5] ENV; Guide to Analytical Quality Control of Water Analysis (Stand: Juni 1994)

[6] VDLUFA;
Interne Laborkontrolle in der Rückstandsanalytik von Chlorkohlenwasserstoffen
VDLUFA, Darmstadt 1980

7 Beispiele für Bezugsquellen

Beispiele für Bezugsquellen von Standardsubstanzen, Extraktions-, und Lösemitteln

Standardsubstanzen

Standardgemische: **siehe auch DIN EN ISO 9377-2, Kap. 6.8.1**

LGC Promochem GmbH
Mercatorstraße 51
46485 Wesel

Mallinckrodt Baker
Im Leuschnerpark 4
64347 Griesheim

Sigma – Aldrich Chemie GmbH
Grünwalder Weg 30
82041 Deisenhofen

Macherey – Nagel GmbH & Co. KG
Postfach 101352
52313 Düren

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Restek GmbH
Schaberweg 23
61348 Bad Homburg

Lösemittel / Extraktionsmittel

LGC Promochem GmbH
Mercatorstraße 51
46485 Wesel

Mallinckrodt Baker
Im Leuschnerpark 4
64347 Griesheim

E. Merck KGaA
Frankfurter Straße 250
64293 Darmstadt

Anhang**Beispiele: Ansatz der benötigten Lösungen****1. Extraktionsmittel-Stammlösung**

20 mg n-Tetracontan in n-Hexan lösen (im Ultraschallbad, da schlecht löslich),
20 µl n-Decan ($\rho = 0,734 \text{ g/ml}$) zufügen und auf 1000 ml auffüllen.
(Konzentration n-Tetracontan und n-Decan: 20 mg/L bzw. 14,7 mg/L n-Hexan)

2. Extraktionsmittel-Standardlösung

Vor der Verwendung die Extraktionsmittel-Stammlösung mit Hexan um das 10fache verdünnen.
(Konzentration n-Tetracontan und n-Decan: 2 mg/L bzw. 1,47 mg/L n-Hexan)

3. Bezugslösungen (Kalibrierlösungen)

Standardmischung: siehe DIN EN ISO 9277-2, Kap. 6.8.1:
Kohlenwasserstoff-Massenkonzentration von 10 mg/mL.

Die Verdünnung erfolgt in der Extraktionsmittel-Standardlösung gemäß 2.

MKW C1	200 µl Standardmischung in 10 ml Extraktionsmittel-Standardlösung = 0,2 mg/mL
MKW C2	400 µl Standardmischung in 10 ml Extraktionsmittel-Standardlösung = 0,4 mg/mL
MKW C3	600 µl Standardmischung in 10 ml Extraktionsmittel-Standardlösung = 0,6 mg/mL
MKW C4	800 µl Standardmischung in 10 ml Extraktionsmittel-Standardlösung = 0,8 mg/mL
MKW C5	1000 µl Standardmischung in 10 ml Extraktionsmittel-Standardlösung = 1,0 mg/mL
MKW C6	1200 µl Standardmischung in 10 ml Extraktionsmittel-Standardlösung = 1,2 mg/mL
MKW C7	2000 µl Standardmischung in 10 ml Extraktionsmittel-Standardlösung = 2,0 mg/mL

4. Qualitätskontrollstandardlösung

400 µl Standardmischung mit Aceton auf 10 ml verdünnt	WFR 1 (0,4 mg/ml)
1000 µl Standardmischung mit Aceton auf 10 ml verdünnt	WFR 2 (1,0 mg/ml)

5. Testlösung aus Stearylstearat

200 mg Stearylstearat in 100 ml Extraktionsmittel-Standardlösung lösen.
(Konzentration Stearylstearat: 2 g/L Extraktionsmittel-Standardlösung.)

6. Zu messender Probenextrakt

Konzentration nach Einengung des Probenextrakts auf 1 ml:
n-Tetracontan und n-Decan: 0,1 mg/mL bzw. 0,073 mg/mL Hexan.