

April 2023	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	P-7
---------------	--	------------

Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser 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, 2001-07
- DIN 38402-51 (A 51); Kalibrierung von Analysenverfahren – Lineare Kalibrierfunktion, 2017-05
- DIN ISO 8466-2 (A 44); Wasserbeschaffenheit – Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten – Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades, 2004-06
- DIN 38402-60 (A 60); Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung, 2013-12
- DIN 32645; Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung; 2008-11
- LAWA-AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA); www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html

Weitere Literatur siehe Abschnitt 6.

2 Zweck

Die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index (KW-Index) in Wasserproben erfolgt nach DIN EN ISO 9377-2: 2001-07.

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 spülmittel-frei 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.

P-7	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	April 2023
------------	---	---------------

Bei entsprechend hoher Kontamination der Probe können die Glasgeräte ausgeheizt werden. Empfohlen werden Temperaturen ab 180 °C.

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 Lösemittleinspritzungen 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 anderen in den folgenden Analysenläufen eine verstärkte Basisliniendrift hervorrufen können. In diesen Fällen ist der Einsatz einer Vorsäule als Guard-Column empfehlenswert.

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 der 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 einem Innendurchmesser (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 => 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.

April 2023	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	P-7
---------------	--	------------

Eine weitere Möglichkeit stellt die splitlose Injektion mit temperaturprogrammierbarem Injektor (PTV, engl. programmable temperature vaporizer bzw. KAS, Kaltaufgabesystem) dar. Hier sind auch Injektionen ohne Druckstoß auf Säulen mit ID < 530 µm möglich.

3.1.4 Laborzentrifuge

Wenn Zentrifugen zum Einsatz kommen, dann wird empfohlen explosionsgeschützte Zentrifugen oder Kühlzentrifugen mit Inertgasanschluss /-spülung zu verwenden.

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 jeder Charge sicherzustellen. Die Eignung jeder Charge ist mittels Blindwertmessung zu überprüfen.

Anmerkung 1: *Petrolether und n-Pentan besitzen eine hohe Flüchtigkeit, was zu einer unkontrollierten Aufkonzentration der Probenextrakte führen kann. Weiter kann die Qualität des Petrolethers Qualitäts- und Chargenschwankungen unterliegen; die Eignung jeder Charge ist mittels Blindwertmessung zu überprüfen. Deshalb wird die Verwendung dieser Lösungsmittel nicht empfohlen.*

3.2.4 Natriumsulfat

Um Kontaminationen aus dem Natriumsulfat zur Trocknung des Extraktes zu vermeiden, sollte das Natriumsulfat in regelmäßigen Abständen (z.B. einmal im Monat) mindestens 2 Stunden bei ca. 500 °C erhitzt werden.

3.2.5 Florisil®

Die Eignung des Florisils® sollte in regelmäßigen Abständen und jeweils bei Verwendung einer neuen Charge überprüft werden. Das vorbereitete Florisil® kann bis zu 3 Monate z. B. in einem Exsikkator aufbewahrt werden.

P-7	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	April 2023
------------	---	---------------

Alternativ dazu können auch kommerziell erhältliche Florisil®-Kartuschen verwendet werden.

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. LGC Standards, 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 und der Situation vor Ort durchzuführen.

- 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 mit Verlusten einer evtl. vorhandenen Ölphase zu rechnen ist. Falls vor Ort ein intensiver Lösemittel-/Benzingeruch festgestellt wird, sollten separate Flaschen blasenfrei für eine Analytik der leichtflüchtigen Verbindungen (VOC, engl. volatile organic compounds) abgefüllt werden. Die Durchführung der VOC-Analytik ist nicht Bestandteil dieses Merkblatts.
- Für die qualitative Ölar-, Ölalter- und Ölherkunftsermittlung mittels gaschromatographischer Analyse 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.
- Für die schwierige quantitative Aussage beim Vorliegen der Mineralkohlenwasserstoffe in Phase sollte die Probenflasche unter der Wasseroberfläche gefüllt werden. Hierdurch werden die tatsächlich gelösten Kohlenwasserstoffe erfasst. Eine Quantifizierung beim Vorliegen von mehrphasigen Wasserproben (Öl-/ Wasserphase oder Öl-/Bindemittel-/Wasserphase) ist problematisch. Die Repräsentanz der Wasserprobe ist kritisch zu betrachten. Der

April 2023	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	P-7
---------------	--	------------

Sachverhalt muss mit einem Vermerk im Probenahmeprotokoll und im Untersuchungsbericht dokumentiert werden.

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 3: *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 oder durch Zugabe von Mineralsäure (z. B. Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure) auf pH 2 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 als 0,8 sein. Kleinere Werte deuten auf Diskriminierungen durch das Injektionssystem hin.

Anmerkung 4: *Die langkettigen Alkane, insbesondere C₃₆ bis C₄₀, sind in höheren Konzentrationen, z. B. in Petrolether und n-Hexan, 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. Herstellerangaben zur Lagerung sind zu beachten.*

P-7	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	April 2023
------------	--	---------------

3.5.1.2 Gaschromatogramm

Jede Probe wird von n-Decan bis n-Tetracontan integriert. Eine automatische Basisliniensubtraktion ist gleichfalls verwendbar. Diese muss entsprechend kontrolliert werden.

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 zwischen 80 % und 110 % liegen. Zur regelmäßigen Kontrolle des Gesamtverfahrens ist in jeder Probenserie eine Überprüfung der Wiederfindung über das Gesamtverfahren durchzuführen und in einer geeigneten Kontrollkarte zu dokumentieren (siehe 4.1.2).

Bei Überschreitung / Unterschreitung der Sollwerte für die Wiederfindung ist die Routinekalibrierung 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. Sollte dies in Ausnahmefällen notwendig sein, dann ist dies im Untersuchungsbericht zu dokumentieren.

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 dem 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 Magnetrührer durchgeführt. Die Rührgeschwindigkeit ist so einzustellen, dass eine feine Verteilung des Extraktionsmittels in der Probe gewährleistet ist. Die Intensität der Rührgeschwindigkeit 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 von Glas- oder Quarzwolle in das Steigrohr des Mikroseparators bewährt.

April 2023	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	P-7
---------------	---	------------

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

Eine weitere Möglichkeit der Isolierung des Extraktes ist die Verwendung eines geeigneten Messkolbens. Der Extrakt kann dann mit Hilfe einer Pasteur-Pipette entnommen werden.

Wenn die Phasentrennung durch Emulsionsbildung oder Schwebstoffe gestört wird, kann das Emulsionsgemisch durch Zugabe von Natriumsulfat, durch Zentrifugieren oder Ausfrieren getrennt werden.

Anmerkung 5: *Beim Ausfrieren besteht die Gefahr, dass langkettige Alkane ausfallen können.*

Sollte eine Phasentrennung trotz angewandter Techniken nicht möglich sein, so muss dies im Untersuchungsbericht dokumentiert 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, oder eine unzureichende Trocknung des Extrakts mit Natriumsulfat, kann die Adsorptionskapazität des Florisils® überschreiten und dadurch zum Durchbruch von polaren Substanzen führen. Hierauf deutet z. B. ein stark gefärbtes Eluat hin. In diesem Fall ist der Clean-up-Schritt zu wiederholen.

Anmerkung 6: *Bei bestimmten Proben ist es sinnvoll, unmittelbar eine größere Menge von Florisil®, z. B. anstatt der üblichen 2 g direkt 4 g, einzusetzen.*

Enthält das Chromatogramm einzelne auffällige 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 oder ganz verschwindet, ist davon auszugehen, dass die Adsorptionsfähigkeit der verwendeten Florisil®-Menge 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 z. B. am Rotationsverdampfer zu hoch gewählt wurden.

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.

P-7	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	April 2023
------------	--	---------------

- 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 bzw. Tauschen der Vorsäule oder der Säule sollten dann getroffen werden.

3.6 Kalibrierung und Integration

3.6.1 Kalibrierung

Für die Kalibrierung sind grundsätzlich die Vorgaben der DIN 38402-51 (A 51): 2017-05 zu beachten.

Grundsätzlich lassen sich zwei Kalibrierverfahren unterscheiden:

1. Grundkalibrierung
2. Routinekalibrierung

Die Grundkalibrierung ist für die Einführung des Verfahrens in einem Labor durchzuführen oder wenn die Verfahrenskenndaten für dieses Verfahren ermittelt werden sollen. Mittels Messungen von mindestens 5 Bezugslösungen 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 oder der Extrakt ist entsprechend zu verdünnen. 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

Zu Beginn und während einer Messserie sind Lösemittelchromatogramme (Leerchromatogramme) aufzuzeichnen. Diese Chromatogramme können zur Korrektur der Basislinie verwendet 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, vergleiche das schlechte Beispiel gezeigt in der DIN EN ISO-9377-2: 2001-07, Bild B4), da in diesem Fall die Ermittlung der Flächensumme zu falschen Ergebnissen führt. Gegebenenfalls ist der Basislinienlauf durch manuelle Integration zu korrigieren.

April 2023	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	P-7
---------------	--	------------

4 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle

4.1 Interne Qualitätskontrolle

4.1.1 Überprüfung der Kalibrierung

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. Die Konzentrationen der Kontrollstandards sollten in eine Sollwertzielkarte oder in eine entsprechende Liste eingetragen werden.

4.1.2 Blindwertüberprüfung und Bestimmung der Wiederfindungsrate

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 sollten in einer entsprechenden Kontrollkarte oder in einer entsprechenden Liste dokumentiert werden.

4.2 Externe Qualitätskontrolle

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

5 Siedebereiche und Vergleichschromatogramme

5.1 Siedebereiche

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

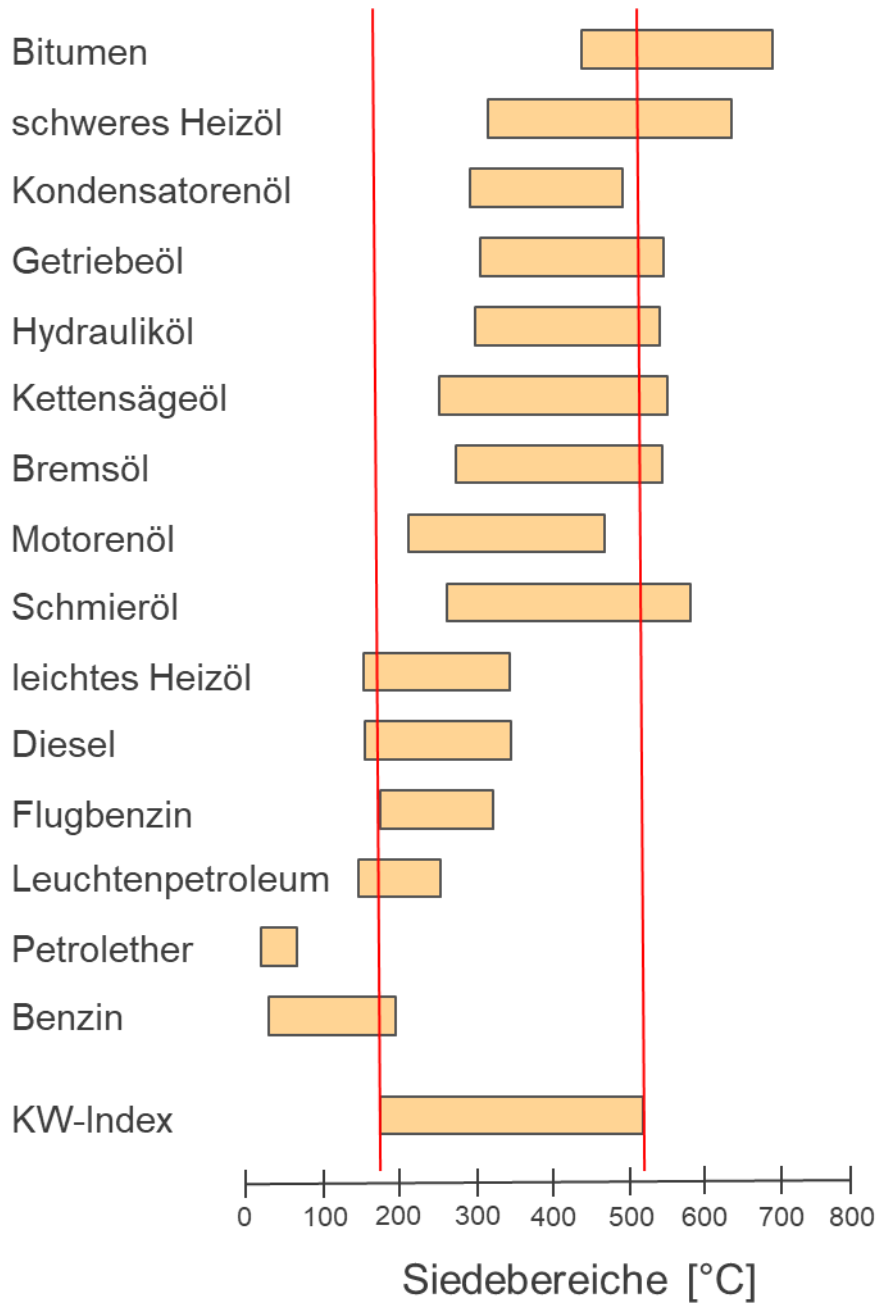


Abbildung 1: Siedebereiche unterschiedlicher Kohlenwasserstoffgemische

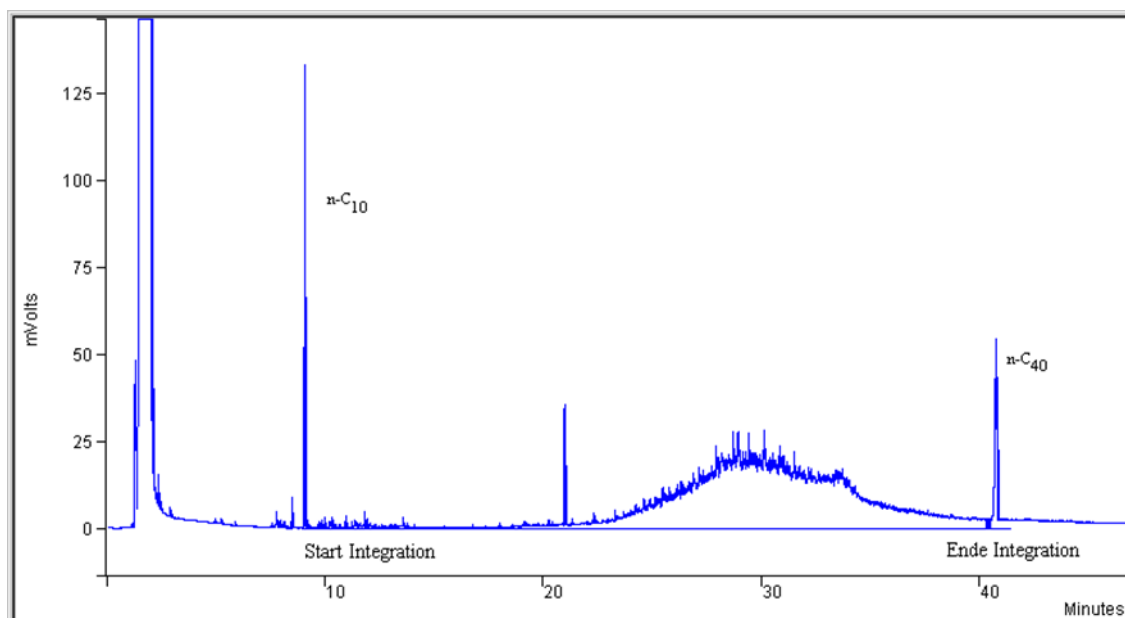
5.2 Vergleichschromatogramme

In den folgenden Abbildungen sind typische Chromatogramme unterschiedlicher Öltypen (Vergleichschromatogramme 1-13) dargestellt.

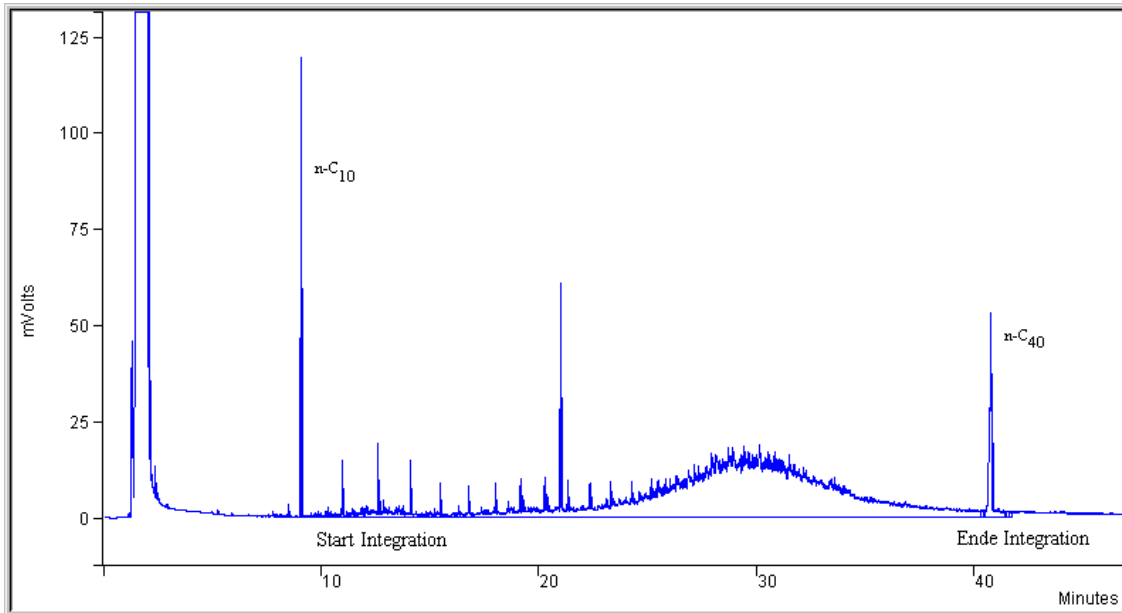
Zur qualitativen Beurteilung sind in der Praxis selbst aufgenommene Gaschromatogramme zu erstellen.

Gaschromatographische Bedingungen der Vergleichschromatogramme 1 bis 13

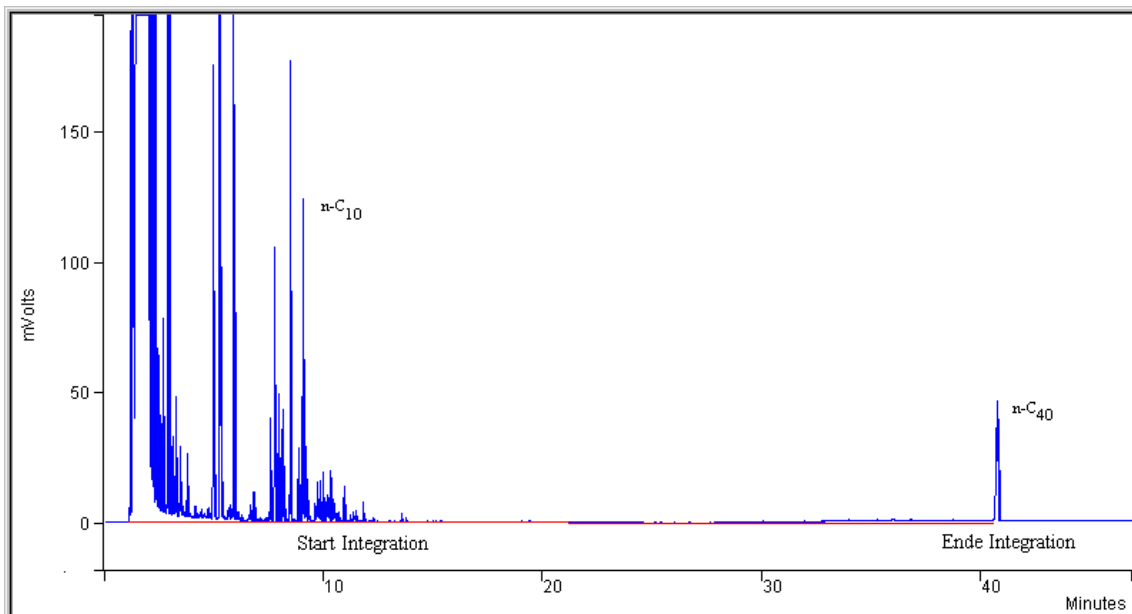
Gaschromatograph:	Varian 3600 Cx
Säule:	J&W DB1 (30 m - 320 µm ID - 0.25 µm Filmdicke)
Detektor:	FID
Trägergas:	Stickstoff
Injektor:	Split / splitless
Injektortemperatur:	50 °C – 150 °C/min → 320 °C, 10 min isotherm
Injektionsmodus:	On-Column
Liner:	Varian On-Column
Purge Valve:	Splitless-time 1 min
Injektionsvolumen:	1 µl
Säulenvordruck:	8,9 psi
Säulenfluss:	1,9 ml/min (constant flow)
Temperatur-Programm:	40 °C – 5 min – 10 °C/min → 310 °C – 15 min isotherm



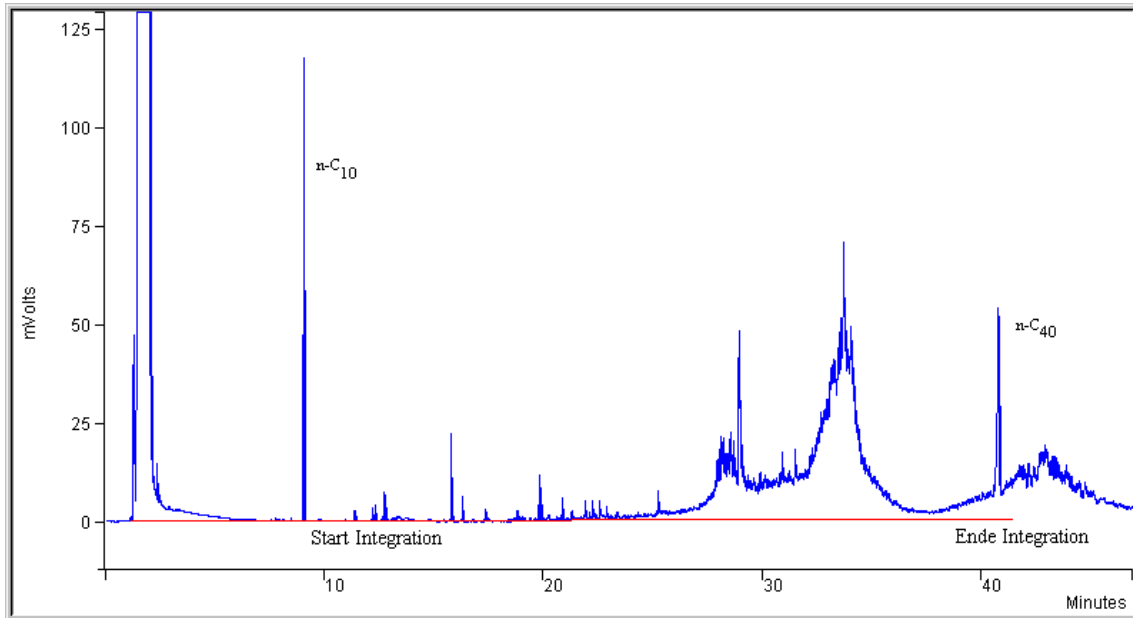
Vergleichschromatogramm 1: Altöl 1



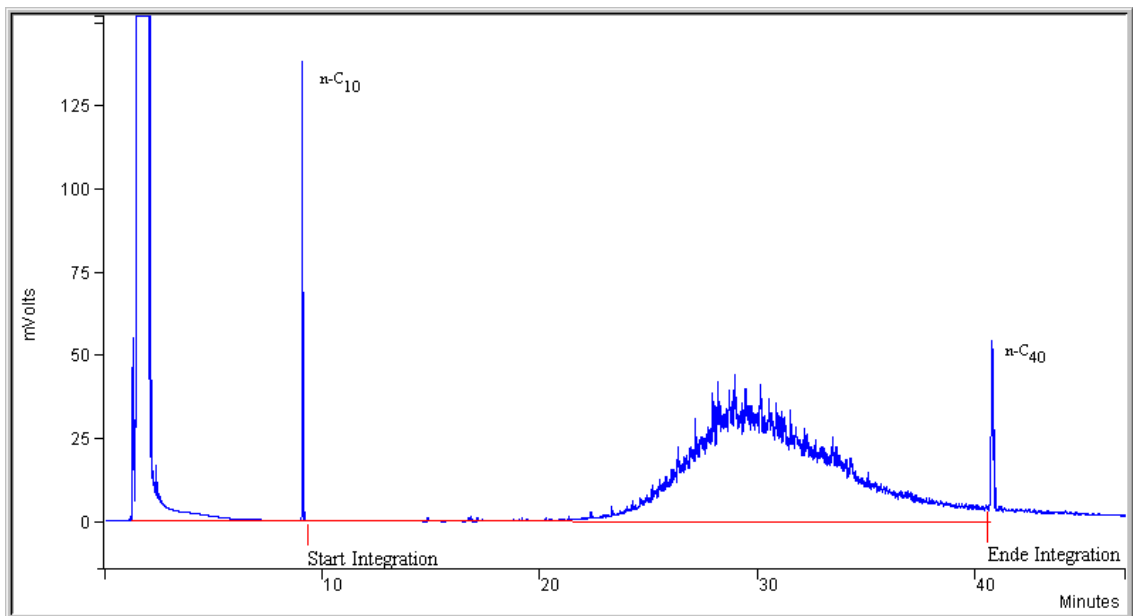
Vergleichschromatogramm 2: Altöl 2



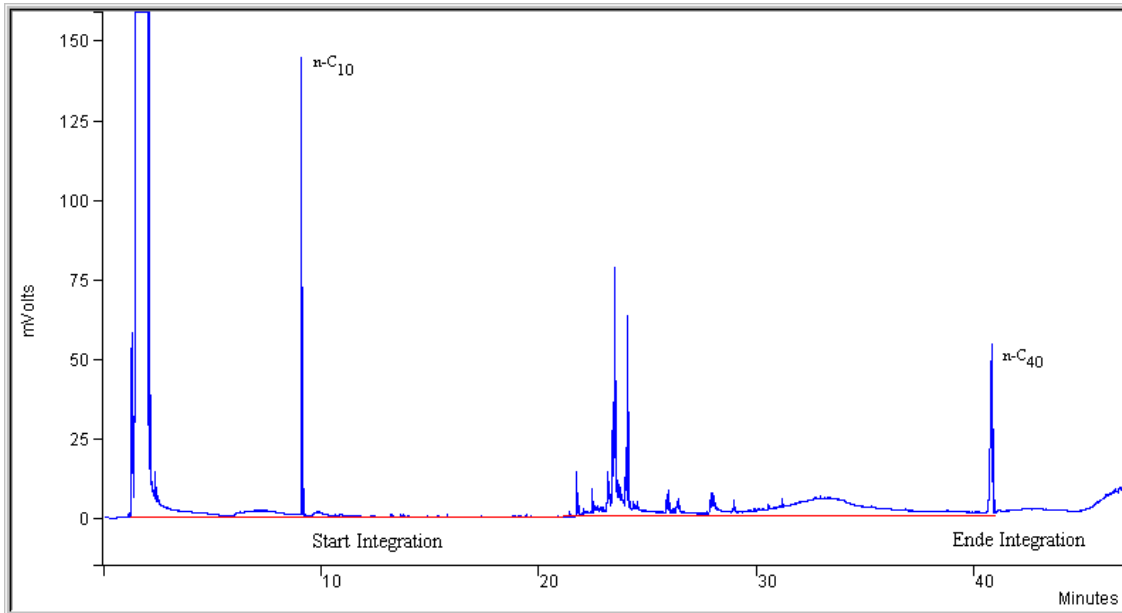
Vergleichschromatogramm 3: Benzin



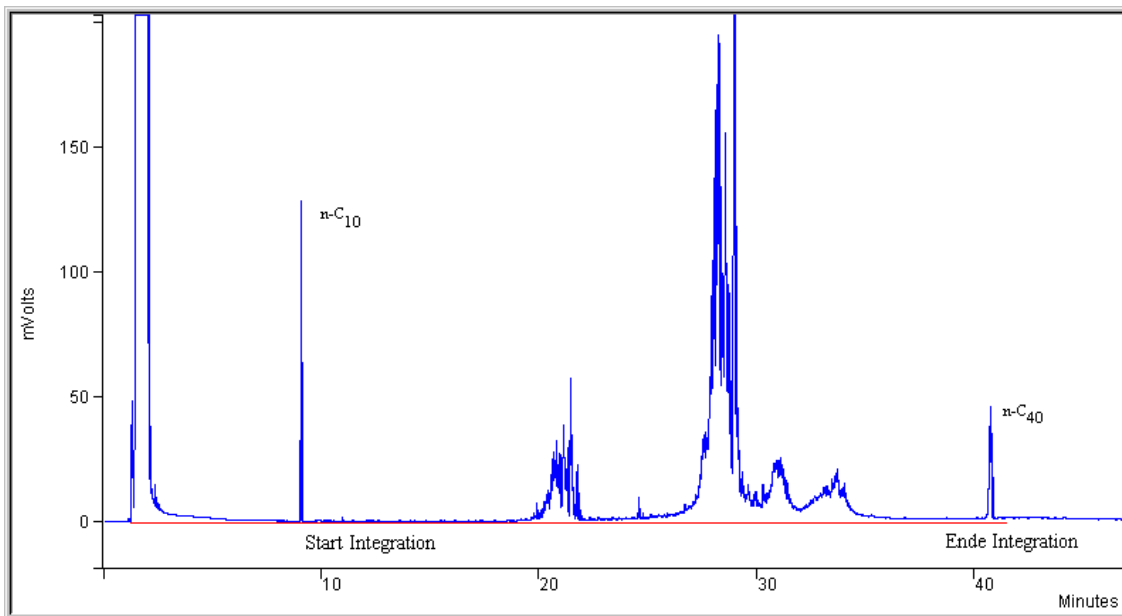
Vergleichschromatogramm 4: Differentialöl



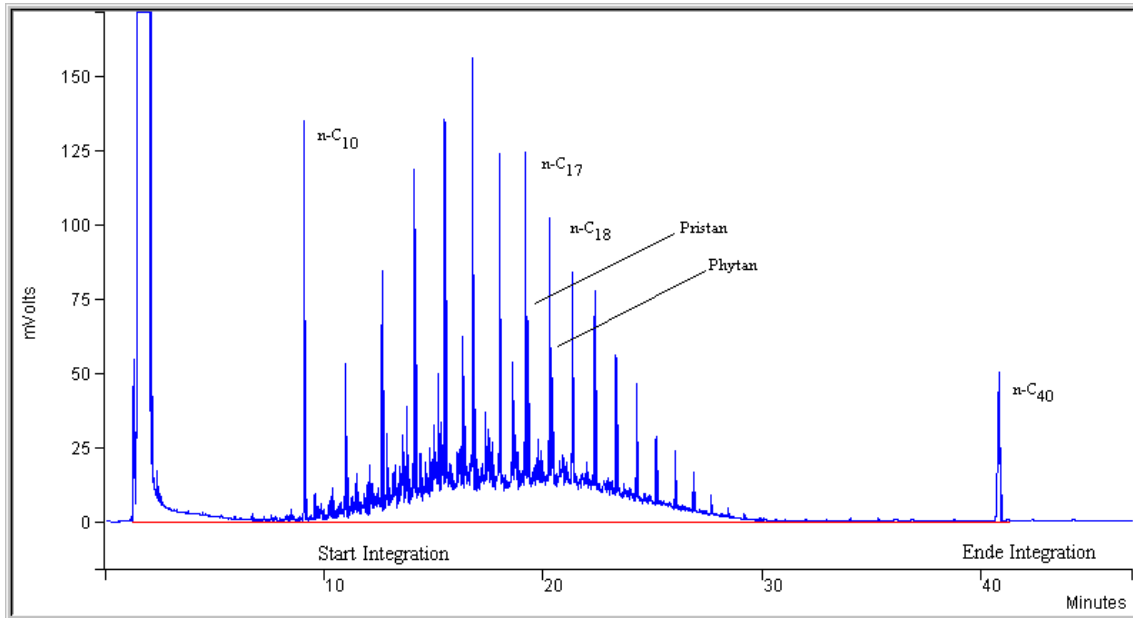
Vergleichschromatogramm 5: Kettensägeöl



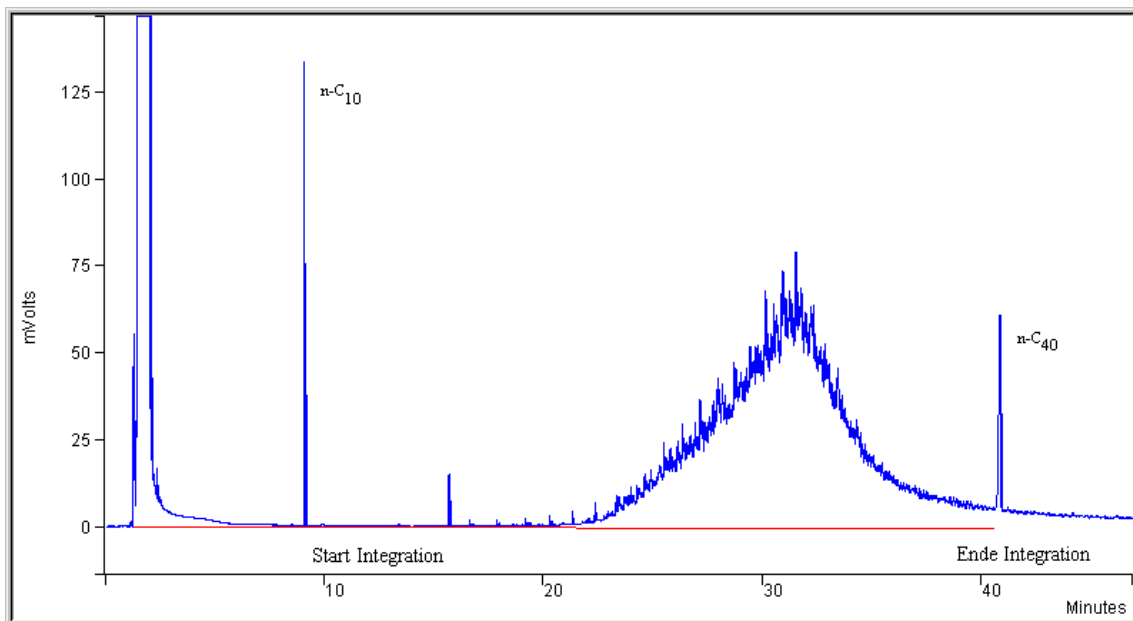
Vergleichschromatogramm 6: Bio-Kettensägeöl



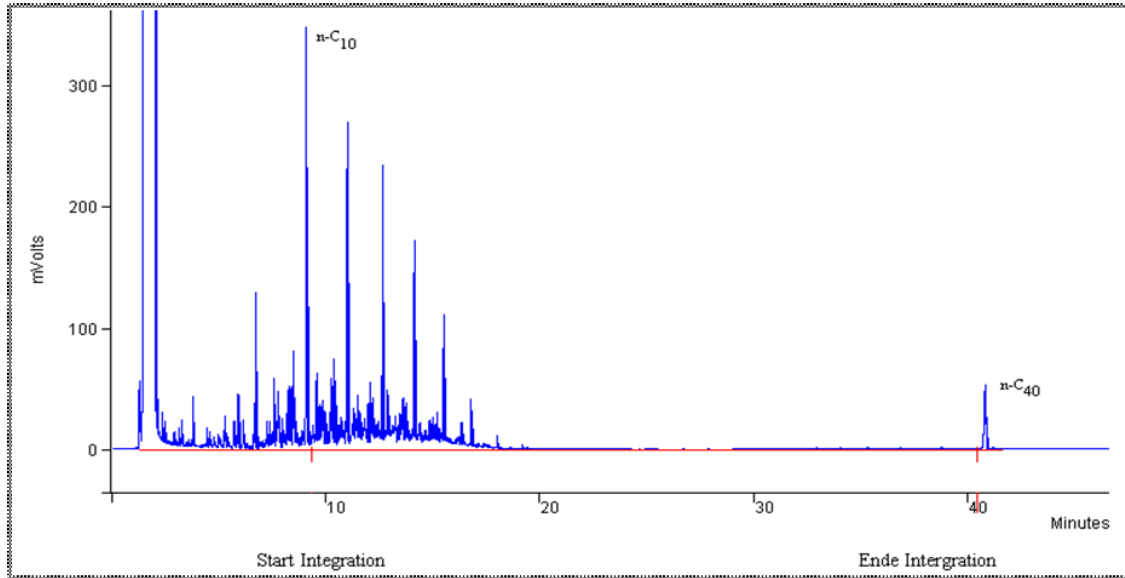
Vergleichschromatogramm 7: Getriebeöl



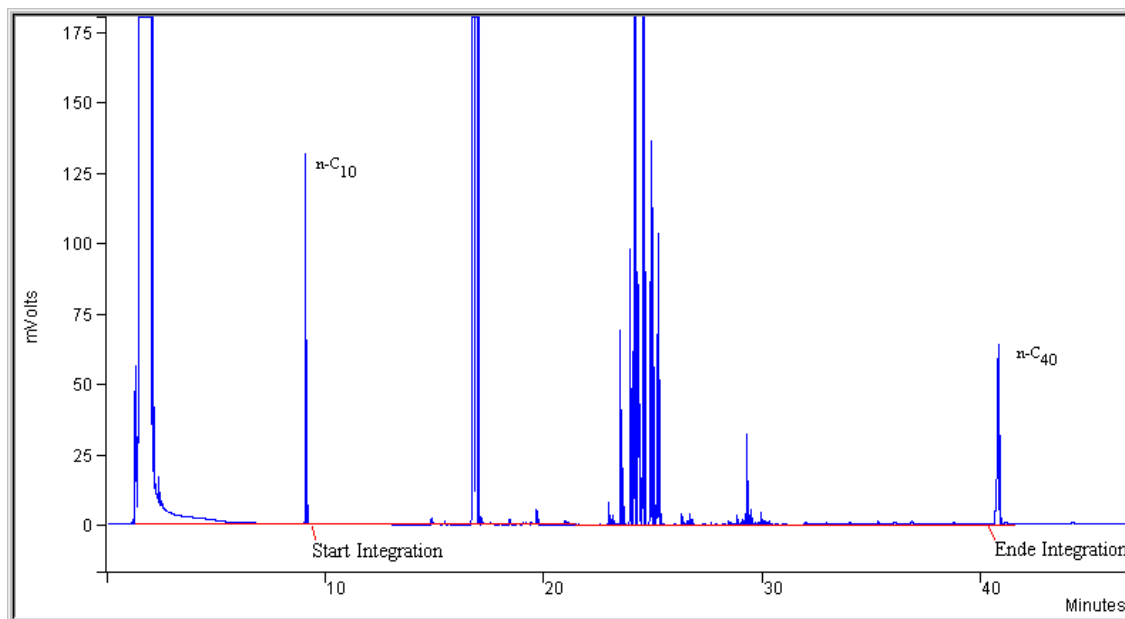
Vergleichschromatogramm 8: Heizöl



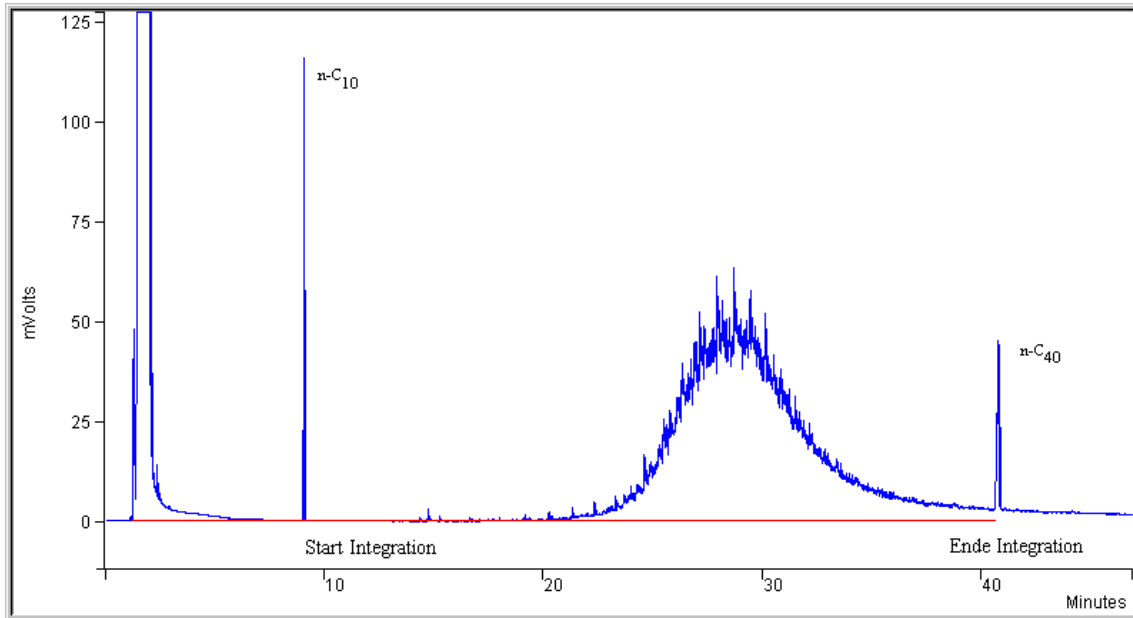
Vergleichschromatogramm 9: Hydrauliköl



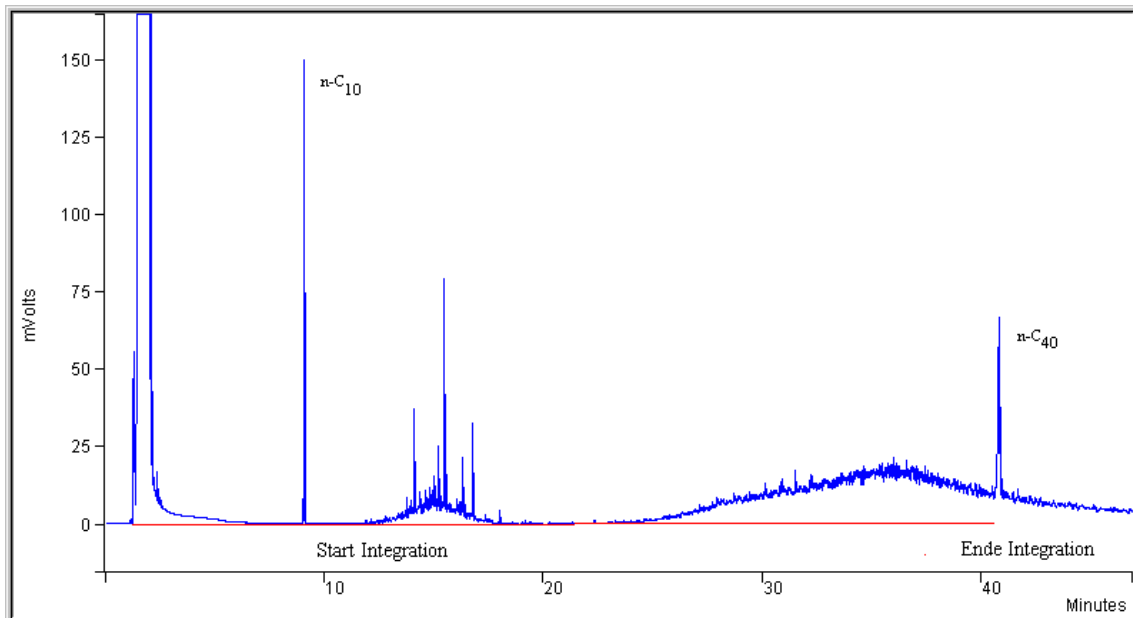
Vergleichschromatogramm 10: Kerosin



Vergleichschromatogramm 11: Kondensatorenöl



Vergleichschromatogramm 12: Motoröl



Vergleichschromatogramm 13: Zweitaktöl

P-7	Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Wasser Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie nach DIN EN ISO 9377-2, Stand Juli 2001	April 2023
------------	---	---------------

6 Literatur

- [1] HLUG – Handbuch Altlasten – Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen – Wiesbaden 2005
https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/altlasten/handbuch/hba35_web.pdf
- [2] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall – Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen – Untersuchungs- und Analysenstrategie – KW/04 - 2004
<https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/altlast/untersuchungsmethoden/LAGA%20KW04.pdf>