



Analysenverfahren
- Fachgremium Altlastenanalytik -

Teil 3

Bestimmung von
Mineralölkohlenwasserstoffen
mittels Kapillargaschromatographie
in Feststoffen aus dem Altlastenbereich

Wiesbaden 2001

Impressum

ISBN 3-89026-323-2

Handbuch Altlasten
Band 7, Teil 3, 2001

Bearbeitung: Abteilung Wasser, Abfall, Altlasten
 Dezernat Altlasten und Schadensfälle

Druck: Eigendruck HLOG

Herausgeber, © und Vertrieb:

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Rheingaustraße 186
65203 Wiesbaden

Telefon: 0611/701034
e-mail: vertrieb@hlog.de
Telefax: 0611/9740813

An der Erarbeitung dieser Methode waren folgende Mitglieder des Fachgremiums Altlastenanalytik beteiligt:

Herr Dr. Barrenstein Frau Brüll	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, ESSEN
Herr Dr. Donau	Landesumweltamt Brandenburg, POTSDAMM
Herr Dr. Fehn	Bayerisches Landeskriminalamt, MÜNCHEN
Herr Dr. Hagenguth	Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, MÜNCHEN
Herr Dr. Henning	Landeskriminalamt Niedersachsen, HANNOVER
Herr Dr. Jobst	LUFA Rheinland-Pfalz, SPEYER
Frau Janischewsky	Landesamt für Umweltschutz Sachsen- Anhalt, HALLE A.D. SAALE
Frau Leichtfuß Frau Poelders	Riedwerke GROß-GERAU
Herr Dr. Lepper	Landesanstalt für Umweltschutz Baden- Württemberg, KARLSRUHE
Herr Dr. Möbus Frau Damascheck	Hessisches Landeskriminalamt, WIESBADEN
Herr Müller Frau Wacker	Umweltamt der Stadt FRANKFURT A.M.
Herr Dr. Trenkle	LUFA AUGUSTENBERG, Baden-Württemberg
Herr Dr. Wagner	Landeskriminalamt Sachsen, DRESDEN
Herr Dr. Win Herr Dr. Koch	Bundesanstalt für Materialprüfung, BERLIN

Bearbeiter im Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie, WIESBADEN,
Herr Dr. Baumgarten, Herr Dr. Schmid.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Veranlassung und Ziele des Fachgremiums Altlastenanalytik	4
1.1 Problemstellung	4
1.2 Zielsetzung	5
2. Anwendungsbereich	6
3. Grundlage des Verfahrens	7
4. Probennahme	9
5. Probenvorbereitung	9
6. Extraktion	10
7. Herstellung der Meßlösung für die MKW-Bestimmung - Reinigung des Extraktes	11
8. Gaschromatographische Analyse	12
8.1 Systemtest	12
8.1.1 Trennleistung und Response (Anzeigeempfindlichkeit des Detektors)	12
8.1.2 Stabilität und Reproduzierbarkeit	12
8.2 Blindwert	12
8.3 Kalibrierung und Analyse	12
8.4 Integrationsparameter	14
9. Berechnung der Endergebnisse	15
10. Qualitätskontrolle	16
10.1 Standardisierung und Prüfung der Adsorptionskapazität des Florisils	16
10.2 Wiederfindungsraten	16
10.2.1 Wiederfindungsrate des MKW-Standards	16
10.2.2 Wiederfindungsrate des Tetrakontans als Qualitätskriterium für die quantitative HTGC	16
10.3 Qualitätskontrollproben / Kontrollkarten	17
11. Verfahrenskenndaten	17
12. Analysenbericht	17
13. Geräte	18
14. Chemikalien	19
15. Störungen	20
Literatur	21
 Anhang A: typische Chromatogramme (mit GC-Bedingungen)	 22
Anhang B: Ringversuchskenndaten	28

1. Veranlassung und Ziele des Fachgremiums Altlastenanalytik

1.1 Problemstellung

Die Feststellung, daß ein kontaminierter Standort eine Altlast ist, führt häufig zu sehr kostenintensiven Sanierungsmaßnahmen. Diese Altlastenfeststellung wird von der Altlastenbehörde immer auf der Basis von Analysenwerten des Bodens, Wassers oder der (Boden-) Luft des kontaminierten Standorts getroffen.

Bei der analytischen Untersuchung von Proben aus dem Altlastenbereich tritt das Problem auf, daß es für diesen Teilbereich noch keine genormten oder standardisierten Analysenverfahren gibt. Dies führt dazu, daß eine Vielfalt von laborinternen unterschiedlichen Verfahren angewandt wird. Die Ergebnisse, die mit diesen unterschiedlichen Verfahren erhalten werden, sind jedoch nicht vergleichbar, da z.B. unterschiedliche Probenvorbereitungen, Extraktionstechniken oder Mengenverhältnisse angewandt werden. Die daraus resultierenden Analysenwerte können daher, abhängig von der angewandten Methode, voneinander abweichen und eine Entscheidungsfindung erschweren oder gar verhindern. Die dadurch notwendig werdende Mehrfach- und Kontrollanalytik führt zu Zusatzkosten und zu Zeitverzögerungen in der Entscheidungsfindung.

In letzter Konsequenz sind behördliche Entscheidungen, die auf solchen Analysenwerten beruhen, fachlich nicht tragfähig, leicht angreifbar und nicht gerichtsfest.

In Ermangelung von genormten Analysenverfahren für die Altlastenanalytik wird allgemein versucht, wenigstens für den eigentlichen Meßschritt auf genormte Verfahren aus anderen Bereichen (Wasseranalytik) zurückzugreifen. Dies erfolgt jedoch ohne konkrete Anpassung der Probenvorbereitungen. Primär ist zu prüfen, in wie weit diese Vorgehensweise - Verfahren, die für andere Zwecke definiert sind, zu übernehmen - für die jeweiligen Teilbereiche der Altlastenanalytik sinnvoll ist.

Das Hauptproblem bei der Altlastenanalytik stellen die **ORGANISCHEN VERBINDUNGEN IM FESTSTOFF** dar. Die Probenvorbereitung erfolgt, anders als bei den anorganischen Verbindungen, nicht mit den klassischen Aufschlußmethoden. Die organischen Verbindungen müssen unzerstört aus dem Probengut isoliert werden. Daher gibt es für diesen Teilbereich eine große Vielfalt von Probenvorbereitungsmethoden und Verfahrensvarianten zur Analytik einzelner Verbindungen und Verbindungsklassen.

Um diesem vordringlichsten Problem abzuhelpfen, wurde von der früheren Hessischen Landesanstalt für Umwelt, mit Zustimmung des damaligen Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit das **Fachgremium Altlastenanalytik (FGAA)** gegründet.

Das FGAA setzt sich aus Chemikern aus dem Verwaltungsbereich zusammen, die experimentell auf dem Gebiet der Feststoffanalytik arbeiten.

1.2 Zielsetzung

Zielsetzung des Fachgremiums ist es, für das **Land Hessen** praktikierbare **Analysenverfahren zur Untersuchung von Feststoffen im Bereich der Altlasten** zu erarbeiten. Diese Analysenverfahren sollen den technischen Vollzug vereinheitlichen. Sie werden benötigt, um eine landesweit **einheitliche** Beurteilung von "Orientierungswerten" zu ermöglichen, die im Rahmen von Leitlinien und Verwaltungsvorschriften festgelegt werden.

Die hier erarbeiteten Analysenverfahren sind Konventionsverfahren, die für einen großen Anteil der Fälle geeignet sind. In speziellen Fällen oder in Teilbereichen mag es fraglos besser geeignete Verfahrensteilschritte geben. Die vom FGAA vorgeschlagenen Verfahren sollen dennoch angewandt werden, um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Meßwerte (einheitlicher Maßstab) sicherzustellen.

Bei Bedarf soll diese Verfahrensvorschrift fortgeschrieben werden, daher sind Anregungen und Verbesserungsvorschläge erwünscht und können an das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie, Dezernat W6, Altlasten, gerichtet werden.

Das FGAA sammelt, vergleicht und bewertet bereits vorhandene Analysenverfahren, mit dem Ziel, für die jeweilige Schadstoffgruppe das am besten geeignete Verfahren zusammenzustellen, experimentell zu überprüfen und zur Anwendung zu empfehlen. Um auch die Erfahrungen anderer Bundesländer in dieser Arbeit zu berücksichtigen, wurden neben hessischen Fachleuten auch Teilnehmer aus anderen Bundesländern eingeladen, sich zu beteiligen. Es ist eine sehr positive und lebhaft Resonanz aus anderen Bundesländern zu verzeichnen.

Um dieses sehr umfangreiche Arbeitsgebiet zu bearbeiten, wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Zusammenstellen und Sammeln vorhandener Analysenmethoden
- Bewertung und Auswahl geeignet erscheinender Analysenmethoden
- experimentelles Überprüfen der ausgewählten Methoden
- Überarbeitung einzelner Analysenmethoden
- Durchführung von Vergleichsanalysen, bei denen die laborintern etablierten Methoden neben der erarbeiteten Methodenvorschrift angewandt werden
- Validierung der resultierenden Methodenvorschriften durch Ringversuche
- Einführung dieser Methoden in den Verwaltungsvollzug

2. Anwendungsbereich

Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) werden derzeit in der Umweltanalytik über die C-H-Valenz-Schwingungsbanden (IR) in einem *1,1,2-TRICHLORTRIFLUORETHAN*-(R 113) Extrakt detektiert. Dieses Bestimmungsprinzip wurde in der DEV H 18 für die Matrix Wasser genormt.

Die Übertragung dieser für die Matrix Wasser entwickelten Bestimmungsmethode auf die Feststoffanalytik führte immer wieder zu Problemen. Ein erster Ansatz, diese Probleme für die Matrix Boden zu beheben stellt die 1994 erschienene ISO TR 11046 [1] dar. Dort wird bereits eine Bestimmungsvariante mittels GC-FID aus einem *1,1,2-TRICHLORTRIFLUORETHAN*-(R 113)-Extrakt vorgeschlagen.

Durch das FGAA wurde in einem ersten Schritt eine Übergangsmethode zur Bestimmung von MKW noch mittels IR-Spektroskopie in Feststoffen erarbeitet [2]. Dieses Verfahren stellt die Brücke zwischen dem herkömmlichen Bestimmungsverfahren „analog DEV H 18“ und dem hiermit vorgelegten Verfahren dar, das ohne den umweltschädlichen Fluorchlorkohlenwasserstoff R 113 auskommt.

Dieses vorläufige Bestimmungsverfahren des FGAA [2] wird nun mit der vorliegenden Methode auf der Basis einer Extraktion mit *ACETON/ PETROLEETHER* und der Bestimmung der MKW mit GC-FID ersetzt.

Grundlage der hiermit vorgelegten Methode sind die Arbeiten des Umweltbundesamtes [3] und einer niederländischen Arbeitsgruppe [4]. Diese beiden Arbeiten haben inzwischen auch Eingang in die Normungsarbeiten in ISO [5], [6] und DIN EN [7] gefunden.

In der hiermit vorliegenden Verfahrensbeschreibung wird die oben zitierte Vorgehensweise im Aufarbeitungsschritt der im Rahmen des FGAA entwickelten Methode zur Bestimmung von PAK [8] angepaßt, um **beide Bestimmungen** aus einem **einheitlichen Extraktionsschritt** durchführen zu können. Die Methode ist ansonsten in weiten Teilen identisch mit der Methode des Umweltbundesamtes [3] und der DIN EN 14039 [7].

Die hier beschriebene Methode ist zur analytischen Bestimmung von MKW in Böden und ggf. auch in schwierigen Altlastenmaterialien¹ geeignet und dient:

- zur Erkennung von Kontaminationen
- zur Ermittlung von Kontaminationsschwerpunkten
 - in der Fläche (flächenhaftes, systematisches Raster)
 - in der Tiefe (systematisch, teufenorientierte Rammkernsondierungen)
- zur Entsorgung (systematische Beprobung von Haufwerken) und
- zu begleitenden Messungen bei Sanierungen.

¹ Abhängig von der Beschaffenheit des Probenmaterials, der Belastung und der Probenaufbereitung, s.a. Abschnitt 15

Mit diesem Verfahren werden alle Verbindungen als Mineralölkohlenwasserstoffe erfaßt,

- die mit dem Extraktionsmittelgemisch *ACETON/PETROLETHER* aus der Originalprobe extrahierbar sind,
- die bei der Extraktreinigung nicht an *FLORISIL* adsorbiert werden,
- deren Retentionszeiten im Gaschromatogramm auf unpolaren Kapillarsäulen zwischen *DEKAN* (C_{10}) und *TETRAKONTAN* (C_{40}) liegen und
- die mit GC-FID detektiert werden können.

Dabei werden Substanzen im Siedebereich von $175^{\circ} C$ bis $525^{\circ} C$ vorzugsweise *N-ALKANE* (C_{10} bis C_{40}), *ISO-ALKANE*, *CYCLOALKANE*, substituierte und unsubstituierte *AROMATEN* sowie *POLYCYCLISCHE AROMATEN* erfaßt. Da die Retentionszeiten der Einzelsubstanzen in Vergaserkraftstoffen überwiegend vor *DEKAN* liegen, werden diese Mineralölkohlenwasserstoffe mit dieser Methode nur qualitativ erkannt, können jedoch nicht zufriedenstellend quantifiziert werden. (Lösungsmittelpeak, Verluste bei der Probennahme und -vorbereitung).

Die vorgeschlagene Methode liefert anhand des erfaßten Siedebereiches sowie des Peakmasters Hinweise bezüglich der qualitativen Zusammensetzung der Mineralölkontamination.

Der Arbeitsbereich dieser summarischen Erfassung von MKW erstreckt sich von 75 bis zu $1.500 \text{ mg MKW/kg TR}$ im Boden.

Für die Bestimmung von MKW in niedrigeren oder wesentlich höheren Konzentrationen muß die Analysenvorschrift überprüft und ggf. angepaßt werden.

3. Grundlage des Verfahrens

Die Proben werden feldfrisch ohne Trocknung untersucht. Das Probengut wird in einem Gefäß mit *ACETON*, *WASSER*, *KOCHSALZ* und *PETROLETHER* versetzt und durch Schütteln extrahiert. Der erhaltene Extrakt kann jetzt sowohl für die Bestimmung von MKW als auch für die Bestimmung von PAK weiterverwendet werden.

Ein Aliquot der organischen Phase wird für die Bestimmung der MKW abgenommen, zur Entfernung von *ACETON* mit Wasser gewaschen und getrocknet, eingeeengt und in *HEPTAN* umgelöst. Ggf. wird der Extrakt über *FLORISIL* gereinigt, dabei werden Verbindungen mit polaren Gruppen entfernt.

Die quantitative Bestimmung des MKW-Gehalts erfolgt nach gaschromatographischer Trennung an einer unpolaren Kapillarsäule durch Detektion mit einem Flammenionisationsdetektor. Die Gesamtfläche der chromatographischen Signale zwischen den Retentionszeiten des *DEKANS* und des *TETRAKONTANS* wird ermittelt und daraus der Gehalt an MKW gegen einen externen Mineralölstandard berechnet.

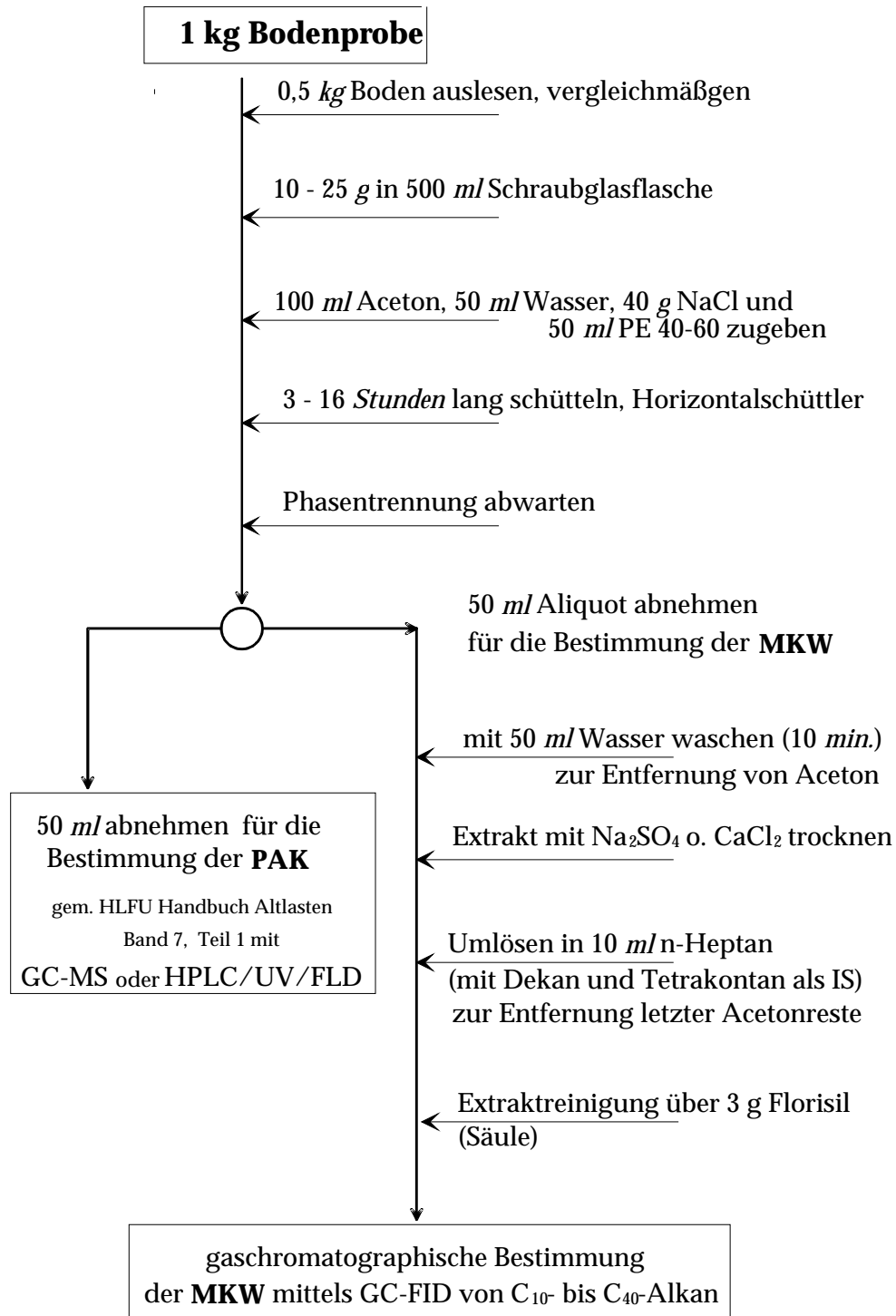


Abbildung 1: Fließschema des Bestimmungsverfahrens

4. Probennahme

Zur Vorgehensweise bei der Probennahme (Probennahmestrategie und der Probenahmetechnik) wird auf das HANDBUCH ALTLASTEN, Band 3, Teil 2 „Untersuchung altlastenverdächtiger Flächen“, Kapitel 4. Bodenerkundung, verwiesen [9].

Es sollten ca. 1 kg Probenmaterial entnommen und in Weithalsglasflaschen mit PTFE-kaschiertem Schraubverschluß abgefüllt werden. Das entnommene Probenmaterial sollte dabei eine repräsentative Teilmenge der Gesamtprobe darstellen.

Die Weithalsglasflaschen und die PTFE-kaschierten Schraubverschlüsse sind vor dem Gebrauch zu Reinigen und auf Blindwertfreiheit zu überprüfen.

Bei der Probennahme ist darauf zu achten, daß der Verschluß der Flasche nicht verunreinigt wird. Verunreinigte Flaschenöffnungen sind mit einem trockenen, weichen Papiertuch abzuwischen, damit die Flasche dicht verschlossen werden kann.

Die Temperatur der Proben sollte beim Transport und der Lagerung zwischen 4 - 8 ° C liegen, um mikrobiologische Veränderungen zu verzögern.

Dem Laboratorium sind alle notwendigen Informationen wie: Probennahmetechnik, Probenhandhabung, Probennahmezeitpunkt, Art der Probe, Herkunft der Probe, Ziel der Untersuchung zusammen mit der Probe zu übergeben, um eine sachgerechte Bearbeitung der Probe zu ermöglichen.

Die Aufarbeitung der Proben sollte möglichst umgehend erfolgen, um weitere Veränderungen der Proben zu vermeiden. Ist eine Lagerung länger als 48 h oder über 4 - 8 ° C nicht zu vermeiden, ist dies im Analysenbericht anzugeben.

5. Probenvorbereitung

0,5 kg des feldfrischen Originalbodens wird in eine Edelstahlschüssel (z. B.: Volumen: 3.000 ml) gegeben. Aus diesem Ausgangsmaterial wird folgendermaßen eine repräsentative, homogene Teilprobe für die eigentliche analytische Untersuchung hergestellt:

- grobe Fremdbestandteile (Steine, Wurzeln, sowie andere grobe Gegenstände) werden aussortiert;
- deren Gewichtsanteil ist durch Wägung zu ermitteln und zu notieren; die Mengenverhältnisse sind mit dem Endergebnis zu berichten;
- trockene, lehmige Brocken sind zu zerkleinern;
- der zurückgebliebene Feinanteil wird durch Umrühren mit dem Spatel gleichmäßig;
- an einem Teil des vorbereiteten Bodenmaterials wird der Trockenrückstand (TR) bei 105 ° C bestimmt (z.B. nach DEV-S2 [10] oder DIN ISO 11465 [11]).

Das Endergebnis der MKW-Analyse wird auf den Trockenrückstand (TR) des Feinanteils bezogen.

Sind Fremdbestandteile erkennbar kontaminiert, dann werden die groben Anteile aussortiert und deren Gewichtsanteil bestimmt. Dieser Anteil wird mit einem geeigneten Gerät zerkleinert und gesondert analysiert.

Die genaue Vorgehensweise zur Herstellung der Analysenprobe ist im Analysenbericht mitzuteilen.

6. Extraktion

Je nach Homogenität² und Belastung der Probe werden 10 - 25 g des nach Abschnitt 5 vorbereiteten Bodens in eine 500 ml Schraubglasweithalsflasche, mit einem teflonkassierten Schraubverschluß, eingewogen und nacheinander mit

100 ml	ACETON
50 ml	WASSER
40 g	NACL
50 ml	PETROLETHER (40 - 60 °C)

versetzt und verschlossen. Dieser Extraktionsansatz wird nun 3 - 16 Stunden lang (= über Nacht)³ auf einem Horizontal-Schüttler mit solch einer Intensität geschüttelt, daß das Probengut dauernd vollständig durchmischt wird. Dabei sollte möglichst kein Abrieb erzeugt werden, um keine neuen Oberflächen freizulegen.

Zur Phasentrennung wird der Schüttler abgeschaltet. Nach dem Absetzen der Feststoffe werden insgesamt 4 Phasen erhalten:

1. Feststoffphase
2. Wasserphase
3. Phase des organischen Extrakts
4. Mischphase aus Wasser und organischem Lösungsmittel ggf. mit Schwebstoffen.

Nach der Phasentrennung wird ein Aliquot der oberen organischen Phase, z.B. 50 ml, abgenommen.

Der erhaltene Extrakt kann jetzt sowohl für die Bestimmung von MKW als auch für die Bestimmung von PAK weiterverwendet werden. Sollen gleichzeitig PAK neben MKW bestimmt werden, dann ist ein größeres Aliquot als 50 ml zu entnehmen.

Für die Bestimmung von PAK ist weiter nach Handbuch Altlasten, Bd. 7, Teil 1, Wiesbaden, 1998 vorzugehen [8].

² Bei inhomogenen Proben werden größere Probenmengen eingewogen.

³ Eine kürzere Schütteldauer (z. B.: 3 h) kann fallweise zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

7. Herstellung der Meßlösung für die MKW-Bestimmung - Reinigung des Extraktes

Für die Bestimmung von MKW wird ein Aliquot des Originalextraktes (z.B. 50 ml) in einem Glasgefäß mit Glaschliffstopfen (ggf. Scheidetrichter) einmal mit 50 ml WASSER gewaschen (10 Minuten lang auf der Schüttelmaschine schütteln), um das ACETON, das die Extraktreinigung stört, weitgehend zu entfernen.

Nach der Phasentrennung wird die organische Phase (z.B. auch über Mikroseparator) abgenommen (ca. 16 ml) und mit Natriumsulfat oder CaCl₂ getrocknet.

Zu der organischen Extraktphase werden 10 ml HEPTAN, das bereits jeweils ca. 30 µg/ml der beiden Retentionszeitfenstermarkierungssubstanzen: DEKAN und TETRAKONTAN (RZF-Standardlösung) (14.9) enthält, zugegeben und am Rotationsverdampfer (mit Vakuumkonstanthalter, Wasserbad 40° C, ca. 120 mbar Vakuum) schonend auf ca. 9 - 10 ml eingeengt und anschließend mit HEPTAN (14.5) wieder auf 10 ml aufgefüllt. Bei diesem Umlöseschritt sollen letzte Reste des die Extraktreinigung störenden ACETONS entfernt werden.

Dieser Extrakt wird in 3 Portionen langsam über 3 g FLORISIL (in einer Säule) gereinigt. Dabei werden ca. 5 - 8 ml des gereinigten Extraktes erhalten.

Anschließend wird dieser gereinigte Extrakt gaschromatographisch analysiert und nach 8.3, 8.4 und 8.5 ausgewertet. Dadurch erhält man die um den Lösungsmittelblindwert bereinigte Gesamtpeakfläche im Extrakt der Probe F'p.

Anmerkungen

1. *Um zu prüfen, ob polare Verunreinigungen am FLORISIL adsorbieren und die MKW annähernd quantitativ in Lösung bleiben, sind Qualitätsicherungsmaßnahmen entsprechend 10.1 durchzuführen.*
2. *Stellen sich bei der Gaschromatographie hinsichtlich C₄₀ deutliche Verluste heraus, so ist zu prüfen, wodurch diese verursacht werden (Extraktreinigung, Gaschromatographie).*
3. *Aus dem Verhältnis von DEKAN zu TETRAKONTAN im eingeengten und gereinigten Extrakt kann man erkennen, ob die Einengungsbedingungen ausreichend schonend waren. Sinkt der Gehalt an DEKAN um z.B. mehr als 20 %, so ist mit Verlusten bei den niedrig siedenden Anteilen um DEKAN zu rechnen.*
4. *Wird der Schritt der Extraktreinigung wissenschaftlich exakt festgelegt, so daß alle möglichen Störungen ausgeschlossen werden, büßt das Verfahren seine Robustheit ein, wie sich bei einem arbeitskreisinternen Ringversuch gezeigt hatte. Daher wird in dieser Methodenvorschrift konventionell eine robuste Extraktreinigung vorgeschrieben, die jedoch nicht für alle Fälle gleichermaßen geeignet ist (vollständige Entfernung des Acetons, Überschreitung der Adsorptionskapazität durch Matrix).*

8. Gaschromatographische Analyse

8.1 Systemtest

8.1.1 Trennleistung und Response (Anzeigeempfindlichkeit des Detektors)

Das gaschromatographische System muß so eingestellt sein, daß eine optimale Trennung der *N-ALKANE* möglich ist. Die *N-ALKANE* der Standardmischung (14.10) müssen mindestens vollständig (Basislinientrennung) getrennt und der relative Response (RR) des *TETRAKONTANS* (C_{40}) bezüglich des *EIKOSANS* (C_{20}) $>0,8$ sein.

$$RR = F_{40}/F_{20} > 0,8$$

F_{40} = Fläche des *TETRAKONTANS* im Gaschromatogramm der *N-ALKAN-Testmischung*

F_{20} = Fläche des *EIKOSANS* im Gaschromatogramm der *N-ALKAN-Testmischung*

Ein Beispiel für optimierte Geräteparameter befindet sich in **Anhang A**.

8.1.2 Stabilität und Reproduzierbarkeit

Nach der Injektion von z.B. 1,5 μ l der RZF-Standardlösung (14.9) wird zunächst das Gaschromatogramm des „Säulenblutens“ (Blindwert des *HEPTANS* mit internen Standardverbindungen) aufgezeichnet F_{HE} . Anschließend wird dreimal das gleiche Volumen eines Mineralölstandards (14.11) mittlerer Konzentration (z.B. 500 mg/l) injiziert und die Gaschromatogramme registriert. Die nach 8.3 erhaltenen Peakflächen der MKW-Standardchromatogramme werden um die auf gleiche Art und Weise ermittelte Peakfläche des Säulenblutens korrigiert. Daraus wird die mittlere Peakfläche und deren relative Standardabweichung ($n = 3$) berechnet. Diese sollte 5 % nicht übersteigen.

8.2 Blindwert

Jede Analysenserie sollte eine Blindwertbestimmung mit allen verwendeten Chemikalien ohne Probe entsprechend Abschnitt 6 und 7 beinhalten.

8.3 Kalibrierung und Analyse

Grundsätzlich dürfen nur Chromatogramme aufgezeichnet und ausgewertet werden, für die sichergestellt ist, daß das gaschromatographische System im linearen Bereich arbeitet und nicht durch Rückstände aus vorausgegangenen Probenläufen gestört wird.

Zur Korrektur aller Peakflächen wird ein Chromatogramm von *HEPTAN* (siehe 8.1.2) mit den internen Standardverbindungen aufgezeichnet und nach 8.4 integriert. Hieraus ergibt sich die Gesamtpeakfläche F_{HE} .

Aus einer Stammlösung des *MINERALÖL*-Standards 14.11 werden durch Verdünnen mindestens 8 Kalibrierlösungen unterschiedlicher Konzentrationen (zwischen 200 mg MKW/l HEPTAN und 2.000 mg MKW/l HEPTAN), die möglichst äquidistant über den gesamten Arbeitsbereich verteilt sein sollen, hergestellt. Diesen Lösungen werden die internen Standardverbindungen DEKAN und TETRAKONTAN in HEPTAN gelöst zugegeben, so daß je eine Konzentration von z. B. 30 µg/ml resultiert (siehe 14.9).

Diese j Kalibrierlösungen werden in aufsteigender Reihenfolge gaschromatographisch analysiert und integriert (8.4). Daraus werden die jeweiligen Gesamtpeakflächen F_{ej} ermittelt. Diese werden um die Gesamtpeakfläche F_{HE} durch Subtraktion korrigiert F'_{ej} . Aus den jeweiligen Wertepaaren $c_{MKW_{ej}}$ und den korrigierten Gesamtpeakflächen F'_{ej} wird durch lineare Regression die Kalibrierfunktion aufgestellt:

$$F'_e = m \cdot c_{MKW_e} + b \quad (1)$$

Die aus der Kalibrierung erhaltene Funktion (1) wird nach c aufgelöst:

$$c_{MKW_p} = \frac{F'_p - b}{m} \quad (2)$$

Die Gültigkeit der Kalibrierfunktion ist bei jeder Analysenserie und im Routinebetrieb mindestens einmal wöchentlich, anhand von wenigstens 3 verschiedenen Konzentrationen einer Mineralölstandardlösung zu überprüfen. Die hierfür gewählten Konzentrationen dieser Kalibrierstandardlösungen sollten den gesamten Arbeitsbereich abdecken.

Legende:

$c_{MKW_{ej}}$ = Konzentration der jeweiligen Kalibrierlösung j in mg MKW/l HEPTAN

F_{ej} = Gesamtpeakfläche der jeweiligen Kalibrierlösung j

F_{HE} = Peakfläche des Blindwertes des HEPTANS mit den internen Standardverbindungen, erhalten durch Integration aus dem Gaschromatogramm des „Säulenblutens“ (8.1.2).

F'_{ej} = korrigierte Gesamtpeakfläche der jeweiligen Kalibrierlösung j

c_{MKW_e} = errechnete, unabhängige Variable aus der Regressionsfunktion (Konzentration in der Kalibrierfunktion)

- F'_e = errechnete, abhängige Variable aus der Regressionsfunktion (Flächenwert in der Kalibrierfunktion)
- m = Steigung der Kalibrierfunktion (1. Ordnung); Dimension geräteabhängig: *Peakflächeneinheiten/mg/l* oder *mV*sec/mg/l*
- b = Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion, Dimension geräteabhängig: *mV*sec* oder *Peakflächeneinheiten*
- c_{MKWp} = MKW-Konzentration im Probenextrakt in *mg/l HEPTAN*
- F'_p = korrigierte Gesamtpeakfläche des Probenextraktes in gerätetechnischen Einheiten, *mV*sec* oder *Peakflächeneinheiten*

8.4 Integrationsparameter

Zwischen den beiden zur Markierung des Retentionszeitfensters mitgeführten internen Standardverbindungen *DEKAN* (C₁₀) und *TETRAKONTAN* (C₄₀) wird die Gesamtfläche des aufgezeichneten Gaschromatogramms integriert. Der Startpunkt der Integration *S* befindet sich unmittelbar hinter dem Ende des *DEKAN*-Peaks, der Endpunkt *E* direkt vor Beginn des *TETRAKONTAN*-Peaks. Zur Integration der Gesamtpeakflächen wird eine horizontale Grundlinie auf der Höhe des Anfangsniveaus des Detektorsignals (vor dem Lösungsmittelpeak) über die gesamte Länge des Chromatogramms gelegt. Am Start- und Endpunkt der Integration (*S* und *E*) wird das Lot auf diese Grundlinie gefällt. Die dadurch eingeschlossene Fläche wird integriert.

Die erhaltene Gesamtpeakfläche der Probe wird durch Subtraktion des Flächenwerts des Lösungsmittelblindwertes korrigiert.

Diese Fläche ist ein Maß für die in der Probe enthaltene Masse an MKW.

Zur Überprüfung der Stabilität des gaschromatographischen Systems wird stets das *TETRAKONTAN*-Signal gesondert als diskreter Peak integriert und mit der bereits erhaltenen Singnalhöhe des *TETRAKONTAN*-Signals in der Blindwertlösung verglichen (siehe 10.2.2).

Anmerkungen:

- 3 *Das Auftreten von diskreten Peaks auf dem Lösungsmitteltailing vor dem DEKAN zeigt das Vorhandensein leichtflüchtiger Komponenten in der Probe an. Dieses ist im Analysenbericht zusätzlich mitzuteilen.*
- 4 *Erreicht die Basislinie am Ende des Chromatogramms vor der Elution des TETRAKONTANS nicht annähernd das Basislinienniveau des Blindwertes, ist dies ein Hinweis auf sehr hochsiedende Komponenten (Sdp. > 525°C) in der Probe. Dieses ist im Analysenbericht zusätzlich mitzuteilen.*
- 5 *Der Siedebereich der in der Probe enthaltenen MKW kann durch Retentionszeitvergleich mit dem N-ALKAN-Standard (14.10) abgeschätzt werden.*

9. Berechnung der Endergebnisse

Der nach 7 hergestellte und gereinigte Extrakt wird gaschromatographisch analysiert und nach 8.3 und 8.4 ausgewertet. Die um den Lösungsmittelblindwert F_{HE} bereinigte Gesamtpeakfläche des Probenextraktes F_P wird in die Formel (2) eingesetzt. Daraus wird die Konzentration c_{MKWp} im Probenextrakt berechnet.

Bei Einhaltung der o. g. Mengen- und Volumenverhältnisse wird das Endergebnis der Konzentration der MKW (G_{MKWp}) bezogen auf den Trockenrückstand nach folgender Formel berechnet:

$$G_{MKWp} \text{ [mg / kg TR]} = c_{MKWp} \frac{\text{[mg]}}{\text{[l]}} \cdot \frac{E_v \text{ [ml]}}{M \text{ [g]}} \cdot \frac{100 \text{ [%]}}{TR \text{ [%]}} \cdot \frac{LM \text{ [ml]}}{A1 \text{ [ml]}} \quad (3)$$

Einwaage Wasser- 1. Aliquot
 gehalt

G_{MKWp} = MKW-Gehalt der Probe in *mg/kg TR*

c_{MKWp} = MKW-Konzentration im Probenextrakt in *mg/l HEPTAN* errechnet aus der Kalibrierfunktion (2)

E_v = Endvolumen des eingeeengten Extraktes in *HEPTAN* in *ml* vor Extraktreinigung (normalerweise = 10 *ml*)

M = Einwaage der Bodenprobe in *g* (z.B. 25 *g OS*)

TR = Trockenrückstand der Bodenprobe in %

LM = Gesamtvolumen der eingesetzten organ. Extraktionsmittel in *ml*

$A1$ = 1. Aliquot vom Extrakt bezogen auf LM in *ml*

Das Ergebnis wird gerundet auf zwei (Meßwert < 1.000) bzw. drei (Meßwert > 1.000) signifikante Stellen angegeben (z.B. Meßwert 103 = 100, Meßwert 126 = 130, Meßwert 1.026 = 1.030)

Anmerkungen:

- 6 *Der für die Berechnung des Analysenergebnisses benötigte Trockenrückstand der Probe ist gemäß DIN ISO 11465 gesondert zu ermitteln. (Anstelle der in der ISO vorgeschriebenen Bezeichnung des Trockenrückstandes als w_{dm} wird in dieser Analysenmethode die deutsche Bezeichnung TR verwendet.)*

10. Qualitätskontrolle

10.1 Standardisierung und Prüfung der Adsorptionskapazität des *FLORISIL*S

10 ml einer Lösung von 2 g/l *STEARYLSTEARAT* in *HEPTAN* (14.12) werden langsam über 3 g *FLORISIL* in einer Säule gegeben (s. Abschnitt 7). Ein Aliquot dieser Lösung wird gaschromatographisch analysiert. Als Referenz wird eine Verdünnung der nicht über *FLORISIL* gereinigten Lösung im Verhältnis 1:100 gaschromatographisch vermessen (\equiv 1 %-Marke). Die Wiederfindungsrate von *STEARYLSTEARAT* sollte nach der Reinigung unter 1 % liegen und muß spätestens bei einem Wechsel der *FLORISIL*-Charge neu ermittelt werden. Wird eine Wiederfindungsrate von > 1 % ermittelt, ist das *FLORISIL* entsprechend 14.8 vorzubehandeln und das Experiment zu wiederholen.

10.2 Wiederfindungsraten

10.2.1 Wiederfindungsrate des MKW-Standards

10 ml einer Arbeitslösung (*MINERALÖL*-Standard s. 14.11) werden mit 3 g *FLORISIL* wie bei der Extraktreinigung nach Abschnitt 7 behandelt. Anschließend wird die Lösung gaschromatographisch analysiert. Als Referenz werden die unbehandelten Arbeitslösungen vermessen. Die ungefähre Wiederfindungsrate wird durch Vergleich der Peakflächen (s. 8.3) von behandelter und unbehaltener Lösung berechnet. Die Wiederfindungsrate des MKW-Standards sollte > 85 % betragen.

10.2.2 Wiederfindungsrate des *TETRAKONTANS* als Qualitätskriterium für die quantitative HTGC

Die Wiederfindungsrate des *TETRAKONTANS* berechnet sich nach der folgenden Formel und sollte im Bereich von 0,9 bis 1,1 liegen.

$$\text{WFR} = \text{F}_{\text{C40P}}/\text{F}_{\text{C40St}} \quad (4)$$

WFR = Wiederfindungsrate

F_{C40P} = Fläche des *TETRAKONTANS* im Probenextrakt

F_{C40St} = Fläche des *TETRAKONTANS* in der Standardlösung

Anmerkungen:

7 *Es ist möglich, daß Bodenproben TETRAKONTAN (C₄₀) in nicht zu vernachlässigenden Mengen enthalten. In diesen Fällen kann der Quotient $\text{F}_{\text{C40P}}/\text{F}_{\text{C40St}} > 1,1$ sein. Wenn die Basislinie im Probenchromatogramm deutlich über dem Niveau der Basislinie im Kalibrier- bzw. Blindwertchromatogramm im Bereich von $>C_{40}$ liegt oder wenn Meßsignalen im Bereich $>C_{39}$ auftreten, dann ist das ein Hinweis auf das Vorhandensein von TETRAKONTAN und anderer höher siedender Komponenten in der Bodenprobe.*

10.3 Qualitätskontrollproben / Kontrollkarten

Die gemessenen Konzentrationen des zur Markierung des Retentionszeitfensters und zur Kontrolle der Wiederfindungsrate in allen Analysenproben und Standardlösungen mitgeführten TETRAKONTANS sind in Form einer Kontrollkarte zu dokumentieren. Überschreiten die Analysenwerte den Vertrauensbereich, ist eine Überprüfung der Methode bzw. der GC-Bedingungen durchzuführen.

Bei ständigen Routineuntersuchungen sollte einmal monatlich entweder ein zertifiziertes Referenzmaterial (z.B. BAM CRM 2002 (14.3) oder Quality Control Standard „Total Petroleum Hydrocarbons in Soil“ (14.4)) oder eine interne Laborkontrollprobe analysiert werden, die auf Homogenität geprüft und stabil gelagert sein muß.

11. Verfahrenskenndaten

Die durch Ringversuch ermittelten Verfahrenskenngrößen sind im Anhang B dokumentiert. Sie wurden an Proben mit altlasttypischen Konzentrationen ermittelt.

Die experimentelle Bestimmung der Kenngrößen *Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze* nach DIN 32645 (N_G , B_G und E_G) ist in der Matrix Boden nicht möglich, weil die Untersuchungsmatrix nicht blindwertfrei für die Kalibrierung zur Verfügung gestellt werden kann. Bei der Bodenuntersuchung können diese Kenngrößen nur für den eigentlichen chromatographischen Teilschritt mit der Kalibrierlösung bestimmt werden. Diese müßten durch Multiplikation mit den Volumenkorrekturfaktoren entsprechend obiger Formel für die Auswertung - unter Annahme vollständig verlustfreier Aufarbeitung (bei der Einengung, Umlösung oder Extraktreinigung) - als virtuelle Kenngrößen N_G , B_G und E_G berechnet werden.

Die Größenordnung der Verluste, die bei der Aufarbeitung eintreten, können nach Abschnitt 10.2.2, abgeschätzt werden.

12. Analysenbericht

Der Analysenbericht sollte die nachfolgenden Informationen enthalten:

1. Vollständige Identität der Probe
2. Ergebnis der Analyse
3. Hinweis auf die verwendete Methode
4. Angabe des angewendeten Extraktions- und Reinigungsverfahrens
5. Ergebnis der Qualitätskontrollmessungen
6. Alle Abweichungen vom beschriebenen Verfahren, die möglicherweise das Analyseergebnis beeinflußt haben können
7. Alle bei der Extraktion, Reinigung oder Gaschromatographie aufgetretenen Besonderheiten (s. z.B. Anmerkungen 3, 4 und 7)

13. Geräte

Alle Glasgeräte werden vor der Benutzung mit *ACETON* gespült und danach getrocknet.

- 13.1 Edelstahlschüssel (z. B.: 18/8 Stahl, umgelegter Rand, Volumen: 3.000 ml, Durchmesser: 26,5 cm, Höhe: 9,5 cm, Bezugsquelle: Bochem), Stahlspatel
- 13.2 500-ml-Schraubglasweithalsflasche, mit einem stets frischen PTFE-kaschierten Schraubverschluß
- 13.3 Laborwaage (zur Bestimmung der Fremdbestandteile, der Einwaage und des TR)
- 13.4 Abdampfschale aus Porzellan, Durchmesser z.B. 125 mm oder Porzellantiegel zur Bestimmung des TR
- 13.5 Exsikkator
- 13.6 Trockenschrank
- 13.7 Analysenwaage, Ablesegenauigkeit 0,1 mg
- 13.8 Horizontalschüttelmaschine
- 13.10 Kapillargaschromatograph mit einem nicht diskriminierenden Aufgabesystem („on-column“ oder PTV) und Flammenionisationsdetektor

Chromatographiesäule

Stationäre Phase:	100% Dimethylpolysiloxan 95% Dimethyl- und 5% Phenylpolysiloxan modifizierte Siloxanpolymere
Länge:	10 bis 30 m
Innendurchmesser:	0,25 bis 0,32 mm
Filmdicke:	0,1 bis 1,0 µm
Beispiele:	DB-1 oder äquivalente Säulen DB-5 oder äquivalente Säulen HT-5, BPX-5 etc.

- Vorsäule, z.B. 0,53 mm ID desaktivierte „fused silica“-Säule von ca. 2 m Länge
- Totvolumenfreier Verbinder
- Datensystem, welches in der Lage ist, die Gesamtfläche des Chromatogramms zu integrieren, eine Basislinienkorrektur für das „Säulenbluten“ durchzuführen sowie anschließend eine Reintegration mit korrigierter Basislinie vorzunehmen.

Anmerkungen:

- 8 *Thermisch hoch belastbare Kapillarsäulen mit geringem „Säulenbluten“ sollten bevorzugt Anwendung finden.*

14. Chemikalien

- 14.1 *ACETON*, blindwertfrei, geprüft, Extraktionsmittel
- 14.2 *WASSER*, blindwertfrei, geprüft, Extraktionsmittel
- 14.3 *KOCHSALZ*, NaCl zur Analyse, blindwertfrei, geprüft, für die Extraktion
- 14.4 *PETROLETHER* (40 - 60° C), blindwertfrei, geprüft, Extraktionsmittel
- 14.5 *HEPTAN*, blindwertfrei, geprüft, zum Auffüllen des Extraktes
- 14.6 *CALCIUMCHLORID*, CaCl₂, für den Exsikkator
- 14.7 *CALCIUMCHLORID* wasserfrei, CaCl₂, bzw. *NATRIUMSULFAT*, Na₂SO₄, wasserfrei, blindwertfrei, zum Trocknen der Extrakte
- 14.8 *FLORISIL*®, *MAGNESIUMSILIKAT*, (60 - 100 *mesh*), 16 Stunden lang auf 140° C erhitzen und anschließend im Exsikkator aufbewahren
- 14.9 RZF-Standardlösung zur Ermittlung des Retentionszeitfensters und der Wiederfindungsrate
30 mg *TETRAKONTAN* (C₄₀) werden in *HEPTAN* in einem 1.000-ml-Meßkolben gelöst. Danach gibt man 30 µl *DEKAN* (C₁₀) hinzu und füllt zur Marke mit *HEPTAN* auf.
- 14.10 N-ALKANstandard zur Prüfung des gaschromatographischen Systems
Mischung von gleichen Massenanteilen an *N-ALKANEN* (C₁₀ bis C₄₀) gelöst in *HEPTAN* mit einer Konzentration von ca. 50 mg/l je Komponente.
- 14.11 MINERALÖL-Standard zur Kalibrierung
Mischung aus gleichen Massenanteilen von zwei unterschiedlichen *MINERALÖL*-Typen gelöst in *HEPTAN*. Die Gesamtmineralölkonzentration sollte 8 bis 10 g/l betragen. Daraus werden durch Verdünnen mit *HEPTAN* die entsprechenden Arbeitslösungen für die gewünschten Kalibrierbereiche hergestellt (z.B. 0,4 g/l bis 4 g/l). Diesen Lösungen werden vor der Injektion die internen Standardverbindungen *DEKAN* und *TETRAKONTAN* zugegeben, so daß je eine Konzentration von ca. 30 mg/l resultiert.
- 14.12 Qualitätskontroll-Lösung für die Eignung des Adsorbens *FLORISIL*
2 g *STEARYLSTEARAT* wird in 1.000 ml *HEPTAN* gelöst.
- 14.13 Mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminiertes Bodenmaterial, BAM CRM 2002, Vertrieb: Promochem GmbH, Postfach 10 09 55, 46469 Wesel.
- 14.14 Quality Control Standard „Total Petroleum Hydrocarbons in Soil“, Environmental Resource Associates, Arvada, Colorado, USA.

Anmerkung:

- 9 *TETRAKONTAN* (C₄₀) löst sich relativ schlecht in *HEPTAN*. Der Lösungsvorgang kann durch leichtes Erwärmen und /oder Ultraschall beschleunigt werden. Nicht gekühlt aufbewahren, da mit Ausfällung zu rechnen ist !

Anmerkung:

10 Der Mineralölstandard sollte aus zwei sich deutlich im Siedebereich unterscheidenden Mineralölen hergestellt werden. Das eine Öl sollte im Gaschromatogramm diskrete Peaks zeigen (z. B.: Heizöl), während das andere mit höherem Siedebereich lediglich einen breiten Berg im Chromatogramm zeigen sollte (z. B.: Schmieröl).

Die beiden Mineralölstandards werden additivfrei von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) als „KALIBRIERSTANDARD-SET für die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in Umweltmatrices mittels Gaschromatographie“ vertrieben.

Vertriebsadresse:

Bundesanstalt f. Materialforschung und -prüfung
Fachgruppe I.2
Richard-Willstätter-Str. 11
12489 Berlin
Tel.: 030/8104 5816
Fax: 030/8104 5585

15. Störungen

Schwach polare Stoffe (z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie chlorierte Naphthaline) und hohe Konzentrationen polarer Verbindungen können die Bestimmung der MKW stören.

Ein hoher Anteil an polaren Substanzen kann die Adsorptionskapazität des *FLORISILS* überschreiten und dadurch zum Durchbruch führen.

Bereits geringste Mengen *ACETON* setzen die Adsorptionskapazität des *FLORISILS* herab.

Aufgrund der wesentlichen Extraktionsmittelkomponente *ACETON* stört die Anwesenheit von Kunststoffen wie z. B. *POLYAMID*, *POLYSTYROL* und *POLYVINYLCHLORID* im Probenmaterial die Analytik.

(Darüberhinaus können die in *ACETON* lösbaren Additive im *POLYVINYLCHLORID* bis zu 60 Gewichtsprozent des Kunststoffes betragen.)

Literatur

- [1] ISO TR 11046, *Soil quality - Determination of mineral oil content by infrared spectrometry and gas chromatographic method*, 1.6.1994
- [2] HLFU Wiesbaden, HANDBUCH ALTLASTEN Band 7, Teil 2, *Bestimmung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich* (vorläufige Methode) (1998)
- [3] UBA-Berlin, Dr. P. LEPOM, Manuskript für den ersten Arbeitsentwurf von ISO/TC 190/3/6, *Soil quality - Determination of mineral oil content by gas chromatography*, Version 2.5 vom Juni 1997
- [4] R. J. VAN DELFT, A.S.M.J. DOVEREN, A. G. SNIJDERS; *The determination of petroleum hydrocarbons in soil using a miniaturized extraction method and gas chromatography*; Fres. Anal. Chem, (1994) **350**, 638 - 641
- [5a] ISO 9377-2, Okt. 2000; *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie*
- [5b] ISO/DIS 9377-4, Entwurf März 1999; *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 4: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie*
- [6] ISO CD 16703, *Soil quality - Determination of mineral oil content by gas chromatography*, Okt. 2000
- [7] DIN EN 14039, *Charakterisierung von Abfällen, Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C10 bis C40 mittels Gaschromatographie*, Entwurf Dez. 2000
- [8] HLFU Wiesbaden, HANDBUCH ALTLASTEN Band 7, Teil 1, *Bestimmung von Polizyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich* (1998)
- [9] HLFU Wiesbaden, HANDBUCH ALTLASTEN Band 3, Teil 2, *Untersuchung altlastenverdächtiger Flächen* (1996)
- [10] DIN 38414, Teil 2, *Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz*, (DEV-S2), (Nov. 1985)
- [11] DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes auf Grundlage der Masse, Gravimetrisches Verfahren*, (Dez. 1996)

Anhang A

(Beispielchromatogramme aus Ringversuch 2000,
Quelle: DR. TRENKLE, LUFA Augustenberg, Karlsruhe)

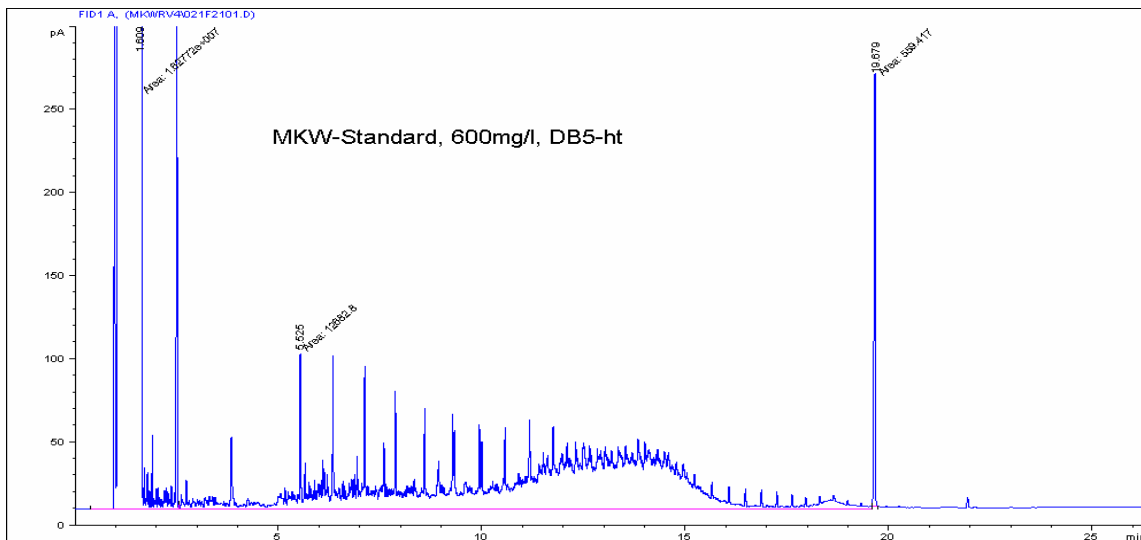
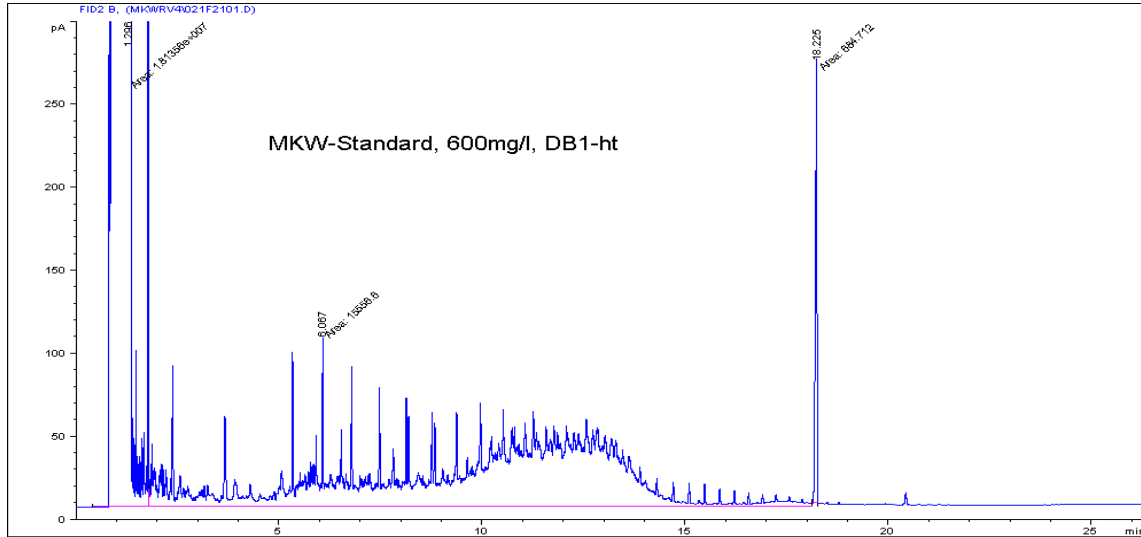


Abbildung A 1: MKW-Standard (Aliphatische Kohlenwasserstoffe + Schmieröl)

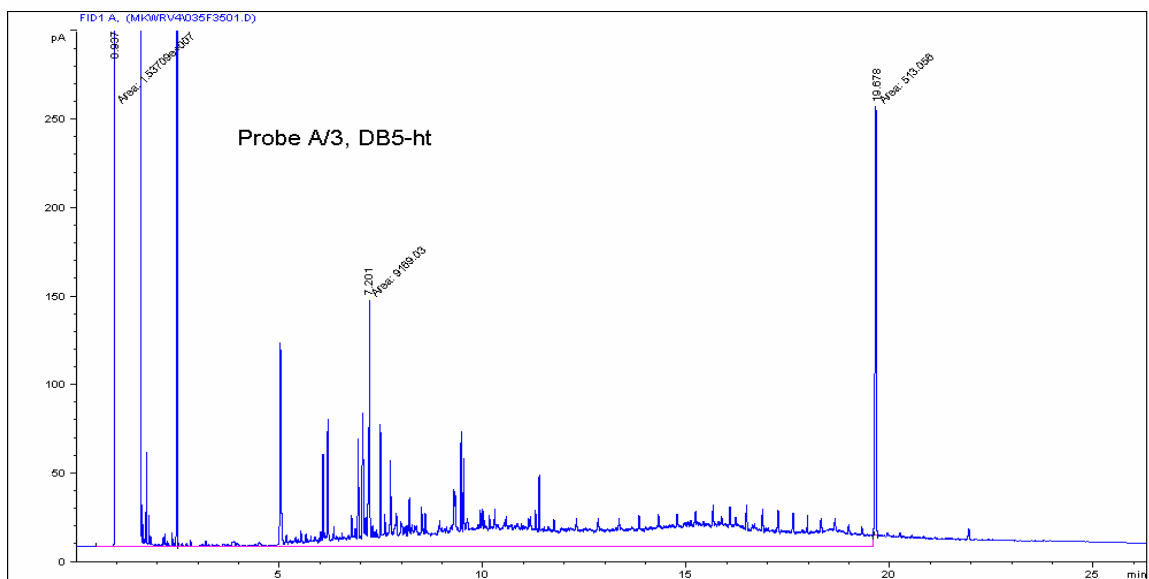
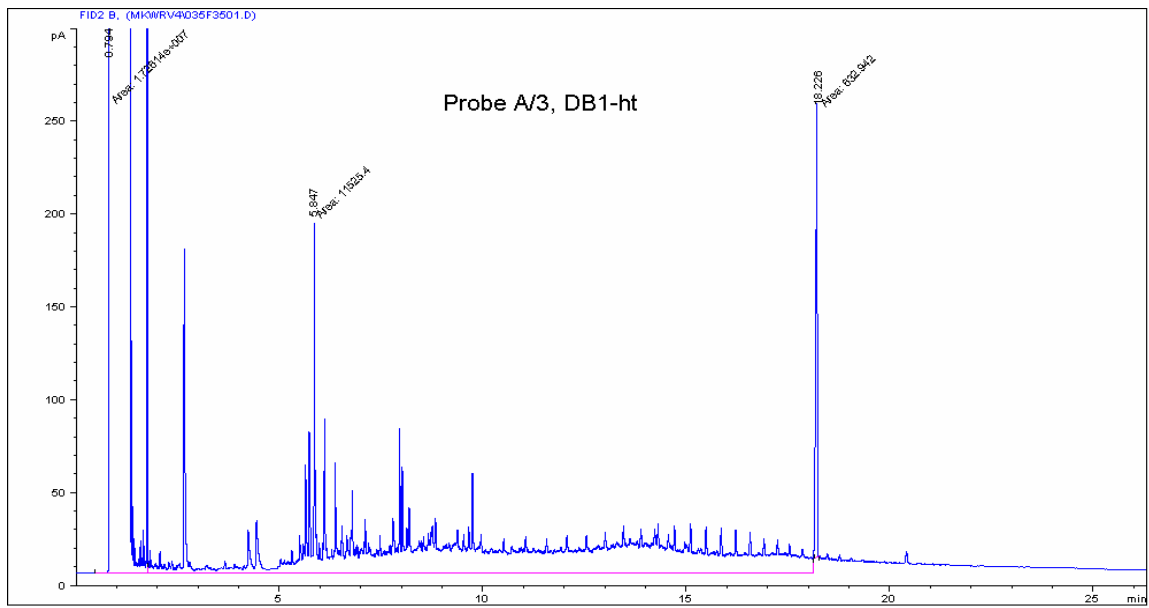


Abbildung A2: Probe A (PAK-kontaminierter Boden mit MKW-Anteilen)

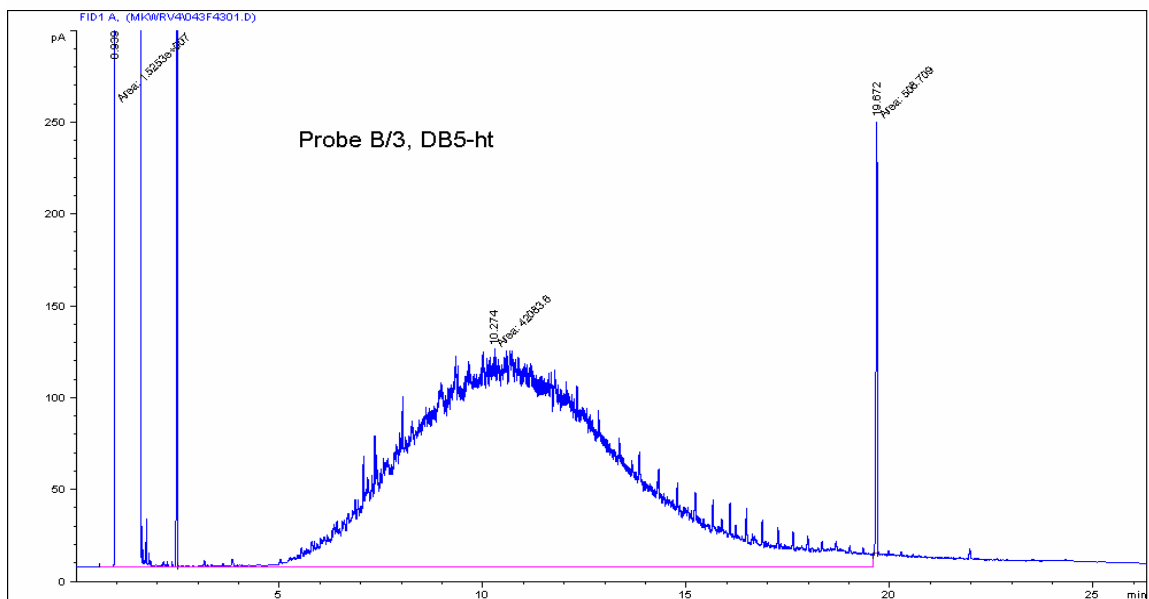
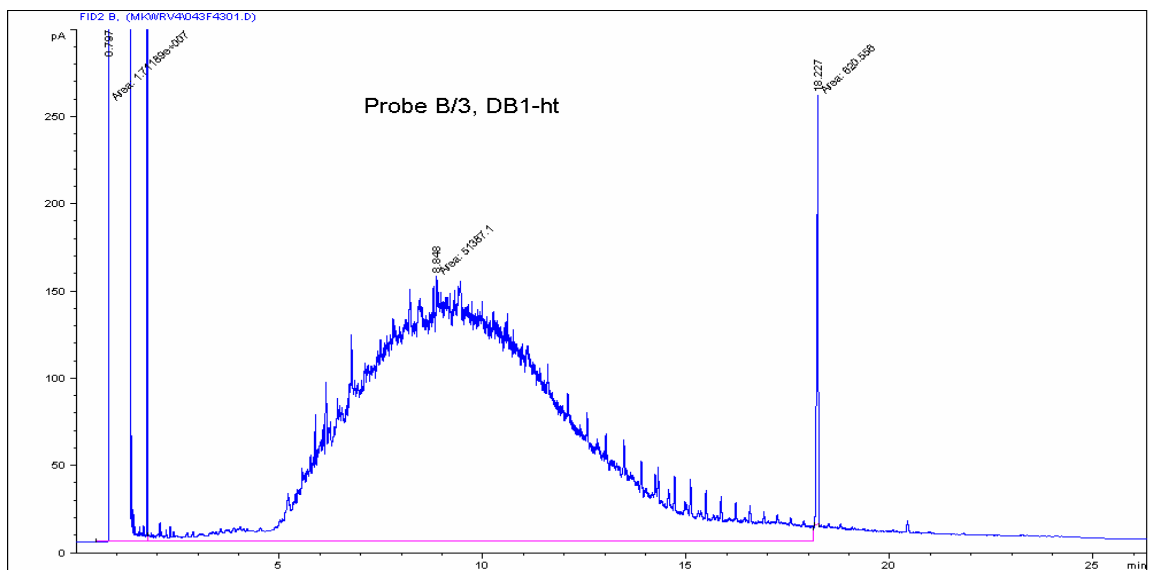


Abbildung A 3: Probe B (Schmieröl)

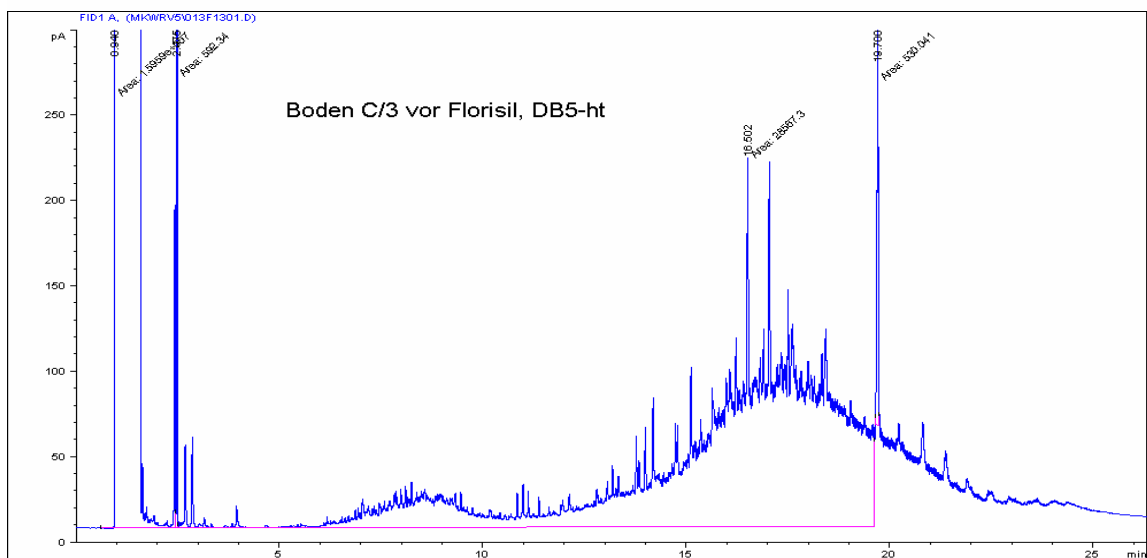
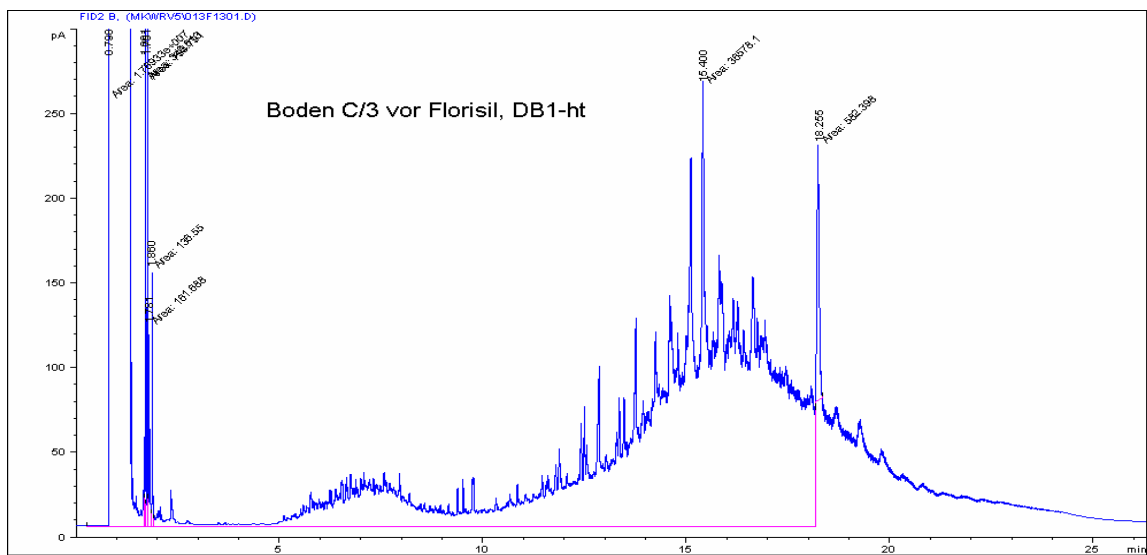


Abbildung A 4: Probe C (Schmieröl mit Störkomponente: humoser Fichtennadelwaldboden, vor der Extraktreinigung)

Anmerkung: Bei dem hier ausgewählten Schmierölprodukt zeigt sich, daß Mineralölmischungen fallweise auch Bestandteile enthalten können, die jenseits der C40-Integrationsmarke eluieren und somit nicht zum quantitativen Befund beitragen.

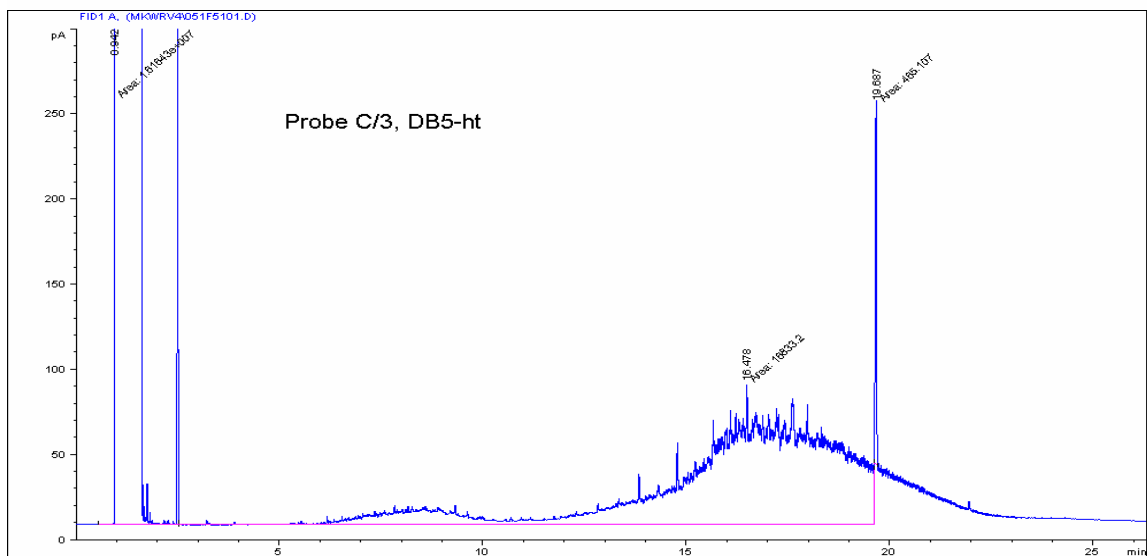
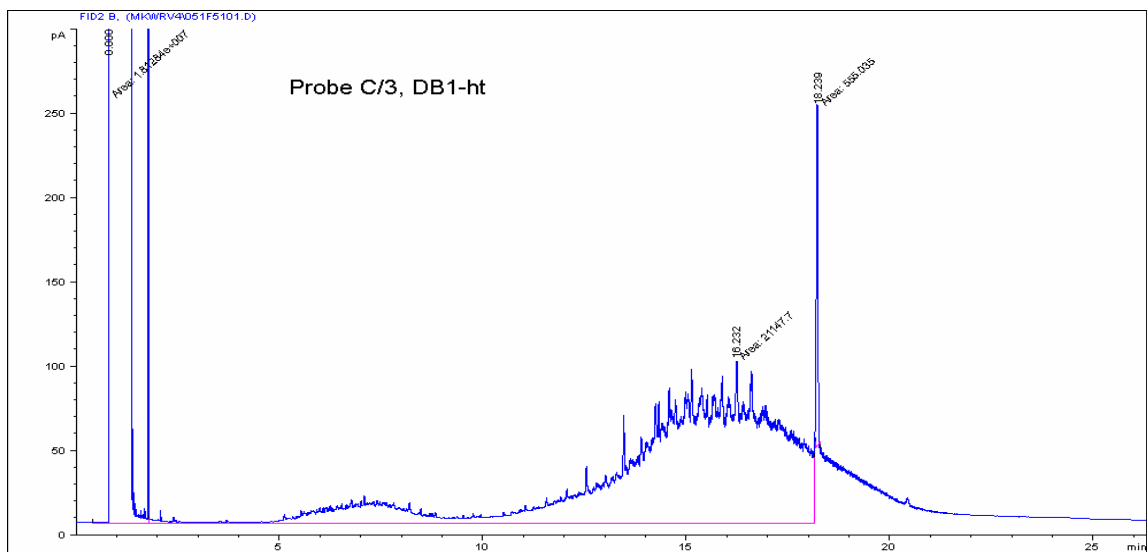


Abbildung A 5: Probe C (Schmieröl mit Störkomponente: humoser Fichtennadelwaldboden, nach Extraktreinigung)

Anmerkung: Bei dem hier ausgewählten Schmierölprodukt zeigt sich, daß Mineralölmischungen fallweise auch Bestandteile enthalten können, die jenseits der C40-Integrationsmarke eluieren und somit nicht zum quantitativen Befund beitragen.

Gerätebedingungen:

HP 6890

Trennsäulen:	DB1 -ht, 15 m, i.D.: 0,32 mm, Filmdicke: 0,1 μ m DB5 -ht, 15 m, i.D.: 0,32 mm, Filmdicke: 0,1 μ m
Trägergas:	Helium 5.0, Flußprogramm: Anfangsfluß: 0,6 ml/min; 0,2 min 3 ml/min/min auf 6 ml/min; 1 min 3 ml/min/min auf 1,3 ml/min; 0 min 3 ml/min/min auf 4 ml/min bis Ende Chromatogramm
Temperaturprogramm:	40° C, 3 min 15° C/min auf 360° C 2 min, isotherm
Injektionsbedingungen:	KAS Simultaninjektion auf 2 Säulen 3 μ l Injektionsvolumen Split 26:1 Temperaturprogramm des KAS: Start: 60° C, 0,25 min Schlußtemperatur: 300° C, 10 min Heizrate: 10° C/s
Detektoren:	FID, Temperatur 400° C Betriebsgase / Fluß: Wasserstoff, 5.0 / 40 ml/min Synthetische Luft / 450 ml/min Makeup-Gas: Stickstoff, 5.0 / 45 ml/min

(Quelle: DR. TRENKLE, LUFA Augustenberg, Karlsruhe)

Anhang B

Ringversuchskenndaten

1. Herstellung der Ringversuchsproben

Zur Validierung der hier konzipierten Methode wurde durch das FGAA im Jahre 1998 ein Ringversuch (RV) durchgeführt. Es wurden insgesamt 3 Böden (A, B, C) mit unterschiedlichen Kontaminationshöhen verwendet. Die Böden wurden durch ein externes Laboratorium hergestellt, getestet und versandt. Der Ringversuch wurde gemäß DIN 38402 Teil 42 durchgeführt und anonymisiert nach DIN ISO 5725 Teil 2, Entwurf 1991, statistisch ausgewertet.

Bei Boden A handelte es sich um einen originalkontaminierten Boden von einem Schadensfall auf einer ehemaligen Lackfabrik. Das Originalmaterial hatte einen Trockenrückstand von ca. 93,4 % und wurde stufenweise auf < 10 mm dann auf < 2 mm abgesiebt. Der Grobanteil wurde verworfen. Der Boden wurde durch Mischen in einer Betonmischmaschine 24 h lang homogenisiert.

Bei Boden B und C handelte es sich um einen LUFA-Standardboden Typ 2.2, org. C-Gehalt 2,3 %, Tonanteil ca. 14 %, Trockenrückstand ca. 90 %. Der Boden wurde über ein Sieb aus Edelstahl mit einer Maschenweite von 2 mm abgesiebt. Boden B wurde in einer Betonmischmaschine mit frischem Motorenöl auf 1.420 [mg/kg TR], Boden C auf 2.750 [mg/kg TR] dotiert.

Die Homogenität der Proben wurde vor deren Ausgabe an die Ringversuchsteilnehmer geprüft. Die Proben waren homogen (VK = 8 %, 2 %, 4 %). Bei einem durchgeführten Lagertest zeigte sich, daß Probe A bei einer Lagertemperatur von ca. 4° C für die Dauer des Ringversuchs stabil war. Die Proben B und C zeigten über 60 Tage einen Abfall von MKW der zu Beginn am stärksten ausfiel und nach 60 Tagen nicht mehr nachweisbar war. Diese „Alterung“ des Bodens konnte nicht quantifiziert werden, betraf jedoch alle Proben gleichermaßen.

2. Ergebnisse des Ringversuchs

Die Ringversuchsproben wurden an 12 Laboratorien verschickt. 9 Datensätze wurden gemäß DIN ISO 5725 Teil 2 statistisch ausgewertet.

Im Folgenden werden nur die wesentlichen Ergebnisse exemplarisch dargestellt. Die komplette Ringversuchsauswertung liegt den Teilnehmern des FGAA vor. Sie kann bei Interesse auch beim Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie, Dezernat Altlasten und Schadensfälle, eingesehen werden.

2.1 Ergebnisse von Boden A

Bei Boden A handelte es sich um einen original kontaminierten Boden, daher ist der Sollwert unbekannt. Der Mittelwert lag bei Boden A bei 871 [mg/kg TR] bei einem Variationskoeffizienten VK von 42 % (Abbildung B1). Bei einem parallel mit dem selben Probenmaterial durchgeführten Ringversuch mit Extraktion mit 1,1,2-TRI-CHLORTRIFLUORETHAN und IR-Detektion lag der Variationskoeffizient mit 45 % in ähnlicher Höhe (Tabelle B1).

Der relativ hohe Variationskoeffizient von 42 % ist evtl. auf Inhomogenität durch kleine Klumpen im Probenmaterial zurückzuführen und ist damit noch als durchaus zufriedenstellend zu bezeichnen.

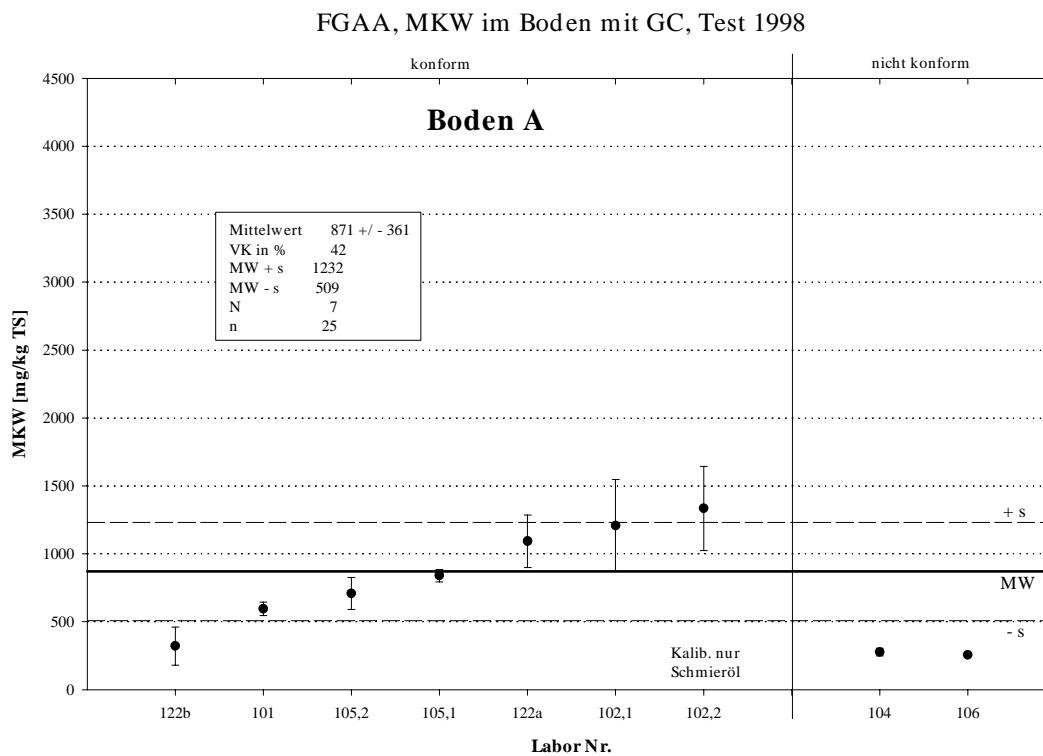


Abbildung B 1: Ringversuchskenndaten für Boden A

2.2 Ergebnisse von Boden B

Bei Boden B handelte es sich um einen mit Schmieröl aufgestockten LUFA-Standard-Boden, Kontaminationshöhe 1.420 [mg/kg TR]. Der Mittelwert lag bei Boden B bei 1.284 [mg/kg TR] bei einem Variationskoeffizienten VK von 20,6 % und einer Wiederfindungsrate WFR von 90 % (Abbildung B2). Bei einem parallel, mit dem selben Probenmaterial durchgeführten Ringversuch, Extraktion mit 1,1,2-TRICHLORTRI-FLUORETHAN und IR-Detektion, lag der Mittelwert bei 745 [mg/kg TR] und der Variationskoeffizient VK bei 26 % und die WFR bei 52 % (siehe Tabelle B1). Der Vergleich zeigt, daß auch bei diesem Boden die vorliegende Methode als sehr gut bewertet werden kann.

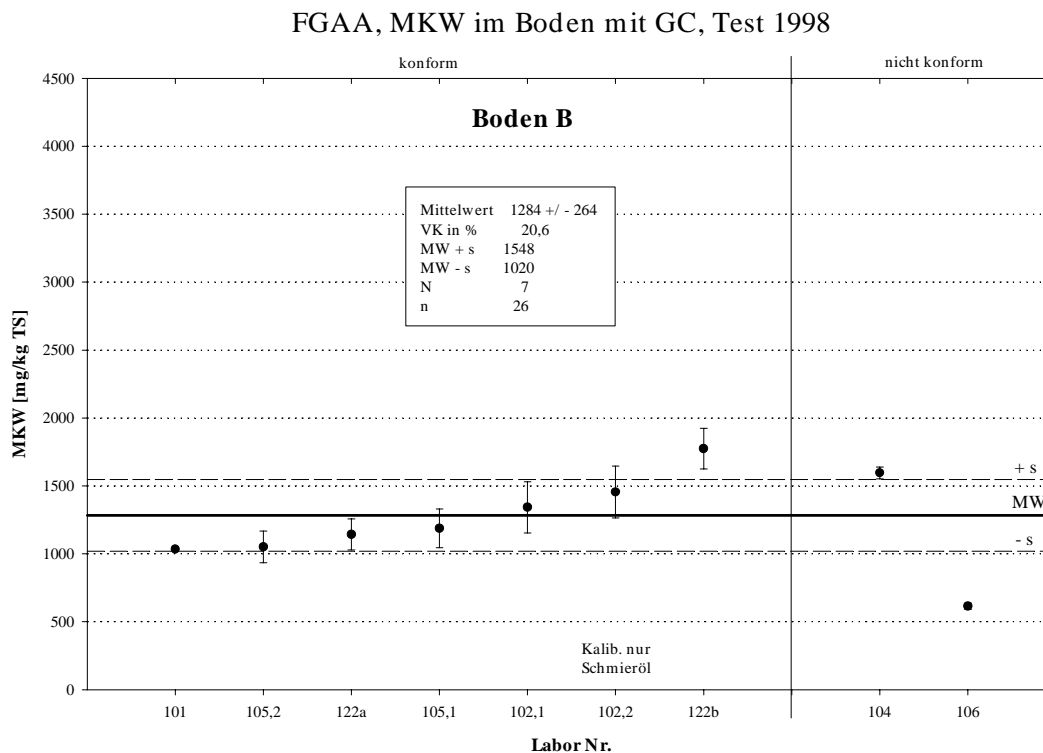


Abbildung B 2: Ringversuchskenndaten für Boden B

2.3 Ergebnisse von Boden C

Bei Boden C handelte es sich um einen mit Schmieröl aufgestockten LUFA-Standard-Boden, Kontaminationshöhe 2.750 [mg/kg TR]. Der Mittelwert lag bei Boden C bei 2.628 [mg/kg TR] bei einem Variationskoeffizienten VK von 23 % und einer Wiederfindungsrate WFR von 96 % (Abbildung B3). Bei einem parallel, mit dem selben Probenmaterial durchgeführten Ringversuch, Extraktion mit 1,1,2-TRICHLORTRI-FLUORETHAN und IR-Detektion, lag der Mittelwert bei 2.017 [mg/kg TR], der Variationskoeffizient VK bei 24 % und die WFR bei 73 % (siehe Tabelle B1). Der Vergleich zeigt, daß auch bei diesem Boden die vorliegende Methode als sehr gut bewertet werden kann.

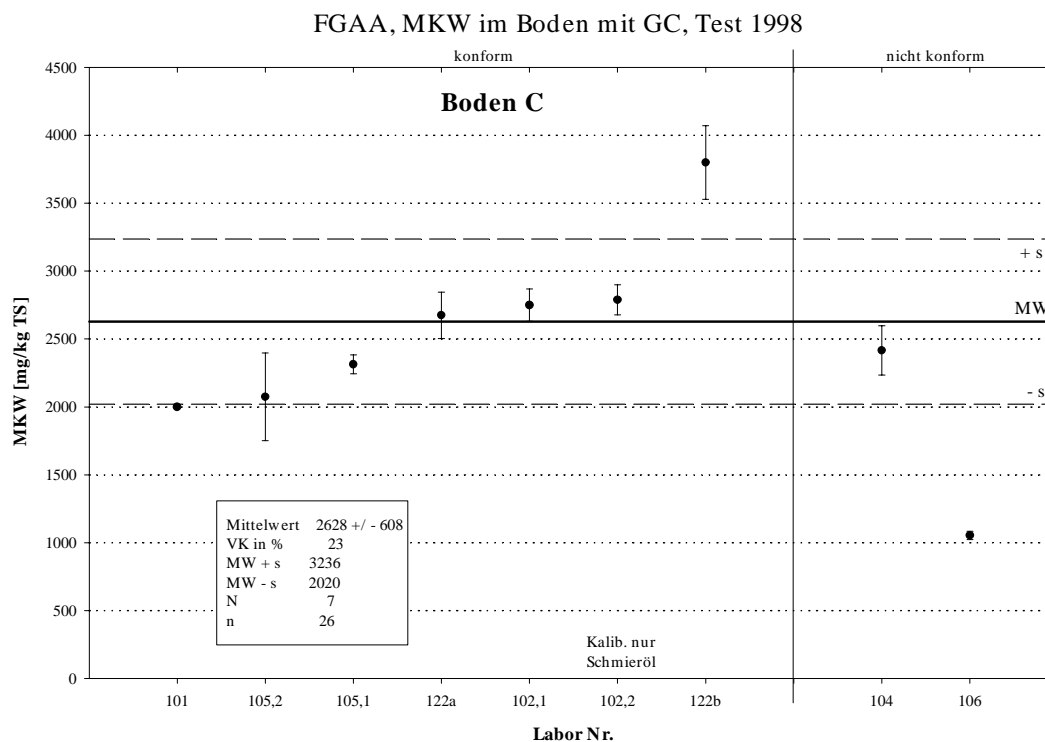


Abbildung B 3: Ringversuchskenndaten für Boden C

3. Zusammenfassung

Die hier vorgelegte Methode ergab anhand von original kontaminierten und auch an aufgestockten Ringversuchsproben sowohl bei niedrigen Konzentrationen (871 [mg/kg TR] MKW) als auch bei hohen Konzentrationen (1.420 [mg/kg TR] bzw. 2.750 [mg/kg TR] MKW) zufriedenstellende Ergebnisse. Die Wiederholvariationskoeffizienten VK lagen bei 20 bis 40 %. Damit ist auch ein Maß für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben.

Die Wiederfindungsraten WFR der dotierten Böden lagen bei 90 % (mittlere Dotierungshöhe) bzw. 96 % (hohe Dotierungshöhe). Damit lagen die Wiederfindungsraten mit der vorgelegten Methode deutlich über denen, die bei einem parallel durchgeführten Ringversuch mit Infrarotspektroskopie erhalten wurden (Tabelle B 1).

Die Methode ist für die vorgesehene Fragestellung und Kontaminationshöhe nach einer entsprechenden Einarbeitungszeit der Laboratorien geeignet und durch diesen Ringversuch validiert.

Boden	MKW Soll [mg/kg TR]	Referenz [mg/kg TR]	FGAA - IR <i>R113</i>			FGAA- GC-FID <i>Ac/Pe</i>		
			MW [mg/kg TR]	± VK [%]	WFR [%]	MW [mg/kg TR]	± VK [%]	WFR [%]
A	-	208	165	45	-	871	42	-
B	1.420	1.013	745	26	52	1.284	20	90
C	2.750	2.309	2.017	24	73	2.628	23	96

MW = Mittelwert aus jeweils 4-fach Bestimmung je Labor; VK = Variationskoeffizient; WFR = Wiederfindungsrate;
Referenzwerte = bei der Herstellung der Böden vom Hersteller durch Hausmethode (H 18-analog) ermittelt

Tabelle B 1: Vergleich der Ergebnisse der FGAA Ringversuche MKW in Boden mit IR (öffentlich) und mit GC-FID (intern)

Anmerkung:

- 11 Die hier zutage getretene systematische Abweichung zwischen den mit IR und GC erhaltenen Befunden ist nicht konstant. Dieses zeigte ein Ringversuch der BAM im Jahr 2000, bei dem zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden kein Unterschied aufgetreten war.