
Entwicklung und Einführung einer Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Wasser mittels Gaschromatographie

23. Juni 2004

Inhaltsverzeichnis

1. Ausgangslage	2
2. Auftrag und Ziele	2
3. Vorgehen	2
3.1. Aufgabenteilung	2
3.2. Zeitlicher Ablauf	3
4. Ergebnisse	3
4.1. Allgemeines	3
4.2. Aufarbeitung	4
4.3. Messung	5
4.4. Validierung	6
4.5. Methodenvergleich	7
4.6. Analysenvorschrift	7
5. Fazit und Ausblick	8
5.1. Fazit	8
5.2. Ausblick	9
Anhang A: KW-Typisierung	10

Autoren

Marcel Beck, Amt für Umweltschutz und Energie BL
Tanja Bertolini, Amt für Umweltschutz SG

Mitglieder der Projektgruppe

Richard Amstutz, Laboratorium der Urkantone
Marcel Beck, Amt für Umweltschutz und Energie BL
Jean-Daniel Berset, Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft BE
Tanja Bertolini, Amt für Umweltschutz SG (Projektleitung)
Stefan Huber, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft ZH
Peter Nastold, Amt für Umwelt und Energie BS
Hedy Pfister, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft ZH

1. Ausgangslage

Die Bestimmung der gesamten Kohlenwasserstoffe (KW) als Summenparameter in Wasser erfolgt bis heute mit einer infrarotspektroskopischen Methode¹. Die verwendeten Lösungsmittel Tetrachlormethan und 1,1,2-Trichlortrifluoethan sind ökologisch und gesundheitlich bedenklich und dürfen ab 2005 für diese Analytik nicht mehr eingesetzt werden². Als Ersatz bietet sich die gaschromatografische Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) nach der Norm DIN-EN ISO 9377-4 (DEV H53) an³, welche jedoch deutlich zeit- und auch arbeitsintensiver als die IR-Methode ist. Ideen zur Steigerung der Effizienz sind vorhanden. Es muss aber gezeigt werden, dass sie gegenüber der Norm gleichwertige Analysenergebnisse ergeben.

Da es sich bei beiden Methoden um Konventionen zur Bestimmung eines Summenparameters und nicht um Absolutmessungen handelt, sind die entsprechenden Messwerte nur bedingt vergleichbar. Deutliche Differenzen sind z.B. dann zu erwarten, wenn die KW-Verschmutzung einen hohen Anteil an leichtflüchtigen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält. Bei einer Umstellung auf die ISO 9377-4 ist deshalb ein gründlicher Vergleich der Resultate beider Methoden für verschiedene Probenotypen nötig.

2. Auftrag und Ziele

Die Projektgruppe gründete sich auf Initiative des AfU SG und traf sich im Mai 2003 zum ersten Mal. Die Deutschschweizer Sektion von Lab'Eaux erteilte daraufhin den folgenden Auftrag⁴:

- Eine Methode für die Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe in wässrigen Proben mittels GC-FID basierend auf der ISO 9377 zu entwickeln und zu validieren,
- diese Methode hinsichtlich Effizienz, Routinentauglichkeit und evt. Kosten zu optimieren,
- Angaben zur Vergleichbarkeit der neuen GC-FID-Methode mit der alten IR-Methode für verschiedene Realproben zu erarbeiten,
- einen Entwurf für eine schweizweit gültige Analysenvorschrift zu verfassen.

3. Vorgehen

3.1. Aufgabenteilung

Die Projektgruppe setzte sich zusammen aus Mitarbeitenden von Labors, welche in der Vergangenheit bereits erste Erfahrungen mit der gaschromatographischen KW-Bestimmung gemacht hatten oder bei denen die Einführung des Verfahrens unmittelbar bevorstand.

Die im Rahmen dieser Methodeneinführung durchgeführten Versuche fanden grösstenteils im Labor des Amtes für Umweltschutz St. Gallen (vertreten durch Tanja Bertolini) und im Labor der Urkantone (Richard Amstutz) statt. Bei den Ringversuchen und Vergleichsmessungen wurden ein Teil der Proben im Labor für Umweltanalytik Basel-Landschaft (Marcel Beck) und im Labor des AWEL Zürich (Stefan Huber, Hedy Pfister) analysiert.

¹ Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser und Oberflächenwasser, Allgemeine Hinweise und Analysemethoden, EDI 1983.

² Die genannten Lösungsmittel sind gemäss Montrealerprotokoll (Beschluss XI/15) seit dem 1.7.2003 für die Analyse von KW in Wasser verboten. Das BUWAL hat mit Fax vom 16.12.2003 an die Fluka eine Übergangsfrist für den Verkauf der genannten Lösungsmittel für diesen Zweck bis Ende 2004 gewährt.

³ DIN EN ISO 9377 »Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie«.

⁴ Projektbeschreibung abrufbar unter <http://labeaux.ch/go/?520>

3.2. Zeitlicher Ablauf

- | | |
|---------------------|---|
| 16. Mai 2003 | Startsitzung ⁵ der Projektgruppe im AWEL ZH; Austausch der bisherigen Erfahrungen, Einigung auf weiteres Vorgehen, Verteilung der Arbeiten. |
| Juni - Oktober 2003 | Austausch von Unterlagen zu den Methoden, Verbrauchsmaterial, Standards; Optimierung der GC-Bedingungen, Optimierung der Aufarbeitung, Vergleich verschiedener Kartuschen, Erarbeitung von Analysenkenndaten. |
| 12. November 2003 | Zweite Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Besprechung der bisherigen Ergebnisse, Planung weiterer Validierungsexperimente. |
| Nov. 2003-März 2004 | Teilnahme an einem Ringversuch der AQS Baden-Württemberg; Parallelmessungen von ~40 Industrieabwasser- und Bodenproben; Austesten des Optimierungspotentials von Large-Volume-Injektion und Batch-Cleanup. |
| 10. März 2004 | Dritte Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Präsentation der Ringversuchsergebnisse und der Vergleichsmessungen von Realproben, Diskussion weiterer Optimierungsmöglichkeiten. |
| März 2004 | Erarbeitung einer Analysenvorschrift / Methodenempfehlung basierend auf den SOPs der Laboratorien der Urkantone, AFU SG und AUE BL. |
| 30. März 2004 | Treffen der Projektgruppe im kleinen Rahmen im AUE BL; Überarbeitung der Analysenvorschrift. |
| Juni 2004 | Entwurf des Projektberichts. |
| 23. Juni 2004 | Vierte Koordinationssitzung der Projektgruppe im AWEL ZH; Vernehmlassung des Projektberichts, Planung weiterer Tätigkeiten. |

4. Ergebnisse

4.1. Allgemeines

Innerhalb der Projektgruppe wurde man schnell einig, sich eng an die ISO 9377 zu halten. Alternative Verfahren wie die in einer Studie⁶ des Kanton FR favorisierte gravimetrische Bestimmung nach EPA 1664 wurden diskutiert, aber wegen deren eingeschränktem Anwendungsbereich nicht weiter verfolgt.

Da in Deutschland die Umstellung auf die ISO 9377 schon früher erfolgt ist, haben die Hersteller von Standards und Verbrauchsmaterialien ihr Sortiment erweitert. So sind von zertifizierten Kalibrations- und Testlösungen über fertig gepackte und konditionierte Kartuschen bis hin zu automatischen Aufkonzentrierungsstationen etliche Lösungen im Angebot, die die Durchführung der ISO 9377 einfacher und effizienter machen.

⁵ Sämtliche Sitzungsprotokolle sind im Internet abrufbar unter <http://labeaux.ch/go/?119>

⁶ Recherche et développement d'une méthode alternative d'identification des hydrocarbures totaux, Elise Farine, Dezember 2003.

4.2. Aufarbeitung

Extraktion

Für die Extraktion wird n-Hexan verwendet. Die Norm erlaubt auch n-Pentan oder Gemische wie Petrolether, diese sind jedoch problematischer bezüglich Handhabung und Reinheit.

Auf den in der Norm vorgeschlagenen Mikroseparator wird verzichtet, die Abtrennung des Extrakts erfolgt stattdessen mit Pasteurpipetten. Meistens reicht es aus, nur ein Aliquot des Extrakts weiterzuverarbeiten.

Um bei emulgierenden Proben die Phasentrennung zu verbessern, kann die Probe ins Ultraschallbad gestellt oder Ethanol aufgesprüht werden.

Clean-up

In der ISO 9377 werden die Kartuschen zur Entfernung von Feuchtigkeit und polaren Komponenten selber gepackt. Dank kommerziell erhältlichen Fertiggartuschen kann Zeit gespart und die Reproduzierbarkeit verbessert werden. T. Bertolini verglich Handhabung, Wiederfindung, Streuung, Blindwerte und Preis von sechs verschiedenen Fertiggartuschen⁷.

Dazu wurden jeweils 20 Bestimmungen einer mit 20 mg/l Altöl verschmutzten Probe, jeweils 6 Bestimmungen des Retentionsvermögens für polare Substanzen sowie Wiederfindungsexperimente mit zertifizierten Kontrollstandards durchgeführt. Die mittleren Konzentrationen der Altölproben betragen je nach Kartusche zwischen 14.9 und 17.4 mg/l, die relativen Standardabweichungen lagen bei fünf von sechs Kartuschentypen unter 5% (n=20).

Beim Test stellte sich die Kartusche der Firma LC-Tech als Favoritin heraus. Andere Glaskartuschen mit vergleichbarer Leistung waren teurer und wegen fehlender Adapter für Vorratsgefäße umständlicher in der Handhabung. Kartuschen aus Kunststoff erwiesen sich aufgrund von Blindwerten als ungeeignet.

Durch Anwendung von Über- oder Unterdruck auf die Kartusche läuft der Clean-up-Schritt mindestens so schnell wie bei der herkömmlichen Konventionmethode über die Alox-Säule.

R. Amstutz testete aus, ob sich das Cleanup im Batchverfahren (Schütteln des Extrakts in einem Vial, welches Natriumsulfat und Florisil enthält) durchführen lässt. Dies ergab jedoch keine befriedigenden Resultate.

Aufkonzentrierung

Bei KW-Konzentrationen oberhalb 2 mg/l kann auf eine aufwändige Einengung des gereinigten Extrakts verzichtet werden. Damit lässt sich der grosse Teil der Proben, nämlich Abwasser aus Industrie und Gewerbe, mit einem abgekürzten Verfahren bis auf 1/10 des GSchV-Grenzwerts bestimmen. Für Oberflächenwasser wird durch Aufkonzentrieren des Extrakts um Faktor 20 eine Bestimmungsgrenze von 0.1 mg/l erreicht. Diese untere Grenze ist nicht etwa von der Detektorempfindlichkeit, sondern vom Verfahrensblindwert abhängig.

Der Aufkonzentrierungsschritt muss so schonend wie möglich erfolgen, um Minderbefunde bei den flüchtigen Alkanen (Decan, Undecan) zu vermeiden. Geprüfte Alternativen zu dem in der Norm beschriebenen Kuderna-Danish-Konzentrator sind Gasstrom-Eindampfgeräte ("TurboVap") und Rotationsverdampfer.

Eine Aufkonzentrierung um bis zu Faktor 50 lässt sich auch auf dem Gaschromatographen mittels Large-Volume-Injektion (LVI) erreichen, wie Versuche von M. Beck auf einem temperaturprogrammierbaren Injektor zeigten⁸. Aufgrund der geringen Siedepunktunterschiede zum Lösungsmittel können C₁₀- und C₁₁-Kohlenwasserstoffen dabei diskriminiert werden. Für Proben mit Dieselverunreinigungen ist die LVI deshalb weniger geeignet.

⁷ Versuchsreihen des Clean-up nach H53-Methode, Tanja Bertolini, AfU SG, November 2003.

⁸ Gerstel KAS-4, 100 µl Extrakt bei 10°C mit 1 µl/s bei 100 ml/min Splitfluss injiziert, danach splitloser Transfer während 1 min bei 330°C.

4.3. Messung

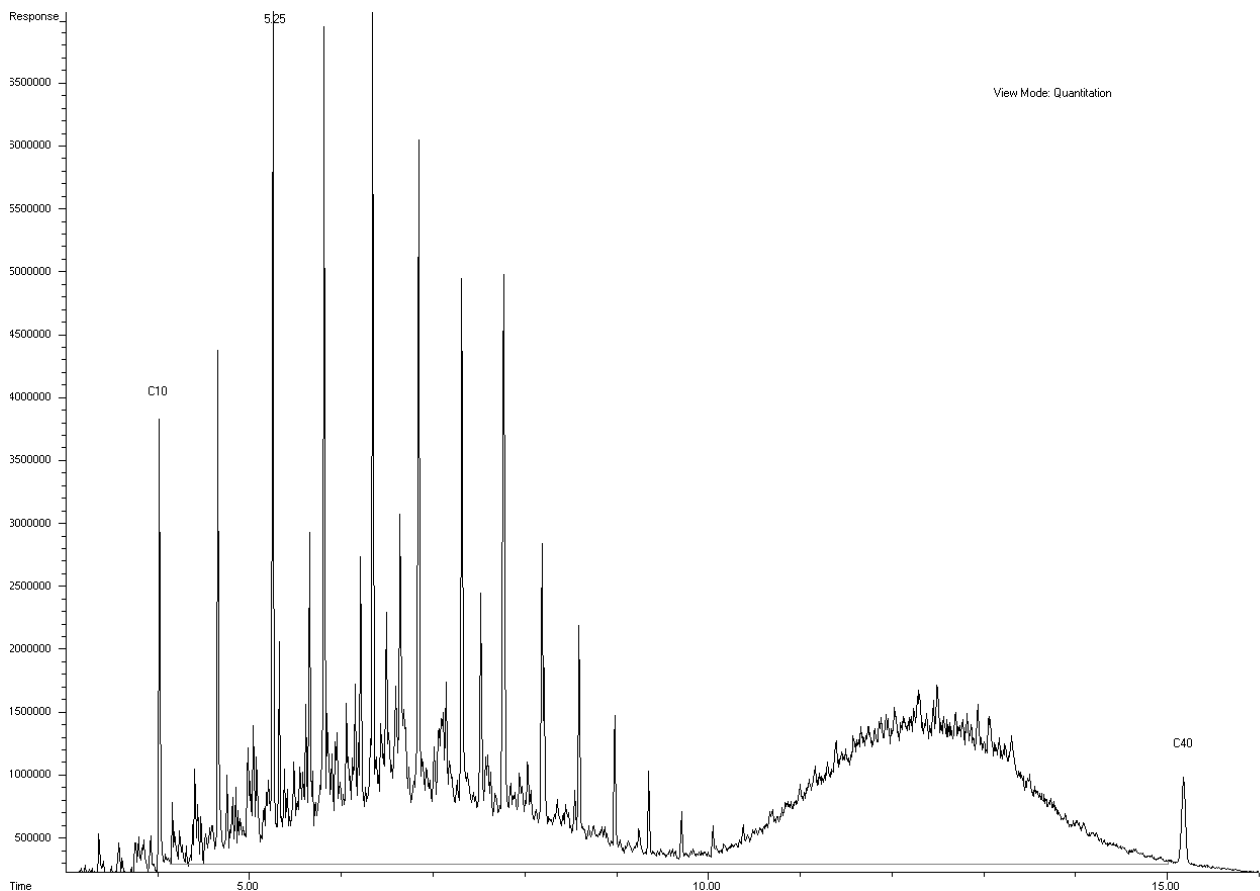
GC-System

Für die Probenaufgabe wurde ausschliesslich die Cold On Column-Technik benutzt. Diese ist zwar anfälliger auf Verschmutzung (das Retentiongap muss regelmässig gekürzt oder ersetzt werden), lässt aber auch die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe quantitativ auf die Säule. Bei der Splitless-Technik kann die Diskriminierung von Tetracontan nur mit Hilfe spezieller Liner und sehr hohen Injektortemperaturen vermindert werden⁹.

Auswertung

Bei der summarischen KW-Bestimmung mittels GC ist der Peakintegration und Blindwertkorrektur besondere Sorgfalt zu schenken, da keine einzelnen, basisliniengetrennte Peaks, sondern die gesamte Fläche eines Chromatogramms über ca. 12 min in die Quantifizierung einfließt. Kleine Fehlintegrationen wie z.B. eine nicht waagrecht gezogene Basislinie führen bei kleinen Konzentrationen bereits zu Fehlern von 10-20%. Moderne Auswertesoftware verfügt in der Regel über die nötigen Funktionen, bei älteren Programmen müssen diese nachgerüstet werden.

Blindwerte, welche durch Verunreinigungen im Lösungsmittel, bei der Aufarbeitung oder durch Säulenbluten entstehen, müssen korrigiert werden. Einige GC-Systeme bieten dazu eine automatische Säulenkompensation an; wo diese nicht möglich ist, ist die Korrektur in der Auswertesoftware durchzuführen.



GC/FID-Chromatogramm eines Kalibrationsstandards aus Diesel und Mineralöl, 1 mg/ml

⁹ Environment Application: Measuring Hydrocarob Oil Index according to ISO 9377-2 (DIN H53), B. Wüst, Agilent Technologies.

Verwendung eines internen Standards

Da das Extraktionsmittel n-Decan und n-Tetracontan als Integrationsmarker enthält, könnten diese als interne Standards benutzt werden, um Lösungsmittelverluste bei der Aufarbeitung zu korrigieren. In neun Realproben im Konzentrationsbereich 3 bis 4200 mg/l wurden von T. Bertolini die Flächen der Integrationsmarker bestimmt. Beim C₁₀ betragen die Unterschiede zwischen dem kleinstem und grösstem Wert Faktor 4 (RSD 59%), beim C₄₀ noch Faktor 1.6 (RSD 14%). Die Verwendung von C₁₀ oder C₄₀ als interner Standard wird deshalb nicht empfohlen.

4.4. Validierung

Messbereich und Linearität

Der Arbeitsbereich der Methode liegt zwischen 0.05 und 2 mg/ml in der Messlösung, dies entspricht etwa 2.5 bis 100 mg/l in der Probe, mit 50-facher Aufkonzentrierung 0.05 bis 2 mg/l. Die Bestimmungsgrenze ist abhängig vom verwendeten GC/FID-System und vom Blindwert. Die Kalibrierfunktion ist linear und korreliert bei sorgfältiger Integration sehr gut (teilweise $r^2 > 0.999$).

Reproduzierbarkeiten

Die relative Standardabweichungen eines Standards, an fünf Tagen innerhalb 1½ Wochen jeweils fünfmal gemessen, betrug 9% bei einer Konzentration von 0.1 mg/ml und 2% bei einer Konzentration von 1 mg/ml (n=20).

In einer Kalibrationsserie streuten die Konzentration < 0.5 mg/l um 6-8%, die Konzentrationen ≥ 0.5 mg/ml um 3-5% (n=5).

Richtigkeit

Das AUE BL, das AfU SG und das Labor der Urkantone nahm im November 2003 am 11. länderübergreifenden Ringversuch der AQS Baden-Württemberg teil. Sämtliche Resultate lagen innerhalb der Ringversuchstoleranz:

Sollwert [mg/l]	Toleranzbereich	robuste RSD Ringversuch	Messwert AUE BL [mg/l]	Diff. BL vom Soll	Messwert AfU SG [mg/l]	Diff. SG vom Soll	Messwert LdU [mg/l]	Diff. LdU vom Soll
6.45	4.18 - 9.20	19%	7.29	+13%	7.68	+19%	7.0	-6%
7.43	4.02 - 11.8	25%	9.16	+23%	8.90	+20%		
0.792	0.423 - 1.27	26%	0.896	+13%	1.23	+55%	1.25	+58%
1.393	0.845 - 2.07	21%					1.53	+10%

Zwischen dem AfU SG und dem Labor der Urkantone wurden mehrere Proben ausgetauscht und mittels GC gemessen:

Matrix	LdU	AfU SG	Einheit
Wasser	14.5	17.9	mg/l
Wasser	0.8	0.5	mg/l
Wasser	16.3	25.1	mg/l
Wasser	12.1	14.2	mg/l
Boden	109	109	mg/kg
Filterkuchen	28	40	mg/kg
Tunnelschlamm	180	165	mg/kg

4.5. Methodenvergleich

Zum Praxisvergleich der neuen GC-Methode mit der bisherigen IR-Methode wurden verschiedene Abwasser- und Bodenproben im AfU SG, AWEL ZH und im Labor der Urkantone parallel gemessen.

Probentyp	ISO 9377 (GC)	EDI 48 (IR)	Bemerkungen
Industrieabwasser [mg/l] GC: Mittelwert LdU/AfU SG IR: AfU SG	16.2	12.8	Verhältnis GC/IR = 1.1 ± 0.3 mehrheitlich gute Übereinstimmung
	0.7	0.5	
	20.7	21.5	
	13.2	10.9	
	9.0	9.0	
	47	69	
Industrieabwasser [mg/l] Stark emulgierend, paraffinhaltig GC/IR: AfU SG	22	69	Verhältnis GC/IR = 0.48 ± 0.14 systematischer Unterbefund
	11	33	
	17	55	Ein Vergleich zeigte, dass Paraffin mit der IR-Methode einen Mehrbefund von 40% gegenüber dem Simardstandard ergibt.
	34	69	
	130	229	
	26.6	62	
	23	45	
	54	83	
	155	206	
	52	116	
72	167		
Industrieabwasser [mg/l] aus Trovalisierungsbetrieb mit leichtflüchtigen KW GC/IR: AfU SG	6.6	5.7	Verhältnis GC/IR = 2.5 ± 2.3 systematischer Überbefund, obwohl im Chromatogramm KW < C ₁₀ sichtbar waren und deshalb ein Unterbefund erwartet wurde.
	4.8	2.9	
	10.7	6.4	
	11.3	6.9	
	2.9	1.8	
Industrieabwasser [mg/l] GC: AfU SG IR: AWEL ZH	3.0	4	Malerei
	15.6	20	Garage (Benzinanteil vorhanden)
	3.3	<2	Rapi
Boden [mg/kg] GC: LdU, AfU SG IR: LdU	109	108	Verhältnis GC/IR = 1.6 ± 1.1 mehrheitlich Überbefund, aber stark streuend
	35	160	
	4276	1600	
	32	12	
	38	29	

Wie die obenstehende Tabelle zeigt, ergaben nur Proben mit Mineralöl/Diesel vergleichbare Resultate. Enthalten die Abwässer leichtflüchtige oder aber auch sehr schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe, ist mit deutlichen Abweichungen zu rechnen. Ein Korrekturfaktor lässt sich kaum anwenden.

4.6. Analysenvorschrift

Basierend auf den SOPs des Labors für Urkantone¹⁰, des AfU SG¹¹ und des AUE BL¹² wurde eine Analysenvorschrift ausgearbeitet, welche im Anhang zu diesem Bericht zu finden ist. Die Vorschrift besteht aus einem Geräte- bzw. Hersteller-unabhängigen Teil sowie einem Anhang mit Empfehlungen der Projektgruppe und getesteten Musterkonfigurationen.

¹⁰ Bestimmung der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe in Wasser (Extraktion mit Hexan) mittels GC/FID, provisorische SOP, . Laboratorium der Urkantone.

¹¹ Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C10-C39 im Wasser mittels GC-FID, SOP M 9066, Amt für Umweltschutz SG.

¹² Bestimmung der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe in Wasser (Extraktion mit Hexan) mittels GC/FID, provisorische Prüfvorschrift K-KW-3, Labor für Umweltanalytik, AUE BL.

5. Fazit und Ausblick

5.1. Fazit

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe nach ISO 9377 ist eine gut funktionierende, robuste Methode, welche sich nach einer sorgfältigen Einführung im Labor durchaus als routinetauglich erweist. Ein grosser Vorteil gegenüber der IR-Methode ist der Mehrgewinn an Information, den das Chromatogramm liefert (Fingerprint). Man erhält nicht nur die Konzentration, sondern auch Hinweise über die Art der Kohlenwasserstoff-Verschmutzung. Im Anhang A finden sich Beispiele für eine solche KW-Typisierung.

Aufwand

Ein oft gehörter und nicht unberechtigter Einwand gegen die ISO 9377 ist der zeitliche Mehraufwand. Eine GC-Messung dauert 25 bis 30 Minuten und somit deutlich länger als eine Messung mit dem IR. Zudem muss das System häufiger kalibriert werden und ist weniger empfindlich, so dass bei tiefen Konzentrationen der Zeitaufwand für die Aufkonzentrierung dazu kommt. Dieser Mehraufwand kann durch mehrere Massnahmen teilweise kompensiert werden: Die Verwendung von kommerziell erhältlichen Standards und Fertiggartuschen, den Verzicht auf den Aufkonzentrierungsschritt für Abwasserproben und den Einsatz eines Autosamplers. Im eingespielten Routinebetrieb lassen sich so ca. 10 bis 20 Proben pro Tag analysieren.

Ein Nachteil sind sicher die Kosten für die Anschaffung eines Gaschromatographen sowie eine allfällige Umschulung des Personals. Für ein Labor, welches regelmässig Industriekontrollen, aber auch Sofortanalytik in Schadenfällen durchführen muss, sollte ein GC ausschliesslich für die KW-Bestimmung bereit stehen. Je nach Ausstattung kostet ein GC mit FID, Autosampler und Auswertestation 35'000 bis 50'000 Franken.

Da in vielen Labors diejenige Person, welche bisher die Kohlenwasserstoffe mittels IR analysiert hat, meist wenig Erfahrung mit Gaschromatographie hat, ist eine entsprechende Weiterbildung oder Aufgabenneuverteilung nötig.

Vergleichbarkeit mit bisheriger Methode

Die wahre Kohlenwasserstoff-Konzentration in einer Probe lässt sich nur dann bestimmen, wenn die genaue Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemischs bekannt ist und das Verfahren mit diesem Gemisch kalibriert wird. Da dies bei Abwasserproben praktisch nie der Fall ist, muss man sich über Konventionen behelfen, die definieren, was analytisch als Kohlenwasserstoff erfasst wird. Diese Definition unterscheidet sich bei der GC-Methode in mehreren Punkten von der IR-Methode. Sie

- verwendet ein apolareres Extraktionsmittel,
- benutzt andere Adsorbentien zur Entfernung polarer Komponenten,
- wird mit anderen Kohlenwasserstoff-Gemischen kalibriert,
- erfasst nur Komponenten im Siedebereich 175 - 525°C,
- erfasst aromatische KW mit der gleichen Empfindlichkeit wie aliphatische.

Angesichts dieser methodischen Differenzen überraschen die gemessenen und in Abschnitt 4.5. aufgeführten Unterschiede wenig.

Da sich der aktuelle Verordnungsgrenzwert von 20 mg/l auf eine nun geänderte Konvention bezieht, ist es wichtig, den vollziehenden Stellen diese Unterschiede rechtzeitig zu kommunizieren. Eine Umbenennung von "Gesamte Kohlenwasserstoffe" in "Mineralölkohlenwasserstoffe" würde deutlich machen, dass sich damit Benzinverunreinigungen nicht mehr quantifizieren lassen.

5.2. Ausblick

Die Projektgruppe hat sich bisher vor allem mit der KW-Bestimmung in wässrigen Matrices beschäftigt. Für einige Labors ist aber auch die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Feststoffen von Interesse. Hier gibt es analog zur ISO 9377 normierte Vorschriften für Boden¹³ und Abfälle¹⁴, die sich lediglich beim Extraktionsverfahren von der hier entwickelten Methode unterscheiden.

Um Analytikern und AnalytikerInnen, welche zukünftig KW mit der GC-Methode messen müssen, den Einstieg zu erleichtern, plant die Projektgruppe für Herbst 2004 einen Workshop. Neben der Demonstration der Methode sollen vor allem praktische Hinweise zu Aufarbeitung, Messung und Auswertung weitervermittelt werden.

Für dieses Jahr sind im AUE BL noch Parallelmessungen mittels GC/IR geplant, das AfU SG wird an einem weiteren KW-Ringversuch teilnehmen und das AWEL ZH die Methode ebenfalls einführen. Diese und weitere Erfahrungen sollen an einem Treffen im Jahr 2005 ausgetauscht werden.

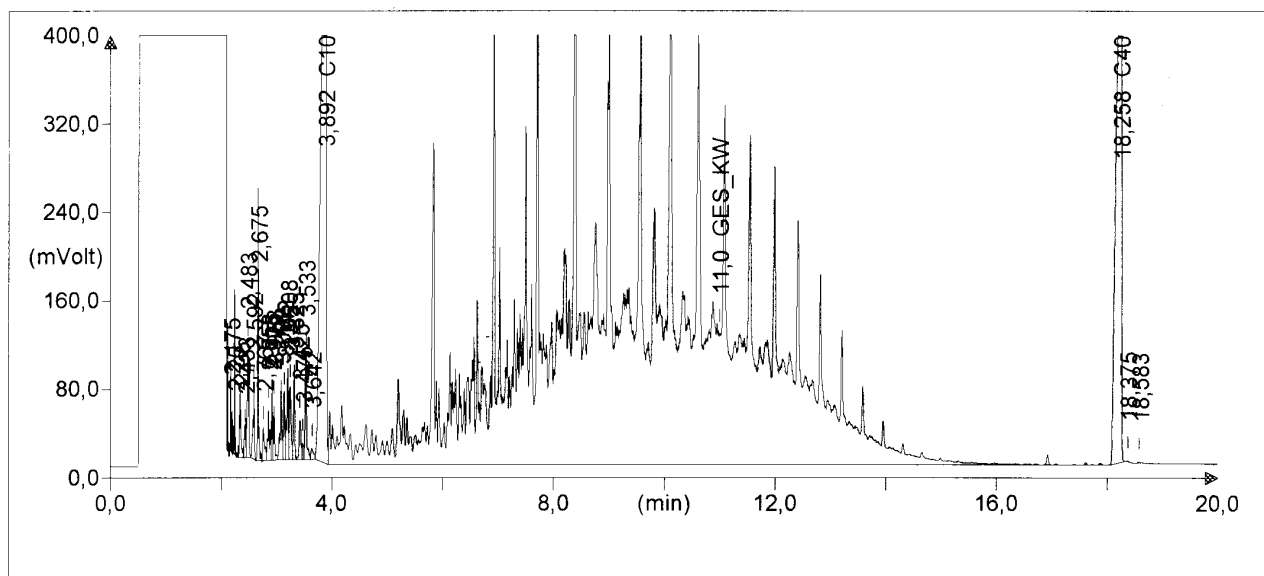
¹³ E DIN ISO 16703 »Soil Quality — Determination of mineral oil content by gas chromatography«.

¹⁴ E DIN EN 14039 »Charakterisierung von Abfällen — Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen von C10 bis C40 mittels Gaschromatographie«.

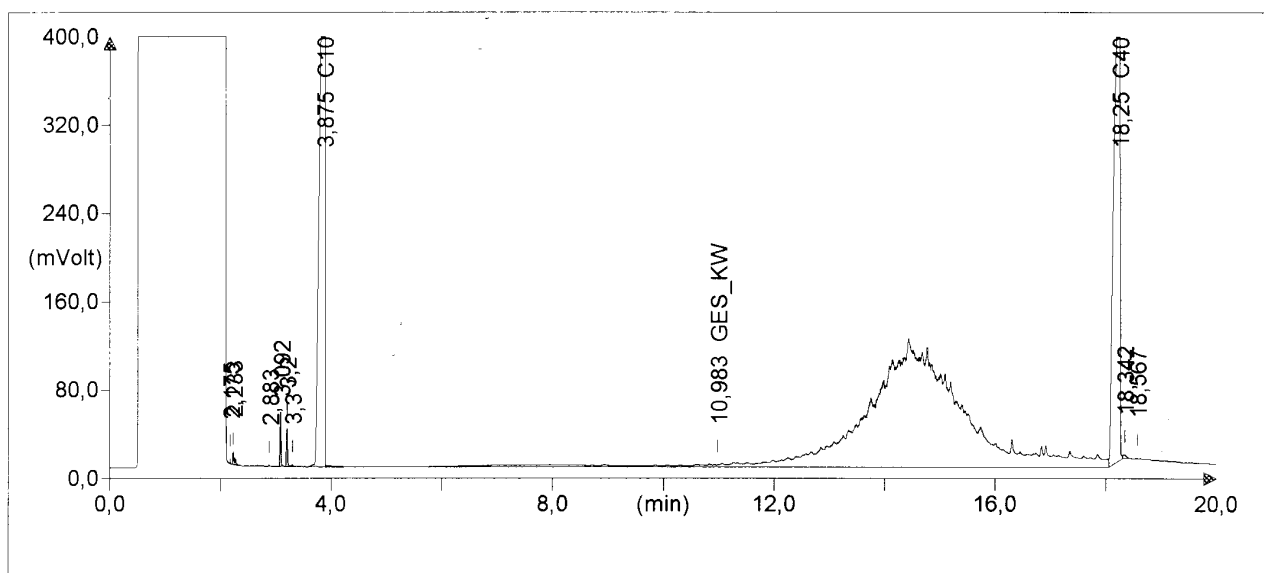
Anhang A: KW-Typisierung

Die folgenden Chromatogramme zeigen die Fingerprints unterschiedlicher Kohlenwasserstoffgemische. Die GC-Methode erfasst nur Signale im Retentionszeitbereich zwischen 4 und 18 min (C10-C40).

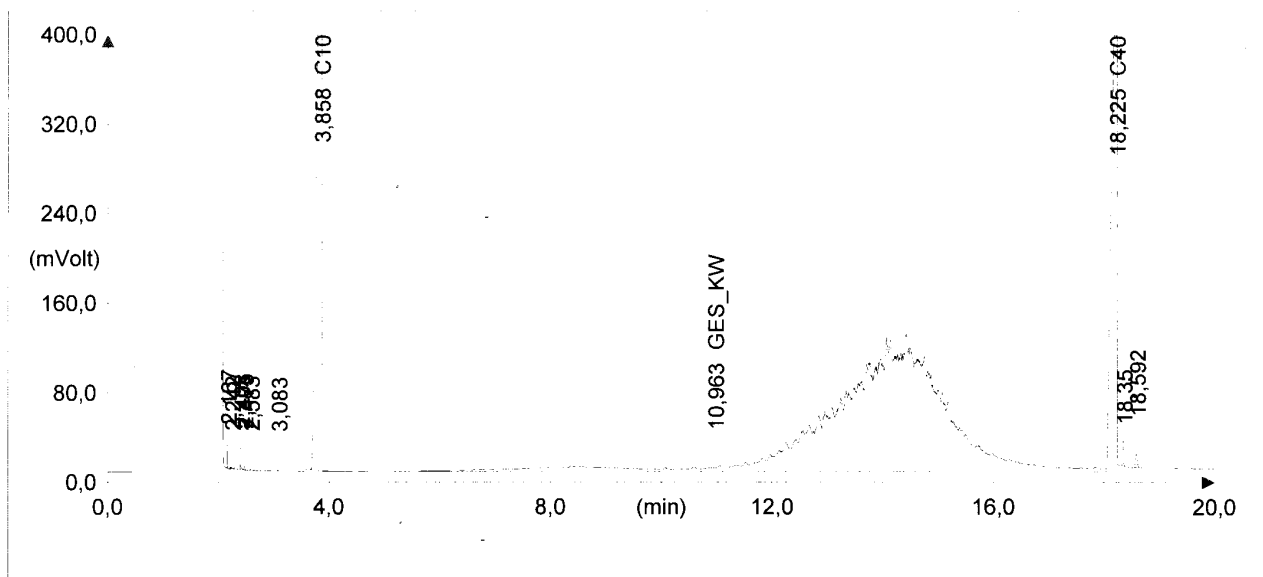
Quelle: R. Amstutz, Labor der Urkantone, März 2004

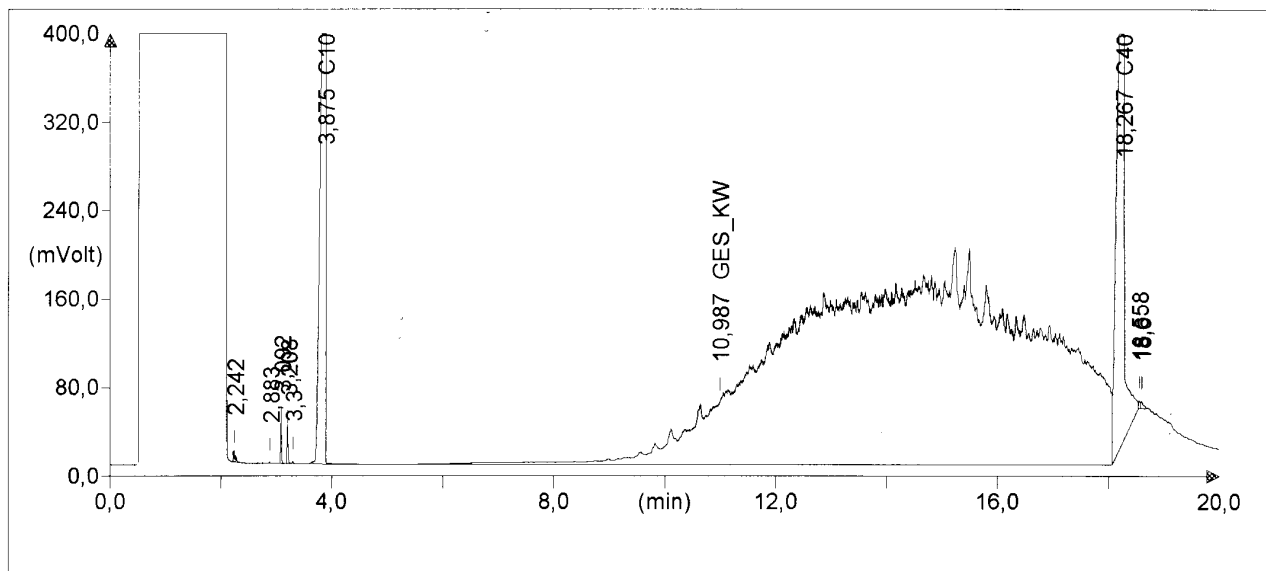


Heizöl

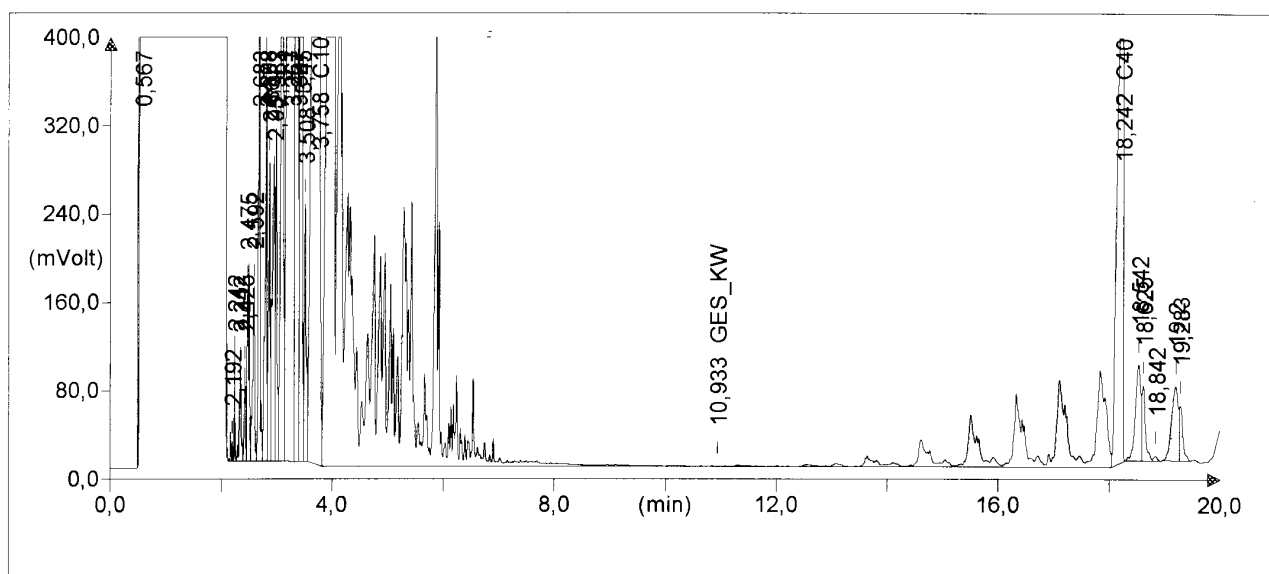


Motorenöl

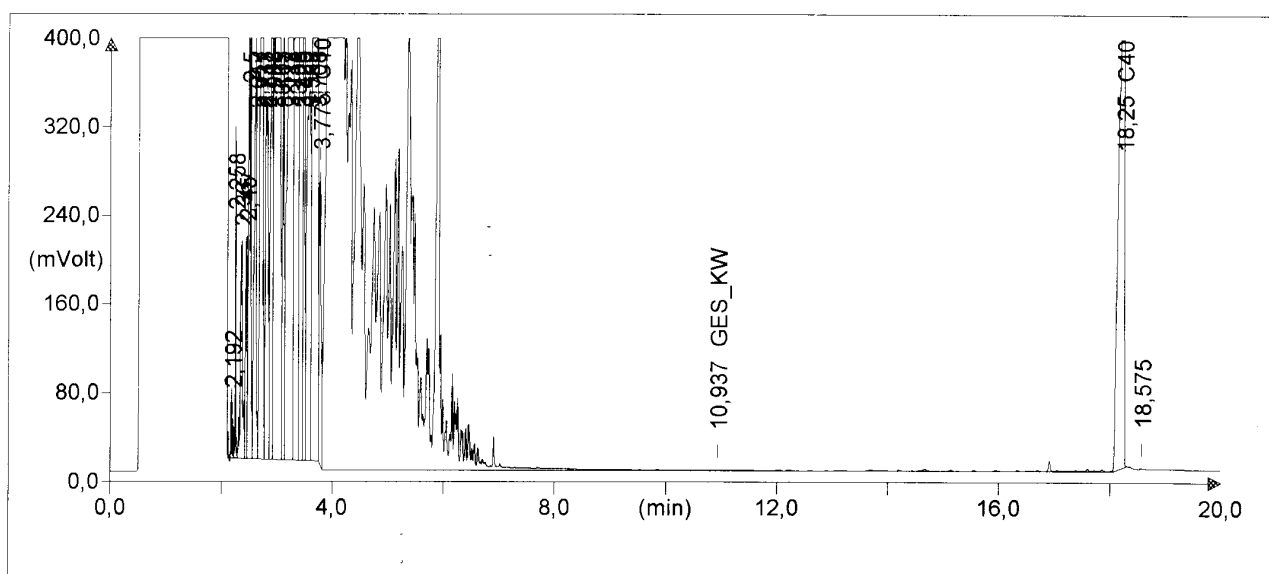




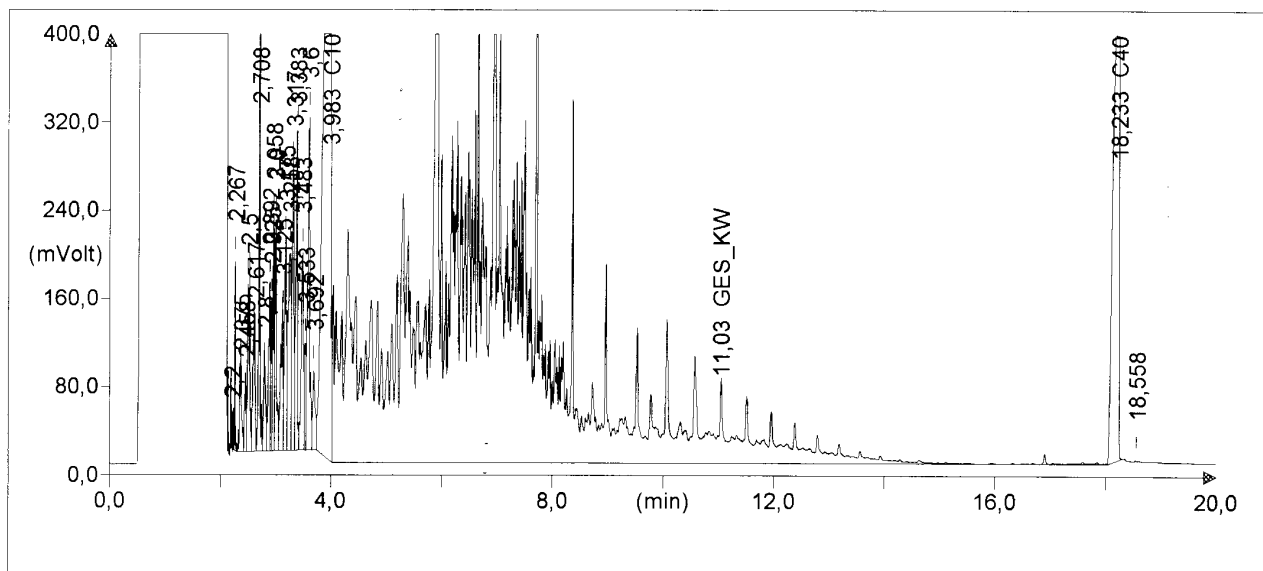
Paraffinöl, Siedepunktbereich 300 - 500°C



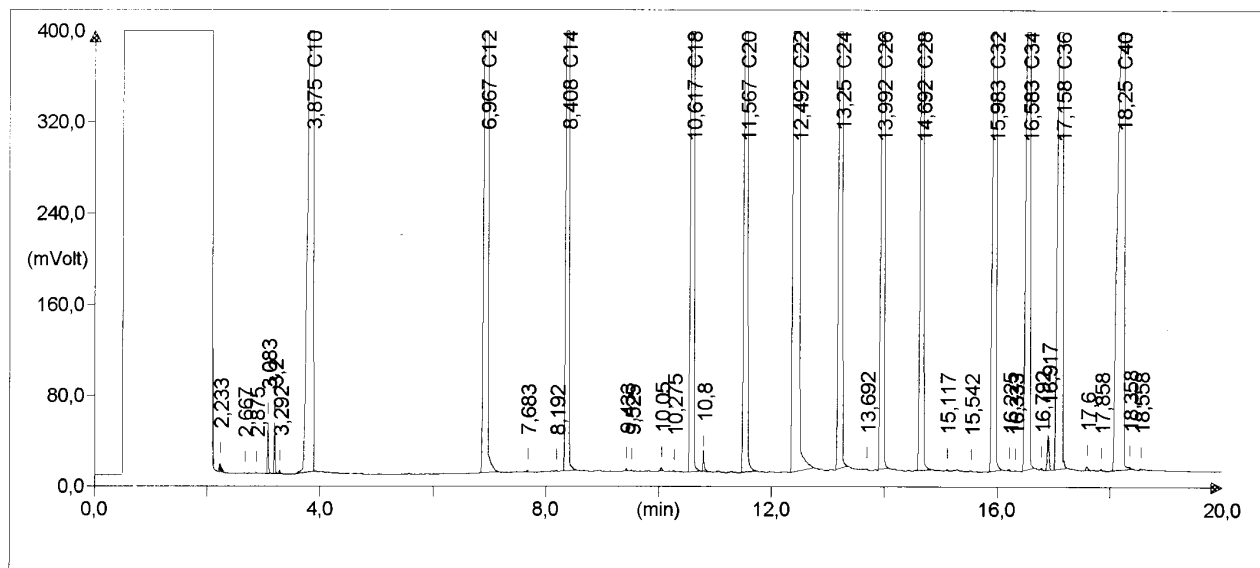
Solvent Naphta



White Spirit



Petrol



n-Alkane mit gerader C-Zahl