

Standardarbeitsanweisung
zur Bestimmung von Methan, Ethen und Vinylchlorid in Wasserproben durch
gaschromatographische Dampfraumanalyse
für GC HP 6890

Anwendungsbereich:

Methan: Konzentrationsbereich 5 bis 10.000 µg/l

Ethen: Konzentrationsbereich 0,1 bis 125 (1.000) µg/l

Vinylchlorid (VC): Konzentrationsbereich 0,1 bis 400 (1.000) µg/l

Probenmatrix : Wasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Trinkwasser

1. Verfahren

Die Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Wasser erfolgt in Anlehnung an die DIN EN ISO 10301 1997-08. Dazu wird ein definiertes Volumen der unfiltrierten Wasserprobe in ein mit Septum und Metallkappe gasdicht verschlossenes Vial gegeben und auf 80 °C erwärmt.

Bei dem statischen Headspace-Verfahren stellt sich ein Gleichgewicht der in Wasser gelösten Komponenten zwischen Gasphase und flüssiger Phase ein. Aus dem Dampfraum wird ein Teilvolumen entnommen und in einen Gaschromatographen überführt. Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe werden dort auf einer Kapillarsäule getrennt und mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert und quantifiziert.

Der Anwendungsbereich ist auf weitere leichtflüchtige Substanzen erweiterbar, die mit FID detektierbar sind (z.B. ausgewählte Leichtflüchtige halogenierte (chlorierte und bromierte) Kohlenwasserstoffe - LHKW, BTEX, Chlorbenzole, FCKW). Der Anwendungsbereich ist spezifisch für jeden Stoff zu bestimmen. Auf der verwendeten PLOT-Säule werden nicht alle LCKW qualitativ getrennt, es wird auf die StAA zur Bestimmung von LHKW und BTEX in Wasserproben verwiesen.

Der prinzipielle Einsatz anderer Detektoren (PID, MS) zur Identifizierung und Quantifizierung ist möglich und muss im Einzelfall auf den Analyten abgestimmt sein.

2. Qualitätsanforderungen an das Personal

Fachpersonal nach Einweisung

3. Raumzuordnung

Chemische Laboratorien nach DIN, einschließlich Abzüge nach DIN

OE I.21 Haus: 8.01 (Modul), Raum: 217, Richard-Willstätter-Str.11 in 12489 Berlin

Querkontamination der leichtflüchtigen Komponenten über die Raumluft ist zu verhindern.

4. Verwendete Chemikalien und Geräte/ Hilfsmittel**4.1 Geräte / Hilfsmittel**

- Gaschromatograph HP 6890 mit FID
- Headspace-Probengeber Combi PAL der Fa. CTC Analytics oder Gerstel

- Trennsäule: PLOT Fused Silica, coating $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, 50 m x 320 μm x 5 μm
- (Chrompac 007515)
- Software HP (hp-ChemStation)
- Drucker
- Vials mit teflonbeschichteten Siliconsepten in Eisenkappen; Nennvolumen 10 ml
- Gasmaus (siehe Abb. 1), Nennvolumen 1000 ml mit Septum. Das Volumen der Gasmaus wird zuvor gravimetrisch über Befüllen mit Wasser unter definierten Temperaturbedingungen ermittelt.
- Eppendorf-Pipette variabel 500-5000 μl
- Injektionsspritzen; Nennvolumen 10 μl , 25 μl , 50 μl , 100 μl , 250 μl , 500 μl , 1000 μl
- Verschlusszange für Vials
- Certanvial 1 bis 1,5 ml und 5 ml
- Analysenwaage der Fa. Satorius/ Mettler mit Drucker

4.2 Chemikalien

- Entionisiertes Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen
- Reinsubstanzen der zu bestimmenden Komponenten
 - o Ethen: Druckdose Reinstgas FLUKA, (Buchs, CH) (>99,95%), Bestellnummer 00489
 - o Methan: Druckdose Reinstgas FLUKA, (Buchs, CH) (>99,995%), Bestellnummer 02391
 - o VC: >99,5 % Reinheit, Druckdose, FLUKA (Buchs, CH)
 - o VC: Stammlösung 100 ng/ μl in Methanol, ULTRA Sci., 1 ml, HC-290-1
- Lösungsmittel zum Herstellen von Verdünnungslösungen (Methanol der Fa. Baker)
- Betriebsgase für die Gaschromatographie (Stickstoff 5.0; Helium 5.0, Wasserstoff 5.0, Synthetische Luft)

5. Kalibration

5.1 Verdünnung der Gase

Die Gasmaus vor Beginn der Verdünnungen reichlich mit Stickstoff spülen.

Die volumetrische Verdünnung der Reinstgase erfolgt über direkte Entnahme aus dem Ventil der Druckgasflasche oder eines entsprechenden Adapters mit einer gasdichten Spritze und Überführung in eine Gasmaus.

Die Verdünnung von 1 ml Gas in 1l Gasvolumen ergibt eine Verdünnung von 1000 ppmV.

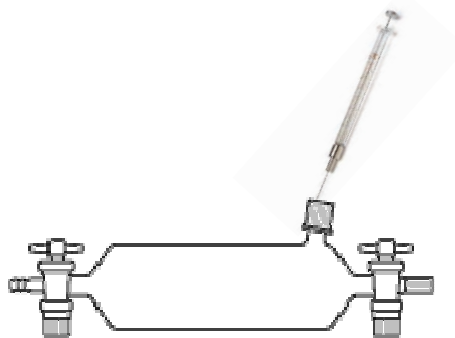


Abbildung 1: Gasmaus und Dosierung

Vor der weiteren Verwendung der Gasmischung muss 20 Minuten zur Homogenisierung der Gase gewartet werden. Die Mischung in der Gasmaus ist arbeitstäglich neu herzustellen.

Sind weitere Verdünnungsschritte erforderlich, so kann von der Verdünnung in der ersten Gasmaus ausgegangen werden. Grundsätzlich sollte die Zahl der Verdünnungsschritte aber minimal gehalten werden.

Zur Qualitätssicherung ist jeder Verdünnungsschritt parallel in einer zweiten Gasmaus oder in einer zweiten separaten Verdünnungsreihe vorzunehmen. Bei Übereinstimmung beider Analysenwerte kann davon ausgegangen werden, dass keine zufälligen Verdünnungsfehler vorliegen.

5.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

Die Kalibration erfolgt über das Gesamtverfahren durch direkte Injektion bekannter Quantitäten der jeweiligen Analyten in das bereits verschlossene Probenvial. Dabei wird für Methan, Ethen und in ausgewählten Untersuchungen auch für VC vom Reinstgas oder den entsprechenden Verdünnungen in der Gasmaus (Abschn. 5.1) ausgegangen.

1. Kalibrierbereich > 100 $\mu\text{g/l}$

Direkte Injektion von Reinstgas in 5 ml Wasser (Vorlage im verschlossenen Vial)

1 μl Methan (Gas, Dichte 0,72g/l) in 5 ml Wasser entspricht 148 $\mu\text{g/l}$

1 μl Ethen (Gas, Dichte 1,26 g/l) in 5 ml Wasser entspricht 252 $\mu\text{g/l}$

1 μl VC (Gas, Dichte 2,64 g/l) in 5 ml Wasser entspricht 528 $\mu\text{g/l}$

Entsprechende Verdünnungen können zur Kalibrierung kombiniert werden.

2. Verdünnungsschritt: 1ml Gas in 1L Gasmaus entspricht 1000 ppmV (V1)

Kalibrierreihe für Konzentrationen < 25 $\mu\text{g/l}$:

100 μl Methan (1000 ppmV; V1) in 5 ml Wasser entspricht 14,8 $\mu\text{g/l}$

100 μl Ethen (1000 ppmV, V1) in 5 ml Wasser entspricht 25,2 $\mu\text{g/l}$

100 μl VC (1000 ppmV, V1) in 5 ml Wasser entspricht 52,8 $\mu\text{g/l}$

Entsprechende Verdünnungen können zur Kalibrierung kombiniert werden.

Dabei sind Dotierungen < 1 μl zu vermeiden, gegebenenfalls sind weitere Verdünnungslösungen anzusetzen. Dotierungen > 200 μl sind ungünstig, da im Vial sonst zusätzlicher Überdruck erzeugt wird.

Die abgefüllten Vials sollten unmittelbar der Messung zugeführt werden.

5.3 Herstellung der Verdünnung aus der Stammlösung für VC

Die Stammlösung (100 ng/ μl) der noch gekühlten Ampulle wird mit einer gasdichten Spritze (Nennvolumen 1ml) in ein Certanvial (Nennvolumen 1,5 ml) überführt. In dem verschlossenen Certanvial ist die Stammlösung im Tiefkühlschrank bis zu 6 Monaten haltbar.

Die Verdünnung der Stammlösung erfolgt gravimetrisch direkt in ein weiteres Certanvial (Nennvolumen 5 ml). In die gravimetrisch bestimmte Vorlage von Methanol wird ein Volumenaquivalent der Stammlösung unter die Oberfläche des Lösungsmittels injiziert. Die Zugabe wird gravimetrisch verfolgt. Die Rückrechnung auf Volumenanteile erfolgt über die Dichte. Verdünnungsschritte, die über das Verhältnis 1:100 hinausgehen, sollten in Teilschritte geteilt werden.

Die Verdünnungslösung ist im verschlossenen Certanvial im Kühlschrank oder Tiefkühlschrank gelagert über einen Monat verwendbar.

Die Herstellung von Kalibrierlösungen erfolgt durch Dotierung Volumenaquivalenter Mengen direkt in das Probenvial. Im Vial sind 5 ml Wasser vorgelegt. Die Dotierung erfolgt in das verschlossene Vial durch das Septum.

VC RM: 100 µg/ml VC in Methanol, Promochem U-HC-290-1, 1ml Ampulle

1. Kalibrierbereich > 20 µg/l

Direkte Injektion von Kalibrierstandard in 5 ml Wasser (Vorlage im verschlossenen Vial):

1 µl VC (100 µg/ml in MeOH) in 5 ml Wasser entspricht 20 µg/l

2. Verdünnungsschritt: 1:100 in Methanol

Kalibrierreihe für Konzentrationen < 20 µg/l:

10 µl VC (100 µg/ml in MeOH) in 5 ml Wasser entspricht 2,0 µg/l

Die abgefüllten Vials sollten unmittelbar der Messung zugeführt werden.

5.4 Identifizierung der einzelnen Komponenten:

Identifizierung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe erfolgt über ihre Retentionszeiten.

6. Durchführung der Prüfung

6.1 Blindwert:

Für die Blindwertkontrolle wird mit der Eppendorfpipette 5 ml entionisiertes Wasser in ein Vial gegeben. Anschließend wird das Vial mit Septum und Eisenkappe fest verschlossen, dabei mit Verschlusszange an mindestens 2 Punkten fest andrücken.

Die Blindwertkontrolle sollte arbeitstäglich erfolgen.

6.2 Kalibrierung:

Die Kalibrierlösungen werden nach 5.2 und 5.3 hergestellt.

Für die Kalibrierung ist es sinnvoll, wenigstens 2 Messungen pro Kalibrierpunkt durchzuführen, die äquidistant über die gesamte Untersuchungsreihe verteilt sind.

Wird die Kalibration über einen Kalibrationsbereich über mehrere Zehnerpotenzen durchgeführt, so ist damit zu rechnen, dass die Kalibration nicht linear auswertbar ist. In diesem Fall ist der Kalibrationsbereich der Probe anzupassen und die Kalibrierpunkte sind in diesem Bereich äquidistant zu verteilen.

6.3 Untersuchungsprobe

Die Untersuchungsprobe in einer blasenfrei abgefüllten Probenflasche (Braunglas, Schliffstopfen) ist bis unmittelbar vor die Entnahme einer Teilprobe zur Analytik gekühlt zu lagern.

Von der zu untersuchenden Wasserprobe werden vom Boden der Flasche 5 ml mit einer Eppendorfpipette entnommen und in ein Vial überführt. Das Vial wird sofort verschlossen.

Sind Verdünnungen erforderlich, so ist diese unmittelbar im Vial durchzuführen. Dazu wird das entsprechende Volumen Destwasser vorgelegt und ein Teilvolumen des Probenwassers unter die Oberfläche dotiert. Das Vial wird sofort verschlossen. Das Gesamtvolumen der Verdünnung muss 5 ml betragen. Verdünnungen von 1:10 (4,5 ml Destwasser + 500 µl Probenwasser) und 1:100 (4,95 ml Destwasser + 50 µl Probenwasser) sind gängige Größenordnungen.

Von jeder Probe ist mindestens eine Dreifachbestimmung durchzuführen.

Können die abgefüllten Vials nicht unmittelbar der Analytik zugeführt werden, so können sie über Kopf gestellt bis zu 48 h im Kühlschrank aufbewahrt werden.

6.4 Kontrollprobe

Es sind zwei Kontrollproben arbeitstäglich zu messen. Sie sind im oberen und im unteren Bereich der Kalibration anzusiedeln. Die Messung erfolgt verteilt auf die Probentabelle, also nicht unmittelbar nacheinander.

Als Kontrollproben sind zwei Kalibrierpunkte der VC-Analytik geeignet, die aus der Methanol - Stammlösung oder deren Verdünnungslösung (siehe 5.3) hergestellt werden.

Die Auswertung erfolgt für die Retentionszeit und die Peakfläche. Die Ergebnisse sind in Kontrollkarten zu dokumentieren.

6.5 Messprogramm

Probenaufgabe: CombiPAL (CTC Analytics)

Volumenverhältnis: 1:1 (5 ml Probenvolumen in 10 ml Probenvial)
Inkubationstemperatur: 60 °C
Inkubationszeit: 15 min
Agitator: Intervall 10:1, Schütteln mit 200 U/min

Injektion: INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Split
Initial temp: 150 °C
Pressure: 32.20 psi
Split ratio 10:1
Split flow: 59.9 ml/min
Total flow: 69.0 ml/min
Gas type: Helium

Chromatographie: Geräteparameter für HP 6890, Agilent

Column 1: Capillary Column
PLOT Fused Silica, Coating Al₂O₃/KCL, Chrompac 007515
Max temperature: 200 °C
Nominal length: 50.0 m
Nominal diameter: 320.00 µm
Nominal film thickness: 5.00 µm
Mode: constant flow
Initial flow: 6.0 ml/min
Nominal init pressure: 32.21 psi
Average velocity: 61 cm/sec

Oven:
Initial temp: 40 °C
Initial time: 1.00 min

Ramps:

#	Rate	Final temp.	Final time
1	70.0 °C/min	200 °C	10.00 min

Post temp.: 50 °C
Post time: 0.00 min
Run time 13.29 min

Detektor: FID

Temperature: 300 °C
Hydrogen flow: 30.0 ml/min
Air flow: 300.00 ml/min
Mode: Constant makeup flow
Makeup flow: 10.0 ml/min
Makeup Gas Type: Nitrogen

7. Auswertung

7.1 Auswertung der Chromatogramme

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über die geräteinterne Software (Chemstation).

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

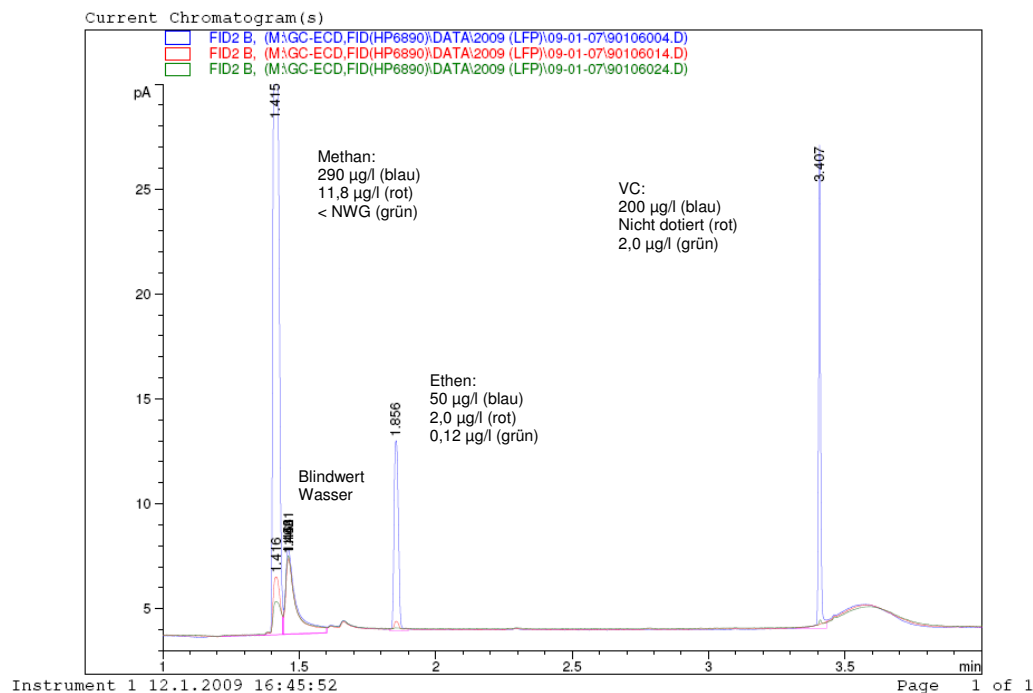


Abbildung 2: Beispielchromatogramm, Messparameter siehe 6.5

Die Zuordnung der Peaks zu den Analyten erfolgt über die Retentionszeiten. Die Qualitative Absicherung der Zuordnung erfolgt über die Bestimmung mit anderen geeigneten Detektoren:

- Methan: Pulse Discharge Detektor (PDD)
- Ethen: Photo Ionisationsdetektor (PID) oder PDD
- VC: Massenspektrometer (MS) oder PID oder DB624/ FID

Die Peakflächen sind über automatische Integration zu ermitteln. Der Methanpeak muss vielfach manuell integriert werden. Es ist darauf zu achten, dass die manuelle Integration (Basislinie und Lot fällen) in der Probe und der Kalibration identisch durchgeführt wird.

7.2 Auswertung der Messergebnisse

Die Quantifizierung erfolgt über die Verhältnisse der Peakfläche zur Konzentration in der Kalibration. Die erhaltenen Wertepaaren der Verhältnisse y_i und x_i die Bezugsfunktion werden graphisch dargestellt und durch lineare Regression die Ausgleichsgerade nach Gleichung (1) ermittelt.

$$y_i = m_i x_i + b_i \quad (1)$$

- y_i Messwert (abhängige Variable) der Substanz i bei der Kalibrierung in Abhängigkeit von x_i , Einheit auswertungsabhängig, z. B. Flächenwert;
- x_i (unabhängige Variable) Molkonzentration der Substanz i in der dotierten Gasphase, (ppmV);
- m_i Steigung der Bezugsgeraden von y_i in Abhängigkeit von x_i ;
- b_i Achsenabschnitt der Bezugsgeraden auf der Ordinate, Einheit auswertungsabhängig (ppmV).

Durch Umstellung der Gleichung (1) nach x_i wird die Konzentration der Substanz in der Gasphase berechnet:

$$x_i = (y_i - b_i) / m_i \quad (2)$$

Der Arbeitsbereich muss im linearen Bereich der Kalibration liegen. Die Softwareeinstellungen der statistischen Auswertung müssen so gewählt sein, dass der Achsendurchgang nicht durch Null getunt wird (Zero: „Ignore“, nicht „include“ oder „force“). In der Kalibration für Methan ist der Blindwert als Kalibrierpunkt einzubeziehen.

7.3 Ergebnisangabe

Angabe des Ergebnisses auf zwei signifikante Stellen, Dimension sofern durch den Auftraggeber nicht anders gefordert: $\mu\text{g} / \text{l}$.

Sofern der Auftraggeber es fordert, wird die Ergebnisunsicherheit als Standardabweichung (absolut, in $\mu\text{g}/\text{l}$) oder relative Standardabweichung (in Prozent) oder als Vertrauensbereich (VB, in $\pm \mu\text{g}/\text{l}$) angegeben. Dabei sind folgende statistische Voraussetzungen zu schaffen: mindestens 3 (routinemäßig 5) Parallelbestimmungen ($n > 3$) und $\alpha = 0,05$ bzw. $P = 95\%$ für die Berechnung des Vertrauensbereichs:

$$\text{VB} = \pm \text{SR} * t_{\alpha=0,05, f=n-1} / \sqrt{n} \quad (3)$$

SR Standardabweichung

VB Vertrauensbereich

$t_{\alpha=0,05, f=n-1}$ Faktor der t-Verteilung bei 95% Wahrscheinlichkeit und $n - 1$ Freiheitsgraden

n Anzahl der Wiederholmessungen

Der Faktor t ist statistischen Tabellenwerken zu entnehmen: $t_{(0,05, n=3)} = 4,303$; $t_{(0,05, n=5)} = 2,776$

Falls der Auftraggeber es fordert, wird die Ergebnisunsicherheit (Vertrauensbereich) im Falle der über Probenaufstockung ermittelten Werte entsprechend der DIN 32633; 12/1998; "Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition, Verfahren, Auswertung" angegeben. Es sind folgende statistische Voraussetzungen zu schaffen: 4 Aufstockungen, 1 Nullprobe ($n=5$), $\alpha = 0,05$ bzw. $P = 95\%$ ($t_{\alpha=0,05, f=3} = 3,182$).

8. Qualitätssicherung

Die Kalibration über das Gesamtverfahren wird entsprechend Abschn. 6.2 vorgenommen und ist mindestens 14-tägig durchzuführen, wenn durchgängig gemessen wird. Die Gültigkeit der Proben wird durch mitgeführte Kontrollproben entsprechend Abschn. 6.4 arbeitstäglich überprüft.

Alle Analysenproben werden mindestens 3x gemessen. Der Mittelwert sollte eine relative Standardabweichung von 5% nicht überschreiten. Wenn Verdünnungsschritte (Abschn. 6.3) erforderlich sind, so sollten die Ergebnisse für ausgewählte Analyten nach Möglichkeit mit anderen Verdünnungsschritten oder der Originalprobe auf Plausibilität verglichen werden. Werden parallel weitere Analysenverfahren eingesetzt, so ist die Quantifizierung untereinander aus Plausibilität zu prüfen. Die Ergebnisse sollten innerhalb einer Standardabweichung von 20% liegen.

Der Gerätezustand des FID ist anhand des Grundlevels zu überprüfen, die Erfassung sollte arbeitstäglich erfolgen und im Gerätebuch dokumentiert werden.

Es wird mit diesem Verfahren an Ringversuchen und Vergleichsmessungen teilgenommen. Die Teilnahme an Ringversuchen ist im QMH zu dokumentieren.

Validierung: Die Validierungsunterlagen sind im Geräteordner abgelegt.

Nach Reparaturen Gerätefreigabe: Geräteverantwortlicher

9. Protokollierung und Datensicherung

Es wird ein Messbuch geführt, in dem die gemessenen Proben notiert und Bemerkungen zur Methode und zum Gerät eingetragen werden.

Über die Herstellung der Kalibrierlösungen und die Vorbereitung der Untersuchungsproben wird ein Protokoll angefertigt.

Die elektronische Datensicherung der Rohdaten erfolgt auf der Festplatte des Geräterechners und parallel auf externen Laufwerken (CD oder Server). Alternativ können die Daten der Kalibration und der Probe in Papierform aufbewahrt werden.

Die Datenblätter werden in Ordnern in Form der Chromatogramme mit Report, Ergebnislisten und Protokollen 2 Jahre aufbewahrt.

Die elektronische Datensicherung (OE I.21) erfolgt spätestens jährlich auf CD oder Server (M:\GC-ECD, FID(HP6890)\Data bzw. ... \Methods) und ist mindestens zwei Jahre aufzubewahren.

10. Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen

Die Hinweise der Hersteller bzw. Sicherheitsdatenblätter sind zu beachten, ebenso die Richtlinien der Laboratorien sowie die Merkblätter der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie.

11. Entsorgung von Chemikalien, Prüfobjekten u.a.

Gering kontaminierte wässrige Lösungen können in die Abwasserleitung gegeben werden, ansonsten werden sie in Fässern von I.21 gesammelt und der OE 0.006 übergeben. Die organischen Lösungen werden in den dafür vorgesehenen Abfallflaschen für Lösungsmittel gesammelt und der OE 0.006 (Arbeitsschutz, betrieblicher Umweltschutz) zur Entsorgung übergeben.

12. Verantwortlichkeiten

Für die Einhaltung der Haltbarkeitsfristen von Stammlösungen und die Bestellung von Chemikalien:

OE I.21 Frau Dorgerloh

Die Analysenberichte dürfen in Form von Prüfberichten und nach der Kontrolle durch die Projektbearbeiter weitergegeben werden.

13. Zitierte Normen

DIN EN ISO 10301; 08/1997, Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe

DIN 32633; 12/1998, Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition, Verfahren, Auswertung