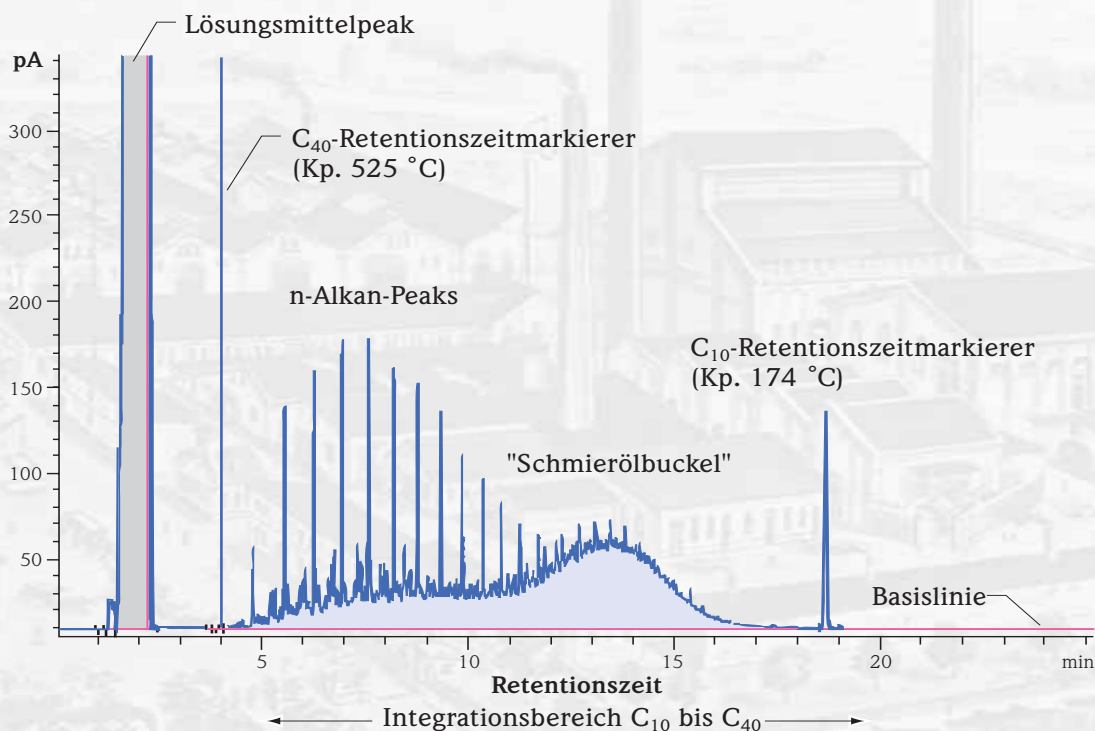




# Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen



Handbuch Altlasten, Band 3, Teil 5

# Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen

Wiesbaden 2005

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie



# Inhalt

1	Einleitung .....	5
2	Grundlagen für die Auswertung von MKW-Gaschromatogrammen .....	6
2.1	Mineralölkohlenwasserstoffe .....	6
2.2	GC-Bedingungen .....	8
2.3	Erläuterung ausgewählter MKW-Gaschromatogramme .....	9
3	Sammlung von MKW-Gaschromatogrammen .....	15
3.1	MKW-Standards .....	16
3.2	Originalproben verschiedener Mineralölprodukte .....	19
3.3	Originalproben von Biodiesel, biogenen Ölen und Fetten .....	25
3.4	Sonstige Proben .....	27
	Stichwortverzeichnis .....	31
	Literatur .....	32
	Verzeichnis der Anhänge .....	34
Anhang A	Grundlagen der Gaschromatographie .....	35
A.1	Allgemeines .....	35
A.2	Das gaschromatographische System .....	35
Anhang B	MKW-Analysenverfahren .....	37
B.1	Allgemeines .....	37
B.2	Wasseranalytik .....	37
B.3	Boden- und Abfallanalytik .....	38
B.4	Vergleich der GC-Methoden mit den IR-Methoden .....	39
Anhang C	Fehlerquellen bei MKW-GC-Analysen .....	41

# 1 Einleitung

Die Gaschromatographie (GC) ist ein weit verbreitetes Analysenverfahren zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen in Umweltmedien wie Wasser und Boden. Typische altlastrelevante Stoffe wie BTEX, LCKW, PAK und PCB werden routinemäßig mittels Gaschromatographie bestimmt.

Bei der quantitativen Bestimmung von **Mineralölkohlenwasserstoffen** (MKW) wird die GC-Methode dagegen erst seit wenigen Jahren eingesetzt. In der Vergangenheit wurde für die Bestimmung von MKW in Wasserproben das H18-Verfahren nach DIN 38409 Teil 18 [4] angewandt. Für die Bestimmung von MKW in Feststoffen wie Abfall und Boden lagen keine Normen vor, die Bestimmung erfolgte „analog H18“ [19]. Diese Verfahren verwendeten als Extraktionsmittel das vollhalogenierte Frigen 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon 113 oder R 113)<sup>1</sup>. Aufgrund der ozon-schichtschädigenden Wirkung der vollhalogenierten Frigene ist der Einsatz des H18-Verfahrens bei der Wasseranalytik seit 2002 verboten<sup>2</sup>. Bei der Bodenanalytik ist die Verwendung von R 113 nach Möglichkeit zu vermeiden [9, 23]<sup>3</sup>. Da mittlerweile validierte GC-Verfahren für die Matrix Boden zur Verfügung stehen, ist auch für Bodenuntersuchungen die weitere Anwendung von Verfahren „analog H18“ ausgeschlossen.

Das gaschromatographische MKW-Analysenverfahren ist zwar wesentlich aufwändiger und damit teurer als das bisher angewandte H18-Verfahren, hat aber einen wichtigen Vorzug. Bei der Auswertung von MKW-Gaschromatogrammen sind Rückschlüsse über die Art, die Zusammensetzung und den Abbau der Mineralölprodukte in einer Probe möglich, z. B. durch den Vergleich der Peakmuster des ursprünglich freigesetzten Mineralölproduktes mit den Peakmustern der im Wasser oder Boden nachgewiesenen MKW.

Das vorliegende Handbuch richtet sich an Mitarbeiter in Behörden, Ingenieurbüros und Analytiklaboratorien, die bei der Erkundung und Beurteilung von Mineralölschäden beteiligt sind. Ziel des Handbuchs ist es, anhand typischer und aussagekräftiger Gaschromatogramme den Anwendern Hilfestellungen für die qualitative Auswertung von Gaschromatogrammen zu geben. Dabei soll deutlich werden, dass bei MKW-Untersuchungen nicht nur das eigentliche Analysenergebnis – also eine Konzentration [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ] oder ein Schadstoffgehalt [ $\text{mg}/\text{kg TM}$ ] – in einem Gutachten aufgeführt werden soll, sondern auch das dazugehörige Gaschromatogramm, um die Vorteile der GC-Methode nutzen zu können. Weiterhin soll durch die Vermittlung von analytischem Basiswissen die Kommunikation zwischen Behörden/Ingenieurbüros und Analytiklaboratorien erleichtert werden. Das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) ist gerne bereit, bei der Interpretation von MKW-Gaschromatogrammen mitzuwirken.

**MKW-Analytik  
früher und heute**

**Vorzug der  
GC-Methoden**

**Adressaten und Ziel  
des Handbuchs**

<sup>1</sup> Bei der H18-Methode werden die Kohlenwasserstoffe als Summenparameter bestimmt, indem die C-H-Valenzschwingungsbanden mittels Infrarotspektroskopie detektiert werden. Voraussetzung für die Verwendung der Infrarotspektroskopie ist ein Lösungsmittel, das selbst keine Schwingungsbanden in dem für Kohlenwasserstoffe relevanten Bereich aufweist. Hierzu wird das vollhalogenierte Lösungsmittel 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon 113 oder R 113) eingesetzt [23].

<sup>2</sup> Auf der 11. Vertragsstaatenkonferenz im Jahr 1999 zum Montrealer Protokoll [20] wurden Beschlüsse zum Verbot vollhalogenerter Lösungsmittel zu Analysezwecken getroffen. Decision XI/15 beinhaltete, dass FCKW bei der MKW-Bestimmung in Wasserproben bis zum Jahr 2002 eingesetzt werden durften.

<sup>3</sup> Im Sinne von Artikel 3 Abs. 1 der EG-Verordnung Nr. 2037/2000 ist die Anwendung von FCKW für wesentliche Verwendungszwecke wie Analysen nur möglich, wenn keine geeigneten Alternativen zur Verfügung stehen [9].

## Aufbau des Handbuchs

Das vorliegende Handbuch ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 werden anhand einiger MKW-Gaschromatogramme die wesentlichen Punkte erläutert, die bei der Auswertung von Chromatogrammen zu beachten sind. Kapitel 3 zeigt eine Sammlung repräsentativer Gaschromatogramme. Neben den Gaschromatogrammen von Original-Mineralölprodukten (Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl, Schmieröl) und biogenen Ölen/Fetten werden Gaschromatogramme von Wasser- und Bodenproben realer Schadensfälle vorgestellt.

## Anhänge

In den Anhängen zum Handbuch sind weiterführende Detail- und Hintergrundinformationen zur GC-Analytik von MKW enthalten. In Anhang A wird die allgemeine Funktionsweise eines Gaschromatographen kurz beschrieben. In Anhang B werden gaschromatographische MKW-Analysenverfahren für Wasser- und Bodenproben erläutert. Weiterhin werden die Unterschiede zwischen den aktuellen GC-Verfahren und den in der Vergangenheit angewandten Analysenmethoden auf Basis der Infrarotspektroskopie (DEV H18, KW 85) erläutert [4, 19]. In Anhang C werden typische Fehlerquellen aufgeführt, die bei der GC-Analytik von MKW auftreten können.

## 2 Grundlagen für die Auswertung von MKW-Gaschromatogrammen

In diesem Kapitel werden MKW-Gaschromatogramme anhand von Beispielen erläutert. Weiterführende Detailinformationen können den Anhängen entnommen werden. Dort werden auch Fehlerquellen und mangelhafte Chromatogramme beschrieben.

### 2.1 Mineralölkohlenwasserstoffe

Als Mineralöle bezeichnet man in der petrochemischen Industrie die flüssigen Produkte, die bei der Destillation von Erdöl<sup>4</sup> entstehen. Wichtige Mineralölprodukte sind Benzin, Kerosin, Heizöl, Diesel und Schmieröl.








## Mineralöle

## Kohlenwasserstoffe

Mineralölprodukte setzen sich aus einer Vielzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe zusammen (s. Tab. 1). Kohlenwasserstoffe sind organische Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Hauptbestandteile der Mineralölprodukte sind meist gesättigte Kohlenwasserstoffe, die als Alkane oder Paraffine bezeichnet werden. Diese können verzweigt (iso-Alkane) oder unverzweigt (n-Alkane) sein. Ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe werden als Cycloalkane, Cycloparaffine oder Naphthene bezeichnet. Weitere Kohlenwasserstoffe sind Aromaten, Alkylaromaten und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Als Nebenbestandteile in Mineralölkohlenprodukten können ungesättigte Kohlenwasserstoffe auftreten (Alkene oder Olefine).

<sup>4</sup> Erdöl bzw. Rohöl ist ein flüssiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Es enthält gasförmige, flüssige, salbenartige und feste Bestandteile. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff sind geringe Anteile von Stickstoff und Schwefel enthalten. Ausgangsmaterial von Erdöl waren maritime Organismen, vor allem Algen.

**Tab. 1:** Qualitative chemische Zusammensetzung von Mineralölen (Auswahl der wichtigsten Stoffklassen)

Stoffklasse	Beispiel	Summenformel	Strukturformel
n-Alkane, n-Paraffine	n-Dekan	$C_{10}H_{22}$	
Iso-Alkane, iso-Paraffine	3-Methylnonan	$C_{10}H_{22}$	
Cycloalkane, Cycloparaffine, Naphthene	Cyclohexan	$C_6H_{12}$	
Indan, Inden, Tetralin	Indan	$C_9H_{10}$	
Benzol und Alkylaromaten	Toluol	$C_7H_8$	
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	
Alkene, Olefine	1-Okten	$C_8H_{16}$	

Erdöle sind Vielstoffgemische, deren Zusammensetzung regional sehr unterschiedlich ist. Zur großtechnischen Gewinnung von Mineralölprodukten aus Erdöl nutzt man die unterschiedlichen Siedepunkte der Erdölbestandteile. Durch Destillation werden Mineralölfractionen gewonnen, die verschiedene Siedebereiche aufweisen (s. Tab. 3 auf S. 12). Diesel enthält beispielsweise Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte (Kochpunkt  $K_p$ ) mindestens  $160\text{ }^\circ\text{C}$  und höchstens  $390\text{ }^\circ\text{C}$  betragen.

Auch bei der gaschromatographischen Analyse von Mineralölprodukten werden die Kohlenwasserstoffe aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte getrennt. In Kapitel 3.2 sind Gaschromatogramme verschiedener Mineralprodukte aufgeführt. Erkennbar ist, dass Gaschromatogramme eines Mineralölproduktes ein charakteristisches Aussehen aufweisen. In einigen Mineralölprodukten sind bestimmte Verbindungen erkennbar, z. B. n-Alkane in Diesel (s. Abb. 1). Im Regelfall können Einzelverbindungen jedoch nicht oder nur unter hohem analytischem Aufwand identifiziert werden [21, 26].

Der Begriff Mineralölkohlenwasserstoff bzw. MKW wird in der Analytik verwendet und hat so Eingang in gesetzliche Regelungen gefunden, z. B. in die Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [3]. Der Parameter MKW ist ein Summenparameter<sup>5</sup>. Bei der gaschromatographischen Bestimmung von MKW in Boden [7, 13] und Wasser [5] werden nur diejenigen Verbindungen quantifiziert, deren Retentionszeiten zwischen n-Dekan ( $C_{10}$ ) und n-Tetracontan ( $C_{40}$ ) liegen<sup>6</sup>. Diese Verbindungen weisen einen Siedebereich von  $175\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $525\text{ }^\circ\text{C}$  auf und zählen insbesondere zu den in Tab. 1 genannten Stoffklassen. Nicht quantifiziert werden Stoffe mit einem Siedepunkt unter  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , z. B. die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX) und Methyltertiärbutylether (MTBE), sowie schwerflüchtige Stoffe mit einem Siedepunkt über  $525\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mit dem Summenparameter MKW werden u. U. auch Stoffe erfasst, die nicht zu den MKW zählen. Dies können z. B. PCB und Nitrotoluole sowie einige langkettige Ether und Ester sein, sofern diese in hohen Konzentrationen vorliegen und bei der Extraktreinigung mittels Florisil® nicht entfernt werden.

<sup>5</sup> Mit Summenparametern werden keine Einzelkomponenten bestimmt, sondern es werden Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst. Summenparameter sind z.B. TOC, CSB, AOX, MKW.

<sup>6</sup> und die nicht an Florisil® adsorbieren.

## Trennung von Vielstoffgemischen

## Siedepunkte

## Mineralölkohlenwasserstoffe

## Summenparameter

## Quantifizierung

## Störstoffe

## 2.2 GC-Bedingungen

### beteiligte Analytiklabore

Die im Handbuch gezeigten MKW-Gaschromatogramme wurden von den Analytiklaboren **alphacon GmbH** in Ganderkesee (Labor A), **wave GmbH** in Stuttgart (Labor B) und vom Umweltanalytiklabor des **Landesbetriebes Hessisches Landeslabor** in Wiesbaden (Labor C) erstellt. Die Chromatogramme der drei genannten Analytiklabore wurden unter folgenden GC-Bedingungen aufgenommen:

**Tab. 2:** Beispiele für GC-Bedingungen bei MKW-Analysen

	Labor A	Labor B	Labor C
Injektionstechnik	Cool on Column	Splitless mit S/SL-Injektor	Splitless mit S/SL-Injektor druckprogrammiert
Injektortemperatur	63 °C bei der Injektion	375 °C	45 °C bei der Injektion
Injektionsvolumen	wechselnd, z. B. 1 µl	2 µl	2 µl
Vorsäule	deaktiviert, fused silica unbelegt, Länge 2 m, Innendurchmesser (ID) 0,32 mm	keine	keine
Trennsäule	SGE-HAT-5 Länge 15 m Innendurchm. 0,32 mm Filmdicke 0,5 µm	Varian CP 7491 L 15 m, ID 0,32 mm FD 0,1 µm	DB-1HT, L 15 m ID 0,32 mm FD 0,1 µm
Trärgas	Helium 1,9 ml/min constant flow (0,37 bar)	Helium 2,2 ml/min constant flow	Helium 2,1–6 ml/min
Temperaturprogramm	60 °C für 1 Min. 20 °C pro Min. auf 350 °C 350 °C für 20 Min.	45 °C für 2,5 Min. 35 °C pro Min. auf 320 °C 320 °C für 5 Min.	35 °C für 4 Min. 35 °C pro Min. auf 340 °C 340 °C für 8 Min.
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID) Detektortemperatur 350 °C Wasserstoff 40 ml/min Synthetische Luft 400 ml/min Make-up Gas Stickstoff 40 ml/min	Flammenionisationsdetektor (FID) Detektortemperatur 375 °C Wasserstoff 40 ml/min Synthetische Luft 450 ml/min Make-up Gas Stickstoff	Flammenionisationsdetektor (FID) Detektortemperatur 340 °C Wasserstoff 30 ml/min Druckluft 350 ml/min Make-up Gas Helium 30 ml/min
Bestimmungsgrenze	Wasser (DIN EN ISO 9377-2) 0,1 mg/l Boden (E DIN ISO 16703) 100 mg/kg TM Boden (HLUG) [13] 75 mg/kg TM	Wasser (DIN EN ISO 9377-2) 0,1 mg/l Boden (E DIN ISO 16703) 100 mg/kg TM	Wasser (DIN EN ISO 9377-2) 0,1 mg/l Boden (HLUG) [13] 75 mg/kg TM

### Erscheinungsbild eines Chromatogrammes

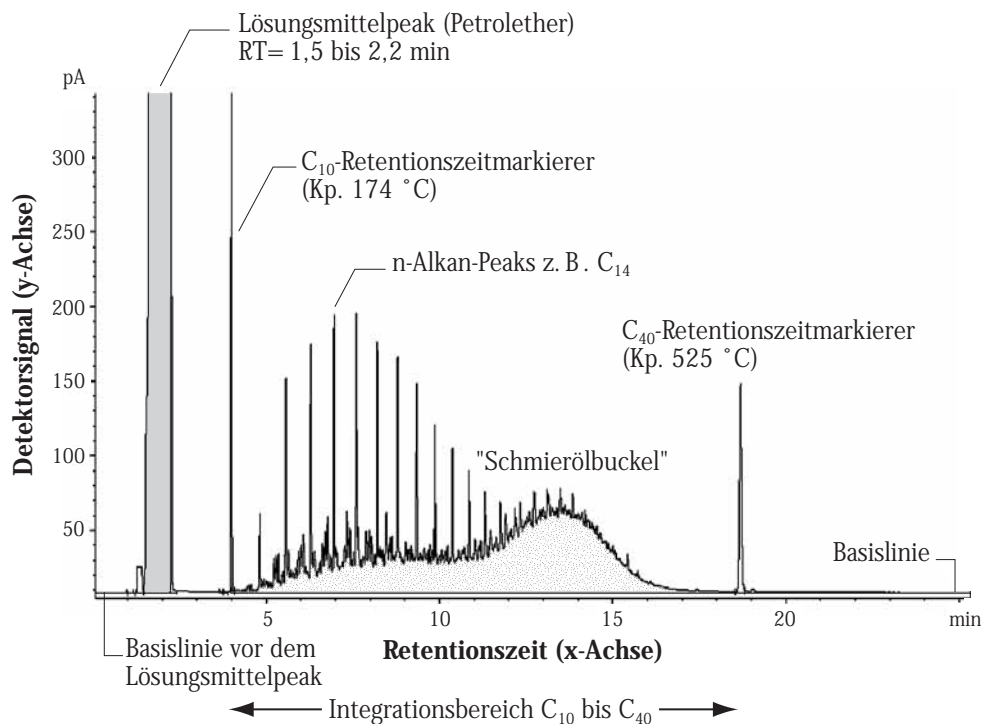
Das Erscheinungsbild eines Chromatogramms hängt von einer Vielzahl von Randbedingungen ab, vor allem von den angewendeten Trennbedingungen und der Betriebsweise des Gaschromatographen. Chromatogramme identischer Proben können daher je nach Analytiklabor im Detail unterschiedlich aussehen (z. B. Beschriftung und Streckung der x- und y-Achsen, Art der Basislinienkorrektur). Chromatogramme, deren Erscheinungsbild von den nachfolgenden und in Kapitel 3 gezeigten Chromatogrammen abweicht, können ebenfalls fachmännisch erstellt und auswertbar sein.



## 2.3 Erläuterung ausgewählter MKW-Gaschromatogramme

Sollen MKW-Chromatogramme von Wasser- und Bodenproben fachgerecht und detailliert ausgewertet werden, müssen zusätzlich MKW-Standard-Gaschromatogramme vorliegen, die unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden. Diese sind der **Diesel-Schmieröl-Standard** im mittleren Kalibrierbereich (Abb. 1) und die **n-Alkan-Testmischung** (Abb. 2). In diesem Kapitel werden sowohl die MKW-Standard-Chromatogramme als auch Chromatogramme je einer realen Wasser- und Bodenprobe erläutert.

Das Gaschromatogramm in Abb. 1 zeigt einen Diesel-Schmieröl-Standard, bestehend aus je 50 Gew.% additivfreiem Diesel und additivfreiem Schmieröl gelöst in Petrolether.



**Abb. 1**  
Gaschromatogramm  
(GC-FID) eines  
MKW-Kalibrierstandards  
Diesel/Schmieröl.

### Erläuterungen

#### Retentionszeit (x-Achse)

Die Retentionszeit (RT) ist auf der x-Achse in Minuten ablesbar. Die Injektion des Probenextrakts auf die Säule erfolgt bei RT = 0 Minuten. Das oben gezeigte Chromatogramm endet bei RT = 25 Minuten. Die Gesamtdauer des Chromatographielaufs ist allerdings länger, sie beträgt ca. 40 Minuten. Die relativ lange Laufzeit ist erforderlich, um schwerflüchtige Probenbestandteile von der Säule zu entfernen. Damit soll vermieden werden, dass schwerflüchtige Probenbestandteile verschleppt und im Chromatogramm der nachfolgenden Analyse auftreten.

#### Detektorsignal (y-Achse)

Das Detektorsignal ist auf der y-Achse als Stromstärke in Pikoampere (pA) angezeigt und beschreibt die Peakhöhe. Alternativ kann die nach der elektronischen Verstärkung erzeugte Spannung in Millivolt (mV) auf der y-Achse aufgetragen werden. Die Intensität des Detektorsignals ist proportional zur Masse der detektierten MKW. Bei der quantitativen Auswertung eines Chromatogramms ist nicht die Peakhöhe, sondern die Fläche unter einem Peak relevant (Fläche =  $\int$  Detektorsignal  $\times$  Zeit).

### Lösungsmittelpeak

Im Chromatogramm ist zwischen  $RT = 1,5$  und  $2,2$  Minuten der Lösungsmittelpeak erkennbar (grau). Der Peak ist deutlich größer als die Peaks der zu bestimmenden Verbindungen. Daher ist er oben abgeschnitten und erscheint sehr breit. Als Lösungsmittel wurde Petrolether verwendet.

### Retentionszeitmarkierer (Retentionszeitfenster-Markierungssubstanz)

Im Chromatogramm ist bei  $RT = 4,0$  Minuten der  $C_{10}$ -Retentionszeitmarkierer (n-Dekan) und bei  $RT = 18,8$  Minuten der  $C_{40}$ -Retentionszeitmarkierer (n-Tetracontan) erkennbar.

### Basislinie

Die Basislinie ist das Grundrauschen des Detektorsignals ohne Probensignale. In Probenchromatogrammen ist die Basislinie dort erkennbar, wo keine Signale durch Analyten auftreten, z. B. links vor dem Lösungsmittelpeak.

Mit steigender Säulentemperatur tritt das Säulenbluten stärker hervor und die Basislinie driftet weg, da Teile der stationären Phase bei höheren Ofentemperaturen verstärkt abdampfen. Im gezeigten Chromatogramm wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Hierzu wurde ein Chromatographielauf ohne Injektion eines Lösungsmittels bzw. einer Probe durchgeführt. Das so erhaltene Leerchromatogramm wurde vom Probenchromatogramm rechnerisch abgezogen. Alternativ kann ein Lösungsmittel-Blindwertchromatogramm abgezogen werden, d. h. das nach Injektion eines Lösungsmittels erhaltene Chromatogramm.

### Integrationsbereich $C_{10}$ bis $C_{40}$

Der Integrationsbereich (gepunktete Fläche) beginnt links unmittelbar hinter dem Ende des Peaks des  $C_{10}$ -Retentionszeitmarkierers und endet rechts direkt vor dem Peak des  $C_{40}$ -Retentionszeitmarkierers.

Die untere Grenze des Integrationsbereiches ist eine horizontale Linie. Die Höhe dieser Linie ist gleich der Höhe der Basislinie vor dem Lösungsmittelpeak. Im Beispiel liegt sie bei etwa 8 pA (Detektorsignal bei  $RT = 1$  Minute). Die obere Grenze wird durch die Detektorsignale der Peaks gebildet. Die eingeschlossene gepunktete Fläche wird integriert.

### n-Alkan-Peaks

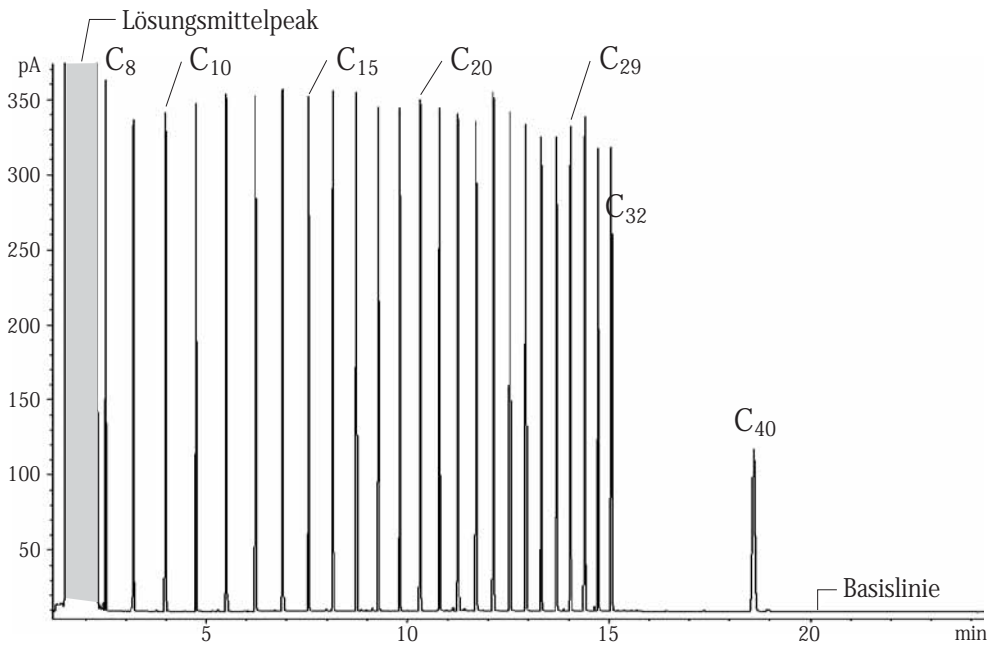
Diesel, Heizöl und Kerosin enthalten einen hohen Anteil an n-Alkanen, die im Chromatogramm deutlich erkennbar sind und ein gleichmäßiges Muster bilden. Da n-Alkane vergleichsweise gut mikrobiell abbaubar sind, werden die n-Alkan-Peaks von Wasser- und Bodenproben mit zunehmendem Abbaugrad kleiner und sind weniger deutlich erkennbar (vgl. Abb. 36 auf S. 29).

### Schmierölbuckel

Schmieröle enthalten eine Vielzahl höhersiedender iso-Alkane, Cycloalkane und Alkyaromaten, aber vergleichsweise wenige n-Alkane. Im Chromatogramm sind daher keine n-Alkan-Peaks mehr zu erkennen, sondern nur ein „Buckel“ verschiedenster MKW im Bereich ca.  $RT = 11$  bis 17 Minuten. Eine gaschromatographische Trennung und Bestimmung einzelner MKW ist unter den gegebenen GC-Bedingungen nicht möglich.

### n-Alkan-Testmischung

Das Chromatogramm in Abb. 2 zeigt eine Testmischung mit verschiedenen n-Alkanen, mit der die Eignung des gaschromatographischen Systems geprüft werden muss (vgl. Kap. 3 sowie Abb. 8, 10 und 12). Abgebildet sind alle n-Alkane  $C_8$  bis  $C_{32}$  sowie  $C_{40}$ .



**Abb. 2**  
n-Alkan-Testmischung mit  
C<sub>8</sub> bis C<sub>32</sub> und C<sub>40</sub>.

In diesem Chromatogramm ist positiv, dass die Peaks sehr schmal sind. Die Basislinientrennung ist gut, d. h. die einzelnen Peaks laufen nicht ineinander über, sondern zwischen zwei Peaks wird die Basislinie erreicht. Weiterhin ist positiv, dass die n-Alkane C<sub>10</sub> bis C<sub>32</sub> annähernd gleiche Peakhöhen zeigen.

Weniger günstig ist, dass der C<sub>40</sub>-Peak relativ gedrunken ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass möglicherweise eine Diskriminierung des Injektionssystems vorliegt, oder die Endtemperatur nicht ausreicht. Um die Diskriminierung des Injektionssystems zu überprüfen, wird das Flächenverhältnis C<sub>40</sub> zu C<sub>20</sub> gebildet (siehe Abb. 3).

Mit Hilfe des Chromatogramms in Abb. 2 ist die Angabe des Siedebereichs der in einer Probe enthaltenen MKW möglich. Voraussetzung ist, dass die in Abb. 2 gezeigte n-Alkan-Testmischung unter denselben GC-Bedingungen wie das Proben-Chromatogramm aufgenommen wurde. Dann sind die Retentionszeiten bestimmter Mineralölbestandteile in beiden Chromatogrammen gleich. Da die Retentionszeiten der einzelnen n-Alkane in Abb. 2 ersichtlich sind und die Siedepunkte der n-Alkane bekannt sind (s. Tab.3), kann anhand der Retentionszeiten auf den dazugehörigen Siedepunkt geschlossen werden.

Beispiel: In Abb. 1 sind die n-Alkane des Diesel ca. zwischen den Retentionszeiten RT = 4,8 bis 14 Minuten zu erkennen, mit einem Maximum bei RT = 7,5 Minuten. Dies entspricht nach Abb. 2 und Tab. 3 den n-Alkanen C<sub>10</sub> (Kp. 174 °C) bis C<sub>29</sub> (Kp. 441 °C), wobei das Maximum in diesem Fall bei C<sub>15</sub> (Kp. 271 °C) liegt.

Beim Chromatogramm in Abb. 3 wurden eine Lösung eingespritzt, die nur die n-Alkane C<sub>20</sub> (Eicosan) und C<sub>40</sub> (Tetracontan) enthält. Unter dem Chromatogramm ist der primäre Analysenbericht aufgeführt. Daraus ist erkennbar, dass C<sub>20</sub> bei einer Retentionszeit von 10,35 Minuten erscheint und der Peak eine Fläche von 25 005 Flächeneinheiten (pA × Minute) aufweist. Der C<sub>40</sub>-Peak erscheint bei RT = 18,69 Minuten und weist eine Fläche von 26 325 Flächeneinheiten auf.

Das Verhältnis C<sub>40</sub> zu C<sub>20</sub> ist ein Kriterium für die Beurteilung, ob das Injektionssystem diskriminierend ist. Eine Diskriminierung bedeutet, dass höhersiedende Stoffe eine geringere Wiederfindung als niedriger siedende Stoffe haben, da diese z. B. im Injektor oder in der Säule „hängen bleiben“. Eine Diskriminierung führt zu

**Ermittlung  
des  
Siedebereiches  
von MKW**

**Beispiel**

**Diskriminierung des  
Injektionssystems**

**Tab. 3:**  
Siedepunkte einiger  
n-Alkane und Siedebereich  
von Mineralölprodukten

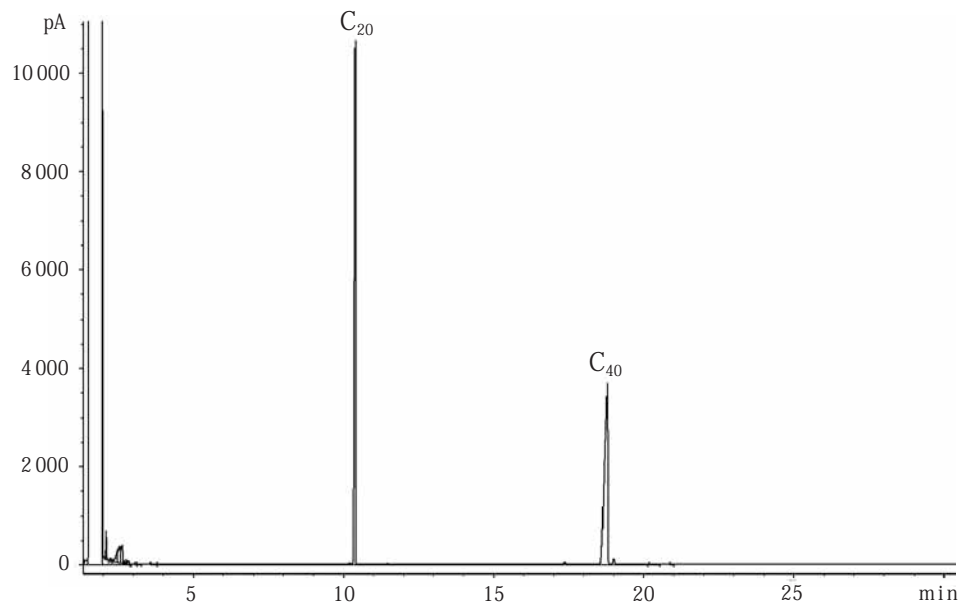
Zahl der C-Atome	Siedepunkt [ °C]
5	36
8	126
9	151
10	174
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
20	344
22	369
24	391
25	402
29	441
30	450
35	491
40	525
44	548

**Benzin**  
ca. C<sub>5</sub> bis C<sub>12</sub>  
Siedebereich 35 bis 210 °C

**Kerosin**  
ca. C<sub>9</sub> bis C<sub>16</sub>  
Siedebereich 150 bis 280 °C

**Diesel, Heizöl**  
ca. C<sub>9</sub> bis C<sub>24</sub>  
Siedebereich 160 bis 390 °C

**Schmieröl**  
> C<sub>17</sub>  
Siedebereich > 300 °C



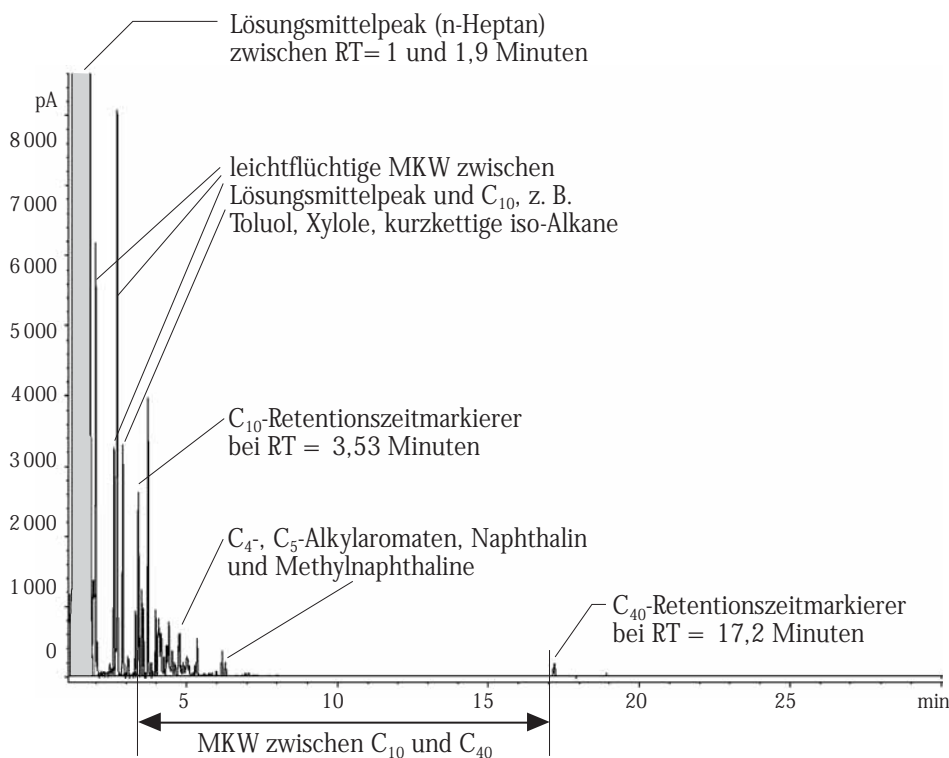
**Abb. 3**  
Chromatogramm der  
n-Alkane Eicosan (C<sub>20</sub>)  
und Tetracontan (C<sub>40</sub>)  
zur Ermittlung des Peak-  
flächen-Verhältnisses  
und zur Prüfung der  
Diskriminierung.

Multipliiert	:	1.0000
Verdünnung	:	1.0000
Einwaage	:	0.00
=====		
RTcal	RTist	Fläche
[Min]	[Min]	Amt/Fläche
		Ergebnis
		mg/l
10.351	10.351	25005.8848
18.693	18.693	26325.1465
		3.788e-002
		3.790e-002
		947.332
		997.714
		C20
		C40

Minderbefunden, wenn in einer Probe höhersiedende Stoffe enthalten sind. Das Verhältnis  $C_{40}$  zu  $C_{20}$  soll mindestens 0,8 betragen bzw. 80 %. Im vorliegenden Chromatogramm ist das Flächenverhältnis 25 005 zu 26 325 gleich 0,95 oder 95 %. Das GC-System entspricht den Vorgaben der Normen.

Das folgende Chromatogramm zeigt Normalbenzin, das nach Verdünnung mit n-Heptan direkt auf die Kapillarsäule gegeben wurde (Abb. 4). Erkennbar sind eine Reihe von leichtflüchtigen Substanzen, von denen einige zwischen dem Lösungsmittelpeak bei  $RT = 1$  bis 1,9 Minuten und dem  $C_{10}$ -Retentionszeitmarkierer bei  $RT = 3,53$  Minuten auftreten<sup>7</sup>. Dies sind Aromaten wie z. B. Toluol, Xylole und Trimethylbenzole sowie Alkane wie z. B. Trimethylpentan (Isooktan).

### Benzinprobe mit leichtflüchtigen Substanzen



**Abb. 4**  
Chromatogramm eines Normalbenzins (Originalprobe in Heptan gelöst).

Das Chromatogramm zeigt, dass die Inhaltsstoffe von Vergaserkraftstoffen sowohl vor als auch nach n-Dekan ( $C_{10}$ ) auftreten. Nur der Anteil der MKW, der nach n-Dekan eluiert, ist in der Summe der Mineralölkohlenwasserstoffe enthalten ( $C_{10}$ - $C_{40}$ ). Daher soll im Analysenbericht angegeben werden, ob im Chromatogramm leichtflüchtige Bestandteile in relevanten Mengen vorhanden sind. Bei der Untersuchung von Vergaserkraftstoffen wird auf die gezielte Bestimmung von einzelnen Aromaten (BTEX) ausgewichen. Dabei wird i. d. R. auf die Erfassung weitere Kohlenwasserstoffe wie Alkane,  $C_3$ - bis  $C_5$ -Alkylaromaten sowie Naphthalin und Methylnaphthaline verzichtet.

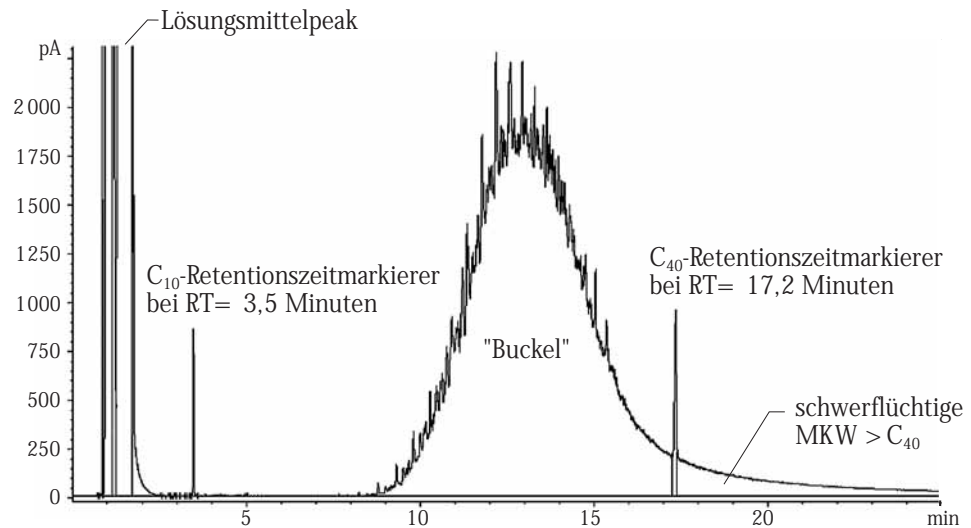
### Analysenbericht

### BTEX

### schwerflüchtige MKW

Abb. 5 zeigt das Gaschromatogramm einer unfiltrierten Wasserprobe. Auffällig ist, dass leichtflüchtige MKW weitgehend fehlen, jedoch schwerflüchtige MKW mit mehr als 40 Kohlenstoffatomen vorhanden sind (rechts vom  $C_{40}$ -Retentionszeitmar-

<sup>7</sup> Im Chromatogramm sind die Peaks der Retentionszeitmarkierer nicht bzw. nur schwer zu erkennen, da sie im Vergleich zu den MKW-Peaks der Benzinprobe sehr klein sind. Günstiger wäre ein kleineres Verhältnis Benzin zu Retentionszeitmarker gewesen.



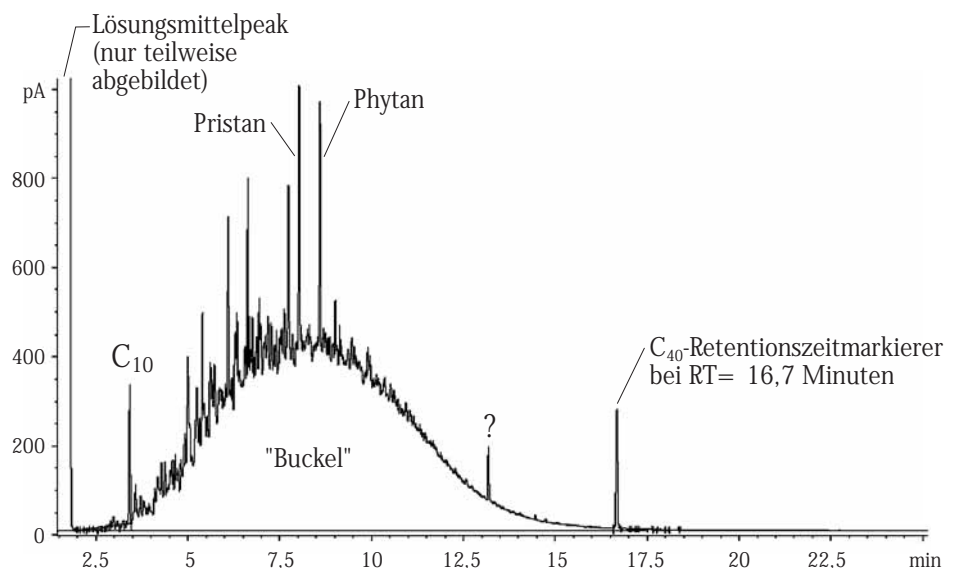
**Abb. 5**  
Chromatogramm einer Wasserprobe mit mittel- und schwerflüchtigen MKW.

kierer). Deutlich ist ein „Buckel“ zu erkennen, der ein Gemisch verschiedenster schwerflüchtiger Verbindungen darstellt. Auf dem Buckel sind kleine, regelmäßig auftretende Peaks erkennbar, die möglicherweise n-Alkane darstellen. Es handelt sich um einen Mineralölschaden mit mittel- bis schwerflüchtigen MKW (Siedebereich ca. 350 bis 600 °C). Da die Wasserlöslichkeit dieser MKW sehr gering ist, liegen die MKW wahrscheinlich emulgiert oder als Tröpfchen in der Wasserprobe vor. Im Analysenbericht sollte das Analytiklabor angeben, dass die Probe schwerflüchtige Anteile größer C<sub>40</sub> enthält.

### Analysenbericht

Das Chromatogramm in Abb. 6 zeigt eine Bodenprobe von einem Raffineriestandort. Zu erkennen ist ein „Buckel“ von RT = 3,5 bis 15 Minuten. Dieser deutet auf eine Vielzahl mittelflüchtiger MKW hin, vor allem auf iso-Alkane und Cycloalkane (Siedebereich ca. 170 bis 470 °C). Die schmalen Peaks sind iso-Alkane und Alkylaromaten. Die höchsten Peaks bei RT = 7,6 und 7,7 Minuten sind die isoprenoiden iso-Alkane Pristan und Phytan. Die RT von Pristan ist etwas größer als die des n-Alkans C<sub>17</sub>, die RT von Phytan etwas größer als die des n-Alkans C<sub>18</sub> (s. Abb. 39). Die bei Original-Dieselproben deutlich sichtbaren n-Alkane sind bereits abgebaut und nicht mehr erkennbar.

### mikrobiell abgebaute MKW



**Abb. 6**  
Chromatogramm einer Bodenprobe eines Raffineriestandortes.

Im Unterschied zu Abb. 1 sind die schlanken auffälligen Peaks kein Hinweis auf n-Alkane, da kein gleichmäßiges Muster erkennbar ist. In Abb. 6 stammen die Peaks von iso-Alkanen, das Peakmuster ist typisch für mikrobiell abgebauten Diesel.

Prinzipiell können ungleichmäßige Peakmuster auf PAK hindeuten sowie deren alkylierte Derivate. Ein typisches PAK-Muster zeigt Abb. 38.

PAK können mit den MKW-GC-Methoden nur unvollständig erfasst werden. Insbesondere die 4er-, 5er- und 6er-Ringe adsorbieren stark an Florisil<sup>8</sup>. Naphthalin wird i. d. R. kaum adsorbiert (s. Abb. 34).

Bei Verdacht auf PAK ist ein spezielles PAK-Analysenverfahren erforderlich (GC/MS oder HPLC) nach [8, 11].

**PAK**

### 3 Sammlung von MKW-Gaschromatogrammen

Die hier gesammelten MKW-Chromatogramme stammen von Mineralölprodukten (Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl, Schmieröl, Hydrauliköl) und von Wasser- und Bodenproben mit MKW-Verunreinigungen. Weiterhin werden Chromatogramme von Kohlenwasserstoffen gezeigt, die nicht zu den MKW zählen (Biodiesel, pflanzliche und tierische Öle/Fette, Kompost, Torf und Waldboden).

Bei der Auswertung von Gaschromatogrammen ist für die Mitarbeiter in Behörden und Ingenieurbüros in erster Linie von Interesse, welche MKW vorliegen und wie diese hinsichtlich einer Gefahr für Gewässer und Lebewesen einzustufen sind. Relevante Aspekte sind:

- Art des Mineralölproduktes in einer Wasser- oder Bodenprobe (erkennbar aufgrund des Siedebereiches und typischer Peakmuster)
- Abbaugrad der MKW (z. B. erkennbar am Anteil der n-Alkane)
- Veränderung gegenüber dem Ausgangsprodukt (u. U. erkennbar anhand der An- und Abreicherung mobiler MKW-Bestandteile)
- Mobilität und Ausbreitung der MKW in der ungesättigten und gesättigten Zone (Angaben zum Ort der Probennahme)
- Störstoffe (nicht zu den MKW zählende Verbindungen wie pflanzliche und tierische Öle/Fette, Ester, Fettsäuren und Nitroaromaten).

Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, hängt das Erscheinungsbild eines Chromatogramms von einer Vielzahl von Randbedingungen ab, vor allem den Trennbedingungen und der Betriebsweise des Gaschromatographen. Damit können die Chromatogramme verschiedener Analytiklabors i. d. R. nicht direkt miteinander verglichen werden.

Für die detaillierte Auswertung von Proben-Chromatogrammen sind zusätzlich die unter gleichen GC-Bedingungen erstellten Standard-Chromatogramme zum Vergleich heranzuziehen. Diese sind der Diesel-Schmieröl-Standard im mittleren Kalibrierbereich (Abb. 7, Abb. 9, Abb. 11) und die n-Alkan-Testmischung (Abb. 8, Abb. 10, Abb. 12).

**Ziel der Auswertung**

**Vergleichbarkeit  
von MKW-  
Chromatogrammen**

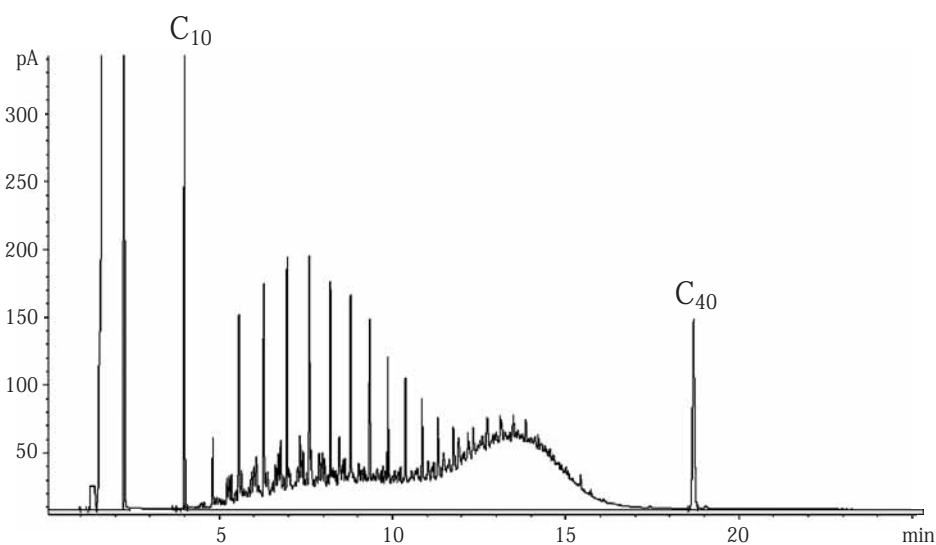
<sup>8</sup> Ohne Florisilreinigung würden alle 16 PAK aus der Liste der US-EPA zwischen den Retentionszeitmarkierern C<sub>10</sub> und C<sub>40</sub> erscheinen.

Die gezeigten MKW-Gaschromatogramme wurden von folgenden Analytiklaboren erstellt:

- alphacon GmbH in Ganderkesee (**Labor A**)
- wave GmbH in Stuttgart (**Labor B**)
- Umweltanalytiklabor des Landesbetriebes Hessisches Landeslabor in Wiesbaden (**Labor C**)
- ANALYTIS in Wesseling

### 3.1 MKW-Standards

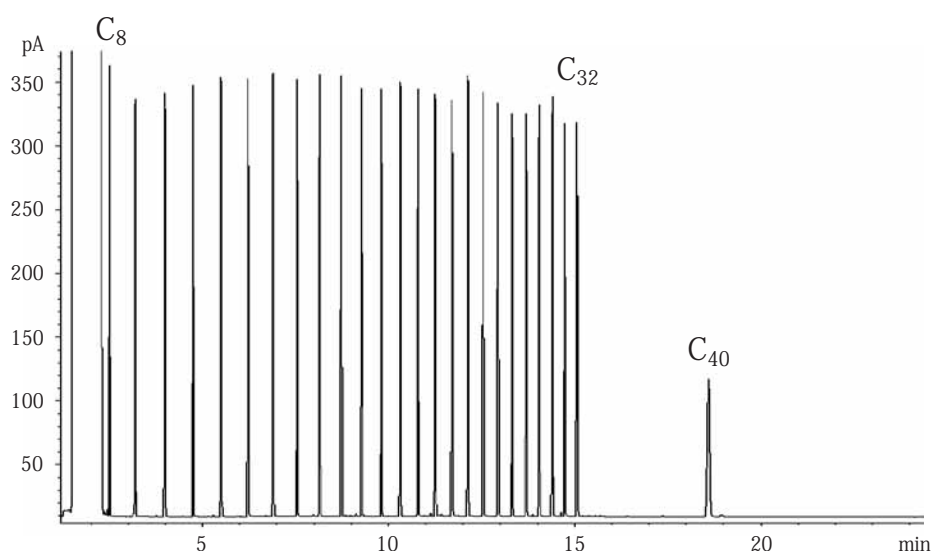
#### Diesel-Schmieröl-Standard



**Abb. 7**  
Diesel-Schmieröl-Standard  
(Labor A).

Anmerkung: Das Chromatogramm eines Diesel-Schmieröl-Standards im mittleren Kalibrierbereich sollte in jedem Gutachten beiliegen (s. S. 15).

#### n-Alkan-Testmischung

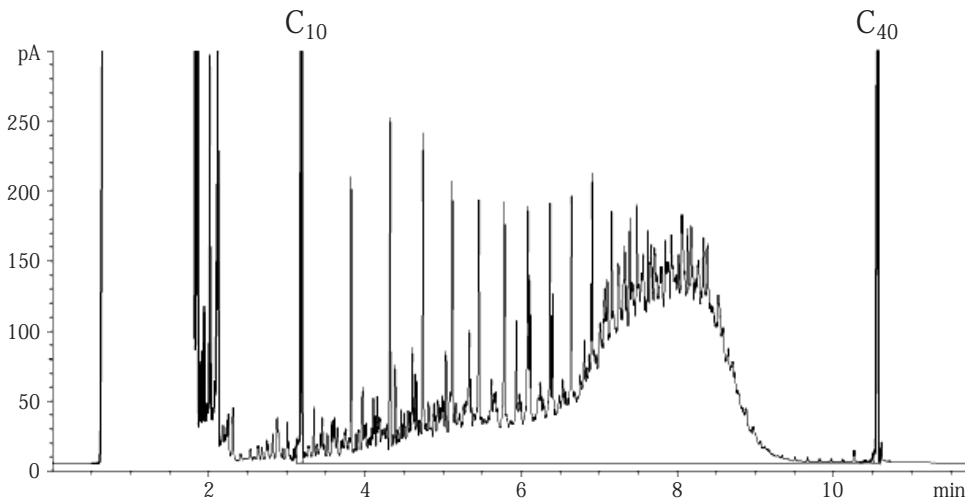


**Abb. 8**  
n-Alkan-Testmischung  
„C<sub>8</sub> bis C<sub>32</sub> und C<sub>40</sub>“  
(Labor A).

Anmerkung: Das Chromatogramm einer n-Alkan-Testmischung sollte in jedem Gutachten beiliegen. Anhand dieses Chromatogramms können u. a. die Siedebereiche der MKW in einer Probe abgeschätzt werden (s. Kap. 2.3). Weiterhin sind Aussagen möglich, ob die Messbedingungen geeignet sind und ob das Injektionssystem diskriminierend ist (s. S. 11 ff).

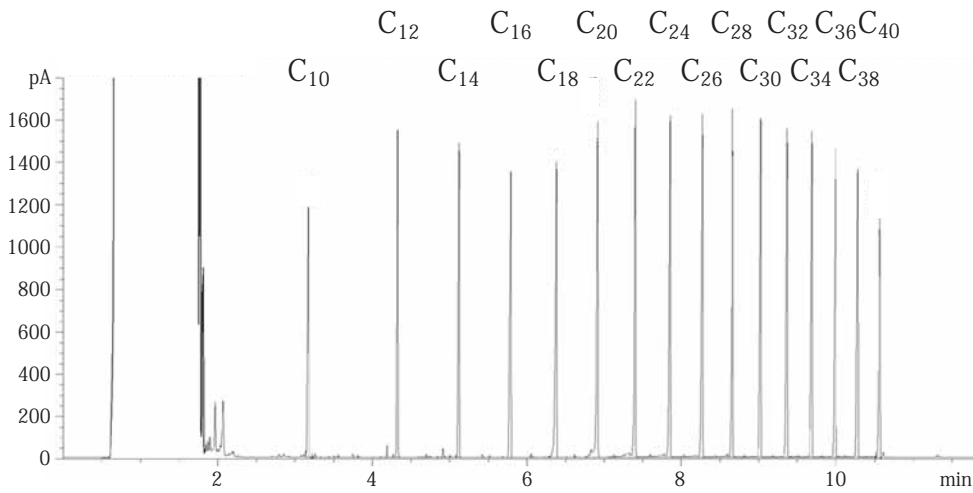


Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen



**Diesel-Schmieröl-Standard**

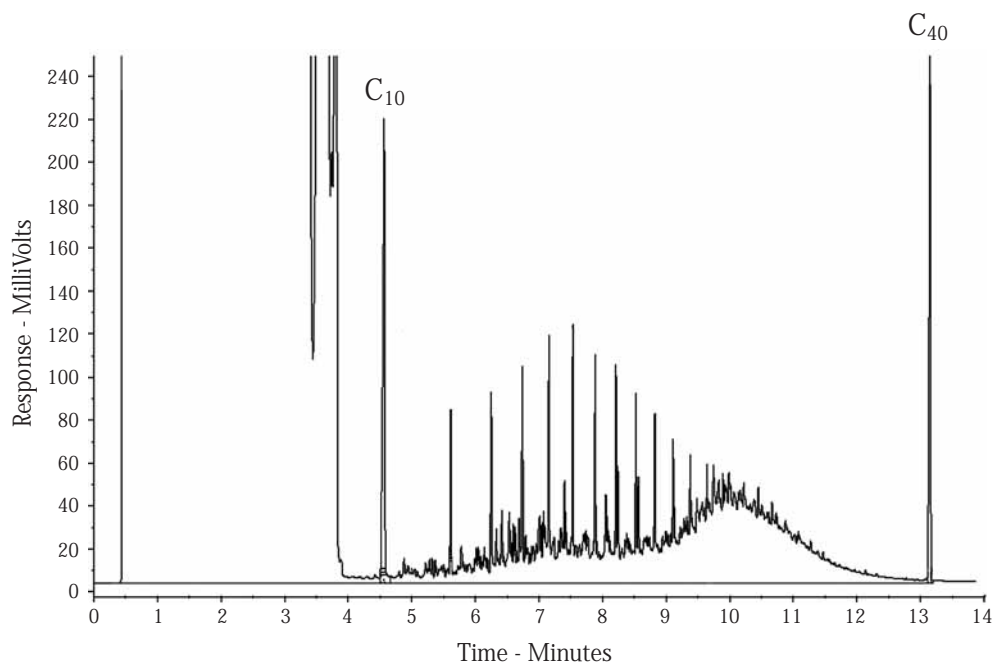
**Abb. 9**  
Diesel-Schmieröl-Standard  
(Labor B).



**n-Alkan-Testmischung**

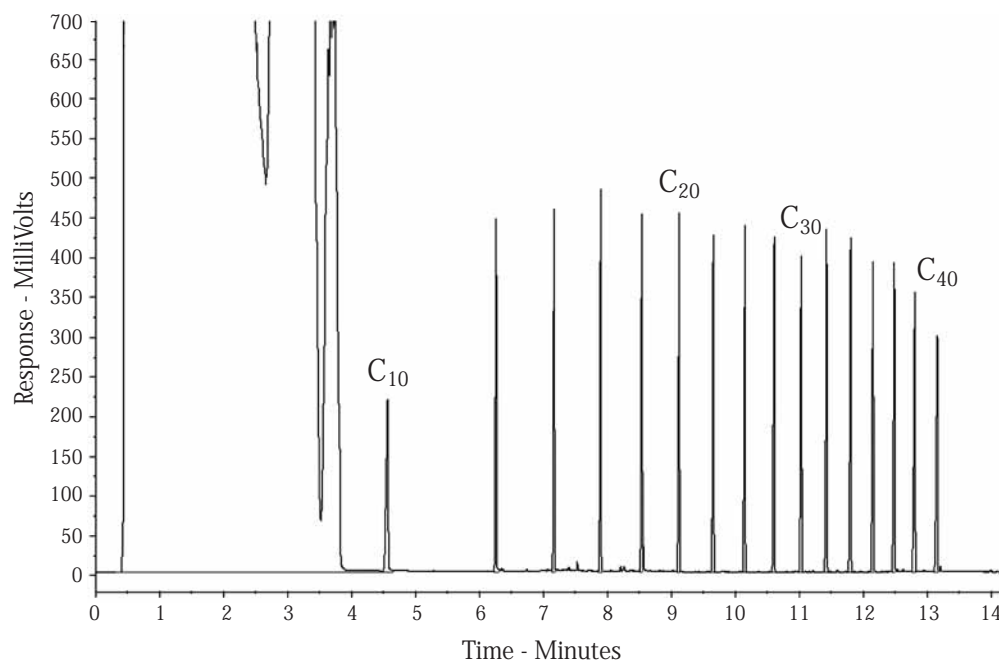
**Abb. 10**  
n-Alkan-Testmischung  
„geradzahlige n-Alkane“  
(Labor B).

**Diesel-Schmieröl-Standard**



**Abb. 11**  
Diesel-Schmieröl-Standard  
(Labor C).

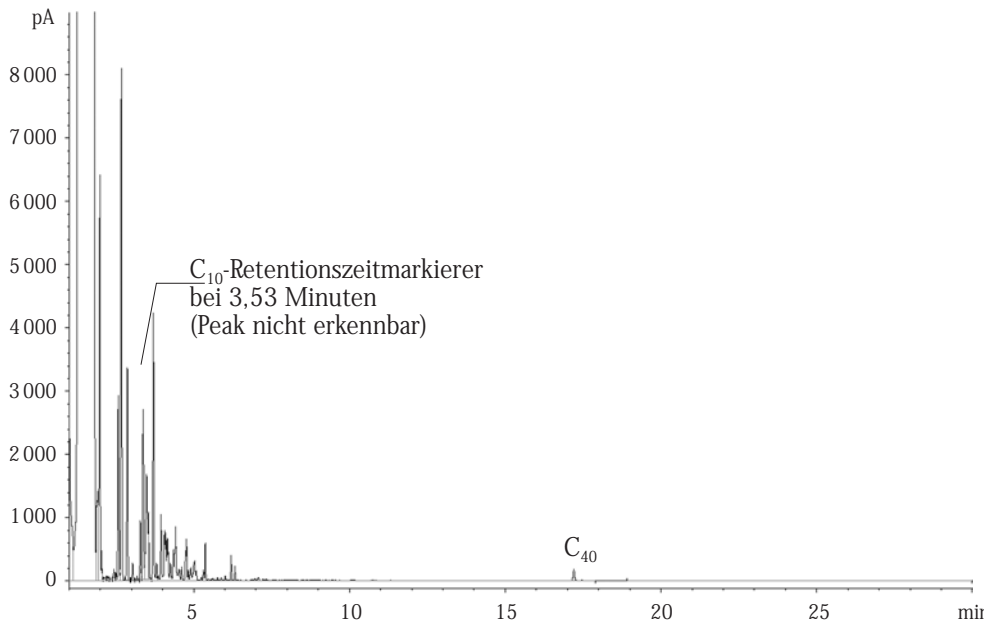
**n-Alkan-Testmischung**



**Abb. 12**  
n-Alkan-Testmischung  
„geradzahlige n-Alkane“  
(Labor C).

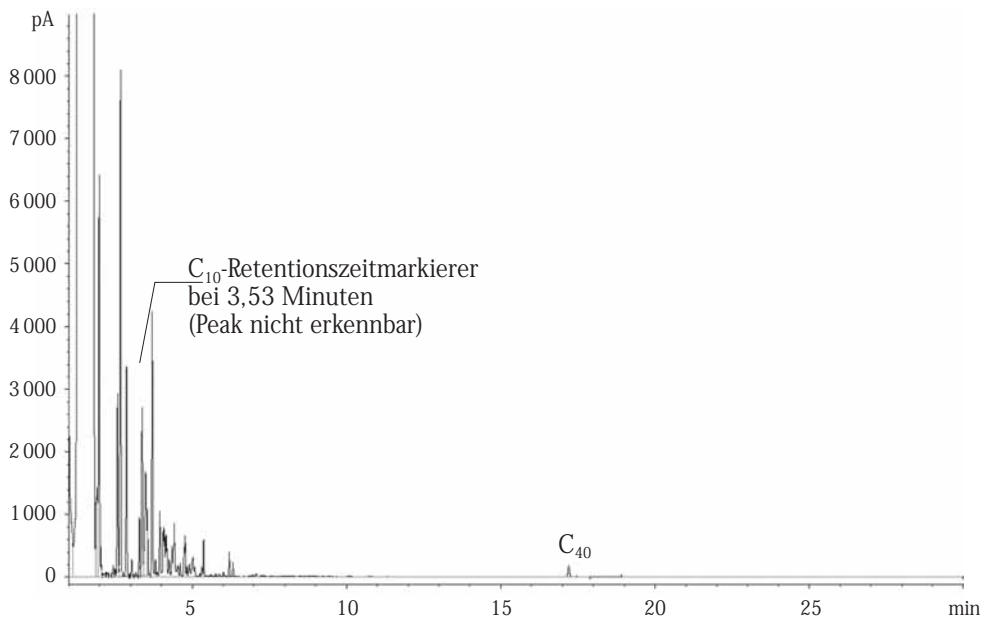
### 3.2 Originalproben verschiedener Mineralölprodukte

Die Mineralölprodukte (Abb. 13 bis 23) wurden in n-Heptan gelöst.



**Normalbenzin**

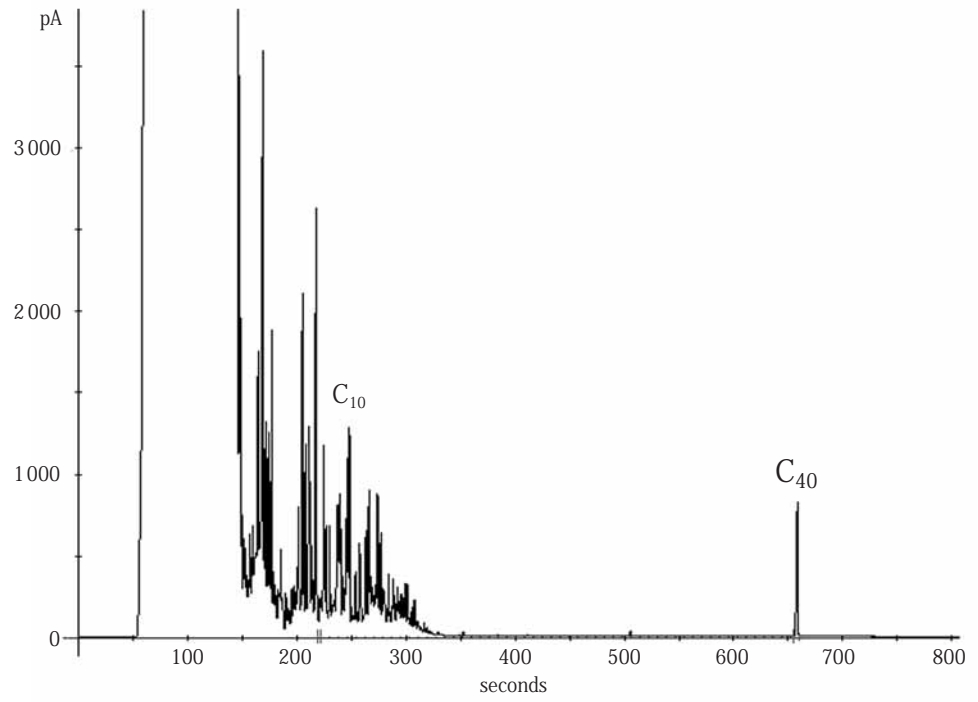
**Abb. 13**  
Normalbenzin  
(Labor A).



**Superbenzin**

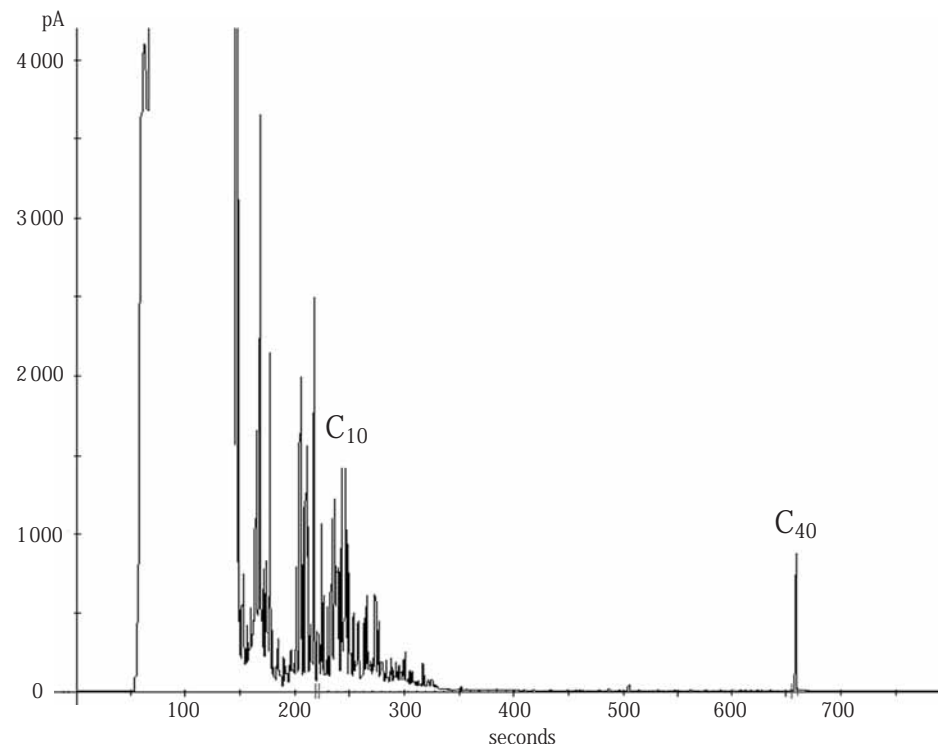
**Abb. 14**  
Superbenzin  
(Labor A).

**Normalbenzin**



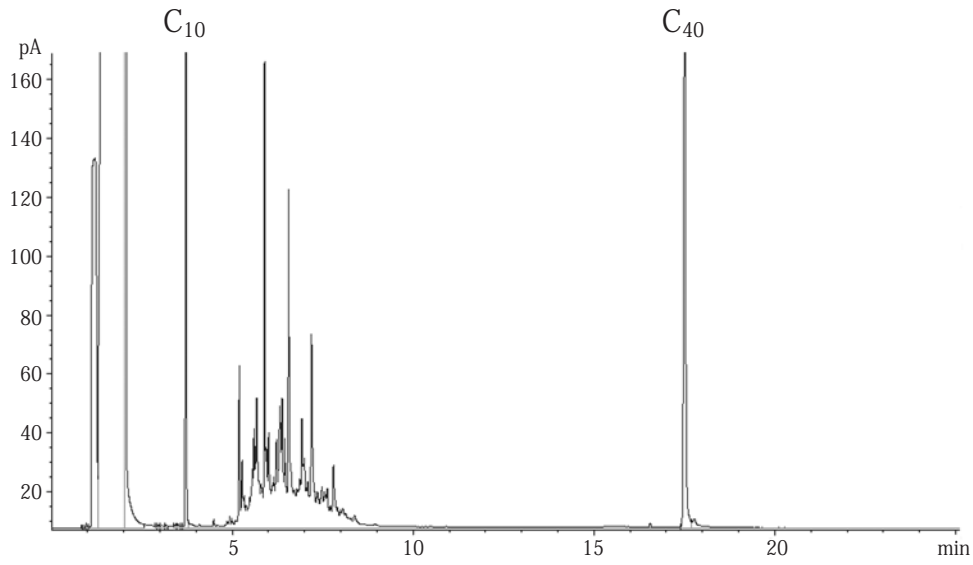
**Abb. 15**  
Normalbenzin  
(Labor B).

**Superplus-Benzin**



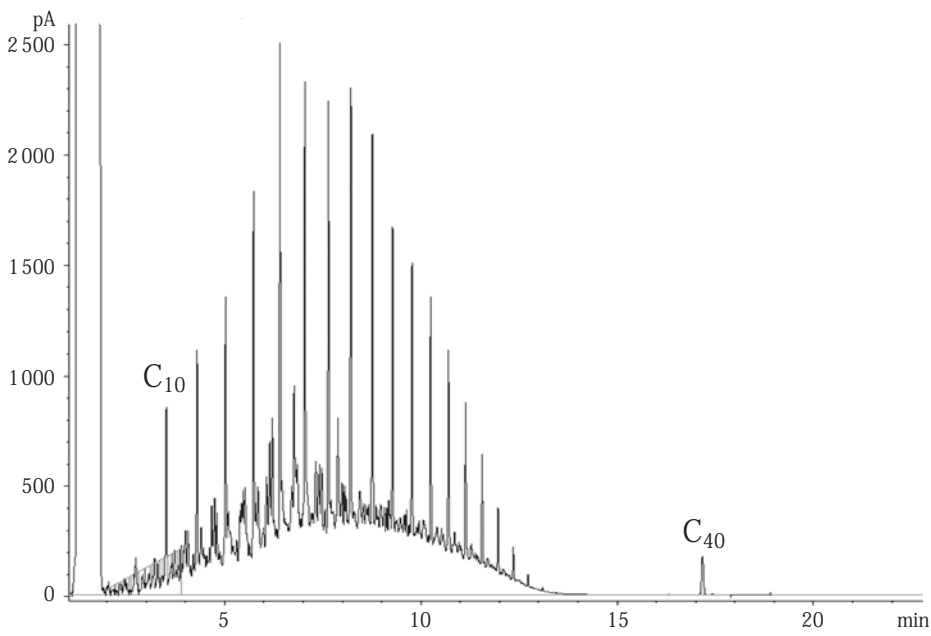
**Abb. 16**  
Superplus-Benzin  
(Labor B).

Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen



**Kerosin**

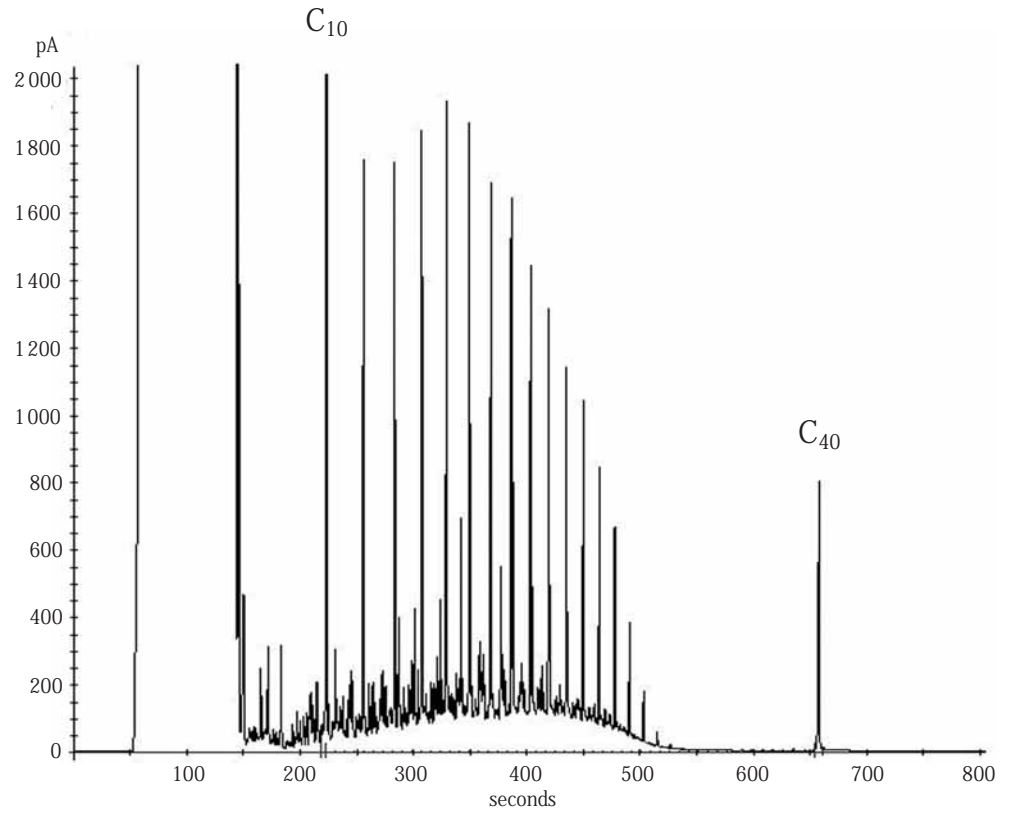
**Abb. 17**  
Kerosin  
(Labor A).



**Diesel**

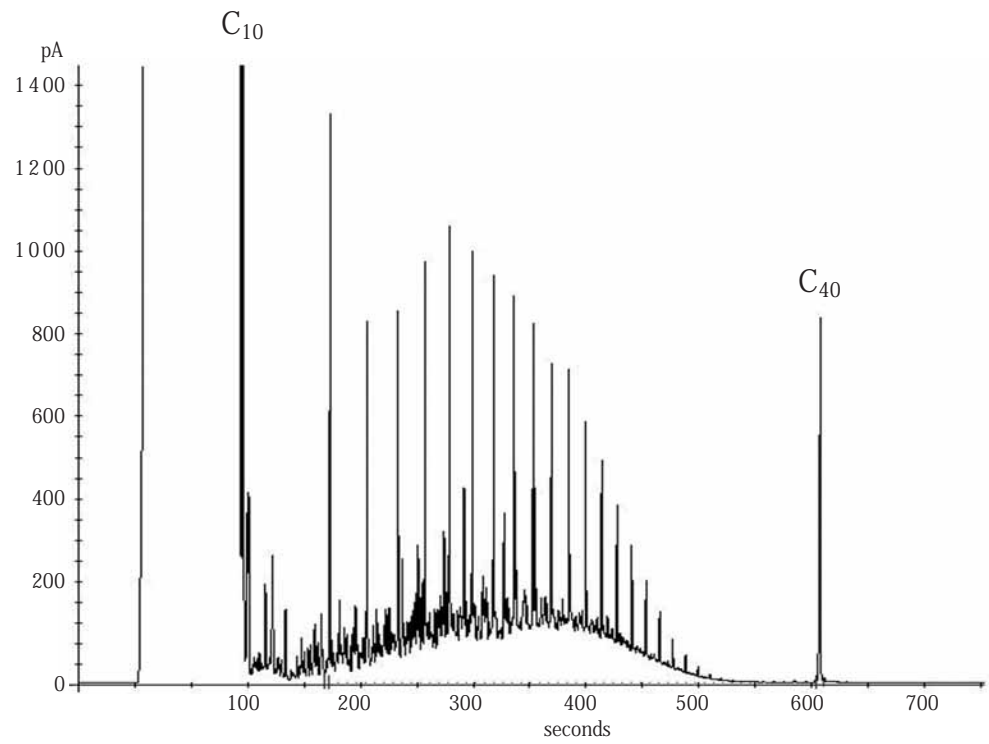
**Abb. 18**  
Diesel  
(Labor A).

**Diesel**



**Abb. 19**  
Diesel  
(Labor B).

**Heizöl**



**Abb. 20**  
Heizöl  
(Labor B).

Hydrauliköl

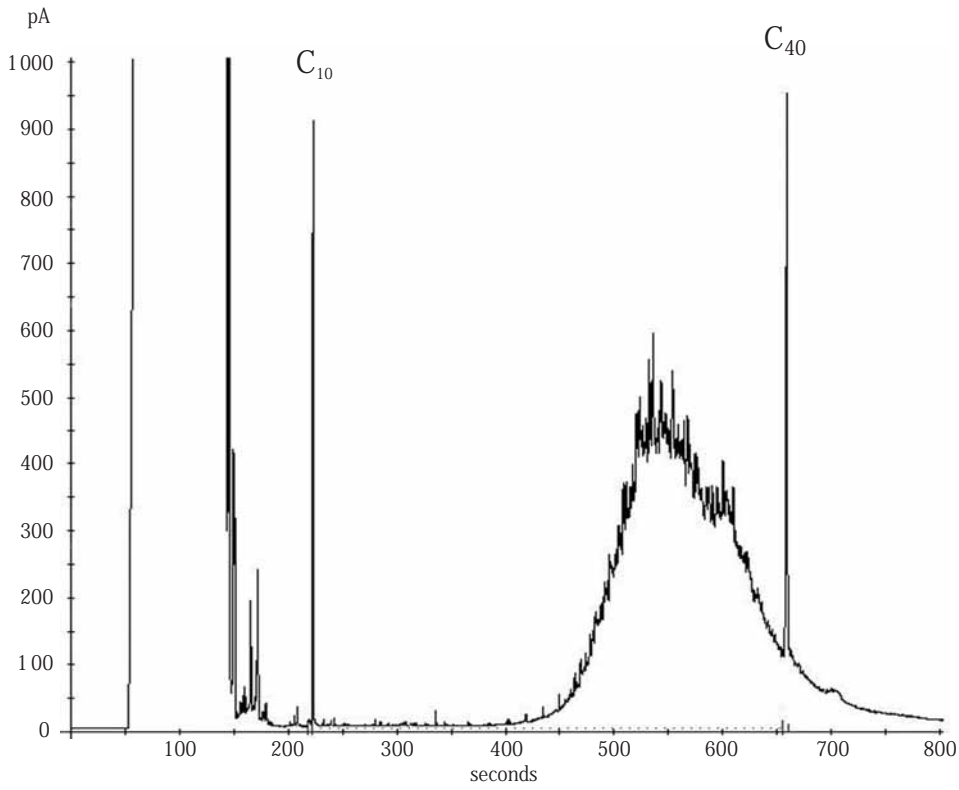


Abb. 21  
Hydrauliköl  
(Labor B).

Motoröl

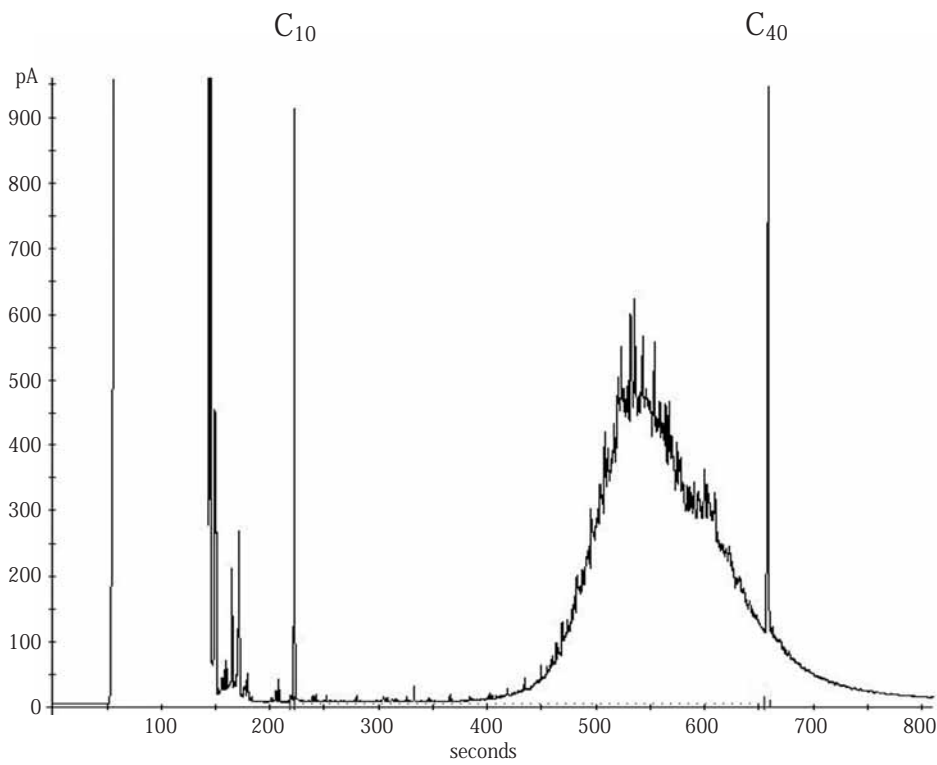
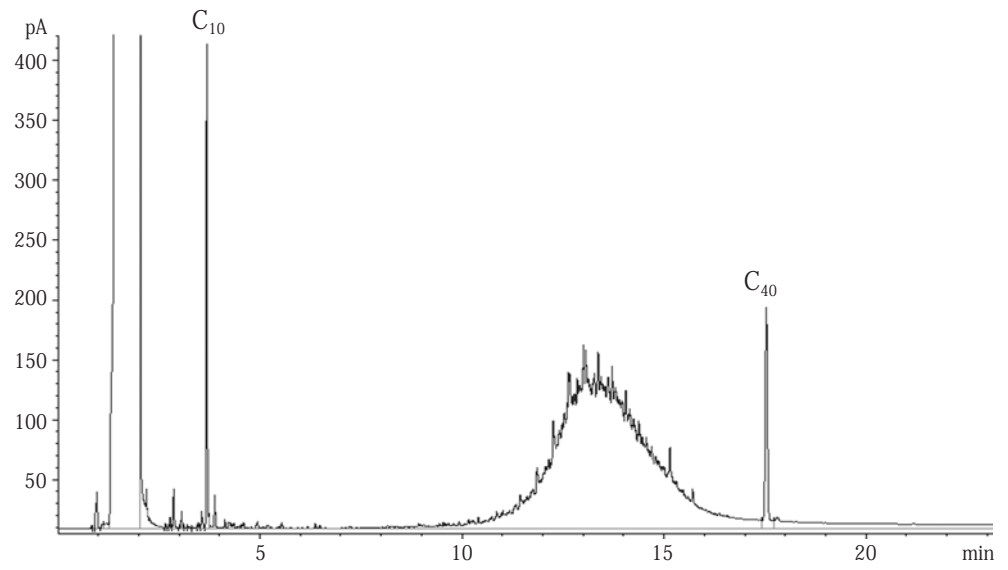


Abb. 22  
Motoröl  
(Labor B).

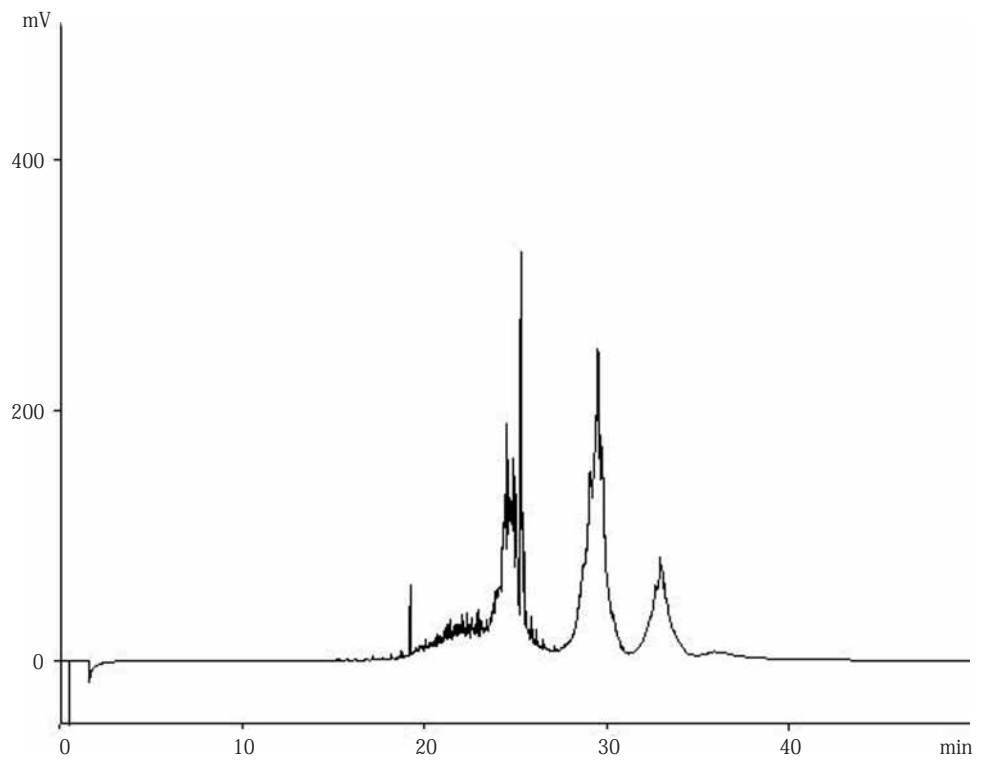
Sammlung von MKW-Gaschromatogrammen

**Altöl**



**Abb. 23**  
Altöl  
(Labor A).

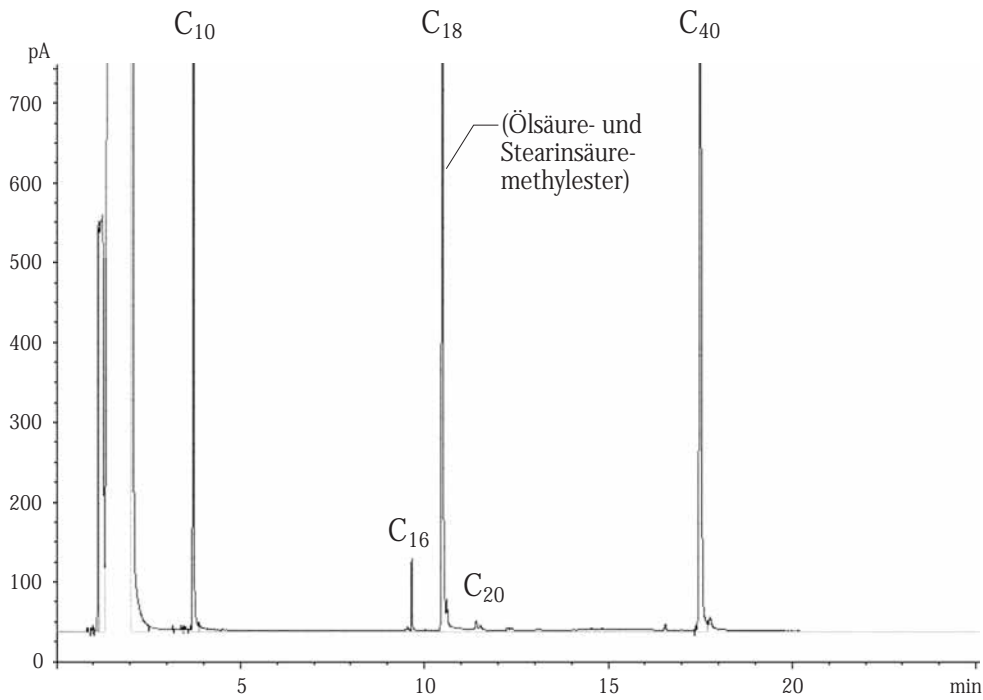
**Synthetisches  
Motoröl**



**Abb. 24**  
Synthetisches Motoröl  
(Labor ANALYTIS,  
50389 Wesseling).  
C<sub>10</sub> und C<sub>40</sub> sind nicht  
abgebildet.

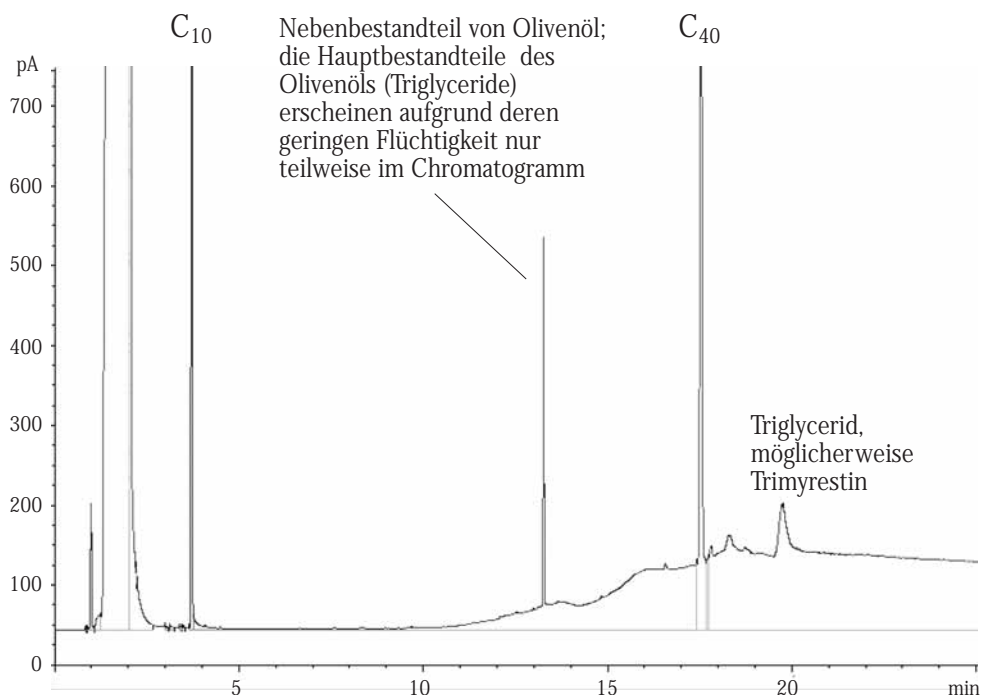


### 3.3 Originalproben von Biodiesel, biogenen Ölen und Fetten



**Biodiesel**

**Abb. 25**  
Biodiesel / Rapsölmethylester  
gelöst in n-Heptan, ohne  
Extraktreinigung mit Florisil  
(Labor A).

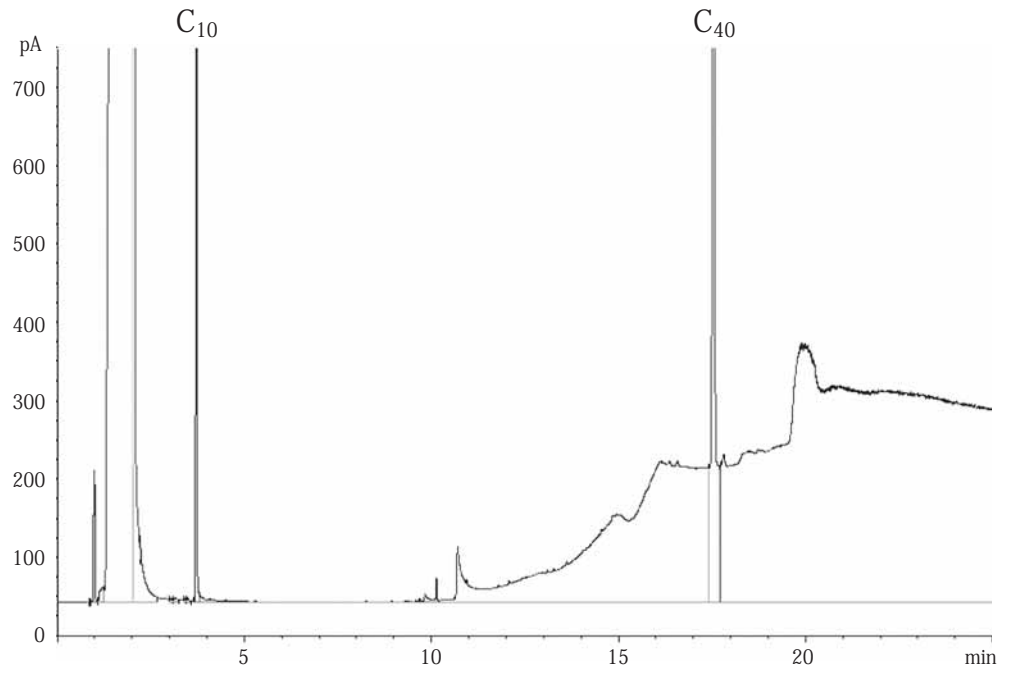


**Olivenöl**

**Abb. 26**  
Olivenöl nach  
E DIN ISO 16703  
(Labor A).

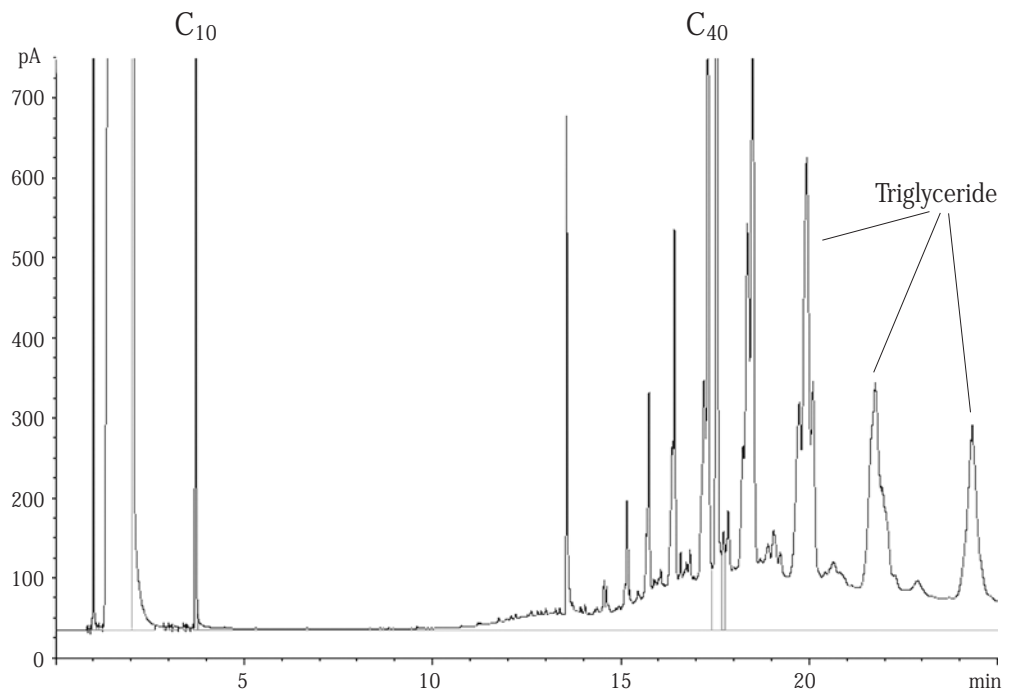
Sammlung von MKW-Gaschromatogrammen

Rapsöl



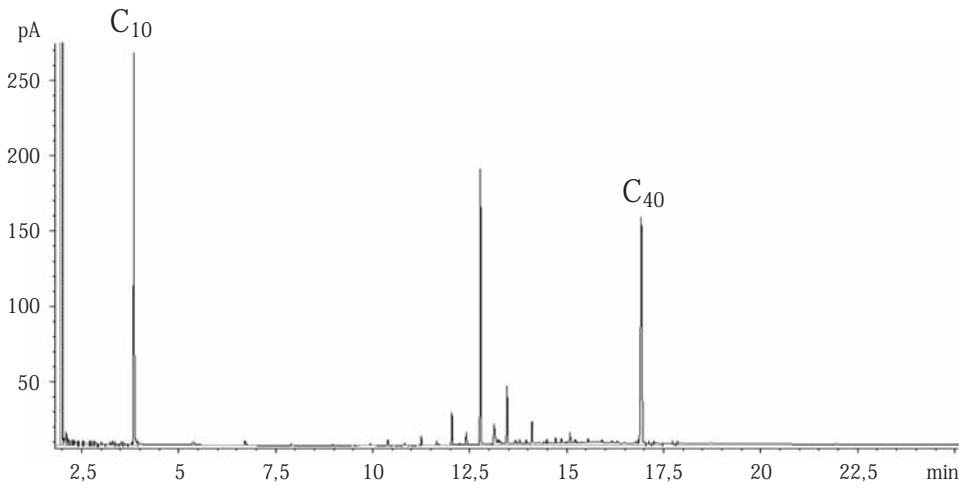
**Abb. 27**  
Rapsöl  
nach E DIN ISO 16703  
(Labor A).

Butter



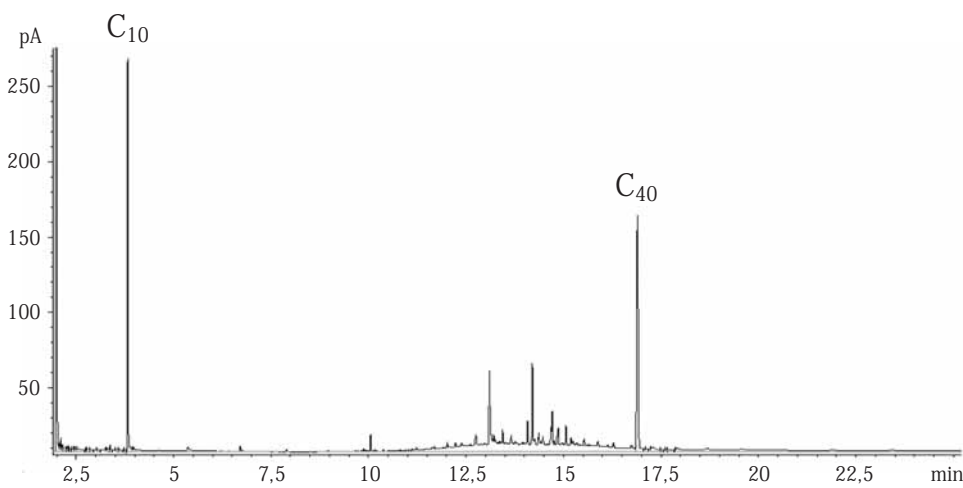
**Abb. 28**  
Butter  
nach E DIN ISO 16703  
(Labor A).

### 3.4 Sonstige Proben



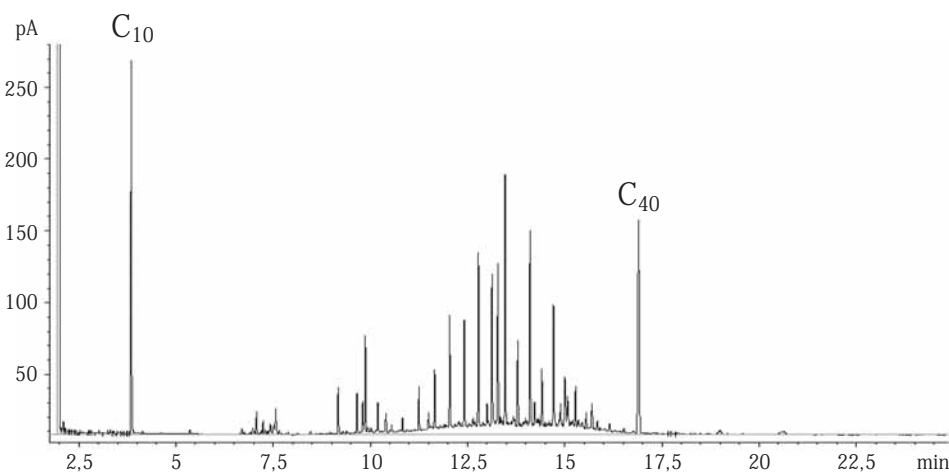
**Waldboden,  
humushaltig**

**Abb. 29**  
Waldboden, humushaltig  
(Labor A).



**Torf**

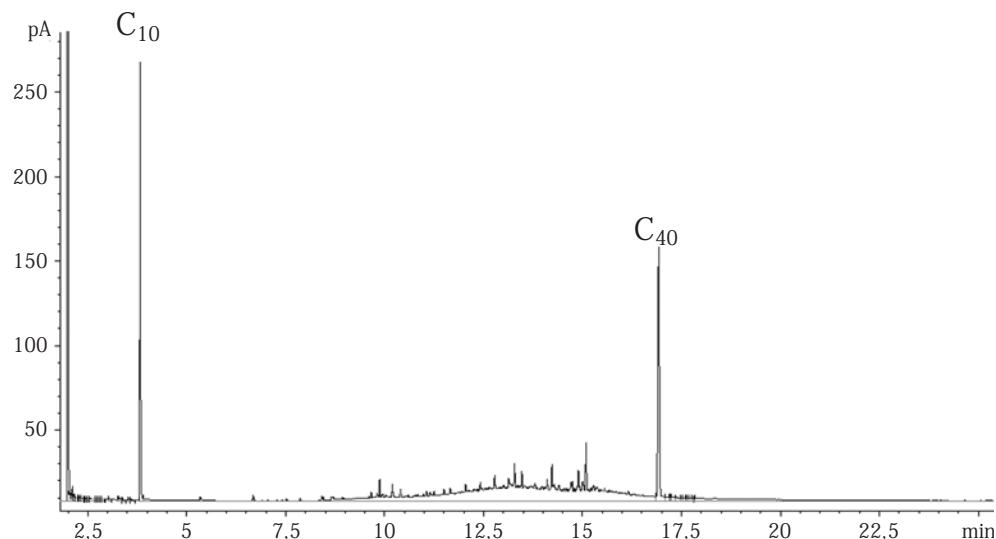
**Abb. 30**  
Torf  
(Labor A).



**Frischkompost**

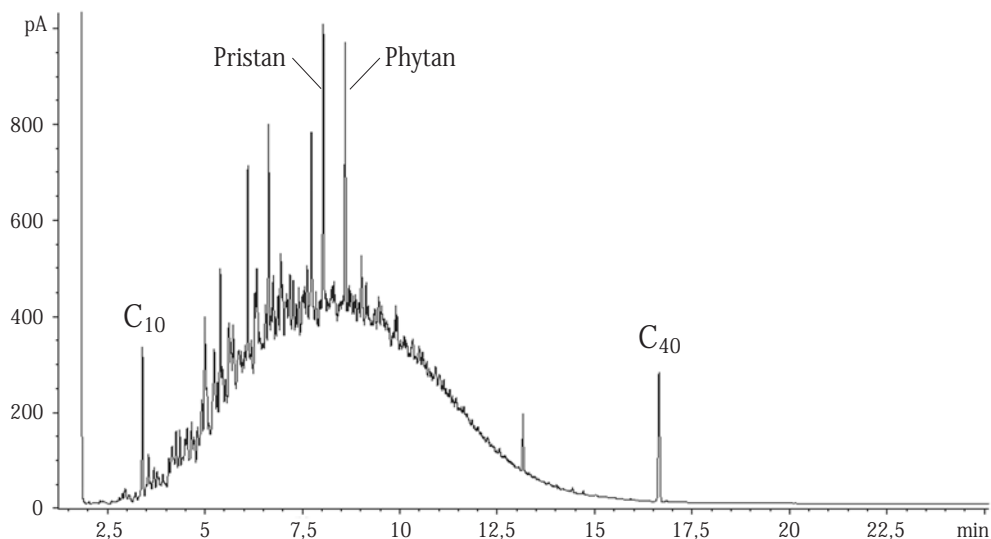
**Abb. 31**  
Frischkompost  
(Labor A).

**Fertigkompost**



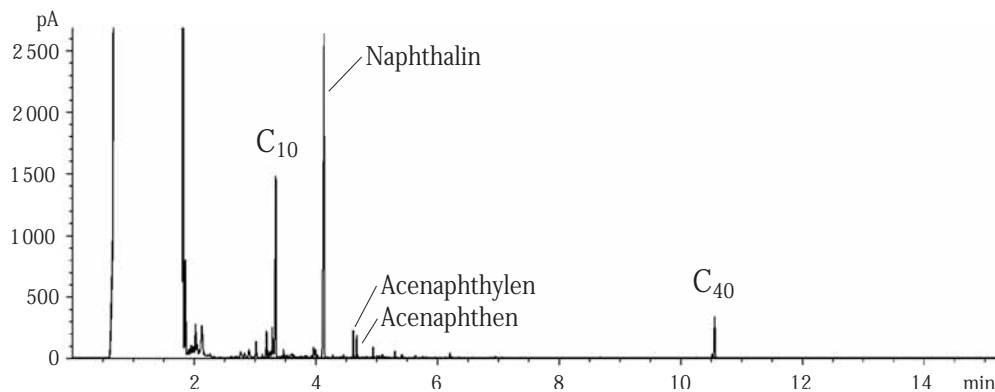
**Abb. 32**  
Fertigkompost  
(Labor A).

**Boden eines Raffineriestandortes mit teilweise abgebauten MKW**



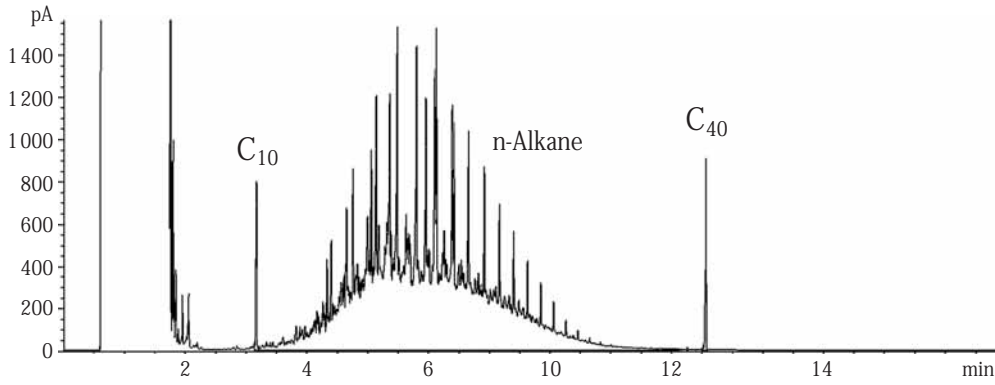
**Abb. 33**  
Boden eines Raffinerie-  
standortes mit teilweise  
abgebauten MKW  
(Labor A).

**Bodeneluat mit Naphthalin**



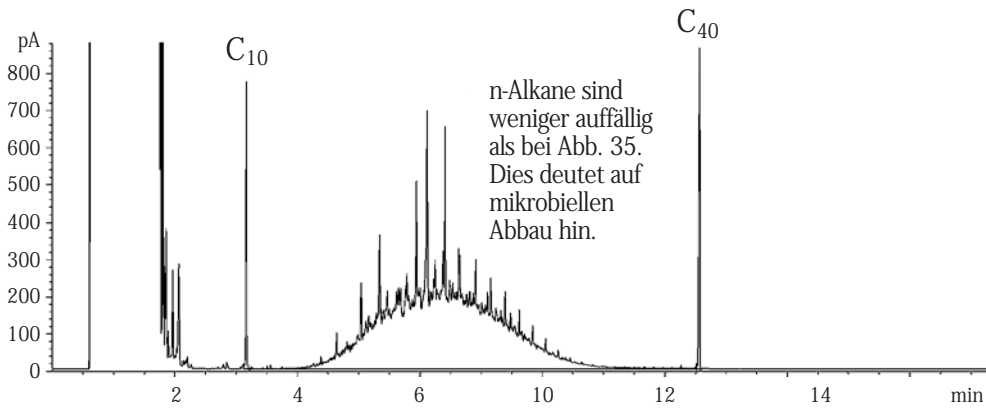
**Abb. 34**  
Bodeneluat mit Naphthalin  
(Labor B).

**Boden mit MKW**



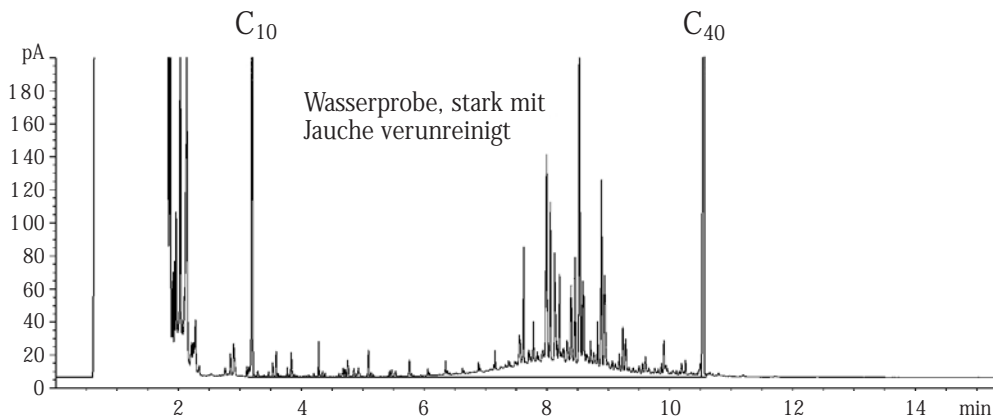
**Abb. 35**  
Boden mit MKW  
(Labor B).

**Boden mit teilweise  
abgebauten MKW**



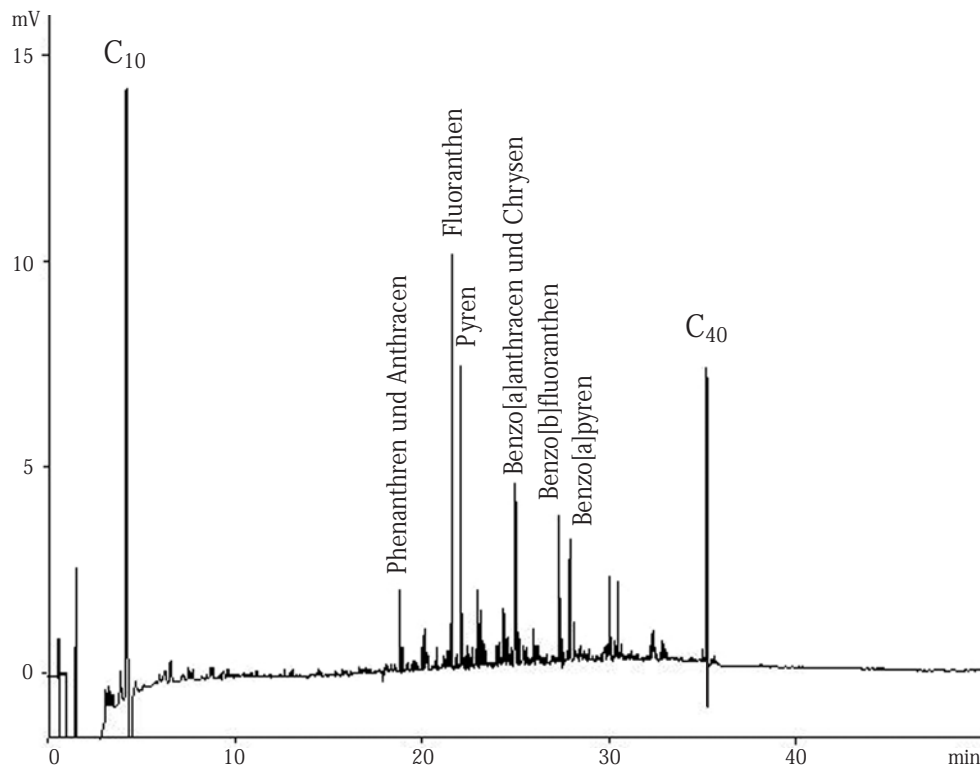
**Abb. 36**  
Boden mit teilweise  
abgebauten MKW  
(Labor B).

**Jauche in  
Wasserprobe**



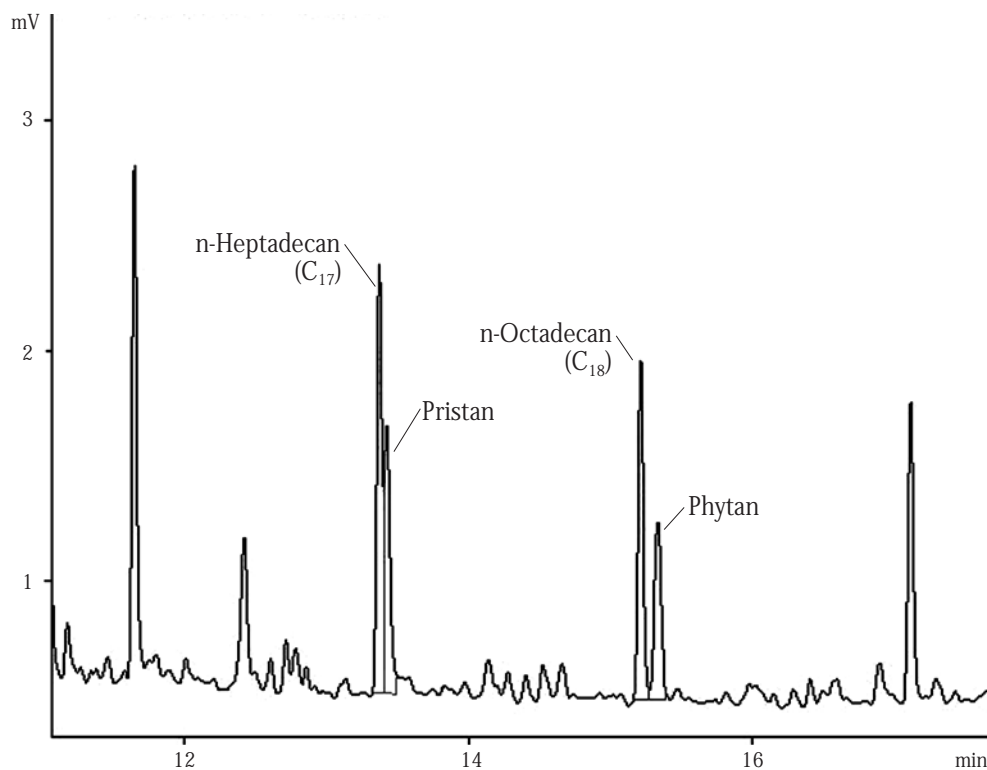
**Abb. 37**  
Jauche in Wasserprobe  
(Labor B).

**Boden mit PAK**



**Abb. 38**  
Boden mit PAK  
(Labor ANALYTIS,  
50389 Wesseling).

**Pristan und Phytan  
in einem  
hochaufgelösten  
GC-Chromatogramm**



**Abb. 39**  
Pristan und Phytan in  
einem hochaufgelösten  
GC-Chromatogramm  
(Labor ANALYTIS,  
50389 Wesseling).

## Stichwortverzeichnis

Analysenbericht	11, 13, 14, 38
Analyten	10, 35, 36
Anwendungsbereich	36, 37
Arbeitsbereich	37, 38
Basislinie	10, 11, 37
Basislinienkorrektur	10, 38
Basislinientrennung	11, 37, 41
Blindwertchromatogramm	38, 44
Diesel-Schmieröl-Standard	9, 15, 16, 37
Diskriminierung	11, 38, 45
Flammenionisationsdetektor FID	8, 36, 37
Florasil	7, 15, 37, 38, 39, 43
Integrationsbereich	10
Kalibrierung	37, 38, 40
Kalibrierlösungen	37
Leerchromatogramm	10, 38
Lösungsmittel-Blindwertchromatogramm	10, 38, 44
Lösungsmittelpeak	10, 41, 45
n-Alkan-Standardmischung	37, 38
n-Alkan-Testmischung	9, 16
Qualitätskontroll-Standardlösung	38
Retention	35
Retentionszeit	7, 9, 35
Retentionszeitmarkierer	10, 37, 38
Säulenbluten	10, 38
Schmierölbuckel	9, 10
Standard-Chromatogramme	9, 15
Temperaturprogramm	8, 36
Trennsäule	8, 35, 44
Wiederfindung	11, 38

## Literatur

- [1] Schriftenreihe altlastenforum Baden-Württemberg e.V.: Heft 6, „Analytik der Mineralölkohlenwasserstoffe, Stand der Normung, Methodenvergleich, Bewertung“, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 2002
- [2] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie und Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM): „Gezielte Untersuchung und Optimierung der Verfahrensschritte für die gaschromatographische Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich nach der Methode des FGA 2003 [www.hlug.de/medien/altlasten/MKW-BAM-Abschluss-02.pdf](http://www.hlug.de/medien/altlasten/MKW-BAM-Abschluss-02.pdf)“
- [3] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999, BGBl. I S. 1554
- [4] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (DEV H18), DIN 38409 Teil 18, 1981
- [5] DIN EN ISO 9377-2 (2001): „Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index, Teil 2, Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie“, (DEV H53)
- [6] DIN EN 14039 (2005): „Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen von C<sub>10</sub> bis C<sub>40</sub> mittels Gaschromatographie“
- [7] E DIN ISO 16703 (2002): Norm-Entwurf „Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an Mineralölkohlenwasserstoffen“. Seit 2004 liegt eine englischsprachige Norm vor: ISO 16703 „Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C<sub>10</sub> to C<sub>40</sub> by gas chromatography“
- [8] E DIN ISO 18287 (2004): Norm-Entwurf „Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) – Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektroskopie (GC-MS)“
- [9] EG-Ozonverordnung Nr. 2037/2000/EG: Verordnung (EG) Nr. 2037/2000 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. Juni 2000 über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen ([www.bmu.de/de/txt/download/eg\\_verordnung2037/](http://www.bmu.de/de/txt/download/eg_verordnung2037/))
- [10] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2003): Handbuch Altlasten Band 3 Teil 4 „Chemische analytische Untersuchungen von Altlasten – Laborverfahren, Stoffsammlung Version 3.0“
- [11] Hessische Landesanstalt für Umwelt (1998): Handbuch Altlasten Band 7 Teil 1 „Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich“
- [12] Hessische Landesanstalt für Umwelt (1998): Handbuch Altlasten Band 7 Teil 2 „Bestimmung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich (vorläufige Methode)“
- [13] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2001): Handbuch Altlasten Band 7 Teil 3 „Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen mittels Kapillargaschromatographie in Feststoffen aus dem Altlastenbereich“
- [14] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2000): Handbuch Altlasten Band 7 Teil 4 „Bestimmung von BTEX/LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich“
- [15] H.-J. HÜBSCHMANN (1996): Handbuch der GC/MS, VCH Weinheim
- [16] ISO TR11046 (1994): „Soil Quality/Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Mineralölgehaltes – Verfahren mittels Infrarot-Spektrometrie und gaschromatographisches Verfahren“
- [17] B. KOLB (1999): Gaschromatographie in Bildern, Wiley-VCH
- [18] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) (2004): Mitteilung Nr. 35 „Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen – Untersuchungs- und Analysenstrategie (KW/04)“ [www.laga-online.de/mitteilungen/docs/KW\\_04\\_endf\\_041116.pdf](http://www.laga-online.de/mitteilungen/docs/KW_04_endf_041116.pdf)
- [19] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Richtlinie „Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen“ KW/85, (Stand 03/1993)
- [20] United Nations Environmentprogramme, Ozone Secretariat: The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer ([www.unep.org/ozone/Treaties\\_and\\_Ratification/index.asp](http://www.unep.org/ozone/Treaties_and_Ratification/index.asp))
- [21] V. RIIS, D. MIETHE, M. MÖDER (1996): Analytical characterisation of the persistent residues after microbial degradation of mineral oils, Fresenius J Anal Chem 356, S. 378–384
- [22] T. SCHMID, D. BAUMGARTEN (2000): Fachgremium Altlastenanalytik – Analysenverfahren für die Untersuchung von organischen Substanzen in Altlasten, Altlasten-annual 2000, S. 50–53, HLUg, Wiesbaden



- [23] T. SCHMID (2002): Die Freon-Verbotsverordnung – Abschied von einem beliebten Parameter, Altlasten-annual 2002, S. 49–57, HLUG, Wiesbaden
- [24] T. SCHMID (2002a): Analysenverfahren zur Bestimmung von MKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich“, Altlasten-annual 2002, S. 58–71, HLUG, Wiesbaden
- [25] T. SCHMID (2002b): Analysenverfahren zur Bestimmung von MKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich, S. 9–13, wlb/TerraTech 5/2002
- [26] J. WANIOR, J. RIPPER (1993): GC, <sup>13</sup>C-NMR and IR study of a mixture of waste oil from the old refinery Pintsch-Oil in Hanau, Germany, Fresenius J Anal Chem 347, S. 423–429
- [27] C. ZERBE (1969): Mineralöle und verwandte Produkte, Erster und zweiter Teil, 2. Auflage, Springer-Verlag

# Anhänge

## Anhang A

Grundlagen der Gaschromatographie

- A.1 Allgemeines
- A.2 Das gaschromatographische System

**Injektion**  
**Trennung**  
**Detektion**

## Anhang B

MKW-Analysenverfahren

- B.1 Allgemeines
- B.2 Wasseranalytik
- B.3 Boden- und Abfallanalytik
- B.4 Vergleich der GC- Methoden mit den IR-Methoden

## Anhang C

Fehlerquellen bei MKW-GC-Analysen

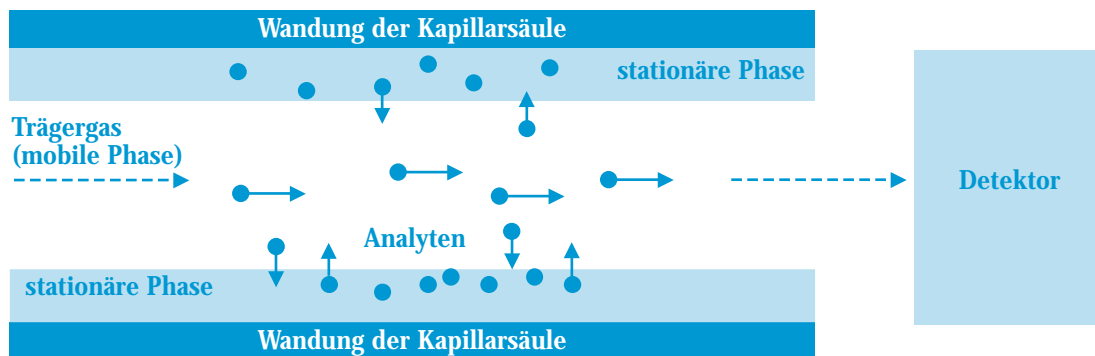
**Zu schnelles Aufheizen**  
**Zu niedrige Endtemperatur**  
**Störstoffe**  
**Überladene Trennsäule**  
**Verschleppung**  
**Chromatogramm nicht ab  $RT = 0$**   
**Diskriminierender Injektor**

## A.1 Allgemeines

Ziel der Chromatographie ist die Trennung der Einzelstoffe (**Analyten**) eines Stoffgemisches zur qualitativen oder quantitativen Bestimmung der Analyten. Die chromatographische Trennung beruht auf der Verteilung der Analyten zwischen einer stationären und einer mobilen Phase. Analyten, die sich hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften unterscheiden (z. B. Siedepunkt, Polarität, Molekülgröße), können bei Verwendung geeigneter stationärer und mobiler Phasen getrennt werden. Es gibt verschiedene chromatographische Trennverfahren, z. B. die Dünnschichtchromatographie (DC), die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Gaschromatographie (GC). Mit der Gaschromatographie können sowohl gasförmige als auch (unzersetzt) verdampfbare Stoffe analysiert werden.

Bei der Gaschromatographie befindet sich die **stationäre Phase** in einem dünnen Rohr, das als Säule oder Trennsäule bezeichnet wird. Die Säule dient als Trennstrecke. Bei der MKW-Analytik werden lange, dünne Kapillarsäulen eingesetzt. Hierbei haftet die stationäre Phase i. d. R. als dünner Film an der Innenwand der Kapillarsäule. Als stationäre Phase kommen z. B. Silicon-Verbindungen wie Dimethyl-Polysiloxane zum Einsatz. Die **mobile Phase**, das Trägergas, durchströmt die Kapillarsäule. Als Trägergas werden i. d. R. Stickstoff, Helium oder Wasserstoff eingesetzt.

Ursache der chromatographischen Trennung ist die **Retention**, d. h. die Zurückhaltung von Stoffen an bzw. in der stationären Phase. Dabei treten die Moleküle des Analyten in Wechselwirkung mit der stationären Phase, sie werden sorbiert und desorbieren wieder bzw. diffundieren sie in die stationäre Phase und wieder hinaus (s. Abb. 40). Bei der Gaschromatographie werden die Analyten von der mobilen Phase (Trägergas) durch die Säule transportiert.



**Abb. 40:** Verteilung der Analyten zwischen stationärer und mobiler Phase bei der Kapillar-GC.

Moleküle, die eine hohe Affinität zur stationären Phase haben, werden deutlich langsamer als das Trägergas durch die Säule transportiert. Die Aufenthaltszeit der Analyten in der stationären Phase ist die chromatographische Retention. Die **Brutto-Retentionszeit** bzw. Aufenthaltsdauer des Analyten in der Kapillarsäule entspricht dem Zeitraum zwischen der Probenaufgabe und dem mittels Detektoren nachweisbaren Peak-Maximum beim Austreten aus der Trennsäule. Die Retentionszeit gibt einen wichtigen Hinweis auf die Identität eines Stoffes (vgl. Abb. 2 auf S. 11).

Bei der gaschromatischen Bestimmung des MKW-Summenparameters nach DIN EN ISO 9733-2 und E DIN ISO 16703 sind vor allem die Retentionszeiten der n-Alkane Dekan ( $C_{10}$ ) und Tetracontan ( $C_{40}$ ) relevant. Alle Analyten, deren Retentionszeit zwischen den Retentionszeiten von  $C_{10}$  und  $C_{40}$  liegen, werden zusammengefasst.

## A.2 Das gaschromatographische System

Ein Gaschromatograph besteht aus den in Abb. 41 dargestellten Hauptkomponenten. Die gaschromatographische Analyse einer Probe erfolgt nach der Probenvorbereitung gerätetechnisch in drei Schritten:

- **Injektion** der Probe in den Injektor
- **Trennung** der Analyten in der Säule aufgrund ihres Retentionsverhaltens
- **Detektion** der Analyten nach Austritt aus der Säule.

### Injektion

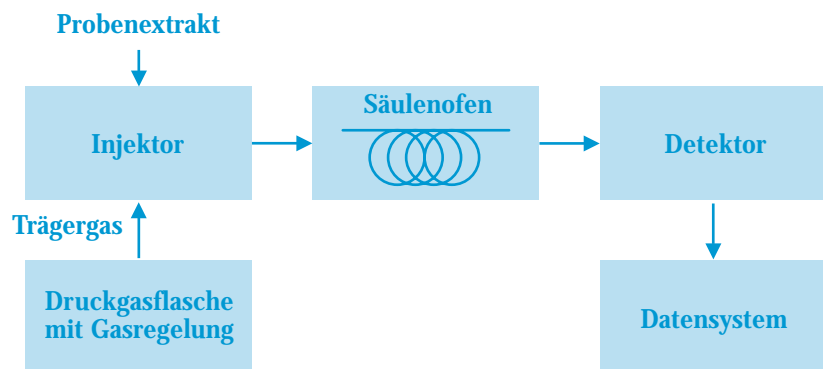
In der Trennsäule müssen die Analyten gasförmig vorliegen. Flüssige Proben (z.B. bei der Extraktion von MKW-haltigen Wasserproben gewonnene Petrolether-Extrakte) müssen zunächst verdampft und schnellstmöglich in die Säule überführt werden. Für die Aufgabe flüssiger Proben bestehen mehrere Möglichkeiten:

- **Verdampferinjektion**

Die Probe wird in den Injektor eingespritzt, der der Säule vorgeschaltet ist. Zur Verdampfung wird der Injektor geheizt. Bei Verwendung eines Split/splitless-Injektors wird die Probe im Injektor aufgeteilt (gesplittet), so dass nur ein Teil der Probe in die Kapillarsäule gelangt. Bei relativ großen Probenvolumina ist dies erforderlich, um die Überladung der Säule zu vermeiden oder um eine rasche Verdampfung des Probenteilstroms zu erreichen. Ein Splittfaktor von 1:20 bedeutet, dass nur ein 20-stel (5 %) der Probe in die Kapillarsäule gelangt.

- **On-Column-Injektion (Kaltaufgabe)**

Die Probe wird direkt in die Eingangszone der Säule eingespritzt. Beim Hochheizen der Säule verdampft die Probe mit den darin enthaltenen Analyten.



**Abb. 41:** Komponenten eines Gaschromatographen (schematisch).

## Trennung

Für die Trennung eines Stoffgemisches sind drei Faktoren von besonderer Bedeutung:

- **Art und Filmdicke der stationären Phase**

Die Retention eines Analyten ist umso größer, je stärker die Wechselwirkung zwischen Analyt und der stationären Phase ist. Für die gaschromatographische Trennung der unpolaren MKW werden beispielsweise unpolare oder gering polare stationäre Phasen verwendet (meist 100 % Dimethylpolysiloxan oder 95 % Dimethyl-/ 5 % Phenylpolysiloxan).

Für die MKW-Bestimmung sind Filmdicken zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  geeignet.

- **Länge der Säule**

Mit zunehmender Säulenlänge nimmt deren Trennvermögen zu, allerdings auch die Analysendauer. Für die MKW-Analytik werden Kapillarsäulen in der Länge 10 m bis ca. 15 m verwendet.

- **Temperaturprogramm**

Ein Temperaturprogramm ist dann erforderlich, wenn die Analyten einen weiten Siedebereich aufweisen, wie dies bei MKW der Fall ist. Unmittelbar nach der Probenaufgabe weist die Säule eine relativ niedrige Temperatur auf, so dass für die Trennung der niedrigsiedenden, leichterflüchtigen Verbindungen gute Trennbedingungen vorliegen. Während der Analyse wird die Säulentemperatur erhöht, so dass auch höhersiedende Analyten gut durch die Säule kommen. Beispiele für Temperaturprogramme sind in Tab. 2 in Kapitel 2.2 aufgeführt.

Weitere Parameter sind der Innendurchmesser (ID) der Kapillarsäule und die Art des Trägergases (Wasserstoff ist aus analytischer Sicht günstiger als Helium und Stickstoff, da höhere Strömungsgeschwindigkeiten möglich sind, die zu kürzeren Analysenzeiten und niedrigeren Nachweisgrenzen führen [17]).

## Detektion

Für die Detektion der in der Säule getrennten MKW wird der Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Der FID weist eine hohe Empfindlichkeit für organische Verbindungen und einen breiten linearen Arbeitsbereich auf. Das aus der Säule austretende Trägergas wird mit Wasserstoff und Luft vermischt und verbrannt. Sind im Trägergas organische Stoffe mit C-H- und C-C-Bindungen enthalten, bilden diese beim Verbrennungsprozess positiv geladene Ionen, die ein quantitativ auswertbares Messsignal erzeugen.

Eine eindeutige Identifikation von Analyten ist mittels FID allerdings nicht möglich, da der Detektor unspezifisch ist. Ist im Einzelfall eine gesicherte Identifizierung der Analyten erforderlich (z. B. bei Verdacht auf Störstoffe), ist eine Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektroskopie erforderlich (GC/MS) [15].

## B.1 Allgemeines

Für die analytische Bestimmung der häufigsten altlastenrelevanten Stoffe liegen Normen vor, z. B.:

- **DIN**-Normen, herausgegeben vom Deutschen Institut für Normung e.V.; die DIN-Normen zur Wasseranalytik liegen auch als **DEV** – Verfahren vor (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung)
- **ISO**-Normen, herausgegeben von der International Organization of Standardization
- **EN**-Normen, herausgegeben vom Europäischen Komitee für Normung - Comité Européen de Normalisation (CEN).

Oft liegen die Normen sowohl als DIN als auch als ISO und/oder EN vor, sie tragen dann die Bezeichnung DIN EN ISO oder DIN ISO oder DIN EN. Norm-Entwürfe haben den Zusatz „E“, z. B. E DIN ISO 16703. Englischsprachige Entwürfe von ISO-Normen werden als Draft International Standard (DIS) bezeichnet, überarbeitete Normentwürfe als Final Draft International Standard (FDIS), z. B. ISO /FDIS 16703.

Da nicht für alle Stoffe und Matrices (Wasser, Boden, Abfall) Normen zur Verfügung stehen bzw. standen, haben verschiedene Landesämter/Institutionen eigene Verfahren veröffentlicht, z. B. [13].

## B.2 Wasseranalytik

Für die Bestimmung von MKW in Wasserproben liegt seit 2001 die **DIN EN ISO 9377-2 „Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index“** vor [5]. Diese entspricht der **DEV H53**. Mit dem Verfahren sollen Mineralölbestandteile zwischen  $C_{10}$  und  $C_{40}$  in Wasserproben bestimmt werden.

Der Kohlenwasserstoff-Index ist ein Summenparameter, d. h. in einer Probe werden Stoffe mit ähnlichen chemischen Eigenschaften gemeinsam bestimmt. Informationen über die Konzentrationen einzelner Substanzen können dem Index nicht entnommen werden. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt als Konzentration in der Einheit [mg/l]. Beim Kohlenwasserstoff-Index werden alle Substanzen erfasst, die

- mit einem unpolaren Extraktionsmittel (z.B. Petrolether) aus Wasser extrahiert werden
- bei einer anschließenden Extraktreinigung nicht an Magnesiumsilikat (Florisil®) adsorbiert werden
- im Gaschromatogramm (GC-FID) zwischen n-Dekan ( $C_{10}$ , Siedepunkt 174 °C) und n-Tetracontan ( $C_{40}$ , Siedepunkt 525 °C) auftreten.

Die wichtigsten Verfahrensschritte der DIN EN ISO 9377-2 werden nachfolgend kurz beschrieben:

- **Anwendungsbereich:** Mit der DIN EN ISO 9377-2 ist die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index in Konzentrationen oberhalb 0,1 mg/l möglich.
- Bei der **Probennahme** einer Wasserprobe ist darauf zu achten, dass die Probennahmeflasche nur zu etwa 90 % gefüllt ist, z. B. 900 ml in einer 1 l Glasschliff-Flasche, damit eine Extraktion direkt in der Flasche möglich ist.
- Für die **Extraktion** der Wasserprobe wird i. d. R. Petrolether (Siedebereich 36 bis 69 °C) eingesetzt, alternativ n-Hexan (Siedepunkt 69 °C). Dem Petrolether wurden zuvor die Retentionszeitmarkierer n-Dekan  $C_{10}$  und n-Tetracontan  $C_{40}$  zugesetzt.
- Die **Extraktreinigung** erfolgt über eine Florisil-Säule. Durch Florisil®, einem Magnesiumsilikat, sollen polare Stoffe wie Ester und organische Säuren abgetrennt werden, da diese keine Mineralölbestandteile sind.
- Die **gaschromatographische Trennung** der Proben sowie der Kalibrierlösungen und Testsubstanzen (s. u.) erfolgt über eine GC-Kapillarsäule mit unpolarer Belegung. Für die Probenaufgabe wird ein nicht-diskriminierendes Injektionssystem eingesetzt, z. B. die On-Column-Injektion (siehe Anhang A.2). Als Detektor wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Gute Trennbedingungen liegen vor, wenn die Peaks der n-Alkan-Standardmischung bis zur Basislinie getrennt sind (Basislinientrennung).
- Die zur Auswertung verwendete **Software** muss in der Lage sein, die **Integration** der komplexen Probenchromatogramme nach Vorgabe der Normen zuzulassen (s. Abb. 1 auf S. 9).
- Zur **Kalibrierung des gaschromatographischen Systems** und zur Festlegung des Arbeitsbereiches wird eine Kalibrierung mit einer Standard-Mineralölmischung (Diesel-Schmieröl-Standard) durchgeführt. Diese besteht aus gleichen Massenanteilen additivfreiem Diesel und additivfreiem Schmieröl. Zur Kalibrierung werden mindestens sechs Kalibrierlösungen hergestellt im Bereich 0 (Blindprobe) bis ca. 1,2 mg MKW pro ml Extraktionsmittel.

- Regelmäßig wird die **Wiederfindung** in [%] bestimmt. Hierfür wird destilliertem Wasser eine Qualitätskontroll-Standardlösung zugesetzt. Diese dotierte Wasserprobe wird wie eine normale Wasserprobe behandelt. Die Wiederfindung sollte zwischen 80 und 110 % betragen.
- Regelmäßig werden **Lösungsmittel-Blindwertchromatogramme** (Leerchromatogramme) erstellt. Für die Ermittlung des Lösungsmittel-Blindwertchromatogramms wird das zur Extraktion verwendete Lösungsmittel (i. d. R. Petrolether) anstelle einer Probe in den Gaschromatographen injiziert. Das Lösungsmittel-Blindwertchromatogramm erfasst das Säulenbluten und wird zur Basislinienkorrektur verwendet.
- Zur Prüfung, ob eine (unerwünschte) **Diskriminierung** des Injektionssystems vorliegt, wird eine n-Alkan-Standardmischung eingesetzt. Die Testmischung enthält die Alkane n-Eicosan ( $C_{20}$ ) und n-Tetracontan ( $C_{40}$ ) sowie mindestens drei weitere gradzahlige Vertreter der n-Alkane. Die Diskriminierung wird als vernachlässigbar angesehen, wenn das Verhältnis der Peakflächen von  $C_{40}$  zu  $C_{20}$  größer als 8 zu 10 ist.
- Im **Analysenbericht** wird der MKW-Index in der Einheit [mg/l] angegeben, d. h. die Summe über alle Peaks zwischen den Retentionszeitmarkierern  $C_{10}$  und  $C_{40}$ . Weiterhin wird im Analysenbericht die Anwesenheit leichtflüchtiger Verbindungen vermerkt, die zwischen dem Lösungsmittelpeak und dem  $C_{10}$ -Peak auftreten, ebenso das Auftreten schwerflüchtiger Verbindungen nach dem  $C_{40}$ -Peak. Sinnvoll ist weiterhin die Angabe des Siedebereichs der nachgewiesenen MKW. Grundsätzlich sollten die Gaschromatogramme mitgeliefert werden.

### B.3 Boden- und Abfallanalytik

Für die gaschromatographische Analyse von MKW in der Matrix Boden liegen zwei Verfahren vor. Es ist der Normentwurf E DIN ISO 16703 und ein Verfahren, das vom Fachgremium Altlastenanalytik (FGAA) für die MKW-Bestimmung in Feststoffen aus dem Altlastenbereich entwickelt und validiert wurde [13].

Auf internationaler Ebene liegt seit 2001 der Norm-Entwurf ISO/DIS 16703 vor, seit 2002 auch die deutsche Übersetzung **E DIN ISO 16703** „Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an Mineralölkohlenwasserstoffen“ [7]. Seit 2004 liegt eine englischsprachige Norm vor (ISO 16703), in der Ergebnisse eines HLU-Forstungsvorhabens eingeflossen sind [2].

Die Haupt-Verfahrensschritte der E DIN ISO 16703 sind:

- Extraktion der feldfrischen Bodenprobe mit einem Lösungsmittelgemisch Aceton/n-Heptan, Schütteln oder Ultraschall für 30 Minuten
- Waschen des Extraktes mit Wasser zur Entfernung des Acetons
- Extraktreinigung mit Florisil
- Quantifizierung zwischen den Retentionszeitmarkierern  $C_{10}$  und  $C_{40}$  analog der MKW-Wassermethode DIN EN ISO 9377-2
- Kalibrierung und Systemprüfung analog DIN EN ISO 9377-2.

Der Anwendungsbereich der E DIN ISO 16703 liegt bei Bodenproben mit MKW-Gehalten größer 100 mg/kg TM.

Die MKW-Bestimmung in Böden nach der Methode des **Fachgremiums Altlastenanalytik** (FGAA) [13] unterscheidet sich noch in einigen Punkten von der E DIN ISO 16703, z. B. bei der Aceton-Entfernung aus dem Extrakt und der Extraktreinigung. Vorteil der FGAA-Methode ist, dass der erhaltene Extrakt sowohl für die Bestimmung der MKW als auch der PAK verwendet werden kann. Weiterhin ist die Extraktreinigung über eine Florisil-Säule wirkungsvoller als die Extraktreinigung mit der Schüttelmethode nach E DIN ISO 16703 [2]. Zudem ist das Boden-Lösungsmittel-Verhältnis bei der FGAA-Methode günstiger für die Extraktion der MKW aus der Bodenmatrix.

Der Anwendungsbereich der FGAA-Methode liegt bei Bodenproben mit MKW-Gehalten zwischen 75 und 1 500 mg/kg TM.

Für die gaschromatographische Analyse von MKW in festen Abfällen liegt das Verfahren KW/04 der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) vor KW04 [18] sowie DIN EN 14039 [6]. Die grundsätzlichen Arbeitsschritte decken sich mit der E DIN ISO 16703. Zusätzlich wird die mobilere Kohlenwasserstofffraktion  $C_{10}$  bis  $C_{22}$  quantifiziert.

## B.4 Vergleich der GC- Methoden mit den IR-Methoden

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Verfahren zur Bestimmung von MKW unterscheiden sich prinzipiell von denen der infrarotspektroskopischen Verfahren [4, 12, 19].

Aufgrund der unterschiedlichen technischen Bestimmungsprinzipien werden verschiedene Stoffgruppen bzw. Teilmengen erfasst. Die Ergebnisse der beiden Verfahren sind im Prinzip nicht vergleichbar, selbst wenn sie zufällig einmal betragsmäßig gleiche Zahlenwerte erzielen. Die Gründe hierfür sind:

Bei den **GC-Verfahren** grenzen die Siedepunkte den zu erfassenden Teil einer MKW-Mischung ein. Hier werden nur diejenigen MKW im Siedebereich von 175 °C bis 525 °C erfasst, wie sie in Kerosin, Diesel, Heizöl und Schmieröl (teilweise) auftreten. Dagegen werden Vergaserkraftstoffe, die einen Siedebereich von ca. 35 bis ca. 200 °C aufweisen, nur zu einem kleinen Teil miterfasst. Lipophile Anteile im Petroletherextrakt, soweit sie bei der qualifizierten Extraktreinigung an Florisil adsorbiert bleiben (das sind vorwiegend Moleküle mit polaren Gruppen wie Alkohol-, Phenol-, Amino-, Carbonsäure-, Estergruppen u. a. m., aber auch PAK außer Naphthalin), gehen analytisch nicht in die Summe der erfassten MKW ein.

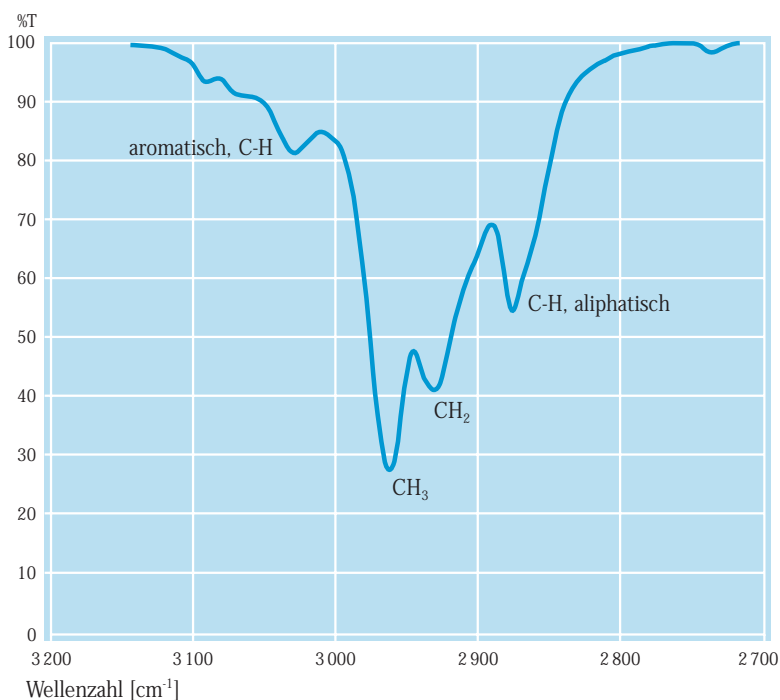
Anhand des Peakmusters im Chromatogramm kann man Aussagen über das detektierte MKW-Produkt treffen.

Bei dem **IR-Verfahren** werden die Valenzschwingungen aller Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen (CH-Bindungen) gemessen. Die Siedepunkte der MKW sind beim IR-Verfahren ohne Bedeutung. Prinzipiell werden alle MKW in einem Probenextrakt erfasst, sofern sie bei der Extraktreinigung nicht am Aluminiumoxid sorbiert festgehalten und damit aus dem Extrakt entfernt worden sind. Dazu zählen aber schon alle wichtigen einkernigen Aromaten im Vergaserkraftstoff. Wenn keine Extraktreinigung vorgenommen wurde, dann werden grundsätzlich alle Molekülgruppen, die eine C-H-Gruppe enthalten ebenfalls – jedoch fälschlich – dem MKW-Ergebnis zugemessen.

Die Quantifizierung war keineswegs eindeutig festgelegt und konnte entweder über empirische Extinktionskoeffizienten (siehe Tab. 4) oder über eine Eichung gegen Squalan (einem 6-fach seitenkettenmethylierten Aliphate) durchgeführt werden.

Im Prinzip sollte im Fall von Vergaserkraftstoff über die Absorption von **drei** verschiedenen Wellenlängen und im Fall von Dieselöl über **zwei** verschiedene Wellenlängen quantifiziert werden. Dabei waren unterschiedliche Faktoren zu berücksichtigen. Es blieb ungeklärt, wie mit den Spannweiten an den Extinktionskoeffizienten (z. B.  $8,3 \pm 0,3$ ) umgegangen werden soll.

In der Praxis war festzustellen, dass häufig diese Differenzierungen nicht vorgenommen wurden und dass viele Laboratorien über programmierte Datenauswertung quantifizierten, ohne zu wissen, was das Programm tatsächlich berücksichtigt. Fallweise wurde nur die intensivste Aliphatenbande bei  $2959\text{ cm}^{-1}$  zur Auswertung herangezogen.



**Abb. 42:** IR-Spektrum der C-H-Valenzschwingungsbanden von Superbenzin gelöst in R 113.

Die in der H 18 genannten Extinktionskoeffizienten weichen deutlich von den in dem ISO TR 11045 (Bodenbeschaffenheit) aufgeführten Zahlen ab (s. Tab. 4). Das hat unterschiedliche Befunde zur Folge.

In Abb. 42 ist das IR-Spektrum eines Superbenzins ohne Extraktreinigung abgebildet, das mehr als 50 Gew.-% Aromaten enthält. Dort sieht man bei  $3030\text{ cm}^{-1}$  das nur schwach ausgebildete Aromatensignal. Bei einer Kalibrierung über Squalan ist diese Bande nicht mitgeeicht.

Bei bekannter Einwage von Squalan und Dieselöl bestehen ebenfalls systematische Abweichungen im errechneten Quantum. Daher wurde im Handbuch [12] die Integration der gesamten C-H-Schwingungsbande gegen ein reales Eichgemisch vorgegeben.

Ferner wurde vorgegeben, im Wellenzahlen-Bereich um  $1800$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  nach Hinweisen auf z. B. C=O-Doppelbindungen vor der Extraktreinigung zu suchen, die bei der Extraktreinigung eliminiert werden müssten. Auch diese Vorgabe, die ebenfalls in der H 18 enthalten ist, wurde von den Laboratorien im Routinebetrieb nur in den seltensten Fällen eingehalten, weil hier ein anderes Fenstermaterial erforderlich war.

Beim Vergleich der MKW-Verfahren für Böden/Feststoffe kommt zusätzlich hinzu, dass unterschiedliche Extraktionsmittel eingesetzt werden. Dies führt über die unterschiedliche Extraktionseffizienz der Lösungsmittel zu unterschiedlichen Extraktionsausbeuten. Das Extraktionsmittelsystem Aceton/Wasser/Petrolether [7, 13] extrahiert MKW wirkungsvoller als Freon 113 [16,19].

### Fazit:

Abhängig von der Mineralölbeschaffenheit und von der Matrix können ähnliche, höhere oder auch niedrigere Konzentrationen/Gehalte erhalten werden:

- Beide Befunde sind zahlenmäßig annähernd gleich. Dies kann z.B. bei Dieselschadensfällen auftreten.
- Der IR-Befund ist hoch, während der GC-Befund niedrig ist. Dies ist bei Benzinschäden der Fall.
- Der GC-Befund ist höher als der IR-Befund. Dies kann auftreten, wenn die Extraktionsausbeute beim GC-Verfahren höher ist als beim IR-Verfahren.

Aus diesen Gründen ist die Angabe eines Umrechnungsfaktors zwischen beiden Bestimmungsverfahren weder möglich noch sinnvoll [24].

**Tab. 4:** Auswertungs-Koeffizienten für C-H-Valenzschwingungsbanden

funktionelle Gruppe	DEV H18 (MKW in Wasser)		ISO TR 11046 (MKW in Boden)	
	IR-Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ <sup>1) 2)</sup> [ $\text{ml/mg} \times \text{cm}$ ]	C <sup>3)</sup> [ $\text{ml/mg} \times \text{cm}$ ]	IR-Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]
CH <sub>3</sub>	2 959	8,3± 0,3	5,2	2 958
CH <sub>2</sub>	2 924	5,4± 0,2	3,9	2 925
o/-ar-CH	3 030	0,9± 0,1	0,68	3 030
a/-CH <sup>4)</sup>	2 890–80	–	–	–

<sup>1)</sup> Gruppenextinktionskoeffizient  
<sup>2)</sup> Faktor für Heizöl: 1,4; Faktor für Benzin: 1,3  
<sup>3)</sup> experimentell ermittelte spezifische Absorptionskoeffizienten  
<sup>4)</sup> in der Fachliteratur



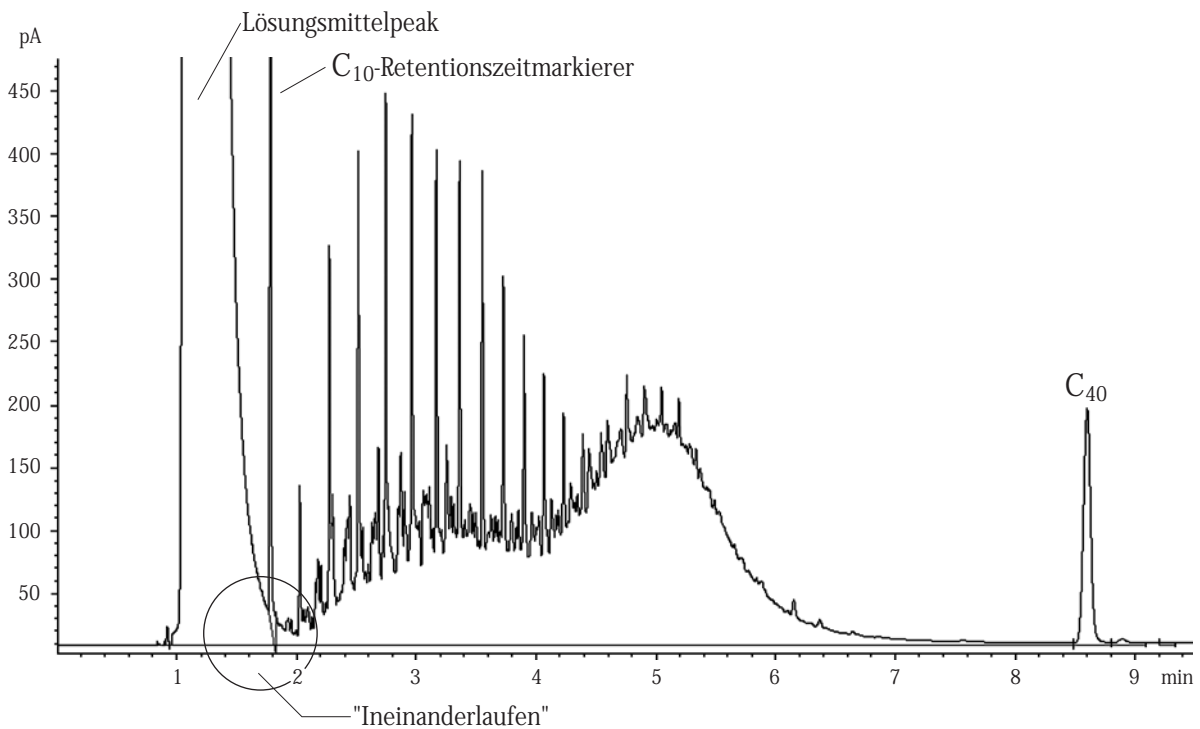
## C. Fehlerquellen bei MKW-GC-Analysen

Die nachfolgend gezeigten MKW-Gaschromatogramme weisen typische Mängel bzw. Fehler auf. Einige Mängel bzw. Fehler können durch Optimierung der GC-Bedingungen eliminiert werden, z.B. durch Optimierung des Temperaturprogramms. Eine weitere typische Fehlerquelle sind Verschleppungen von hochsiedenden Stoffen aus dem vorhergehenden Chromatographielauf.

### Zu schnelles Aufheizen

Bei dem in Abb. 43 gezeigten Chromatogramm eines Diesel-Schmieröl-Standards war die Aufheizrate sehr hoch (60 °C pro Minute statt 20 °C bzw. 35 °C pro Minute, vgl. Tab. 2).

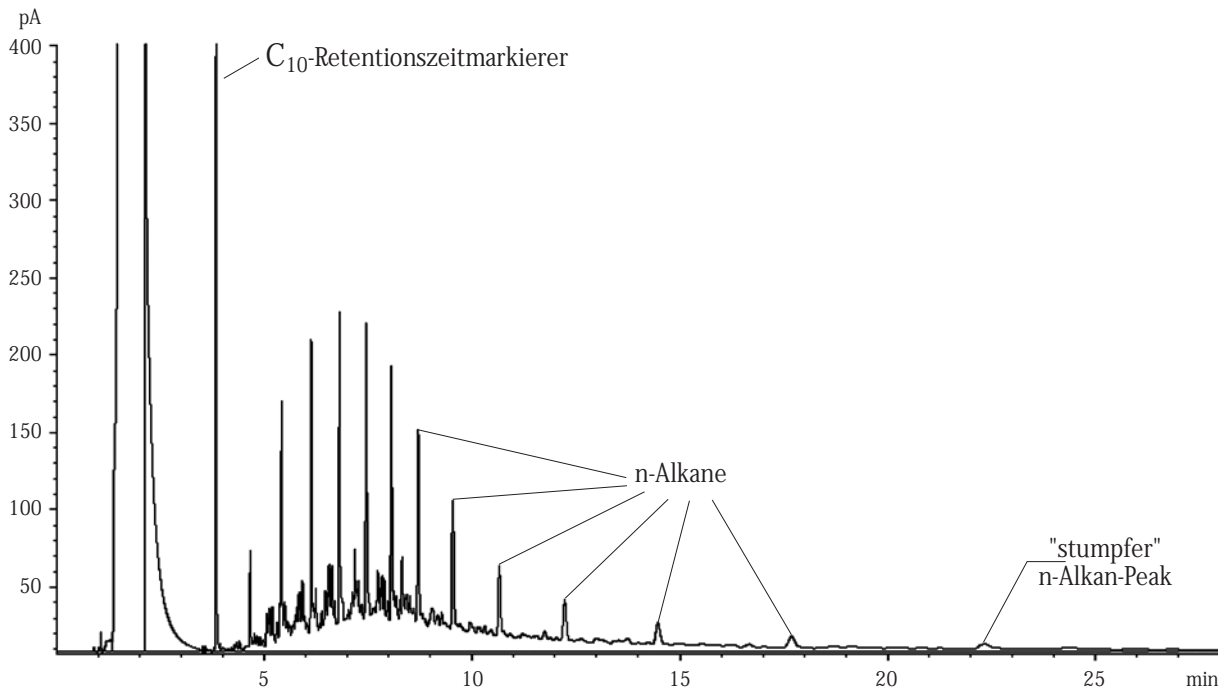
Der Lösungsmittelpeak und der Peak des C<sub>10</sub>-Retentionszeitmarkierers zeigen keine Basislinientrennung, d. h. die beiden Peaks laufen ineinander über. Es ist nicht erkennbar, ob leichtflüchtige, vor dem C<sub>10</sub>-Retentionszeitmarkierer erscheinende Stoffe in der Probe vorhanden sind, da deren Peaks vom Lösungsmittelpeak überdeckt werden.



**Abb. 43:** Zu schnelles Aufheizen eines Diesel/Schmieröl-Kalibrierstandards.

### Zu niedrige Endtemperatur

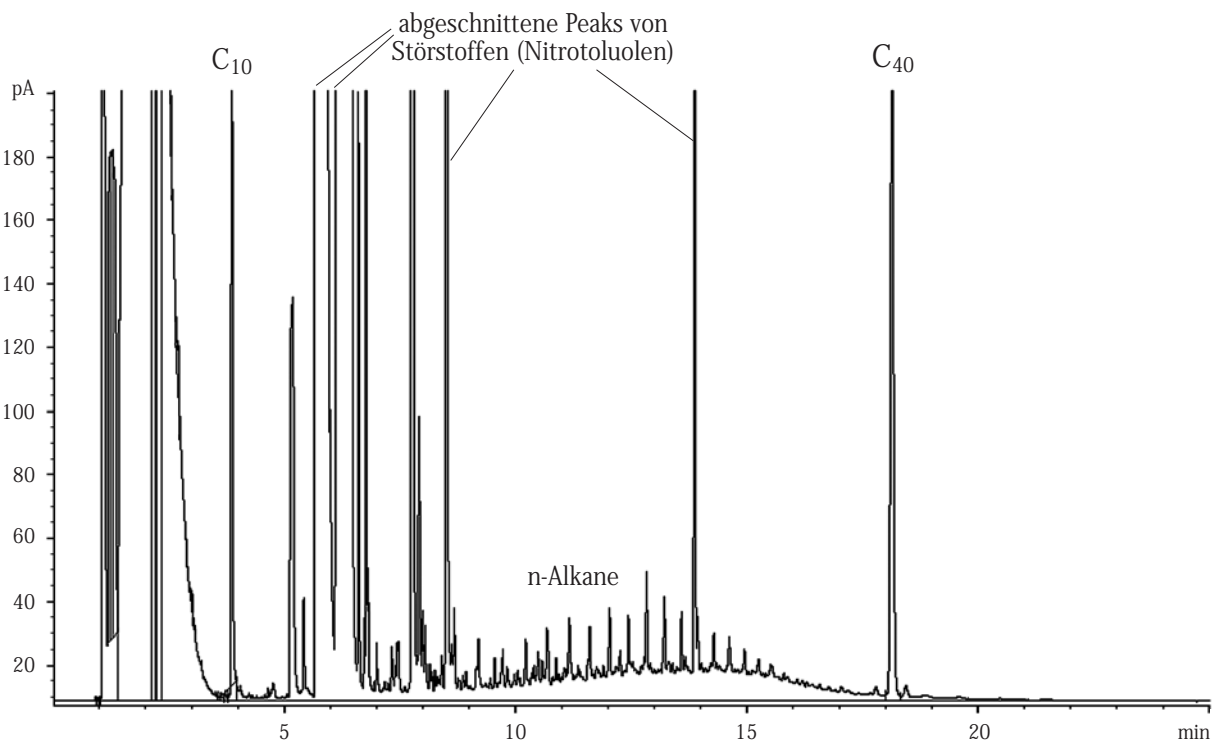
Beim nachfolgenden Chromatogramm bewirkt die deutlich zu niedrige Endtemperatur (200 °C statt 350 °C), dass die höhersiedenden Bestandteile des Diesel/Schmieröl-Standards nicht mehr mit angemessener Retentionszeit erscheinen. Ab RT = 12 Minuten sind die Peaks „stumpf“, so dass sie quantitativ schwer erfassbar sind. Höhersiedende Verbindungen bleiben auf der Säule zurück und führen einerseits zu Minderbefunden im laufenden Chromatographielauf und andererseits zu Verschleppungen in nachfolgenden Chromatogrammen (s. Abb. 49).



**Abb. 44:** Zu niedrige Endtemperatur (200 °C) bei einem Diesel/Schmieröl-Standard.

### Störstoffe

Im nachfolgenden Chromatogramm sind abgeschnittene Peaks im Bereich von  $RT = 5$  bis 8 Minuten zu sehen. Wie weitergehende Untersuchungen gezeigt haben, sind dies keine MKW, sondern Nitrotoluole. Es handelt sich um einen Mischschaden aus MKW und Nitrotoluolen.



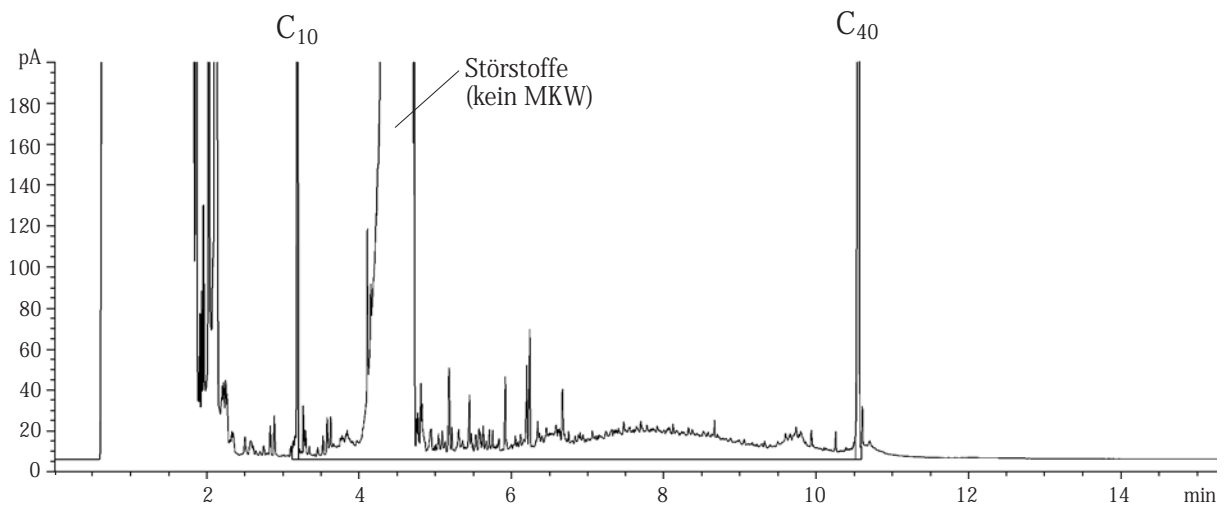
**Abb. 45:** Chromatogramm einer Bodenprobe mit einem hohen Anteil an Störstoffen.

Die relativ polaren Nitrotoluole sollten durch die Extraktreinigung mit Florisil abgetrennt werden, jedoch war die Reinigungskapazität des eingesetzten Florisils nicht ausreichend. Bei der quantitativen Auswertung des Chromatogramms werden die Nitrotoluole den MKW zugeschlagen. Die MKW-Methode ergibt also deutliche Überbefunde und ist in diesem Fall aufgrund des sehr hohen Störstoffanteils nicht geeignet.

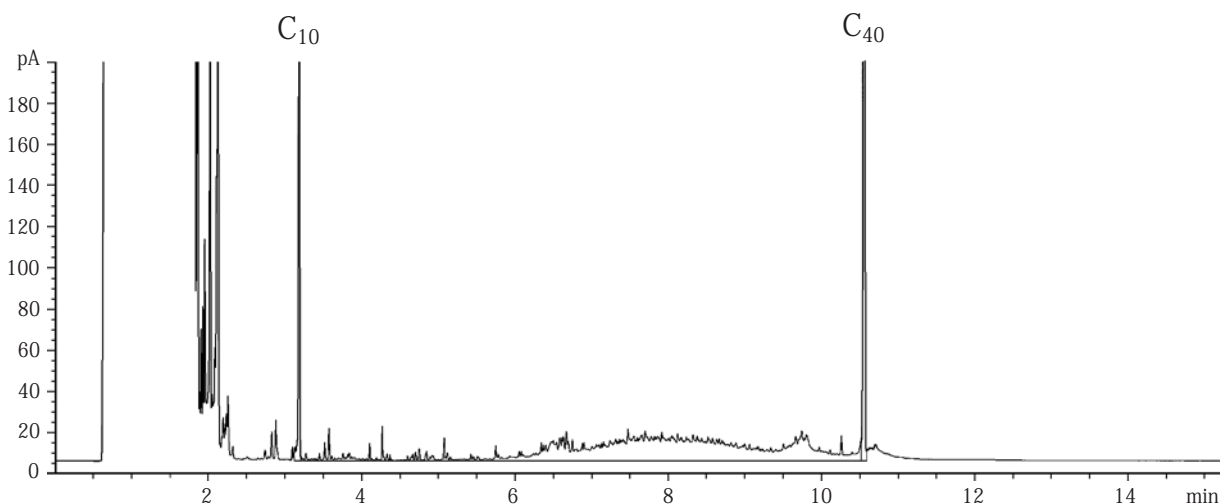
Störstoffe sind auch oberflächenaktive Substanzen, wie sie in Abwässern, Deponiesickerwässern und Klärschlämmen in hohen Konzentrationen vorkommen können. Die Extraktreinigung mit Florisil gemäß den MKW-Normen ist dann häufig nicht ausreichend, um diese Störstoffe aus dem Extrakt zu entfernen. Die unzureichende Reinigungswirkung von Florisil führt in diesen Fällen zu Überbefunden.

Abb. 46 zeigt ein Chromatogramm einer Abwasserprobe. Die Florisilreinigung erfolgte nach DIN EN ISO 9377-2. Der große Einzelpeak bei RT = 4,2 Minuten ist nicht auf MKW, sondern wahrscheinlich auf ein Tensid zurückzuführen. Erst die nochmalige Extraktreinigung mittels Florisil erbrachte die gewünschte Reinigungsleistung, so dass der Störstoff im Chromatogramm nicht mehr erkennbar ist (s. Abb. 47).

Bei der Untersuchung von Bodenproben nach E DIN ISO16703 oder HLUK [13] kann die Reinigungswirkung von Florisil stark beeinträchtigt sein, wenn die Entfernung von Aceton aus dem Extrakt unvollständig gelingt. Restacetongehalte im Extrakt vermindern stark die Reinigungswirkung von Florisil [2].



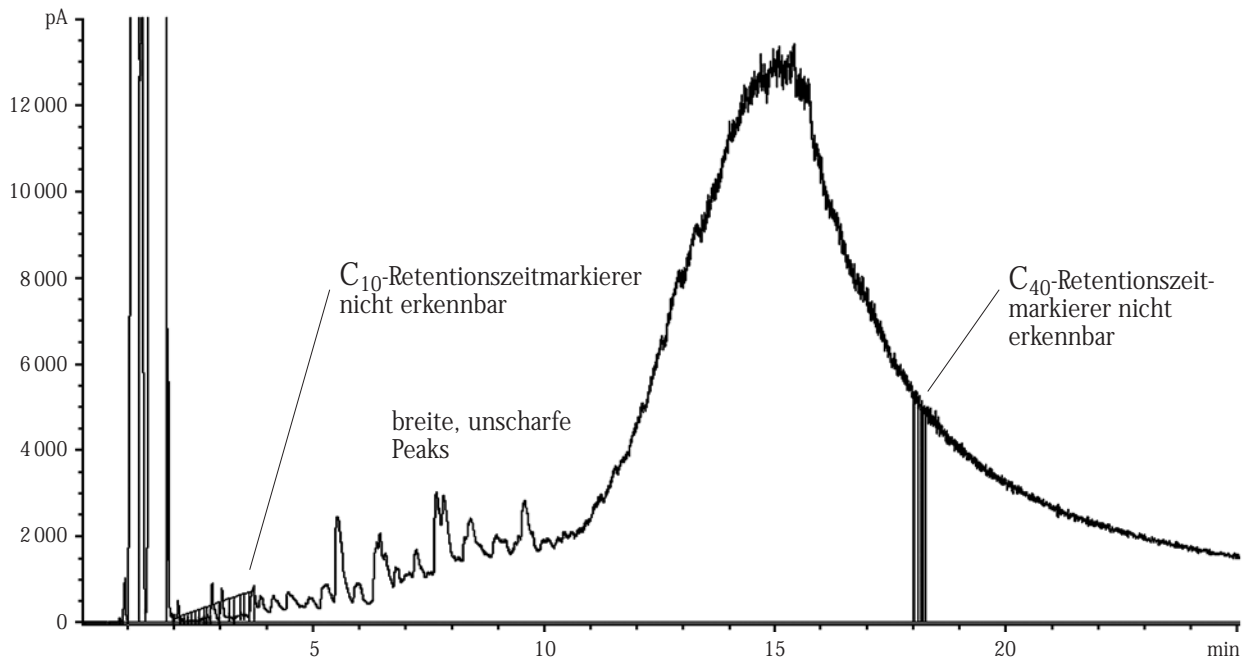
**Abb. 46:** Chromatogramm einer Abwasserprobe mit einem hohen Anteil an Störstoffen nach 1maliger Florisil-Reinigung gemäß DIN EN ISO 9377-2.



**Abb. 47:** Chromatogramm einer Abwasserprobe nach 2maliger Florisil-Reinigung.

### Überladene Trennsäule

Das vorliegende Chromatogramm stammt von einer Wasserprobe mit 180 mg/l MKW (die Wasserlöslichkeit der MKW ist wesentlich geringer, so dass die MKW wahrscheinlich emulgiert vorliegen). Das Chromatogramm zeigt breite, „zerzauste“ Peaks im Bereich von  $RT = 3$  bis 10 Minuten. Die Detektorsignale liegen in einem hohen Bereich (ca. 12 000 pA). Die Retentionszeitmarkierer  $C_{10}$  und  $C_{40}$  sind nicht mehr erkennbar. Dies sind Hinweise darauf, dass die Trennsäule überladen und daher die Trennwirkung ungenügend ist. Die Analyse liegt weit außerhalb des Arbeitsbereiches der GC-Methode. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Extraktreinigung durch Florisil ungenügend ist. Die Wasserprobe muss daher deutlich verdünnt und nochmals untersucht werden.



**Abb. 48:** Chromatogramm einer Wasserprobe bei überladener Säule.

### Verschleppung

Das in Abb. 49 gezeigte Chromatogramm ist ein Lösungsmittel-Blindwertchromatogramm. Hier wurde der GC-Lauf nach Injektion des reinen Lösungsmittels (Petrolether) ohne Probe und ohne Retentionszeitmarkierer gestartet. Das Blindwertchromatogramm wurde direkt nach der Analyse einer sehr hoch mit MKW verunreinigten Wasserprobe aufgenommen (s. Abb. 48).

Im Blindwertchromatogramm ist ab  $RT = 12$  Minuten ein „Berg“ zu erkennen. Dieser wurde durch Rückstände verursacht, die beim vorhergehenden GC-Lauf auf der Säule hängen geblieben waren und beim erneuten Hochheizen der Säule freigesetzt wurden. Wäre statt dem Blindwertchromatogramm eine normale Probe gemessen worden, wäre ein MKW-Überbefund bestimmt worden. Zu beachten ist allerdings, dass die y-Achse (Detektorsignal) in Abb. 49 im Vergleich zu Abb. 48 stark gespreizt ist, so dass der „Berg“ vergleichsweise hoch erscheint.

Verschleppungen (Memory Effekte) treten häufig bei Bodenproben auf, insbesondere bei Bodenproben mit Asphalt- und Bitumenanteilen. Bei Wasserproben ist eine Verschleppung aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der länger-kettigen Kohlenwasserstoffe vergleichsweise selten zu beobachten, z. B. bei Wasserproben mit emulgierten MKW, MKW in Phase oder Wasserproben mit einem hohen Anteil an Schweb- bzw. Trübstoffen.

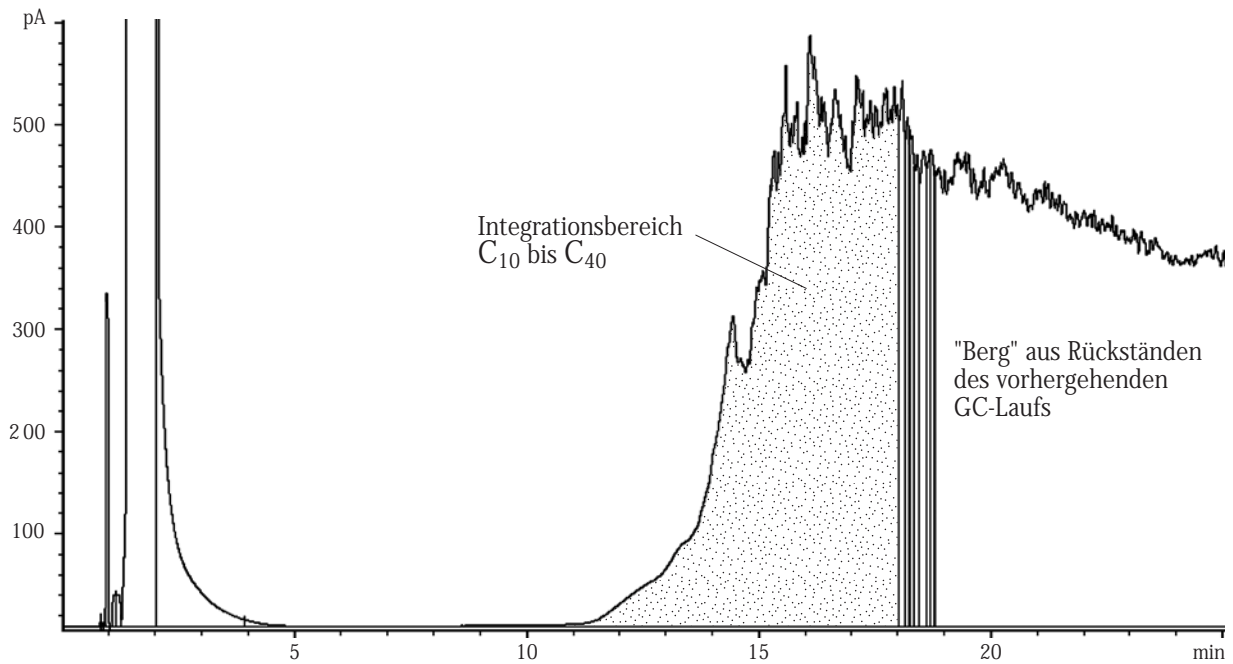


Abb. 49: Blindwertchromatogramm mit Rückständen des vorhergehenden GC-Laufs.

### Chromatogramm nicht ab $RT = 0$

Ein Chromatogramm soll immer mit der Retentionszeit  $RT = 0$  Minuten beginnen. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass der Lösungsmittelpeak vollständig abgebildet ist, und eventuell vorhandene leichtflüchtige Stoffe, die vor dem  $C_{10}$ -Retentionszeitmarkierer auftauchen, erkennbar sind.

Abb. 6 auf S. 14 zeigt ein Chromatogramm, das diese Bedingungen nicht erfüllt.

### Diskriminierender Injektor

Diskriminierende Injektoren sollen bei der MKW-Analytik nicht eingesetzt werden, da bei hochsiedenden Verbindungen Minderbefunde auftreten können [1]. In den Erläuterungen zu Abb. 3 auf S. 11f ist beschrieben, wie die Diskriminierung eines Injektionssystems überprüft werden kann.