

Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Wässern mit GC-ECD nach flüssig-flüssig Extraktion

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN 38 407 - F4; Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) (Mai 1988)
- DIN 38 407 - F5; Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen LHKW durch gaschromatographische Dampfraumanalyse (Mai 1988)
- DIN 38 402 - A51; Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986)
- DIN 32 645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze Ermittlung unter Wiederholbedingungen Begriffe, Verfahren, Auswertung (Mai 1994)
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 5

2 Zweck

Die Bestimmung der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe in Wasserproben erfolgt nach DIN 38 407 - F4.

Dieses Merkblatt ergänzt die Norm und gibt Hinweise zur praktischen Durchführung. Die Gültigkeit beschränkt sich auf die Analysen von Wasserproben mit einem maximalen Gehalt an suspendierten Partikeln bis ca. 500 mg/l. Es legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur "Analytischen Qualitätssicherung (AQS)" fest. In diesem Merkblatt werden die Anweisungen zur Behebung von Störungen bzw. Fehlerquellen durch Kursivdruck dargestellt.

3 Maßnahmen zur Qualitätssicherung

3.1 Geräte

3.1.1 Glasgeräte

Grundsätzlich sind Glasgeräte und -gefäße zu benutzen. Dichtungsmaterial kann aus PTFE sein.

Meßkolben und Pipetten werden nur mit dem für die Messung verwendeten Lösemittel intensiv gespült und dürfen nicht ausgeheizt werden.

Alle anderen Glasgefäße vor erstmaliger Benutzung in der angegebenen Reihenfolge behandeln mit

- handelsüblichen Reinigungsmitteln
- entionisiertem Wasser
- Hexan/Aceton, Qualität mindestens "zur Analyse"
- bei 150 °C ausheizen. Dazu die Geräte mit der Öffnung nach unten in den Trockenschrank stellen.

Eventuelle störende Einflüsse der eingesetzten Reinigungsmittel durch Blindwert-Messungen überprüfen.

Glasgeräte möglichst bestimmten Massenkonzentrationsbereichen zuordnen und entsprechend kennzeichnen.

3.1.2 Magnetrührstäbe

Glasummantelte Magnetrührstäbe sind vorzuziehen.

3.1.3 Injektionsspritzen

Sie sollten über eine reproduzierbare Hubeinstellung verfügen, und es sollte eine zeitlich konstante Dosierung möglich sein. Innerhalb einer Meßserie sollte nur eine Spritze verwendet werden.

Empfohlen wird zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Messungen die Verwendung eines automatischen Probegebers.

3.1.4 GC-Geräte

Die Geräteausstattung und Anzahl der Meßplätze ist so zu bemessen, daß kein ständiger Wechsel von Säulen und Detektoren notwendig wird, um Kontaminationen, erhöhte Störanfälligkeit und Arbeitszeitverluste zu vermeiden.

Bei der Installation bzw. dem Betrieb von Gaschromatographen ist darauf zu achten, daß die Räumlichkeiten zur Durchführung von gaschromatographischen Analysenverfahren geeignet sind.

- 1. Die kurzzeitige Temperaturschwankung sollte möglichst gering sein.*
- 2. Die Raumtemperatur sollte so niedrig gehalten werden, daß die für die Gaschromatographie erforderlichen niedrigen Starttemperaturen im Ofen des GC zuverlässig erreicht werden (28 °C dürfen nicht überschritten werden).*
- 3. Die Temperatur des Einspritzblockes, Säulenofens und der Detektoren müssen reproduzierbar geregelt werden können.*

3.1.5 Gasversorgung

- Bei Installation einer Zentralgasversorgung ist die Qualitätsstufe "Reinstgas" zu verlangen.
- Die Gasleitungen zum GC sollen aus Kupfer bzw. Edelstahl, keinesfalls aus Kunststoff bestehen. Sie müssen verschraubt oder hart verlötet sein.

Regelmäßige Dichtigkeitsprüfungen durchführen. Bei Zentralgasversorgungen kann das z.B. die Installationsfirma (Wartungsvertrag) vornehmen.

Nach Flaschenwechsel ist der Anschlußbereich durch mehrmalige Druckentlastung zu spülen.

Eine Nachreinigung des Trägergases ist, soweit nötig, unmittelbar vor Eingang in den GC vorzunehmen (siehe 3.2.2).

- Die Gasströme müssen reproduzierbar geregelt werden können und müssen eine reproduzierbare und zeitlich konstante Einstellung gewährleisten.

Anmerkung 1: *Es empfiehlt sich, für alle Prüfungen und Wartungen eine Checkliste anzulegen und über alle Tätigkeiten Buch zu führen.*

3.2 Chemikalien

3.2.1 Wasser für Blindwertmessung und Verdünnungen

Das Wasser ist vor der Anwendung auf LHKW-Freiheit zu überprüfen. In der Regel ist Leitungswasser genauso gut geeignet wie Bi-dest.-Wasser. Liegt kontaminiertes Wasser vor, so ist dies analog DIN 38 407 - F5, Abschnitt 7.1, Ausgabe November, 1991, aufzubereiten.

3.2.2 Betriebsgase

Die Betriebsgase müssen ggf. vor Eingang in die Gaschromatographen durch geeignete Sorptionsmaterialien (z.B. Molekularsiebpatronen s. auch 3.1) von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen gereinigt werden.

3.2.3 Extraktionsmittel

Als Extraktionsmittel kommen unterschiedliche Qualitäten in Frage. Jede Flasche muß vor Einsatz auf ihre Eignung untersucht werden. Es wird empfohlen, vor Bezug vom Hersteller eine Probe des Extraktionsmittels zu verlangen und erst nach Überprüfung eine größere Menge der gleichen Charge und Abfüllgröße zu bestellen.

Wenn in der Umgebung auf BTX untersucht wird, ist Xylol als Extraktionsmittel möglichst zu vermeiden.

Bei der Anwendung von Xylol als Extraktionsmittel ist zu beachten, daß am ECD intensive Lösungsmittel-peaks auftreten.

Anmerkung 2: *Zur Unfallverhütung müssen u.a. leicht entzündliche Extraktionsmittel in geeigneten Stahlschränken mit Be- und Entlüftung unter Beachtung der Mengenbegrenzung gelagert werden*

3.2.4 Natriumsulfat (Na_2SO_4)

Das zur Trocknung des Extraktes verwendete Trocknungsmittel Natriumsulfat ist vor der Anwendung auf Verunreinigungen durch LHKW zu überprüfen.

Ein blindwertfreier Extrakt wird mit Na_2SO_4 getrocknet und gaschromatographisch überprüft. Sollte das Na_2SO_4 mit LHKW verunreinigt sein, so kann es analog DIN 38 407 - F2, Abschnitt 8.14, Ausgabe Februar 1993, gereinigt werden.

Anmerkung 3: *Beim Arbeiten nach dieser Methode wird Magnesiumperchlorat als Trocknungsmittel nicht eingesetzt*

3.2.5 Bezugssubstanzen, Stamm-, Aufstock- und Bezugslösungen

Jede Bezugssubstanz sollte vor ihrer Verwendung nicht nur auf Reinheit, sondern auch auf ihre Identität überprüft werden (analog DIN 38 407 - F5, Abschnitt 7.3, Ausgabe November 1991).

Als Bezugssubstanzen dürfen nur solche verwendet werden, die einen Reinheitsgrad von mindestens 97 % aufweisen. Wird eine Multikomponenten-Stammlösung eingesetzt, so dürfen die Restverunreinigungen der Einzelkomponenten nicht Bestandteil der Multikomponenten-Stammlösung sein. Andernfalls sind entsprechend verschieden zusammengesetzte Lösungen anzusetzen.

Die Herstellung der Stammlösung erfolgt nach DIN 38 407 - F9, Abschnitt 4.8.2.1, Ausgabe Mai 1991. Dabei ist die verwendete Mikroliterspritze mit dem Lösemittel zu spülen. Die in der Norm erwähnte gravimetrische Vorgehensweise zur Herstellung von Stammlösungen ist vorzuziehen.

Die Aufstock- und Bezugslösungen werden nach DIN 38 407 - F9, Abschnitt 4.8.2.1, Ausgabe Mai 1991, hergestellt.

Die Herstellung einer Reihe von Lösungen unterschiedlicher Konzentration auf dem Wege einer Verdünnungsreihe birgt die Gefahr in sich, daß ein Verdünnungsfehler sich proportional weiter fortpflanzt und eine systematische Abweichung so nicht erkannt werden kann.

Grundsätzlich dürfen die verschiedenen Konzentrationsstufen einer Kalibrierreihe jeweils nur direkt aus mindestens zwei verschiedenen Stammlösungen volumetrisch hergestellt werden, wobei für verschiedene Konzentrationen möglichst unterschiedliche Meßgefäße (Vollpipetten, Meßkolben) verwendet werden sollen. Es wird jedoch empfohlen, auch separate Stammlösungen herzustellen. Verdünnungen mit Mikroliterspritzen ($< 25 \mu\text{l}$) sind zu vermeiden. Die Spritze ist jeweils mindestens zur Hälfte zu füllen.

Bezugssubstanz-Lösungen sollten kühl und dunkel gelagert werden. Zudem dürfen sie nicht zusammen mit Proben gelagert werden. Die Aufbewahrung von manchen Lösungen kann in Tiefkühltruhen und Kühlschränken zu "Gefrier-trocknungseffekten" führen. Deshalb ist vor jeder Entnahme auf Verdampfungsverluste zu prüfen. Dieses kann durch Wägung nach einer Entnahme und vor der nächsten erfolgen. Die Masse nach der Entnahme ist mit Datum auf dem Etikett festzuhalten. Bei Substanzen mit höherer oder gleicher Flüchtigkeit wie Pentan ist beim Erkennen von Verdampfungsverlusten die Lösung zu verwerfen. Um Kontaminationen zu vermeiden, sollten Bezugssubstanz-Lösungen nur in Glasflaschen mit Glas- oder PTFE-Stopfen gelagert werden. Stammlösungen, die nicht oft gebraucht werden, können bis zu höchstens einem halben Jahr, Aufstock- und Bezugslösungen bis zu einem Monat verwendet werden.

3.3 Probenahme und Vorbereitung [1]

3.3.1 Störungen bei Probenahme, Transport und Lagerung

Die Probenahme ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der jeweiligen Probenmatrix durchzuführen. Für die Probenahme sind Braunglasflaschen mit Vollglasstopfen zu verwenden. Die Probeflaschen sind luftblasenfrei zu füllen.

Minderbefunde als Folge von Verdampfen, Ausgasen oder Zersetzen der Substanzen können entstehen durch:

- Turbulenzen bei der Probenahme
- Strippvorgänge bei Verwendung von Saugpumpen und Unterdruck
- unvollständig gefüllte Flaschen
- schlecht verschlossene Flaschen
- Wärme- und Lichteinwirkung
Die Proben müssen kühl und dunkel z.B. in Kühlboxen transportiert und gelagert werden.
- längere Lagerzeit der Proben
Die Extraktion muß innerhalb von 48 h nach der Probenahme vorgenommen werden.
- Sorption an Materialien
Materialien, die LHKW zu lösen vermögen, besonders Kunststoffe, sollten nicht mit den Proben in Kontakt kommen. Sollte der Einsatz von Kunststoffen unumgänglich sein, ist von folgender Reihe der Materialien mit abnehmender Sorption auszugehen: PVC-weich > PS = PE-weich > HDPE > PVC-hart > PTFE.

Anmerkung 4: *Generell sind bei Mischproben Minderbefunde unvermeidbar. Zur Abschätzung der Ausgasungsverluste bei der Homogenisierung von Proben kann vorher ein interner Standard zugesetzt werden.*

Mehrbefunde können entstehen durch:

- Eintrag über die Umgebungsluft
*Liegt der Verdacht der Kontamination aus der Umgebungsluft vor, so sind Blindwertüberprüfungen mit LHKW-freiem Wasser bei der Probenahme, beim Transport und am Ort der Lagerung der betreffenden Proben vorzunehmen (Feldblindprobe).
Dazu ist am Ort der Probenahme LHKW-freies Wasser weitestgehend genauso abzufüllen, wie die Probe. Der Luftkontakt des Blindwassers sollte dabei dem der Probe entsprechen. Dazu füllt man z.B. aus einer 1 l-Vorratsflasche etwa gleichzeitig zur Probenahme eine 250 ml-Probeflasche ab.*
- Verschleppungen aus unzureichend gereinigten oder falsch gelagerten Probenahmegefäßen
Analog sind Blindwertüberprüfungen beim Transport und am Ort der Lagerung vorzunehmen.
- Verschleppungen aus Probenahmegeräten
Die Beprobung sollte soweit möglich an den am wenigsten kontaminierten Probenahmestellen beginnen. Für jedes Probenahmegerät ist die Reihenfolge der Probenahmen zu dokumentieren.
- unzulängliche Räumlichkeiten
Hier ist die Kontamination der Probe durch Kühlmittel aus Kühlaggregaten sowie durch gemeinsame Lagerung der Probe mit halogenierten Lösemitteln oder Standardsubstanzen sowie stark kontaminierten anderen Proben zu nennen. Die räumliche Trennung der Lagerbereiche muß sichergestellt sein.

Anmerkung 5: *Fehlbefunde, die bei Transport und Lagerung entstehen, können ggf. durch Zugabe eines geeigneten internen Standards (siehe DIN 38 407 - F4 Abschnitt 12.3, Mai 1988) bei der Probenahme erkannt werden.*

Anmerkung 6: *Bei der Beschriftung von Flaschenetiketten LHKW-freie Schreibstifte verwenden.*

3.3.2 Probenahme bei besonderen Matrices

3.3.2.1 Probenahme von Abwasser

Für die Probenahme von Abwasser wird auf das AQS-Merkblatt P-8/1 "Probenahme von Abwasser", Abschnitte 4.3 und 5.5 verwiesen.

3.3.2.2 Probenahme von Grundwasser

Für die Probenahme von Grundwasser wird auf das AQS-Merkblatt P-8/2 "Probenahme von Grundwasser" verwiesen.

Darüber hinaus ist für die LHKW besonders zu beachten:

Bei Grundwasserproben, die aus Grundwassermeßstellen entnommen werden, ist mit Mehrbefunden durch Verschleppungen zu rechnen:

a) Pegelmaterial aus Kunststoff (besonders Filterrohr)

Keine Abhilfe

Minimierung durch langes Abpumpen einer großen Wassermenge

b) Pump- und Probenahmeeinrichtung, die Kunststoff enthält (Schläuche, Kunststoffdichtungen z.B. in der Pumpe)

– *Verwendung von Stahlrohren, z.B. flexible Edelstahlrohre*

– *Probenahme mit Schöpfgerät*

Werden aus praktischen Erwägungen (z.B. wenn auch eine Schwermetallbestimmung des Grundwassers vorgesehen ist) Kunststoffrohre verwendet, so hängt das Ausmaß einer möglichen Verschleppung von LHKW in nachfolgende Proben ab von

- der Konzentration der LHKW
- der beim Abpumpen durch das System geflossenen Wassermenge
- der Kunststoffart
- der Schlauchlänge

"PVC-U"-Rohre führen zu erheblich geringeren Verschleppungen als Schläuche aus "Weich-PVC".

Bei der Verwendung von Kunststoffmaterialien ist bei der erstmaligen Beprobung einer Serie von Pegeln die Reihenfolge der Probenahme zu registrieren.

LHKW-Konzentrationen in einer Pegelprobe, deren Werte bis ca. 10 % des zuvor beprobten Pegels betragen, sind möglicherweise durch Verschleppung verursacht und als "unsicher" zu bewerten. Ebenso ist eine kontinuierliche Abnahme der LHKW-Konzentration oder gleiche Mengenverhältnisse der einzelnen LHKW bei aufeinanderfolgenden Proben ein starker Hinweis auf Verschleppungen.

In solchen Fällen ist immer die Probenahme für erneute Messungen in der Weise zu wiederholen, daß zuerst die Pegel mit ursprünglich niedrigen Konzentrationen und zum Schluß die mit den höchsten beprobt werden.

3.4 Durchführung

3.4.1 Blindwertmessung

Blindwertmessungen sind analog DIN 38 407 - F5, Abschnitt 9.4, Ausgabe November 1991, vorzunehmen.

Extraktionsmittel sind vor Anbruch einer neuen Flasche sowie bei jeder Probenserie auf Blindwert zu prüfen.

3.4.2 Probenteilung

Sofern die Probenteilung mit den Vorsichtsmaßnahmen der Probenahme (s. 3.3.1) erfolgt, sind die Verluste erfahrungsgemäß vernachlässigbar (s. DIN 38 407 - F5, Abschnitt 8.2; Ausgabe November 1991).

3.4.3 Störungen bei der Extraktion

Kontaminationen des Extraktionsmittels und der Probe, und damit Mehrbefunde können durch unzulängliche Räumlichkeiten auftreten. Besonders wird auf die Kontamination durch entsprechende Lösemittel in den Laborräumen oder deren technische Verwendung in der Umgebung, auch im Zusammenhang mit Baumaßnahmen bzw. Baustoffen, durch Kühlmittel aus Kühlaggregaten sowie durch gemeinsame Lagerung des Extraktionsmittels mit halogenierten Lösemitteln oder Standardsubstanzen hingewiesen. Ebenso kann eine Kontamination der Raumluft durch die Kleidung oder Parfüm des Personals oder bei der Raumreinigung verwendete Reinigungsmittel hervorgerufen werden.

Räumliche Trennung zwischen den Bereichen der Probenextraktion und anderen Arbeitsbereichen muß gewährleistet sein. Das Extraktionsmittel muß in kontaminationsfreien Räumen, am besten bei Raumtemperatur unter Beachtung der hierfür gültigen Sicherheitsregeln lagern. Um Kontaminationen in den Räumen aufzudecken, sind Blindwertmessungen bei den dort gelagerten Extraktionsmitteln durchzuführen.

Das Ansetzen von Kalibrierlösungen darf niemals in dem Raum durchgeführt werden, in dem die Proben extrahiert oder nur bis zur Probenaufarbeitung gelagert werden.

- Mehrbefunde können verursacht werden durch Verdampfung der Extraktionsmittel, besonders bei Pentan.

Die Probe muß ausreichend gekühlt sein.

Das Extraktionsmittel wird auf Raumtemperatur gebracht und zur Probe pipettiert. Wird weniger als die Hälfte des zur Extraktion eingesetzten Pentans wiedergewonnen, ist die Extraktion mit einem anderen Phasenverhältnis (größeres Volumen an Pentan) zu wiederholen.

- Störung der Phasentrennung durch Emulsionsbildung oder durch Gegenwart suspendierter Stoffe.

Änderung des Phasen-/Volumen-Verhältnisses.

Kurzzeitiges Ausfrieren der Extrakte (im Gefrierfach).

Die Extraktionsausbeuten hängen von einer sehr guten Phasendurchmischung ab. Ist diese nicht gewährleistet, sind schwankende Extraktionsausbeuten die Folge.

Auch wenn der Magnetrührer mit maximaler Drehzahl läuft, ist die Durchmischung des Wassers mit Extraktionsmittel nicht immer ausreichend. Die Durchmischung muß so stark sein, daß die Probe durch das feinverteilte Extraktionsmittel deutlich trüb (opaleszierend) erscheint. Im Rührtrichter an der Flüssigkeitsoberfläche darf keine Phasengrenze Wasser / Extraktionsmittel erkennbar sein.

Um dies zu erreichen,

- sollte das Gefäß beim Rühren etwas exzentrisch auf dem Magnetrührer stehen und
- muß die Länge des Magnetrührstabes etwa den halben Durchmesser des Probengefäßes haben.

Die Intensität der Durchmischung kann visuell beobachtet werden. Auf Grund entsprechender Erfahrung kann daraus der Erfolg der Extraktion abgeschätzt werden. Diese Erfahrung wird durch die häufige Bestimmung von Wiederfindungsraten erworben. Die Qualität der Extraktion kann meßtechnisch durch die Zugabe eines internen Standards (vor der Extraktion) kontrolliert werden.

Anmerkung 7: *Auch bei geringen Schwankungen der Wiederfindungsrate (WFR) des internen Standards können (besonders bei kleinem Phasenvolumenverhältnis) für die stärker polaren LHKW (CH_2Cl_2 , CHCl_3) größere Schwankungen der Extraktionsausbeute vorkommen.*

Anmerkung 8: *Ist aufgrund unzureichender Voraussetzungen im Laboratorium eine kontaminationsfreie oder zumindest reproduzierbare kontaminationsarme Probenaufarbeitung nicht möglich, so ist die Extraktion am Ort der Probenahme durchzuführen, oder es kann in gleicher Weise wie nach DIN 38 407 - F5, Ausgabe November 1991, vorgegangen werden (s. auch ISO/CD 10 301).*

Grundsätzlich müssen kontaminationsfreie Räume geschaffen werden.

3.4.4 Störungen bei der gaschromatografischen Messung

3.4.4.1 Störungen bei der Chromatographie

Bei der Chromatographie können als Fehlerquellen auftreten:

a) Retentionszeitschwankungen

Größere Abweichungen der Retentionszeiten (RT) können auftreten durch:

- Druckschwankungen des Trägergases
- Temperaturschwankungen des GC-Ofens
- stark mit anderen Stoffen belastete Extrakte
- Undichtigkeiten des Probenaufgabe- und Trennsystems
GC-System ist regelmäßig auf Dichtigkeit zu überprüfen
- falsches Trägergas

Die notwendige Sicherheit bei der Zuordnung über den Vergleich der Retentionszeiten ist dann erreicht, wenn die Bruttoretentionszeiten nicht mehr als $\pm 0,02$ min innerhalb einer Untersuchungsserie voneinander abweichen, vergleichbare Konzentrationen sind dabei vorauszusetzen. Bei Verwendung eines internen Standards dürfen die Abweichungen der Retentionsindices (RI) nicht mehr als $\pm 0,2$ % betragen, wobei der Wert für RI nicht größer als 2 sein darf. Bereits bei geringer Retentionszeitverschiebung muß die Identität eines Peaks durch eine Aufstockung geprüft werden.

b) Überlagerungen von Peaks durch Störsubstanzen (Fragwürdigkeit der Identität einer Verbindung)

Die Identität einer genannten Verbindung ist

- möglich (bei Übereinstimmung der RT auf einer Kapillarsäule)
- sehr wahrscheinlich (bei Übereinstimmung der RT auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität)
- gesichert (z.B. bei Übereinstimmung der RT auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität und Überprüfung mittels GC/MS-Kopplung anhand der Retentionszeit **und** des Massenspektrums).

Anmerkung 9: *Bei wenig belasteten Wässern oder solchen, bei denen eine Vorinformation über Probenherkunft und deren Matrix gegeben ist, kann die Identifizierung auf einer Säule als sehr wahrscheinlich, auf zwei Säulen als gesichert angesehen werden.*

c) unvollständige Trennung

Die Trennleistung der Säule ist in regelmäßigen Abständen (bei der Rekalibrierung bzw. Justierung siehe auch 3.5) mit einer Testlösung zu prüfen.

Die Testlösung muß mindestens die folgenden LHKW im gleichen Verhältnis im oberen für die Rekalibrierung bzw. Justierung verwendeten Massenkonzentrationsbereich (80 % des oberen gewählten Arbeitsbereiches) enthalten: 1,1,1-Trichlorethan / Trichlormethan und Trichlorethen / Dichlorbrommethan / Tetrachlorethylen, Perchlorethen / Dibromchlormethan sowie mit 10-fach höherer Massenkonzentration cis-1,2-Dichlorethen.

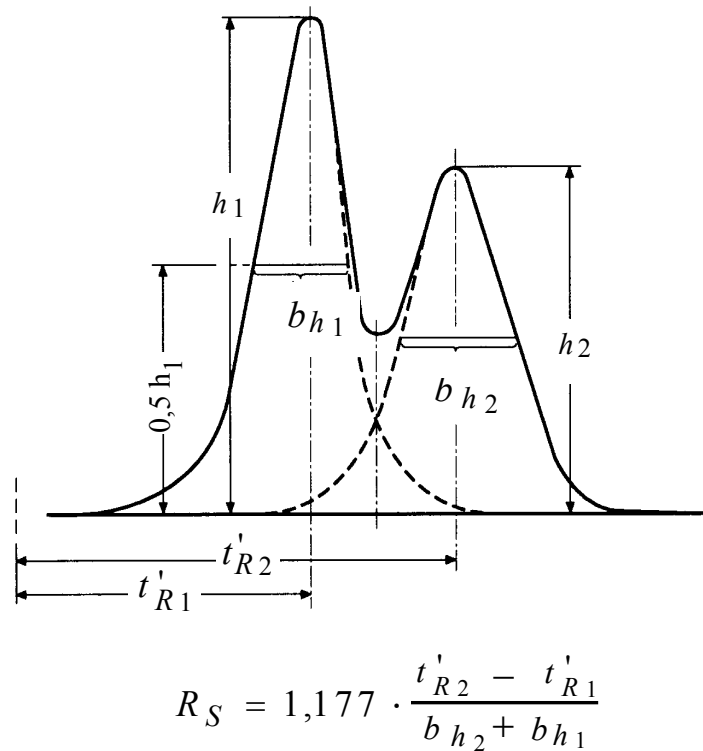


Abb. 1: Zur Bestimmung der Auflösung R_S

Die Auflösung (R_S) zwischen o.g. kritischen Paaren und/oder in der betreffenden analytischen Fragestellung auftretenden kritischen Paaren muß auf einer der verwendeten Säulen mindestens 0,5 betragen (siehe Abb. 1) [2, 3, 4].

Die Ergebnisse sind zu dokumentieren. Hierbei ist eine graphische Darstellung zum Erkennen geringfügiger langfristiger Veränderungen hilfreich (siehe auch 4.1).

Läßt die Trennleistung nach, muß die Trennsäule erneuert werden.

Vor dem Ersatz der Trennsäule kann man prüfen, ob durch

- Kürzung der Säule und
- Waschen der Säule mit anschließender Konditionierung

die Trennleistung wiederhergestellt werden kann.

Anmerkung 10: Bei Quarzkapillarsäulen haben sich die folgenden chemisch gebundenen stationären Phasen bewährt: DB 1, DB 5, DB Wax, DB 1701, DB 624 und DB 225 und vergleichbare Phasen anderer Hersteller.

d) Säulenbluten

Minimierung durch Verwendung von Kapillarsäulen mit chemisch gebundener und quervernetzter stationärer Phase.

e) "Geisterpeaks"

Sie können resultieren aus:

- schwerflüchtigen Substanzen, die von der Säule aus früheren Einspritzungen noch nicht eluiert wurden. Diese Peaks sind an der größeren Basisbreite zu erkennen.
Das Temperaturprogramm des GC-Laufs ist durch eine höhere Endtemperatur (Ausheizen) anzupassen. Es wird empfohlen, die Säule nach jeder Serie auszuheizen.
- Zersetzungsprodukten von schwerflüchtigen Substanzen, Septumkrümel und Septumbluten.
Das Injektionssystem reinigen und das Insert sowie das Septum austauschen.
- kondensierbaren Substanzen aus der Gasversorgung, wenn Injektor bzw. GC-Ofen längere Zeit auf relativ niedriger Anfangstemperatur stand (z.B. 100 °C).
Vor Wiederbenutzung mindestens ein komplettes Temperaturprogramm durchlaufen lassen.

3.4.4.2 Störungen bei der Detektion

Bei der Detektion können Störungen auftreten durch:

a) Anzeigen unerwünschter Verbindungen

Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist kein halogenspezifischer Detektor. Vergleiche DIN 38 407-F4, Abschnitt 5.3, Ausgabe Mai 1988.

b) Negative Peaks

Überfrachtung des ECD's sowie einige chemische Verbindungen, z.B. Ester und Aromaten, können den Ionisierungsgrundstrom abhängig von der Betriebsweise des ECD's (z.B. make-up Gas, Gasfluß und Temperatur) erhöhen.

c) Basisliniendrift

Die Basislinie darf während des gesamten Chromatogrammes niemals unter den Nullpunkt der Registriereinheit sinken.

Nullpunkt des Detektors bei größtmöglicher Verstärkung des Meßsignals (= kleinstmögliche Abschwächung) auf ca. 10 - 20 % der Breite der Registriereinheit einregulieren und Nulllinie aufnehmen.

Die Abspeicherung von "Leerwertchromatogrammen" und deren rechnerische Subtraktion aus dem Probenchromatogramm sind unzulässig, ebenso das Umschalten der Detektorverstärkung während des GC-Laufes.

Ggf. Detektor ausheizen oder austauschen.

d) Schwankungen der Signalintensität

Sie können auftreten durch:

- nicht konstante Injektionsvolumina
Verwendung von internen Standards.
- Undichtigkeit
- nichtkonstante Lufttemperatur in der Umgebung des Detektors (z.B. Zugluft)
- nichtkonstanter Gasdurchfluß (Trärgas bzw. make-up Gas)
- Verschleppungen bei der Injektion
Sie können durch Einspritzungen von Lösemitteln erkannt und beseitigt werden. Vermeidung abwechselnder Analyse von schwach- und hochbelasteten Proben. Spülschritte zwischenschalten. Bei Autosamplern mit Überdruckbetrieb und mit Probenüberführung in Kunststoffleitungen treten Memoryeffekte auf.

- Verdampfungs- und Dosierverluste bei Betrieb mit dem automatischen Probengeber. In Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur kann die Injektionsspritze zu warm werden.

Verwendung eines höhersiedenden Extraktionsmittels verringert Verdunstungsverluste.

3.5 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Verfahrens ist mit mindestens 5 unterschiedlichen Konzentrationen möglichst in äquidistanten Schritten durchzuführen. Sollte diese nicht möglich sein, dürfen sich zwei benachbarte Konzentrationsstufen um nicht mehr als den Faktor 3 unterscheiden (z.B. 1, 2, 5, 10, 25 µg/l).

a) Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion

Die Überprüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion kann zur Vereinfachung bei Routinemessungen mit der Rekalibrierung erfolgen. Hierzu werden zwei Bezugslösungen (externer Standard oder bei der Kalibrierung über das Gesamtverfahren gewonnenen Extrakte) je zweifach eingespritzt. Eine Konzentration entspricht etwa 20 %, die andere 80 % des Kalibrierbereichs.

Liegt die Verbindungsgerade der Mittelwerte der Doppeleinspritzungen im Vertrauensbereich der Kalibrierung, darf diese weiterhin verwendet werden. Andernfalls ist neu zu kalibrieren. Wird über eine Funktion 2. Ordnung kalibriert, kommt eine Rekalibrierung nicht in Frage. Wurde der Gaschromatograph länger als 24 Stunden nicht benutzt, ist in jedem Fall als erstes eine Bezugslösung einzuspritzen, deren Meßwerte für keinerlei Berechnung verwendet werden dürfen.

b) Überprüfung mit einer Standardlösung

Nur zulässig im linearen Bereich des ECD!

Werden nur einzelne LHKW-Bestimmungen in größeren Zeitabständen durchgeführt, darf diese "angepaßte Einpunktkalibrierung" angewendet werden.

Dabei wird die Konzentration einer Substanz auf der Basis einer früheren Kalibrierung abgeschätzt. Danach wird eine entsprechende ähnliche konzentrierte Standardlösung eingespritzt. Nur wenn der Meßwert der Substanz in der Probe um weniger als 25 % von der Standardlösung abweicht, darf die tatsächliche Konzentration über eine Proportionalgleichung (Dreisatz) errechnet werden.

Da es häufig nicht gelingt, bei Verwendung von Multikomponenten-Bezugslösungen für alle Stoffe gleichzeitig im linearen Bereich des ECD zu arbeiten, ist es zulässig, mit Funktionen 2. Ordnung zu arbeiten (DIN 38 407 - F5, Abschnitt 10.5). Die Rekalibrierung und die angepaßte Einpunkteichung sind in diesem Fall nicht zulässig (siehe 3.5)!

Übersichtsanalysen sind gemäß DIN 38 407 - F5, Abschnitt 10.6 durchzuführen.

3.6 Auswertung und Angabe der Ergebnisse

3.6.1 Auswertung

Für die Auswertung gelten die Forderungen des Abschnittes 10.4 aus DIN 38 407 - F5 (November 1991).

Sofern die rechnerische Auswertung einem Integrator oder Datensystem überlassen wird, ist immer auch das Gaschromatogramm visuell zu prüfen, ob

- im festgelegten Retentionszeitfenster Doppelpeaks oder Peakschultern auftreten
- vom Rechnersystem nicht erkannte Retentionszeitverschiebungen vorkommen
- in Peakgruppen die Integrationsgrenzen plausibel sind
- der errechnete Wert zum Probenpeak in plausibler Relation steht.

Die Chromatogramme sind als Ausdruck oder auf Datenträger 3 Jahre aufzubewahren.

Die Zusammenfassung der Einzelergebnisse ist gemäß DIN 38 407 - F5, Abschnitt 11, Ausgabe November 1991, durchzuführen.

Zur Berücksichtigung der Blindwerte siehe DIN 38 407 - F5, Abschnitt 9.4, Ausgabe November 1991.

3.6.2 Angabe der Ergebnisse

Sofern die Angabe der "Summe LHKW" gefordert wird, sind immer auch die Werte der einzelnen Substanzen anzugeben.

4 Statistische Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

4.1 Interne Qualitätskontrolle

Laborintern sind an jedem Meßplatz und durch jeden Mitarbeiter

- bei Neuaufstellung,
- nach wesentlichen Änderungen am Meßplatz,
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens

folgende Arbeiten durchzuführen:

- Mehrpunkt-Kalibrierung (siehe 3.5) mit allen Verbindungen im niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich,
- Berechnung der Verfahrenskenngrößen (Nachweis- und Bestimmungsgrenzen).

Weichen diese von denen der vorherigen Kalibrierung ab, muß die Kalibrierung wiederholt werden, gegebenenfalls die Ursache gesucht und beseitigt werden.

Es ist nötig, halbjährlich kommerzielle Referenzproben bekannter Gehalte (wenn möglich zertifiziert) zur eingeschränkten Richtigkeitskontrolle zu analysieren.

Die o.g. Arbeiten sind bei neueingestellten oder neueingewiesenen Mitarbeitern besonders wichtig.

In jeder Serie bzw. mindestens arbeitstäglich sind folgende Kontrollkarten zu führen:

- Mittelwertkontrollkarte über das Gesamtverfahren an ausgewählten Verbindungen; auch zur Kontrolle der Konstanz der Retentionszeiten zu verwenden. Für zumindest folgende Substanzen Kontrollkarten führen:
 - interner Standard - sofern verwendet -
 - Tetrachlorethen
 - eine weitere Verbindung aus dem vorderen Retentionszeitbereich.
- Blindwertkontrollkarte für Substanzen, die häufig im Chromatogramm Blindwerte ergeben. Hier ist **nicht** mit Konzentrationswerten, sondern mit Informationswerten zu arbeiten!

4.2 Externe Qualitätskontrolle

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

5 Literatur

- [1] Probenahme-Normen
 - DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Dezember 1995)
 - DIN 38 402 - A 12; Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
 - DIN 38 402 - A 13; Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
 - DIN 38 402 - A 14; Probenahme von Roh- und Trinkwasser (März 1986)
 - DIN 38 402 - A 15; Probenahme aus Fließgewässern (Juli 1986)
 - DIN 38 402 - A 19; Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988)
 - DIN 38 402 - A 20; Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
- [2] R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase I, Gas-Chromatographie, BI Hochschultaschenbücher Band 22, Mannheim 1979
- [3] G. Schomburg, Gaschromatographie, VCH Weinheim 1987
- [4] DIN 51 405, Gaschromatographische Analyse, Allgemeine Arbeitsgrundlagen (Mai 1987)
- [5] ENV; Guide to Analytical Quality Control for Water Analysis (Stand Juni 1994)
- [6] VDLUVA; Interne Laborkontrolle in der Rückstandsanalytik von Chlorkohlenwasserstoffen
VDLUFA, Darmstadt 1980

Anhang 1

**Beispiele für Bezugsquellen von Standardsubstanzen,
Extraktions- und Lösemitteln****Standardsubstanzen:**

Promochem GmbH
Mercatorstraße 51
46485 Wesel

Aldrich-Chemie GmbH & Co KG
Riedelstraße 2
89555 Steinheim

Fluka Feinchemikalien GmbH
Messerschmittstraße 17
89231 Neu-Ulm

Lösemittel/Extraktionsmittel:

Promochem GmbH
Mercatorstraße 51
46485 Wesel

E. Merck
Frankfurter Straße 250
64293 Darmstadt

Baker Chemikalien
H. S. Richardson-Straße 1
64521 Groß-Gerau