



## Öl im Wasser?

### Schnelle und effiziente Analyse von Mineralölen in Umweltproben nach H53

Shimadzu Deutschland GmbH

Weltweit werden täglich große Mengen Rohöl in unterschiedliche Mineralölprodukte weiterverarbeitet, zum Beispiel Benzin, Kerosin, Diesel, Heiz- und Schmieröl. Mineralölprodukte sind im Wesentlichen aus zumeist gesättigten Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt, sogenannten Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW). Bei der Produktion wie auch dem kommerziellen und privaten Gebrauch von Mineralölprodukten kommt es immer wieder zu Kontaminationen von Gewässern und Boden.

Da die MKW biologisch schwer abbaubar sind, ist es sehr wichtig, die Belastung von Umweltproben durch MKW zu kontrollieren. Die Analytik von MKW in Trink- und Oberflächenwässern sowie Abwässern wird durch die Europäische Norm EN ISO 9377-2 festgelegt, im Sprachgebrauch kurz H53 [1].

Die Wasserprobe wird extrahiert und anschließend über polarem Absorbionsmittel, z.B. Florisil®, aufgereinigt, um polare Substanzen zu entfernen. Die Analyse des aufgereinigten Extrakts erfolgt mittels Gas-Chromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID). Einzelsubstanzen aufzuschlüsseln, ist

infolge der Komplexität der Kohlenwasserstoffgemische nicht möglich. Die Quantifizierung erfolgt daher über eine Integration der Gesamtpeakfläche zwischen den Markersubstanzen n-Dekan (C10) und n-Tetracontan (C40) [1].

Der so untersuchte Siedepunktsbereich liegt zwischen 175 und 525°C [2]. Um die Konzentration an Mineralöl zu bestimmen, wird eine Mineralölmischung (Diesel-Schmierölmischung, Mineralöl Typ A und Typ B) als externer Standard verwendet [1]. Boden und Schlammproben können analog H53 bestimmt werden, festgelegt durch die Europäische Norm ISO 16703:2011.

#### Säulenschonend und wartungsfreundlich: der Split-Splitlos-Injektor.

Da die Bestimmung der MKW einen großen Siedebereich umfasst, wird die Analytik klassisch unter Verwendung eines on-column-Injektors (OCI) durchgeführt, um eine diskriminierungsfreie Probenaufgabe zu gewährleisten. ISO 9377-2 schreibt ein Verhältnis der Alkane n-Tetracontan (C40) zu n-Eicosan (C20) von mindestens 0,8 vor [1]. Nachteile der on-column-Injektion sind die hohe Matrixbelastung der Säule sowie die Verwendung einer

Schutzsäule (Retention-Gap).

Eine säulenschonendere und wartungsfreundlichere Alternative ist es, einen Split-Splitlos-Injektor (SPL) einzusetzen, sofern dieser die obige Anforderung erfüllt.

In Wiederholmessungen eines Alkanstandards wurde für das eingesetzte GC-System Nexis GC-2030 ein Verhältnis C40/C20 > 0,98 erreicht (Abbildung 1), sodass ausreichende Diskriminierungsfreiheit gegeben ist. Hierbei wurde eine konventionelle Säule (Rtx-5, 15 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke, Restek) sowie eine optimierte Methodik hinsichtlich Basislinientrennung der Alkane und Chromatogrammlaufzeit verwendet (Tabelle 1). Die Retentionszeit des C40 betrug dabei 8,9 Minuten, sodass die Analytik bis C40 in weniger als 10 Minuten abgeschlossen war.

#### Verkürzung der Analysezeit: Wasserstoff als Trägergas

Unter Verwendung einer stark erhöhten Lineargeschwindigkeit konnte die Analytik weiter beschleunigt werden, um Chromatogramme mit Laufzeiten kleiner als 6,5 min zu erreichen. Weitere Verkürzung, bei gleichzeitiger Verwendung weniger extremer Lineargeschwindigkeiten, wurde durch den Einsatz von Wasserstoff als Trägergas erzielt.

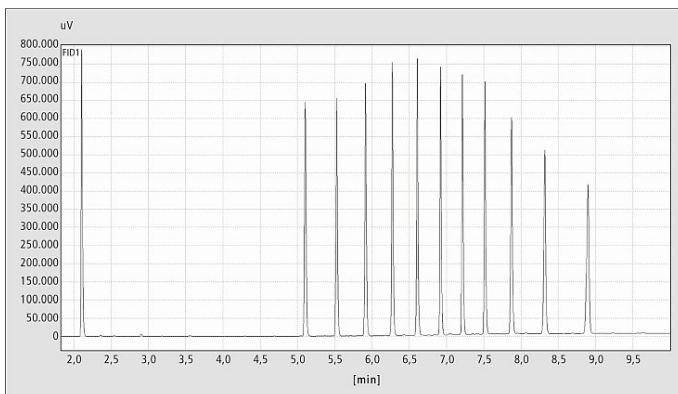


Abb. 1: Chromatogramm eines Alkanstandards (C10, C20 bis C40, gerade Anzahl C-Atome) in Heptan; C40/C20 > 0,98

Gas-Chromatograph	GC-2030
Injektor	Split/Splitlos
Injektortemperatur	280 °C
Injektionsvolumen	1 µl
Splitverhältnis	Splitlos
Säule	Rtx-5 15 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm df (Restek)
Trägergas	He
Trägergasgeschwindigkeit	60 cm/s
Ofenprogramm	60 °C, 1 min, 45 °C/min, 340 °C, 3 min
Detektor	FID
Detektortemperatur	340 °C

Tab. 1: Methodenparameter konventionelle GC auf Rtx-5 Säule

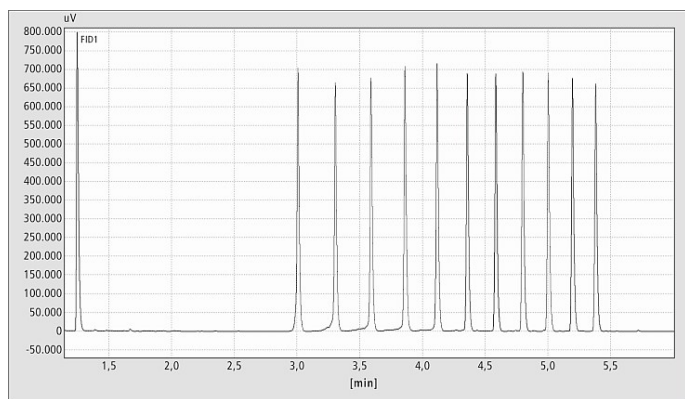


Abb. 2: Chromatogramm eines Alkanstandards (C10, C20 bis C40, gerade Anzahl C-Atome) in Heptan; fast-GC mit Wasserstoff als Trägergas;  $C_{40}/20 > 0,90$

Eine anschließende Nachoptimierung der Säulendimensionen führte zu einer weiteren Reduktion der Analysenzeit: Der Wechsel auf eine MXT-1 mit den Dimensionen 15 m, 0,25 mm ID, 0,1  $\mu\text{m}$  Filmdicke (Restek) ermöglichte mit einer C40-Retentionszeit von 5,4 Minuten schlussendlich eine Chromatogrammlaufzeit von unter sechs Minuten (Abbildung 2, Tabelle 2).

Dies führte zu Injektionszyklen von 10 Minuten inklusive Abkühl- und Equilibrierzeit. Die Diskrimierungsfreiheit der Probenaufgabe war mit einem Verhältnis  $C_{40}/C_{20} > 0,90$  nach wie vor gegeben. Weiterhin konnte infolge der erhöhten Temperaturstabilität der MXT-1 die Maximaltemperatur des Ofenprogramms erhöht werden, was die Chromatogrammlaufzeit für Realproben mit Anteilen im Bereich größer C40 verkürzt.

Basierend auf diesen Optimierungsergebnissen wurden exemplarisch Realproben vermessen. Um eine Kalibrationsreihe herzustellen, wurden ein Mineralölstandard Typ A und Typ B sowie eine bereits mit C10 und C40 versetzte Extraktionslösung verwendet, beide kommerziell erhältlich (Sigma Aldrich, Abbildung 3). Dies reduzierte den nasschemischen Arbeitsaufwand, hatte jedoch zur Folge, dass kein Hintergrundabzug aus reinem Lösungsmittel ohne Retentionszeitmarker möglich war. Stattdessen wurde die ungespikete Extraktionslösung als Konzentrationslevel 0 in die Kalibrationsreihe mit aufgenommen.

Da die zu erwartende Konzentration der Realproben nicht bekannt war, wurden

zwei Kalibrierungen erstellt: eine 6-Punktkalibrierung in einem Bereich von 0 bis 1,5 mg/ml sowie eine 5-Punktkalibrierung in einem größeren Bereich von 0 bis 10 mg/ml (Abbildung 4). Für beide Kalibrierungen wurden Regressionskoeffizienten größer 0,9998 erhalten. Die untersuchten Realproben zeigten unterschiedliche Mineralölverunreinigungen (Abbildung 5). Sie lagen mehrheitlich im kleineren Kalibrierbereich, eine Probe lag jedoch etwas außerhalb im größeren Kalibrierbereich.

### Fazit

Mittels eines Split-Splitlos-Injektors können H53-Messungen vereinfacht und beschleunigt werden, sofern dieser die Anforderungen des ISO 9377-2 Standards erfüllt. Das Flächenverhältnis  $C_{40}/C_{20}$  muss dafür oberhalb von 0,8 liegen, was der Nexis GC-2030 mit einem Verhältnis größer 0,9 mehr als erfüllt. Mithilfe von Wasserstoff als Trägergas können unter Auswahl einer geeigneten Säule die Chromatogrammlaufzeiten, bei gleichbleibender Zuverlässigkeit der Ergebnisse, signifikant auf bis zu 6 Minuten verkürzt werden.

Gas-Chromatograph	GC-2030
Injektor	Split/Splitlos
Injektortemperatur	320 °C
Injektionsvolumen	1 $\mu\text{l}$
Splitverhältnis	Splitlos
Säule	MXT-115 m, 0,32 mm ID, 0,1 $\mu\text{m}$ df (Restek)
Trägergas	H <sub>2</sub>
Trägergasgeschwindigkeit	80 cm/s
Ofenprogramm	50 °C, 0,7 min, 95 °C/min, 115 °C, 65 °C/min, 200 °C, 55 °C/min, 370 °C, 0,22 min
Detektor	FID
Detektortemperatur	370 °C

Tab. 2: Methodenparameter fast GC auf MXT-1 Säule

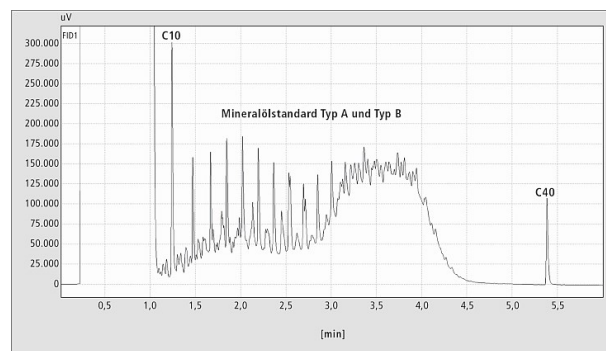


Abb. 3: Chromatogramm des Kalibrationsstandards 1 mg/ml, Mineralöl Typ A und B in Extraktionslösung mit Retentionszeitmarker C10 und C40

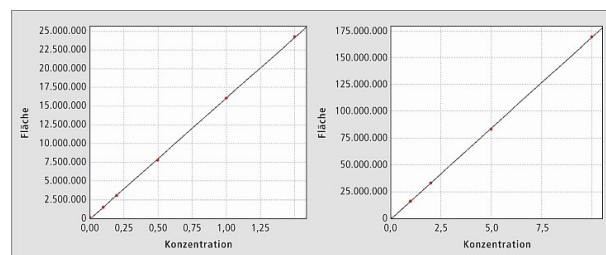


Abb. 4: Kalibrationsreihen im Bereich 0 bis 1,5 mg/ml (links) sowie 0 bis 10 mg/ml (rechts)

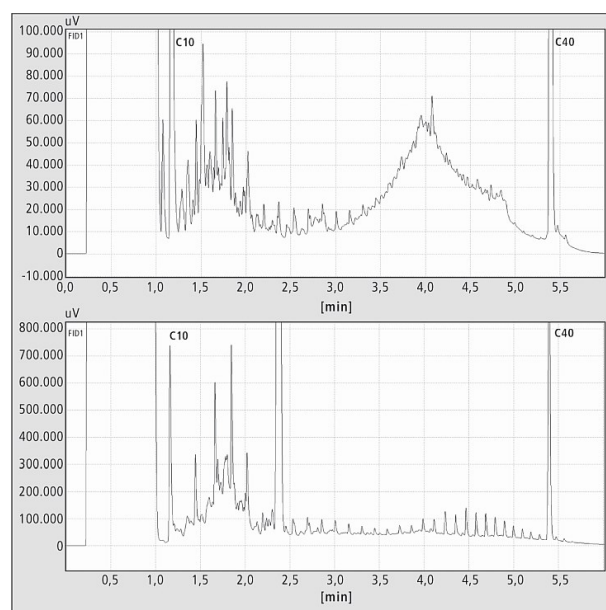


Abb. 5: Chromatogramme zweier Realproben

**Literatur**

*[1] Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index – Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie (ISO 9377-2:2000); Deutsche Fassung EN ISO 9377-2:2000.*

*[2] Auswertung von Mineralöl-Gas-Chromatogrammen, Handbuch Altlasten, Band 3, Teil 5, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.*