



Dr. Romano Ciupo
Diplom und Promotion im
Bereich Umweltanalytik am
Institut für Hygiene der Univer-
sität Cluj-Napoca / Rumänien,
seit 1990 bei HALAB



Dr. Jochen Spangenberg
Diplom und Promotion am Insti-
tut für Organische Chemie der
Universität Hamburg; seit 1990
Qualitätskontrolle und Qua-
litätssicherung, chemische Ana-
lytik für Mineralöl und Umwelt,
bei HALAB

Schnelles gaschromato- graphisches Screening zur Bewertung einer Mineralölkontamination im Boden und Wasser

Gas Chromatographic Screening for Oil Pollution Control in Soil and Water Samples

Die Zuordnung einer Mineralölprobe in verschiedene Produktklassen, die zur qualitativen Beurteilung einer Kontamination im Boden und Gewässern dient, wurde mittels Vergleich des Gaschromatogramms mit einem Referenzchromatogramm von Ottokraftstoff, Gasöl und Schmieröl vorgenommen. Zur weiteren Auswertung des Schadens wurde das Übersichtschromatogramm gleichzeitig mit einem Zwei-Detektorensystem (FID-ECD) angefertigt. Durch Ausschneiden einiger für das „Fingerprinting“ geeigneter chemischer Indikatoren aus dem Übersichtschromatogramm wurde eine MS-Identifizierung mit einem dritten angekoppelten ITD durchgeführt.

The authors highlight the opportunities offered by the modern perfectionated capillary column to investigate the pollution of water and soil with petroleum Products. A unique column is used to create the main "fingerprint" and reference chromatogram according to boiling point of compounds and to identify of one or some specific target compounds which allows to establish the nature and degree of pollution. An arrangement of two and three parallel detectors allow a rapid identification of indicators.



Dipl. Ing. Thomas Meyer
Studium der Umwelttechnik in
Hamburg, 1991 Diplom, seitdem
bei HALAB



Dipl. Chem. Gudrun Wild
Studium an der Universität
Rostock, 1991 Diplom, seitdem
bei HALAB

HALAB - Hanseatisches Labor für
Mineralöl- und
Umweltanalytik GmbH
Rotenhäuserstr. 12
D-21109 Hamburg

Einleitung

Um die Prozeßtechnik und die Qualitätsüberwachung in der rohölverarbeitende Industrie zu optimieren wurde die Entwicklung der GC-Säulen ständig gefördert. Zur schnelleren

KEYWORDS

GC, Screening, Mineralöl, Otto-,
Diesel-, Motorenöl,
FID-ECD-MSD- Kopplung

Oil samples, gasoline, diesel
fuels, motor oil, hydrocarbon-
type analysis, fingerprinting

Ermittlung der Siedebereichs-
verteilung von Mineralölproduk-
ten [SIMDIS Analyse, ASTM
D3710 und D2887], wurden erst
gepackte GC-Säulen verwendet,
die später durch leistungsfähigere
5m bzw. 10m „wide bore“ Kapil-
larsäulen ersetzt wurden. Um
eine detaillierte Zusammen-
setzung komplexer Treibstoffe
zu bestimmen (PNA; PONA-
und PIANO-Analyse, ASTM
D5134-90 und CAN/ CGSB-
3.0 No. 14.3-M91) wurde die
Gaschromatographie mit hoch-
auflösenden 100m, 0,25mm,

[1] bzw. 50m.0.22mm, ID [2]
Kapillarsäulen den konventio-
nellen Methoden vorgezogen.
Aus 525 Benzinkomponenten
wurden hiermit 103 Paraffine,
127 Olefine, 49 Naphthene
und 80 Aromaten) bzw. aus
236 wurden 77 P, 67 O, 41
N, 51A identifiziert. Heute
wie auch zukünftig wird es
vermutlich keine einzige Säule
geben, die die Komplexität
der Anforderungen an die
Mineralölanalytik allein lösen
könnte. Die Entwicklung von
Hyphenated Systemen für die
Mineralölindustrie [3] ist eine

angemessene Antwort an die
immer detailliertere Analytik
von komplexen Mineralölproduk-
ten, die durch Raffination
hergestellt werden. Das kon-
ventionellste Hyphenat in der
Mineralölanalytik ist die multi-
dimensionale Gaschromato-
graphie (MDGC) und hiervon
das „Heartcutting“. Um detail-
lierte Angaben über die Pro-
benzusammensetzung für das
„Fingerprinting“ zu erhalten
wurde das in der MDGC zur
Kopplung zweier Kapillarsä-
ulen eingesetzte Schaltsystem
zum regelbaren Einsatz einer

hochauflösenden Kapillarsäule mit zwei bzw. drei Detektoren verwendet.[4] Bei den überwiegend aktuellen Schadensfällen reicht zur qualitativen Beurteilung der Mineralölen ein Übersichtschromatogramm (Fingerprint) aus. Eine vergleichende Auswertung von Fingerprintchromatogrammen mit Musterchromatogrammen von Mineralölprodukten ermöglicht mit hoher Zuverlässigkeit eine Zuordnung des Schadstofftyps. Unter günstigen Umständen ist es möglich, gleichartige Mitteldestillate unterschiedlicher Herkunft im Boden und Grundwasser voneinander zu unterscheiden. Es wurde von uns ein aussagefähiges detailliertes Vergleichschromatogramm verwendet das mögliche Komponenten im Siedebereich von ca. 100 °C bis 520 °C (C-6 bis C-40 n-Alkane) darstellt. Anhand von Vergleichschromatogrammen unterschiedlicher Mineralölprodukten wurde eine quantitative Auswertung durchgeführt.

Experimentelles

Geräte und Meßbedingungen

Gaschromatograph PE 8700, Multidimensionale Gaschromatographie-Ausrüstung: Heart-Cut. Ion Trap Detektor mit Elektronenstoß-Ionisierungsmodus und Massenbereich von 10 bis 650 amu. Alle Geräte von Perkin-Elmer. Trennkapillare: 50 m., QC3BP5, 0.5 µm von SGE. GC-Ofen-Temperaturprogramm: 35°C (8 min)-9 °C/min-320° (30 min); Extra für Motorenöl: 110 °C (2 min)-18 °C/min-320 °C (25 min) Injektor: 350 °C, Detektor: 350 °C Schaltungsverbindung von Kapil-

larsäule an FID, ECD und ITD detailliert in [4,5] beschrieben.

Probenvorbereitung

Für die Erstellung der Vergleichschromatogramms wurde ein Gemisch aus den Produkten Ottokraftstoff, Mitteldestillat und Motorenöl in Pentan im Gewichtsverhältnis 1:1:2:3 verwendet.

20g Bodenprobe wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat verrieben (unter Pentanschutz), zweimal 10 min im Ultraschallbad mit Pentan extrahiert, filtriert und auf 0,5 ml eingengt.

100 ml Wasserprobe wurde zweimal mit je ca. 30 ml Pentan extrahiert.

Ergebnisse und Diskussion

Das Referenzchromatogramm

Bei der Erstellung des Vergleichschromatogramms wurde gezielt auf die Trennung möglichst vieler Einzelkomponenten und nicht auf die gruppenweise Summenerfassung geachtet. Dies wurde ermöglicht durch die heute vorhandenen hochauflösenden, hochtemperatur-, (z. B.: 5% Phenyl, 95% Dimethylpolysiloxan) Kapillarsäulen. Das KW-Profil der drei Mineralölprodukte wird in der Abbildung 2 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß Verbindungen im Bereich C-6 bis C-36 gut aufgetrennt erscheinen. Die Mineralölprodukte Benzin (Otto), Gasöl (Diesel; Heizöl) und Motorenöl erscheinen räumlich gruppiert voneinander getrennt. Liegt eine Verunreinigung aus dem Motorenölbereich vor, können Temperaturen eingestellt werden, die ein schnelleres Referenz- bzw. Übersichtschromatogramm möglich machen

(Abb.2). Bereichüberlappungen Otto/Diesel (C-11 bis C-13) und Diesel/Motorenöl (C-19 bis C-21) müssen in Kauf genommen werden. Dies ist bei verwitterten Proben häufiger anzutreffen.

Ottokraftstoffe

Dieser Bereich wird durch aliphatische Kohlenwasserstoffe bis ca. C-12 eingegrenzt. Dieser Bereich erscheint in 25 Minuten. Es zeigen sich hier außerdem diverse Aromaten: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m,p- o-Xylol, 1-Methyl-3-ethylbenzol, 1,3,5- 1,2,4- 1,2,3-Trimethylbenzol, Naphthalin, 2-Methyl- und 1-Methylnaphthalin, Cumol, n-Propylbenzol u.a. Chemische Indikatoren sind z. B. Alkane wie 2,6 Dimethylundecan, 2,6,10-Trimethylundecan und 2,6,10-Trimethyldodecan (Farnesan).

Ottokraftstoff-Gasöl

Dieser Bereich erscheint zusammen mit den Benzinkomponenten in 38 Minuten und zeigt die Sequenz der aliphatischen Kohlenwasserstoffen zwischen C-11 und C-22. Hier zeigen sich geeignete chemische Indikatoren für das „Fingerprinting“ wie z. B. 2,6,10 Trimethyltridecan, 2,6,10-Trimethylpentadecan (Norpristan), 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan (Pristan), 2,6,10,14-Tetramethylhexadecan (Phytan) und weitere Isoalkane. Auch Phenanthren wurde getrennt und könnte für die Herkunftbestimmung einer Ölverschmutzung mit Hilfe des ITD ausgewertet werden. Chemische Indikatoren (Zielverbindungen) und die zugehörigen Ionen wurden bereits in einem Fallbeispiel beschrieben [5].

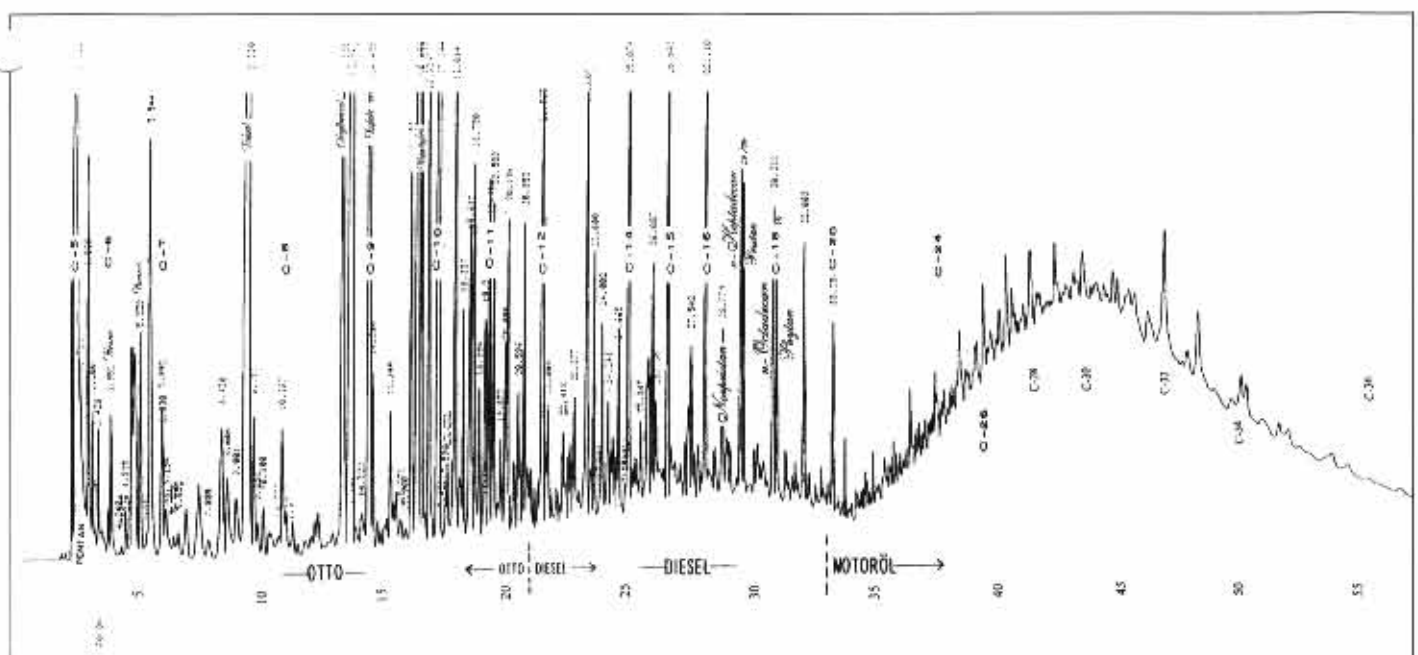


Abb. 1: Referenzchromatogramm eines Gemisches aus Otto-, Diesel- und Motoröl

nanten festgestellt werden, d.h. im Einzelfall ist es sogar möglich durch doppelte Detektion direkt die Identität eines Kontaminanten festzustellen.

Semi-Quantitative Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen

Es wurden MKW erfaßt die mit n-Pentan aus Bodenprobe extrahierbar waren.

Die polaren Verbindungen in einer auf mineralölbasis Probe wurden mittels Festphasenextraktion mit einer Silicasäule (3 ml) entfernt, so daß das entsprechende Chromatogramm basisgetrennte Peaks zeigt (Abb.2). Zur Kalibrierung wurde eine Mischung aus gleichen Massenanteilen der Ottokraftstoff und Gasöl in der dreifachen Menge Pentan gelöst und ein Teil davon (z.B. 0.5 µl) chromatographiert. Getrennt hiervon wurde Motoröl in Pentan gelöst und chromatographiert. Für die Auswertung wurde eine Erfassung und Integration im External-Standard Modus aller nummerierten Komponenten, die einen höheren Flächenwert als z.B. 10 Einheiten aufweisen, produktgruppenweise festgelegt. Entsprechend den Produkten Otto-, Diesel- bzw. Motoröl wurden jeweils ca. 40 Komponenten je Gruppe in das Integrationsprotokolls aufgenommen. Die Summe aller integrierten Peaks wurden am Ende des Protokolls entsprechend der Menge Otto-, und Dieselkomponenten bzw. Motoröl ausgegeben. Der Ausgleichsfaktor der aus der Mengenkalkulation resultiert wurde als Scalingfaktor eingegeben. Motorenöl ist aufgrund seiner

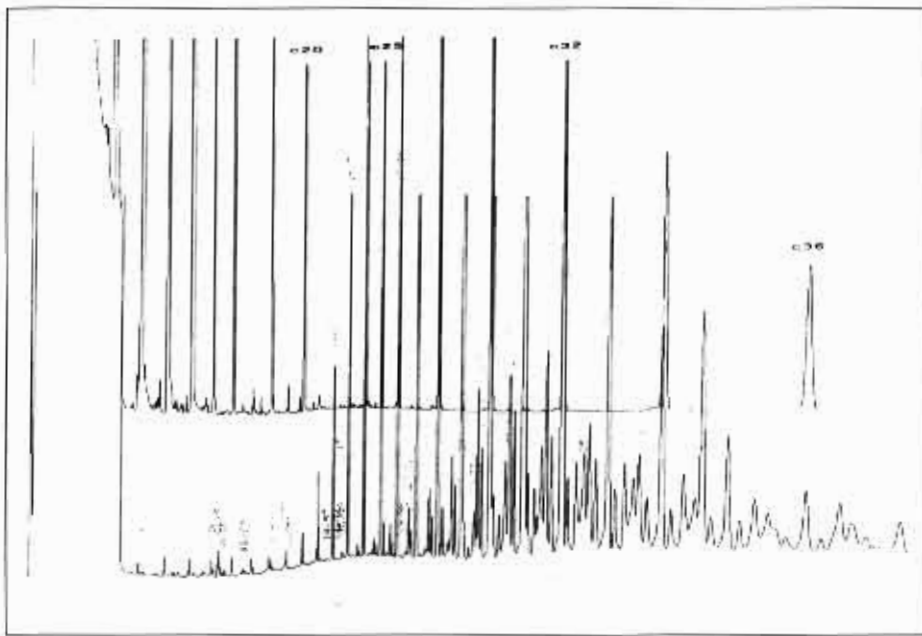


Abb. 2: Referenzchromatogramm einer Motorölprobe im Schnellverfahren

Motorenöl

Bei der Erstellung des Übersichtschromatogramms erscheinen die ersten Komponenten (aliphatische Kohlenwasserstoffe) zwischen C-18 und C-40 nach 28 min, die letzten nach ca. 55–65 min. Für eine Motorenöluntersuchung konnte mit einem geeigneten Temperaturprogramm (vgl. 2.) ein auswertbares Chromatogramm in einer Zeit von 45 min. erreicht werden. (Abb.2)

Schnelles Screening von Mineralölproben

Jedes Mineralölprodukt ist durch seinen „Fingerprint“ charakterisiert. Dieser ermöglicht eine Zuordnung zu den entsprechenden Produktgruppen. Der Vergleich zwischen dem Übersichtschromatogramm einer Probe und einem Vergleichschromatogramm kann kostengünstig und zuverlässig die Zugehörigkeit zu einer Produktgruppe und damit die Herkunft und Art des Kontaminanten festgestellt werden. Auch verwitterte Proben konnten über ihren Fingerprint identifiziert werden. Die Unterschiede zwischen verwitterten und nicht verwitterten Proben sind deutlich zu erkennen. Die verwitterten Ottokraftstoffe sind durch die Abwesenheit von leichtsiedenden Aliphaten und einem kaum veränderten aromatischen Muster gekennzeichnet. Da die Aliphaten deutlich durch Verwitterung betroffen sind, zeigt sich eine entsprechende Änderung auch im Screening für Gasöl und Motorenöl. Das Nichtvorhandensein leichtflüchtiger Komponenten kann deutliche Unterschiede am Anfang der Chromatogramme zeigen, die auch auf eine Verwitterung hindeuten können (Abb.3)

Die Analyse mit Hilfe von Übersichtschromatogrammen, hat die Bestimmung der Verunreinigungen durch Mitteldestillate in Wasser und Boden mit Hilfe einzelner

Peaks möglich gemacht. Dafür wurden rohöl-spezifische verzweigte Alkane (Pristan, Phytan u.a.) und dessen Verhältnis zueinander, verwendet.

Herkunftsbestimmung eines Mineralölkontaminanten im Boden bei einem akuten Schadereignis.

Die Identität des Schadensverursachers sollte bewiesen werden.

Es wurde ein Übersichtschromatogramm mit doppelter Detektion (FID/ECD) durchgeführt. Die Analysen zeigten auf beiden ECD Chromatogrammen einen gemeinsamen identischen Peak (Abb. 4). Durch die doppelte Detektion konnte somit schnell und zuverlässig die Herkunft des Kontami-

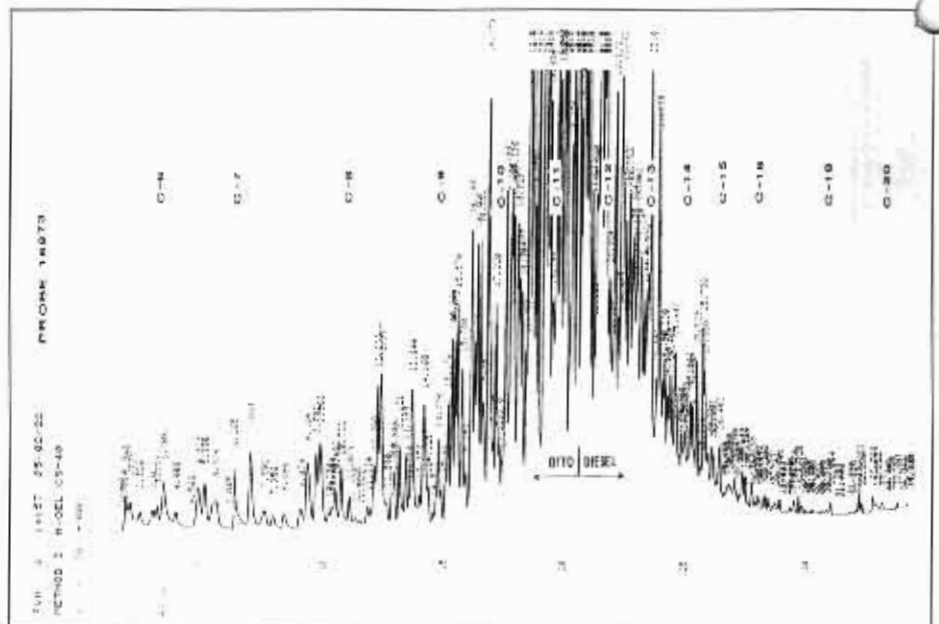


Abb. 3: Gaschromatogramm einer verwitterten mit Otto- und Diesel kontaminierten Bodenprobe

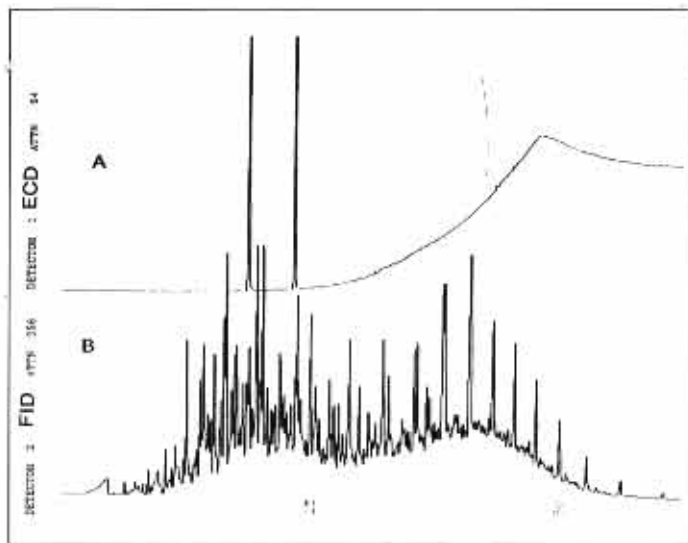


Abb. 4:
Parallelschromatogramme
(ECD/FID) einer kontaminierten Bodenprobe

besonderen Eigenschaften im getrennten Analyseverfahren zu quantifizieren.

Einen Beitrag zur „fingerprint-Analytik“ zur Lösung von Kontaminationsproblemen durch KW in Böden und Gewässern liefert die Iserlohrer Gruppe [6], die unter anderem gezeigt hat, daß die IR-Spektren (DIN 38409 H18) allein nicht genügend Aussagekraft zur Beurteilung einer Kontamination haben. Der IR-Summenparameter gibt eine grobe Auskunft über die stoffliche Zusammensetzung der KW. Unser „ein

Chromatogramm“ Vergleichsverfahren ermöglicht einerseits eine schnelle Zuordnung des Schadstoffs in eine Produktgruppe und andererseits bietet sie gleichzeitig eine Aussage über die Identität, welche zum Verursacher führen könnte.

Die Quantifizierung der MKW mittels einzelner Peaks, durch die verbesserte Trennleistungen der heutigen Säulen, ist eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierungstechnik durch Integration über Flächenscheiben in [7,8] beschrieben.

Fazit

Durch den Einsatz heute vorhandener hochauflösender und temperturbeständiger Säulen und entsprechender leistungsstarker Gerätesysteme ist es möglich die vollständige und schnelle Trennung eines komplexen Mineralölgemisches zu erreichen, die zu einer realen Schadensbegutachtung führt.

Literatur

- [1] SPOCK, P.S.: Supelco Int. GC-Bulletin (1993)
- [2] KOICHI, S. u.a.: High Res. Chromatogr., **14**, 729-737 (1991)
- [3] SCHOENMAKERS, P., J. BLOMBERG, S. KERKVIET: LC-GC Int., 718-724 Nov. (1996)
- [4] CIUPE, R., J. SPANGENBERG, G. WILD, T. MEYER: GIT Spezial Chrom. **15**, 29-31 (1995)
- [5] WONG, R., C. HENRY, E. OVERTON: HP-Peak **1**, 2-4 (1993)
- [6] KRUTZ, M., I. HEBISCH: Fachbeitrag "Umwelt und Chemie" 7-10 Okt. 1996 Ulm
- [7] BERTHOLD, V., J. LIEBERT: ESWE-Prisma, **4**, 6-7 (1995)
- [8] Umweltbundesamt Hamburg: Ringversuch zur Bestimmung von MKW (P. Lepom)