

Standardarbeitsanweisung
zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan in Wasserproben durch
gaschromatographische Gasraumanalyse
für GC HP 6890 / PDD

Anwendungsbereich:

Wasserstoff: Konzentrationsbereich 1 bis 1.000 nM im Wasser bzw. 1 bis 1.000 ppmV im Dampfraum

Methan: Konzentrationsbereich 0,25 bis 250 µg/l im Wasser bzw. 10 bis 1.000 ppmV im Dampfraum

Probenmatrix : Wasser, Grundwasser

1. Verfahren

Entsprechend dem Henryschen Gesetz stellt sich ein Gleichgewicht der im Wasser gelösten Gase (H₂, Methan) zwischen wässriger Phase und Gasphase ein. Aus der Konzentration der Gase in der Gasphase kann die Konzentration der im Wasser gelösten Gase berechnet werden.

Die Probenahme erfolgt entsprechend der Anlage 1 (Standardarbeitsanweisung zur Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser in der Pumpprobe mittels Gasmaus) und Anlage 2 (Standardarbeitsanweisung zur passiven Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser).

Wasserstoff und Methan werden in der Heliumblase der Gasmaus über 30 Minuten aus dem Wasser angereichert und anschließend wird die Gasphase beprobt. Über Direktinjektion werden die Permanentgase auf einer Molsiebsäule chromatografisch getrennt und am Pulse Discharge Detektor (PDD) detektiert.

2. Qualitätsanforderungen an das Personal

Fachpersonal nach Einweisung

3. Raumzuordnung

Chemische Laboratorien nach DIN, einschließlich Abzüge nach DIN

OE I.21 Haus: 8.15, Raum: 417, Richard-Willstätter-Str.11 in 12489 Berlin

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

- Gaschromatograph HP 6890 mit PDD
- Gasreinigung für Helium: He Purifier Hp-2, Vici Valco Instruments Co. Inc.
- Trennsäule: Molsieb 5Å, 25 m x 320 µm x 30 µm (Varian CP7536)
- Software HP (hp-ChemStation)
- Gasmaus (siehe Abb. 1), Nennvolumen 1000 ml mit Septum. Das Volumen der Gasmaus wird zuvor gravimetrisch über Befüllen mit Wasser unter definierten Temperaturbedingungen ermittelt.
- Gasmaus (siehe Abb. 1), Nennvolumen 500 ml mit Septum.
- Orsatblase mit Hahn und Septum
- Gasdichte Injektionsspritzen; Nennvolumen 10 µl, 25 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl, 500 µl, 1000 µl

- Gasdichte Injektionsspritze 1 oder 2,5 ml mit Sideport und Fixiervorrichtung des Injektionsvolumens
- PE-Spritze, 5 oder 10 ml, gasdicht und mit Swetlock Verbinder, an dem über einen entsprechenden Adapter die Entnahme aus dem Inneren der Spritze durch ein Septum möglich ist.

4.2 Chemikalien

- Reinsubstanzen der zu bestimmenden Komponenten
 - o Wasserstoff: 5.0
 - o Methan: Druckdose Reinstgas FLUKA, (Buchs, CH) (>99,995%), Bestellnummer 02391
- Betriebsgase für die Gaschromatographie (Helium 5.0 und **6.0**, Wasserstoff 5.0)

5. Kalibration

5.1 Verdünnung der Gase

Die Gasmaus vor Beginn der Verdünnungen reichlich mit Helium spülen.

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

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

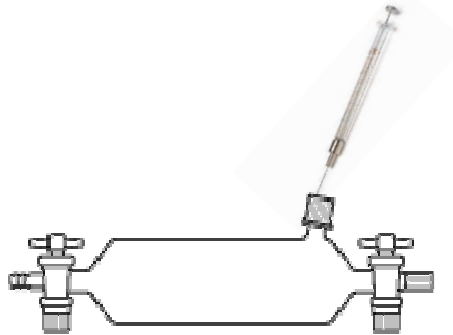


Abbildung 1: Gasmaus und Dosierung

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

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

Kalibrierreihe: 1 bis 10 ppmV

Ausgehend von der ersten Verdünnung (1000 ppmV) werden folgende Verdünnungen hergestellt:

1 ppmV	1 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus
2 ppmV	2 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus
5 ppmV	5 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus
10 ppmV	10 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus

Kalibrierreihe: 50 bis 1000 ppmV

Ausgehend von den unverdünnten Gasen werden folgende Verdünnungen hergestellt:

50 ppmV	50 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
100 ppmV	100 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
200 ppmV	200 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
500 ppmV	500 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
1000 ppmV	1000 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus

Nach Bedarf können weitere Kalibrierpunkte eingefügt werden.

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

5.4 Identifizierung der einzelnen Komponenten:

Identifizierung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe erfolgt über ihre Retentionszeiten.

6. Durchführung der Prüfung

6.1 Betriebsbereitschaft des chromatographischen Systems

Die Betriebsbereitschaft des Gaschromatographen ist herzustellen, die PDD – Lampe am Trafo einzuschalten. Als Trägergas fungiert ausschließlich He 6.0. Zwischen Gasflasche und GC ist eine zusätzliche Reinigung des Heliums erforderlich. Die Gasflüsse sollten auch über längere Messpausen nicht unterbrochen werden um das Messsystem immer ausreichend mit Helium zu spülen.

Das Grundlevel des PDD muss unter 2000 pA liegen (Herstellerempfehlung). Ist es höher, so ist das ein Hinweis auf Undichtigkeiten des Systems, die abgestellt werden müssen. Das Grundsignal vor Beginn der Messungen wird in der Kontrollkarte im Probenbuch dokumentiert.

6.2 Blindwert

Die Blindwertkontrolle wird über manuelle Injektion eines definierten Probenvolumens reinen Heliumgases (5.0) durchgeführt. Für Wasserstoff und Methan sollte keine Peakdetektion erfolgen. Ar, O₂ und N₂ werden in geringem Maße immer detektiert.

6.3 Kalibrierung:

Die Kalibriergemische werden nach 5.1 hergestellt.

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

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

6.4 Untersuchungsprobe aus der PE-Spritze

Die Spritze ist mit einem Swetlock Verbinder und einem entsprechenden Adapter verschlossen, der Zugang zum Spritzeninneren über ein Septum ermöglicht.

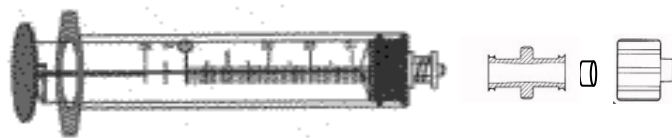


Abbildung 2: Aufbau PE-Spritze mit Adapter, Septum und Schraubverschluss

Die PE-Spritze zur passiven Probenahme von Wasserstoff aus Grundwasser erfolgt nach Anlage 2. Die dort beschriebene Kolbenfixierung wird gelöst. Dadurch zieht sich der Spritzenkolben auf ein geringeres Volumen zurück. Erfahrungsgemäß reduziert sich das Volumen von 5 ml Ausgangsvolumen auf 3 ml Endvolumen nach einer Woche Verweildauer im Grundwasserleiter. Die Reduktion des Volumens ist zurückzuführen auf Abdiffusion des vorgelegten Heliums. Die Volumendifferenz ist zu notieren und wird in die Berechnung des Endergebnisses entsprechend Gleichung (3) einbezogen.

Die Entnahme eines Probenäquivalents aus der PE-Spritze erfolgt direkt durch das Septum. Dabei wird in dem Maße, wie die Probe mit der gasdichten GC-Spritze (ideal mit Sideport) aus dem Spritzeninneren entnommen wird, der Kolben der PE-Spritze nachgegeben. Ist die Headspacespritze befüllt, wird der Kolben um ca. weitere 0,5 ml vorgedrückt um das Gas im Inneren beider Spritzen zu komprimieren. Wird die Injektionsspritze dann zur Injektion in das messbereite GC-System aus der PE-Spritze gezogen, entweicht der Überdruck. Das ist erforderlich, um das Eindringen von Luft in die GC-Spritze bei der manuellen Injektion zu verhindern.

Von jeder Probe ist mindestens eine Dreifachbestimmung durchzuführen.

PE-Spritzen mit Probengas müssen innerhalb von 12 Stunden nach der Probenahme gemessen sein, da anderenfalls Verluste durch Gasdiffusion auftreten.

6.5 Untersuchungsprobe aus der Gasmaus

Nach der Probenahme entsprechend Anlage 1 wird die Gasmaus so gelagert und transportiert, dass sich das Septum immer unter der Wasseroberfläche befindet. Die Gasmaus mit Probengas muss innerhalb von 12 Stunden nach der Probenahme gemessen sein, da anderenfalls Verluste durch Gasdiffusion auftreten.

Wenn der Vordruck im Injektor eingestellt ist und der GC messbereit ist, wird aus dem Gasvolumen der Gasmaus mit einer gasdichten GC-Spritze (ideal mit Sideport und Fixierung des Spritzenkolbens) ein Volumenäquivalent entnommen und manuell direkt in den s/sl-Injektor injiziert. Der GC-Lauf wird unmittelbar nach der Injektion manuell gestartet. Bei der Injektion ist darauf zu achten, dass der Spritzenkolben durch den Druck des Injektors nicht nachgibt. Eine Fixierung des Kolbens sichert die Injektion immer gleicher Volumina und verhindert das Entweichen des Überdrucks des Injektors gleichermaßen.

Sind Verdünnungen erforderlich, so ist diese in einer gasdichten PE-Spritze vorzunehmen. Die Spritze ist wie in Abb. 2 dargestellt, mit einem Swetlock Verbinder und einem entsprechenden Adapter verschlossen, der Zugang zum Spritzeninneren über ein Septum ermöglicht. Die Spritze ist mit Helium mehrmals zu spülen und anschließend zu füllen. Durch eine Kanüle wird Helium bis auf 9 ml abgelassen. Über eine gasdichte GC-Spritze ist 1 ml in das Innere der PE-Spritze zu injizieren. Beim Füllvorgang ist der Kolben der PE-Spritze um das zudosierte Volumen nachzugeben, um Überdruck in der PE-Spritze zu vermeiden. Diese 1:10-Verdünnung wird entsprechend 6.4 beprobt.

Von jeder Probe und von jedem separaten Verdünnungsschritt sind mindestens Dreifachbestimmungen durchzuführen.

6.6 Kontrollprobe

Es sind zwei Kontrollproben arbeitstäglich zu messen: zu Beginn und am Ende einer Messreihe.

Als Kontrollprobe dient ein Referenzgas bekannter Konzentration an Wasserstoff (Druckgas H₂ in He): BAM CR002, 212,6 ppmV H₂ in He.

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

Luft zur Kontrolle als Referenzgas zu verwenden, ist nur möglich bei Verwendung einer Molsiebsäule, die nicht empfindlich gegenüber Spuren von CO₂ und H₂O ist.

6.7 Messprogramm

Die Messungen der Proben erfolgen über manuelle Injektion in den Split/Splitlessinjektor im Pulsed Modus am HP6890 (Agilent) und Detektion am Pulse Discharge Detector - PDD (Vici).

Probenaufgabe: manuell, 750 µl mit gasdichter 2,5 ml Injektionsspritze mit Sideport und Fixierung des Spritzenkolbens.

Injektion: INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Pulsed Split
Initial temp: 150 °C
Pressure: 0,648 bar
Split ratio 1:1
Pulsed pressure: 1,20 bar
Pulse time: 0,15 min
Split flow: 1,1 ml/min
Total flow: 4,7 ml/min
Gas type: Helium

Chromatographie: HP 6890, Agilent

Column 1: Capillary Column
Varian Molsieve 5Å (CP7536)
Max temperature: 150 °C
Nominal length: 25.0 m
Nominal diameter: 320.00 µm
Nominal film thickness: 30.00 µm
Mode: constant flow
Initial flow: 1.1 ml/min
Nominal init pressure: 0.648 bar
Average velocity: 27 cm/sec

Detektor: PDD

Temperature: 110 °C

Oven:

Initial temp: 40 °C
Initial time: 5.00 min

Ramps:

#	Rate	Final temp.	Final time
1	5 °C/min	80 °C	2.00 min
2	5 °C/min	100 °C	10.00 min

Post temp.: 50 °C
Post time: 0.00 min
Run time 29 min

7. Auswertung

7.1 Auswertung der Chromatogramme

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

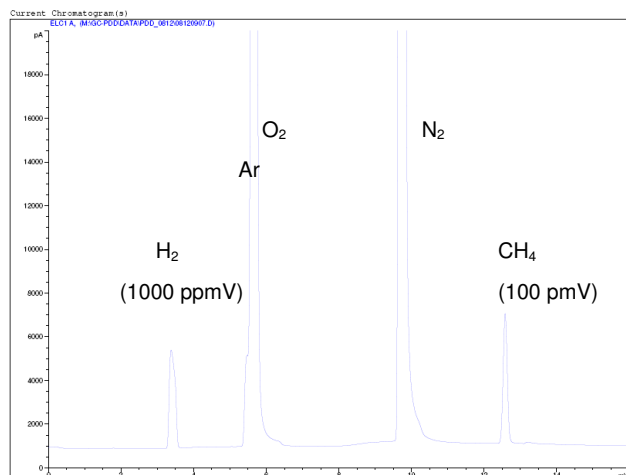


Abbildung 3: Beispielchromatogramm, Messparameter siehe 6.7

Die Zuordnung der Peaks zu den Analyten erfolgt über die Retentionszeiten.

Die Peakflächen sind über automatische Integration zu ermitteln. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen ist manuelle Integration unumgänglich.

Wenn der Methanpeak auf dem Tailing vom N₂ liegt, muss manuell integriert werden. Es ist darauf zu achten, dass die manuelle Integration (Basislinie und Lot fällen) in der Probe und der Kalibration identisch durchgeführt wird.

7.2 Auswertung der Messergebnisse

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

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

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

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

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

Der Arbeitsbereich muss im linearen Bereich der Kalibration liegen.

Die Umrechnung der Gaskonzentration von ppmV in der Gasphase auf Konzentrationen in Wasser erfolgt über das Henry'sche Gesetz:

Wasserstoff: 100 ppmV entspricht 78 nmol/l (nM)

Methan: 100 ppmV entspricht 2,4 µg/l

Der Einfluss von Druck und Temperatur sowie Salinität der Wasserprobe sind vernachlässigbar.

Bei der passiven Probenahme in einer PE-Spritze muss die Reduktion des Volumens berücksichtigt werden (6.4). Die Korrektur des Ergebnisses erfolgt nach Gleichung 3:

$$C_i = C_{MW} * (V_{min} / V_{max}) \quad (3)$$

C_i korrigierte Konzentration der Substanz (ppmV)
 C_{MW} Messwert Konzentration Substanz im Gasvolumen (ppmV)
 V_{min} entspanntes Volumen nach der passiven Probenahme (ca. 3 ml)
 V_{max} vorgelegtes Volumen vor der passiven Probenahme (5 ml)

7.3 Ergebnisangabe

Angabe des Ergebnisses auf zwei signifikante Stellen, Dimension sofern durch den Auftraggeber nicht anders gefordert: nM (für H₂) oder µg/l (für CH₄).

Falls der Auftraggeber es fordert, wird die Ergebnisunsicherheit als Standardabweichung (absolut, in nM oder µg/l) oder relative Standardabweichung (in Prozent) oder als Vertrauensbereich (VB, in ± µg/l) angegeben. Dabei sind folgende statistische Voraussetzungen zu schaffen: mindestens 3 Parallelbestimmungen (n>3) und $\alpha = 0,05$ bzw. P = 95% für die Berechnung des Vertrauensbereichs:

$$VB = \pm SR * t_{\alpha=0,05, f=n-1} / \sqrt{n} \quad (4)$$

SR Standardabweichung

VB Vertrauensbereich

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

n Anzahl der Wiederholmessungen

8. Qualitätssicherung

Die Kalibration über das Gesamtverfahren wird entsprechend Abschnitt 6.2 vorgenommen und ist mindestens monatlich oder je Messserie durchzuführen. Die Gültigkeit der Kalibration wird durch mitgeführte Kontrollproben entsprechend Abschn. 6.6 arbeitstäglich überprüft. Die Kontrollkarten sind im Geräteordner abzulegen.

Alle Analysenproben werden mindestens 2x gemessen. Der Mittelwert sollte eine relative Standardabweichung von 20% am Rande der Bestimmungsgrenze (bis max. 10-fache BG) bzw. 5 % im höheren Kalibrierbereich nicht überschreiten. Wenn Verdünnungsschritte (Abschn. 6.3) erforderlich sind, so sollten die Ergebnisse für ausgewählte Analyten nach Möglichkeit mit anderen Verdünnungsschritten oder der Originalprobe auf Plausibilität verglichen werden. Werden parallel weitere Analysenverfahren (Methanbestimmung mit Dampfchromatographie HS-GC-FID) eingesetzt, so ist die Quantifizierung untereinander auf Plausibilität zu prüfen. Die Ergebnisse sollten unter Berücksichtigung der Wiederfindungsrate innerhalb einer Standardabweichung von 20% liegen.

Der Gerätezustand des PDD ist anhand des Grundlevels zu überprüfen, die Erfassung sollte arbeitstäglich erfolgen und im Gerätebuch dokumentiert werden. (siehe Abschn. 6.1)

Validierung: Die Validierungsunterlagen sind im Geräteordner abgelegt.

9. Protokollierung und Datensicherung

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

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

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

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

Die elektronische Datensicherung (OE I.21) erfolgt spätestens zum Abschluss einer Messserie auf dem Server (M:\GC-PDD\Data) und ist mindestens zwei Jahre aufzubewahren. Methoden werden analog gespeichert unter M:\GC-PDD-Methods.

10. Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen

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

11. Entsorgung von Chemikalien, Prüfobjekten u.a.

Gering kontaminierte wässrige Lösungen können in die Abwasserleitung gegeben werden, ansonsten werden sie in Fässern von I.21 gesammelt und der OE 0.006 übergeben. Vollständig geleerte Druckgasbehälter werden über den Hausmüll entsorgt.

12. Verantwortlichkeiten

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

Methodenverantwortlicher / Geräteverantwortlicher

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