

Mai 2021	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	P-10/1
-------------	--	---------------

Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 10301 (F 4); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren, 1997-08
- DIN 38407-9 (F 9); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie, 1991-05 (zurückgezogen)
- DIN EN ISO 15680 (F 19); Wasserbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Substanzen mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption, 2004-04
- DIN EN ISO 17943 (F 41); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser – Verfahren mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) gefolgt von der Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS), 2016-10
- DIN 38407-43 (F 43); Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS), 2014-10
- DIN 38402-51 (A 51); Kalibrierung von Analysenverfahren – Lineare Kalibrierfunktion, 2017-05
- DIN ISO 8466-2 (A 44); Wasserbeschaffenheit – Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten – Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades, 2004-06
- DIN 38402-60 (A 60); Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung, 2013-12
- LAWA-AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA); www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html

Dieses Merkblatt deckt eine Reihe von Bestimmungsverfahren ab. Es sind jedoch nur die für den Anwendungsfall notwendigen Regelwerke zu beachten.

Weitere Literatur siehe Abschnitt 9.

2 Zweck, Anwendungsbereiche der Verfahren

Das vorliegende Merkblatt enthält Ergänzungen und Hinweise für die praktische Durchführung der Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (engl. VOC – Volatile Organic Compounds) in Wässern. Es legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur "Analytischen Qualitätssicherung" (AQS) fest. Zur Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Tabelle 1 fasst die in diesem Merkblatt behandelten Normen zusammen:

P-10/1	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	Mai 2021
---------------	---	-------------

Nr.	Verfahren	Norm	Anwendung auf
1	Flüssig/Flüssig-Extraktion und Analyse durch Gaschromatographie (GC) (Detektion mit ECD oder anderen geeigneten Detektoren); 1997-08	DIN EN ISO 10301 (F 4)	Wasserproben mit einem maximalen Gehalt an suspendierten Partikeln bis ca. 500 mg/l
2	Statisches Headspace-Verfahren und Analyse mittels GC (Detektion mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD) oder anderen geeigneten Detektoren); 1997-08	DIN EN ISO 10301 (F 4)	
3	Dampfraumanalyse und GC-Bestimmung (Detektion mit Flammenionisationsdetektor (FID)); 1991-05 <i>(Hinweis: Verfahren F 9 zurückgezogen, zum Zeitpunkt der Erstellung des Merkblattes aber noch in der Abwasserverordnung enthalten)</i>	DIN 38407-9 (F 9-1)	Wasserproben, Anwesenheit von suspendierten Partikeln stört nicht.
4	Extraktion und GC-Bestimmung (Detektion mit FID); 1991-05 <i>(Hinweis: Verfahren F 9 zurückgezogen, zum Zeitpunkt der Erstellung des Merkblattes aber noch in der Abwasserverordnung enthalten)</i>	DIN 38407-9 (F 9-2)	Wasserproben mit einem maximalen Gehalt an suspendierten Partikeln bis ca. 500 mg/l
5	Purge und Trap-Anreicherung und thermische Desorption und GC/MS-Analyse; 2004-04	DIN EN ISO 15680 (F 19)	Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Meerwasser, Abwasser (verd.)
6	Purge und Trap-Anreicherung und thermische Desorption und Analyse durch GC (Detektion mit ECD oder anderen geeigneten Detektor); 2004-04	DIN EN ISO 15680 (F 19)	
7	Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) und Analyse durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS); 2016-10	DIN EN ISO 17943 (F 41)	Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, behandeltes Abwasser
8	Statische Headspacetechnik und Analyse durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HS-GC-MS); 2014-10	DIN 38407-43 (F 43)	Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Abwasser

Tabelle 1: Zusammenstellung der berücksichtigten Normen

3 Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbehandlung

Zu den Punkten Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbehandlung sind in den berücksichtigten Normen [1-6] eine Reihe von sich ergänzenden Informationen bezüglich Störungen und Vorichtsmaßnahmen unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix enthalten (siehe auch Anhang 2).

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
-------------	---	---------------

Insbesondere bei biologisch aktiven Proben (Abwasser, Grundwasser) ist der bakterielle Abbau bestimmter VOC nach der Probenahme möglich. Sollte sich bei Wiederholungsmessungen von Rückstellproben eine derartige Tendenz zeigen, ist ein Zusatz von z. B. Kupfersulfat oder Natriumazid möglich. Dies ist dann aber in jedem Fall bei der Kalibrierung analog zu berücksichtigen. Ein Ansäuern der Probe, wie in DIN EN ISO 15680 (F19) beschrieben, führt wegen der dort beschriebenen Vorgehensweise zu Verlust an Analyten. Matrixbedingt kann es dabei auch zu Ausgasungsprozessen kommen. Dagegen ist ein Ansäuern der Probe beim Abfüllen von der Probenentnahmeflasche ins Headspaceglas oder direkt bei einer Probenentnahme ins Headspaceglas als messfertige Probe, z. B. durch Zugabe von 20 µl 25%iger H₂SO₄ auf 10 ml Probe, eine wirksame Maßnahme, um die in der DIN 38407-43 Abschn. 4.4 beschriebene Zersetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan zu Trichlorethen während der Temperierphase der Headspaceextraktion zu unterbinden.

Sind längere Lagerzeiten erforderlich und/oder bei vermuteter oder nachgewiesener Instabilität, ist ein Einfrieren der messfertigen Headspacevials (liegend) möglich. Die Lagerungsdauer ist mittels Stabilitätsuntersuchungen zu validieren.

3.1 Besonderheiten bei der Probenahme

Kritisch ist das Mitführen und Verwenden von Benzin und von mit Benzin betriebenen Notstromaggregaten zu sehen. So können leicht falschpositive Werte durch Kontaminationen mit BTEX-Aromaten aus dem verwendeten Kraftstoff entstehen. Diese können sich bei Messverfahren im unteren Messbereich (Purge & Trap, SPME) besonders stark bemerkbar machen.

Es empfiehlt sich, beispielsweise auf mit Flüssiggas betriebene Aggregate auszuweichen.

Probenahme von Abwasser und aus Fließ- und Standgewässern

Für die Probenahme von Abwasser und aus Fließ- und Standgewässern wird auf folgende LAWA-AQS-Merkblätter verwiesen:

- P-8/1 "Probenahme von Abwasser"
- P-8/3 „Probennahme aus Fließgewässern“
- P-8/5 „Probenahme aus Seen“

Probenahme von Grundwasser

Für die Probenahme von Grundwasser wird auf das LAWA-AQS-Merkblatt P-8/2 "Probenahme von Grundwasser" verwiesen. Zur Stabilisierung und Haltbarkeit von Grundwasserproben siehe auch [3].

Darüber hinaus ist für die leichtflüchtigen organischen Verbindungen besonders zu beachten:

Bei Grundwasserproben, die aus Grundwassermessstellen entnommen werden, ist mit Minderbefunden zu rechnen bei:

- Grundwässern, die gelöste Gase enthalten und unter erhöhtem Druck stehen
- Grundwässern, die gelöste Gase enthalten und deren pH-Wert < 7 ist

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

a) Pegelmaterial aus Kunststoff (besonders Filterrohr)

- keine Abhilfe
- Minimierung durch langes Abpumpen einer großen Wassermenge

P-10/1	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	Mai 2021
---------------	---	-------------

b) Pump- und Probenahmeeinrichtungen, die Kunststoffe enthalten (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 leichtflüchtigen organischen Verbindungen in nachfolgende Proben ab von:

- der Konzentration der leichtflüchtigen organischen Verbindungen
- der beim Abpumpen durch das System geflossenen Wassermenge
- der Kunststoffart
- der Schlauch- bzw. Rohrlänge

„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 Grundwassermessstellen die Reihenfolge der Probenahme zu registrieren.

Konzentrationen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in einer Grundwasserprobe, deren Werte bis ca. 10 % der zuvor beprobten Grundwassermessstelle betragen, sind möglicherweise durch Verschleppung verursacht und als „unsicher“ zu bewerten. Ebenso ist eine kontinuierliche Abnahme der Konzentrationen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen oder gleiche Mengenverhältnisse der einzelnen leichtflüchtigen organischen Verbindungen bei aufeinanderfolgenden Proben ein starker Hinweis auf Verschleppungen.

3.2 Mögliche Fehlerquellen

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

- Turbulenzen bei der Probenahme
- unvollständig gefüllte Flaschen
- schlecht verschlossene Flaschen
- Wärme- und Lichteinwirkung
- Ausgasungsvorgänge beim Stabilisieren mittels Ansäuern bei Carbonat- oder Sulfid-haltigen Proben
- ungeeignete Lagerzeit der Proben: Die Lagerdauer ist abhängig von den zu bestimmenden Analyten und der Probenmatrix.
- Sorption an Materialien: Kunststoffe, die VOC zu lösen vermögen, dürfen 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.

Mehrbefunde können entstehen durch:

- Eintrag über die Umgebungsluft:
Kontaminationen aus der Umgebungsluft, z. B. Aggregate, Treibstoff (siehe Abschnitt 3.1) können durch Blindwertüberprüfungen mit blindwertfreiem Wasser bei der Probenahme, beim Transport und am Ort der Lagerung der betreffenden Probe (Feldblindprobe) erfasst werden. Dazu ist am Ort der Probenentnahme blindwertfreies Wasser weitestgehend genauso

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
-------------	---	---------------

abzufüllen, wie die Probe. Der Luftkontakt des Blindwertwassers sollte dabei dem der Probe entsprechen. Beim Auftreten eines Feldblindwertes $\geq 0,5 \cdot BG$ ist eine Ursachenermittlung durchzuführen. Gegebenenfalls ist die Berichtsbestimmungsgrenze anzupassen.

- Verschleppungen aus unzureichend gereinigten oder falsch gelagerten Probengefäßen
- Verschleppungen aus Probenentnahmegeräten
- unzulängliche Räumlichkeiten / Lagerung / Messumgebung:
Hier ist die Kontamination der Probe durch Kühlmittel aus Kühlaggregaten, Ausdünstungen aus Kühlschranksmaterialien, durch gemeinsame Lagerung der Probe mit halogenierten Lösungsmitteln oder Standardsubstanzen, sowie stark kontaminierten anderen Proben zu nennen. Die räumliche Trennung der Lagerbereiche muss sichergestellt sein. Kontamination durch Lösungsmitteldämpfe in der Laborluft muss vermieden werden. Es besteht eine hohe Kontaminationsgefahr, wenn im gleichen Raum mit halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen gearbeitet wird.

Anmerkung 1: *Es liegen Erfahrungen mit Kontaminationen von Proben mit Styrol und Toluol durch Kühlschränke vor. Bei Neuanschaffungen sind Lagerversuche mit blindwertfreiem Wasser über mehrere Tage zu empfehlen.*

- Kontamination durch Einsatz ungeeigneter Materialien zur Beschriftung der Glasgefäße
- Verschleppung von Analyten durch Personen und Kleidung
- Kontamination bei Ab- und Umfüllvorgängen:
Ab- und Umfüllvorgänge stellen die sensibelste Phase bezüglich einer Kontamination durch äußere Einflüsse dar. Eine sehr effiziente Methode zur Vermeidung ist der Einsatz von Reinraumwerkbanken (Clean-Benches), welche mit speziellen Adsorptionsfiltern ausgerüstet sind.

4 Geräte

4.1 Glasgeräte

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

Glasgeräte sollten bestimmten Massenkonzentrationsbereichen zugeordnet und entsprechend gekennzeichnet werden.

Anmerkung 2: *Neben den in den Normen aufgeführten Verfahren zur Glasreinigung hat sich der Einsatz von Vakuumtrockenschränken zum Ausheizen und Lagern der Probengefäße bewährt. Auch andere evakuierbare Einrichtungen, z. B. Exsikkatoren, sind zur Vermeidung von Rekontaminationen bei der Lagerung der Probengefäße empfehlenswert. Das Ausblasen der Headspace-Vials mit Inertgas unmittelbar vor der Befüllung hat sich als wirksames Mittel zur Reduzierung von Blindwerten erwiesen.*

P-10/1	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	Mai 2021
---------------	---	-------------

4.2 GC-Messumgebung und -ausstattung

Temperaturschwankungen im Raum sollten möglichst gering sein. Die Raumtemperatur muss konstant niedrig gehalten werden ($\leq 25\text{ °C}$), damit die niedrigen GC-Startbedingungen zuverlässig erreicht und ggf. Pentanextrakte in Injektionsspritzen luftblasenfrei aufgezogen werden können.

Bei Verwendung von Glasspritzen für die Dampftraumdosierung ist zu beachten, dass die Gasdichtigkeit der Spritzen nur bis zu einer definierten Temperatur garantiert wird. Zur Vermeidung von Undichtigkeiten muss im Routinebetrieb diese maximale Temperatur unterschritten werden.

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
-------------	---	---------------

5 Chemikalien

5.1. Blindwertfreies Wasser

Zur Herstellung von Bezugs-, Kalibrier-, Kontrolllösungen und Verdünnungen ist blindwertfreies Wasser zu verwenden. Steht dies nicht zur Verfügung kann nach DIN EN ISO 10301 (F4) Abschnitt 2.3.1 (siehe auch Anhang 4) verfahren werden.

5.2 Blindwertfreie Salze

Salze (z. B. NaCl, Na₂SO₄, K₂CO₃) müssen frei von störenden Substanzen sein. Stehen für das Analysenverfahren keine blindwertfreien Salze zur Verfügung, können diese durch Erhitzen entsprechend Abschnitt 2.3.4 der DIN EN ISO 10301 (F 4) hergestellt werden (zur Vorbehandlung von Kaliumcarbonat siehe DIN 38407-9 (F 9), Abschnitt 3.5.5), Vorgehensweise siehe Anhang 4.

5.3. Extraktionsmittel, Lösungsmittel

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 oder zu reservieren. Im Fall der Purge & Trap-Technik ist bezüglich der Lösemittelblindwerte die starke Anreicherung beim Trap-Vorgang zu berücksichtigen.

5.4. Kalibrier- und Kontrollstandards

Beim Ansatz von Stammlösungen für die Kalibrier- und Kontrollstandards ist die Verwendung zertifizierter Mischstandards dem Ansatz aus Einzellösungen vorzuziehen.

Die Unabhängigkeit eines Kontrollstandards von den Kalibrierstandards muss gewährleistet sein, z. B. durch unterschiedliche Hersteller oder Chargen. Die Kontrollstandards sind unabhängig von den Kalibrierstandards unter den gleichen Bedingungen herzustellen und zu handhaben.

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

Kalibrier- und Kontrollstandards müssen gemäß den Herstellerangaben und getrennt von Proben gelagert werden. Verdampfungsverluste können durch Differenzwägung ermittelt werden. Eine Lagerung in Kapillarflaschen, z. B. Certan®, verringert die Konzentrationsänderungen durch Verdunstung. Eine Temperierung auf Raumtemperatur vor der Entnahme ist zu vermeiden, sofern Vinylchlorid enthalten ist. Der resultierende Volumenfehler wird durch Gleichbehandlung von Proben und Standards kompensiert.

Anmerkung 3: *Berücksichtigt man den kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Methanol von etwa $1,49 \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$, ist der maximale Volumenfehler bei einer Standardtemperatur von 0 °C ca. 3 %, bei Verwendung von Propylencarbonat liegt er deutlich unter 2 %. Das Fehlerpotential bei der Erwärmung von Standards und Proben wird deutlich höher eingeschätzt.*

Um Kontaminationen zu vermeiden, dürfen Lösungen von Kalibrier- und Kontrollstandards nur in Glasflaschen mit Glas- oder PTFE-Verschlüssen gelagert werden. Die Haltbarkeit von Stammlösungen ist abhängig von der Reaktivität und Flüchtigkeit der enthaltenen Analyten. Bei Mischstandards

P-10/1	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	Mai 2021
---------------	---	-------------

kann nach Anbruch des Gefäßes die Lagerdauer abhängig von der Flüchtigkeit der enthaltenen Analyten deutlich variieren und ist bei Mehrfachverwendung zu überprüfen. Als Alternative zur Mehrfachverwendung ist der Kauf kleiner Volumina an Mischstandards in Ampullen zu empfehlen.

6 Durchführung

6.1 Allgemeine Hinweise

Speziell bei der Analyse besonders leichtflüchtiger Komponenten, z. B. Vinylchlorid, sind die Proben und die Standards vor dem Einfüllen in das Probenvial keinesfalls auf Raumtemperatur zu bringen, da dabei schon verstärkt Verluste auftreten können.

Sofern keine Rückstellproben vorliegen, sollten bei unbekanntem Proben beim Befüllen der Probenvials gleichzeitig auch sinnvolle Verdünnungen mit hergestellt werden.

Ist bei dampfraumbasierten Verfahren mit mikrobiellem Abbau zu rechnen, empfiehlt sich die Konservierung der Proben (siehe Anhang 2) oder/und die Verwendung eines unter 10 °C gekühlten Proben-tray.

6.2 Spezielle Aufbereitungsverfahren

Flüssig/Flüssig-Extraktion

Zur Verfolgung von Verlusten bei der Probenaufbereitung ist je Extraktionsserie mindestens eine Doppelbestimmung (Spannweitenkontrolle) auszuführen. Der Zusatz von internen Standards vor der Extraktion hat sich bewährt. Grundsätzlich kann die Septum-Vial-Extraktion (DIN EN ISO 10301 (F 4) Abschnitt 2.6.2) unter der gleichen Einschränkung auch zur Bestimmung von Benzol und Derivaten eingesetzt werden. Bei Verwendung eines leichtflüchtigen Extraktionsmittels sollte die Extraktion mittels Magnetrührer unter Kühlung vorgenommen werden. Bildet sich durch die intensive Vermischung während der Extraktionszeit eine Emulsion, kann sie zusätzlich zum Einsatz des Mikroseparators möglicherweise auch durch folgende Maßnahmen gebrochen werden:

- in der Pipette durch aufeinanderfolgendes Ansaugen und Ausstoßen der Emulsion
- vorsichtiges Auflegen von Na₂SO₄, die Trennung erfolgt entweder beim Durchrieseln des Salzes durch die Phase oder beim Rühren
- Abnehmen und Einfrieren der Emulsion entsprechend DIN EN ISO 10301 (F 4), Abschnitt 2.6.1
- Zentrifugieren der Emulsion in einem geschlossenen Glasgefäß entsprechend DIN EN ISO 10301 (F 4), Abschnitt 2.6.1

Bei diesen Schritten ist unbedingt auf verdunstungsfreies Arbeiten zu achten. Häufig reicht schon ein Abziehen der Emulsion mit einer Pipette.

Statisches Headspace-Verfahren

Da der Salzgehalt die Gleichgewichtseinstellung beeinflusst, hat sich die Zugabe von Salzen (z. B. Na₂SO₄, NaCl) für die Probenvorbereitung bewährt.

Die injizierte Gasmenge muss auf das Injektionssystem abgestimmt sein. Es muss sichergestellt werden, dass es aufgrund des Injektions-, und/oder Injektorvolumens (Liner) und/oder Injektionsgeschwindigkeit nicht zu Verschleppungen kommt. Diese kann über Blindwertmessungen, z. B. nach einer hochbelasteten Probe oder einem hohen Kalibrierlevel bestimmt werden. Wichtig ist, dass die Probenvials mittels Bördel- oder Schraubverschluss gasdicht verschlossen werden. Bei Herstellerwechsel der Labormaterialien ist zu prüfen, ob das Verfahren neu kalibriert werden muss.

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
-------------	---	---------------

Purge und Trap-Anreicherung

Purge & Trap-Systeme sind zum Erreichen besonders niedriger Bestimmungsgrenzen in einem breiten Substanzspektrum konzipiert. Bei allen Purge & Trap-Systemen (P&T-System) muss der Verschleppungsproblematik besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Für die Analyse hochbelasteter Proben sind sie daher nur bedingt und unter Beachtung besonderer QS-Maßnahmen geeignet. Der in der DIN EN ISO 15680 erwähnte Einsatz von externen Purgeeinrichtungen und manuelle Verfahren werden wegen der geringen praktischen Relevanz hier nicht berücksichtigt.

Befüllen der Probengefäße:

Aus der blasenfrei gefüllten Probenentnahmeflasche sind die für das P&T-System optimierte Probengefäße zu befüllen. Es ist darauf zu achten, dass Gefäße, Septen und Verschlüsse aufeinander abgestimmt sind.

Purge-Schritt:

Bei Geräten mit Ausblasgefäß wird die Probe aus den Probengefäßen in das Ausblasgefäß überführt und dort ausgeblasen. Konstruktionsbedingt sind solche Systeme besonders anfällig für Verschleppungen, vor allem, wenn die Ausblasgefäße mit Fritten ausgestattet sind. Solche Systeme sind generell ungeeignet für:

- öl- oder fetthaltige Proben oder Proben mit sonstigen starkhaftenden Matrixbestandteilen
- Probenserien mit stark unterschiedlichen Gehalten an Zielanalyten

Bei Geräten ohne Ausblasgefäß wird der Purgevorgang direkt im Probengefäß durchgeführt. Die Gefahr von Verschleppungen wird dadurch erheblich reduziert.

Trocknungs- und Trap-Schritt:

Der Ausblasgasstrom enthält neben den Zielanalyten einen gegenüber dem statischen Headspaceverfahren deutlich höheren Anteil an Wasser. Da dieses Wasser sowohl den Trapvorgang als auch die nachfolgende Chromatographie und die Detektion, besonders die Massenspektrometrie, stört, wird dieser Gasstrom vor der Trap getrocknet. Bei der Auswahl der Trocknungsmethode ist auf die Kompatibilität zu den Zielanalyten zu achten. Beispielsweise entfernt eine Membranwasserfalle neben dem Wasser auch eine Vielzahl weiterer flüchtiger polarer Verbindungen, z. B. Alkohole. Ähnliches gilt auch für die Auswahl der Trap-Sorbentien.

Headspace-Festphasenmikroextraktion

Das Einlasssystem des GC ist zwingend auf die verwendete SPME-Faser bezüglich des Kanüledurchmessers abzustimmen und regelmäßig auf Dichtheit zu prüfen. Der verwendete Liner sollte zur besseren Wärmeübertragung und zur schärferen Fokussierung auf der Säule einen möglichst geringen Innendurchmesser haben.

Nach Wechsel der Faser ist stets zu rekali­brieren.

6.3 Gaschromatographie und Detektion

Zur Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Spurenstoffen können Kapillargaschromatographen mit unterschiedlichen Detektoren eingesetzt werden. Die Identifizierung der Analyten erfolgt bei Detektion mittels ECD und FID ausschließlich über ihre Retentionszeit. Es ist daher auf eine gute Trennleistung der Kapillarsäulen sowie auf geringe Schwankungen der Retentionszeiten zu achten. Im Chromatogramm kann es zu Coelutionen unterschiedlicher Substanzen kommen. Diese sind nicht immer eindeutig erkennbar. Zur eindeutigen Identifizierung und Quantifizierung ist mit zwei Säulen unterschiedlicher Polarität zu arbeiten. Im Unterschied zu analogen Detektionsverfahren ist eine vollständige chromatographische Trennung der Substanzen bei der MS-Detektion nicht notwendig, sofern sichergestellt ist, dass bei einer Coelution eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der Zielanalyten über die Massenspuren möglich ist.

P-10/1	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	Mai 2021
---------------	---	-------------

Jeder Peak sollte mit mindestens 12 Datenpunkten aufgenommen werden. Zusätzlich zu den in den Normen genannten Identifizierungskriterien müssen die Peakformen von Target- und Qualifier-Ionen übereinstimmen.

Beispiele für geeignete Target- und Qualifier-Ionen siehe:

- DIN EN ISO 15680 Anhänge A u. B. (Tabellen A.2 u. B.1)
- DIN 38407-41 Pkt. 9.3 (Tabelle 2)
- DIN 38407-43 Pkt. 9.4.2 (Tabelle 2).

7 Kalibrierung und Auswertung

Zur Kalibrierung und Auswertung enthalten die berücksichtigten Normen eine Reihe von sich ergänzenden Informationen. Lineare Kalibrierungen sind gemäß der DIN 38402-51 (A 51) und nichtlineare Kalibrierungen gemäß der DIN ISO 8466-2 (A 44) oder DIN 38402-60 (A 60) Punkt 6.2 durchzuführen. Bei Doppelbestimmungen ist der Mittelwert zu bilden. Die maximal zulässige Abweichung der Einzelwerte darf die von dem Laboratorium ermittelte erweiterte Messunsicherheit nicht überschreiten.

8 Statistische Maßnahmen zur Analytischen Qualitätssicherung (AQS)

Alle relevanten Maßnahmen der Qualitätssicherung, einschließlich der Qualitätsziele, sind im Anhang 1 tabellarisch zusammengefasst.

8.1 Interne Qualitätssicherung

Verfahrenskenndaten:

Laborintern sind für jeden Messplatz zur Validierung des Analysenverfahrens, bei Inbetriebnahme eines Messplatzes sowie nach wesentlichen Änderungen am Messplatz oder des Analysenverfahrens folgende Arbeiten durchzuführen:

- Auswahl des geeigneten Kalibrierverfahrens und Festlegung des Kalibrier- oder Arbeitsbereichs.
- Schätzung der Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen und Verifizierung der Bestimmungsgrenzen oder der Berichtsbestimmungsgrenzen gemäß DIN 38402-60 (A 60), Kap. 6.3.
- Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit.

Kontrollproben:

Messtäglich sind für die routinemäßig zu bestimmenden Verbindungen Kontrollmessung mit einer von den Kalibrierstandards unabhängig hergestellten Kontrollprobe durchzuführen. Diese Kontrollproben sind einer Messsequenz mindestens zu Beginn und am Ende der Messreihe zu analysieren. Bei größeren Probenserien (> 24 Stunden Laufzeit) sind weitere Kontrollproben einzufügen. Die Ergebnisse der Kontrollmessungen sind übersichtlich zusammenzufassen und zu dokumentieren. Die Dokumentation kann auf ausgewählte Verbindungen beschränkt werden. Die Auswahl dieser Verbindungen muss sich daran orientieren, ob diese repräsentativ, relevant und/oder besonders problematisch für die jeweilige Untersuchung sind. Die Dokumentation ist zumindest bei Abwasseruntersuchungen für die in der Abwasserverordnung geregelten Parameter zu führen, z. B. mittels Mittelwertregelkarten/-zielkarten. Sie kann auch zur Kontrolle der Konstanz der Retentionszeiten eingesetzt werden (siehe auch LAWA-AQS-Merkblatt A-2).

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
-------------	---	---------------

Doppelbestimmungen:

Ob Doppelbestimmungen erforderlich sind, richtet sich nach der Analysenaufgabe, Anhang 3 dient hier als Orientierung.

Blindwertbestimmungen:

Die Blindwerte für alle Analyten sind arbeitstäglich zu kontrollieren. Hier ist nicht mit Konzentrationswerten, sondern mit Informationswerten zu arbeiten. Für Substanzen mit häufig auftretenden Blindwertbefunden sind diese in geeigneter Form zu dokumentieren. In festzulegenden Abständen und bei Bedarf sind auch Feldblindwerte zu ermitteln.

Spannweitenkontrolle:

Falls keine Doppelbestimmungen durchgeführt werden, sind Spannweitenkontrollen notwendig. Mess-tätig ist dann für ausgewählte, routinemäßig bestimmte Verbindungen mindestens eine Spannwei-tenregelung durchzuführen. Die Auswahl dieser Verbindungen orientiert sich daran, ob sie reprä-sentativ, relevant oder besonders problematisch für die entsprechende Untersuchung sind. Stehen keine geeigneten Signale für eine Spannweitenmessung zur Verfügung, können auch matrixangepasste Wiederfindungsproben oder das Signal eines internen Standards genutzt werden.

8.2 Externe Qualitätssicherung

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist regelmäßig entsprechend den Vorgaben der zu-ständigen Notifizierungs- und Akkreditierungsstelle teilzunehmen. Qualitätsziele hierfür werden von den Veranstaltern festgelegt.

9 Literatur

- [1] DIN 38402-11 (A 11); Probenahme von Abwasser, 2009-02
- [2] DIN 38402-12 (A 12); Probenahme aus stehenden Gewässern, 1985-06
- [3] DIN 38402-13 (A 13); Probenahme aus Grundwasserleitern, 1985-12
- [4] DIN ISO 5667-5 (A 14); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen, 2011-02
- [5] DIN EN ISO 5667-6 (A 15); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern, 2016-12
- [6] DIN 38402-20 (A 20); Probenahme aus Tidegewässern, 1987-08

Weiterführende Literatur

DIN 51405, Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen, verwandten Flüssigkeiten und Lösemitteln für Lacke und Anstrichstoffe – Gaschromatographische Analyse – Allgemeine Arbeitsgrundlagen, 2004-01

P-10/1	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	Mai 2021
---------------	---	-------------

Ute Dorgerloh, Hubert Theißen, Irene Nehls, Roland Becker : „Untersuchung und Bewertung von Hilfsstoffen zur Konservierung bzw. Stabilisierung von organischen Schadstoffen in Grundwasserproben gegenüber mikrobiellen oder chemischen Veränderungen im Rahmen von Altlastenuntersuchungen und -sanierungen“, Abschlussbericht des Länderfinanzierungsprogramms „Wasser, Boden und Abfall“ (LFP Projekt-Nr. B4.11), 2013, <http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/static/LFP/Da-teien/LABO/LABO-B-4-11-Abschlussbericht.pdf>

Bericht und Anlage: <http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/projektberichte/labo/>

Ute Dorgerloh, Hubert Theißen, Roland Becker, Sabine Hilbert, Irene Nehls: „Probenahme und Quantifizierung von LHKW, Ethen und Methan in Grundwasser“, Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, Bd. 15, 2010, 231-239

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
----------	---	---------------

Anhang 1: Zusammenfassung der AQS-Maßnahmen nach Abschnitt 8

AQS-Maßnahme	Medium/Matrix	Häufigkeit	Qualitätsziel	Bemerkungen
Auswahl des geeigneten Kalibrierverfahrens und Festlegung des Kalibrier- oder Arbeitsbereichs	Standardproben	<ul style="list-style-type: none"> - bei Inbetriebnahme des Messplatzes - nach wesentlichen Änderungen am Messplatz oder des Analysenverfahrens - Überprüfung nach spätestens 3 Jahren 		<ul style="list-style-type: none"> - Linear nach DIN 38402-51 (A 51) - Nichtlinear nach DIN ISO 8466-2 (A 44) - DIN 38402-60 (A 60)
Ermittlung und Verifizierung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze	matrixangepasste Wiederfindungsproben	<ul style="list-style-type: none"> - bei Inbetriebnahme des Messplatzes - nach wesentlichen Änderungen am Messplatz oder des Analysenverfahrens - Überprüfung nach spätestens 2 Jahren 		gemäß DIN 38402-60, Abschnitt 6.3
Erweiterte Messunsicherheit (EMU)	z. B. Ringversuchsproben, Kontrollproben, matrixangepasste Wiederfindungsproben	<ul style="list-style-type: none"> - bei Inbetriebnahme des Messplatzes - nach wesentlichen Änderungen am Messplatz oder des Analysenverfahrens - Überprüfung nach spätestens 3 Jahren 	max. 50 % an der BG	
Mittelwert-Kontrollmessung	Kontrollproben, unabhängig hergestellt	- mindestens messtätlich	Ausschlussgrenze \leq EMU	kann auf repräsentative, relevante oder besonders problematische Verbindungen reduziert werden
Spannweiten-Kontrollmessung	Originalproben, alternativ matrixangepasste Wiederfindungsproben	- mindestens messtätlich, wenn keine Doppelbestimmungen erfolgen	Ausschlussgrenze \leq EMU	kann auf repräsentative, relevante oder besonders problematische Verbindungen reduziert werden
Blindwertkontrolle	Blindwertproben	- mindestens einmal pro Messserie	$< 0,5$ * Informationswert der Bestimmungsgrenze	
Feldblindwertkontrolle	Reinstwasser	- bei Relevanz sind Intervalle festzulegen	$< 0,5$ * Berichtsbestimmungsgrenze	bei unvermeidbarem Auftreten eines Feldblindwertes siehe Abs. 3.2
Ringversuche	Realproben, abhängig vom Veranstalter	- gemäß Vorgaben der zuständigen Notifizierungs- bzw. Akkreditierungsstelle	erfolgreiche Teilnahme	

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
----------	---	---------------

Anhang 2: Konservierung bei VOC – ein informativer Normenvergleich

zu untersuchender Analyt	Behälter	übliches Volumen und Fülltechnik	Konservierung und Lagerungsbedingungen in der Norm	Maximale Lagerungsdauer lt. Norm	Anmerkungen
DIN EN ISO 15680:2004-04 (F 19)					
Flüchtige organische Verbindungen	verschiedene Probenbehälter, z. B. Behälter mit Schraubverschluss und mit PTFE überzogenen Siliconsepten	nicht benannt („nach ISO 5667-3 in geeigneten Behältern“), vorzugsweise direkt in die Probenbehälter	wenn nötig, den Proben Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) zusetzen (etwa 100 mg/l), um Oxidationsmittel wie Chlor oder Ozon zu zerstören, andere, nicht störende Substanzen können für diesen Zweck ebenfalls eingesetzt werden (z. B. Natriumsulfit) pH-Wert mit Natriumhydrogensulfat auf pH = 2 einstellen, andere geeignete Säuren sind zulässig Lagerung dunkel bei etwa 4 °C	wurde die Matrix nicht untersucht, wird empfohlen, die Probe am Tag der Probenahme und nicht später als fünf Tage nach der Probenahme zu untersuchen	Septen dürfen nicht wiederverwendet werden. Ein Ansäuern der Probe führt unter Headspacebedingungen durch chemische Reaktionen zum Verlust von bestimmten Analyten.
DIN EN ISO 17943:2016-10 (F 41)					
Flüchtige organische Verbindungen	Probenflaschen aus Glas, z. B. Standflaschen aus braunem Glas, mit Glasstopfen oder einem mit PTFE beschichteten Stopfen	Nennvolumen 100 ml oder 250 ml, z. B. Laborflasche ISO 4796-2 - 250 NJ	chlorhaltigen Wasserproben Natriumthiosulfat-Pentahydrat hinzufügen (etwa 80 mg/l bis 100 mg/l) bei Temperaturen zwischen 1 °C und 5 °C im Dunkeln aufbewahren	sobald wie möglich nach der Probenahme aufarbeiten und analysieren, die Lagerung darf fünf Tage nicht überschreiten	unter Berücksichtigung der Anweisungen in ISO 5667-1, ISO 5667-3 und ISO 5667-5
ISO 20595:2018-01					
Flüchtige organische Verbindungen	sample bottles, e.g. narrow-necked flat-bottomed bottles with glass stoppers, preferably brown glass bottles	nominal volume e.g. 250 ml	Add sodium thiosulfate pentahydrate to water samples containing chlorine, thus obtaining a concentration of approximately 80 mg/l to 100 mg/l. If longer storage times are necessary and/or in case of presumed or validated instability, suitable measures shall be implemented (e.g. preservation with copper sulfate, sodium azide or the measurement-ready headspace-vial shall be frozen horizontally).	The samples shall be treated and stored in accordance with ISO 5667-3.	pre-rinsing of the sample bottle with sample material is to be avoided

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
----------	---	---------------

zu untersuchender Analyt	Behälter	übliches Volumen und Fülltechnik	Konservierung und Lagerungsbedingungen in der Norm	Maximale Lagerungsdauer lt. Norm	Anmerkungen
DIN 38407-43:2014-10 (F 43)					
flüchtige organische Verbindungen	Enghals-Standflaschen mit Glasstopfen, vorzugsweise Braunglasflaschen	Nennvolumen z. B. 250 ml.	sind längere Lagerzeiten erforderlich und/oder bei vermuteter oder nachgewiesener Instabilität, sind geeignete Maßnahmen durchzuführen (z. B. Konservieren mit Kupfersulfat, Natriumazid oder das messfertige Headspace-Vial liegend einfrieren), die Proben bis zur Aufarbeitung im Dunkeln bei einer Temperatur zwischen 1 °C und 6 °C lagern Hinweis auf Natriumthiosulfat-Zusatz fehlt, fällt unter „geeignete Maßnahmen“	Die Proben so bald wie möglich nach der Probenahme (möglichst innerhalb von 48 h) aufarbeiten.	ein Vorspülen der Probenflasche mit Probengut ist zu vermeiden, da es dadurch ggf. zu einer Aufkonzentrierung der Schwebstoffanteile in der Probe kommen kann, Proben unter Berücksichtigung der Festlegungen nach DIN 38402-11 bis DIN 38402-13 und DIN 38402-15 sowie nach DIN ISO 5667-5 nehmen und handhaben, Bezug zur DIN EN ISO 5667-3:2013-03 fehlt noch
DIN 38407-9:1991-5 (F 9), zurückgezogen					
BTEX	Enghals-Standflaschen mit flüssigkeitsdichtem Stopfen, vorzugsweise Braunglasflaschen, auch mit PTFE- oder aluminiumkaschiertem Schraubverschluss oder Dampfraumanalysenflaschen	Nennvolumen 250 ml und 2 l	Konservierung z. B. mit Kaliumcarbonat (6 g/5 ml), in vollständig gefüllten Standflaschen bis zum nächsten Arbeitstag im Dunkeln bei 4 °C lagern	möglichst innerhalb von 48 h aufarbeiten	

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
----------	---	---------------

zu untersuchender Analyt	Behälter	übliches Volumen und Fülltechnik	Konservierung und Lagerungsbedingungen in der Norm	Maximale Lagerungsdauer lt. Norm	Anmerkungen
DIN EN ISO 10301:1997-8 (F 4)					
LHKW	Enghals-Standflaschen mit flüssigkeitsdichtem Stopfen, vorzugsweise Braunglasflaschen, auch mit PTFE- oder aluminiumkaschiertem Schraubverschluss oder Dampf-raumanalysenflaschen	Flaschen, z. B. 250 ml mit massiven Glasstopfen Glas-Vials, etwa 30–40 ml mit PTFE-beschichtetem Septum	chlorhaltigen Wasserproben Natriumthiosulfat-Pentahydrat hinzufügen (etwa 3-5 mg/250 ml), in vollständig gefüllten Standflaschen bis zum nächsten Arbeitstag im Dunkeln bei 4 °C lagern	wenn möglich innerhalb von 48 h aufarbeiten	Probenahme nach ISO 5667-1 und 5667-2, internen Standard sobald als möglich nach der Probenahme hinzufügen
DIN EN ISO 5667-3:2019-07 (A 21)					
flüchtige organische Verbindungen	Glas, auch mit PTFE-beschichtetem Verschluss oder Headspace-Vials mit PTFE-beschichtetem Verschluss	250 ml	Ansäuern auf pH 1 bis 2 mit HCl, HNO ₃ oder H ₂ SO ₄ Kühlen auf (3 ± 2) °C. Ist zu vermuten, dass die Probe freies Chlor enthält, je 1000 ml Probe 80 mg Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O zufügen. Kühlen auf (3 ± 2) °C.	1 bis 7 Tage	für Purge & Trap stört HCl

Mai 2021	Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern mittels gaschromatographischer Verfahren	P-10/1
-------------	---	---------------

Anhang 3: Empfehlungen zur Durchführung von Doppelbestimmungen

Probenart	Hinweise zur Durchführung	Empfehlungen zu Doppelbestimmungen
Unbekanntes Abwasser, Sonderproben	Je nach Herkunft des Wassers müssen vorab orientierende Messungen verschiedener Verdünnungen durchgeführt werden. Im Anschluss ist das Messsystem auf Blindwertfreiheit zu prüfen.	Sofern möglich, sind bei der Probenahme zwei Probenflaschen zu füllen, aus denen eine Doppelbestimmung durchzuführen ist. Wenn keine zweite Flasche vorliegt, so ist die Probe mit einer im Kalibrierbereich liegenden Verdünnungsstufe in zwei Vials abzufüllen und zu messen.
Bekanntes Abwasser	Die aus den Vorwerten resultierenden Verdünnungen können direkt angesetzt werden.	Sofern möglich, sind bei der Probenahme zwei Probenflaschen zu füllen, aus denen eine Doppelbestimmung durchzuführen ist. Wenn keine zweite Flasche vorliegt, so ist die Probe mit einer im Kalibrierbereich liegenden Verdünnungsstufe in zwei Vials abzufüllen und zu messen.
Unbekanntes Oberflächen- und Grundwasser	Je nach Herkunft des Wassers können vorab orientierende Messungen verschiedener Verdünnungen notwendig sein. Gegebenfalls ist im Anschluss das Messsystem auf Blindwertfreiheit zu prüfen.	Eine Einfachbestimmung ist ausreichend. Jedoch muss in jeder Probenserie eine Probe als Doppelbestimmung für die Spannweitenkontrolle gemessen werden.
Bekanntes Oberflächen- und Grundwasser	Die Probe kann direkt oder mit aus den Vorwerten resultierenden Verdünnungen gemessen werden.	Eine Einfachbestimmung ist ausreichend. Jedoch muss in jeder Probenserie eine Probe als Doppelbestimmung für die Spannweitenkontrolle gemessen werden.

Anhang 4: Herstellung von blindwertfreiem Wasser und weiterer Substanzen – informativ

Herstellung blindwertfreien Wassers in Anlehnung an DIN EN ISO 10301 (F 4)

- Wasser in ein Glasgefäß geben
- Glasfritte mit Zuleitung an Stickstoff 5.0 in das Glasgefäß geben und knapp über den Flaschenboden positionieren
- auf ca. 60 °C erhitzen
- 1 h Stickstoff durch das Wasser leiten
- abkühlen lassen

Dieses Wasser ist vor Verwendung zu testen.

Herstellung wasser- und blindwertfreier Salze in Anlehnung an DIN EN ISO 10301 (F 4) bzw. DIN 38407–9

- Na_2SO_4 bei ca. 500 °C im Muffelofen für ca. 4 Stunden erhitzen
- K_2CO_3 2 bis 3 Tage auf ca. 200 °C im Muffelofen erhitzen
- das Salz in einem Exsikkator über einem geeigneten Trockenmittel oder im Vakuum aufbewahren