

ARCHIVIERUNGSEXEMPLAR



# UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Nr.12/1997

---

**Optimierung umweltverträglicher  
Analysenverfahren für  
Mineralkohlenwasserstoffe im Boden**

---

Statusseminar  
der Deutschen Bundesstiftung Umwelt  
am 11. Dezember 1996  
im UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH

H. Borsdorf, J. Flachowsky (Hrsg.)

ISSN 0948-9452

# **Optimierung umweltverträglicher Analysenverfahren für Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden**

*J. Flachowsky, H. Borsdorf*

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

*H.-G. Löhmannsröben, Th. Roch*

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

*P. Lepom*

Umweltbundesamt Berlin

*C. Reimers*

Technische Universität Hamburg-Harburg

*G. Matz, J. Kübler*

MOBILAB GmbH Hamburg

*B. Christall*

SOFIA GmbH Berlin

*M. Hahn, H. Matschiner*

Elektrochemie Halle GmbH Halle/Saale

*A. Baermann*

Dr. Baermann & Partner Mikroanalytik Hamburg

*herausgegeben von*

*J. Flachowsky und H. Borsdorf*

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

*Permoserstraße 15                      04318 Leipzig*

*im Auftrag der*



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Postfach 1705      49007 Osnabrück

*Archiv*

**„Optimierung umweltverträglicher Analysenverfahren für  
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) im Boden“**

*Dr. Lay* (Deutsche Bundesstiftung Umwelt Osnabrück)

Einführung..... 1

**Probenvorbereitung**

*Dr. Borsdorf, Dr. Flachowsky* (UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH)

Die superkritische Fluidextraktion als Extraktionsmethode von MKW aus  
Bodenproben..... 4

*Fr. Dr. Christall* (SOFIA GmbH Berlin)

Lösungsmittelfreie und schnelle Analyse von MKW in Wasser mittels  
„solid phase microextraction“ (SPME)..... 14

**Analysenverfahren**

*Dr. Flachowsky* (UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH)

Warum mobile Vor-Ort-Analytik?..... 19

*Dipl.-Geol. Kübler, Prof. Matz* (MOBILAB GmbH Hamburg, TU Hamburg-Harburg)

MKW-Bestimmung mittels mobiler GC-MS..... 34

*Dr. Lepom* (UBA Berlin)

Analytik von MKW mittels Kapillargaschromatographie und  
Flammenionisationsdetektor..... 41

*Fr. Dr. Reimers* (TU Hamburg-Harburg)

MKW-Analytik mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie..... 49

*Dr. Roch, Prof. Löhmansröben* (Friedrich-Alexander-Universität Nürnberg-Erlangen)

Laserfluoreszenzspektroskopie für in-situ Untersuchungen von  
PAK- und MKW-kontaminierten Böden..... 56

*Dr. Hahn, Prof. Matschiner* (ECH-Elektrochemie Halle GmbH Halle/Saale)

Analysengeräte zur Bestimmung von MKW in Böden..... 71

**Bearbeitung der Referenzproben**

*Dr. Baermann* (Dr. Baermann & Partner Mikroanalytik, Hamburg)

Matrixcharakterisierung der Referenzproben..... 82

*Dr. Borsdorf, Dipl.-Geol. Kübler, Dr. Roch, Dr. Lepom, Dr. Baermann*

Analysen der Referenz- und Realproben..... 96

Teilnehmerverzeichnis des Statusseminars..... 101

## Vorwort

Mit dieser Schrift präsentiert die Deutsche Bundesstiftung Umwelt der Öffentlichkeit Ergebnisse zu alternativen umweltverträglichen Bestimmungsmethoden für Mineralölkohlenwasserstoffe in Böden. Sie enthält auch Beiträge von Projekten, die nicht die Förderung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt erfuhren, jedoch zum Teil mit Interesse begleitet haben. Alle vorgestellten Themen sind zwar nicht das Ergebnis einer zeitlichen, aber einer inhaltlichen Übereinstimmung in der bearbeiteten Thematik. Wie der Titel besagt, war es in erster Linie das Ziel aller beteiligten Forscher und Entwickler, die heute noch in der Anwendung befindliche Vorschrift nach DIN 38409 H18 zur Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen durch eine sowohl umweltfreundliche als auch insgesamt aussagekräftigere Methode zu substituieren. Aus diesem Grund war uns wichtig, das Augenmerk nicht nur auf die reine instrumentelle Analytik, sondern sowohl auf die Probenvorbereitung und die damit eng verknüpfte Fehlervermeidung als auch auf die vergleichende Bearbeitung von Referenzproben zu richten. Besonders diese beiden genannten Bereiche erschienen uns bedeutsam im Hinblick auf die Beweisführung, daß alle vorgestellten Analysenschritte richtige Ergebnisse liefern und somit generell praxistauglich sind. Nach dem Motto „Was im Labor klappt, muß noch lange nicht im Feld funktionieren“ wurden daher die verschiedenen zuvor getesteten Analyseverfahren anhand homogenisierter Referenz- und Realproben vergleichend untersucht und bewertet. Dabei kamen Materialien zum Einsatz, die umweltbelastende Segmente, wie Bauschuttmasse, Müllverbrennungsgasche, Hafenschlick und ähnliches repräsentieren. Ich möchte an dieser Stelle den Ergebnissen und der Diskussion nicht vor-

ausgreifen, sondern nur in jeder Hinsicht bemerkenswerte Resultate ankündigen.

Die Deutsche Bundesstiftung Umwelt möchte mit diesem Band auch ein Signal setzen und aufzeigen, wie innovative Ansätze zur Umweltanalytik im Vorfeld gesetzlicher Vorschriften und Maßnahmen ausschauen können. Alle aufgeführten Beiträge können als Hilfestellung bei der Weiterentwicklung von Vorschriften verwendet werden, um eine Umweltentlastung und eine generelle Verbesserung des methodischen Repertoires zu erzielen. Wir hoffen daher, daß wir mit dieser sehr praxisnahen Vorgehensweise alle diejenigen, die an der Thematik arbeiten und interessiert sind, eine brauchbare Stütze und Anregung zur Hand geben. Für detaillierte Fragen zu den einzelnen Vorhaben wenden Sie sich bitte direkt an die Projektverantwortlichen, die im übrigen für die Richtigkeit ihrer Beiträge selbst die Verantwortung übernehmen. Sollten Sie Fragen zur Förderung neuartiger Projektideen haben, können Sie sich jeder Zeit auf der Basis unserer Förderleitlinien an die Geschäftsstelle der Umweltstiftung in Osnabrück bzw. an den Unterzeichner wenden.

Dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle und den dort tätigen Kollegen Dr. Borsdorf und Dr. Flachowsky sei an dieser Stelle für die redaktionelle Unterstützung an dieser Veröffentlichung herzlich gedankt.

Osnabrück im Mai 1997

Dr. J. P. Lay

# ***Probenvorbereitung***

# Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen

*Helko Borsdorf, Johannes Flachowsky, Angelika Lange*

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Analytik, Abteilung Mobile Analytik

Postfach 2; 04301 Leipzig

*(Diese Arbeiten wurden durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt ; Postfach 1705; 49007 Osnabrück gefördert.)*

## 1. Problemstellung

Für die Extraktion von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) aus Bodenproben existiert derzeit in Deutschland keine DIN-Vorschrift. Gegenwärtig erfolgt die Analytik von MKW aus Böden in der Regel in Anlehnung an die für die Wasseranalytik entwickelte Vorschrift nach DIN 38409 H18. Die Extraktion der Bodenproben erfolgt dabei mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan im Soxhlet oder durch Ausschütteln. Nach einem clean-up-Schritt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt die Quantifizierung IR-spektroskopisch als Summenparameter aus den Extinktionen der aromatischen CH-Gruppen bei  $3030\text{cm}^{-1}$  sowie der aliphatischen  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei  $2925$  bzw.  $2958\text{cm}^{-1}$ . Die bei der Extraktion eingesetzten Fluorchlorkohlenwasserstoffe werden bezüglich ihrer Umweltverträglichkeit diskutiert. Daraus resultierend bestand die Aufgabe in dem durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Verbundprojekt in der Entwicklung und Erprobung alternativer feldtauglicher Extraktions- und Analysenverfahren, die speziell auf feste Matrices abgestimmt und mit einem minimierten Lösungsmittelbedarf durchführbar sind. Die Möglichkeit einer nahezu lösungsmittelfreien Probenvorbereitung ist dabei durch die Anwendung der superkritischen Fluidextraktion (SFE) gegeben, deren Eignung zur Extraktion von MKW aus Bodenmaterialien (insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer möglichen sequentiellen Extraktion von MKW und PAK's) im folgenden systematisch untersucht wird.

## 2. Einsatz der superkritischen Fluidextraktion (SFE)

Den überkritischen Zustand eines Fluides erreicht man, in dem man das Medium unter einen Druck setzt, der größer als der kritische Druck ist und einer Temperatur, die höher liegt als die kritische Temperatur. Dabei liegen die für die SFE wesentlichen physikalischen Prozessparameter Dichte, Diffusionskoeffizient und Viskosität hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen denen von Gasen und Flüssigkeiten. Bei der

Extraktion mit überkritischen Fluiden ist die Dichte korrelierend mit der Löslichkeit, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit dem Diffusionskoeffizienten. Dieser liegt um etwa eine Größenordnung höher als bei Flüssigkeiten ( $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ ). Die gegenüber Flüssigkeiten um etwa eine Größenordnung geringere Viskosität ( $10^{-4} \text{Ns/m}^2$ ) bewirkt bessere Transporteigenschaften. Dies bedeutet, daß die SFE theoretisch einen gegenüber der herkömmlichen Lösungsmittelextraktion geringeren Zeitbedarf erfordert. Während man unterhalb des kritischen Punktes durch Druck- und Temperaturänderung Phasenübergänge bewirkt, die durch sprunghafte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet sind, lassen sich im überkritischen Bereich Dichte, Diffusionskoeffizient und Viskosität durch Druck- und/oder Temperaturänderung kontinuierlich von den Werten eines Gases in die einer Flüssigkeit ändern. Dies wiederum ermöglicht, daß das Lösungsvermögen überkritischer Fluide leicht gesteuert werden kann.

Neben diesen Erwägungen sprechen auch praktische Belange für den Einsatz überkritischer Fluide zur Extraktion:

- überkritische Fluide sind bei Umgebungsbedingungen gasförmig, was Aufkonzentrierung und Kopplungen an chromatografische Techniken erleichtert
- die in der Regel eingesetzten Extraktionsmittel Kohlendioxid und Lachgas haben relativ niedrige kritische Temperaturen, was die Extraktion thermolabiler Verbindungen ermöglicht
- die meisten Extraktionsmittel sind inert und ungiftig.

Die Extraktion kann bei der SFE statisch (Extraktion ohne Durchfluß von Extraktionsmittel in einer beheizten und unter Druck stehenden Extraktionszelle) oder dynamisch (das überkritische Fluid fließt unter konstantem Fluß und konstantem Druck durch die beheizte Extraktionszelle) erfolgen.

Prinzipiell ist jede (off-line)-SFE mit folgenden Grundbausteinen ausgerüstet:

Pumpe (Aufbau des Extraktionsdrucks); Extraktionszelle (Extraktionsgefäß) Restriktor (Expansion des Extraktionsmittels unter Aufrechterhaltung des Druckes im System); Auffang- bzw. Aufkonzentrationseinrichtung. Für die nachfolgenden Untersuchungen stand ein Extraktor „SFE 703“ der Fa. Dionex zur Verfügung. Dieser ist mit zwei pneumatischen Druckverstärkerpumpen ausgerüstet, die Extraktionsdrücke bis zu 680atm ermöglichen. Als Restriktoren werden Durchflußrestriktoren mit 20 und 50  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser angeboten, die Aufkonzentration des Extraktes erfolgt in einer Lösungsmittelvorlage. Als Extraktionsmittel kann mit diesem Gerät nur  $\text{CO}_2$  verwendet werden.

## Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von MKW

Die Extraktionsausbeuten bei der im folgenden betrachteten off-line-SFE sind zum einen von gerätetechnischen Parametern und von den regulierbaren Prozessparametern abhängig, andererseits von der Art und Zusammensetzung der zu extrahierenden Bodenmatrix. Die einzelnen Einflußgrößen wurden ausführlich im Abschlußbericht diskutiert und sind im folgenden kurz zusammengefaßt.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Probenvorbereitung und Füllung der Extraktionszellen

Die zu analysierenden Bodenproben sind hinsichtlich ihrer Körnigkeit und ihres Wassergehaltes in der Regel sehr unterschiedlich. Der Einfluß der Körnigkeit kann minimiert werden, wenn der Boden vor dem Einfüllen in die Extraktionszellen mit einem Mörser verrieben wird und Steine entfernt werden. Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Extraktionsausbeuten bei der SFE ist am Beispiel zweier Hafenschlickproben, die mit Gasöl bzw. Diesel kontaminiert waren, dargestellt.

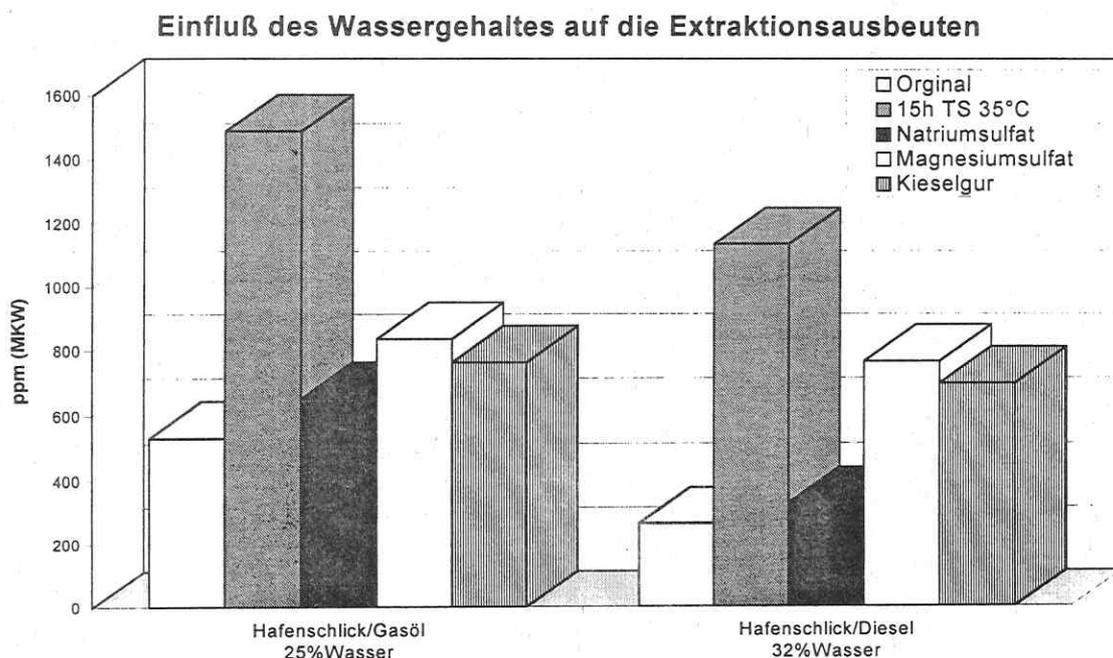


Abbildung 1: Einfluß des Wassergehaltes auf die Extraktionsausbeuten bei der SFE

Die Hafenschlickproben wurden hierbei zum einen im Originalzustand (25 bzw. 32% Wassergehalt) mittels SFE extrahiert und IR-spektroskopisch analysiert<sup>1</sup>, zum anderen nach Trocknung im Trockenschrank bei 35°C (15h), sowie nach Verreiben mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat bzw. Kieselgel. Im Gegensatz zur naßchemischen

<sup>1</sup>Extraktionsbedingungen bei der SFE: 40min bei 350atm Extraktionsdruck und 100°C  
250ml-Restriktoren bei 150°C  
Aufkonzentration in 15ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan  
Analyse der Extrakte: IR-Spektroskopie analog DIN 38409 H18

## Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von MKW

Extraktion, wo sich nach Verreiben mit Natriumsulfat und nach Trocknung im Trockenschrank vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen, ergeben sich bei der SFE nur nach einer fast vollständigen Trocknung maximale Extraktionsausbeuten. Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, daß ab ca. <5% Wassergehalt keine wesentliche Beeinflussung des Analysenergebnisses mehr erfolgt. Zwar sind derart hohe Wassergehalte von 30% in der „täglichen analytischen Praxis“ nicht primär, aber stark „erdfeuchte“ Bodenproben können zu erheblichen Fehler führen.

Bei der Füllung der Extraktionszellen ist darauf zu achten, daß diese relativ dicht gepackt sind und das Bodenmaterial durch Fritten oder Glaswolle fixiert ist. Bei Nichtbeachtung dieser Punkte wurden erhebliche Minderbefunde bezüglich der MKW-Gehalte registriert. In der Regel wurden Extraktionszellen mit einem Volumen von 10ml verwendet, die je nach Beschaffenheit des Bodenmaterials zwischen 6 und 10g faßten. Kleinere Einwaagen führten zu einer wesentlich schlechteren Reproduzierbarkeit, die sich auf die inhomogene Verteilung der MKW im Boden zurückführen läßt, höhere Einwaagen bewirken, daß das erhaltene Extrakt oftmals verdünnt werden muß, um eine richtige Analytik anzuschließen.

### 3.2.Optimierung der Prozessparameter Extraktionsdauer, Druck, Temperatur

Die Extraktionsmittelmenge ergibt sich beim Einsatz von Durchflußrestriktoren aus der Extraktionsdauer und dem gewählten Extraktionsdruck.

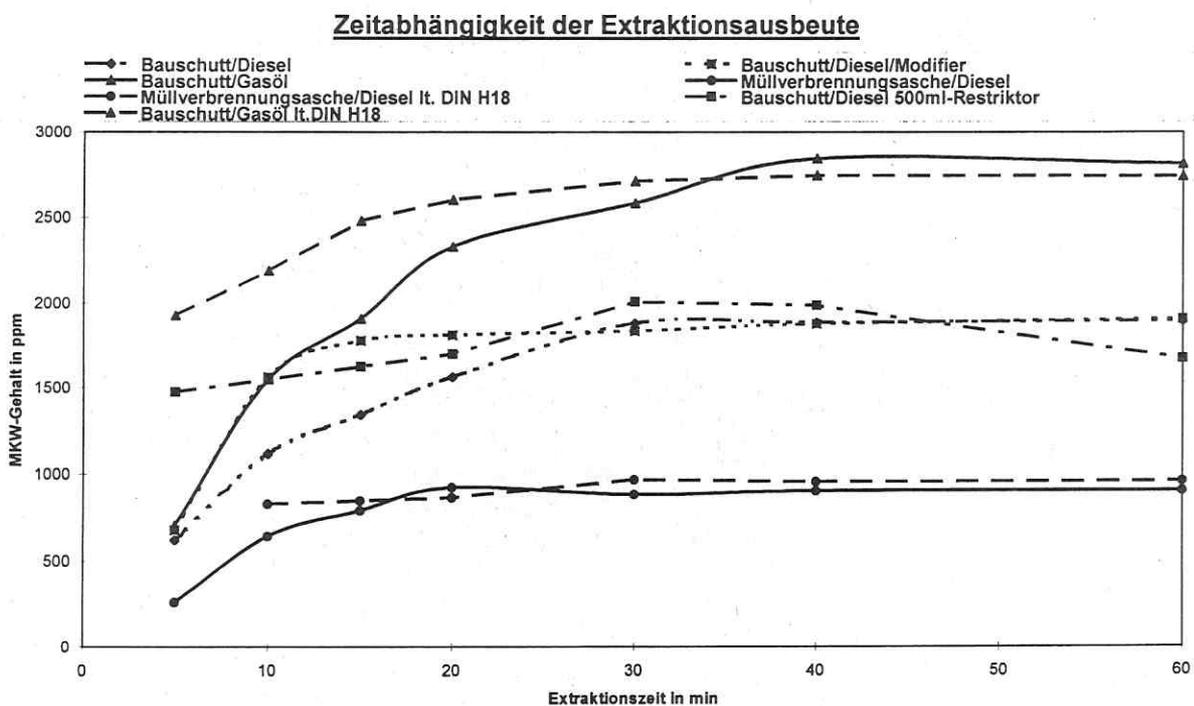


Abbildung 2: Zeitabhängigkeit der Extraktionsausbeuten bei der SFE

Dargestellt sind die nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Extraktionsausbeuten am Beispiel eines mit Gasöl kontaminierten Bauschutts und einer mit Diesel kontaminierten Müllverbrennungsasche (jeweils im Vergleich zum Zeitbedarf der naßchemischen Extraktion) sowie eines mit Diesel kontaminierten Bauschutts (unter Berücksichtigung einiger gerätetechnischer Parameter, wie Restriktorgröße und Modifizierzusatz). Erkennbar an Hand dieser Beispiele ist, daß die vollständige Extraktion von unterschiedlichen MKW von der selben Matrix unterschiedliche Extraktionsmittelmengen erfordert (Bauschutt-Diesel: ca.10l CO<sub>2</sub>(g); Bauschutt-Gasöl: ca.15l CO<sub>2</sub>(g)). Gleiches trifft auch bei der Extraktion gleicher MKW von einer anderen Matrix zu (Müllverbrennungsasche-Diesel: ca. 8l CO<sub>2</sub>(g)). Durch den Einsatz eines größeren Restriktors ist zwar eine Beschleunigung der Extraktionsdauer gegeben (bei vergleichbaren Extraktionsmittelmengen), allerdings treten apparative Probleme auf. Es zeigt sich auch, daß bei einer naßchemischen Extraktion ein geringerer Zeitbedarf besteht. Berücksichtigt werden muß aber, daß sich hier allerdings ein zusätzlicher clean-up-Schritt anschließt.

Durch Druck- und Temperaturänderung ist das Lösevermögen der Fluide, wie beschrieben, steuerbar, wobei dem Druck die Priorität zufällt. Das bei der Optimierung dieser Parameter auch eine Matrixabhängigkeit zu beobachten ist dokumentieren exemplarisch die Abbildungen 3-5.

**Temperaturabhängigkeit der Extraktionsausbeuten bei der SFE**

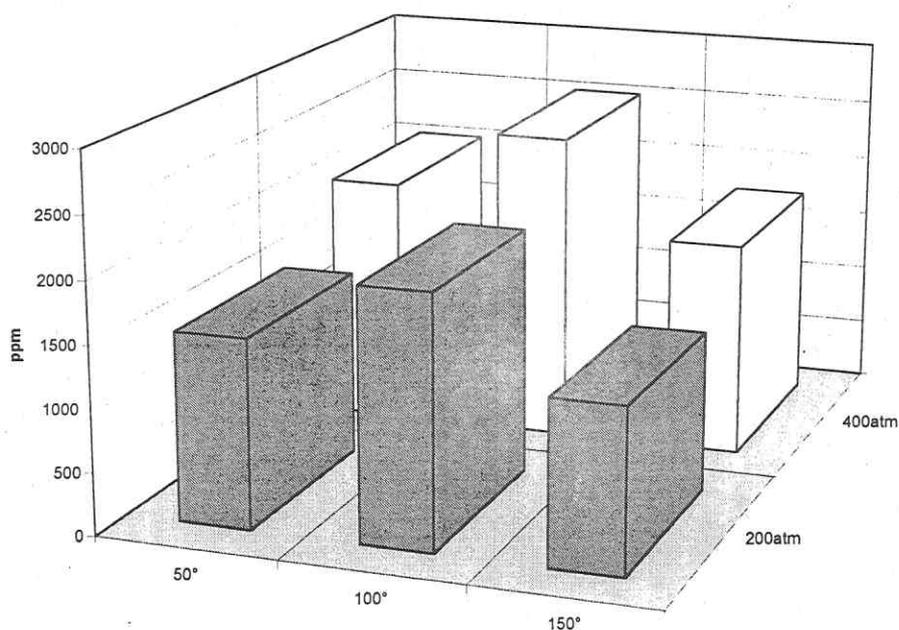
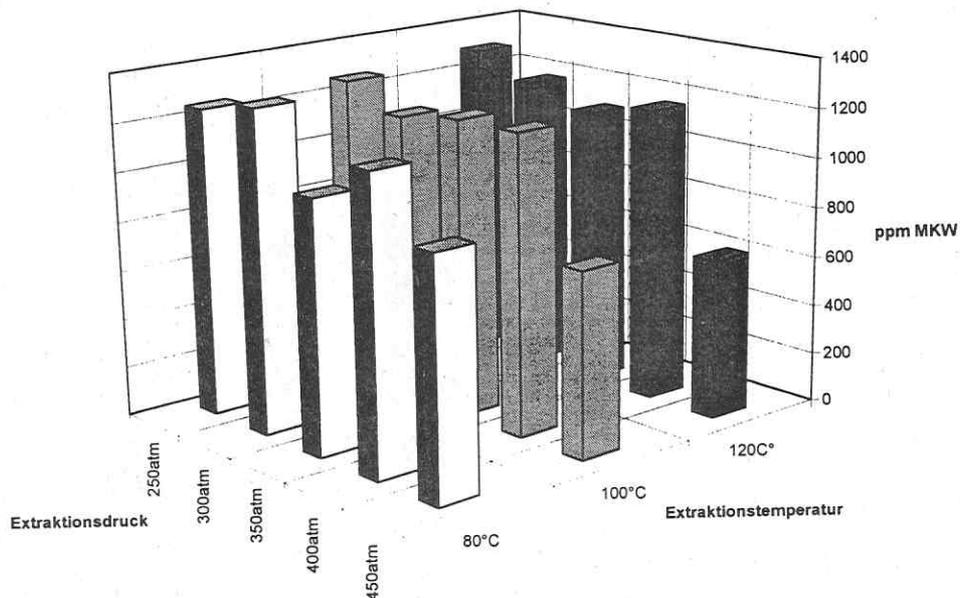


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der Extraktionsausbeuten bei verschiedenen Drücken (Müllverbrennungsasche kontaminiert mit Gasöl)

## Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von MKW

### Abhängigkeit der SFE-Extraktionsausbeuten von den Extraktionsbedingungen (Müllverbrennungsgasche /D)



### (Bauschutt /D)

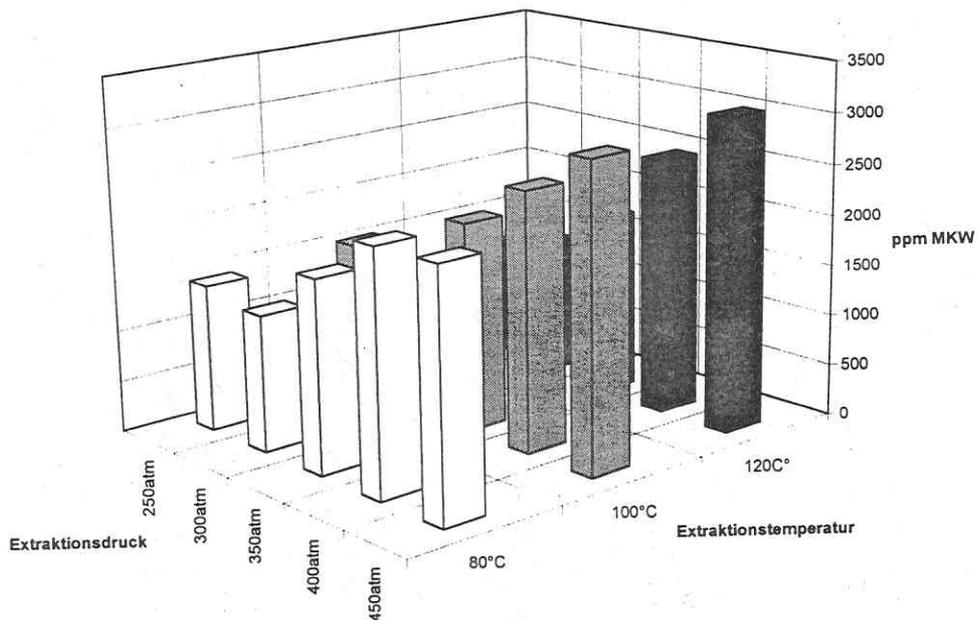


Abbildung 4: Anwendung unterschiedlicher Extraktionsbedingungen bei der SFE  
(/D kontaminiert mit Dieselkraftstoff)

Die hier dargestellten Matrixabhängigkeiten müssen in der analytischen Praxis berücksichtigt werden, da sie zu einer starken Verfälschung der Analyseergebnisse führen können, wenngleich diese Differenzen bei reinen Bodenanalysen nicht so deutlich ausfallen, wie Abbildung 5 dokumentiert. Dieser Abbildung ist auch zu entnehmen, daß trotz des Einsatzes des unter diesen Bedingungen relativ unpolaren

Extraktionsmittels (CO<sub>2</sub>) PAK's (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) in deutlichem Maße extrahiert werden, so daß selektive Extraktionen bezüglich MKW und PAK's unter diesen Bedingungen nicht möglich sind.

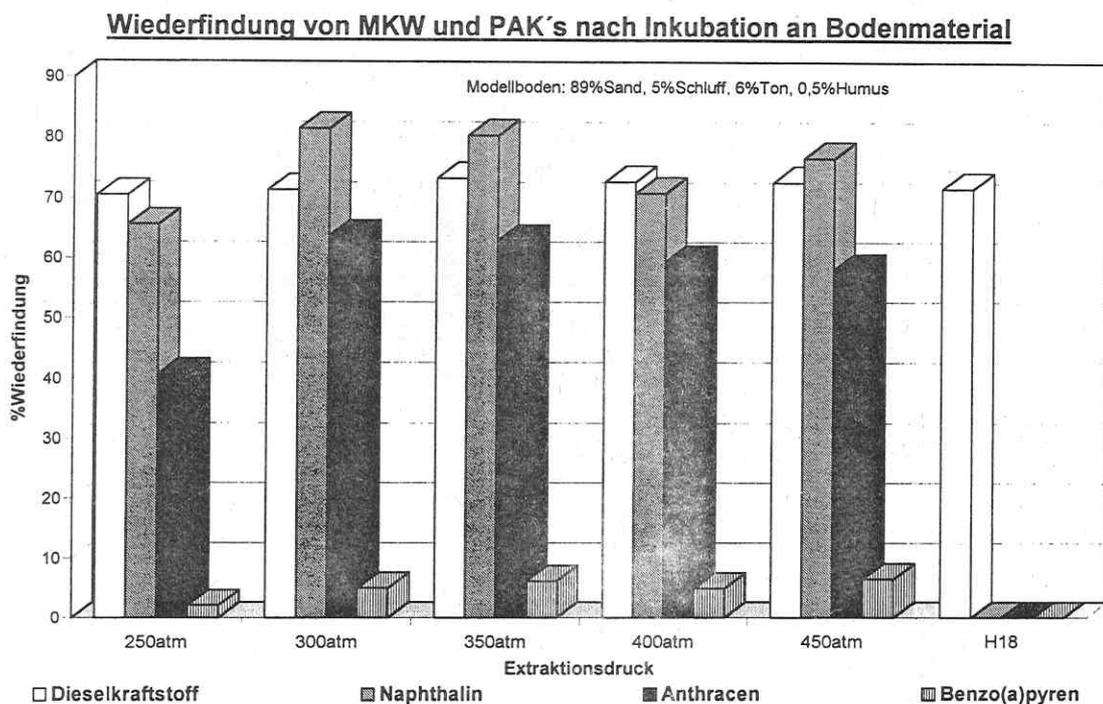
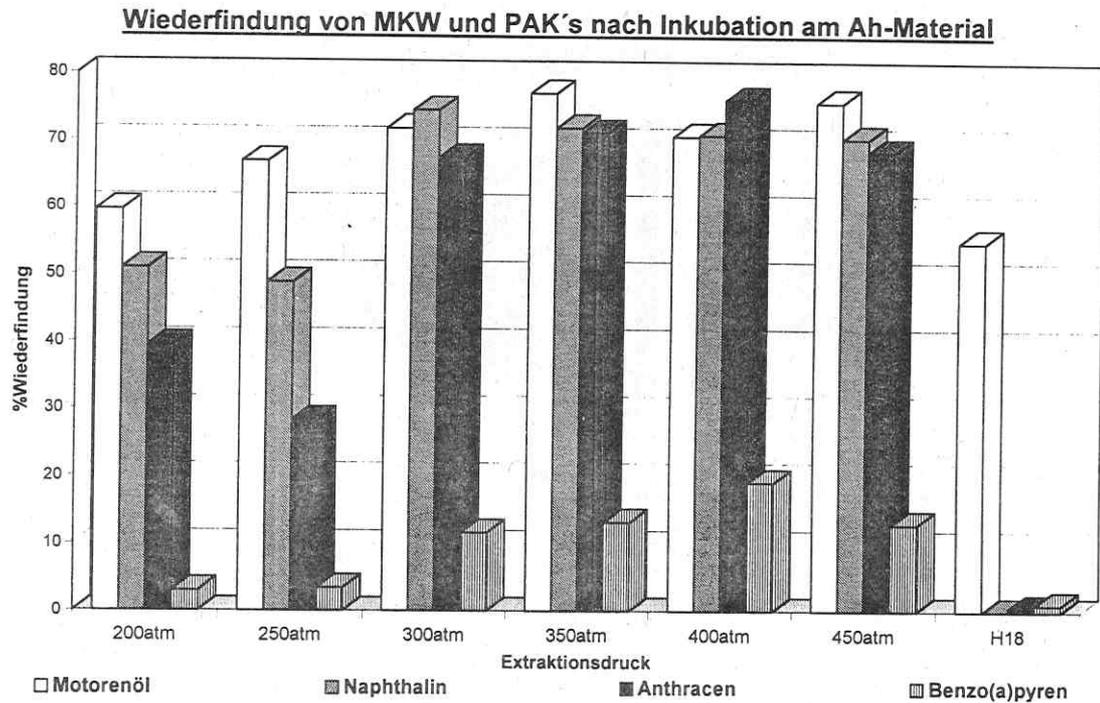


Abbildung 5: Wiederfindung von MKW und PAK's mittels SFE (Ausgangskonzentration ca.2000ppm)

Im Vergleich zur DIN 38409 H18 werden mit der SFE bei optimierten Bedingungen in der Regel vergleichbare Ergebnisse erzielt, zusätzlich werden aber leichterflüchtige Aromaten, deren Vorkommen in MKW's häufig ist, besser extrahiert.

### 3.3. Einfluß der Auffanggeometrie auf die Extraktionsausbeuten

Der verwendete SFE-Extraktor verfügt über Durchflußrestriktoren, die Aufkonzentrierung der Extrakte erfolgt in einer Lösungsmittelvorlage. Welchen Einfluß Art und Menge des vorgelegten Lösungsmittels auf die Extraktionsausbeuten haben, dokumentiert Abbildung 6. Da die Analytik mittels IR-Spektroskopie erfolgte, wurden in diesem Beispiel Fluorchlorkohlenwasserstoffe eingesetzt und zwar 5 bzw. 15ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan (F113), Perchlorethylen (Per) und S316 (Handelsname für ein Chlortrifluorethylen-Polymerengemisch) eingesetzt.

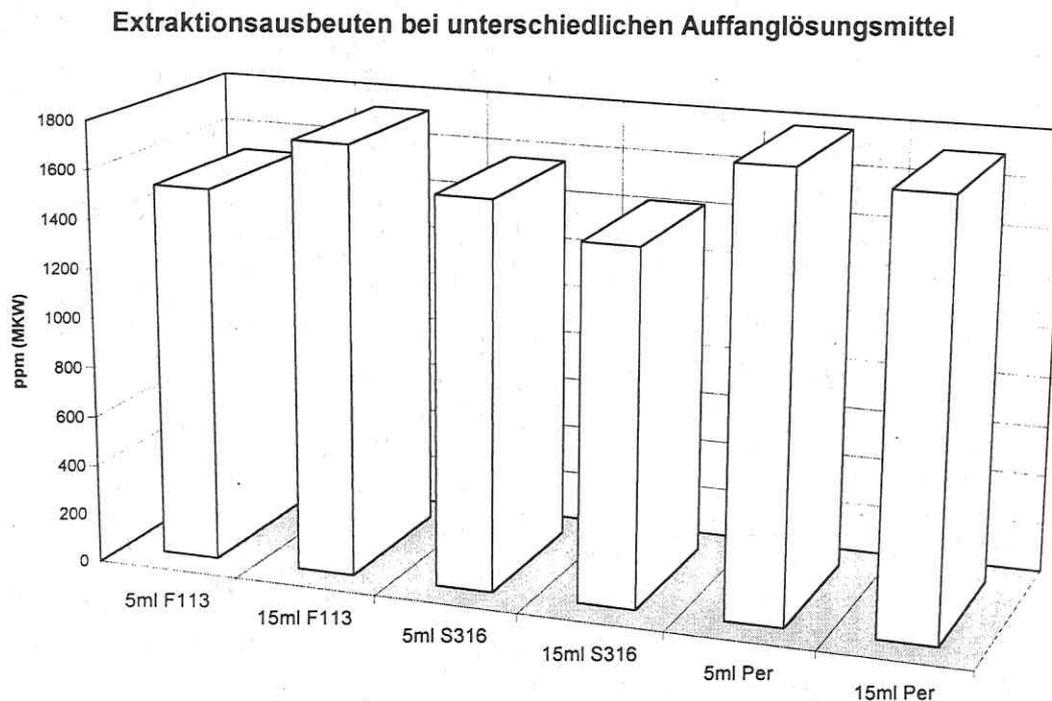


Abbildung 6: Extraktionsausbeuten bei unterschiedlichen Lösungsmittelvorlagen  
(Modellboden [89%Sand, 5%Schluff, 6%Ton, 0,4%Humus] kont. mit Schmieröl)

Während F113 und Per vergleichbare Ergebnisse liefern, werden in S 316 weniger MKW zurückgehalten. Dieser Trend wurde auch in anderen Untersuchungen bestätigt. Bei F113 treten allerdings gelegentlich praktische Probleme auf, die sich mit der Flüchtigkeit des Lösungsmittels erklären lassen. Abbildung 7 zeigt, daß die ausgewählte Restriktortemperatur nur einen geringen Einfluß auf die Extraktionsausbeuten hat, aber auch hier treten bei zu geringen Temperaturen praktische Probleme auf (Verstopfung der Restriktoren).

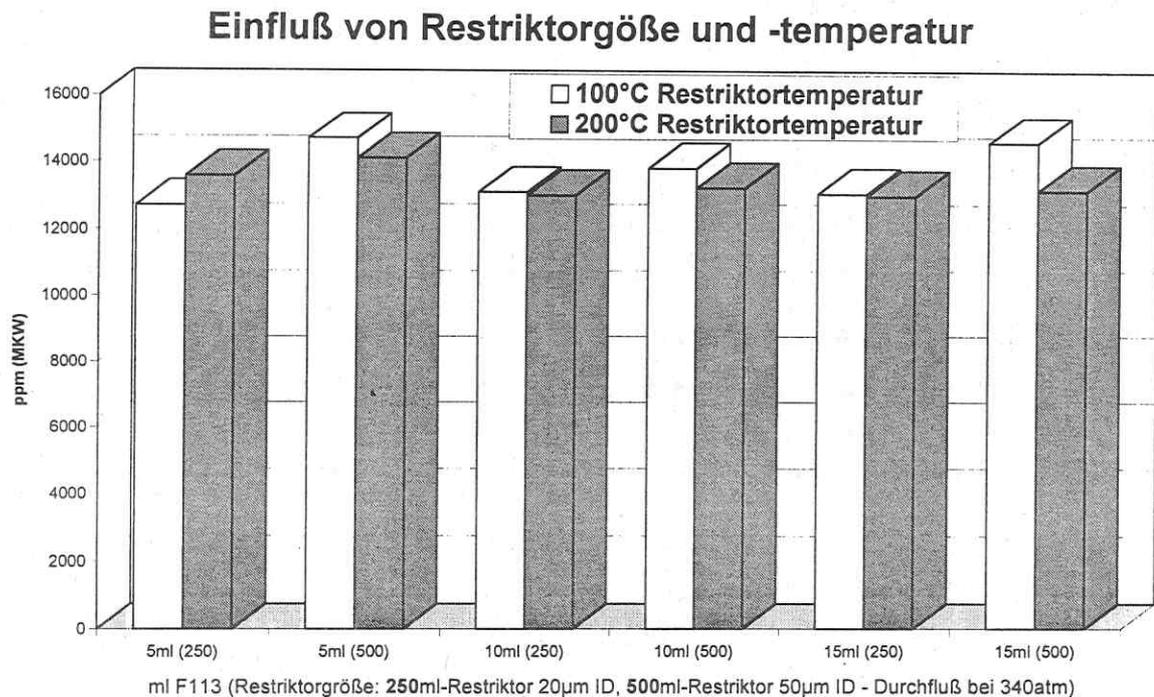


Abbildung 7: Einfluß von Restriktorgöße und -temperatur auf die Extraktionsausbeuten bei der SFE (CND-Material aus einer Sanierungsmiete)

#### 4. Experimentelles

Die Auswertung der von uns durchgeführten Extraktionen mit der SFE hinsichtlich der Extraktionsausbeuten, der Selektivität der Extraktionen und apparativer Gesichtspunkte ergab für folgende Bedingungen optimale Extraktionsausbeuten:

Extraktionsdauer: 40min; Extraktionsdruck: 350atm; Extraktionstemperatur: 100°C

Extraktionszellen: 10ml, Restriktoren: 20µm (250ml/min bei 340atm) bei 150°C; Auffang: 15ml F113 bei ca. 5°C.

In der Regel lassen sich die erhaltenen Ergebnisse mit denen nach der DIN-Vorschrift erzielten vergleichen. Ursachen für Abweichungen hierfür sind in erster Linie der Abhängigkeit der Extraktionsausbeuten vom Wassergehalt und der Matrix sowie einigen apparativen Problemen geschuldet. Die genannten Bedingungen wurden in den Versuchen in so weit angewandt, wie in den Abbildungen nicht anders vermerkt. Die Bestimmung der MKW-Gehalte erfolgte mittels IR-Spektroskopie als Summenparameter entsprechend der DIN 38409 H18, um eine Vergleichbarkeit zu bestehenden Vorschriften zu wahren, die PAK-Analytik erfolgte mittels HPLC.

Die mit der SFE durchgeführten Versuche erfolgten vergleichend zur Lösungsmittelextraktion. Die ausführliche Beschreibung der Arbeiten ist dem angefertigten Abschlußbericht zu entnehmen, ebenso wie die durchgeführten Versuche zur Optimierung und Einsetzbarkeit der nichtdispersiven IR-Spektroskopie und der Dünnschichtchromatographie im Rahmen der Vor-Ort-Analytik von MKW.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte an Hand dieser ausgewählten Beispiele gezeigt werden, daß die Extraktion von MKW mit überkritischen Fluiden eine Alternative zur Flüssigextraktion darstellt. Die Vorteile der SFE liegen im geringen Lösungsmittelbedarf und der doch recht guten Selektivität. Erhebliche Nachteile liegen im hohen Einfluß der Bodenfeuchte, der teilweise starken Matrixabhängigkeit und einer Vielzahl apparativer Probleme. Auch ist die notwendige Extraktionszeit mit ca. 40min recht lang.

Auch wenn in der Regel zufriedenstellende Ergebnisse mit der SFE erzielt werden, sind die genannten Nachteile der Methode zu verzeichnen. Insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Feldtauglichkeit ist dieses Extraktionsverfahren nur bedingt einsetzbar. Aus diesem Grund beschäftigen wir uns mit der Weiterentwicklung des Verfahrens. Gute Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die Bodenproben dynamisch unter einem Druck von ca. 150atm mit ca. 15ml n-Hexan extrahiert wurden. Mit diesem Verfahren erreichten wir im Vergleich mit denen nach der DIN-Vorschrift aufgearbeiteten Bodenproben eine erstaunlich gute Selektivität. Der Zeitbedarf liegt bei ca. 10min. Einige Anwendungsbeispiele sind in Abbildung 8 aufgeführt.

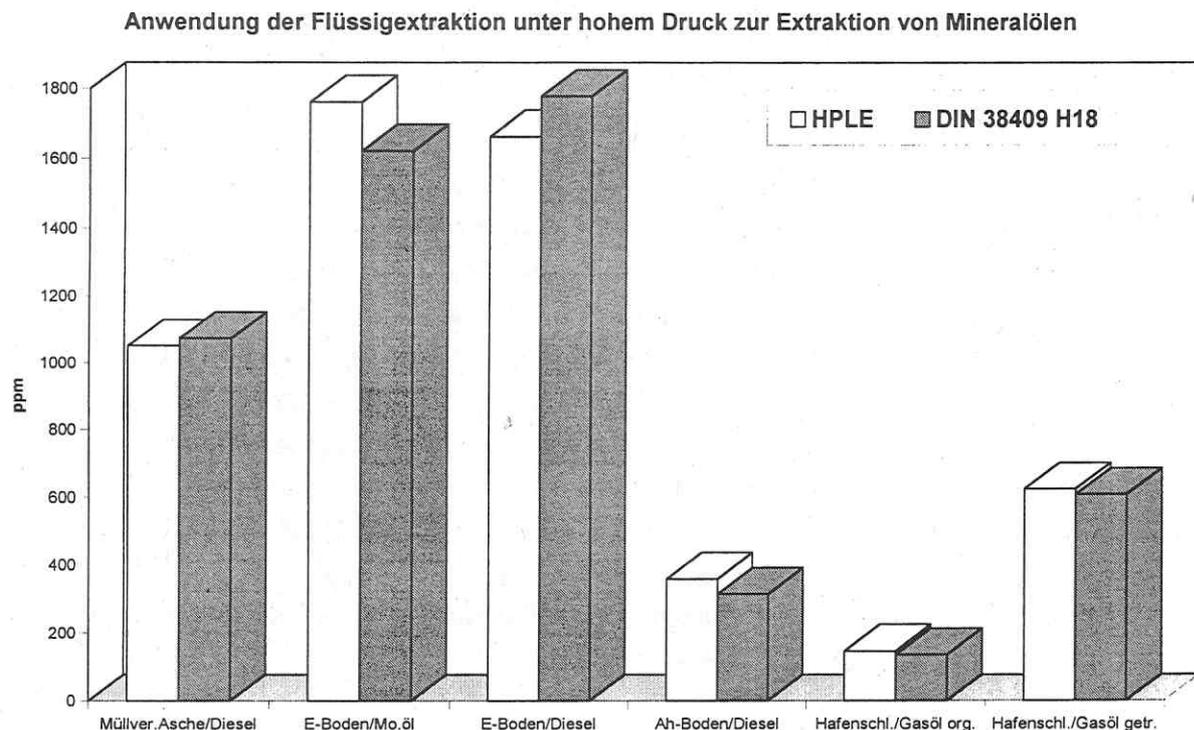


Abbildung 8: Anwendung der Flüssigextraktion (HPLE) unter hohem Druck zur MKW-Extraktion (Wassergehalt Hafenschlick org. ca. 25%; alle anderen Proben <3%)

## **Lösungsmittelfreie und schnelle Mineralölkohlenwasserstoffanalytik (MKW)-Analytik mittels solid-phase microextraction (SPME) in Wasserproben**

B. Christall, SOFIA GmbH (IGZ Adlershof, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin)

Die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser erfolgt in Deutschland üblicherweise nach dem amtlich anerkannten Verfahren nach DIN 38409 - H18 [1]. Die Proben werden bei dieser Methode mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan extrahiert und anschließend IR-spektroskopisch bestimmt. Da es sich bei dem Extraktionsmittel um einen FCKW und damit umweltgefährdenden Stoff handelt, wird derzeit nach alternativen Analysenverfahren gesucht. Das Ziel des von der SOFIA GmbH bearbeiteten Projektes bestand darin, eine umweltverträgliche Methode zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser zu entwickeln, die auf einer neuen Extraktionstechnik, der "solid-phase microextraction (SPME)" [2], und der Gaschromatographie mit FID-Detektion als Bestimmungsverfahren beruht.

Zur Extraktion der Analyten wird bei der SPME eine ca. 1 cm lange, polymerbeschichtete Quarzglasfaser verwendet, die entweder direkt in die Wasserprobe getaucht (Direkt-SPME, Immersions-SPME) oder in den Dampfraum über der Probenlösung (Headspace-SPME) gehalten wird. Die Analyten absorbieren in die Polymerschicht der Faser, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Verbindungen in der Probe und der Faser eingestellt hat. Anschließend wird die Faser in den heißen Injektor eines Gaschromatographen eingeführt und die extrahierten Verbindungen thermisch desorbiert. Vorteile der SPME bestehen darin, daß zur Extraktion der Analyten keine Lösungsmittel benötigt werden, daß kleine Probenvolumina untersucht werden können (1 - 5 ml) und die Extraktion und Desorption der Verbindungen einfach und schnell durchzuführen sind. Da der Extraktionsprozeß auf einer Gleichgewichtsreaktion beruht, werden die Analyten bei der SPME allerdings in der Regel nicht quantitativ aus der Probenmatrix extrahiert; die Extraktionsausbeute bzw. Wiederfindung der Analyten wird zudem durch eine Vielzahl an Parametern beeinflusst.

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden zunächst die Arbeitsbedingungen für die gaschromatographisch Bestimmung der MKW festgelegt. Als Injektionssystem wird ein split/splitless-Injektor verwendet, da dieser am besten zur Thermodesorption der extrahierten Verbindungen geeignet ist. Zur Trennung der MKW wurde eine kurze Kapillarsäule mit einer neuartigen unpolaren Phase ausgewählt (BPX 5, 12 m, i.d.: 0,32 mm, Filmdicke: 1 µm; Fa. SGE), die sich durch eine hohe Temperaturstabilität (max. Betriebstemperatur: 370°C) und geringes Säulenbluten auszeichnet. Um eine kurze Analysendauer zu erreichen, wird mit einem schnellen Temperaturprogramm (5 min bei 30°C, mit 35°C/min auf 360°C, 10 min halten) und hohem Trägergasfluß (5 ml/min) gearbeitet; unter diesen Bedingungen konnten Mineralöl-Produkte unterschiedlicher Siedebereiche (Benzin, Diesel, Schmieröl) innerhalb von 24 Minuten weitgehend voneinander getrennt werden.

Für die Extraktion von MKW bot sich die Verwendung von SPME-Fasern an, die mit einer unpolaren Hochtemperaturphase beschichtet sind (Polydimethylsiloxan (PDMS), Filmdicken: 7 µm, 30 µm, 100 µm; Fa. Supelco). Die PDMS-Faser mit dem 100 µm Film erwies sich aufgrund ihrer hohen Probenkapazität für die Extraktion von Benzin, Diesel und Schmieröl als

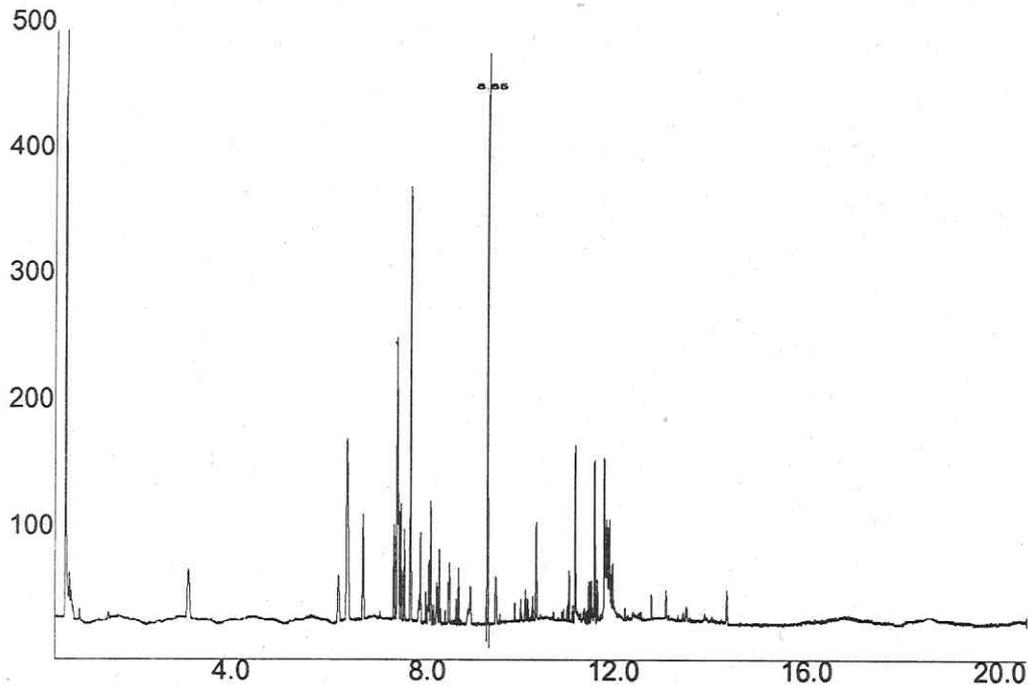
am besten geeignet. Zwar wurde im Falle von Schmieröl eine Diskriminierung höhersiedender Probenkomponenten beobachtet, das Ausmaß der Diskriminierung war allerdings gering und für ein Screening-Verfahren durchaus zu vertreten.

Zur Anreicherung der Analyten wurde die Faser zunächst 15 Minuten bei Raumtemperatur in die Probenlösung gehalten (statische Extraktion); das eingesetzte Probenvolumen betrug 5 ml. Unter diesen Bedingungen wurde nur ein sehr geringer Teil der in der Probe vorhandenen Substanzmenge extrahiert (<1 %), so daß mit der Methode lediglich hohe Mineralöl-Konzentrationen in Wasser bestimmt werden konnten (10 - 20 mg/l).

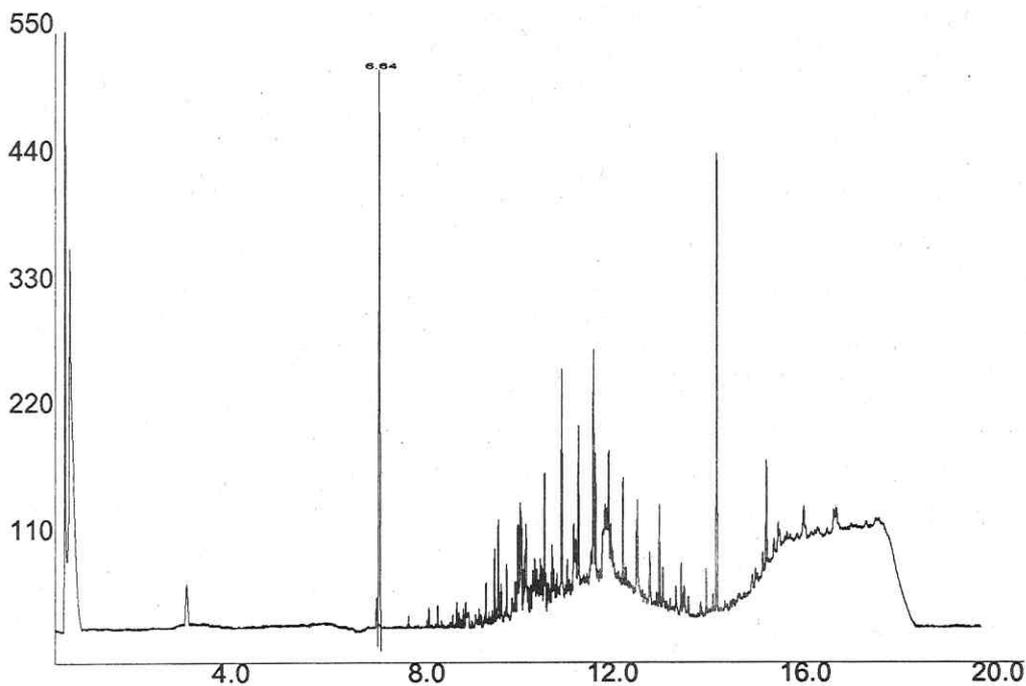
Eine deutliche Steigerung in der Extraktionsausbeute wurde durch die Verwendung dynamischer Extraktionstechniken (Rühren der Probenlösung, Ultraschall) erzielt. Die höchsten Ausbeutesteigerungen wurden bei schnellem Rühren der Probenlösung mit einem Magnetrührer erreicht. Neben der Rührgeschwindigkeit hatte auch die Größe des Rührkerns einen Einfluß auf die Extraktionsausbeute; je nach Probengefäß sind eine möglichst hohe Rührstufe und ein möglichst großes Rührstäbchen zu empfehlen. Die Ultraschallbehandlung der Probe erwies sich als weniger effektiv als das schnelle Rühren der Probenlösung; dieses Ergebnis kann allerdings darauf zurückzuführen sein, daß Probenfläschchen aus Glas verwendet wurden, die nur einen Teil der Ultraschallwellen passieren lassen.

Weitere Steigerungen in der Extraktionsausbeute wurden durch die Erhöhung der Extraktionsdauer auf 30 Minuten und durch die Verringerung des Dampfraums über der Probenlösung erzielt. Das Aussalzen der Analyten brachte für die Extraktion von MKW unterschiedlicher Siedebereiche aus Wasser keine Vorteile; eine deutliche Ausbeuteverbesserung wurde nur bei den flüchtigen Benzin-Komponenten (BTEX-Komponenten) erreicht. Methanol, das stellvertretend für polare organische Verbindungen untersucht wurde, hat bei schnellem Rühren der Probenlösung bis zu einer Konzentration von 1 % offenbar keinen Einfluß auf die Extraktionsausbeute von Mineralöl-Produkten. Bei der Anwesenheit von Tensiden in der Probe muß hingegen mit z.T. deutlichen Ausbeuteverlusten gerechnet werden.

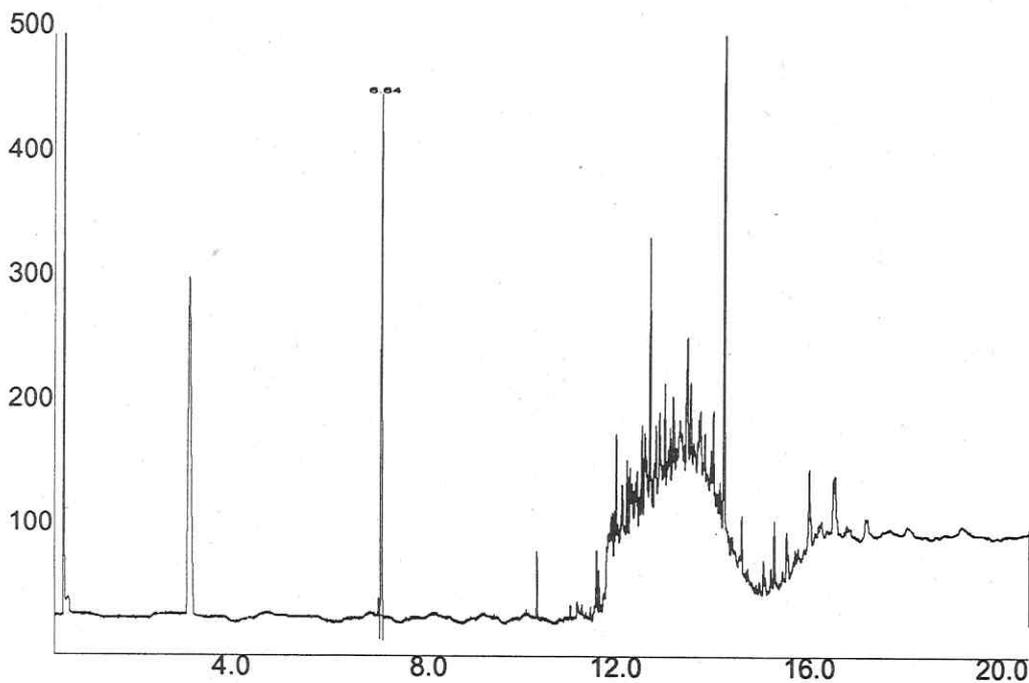
In den Abbildungen 1 - 3 sind Chromatogramme von Benzin, Diesel und Schmieröl dargestellt, die unter den optimierten Arbeitsbedingungen (100 µm PDMS-Faser, Extraktion: 30 Minuten bei Raumtemperatur unter schnellem Rühren der Probenlösung) aus dotierten Wasserproben extrahiert und anschließend gaschromatographisch untersucht wurden. Wie die Chromatogramme zeigen, ist die entwickelte Analysenmethode grundsätzlich gut zur Bestimmung von MKW unterschiedlicher Siedebereiche in Wasser geeignet. Die Bestimmungsgrenze, die derzeit zwischen 0,1 bis 0,5 mg Mineralöl/l Wasser liegt, ist allerdings noch zu hoch, um die Methode in der Praxis einsetzen zu können. Es ist anzunehmen, daß dieser Wert durch weitere Optimierungsschritte bei der SPME gesenkt werden kann. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse, die derzeit bei 25 % (Benzin) bis 56 % (Diesel, Schmieröl) liegt, läßt sich vermutlich ebenfalls verbessern; Literaturangaben zufolge ist dies beispielsweise durch eine Automatisierung des Extraktions- und Desorptionsprozesses möglich [3].



**Abbildung 1:** SPME-Extrakt einer mit 0,5 mg Benzin/l dotierten Wasserprobe. Eingesetztes Probenvolumen: 5 ml. Dotierung: Zugabe einer Standardlösung von Benzin in Methanol (Konz. der Standardlösung: 0,5 mg/ml; zugesetztes Volumen: 5  $\mu$ l). ISTD: Tridecan (Standardlösung in Methanol, Konz.: 0,75 mg/ml; zugesetztes Volumen: 1  $\mu$ l), Ret.zeit: 8.85 min.



**Abbildung 2:** SPME-Extrakt einer mit 0,5 mg Diesel/l dotierten Wasserprobe. Eingesetztes Probenvolumen: 5 ml. Dotierung: Zugabe einer Standardlösung von Diesel in Methanol (Konz. der Standardlösung: 0,5 mg/ml; zugesetztes Volumen: 5  $\mu$ l). ISTD: 2,6-Dimethyloctan (Standardlösung in Methanol, Konz.: 1 mg/ml; zugesetztes Volumen: 1  $\mu$ l), Ret.zeit: 6.64 min.



**Abbildung 3:** SPME-Extrakt einer mit 0,5 mg Schmieröl/l dotierten Wasserprobe. Eingesetztes Probenvolumen: 5 ml. Dotierung: Zugabe einer Standardlösung von Schmieröl in Methanol (Konz. der Standardlösung: 0,5 mg/ml; zugesetztes Volumen: 5  $\mu$ l). ISTD: 2,6-Dimethyloctan (Standardlösung in Methanol, Konz.: 1 mg/ml; zugesetztes Volumen: 1  $\mu$ l), Ret.zeit: 6.64 min.

#### Literatur

- [1] DIN 38409 - H18. Summarische Wirkung-und Stoffkenngrößen: Bestimmung von Kohlenwasserstoffen. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Loseblattsammlung. Verlag Chemie, Weinheim
- [2] Z. Zhang, M.J. Yang, J. Pawliszyn: Solid-Phase Microextraction. *Anal. Chem.* **66** (1994), S. 844A - 853A
- [3] Z. Penton, H. Geppert, V. Betz: Spurenanalytik von Phenolen und Pestiziden in Wasser mit automatisierter Festphasenmikroextraktion (SPME) mit Agitation. *GIT Spezial Chromatographie* No. 2 (1996), S. 112 - 114

# ***Analysenverfahren***

# Warum mobile Vor-Ort-Analytik

Johannes Flachowsky  
 Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
 Sektion Analytik, Abteilung Mobile Analytik  
 Postfach 2, 0431 Leipzig

## 1. Einleitung

Analytische Methoden dienen dazu, an repräsentativen Proben zuverlässige Informationen über stoffliche Belastungen zu liefern. Eigentliches Ziel der Untersuchungen, insbesondere bei Altlasten ist die Erfassung möglicher Gefährdungen für ausgewählte Schutzgüter und festgelegte Nutzungsarten, die Bestimmung der Effektivität von Sanierungsmaßnahmen, die Festlegung der Entsorgungs- oder Verwertungsstrategie und die Kontrolle der Maßnahmen. Dafür gibt es eingeführte und genormte Laboranalysenmethoden.

Wozu sind dann analytische Vorort-Methoden notwendig? Dafür gibt es eine Reihe nachfolgend aufgeführter Gründe:

- Kosten für eine vom Standort abgekoppelte Listenanalytik
- Zeitbedarf zwischen Probenahme und Bereitstellung der analytischen Information
- Probleme der repräsentativen Probenahme
  - Heterogenität der Boden (Feststoff) -Matrix
  - Heterogenität der Schadstoffzusammensetzung
  - Heterogenität der Schadstoffverteilung
  - Probenahmefehler bei leichtflüchtigen Organika
  - Kontaminationsprobleme bei der Probenahme
- Probleme bei der Festlegung des Probenahmerasters
- Probleme bei der tiefenorientierten Probenahme

Neben der Vielzahl möglicher Schadstoffe mit umweltrelevanter Wirkung bspw. mehr als 100000 Altstoffe im „European Inventory of Existing Chemical Substances“, davon ca. 4600 Altstoffe mit wirtschaftlicher Bedeutung /1/ und der daraus abgeleitete Umfang der Schadstoffanalytik (Stoffspektrum und Konzentrationsbereich) in den Kompartimenten „Boden-Wasser-Luft“ ist im Grundsatz die Richtigkeit der Probenahme die Voraussetzung für eine richtige Analytik und damit für eine korrekte Bewertung des Standortes.

Fehler bei der Probenahme sind für das analytische Labor nicht erkennbar und auch nicht im nachhinein korrigierbar.

Grundsätzlich gilt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$S^2_{\text{Summe}} = S^2_{\text{Probenahme}} + S^2_{\text{Probeaufbereitung}} + S^2_{\text{Analytik}} \quad S^2 = \text{Varianz des Verfahrens.}$$

Die Analytik ist durch ISO-/CEN-/DIN-Vorschriften /2/ streng reglementiert. Handlungsspielräume sind nahezu ausgeschlossen. Bei den Gefährdungsabschätzungen unter Verwendung der teilweise sehr stoffspezifischen Listen, einer begrifflichen Vielzahl von Werten (bspw. Grenz- Richt-, Orientierungs-, Ziel-, Eingreif-, Hintergrund-, Prüfwert) bei sich unterscheidenden zugelassenen Schadstoffgehalten in den Listen ist ein gewisser Spielraum gegeben bei außerordentlich lückenhafter Kenntnis über Wechselwirkung und Toxizität der

Schadstoffe. Dadurch sind nur höchst unvollkommene Informationen, insbesondere zur potentiellen Gefährdung durch Altablagerungen möglich /3, 4/.

Die Probenahme und der Umfang derselben ist in nicht vergleichbarer Form festgelegt. Das gilt sowohl für das Rastermaß als auch für die Probenmengen.

Im Abfallwirtschaftsbereich (Identifikationsanalytik) ist die Forderung nach Methoden der Schnellanalytik besonders zwingend.

## **2. Probleme der richtigen Probenahme**

Bei Altablagerungen und Altstandorten sind Schadstoffverteilungen sowohl flächenhaft als auch in der Tiefe außerordentlich heterogen. Dazu kommt die Heterogenität der Altablagerung. Dadurch werden durch unsachgemäße und nicht unmittelbar kontrollfähige Probenahme Fehler von vielen hundert Prozent verursacht, die in einem eklatanten Mißverhältnis zum Aufwand bei der Analyse des Probematerials steht /5, 6/.

Probenahmemengen und Raster sind nicht einheitlich geregelt. Es gibt keine allgemein anerkannten oder verbindlichen Vorschriften für die Entnahme von Bodenproben, für deren Untersuchung oder für die Bewertung der Ergebnisse. Modellhafte Ansätze für Rasteranordnungen sind bei Nothbaum /7/ zu finden.

Unter Verwendung Thiessenscher Polygone (Bedeckung der Fläche mit identischen Elementarzellen) versucht Bunge /8/ die Trefferwahrscheinlichkeit zur Entdeckung eines kreisförmigen Schadstoffherdes in einem Rasternetz zu fassen. Bei einer Altlastfläche von 500 m<sup>2</sup> und einem Schadstoffherd von 25 m<sup>2</sup> sind bei einer 100%igen Treffsicherheit im Quadratraster 31 Probenahmestellen einzurichten. Schadstoffverteilungen im Boden sind aber weder kreisförmig noch in der Tiefe homogen.

Das Ganze wird durch die praktisch nicht lösbare Problematik einer repräsentativen Probenahme bei ruhendem Haufwerk verschärft /9, 10/.

Der Mangel an zertifizierten Methoden und Qualitätskriterien für die Probenahme im Umwelt- und Altlastenbereich /11/ hat, basierend auf einer Ausschreibung der EU im Rahmen des Programms „Normen, Meß- und Prüfverfahren“ vom 15. Juni 1995 zu einem von der Universität Saarland /12/ koordinierten Verbundprojekt geführt, bei dem auf einer in der Schweiz befindlichen Testfläche (ca. 10000 m<sup>2</sup> Immisionsbelastung durch Metallrecycling) zeitlich aufeinander abgestimmte vergleichende Beprobungen auf festgelegten Flächen durchgeführt werden.

Selbst bei der Probenvorbehandlung kommt es trotz vorhandener Normung (DIN ISO 1164 E 04/94) zu erheblichen Fehlern bei der Durchführung von Homogenisierungs-, Trocknungs-, Klassierungs-, Zerkleinerungs- und Teilungsschritten des Probematerials. Die Vorschriften sind im allgemeinen für organische Kontaminationen nicht anwendbar.

## **3. Einsatzmöglichkeiten, Planung und Strategien der Vor-Ort-Analytik**

Durch den Rechtsraum der Bewertung von Umweltgefährdungen können derzeit Methoden der Vor-Ort-Analytik nur als Screening-Methoden eingesetzt werden mit notwendiger Validierung der Ergebnisse durch justiziable Analytik.

Der Einsatz von Vorort-Analytik ist zwingend notwendig im Bereich

1. der Havarieanalytik (Feuerwehr, Schadstoffunfall-Bekämpfungsschiffe),
2. der abfallwirtschaftlichen Schnellanalytik,
3. der Anlagenüberwachung,
4. des Arbeitsschutzes bei Altlastenerkundung und Sanierung gefährdender Standorte (treaty verification),
5. der Sanierungsbegleitung,
6. der Umweltkriminalität.

Die Anwendung von Methoden der Vorort-Analytik bei Bodenuntersuchungen ist abhängig:

- \* vom Kostenvergleich zwischen Feld- und Laboranalytik,
- \* von Anforderungen zur Beprobungsoptimierung und Richtigkeit der Probenahme,
- \* von den Forderungen der schnellen Bereitstellung von Daten.

Auswahl und Umfang einzusetzender Vor-Ort-Analytik ist eine Funktion von:

- \* spezifischer Standortgegebenheit
- \* erwarteter Aussage (Beweisniveau, relative/absolute Gefährdungseinschätzung)
- \* übergeordnete Problemstellung (Erkundung, Sanierung, Überwachung)

Entscheidungsgrößen der Planung sind dabei:

- \* Verfügbarkeit der Analysentechnik,
- \* summarische Information (bspw. FID-Wert oder PID-Wert),
- \* Ermittlung des Schadstoffspektrums (Screening),
- \* Bestimmung ausgewählter Einzelstoffverteilungen (Mapping).

In Tabelle 1 sind die analytischen Möglichkeiten der Vor-Ort-Analytik zusammengefaßt. Neben der Untersuchung der Anwendungsmöglichkeiten der Sensorik als analytische Schnellverfahren unter Einbindung chemometrischer Betrachtungen besteht bezüglich der Entwicklung schneller Probeaufbereitungsverfahren noch erheblicher Forschungsbedarf. Eine umfassendere Übersicht ist bei Schwedt /13/ zu finden.

Grundsatz der Anwendungsstrategie von Vorort-Meßtechnik ist die Auswahl nach Mobilität und Schnelligkeit.

Die Strategie bei Auswahl und Einsatz von Vor-Ort-Meßtechnik wird bestimmt durch die Größen:

- \* Zeitbedarf,
- \* Informationsbedarf mit dem Ziel
  - Belastungszustand
  - Optimierung der Probenahme
  - Ersatz der Laboranalytik.

Für den konkreten Untersuchungsfall ist deshalb bezüglich der zu bestimmenden Parameter eine branchen- und fallspezifische Vorgehensweise sinnvoll. Der prinzipielle Ansatz der Vor-Ort-Analytik bei der Einschätzung von Bodenbelastungen sollte darin bestehen, schnell viele halbquantitative Aussagen eingeschränkter analytischer Präzision zu erzeugen, um dadurch eine optimierte Probennahme ausgewählter Proben für eine validierende Laboranalytik zu sichern.

### Aufgabenstellung

- Screening auf Organika
- Element - Screening (toxische SM)
- Meßeffect - Screening on site und in situ (Penetrometer)
- - Summenparameter - Screening
- - selektives Mapping

### Auswahlkriterien

1. Zeitbedarf
2. kein clean up
3. großer Dynamikbereich
4. positiv falsche Ergebnisse
5. geringe Querempfindlichkeiten
6. Robustheit, Bedienkomfort
7. Minimum an Energiebedarf und Größe

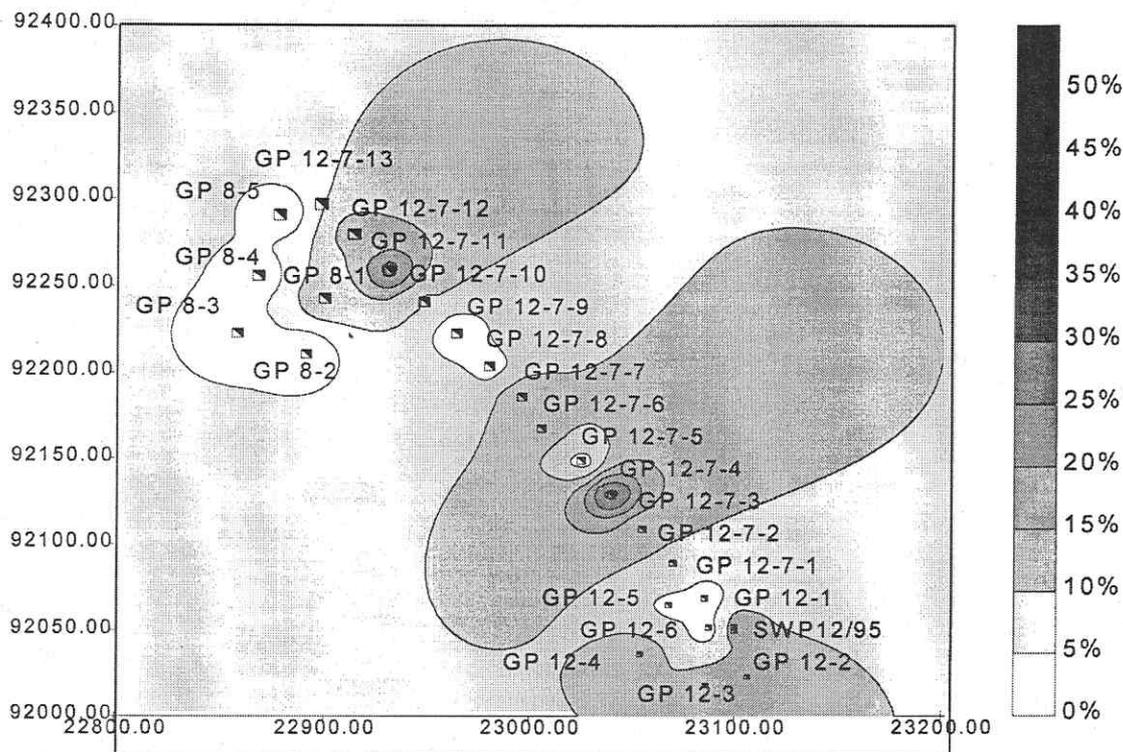
### Hardware

- ⇒ Feldparametermeßtechnik (T, pH, rH, LF, DO)
- ⇒ Monitoring Systeme (PID, FID, ECD, IMS, Prüfröhrchen)
- ⇒ Sensorik, ISE, IA
- ⇒ EDRFA, Photometrie (Küvettestests), Voltammetrie
- ⇒ transportable GC, GC/MS
- ⇒ FTIR, NDIR, NIR
- ⇒ HPLC, HPTLC, IC

### Probenaufbereitung

- Purge & Trap, Spray & Trap
- dynamische Head Space mit Adsorbertrap oder Impinger  
(auch in situ ohne Probenahme)
- Schnelleextraktionen (Lösungsmittel, Wasser)
- SPE, SPME, (SFE + ASE)

Tab. 1: Analytische Möglichkeiten der Vor-Ort - Analytik



Methangehalte (Vol.%) eines Deponietransektes (NDIR-Messungen)

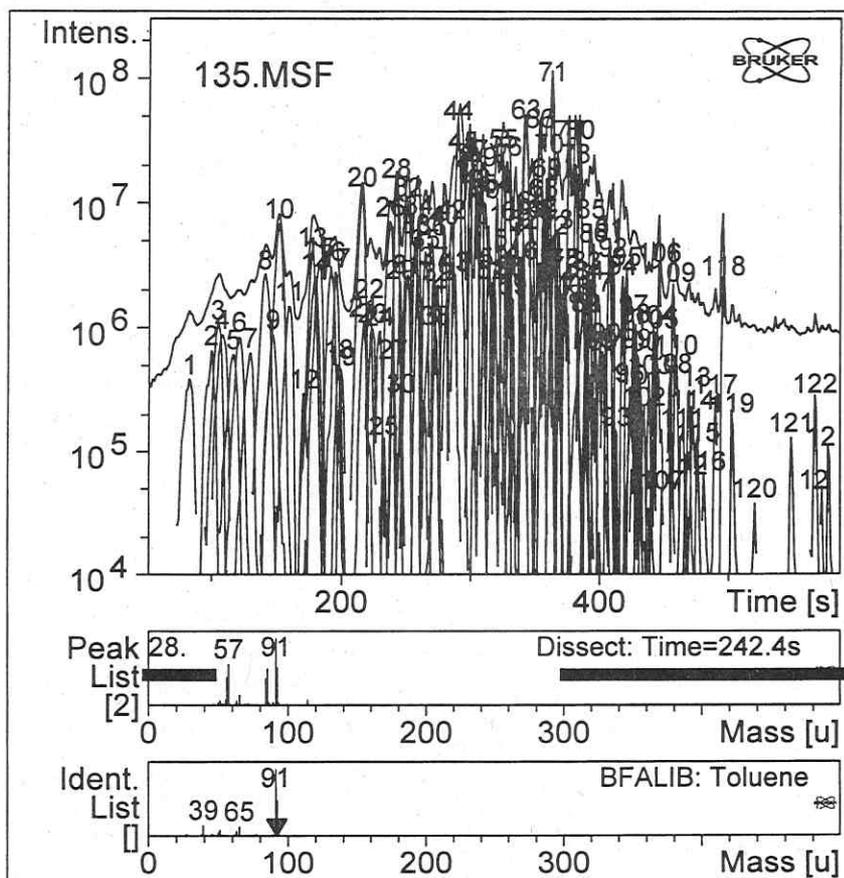


Abb. 1: Vor-Ort-Deponiegasanalyse (124 Komponenten, 28=Toluol) mit GC/MS (TENAX-Trap in 2m Tiefe, Bruker EM 640, 12m DB5, Analysenzeit=10min)

Ein häufig zu findender Ansatz ist die Messung der Bodenluft mit globalen Sensoren. Probleme ergeben sich aus dem Ausbreitungsverhalten, der Flüchtigkeit der Kontaminanten, der stofflichen Zusammensetzung und den Bodentemperaturen. In Abb.1 ist die laterale Methangasverteilung über einen Deponietransekt und die mittels GC/MS ermittelte stoffliche Vielfalt einer Deponiegasprobe gegenübergestellt, wobei keine Zusammenhänge zwischen Methangehalt und organischen Spurenstoffen bei erheblich und kleinräumig (Meterbereich) schwankender Zusammensetzung ableitbar sind.

Ein weitergehender methodischer Ansatz zur Überbrückung des Widerspruchs zwischen präziser, aber kostenintensiver Einzelprobenanalytik und mangelnder Richtigkeit der Probe, besteht in der Anwendung hochqualifizierter Vor-Ort Meßtechnik in Meßfahrzeugen /14/ bei eingeschränkter Präzision der Analytik, aber hoher Standortinformationsdichte, durch Kombination von Probenahme, Probeaufbereitung - sofern erforderlich, und Analytik unmittelbar am Standort.

#### 4. Anwendungsbeispiele der Vor-Ort-Analytik\*

Vor-Ort-Analytik ist in aller Regel an einen Fahrzeugträger gebunden. Im allgemeinen ist moderne Laboranalytik so transportfest, daß sie in Fahrzeugen transportgesichert mitgeführt und am Einsatzort installiert werden kann. In nur bescheidenem Umfang ist verfügbare Analysentechnik von vornherein für den Vor-Ort - Einsatz konzipiert. Vielfach fehlt aber noch eine ausreichende Felderprobung der Systeme.

Wesentliche Gesichtspunkte der seit 1991 betriebenen mobilen Analytik im UFZ /15/ ist die Kombination hochqualifizierter Analytik (Gaschromatographie/Massenspektrometrie und energidispersive Röntgenfluoreszenzanalyse) mit eigenständiger Probenahme und Probeaufbereitung am Untersuchungsstandort und die interdisziplinäre Forschungsarbeit in großräumigen Landschaftsausschnitten. Auswahlkriterium für die Gerätetechnik ist hier die bivalente Nutzung im Feld und im Labor.

##### 4.1 Elementanalytik mittels mobiler EDRFA

Die EDRFA (energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse) ist ein zerstörungsfreies Multielementanalysenverfahren, welches mit geringem Aufwand bei der Probenvorbereitung (Feinmahlen auf  $< 0.1$  mm) auskommt und notfalls bei eingeschränkter Präzision auch ohne jedes Probenhandling eingesetzt werden kann. Im Feldeinsatz hat sich die Kombination Röntgenröhre - thermoelektrisch gekühlter Si(Li) - Halbleiterdetektor unter Verwendung eines Notstromaggregates bewährt. Damit lassen sich vernünftige Nachweisgrenzen im Bereich der Klärschlammverordnung erhalten und bei längeren Feldeinsätzen ist Unabhängigkeit von der Flüssigstickstoffversorgung gegeben. Wegen der erforderlichen, aber einfachen Probenaufbereitung (Trocknen, Mahlen) ist eine ortsunabhängige Energieversorgung zwingender Bestandteil mobiler Analytik.

Im Meßfahrzeug des UFZ ist eine peltiergekühlte Meßanordnung von NORAN (Spectrace TX 6000) als dem einzigen Anbieter solcher Technik seit 1991 ohne Störungen im Einsatz.

---

\* unter Mitwirkung von Dr. H.Borsdorf, Dr. H.Schelhorn, P.Fiedler, A.Freiberg, A.Lange, A.Rämmmler, M.Rudolph - UFZ/Analytik/Mobile Analytik

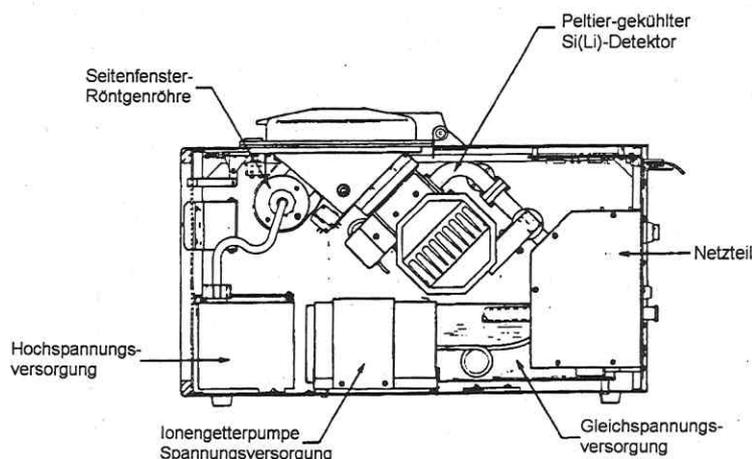
## Abb. 2: EDRFA TX-6000: Aufbau und technische Daten

### Detektor:

- Si(Li), 20 mm<sup>2</sup>
- 195 eV FWHM bei 5,9 keV
- Be - Fenster 0,0005"
- thermoelektrische Peltier-Kühlung

### Röntgenröhre:

- Bremsstrahlung, Rh
- Be - Fenster 0,0005"
- 6 - 50 kV in 1 kV - Schritten
- 0 - 0,35 mA in 0,01 mA - Schritten



### Filter:

- 2 Filter (Aluminium und Kupfer)

### Proben:

- fest, pulverförmig, flüssig oder Dünnschicht
- Durchmesser 1,25"

### Auswertesoftware:

- Hardwaresteuerung
- Peakentfaltung mit Least-Square-Fit

## Meßzyklus

Unter Feldbedingungen hat sich folgender Meßzyklus (unterteilt in drei Einzelschritte) mit einer Gesamtmeßzeit von ca. 15 min (Realtime) bewährt:

	„niedrige Ordnungszahlen“	„mittlere Ordnungszahlen“	„hohe Ordnungszahlen“
Spannung [kV]	12	29	45
Stromstärke [mA]	0,05	0,08	0,30
Filter	-	Aluminium	Kupfer
Livetime [s]	150	150	150
Elemente	K, Ca, Ti, Cr	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb, As	Cd, Sn, Sb, Ba

## Nachweisgrenzen

Die routinemäßig bestimmten Elemente und ihre Nachweisgrenzen in silikatischer Matrix unter den gewählten Meßbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Element	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb	As	Cd	Sn	Sb	Ba
Nachweisgrenze (LLD) [mg/kg]	200	280	60	36	54	200	2	10	12	12	12	6	6	6	6	9	70

In Abb. 2 sind Aufbau und technische Daten zusammengefaßt. Softwarebedingt ist die gleichzeitige Bestimmung von 17 Elementen möglich. Die inzwischen erfolgte Weiterentwicklung des Gerätesystems (QuanX von NORAN) erlaubt die simultane Bestimmung von 55 Elementen. Durch Erhöhung der Strahlleistung und verbesserter Signalverarbeitung ist eine Verbesserung der Nachweisgrenze um größer Faktor 2 möglich, so daß die vorgeschlagenen Bodenprüfwerte des Bodenschutzgesetzentwurfes für Kinderspielplätze ohne Probleme ermittelt werden können. Das Problem des Einsatzes solcher Gerätetechnik als Vorort-Analytik besteht in der schnellen Verarbeitung der anfallenden Datenflut.

Vergleichsmessungen (Beispiel Zn in Abb. 3) mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA)<sup>1</sup> von mittels EDRFA Vorort ausgemessenen Proben ergaben für eine Vielzahl der untersuchten Elemente eine gute Übereinstimmung.

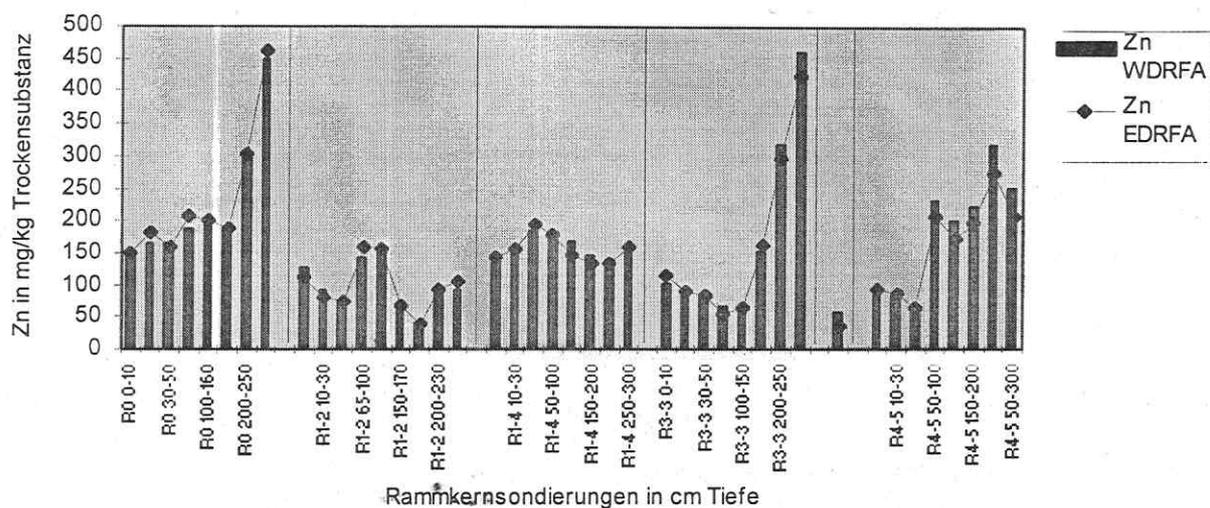


Abb. 3: Meßvergleich WDRFA / EDRFA für Zn in rammkernsondiertem Bodenprofilen

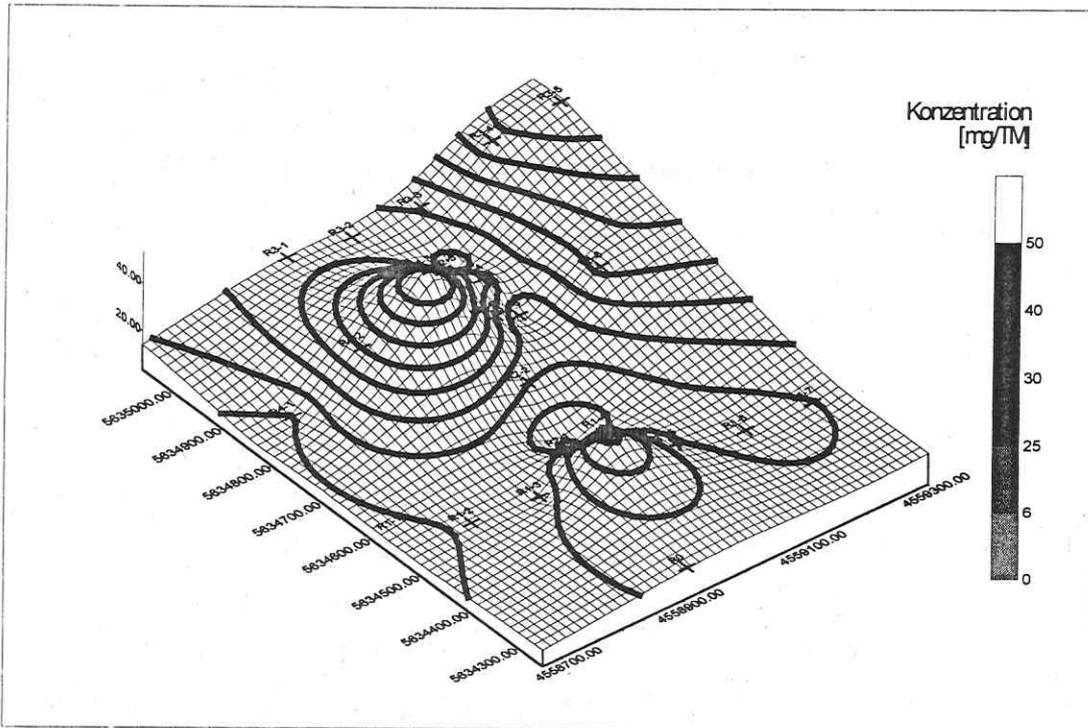
In Abb. 4 ist zur Demonstration der Notwendigkeit des Einsatzes von Vor-Ort-Analytik ein typischer Anwendungsfall der sondierungsbegleitenden EDRFA dargestellt, bei dem Untersuchungen zur Schwermetallbelastungen im großflächigen Deponieuntergrund (Kilometerraster) erforderlich waren. Neben der Einsparung von Kosten konnten die Rasterpunkte optimiert und gleichzeitig die Tiefenverteilung der wichtigsten Schwermetalle registriert werden. Die Verteilung der einzelnen Schwermetalle lateral und in die Tiefe unterschied sich erheblich, wie für den Fall der Arsenverteilung dokumentiert ist. Nach Abschluß der eine Woche dauernden Aufschlußarbeiten waren auch die entsprechenden Meßergebnisse verfügbar.

#### 4.2 GC-MS - Kopplung

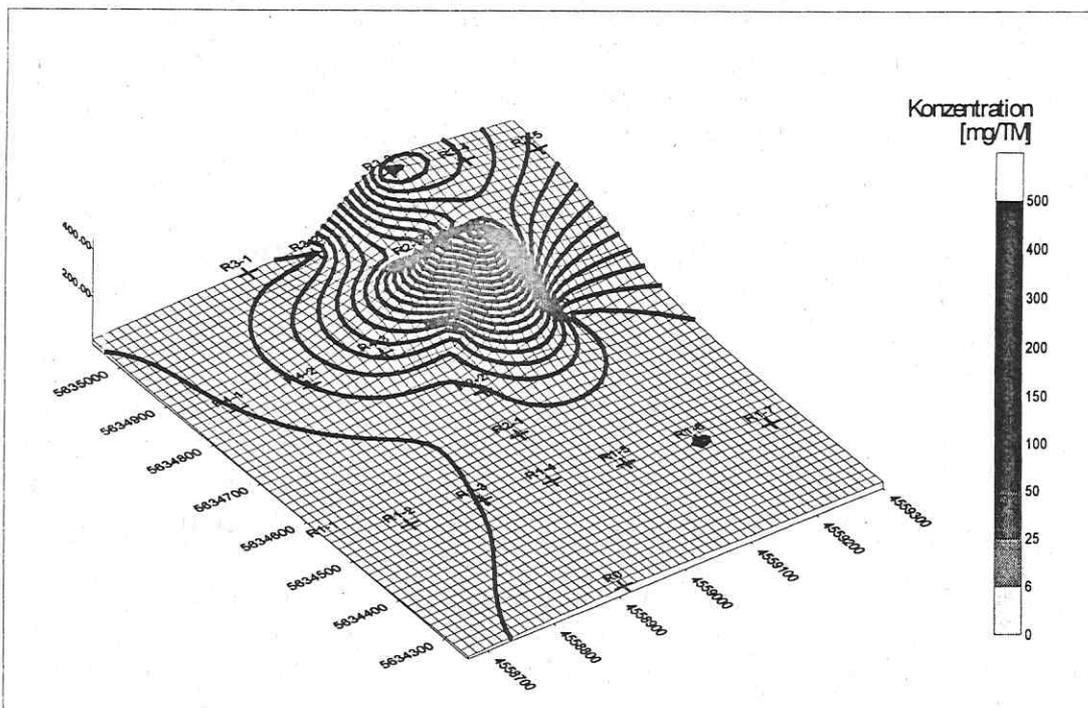
Das Meßfahrzeug des UFZ ist mit den GC/MS-Kopplungen MM 1 und EM 640 der Fa. Bruker-Franzen-Analytik Bremen ausgerüstet.

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ MM 1 ist mechanisch außerordentlich robust aufgebaut (militärische Variante im Spürpanzer Fuchs), so daß Messungen während der Fahrt des Meßfahrzeuges durchführbar sind (sog.

<sup>1</sup> Durchführung der WDRFA-Messungen durch Dr. Peter Morgenstern, UFZ / Sektion



As-Verteilung in 0,3-0,5m Tiefe



As-Verteilung in 2-2,5m Tiefe

Abb. 4: Anwendung der mobilen EDRFA zur Bestimmung der tiefenorientierten Schwermetallverteilung (Beispiel As - Deponieuntergrund)

Luftspürbetrieb). Am MM1 sind Headspace-Methoden als auch Thermodesorptionsverfahren die wesentlichen Aufgabetechniken /16/.

Neben der üblichen Verwendung von 20m - Säulen sind dabei auch Verfahren möglich, bei denen extrem kurze Kapillaren eingesetzt und über ein Sandwich von beheizbarer Silikonkautschukmembran und beheizbarem Andruckstempel in einer Art offener Headspace belastete Bodenproben ohne Probenvorbereitung oder deren Extrakte in weniger als 5min analysiert werden können.

Diese Technik eignet sich vor allem für die Schnellanalytik schwererflüchtiger Organika wie PAK, PCB, MKW und zur schnellen Rasterung kleinflächiger inhomogener Kontaminationen. Wegen der kurzen Säulen kommt es zu umfangreichen Koelutionen, so daß charakteristische Fragmentmassen oder wie im Falle der PAK die Molekülmassen als Meßgrößen verwendet werden.

Die Methode wird insbesondere von der Fa. MOBILAB Hamburg MM1 Umweltanalytik GmbH in der Routineanalytik eingesetzt (Mitt. J. Kübler von MOBILAB). Der Dynamikbereich des Analysenverfahrens geht über mehrere Größenordnungen.

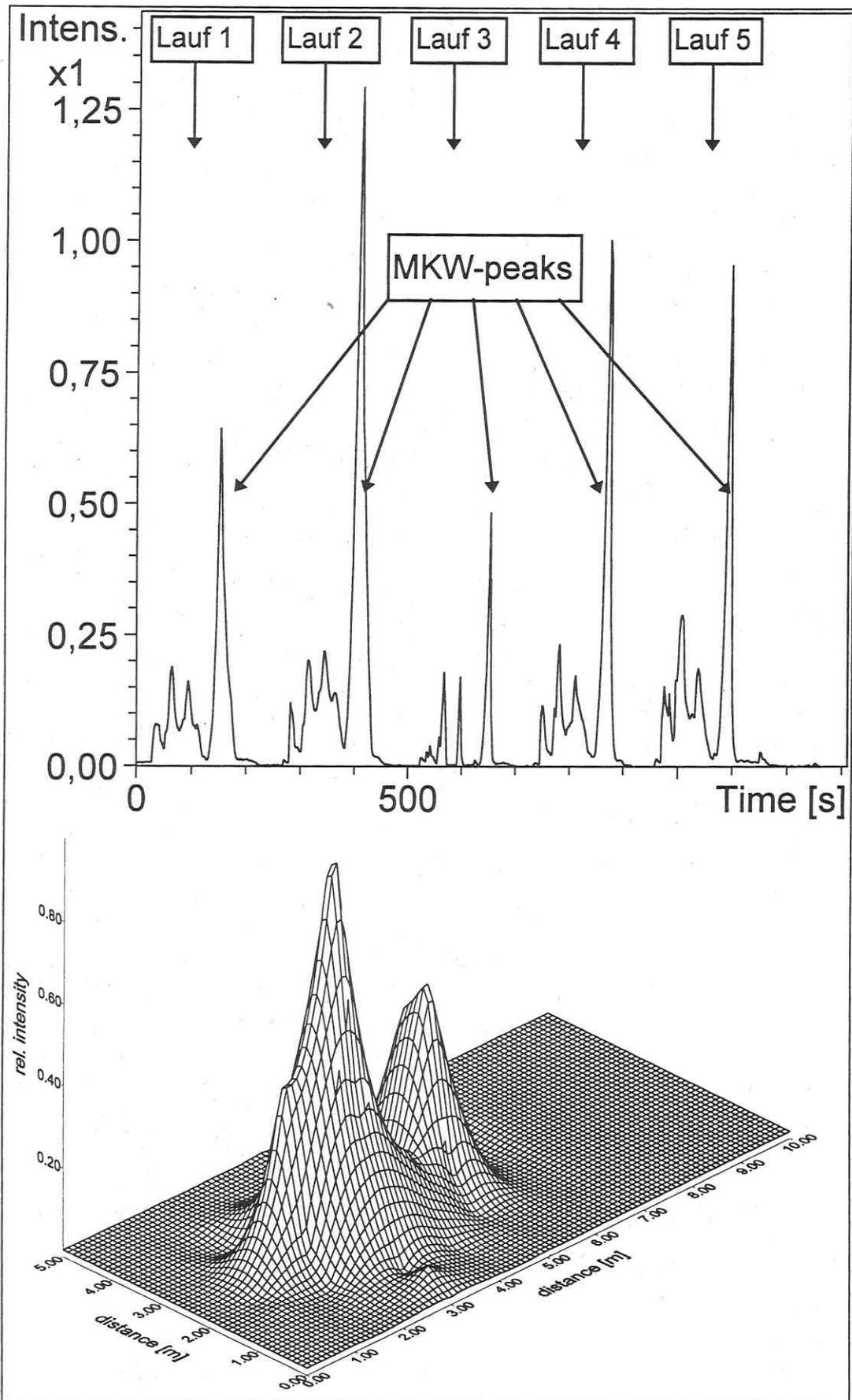
Als Beispiel für die Schnellanalyse kleinräumiger Kontaminationen ist in Abb. 5 die mittels Kurzsäulen - Schnellanalyse ermittelte Verteilung eines Faßauslaufes dargestellt. Neben einer Reihe Organika (u.a. Tetra, Tri, Per, Butylacetat) bestand die hauptsächlichliche Kontamination aus DK. Durch Entnahme von Bodenproben (47 Einzelproben) im Umkreis des Auslaufes und Extraktion der Bodenproben mit Aceton im Ultraschallbad konnten mit Taktzeiten von 210 s die Totalionenchromatogramme aufgenommen werden und über die Alkanfragmente (amu 47, 71, 85, 99) die MKW - Anteile bestimmt werden.

Wesentlich leistungsfähiger und speziell für die Umweltanalytik entwickelt ist das EM 640 /17/ der Fa. Bruker-Franzen mit seiner modularen Peripherie, welches unter Feldbedingungen den Schnellwechsel des GC-Moduls innerhalb von 5 min gestattet und über die Leistungsdaten eines modernen Laborgerätes verfügt.

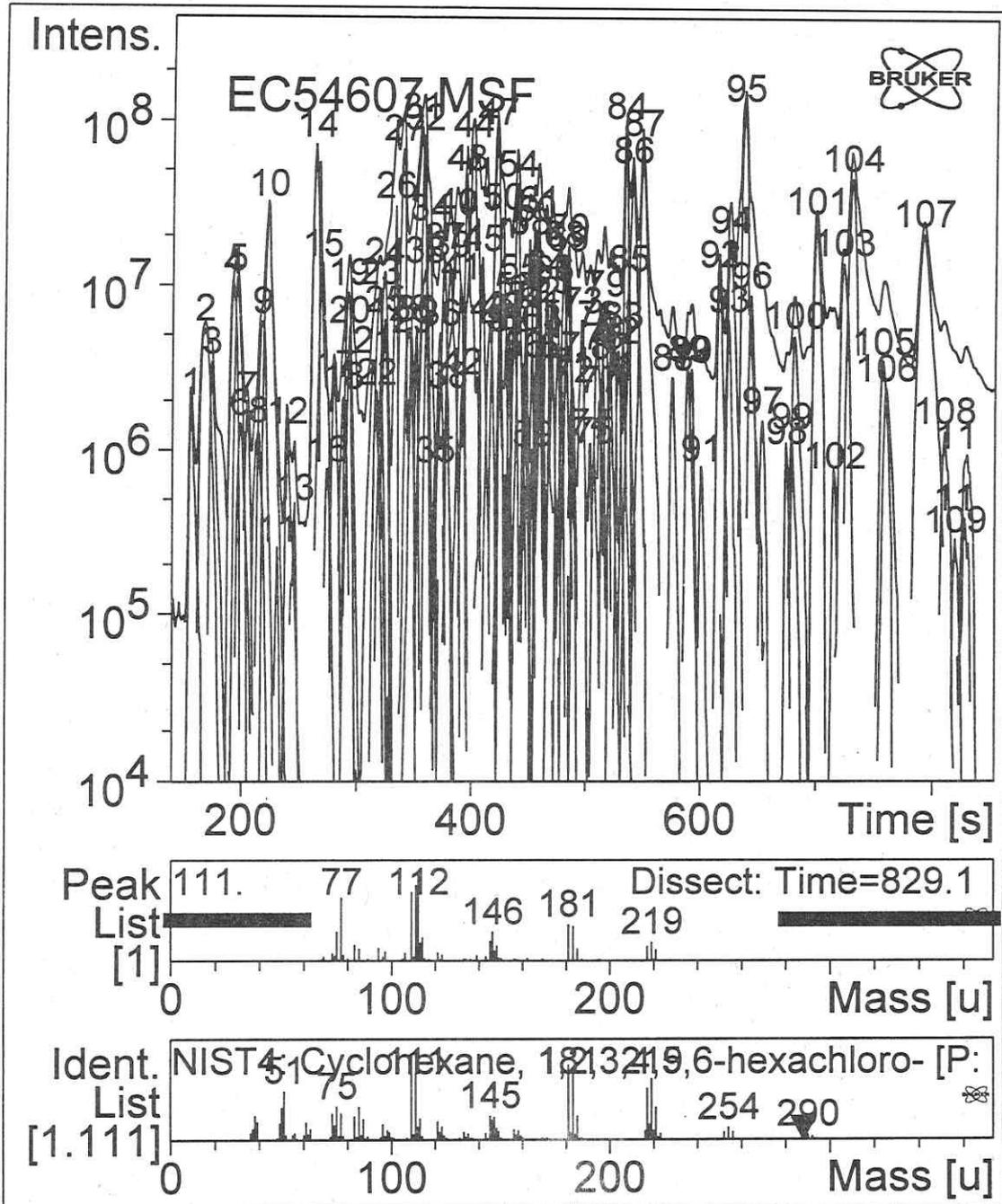
Durch das Arbeiten im Multitasking kann das Totalionenchromatogramm schon während des Laufes mit Hilfe von MS-Spektrendatenbanken und einer speziell für das System eingerichteten Auswertesoftware (Entfaltung von Spektren koeluierter Komponenten) bearbeitet und ausgewertet werden, wie in Abb. 6 demonstriert ist.

Die mobile GC/MS - Kopplung ist infolge ihrer analytischen Breitbandigkeit hervorragend für ein Screening unter Feldbedingungen geeignet. Damit ist die Laboranalytik allerdings nicht oder nur im Einzelfall ersetzbar. Der Vorteil der Vor - Ort - Analytik besteht vor allem in der schnellen Information über den Belastungszustand der Altlast und der Möglichkeit einer optimierten Probenahme für nachfolgende laboranalytische Untersuchungen an wenigen repräsentativen Proben.

Vergleichende Prüfungen ausgewählter Vor-Ort-Analytik-Geräte (Einsatz zur gleichen Zeit, am gleichen Ort und gleiche Sondierung) wurden unter Leitung der



**Abb. 5:** Untersuchung einer Bodenkontamination mit Kurzsäulen-GC/MS  
 US-Extraktion, 3.5 m GC-Säule, 47 Probenahmepunkte, 5 typische Läufe;  
 Verteilung der Mineralölkohlenwasserstoffe



**Abb. 6: Screening eines hochgradig belasteten Bodenhorizonts einer Chemiealtlast mittels GC/MS - Kopplung (TIC-Ausschnitt, Darstellung im logarithmischen Maßstab)**

- Bruker EM 640, Identifikation während des GC-Laufes mit der Bruker MS Postprocessing-Software von Bruker; Aufbereitung der bodenfeuchten Proben durch slurry Extraktion, On-Column-Injektion auf 12m DB5),

Identifikation von mehr als 130 Kontaminanten, bspw. 9=Trichlorethylen, 14=Toluen, 26=Ethylbenzen, 27=m/p-Xylen, 32=Tetrachloroethan, 84=Naphthalen, 87=Trichlorbenzen, 95=Chloronaphthalen, 107=Dimethoat, 111=Lindan

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg /18/ an Modellstandorten durchgeführt.

Die bisher angestellten Untersuchungen sind als erster Versuch zu werten, analytische Verfahren und Meßtechniken unter Feldbedingungen einzusetzen, ihre Feldfähigkeit zu testen, Responsezeiten zwischen Probearbeitstellung und abrufbaren analytischen Daten zu ermitteln und den Aufwand (Zeit, Material, Personal) zu erfassen.

Ableitbare Aussagen aus den bisherigen Untersuchungen sind folgende:

- Erhalt analytischer Informationen innerhalb einer Woche am Standort.
- Trendübereinstimmung der verschiedenen Meßtechniken bezüglich der Kontaminationsprofile bei erheblichen Differenzen (Größenordnung!) bei den Analysenwerten.
- Probleme bei der feldtauglichen Konfektionierung der Gerätetechnik durch die Anbieter.
- erheblicher Forschungsbedarf für eine richtige Probenahme und Probeaufbereitung.
- Notwendigkeit der Entwicklung standardisierter Schnellverfahren zur Probeaufbereitung (auch mit S4 vergleichbare Elutionsverfahren).
- Entwicklung und Anwendung von für die Feldanalytik angepaßten Qualitätssicherungsverfahren.
- Forschungsbedarf für eine unter Feldbedingungen handhabbare Verknüpfung von analytischen Daten mit geostatistischen Methoden, Verfahren der Mustererkennung und Visualisierung der Kontaminationsverteilung zur Optimierung von Rastermaß und Probenahmestrategie.

## 5. Zusammenfassung

Die Suche nach einfacher Sensorik zur Vor-Ort - Analytik von Schadstoffbelastungen wird international intensiv betrieben. Der jeweils neueste Stand der Forschungen wird u. a. auf den im zweijährigen Zyklus veranstalteten EPA - Symposien /19/ über „Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals“ dargeboten. Die Vielfalt der Methoden ist groß, die Anwendungsbreite erheblich und die kommerzielle Verfügbarkeit klein. Schwerpunkte dabei sind die Entwicklung von Immunoassay-Systemen, die Entwicklung und Anwendung chemischer Sensoren, und von faseroptischen Methoden (etwa Fluoreszenzsonden), die Nutzung der Ionenmobilitätsspektrometrie in handgehaltener Form und von tragbaren Gaschromatographen, GC/MS - Kopplungen und RFA - Geräten, die Anwendung von Cone Penetrometern zur in situ - Messung, um einiges zu nennen. Die meisten Entwicklungen gestatten die Bestimmung weniger Einzelparameter oder stoffunspezifischer Größen. Von der Zahl der Anwendungsfälle und dem Umfang des analytischen Potentials (Zahl bestimmbarer Parameter, Dynamikbereich, Zeitaufwand) dominieren GC/MS - Kopplungen und RFA - Anwendungen.

Einführungsprobleme ergeben sich vor allem am Festhalten an vorgeschriebene Normen und Analysenverfahren. Die EPA geht dabei zumindest neue Wege, in dem sie auch Vor-Ort - Analysenverfahren zertifiziert, wenn der Gerätehersteller oder Verfahrensanbieter den Nachweis der Richtigkeit der analytischen Aussage beweist. Forschungsbedarf besteht vor allem in bezug auf richtige Probenahme und schnelle Probeaufbereitung unter Feldbedingungen.

Ob und welche Vor-Ort-Meßtechnik angewendet werden kann, ist letztlich von der Beschaffenheit des Standortes, der erwarteten Aussage, dem zulässigen Zeitfond und den Kosten abhängig. In vielen Fällen ist Vor-Ort-Analytik ein vernünftiger Ersatz der Laboranalytik.

## 6. Literatur

- /1/ GDCH-Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA):  
Altstoffbeurteilung zur Verbesserung der Umwelt, GDCH,  
Frankfurt/Main 1992, ISBN 3-924763-19-4 und  
BUA: Umweltrelevante Alte Stoffe - Auswahlkriterien und Stoffliste,  
VCH, Weinheim 1986, ISBN 3-527-26617-8.
- /2/ Hrsg.: Deutsches Institut für Normung,  
DIN-Taschenbuch, Abwasser-Analysenverfahren,  
Beuth Verlag, Berlin-Köln 19990, ISBN 3-410-12052-1.
- /3/ H. Hein, G. Schwedt: Richt- und Grenzwerte,  
Luft-Wasser-Boden-Abfall, Vogel-Verlag, Würzburg 1990.
- /4/ D. Barkowski et al: Zusammenstellung von Handlungswerten für die Medien  
Feststoffe, Wasser, Gas in V. Franzius, K. Wolf, E. Brandt (Hrsg.) Handbuch  
der Altlastensanierung, 15226, 2. Auflage, Dezember 1995, C.F. Müller-Verlag  
Heidelberg, ISBN 3-8114-9700-6.
- /5/ A. Rabich: Repräsentative Probenahme bei heterogene Feststoffen,  
Abfallwirtschaftsjournal 3 (1991), Nr.9, 501 - 510.
- /6/ G. Kraft: Probenahme an festen Stoffen, in  
H. Kienitz, R. Bock, W. Fresenius, W. Huber, G. Tölg: Analytiker-Taschenbuch,  
Bd.1, S. 1-17, Springer-Verlag 1980, ISBN 3-540-09594-2.
- /7/ N. Nothbaum, R.W. Scholz, Th.W. May: Probeplanung und Datenanalyse bei  
kontaminierten Böden, Erich Schmidt Verlag Berlin 1994, ISBN 3 503 03677 6
- /8/ R. Bunge: Probenahme auf Altlasten, altlasten spektrum 1/96, 14 - 18
- /9/ Hrsg. L.H.Keith: Principles of Environmental Sampling, ACS  
Professional Reference Book, 2<sup>nd</sup> ed., American Chemical Society  
1991, ISBN 0-8412-1437-9.
- /10/ U.S. EPA: Description and Sampling of Contaminated Soils,  
A Field Pocket Guide, EPA/625/12-91/002, November 1991, Technology  
Support Center, U.S. EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory,  
P.O.Box 93478, Las Vegas, NV 89193-3478.
- /11/ Ph. Quevauviller (1995): Conclusions of the workshop - improvements of trace  
element determination in plant matrices. The Sci. Total Environm. 176: 141-148

- /12/ G. Wagner, J. Sprengart, M.-E. Mohr: Vergleichsuntersuchung der Europäischen Richtlinien zur Probenahme und Probenbehandlung von Böden, Tagungsband S.85-92, 2.Tagung des Arbeitskreises „Probenahme“, TU Bergakademie Freiberg, 25.-26.Oktober 1996 in Freiberg/Sachsen.
- /13/ G. Schwedt: Mobile Umweltanalytik, Vogel Buchverlag, Würzburg 1995, ISBN 3-8023-1529-4.
- /14/ H. Müller, H.W. Zwanziger, J. Flachowsky: „Trace Analysis“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol B 5, pp 95 - 110, VCH, Weinheim 1994, ISBN 3-527-20135-1.
- /15/ J.Flachowsky: „Aufbau und Felderprobung mobiler Analysentechnik zur Bereitstellung eines Organokontaminationskatasters altlastverdächtiger Flächen im urbanen Ballungsgebiet des Leipziger Raumes“ Abschlußbericht zum BMFT-Förderprojekt, FKZ 0339419B, Mai 1991
- /16/ G. Matz, W. Schröder, J. Flachowsky: „On-Site Investigation of contaminated Soil by GC-MS and EDXRF-Techniques, Intern. KfK/TNO Conf on Contaminated Soil, May 1993, Berlin, Kluwer Academic Publishers, Vol I, 657-664, ISBN 0-7923-2328-9
- /17/ G. Baykut, B. Nölke, H.-P. Veters, G. Weiss: „Soil, Water, and Air Analysis using a new mobile mass spectrometer with modular sampling and inlet systems, AT - ONSITE, Vol I (1995) , 1, pp 34-41.
- /18/ „Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik in Sinsheim am Modellvorhaben ehemalige Fa. Reinig“, Berichtsnummer 23/96 und „Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG“ Berichtsnummer 27/96 im Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Karlsruhe, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung.
- /19/ Abstracts of the 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> International Symposium on „Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals“, Las Vegas, February 1993, 1995 and 1997, sponsored by U.S. EPA.

<b>VERBUNDVORHABEN</b>	Optimierung von Analyseverfahren zur umweltverträglichen Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden
<b>TEILPROJEKT 1</b>	Optimierung eines Vor-Ort-Analysenverfahrens für die Mineralölkohlenwasserstoffbestimmung mit mobiler GC-MS unter Berücksichtigung der Matrix bei Bodenproben
<b>PROJEKTLEITER</b>	Jürgen Kübler
<b>VERFASSER</b>	Jürgen Kübler, Gerhard Matz
<b>BERICHTSZEITRAUM</b>	07.94 bis 06.96
<b>DATUM</b>	11.1996

## I Einleitung:

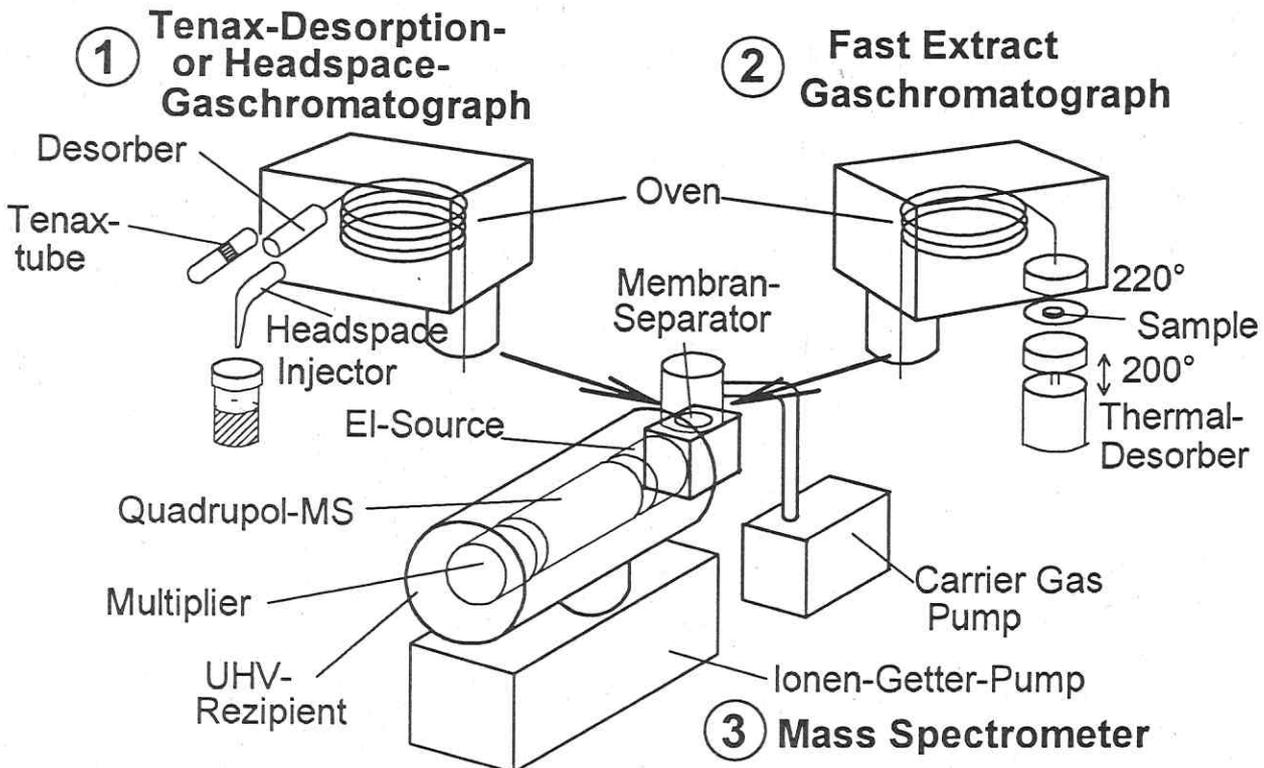
Im Rahmen dieses Teilprojektes wird eine schnelle umweltverträgliche Methode zur Mineralölbestimmung für mobile GC/MS vorgestellt. Mit minimalen Änderungen ist diese Methode auf Laborgeräte übertragbar.

## II MM1-Analytik

Der Unterschied des mobilen Massenspektrometers zu den herkömmlichen Labor-Massenspektrometern liegt in der Probenaufgabe. Bei dem BRUKER-FRANZEN-Gerät MM1 wird die Probe auf einen Probeteller appliziert, und durch Kontakt mit einer beheizten Sondenmembran zusammen mit Umgebungsluft in das Gerät gesogen und nicht wie bei konventionellen Geräten in einen Trägergasstrom injiziert. Dieses wird durch eine Pumpe ermöglicht, die zwischen GC Ausgang und Massenspektrometer geschaltet ist. Eine zwischen GC und MS gelegene Silikonmembran ermöglicht außerdem, daß begrenzte Mengen an Wasser von dem System toleriert werden können und kurze Säulen mit hohem Gasfluß eingesetzt werden können, ohne daß das Vakuum abfällt.

In der Abbildung 1 ist der Aufbau des mobilen GC/MS-Systems dargestellt.

Abbildung 1: Aufbau des Quadrupolgerätes



Die Probenaufgabe erlaubt neue schnelle Methoden, die keine aufwendige Probenaufbereitung mit umweltschädlichen halogenierten Lösemitteln erfordern. Die feuchte Probe (ca. 3g) wird gewogen, mit drei deuterierten internen Standards versetzt und anschließend im Ultraschallbad ca. 5 - 15 Minuten mit 10 ml Aceton extrahiert und zentrifugiert.

Aceton als Lösungsmittel hat den Vorteil, daß das in der Probe verbliebene Wasser vollständig aufgenommen wird und dadurch der bei anderen Extraktionsmethoden erforderliche Trocknungsschritt (z.B. verreiben mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) gespart werden kann. Der Wassergehalt im Aceton wird später durch den GC/MS-Lauf über die Ionenspur 18 amu ermittelt.

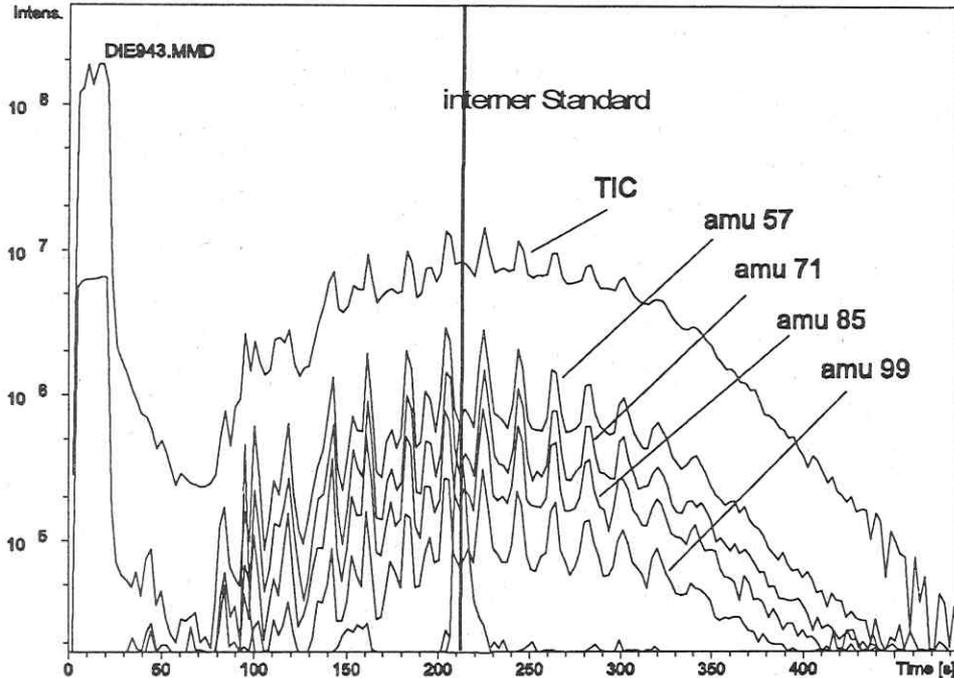
Ein Aliquot des Extraktes wird auf einen Teflonfolienträger appliziert und durch Kontakt mit dem 240 °C heißen Sondenkopf der Schnelleinlaßsonde injiziert. Die Substanzen gelangen auf einer 3 m kurzen GC-Quarz-Kapillarsäule (SE 54) zum Massenspektrometer.

Die Moleküle werden mit Elektronen beschossen und ionisiert. Bei Überschreitung der Ionisationsenergie des Moleküls werden Ionenbruchstücke gebildet. In der Recheneinheit werden diese als Massenspektren im Sekundentakt in einem Massenbereich von

15-400 amu aufgezeichnet, aus denen Chromatogramme mit frei wählbaren Ionenbereichen berechnet werden können.

Ein typischer GC/MS-Lauf für Diesel ist in der Abbildung 2 dargestellt.

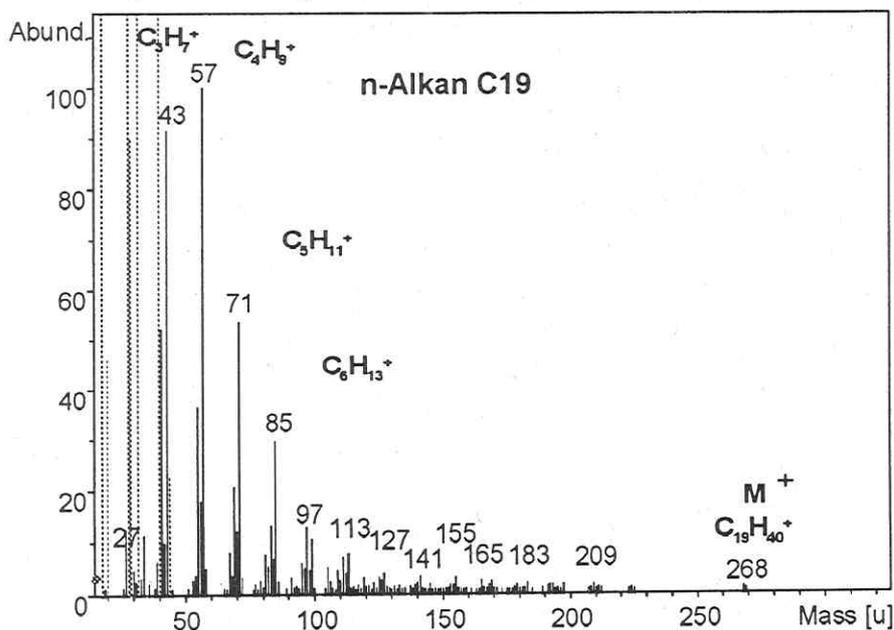
Abbildung 2: Totalionenstrom und Ionenspuren bei Diesel



Das Chromatogramm ist logarithmisch dargestellt. Anhand der typischen Ionenspuren für aliphatische gesättigte Verbindungen (57, 71, 85, 99) kann das Mineralöl sehr selektiv bestimmt werden.

Ein Massenspektrum des Aliphaten mit der Kettenlänge von 19 C-Atomen aus der Referenzsubstanz Diesel ist in der Abbildung 3 dargestellt.

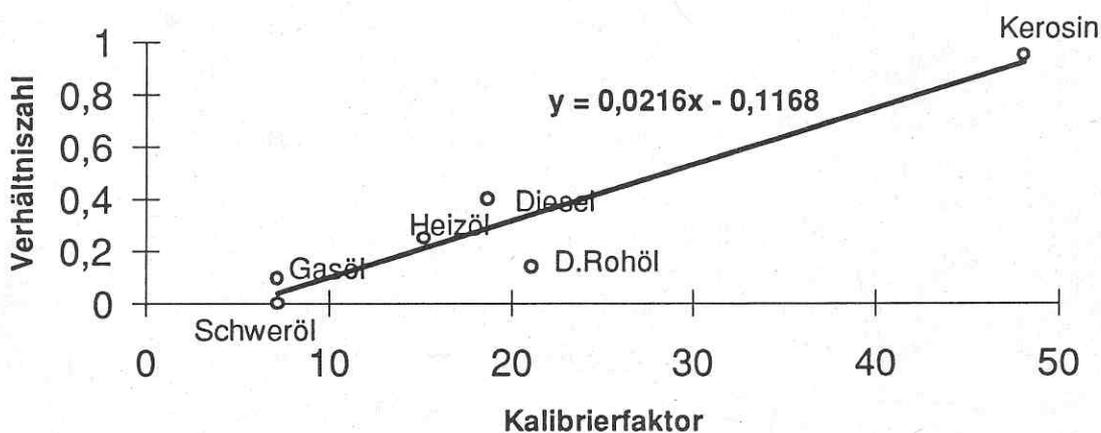
Abbildung 3: Massenspektrum eines Aliphaten aus Diesel



Das Ionenbruchstück  $C_3H_7^+$  ist am intensivsten und erzeugt bei der Auswertung die größten Signale. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Kettenlänge der Alkylreste und der Häufigkeit, mit der sie in anderen Verbindungen auftreten können. Das Ionenfragment amu 71 ( $C_5H_{11}^+$ ) wird gewählt, da es die geringste Querempfindlichkeit bei hoher Intensität besitzt.

Zur Kalibration des Systems werden 6 Referenzöle nach DIN 32 645 über drei Dekaden (jeweils 30 Meßpunkte) vermessen. Die Auswertung der Kalibrierung erfolgt über die Ionenspur 71 in Relation zu den deuterierten internen Standards. Per Postulat wird die Retentionszeit des internen Standards d10-Anthracen dazu genutzt, den kurzkettigen Mineralölbereich zu definieren. Dazu werden alle Mineralölkohlenwasserstoffe, die vor dem internen Standard eluieren als kurzkettig eingestuft. Das Integral der Ionenspur 71 vom Lösemittelpeak bis zum internen Standard für wird in das Verhältnis zum Integral der Ionenspur 71 über den gesamten GC/MS-Lauf gesetzt. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der integrierten Fläche des kurzkettigen Anteils zu der gesamten Fläche mit der jeweiligen Steigung der Kalibriergeraden. In der Abbildung 4 ist der jeweilige Umrechnungsfaktor zum Verhältnis kurzkettig/gesamt der MKW dargestellt.

Abbildung 4: Korrelation des Kalibrierfaktors mit der Kettenlänge



Über das Verhältnis des kurzkettigen zum gesamten Bereich, läßt sich über die Steigung der zugehörige Kalibrierfaktor ermitteln. Dadurch können auch nicht als Standard vorliegende Mineralöle quantifiziert werden.

Die Quantifizierung der Mineralöle kann mit drei Methoden durchgeführt werden:

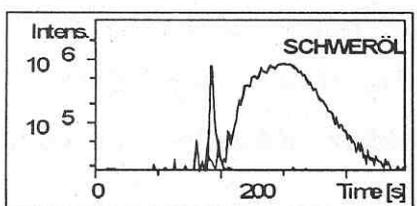
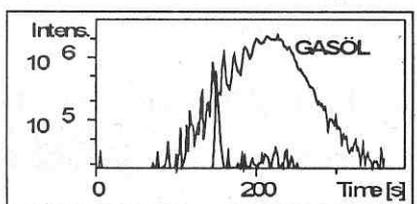
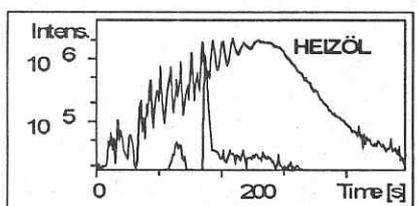
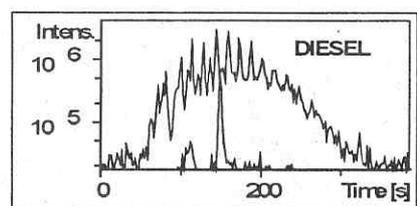
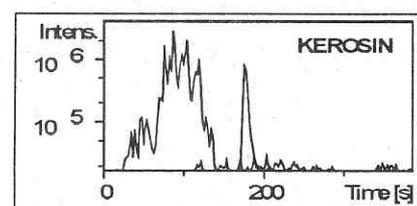
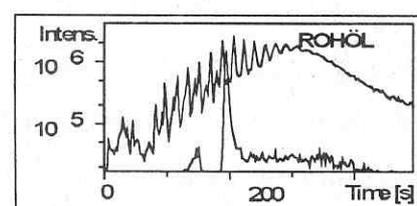
- durch Kalibriergerade der jeweiligen am besten passenden Referenzsubstanz
- durch Quantifizierung des kurzkettigen Bereichs über Kerosin und des langkettigen Bereichs über Gasöl
- durch den variablen Kalibrierfaktor

### III Spezifizierung von Mineralöl

Als wesentlicher Vorteil bei der gaschromatographischen-massenselektiven Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen ist neben der Quantifizierung, die Spezifizierung der untersuchten Öle zu betrachten. Anhand der Art des Öles können Aussagen über die Mobilität und Herkunft der Mineralöle getroffen werden.

In der Abbildung 5 sind die Chromatogramme von verschiedenen Ölen dargestellt.

Abbildung 5: Chromatogramme der verschiedenen Öle



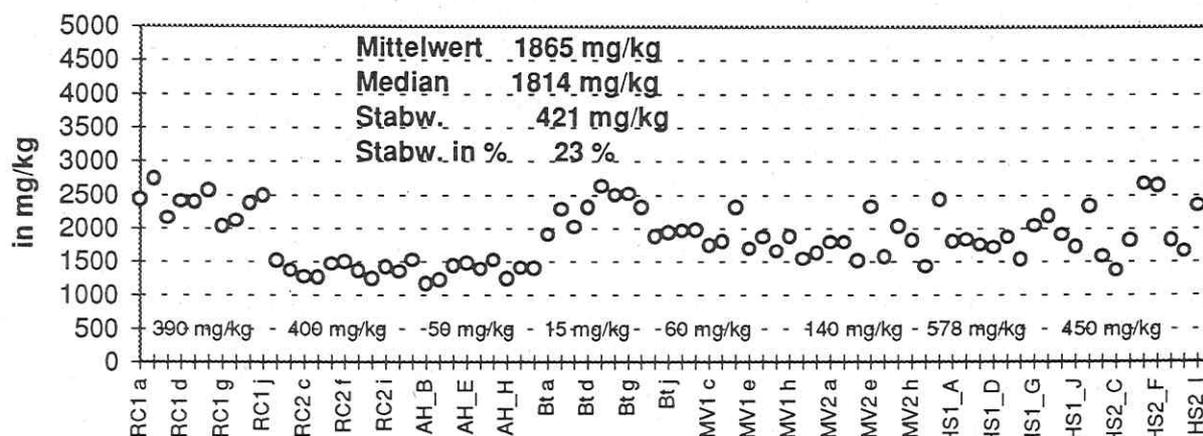
Verhältnis Die Betrachtung der Chromatogramme macht  
 0,15 die unterschiedliche Zusammensetzung der Öle deutlich. Das Ausgangsprodukt Rohöl ist oben abgebildet. Das Verteilungsmuster von Rohöl zeigt, daß die raffinierten Öle zu  
 1 Teilbereichen des Rohöles passen. Der weitläufigen Meinung, Diesel und Heizöl seien das gleiche Mineralölprodukt, kann sofort visuell widersprochen werden. Diesel ist ein  
 0,4 Mitteldestillat und Heizöl wird durch eine Mischung aus Gasöl und Kerosin erzielt. Dadurch ergeben sich deutlich andere Verhältnisse vom kurzkettigen Bereich zum gesamten Bereich.  
 0,2 Bei der Betrachtung der Maxima der MKW zeigt sich deutlich die Verschiebung vom kurzkettigen Bereich beim Kerosin zum langkettigen Bereich beim Schweröl.  
 0,1 Dadurch sind zwei Kenngrößen aufgezeigt, anhand derer Mineralöl spezifiziert werden kann. Jedoch muß einschränkend erwähnt werden, daß bei stark abgebauten Ölen eine  
 0,01 Typisierung deutlich erschwert, bis unmöglich wird.

#### IV Homogenität der Referenzproben

8 künstlich mit einem Diesel-, bzw. Gasölgehalt von 2000 mg/kg kontaminierte Referenzproben wurden an die verschiedenen Empfänger der Referenzstandards übersandt. Dabei handelt es sich um unterschiedliche, zum Teil schwierige Matrices wie Bauschutt, Müllverbrennungsschlacke, Hafensediment und Böden.

Durch jeweils 10 Einzeluntersuchungen wird die Homogenisierbarkeit der Referenzproben untersucht. In der Abbildung 9 sind die Analysenwerte der verschiedenen Referenzproben dargestellt. Die jeweiligen Blindwerte der verschiedenen Materialien sind beigegefügt.

Abbildung 6: Homogenität der Referenzproben



Eine Bewertung und Diskussion der Analysendaten erfolgt im Vergleich mit den Daten des UBA und des UFZ in einem folgenden Beitrag.

#### V Realproben

31 reale Bodenproben sind von der Universität Hamburg (Institut für Bodenkunde) geteilt und anschließend an die verschiedenen Projektteilnehmer verschickt worden. Diese Realproben sollen relativ zeitgleich untersucht und dadurch die Analysenmethoden vergleichen.

Das Ergebnis des Analysenvergleichs wird in einem folgenden Beitrag diskutiert.

## **VI Zusammenfassung**

Organische Einzelstoff- und Summenparameter können schnell Vor-Ort mit mobiler GC/MS bestimmt werden. Damit können bei einer ausreichenden Nachweisstärke Untersuchungen Vor-Ort gesteuert und lange Wartezeiten, bzw. Nachbesserungen vermieden werden. Probenveränderungen durch lange Transportzeiten entfallen. Die analytisch wichtigen Informationen über die Probenahme und über die Untersuchungsfläche sind - da Vor-Ort- gegeben.

Verunreinigte Böden mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) sind als häufigster Schadensfall einzustufen. Das entwickelte Verfahren beinhaltet die Spezifizierung von MKW und damit die Einstufung der Mobilität von MKW.

Drei Verfahren zur Auswertung sind entwickelt worden, mit denen bekannte Mineralöle und unbekannte Mineralöle quantifiziert werden können.

Durch den massenselektiven Detektor können ebenfalls Einzelstoffe wie PAK, CKW aus dem gleichen Analysenlauf bestimmt werden.

## ***Bestimmung von Mineralölkontaminationen in Böden und Abfall - Entwicklung eines gaschromatographischen Analysenverfahrens -***

Peter Lepom, Umweltbundesamt Berlin

### 1. Einleitung

Der Parameter Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) ist wahrscheinlich der am häufigsten analysierte Parameter in vielen Umweltlaboratorien, die im Bereich der Erfassung, Bewertung und Sanierung von Altlastenverdachtsflächen tätig sind. In Deutschland bedient man sich bei der Analyse von Mineralölkontaminationen in Bodenproben in der Regel der LAGA-Richtlinie "Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Abfall" KW/85. Als Extraktionsmittel wird 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Freon) eingesetzt. Die Quantifizierung erfolgt als Summe der Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) entsprechend der DIN 38409 Teil 18 (DEV H 18) mittels Infrarotspektroskopie. Eine ordnungsgemäße Anwendung der Methode, insbesondere auch im Rahmen von Vollzugsaufgaben scheint mittelfristig nicht sichergestellt, da eine Bereitstellung der benötigten Lösungsmittelmengen in der entsprechenden Qualität und zu einem akzeptablen Preis infolge des sich in den Industrienationen vollziehenden Ausstiegs aus der Produktion und Anwendung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) fraglich erscheint. Bereits heute ist die Anwendung des die Ozonschicht schädigenden Extraktionsmittels nur infolge einer Ausnahmegenehmigung möglich. Aus diesem Grund ist es dringend erforderlich alternative Analysenverfahren für die Bestimmung von MKW, die auf den Einsatz von FCKW verzichten, zur Normungsreife zu entwickeln.

Ein weiteres Problem des bisher üblichen Analysenverfahrens besteht in der Schwierigkeit der Interpretation der Analysenergebnisse in Hinblick auf die Bewertung einer Altlastenverdachtsfläche bezüglich ihres Grundwassergefährdungspotentials. Das IR-spektroskopische Verfahren bietet kaum Möglichkeiten zwischen verschiedenen Ölen zu differenzieren, zwischen Kohlenwasserstoffen anthropogenen bzw. biogenen Ursprungs zu unterscheiden oder Aussagen zum Siedebereich der Mineralölkontamination und damit zur zu erwartenden Wasserlöslichkeit und Mobilität zu treffen. Dies kann im ungünstigsten Fall, werden nicht zusätzliche analytische Untersuchungen durchgeführt und zur Bewertung herangezogen, zu falschen Sanierungsentscheidungen führen und damit erhebliche nicht gerechtfertigte Kosten verursachen. Neben dem Verzicht auf den Einsatz von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan oder anderen halogenierten Kohlenwasserstoffen als Extraktionsmittel sollte eine neues analytisches Bestimmungsverfahren deshalb zumindest Hinweise über die qualitative Zusammensetzung der Mineralölkontamination liefern. Legt man diese beiden Forderungen zu Grunde muß dem eigentlichen Bestimmungsschritt eine zumindest teilweise

Trennung des komplexen Kohlenwasserstoffgemisches vorangehen. Dazu bieten sich diverse chromatographische Trenntechniken wie Dünnschichtchromatographie, Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie sowie die Kapillargaschromatographie mit geeigneten Detektionssystemen an. Nachfolgend soll ein kapillargaschromatographisches Verfahren für die quantitative Bestimmung von MKW in Böden, welches auf einer von der internationalen Normingsorganisation ISO vorgeschlagenen Methode (ISO Technical Report 11046, 1994: Soil quality - Determination of mineral oil content - Method by infrared spectrometry and gas chromatography), Arbeiten im Rahmen von CEN/TC292/WG5 (Analysis of waste - selected group parameters) sowie eigenen Entwicklungen beruht, vorgestellt werden.

## 2. Beschreibung der Methode und Ergebnisse

### 2.1 Definition

Mineralölkohlenwasserstoffe im Sinne dieser Methode sind Verbindungen, die mit Aceton/n-Heptan (2+1) aus der Bodenprobe extrahierbar sind, nicht an Kieselgel adsorbieren und mit Retentionszeiten, die zwischen denen des n-Nonans (C<sub>9</sub>) und des n-Tetracontans (C<sub>40</sub>) liegen, von einer unpolaren Kapillarsäule eluieren.

### 2.2 Anwendungsbereich

Die Methode ist anwendbar für Böden mit MKW-Gehalten von > 100 mg/kg TS. Es werden Substanzen im Siedebereich von 175°C bis 525°C (vorwiegend Alkane im Bereich C<sub>10</sub> bis C<sub>40</sub>) erfaßt. Ottokraftstoffe können mit dieser Methode nicht quantitativ bestimmt werden. Die vorgeschlagene Methode liefert anhand des erfaßten Siedebereiches sowie des Peakmasters Hinweise auf die qualitative Zusammensetzung der Mineralölkontamination.

### 2.3. Extraktion und Reinigung

In Abbildung 1 ist der Ablauf des Analysenverfahrens zusammenfassend dargestellt. Durch den Einsatz eines Aceton /n-Heptan-Gemisches kann auf eine Trocknung der Analysenprobe vor der Extraktion verzichtet werden. Im weiteren Verlauf der Analyse wird das Aceton mit Wasser ausgewaschen. Neben der in Abb. 1 erwähnten Schüttelextraktion hat sich insbesondere die ASE (Accelerated Solvent Extraction) als effizientes Verfahren zur Extraktion von MKW aus Bodenproben bewährt. Die Entfernung polarer Verunreinigungen durch Zugabe von Kieselgel erwies sich als sehr effektives und im Vergleich zur üblichen Säulenchromatographie an Aluminiumoxid schnelleres Reinigungsverfahren. Die mittlere Wiederfindungsrate - ermittelt an mit verschiedenen Mineralölprodukten im Bereich von 200 bis 2000 mg/kg künstlich kontaminierten Standardböden - betrug 88%.

**Abb. 1:** Schematische Darstellung des Analysenganges zur Bestimmung von MKW in Boden- und Abfallproben

Einwaage von 20 g der homogenisierten Bodenproben ein 80-ml-Zentrifugenglas

Zugabe der Internen Standards zur Markierung des Retentionszeitfensters  
30 min Schüttelextraktion mit 30 ml Aceton/Heptan (2+1)

Auffüllen des Zentrifugenglases mit destilliertem Wasser  
3 min bei 3000 rpm zentrifugieren

Organische Phase abnehmen und mit destilliertem Wasser waschen

Organische Phase in 25-ml- Zentrifugenglas überführen und über Natriumsulfat trocknen

1,5 g Kieselgel zugeben, kräftig schütteln und 3 min bei 3000 rpm zentrifugieren

Einen Teil der erhaltenen Heptanlösung gaschromatographisch analysieren

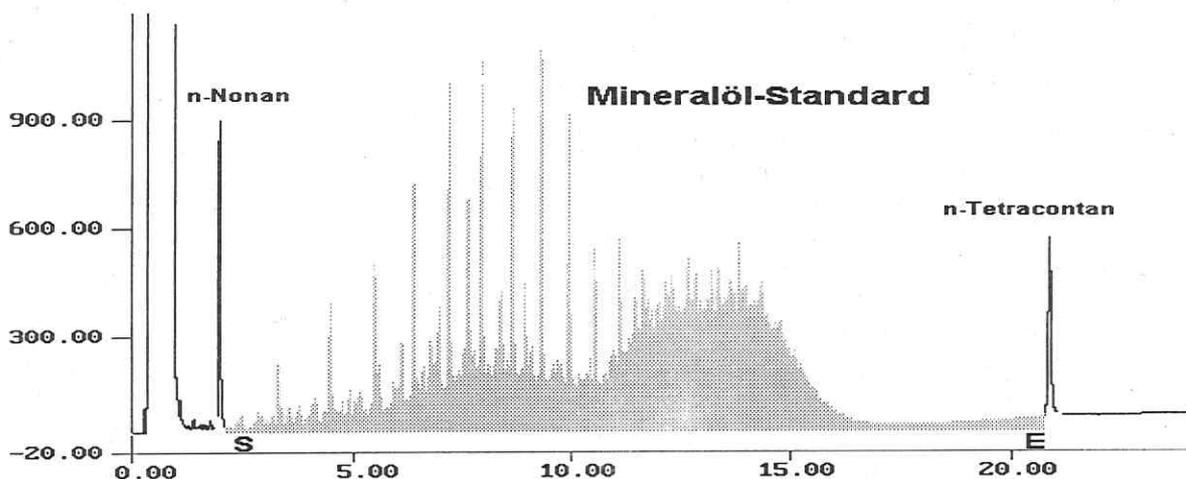
**Abb 2:** Beispiel für optimierte gaschromatographische Bedingungen

Gaschromatograph:	Carlo Erba Instruments, HRGC 5300 Mega Series
Aufgabetechnik:	„on-column“
Injektionsvolumen:	1,5 µl
Kapillarsäule:	BPX-5
Länge:	12 m
Innendurchmesser der Säule:	0.32 mm
Filmdicke:	1.0 µm
Vorsäule:	desaktivierte fused-silica-Kapillare 2 m x 0.53 mm
Trägergas:	Helium
Vordruck:	100 kPa
Detektor:	Flammenionisationsdetektor
Detektortemperatur:	360 °C
Temperaturprogramm:	60°C, 2 min isotherm 20°C/min bis 360°C 360°C, 10 min isotherm

## 2.4 Gaschromatographische Analyse

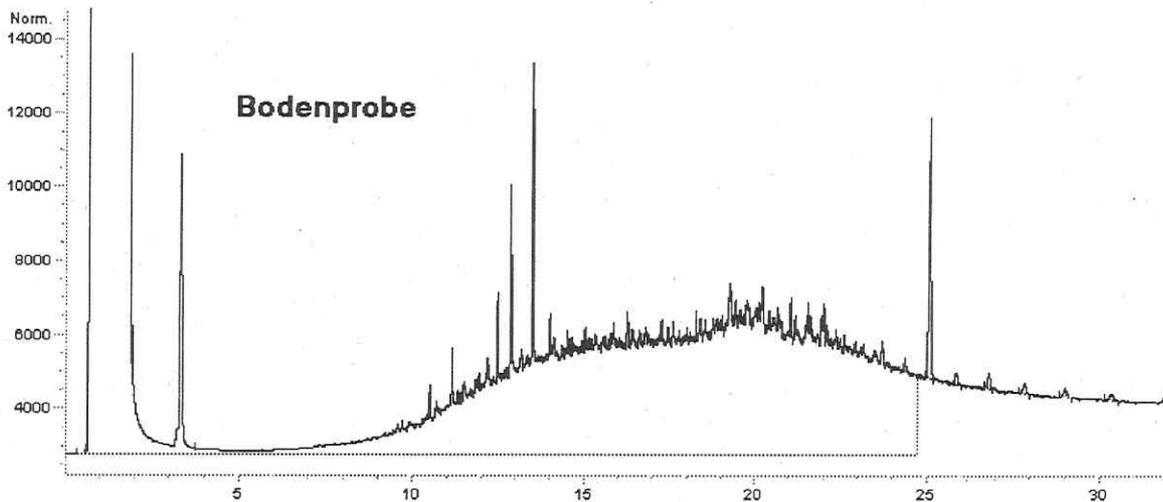
Ein Beispiel für ein geeignetes gaschromatographisches System sowie optimierte Trennbedingungen ist Abb. 2 zu entnehmen. Von besonderer Bedeutung sind ein diskriminierungsfreies Aufgabesystem (PTV- oder On-Column-Injektor), eine hohe Temperaturstabilität und damit verbunden ein geringes „Säulenbluten“ der Kapillare sowie eine ausreichende Filmdicke ( $>0,25 \mu\text{m}$ ), um ein Überladen der Säule bei stark belasteten Proben zu vermeiden.

Zunächst wird das „Säulenbluten“ durch Injektion einer Heptanlösung aufgenommen. Das erhaltene Chromatogramm wird von Chromatogramm der Probe- bzw. Standardlösung subtrahiert und danach die Gesamtpeakfläche zwischen den zur Markierung des Retentionszeitfensters zugesetzten internen Standards n-Nonan und n-Tetracontan ermittelt. Der Startpunkt der Integration S befindet sich unmittelbar hinter dem Ende des n-Nonan-Peaks, der Endpunkt E direkt vor Beginn des n-Tetracontan-Peaks. Man beginnt die Integration auf dem Signalniveau, welches der Basislinie vor dem Lösungsmittelpeak entspricht und zieht von S auf gleichem Niveau eine gerade Basislinie zum Endpunkt E (Abb.3).



**Abbildung 3:** Integriertes Gaschromatogramm einer Mineralöl-Standardmischung bestehend aus gleichen Teilen Diesel- und Schmieröl nach Basislinienkorrektur

Die Untersuchung einer Vielzahl von Realproben hat gezeigt, daß ein wesentlicher Teil der Bodenproben von Altlastenverdachtsflächen Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von  $> 40$  enthält (Abb.4). Es muß deshalb darüber nachgedacht werden, ob man den zu erfassenden C-Bereich nach oben z.B. bis C44 erweitert. Dies stellt analytisch kein Problem dar. Dagegen spricht jedoch die vergleichsweise geringe Umweltrelevanz derartig hoch siedender Kohlenwasserstoffe.



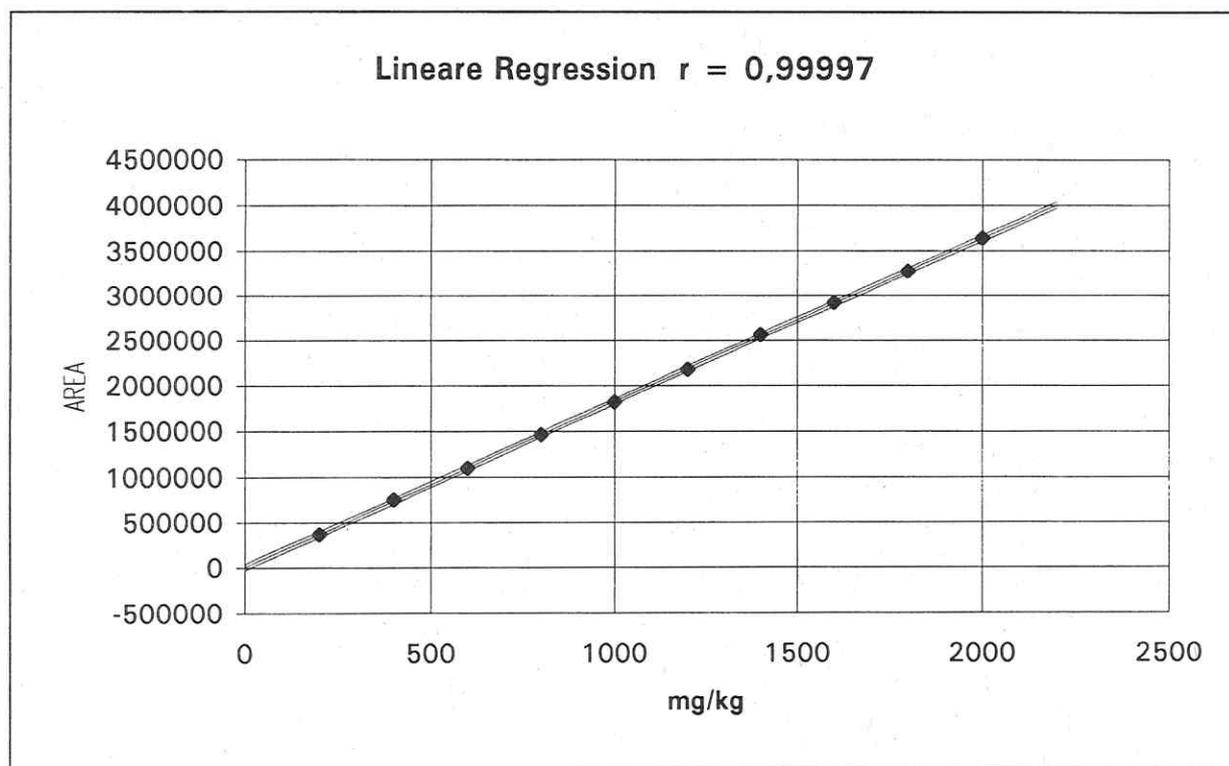
**Abbildung 4:** Gaschromatogramm einer Bodenprobe von einer Altlastenverdachtsfläche

## 2.5. Kalibrierung/Verfahrenskennndaten

Nach Festlegung des vorläufigen Arbeitsbereiches (200 bis 2000 mg/kg) werden mindestens 5 Kalibrierstandards - Verdünnungen einer Mineralölstandardlösung bestehend aus gleichen Teilen eines Diesel- und eines Schmieröls - analysiert. Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen sollten möglichst äquidistant über den gesamten Arbeitsbereich verteilt sein. Nach Prüfung der Varianzhomogenität (Analyse von jeweils 10 Standardproben mit der niedrigsten und höchsten Konzentration des Arbeitsbereiches) wird ein Linearitätstest (Vergleich der linearen Kalibrierfunktion mit der Kalibrierfunktion 2. Grades) durchgeführt. Danach kann der/die endgültige/n Arbeitsbereich/e festgelegt werden. Man ermittelt die Kalibrierfunktion durch lineare Regression aus den korrigierten Peakflächen der Gaschromatogramme von möglichst 10 Standardproben und leitet daraus Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze ab (Abb.5-7). Es hat sich als nützlich erwiesen zwei Arbeitsbereiche - 75 bis 300 mg/kg sowie 200 bis 2000 mg/kg - für niedrig bzw. normal bis hoch belastete Böden festzulegen, da ansonsten die nach DIN 38402 Teil 51 geforderte Varianzhomogenität nicht gewährleistet ist. Die der Abbildung 7 zu entnehmenden Nach-

weis und Bestimmungsgrenzen von 24 bzw. 75 mg/kg genügen in fast allen Fällen den gestellten Anforderungen, können aber bei Bedarf z.B. durch Erhöhung des Injektionsvolumens weiter gesenkt werden.

Die Relative Wiederholstandardabweichung der gaschromatographischen Messung ermittelt an 5 Konzentrationen, die den gesamten Arbeitsbereich abdecken, über eine Woche beträgt in Abhängigkeit von der analysierten Konzentration 1 bis 2,8%.

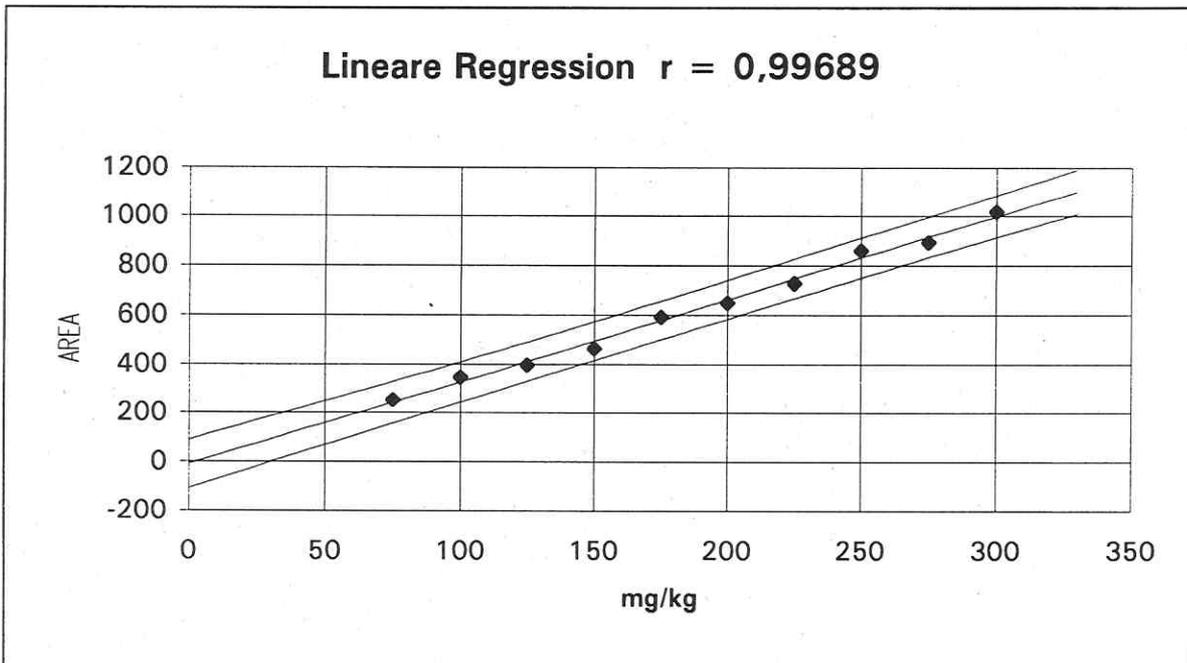


**Abbildung 5:** Kalibrierkurve mit Vertrauensbändern (VB=99%) für den Arbeitsbereich 200 bis 2000 mg/kg (Rel. Verfahrensstandardabweichung: 0,54%)

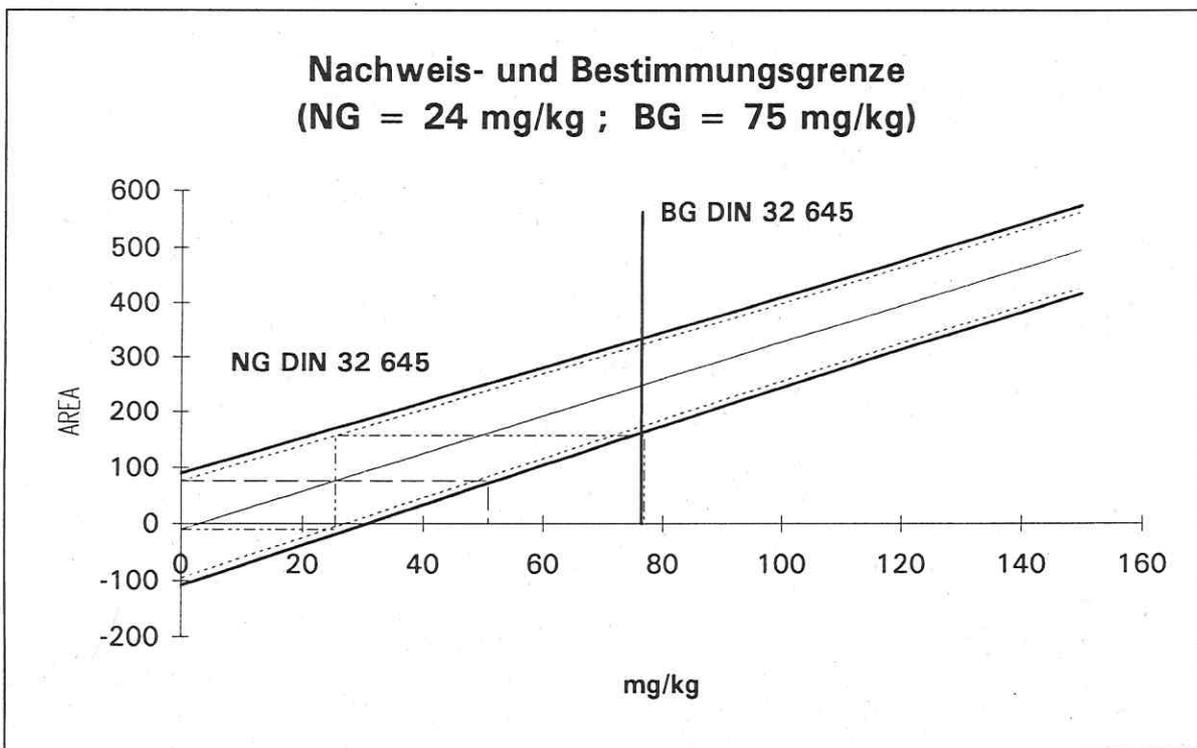
## 2.6 Qualitätssicherung

Qualitätskontroll- und Qualitätssicherungsmaßnahmen sind wesentliche Bestandteile analytischer Verfahren und grundlegende Voraussetzung für deren erfolgreiche Anwendung in der Routineanalytik. Dem wurde bei der Methodenentwicklung durch die nachfolgend aufgeführten methodischen Anforderungen und regelmäßig durchzuführenden Kontrollmaßnahmen Rechnung getragen:

- Definierte Anforderungen an Trennleistung der Kapillare
- Definierte Anforderungen an die Empfindlichkeit des Detektors



**Abbildung 6:** Kalibrierkurve mit Vertrauensbändern (VB=99%) für den Arbeitsbereich 75 bis 300 mg/kg und zur Ableitung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen



**Abbildung 7:** Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645

- Definierte Anforderungen an die Stabilität des gaschromatographischen Systems / Wiederholbarkeit
- Diskriminierungsfreies Aufgabesystem
- Definiertes Retentionszeitfenster (interne Standards) / definierte Integrationsparameter
- Basislinienkorrektur der Chromatogramme („Säulenbluten“)
- Verwendung von n-Tetracontan zur Kontrolle der Wiederfindung
- Kontrolle der Effizienz des Clean-up-Schrittes mittels Laurinsäure
- Blindwertbestimmung bei jeder Analysenserie
- Clean-up der Kalibrierlösungen
- Kontrolle der Kalibrierfunktion bei jeder Analysenserie
- Regelmäßige Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials oder einer Laborkontrollprobe (z.B. Quality Control Standard „Total Petroleum Hydrocarbons in Soil“, Environmental Resource Associates, Arvada, Colorado, USA)

# Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Bodenproben mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie

C. Reimers

Arbeitsbereich Abfallwirtschaft und Stadttechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg, Harburger Schloßstr. 37, 21079 Hamburg

## 1. Einleitung

Durch den teilweise sorglosen Umgang mit Mineralölen und deren Produkten beim Transport, der Lagerung sowie der Entsorgung kommt es in vielen Fällen zu Kontaminationen des Bodens und häufig zu Grundwassergefährdungen. Die Erfassung des Ausmaßes und der Art der Schadstoffe sowie die Beurteilung der Effizienz eines Sanierungsverfahrens setzen eine umfangreiche chemische Analytik voraus.

Eine Einzelstoffanalytik erfordert einen hohen Zeit- und Kostenaufwand, so daß bei der Beurteilung einer Mineralölkontamination und des Reinigungsverfahrens häufig auf die Analyse von Summenparametern zurückgegriffen wird. Da zur Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe zumeist auf die DIN 38409 H18 [1] zurückgegriffen wird und diese die Verwendung von perhalogenierten Lösungsmitteln erforderlich macht, werden zunehmend alternative Bestimmungsmethoden mit in die Diskussion einbezogen, wie z. B. die GC und DC. Schon in der DIN 38409 H18 ist ein Hinweis auf die dünnschichtchromatographische Bestimmung von schwererflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Wässern aufgeführt [2]. Nachfolgend wird ein dünnschichtchromatographisches Verfahren vorgestellt, welches die Bestimmung von mittel- und schwerflüchtigen Mineralölkohlenwasserstoffen in Bodenproben erlaubt.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Probenvorbereitung

Etwa 3 - 5 g Probenmaterial werden mit 5 - 10 ml Hexan-Aceton 1:1 (v/v) in ein verschließbares Zentrifugenröhrchen gegeben und kräftig geschüttelt. Die naturfeuchten Proben werden 30 min mittels Ultraschallunterstützung bei höchster Leistung extrahiert und anschließend 10 min bei 5000 U/min zentrifugiert und dekantiert. Eine Trocknung der Proben ist nicht erforderlich. Um eine reproduzierbare Extraktion zu gewährleisten, ist auf konstante Temperatur, konstanten Wasserstand im Ultraschallbad zu achten und die Positionierung der Proben im Bereich der stärksten Ultraschallintensität vorzunehmen. Das Zentrifugat wird direkt oder nach Verdünnen aufgetragen [3].

### 2.2 Dünnschichtchromatographie

Für die Analysen werden Hochleistungsdünnschichtplatten (Kieselgel 60) mit Konzentrierungszone

eingesetzt. Diese ermöglichen aufgrund geringerer Korngrößen und engerer Korngrößenverteilung eine größere Trennleistung bei kleineren Fleckendurchmessern sowie durch bessere Konzentrierung niedrigere Nachweisempfindlichkeit gegenüber herkömmlichen Dünnschichtplatten. Platten mit Konzentrierungszone können bei komplexen Matrices eine clean-up-Wirkung ausüben.

### **3. Ergebnisse und Diskussion**

#### **3.1 Methode**

Das Prinzip der Bestimmung liegt in der Abtrennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von anderen Stoffgruppen wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, Lipiden u.a. Verbindungen.

Gerade für manuell aufgetragene Extrakte bieten die Konzentrierungszonen den großen Vorteil der Fokussierung aufgetragener Substanzen. Darüber hinaus können zusätzlich störende Matrixbestandteile in der Konzentrierungszone zurückgehalten werden, die an einer braunen bis gelben Färbung der Startflecken erkennbar sind. Unbelastete Bodenproben weisen keine Störungen auf. Die Mineralölkohlenwasserstoffe erscheinen nach Anfärbung als ein Fleck ca. 1,0 cm unterhalb der Laufmittelfront (Rf-Wert 0,8). Polycyclische Aromaten (PAK) können vor dem Tauchvorgang im UV-Licht betrachtet werden. Sie befinden sich im unteren Drittel der Laufstrecke von ca. 6 cm. Eine Vorreinigung der Platten in Hexan sowie i-Propanol ist erforderlich, da bei ungereinigten Platten im UV-Licht häufig breite Laufmittelfronten auftreten, die sich störend auf die Detektion der Kohlenwasserstoffe auswirken und vermutlich auf eluierbare Bestandteile des Schichtmaterials und adsorbierte Verunreinigungen zurückzuführen sind.

#### **3.2 Detektionsreagenzien**

Voraussetzung für die in-situ-Detektion der Aliphaten auf Kieselgelschichten ist ihre Sichtbarmachung mit geeigneten Anfärbereagenzien. Deren Anzahl ist wegen der großen Reaktionsträgheit der gesättigten Kohlenwasserstoffe gering. Als Detektionsreagenzien eignen sich Anilinonaphthalinsulfonsäure [4], Bromthymolblau [2], Natriumfluoresceinat [5], Berberinchlorid [6] sowie Rhodamin [7]. Bromthymolblau, Anilinonaphthalinsulfonsäure, Natriumfluoresceinat sowie Berberinchlorid liefern vergleichbare Ergebnisse. Es können 0,1 µg Squalan, 0,1 µg Schmieröl und 0,4 µg Dieselkraftstoff absolut detektiert werden. Rhodamin 6G erweist sich mit einer noch möglichen Detektion von 2 µg Squalan wesentlich unempfindlicher und wurde aus diesem Grund nicht weiter eingesetzt.

#### **3.3 Auswertung**

Für die Untersuchungen wurden verschiedene, künstlich mit Dieselkraftstoff und Schmieröl kontaminierte Bodenmaterialien eingesetzt. Die Auswertung kann halbquantitativ durch visuelles

Abschätzen des Gehaltes oder quantitativ durch densitometrische Messung erfolgen. Die Ergebnisse beider Auswertungen sind in Tabelle 1 einander gegenübergestellt. Die Auswertung erfolgte jeweils gegen Squalan als auch gegen das entsprechende Mineralölprodukt als Kalibriersubstanz. Angegeben sind jeweils der Mittelwert aus vier Bestimmungen und die berechneten Wiederfindungsraten. Da es sich bei den dotierten Bodenmaterialien um bereits länger gelagerte Proben handelt, kann es aufgrund von Sorptionseffekten zu geringeren Wiederfindungsraten kommen.

Die Ergebnisse verdeutlichen, daß mit dem jeweiligen Mineralölprodukt als Standard die höchsten Wiederfindungsraten zu erzielen sind. Die WFR liegen für Schmieröl-Kontaminationen um 100 bzw. 80 %, bei Dieselkraftstoff um 85 %. Die Ergebnisse der halbquantitativen, visuellen Auswertung und die der densitometrischen Bestimmung weisen gute Übereinstimmungen auf. Bei der visuellen Auswertung ist mit Abweichungen bis zu 20 % zu rechnen [8]. Wird anstelle des entsprechenden Mineralölproduktes eine andere Kalibriersubstanz eingesetzt, kann es z. T. zu erheblichen Abweichungen kommen. Während Squalan für Schmieröl-Kontaminationen eine geeignete Kalibriersubstanz darstellt, werden bei Dieselkraftstoff-Kontaminationen WFR von nur 8 - 10 % erreicht.

Die geringe Wiederfindungsrate ist durch die Zusammensetzung des Dieselkraftstoffes und dessen Flüchtigkeit bedingt. Dieselkraftstoff besteht zu ca. 30 % aus aromatischen und sonstigen Verbindungen [9], die auf der Platte von den Aliphaten abgetrennt und nicht mit erfaßt werden. Zudem sind die aliphatischen Bestandteile relativ flüchtig, so daß ein Teil von ihnen nicht auf der Platte detektiert werden kann. Aus diesem Grunde sollte sich die Zusammensetzung des Standards und der Probe ähneln. Bei unbekanntem Kontaminationen empfiehlt es sich, unterschiedliche Standards bzw. ein Gemisch aus Dieselkraftstoff und Schmieröl (1:1) einzusetzen. Bewährt hat sich ebenfalls der Einsatz von Altöl als Bezugssubstanz. Der Vergleich der Rf-Werte von Proben und Standards kleiner  $R_f = 0,8$  kann bei unbekanntem Kontaminationen Rückschlüsse auf geeignete bzw. ungeeignete Standardwahl zulassen. Aromatenreiche Kontaminationen weisen z. B. signifikante Unterschiede zu aromatenarmen Kontaminationen auf und sind im UV-Licht vor dem Tauchvorgang erkennbar. Bei höheren Konzentrationen sind diese durch Anfärbereagenzien auch nach dem Tauchen sichtbar (UV, Tageslicht).

**Tab. 1:** Aliphatengehalte der mit Schmieröl und Dieselmotorenkraftstoff dotierten Böden (n = 4), halbquantitative Abschätzung und densitometrische Auswertung, Kalibration gegen die entsprechenden Mineralölprodukte und Squalan, Detektion Anilinonaphthalinsulfonsäure (254 nm), Bromthymolblau (Tageslicht)

<b>Schmierölkontamination</b>									
	visuelle Auswertung				densitometrische Auswertung				
dotierter Boden	mit Schmieröl-Standard		mit Squalan-Standard		mit Schmieröl-Standard		mit Squalan-Standard		
	[g/kg]	WFR[%]	[g/kg]	WFR[%]	[g/kg]	WFR[%]	[g/kg]	WFR[%]	WFR[%]
1a: 9,0	9,4 ± 1,1	105 ± 12	7,4 ± 0,8	82 ± 9	7,9 ± 0,3	88 ± 4	6,2 ± 0,2	69 ± 3	
1b: 9,0	9,3 ± 0,9	102 ± 10	7,5 ± 1,0	83 ± 11	7,2 ± 0,3	80 ± 4	6,4 ± 0,2	71 ± 3	
2a: 17,7	18,2 ± 1,6	102 ± 9	15,6 ± 1,3	88 ± 7	14,4 ± 0,3	81 ± 2	13,1 ± 0,2	74 ± 1	
2b: 16,3	17,0 ± 2,2	104 ± 14	15,6 ± 1,5	96 ± 9	12,8 ± 0,1	78 ± 1	11,9 ± 0,2	73 ± 1	
<b>Dieselmotorenkraftstoffkontamination</b>									
	visuelle Auswertung				densitometrische Auswertung				
dotierter Boden	mit Dieselmotorenkraftstoff-Standard		mit Squalan-Standard		mit Dieselmotorenkraftstoff-Standard		mit Squalan-Standard		
	[g/kg]	WFR[%]	[g/kg]	WFR[%]	[g/kg]	WFR[%]	[g/kg]	WFR[%]	WFR[%]
1a: 94,1	80,9 ± 4,7	86 ± 5	7,4 ± 0,8	10 ± 1	79,9 ± 1,3	85 ± 1	12,8 ± 0,4	14 ± 1	
1b: 84,9	78,9 ± 7,6	93 ± 9	7,5 ± 1,0	10 ± 2	76,9 ± 2,3	91 ± 3	8,6 ± 0,2	10 ± 1	
2a: 72,8	64,7 ± 3,6	89 ± 5	15,6 ± 1,3	9 ± 1	60,4 ± 1,0	83 ± 1	67,9 ± 0,3	9 ± 1	
2b: 47,8	37,3 ± 5,3	78 ± 11	15,6 ± 1,5	8 ± 1	37,3 ± 1,7	78 ± 4	5,4 ± 0,2	11 ± 1	

Unter Berücksichtigung der geeigneten Standardwahl wurde die Methode auf reale Kontaminationen angewendet. Hierbei handelte es sich um Altölkontaminationen als auch um unbekannte Kontaminationen. Zum Vergleich wurden die Proben mit Hilfe der IR-Spektroskopie nach H 18 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt. Die Kalibration erfolgte jeweils gegen Schmieröl. Die Ergebnisse der beiden Methoden weisen gute Übereinstimmungen auf.

**Tab. 2:** Densitometrische Bestimmung des Mineralölkohlenwasserstoffgehaltes realer Kontaminationen im Vergleich zur IR-spektroskopischen Bestimmung nach H 18, Kalibration gegen Schmieröl, Fluoreszenz (366 / 400 nm) Anilinonaphthalinsulfonsäure

Probe	DC [g / kg]	H 18 [g / kg]
1	22,6	20,9
2	15,6	18,9
3	0,08	-
4	33,0	28,8
5	0,11	0,11
6	1,20	1,30
7	0,40	0,52
8	0,30	0,24
9	20,1	17,6
10	35,5	37,4

#### 4. Fazit

Die HPTLC erweist sich als einfache und schnelle Methode zur Untersuchung von mittel- und schwerflüchtigen Mineralölkontaminationen in Böden. Da Mineralölkontaminationen zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehen, können quantifizierte Aliphatengehalte als Maß für die Gesamtkontamination angesehen werden. Bei dieser Methode, wie auch bei der IR-Methode nach DIN 38409 H18, ist die Auswahl der geeigneten Kalibriersubstanz ein entscheidender Faktor bei der Analyse. Dieses wird durch die Ergebnisse der Untersuchungen mit künstlich kontaminierten Bodenmaterialien verdeutlicht. Insbesondere bei Mitteldestillaten und Kontaminationen mit hohem Aromatenanteil kann es bei ungeeigneter Standardwahl z. T. zu sehr hohen Minderbefunden kommen.

Der Standard sollte in seiner Zusammensetzung möglichst mit der Kontamination identisch sein oder ihr weitgehend ähneln. Es ist daher sinnvoll, mit den Ergebnissen auch die Bezugssubstanz anzugeben. Bei unbekanntem Kontaminationen empfiehlt es sich, unterschiedliche Standards bzw. ein Gemisch aus Dieseldieselkraftstoff und Schmieröl (1:1) einzusetzen. Bewährt hat sich ebenfalls der Einsatz von Altöl als Bezugssubstanz. Der Vergleich der  $R_f$ -Werte von Proben und Standards kleiner  $R_f=0,8$  kann bei unbekanntem Kontaminationen Rückschlüsse auf geeignete bzw. ungeeignete Standardwahl zulassen. Nachteilig erweist sich der Verlust von Kohlenwasserstoffen mit niedrigem Siedepunkt.

Vorteilhaft sind der geringe apparative Aufwand im Falle der halbquantitativen Analyse und der geringe Chemikalienbedarf. Da bereits mit der halbquantitativen Abschätzung der Kohlenwasserstoffflecken gute Ergebnisse erzielt werden können, eignet sich die Methode zusätzlich für schnelle Vor-Ort-Analysen, z. B. zur Einschätzung des Mineralölgehaltes einer Altlast.

Die Detektionsgrenze der vorgestellten Methode beträgt  $0,1 \mu\text{g}$  absolut für Squalan bzw. Schmieröl sowie  $0,4 \mu\text{g}$  absolut für Dieseldieselkraftstoff. Unter den o.a. Bedingungen können  $170 \text{ mg/kg}$  Squalan bzw. Schmieröl und  $670 \text{ mg/kg}$  Dieseldieselkraftstoff nachgewiesen werden. Die automatische Auftragung durch Aufsprühen ermöglicht bei einem Auftragevolumen von  $20 \mu\text{l}$  eine Detektionsgrenze von  $8 \text{ mg/kg}$  für Schmieröl und  $30 \text{ mg/kg}$  für Dieseldieselkraftstoff.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der DFG im Rahmen des Sonderforschungsbereiches "Reinigung kontaminierter Böden" (SFB 188) gefördert.

## 5. Literatur:

- [1] DIN 38409 Teil 18 (1981): Bestimmung von Kohlenwasserstoffen. Normenausschuß Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
- [2] GOEBGEN, H. G., Brockmann, J. (1977): Die Anwendung der Dünnschichtchromatographie in der Abwasseranalytik am Beispiel der Bestimmung schwerflüchtiger Mineralöl-Kohlenwasserstoffe. *Vom Wasser*, **48**, 167 - 178
- [3] SCHMIDT, B. (1995): Gaschromatographische und dünnschichtchromatographische Untersuchungen zur Bestimmung von Mineralölkontaminationen in Böden. Diplomarbeit Universität Hamburg

- [4] GITLER, C. (1972): Use of ANS to Detect Phospholipids and Apolar Molecules in Chromatograms. *Anal. Biochem.*, **50**, 324 - 325
- [5] MAMLOCK, M. (1981): Berberine Hydrochloride for Detection in Thin-Layer Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 53
- [6] JORK, H., FUNK, FISCHER, WIMMER (1990): Thin-Layer Chromatography, Reagents and Detection Methods, Volume 1a, VCH-Verlag, Weinheim, 213 - 215
- [7] NAGY, S., NORDBY, H. E. (1972): Long Chain Hydrocarbon Profiles of Ducan Grapefruit, Dancy Mandarin und Their Hybrids. *Lipids*, **7**, 722 - 727
- [8] HEZEL, U. (1973): Direkte quantitative Photometrie an Dünnschichtchromatogrammen. *Angew. Chem.*, **85**, 334 - 342
- [9] BUNDT, J., HERBEL, W., STEINHART, H. (1990): Mineralölanalytik von Bodenkontaminationen unter besonderer Berücksichtigung von aromatischen Kohlenwasserstoffen. In: Stegmann, R., Franzius, V. (Hrsg.): *Reinigung kontaminierter Böden*, Hamburger Berichte Band 3, Economia Verlag GmbH, Bonn, 49 -64

# Laserfluoreszenzspektroskopie für in-situ Untersuchungen von PAK- und mineralölkontaminierten Böden

Hans-Gerd Löhmannsröben und Thomas Roch

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, D-91058 Nürnberg

## 1 Motivation und Zielstellung

Im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Forschungsverbundes *Optimierung von Analyseverfahren zur umweltverträglichen Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden* sollten verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Boden verglichen und optimiert werden, um ihre Möglichkeiten in der Praxis der Bodenbewertung und -sanierung zu bewerten und zu verbessern. Im hier beschriebenen Teilprojekt wird die Laserfluoreszenzspektroskopie (laser-induced fluorescence, LIF) zur Analytik direkt an Bodenoberflächen eingesetzt. Die LIF-Spektroskopie ist die derzeit einzige Technik, mit der in-situ die in Mineralölen enthaltenen fluoreszierenden organischen Verbindungen (Fluorescent Organic Compounds, FOC), nachgewiesen werden können. Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden zwar im Labor durchgeführt, die Ergebnisse lassen sich jedoch vollständig auf eine in-situ Feldmeßtechnik übertragen.

Die LIF-Spektroskopie ist bereits für verschiedene Untersuchungen im Bereich der Bodenanalytik eingesetzt worden [1, 2]. Bei den meisten Arbeiten werden jedoch nur relative Konzentrationen ausgehend von einem bekannten Startwert bestimmt, z. B. bei der Verfolgung des mikrobiellen Abbaus von PAK in Bodenreaktoren [3] oder bei der Bestimmung von Konzentrationsprofilen im Bodenuntergrund [4, 5]. Eine Kalibrierung der LIF-Messungen ist zwar prinzipiell möglich [1, 2], aber i. allg. nur für einen definierten Boden und eine definierte Kontamination gültig. Darüberhinaus muß, auch bei bekannter Kalibrierung der Einfluß verschiedener Umgebungsparameter, wie z. B. Bodenfeuchte oder Korngröße, auf das Fluoreszenzsignal berücksichtigt werden. Ziele dieses Teilprojektes waren daher:

- Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften von Mineralölen in homogener Lösung am Beispiel der im Rahmen des Forschungsverbundes verwendeten Referenzöle. Für eine spektroskopische Analyse von Mineralölen ist die Kenntnis ihrer photophysikalischen Parameter unumgänglich. Obwohl die LIF-Spektroskopie häufig für die in-situ Analytik von Mineralölen vorgeschlagen und angewendet wird, existieren in der Literatur bislang nur wenige Untersuchungen zu diesem Thema (z. B. [6, 7]). Da photophysikalische Parameter an Bodenoberflächen üblicherweise schwer zugänglich sind, wurden sie zunächst in homogener Lösung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können zu einer vereinfachten, von der Art der Kontamination unabhängigen Kalibrierung, und somit zu einer vereinfachten Bestimmung der absoluten Mineralölkonzentrationen mit der in-situ LIF-Analytik führen.
- Charakterisierung der Einflüsse des Bodentyps auf das Fluoreszenzsignal der Mineralöle von der Bodenoberfläche. anhand der Referenzböden, die im Rahmen des Forschungsverbundes ausgewählt und umfassend charakterisiert wurden. Daneben sollen die Einflüsse von Umgebungsparametern auf das Fluoreszenzsignal eines Mineralöls an einer Bodenoberfläche untersucht werden.

- Untersuchung von Referenzkontaminationen, die durch gezielte, künstliche Kontamination aus den Referenzölen und den umfassend charakterisierten Referenzböden hergestellt werden und von denen Teilmengen von allen Projektpartnern mit den ihnen zur Verfügung stehenden Methoden analysiert werden.
- Analyse von ca. 30 Bodenproben, die aus realen Schadensfällen entnommen wurden (Realkontaminationen) mittels der in-situ LIF-Analytik auf ihren Gehalt an Mineralölen. Diese Realkontaminationen werden auch bei den anderen Projektpartnern analysiert und der Vergleich der Daten soll Aufschlüsse über die Zuverlässigkeit der Analyseergebnisse geben.
- Überprüfung innovativer, apparativer Verbesserungen auf ihre Einsatzfähigkeit für in-situ Fluoreszenzmessungen. Die fortschreitende technologische Entwicklung erfordert im Rahmen einer wünschenswerten Miniaturisierung und Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Gesamtmeßplätzen eine Überprüfung der Eignung innovativer Komponenten, wie z. B. Diodenlaser als Anregungslichtquellen und Miniaturspektrometern für die Fluoreszenzdetektion.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu diesen Fragestellungen wurden bereits in einem Zwischenbericht [B.1], verschiedenen Veröffentlichungen [P.1-P.5] und einem Abschlußbericht [B.2] ausführlich dargestellt. Hier sollen nur die Ergebnisse der Untersuchungen an den 30 Realkontaminationen vorgestellt und mit den Ergebnissen anderer Analyseverfahren verglichen werden.

## 2 Analyse der Realkontaminationen

Im Rahmen des Forschungsverbundes wurden 30 aus realen Kontaminationen stammende Bodenproben (Realkontaminationen) mit den unterschiedlichen, von den Projektpartnern verwendeten, Methoden analysiert. Die Bodenproben sind in Gruppen (z. B. TF172, TF168, Strang3, Strang13, 42225) eingeteilt und stammen innerhalb der Gruppen von unterschiedlichen Meßpunkten (MP1...3, bzw. 1...13). Die im Rahmen des Forschungsverbundes für die Analyse der Realkontaminationen eingesetzten Verfahren sind neben der LIF-Spektroskopie die mobile GC-MS, und das Verfahren analog DIN 38409(H18). Bei letzterem Verfahren werden drei verschiedene Varianten angewendet: (i) die Originalproben werden mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan extrahiert (Methode 1), (ii) die Originalproben werden getrocknet und ebenfalls mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan extrahiert (Methode 2), (iii) getrocknete Proben werden mit überkritischem CO<sub>2</sub> extrahiert (Methode 3). Weitere Details zu den Bodenproben und zur Probenaufbereitung finden sich in den Abschlußberichten der Projektpartner [10, 11].

Eine umfassende Charakterisierung der Bodeneigenschaften der Realkontaminationen findet sich in [9]. Es handelt sich bei allen Proben um Oberböden mit organischen Kohlenstoffgehalten von TOC  $\approx$  1 – 11% und Wassergehalten von 3-30%<sup>1</sup>. Da die Proben zum Teil sehr heterogen waren, wurden einige durch Zerkleinern in einer Reibschale aufgemahlen (TF168MP1, 4222-1, -6, -9, -11, -13). Alle Proben wurden in verschließbare Reagensgläser gefüllt und die Fluoreszenzintensität wurde direkt an der Bodenoberfläche mit Stickstofflaseranregung  $\lambda_{ex} = 337$  nm detektiert. Für die Anregung und Detektion der Fluoreszenzsignale wurde ein mehrarmiger Lichtleiter verwendet, der sechs unterschiedliche Meßpunkte an der Bodenoberfläche zeitgleich abfragt. Das erhaltene Fluoreszenzsignal wurde nicht bzgl. der sechs Meßpunkte separiert, sondern über alle sechs Meßpunkte und in einem definierten Wellenlängenintervall integriert. Die Messungen werden in einem speziellen Probenhalter

<sup>1</sup>zu den sehr hohen Wassergehalten der Gruppe 42225 s. auch [9].

durchgeführt, an den die Lichtleiter direkt angekoppelt werden können. Die Reproduzierbarkeit der Fluoreszenzmessungen für diesen experimentellen Aufbau wurde an einer Standardprobe (Perylen in Cyclohexan) überprüft: wurde die Probe für die Wiederholungsmessungen im Probenhalter belassen, ergibt sich ein Fehler von 3.5% (10 Messungen). Wird die Probe jeweils aus dem Probenhalter entfernt und wieder eingesetzt, ergibt sich ein Fehler von 6.3% (10 Messungen).

## 2.1 Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten - Vergleich der relativen Werte mit den Mineralölkonzentrationen

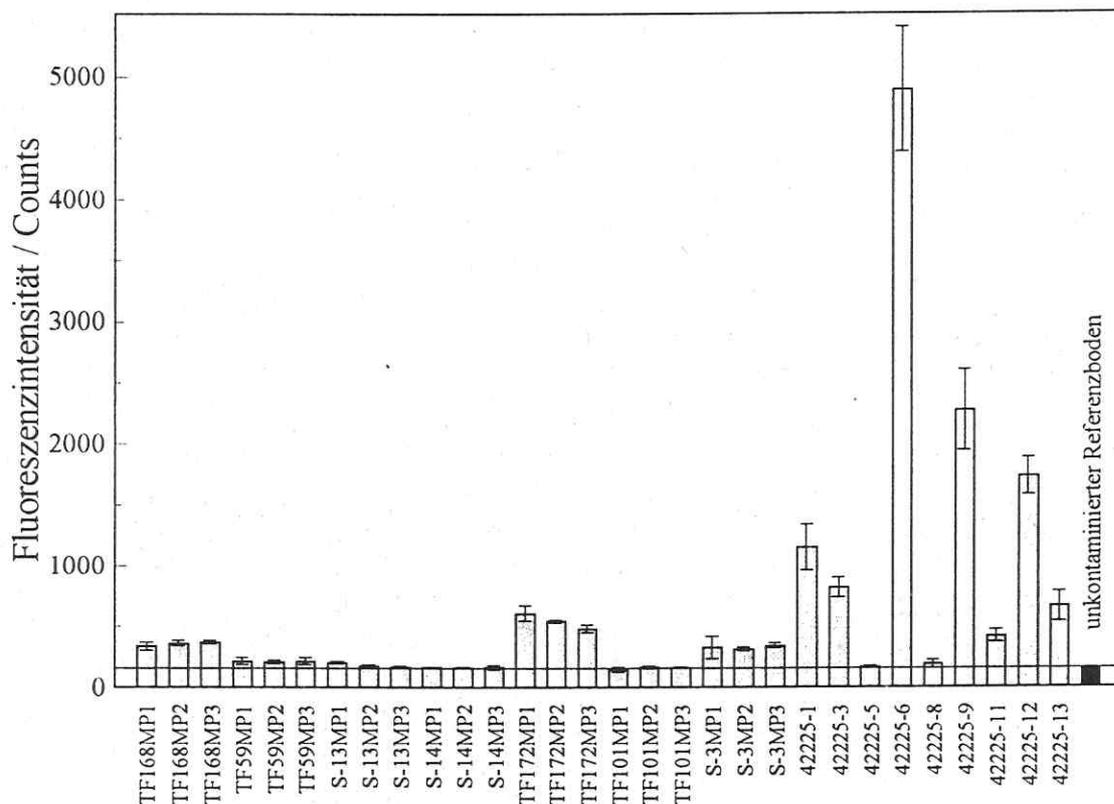
Für alle Realkontaminationen wurden jeweils fünf Messungen durchgeführt, d. h. es wurde über insgesamt 30 Meßstellen an der Bodenoberfläche gemittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abbildung 1. Während der gesamten Meßdauer wurde wiederholt die Standardprobe vermessen, um evtl. zeitliche Schwankungen der Meßapparatur zu erfassen. Die Variation der Signale der Standardprobe lag jedoch im Bereich der Reproduzierbarkeit (s. oben) und die für die Bodenproben erhaltenen Fluoreszenzsignale wurden daher nicht korrigiert. Da für die Untersuchungen kein unkontaminierter Referenzboden zur Verfügung stand, wurde als Referenz der von uns bereits häufiger verwendete Boden aus einem  $A_h$ -Horizont mit natürlicher Bodenfeuchte verwendet<sup>2</sup> [2, 8]. Das Fluoreszenzsignal, das von diesem Referenzboden erhalten wurde, ist ebenfalls in Abbildung 1 aufgetragen und entspricht dem Hintergrundsignal, das sich aus gestreutem Anregungslicht, Huminstofffluoreszenz und Eigenfluoreszenz des verwendeten Lichtleiters zusammensetzt.

Die in Abbildung 1 dargestellten Ergebnisse belegen, daß sich mit Hilfe der LIF-Spektroskopie für mehr als die Hälfte der realen Bodenproben (TF168, TF172, Strang3 und sieben der 42225 Proben) eine Kontamination mit Mineralölen in-situ zweifelsfrei nachweisen läßt. Für alle anderen Proben kann bei Berücksichtigung des Hintergrundsignals (s. Linie in Abbildung 1) nur eine geringe bzw. keine Kontamination vermutet werden. Der Fehler aus den Wiederholungsmessungen ist für alle Proben kleiner als 20% und für mehr als zwei Drittel der Proben  $\leq 10\%$ . Obwohl diese Daten noch keinen Aufschluß über absolute Konzentrationen geben, erlauben sie z. B. im Rahmen eines Screeningverfahrens eine ja/nein-Entscheidung bzgl. einer vorliegenden, evtl. zu sanierenden, Bodenkontamination mit Mineralölen.

Aus den relativen Fluoreszenzintensitäten, die an den einzelnen Bodenproben gemessen werden, kann bereits auf das Ausmaß der Kontamination zurückgeschlossen werden. Der Vergleich mit den Analyseergebnissen des UFZ-Leipzig (analog DIN 38409(H18)/Methode 2) ergibt eine weitgehende Übereinstimmung des Verlaufs der **relativen** Fluoreszenzsignale mit dem Verlauf der Konzentrationen, die nach DIN 38409(H18) bestimmt wurden (s. Abbildung 2). Für alle Proben, für die mit der DIN-Methode eine hohe MKW-Konzentration gefunden wird, wird auch ein starkes Fluoreszenzsignal detektiert. Für einige Probengruppen (z. B. TF172MP1-3) wird auch die relative Abstufung der Konzentrationen innerhalb einer Gruppe durch die Fluoreszenzsignale wiedergegeben. Für Proben, die nach DIN 38409(H18) nur sehr geringe Konzentrationen an MKW enthalten, liegen die Fluoreszenzsignale in der Nähe des Referenzsignals von einer unbelasteten Bodenoberfläche.

Um einen einfachen Vergleich der relativen Fluoreszenzintensitäten mit den durch andere Verfahren ermittelten MKW-Konzentrationen zu ermöglichen, wurden jeweils die Quotienten aus Fluoreszenzintensität und den MKW-Konzentrationen berechnet (s. Abbildung 3). Der Mittelwert wurde

<sup>2</sup>Der im Rahmen des Verbundprojektes als Referenzboden verwendete Oberboden wurde nach der Probennahme getrocknet und ist deshalb für LIF-Messungen als Referenzboden weniger gut geeignet.

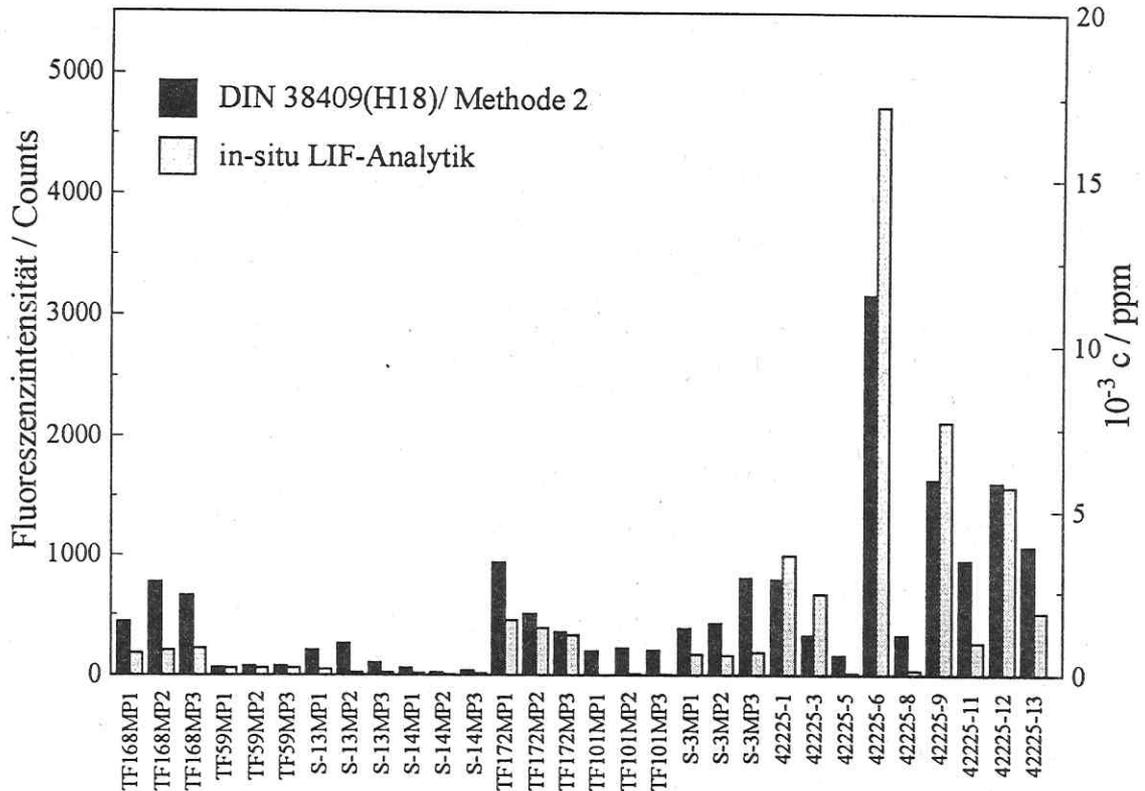


**Abbildung 1:** Direkt an der Bodenoberfläche gemessene Fluoreszenzintensitäten ( $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 370 - 524 \text{ nm}$ ) der 30 Realkontaminationen und des Referenzbodens (s. Text). Der Fehlerbalken gibt die Standardabweichungen von jeweils fünf Messungen an.

abgezogen, so daß sich eine von den Absolutkonzentrationen der verglichenen Verfahren unabhängige "Streuung" der Quotienten um Null ergibt.

Die relativen Abweichungen zwischen den Fluoreszenzintensitäten und den MKW-Konzentrationen für die Konzentrationsbestimmung analog DIN 38409(H18)/Methoden 2 und 3 sind klein und gleichmäßig um Null verteilt (Abbildung 3, unten). Daraus kann gefolgert werden, daß der Verlauf der Fluoreszenzintensitäten den Verlauf der Mineralölkonzentrationen in den Bodenproben wiedergibt. Dies bestätigt die Annahme, daß die Fluoreszenzintensitäten - die nur auf die in den Mineralölen vorhandenen FOC zurückzuführen sind - den Gehalt des Bodens an Mineralölkohlenwasserstoffen wiedergeben. Zum anderen läßt sich folgern, daß aus Fluoreszenzmessungen, bei denen nur kleine Bereiche der Bodenoberfläche abgefragt werden, auf den Gesamtgehalt an Mineralöl im Volumen der Bodenprobe geschlossen werden kann. Darüberhinaus wird in eindrucksvoller Weise die Möglichkeit der Fluoreszenzanalytik demonstriert, auf kontaminierten Standorten oder z. B. in Bioreaktoren, **in-situ** relative Fluoreszenzprofile in Abhängigkeit von einer Orts- oder Zeitkoordinate zu messen, die nur durch die Laboruntersuchung einer einzelnen Bodenprobe mit z. B. der DIN-Methode kalibriert werden muß.

Für die beiden weiteren im Verbund eingesetzten Verfahren der Mineralölanalytik, der mobilen GC-MS und der Analytik analog DIN 38409(H18)/Methode 1, treten deutlich größere relative Abweichungen auf. Sie werden durch - relativ - zu niedrige Werte für einzelne Proben (DIN 38409(H18)/Methode 1, Probe 42225-9) bzw. für einzelne Probengruppen (Strang 3, mobile GC-MS) verursacht, wobei für die DIN-Methode vermutet werden kann, daß es sich um einen Ausreißer in der Analyse oder einen



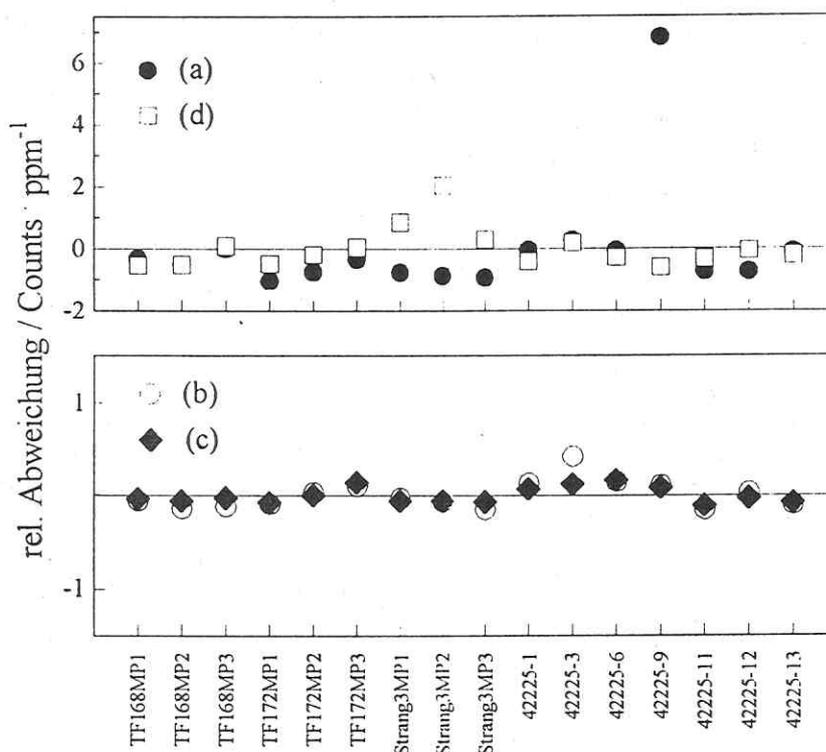
**Abbildung 2:** Direkt an der Bodenoberfläche gemessene Fluoreszenzintensitäten ( $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 370\text{-}524 \text{ nm}$ ) und nach DIN 38409(H18)/Methode 2 bestimmte MKW-Konzentrationen der 30 Realkontaminationen (für diesen Vergleich wurde das Hintergrundsignal des unkontaminierten Referenzbodens von den Fluoreszenzsignalen der Realkontaminationen abgezogen; die Darstellung wurde so skaliert, daß sich in mittleren Konzentrationsbereichen  $c \approx 5000 \text{ ppm}$  eine gute Übereinstimmung ergibt).

Datenübertragungsfehler handelt. Bemerkenswert an diesen Ergebnissen ist, daß bereits anhand der relativen Fluoreszenzsignale ein solcher Ausreißer bei der Analytik mit anderen Methoden erkannt werden kann.

## 2.2 Kalibrierung der Fluoreszenzmessungen

Das Ziel der in-situ Fluoreszenzanalytik von kontaminierten Bodenproben ist die Bestimmung der absoluten Mineralölkonzentration, ohne daß eine Labormethode, wie z. B. das DIN-Verfahren zur Kalibrierung herangezogen werden muß. Eine Anwendung einheitlicher Kalibrierverfahren [2,B.2] setzt eine möglichst umfassende spektroskopische Charakterisierung der vorliegenden Realkontaminationen voraus. Daher wurden von allen Realkontaminationen die stationären Fluoreszenzspektren und von einigen Proben mit hoher Kontamination die Fluoreszenzabklingkurven gemessen.

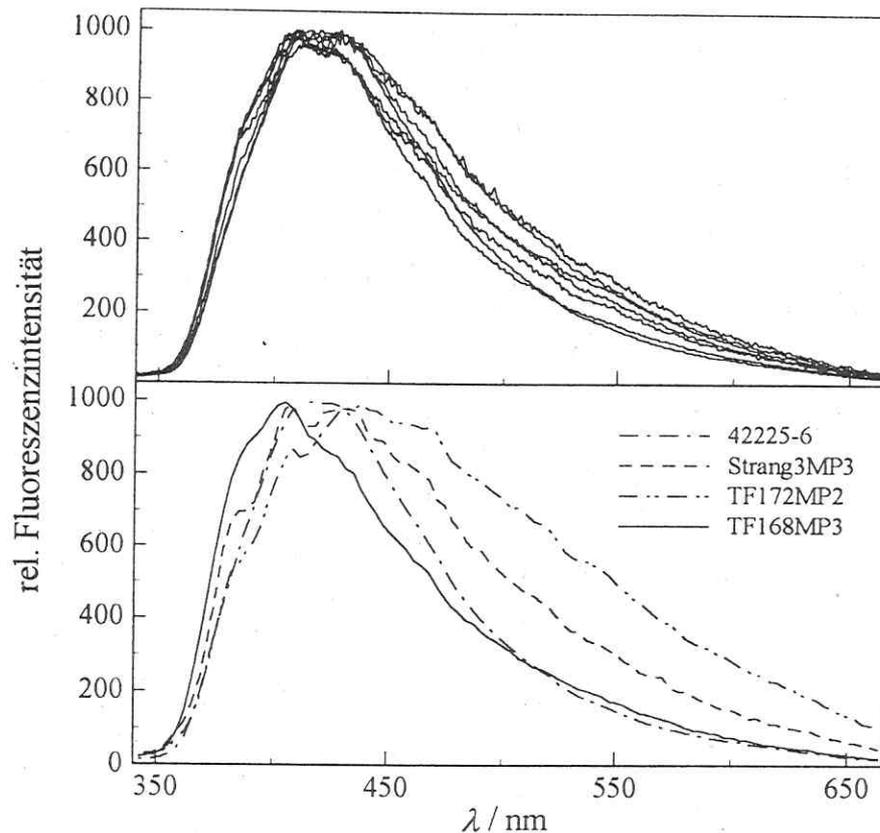
Der Vergleich der stationären Fluoreszenzspektren zeigt, daß sich für die verschiedenen Probengruppen (TF172, TF168, Strang3 und 42225), bei denen eine deutliche Kontamination festgestellt werden konnte, die Fluoreszenzspektren innerhalb einer Gruppe sehr ähnlich sind (für ein Beispiel s. Abbildung 4 oben), daß sich aber beim Vergleich der Fluoreszenzspektren zwischen den Gruppen klare Unterschiede erkennen lassen (Abbildung 4 unten).



**Abbildung 3:** Relative Abweichungen der an den Realkontaminationen gemessenen Fluoreszenzintensitäten und der MKW-Konzentrationen, die mit verschiedenen Verfahren ((a): analog DIN 38409(H18) an den Originalproben; (b): analog DIN 38409(H18) nach Trocknung; (c): analog DIN 38409(H18) nach Extraktion mit überkritischem  $\text{CO}_2$ ; (d): mit der mobilen GC-MS) ermittelt wurden. Für die Bestimmung wurden jeweils die Quotienten von Fluoreszenzintensität und MKW-Konzentration berechnet und auf ihren Mittelwert bezogen (s. Text).

Zusätzlich zu den stationären Fluoreszenzspektren wurden von einigen kontaminierten Proben die Fluoreszenzabklingfunktionen gemessen. Da gezeigt werden konnte, daß die Fluoreszenzabklingfunktionen der Mineralöle von der Emissionswellenlänge abhängen, wurden in einem kurzwelligen und einem langwelligen Bereich des Emissionsspektrums Fluoreszenzabklingfunktionen aufgenommen. Abbildung 5 (unten) zeigt am Beispiel der Probe 42225-6, daß für die ausgewählten Bereiche des Emissionsspektrums auch an Bodenoberflächen unterschiedliche Abklingfunktionen detektiert werden. Der Vergleich der Abklingfunktionen verschiedener Proben im langwelligen Bereich der Emissionsspektren ergibt, ähnlich wie für die Fluoreszenzspektren, erhebliche Unterschiede für die verschiedenen Proben.

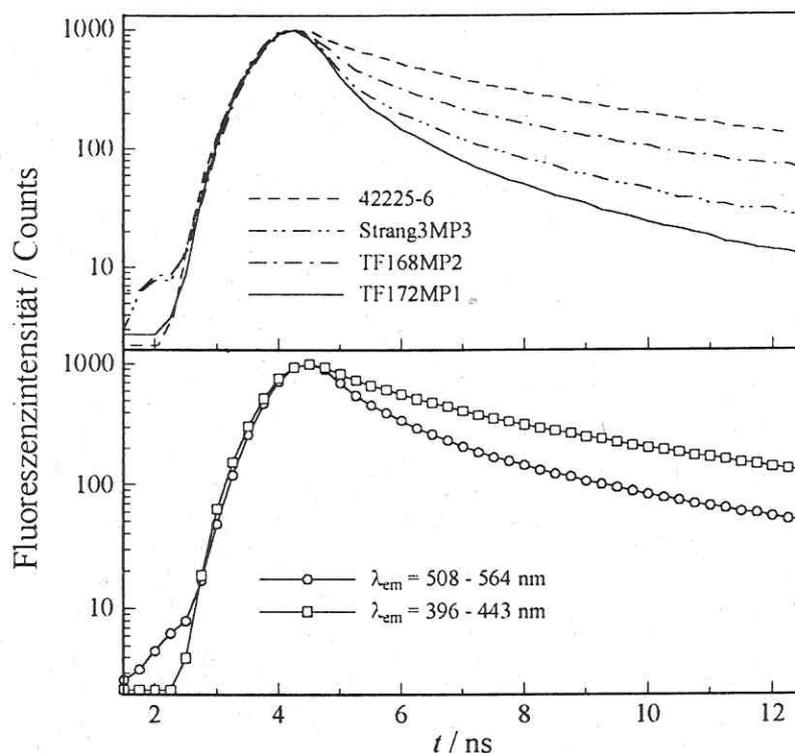
Neben der Fluoreszenzintensität, die für eine Konzentrationsbestimmung bereits hinreichend ist, stehen also bei der in-situ LIF-Analytik eine Reihe von Meßgrößen zur Verfügung, die für eine Charakterisierung bzw. Identifikation des vorliegenden Schadensfalles eingesetzt werden können. Bisher ist nur eine Abgrenzung unterschiedlicher Schadensfälle möglich, eine umfassende Datensammlung mit Kenntnis der jeweiligen Kontamination und eine detaillierte Auswertung der Daten, z. B. die Ermittlung der Fluoreszenzabklingzeiten aus den an der Bodenprobe gemessenen Abklingfunktionen kann in Zukunft zu einer Identifikation des Schadensfalles - und damit möglicherweise zu einer Identifikation des Verursachers - genutzt werden. Ein Beispiel für die umfangreichen Daten, die mit fluoreszenzspektroskopischen Methoden erhalten werden können ist in Abbildung 6 anhand eines zeitaufgelösten Emissionsspektrums einer Realkontamination gezeigt. Das dargestellte Spektrum zeigt Fluoreszenz-



**Abbildung 4:** Fluoreszenzspektren einiger Realkontaminationen direkt an der Bodenoberfläche gemessen ( $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ , Kantenfilter  $\lambda = 367 \text{ nm}$  im Emissionsstrahlengang). Oben: Fluoreszenzspektren aller kontaminierten Proben der 42225 Gruppe; unten: Vergleich der Fluoreszenzspektren einiger Gruppen untereinander anhand von Beispielspektren aus der jeweiligen Gruppe.

spektren mit einer Auflösung von 0.6 nm in zeitlichen Abständen von 200 ps (bei Verlängerung der Meßzeit bis zu 50 ps) nach Anregung durch den Laser. Eine Auswertung dieser Datensätze ist ebenso wie die Analyse Totaler Lumineszenzspektren [P.1] möglich und kann zu einer genauen Klassifikation von realen Schadensfällen verwendet werden.

Die Kalibrierung der an den Realkontaminationen gemessenen LIF-Intensitäten muß, da weder die zu den Schadensfällen gehörenden unbelasteten Referenzböden noch die entsprechenden Kontaminanten vorliegen, anhand von einfach zugänglichen Materialien erfolgen. Daher wurden auf dem, bereits für die Messung der Realkontaminationen verwendeten, Referenzboden Kalibrierfunktionen und die spektroskopischen Daten (stationäre Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzabklingfunktionen) der Referenzöle Heizöl EL und Brent Rohöl gemessen. Eine entsprechende Menge der Referenzöle wurde dazu in 10 ml n-Pentan gelöst, mit 10 g Boden vermischt und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum (1.5 min) abgezogen. Neben den Kalibrierfunktionen wurden am gleichen Tag auch alle Realkontaminationen noch einmal gemessen, um im Rahmen der Qualitätssicherung die Stabilität der Meßwerte an unterschiedlichen Tagen zu überprüfen. Die an diesem Tag gemessenen Fluoreszenzintensitäten waren für die einzelnen Proben allgemein niedriger als vorher. Anhand des mitgemessenen Standards ist eine Korrektur möglich (die normierten Daten liegen für die meisten Realkontaminationen innerhalb der Standardabweichung der vorhergehenden Messungen), sie wird aus Gründen der Transparenz der Datenauswertung jedoch nicht durchgeführt. Für die Konzentrationsbestimmung der Realkontaminationen werden ausschließlich die am gleichen Tag wie die Kalibrierfunktionen gemessene-

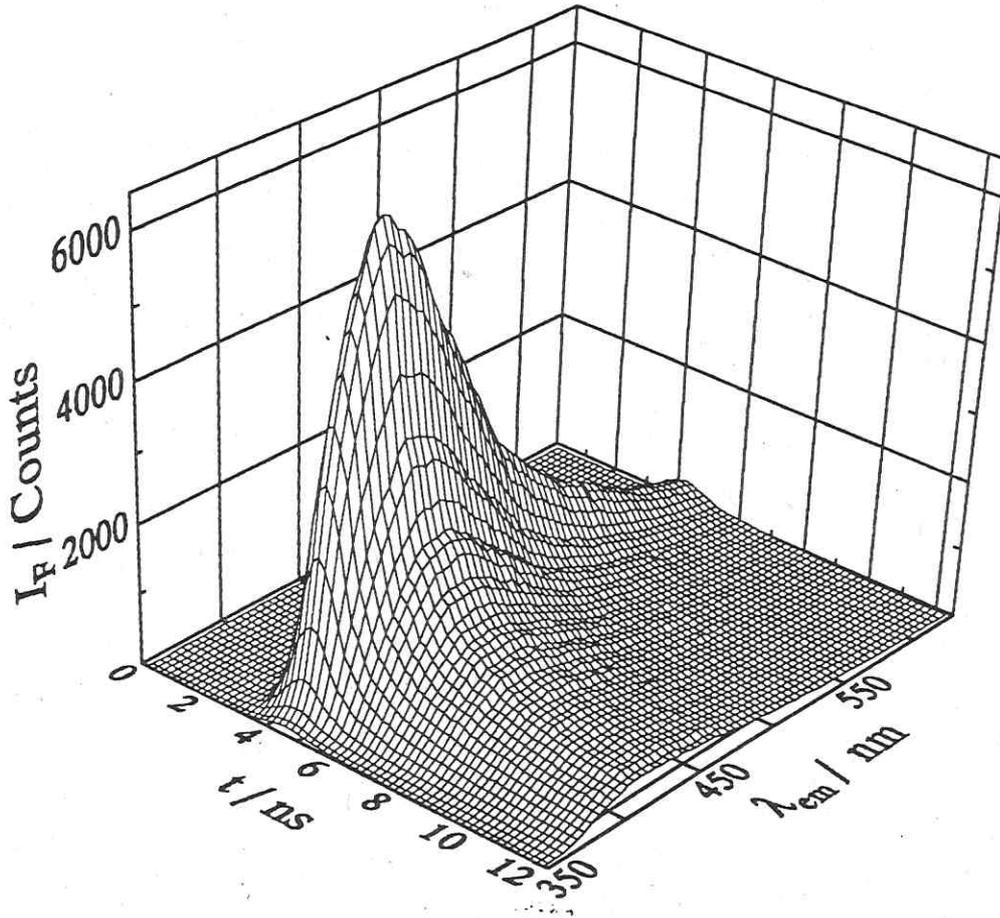


**Abbildung 5:** Fluoreszenzabklingfunktionen der Realkontaminationen für verschiedene Proben ( $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 508 - 564 \text{ nm}$ , oben, die einzelnen Meßpunkte wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet) und Vergleich der Fluoreszenzabklingfunktionen in einem kurz- ( $\lambda_{em} = 396 - 443 \text{ nm}$ ) und einem langwelligen ( $\lambda_{em} = 508 - 564 \text{ nm}$ ) Bereich des Emissionsspektrums von 42225-6 (unten).

nen Werte für die Fluoreszenzintensitäten verwendet.

Abbildung 8 zeigt die in-situ Kalibrierfunktionen für Brent Rohöl und für Heizöl EL auf einem  $A_h$ -Horizont. Der überstrichene Konzentrationsbereich liegt etwa in der Mitte des an den Realkontaminationen anhand anderer Methoden nachgewiesenen Konzentrationsbereiches. Als Nullprobe wurde ein Boden vermessen, der ebenfalls mit n-Pentan gemischt und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Die Eigenschaften solcher Kalibrierkurven sind ausführlich diskutiert worden [2,B.2]; in Übereinstimmung mit den dort gezeigten Ergebnissen ergibt sich ein Verhältnis der Steigungen für Brent Rohöl ( $a_1^{Roh} = 0.38 \text{ Counts}\cdot\text{ppm}^{-1}$ ) und Heizöl EL ( $a_1^{Heiz} = 0.20 \text{ Counts}\cdot\text{ppm}^{-1}$ ) von  $a_1^{Roh}/a_1^{Heiz} \approx 2$ .

Ein Vergleich der stationären Fluoreszenzspektren und der Fluoreszenzabklingfunktionen kann dazu verwendet werden, zu entscheiden, welche der beiden Kalibrierfunktionen für eine spezielle Realkontamination geeignet ist. Abbildung 7 zeigt den Vergleich der für die Referenzöle erhaltenen Fluoreszenzspektren und -abklingfunktionen mit den Daten für die Probe 42225-12. Bei den Fluoreszenzspektren wird eine starke Überlappung zwischen Heizöl EL und 42225-12 gefunden, während für die Fluoreszenzabklingfunktionen, z. B. im kurzwelligen Emissionsbereich, eine starke Übereinstimmung zwischen Brent Rohöl und 42225-12 auftritt. Eine eindeutige Entscheidung, mit welcher der beiden Kalibrierfunktionen die Fluoreszenzintensität für die Probe 4225-12 skaliert werden muß, ist aufgrund dieses Vergleiches nicht möglich. Entsprechende Ergebnisse werden für alle anderen Realkontaminationen gefunden.

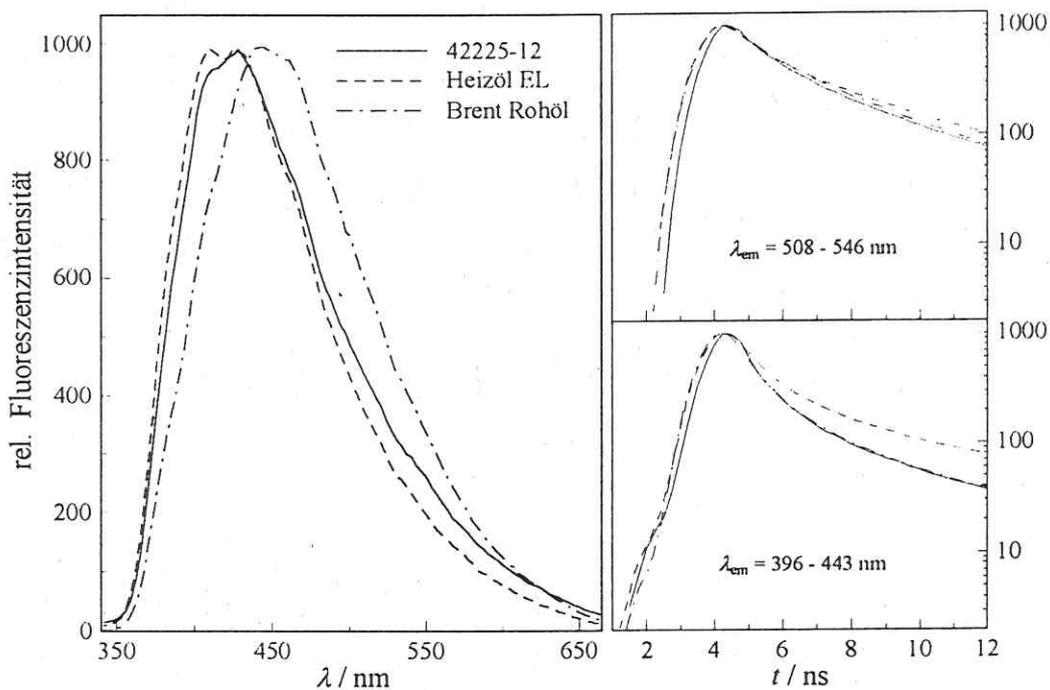


**Abbildung 6:** Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum der Realkontamination 42225-9 ( $\lambda_{ex} = 337$  nm, Auflösung 0.6 nm/Pixel, Torbreite ca. 500 ps, zeitlicher Abstand der Spektren 200 ps; für die graphische Darstellung wurden Datenpunkte weggelassen).

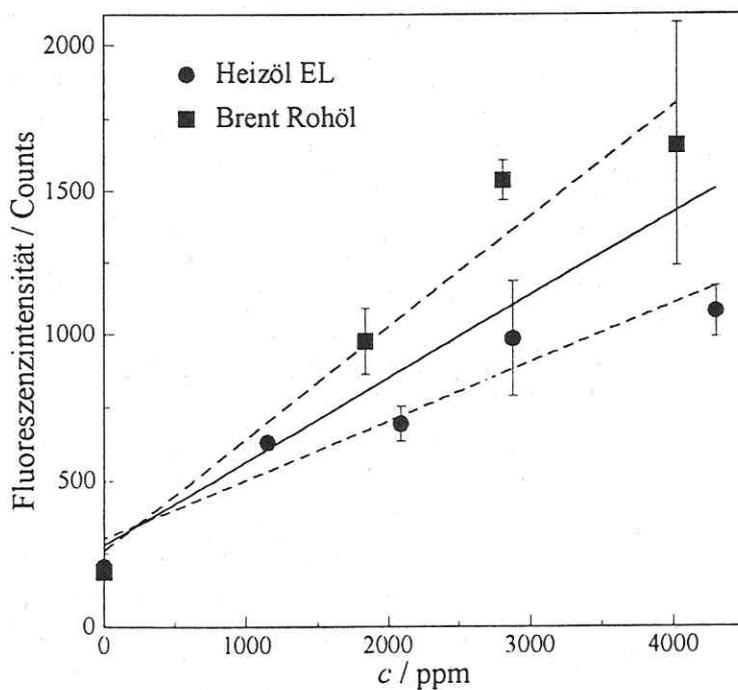
Da eine eindeutige Zuordnung der Realkontaminationen zu einer der beiden Kalibrierfunktionen nicht möglich ist und an dieser Stelle eine möglichst robuste Kalibrierung der Fluoreszenzdaten angestrebt wird, wird im weiteren eine mittlere Kalibriergerade (durchgezogene Linie in Abbildung 8, alle Punkte werden für die Kalibrierung berücksichtigt) mit einer mittleren Steigung  $\bar{a}_1^{Roh,Heiz} \approx 0.3 \pm 0.1$  Counts·ppm<sup>-1</sup> verwendet. Der durch diese Mittelung auftretende Fehler von ca. 30% ist beachtenswerterweise für ein Verfahren zur Analyse von Mineralölen in Böden immer noch mehr als akzeptabel. Für den Achsenabschnitt, also den Blindwert, der Kalibrierfunktion wird nicht der aus der Regression erhaltene Wert eingesetzt, da sich bereits das Signal der für die Kalibrierung verwendeten Nullprobe erheblich (ca. Faktor 2) vom Signal eines unkontaminierten (und nicht mit n-Pentan behandelten) Referenzbodens unterscheidet. Wir verwenden daher als Achsenabschnitt den mitgemessenen Referenzwert des unkontaminierten  $A_h$ -Horizontes  $I_F^{Ref}$ . Damit ergibt sich folgende Kalibrierfunktion:

$$c_{Oel} = \frac{I_F - I_F^{Ref}}{\bar{a}_1^{Heiz,Roh}} = \frac{(I_F - 114) \text{ Counts}}{0.3 \text{ Counts} \cdot \text{ppm}^{-1}} \quad (1)$$

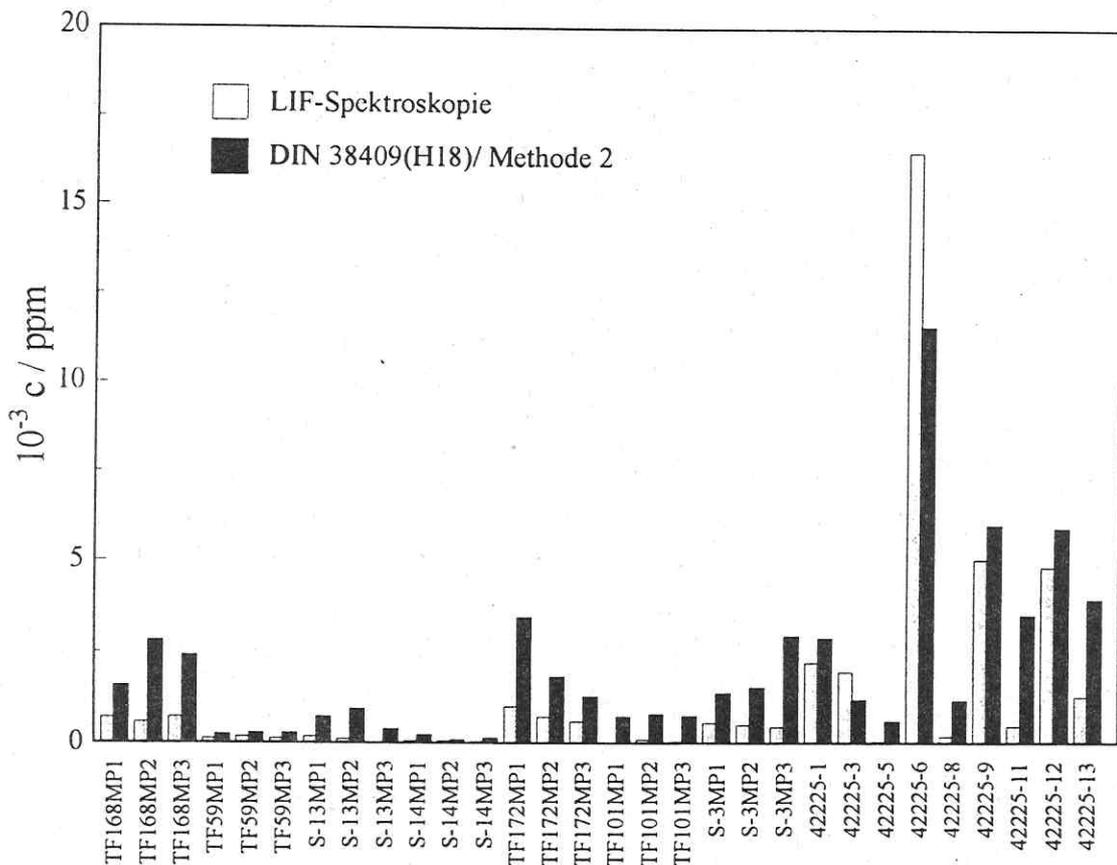
Der Fehler, der aufgrund der Mittelung der beiden Kalibrierdatensätze gemacht wird, liegt bei



**Abbildung 7:** Vergleich der stationären Fluoreszenzspektren und der Fluoreszenzabklingfunktionen im kurz- und langwelligen Emissionsbereich für eine Realkontamination (42225-12) und die Referenzöle Brent Rohöl und Heizöl EL an der Oberfläche eines Oberbodens ( $A_h$ -Horizont).



**Abbildung 8:** Kalibrierfunktionen für die Referenzöle Brent Rohöl und Heizöl EL auf einem Oberboden ( $A_h$ -Horizont). Die durchgezogene Linie gibt die Regressionsgerade für beide Datensätze wieder, die auch für die Kalibrierung der Realkontaminationen verwendet wurde.



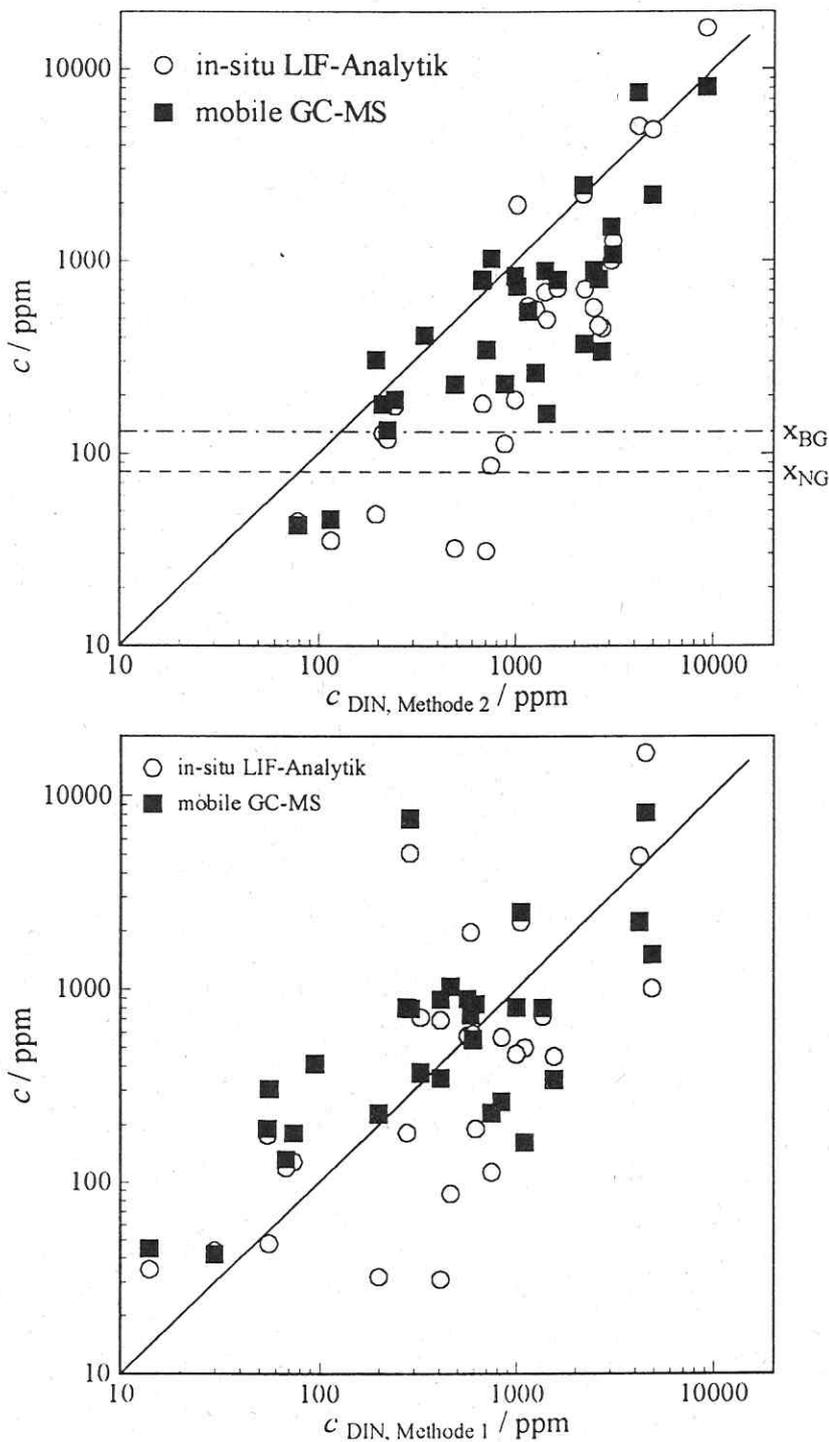
**Abbildung 9:** Vergleich der mit der in-situ LIF-Analytik und mit der DIN 38409(H18)/Methode 2 erhaltenen MKW-Konzentrationen. Für die Konzentrationsbestimmung mit in-situ LIF-Analytik wurde die Steigung der gemittelten Kalibrierfunktion (Abb. 8) und der Referenzwert der unkontaminierten Probe verwendet (s. Text).

ca. 30%. Die Nachweis- ( $x_{NG}$ ) und die Bestimmungsgrenze ( $x_{BG}$ ) lassen sich aus der mittleren Kalibriergeraden zu  $x_{NG} \approx 80$  ppm und zu  $x_{BG} \approx 130$  ppm ermitteln. Die erhebliche Absenkung der Nachweisgrenze im Vergleich z. B. zu den Werten [2, B.2] ist auf die deutlich höhere Empfindlichkeit des neuen CCD-Detektors zurückzuführen.

### 2.3 Vergleich der kalibrierten in-situ LIF-Analytik mit anderen Verfahren

Ein wichtiger Aspekt des Forschungsverbundes ist der Vergleich der verschiedenen für die Mineralölanalytik eingesetzten Analysenverfahren. In Abschnitt 2.1 wurde bereits gezeigt, daß die relativen Fluoreszenzintensitäten der Realkontaminationen die relativen Mineralölkonzentrationen wiedergeben. In diesem Abschnitt sollen nun die Ergebnisse aller im Rahmen des Forschungsverbundes angewendeten Analysenverfahren verglichen werden. Für die in-situ LIF-Analytik werden dazu die mit Gleichung 1 kalibrierten Fluoreszenzintensitäten herangezogen. Als Referenz soll hier zunächst die Methode analog DIN 38409(H18)/Methode 2 dienen, da sie (i) die in Deutschland meist praktizierte Methode für die Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen in Böden ist und (ii) mit der Probenaufbereitung nach Methode 2 bzgl. der Methoden mittlere Mineralölkonzentrationen gefunden werden (s. unten).

Der Vergleich der Konzentrationen, die für die einzelnen Realkontaminationen in Abbildung 9 dargestellt sind, ergibt relative Abweichungen  $(c_{DIN} - c_{LIF})/c_{DIN} \cdot 100$  im Bereich 16 - 100% (für den



**Abbildung 10:** Vergleich der Analyseergebnisse an den Realkontaminationen (Proben mit Konzentrationen unterhalb 10 ppm nicht dargestellt). Unten: Vergleich von in-situ LIF-Analytik und mobiler GC-MS mit den Analyseergebnissen analog DIN 38409(H18) mit den Originalproben; oben: Vergleich mit den Analyseergebnissen analog DIN 38409(H18) mit den getrockneten Originalproben (für die getrockneten Originalproben wurden die Konzentrationen mit Hilfe der bekannten Wassergehalte [22] auf die Bodenfeuchtmasse zurückgerechnet;  $x_{NG}$  und  $x_{BG}$  beziehen sich auf die in-situ LIF-Analytik).

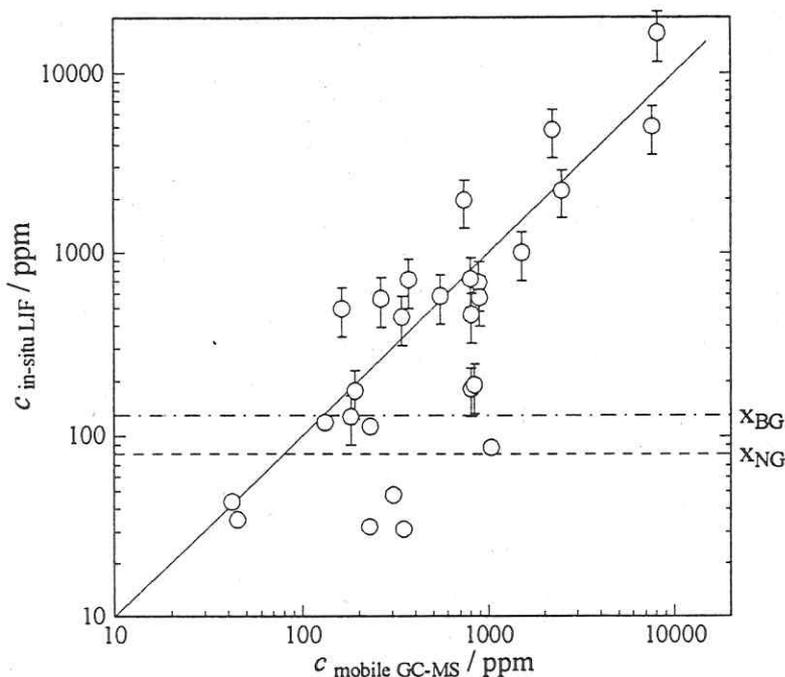
Vergleich zwischen Analyse analog DIN 38409(H18)/Methode 2 und mobiler GC-MS ergibt sich ein Bereich von 7 - 93%). Besonders auffällig in Abbildung 9 ist, daß mit wenigen Ausnahmen alle mit der in-situ LIF-Analytik bestimmten Konzentrationen niedriger sind, als die mit der DIN/Methode 2 bestimmten (Analoges gilt für den Vergleich von DIN/Methode 2 und der mobilen GC-MS).

Ein direkter Vergleich der Analyseergebnisse ist besonders einfach, wenn die Analyseergebnisse der einzelnen Verfahren in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen werden. Abbildung 10 zeigt solche Auftragungen: jeder dargestellte Punkt stellt das Analysenergebnis für eine der Realkontaminationen dar; die Abweichung von der eingezeichneten Winkelhalbierenden, die das ideale Ergebnis der Übereinstimmung der verglichenen Verfahren angibt, zeigt direkt die Abweichung der Analyseergebnisse mit den unterschiedlichen Verfahren an. Abbildung 10 (oben) weist deutlich die bereits anhand des Balkendiagramms Abbildung 9 aufgezeigten Besonderheiten. Nahezu alle Punkte, sowohl der in-situ LIF-Analytik als auch mobilen GC-MS, liegen unterhalb der eingezeichneten Winkelhalbierenden. Das bedeutet, daß die beiden vor-Ort Verfahren in-situ LIF-Analytik und mobile GC-MS an der gleichen Probe i. allg. niedrigere Konzentrationen bezogen auf die Analyseergebnisse analog DIN 38409(H18) mit getrockneten Originalproben liefern.

Beim Vergleich der drei verschiedenen Methoden der Probenaufbereitung, die für die Analyse analog DIN 38409(H18) angewendet werden, ist eindeutig ein Einfluß der Probenaufbereitung auf das Analyseergebnis zu erkennen. Für die unbehandelten Originalproben werden bei Extraktion mit 1,1,2 Trichlortrifluorethan i. allg. niedrigere MKW-Konzentrationen gefunden als für die getrockneten Originalproben, selbst dann, wenn die Konzentrationen mit Hilfe der bekannten Wassergehalte [9] der Realkontaminationen auf die Bodenfeuchtmasse zurückgerechnet werden. Wird die Extraktion der getrockneten Originalproben mit überkritischem CO<sub>2</sub> durchgeführt, lassen sich in den meisten Fällen noch einmal höhere MKW-Konzentrationen bestimmen. Da die Analysenergebnisse der vor-Ort Verfahren relativ zu Methode 2 zu niedrige Konzentrationen ergeben und da mit der in-situ LIF-Analytik und der mobilen GC-MS ebenfalls die unbehandelten Originalproben analysiert werden, scheint ein Vergleich der Ergebnisse mit der Analyse analog DIN 38409(H18) / Methode 1 sinnvoll.

Dieser Vergleich ist in Abbildung 10 (unten) graphisch dargestellt. Die gleichmäßige Streuung der Datenpunkte um die Winkelhalbierende zeigt, daß keine systematische Abweichung der verglichenen Analyseergebnisse voneinander auftritt. Daraus kann gefolgert werden, daß an den Originalproben die in-situ LIF-Analytik, die mobile GC-MS und die Analyse analog DIN 38409(H18) im Rahmen des Fehlers übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Da im Rahmen dieses Forschungsverbundes speziell auch die Anwendung von vor-Ort Techniken für die Analyse von mineralölkontaminierten Böden berücksichtigt werden sollte, ist ein Vergleich der beiden Verfahren, die vor-Ort eingesetzt werden können besonders interessant. Bereits Abbildung 10 zeigt, daß die Verteilung der Abweichungen zu den analog DIN bestimmten MKW-Konzentrationen weder für die in-situ LIF-Analytik noch für die mobile GC-MS deutlich unterschiedlich ist. Der Mittelwert aller Abweichungen (relativ zu DIN/Methode 1,  $\Delta\bar{c} = (\sum_i^n c_i^{\text{DIN}} - c_i^{\text{LIF bzw. GC-MS}}) / n$ ) beträgt für die in-situ LIF-Analytik  $\Delta\bar{c} = -398$  ppm und für die mobile GC-MS  $\Delta\bar{c} = -233$  ppm. Auch die direkte Auftragung der Analysenergebnisse gegeneinander (Abbildung 11) zeigt keine systematischen oder zu große Abweichungen zwischen mobiler GC-MS und der in-situ LIF-Analytik.



**Abbildung 11:** Vergleich der mit der in-situ LIF-Analytik und mit der mobilen GC-MS erhaltenen Analysenergebnisse für die Realkontaminationen (Proben mit Konzentrationen unterhalb 10 ppm nicht dargestellt). Die Fehlerbalken geben den aus der Mittelung der Kalibrierfunktionen resultierenden Fehler von ca. 30% an.

### 3 Aus dem Projekt hervorgegangene Beiträge

#### Berichte

- B.1 Deutsche Bundesstiftung Umwelt, *Umweltverträgliche Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lösung*, Proceedings eines Workshops veranstaltet von und in der Deutschen Bundesstiftung Umwelt am 14.03.1996, Osnabrück, 1996.
- B.2 Th. Roch, *Laserfluoreszenzspektroskopie für in-situ Untersuchungen von PAK- und mineralölkontaminierten Böden*, Abschlußbericht, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 1996.

#### Hochschulschriften

- H.1 Th. Meyer, *Untersuchung von polycyclischen aromatischen Verbindungen als Leitsubstanzen für die Analyse mineralölkontaminierter Böden*, Dissertation, TU Braunschweig, voraussichtlich 1997.
- H.2 Ch. Kauffmann, *Photophysikalische Untersuchungen von Mineralölen mit Absorptions-, Fluoreszenz- und Laserblitzlichtspektroskopie*, Diplomarbeit, Uni Erlangen, 1997.

#### Publikationen

- P.1 H.-G. Löhmannsröben, M.U. Kumke, Th. Roch; *PAK - Huminstoffe - Böden: Fluoreszenzspektroskopie für die Umweltanalytik*, GIT Fachz. Lab. 39, 112 - 116 (1995).
- P.2 Th. Roch, H.-G. Löhmannsröben, Th. Meyer; *Laser-Induced Fluorescence Analysis of PAC-doped Model Oils on Alumina, Sand and Soil Surfaces* in: Proceedings of the Intern. Symposium on Environmental Monitoring and Hazardous Waste Site Remediation, Proc. SPIE Vol. 2504, 453 - 464 (1995).

- P.3 H.-G. Löhmannsröben, Th. Roch; Eingeladener Übersichtsartikel: *Laserfluoreszenzspektroskopie als Extraktionsfreies Nachweisverfahren für PAK und Mineralöle in Bodenproben*; Analytiker-Taschenbuch, Springer, Heidelberg 1996, im Druck.
- P.4 H.-G. Löhmannsröben, Th. Roch *In-situ LIF Analysis of Polynuclear Aromatic Compounds (PAC) and Mineral Oils in Soils* in: Proceedings of the Intern. Symposium on Advanced Technologies for Environmental Monitoring and Remediation, Proc. SPIE Vol. 2835, im Druck.
- P.5 B. Smandek, P. Jäntsch, F. Peucker, Th. Roch, H.-G. Löhmannsröben; *Steady-State and Time-Resolved LIF Spectroscopy using Frequency-Doubled Diode Lasers at 405 and 452 nm*, Appl. Spectrosc., in Vorbereitung.

## Literatur

- [1] Kumke MU, Löhmannsröben H-G und Roch Th (1995) *Fluorescence spectroscopy of polynuclear aromatic compounds in environmental monitoring*; J Fluorescence 5, 139-153.
- [2] Löhmannsröben H-G und Roch Th (1997) *Laserfluoreszenzspektroskopie als extraktionsfreies Nachweisverfahren für PAK und Mineralöle in Bodenproben*, S 217-253 in: Günzler (ed), Analytiker Taschenbuch, Bd. 15, Springer Verlag, Heidelberg.
- [3] Löhmannsröben H-G und Roch Th (1996) *Verbesserung des mikrobielle Abbaus und der Lumineszenz-analytik von Erdölprodukten im Boden: Verbundprojekt, Teilprojekt 2: Untersuchung des Abbaus von Erdölprodukten in Bodenproben durch Lumineszenzanalyse*, Abschlußbericht, Förderkennzeichen BMBF 0310082A.
- [4] Apitz SE, Theriault GA und Lieberman SH (1992) *Optimization of the optical characteristics of a fiber-optic guided laser fluorescence technique for the in-situ evaluation of fuels in soils*, S 241-254 in: T Vo-Dinh (ed), Environmental Process and Treatment Technologies, Proc. SPIE. 1637.
- [5] Lieberman SH, Theriault GA, Cooper SS, Malone PG, Olsen RS und Lurk PW (1991) *Rapid, subsurface, in-situ field screening of petroleum hydrocarbon contamination using laser induced fluorescence over optical fibers*, S 57-63 in: Proceedings of the Second International Symposium on Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals.
- [6] Downare TD und Mullins OC (1995) *Visible and near-infrared fluorescence of crude oils*; Appl Spectrosc 49, 754-764.
- [7] Wang X und Mullins OC (1994) *Fluorescence lifetime studies of crude oils*; Appl Spectrosc 48, 977-984.
- [8] Roch Th (1994) *Fluoreszenzspektroskopische in-situ Analyse von polycyclischen aromatischen Verbindungen in mineralölkontaminierten Böden*, Dissertation, TU Braunschweig.
- [9] Dr. Baermann und Partner (1996) *DBU-Projekt: Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Böden: Mikroskopische, röntgenographische und bodenphysikalische Untersuchungen an Bodenproben (Bericht-Nr.: G 31-1)*, MOBILAB Hamburg MM1 Umweltanalytik GmbH (ed), Hamburg.
- [10] Kübler J und Matz G (1996) *Optimierung umweltverträglicher Analyseverfahren für Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden, Teilprojekt: Optimierung eines vor-Ort-Analysenverfahrens für die Mineralölkohlenwasserstoffbestimmung mit mobiler GC-MS unter Berücksichtigung der Matrix bei Bodenproben*, Abschlußbericht, MOBILAB Hamburg MM1 Umweltanalytik GmbH, Hamburg.
- [11] Borsdorf H und Flachowsky J (1996) *Optimierung umweltverträglicher Analyseverfahren für Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden*, Abschlußbericht, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Leipzig.

# Analysengeräte zur Summenbestimmung von

## Mineralölkohlenwasserstoffen in Böden

*H. Matschiner, M. Hahn, ECH Elektrochemie Halle GmbH, Weinbergweg 23, 06120 Halle*

*J. Liebert, ESWE Analysetechnik Gera GmbH, Otto-Schott-Str. 9, 07552 Gera*

### 1. Einleitung

Kohlenwasserstoffe, vor allem die schwerflüchtigen, sind neben Schwermetallen die Hauptkontaminanten bei Altlasten und akuten Umweltschäden, insbesondere des Erdreichs. Allein die Tatsache, daß die Geschmacksschwelle für Kohlenwasserstoffe im Wasser bei ca. 10 µg/l liegt und diese Verbindungen relativ langsam abgebaut werden, verdeutlicht die Notwendigkeit, diese Substanzklasse sicher und in geringsten Konzentrationen analytisch zu erfassen.

Die Analytik der Kohlenwasserstoffe wird dadurch erschwert, daß chemisch sehr unterschiedlich zusammengesetzte Rohöle und Mineralölraffinate, Vergaserkraftstoffe, Mitteldestillate, Schmieröle, Heizöle, Pyrolysate und Teeröle, biogene KW-Mischungen und die möglichen Veränderungen dieser Produkte in Luft, Wasser und Boden vorliegen können. Die Ähnlichkeit mit vielen tierischen oder pflanzlichen Ölen, Fetten und anderen Naturstoffen stellen an die Bestimmungsverfahren zusätzliche Anforderungen [1,2].

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Böden erfolgt vielerorts in Anlehnung an die DIN 38409 H 18. Mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan werden die Kohlenwasserstoffe aus den Bodenproben extrahiert und nach der Abtrennung der polaren Stoffe mit Hilfe einer Aluminiumoxid-Säule IR-spektrometrisch quantifiziert. Sowohl aus ökologischer Sicht als auch aus ökonomischen Zwängen heraus ist diese Analysevorschrift in Kritik geraten, weil

- 1,1,2-Trichlortrifluorethan (TTE) eingesetzt wird,
- nur eine sehr grobe Zuordnung einzelner Stoffgruppen möglich ist,
- die IR-spektrometrische Bestimmung sehr arbeitsaufwendig ist und nur wenig Möglichkeiten zur Automatisierung bietet.

Unser Arbeitskonzept zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen sieht vor:

- die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Purge- and Trap-Technik anzureichern und gaschromatographisch zu bestimmen,
- die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe aus den Böden mit Heptan zu extrahieren und die Verbindungen mit einer Kohlenstoffzahl  $C_9-C_{30}$  gaschromatographisch sowie die schwererflüchtigen Kohlenwasserstoffe dünn-schichtchromatographisch zu bestimmen.

Über eine adäquate Gerätetechnik und experimentelle Ergebnisse soll nachfolgend berichtet werden.

## 2. Bestimmung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe

Heute werden bereits vielerorts die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe in Bodenproben mit Hilfe der Purge & Trap-Technik bestimmt [2,3].

Es erwies sich als günstig, die Bodenproben in einem Thermodesorber zu erhitzen, mit einem geeigneten Trägergas die flüchtigen Kohlenwasserstoffe in eine Trap zu überführen und anschließend gaschromatographisch zu bestimmen [4]. Das Analysenprinzip ist in Abbildung 1 dargestellt. In Vorversuchen wurden zunächst Probencontainer mit Silicagel gefüllt und mit definierten Mengen an PAKs, gelöst in Methylenchlorid, versetzt. Nach dem Auftragen wurde das Methylenchlorid abgedampft. Eine erstaunlich gute Wiederfindungsrate wurde festgestellt. In analoger Weise wurden dann unterschiedliche Böden mit PAKs versetzt. Je 100 mg dieser Proben wurden in Quarzcontainer eingewogen, mit Keramikwatte bedeckt und über die Dosierschleuse in die Ausheizkammer des Thermodesorbers überführt. Der Thermodesorber ist so angelegt, daß zwischen 35 °- 400 °C jede beliebige Temperatur eingeregelt werden kann.

Der von uns entwickelte mobil GC in Kombination mit dem Thermodesorber ist in der Abbildung 2 dargestellt. Nach einer Vorheizzeit von 0,2 min schaltet das Ventil V1 einen Spülgasstrom von 70 ml/min zum Beladen der 40 °C kalten Trap, die mit Carbopack, 60-80 mesh Körnung, gefüllt ist. Durch Schalten der Ventile V1 und V2 und schnelles Aufheizen der Trap mit ca. 1000 °/min auf maximal 350 °C erfolgt die Desorption der zu bestimmenden Kohlenwasserstoffe vom Adsorbentmaterial und die Überführung der Probe auf die Trennsäule des Gaschromatographen.

Auch eine zweite Bestimmungsvariante ist möglich. Die vom Thermodesorber kommende, beheizte Transferline mündet mit einer Spritzenkanüle direkt in einem PTV-Injektor.

Unsere Gerätekombination erlaubt sowohl nach der Variante 1 als auch nach der Variante 2 eine rasche und außerordentlich zuverlässige Bestimmung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in kontaminierten Böden.

### 3. Liebert-Index

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Bereich von C<sub>9</sub> bis C<sub>40</sub> wurde von Liebert und Berthold vorgeschlagen, sie mit Hexan aus den Bodenproben zu extrahieren und die unverdünnte Probe gaschromatographisch zu identifizieren. [5]

Der sogenannte "Liebert-Index" stimmt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, ausgezeichnet mit den nach der DIN 38409 H 18 ermittelten Analysenwerten überein. Besonders hervorzuheben ist, daß zwischen benzin- und dieselkraftstoffhaltigen Proben sicher unterschieden werden kann.

Probe	IR-Messung	GC-Messung
	[mg/kg]	[mg/kg]
1566	100	163
1473	2959	2860
1555	33	40
S1Diesel	2607	2500
S2Diesel	256	249
E1Öl	2900	1690 *
E3Benzin	1794	1508 **

\* Siedebereich größer als C<sub>40</sub>, \*\* Anteile des Benzins vor C<sub>9</sub> nicht berücksichtigt

Hinsichtlich der Wahl des Extraktionsmittels bestehen keine Restriktionen [6]. Statt mit Hexan lassen sich Kohlenwasserstoffe aus feuchten Bodenproben genauso gut mit Heptan extrahieren, mit dem Vorteil, daß n-Heptan weit weniger gesundheitsgefährdend ist (MAK für n-Hexan 100 ppm, n-Heptan 500 ppm).

Nach ersten Erfahrungen mit der gaschromatographischen Kohlenwasserstoffbestimmung wurde versucht, die Analysen- und Gerätetechnik so zu optimieren, daß auch eine Vor-Ort-Analytik möglich ist. Das wurde erreicht durch den Einsatz von hochbelastbaren Ultimetall-Kapillaren und die Entwicklung eines auf diesen Anwendungszweck speziell abgestimmten GC (Abbildung 3).

Dieser Gaschromatograph (Abbildung 4) besteht aus folgenden Komponenten:

- On Column Injektor
- direkt beheizte Ultimetall-Säule in einer Trennsäulenkassette (4 m)
- digitaler FID

- Steuer- und Auswerteprogramm unter Windows auf einem Laptop  
(Geplant ist eine elektronische Gasregelung für das Trägergas.)

Neu ist die Direktheizung der Trennsäule, die Heizraten von bis zu 50 °C/ min und Endtemperaturen von 450 °C zuläßt. Die Steuerung des Analysenablaufs (Temperaturregelung, Signalerfassung) und die Auswertung erfolgt über ein Windows-Programm (Abbildung 5). Erste Analysen zeigen, daß es mit diesem Gaschromatographen möglich ist, einen MKW-Summenparameter aus einem Bodenextrakt in weniger als 10 Minuten zu bestimmen (Abbildung 6).

#### **4. Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe**

In der DIN 38409 H18 wird bereits als Alternative zur IR-spektroskopischen Bestimmung der Kohlenwasserstoffe die Dünnschichtchromatographie empfohlen und die grundlegende Arbeit von Goeben und Brockmann aus dem Jahre 1977 zitiert.

In der Folgezeit wurde wiederholt bestätigt, daß sich schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (mit n-Hexan oder, noch günstiger, n-Heptan als Laufmittel) von weiteren Stoffgruppen wie Aromaten, Wachsen und Triglyceriden und höheren Fettsäuren leicht trennen lassen. Durch eine Mehrstufen-Entwicklung ist zudem eine weitere Auftrennung, so in n-, iso-Alkane sowie Alkylbenzole, Alkyl-naphthaline und mehrkernige Aromaten möglich. Die dünnschichtchromatographische Auftrennung der Bodenextrakte erübrigt eine Vorreinigung an Aluminiumoxid und erlaubt bei Einsatz von Zweiphasen-DC-Platten eine Aufkonzentrierung der Extrakte unmittelbar auf der DC-Platte [7].

Die Auswertung kann sowohl densitometrisch als auch mit Hilfe eines Flachbettscanners erfolgen. Neben anderen Nachweisreagenzien ist insbesondere Säureviolett zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe geeignet [8]. Auch eine direkte Auswertung der Dünnschichtchromatogramme ist mit Hilfe von FTIR-Scannern beschrieben. Verwiesen sei auch auf die umfangreichen Arbeiten von Hellmann zur Kohlenwasserstoffanalytik [2,9].

Günstiger ist es, die dünnschichtchromatographische Trennung mit einem Detektionsverfahren zu koppeln, welches identische Kalibrierfunktionen ergibt. Voraussetzung hierfür ist, daß die Kohlenwasserstoffe in eine einheitliche, detektierbare Form überführt werden.

Wir haben gute Erfahrungen gemacht, im Sinne einer Summenparameterbestimmung, aus DC-Platten ohne organische Bindemittel die Kohlenwasser-

den Gehalt an Kohlenwasserstoffen zu berechnen. Dazu wurde ein TOC-Analysator mit einer automatischen Beschickungseinrichtung entwickelt, mit der die zu untersuchenden Proben in den Verbrennungsofen hineingeschoben und nach der Verbrennung ohne Kontakt mit Außenluft wieder entfernt werden können. Beim Zurückschieben des Beschickungslöffels nach der Verbrennung wird dieser gedreht, und die Verbrennungsrückstände werden aus dem Analysator ausgeschleust. Noch weniger als 10 µg C lassen sich auf diese Weise reproduzierbar bestimmen (Abbildung 7).

Vor ca. 10 Jahren wurde von Japanern vorgeschlagen, anstelle der Dünnschichtplatten sogenannte Chromarods zur Trennung von Stoffgemischen zu benutzen [10]. Die Chromarods sind dünne Quarzstäbe, die mit einer Trennphase beschichtet sind. Die Chromarodtechnik stellt eine interessante Kombination der Vorteile der Dünnschicht- und Säulenchromatographie dar.

Wie bei der klassischen Dünnschichtchromatographie wird die zu analysierende Probe gelöst, aufgetragen und mit einem geeigneten Laufmittel entwickelt. Mit dem Laufmittel Heptan erfolgt wie auf einer Dünnschichtplatte eine Gruppentrennung in Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Triglyceride, Wachse und höhere Fettsäuren. Zur Quantifizierung der organischen Verbindungen wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt.

Diese Technik eröffnet völlig neue Wege für die Kohlenwasserstoffanalytik, insbesondere auch zur Charakterisierung von den asphaltartigen und anderen Rückständen der Mineralölindustrie [11].

## **5. Schlußfolgerung**

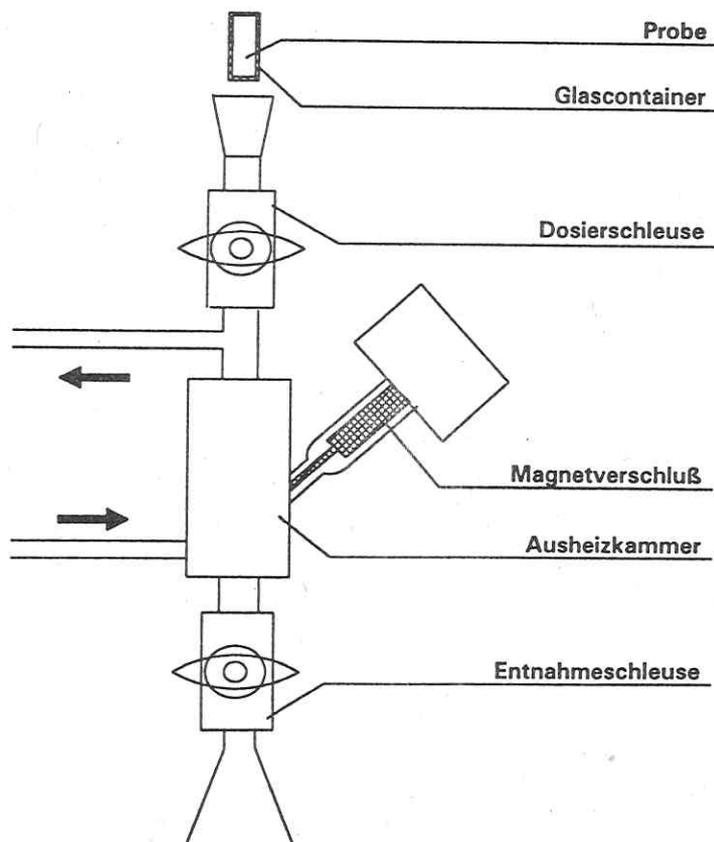
Als Alternative zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Anlehnung an die DIN 38409 H 18 sehen wir folgende Vorgehensweise:

1. Anreicherung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Purge & Trap-Technik und ihre gaschromatographische Bestimmung
2. Extraktion der Kohlenwasserstoffe aus den Böden mit Heptan und mit
  - a) gaschromatographischer Summenbestimmung der Verbindungen im Bereich von C<sub>9</sub> bis C<sub>30</sub>
  - b) dünnschichtchromatographischer Auftrennung schwerflüchtiger Komponenten in einzelne Stoffgruppen und ihre Quantifizierung. Als eine interessante DC-Variante bietet sich die Chromarodtechnik an.

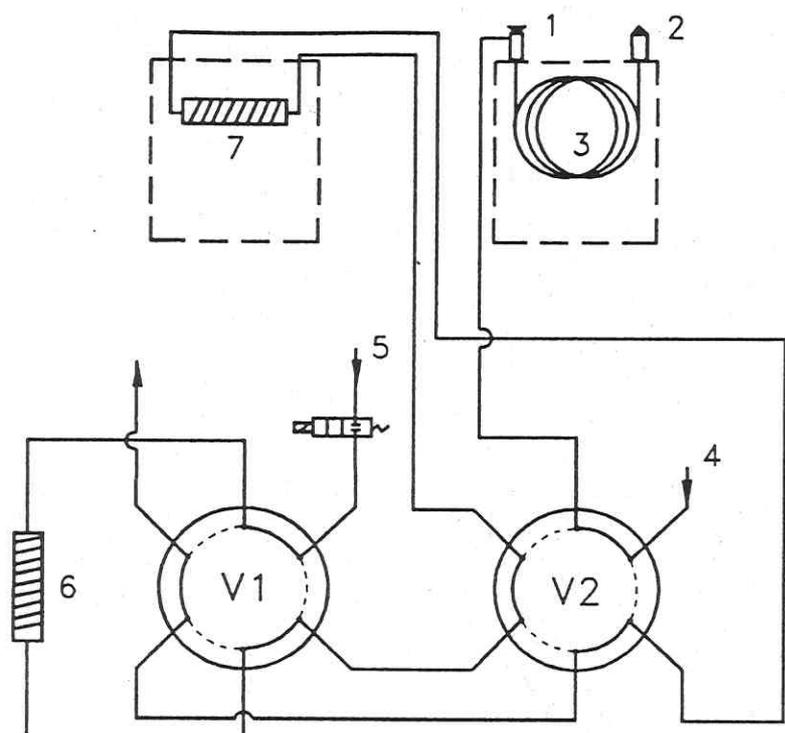
Mit den vorgestellten Geräten ist eine schnelle und zuverlässige Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Böden möglich.

**Literatur:**

- [1] Technical Report ISO TR 11046, 1994: Soil quality - determination of mineral oil content
- [2] H. Hellmann: Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen, VCH-Verlag, Weinheim 1995
- [3] P. Hödl, H. Schindlbauer: Zur Analytik und Altersbestimmung von Kohlenwasserstoff-Altlasten, Erdöl Erdgas Kohle 111 (1995), 83 - 89
- [4] J. Liebert, V. Berthold, M. Hahn: Summenparameterbestimmung von Kohlenwasserstoffen in Böden - Vergleich verschiedener chromatographischer Methoden, Incom Düsseldorf 1996
- [5] V. Berthold, J. Liebert: Alternativen zur IR-Spektrometrischen Kohlenwasserstoffbestimmung entsprechend DIN 38409 H 18, erste Arbeiten zur Analyse von Böden, ESWE-Prisma 4 (1995), 6 - 7
- [6] P. Lepom: Proceedings 6. ECH-Seminar- Summenparameter in der Umweltanalytik. Fachtagung der ECH Elektrochemie Halle GmbH am 25.09.1996, Halle
- [7] Lj. Kraus, A. Koch, S. Hoffstetter-Kuhn: Dünnschichtchromatographie, Springer-Verlag, Berlin 1995
- [8] D. Schmid: Anfärbereagenzien zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen mit Hilfe der HPTLC, Diplomarbeit, Fachhochschule Gießen 1992
- [9] H. Hellmann: Kombination Dünnschicht-Chromatographie/IR-Spektroskopie bei der Analyse von Wasser, Abwasser, Schlamm und Abfall - eine Einführung, Fresenius Z. Anal. Chem. 332 (1988), 433 - 440
- [10] T. Okumura, T. Kadono, DE 2244181
- [11] J. K. Volkman, P. D. Nichols: Applications of Thin Layer Chromatography-Flame Ionization Detection to the Analysis of Lipids and Pollutants in Marine and Environmental Samples, J. Plan. Chromatogr. 1991, 19-26

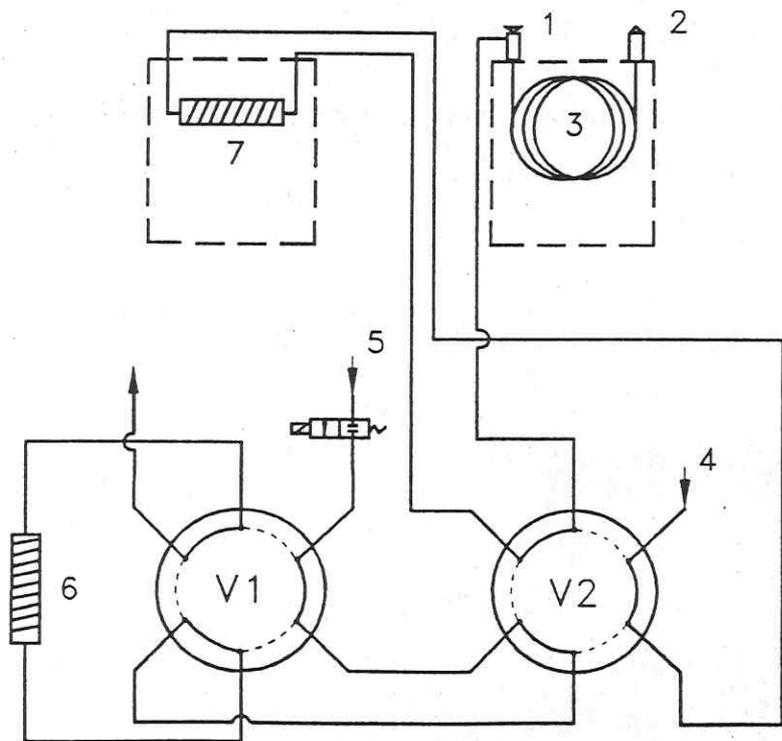
**Abbildungen:****Abb. 1: Aufbau des Thermodesorbers TDE 3.1**

## Aufheizen der Probe und Beladen der Trap

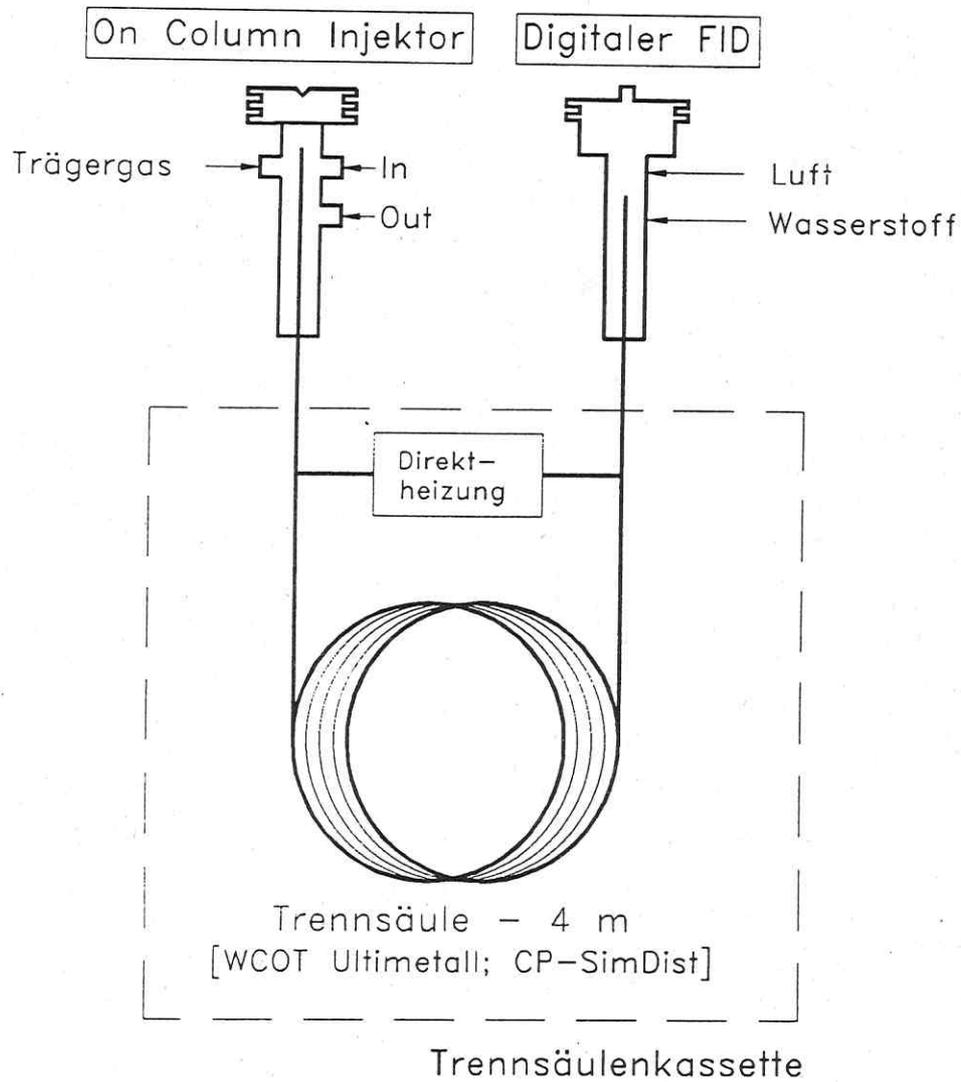


- 1 - Injektor
- 2 - Detektor
- 3 - Trennsäule
- 4 - Trägergas
- 5 - Hilfsgas
- 6 - Thermodesorb  
TDE 3.1
- 7 - Trap

## Dosieren der Trap



**Abb. 2:** Gaswegeschaltung des mobil GC mit Trap und TDE 3.1



**Abb. 3: Aufbau des mobilen Summenparameter-Gaschromatographen zur Bestimmung des "Liebert-Index"**



**Abb. 4: Frontansicht des mobil GC**

Summen-mobilGC der ECH					
Datei Einstellungen Diagnose Kalibrierung					Hilfe
Nr.	Datum	Bearbeiter	Dateiname	Probenbezeichnung	Status
1	11.02.97	ECH	Rt_C5	Testsubstanz C5...	Fertig
2	11.02.97	ECH	Rt_C6	Testsubstanz C6...	Fertig
3	11.02.97	ECH	Rt_C10	Testsubstanz C10...	Fertig
4	11.02.97	ECH	A3920_P9	320 mg/kg...	Fertig
5	11.02.97	ECH	A3920_P1	161 mg/kg...	Fertig
<b>6</b>	<b>11.02.97</b>	<b>ECH</b>	<b>Mix</b>	<b>Test-Mix 22 (Säule)...</b>	<b>Messung</b>
7	11.02.97	ECH	Mix_2	Test-Mix 22 (Säule)...	Vorbereitg.
8	11.02.97	ECH	Benzin	Heptanextrakt...	Vorbereitg.
9	11.02.97	ECH	Diesel	Heptanextrakt...	Vorbereitg.

Indikator 1 : 855 Cts  
 FID-Temperatur : 212.4 °C  
 1.Säulentemp. : 63.3 °C

11:21:33 Uhr  Messung Nr. 6 läuft: 00:00:28 **ECH**

Abb. 5: Meßliste des Steuer- und Auswerteprogrammes

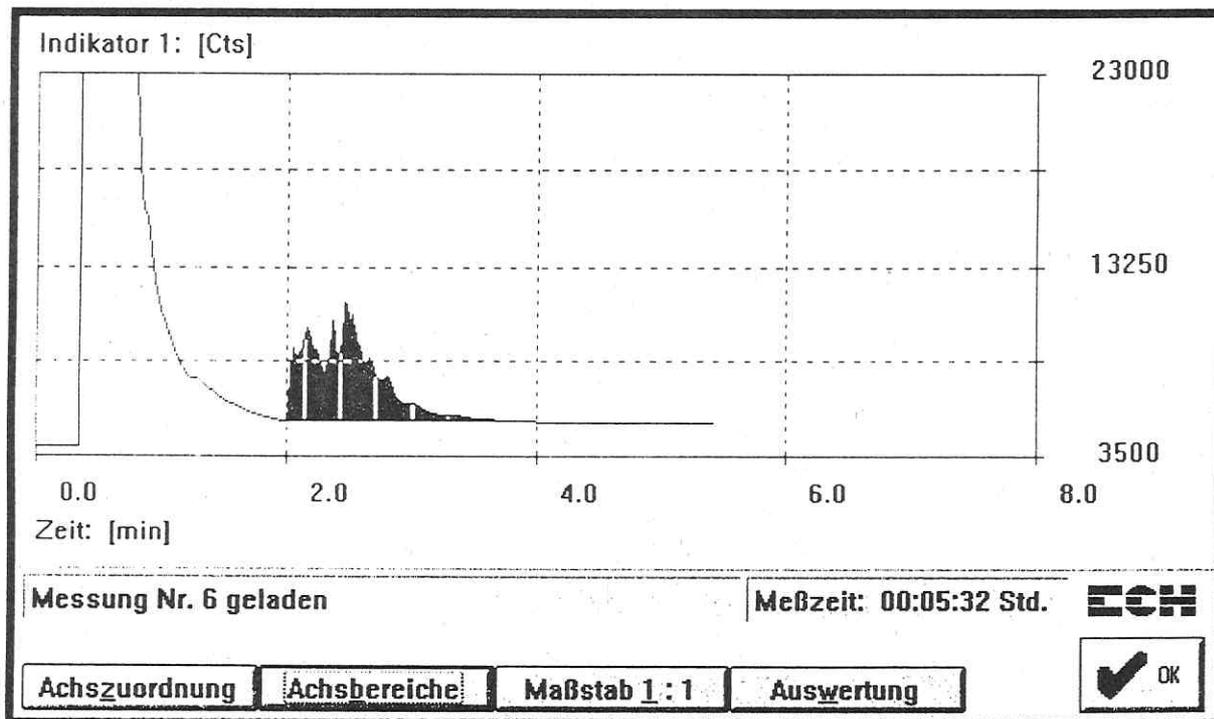
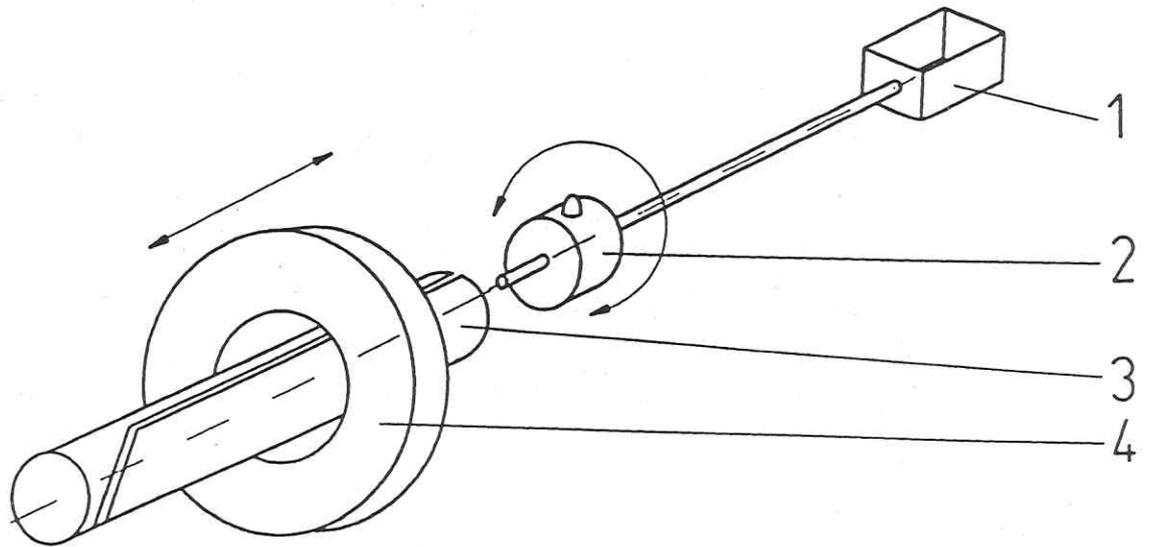


Abb. 6: Beispielchromatogramm der summarischen Bestimmung von MKW in dieselkontaminiertem Boden



**Abb. 7: Automatische Beschickungseinrichtung**

1- Probenlöffel, 2- Mitnehmer, 3- Führungsrohr, 4- Ringmagnet

**Danksagung**

Wir danken dem VDI / VDE-Technologiezentrum Informationstechnik GmbH, Teltow, für die gewährte Unterstützung unserer Geräteentwicklungen zur Summenparameterbestimmung.

***Bearbeitung der  
Referenz- und  
Realproben***

# **Mikroskopische, röntgenographische und bodenphysikalische Untersuchungen zur Bestimmung der Haupt- und NebenkompONENTEN in Boden-, Baustoff- und Reststoffproben**

**Dr. A. Baermann, Fa. Dr. Baermann & Partner, Hochallee 40, D - 20149 Hamburg,  
Tel.: 040 - 44 80 98 50 Fax: 040 - 44 80 98 51**

## **1. Einleitung und Zielsetzung**

Die Fa. Dr. Baermann & Partner wurde von der Fa. MOBILAB beauftragt, im Rahmen des Forschungsvorhabens der Deutschen Bundesstiftung Umwelt zur „Umweltverträglichen Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden“ die Bestimmung von Haupt- und NebenkompONENTEN in verschiedenen Boden- und Baustoffproben durchzuführen.

Anhand von mikroskopischen, bodenphysikalischen und röntgenographischen Untersuchungen sollte die stoffliche Zusammensetzung in verschiedenen „Referenzproben“ und sogenannten „Realproben“ bestimmt werden. Zielsetzung war hierbei, die möglichen Ursachen für ein unterschiedliches Extraktionsverhalten von Mineralölkohlenwasserstoffen in Böden und Reststoffen herauszufinden. Das Benetzungsverhalten und das Sorptionsvermögen der auftretenden Einzelkomponenten nimmt dabei wesentlichen Einfluß auf die Extraktionsfähigkeit bestimmter organischer Verbindungen. Die Sorption wird dabei nicht nur über die Korngröße und Kornform sowie die damit zur Verfügung stehende Partikel-Oberfläche und den Porenraum bestimmt, sondern auch durch die jeweiligen Mineral- bzw. Substrateigenschaften beeinflusst. Dies gilt insbesondere bei Substraten, die neben sorptiv wirkenden Mineralen gleichzeitig noch Minerale mit Einlagerungseigenschaften enthalten. Hierzu zählen u.a. auch bestimmte Tonminerale, die in ihren Zwischenschichten organische Verbindungen einlagern können. Kontaminationen durch organische Verbindungen werden üblicherweise nachgewiesen, indem der Kontaminant zunächst mit einem Lösungsmittel aus der Probe extrahiert und anschließend der Extrakt gaschromatographisch analysiert wird. Die möglichen Wechselwirkungen der Probenmatrix mit der Art des Kontaminanten bleiben dabei meist unberücksichtigt. Je nach Bodenart oder Baustofftyp können jedoch große Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen Matrix und Kontaminant auftreten, die zu entsprechenden MKW-Minderbefunden führen. Die vorliegende Untersuchung versucht daher, aus der Kenntnis der Matrixeigenschaften Vorhersagen zum MKW-Sorptionsverhalten von verschiedenen Bodenproben zu treffen.

## 2. Herkunft der Proben und Probenbeschreibung

Im Forschungsvorhaben erfolgten zunächst Untersuchungen an ausgewählten Referenzproben mit unterschiedlichen Matrices, die von den Projektteilnehmern für die Methodenentwicklung und die Beurteilung der Analysedaten genutzt wurden. Insgesamt standen neun „Referenzproben“ zur Verfügung, die vom Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg ausgewählt und zusammengestellt worden sind. Eine Zusammenstellung dieser Proben zeigt Tabelle 1. Hierbei handelt es sich einerseits um Böden aus einem A- bzw. Bt-Horizont und um Sedimente aus dem Hafensbereich (Hafenschlick I und II) sowie andererseits um verschiedene technische Substrate (Recycling-Baustoffe I und II bzw. Rückstände aus der Müllverbrennung, MV I und MV II). Die Proben gliedern sich in eine sogenannte „unbelastete“ und eine „belastete“ Probenserie. Bei der unbelasteten Serie lagen Proben vor, die nur ihre ubiquitäre Grundlast an Mineralölkohlenwasserstoffen enthielten. Bei den belasteten Proben handelt es sich um Proben, die nach einer Homogenisierung und Lufttrocknung mit jeweils 2000 mg/kg Diesel oder Gasöl gezielt verunreinigt worden sind.

Foto 1 zeigt eine Mikrofotographie der Probe Ah, die aus dem sogenannten A-Horizont eines Bodenprofils stammt und damit die obere, humose Bodenschicht kennzeichnet. Der Boden besteht aus Wurzelresten, Quarz und verschiedenen Feldspäten, Geschiebebruchstücken und Tonmineralen.

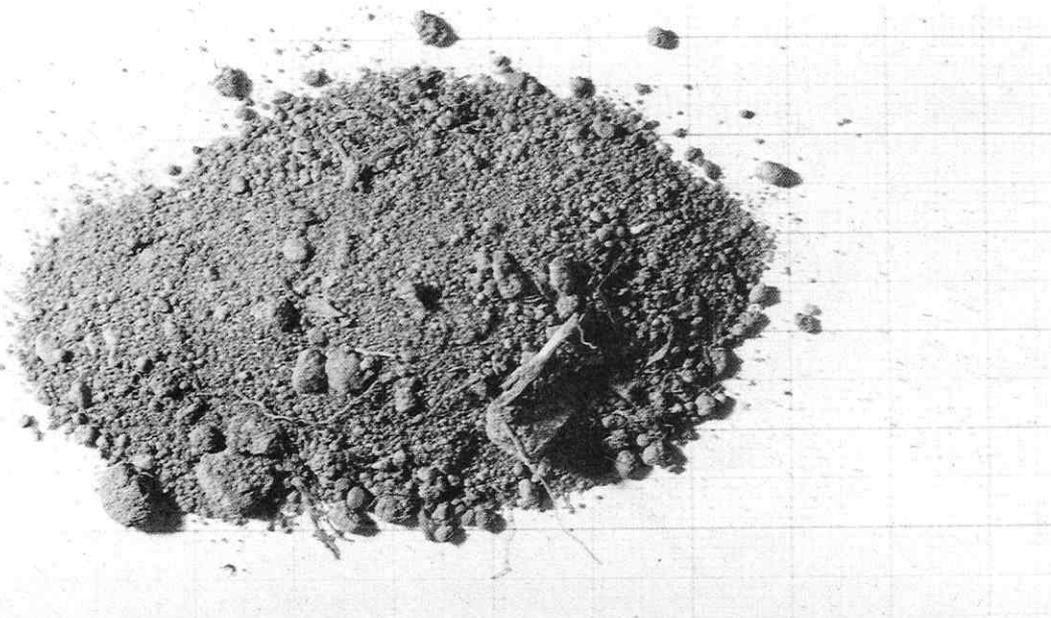


Foto 1: Humoser Oberboden (A-Horizont) mit Wurzelresten, Quarz, Feldspäten, Geschiebebruchstücken und Tonmineralen.

Bei der Probe Bt handelte es sich um einen sogenannten Tonanreicherungshorizont. Dieser Boden enthält 60 Gew.-% quarzreiche Fein- bis Mittelsande und 20 % Grobsande, die durch Tone, Schluffe und Eisenhydroxide miteinander verkittet sind (rundliche, gelbbraune Einzelaggregate). Die Röntgendiffraktogramme der Tonfraktionen zeigen neben den quellfähigen Tonmineralen (Smektite), auch Illite und Kaolinit (Abb.1).

Die Probe CND ist ein mit organischen Pflanzenanteilen durchsetztes Oberbodenmaterial, das aus einer sogenannten Sanierungsmiete stammt und gealterte Mineralölkohlenwasserstoffe enthält. In den Grobsandfraktionen finden sich neben den organischen Bestandteilen auch feine Ziegelreste.

Die Proben HS I und II sind typische Sedimente aus dem Hafenbereich. Die Feinsandfraktion besteht überwiegend nur aus Quarz, während in den Schluff- und Tonfraktionen vorwiegend Kaolinite, Illite und Eisenminerale vorliegen. Zusätzlich treten teilamorphe, wasserhaltige Ferrihydrite auf.

Foto 2 zeigt eine vorzerkleinerte, unbelastete Probe einer Müllverbrennungs-Asche (MV), die mit Glasresten, Metallrückständen, Quarz, Korund, Steingutbruchstücken und weiteren Silikaten durchsetzt ist.

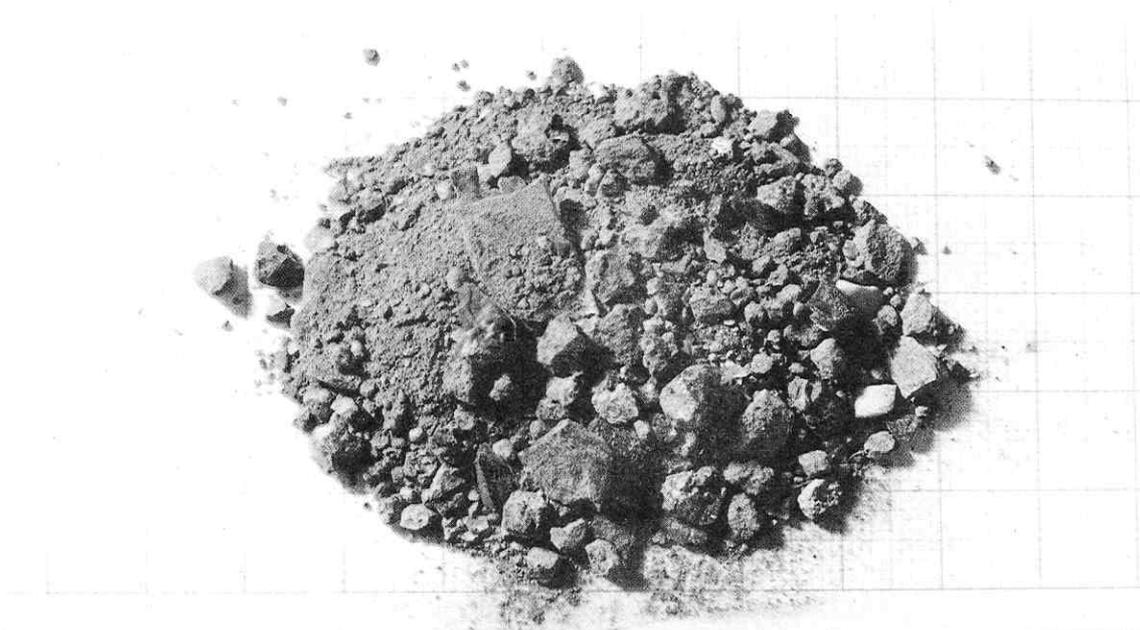


Foto 2: Asche-Rückstand aus der Müllverbrennung mit Glasresten, Korund, Steingut, Metallrückständen und verschiedenen Silikaten.

Die Recycling-Baustoffe I und II bestehen aus Beton- und Ziegelbruchstücken. Die Ton- und schlufffraktionen enthalten Quarz, Feldspäte, Zement- und Klinkerphasen. Reaktive Tonminerale treten nur untergeordnet auf.

Die sogenannten „Realproben“ stammen von der Umweltbehörde Hamburg (Amt für Abfallwirtschaft -M-) bzw. der Fa. Umweltschutz Nord. Diese Proben wurden ebenfalls vom Institut für Bodenkunde homogenisiert und anschließend an die Projektteilnehmer versandt. Bei diesen 31 „Realproben“ handelt es sich um teilweise schlackenhaltige, bauschutt- und reststoffhaltige Oberböden, in denen größtenteils die Mittel- bis Grobsandfraktionen vorherrschen. Der Feinkiesanteil variiert zwischen 1 bis maximal 38,5 Gew.-%. Der Schluff- und Tongehalt liegt bis auf 3 Proben unterhalb von 10 Gew.-%.

### 3. Bodenphysikalische Eigenschaften und Zusammensetzung der Proben

Die Referenzproben wiesen unterschiedliche Feuchtigkeitsgrade auf. Die Wassergehalts- und Trockenrückstandsbestimmungen erfolgten nach DIN 38 414, Teil 2. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1 sowohl für die unbelasteten als auch für die belasteten Probenserie. Zwischen den einzelnen Proben lassen sich erhebliche Unterschiede im Restwassergehalt nachweisen, obwohl alle Proben homogenisiert und zuvor gleichmäßig luftgetrocknet worden sind.

**Tabelle 1: Bodenphysikalische Grunddaten der „Referenzproben“**

Probenbezeichnung	Ton + Schluff	Fein- und Mittelsand	Grobsand	Wassergehalt		pH-Wert	Gesamtkohlenstoff	Glühverlust		
				unbelastet	belastet			550 °C	800 °C	1000 °C
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[ - ]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
<b>Ah</b>	38	58	4,0	6,40	6,38	5,98	0,86	2,17	2,47	2,94
<b>Bt</b>	21	59	20,0	6,16	6,53	6,58	0,12	1,02	1,50	1,84
<b>CND</b>	15	85	0,0	1,06	-	-	5,45	7,09	7,62	7,77
<b>HS I</b>	65	34	1,0	35,36	34,30	7,71	5,05	9,62	12,51	13,41
<b>HS II</b>	80	20	0,0	27,87	28,39	7,61	4,97	8,93	11,34	12,15
<b>MV I</b>	42	53	5,0	0,93	1,19	9,01	1,00	1,68	2,23	2,23
<b>MV II</b>	28	65	7,0	1,06	1,54	8,84	1,25	2,43	3,11	3,11
<b>RC I</b>	43	52	5,0	1,83	2,23	10,96	1,77	2,73	5,95	6,56
<b>RC II</b>	32	64	4,0	0,66	0,93	9,31	1,98	2,54	4,65	5,00

Für die beiden Böden Ah und Bt ergaben sich Restwassergehalte zwischen 6 und 7 Vol.-%. Der Hafenschlick zeigte aufgrund seines hohen Schlämmerkornanteils (Ton- und Schluffgehalte von 65 bis 80 Gew.-%) und den hier enthaltenen Tonmineralen, Ferrihydriten und Eisenhydroxiden die höchsten Wassergehalte mit 35 Vol.-% (HS I) bzw. 28 Vol.-% für die Probe HS II. Der Anteil an Schlämmerkorn kann jedoch nur bedingt verantwortlich für höhere Wassergehalte sein wie durch die MV-Aschen belegt ist. Bei beiden MV-Aschen ergaben sich Gehalte zwischen 1 bis 2 Vol.-%, trotz eines Feinkornanteiles von 42 Gew.-%. Der Feinkornanteil besteht hier überwiegend aus inerten Komponenten wie z.B. Glasstaub, Quarz und Silikaten und Oxiden. Entscheidend ist demnach nicht nur der durch die Korngröße zur Verfügung stehende Porenraum, sondern auch die Art der am Kornaufbau beteiligten Minerale. Das Recyclingmaterial wies ebenfalls nur geringe Wassergehalte zwischen 0,66 % (RC II) und 2,23 Vol.-% (RC I) auf. Hier liegen überwiegend Ziegelmehl, Betongrus, Quarz, auskristallisierte Zement-alumo-silikate sowie Sulfate vor.

Die Wassergehaltsbestimmungen belegen, daß bei allen Referenzproben von unterschiedlichen Wassergehalten und dementsprechend auch von erheblichen Unterschieden im Trockenrückstand ausgegangen werden muß. So werden die z.T. hohen Wasseranteile im Hafenschlick zwangsläufig auch zu unterschiedlichen Öl/Wasserverteilungskoeffizienten führen. Eine Vergleichbarkeit der Proben im Extraktionsverhalten zueinander wird dadurch erschwert. Die Lufttrocknung sollte daher aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Proben bei der Herstellung von Referenzmaterialien durch eine Trocknung bei ca. 45°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ersetzt werden, um für die anschließende Homogenisierung und Kontamination aller Materialien gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen.

Neben dem Wassergehalt und den am Kornaufbau beteiligten Mineralen nimmt auch der Kohlenstoffgehalt starken Einfluß auf das Extraktionsverhalten. Bei den Böden zeigte der Ah-Horizont mit 0,86 Gew.-% erwartungsgemäß höhere Werte als der Bt-Horizont. Der Hafenschlick weist neben dem CND-Material (stark humoser Oberboden einer Sanierungsmiete) mit 5 Gew.-% die höchsten Kohlenstoffgehalte auf. Die Glühverluste bestätigten weitgehend die elementaranalytisch bestimmten Kohlenstoffgehalte.

Die pH-Werte aus Gleichgewichts-Bodenlösungen variierten zwischen fast neutral und stark alkalisch. Insbesondere die Recycling-Materialien wiesen hohe pH-Werte oberhalb von 10 auf. Bei den MV-Aschen lagen die Werte zwischen 8 und 9 und lassen unter Wassereinfluß hydraulische Reaktionen vermuten.

Die Wassergehalte und die Korngrößenzusammensetzung der Realproben zeigt Tabelle 2. Der Restwassergehalt streut zwischen minimal 3,02 Gew.-% und maximal 29,79 Gew.-%.

**Tabelle 2: Bodenphysikalische Grunddaten der „Realproben“**

Proben- bezeichnung	Rest- wasser	Ungleich- förmigkeit	Krümmungs- zahl	Grob- schluff	Fein- sand	Mittel- sand	Grob- sand	Feinkies
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Strang 3/MP1	8,84	1,0	3,4	1,6	28,7	47,9	17,0	4,6
Strang 3/MP2	5,54	1,0	3,8	2,5	24,3	45,6	16,1	11,1
Strang 3/MP3	6,17	1,0	3,6	2,6	25,9	48,0	19,8	3,4
Strang 13/MP1	6,17	1,0	3	2,3	20,6	54,6	17,0	5,3
Strang 13/MP2	4,35	1,1	2,8	2,8	22,0	61,8	12,4	1,0
Strang 13/MP3	9,15	1,1	3,1	3,1	21,7	55,9	16,1	2,7
Strang 14/MP1	5,57	0,8	3,4	2,0	14,5	47,9	16,9	18,4
Strang 14/MP2	3,02	0,7	3,9	0,9	8,5	44,2	28,5	17,8
Strang 14/MP3	3,99	0,7	3,6	1,1	9,2	45,8	29,7	14,0
TF 172 MP1	10,28	0,8	2,4	0,6	5,8	61,1	17,3	14,9
TF 172 MP2	10,57	0,8	2,4	0,5	5,4	61,0	17,3	15,7
TF 172 MP3	10,35	0,8	2,1	0,5	4,6	69,4	20,0	5,3
TF 59 MP1	8,34	0,9	2,5	1,0	18,0	60,2	12,1	8,6
TF 59 MP2	8,56	0,9	2,5	0,7	17,7	62,0	12,2	7,4
TF 59 MP3	14,74	1,1	2,6	2,4	22,8	63,5	6,7	4,1
TF 168 MP1	11,59	1,2	3,7	6,2	21,4	54,5	16,2	1,1
TF 168 MP2	11,13	1,2	3,6	5,6	21,1	53,9	13,1	5,7
TF 168 MP3	6,92	1,1	3,4	4,6	19,9	53,3	16,8	4,9
TF 101 MP1	5,26	0,9	2,1	0,5	13,1	70,2	12,9	2,9
TF 101 MP2	4,60	0,9	2,3	0,9	13,2	65,0	17,7	3,0
TF 101 MP3	4,50	0,9	2,3	0,8	13,2	65,5	18,1	2,1
42225/1	23,64	1,3	7,2	9,4	19,5	37,6	15,4	17,9
42225/3	14,57	1,4	6,3	14,5	26,5	42,7	11,2	4,6
42225/5	15,81	0,9	5,1	5,1	19,5	39,8	11,8	23,2
42225/6	19,73	1,3	4,8	7,3	20,3	46,5	19,2	6,0
42225/8	15,77	1,4	5,5	6,1	25,1	45,7	16,9	5,3
42225/9	29,79	0,5	13,3	4,6	10,6	26,3	19,5	38,5
42225/11	24,52	1,1	7,9	20,9	20,0	37,7	16,3	4,2
42225/13	20,29	1,5	8,4	9,9	15,9	38,2	20,6	14,7
42225/12	15,65	1,1	6,5	8,3	23,4	33,6	9,7	24,1
42225/17	20,57	1,8	7,3	13,6	20,7	44,9	13,2	7,0

Insbesondere die Probenserie 42225 enthält hohe Wassergehalte von bis zu 30 %. Dies führt u.a. auch zu deutlichen MKW-Mehrfunden bei der superkritischen Extraktion im Vergleich zur H 18 Analytik (vgl. DBU-Teilprojekt vom UFZ, Dr. Borsdorf u. Dr. Flachowsky).

Der Ungleichförmigkeitsgrad (Cu) errechnet sich aus der Korngrößenverteilung und dient als Maß für die jeweilige Klassierung des Bodens. Ein Cu-Wert von 1 kennzeichnet ein gleichförmiges, gut klassiertes Material, das überwiegend aus jeweils gleich großen Körnern besteht. Ein ungleichförmig aufgebauter Boden ist dagegen weitgestuft (Cu-Werte deutlich größer als 5). Die Porenräume zwischen den größeren Körnern werden durch kleinere Kör-

ner ausgefüllt, so daß dichteste Packungen möglich sind und nur geringe Porenräume vorliegen. Daher liegt bei den Realproben ein überwiegend gut klassiertes Material mit relativ großen Porenräumen vor. Aufgrund der Porenraumgeometrie müßten demnach diese Proben für MKW-Verbindungen relativ gut extrahierbar sein.

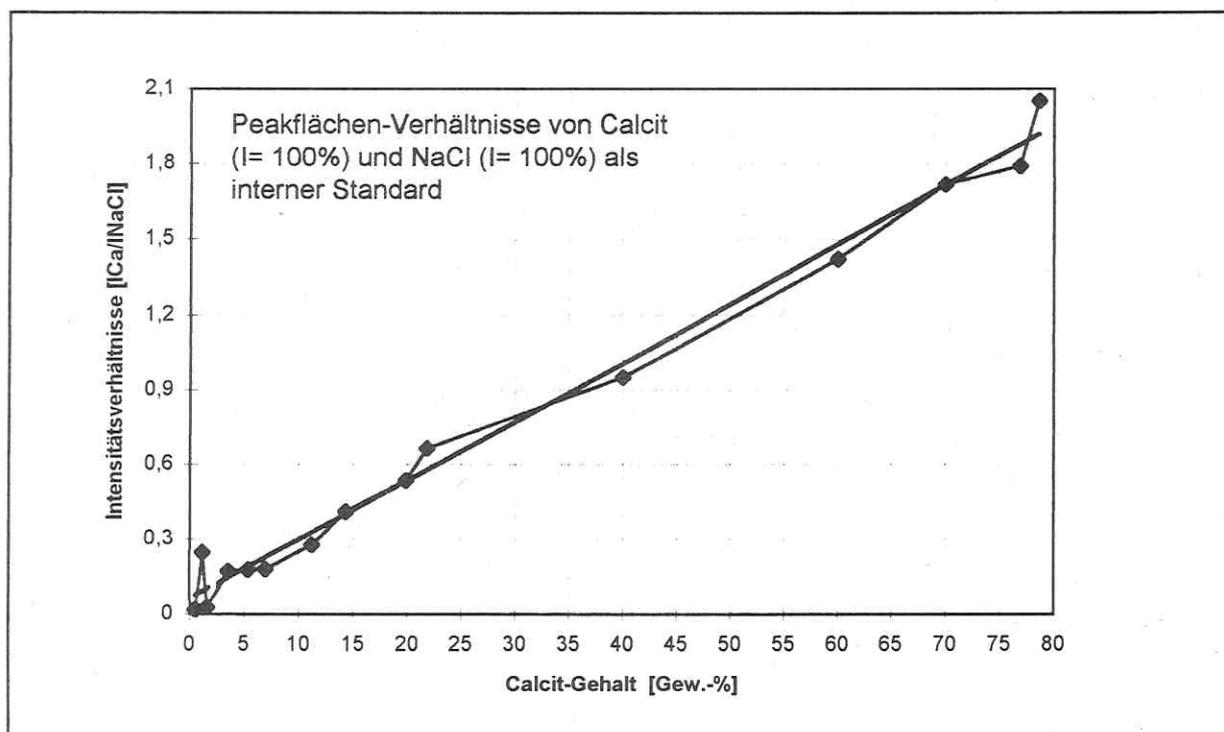
Aufgrund der teilweise recht unterschiedlichen Extraktionsergebnisse, die auf die sehr heterogene Zusammensetzung einzelner Realproben zurückzuführen ist, erfolgte eine systematische Untersuchung auf Einzelkomponenten in einzelnen Kornfraktionen (Tabelle 3).

**Tabelle 3: Zusammensetzung der „Realproben“ in den Feinkiesfraktionen**

Probenbezeichnung	Inerte Komponenten					Reaktive Komponenten			Anteil an Gesamtfraktion
	Schlacken	Beton	Ziegel	Glas	Kiesbruchstücke	Papier/Pappe	Pflanzenreste, Rinde, Wurzelreste	sonst. Stoffe Holz, Plastik, Teer, u.a	
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Strang 3/MP1	30	10	-	-	30	-	10	20	4,6
Strang 3/MP2	5	15	15	5	20	-	30	10	11,1
Strang 3/MP3	25	5	5	-	50	-	5	10	3,4
Strang 13/MP1	-	5	-	5	35	-	40	15	5,3
Strang 13/MP2	-	5	-	-	35	-	55	5	1,0
Strang 13/MP3	-	-	5	-	35	-	50	10	2,7
Strang 14/MP1	-	-	-	-	90	-	10	-	18,4
Strang 14/MP2	30	5	5	10	30	-	10	10	17,8
Strang 14/MP3	-	30	5	-	50	-	10	5	14,0
TF 172 MP1	20	5	-	-	60	-	5	10	14,9
TF 172 MP2	15	5	-	-	75	-	5	-	15,7
TF 172 MP3	10	10	-	-	60	-	10	10	5,3
TF 59 MP1	10	10	-	-	70	-	5	5	8,6
TF 59 MP2	-	10	-	-	80	-	10	-	7,4
TF 59 MP3	-	-	5	-	45	-	50	-	4,1
TF 168 MP1	-	5	-	-	65	-	20	10	1,1
TF 168 MP2	5	-	-	35	40	-	15	5	5,7
TF 168 MP3	10	-	-	10	50	-	30	-	4,9
TF 101 MP1	20	5	5	-	60	-	5	5	2,9
TF 101 MP2	40	10	-	-	40	-	-	10	3,0
TF 101 MP3	30	15	20	-	35	-	-	-	2,1
42225/1	-	20	40	-	30	-	10	-	17,9
42225/3	20	30	40	-	10	-	-	5	4,6
42225/5	50	10	-	10	20	-	10	-	23,2
42225/6	30	10	10	-	20	5	5	20	6,0
42225/8	35	5	10	-	30	5	5	10	5,3
42225/9	10	-	-	5	5	70	-	10	38,5
42225/11	50	5	5	-	10	5	20	5	4,2
42225/13	-	30	-	-	40	-	20	10	14,7
42225/12	20	30	30	-	10	-	5	5	24,1
42225/17	80	10	-	-	5	-	-	5	7,0

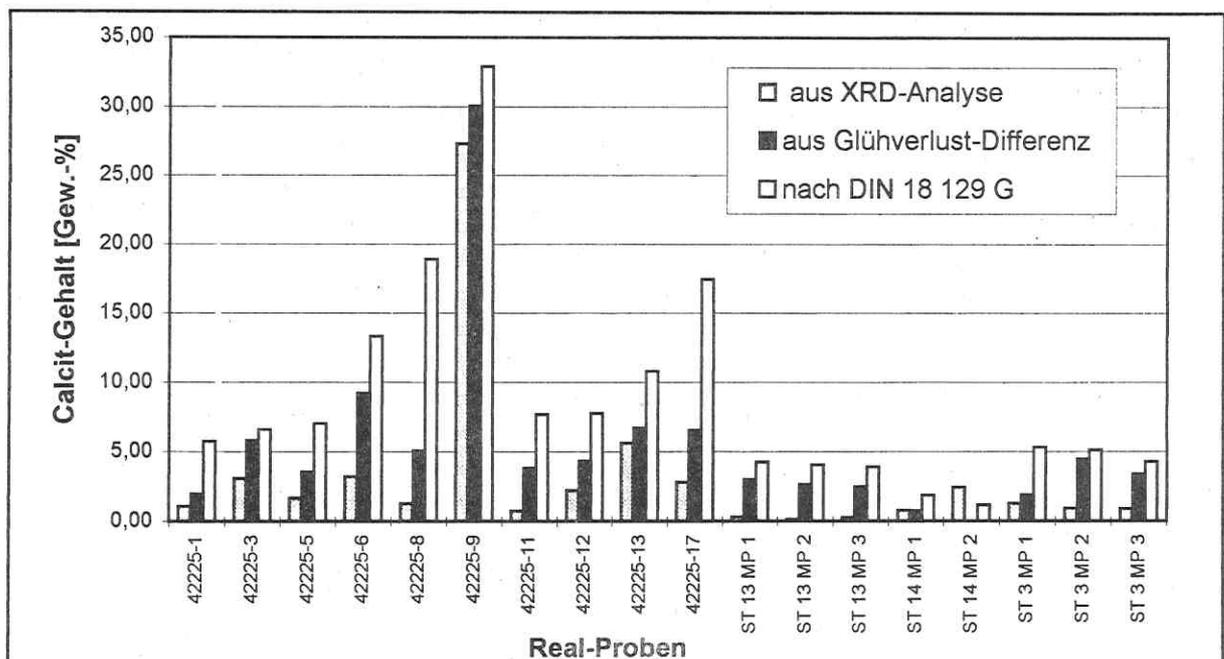
Hier wurde unterschieden zwischen inerten und möglicherweise stärker reaktiven Komponenten. Zu den inerten Stoffen sind Schlacken, Beton, Ziegel, Glas und die natürlichen Kiesanteile (Quarz, Geschiebebruchstücke, Feldspäte usw.) gezählt worden. Als reaktiv sind Papier und Pappe, feine Pflanzenreste, Rindenzerreißel, Holz und Teer-haltige Bestandteile eingestuft worden. Einige Proben zeigten erhebliche Anteile an sogenannten reaktiven Komponenten (Holz/Wurzelreste/Papier/Teer), in denen Mineralölkohlenwasserstoffe relativ schwer zu extrahieren sein dürften. Bei Proben mit geringem reaktiven Feinkiesanteil wird die MKW-Sorptionsfähigkeit durch die Art und den Anteil an Feinfraktionen bestimmt. Wesentlichen Einfluß auf die Sorption nehmen hierbei feinverteilter, organischer Kohlenstoff und mengenmäßig relevante, aktive Tonminerale.

Der organische Kohlenstoff wird durch elementaranalytische Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes abzüglich des Karbonatkohlenstoffgehaltes bestimmt. Die Karbonatbestimmung in den Feinfraktionen erfolgte nach 3 verschiedenen Bestimmungsmethoden (gasvolumetrische Messungen zur Kalkgehaltsbestimmung nach DIN 18 129, röntgenographische Karbonatbestimmung und Berechnungen durch thermische Behandlungen). Abb. 1 zeigt die linear verlaufende Kalibrierungskurve für die röntgenographische Karbonat-Bestimmung mit Hilfe eines internen Standards.



**Abb. 1:** Kalibrierungskurve zur röntgenographischen Karbonat (Calcit)-Bestimmung

Abb. 2 stellt den Vergleich der 3 Bestimmungsmethoden gegenüber. Die Graphik belegt, daß die gasvolumetrischen Bestimmungen grundsätzlich zu den höchsten Karbonatgehalten führen. Der Säureaufschluß führt zur Entgasung auch von nichtkarbonatischen Komponenten, so daß bei Anwesenheit von schwefelhaltigen, phosphathaltigen oder sonstigen, leicht säurezersetzbaren Verbindungen die gasvolumetrische Bestimmung grundsätzlich den Karbonatgehalt überrepräsentiert. Demzufolge errechnet sich ein zu niedriger, organischer Kohlenstoffgehalt. Dies gilt in ähnlicher Weise auch für die Karbonat-Bestimmung durch thermische Behandlungen, da auch hierbei thermisch instabile, nicht karbonatische Verbindungen zu Gewichtsverlusten führen können und nicht dem Calcit zuzuordnen sind. Die röntgenographische Bestimmung mit Hilfe eines inneren standards bietet daher immer noch die genaueste Calcit-Bestimmungsmöglichkeit, die zur Berechnung des organischen Kohlenstoffgehaltes erforderlich ist.



**Abb.2:** Vergleich der Calcit-Bestimmungsmethoden nach DIN 18 129 G, durch XRD-Analyse und durch thermische Behandlungen

Die röntgenographische Berechnung von Mineralanteilen in den Realproben wurde auch für Quarz und andere Minerale (Feldspäte und Tone) in den Feinfraktionen durchgeführt.

Die pulverisierte Gesamtfraction wurde hierzu mit einem internen Standard (Natriumchlorid) versetzt und die Peakflächen der Einzelkomponenten zueinander in Relation gesetzt. In den Übersichtsaufnahmen der Realproben liegen neben den Quarzen und Feldspatanteilen Calcit, Zementphasen und einige Tone vor. Anhand der aufgestellten Kalibrierungskurven

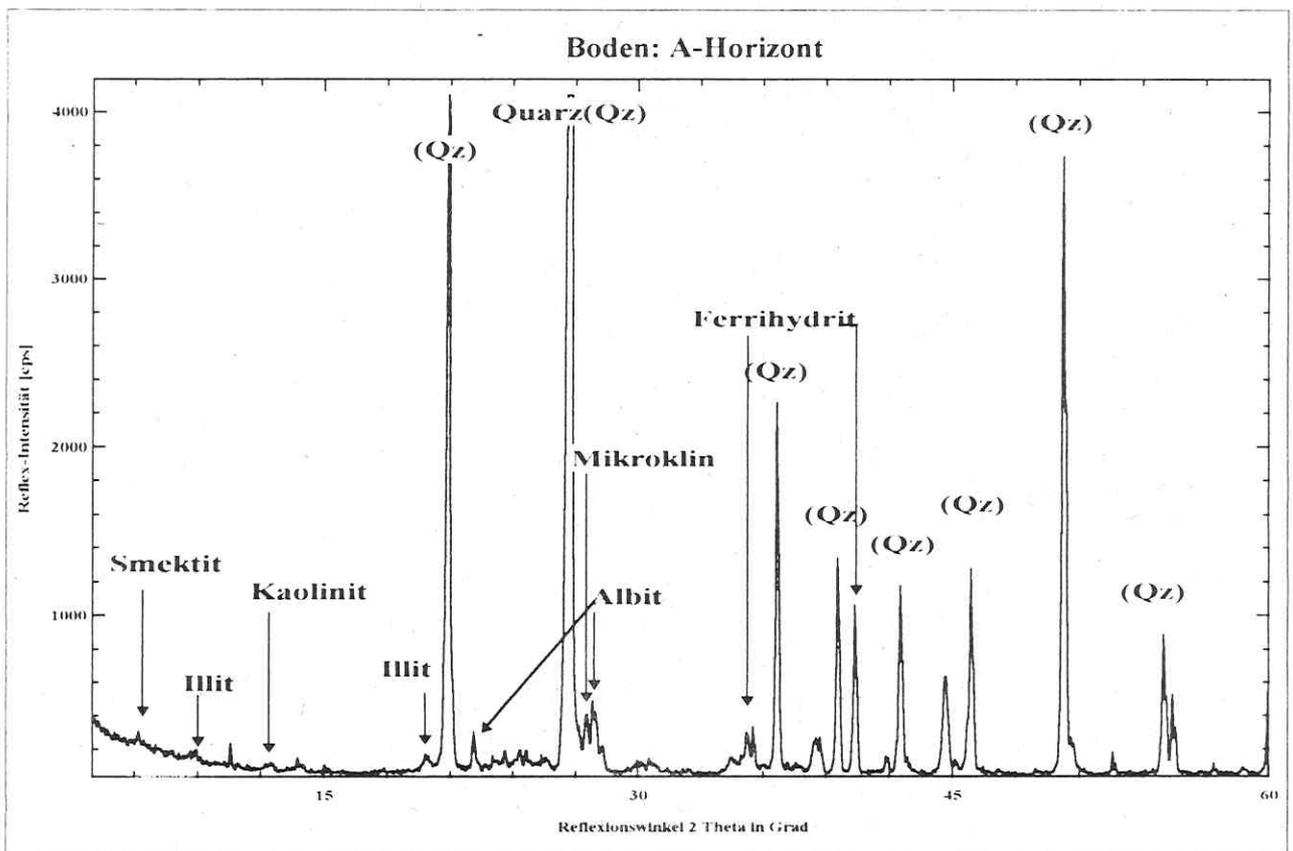
können die Mineralanteile quantifiziert werden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse für die Realproben findet sich in Tabelle 4. Die Differenzierung zwischen einzelnen Feldspäten (Mikroclin und Albit) erfolgte rechnerisch. Eine Angabe der Phasenanteile ist ohne chemische Analyse höchstens auf +/- 5 Gew.-% genau anzugeben. Insofern ergeben sich in der Gesamtbilanz nicht immer 100 %.

**Tabelle 4: Organischer Kohlenstoff, Mineralanteile, Feinkiesanteile und Tongehalte in den Realproben**

Proben- bezeichnung	organ. C	Quarz	Mikroclin	Albit	Calcit	Tone und Silikate	Feinkies
Realproben	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Strang 3/MP1	4,94	32	2	2	3,6	1,6	4,6
Strang 3/MP2	3,91	26	3	2	3,4	2,5	11,1
Strang 3/MP3	4,00	45	4	2	3,2	2,6	3,4
Strang 13/MP1	1,62	60	3	2	1,3	2,3	5,3
Strang 13/MP2	1,40	60	3	3	0,6	2,8	1,0
Strang 13/MP3	1,21	50	5	2	2,6	3,1	2,7
Strang 14/MP1	2,76	60	3	2	3,6	2,0	18,4
Strang 14/MP2	0,61	59	5	2	4,8	0,9	17,8
Strang 14/MP3	1,34	n.b.	n.b.	n.b.	3,9	1,1	14,0
TF 172 MP1	2,42	59	3	2	0,8	0,6	14,9
TF 172 MP2	2,23	51	5	2	3,5	0,5	15,7
TF 172 MP3	2,09	60	6	3	1,0	0,5	5,3
TF 59 MP1	1,39	41	4	2	0,7	1,0	8,6
TF 59 MP2	1,35	52	2	2	0,7	0,7	7,4
TF 59 MP3	2,03	60	3	2	0,9	2,4	4,1
TF 168 MP1	1,35	60	5	3	1,4	6,2	1,1
TF 168 MP2	1,31	60	4	6	0,9	5,6	5,7
TF 168 MP3	1,25	55	2	2	3,3	4,6	4,9
TF 101 MP1	1,34	60	2	3	0,2	0,5	2,9
TF 101 MP2	1,74	47	2	4	0,9	0,9	3,0
TF 101 MP3	1,14	60	2	2	0,7	0,8	2,1
42225/1	3,52	38	6	3	3,9	9,4	17,9
42225/3	1,83	47	3	6	6,2	14,5	4,6
42225/5	0,04	49	3	1	5,3	5,1	23,2
42225/6	5,87	34	1	2	11,3	7,3	6,0
42225/8	7,93	49	4	2	12,0	6,1	5,3
42225/9	4,31	25	3	17	31,5	4,6	38,5
42225/11	6,77	42	2	2	5,8	20,9	4,2
42225/13	3,33	54	5	3	8,8	9,9	14,7
42225/12	4,65	60	-	-	6,1	8,3	24,1
42225/17	10,85	26	3	2	12,0	13,6	7,0

Es ist davon auszugehen, daß die Sorptionsfähigkeit primär durch die Art und den Anteil der Komponenten in den Feinfraktionen bestimmt wird, sofern dieser Anteil auch mengenmäßig relevant ist. Hierzu zählen neben dispers verteiltem Kohlenstoff, auch aktive, quellfähige Tonminerale, nicht quellfähige Tone mit aktiven Oberflächen, amorphe Aluminiumoxide und Ferrihydrite sowie Eisenhydroxide. Eine Untersuchung dieser Fraktionen ist neben mikroskopischen Aufsicht- oder Durchlichtuntersuchungen nur noch röntgenographisch möglich.

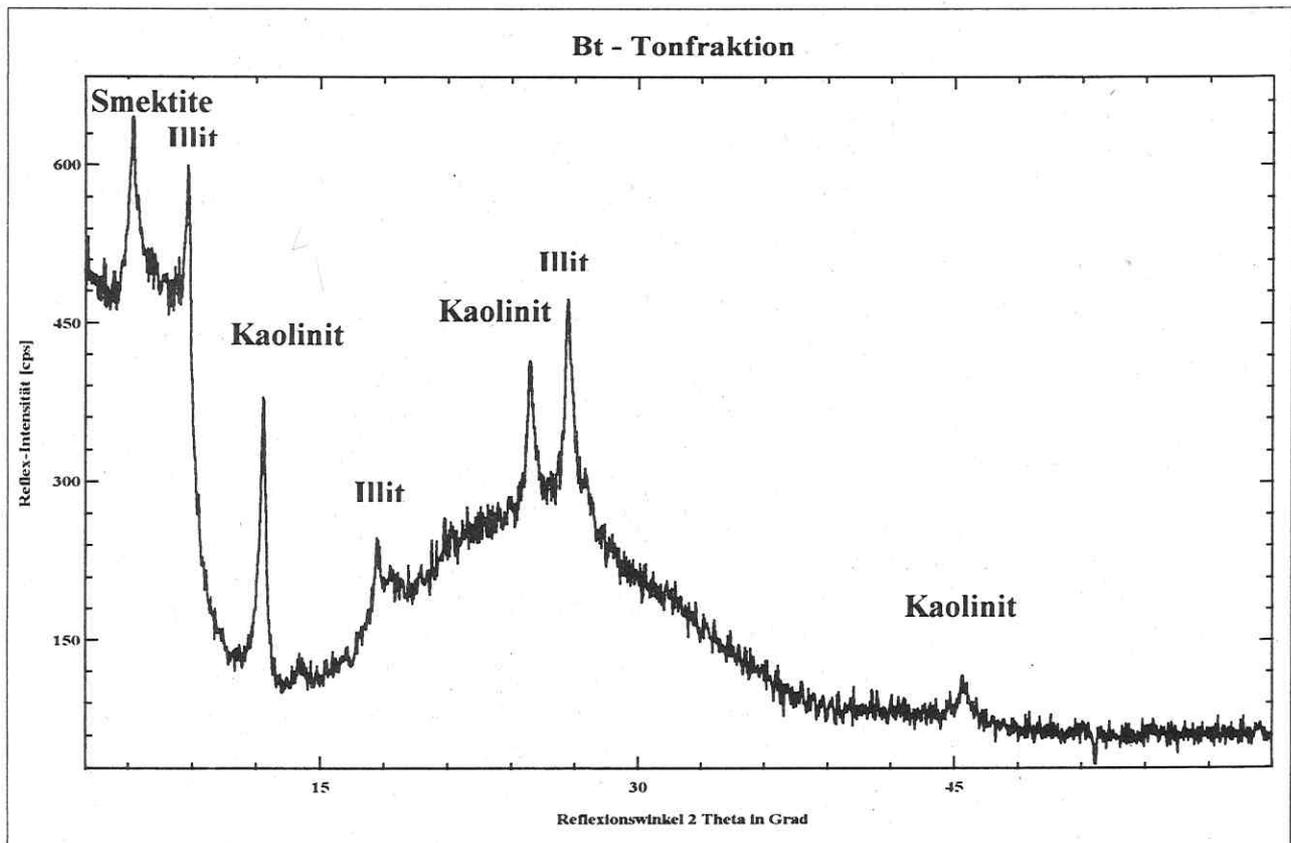
In Abb. 3 ist eine Übersichtsaufnahme (nicht texturierte Pulveraufnahme) von dem Ah-Boden gezeigt. Neben Quarz und Feldspäten sind auch die Reflexe der Tonminerale erkennbar (Smektit, Kaolinit und Illit). Die Reflexe der Tonminerale sind nur schwach ausgebildet, da die Tonfraktion in der Übersichtsaufnahme aller Fraktionen unterrepräsentiert wird.



**Abb. 3 :** Röntgendiffraktogramm eines Bodens aus dem A-Horizont mit Quarz, Feldspat (Mikroclin und Albit) und Glimmerminerale (Übersichtsaufnahme aller Kornfraktionen).

Durch spezielle Präparationen und Behandlungen der Tonfraktionen (z.B. texturierte Sedimentationspräparate) lassen sich die Tonmineralreflexe deutlich identifizieren und mit Hilfe von Standards auch quantifizieren.

Abb. 4 zeigt ein Diffraktogramm der Tonfraktion aus dem Bt-Boden zur Bestimmung der einzelnen Tonmineral-Komponenten. Neben den quellfähigen, aktiven Smektiten (Dreischichtmineralen), lassen sich deutlich noch Kaolinit und Illit nachweisen.



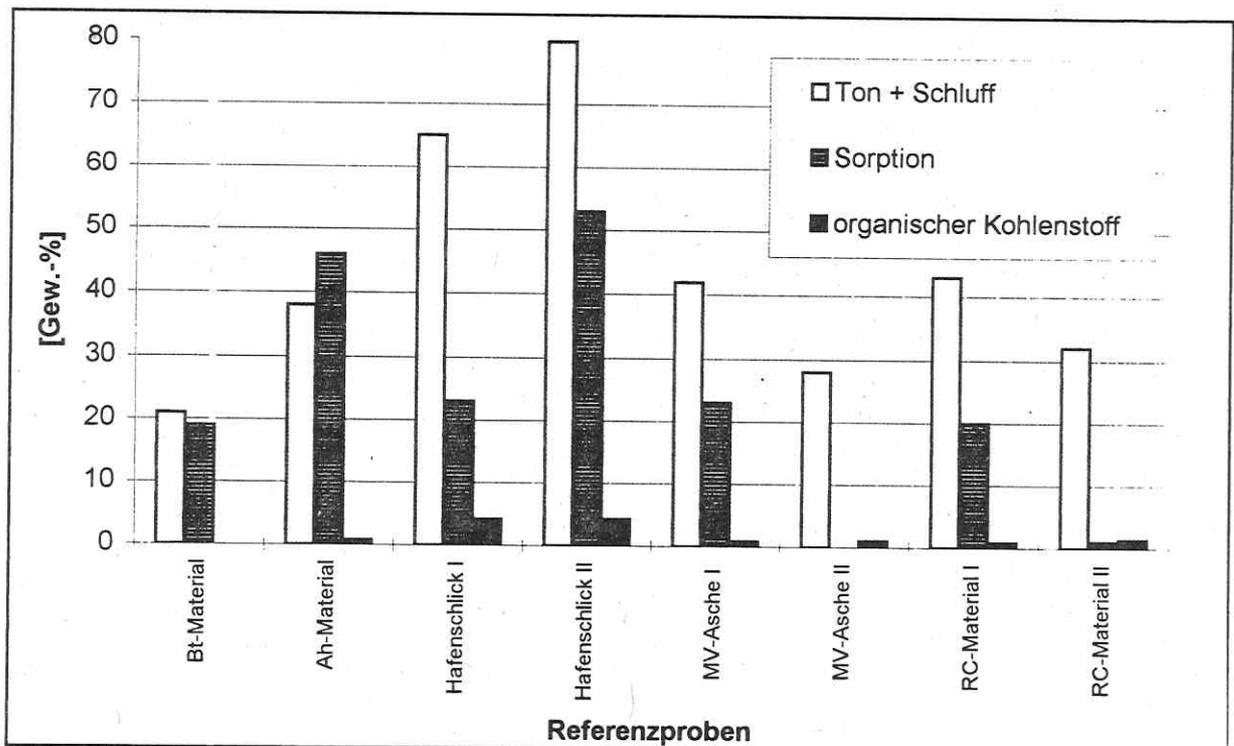
**Abb. 4:** Röntgendiffraktogramm der Tonfraktion des Bt-Bodens

Die Diffraktogramme der Hafenschlick-Proben zeigen in den Tonfraktionen überwiegend Illit, Kaolinit und quellfähige Tone. Gips rekristallisiert aus den sulfathaltigen Restlösungen, die vermutlich aus den im Schlick enthaltenen Eisensulfiden hervorgegangen ist. Eisen tritt noch in Form von Sideriten und Ferrihydriten auf.

Hohe Sorptionskapazitäten sind demnach für den Boden aus dem Ah-Horizont, das Klei-Torf Gemisch und im Hafenschlick zu erwarten. Niedrigere Sorptionskapazitäten zeigen dagegen die Proben aus dem Bt-Horizont, das RC-Material und die Müllverbrennungaschen.

Die hohe Sorptionskapazität der Materialien korreliert z.T. auch mit dem Extraktionsverhalten bzw. mit den Wiederfindungsraten bei der MKW-Bestimmung. Das Umweltbundesamt (Labor für Wasser, Boden, Abfall; Herr Dr. Lepom) hat bei dem feinkörnigen, humosen Proben aus dem A-Horizont Wiederfindungsraten von nur 54% ermittelt, während beim quarz-

reichen Boden aus dem Bt-Horizont auch deutlich höhere Raten von 81 % erzielt werden konnten. Der zu 80 Gew.-% aus Schlämmerkorn und sorptiven Tonmineralen bestehende Hafenschlick zeigte demzufolge auch die geringste MKW-Wiederfindungsrate von nur 47%. Die aufgrund der Mineraleigenschaften vermuteten starken Sorptionskräfte bewirken demnach deutlich geringere MKW-Extraktionsausbeuten. Demgegenüber wies das relativ inerte, Quarz- und Feldspat-reiche Recyclingmaterial mit 99% Wiederfindung die höchste Rate auf, da hier das Sorptionsverhalten der Matrix nur schwach ausgeprägt ist. In Abb. 5 ist die Sorption in Abhängigkeit zu einigen Bodenparametern für die Referenzproben dargestellt.



**Abb. 5:** Sorptionsfähigkeit der Referenzproben in Abhängigkeit von Ton- und Schluffanteil sowie dem organischen Kohlenstoffanteil

Das durch Feinkornanteil und Mineralzusammensetzung verminderte Extraktionsverhalten sowie die MKW-Minderbefunde konnten auch in den anderen Teilprojekten bestätigt werden.

Welchen Einfluß hydraulisch wirksame Komponenten mit ihren höheren, alkalischen Boden pH-Werten nehmen wird noch geprüft. Recyclingmaterial weist dabei mit einem pH-Wert von 10,9 die höchsten alkalischen Reaktionen in der Gleichgewichtsbodenlösung auf.

Auch der Einfluß reaktiver Tone (quellfähige Smektite) auf die Extraktionsausbeuten soll nach Art und Menge noch bestimmt werden.

#### **4. Ausblick und weitere Vorgehensweise**

Um direkte Abhängigkeiten zwischen dem Extraktionsverhalten und den Matrixeigenschaften aufzeigen zu können, sollten monomineralische Proben mit definierten Korngrößen und gleichen Wassergehalten mit Diesel- bzw. Gasöl kontaminiert und extrahiert werden. Dadurch können einerseits Aussagen zur Analytik (differenzierte Betrachtung der unterschiedlichen Gas- und Dieselöl-Wiederfindungsraten) für feinerkörnige Materialien getroffen werden und andererseits quantifizierende Aussagen zum Matrixeinfluß aufgezeigt werden. Hierzu liegen bereits verschiedene Deponiebaustoffe mit bekannter und definierter Kornverteilung und Zusammensetzung vor, die z.Z. noch präpariert und mit Gas- und Dieselöl gezielt kontaminiert werden sollen.

Da auch bei den bauschutthaltigen Realproben erhebliche Unterschiede bei der Wiederfindung auftraten, sollten zunächst an sortierten Baustoffen (reine Klinker, Betonbruchstücke) entsprechende Wiederfindungsraten bestimmt werden. Dies ist ebenfalls für sortierte, homogene Reststoffen (z.B. Glas oder Schlacken) durchzuführen, um z.B. den Einfluß des pH-Wertes und pH-Wert abhängige Reaktionen zwischen Matrix und Kontaminant spezifizieren zu können. Auf der Grundlage dieser Einzelergebnisse ließe sich dann auch das Extraktionsverhalten von Mehrkomponentensysteme (RC-Material, MV-Aschen) eindeutiger bewerten und bilanzieren.

#### **5. Zusammenfassung**

An 9 Referenz- und 31 Realproben wurden mikroskopische, bodenphysikalische und röntgenographische Untersuchungen zur Bestimmung der enthaltenen Minerale und Komponenten durchgeführt. Diese Matrix-Untersuchungen dienten zur Beurteilung der Sorptionsfähigkeit gegenüber Mineralölkohlenwasserstoffen bzw. zur Bewertung der MKW-Extraktionsausbeuten. Die Restwassergehaltsbestimmungen zeigten bei den Referenzproben uneinheitliche Gehalte, die zu Inhomogenitäten aufgrund unterschiedlicher Öl-Wasserverteilungskoeffizienten führen. Wesentlichen Einfluß auf das Extraktionsverhalten nahmen mengenmäßig relevante Ton- und Schluffanteile mit reaktiven Tonmineralen, die zu MKW-Minderbefunden führen. Dies galt gleichermaßen auch für andere reaktive Stoffe (organischer Kohlenstoff, Holz- und Cellulose). Inerte, glas-, quarz- oder feldspatreiche Feinkornanteile ergaben demgegenüber hohe Wiederfindungsraten, so daß bei diesen Stoffen keine wesentlichen MKW-Minderbefunde zu erwarten sind.

## Vergleich der Analysenverfahren anhand homogenisierter Referenz- und Realproben

*Dr. Baermann & Partner Mikroanalytik, Hamburg  
MOBILAB Umweltanalytik GmbH, Hamburg  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Umweltbundesamt Berlin*

Um ein definiertes Probenmaterial für die Entwicklung und Prüfung der einzelnen Analysenverfahren zur Verfügung zu haben, wurden vom Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg zu Beginn der Arbeiten 8 Referenzproben hergestellt. Dabei handelte es sich um folgende Materialien:

- Hafenschlick (Sediment Hafen Hamburg)
- Boden eines Ah-Horizontes
- Boden eines Bt-Horizontes
- Bauschutt (Recyclingmaterial)
- Müllverbrennungssasche.

Die Böden wurden mit 2000ppm Diesel, die anderen Materialien mit jeweils 2000ppm Gasöl und Diesel künstlich kontaminiert und homogenisiert. Eine ausführliche bodenkundliche und mineralogische Untersuchung der Referenzproben erfolgte bei Dr. Baermann & Partner, Hamburg. Die mit den verschiedenen analytischen Methoden ermittelten Konzentrationen an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) sind Abbildung 1 zu entnehmen. Berücksichtigt werden muß, daß der Vergleich der Analysenwerte nicht unter Ringtestbedingungen durchgeführt wurde. Dadurch erfolgten die Messungen mit teilweise erheblichen zeitlichen Differenzen. Desweiteren war bei einigen Teilnehmern die methodische Entwicklung der Analysenverfahren noch nicht abgeschlossen.

Die Mehrzahl der Analysenwerte liegt unabhängig vom angewandten Verfahren im Bereich von durchschnittlich +/- 650ppm. Es ist keine Tendenz zu erkennen, daß mit gaschromatographischen Methoden im Vergleich zur üblichen infrarotspektroskopischen Messung nach DIN 38409 Minder- bzw. Mehrbefunde erzielt werden. Die Anwendung der gaschromatographischen Verfahren mit unterschiedlichem Detektionsprinzip (Flammenionisationsdetektor bzw. Massenspektrometrie) ergab ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den Analyseergebnissen. Auch bei der Gegenüberstellung der nichtdispersiven IR-Spektroskopie und der FT-IR-Spektroskopie

sind keine Differenzen bezüglich der erzielten Meßwerte zu erkennen. Lediglich beim Einsatz von S316 (Chlortrifluorethylenpolymere) als Extraktionsmittel werden, bezogen auf die mit F113 (1,1,2-Trichlortrifluorethan) extrahierten Proben, geringfügig höhere Analysenwerte registriert. Die Anwendung von überkritischem Kohlendioxid als Extraktionsmittel ergibt (Ausnahme Hafenschlickprobe und Ah-Bodens), bezogen auf die anderen Verfahren, äquivalente Meßwerte.

Die detaillierte experimentelle Beschreibung der angewandten Analysemethoden ist den jeweiligen Berichten der einzelnen Teilnehmer zu entnehmen.

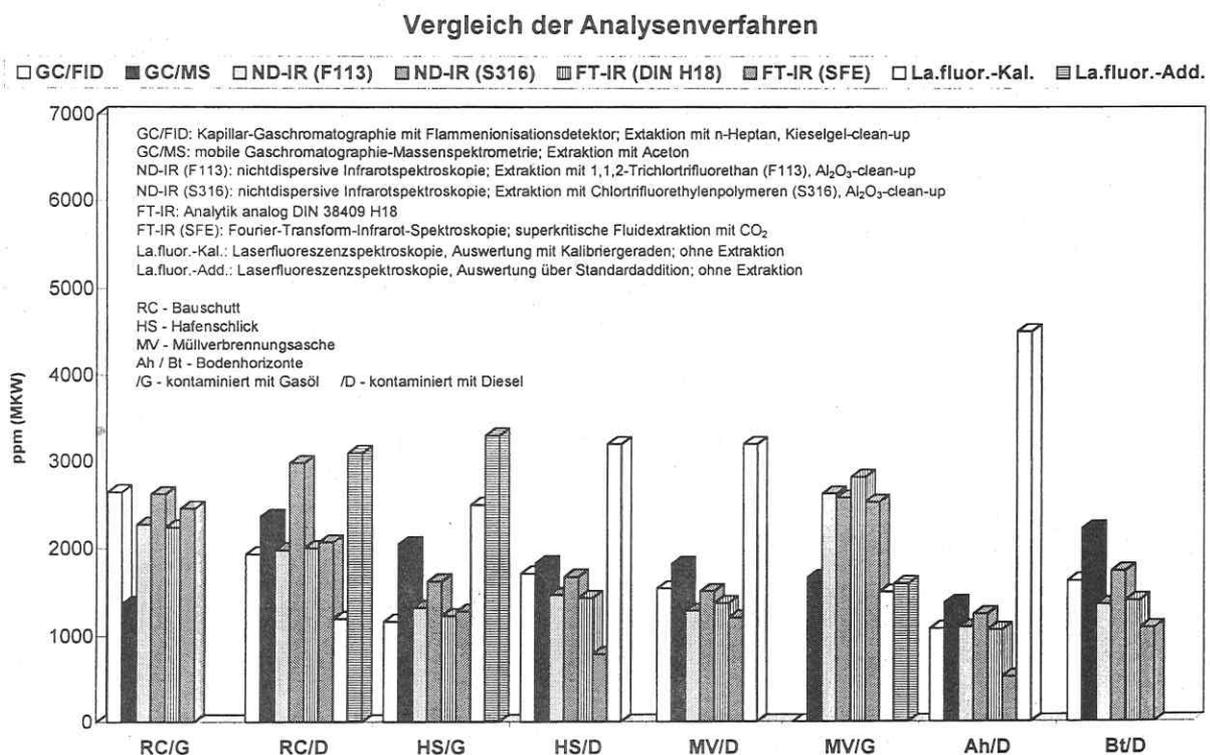


Abbildung 1: Vergleich der Analyseverfahren am Beispiel 8 kontaminierter Referenzproben

Berücksichtigt man, daß alle Referenzproben einheitlich mit 2000ppm Mineralöl kontaminiert waren, so zeigt die Abbildung doch erhebliche Unterschiede bezüglich der Wiederfindung bei den eingesetzten Bodenmaterialien. Zurückführen lassen sich diese zu einem geringeren Teil auf die MKW-Blindwerte des unbelasteten Ausgangsmaterials, zum anderen auf die unterschiedlichen Bodenkennwerte. Hohe Extraktionsausbeuten werden bei den RC-Materialien (Bauschutt) und der mit Gasöl kontaminierten Müllverbrennungsgasche erzielt. Bei den kontaminierten Hafenschlickproben sowie den eingesetzten Bodenproben liegen die Extraktionsausbeuten darunter, wobei diese für den Bt-Boden etwas höher gegenüber dem Ah-Boden sind.

Die geringeren Wiederfindungen bei den Hafenschlickproben werden durch die im Vergleich zu den anderen Bodenmaterialien hohen Feinkorn- und reaktiven Mineralanteile verursacht, was auf eine starke Sorptionsfähigkeit dieser Proben schließen läßt. Zudem sind die hohen Wassergehalte der Hafenschlickproben zu beachten (32,3% bzw. 24,8%), die möglicherweise auch Einfluß auf die Extraktionsausbeuten haben. Die gegenüber dem Ah-Boden höhere Wiederfindung beim Bt-Boden läßt sich auf dessen geringere Sorptionsfähigkeit, bedingt durch einen geringeren Feinkornanteil und die nicht reaktive Quarz-Feldspat-Matrix, zurückführen. Der Ah-Boden dagegen weist einen höheren Humusanteil auf und ist mit organischen Material durchsetzt. Dem Bauschutt wird ebenso wie der Müllverbrennungsasche/Gasöl eine geringe Sorptionsfähigkeit zugeschrieben, was durch die höheren MKW-Gehalte bestätigt wird. Erhebliche Belastungsunterschiede treten zwischen beiden eingesetzten Müllverbrennungsaschen auf. Die Ursache hierfür könnte in den unterschiedlichen Korngrößen der eingesetzten Ausgangsmaterialien liegen (Müllverbrennungsasche[Diesel]: Ton und Schluff: 42Gew.-%; Fein- und Mittelsand: 53%; Grobsand: 5% - Müllverbrennungsasche[Gasöl]: Ton und Schluff: 28Gew.-%; Fein- und Mittelsand: 65%; Grobsand: 7%). Die mit Diesel kontaminierte Müllverbrennungsasche weist demnach einen höheren Anteil kleiner Korngrößen auf, was in der Regel eine bessere Sorptionsfähigkeit bewirkt und somit die Unterschiede zwischen beiden Müllverbrennungsaschen erklärt.

Diese ersten Ergebnisse zeigten, daß mit den vorgeschlagenen Analyseverfahren das Auftreten von MKW-Kontaminationen in Böden und Abfällen richtig abgeschätzt und im Vergleich zu den herkömmlichen Labormethoden vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Um dies zu bestätigen, wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen 31 Realproben innerhalb des Projektverbundes analysiert.

Diese Proben entstammen einem realen Schadensfall und sind in verschiedene Gruppen unterteilt (TF 59, TF 168, 42225, Strang 3 usw.), wobei jede Gruppe aus mehreren Meßpunkten besteht. Die Proben wurden bodenkundlich und mineralogisch charakterisiert. Bei den Böden handelt es sich überwiegend um mittelsandige Oberböden aus dem Auffüllungsbereich, wie die Anteile an Beton, Mörtelbruchstücken, Ziegel und Carbonaten sowie Papierrückstände zeigen. Einige Proben weisen leicht zersetzbare Sulfide und Schwefelverbindungen auf, die unter Säurezugabe zur Schwefelwasserstoffbildung neigen. Die Wassergehalte der

Bodenproben liegen zwischen 3 und 30%, der Gesamtkohlenstoffgehalt zwischen 1 und 12% und der Gehalt an organischen Kohlenstoff zwischen 0,5 und 11%.

Die MKW-Gehalte wurden mit den verschiedenen Analyseverfahren bestimmt. Zum Einsatz kam dabei die IR-Spektroskopie nach Lösungsmittelextraktion mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan und anschließendem clean-up-Schritt an Aluminiumoxid sowie nach Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid. Zur Lösungsmittelextraktion wurden sowohl die Originalproben als auch getrocknetes Probenmaterial (8h bei 35°C im Trockenschrank) eingesetzt. Im Vergleich dazu wurden die Proben mittels mobiler GC-MS (nach Extraktion der Originalproben mit Aceton) und Laserfluoreszenzspektroskopie (LIF) vermessen. Die Ergebnisse sind Abbildung 2 zu entnehmen.

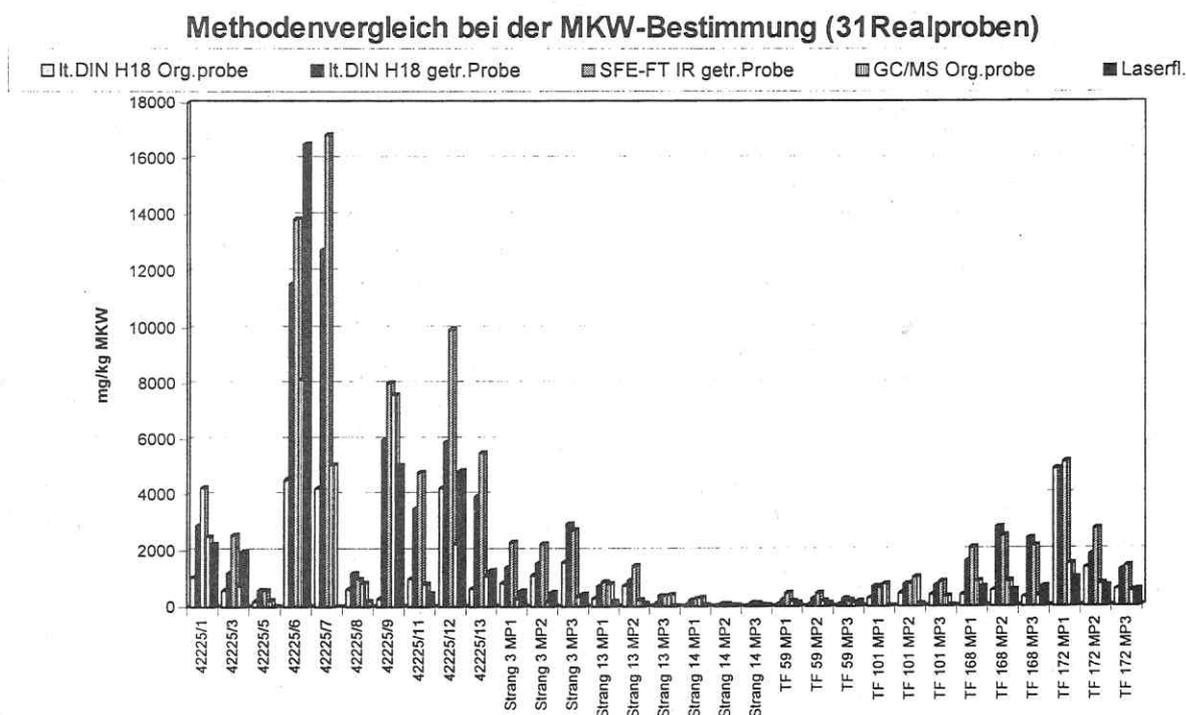


Abbildung 2: Methodenvergleich bei der MKW-Bestimmung am Beispiel von 31 Realproben

Der Vergleich der ermittelten Konzentrationen zeigt deutliche Differenzen zwischen den Methoden, bei denen die Probe vor der Extraktion getrocknet wurde und denen, wo der Boden im Originalzustand extrahiert bzw. gemessen wurde. Bei sehr hohen Wassergehalten ergeben sich insbesondere bei der Lösungsmittelextraktion mit F113 im Vergleich zu den anderen Verfahren erhebliche Abweichungen der ermittelten MKW-Gehalte. Besonders verdeutlicht wird dies bei Probe 42225/9, deren Wassergehalt bei ca.30% lag. Setzt man zur Extraktion getrocknetes

Probenmaterial ein, werden wesentlich höhere Extraktionsausbeuten erzielt, wobei diese beim Einsatz von überkritischem Kohlendioxid in der Regel über denen der Lösungsmittelextraktion liegen. Da die MKW-Analysen sowohl nach der Lösungsmittelextraktion als auch nach der superkritischen Extraktion mittels FT-IR-Spektroskopie analog DIN 38409 H18 durchgeführt wurden, zeigt sich, daß die Probenvorbereitung einen wesentlichen Einfluß auf das Analyseergebnis hat.

Eine detaillierte Auswertung zum Vergleich der Analyseverfahren anhand der beschriebenen Realproben (Angaben zur Abweichung und Fehlerbetrachtung) ist dem Bericht der Universität Erlangen-Nürnberg zu entnehmen.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß mit Hilfe der beschriebenen Extraktions- und Analyseverfahren zur DIN-Vorschrift vergleichbare Analysewerte erzielt werden können. Der Vorteil dieser Verfahren liegt darin, daß auf den Einsatz chlorierter Lösungsmittel verzichtet werden kann und der Zeitbedarf in der Regel unter dem der derzeit angewandten Verfahren liegt.

**Teilnehmerverzeichnis****DBU-Statusseminar****„Optimierung umweltverträglicher Analysenverfahren für****Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden“**

11. Dezember 1996

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

**Dr. J. P. Lay**

Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
An der Bornau 2  
49082 Osnabrück  
(0541)9633310

**Herr J. Kübler**

MOBILAB Hamburg MM1-Umweltanalytik  
Zum Fürstenmoor 11  
21079 Hamburg  
(040)79012420

**Dr. J. Flachowsky**

UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH; Sektion Analytik  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig  
(0341)2352316

**Dr. Th. Roch**

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-  
Nürnberg  
Institut für physikalische Chemie  
Egerlandstraße 3  
91058 Erlangen  
(09131)857307

**Dr. H. Borsdorf**

UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH; Sektion Analytik  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig  
(0341)2352216

**Prof. G. Matz**

Technische Universität Hamburg-Harburg  
Abteilung Meßtechnik  
Harburger Schloßstraße 20  
21079 Hamburg  
(040)77183113

**Prof. H.-G. Löhmannsröben**

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-  
Nürnberg  
Institut für physikalische Chemie  
Egerlandstraße 3  
91058 Erlangen  
(09131)857307

**Frau Dr. B. Christall**

SOFIA GmbH  
im IGZ Adlershof  
Rudower Chaussee 5  
12489 Berlin  
(030)63926075

**Dr. A. Bockhorn**

SOFIA GmbH  
im IGZ Adlershof  
Rudower Chaussee 5  
12489 Berlin  
(030)63926075

**Dr. P. Lepom**

Umweltbundesamt  
Fachgebiet II 2.5  
Bismarkplatz 1  
14193 Berlin  
(030)89032689

**Dr. A. Baermann**

Dr.Baermann & Partner Mikroanalytik  
Hochallee 40  
20149 Hamburg  
(040)44809850

**Frau Dr. S. Wachholz**

Bundesanstalt f.Materialforschung  
Lab.I.22  
Rudower Chaussee 5  
12489 Berlin  
(030)63925806

**Herr Koch**

Bundesanstalt f.Materialforschung  
Lab.I.22  
Rudower Chaussee 5  
12489 Berlin  
(030)63925806

**Frau Dr. C. Reimers**

Technische Universität Hamburg-Harburg  
Abteilung Abfallwirtschaft  
Harburger Schloßstr. 37  
21079 Hamburg  
(040)77182053

**Dr. H. Spittank**

Quadriga  
Merseburgerstr.4  
10823 Berlin  
(030)78702471

**Dr. H. Wehner**

Bundesanstalt für Geowissenschaften und  
Rohstoffe - Organische Geochemie -  
Stilleweg 2  
30655 Hannover  
(0511)6432845

**Dr. Baumgarten**

Hessische Landesanstalt für Umweltschutz  
Rheingaustraße 186  
65022 Wiesbaden  
(0611)581621

**Dr. M. Hahn**

ECH-Elektrochemie Halle GmbH  
Weinbergweg 23  
06120 Halle (Saale)  
(0345)5583711

**Prof. H. Matschiner**

ECH-Elektrochemie Halle GmbH  
Weinbergweg 23  
06120 Halle (Saale)  
(0345)5583711

**Herr L. Schober**

Universität Erlangen-Nürnberg  
Institut für physikalische Chemie  
Egerlandstraße 3  
91058 Erlangen  
(09131)857307

Sektion Analytik  
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Permoserstraße 15  
D-04318 Leipzig  
Telefon 0341/235-2370  
Telefax 0341/235-2625