

### 4.3 Möglichkeiten der Vor-Ort-Analytik am Modellstandort

J. FLACHOWSKY, P. FIEDLER, A. FREIBERG, A. RÄMMLER

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Ansatzpunkt der Meßkonzeption war die Suche nach geeigneten, schnellen und kostengünstigen Verfahren zur analytischen Vor-Ort-Bewertung des Belastungszustandes und der durch Sanierungsmaßnahmen erzeugten Veränderungen im Aquifer. Ausgangspunkt waren dabei die orientierenden Messungen in den niedergebrachten Bohrungen bezüglich Schadstoff-Fracht und Konzentration.

Da das interessante Schadstoffspektrum im wesentlichen (Gehalte) aus einigen Chloraliphaten und -aromaten besteht, wurde der üblicherweise angegebene Summenparameter AOX mit untersucht. Im Regelfall reicht dieser Parameter zur Kontrolle des summarischen Abbaueffektes aus.

Es konnte gezeigt werden (Versuche zur internen Standardisierung der Proben), daß auf Grund der Flüchtigkeit der wichtigsten Chlororganika in den Grundwasserproben erhebliche Minderbefunde (bis zu einer Größenordnung) bei der Bestimmung des AOX-Wertes auftreten. Besonders drastisch macht sich das bei der AOX-Bestimmung in den Eluatn der Aquiferproben bemerkbar (Tabelle).

Tabelle 1: Untersuchungen zur Richtigkeit der AOX-Bestimmung

Probe	AOX-Soll Cl [mg/l]		AOX-Ist Cl [mg/l]	
Reinst-H <sub>2</sub> O				
4	1119	549	523	552
5	1119	531	603	543
6	1119	572	605	664
Boden SAFBIT 2/96				
10	1119	352	379	371
11	1119	340	326	298
12	1119	335	357	324
0-Probe	1119	1051	1118	1119

Der Lösungsansatz zur Behebung der Fehlerquellen besteht in der Bestimmung des EOX- + POX-Parameters als Laborkontrollmethode und der Ermittlung des AOX + DOC als Feldmethode (Küvettestest).

Ein typisches Tiefenprofil von summarischen Parametern (DOC und AOX im S4-Eluat, C und S in den Trockensubstanzen) ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Bereich der Braunkohleschicht sind erwartungsgemäß hohe S-Gehalte vorhanden. Zusammen mit der hohen Sulfatkonzentration und dem anaeroben Milieu der Grundwasserleiters ist mit der Anwesenheit von  $H_2S$  im Grundwasser zu rechnen. Dies konnte nachgewiesen werden. Der  $H_2S$ -Gehalt an der Meßstelle SafBit 3/97 (20 m) betrug 0,5 mg/l.

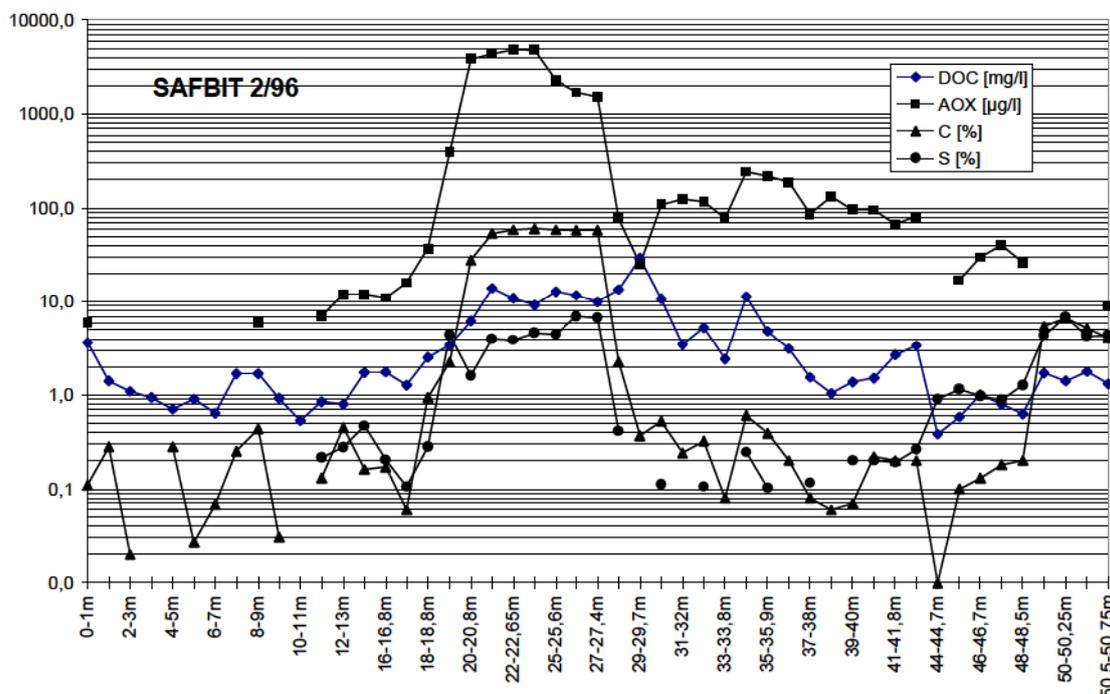


Abb. 1: Tiefenverteilung der Summenparameter am Aquifermaterial der Bohrung SafBit 2/96

Der Standort ist durch kleinräumig heterogene Verteilung der Kontaminanten im Grundwasser gekennzeichnet. Es muß mit erheblichen zeitabhängigen Veränderungen bezüglich Zusammensetzung und Konzentration der Kontaminanten im Grundwasser gerechnet werden. Beispielhaft für diesen Tatbestand sind in Abb. 2 und 3 die GC/MS-Läufe einer Grundwasserprobe (20 m, SafBit 13/97) aus dem SAFIRA-Bereich und einer Grundwasserprobe (Pegel KB 28) einer ca. 100 m südlich im Abstrom gelegenen Grundwassermeßstelle gegenübergestellt.

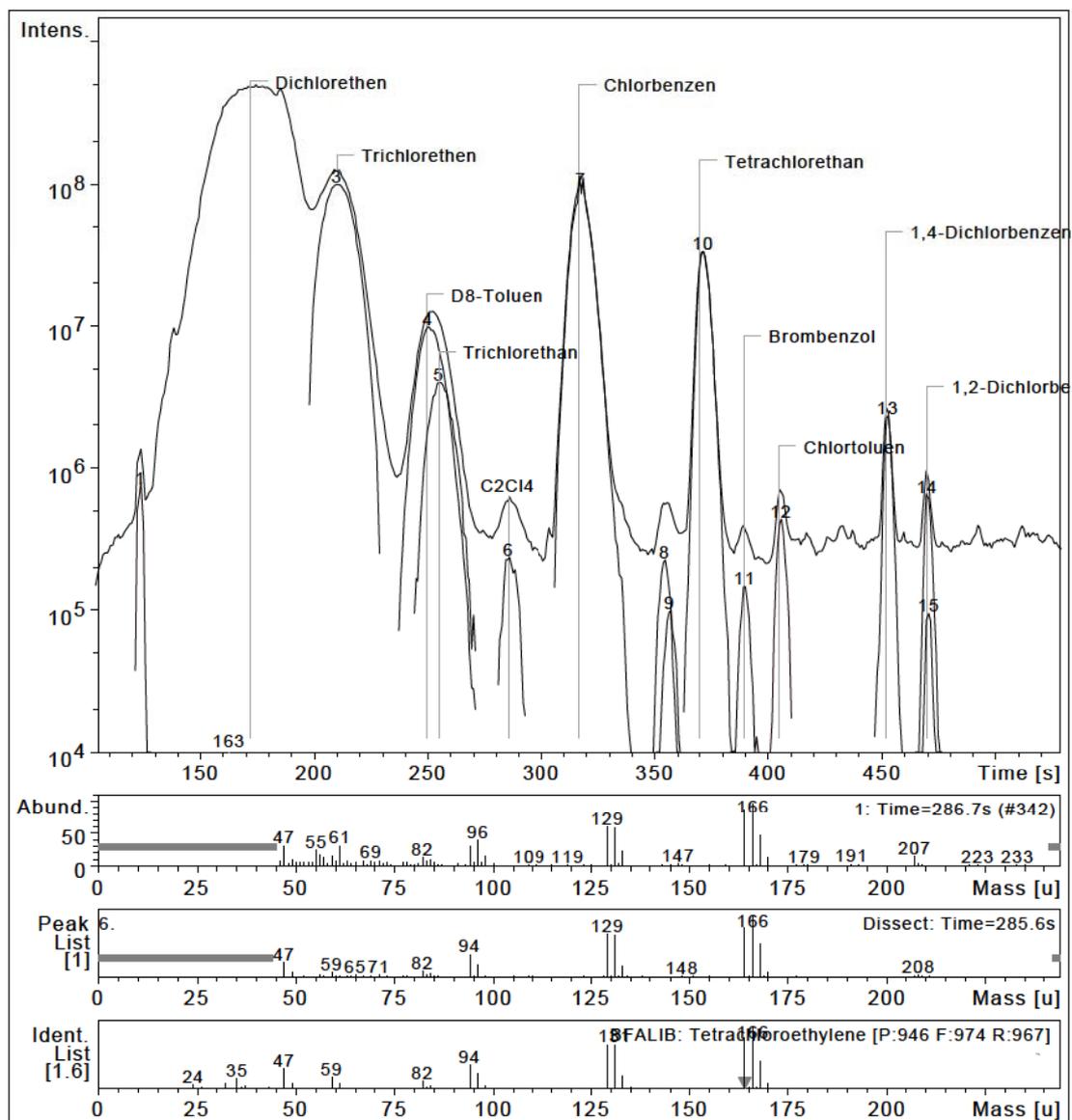


Abb. 2: GW - Monitoring mittels Kombination mobiler GC/MS mit Spray&Trap-Technik oder ME-GC/MS-Kopplung (GC/MS-Lauf -TIC und identifizierte Komponenten- der Grundwasserprobe SAFBIT 13/97 in logarithmischer Darstellung -Auswertung während des GC-Laufes [Dichlorethen 121 mg/l; TCE 12,6 mg/l; CB 2,6 mg/l]. Zeitbedarf Entnahme Wasserprobe - Analysenresultat < 15 min. Übereinstimmung Feldmeßtechnik - Laboranalytik < 20%

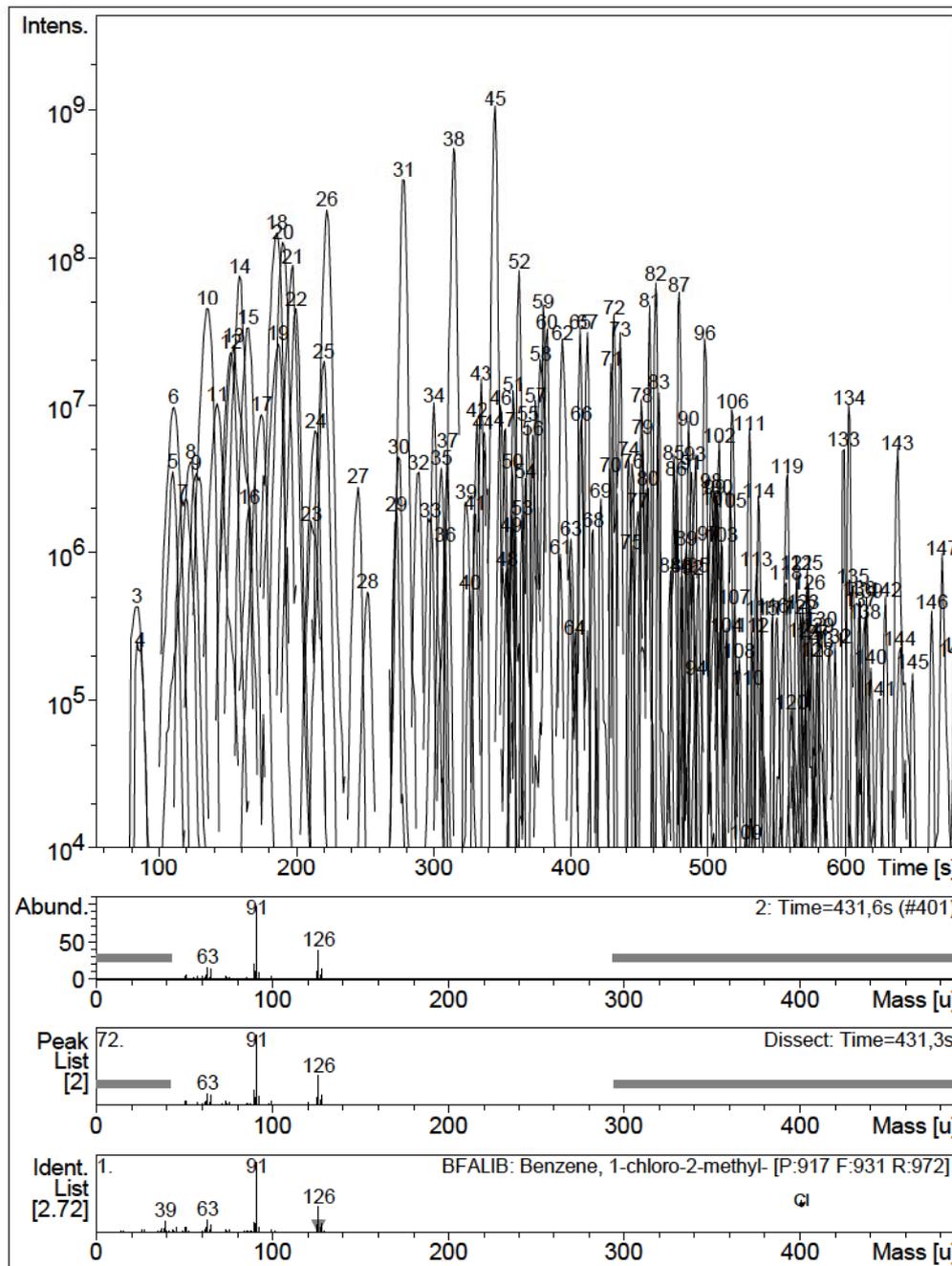


Abb. 3: GC/MS-Lauf mit Spray&Trap-Probeaufbereitung (Meßstelle KB 28, Entnahmetiefe 22,5 m; Identifizierung von mehr als 148 Substanzen, u.a. 26=c-Dichlorethen, 26=Trichlorethen, 31=Toluen, 38=Tetrachlorethen, 45=Chlorbenzen, 96=1,2-Dichlorbenzen)

Für den zukünftigen Feldeinsatz wurden folgende mögliche Bestimmungsvarianten ausgewählt, wobei insgesamt die methodische Weiterentwicklung geeigneter Sensorik und die Prüfung ihrer Langzeitstabilität unter Sanierungsbedingungen im Vordergrund steht:

### AOX-Parameter

Unter Verwendung des neuen AOX-Küvettestests für das Lange-Photometer ist es möglich, entsprechende Messungen auch direkt nach der Probeentnahme im Meßfeld vorzunehmen. Der Zeitbedarf pro Einzelmessung beträgt 2,5 h. Da aber gleichzeitig 12 Proben im Thermostat bearbeitet werden können, steht im Viertelstundenzyklus ein Meßwert zur Verfügung. Die bisherigen Untersuchungen ergaben positiv falsche Werte kleiner 10 %.

### GC/MS-Screening

Mobile Gaschromatographie/Massenspektrometrie (bspw. das Gerätesystem EM 640 von Bruker-Franzen-Analytik) in Kombination mit schneller Probenaufbereitung ist geeignet, unmittelbar während der Probenahme analytische Informationen zu erzeugen. Dabei wird ein als Spray&Trap bezeichnetes Aufbereitungsprinzip verwendet, bei dem ein Aliquot des entnommenen kontaminierten Wassers mit deuterierten Standards (bspw. Benzene-d<sub>6</sub>, Toluene-d<sub>8</sub>) versetzt wird, über eine Düse versprüht und die freigesetzten flüchtigen organischen Schadstoffe mit einem Gasstrom transportiert und auf einem TENAX-Trap adsorbiert werden. Nach Thermodesorption erfolgt die Auftrennung mittels GC/MS-Kopplung. Durch Einsatz eines veränderten Düsenstockes ist es möglich, 100 ml - Wasserproben innerhalb von 1 min aufzubereiten. Wegen der hohen Schadstoffbelastung im kontaminierten Grundwasser ist im allgemeinen eine Verdünnung von 1:50 erforderlich.

Wegen des unter Feldbedingungen erwünschten schnellen GC-Laufes (<10 min) und den Problemen bei der Aufgabe der leichtflüchtigen Komponenten auf die warme Kapillare kommt es zu erheblichen Koelutionen, so daß in solchen Fällen die Auftrennung etwa der Dichlorethene nicht mehr gelingt (siehe Abb. 3). In Abb. 3 ist ein solcher GC-Lauf (SafBit 13/97) dargestellt. Der Zeitbedarf liegt bei etwa 15 min.

Durch die extrem hohe Konzentration an Dichlorethen (121 mg/l) läßt sich bspw. Benzen nur über die amu 78 bestimmen [1,2].

Bei der Bestimmung ausgewählter Komponenten (bspw. Kontrolle des mikrobiologischen Abbaus der Chlorbenzene) lassen sich sehr selektiv im SIM-Mode die entsprechenden Kontaminanten über die ausgewählten Ionenmassen (amu 78 für Benzen, amu 112 für Chlorbenzen, amu 146 für die Dichlorbenzene) bestimmen. Die deuterierten Marker dienen der Retentionszeit- und Ausbeutekontrolle.

### On line Meßtechniken

Für die Prozeßüberwachung bei Einrichtung reaktiver Wände oder anderer *in situ* - Prozeßtechniken ist eine geeignete on line - Meßtechnik erforderlich. Dabei kommt

es weniger auf eine Einzelstoff- als mehr auf eine Summenparameter (AOX)-Bestimmung an. Für den einfachen on-line - Betrieb (Pumpen des Grundwassers in die Meßstation) ist der Preussag CKW-Indicator geeignet. Das Meßprinzip des Gerätesystems basiert auf einer photochemischen Oxydation mit nachfolgender Leitfähigkeitsmessung als primärem Meßsignal. Die Modifizierung des Verfahrens mittels elektrochemischer Detektion der gebildeten Chloridionen ist denkbar. Für *in situ* - Messungen ist das Verfahren nicht geeignet. Hierfür bieten sich evasente Sensoren an. Diese bestehen im wesentlichen aus mit Polysiloxanen beschichtete Quarzglasfasern. Durch Anreicherung halogenorganischer Analyten verändert sich der Brechungsindex der Fieberoberflächenmatrix. Dadurch verändert sich die Laufzeit zwischen einem Primärlichtpuls und dem rückgestreuten Signal. Als Signalquelle wird eine Laserdiode (683 nm) benutzt. Das Meßsignal wird mit einem schnellen dispersiven NIR - Spektrometer registriert. Die Sensorresponsezeiten des im FZK entwickelten Systems [3] liegen bei 2-10 min. Es fehlen allerdings noch Untersuchungen und Erfahrungen zur Langzeitstabilität unter extremen Betriebsbedingungen als auch Untersuchungen zu Querempfindlichkeiten und zum Einfluß von Änderungen der Analytenzusammensetzung.

## Literatur

- [1] BAYKUT, G. & VOIGT, A. (1992): "Spray Extraktion of Volatile Organic Compounds from Aqueous Systems into the Chromatography/Mass Spectrometry", *Anal.Chem.* 64, 677-681.
- [2] FLACHOWSKY, J. (1997): "Mobile on-site analysis in the environmental research" in: J.Gottlieb, H. Hötzl, K.Huck, R. Niessner (ed.) „Field Screening Europe“, S. 259-262, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1997, ISBN 0-7923-4782
- [3] BÜRCK, J. (1995): EFAS: Faseroptischer Sensor zur Vor-Ort-Analyse von organischen Schadstoffen, FZK-Jahresbericht 1995, S. 118-123

# **Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA)**

Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld

Holger Weiß<sup>1)</sup>, Georg Teutsch<sup>2)</sup>, Birgit Daus<sup>1)</sup> (Hrsg.)

1) UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
PB Industrie- und Bergbaufolgelandschaften  
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

2) Eberhard-Karls-Universität  
Geologisches Institut  
Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen