

Abschlußbericht
zum Forschungsvorhaben

„Methodenvalidierung Tri-Halde“

Auftraggeber: Hessische Industriemüll GmbH (HIM GmbH)

Projektleiter: Dr. Andreas Lehmann
Projektmitarbeiter: Dr. Tin Win
Dr. Rosemarie Philipp
Dr. Ulla Erhardt
Dr. Antje Töpfer

BAM-Vorhaben: 1266
Berlin, 18. Juni 2002 (Endfassung)
(Bearbeitungszeitraum 09.03.01 - 07.12.01)
Der Bericht umfaßt 51 Seiten und 14 Anlagen (Abbildungen und Textanlagen)

Inhalt:

1	Aufgabenstellung	Seite 3
2	Untersuchungsmaterial	Seite 3
3	Herstellung und Homogenisierung des Untersuchungsmaterials	Seite 4
4	Experimentelle Bedingungen	Seite 5
5	Zusätzliche Untersuchungen zur Charakterisierung des Untersuchungsmaterials	Seite 9
6	Optimierung der Probenextraktion	Seite 11
7	Messungen am <u>homogenisierten</u> Trihalden- <u>Ausgangsmaterial</u>	Seite 17
7.0	Konzentrationsbereich und Nachweisgrenzen der Analyten	Seite 17
7.1	Homogenisierung des Materials und Prüfung der Homogenität	Seite 18
7.2	Prüfung des pH-Wertes des Trihalden-Ausgangsmaterials	Seite 20
7.3	Modifizierung und Optimierung der Phasentrennung	Seite 22
7.4	Vergleich zwischen Heißextraktion und Kaltextraktion	Seite 23
7.5	Einfluß der Extraktionsdauer auf die Analytbestimmung	Seite 24
7.6	Einfluß der Toluolmenge auf die Analytbestimmung	Seite 26
7.7	Vergleich verschiedener Bestimmungstechniken	Seite 27
8	Messungen am <u>homogenisierten konditionierten</u> Trihalden-Material	Seite 28
8.0	Konzentrationsbereich und Nachweisgrenzen der Analyten	Seite 28
8.1	Überprüfung der Phasentrennung	Seite 29
8.2	Homogenisierung des Materials und Prüfung der Homogenität	Seite 30
8.3	Prüfung des pH-Wertes des konditionierten Trihalden-Materials	Seite 32
8.4	Vergleich zwischen Heißextraktion und Kaltextraktion	Seite 33
8.5	Einfluß der Probenmenge und der Extraktionsdauer auf die Analytbestimmung	Seite 34
8.6	Einfluß der Probenmatrix (Teilchengröße) auf die Analytbestimmung	Seite 35
8.7	Vergleich verschiedener Bestimmungstechniken	Seite 36
9	Messungen am <u>konditionierten Trihalden-Material</u> nach <u>thermischer Behandlung</u>	Seite 37
9.0	Konzentrationsbereich und Nachweisgrenzen der Analyten	Seite 37
9.1	Überprüfung der Phasentrennung	Seite 38
9.2	Prüfung der Probenhomogenität	Seite 39
9.3	Prüfung des pH-Wertes des Materials	Seite 40
9.4	Vergleich zwischen Heißextraktion und Kaltextraktion	Seite 41
9.5	Einfluß der Probenmatrix (Teilchengröße) und Extraktionsdauer auf die Analytbestimmung	Seite 42
9.6	Vergleich verschiedener Bestimmungstechniken	Seite 46
9.7	Konzentrationsänderung der Analyten bei Variation von Temperatur und Zeit in der thermischen Behandlung	Seite 47
9.8	Elutionsuntersuchungen mit Wasser und Methanol	Seite 48
10	Zusammenfassung der Ergebnisse, Schlußfolgerungen und Vorschläge zur Modifizierung der Analysenmethode	Seite 49

1 Aufgabenstellung

Das Forschungsvorhaben befaßt sich mit der Methodenvalidierung zur Bestimmung ausgewählter Nitroaromaten in der Matrix „Abfall“. Unter Abfall, besser Tri-Halde, werden Produktionsrückstände (Neutralisationsschlämme) mit hohem sprengstoffspezifischen Schadstoffgehalt verstanden, die Anfang der 40er Jahre während des Betriebes der Sprengstoffwerke Allendorf konzentriert abgelagert wurden.

Im Rahmen der Sanierung der Tri-Halde soll die Methodenvalidierung vor allem die matrix-abhängigen Einflüsse (hoher Kalk- und Wassergehalt, pH-Wert) bei der Bestimmung der Nitroaromaten berücksichtigen.

Die Festlegung der Schwerpunkte und der geplanten Arbeiten erfolgt in Abstimmung mit der HIM-ASG-Projektleitung Stadtallendorf.

Zu den zwischen der BAM und der HIM-ASG-Projektleitung vereinbarten Aufgaben gehören unter anderem (komplette Aufgabenbeschreibung siehe Anlage A am Ende des Berichtes):

- Homogenisierung der erhaltenen Probenmenge und Nachweis der Homogenität mittels einer ausgewählten Bestimmungsmethode
- Modifizierung und Optimierung der in der Rahmenarbeitsvorschrift (05.10.2000) enthaltenen Arbeitsschritte clean-up und Phasentrennung
- Anpassung der Toluolmenge (Probenmenge je Ansatz 50 g)
- Untersuchungen zur Heiß-/Kaltextraktion mittels Soxhlet, Ultraschall, Schüttelextraktion und ASE
- Untersuchungen zum Einfluß von pH-Wert, Kalk- und Wassergehalt der Proben
- Thermische Behandlung des konditionierten Trihalden-Materials
- Untersuchung des Einflusses der thermischen Behandlung auf die Wiederfindung der im Ausgangsmaterial vorhandener Nitroaromaten

2 Untersuchungsmaterial

Durch den Auftraggeber wurden am 09.03.2001 für Untersuchungen zum aktuellen Forschungsvorhaben folgende Materialien zur Verfügung gestellt.

1. Weißkalk S, 2 kg
2. Trischlamm konditioniert, AVA/BBU-November 2000, schätzungsweise 30 kg
3. Trischlamm konditioniert, IBUTEK/BBU-März 2000, schätzungsweise 30 kg
- 4.1 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Projekt TF2 Probe 2/4
- 4.2 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/3
- 4.3 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/2
- 4.4 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/6

- 4.5 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/1
- 4.6 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF2/1
- 4.7 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/8
- 4.8 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/4
- 4.9 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF2/3
- 4.10 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/7
- 4.11 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF2/2
- 4.12 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/5
- 4.13 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Projekt TF2/5
- 4.14 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF2/6
- 4.15 Trischlamm in 1 kg Braunglasflasche, Brunnen TF1/9

Entsprechend den auf der Besprechung am 30.03.2001 in Berlin mit dem Auftraggeber getroffenen Vereinbarungen wurde für die Untersuchungen am konditionierten Material die Charge 2 - Trischlamm konditioniert AVA/BBU - ausgewählt.

Die Proben wurden nach der Lieferung umgehend in einen Kühlschrank bei 4° C eingelagert.

3 Herstellung und Homogenisierung des Untersuchungsmaterials

Für die Optimierung und Validierung des Analysenverfahrens ist eine Homogenisierung des zur Verfügung gestellten Probenmaterials erforderlich.

Zur Homogenisierung des Trihalden-Ausgangsmaterials sowie des konditionierten Trihalden-Materials wurde ein Betonmischer eingesetzt. Dieser Betonmischer war vor Beginn des Homogenisierungsprozesses zwei Stunden lang von außen mit einem Wasser/Eis-Gemisch gekühlt worden.

Unter Beibehaltung der Außenkühlung wurden anschließend jedes dieser beiden Untersuchungsmaterialien jeweils drei Stunden lang vermischt. Während des dreistündigen Mischvorgangs war der Betonmischer mit einem Deckel verschlossen.

Beim Trihalden-Ausgangsmaterial wurden zu Beginn des Mischvorgangs alle größeren Steine und Holzstücke manuell aussortiert. Da dieses Material einen sehr hohen Feuchtigkeitsgehalt aufwies, wurden vor der Homogenisierung zur Verbesserung der Rieselfähigkeit insgesamt 496 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt (13,3 % der Gesamtprobenmenge). Allerdings verbesserte sich die Rieselfähigkeit der Mischprobe nur unwesentlich.

In den folgenden Kapiteln wurde bei Angaben bezüglich Nitroaromatenkonzentrationen im Trihalden-Ausgangsmaterial die zugesetzte Menge Natriumsulfat bereits berücksichtigt.

Nach dem Mischvorgang wurden mit dem so homogenisierten Trihalden-Ausgangsmaterial insgesamt 25 1-Liter-Braunglasflaschen manuell gefüllt. Die homogenisierten Einzelproben (Probenflaschen) des Trihalden-Ausgangsmaterials tragen die Probenbezeichnungen **100 bis 124**.

Vom konditionierten Trihalden-Material wurden insgesamt 50 homogenisierte Einzelproben erhalten. Sie tragen die Probenbezeichnungen **1 bis 50**.

Für Untersuchungen zur thermischen Behandlung des konditionierten Materials wurde eine Mischprobe hergestellt. Hierzu wurden die Einzelproben **5, 18, 24, 28, 31, 36** und **47** des konditionierten Trihalden-Materials vereinigt und in einem Überkopfschüttler mehrere Stunden lang einem zusätzlichen Homogenisierungsprozeß unterzogen. Die so erhaltene Gesamtprobe wurde danach in drei Teile geteilt. Insgesamt 526 g dieser Mischprobe wurden ohne weitere Manipulationen als Rückstellprobe im Kühlschrank gelagert.

Im Laufe der weiteren Arbeiten wurde die größte Menge dieser Teilprobe später ebenfalls einer thermischen Behandlung unterzogen (350 °C für 30 *Minuten* im Muffelofen). Die resultierende Probe erhielt die Bezeichnung **TP30W**.

Der zweite Teil der Mischprobe wurde in jeweils 2 flachen Abdampfschalen über insgesamt 10 Befüllungen im Muffelofen für 15 *Minuten* einer Temperatur von 350 °C ausgesetzt. Anschließend wurde dieses thermisch behandelte Material nochmals in den Überkopfschüttler gegeben. Insgesamt wurde eine Materialmenge von 421 g erhalten. Diese Probe erhielt die Bezeichnung **TP15**.

Die dritte Teilprobe wurde der gleichen Prozedur unterzogen, mit dem Unterschied, dass sie der Temperatur des Muffelofens von 350 °C für 30 *Minuten* ausgesetzt war. Die so gewonnene thermisch behandelte Probe erhielt die Bezeichnung **TP30** (471 g).

Zusätzlich wurden auch einige Versuche bei 500 °C sowie mit längeren Heizzeiten im Muffelofen durchgeführt. Hierzu wurden Einzelproben des homogenisierten konditionierten Trihalden-Materials eingesetzt.

4 Experimentelle Bedingungen

Für die Homogenisierung wurde eingesetzt:

- Betonmischer
Temperatur während der Probenhomogenisierung 5 - 12 °C
- Planetenmühle Pulverisette 5 von FRITSCH
(nur beim thermisch behandelten Material)
Mahldauer 30 *Sekunden*, 250 *U/min*, Zirkon-Mahlkugeln (4 x 10 mm plus 4 x 30 mm)
- RETSCH - Siebmaschine
Probensiebe 2 mm und 0,5 mm für die Aussiebung dreier Korngrößenfraktionen

Für die Extraktion wurden eingesetzt:

- Ultraschallbad
Extraktionstemperatur 25 – 30 °C, Extraktionszeit 30 *Minuten*, die Extraktion erfolgte in verschlossenen Schraubflaschen, Extraktionsmittel ausschließlich Methanol oder Methanol mit 10 % Essigsäure

- Überkopfschüttler
Extraktionstemperatur 22 – 25 °C, Extraktionszeit 2 *Stunden*, als Extraktionsmittel wurden Wasser sowie auch Methanol eingesetzt
- modifizierter Soxhletextraktor mit Glasummantelung nach Vorgabe (Abb.1), Extraktionshülsen aus Glasfaser und Zellulose, Extraktionsmittel ausschließlich Methanol, Lösungsmittelmenge 150 - 200 *ml*, Anzahl der Extraktionszyklen 8 - 12, durchschnittliche Zeit je Extraktionszyklus 20 *Minuten*, durchschnittliche Probenmenge 20 *g*¹
- Beschleunigte Lösemittelextraktion mit dem ASE 200 – System von Dionex.
Bei dieser Methode wird die Analysenprobe in eine verschließbare Druckzelle gefüllt. Diese Druckzelle wird danach auf eine bestimmte Extraktionstemperatur aufgeheizt und mit Lösungsmittel gefüllt. Ist ein bestimmter Druck erreicht, öffnet sich die Zelle und ein Teil des Extraktes wird abgelassen. Danach wird wieder solange Extraktionsmittel zugegeben, bis der programmierte Druckwert erneut erreicht wird. Dieser Prozeß wiederholt sich. Durch den erhöhten Druck kann mit Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des eingesetzten Extraktionsmittels gearbeitet werden.

Extraktionsmittel:	Methanol
Probenmenge:	2 <i>g</i> bei Ausgangs- und konditioniertem Trihalden-Material 15 - 20 <i>g</i> bei thermisch behandeltem Material
Arbeitsdruck:	150 <i>bar</i>
Extraktionstemperatur:	130 °C
Extraktionszeit:	7 <i>Minuten</i> dynamisch (Zugabe von neuem Extraktionsmittel) plus 16 <i>Minuten</i> statisch (keine weitere Extraktionsmittelzugabe)

Für die analytischen Untersuchungen wurden eingesetzt:

- modulares HPLC-System von Gynkotek:
HPLC-Säule UltraSep ES EX, 5 μ m, 250 x 2 *mm*, Firma Sepserv,
Temperatur des Säulenofens 25 °C
Detektion mit Diodenarray, Quantifizierung bei einer Wellenlänge von 230 *nm*
Injektionsvolumen 5 μ l
Methanol/Wasser-Gradient, programmiert:
Start bei 5 % Methanol
in 10 *min* auf 40 % Methanol
dann bis 60 *Minuten* isokratisch mit 40 % Methanol
Flußrate 0,25 *ml/min*
- GC/ECD HP 6890 mit ECD-Detektor
on-column Injektion, Injektionsvolumen 1 μ l

¹ Die Abweichung von der RAV-Bedingung: 50 *g* Einwaage ist hier deshalb zulässig, da das Testmaterial zuvor homogenisiert worden ist und die Homogenität belegt wurde.

GC-Säule SUPELCO SPB-1701, 60 m, Filmdicke 0,25 μm

Temperaturprogramm: 3 *Minuten* bei 75 °C
mit 6 °/min auf 150 °C
mit 5 °/min auf 200 °C
mit 10 °/min auf 270 °C
20 *Minuten* bei 270 °C

- GC/MS-System MD 800 von Fisons mit Elektronenstoßionisation

split/splitless Injektion, Injektionsvolumen 0,8 – 1,5 μl

GC-Säule DB-XLB, 30 m, Filmdicke 0.25 μm

Temperaturprogramm: 3 *Minuten* bei 75 °C
mit 6 °/min auf 190 °C
mit 12 °/min auf 300 °C
10 *Minuten* bei 300 °C

Wahlweise Aufnahme kompletter Massenspektren (Scan-Betrieb) oder Detektion ausgewählter Massenspuren (SIM-Betrieb). Für die Quantifizierung wurde ausschließlich der SIM- Betrieb benutzt:

Tabelle 1: Zeitfenster für die Massenregistrierung im SIM-Betrieb

Massenspur [<i>u</i>]	Substanzen	Zeitfenster [<i>Minuten</i>]
120, 137	2-, 3- und 4-Nitrotoluol	5,00 - 14,00
165	2,4- und 2,6-Dinitrotoluol	14,01 - 23,00
182	3,4-Dinitrotoluol	14,01 - 23,00
210	2,4,6-Trinitrotoluol	23,01 - 24,70
213	1,3,5-Trinitrobenzol	24,71 - 25,60
180, 197	2-Amino-4,6- und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol	25,61 - 36,00
172	1,8-Dinitronaphthalin (interner Standard)	25,61 - 36,00

Für die Bestimmung der einzelnen Nitroaromatenverbindungen in Trihalden- bzw. konditionierten Materialien ist eine Nachweisgrenze von 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ je Komponente gefordert. Bei einer für die Extraktion eingesetzten Probenmenge von 10 g und einem Toluolvolumen von 2 ml für das Umlösen der Analyten in Toluol durch flüssig/flüssig-Extraktion ergibt das eine Konzentration von 25 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ für die Messlösung. Gleiches gilt, wenn die Probenmenge auf 50 g gesteigert und das Toluolvolumen auf 10 ml erhöht wird.

Im einzelnen können mit den von uns eingesetzten Analysenmethoden ohne weitere Einarbeitung des Probenextraktes folgende Nachweisgrenzen erreicht werden:

Tabelle 2: *Nachweisgrenzen für Nitroaromaten bei Einsatz von 10 g Probenmaterial*

Analyt	Abkürzung	GC/MS (SIM)	GC/ECD	HPLC/UV
		[µg/kg]		
2-Nitrotoluol	2-NT	1	3,0	300
3-Nitrotoluol	3-NT	2	3,0	300
4-Nitrotoluol	4-NT	2	3,0	300
2,4-Dinitrotoluol	2,4-DNT	1	0,3	200
2,6-Dinitrotoluol	2,6-DNT	1	0,2	200
3,4-Dinitrotouen	3,4-DNT	4	0,3	200
2,4,6-Trinitrotoluol	2,4,6-TNT	2	0,2	50
1,3,5-Trinitrobenzol	1,3,5-TNB	3	2,0	100
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-A-4,6-DNT	4	0,6	50
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4-A-2,6-DNT	4	0,6	50

Die hier mitgeteilten Nachweisgrenzen sind rein subjektive Beurteilungen. Dabei handelt es sich grundsätzlich um Abschätzungen.

Bei der HPLC-Bestimmung ist zu berücksichtigen, dass der Konzentrierungsschritt durch die Umlösung aus Methanol in Toluol durch flüssig/flüssig-Extraktion entfällt und die injizierte methanolische Lösung etwa um den Faktor 10 geringer konzentriert ist, als die Toluolextrakte.

Bedingt durch die zum Teil sehr hohen Konzentrationen und durch die komplexe Matrix liegen die Nachweisgrenzen bei den Extrakten realer Proben teilweise wesentlich höher als die Nachweisgrenzen bei synthetisch hergestellten Kalibrierlösungen. Das heißt, infolge der bei hohen Analytkonzentrationen einzelner Nitroaromaten erforderlichen Verdünnungsstufen (siehe Abschnitt 7.0), können die niedrigen Nachweisgrenzen der RAV nicht für alle Einzelkomponenten erzielt werden. Die Probenverdünnung ist auch deshalb notwendig, weil hohe Konzentrationen an Nitroaromaten die Funktionsfähigkeit von MS- und ECD-Detektoren einschränken. Vor allem der ECD ist in dieser Hinsicht sehr empfindlich und kann irreversibel geschädigt werden (je nach Substanz bereits ab wenige ppm).

Neben hohen Nitroaromatenkonzentrationen können auch hohe Gehalte an elementarem Schwefel in der Probenmatrix den ECD-Detektor beschädigen. Es ist deshalb ratsam, vor den ECD-Messungen an einigen charakteristischen Matrixproben eine Schwefelbestimmung vorzunehmen. Bei hohen Schwefelgehalten muß ebenfalls eine Probenverdünnung oder eine Abtrennung des Schwefels aus der Probenmatrix vorgenommen werden.

Die im Rahmen dieses Projektes untersuchten Proben wiesen keine hohen Schwefelgehalte auf.

Weiterhin können auch wegen Peaküberlappungen im Chromatogramm bei schwieriger Matrix einzelne Analyten um Faktoren schlechter nachgewiesen werden.

5 Zusätzliche Untersuchungen zur Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

Mittels Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen wurde eine mineralogische Phasenanalyse des konditionierten Trihalden-Materials sowie des thermisch behandelten Materials hinsichtlich ihrer Hauptbestandteile durchgeführt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Probe 28 (kond. Material) enthält	Gips	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
	Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
	Quarz	SiO_2
	Calcit	CaCO_3
	Calciumhydrogensulfat	$\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$

Probe T28 (therm. behandeltes Material, 30 *min* lang bei 350 °C) enthält:

Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Quarz	SiO_2
Calcit	CaCO_3
Calciumhydrogensulfat	$\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$

Gips ist nicht mehr nachzuweisen und es entsteht Anhydrit CaSO_4 .

Probe T29 (therm. behandeltes Material, 30 *min* lang bei 500 °C) enthält:

Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Quarz	SiO_2
Calcit	CaCO_3
Anhydrit	CaSO_4

Calciumhydrogensulfat ist nicht mehr nachzuweisen und der Anteil an Anhydrit ist wesentlich größer als bei der Probe T28.

Das konditionierte Material verliert bei der thermischen Behandlung kontinuierlich Kristallwasser. Wesentlich ist, dass sich auch im Bereich zwischen 350 °C und 500 °C noch größere Phasenänderungen vollziehen, die sich auf das Matrixverhalten der Probe auswirken können (Zusammenklumpen der 500-°C-Proben bei der ASE-Extraktion).

Vom konditionierten Material sowie von thermisch behandelten Proben wurden Bestimmungen der Feuchte durchgeführt. Hierzu wurde die unbehandelte Vergleichsprobe sowie die beiden Mischproben TP15 (15 *min* 350 °C) und TP30 (30 *min* 350 °C) herangezogen.

Tabelle 3: *Feuchte des konditionierten und thermisch behandelten Trihalden-Materials*

	Vergleichsprobe	TP15	TP30
	[%] (m/m)		
Rel. Feuchte nach DIN ISO 11465	12,20	0,74	0,99
Wassergehalt mit Karl Fischer Titration	12,49		

Die Ergebnisse bezüglich des Verlustes an Kristallwasser gehen mit den Resultaten der Phasenanalyse konform. Weiterhin kann gefolgert werden, dass eine Verlängerung der Verweilzeit bei der thermischen Behandlung weniger Einfluß auf den Wassergehalt hat als eine Erhöhung der Temperatur.

Da bei einigen Proben innerhalb der Voruntersuchungen polychlorierte Biphenyle (PCB) nachgewiesen wurden, erfolgte hinsichtlich dieser Substanzklasse eine Überprüfung der mitgelieferten Weißkalk-Charge (Weißkalk S). Dazu wurden jeweils etwa 5 g Weißkalk mittels ASE unter Einsatz verschiedener Lösungsmittel extrahiert (Methanol, Hexan, Hexan/Aceton = 1:1). Die gewonnenen Extrakte wurden über GC/ECD und GC/MS analysiert. Da ohne zusätzliche Konzentrierungsschritte gearbeitet wurde, lag die Nachweisgrenze für den PCB-Gesamtgehalt bei 0,5 mg/kg. Bis zu dieser Nachweisgrenze konnte im Weißkalk keine PCB-Belastung festgestellt werden.

Bei den Voruntersuchungen wurden in den Trischlamm-Proben auch weitere nitroaromatische Verbindungen nachgewiesen, welche nicht in der 10er-Liste der zu bestimmenden Substanzen enthalten sind. Da für diese Verbindungen keine Referenzstandards verfügbar sind, kann lediglich eine Konzentrationsabschätzung vorgenommen werden. Dazu wurde eine Trischlamm-Probe über GC/MS unter der Annahme analysiert, dass die massenspektrometrische Empfindlichkeit homologer Alkyl-Nitroverbindungen sich in etwa wie 1:1 verhält. Diese Annahme ist nur eine sehr grobe Näherung.

Abbildung 2 zeigt die GC/MS-Analyse der Trischlamm-Probe 110. Die selektiven Massenspektren 134 und 179 sind Fragmentationen der Nitro-Dimethylbenzole bzw. der Dinitro-Dimethylbenzole (Nitro- bzw. Dinitroxylole).

In einem zweiten Schritt wurden alle Einzel-Massenspektren dieser GC/MS-Analyse über den relevanten Retentionsbereich zu einem Gesamt-Massenspektrum der Probe summiert (Abb.3). Dieses Gesamt-Massenspektrum entspricht dem Massenspektrum, welches man bei einer direkten massenspektrometrischen Analyse der Probe ohne chromatographische Trennung erhalten hätte (z.B. bei Direktverdampfung der Probe mittels Probenschubstange und anschließender Elektronenstoß-Massenspektrometrie).

Anschließend wurden aus diesem Gesamt-Massenspektrum alle Molekül- und Hauptfragmentationen ausgewählt, welche für die verschiedenen Gruppen nitroaromatischer Verbindungen charakteristisch sind (z.B. 137, 120,... für Mono-Nitrotoluole, 182, 165,... für Dinitrotoluole usw.). Für jede Gruppe wurden die Intensitäten ihrer charakteristischen Ionen summiert. Diese Intensitäten wurden zueinander ins Verhältnis gesetzt, wobei vereinfacht für alle Substanzgruppen von einer identischen Ionisationshäufigkeit ausgegangen wurde.

Bei dieser Abschätzung ergibt sich, dass die Gesamtmassenkonzentration der nicht in der 10er Liste enthaltenen nitroaromatischen Verbindungen für diese Probe unter 5 % liegt.

Dieser Zahlenwert liegt im Bereich der Messunsicherheit für den Gesamtgehalt nitroaromatischer Verbindungen in Bodenproben. Unter der Voraussetzung, dass keine dieser weiteren Verbindungen einen sehr hohen Toxizitätswert besitzt, kann ihr Gehalt demzufolge vernachlässigt werden.

6 Optimierung der Probenextraktion

Bei der Umlösung der Analyten aus dem Methanol-Extrakt durch flüssig/flüssig-Extraktion in Toluol enthält die Toluolphase in der Regel noch geringe Mengen an Wasser und Methanol, welche die chromatographische Trennung auf der Kapillarsäule negativ beeinflussen können.

Eine Verbesserung der Trennleistung unter stabileren Analysenbedingungen wird erzielt, wenn die Toluollösung mit einigen Milligramm wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wird.

Wie die Tabelle 4 zeigt, wird die Wiederfindung der Analyten durch wasserfreies Natriumsulfat nicht negativ beeinflusst.

Tabelle 4: Einfluß der Trocknung des Toluolextraktes

Analytwiederfindung (WF) mit und ohne wasserfreiem Natriumsulfat bei einer Kalibrierlösung² (c = 1 mg/kg je Komponente), Lösungsmittel Toluol, Mittelwert aus vier Messreihen

Substanz	WF [%]	
	<u>ohne</u> wassf. Natriumsulfat	<u>mit</u> wassf. Natriumsulfat
2-Nitrotoluol	96	101
3-Nitrotoluol	97	98
4-Nitrotoluol	102	95
2,4-Dinitrotoluol	101	98
2,6-Dinitrotoluol	101	89
3,4-Dinitrotoluol	103	96
2,4,6-Trinitrotoluol	105	102
1,3,5-Trinitrobenzol	98	99
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	95	97
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	97	94
1,8-Dinitronaphthalin (ISTD)	98	94

² diese Kalibrierlösung wurde direkt eingesetzt; sie stand nicht mit Methanol und /oder Wasser zuvor in Berührung

Ein weiteres Problem trat bei der Soxhlet-Extraktion auf. Eines der eingesetzten Heizgeräte (Pilz-Heizhaube) verfügte nicht über eine stufenlos regelbare Temperatureinstellung, so dass die Heizleistung ständig manuell nachgestellt werden mußte. Beim Einsatz dieser Heizhaube bildete sich innerhalb des Siedekolbens am Rand eine braune Kruste aus. Ursache dafür könnte eine Überhitzung der trockenen Kolbenwand oder ein stark diskontinuierlicher Temperaturverlauf im Siedekolben sein.

Die Soxhlet-Extrakte dieser Proben ergaben trotz Einsatz eines internen Standards von den anderen Proben abweichende Analysenwerte. Bei der Aufarbeitung konnte festgestellt werden, dass diese Proben trotz Einsatz der Kochsalzlösung auch bei der Phasentrennung größere Probleme verursachten. Abbildung 4 zeigt im linken Messkolben die Phasentrennung der Probe 110_S3 nach Benutzung eines stufenlos regelbaren Soxhlet-Heizers und im rechten Messkolben die Phasentrennung bei der Probe 123_S3 bei Verwendung der schlecht regelbaren Heizhaube. Deutlich ist hier nach 3 Stunden die schlechte Phasentrennung bei der Probe 123_S3 zu erkennen.

Beim Einsatz dieser nicht stufenlos regelbaren Heizhaube lagen die Analysenwerte mit GC/MS und GC/ECD bis um den Faktor 3 höher als bei den anderen Proben (Tabelle 5). Durch einen Vergleich mit den entsprechenden HPLC-Daten auf Grundlage der Methanolextrakte (Messungen erfolgten ohne internen Standard) stellten sich diese höheren Werte jedoch eindeutig als falsch heraus. Im Methanolextrakt lagen die zu erwartenden Analytkonzentrationen vor.

Tabelle 5: Einfluß der Überhitzung auf Methanolextrakt
Soxhlet-Extraktion von Trihalden-Ausgangsmaterial,
Detektion mit GC/MS und Verwendung eines int. Standards, 1,8-DNN

Substanz	stufenlos regelbare Heizhaube Mittelwerte aus 6 Einzelbestimmungen (3 Extrakte je 2 Messungen)			nicht stufenlos regelbare Heizhaube je 2 Einzelmessungen		
	Probe 110	Probe 116	Probe 123	116-S1	116-S2	123-S3
	<i>[x 1.000 mg/kg]</i>					
2-NT	3,650	4,070	3,410	6,410	7,560	9,250
3-NT	0,298	0,335	0,277	0,541	0,642	0,807
4-NT	1,740	2,020	1,730	3,200	3,520	4,550
2,4-DNT	0,226	0,278	0,220	0,230	0,296	0,255
2,6-DNT	0,136	0,161	0,128	0,212	0,299	0,307

Für diesen Befund gibt es verschiedene denkbare Ursachen. Zum einen können sich durch die partielle Überhitzung des Siedekolbens einige Substanzen teilweise zersetzt haben. Hier ist vor allem der interne Standard (1,8-Dinitronaphthalin) ein möglicher Kandidat, wodurch höhere Nitroaromatenkonzentrationen bei der Auswertung vorgetäuscht werden.

Eine weitere Ursache kann in der schlechten Phasentrennung liegen. Durch die Überhitzung wurden aus der Probenmatrix möglicherweise Verbindungen extrahiert oder gebildet, welche die Wiederfindung einzelner Inhaltsstoffe in der Toluolphase ungünstig beeinflussen.

Eine Überhitzung des Siedekolbens bei der Soxhlet-Extraktion ist in jedem Fall zu vermeiden.

Auch nach der Modifizierung der Arbeitsvorschrift hinsichtlich des Einsatzes der Kochsalzlösung bildet sich vorzugsweise bei hoch belasteten Proben infolge von Matrixstörungen eine dunkelbraune Grenzschicht zwischen Wasser/Methanol und Toluol aus. Diese Grenzschicht umfaßt je nach Probe in etwa ein Volumen von 0,5 - 2 ml. Wird bei der Soxhlet-Extraktion eine Überhitzung des Siedekolbens vermieden, ergeben sich daraus jedoch keine analytischen Probleme.

Aus den mineralogischen Phasenuntersuchungen (Kapitel 5) geht hervor, dass im konditionierten Trihalden-Material sowie in den thermisch behandelten Proben unter anderem verschiedene Calciumverbindungen wie Calciumhydroxid, Calciumsulfat sowie Calciumkarbonat in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen. Aus diesem Grund wurde der Einfluß von Kalk auf die Wiederfindung der Zielanalyten untersucht. Als Modellsubstanz diente dabei die vom Auftraggeber zur Verfügung gestellte Weißkalk-Charge.

Tabelle 6: Einfluß von Kalk auf die Wiederfindung

*Vergleich der Analytwiederfindung (WF) bei der Umlösung von Methanol in Toluol durch flüssig/flüssig-Extraktion **mit** und **ohne Zusatz von Weißkalk** (Analytkonzentrationen ca. 50 mg/kg je Komponente), Lösungsmittel 10 ml Toluol, Mittelwerte aus drei Messreihen*

Substanz	WF [%]	
	ohne Weißkalk	mit 10 % Kalkzusatz im Methanol
2-Nitrotoluol	100,2	99,7
3-Nitrotoluol	100,0	100,3
4-Nitrotoluol	100,2	100,8
2,4-Dinitrotoluol	92,3	94,8
2,6-Dinitrotoluol	104,7	105,9
3,4-Dinitrotoluol	96,4	97,3
2,4,6-Trinitrotoluol	112,6	46,8
1,3,5-Trinitrobenzol	93,9	72,1
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	77,5	75,4
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	93,1	88,5

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Auswirkung von Kalk bei der Umlösung der Analyten von Methanol in Toluol durch flüssig/flüssig-Extraktion untersucht (Tabelle 6). Dazu wurden in zwei Meßreihen jeweils 100 ml Methanol mit einer definierten Menge Nitroaromaten vorgelegt. Bei der einen Meßreihe wurden jedoch noch zusätzlich in Wasser gelöster Weißkalk zugesetzt (10 Volumenprozent). Anschließend erfolgte wie üblich die Extraktion mit Toluol.

Während bei den meisten Nitroaromaten kein Einfluß des Weißkalks auf die Analytwiederfindung zu verzeichnen ist, ergeben sich bei den beiden Trinitroverbindungen signifikante Minderbefunde.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Wiederfindung bei festem Probenmaterial mit steigendem Kalkgehalt getestet (Tabelle 7). Dazu wurde Seesand je einmal mit 10 % Weißkalk sowie mit 25 % Weißkalk vermischt. Diese Mischungen wurden anschließend bei Raumtemperatur 24 Stunden stengelassen, um die Aufnahme einer gewissen Menge Feuchtigkeit und Kohlendioxid aus der Luft zu simulieren. Unmittelbar vor der Extraktion wurden die Mischungen sowie eine Vergleichsprobe mit einer definierten Menge Nitroaromaten dotiert. Dafür wurden insgesamt 500 µl einer methanolischen Standardlösung mit bekannten Gehalten an Nitroaromaten mit einer Eppendorf-Pipette auf die Proben gegeben. Die Zugabe erfolgte an unterschiedlichen Stellen der Probe. Jede einzelne Probe wurde anschließend noch kurz mit einem Spatel durchmischt und danach sofort extrahiert.

Tabelle 7: **Einfluß von steigendem Kalkgehalt im Feststoff auf die Wiederfindung (WF) bei Soxhlet-Extraktion**

synthetische Proben mit Kalkzusatz, GC/MS-Bestimmung, Konzentrationen der Analyten etwa 50 mg/kg, Probeneinwaage ca. 20 g, Extraktionsvolumen 150 ml Methanol, Mittelwerte aus 2 Messreihen

Substanz	WF [%]		
	Seesand (Vergleichsprobe)	Seesand mit 10 % Weißkalk	Seesand mit 25 % Weißkalk
2-NT	99,6	101,4	98,3
3-NT	100,7	103,7	97,5
4-NT	98,9	101,0	95,4
2,4-DNT	102,3	84,7	56,7
2,6-DNT	103,5	114,8	106,2
3,4-DNT	96,5	72,5	25,9
2,4,6-TNT	97,5	0,6	0,4
1,3,5-TNB	101,2	0,4	0,3
2-A-4,6-DNT	72,3	46,5	45,3
4-A-2,6-DNT	75,5	43,7	46,6

Obwohl sich das tatsächliche Matrixverhalten einer Realprobe nicht komplett simulieren läßt, ist aus den Analysendaten zu erkennen, dass bei kalkhaltigen Proben mit drastischen Minderbefunden vor allem bei 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol zu rechnen ist.

Um Vergleichsdaten mit einem Kaltextraktionsverfahren zu erhalten, wurde bei einer entsprechenden Probenreihe Ultraschallextraktion durchgeführt.

Wie aus der Tabelle 8 (unten) hervorgeht, liegen im Vergleich zur Soxhlet-Extraktion die Werte für die Analytwiederfindung bei den beiden Trinitroverbindungen mit Ultraschallextraktion günstiger. Auch bei 2,4-DNT und 3,4-DNT lassen sich höhere Wiederfindungen erzielen.

Tabelle 8: Einfluß von steigendem Kalkgehalt im Feststoff auf die Wiederfindung (WF) bei Ultraschall-Extraktion

synthetische Proben mit Kalkzusatz, (30 min US, Raumtemperatur) GC/MS-Bestimmung, Konzentrationen der Analyten etwa 50 mg/kg, Probeneinwaage ca. 5 g, Extraktionsvolumen 30 ml Methanol, Mittelwerte aus 2 Messreihen

Substanz	WF [%]		
	Seesand (Vergleichsprobe)	Seesand mit 10 % Weißkalk	Seesand mit 25 % Weißkalk
2-NT	99,2	100,2	99,7
3-NT	101,4	98,9	100,4
4-NT	100,7	98,5	99,8
2,4-DNT	99,3	92,3	89,6
2,6-DNT	110,4	106,4	106,4
3,4-DNT	94,2	89,0	85,2
2,4,6-TNT	106,3	7,9	7,3
1,3,5-TNB	100,5	22,4	20,1
2-A-4,6-DNT	70,8	39,7	44,5
4-A-2,6-DNT	80,0	50,3	60,9

Eine Möglichkeit der Verbesserung der Analytwiederfindung bei stark kalkhaltigen Proben besteht darin, bei der Extraktion zur Neutralisation der Alkalität der Matrix Säure zuzugeben. Hierzu wurden Untersuchungen mit einem Gemisch Methanol/Essigsäure durchgeführt. Dieses Extraktionsgemisch ist bei Heißextraktion (Soxhlet, ASE) nicht einsetzbar, da Methanol/Essigsäure kein Azeotrop bilden und somit eine Entmischung beider Komponenten stattfinden würde.

Das eingesetzte Extraktionsgemisch bestand aus Methanol mit einem Anteil von 10 % (v/v) konzentrierter Essigsäure. Mit Ultraschall-Extraktion wurden dabei folgende Resultate erzielt:

Tabelle 9: Einfluß von Essigsäure bei Kalkgehalt im Feststoff auf die Wiederfindung (WF) mit Ultraschall-Extraktion

*synthetische Proben mit 10 % Kalkzusatz, (30 min US, Raumtemperatur)
GC/MS-Bestimmung, Konzentrationen der Analyten etwa 50 mg/kg, Proben-
einwaage ca. 5 g, Extraktionsvolumen 30 ml Methanol, Mittelwerte aus 2
Messreihen*

Substanz	WF [%]		
	Seesand (Vergleichsprobe) Methanol	Seesand mit 10 % Weißkalk Methanol	Seesand mit 10 % Weißkalk Essigsäure/Methanol
2-NT	99,2	100,2	100,5
3-NT	101,4	98,9	102,3
4-NT	100,7	98,5	103,5
2,4-DNT	99,3	92,3	90,5
2,6-DNT	110,4	106,4	102,0
3,4-DNT	94,2	89,0	101,7
2,4,6-TNT	106,3	7,9	36,0
1,3,5-TNB	100,5	22,4	80,3
2-A-4,6-DNT	70,8	39,7	65,5
4-A-2,6-DNT	80,0	50,3	66,1

Der Zusatz von Essigsäure zum Methanol verbessert bei Ultraschallextraktion noch einmal deutlich die Wiederfindung vor allem von 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol (siehe Tabellen 8 und 9).

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich um künstlich hergestellte Vergleichsproben handelt. Der native Charakter von Realproben (Probenalterung, Huminstoffe, Matrixinhaltsstoffe) kann damit nur teilweise simuliert werden.

Bei Realproben sollte deshalb trotz alledem einer Heißextraktion mit Methanol der Vorzug gegeben werden, gegenüber einer Kaltextraktion mit Methanol bzw. Methanol/Essigsäure.

Lassen begleitende Untersuchungen (pH-Wert, Phasenanalyse) auf einen starken, alkalisch reagierenden Kalkgehalt der Realproben schließen, sollte zumindest immer eine Ultraschallextraktions-Vergleichsanalyse mit Methanol/Essigsäure durchgeführt werden.

Die Vortests wurden mit ca. 5 Gramm Probe durchgeführt, da hier nicht mit Inhomogenitäten des Ausgangsmaterials zu rechnen war. Werden bei analytischen Untersuchungen größere Probenmengen (bis zu 50 g) eingesetzt, ist folgendes zu berücksichtigen:

- Da gegebenenfalls mit einem hohen Kalkgehalt der Probe zu rechnen ist, muß die eingesetzte Menge Essigsäure der Probenmenge angepaßt werden. **Bei 50 g Probe bedeutet das ein Verhältnis Methanol/Eisessig = 2/1 (v/v) bei 150 ml Extraktionslösung.**
- Während der Ultraschallextraktion **sollte die Probe mehrmals geschüttelt/umgerührt** werden, da sich mit der Zeit aufgrund der Umsetzung von Essigsäure mit der kalkhaltigen Probenmatrix eine sirupartige Verdickung des Probenextraktes ergibt.
- Ist aus den letztgenannten Gründen nach der Extraktion eine hinreichende Abtrennung zwischen Extrakt und Probenmatrix nicht möglich, kann der Extrakt auch zusammen mit der restlichen Probenmatrix in den Messkolben zur Umlösung in Toluol durch flüssig/flüssig-Extraktion gegeben werden.

Da die genaue Prozedur zur Konditionierung des Trihalden-Ausgangsmaterials zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen noch nicht endgültig feststand, muss die Ultraschall-extraktion mit Methanol/ Eisessig später an vorliegenden Endmaterial noch nachvalidiert werden.

Weitere Ausführungen zur Optimierung der Probenextraktion siehe auch in den nachfolgenden Kapiteln.

7. Messungen am homogenisierten Trihalden-Ausgangsmaterial

7.0 Konzentrationsbereich und Nachweisgrenzen der Analyten

Da die Analytkonzentrationen im Trihalden-Ausgangsmaterial 6 Größenordnungen über den geforderten Nachweisgrenzen liegen und Kalibrierkurven über mehr als eine Größenordnung bei GC/ECD und GC/MS für verschiedene nitroaromatische Verbindungen nicht mehr hinreichend linear waren, kam bei den GC/ECD- und den GC/MS-Bestimmungen eine an den Materialtyp bezüglich der Konzentration angepasste Kalibrierreihe zum Einsatz. Als interner Standard wurde 1,8-Dinitronaphthalin verwendet. Der Standard wurde in einer Konzentration von etwa 5 mg pro 1 kg Probenmaterial hinzugegeben. Diese Verbindung ist bereits schon vor der Zugabe in den einzelnen Proben mit geringer Konzentration (wenige µg/kg) vorhanden (Abb. 5). Da die zugegebene Menge Standard diese Konzentration jedoch um drei Größenordnungen übertrifft, ist dieses Vorgehen statthaft.

Bei den HPLC-Bestimmungen wurde grundsätzlich eine externe Kalibrierung mit einer Kalibrierreihe durchgeführt. Die Linearität der Kalibrierkurven ist über drei Größenordnungen gewährleistet.

Das Trihalden-Ausgangsmaterial zeigte die höchste Konzentration an Nitroaromaten von allen untersuchten Materialtypen. Der Gehalt an Mononitrotoluolen lag bei einigen **1.000 mg/kg**. Aus diesem Grund mußten die Probenextrakte verdünnt werden, da ansonsten eine Messung mittels GC/MS oder GC/ECD ohne Gefährdung der Detektoren nicht möglich gewesen wäre.

Von den Substanzen der 10er-Liste konnten lediglich 6 Verbindungen in den Proben gefunden werden. 2,4,6-Trinitrotoluol beispielsweise wies dabei eine so geringe Konzentration auf (unter 1 µg/kg), dass nach der erforderlichen Verdünnung der Extrakte für GC/ECD- bzw.

GC/MS-Messungen eine Quantifizierung nicht mehr möglich war. Unter Einbeziehung der Probenverdünnung konnten beim Trihalden-Ausgangsmaterial folgende Nachweisgrenzen erreicht werden.

Tabelle 10: *Nachweisgrenzen im Trihalden-Ausgangsmaterial nach Umrechnung auf den Verdünnungsfaktor der vermessenen Proben*

Analyt	GC/MS (SIM)	GC/ECD	HPLC/UV
	[µg/kg]		
2-NT	5	10	300
3-NT	5	10	300
4-NT	5	10	300
2,4-DNT	5	3	200
2,6-DNT	5	3	200
3,4-DNT	20	3	200
2,4,6-TNT	15	3	50
1,3,5-TNB	15	5	100
2-A-4,6-DNT	20	5	50
4-A-2,6-DNT	20	5	50

7.1. Homogenisierung des Materials und Prüfung der Homogenität

Die Homogenisierung des Trihalden-Ausgangsmaterials erfolgte im Betonmischer (siehe Kapitel 3). Die Temperatur innerhalb des Betonmischer beim Homogenisierungsprozeß schwankte zwischen 5 - 12 °C. Zu Beginn des Mischvorgangs wurden alle angelieferten 15 Einzelproben nacheinander in den Betonmischer gegeben. Größere Steine und Holzstücke wurden manuell aussortiert. Da die Proben teilweise einen sehr hohen Feuchtigkeitsgehalt aufwiesen, wurde dem vereinigten Probenmaterial vor der Mischung 496 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt (13,3 % der Gesamtprobenmenge). Trotzdem erhöhte sich die Rieselfähigkeit der Mischprobe nur unwesentlich.

Während des dreistündigen Mischvorgangs war der Betonmischer mit einem Deckel verschlossen.

Nach dem Mischvorgang wurden mit dem so homogenisierten Probenmaterial insgesamt 25 1 Liter-Braunglasflaschen manuell gefüllt. Die Füllmengen variierten dabei von 131 g bis 450 g.

Die befüllten Flaschen wurden durchnummeriert und anschließend sofort in einem Probenkühlschrank bei 5 °C eingelagert.

Da die Proben nicht im tiefgefrorenen Zustand angeliefert wurden und im Rahmen des Forschungsvorhabens keine Stabilitätsuntersuchungen gefordert waren, war eine Lagerung im Tiefkühlschrank bei -20 °C nicht erforderlich.

Vergleichsuntersuchungen erfolgten in einem Zeitraum von maximal 3 *Tagen*, um Probenveränderungen während der Lagerung als mögliche Fehlerquellen auszuschließen.

Die homogenisierten Einzelproben (Probenflaschen) des Trihalden-Ausgangsmaterials tragen die Probenbezeichnungen 100 bis 124.

Die Überprüfung der Homogenität der 25 Teilproben erfolgte mittels ASE-Extraktion und GC/MS-Bestimmung (Tabelle 11). Aufgrund der geringen Anzahl an Teilproben wurden lediglich 4 unterschiedliche Flaschen für diesen Test herangezogen. Die eingesetzte Probenmenge betrug dabei 2 g.

Eine weitere Homogenitätsüberprüfung erfolgte mit Soxhlet-Extraktion und GC/MS-Bestimmung (Tabelle 12). Hierbei wurden drei unterschiedliche Flaschen getestet. Die Probenmenge lag bei 20 g.

Eine Überprüfung der Material-Homogenität innerhalb einer einzelnen Probenflasche wurde für das Trihalden-Ausgangsmaterial nicht durchgeführt.

Tabelle 11: Prüfung des Trihalden-Ausgangsmaterials auf Homogenität, ASE-Extraktion mit GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge ca. 2 g, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN), Mittelwerte aus je 3-4 Einzelbestimmungen je Flasche

Probe	101	110	116	123	Standardabweichung	St.abw. in
Analyt	[x1.000 mg/kg]					[%]
2-NT	3,92	3,69	3,89	3,84	0,102	2,7
3-NT	0,301	0,284	0,295	0,295	0,007	2,4
4-NT	1,99	1,75	1,89	1,89	0,099	5,2
2,4-DNT	0,211	0,167	0,175	0,199	0,021	10,7
2,6-DNT	0,139	0,117	0,130	0,120	0,009	7,7
3,4-DNT	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	-	-
2,4,6-TNT	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	-	-
1,3,5-TNB	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	-	-
2-A-4,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	-	-
4-A-2,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	-	-

Tabelle 12: Prüfung des Trihalden-Ausgangsmaterials auf Homogenität

Soxhlet-Extraktion mit GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge ca. 20 g, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN), Mittelwerte aus je 3 Einzelbestimmungen je Flasche

Probe	110	116	123		Standard- abweichung	St.abw. in
Analyt	[x 1.000 mg/kg]					[%]
2-NT	3,65	4,07	3,41		0,33	8,9
3-NT	0,298	0,335	0,277		0,029	9,6
4-NT	1,74	2,02	1,73		0,16	8,7
2,6-DNT	0,136	0,161	0,128		0,017	11,9
2,4-DNT	0,226	0,279	0,220		0,032	13,2
3,4-DNT	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶			
1,3,5-TNB	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶			
2,4,6-TNT	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶			
2-A-4,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶			
4-A-2,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶			

Die Messergebnisse zeigen, dass trotz der Feuchte und der schlechten Rieselfähigkeit des **Probenmaterials die Homogenisierung erfolgreich** war. Ergebnisunsicherheiten in den Analytkonzentrationen von rund 10 % aufgrund verschiedener Teilproben können als tolerabel angesehen werden.

Trotz der geringeren Probenmengen (2 g gegenüber 20 g) sind **die Streuungen bei der ASE-Extraktion geringer als bei Soxhlet-Extraktion**. Die Ursache liegt möglicherweise im reproduzierbareren Aufheizprozeß der Proben bei der ASE.

7.2 Prüfung des pH-Wertes des Trihalden-Ausgangsmaterials

An verschiedenen Extrakten (wässrig und methanolisch) des Trihalden-Ausgangsmaterials wurden pH-Messungen durchgeführt.

Vortests zum pH-Wert erfolgten dabei mit pH-Indikatorstäbchen von Merck. Es wurden für diese Untersuchungen jeweils rund 20 g Probenmaterial eingesetzt. Das Extraktionsvolumen betrug 100 ml bei Wasser und 150 ml bei Methanol im Soxhlet.

Die endgültigen pH-Messungen erfolgten mit einem elektronischen pH-Meter.

Diese Vorgehensweise kam auch bei pH-Messungen an den anderen Materialien zur Anwendung.

Tabelle 13: **pH- Werte** nach verschiedenen Standzeiten der **wässrigen** Extrakte (Messtemperatur ca. 22 °C, Extraktion mit **Wasser**, 15 Minuten Schütteln auf Horizontalschüttler)

Kontaktzeit nach Schütteln	Probe 101	Probe 110	Probe 116
	pH		
1 min	12,5	12,7	12,4
1 h	12,6	12,6	12,6
4 h	12,5	12,6	12,5

Tabelle 14: **pH-Werte** nach verschiedenen Standzeiten der **Wasser/Methanolphase** nach der Umlösung in Toluol - ca. 90% Wasser, 10% Methanol- (Messtemperatur 21,1 - 21,5°C; Extraktion im Soxhlet mit **Methanol**; 16 Zyklen je 15 min)

Kontaktzeit nach Extraktion	Probe 110	Probe 116	Probe 123
	pH		
1 min	9,1	9,1	9,1
30 min	8,7	8,9	8,9
1 h	8,0	8,1	8,3
5 h	7,5	7,4	7,3

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der **Extraktion mit Methanol** im Soxhlet und späterer Zugabe von Wasser im Rahmen der Probenaufbereitungsprozedur durch Umlösen in Toluol die Probenextrakte **nahezu einen neutralen pH aufweisen**.

Das leichte Absinken des pH-Wertes ist dabei mit dem langsamen Abdampfen des Methanols aus dem Wasser/Methanol-Extrakt zu erklären, da die Extraktionsgefäße während der 4 - 5 *stündigen* pH-Wert-Messreihen nicht verschlossen werden. Ein höherer Methanolanteil verschiebt den gemessenen pH-Wert leicht in den alkalischen Bereich.

Wird allerdings eine Probenextraktion **ausschließlich mit Wasser** durchgeführt, erhält man einen stark basischen Extrakt. Hier erfolgt in einem offenen Probengefäß im Verlauf *mehrerer Stunden* keine signifikante Änderung des pH-Wertes.

Aufgrund des neutralen pH-Wertes der Methanolextrakte in der Methanol-Wasserphase nach dem Umlösen in Toluol ist keine weitere Neutralisierung vor einer Messung oder eine weitere Aufarbeitung der Proben erforderlich.

7.3 Modifizierung und Optimierung der Phasentrennung

Bei der Aufarbeitung der Trihalden-Probenextrakte traten Probleme bei der Phasentrennung zwischen der Wasser/Methanol-Phase und der Toluolphase auf. An der Phasengrenze bildete sich, wie auch schon im Zwischenbericht dargelegt, eine dunkelbraune flockige Grenzschicht aus, welche weder durch Aussalzen noch mit Ultraschall gebrochen werden konnte.

Alternativ zur bisherigen Probenvorbereitung wurde daraufhin der Methanolextrakt nach der Toluolzugabe nicht mit salzfreiem Wasser aufgestockt, sondern zuerst mit einer hoch konzentrierten Kochsalzlösung (NaCl-Gehalt 20 %, 200 g auf 1 Liter Wasser). Das Volumen der Kochsalzlösung beträgt dabei mindestens das Doppelte des Volumens des Methanolextraktes (z.B. bei 150 ml methanolischer Soxhlet-Extrakt wird 300 ml Kochsalzlösung dazugegeben).

Nachdem dieses Gemisch 5 Minuten geschüttelt wurde, wird es 30 Minuten zur Phasentrennung stehen gelassen. Anschließend kann bis zum erforderlichen Endvolumen (1 Liter bei Soxhlet-Extraktion) mit destillierten oder entsalzten Wasser aufgestockt werden.

Diese Optimierung beschleunigt die Phasentrennung und verringert die sich ausbildende dunkelbraune Grenzschicht. Bei Arbeiten ohne internen Standard, wo an Hand des Toluolvolumens quantitativ zurückgerechnet wird, verbessert dieser Arbeitsschritt auch die Wiederfindung der Analyten.

Tabelle 15: *Einfluß der Aussalzung mit Kochsalz beim Umlösen in Toluol*

Aufarbeitung der Kalibrierlösung 2 (c = 1 mg/kg je Komponente) mit und ohne NaCl, Wiederfindung (WF) in Prozent, Mittelwert aus drei Messreihen

Substanz	WF [%]	
	ohne NaCl	mit NaCl
2-Nitrotoluol	85	90
3-Nitrotoluol	88	88
4-Nitrotoluol	80	85
2,4-Dinitrotoluol	91	88
2,6-Dinitrotoluol	91	89
3,4-Dinitrotoluol	93	86
2,4,6-Trinitrotoluol	105	90
1,3,5-Trinitrobenzol	n.b.	n.b.
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	55	61
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	50	59
1,8-Dinitronaphthalin (ISTD)	90	82
1,3-Dinitrobenzol	78	89

Bei niedrig belasteten Proben hat dieser Optimierungsschritt kaum Auswirkungen, wie die Tabelle 15 zeigt.

Obwohl mit verschiedenen Werten für Probeneinwaage/Extraktionsmittelvolumen gearbeitet wurde, ist das Verhältnis zwischen Methanolextrakt und Wasser von 1:10 in jeder Aufarbeitung von uns beibehalten worden.

Nach der Modifizierung der Aufarbeitung unter Einbeziehung der **konzentrierten Kochsalzlösung traten bei der Phasentrennung keine Schwierigkeiten mehr auf**. Auf weitere Versuche, beispielsweise mittels Zentrifugation, konnte deshalb verzichtet werden.

Statt der in der Arbeitsvorschrift genannten Steilbrustflasche mit Mikroseparator wurden von uns je nach Probenmenge 250-, 500- bzw. 1000-*ml*-Messkolben verwendet. Zur Abnahme der Toluolphase wurden Pasteurpipetten oder Festpipetten eingesetzt.

Die Phasentrennung vollzieht sich schneller, wenn der Messkolben nicht geschüttelt, sondern horizontal geschwenkt wird. Teilweise setzen sich nach dem Schütteln Toluolbläschen an der Innenseite des Messkolbens fest. Diese Toluolbläschen können durch schnelles manuelles Rotieren des Kolbens nach oben getrieben werden.

Dem Toluolextrakt wurde von uns immer wasserfreies Natriumsulfat als Trocknungsmittel zugegeben (2 kleine Spatelspitzen - ca. 50 *mg*). Dadurch wird das Restwasser im Toluol gebunden und die Standzeiten der GC-Säulen sowie des Injektionssystems verbessern sich deutlich. Während bei früheren Versuchen ohne Natriumsulfat-Zusatz die GC-Säule nach etwa 30 Injektionen bereits eine starke Asymmetrie der Analytsignale zeigte, können jetzt mehrere 100 Analysen hintereinander durchgeführt werden.

Versuche an Kalibrierlösungen als Proben mit Natriumsulfat-Zusatz haben keine Beeinträchtigung der Analyt-Wiederfindung ergeben.

7.4. Vergleich zwischen Heißextraktion und Kaltextraktion

Neben den Heißextraktionsmethoden Soxhlet und ASE wurde auch die Ultraschallextraktion als Kaltextraktionsmethode in die Untersuchungen einbezogen. Nachfolgende Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse für die Trihalden-Probe 110.

Für das Trihalden-Ausgangsmaterial ist Ultraschall ein geeignetes Extraktionsverfahren. Für die beiden Dinitrotoluole werden sogar leicht höhere Konzentrationswerte gefunden, als mit Soxhlet- oder ASE-Extraktion. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss jedoch berücksichtigt werden, dass im Trihalden-Ausgangsmaterial keine polaren Nitroamine vorliegen und die hohe Feuchte des Probenmaterials eine Ultraschall-Extraktion in diesem Fall begünstigt (verminderte Wechselwirkung zwischen Analyten und mineralischen Bestandteilen).

Tabelle 16: **Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden, Probe 110,**
 5 Einzelmessungen je Extraktion, eingesetzte Probenmenge: ASE ca. 2 g an-
 sonsten ca. 20 g, Bestimmung über GC/MS mit internem Standard (1,8-DNN)

Analyt	Ultraschall Kaltextraktion 30 °C	Ultraschall Kaltextraktion, 30 °C Essigsäure/ Methanol	Soxhlet Heißextraktion, 70 °C	ASE Heißextraktion 130 °C
	[x 1.000 mg/kg]			
2-NT	3,66	3,58	3,75	3,69
3-NT	0,294	0,254	0,281	0,284
4-NT	1,75	1,81	1,74	1,75
2,4-DNT	0,264	0,225	0,186	0,167
2,6-DNT	0,156	0,136	0,126	0,117
3,4-DNT	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶
2,4,6-TNT	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶
1,3,5-TNB	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶
2-A-4,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶
4-A-2,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶

7.5 Einfluß der Extraktionsdauer auf die Analytbestimmung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde untersucht, ob bei den hohen Gehalten des Trihalden-Ausgangsmaterials die Extraktionen vollständig verlaufen.

Mittels Soxhlet wurden für die Probe 110 drei unmittelbar aufeinanderfolgende Extraktionen (d.h. eine Extraktion und eine zweite Nachextraktionen ohne Wechsel des Probengutes, aber unter Austausch des Lösungsmittels) durchgeführt und die Gehalte mittels HPLC/UV bestimmt.

Tabelle 17: **Überprüfung der Extraktionseffizienz**

Soxhlet-Extraktion mit zwei Nachextraktionen der Probe 110,
HPLC/UV-Bestimmung, direkte Vermessung des methanolischen Extraktes ohne Umlösen, externe Kalibrierung, Probeneinwaage ca. 20 g, Extraktionsvolumen 150 ml Methanol, Extraktionszeit 4 h (12 Zyklen je 20 min)

Analyt	110_S3	110_S3N	110_S3N2
	Hauptextrakt	1. Nachextrakt	2. Nachextrakt
	<i>[x 1.000 mg/kg]</i>		
2-NT	4,03	0,0896	0,0066
3-NT	0,347	0,0060	0,001
4-NT	1,88	0,0397	0,00025
2,4-DNT	0,184	0,0047	0,0005
2,6-DNT	0,112	0,0027	0,00012

Wie aus den Daten hervorgeht, sind in dem ersten Nachextrakt noch 2 - 3 % der ursprünglichen Analytkonzentration vorhanden. Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch für die ASE-Extraktion.

Tabelle 18. **Überprüfung der Extraktionseffizienz**

ASE-Extraktion mit zwei Nachextraktionen der Probe 110,
Probeneinwaage ca. 2 g, GC/MS-Bestimmung, nach Umlösung, Auswertung ohne internen Standard, Angaben in Prozent bezogen auf den Hauptextrakt

Analyt	110_ASE	110_ASEN	110_ASEN2
	Hauptextrakt	1. Nachextrakt	2. Nachextrakt
	<i>[%]</i>		
2-NT	100	3,2	0,6
3-NT	100	3,4	0,5
4-NT	100	2,5	0,3
2,4-DNT	100	3,9	0,3
2,6-DNT	100	2,8	0,4

Die Tabelle 19 zeigt den Einfluß der Extraktionszeit bei Verwendung eines Soxhlet auf die Analytkonzentrationen. **Mittels Soxhlet erhält man demnach bei einer Extraktionsdauer von 4 Stunden und 11-12 Extraktionszyklen eine zufriedenstellende erschöpfende**

Extraktion. Eine Verlängerung der Extraktionsdauer bewirkt keine Erhöhung der Wiederfindung der Zielanalyten.

Die Soxhletextraktion zeigt sich bezüglich ihrer Dauer bei diesem Material als sehr robust gegenüber einer Änderung der Extraktionszeit. Selbst bei einer Verkürzung auf 6 *Extraktionszyklen* wurden im Rahmen der Messunsicherheit (10 - 15 % je nach Analyt) keine signifikanten Konzentrationsänderungen der Analyten im Extrakt festgestellt.

Tabelle 19: *Variation der Extraktionsdauer, Soxhlet-Extraktion der Probe 110, GC/MS-Bestimmung, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN), Probeneinwaage ca. 20 g, Extraktionsvolumen 150 ml Methanol*

Extraktionsdauer Zyklen	2 h 6	4 h 11	7 h 19
Analyt	[x 1.000 mg/kg]		
2-NT	3,51	3,78	3,36
3-NT	0,270	0,275	0,266
4-NT	1,63	1,83	1,62
2,4-DNT	0,207	0,190	0,207
2,6-DNT	0,115	0,128	0,130
3,4-DNT	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶
2,4,6-TNT	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶
1,3,5-TNB	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶
2-A-4,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶
4-A-2,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶

7.6 Einfluß der Toluolmenge auf die Analytbestimmung

Bei Messungen ohne internen Standard bewirkt eine Erhöhung der Toluolmenge bei der Umlösung aus dem Methanolextrakt in Toluol durch flüssig/flüssig-Extraktion eine Verbesserung der Ergebnisunsicherheit, da Fehler bei der Phasentrennung minimiert werden. Da bei hoch belasteten Proben kein Empfindlichkeitsproblem bezüglich der Analytbestimmung auftritt, ist dieses Vorgehen möglich.

Das eingesetzte Volumen des Extraktionsmittels Toluol wurde dabei in vier Schritten variiert. Die Tabelle 20 zeigt das Ergebnis einer Analysenreihe.

Wie aus den Daten in Tabelle 20 hervorgeht, **kann bei hoch belasteten Proben das Toluolvolumen ohne weitere Probleme erhöht werden.** Dieses Vorgehen ist vor allem bei solchen Messungen zu empfehlen, bei denen ohne internen Standard gearbeitet wird und die Ergeb-

nisunsicherheit von der Wiederfindung des eingesetzten Toluolvolumens wesentlich mitbestimmt wird.

Tabelle 20: **Variation des Toluolvolumens zum Umlösen durch flüssig/flüssig-Extraktion, Probe 110, Soxhlet-Extraktion, Bestimmung mit GC/MS sowohl ohne als auch mit internem Standard (1,8-DNN)**

Analyt	Toluolvolumen:	10 [ml]	20 [ml]	30 [ml]	50 [ml]
	int. Std	[x 1.000 mg/kg]			
2-NT	mit	3,94	3,78	3,83	3,75
	ohne	3,36	3,71	3,74	3,94
3-NT	mit	0,313	0,274	0,306	0,281
	ohne	0,255	0,288	0,276	0,291
4-NT	mit	1,87	1,83	1,92	1,75
	ohne	1,62	1,78	1,82	1,85
2,6-DNT	mit	0,124	0,128	0,133	0,126
	ohne	0,110	0,121	0,127	0,126
2,4-DNT	mit	0,192	0,189	0,205	0,186
	ohne	0,155	0,177	0,182	0,178

7.7 Vergleich verschiedener Bestimmungstechniken

Die Tabelle 21 gibt einen Überblick über die Messergebnisse mit unterschiedlichen analytischen Verfahren. Die Extraktion erfolgte in diesem Fall mittels ASE. Vor der weiteren Aufarbeitung wurde der methanolische Extrakt geteilt, ein Teil (4 ml) ging direkt zu HPLC-Bestimmung, der andere Teil (146 ml) wurde aufgearbeitet und der erhaltene Toluolextrakt mit GC/ECD und GC/MS vermessen (Abb. 5-8).

Da die HPLC-Bestimmung ohne weitere Aufarbeitung des methanolischen Extraktes auskommt, werden mögliche Fehlerquellen bei der weiteren Probenaufarbeitung mit dieser Methode ausgeschlossen. Die HPLC-Daten können damit als gute Vergleichswerte betrachtet werden.

Im allgemeinen sind die mit HPLC/UV gemessenen Konzentrationen der Mononitrotoluole etwas höher als bei GC/ECD- oder GC/MS-Bestimmung. Mögliche Ursachen dafür sind Verluste bei den Aufarbeitungsschritten wegen der hohen Flüchtigkeit dieser Verbindungen. Ansonsten sind die Ergebnisse der verschiedenen Analysemethoden miteinander vergleichbar. Je nach Analyttyp liegt die Messunsicherheit bei 10 - 25 %.

Tabelle 21: **Test verschiedener Bestimmungstechniken; Probe 110, ASE-Extrakt, Mittelwerte aus drei Einzelbestimmungen, HPLC ext. Kalibrierung, GC/ECD- und GC/MS-Bestimmung über int. Std. (1,8-DNN)**

Analyt	HPLC/UV	GC/ECD	GC/MS
	[x 1.000 mg/kg]		
2-NT	4,36	3,98	3,69
3-NT	0,298	0,324	0,284
4-NT	2,32	2,03	1,75
2,4-DNT	0,166	0,068	0,167
2,6-DNT	0,105	0,111	0,117
3,4-DNT	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶	< 3*10 ⁻⁶
2,4,6-TNT	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶
1,3,5-TNB	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶
2-A-4,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶
4-A-2,6-DNT	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶	< 5*10 ⁻⁶

Bedingt durch die Probenmatrix kann es bei GC/ECD-Bestimmungen von Dinitrotoluolen zu Koelutionen bzw. Störungen bei der Peakintegration kommen (siehe 2,4-DNT in der Tabelle 21). Hier handelte es sich um einen komplexen Peak, bei dem die Abtrennung zur Integration erschwert war. In solchen Fällen ist der Einsatz einer zweiten, anders polaren GC-Säulenphase oder eines GC/MS-Systems notwendig.

8 Messungen des homogenisierten konditionierten Trihalden-Materials

8.0 Konzentrationsbereich und Nachweisgrenzen der Analyten

Das konditionierte Trihalden-Material hat eine geringere Konzentration an Nitroaromaten als das Trihalden-Ausgangsmaterial. Aus diesem Grund mußten die Probenextrakte hier nicht weiter verdünnt werden. Für die analytische Bestimmung wurde wiederum eine angepasste Kalibrierreihe erstellt.

Die im Kapitel 7.3 beschriebenen Modifizierungen zur Optimierung der Phasentrennung bei der Umlösung durch flüssig/flüssig-Extraktion wurden für das konditionierte Trihalden-Material übernommen. Da bei diesem Punkt keine weiteren Probleme auftauchten, waren weiterführende Optimierungsschritte nicht notwendig (siehe Kapitel 8.1).

Von den Substanzen der 10er-Liste konnten wiederum nicht alle Verbindungen in den Proben gefunden werden. Bei Einsatz eines Essigsäure/Methanolgemisches in der Ultraschallextraktion wurden geringe Mengen 2,4,6-Trinitrotoluol gefunden (Kapitel 8.4). Da die TNT-

Konzentration jedoch sehr gering im Vergleich zu denen der Hauptkomponenten ist, wurden vorwiegend Heißextraktionstechniken im Rahmen der Messungen eingesetzt.

Die Nachweisgrenzen werden dabei geringfügig durch die Probenmatrix beeinflusst, welche in den chromatographischen Verfahren zu Peaküberlagerungen führt. Die durch den Auftraggeber geforderte Nachweisgrenze von $5 \mu\text{g/kg}$ kann mit GC/ECD und GC/MS jedoch eingehalten werden.

Tabelle 22: *Nachweisgrenzen in $\mu\text{g/kg}$ im konditionierten Trihalden-Material*

Analyt	GC/MS (SIM)	GC/ECD	HPLC/UV
	[$\mu\text{g/kg}$]		
2-NT	1	3	300
3-NT	2	3	300
4-NT	3	3	300
2,4-DNT	2	0,4	200
2,6-DNT	2	0,4	200
3,4-DNT	5	0,5	200
2,4,6-TNT	3	0,4	150
1,3,5-TNB	5	3	150
2A-4,6-DNT	5	1	250
4A-2,6-DNT	5	1	250

8.1 Überprüfung der Phasentrennung

Bei der Aufarbeitung der Probenextrakte des **konditionierten** Trihalden-Materials traten keine Schwierigkeiten bei der Phasentrennung zwischen der Wasser/Methanol-Phase und der Toluolphase auf. Im Gegensatz zum **Trihalden-Ausgangsmaterial** bildete sich an der Phasengrenze bei fast allen Proben nur eine relativ dünne Grenzschicht aus. **Bei Vorlage von 10 ml Toluol konnten auch ohne Kochsalzzusatz etwa 9 ml Toluol** (d.h. 10 % Verlust) **nach der Phasentrennung wiedergefunden werden**. Dieser Verlust reduziert sich mit der Zugabe der Kochsalzlösung nur unwesentlich.

Beim Einsatz eines internen Standards kann dieser Verlust unberücksichtigt bleiben, ansonsten ist er in die Berechnung mit einzubeziehen.

Für die weiteren Untersuchungen wurde die Aufarbeitung mit Kochsalz und Natriumsulfatzusatz eingesetzt.

Tabelle 23: **Test verschiedener Aufbereitungsverfahren bei der Umlösung durch flüssig/flüssig-Extraktion; Zugabe verschiedener Salze; Soxhlet-Extraktion, Probe 22, GC/MS-Bestimmung, interner Standard 1,8-Dinitronaphthalin, Proben- einwaage ca. 20 g, Extraktionsvolumen 150 ml Methanol**

Analyt	ohne Zusatz von Natriumsulfat und Kochsalz	mit Natriumsulfatzusatz	mit Zusatz von Natriumsulfat und Kochsalz
	[mg/kg]		
2-NT	24,5	26,3	27,2
3-NT	5,1	7,1	6,7
4-NT	41,2	40,4	38,2
2,4-DNT	0,31	0,42	0,4
2,6-DNT	5,9	6,9	7,6
3,4-DNT	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
2,4,6-TNT	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
1,3,5-TNB	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
2-A-4,6-DNT	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
4-A-2,6-DNT	0,4	0,7	0,6

8.2 Homogenisierung des Materials und Prüfung der Homogenität

Für die Homogenisierung des konditionierten Trihalden-Materials wurden etwa 25 kg in den Betonmischer eingefüllt. Ein Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat vor und während des Mischvorgangs erfolgte in diesem Fall nicht. Die Temperatur innerhalb des Betonmischers beim Mischvorgang lag zwischen 5,5 - 10 °C.

Anschließend wurden 50 Braunglasflaschen mit dem so homogenisierten Material manuell abgefüllt und ebenfalls in den Probenkühlschrank (5 °C) eingelagert. Die Füllmengen variierten dabei zwischen 361 g – 540 g.

Die homogenisierten Einzelproben des **konditionierten Trihalden-Materials** tragen die **Probenbezeichnungen 1 - 50**.

Wiederum wurde die Homogenität des Probenmaterials getestet. Dafür ausgewählt wurden insgesamt 6 Einzelproben (**2, 10, 19, 30, 38, 46**). Überprüft wurde hier sowohl die Homogenität zwischen den einzelnen Teilproben als auch die Homogenität innerhalb einer Teilprobe (Abb.9).

Tabelle 24: Prüfung des **konditionierten** Trihalden-Materials auf **Homogenität zwischen den Flaschen**

ASE-Extraktion mit GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge ca. 2 g, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN)

Probe:	2	10	19	30	38	46	MW	Stabw in
Analyt	[mg/kg]							[%]
2-NT	16,6	18,2	17,5	19,4	18,1	16,6	17,7	6,1
3-NT	1,74	1,91	1,81	2,08	1,96	1,77	1,88	6,9
4-NT	25,6	27,9	26,4	30,3	28,4	26,3	27,5	6,3
2,4-DNT	0,38	0,48	0,43	0,38	0,44	0,45	0,43	9,3
2,6-DNT	3,26	3,32	3,35	3,68	3,36	3,31	3,38	4,5
4-A-2,6-DNT	2,00	2,26	2,10	2,37	2,16	2,07	2,16	6,3

Tabelle 25: Prüfung des **konditionierten** Trihalden-Materials auf **Homogenität in einer Flasche, Einzelprobe 46,**

ASE-Extraktion mit GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge ca. 2 g, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN)

Probe:	46_1	46_2	46_3	46_4	46_5	46_6	MW	Stabw in
Analyt	[mg/kg]							[%]
2-NT	16,6	16,7	17,4	17,6	17,4	17,3	17,2	2,4
3-NT	1,77	1,84	1,85	1,92	1,89	1,87	1,86	2,7
4-NT	26,3	27,1	27,2	28,1	27,7	27,4	27,3	2,2
2,4-DNT	0,45	0,41	0,48	0,40	0,34	0,41	0,41	11,0
2,6-DNT	3,31	3,41	3,36	3,35	3,17	3,26	3,26	2,5
4-A-2,6-DNT	2,07	2,17	2,16	2,15	2,18	2,12	2,14	1,9

Die Analysenwerte zeigen, dass die **Homogenisierung des konditionierten Trihalden-Materials gelungen** ist. Die Standardabweichungen bezüglich der Homogenität in einer Flasche entsprechen der Messunsicherheit des eingesetzten Analysenverfahrens. Die Streuung zwischen den einzelnen Probenflaschen ist etwas größer, eine Unsicherheit der Analytkonzentrationen von unter 10 % kann aber toleriert werden.

Die entsprechenden Konzentrationswerte der einzelnen Analyte liegen gegenüber den anderen Daten in diesem Kapitel teilweise um etwa 25 - 40 % niedriger. Ursache dafür ist, dass die Homogenitätsuntersuchungen etwa 40 Tage später als die anderen Messungen zu diesem Ma-

terial erfolgt sind. Da die Probenlagerung bei einer Temperatur von 5 °C erfolgte (und nicht bei -18 °C) war inzwischen ein Teil der flüchtigen Verbindungen bereits abgedampft.

Die zur Homogenität des Probenmaterials getroffenen Aussagen werden dadurch allerdings nicht relativiert. Aufgrund der gleichen Lagerbedingungen für die untersuchten Proben wirken sich die Analytverluste gleichmäßig auf alle Teilproben aus. Zu Beginn eventuell vorhandene Inhomogenitäten bei den Teilproben hätten sich also auch jetzt noch zweifelsfrei feststellen lassen müssen.

8.3 Prüfung des pH-Wertes des konditionierten Trihalden-Materials

An den Extrakten des konditionierten Materials wurden wie oben (Abschnitt 7.2) pH-Wert-Messungen durchgeführt.

Tabelle 26: pH-Werte nach verschiedenen Standzeiten der wässrigen Extrakte (Mess Temperatur ca. 22 °C); Extraktion mit Wasser, 15 Minuten Schütteln auf Horizontalschüttler

Probe	22	43
Standzeit nach Schütteln	pH	
1 min	13,4	13,2
1 h	12,9	13,0
4 h	13,1	13,3

Tabelle 27: pH-Werte nach verschiedenen Standzeiten der Wasser/Methanol-phase nach der Umlösung in Toluol - ca. 90% Wasser, 10% Methanol- (Mess Temperatur 21,1 - 21,5°C; Extraktion im Soxhlet mit Methanol; 15 Zyklen je 15 min)

Probe	22	43
Standzeit nach Extraktion	pH	
1 min	7,9	8,3
1 h	7,6	8,1
5 h	7,2	7,5

Die Ergebnisse entsprechen qualitativ denen des Trihalden-Ausgangsmaterials (siehe Abschnitt 7.2). Lediglich bei der direkten Extraktion mit Wasser werden noch alkalischere pH-Werte erhalten.

Aufgrund des neutralen pH-Wertes der Methanolextrakte ist auch hier keine weitere Neutralisierung vor einer Messung oder einer Aufarbeitung der Proben erforderlich.

8.4 Vergleich zwischen Heißextraktion und Kaltextraktion

Als Heißextraktionstechniken kamen auch hier Soxhlet und ASE zum Einsatz. Als Vergleich wurde die Ultraschallextraktion durchgeführt. Tabelle 28 zeigt die Ergebnisse dieser drei Extraktionen im Vergleich.

Tabelle 28: *Vergleich verschiedener Extraktionstechniken, Probe 38 (Ultraschall) und 22, eingesetzte Probenmenge: ASE ca. 2 g, sonst etwa 20 g, 2-3 Einzelmessungen je Extraktion, Bestimmung über GC/MS mit internem Standard (1,8-DNN)*

Analyt	Ultraschall Kaltextraktion 30 °C	Ultraschall Kaltextraktion 30 °C Essigsäure/ Methanol	Soxhlet Heißextraktion 70 °C	ASE Heißextraktion 130 °C
	[mg/kg]			
2-NT	27,8	24,3	27,2	25,6
3-NT	3,2	2,7	6,7	7,1
4-NT	46,6	40,6	38,2	39,0
2,4-DNT	0,108	0,11	0,4	0,5
2,6-DNT	3,3	2,7	7,6	6,6
3,4-DNT	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
2,4,6-TNT	< 3*10 ⁻³	0,044	< 3*10 ⁻³	< 3*10 ⁻³
1,3,5-TNB	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
2-A-4,6-DNT	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
4-A-2,6-DNT	2,25	1,35	0,6	0,7

Bei der Ultraschallextraktion weichen einige Werte beträchtlich von denen der anderen Verfahren ab. Während sich die Hauptkomponenten 2- und 4-Nitrotoluol noch mit vergleichbarer Ausbeute extrahieren lassen, sind die Konzentrationen von 3-Nitrotoluol, 2,6- und 2,4-Dinitrotoluol deutlich geringer als bei den Vergleichsverfahren. Beim 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol wird überraschenderweise eine höhere Konzentration gefunden. Weiterhin muß im Gegensatz

zu den anderen beiden Extraktionsverfahren der Ultraschall-Methanolextrakt vor der Weiterbearbeitung gefiltert bzw. zentrifugiert werden.

Da auch aus den Ergebnissen anderer Ringversuche (Methodenvergleich, Hessische Landesanstalt für Umwelt, 1998) bekannt ist, dass bei Ultraschallextraktion im allgemeinen Minderbefunde an polaren Analyten auftreten, sollte dieses Verfahren nur zum Probenscreening eingesetzt werden.

8.5. Einfluß der Probenmenge und der Extraktionsdauer auf die Analytbestimmung

Für die Soxhlet-Extraktion wurde bei verschiedenen Proben untersucht, welchen Einfluß die eingesetzte Probenmenge auf die Analytbestimmung hat. Die Gehalte wurden dabei mittels HPLC/UV bestimmt.

Tabelle 29: **Einfluß der Probenmenge**; Soxhlet-Extraktion der Proben **22, 43, 45 und 50**, Extraktionsvolumen 200 ml Methanol, Extraktionszeit 4 h (12 Zyklen je 20 min), HPLC/UV-Bestimmung, direkte Vermessung des methanolischen Extraktes ohne Umlösung in unpolare Toluolphase, externe Kalibrierung

Probe	43	50	45	22
Einwaage	7,1 [g]	11,5 [g]	25,1 [g]	50,2 [g]
Analyt	[mg/kg]			
2-NT	26	22	19	25
3-NT	5,0	3,0	3,0	3,0
4-NT	42	38	39	42
2,4-DNT	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2,6-DNT	7,5	6,2	5,7	7,7
3,4-DNT	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
2,4,6-TNT	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1,3,5-TNB	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
2-A-4,6-DNT	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4-A-2,6-DNT	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Wie aus den Daten der Tabelle 29 hervorgeht, ist nach der Homogenisierung beim konditionierten Trihalden-Material **kein signifikanter Einfluß der eingesetzten Probenmenge auf die Analytkonzentration** vorhanden. Dieser Fakt wird dadurch untermauert, dass die ASE-Extraktionen beim Einsatz von lediglich zwei Gramm Probenmaterial zu den anderen Verfahren vergleichbare Werte liefern (Kapitel 8.4). In jedem Fall ist bei Einwaagen von 20 g Probenmaterial auch eine Repräsentativität des Analysenergebnisses gegeben.

Untersuchungen bezüglich der Variation der Soxhlet-Extraktionsdauer in der Tabelle 33 zeigen, dass man für das konditionierte Trihalden-Material eine **zufriedenstellende erschöpfende Extraktion bei einer Extraktionsdauer von 6 Stunden und 15 Extraktionszyklen** erhält. Eine Verlängerung der Extraktionsdauer bewirkt keine Erhöhung der Wiederfindung der Zielanalyten; die Konzentration sinkt sogar wieder leicht ab.

Letzteres war bereits beim nicht konditionierten Trihalden-Ausgangsmaterial festzustellen. Offensichtlich treten Verluste bei zu langen Soxhletextraktionszeiten durch die hohe Flüchtigkeit einiger Zielanalyten auf.

Tabelle 30: Einfluß der Extraktionsdauer, Soxhlet-Extraktion der Probe 35, Proben- einwaage ca. 50 g, Extraktionsvolumen 150 ml Methanol, HPLC/UV- Bestimmung, direkte Vermessung des methanolischen Extraktes ohne Um- lösung in unpolare Toluolphase, ohne Kalibrierung, Relativwerte in %, 4 h entsprechen dabei 100%

Extraktionsdauer	4 h	6 h	8,5 h
Zyklen	11	15	21
Analyt	[%]		
2-NT	100	118	88
3-NT	100	124	95
4-NT	100	122	91
2,4-DNT	n.b.	n.b.	n.b.
2,6-DNT	100	118	90
3,4-DNT	n.b.	n.b.	n.b.
2,4,6-TNT	n.b.	n.b.	n.b.
1,3,5-TNB	n.b.	n.b.	n.b.
2-A-4,6-DNT	n.b.	n.b.	n.b.
4-A-2,6-DNT	n.b.	n.b.	n.b.

n. b. = nicht bestimmt

8.6. Einfluß der Probenmatrix (Teilchengröße) auf die Analytbestimmung

Beim konditionierten Trihalden-Material wurde die Fragestellung untersucht, ob eine Auf- mahlung der Proben vor der Extraktion notwendig ist. Um diesen Prozess so schonend wie möglich durchzuführen und die Verluste an leichtflüchtigen Mononitrotoluolen einzuschrän- ken, wurden die Proben manuell zermörsert, gesiebt und anschließend mit Soxhlet extrahiert.

Tabelle 31: **Einfluß der Teilchengröße, Untersuchung von aufgemahlenem Material, Probe 45, Extraktion mit Soxhlet, Bestimmung mit HPLC und GC/ECD ohne internen Standard, 2 - 8 Einzelbestimmungen je Teilprobe**

Analyt	Detektion	Fraktion			
		Gesamtprobe (Vergleich)	>2 mm	2 - 0,5 mm	< 0,5 mm
[mg/kg]					
2-NT	GC/ECD	21,4	20,9	10,1	9,74
	HPLC	19,0	21,9	18,4	13,8
3-NT	GC/ECD	2,9	3,3	1,8	1,2
	HPLC	3,0	2,6	2,6	2,7
4-NT	GC/ECD	40,2	33,3	18,2	21,1
	HPLC	39,0	37,9	35,2	27,4
2,6-DNT	GC/ECD	5,9	6,1	4,3	4,8
	HPLC	5,7	5,5	5,9	4,5
2,4-DNT	GC/ECD	0,4	0,5	0,5	0,4
	HPLC	n.b.	0,3	0,5	0,4

n.b.= nicht bestimmt

4-Amino-2,6-dinitrotoluol wurde hier nicht mit vermessen; die anderen vier nicht in der Tabelle enthaltenen Analyten liegen unter $5 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Die manuelle Zerkleinerung der Probe erfolgte an gekühltem Probenmaterial (5°C). Während der Siebung des Probenmaterials (15 min) ist eine zusätzliche Kühlung nicht möglich.

An Hand der Messergebnisse wird klar sichtbar, dass **eine Aufmahlung des konditionierten Trihalden-Materials nicht notwendig** ist. Es ist keine signifikante Erhöhung der Analytkonzentrationen durch mechanisches Aufbrechen etwaiger Einschlüsse an Nitroverbindungen feststellbar. Die Konzentrationen der flüchtigen Mononitrotoluole zeigen sogar mit kleinerer Korngröße eine abnehmende Tendenz – Verluste hervorgerufen durch den Mahlungs- und Siebungsprozess.

8.7. Vergleich verschiedener Bestimmungstechniken

Die nächste Tabelle 32 gibt einen Überblick über die Messergebnisse mit unterschiedlichen analytischen Verfahren. Die HPLC-Daten können auch hier als gute Vergleichswerte betrachtet werden. Die Extraktion erfolgte mittels Soxhlet. Vor der weiteren Aufarbeitung wurde der methanolische Extrakt geteilt, ein Teil (4 ml) ging direkt zu HPLC-Bestimmung, der andere Teil (146 ml) wurde aufgearbeitet und der Toluolextrakt mit GC/MS und GC/ECD vermessen.

Tabelle 32: **Einfluß verschiedener Bestimmungstechniken; HPLC und GC/ECD (mit ext. Kalibrierung), GC/MS (Bestimmung über int. Std. 1,8-DNN); Soxhlet-Extrakt Probe 22, Mittelwerte aus 2 - 4 Einzelbestimmungen,**

Analyt	HPLC/UV	GC/ECD	GC/MS
	[mg/kg]		
2-NT	25,0	27,1	27,2
3-NT	3,0	6,0	6,7
4-NT	42,1	39,0	38,2
2,4-DNT	0,3	0,4	0,4
2,6-DNT	7,7	6,2	7,6
3,4-DNT	< 0,2	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
2,4,6-TNT	< 0,15	< 3*10 ⁻³	< 3*10 ⁻³
1,3,5-TNB	< 0,15	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
2-A-4,6-DNT	n.b.	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
4-A-2,6-DNT	n.b.	0,6	0,6

n. b. = nicht bestimmt

Diese Vergleichsmessungen wurden auch mit der Probe 43 durchgeführt. Die Analysendaten entsprechen denen der Messung an der Probe 22.

Die Ergebnisse der verschiedenen Analysenmethoden sind im Rahmen der Meßungenauigkeit identisch. Je nach Analyttyp liegt die Messunsicherheit bei 8 - 20 %.

9 Messungen am konditionierten Trihalden-Material nach thermischer Behandlung

9.0 Konzentrationsbereich und Nachweisgrenzen der Analyten

Das thermisch behandelte Material hat von den untersuchten Proben die geringsten Analytkonzentrationen. Da ohne eine zusätzliche Aufkonzentrierung des methanolischen Extraktes keine HPLC-Bestimmung möglich ist (siehe Abb. 10), wurde auf den Einsatz der Methode an dieser Stelle verzichtet.

Um eine möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit sicherstellen zu können, wurde bei der Aufarbeitung der methanolischen Extrakte die eingesetzte Toluolmenge bei einigen Analysen reduziert. Bei Soxhlet-Extrakten (150 ml Methanol) wurden neben 10 ml Toluol auch 4 ml Toluol und bei ASE-Extrakten (30 ml Methanol) wurden grundsätzlich 2 ml Toluol eingesetzt.

Diese Änderungen im Prozess der flüssig/flüssig-Extraktion verursachten keine Probleme bei der Phasentrennung (Kapitel 9.1).

Die Nachweisgrenzen werden wie beim konditionierten Material durch die Matrix der thermisch behandelten Proben beeinflusst, welche in den chromatographischen Verfahren zu Peaküberlagerungen führt. Die durch den Auftraggeber geforderte Nachweisgrenze von $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ kann mit GC/ECD und GC/MS auch hier eingehalten werden.

Tabelle 33: Nachweisgrenzen im thermisch behandelten konditionierten Trihalden-Material bei Einsatz von 10 g Probe und 10 ml Toluol

Analyt	GC/MS (SIM)	GC/ECD
	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	
2-NT	1	3
3-NT	2	3
4-NT	3	3
2,4-DNT	3	0,3
2,6-DNT	3	0,3
3,4-DNT	5	0,4
2,4,6-TNT	2	0,4
1,3,5-TNB	5	3
2-A-4,6-DNT	5	1
4-A-2,6-DNT	5	1

9.1 Überprüfung der Phasentrennung

Bei der Aufarbeitung der Probenextrakte des thermisch behandelten Materials traten keine Schwierigkeiten bei der Phasentrennung zwischen der Wasser/Methanol-Phase und der Toluolphase auf. Ähnlich wie beim konditionierten Trihalden-Material bildete sich an der Phasengrenze nur eine relativ dünne Grenzschicht aus. Wird die Toluolmenge jedoch auf 4 ml oder gar 2 ml reduziert, wird bei Messungen ohne internen Standard die Meßunsicherheit durch diese Grenzschicht erhöht.

Für die weiteren Untersuchungen wurde die Aufarbeitung mit Kochsalz und Natriumsulfatzusatz eingesetzt.

Tabelle 34: **Test der Aufbereitungsverfahren mit und ohne Salzzugabe bei der Umlösung durch flüssig/flüssig-Extraktion mit und ohne Salzzugaben (nach ASE-Extraktion, Probe **TP30**, GC/MS-Bestimmung, interner Standard 1,8-DNN; Probeneinwaage ca. 2 g, Extraktion mit Methanol, 2 ml Toluol)**

Analyt	ohne Zusatz von Natriumsulfat und Kochsalz	mit Zusatz von Natriumsulfat und Kochsalz
	[µg/kg]	
2-NT	289,6	320,3
3-NT	25,1	26,4
4-NT	171,2	187,4
2,4-DNT	8,3	9,7
2,6-DNT	8,9	10,7
3,4-DNT	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
2,4,6-TNT	3,1	2,7
1,3,5-TNB	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
2-A-4,6-DNT	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³
4-A-2,6-DNT	< 5*10 ⁻³	< 5*10 ⁻³

9.2. Prüfung der Probenhomogenität

Für die Mehrzahl der Untersuchungen zur thermischen Behandlung des konditionierten Materials wurden die hergestellten Mischproben eingesetzt (siehe Kapitel 3).

Diese beiden Proben tragen die Bezeichnungen TP15 und TP30.

TP15 15 *Minuten* bei 350 °C erhitztes konditioniertes Material

TP30 30 *Minuten* bei 350 °C erhitztes konditioniertes Material

Von diesen beiden Proben standen jeweils rund 500 g Material zur Verfügung.

Da das Material der Probe TP30 für Untersuchungen zum Einfluß der Probenmatrix benötigt wurde, konnte eine Homogenitätsuntersuchung lediglich an der Probe TP15 durchgeführt werden.

Tabelle 35: **Prüfung des thermisch behandelten Materials auf Homogenität in einer Flasche, Probe TP 15 (350 °C, 15 min), Soxhlet-Extraktion von 6 Einzelproben mit GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge ca. 20 g, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN)**

Probe	TP15_1	TP15_2	TP15_3	TP15_4	TP15_5	TP15_6	MW	Stabw. in [%]
Analyt	[µg/kg]							
2-NT	268,7	285,7	279,2	254,2	251,1	363,4	283,7	14,5
3-NT	19,1	21,4	20,4	34,7	15,3	19,8	21,7	30,7
4-NT	196,5	220,6	211,0	177,2	169,0	193,1	187,9	13,2
2,4-DNT	15,1	22,1	19,1	24,2	19,5	14,4	19,1	20,0
2,6-DNT	40,5	55,2	47,3	42,1	55,0	58,9	49,8	15,3

Anm: die anderen 5 Analyten lagen unterhalb der Nachweisgrenze

Wie aus den Messergebnissen hervorgeht, ist bei dem **thermisch behandelten Material von einer wesentlich schlechteren Probenhomogenität auszugehen, als beim Trischlamm oder beim konditionierten Tri-Haldenmaterial**. Eine mögliche Ursache ist sicher die geringe Konzentration der Analyten. Des weiteren können bei der durchgeführten thermischen Behandlung Temperaturgradienten im Muffelofen zu ungleichmäßigem Abdampfen leichtflüchtiger Verbindungen beigetragen haben.

Eine Ergebnisunsicherheit bei Einzelmessungen von etwa 30 % aufgrund der Probeninhomogenität ist deshalb zu berücksichtigen.

Neben den beiden Mischproben TP15 und TP30 wurden auch noch einige unabhängige Vergleichsproben hergestellt sowie Versuche mit anderen Temperatur- und Zeitparametern durchgeführt.

Hierfür wurden jeweils einmalig nur rund 20 g konditioniertes Trihalden-Material eingesetzt. Bei diesen Proben konnten deshalb keine Homogenitätstests durchgeführt werden. Es handelt sich hier um die Proben:

T18:	15 Minuten bei 350 °C	erhitztes konditioniertes Material
T21:	15 Minuten bei 350 °C	erhitztes konditioniertes Material
T17:	30 Minuten bei 350 °C	erhitztes konditioniertes Material
T13:	60 Minuten bei 350 °C	erhitztes konditioniertes Material
T23:	15 Minuten bei 500 °C	erhitztes konditioniertes Material

9.3 Prüfung des pH-Wertes des Materials

An den Extrakten des thermisch behandelten Materials wurden pH-Messungen (wie in Abschnitte 7.2 und 8.3) durchgeführt.

Tabelle 36: **pH- Werte** nach verschiedenen Standzeiten der wässrigen Extrakte (Messstemperatur ca. 22 °C, Extraktion mit **Wasser**, 15 Minuten Schütteln auf Horizontalschüttler)

Probe	TP15	TP30
Standzeiten nach Schütteln	pH	
1 min	13,6	13,4
1 h	13,3	13,0
4 h	13,3	13,2

Tabelle 37: **pH-Werte** nach verschiedenen Standzeiten der **Wasser/Methanol-phase** nach der Umlösung in Toluol - ca. 90% Wasser, 10% Methanol- (Messstemperatur ca. 22°C; Extraktion im Soxhlet mit **Methanol**; 15 Zyklen je 15 min)

Probe	TP15	TP30
Standzeiten nach Extraktion	pH	
1 min	8,2	8,6
1 h	7,8	8,2
5 h	7,5	7,6

Die Ergebnisse entsprechen qualitativ denen des konditionierten Trihalden-Materials.

Aufgrund des neutralen pH-Wertes der Methanolextrakte ist auch hier keine weitere Neutralisierung vor einer Messung oder Aufarbeitung der Proben erforderlich.

9.4 Vergleich zwischen Heißextraktion und Kaltextraktion

Bei Durchführung der ASE-Versuche hat sich gezeigt, dass eine Probe, welche bei 500 °C im Muffelofen behandelt wurde, nach erfolgter ASE-Extraktion in der Druckzelle stark verkrustet und kaum noch rieselfähig ist. Die Ursachen hierfür sind in der anderen mineralischen Phasenzusammensetzung der Probe und der daraus resultierenden Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu suchen. Bei 350 °C tritt dieses Problem hingegen nicht in Erscheinung.

Tabelle 38: Vergleich verschiedener Extraktionstechniken, Probe TP15 (350°C, 15 min) beim Einsatz, GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge ca. 20 g auch bei ASE, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN)

Analyt	Ultraschall Kaltextraktion 30 °C	Ultraschall Kaltextraktion 30 °C Essigsäure/ Me- thanol	Soxhlet Heißextraktion 70 °C	ASE Heißextraktion 130 °C
	[µg/kg]			
2-NT	29,5	43,2	260,3	310,4
3-NT	10,9	7,8	27,5	32,4
4-NT	36,2	54,2	212,2	238,4
2,4-DNT	2,2	4,3	15,6	23,9
2,6-DNT	20,7	18,9	64,2	68,8
3,4-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2,4,6-TNT	< 2,0	6,5	< 2,0	< 2,0
1,3,5-TNB	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2-A-4,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
4-A-2,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0

Die Tabelle 38 zeigt, dass unter Berücksichtigung der entsprechend der Inhomogenität des Materials zu erwartenden Ergebnisunsicherheit, die Wahl von **Soxhlet- oder ASE-Extraktion keinen signifikanten Einfluß auf die gefundenen Konzentration an nitroaromatischen Kohlenwasserstoffen hat. Beide Methoden sind für die Extraktion geeignet.**

Ultraschall-Extraktion hingegen als Kaltextraktionsverfahren liefert eindeutig zu geringe Analytkonzentrationen und ist deshalb für das thermische behandelte Material nicht geeignet. Bei Extraktion mit Methanol/Essigsäure unter Ultraschall wird eine geringe Menge TNT in dem thermisch behandelten Material gefunden. Die Konzentration ist jedoch gegenüber den Hauptkomponenten so gering, dass sie keinen wesentlichen Einfluß auf den Gesamtgehalt der Nitroaromaten hat.

9.5 Einfluß der Probenmatrix (Teilchengröße) und Extraktionsdauer auf die Analytbestimmung

Zur Klärung der Fragestellung, inwieweit eine Zerkleinerung des thermisch behandelten Materials für eine effektive Extraktion der Zielanalyten notwendig ist, wurde die Probe TP30 einem Siebungs- und Mahlungsprozess unterzogen.

Hierbei wurde die Probe TP30 zuerst in drei Sieb-Fractionen aufgetrennt, eine Fraktion mit einer Partikelgröße größer als 2 mm, eine zweite Fraktion mit einer Partikelgröße von 2 - 0,5 mm und eine Fraktion kleiner als 0,5 mm.

Die Fraktion mit einer Teilchengröße größer als 2 mm wurde anschließend kurzzeitig für 30 Sekunden bei Raumtemperatur in einer Planetenmühle mit Zirkonkugeln aufgemahlen. Das resultierende Mahlgut wurde wiederum gesiebt und in drei Fraktionen geteilt, größer als 2 mm, 2 - 0,5 mm und kleiner als 0,5 mm.

Insgesamt wurde damit fünf unterschiedliche Proben vom TP30-Ausgangsmaterial erhalten:

- Probe A Siebung, Mahlung und wiederholte Siebung, Partikel > 2 mm
- Probe B Siebung, Mahlung und wiederholte Siebung, Partikel 2 - 0,5 mm
- Probe C Siebung, Mahlung und wiederholte Siebung, Partikel < 0,5 mm
- Probe D einmalige Siebung, Partikel 2 - 0,5 mm
- Probe E einmalige Siebung, Partikel < 0,5 mm

Die Tabelle 39 zeigt die Gehalte an Nitroaromaten der einzelnen Proben im Vergleich zu einer unbehandelten Vergleichsprobe des thermisch behandelten TP30 - Materials.

Tabelle 39: Einfluß der Probenvorbereitung durch Teilchenzerkleinerung und Fraktionierung

Probe TP 30 (350°C, 30 min) nach Siebung bzw. Mahlung und Siebung, (Soxhlet-Extraktion mit GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge ca. 25 g, Quantifizierung über internen Standard, 1,8-DNN)

Analyt	Siebung, Mahlung und danach wieder Siebung			nur Siebung		Probe TP30
	A	B	C	D	E	Vergleich
	> 2 mm	2 - 0,5 mm	< 0,5 mm	2 - 0,5 mm	< 0,5 mm	(gesamt)
	[µg/kg]					
2-NT	24,2	23,3	26,2	39,7	43,9	320,3
3-NT	3,2	3,3	3,5	6,7	7,2	26,4
4-NT	15,9	18,8	22,0	39,2	56,0	187,4
2,4-DNT	7,2	2,2	5,2	8,7	7,1	9,7
2,6-DNT	9,8	2,4	4,1	9,8	9,6	10,7
3,4-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2,4,6-TNT	2,2	2,4	2,3	2,1	2,0	2,7
1,3,5-TNB	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2-A-4,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
4-A-2,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0

Man erkennt, dass beim thermisch behandelten Material der Gehalt an Nitroaromaten nach dem Durchlaufen von Siebungs- und Mahlvorgängen im Verhältnis zur Vergleichsprobe deutlich zurückgeht. Ursache sind **eindeutig Verdampfungsverluste** durch thermische und tribochemische Aktivierung der Probenmatrix. Etwaige **Konzentrationserhöhungen, bedingt durch ein Aufbrechen von verglasten oder zusammengesinteren Probenmaterial, konnte nicht festgestellt werden.**

Der Rückgang der Nitroaromatengehalte ist bei der Aufmahlung der Probe noch stärker als bei ausschließlicher Siebfraktionierung.

Eine Abhängigkeit der Analytkonzentration von der Korngröße konnte hierbei nicht festgestellt werden.

Um die Verluste an leichtflüchtigen Analyten bei der Mahlung zu verringern, wurde mit einer weiteren thermisch behandelten Probe, **TP30W**, eine Kryomahlung durchgeführt.

Vorversuche mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel (Probe mit Halterung eingetaucht in ein Dewargefäß) hatten ergeben, daß sich dabei erwartungsgemäß ein Teil des Luftsauerstoffs verflüssigt. Da bei anschließender Mahlung dadurch Explosionsgefahr bestünde sowie auch eine Schädigung der Mahlkörper nicht auszuschließen ist, wurde diese Herangehensweise nicht weiter verfolgt.

Die Probe TP30W wurde deshalb unmittelbar nach der thermischen Behandlung bei -20 °C tiefgefroren. Zusätzlich zur Probe wurden auch Mahlbecher und Mahlkörper der Planetenmühle bei dieser Temperatur eingefroren.

24 *Stunden* später erfolgte die Probenmahlung. Kurz vor dem Mahlvorgang wurden Mahlkörper und Probe dem Tiefkühlschrank entnommen. Eine Temperaturmessung unmittelbar vor der Probenmahlung ergab eine Probentemperatur von -18 °C . Nach der Probenmahlung wurde wiederum eine Temperaturmessung durchgeführt, welche eine Temperatur des Mahlguts von -9 °C ergab.

Die aufgemahlene Probe wurde danach umgehend ohne Siebung mittels Soxhlet extrahiert. Tabelle 40 zeigt die Analysenergebnisse.

An Hand der Vergleichsprobe ist festzustellen, **daß auch bei Kryomahlung Verluste an leichtflüchtigen Analyten auftreten.** Die Verluste liegen hier jedoch lediglich im Bereich von 30 – 40 %. Damit entsprechen sie prozentual in etwa den Verlusten, welche bei schonender manueller Zerkleinerung des konditionierten Trihalden-Materials (Kapitel 8.6.) aufgetreten sind.

Eine bezüglich der leichtflüchtigen Analyten **völlig verlustfreie Aufmahlung der Proben unter Laborbedingungen erscheint nach diesen Ergebnissen kaum realisierbar zu sein.**

Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass unter Berücksichtigung von 30 - 40 % Verlusten an leichtflüchtigen Verbindungen das Aufmahlen der thermisch behandelten Proben keine Hinweise für das Vorhandensein von „hot spots“ einzelner Komponenten in zusammengesinteren oder verglasten Probenmaterial gegeben hat.

Tabelle 40: *Einfluß der Teilchenzerkleinerung durch Kryomahlung sowie verschiedene Einwaagen*

Probe TP30W (350°C, 30 min) nach Kryomahlung, (Soxhlet-Extraktion mit GC/MS-Bestimmung, eingesetzte Probenmenge variabel, Quantifizierung über internen Standard, 1,8-DNN)

Probe TP30W	nach Kryomahlung			Vergleichsprobe
Einwaage	15 [g]	30 [g]	50 [g]	15 [g]
Analyt	[µg/kg]			
2-NT	10,2	15,3	14,8	18,2
3-NT	2,1	1,6	2,2	2,8
4-NT	14,1	18,8	18,0	25,6
2,4-DNT	0,4	0,8	0,3	0,52
2,6-DNT	2,8	1,7	1,9	2,8
3,4-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2,4,6-TNT	2,2	1,7	1,8	1,4
1,3,5-TNB	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2-A-4,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
4-A-2,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0

An Hand der Teilprobe D (TP30) wurde anschließend untersucht, ob die Extraktionszeit bei der Soxhlet-Extraktion einen Einfluß auf die Analytwiederfindung besitzt. Hierzu wurde die Probe geteilt.

Ein Teil wurde 5 *Stunden* lang (15 Zyklen), der andere Teil 8 *Stunden* lang (23 Zyklen) extrahiert.

Der Tabelle 41 ist zu entnehmen, dass eine **Verlängerung der Extraktionszeit beim thermisch behandelten Material keinen signifikanten Einfluss auf die Analytwiederfindung** hat.

Tabelle 41: **Test der Extraktionsdauer**, Soxhlet-Extraktion der Probe **TP30** nach Siebung, Fraktion 2 - 0,5 mm (Probe D), Probeneinwaage ca. 25 g, Extraktionsvolumen 150 ml Methanol, GC/MS-Bestimmung, Quantifizierung über internen Standard (1,8-DNN)

Extraktionsdauer:	5 h	8 h
Zyklen:	15	23
Analyt	[µg/kg]	
2-NT	39,7	37,3
3-NT	6,7	5,9
4-NT	39,2	35,2
2,4-DNT	8,7	6,8
2,6-DNT	9,8	7,0
3,4-DNT	< 5,0	< 5,0
2,4,6-TNT	2,1	2,0
1,3,5-TNB	< 5,0	< 5,0
2-A-4,6-DNT	< 5,0	< 5,0
4-A-2,6-DNT	< 5,0	< 5,0

9.6 Vergleich verschiedener Bestimmungstechniken

Die Tabelle 42 gibt einen Überblick über die Messergebnisse mit unterschiedlichen analytischen Verfahren. HPLC-Untersuchungen sind hier ohne weitere Konzentrierung der Probenextrakte wegen der geringen Analytgehalte in der Probe nicht möglich. Auf den Einsatz dieser Methode wurde deshalb verzichtet.

Die Extraktion erfolgte mittels Soxhlet.

Die Ergebnisse der beiden Analysenmethoden GC/ECD und GC/MS sind im Rahmen der Ergebnisunsicherheit miteinander vergleichbar. Je nach Analyttyp liegt die Messunsicherheit bei 13 - 30 %. Den größten Unsicherheitsbeitrag liefert dabei die noch vorhandene Inhomogenität des Probenmaterials.

Tabelle 42: **Vergleich verschiedener Detektions- und Quantifizierungstechniken**, Probe **TP15** (350 °C, 15 min) nach Soxhlet-Extraktion, 20 g Probe

Extraktion:	Soxhlet	
Detektion:	GC/ECD	GC/MS
Quantifizierung:	ext. Kalibrierung	int. Std.
Analyt	[µg/kg]	
2-NT	242,4	260,3
3-NT	30,4	27,5
4-NT	185,3	212,2
2,4-DNT	13,5	15,6
2,6-DNT	43,3	64,2
3,4-DNT	< 0,4	< 5,0
2,4,6-TNT	< 0,4	< 2,0
1,3,5-TNB	< 3,0	< 5,0
2-A-4,6-DNT	< 1,0	< 5,0
4-A-2,6-DNT	< 1,0	< 5,0

9.7 Konzentrationsänderung der Analyten bei Variation von Temperatur und Zeit in der thermischen Behandlung

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Auswirkungen von Temperatur- und Zeitänderung bei der thermischen Behandlung des konditionierten Trihalden-Materials im Muffelofen auf den Gehalt an Nitroaromaten.

Sowohl eine Erhöhung der Temperatur im Muffelofen als auch eine Verlängerung der Verweilzeit führen zu einer deutlichen Reduzierung des Gehaltes an nitroaromatischen Kohlenwasserstoffen.

Wie die Messwerte jedoch zeigen, lassen sich für Wiederholungsuntersuchungen bei 350°C und Verweilzeiten von 15 *Minuten* bzw. 30 *Minuten* noch keine stabilen analytischen Konzentrationen erhalten. Offensichtlich wirken sich kleine Unterschiede bei Form und Positionierung des Probengefäßes im Muffelofen sowie Unterschiede in der Korngröße der Materialien sehr stark auf das Abdampfverhalten der Substanzen aus.

Bei den beiden Mischproben **TP15** und **TP30** fällt auf, dass zwar die Konzentrationen der Dinitrotoluole bei Probe TP30 erwartungsgemäß abgesunken ist, der Gehalt an Mononitrotoluolen sich jedoch nicht in gleichem Ausmaß verringert hat.

Wiederum werden bei längeren Verweilzeiten und **höheren Temperaturen im Muffelofen geringe Konzentrationen an TNT** gefunden. Der TNT-Gehalt liegt jedoch lediglich bei der 500 °C–Probe über den Werten der anderen Verbindungen.

Tabelle 43: Nitroaromatenkonzentration in thermisch behandelten Materialien, (ASE-Extraktion, Toluolvolumen 2 ml, Bestimmung mittels GC/MS, Quantifizierung über intern. Std.1,8-DNN) (Abb.11)

Probe:	T18	T21	TP15	T17	TP30	T13	T23
Temperatur:	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C	500 °C
Heizdauer:	15 min	15 min	15 min	30 min	30 min	60 min	15 min
Analyt	µg/kg						
2-NT	405,4	2.201	310,4	13,1	320,3	12,4	1,5
3-NT	45,4	383,3	32,4	3,4	26,4	1,9	0,25
4-NT	367,3	3.602	238,4	6,6	187,4	6,9	0,64
2,4-DNT	12,8	361,0	23,9	2,9	9,7	0,95	< 0,5
2,6-DNT	72,4	1.650	68,8	4,8	10,7	0,93	< 0,5
3,4-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2,4,6-TNT	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,4	2,7	6,9	1,7
1,3,5-TNB	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
2-A-4,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
4-A-2,6-DNT	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0

9.8 Elutionsuntersuchungen mit Wasser und Methanol

Für die Proben TP15 und TP30 wurden Elutionsversuche mit Wasser und mit Methanol durchgeführt. Zu klären war die Fragestellung, ob bei einer Extraktion mit Wasser (alkalischer pH, pH = 13,1) im Vergleich zu Methanol höhere Nitroaromatenkonzentrationen zu finden sind.

Entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 5 verliert das konditionierte Trihalden-Material im Laufe der thermischen Behandlung kontinuierlich Kristallwasser und es vollziehen sich Phasenumwandlungen im mineralischen Gefüge der Probenmatrix. So konnte es im voraus nicht ausgeschlossen werden, dass bei diesen Prozessen bestimmte Analyten teilweise in der Probe immobilisiert werden und sich damit scheinbar geringere Analysenwerte ergeben.

Die je 20 g der Proben TP15 und TP30 wurden dafür in einem Überkopfschüttler bei Raumtemperatur zwei Stunden lang entweder mit 150 ml Wasser oder mit 150 ml Methanol extrahiert. Anschließend erfolgte die übliche Aufarbeitung der beiden Extrakte durch Umlösung in

Toluol. Bei dem wässrigen Extrakt wurde vor der Extraktion mit Toluol noch 10 % Methanol zugesetzt, um dieselben Verhältnisse wie bei dem Methanolextrakt zu erhalten.

Tabelle 44 zeigt, dass bei einer Elution mit Wasser keine signifikant höheren Nitroaromatengehalte gefunden wurden als mit Methanol. Die Abweichungen liegen im Rahmen der Messunsicherheit des eingesetzten Analysenverfahrens. Lediglich für 4-Nitrotoluol wurde bei der Probe TP15 bei der Elution mit Wasser ein höherer Analysenwert gefunden als mit methanolischer Extraktion.

Da alle Analysenwerte jedoch unter den Konzentrationen liegen, die bei der Extraktion mit heißem Methanol gefundenen wurden (siehe Tabelle 43, Kapitel 9.7, Daten für TP15 und TP30), kann davon ausgegangen werden, dass **eine zusätzliche Mobilisierung von Nitroaromaten bei Elution mit Wasser an thermisch behandeltem Material nicht stattfindet.**

Tabelle 44: *Elutionsversuche (Abb. 12) an den Proben TP15 und TP30 mit Wasser und Methanol, Überkopfschüttler, 20 g Probe, Bestimmung mit GC/ECD*

Probe:	TP15	TP15	TP30	TP30
Extraktionsmittel:	Wasser	Methanol	Wasser	Methanol
Analyt	[µg/kg]			
2-NT	102,8	88,6	17,0	26,7
3-NT	30,8	34,1	15,4	21,0
4-NT	124,4	58,8	25,9	25,9
2,4-DNT	14,8	13,3	< 5,0	< 5,0
2,6-DNT	40,8	31,3	< 5,0	< 5,0

Anm: die anderen 5 Analyten lagen unterhalb der Nachweisgrenze

10 Zusammenfassung der Ergebnisse, Schlußfolgerungen und Vorschläge zur Modifizierung der Analysenmethode

Die vorliegende Arbeitsvorschrift zur Bestimmung nitroaromatischer Kohlenwasserstoffe ist grundsätzlich zur Untersuchung des Trihalden-Ausgangsmaterials, des konditionierten Trihalden-Materials sowie des thermisch behandelten Materials geeignet. Folgende Modifikationen sollten bei der Probenvorbereitung vorgenommen werden:

- eine Aufmahlung des Probenmaterials ist nicht erforderlich, dadurch werden teilweise sogar Verluste an leichtflüchtigen Mononitrotoluolen hervorgerufen
- bei kalkhaltigen Proben sollte in jedem Fall eine Vergleichsbestimmung mittels Ultraschallextraktion unter Verwendung von Methanol/Eisessig (Volumenverhältnis 2/1) als Extraktionsmittel durchgeführt werden

- prinzipiell ist eine Probenmenge von 20 g für die Bestimmung der Nitroaromaten mit der erforderlichen Nachweisempfindlichkeit ausreichend
- bei der Durchführung der Extraktion mittels Soxhlet ist auf eine gleichmäßige Erwärmung des Siedegefäßes zu achten. Heizer ohne kontinuierliche Regelung sollten nicht verwendet werden.
- bei einer Probeneinwaage von 50 g ist die Extraktion mittels Soxhlet mit 150 ml Methanol bei 6 h Extraktionsdauer (15 Zyklen) erschöpfend und ausreichend
- zur Probenextraktion kann neben Extraktion mittels Soxhlet auch die Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) eingesetzt werden
- statt der Steilbrustflaschen mit Mikroseparator können auch Messkolben geeigneten Volumens eingesetzt werden
- bei hochbelasteten Extrakten sollte das Toluolvolumen auf 20 ml erhöht werden
- bei der sich anschließenden Wasserzugabe sollte zuerst eine 20%ige Kochsalzlösung mit dem doppelten Volumen des Methanolextraktes zugesetzt werden
- der Messkolben sollte nicht geschüttelt, sondern horizontal geschwenkt werden. Toluolbläschen an der Kolbeninnenseite können durch schnelles manuelles Rotieren des Kolbens nach oben getrieben werden
- zum Toluolextrakt sollte nach der Phasentrennung 100 - 200 mg wasserfreies Natriumsulfat als Trocknungsmittel hinzugesetzt werden. Gegebenenfalls kann diese Menge auch erhöht werden.

Für die analytische Bestimmung sind folgende Hinweise zu beachten:

- Die HPLC ist eine gute Vergleichsmethode zur Bestimmung von nitroaromatischen Kohlenwasserstoffen, sofern die Konzentration der Analyten ausreichend hoch ist, da sie unmittelbar methanolische Extrakte vermessen kann. Bei hohen Konzentrationen liefert sie zudem genauere Werte mit einer kleineren Messunsicherheit als die GC-Verfahren.
- Amino-Dinitroverbindungen zeigen eine schlechte Wiederfindung bei der Phasenseparation. In Abstimmung mit dem Auftraggeber sind bei hohen Gehalten dieser Verbindungen experimentelle Wiederfindungsraten in die Analysenergebnisse mit einzubeziehen.
- Werden Proben mit stark unterschiedlichen Gehalten vermessen, sind die Kalibrierlösungen entsprechend anzupassen. Kalibrierungen über mehr als eine Größenordnung sind zu vermeiden, da vor allem bei GC/ECD und GC/MS für einzelne Analyte keine linearen Kalibrierkurven mehr erreicht werden.
- Hohe Konzentrationen an Nitroaromaten bzw. hohe Schwefelgehalte in den Probenextrakten können ECD-Detektoren beschädigen. Werden Gehalte an einzelnen Nitroaromaten von über 5 ppm in den Probenextrakten erwartet, sind diese zu verdünnen. Die sich daraus ergebenden Änderungen in den Nachweisgrenzen sind bei der Interpretation der Messungen zu berücksichtigen.

- Quantitative Bestimmungen sind auch mit Hilfe nur eines Kalibrierpunktes möglich. Voraussetzung dafür ist, dass die Analytkonzentrationen in der Kalibrierlösung maximal um 100 % (besser nur 50 %) von der Analytkonzentration in den Messproben abweichen. Die Quantifizierung erfolgt dann über die Empfindlichkeitsquotienten (Response-Werte).
- Die Verwendung eines internen Standards (1,8-Dinitronaphthalin) wird empfohlen. Da diese Verbindung teilweise in geringen Konzentrationen in den zu untersuchenden Proben vorkommt, ist in jede Analysenreihe eine Nullprobe ohne internen Standard einzufügen.

Bei der thermischen Behandlung des konditionierten Probenmaterials haben die Messwerte gezeigt, dass bei einer Temperatur von 350 °C über 15 bzw. 30 *Minuten* keine stabil niedrigen Substanzkonzentrationen zu erzielen sind. Obwohl von diesen Vorversuchen nicht zwangsläufig auf die Verhältnisse im technischen Maßstab geschlossen werden kann, sollte die Heiztemperatur entweder hochgesetzt oder die Ausheizzeit verlängert werden. Bei einer Temperatur von 350 °C über 1 *h* werden signifikant niedrigere Werte erhalten.

Elutionsversuche mit Wasser haben keine höheren Gehalte an nitroaromatischen Verbindungen in den thermisch behandelten Proben ergeben als die Extraktionen mit Methanol als Lösungsmittel.

Anlage A

zum F + E-Vertrag „**Methodenvalidierung Tri-Halde**“ (Auszug, nur Punkt 1)

1. Art, Ziel und Umfang des Vorhabens

Die BAM beschäftigt sich seit einigen Jahren mit der Methodenentwicklung und der Herstellung von Referenzmaterialien im Rahmen der Bestimmung sprengstofftypischer Verbindungen in unterschiedlichen Matrices. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt laufen Arbeiten zur Zertifizierung von ausgewählten Nitroaromaten in einem Sandboden, die u.a. Vorarbeiten zu offenen Regelungen innerhalb des Bundes-Bodenschutzgesetzes darstellen.

Der Schwerpunkt, der in diesem Vorhaben bearbeitet werden soll, befaßt sich mit der Methodenvalidierung zur Bestimmung ausgewählter Nitroaromaten in der Matrix „Abfall“. Unter Abfall, besser Tri-Halde, werden Produktionsrückstände (Neutralisationsschlämme) mit hohen sprengstoffspezifischen Schadstoffgehalten verstanden, die Anfang der 40er Jahre während des Betriebes der Sprengstoffwerke Allendorf konzentriert abgelagert wurden.

Im Rahmen der Sanierung der Tri-Halde soll die Methodenvalidierung vor allem die matrixabhängigen Einflüsse (hoher Kalk- und Wassergehalt, pH-Wert) bei der Bestimmung der Nitroaromaten berücksichtigen.

Die Festlegung der Schwerpunkte und der geplanten Arbeiten erfolgt in Abstimmung mit der HIM-ASG-Projektleitung Stadtallendorf.

Alle erforderlichen Probenmuster (Tri-Schlamm, konditioniertes Tri-Haldenmaterial und thermisch behandeltes Produkt) sollten in einer Probenmenge von ca. 10 kg an die BAM übergeben werden.

Zu den zwischen der BAM und der HIM-ASG-Projektleitung vereinbarten Aufgaben gehören:

1.1 Tri-Haldenmaterial

- Homogenisierung der erhaltenen Probenmenge und Nachweis der Homogenität mittels einer ausgewählten Bestimmungsmethode
- Modifizierung und Optimierung der in der Rahmenarbeitsvorschrift (05.10.2000) enthaltenen Arbeitsschritte clean-up und Phasentrennung
- Anpassung der Toluolmenge (Probenmenge je Ansatz 50 g)
- Untersuchungen zur Heiß-/Kaltextraktion mittels Soxhlet, Ultraschall, Schüttelextraktion und ASE

- Untersuchungen zum Einfluß von pH-Wert, Kalk- und Wassergehalt der Proben

1.2 *Konditioniertes Tri-Haldenmaterial*

- prinzipiell gleicher Arbeitsablauf wie bei dem Tri-Haldenmaterial
- aber: höherer Kalkzusatz und geringerer Wassergehalt führen zu anderen Matrixbedingungen!
- Klärung des Einflusses der höheren Kalkzusätze auf die eventuelle Fixierung der Nitroaromaten in der Matrix (Blindproben-Dotierung)

1.3 *Thermisch behandeltes Produkt*

- Homogenisierung des Materials unter schonender Kryomahlung
- Untersuchung des Einflusses der thermischen Behandlung auf die Wiederfindung der im Ausgangsmaterial vorhandener Nitroaromaten
- Arbeitsablauf bzgl. Extraktion und Bestimmung analog Pkt. 1.1 und 1.2

1.4 *Methoden*

Für die Bestimmung der ausgewählten Nitroaromaten werden folgende Methoden eingesetzt:

- GC/ECD
- GC/MS

Anlage B:

UV- und Massenspektren ausgewählter Nitroaromaten

Anmerkungen

Die Spektren wurden bei folgenden Substanzkonzentrationen aufgenommen:

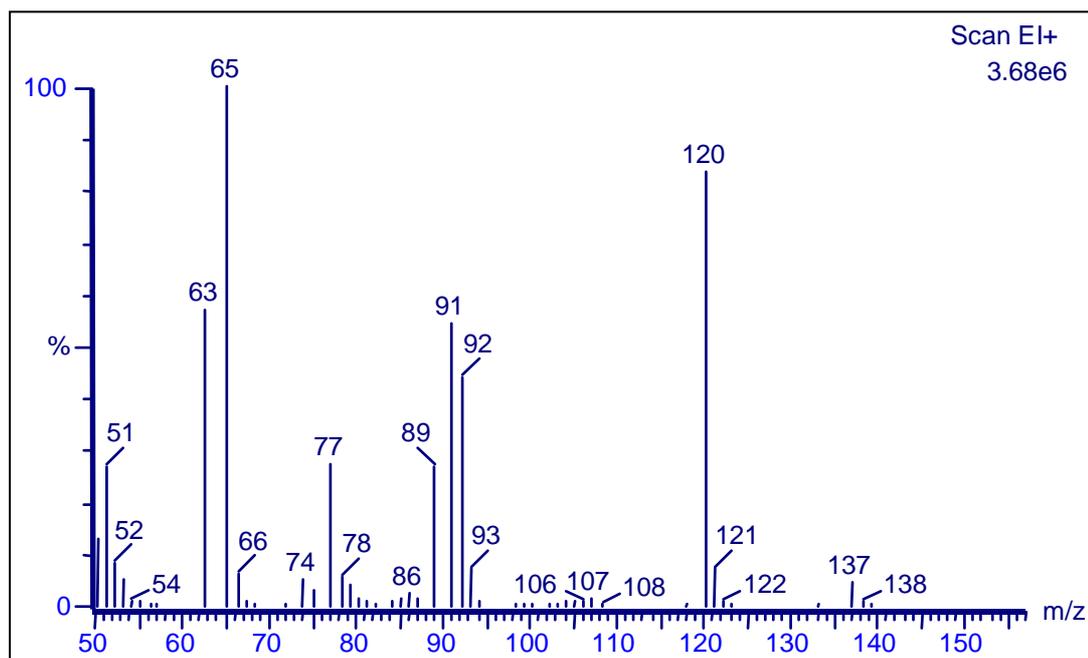
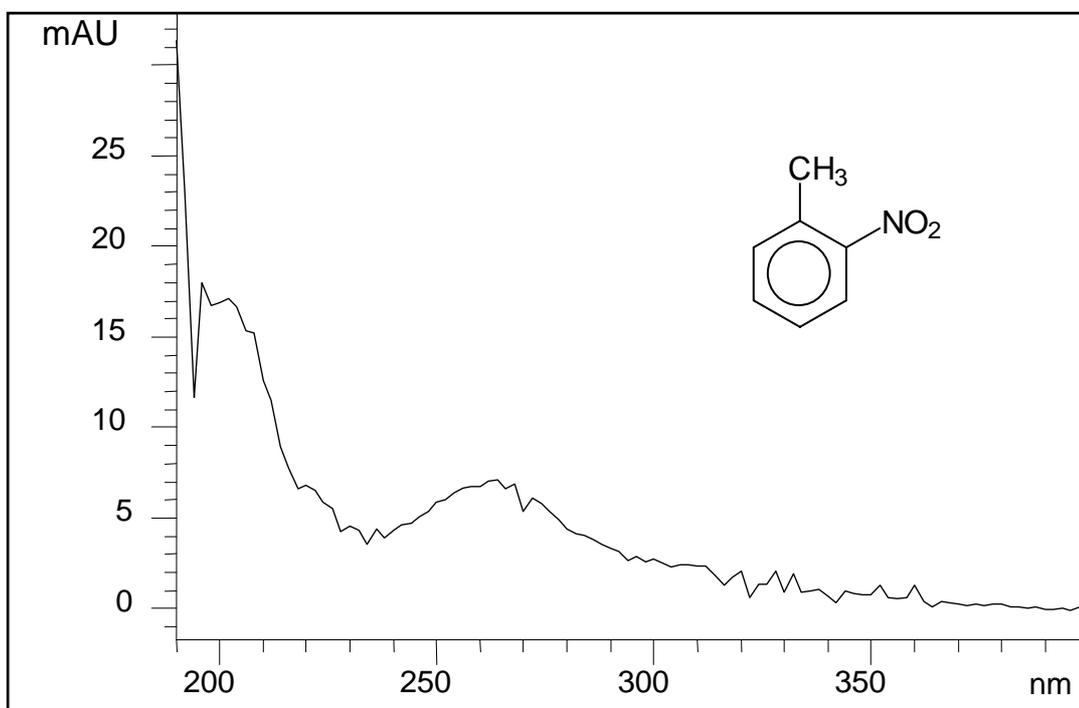
UV-Spektren – ca. 20 mg/l (in Wasser/Methanol, pH=7)

MS-Spektren – ca. 2 mg/l (in Toluol)

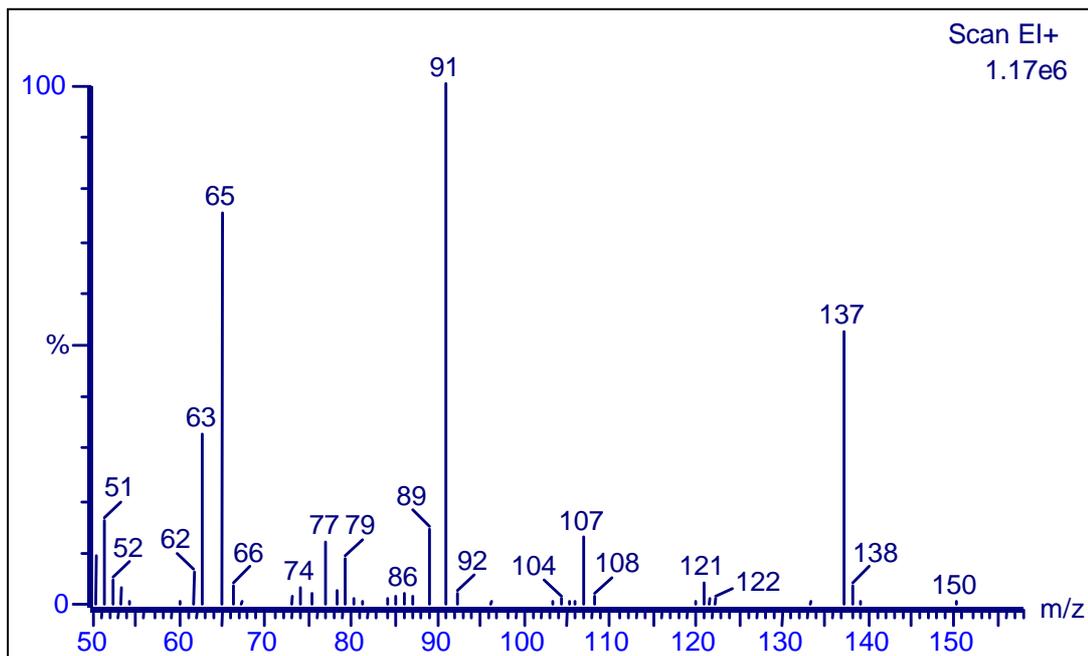
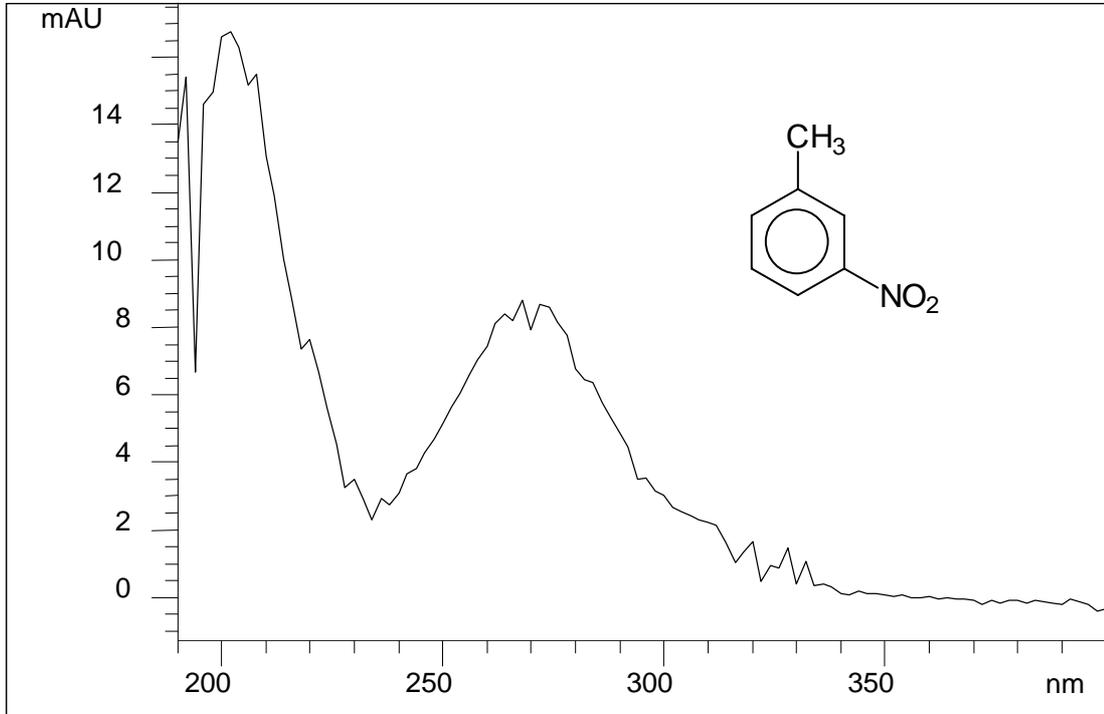
Man beachte, daß sich die UV-Spektren bei Messungen mit anderen Lösungsmitteln und pH-Werten verändern können.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in einem Bereich $m/z=50-500$. Kleine Fragmentionen (z.B. $m/z = 30$) wurden deshalb nicht erfaßt.

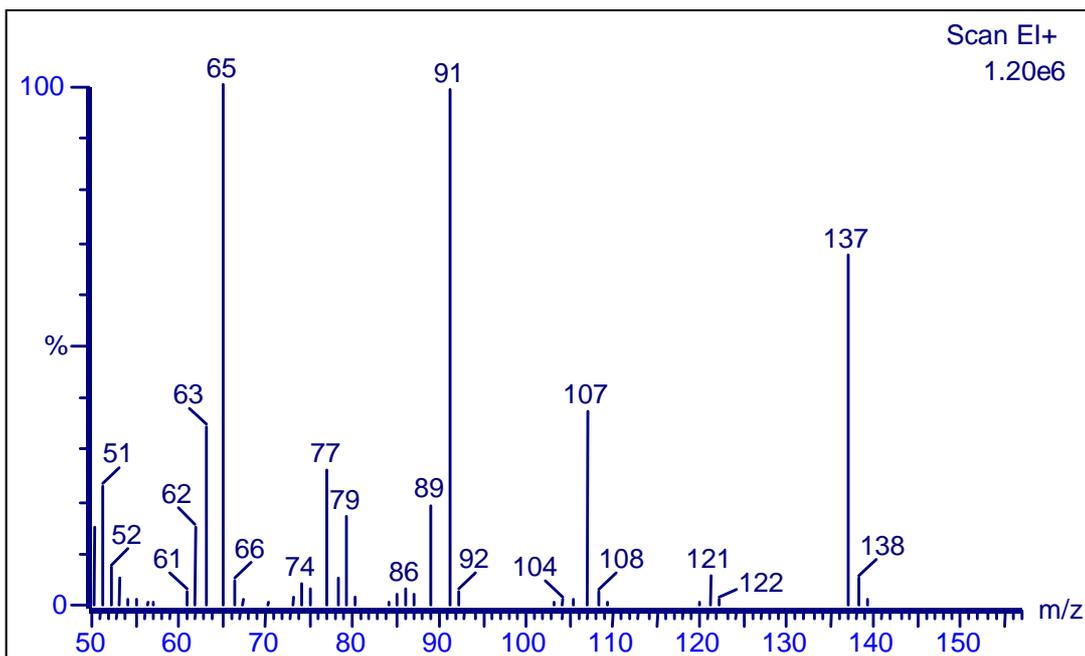
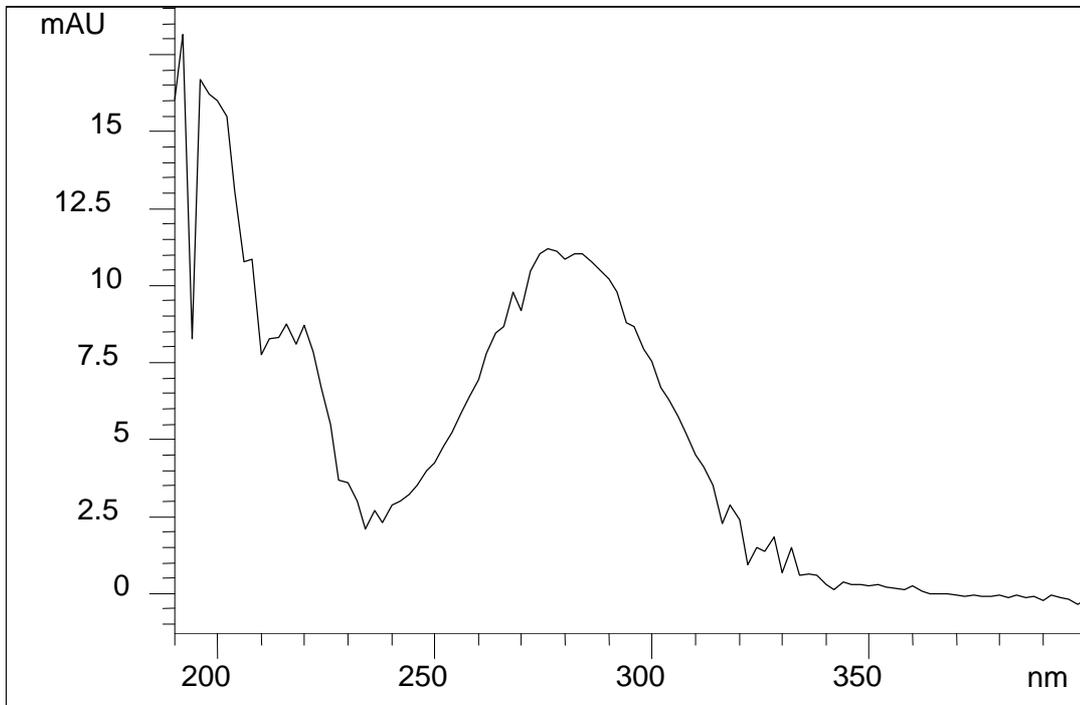
2-Nitrotoluol



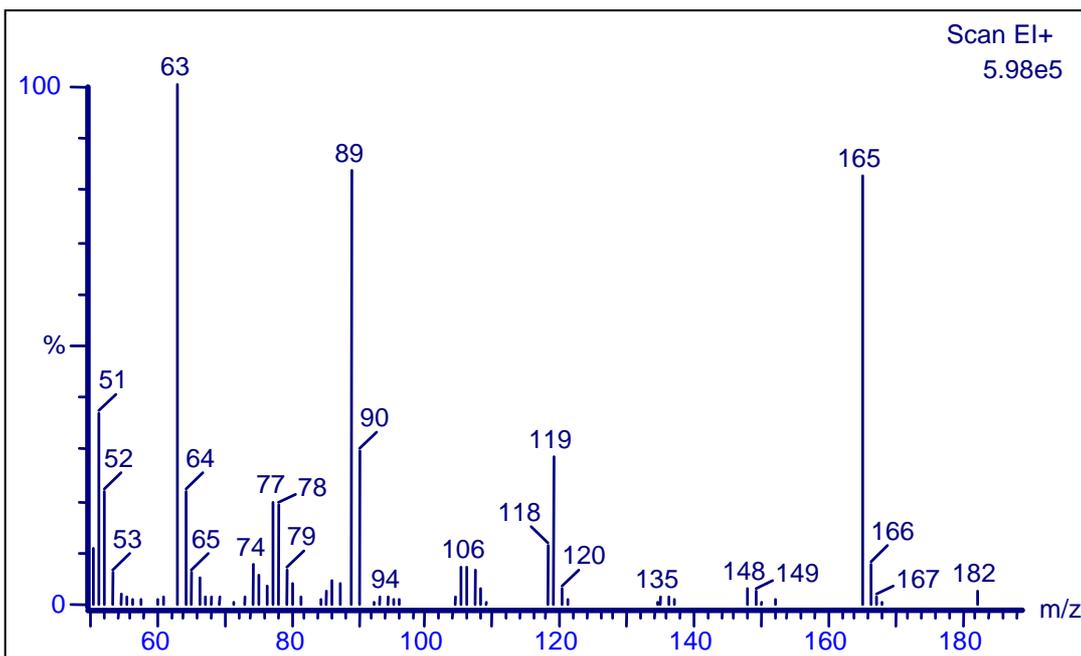
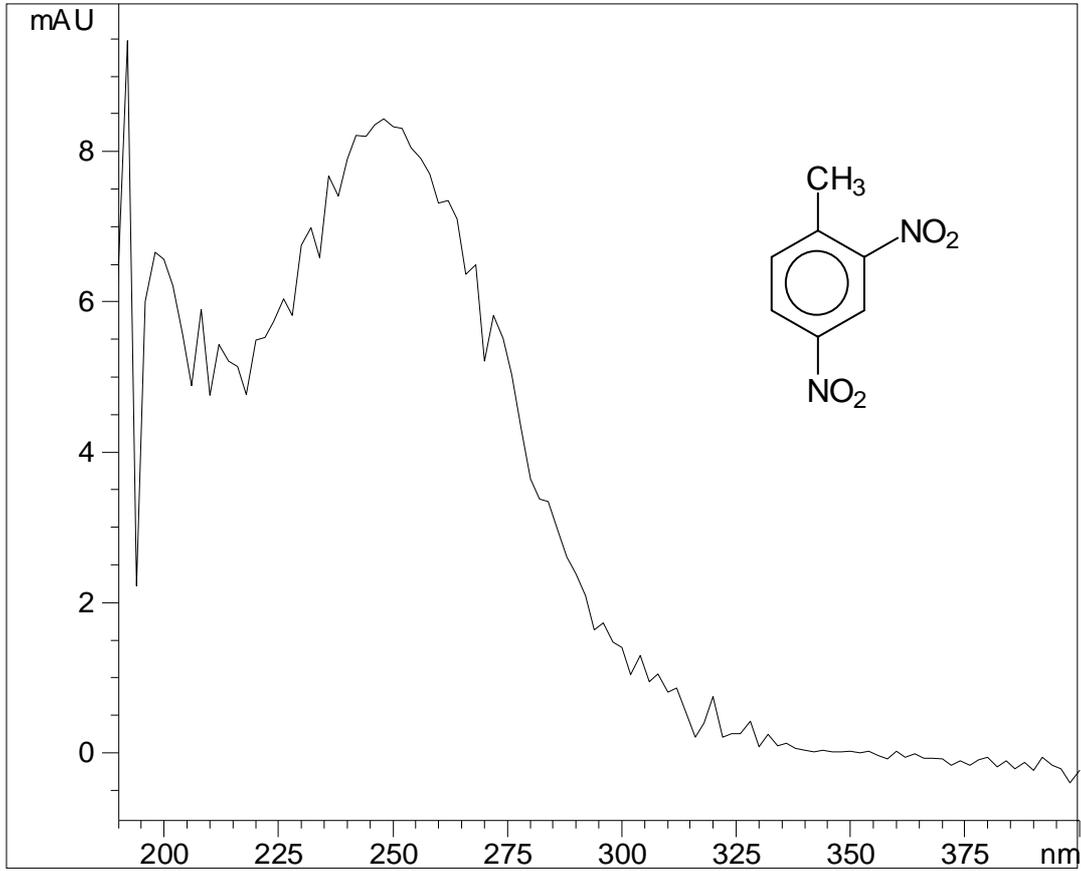
3-Nitrotoluol



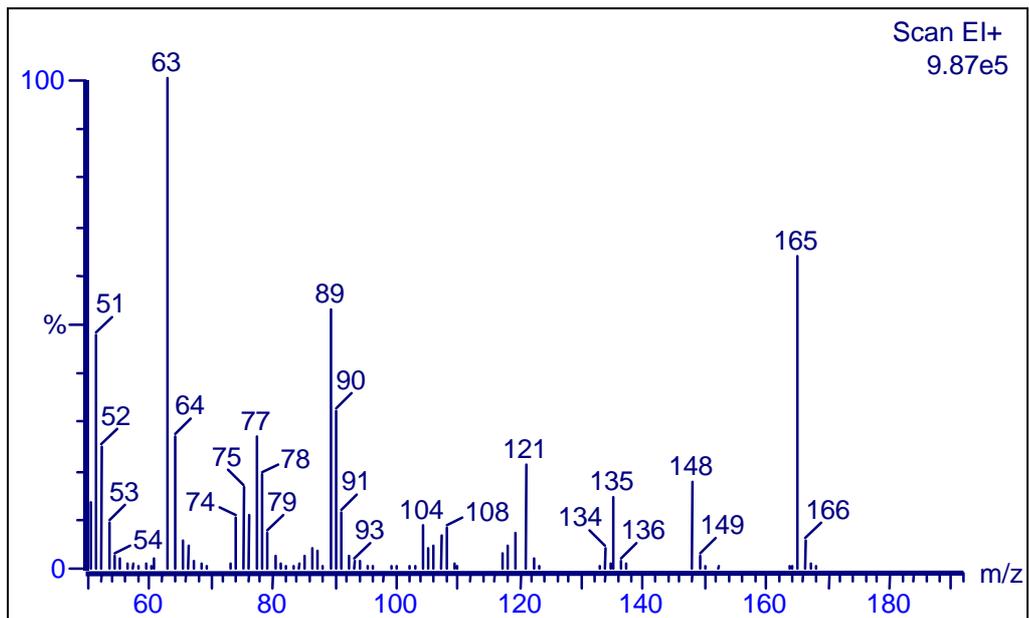
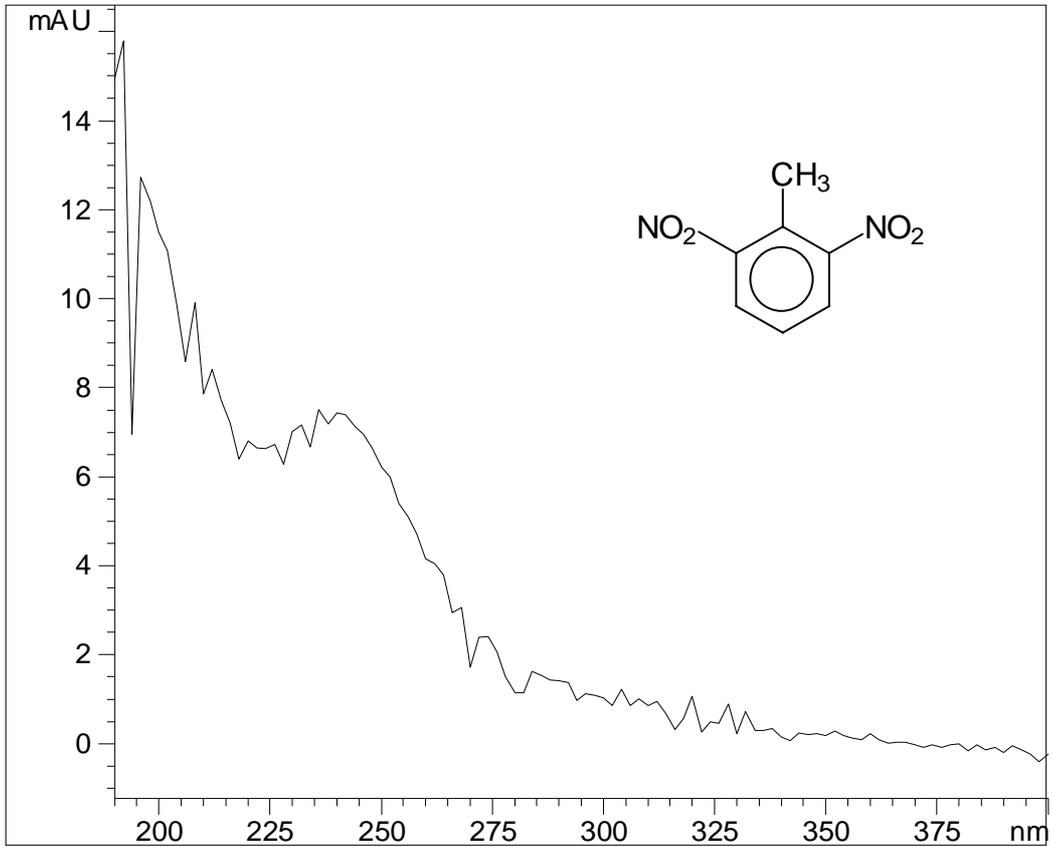
4-Nitrotoluol



2,4-Dinitrotoluol

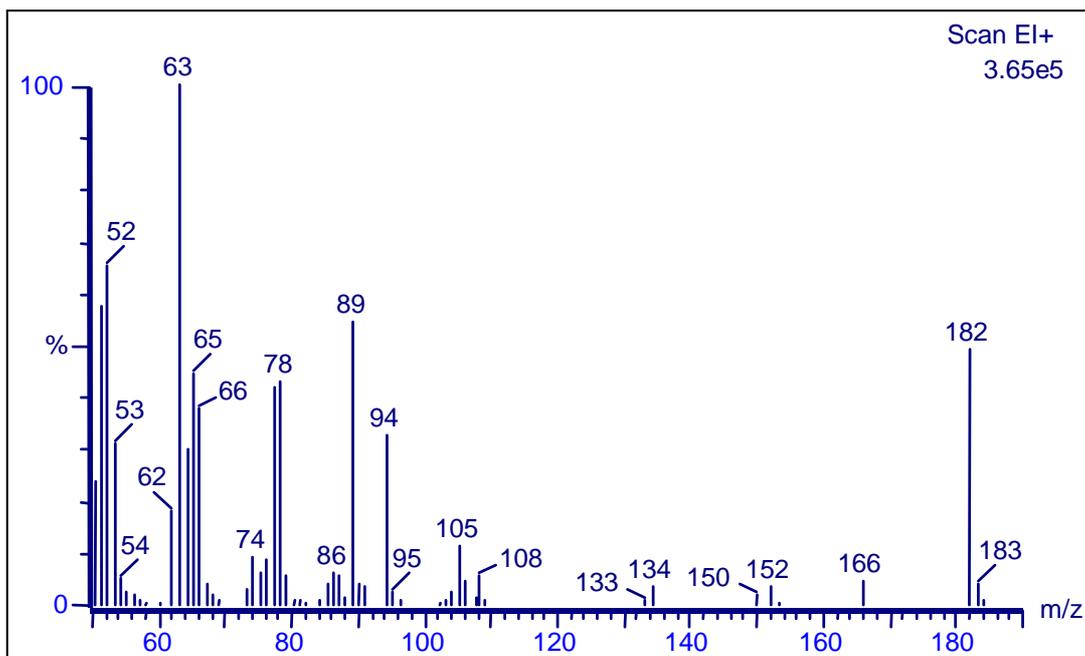
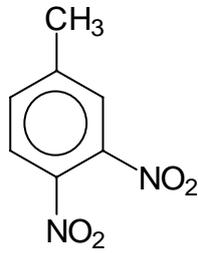


2,6-Dinitrotoluol

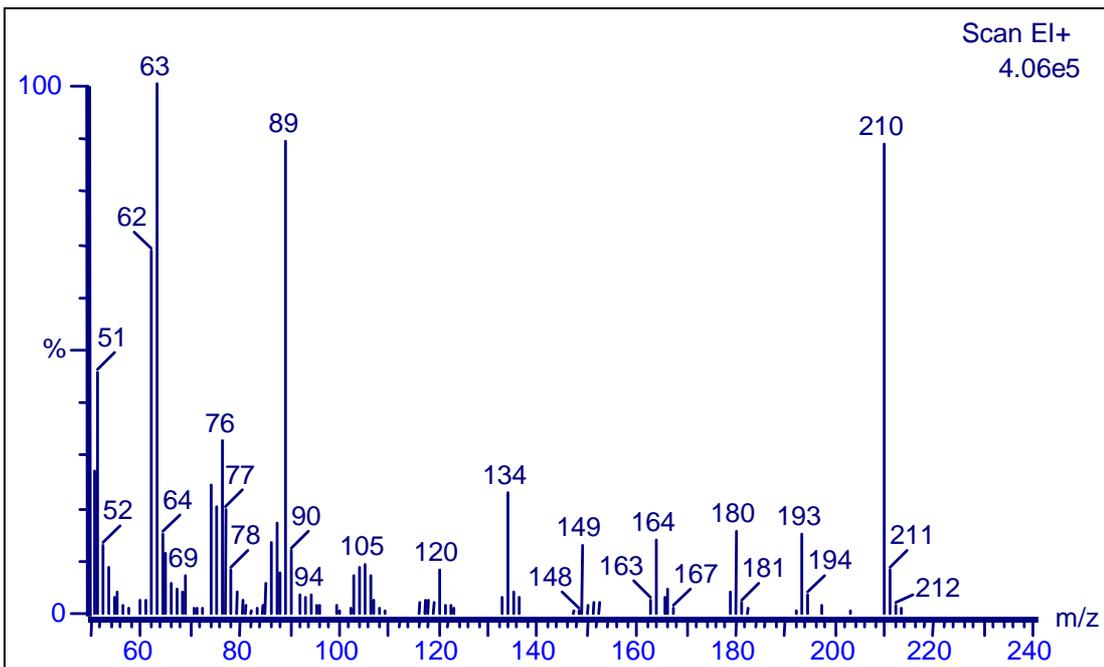
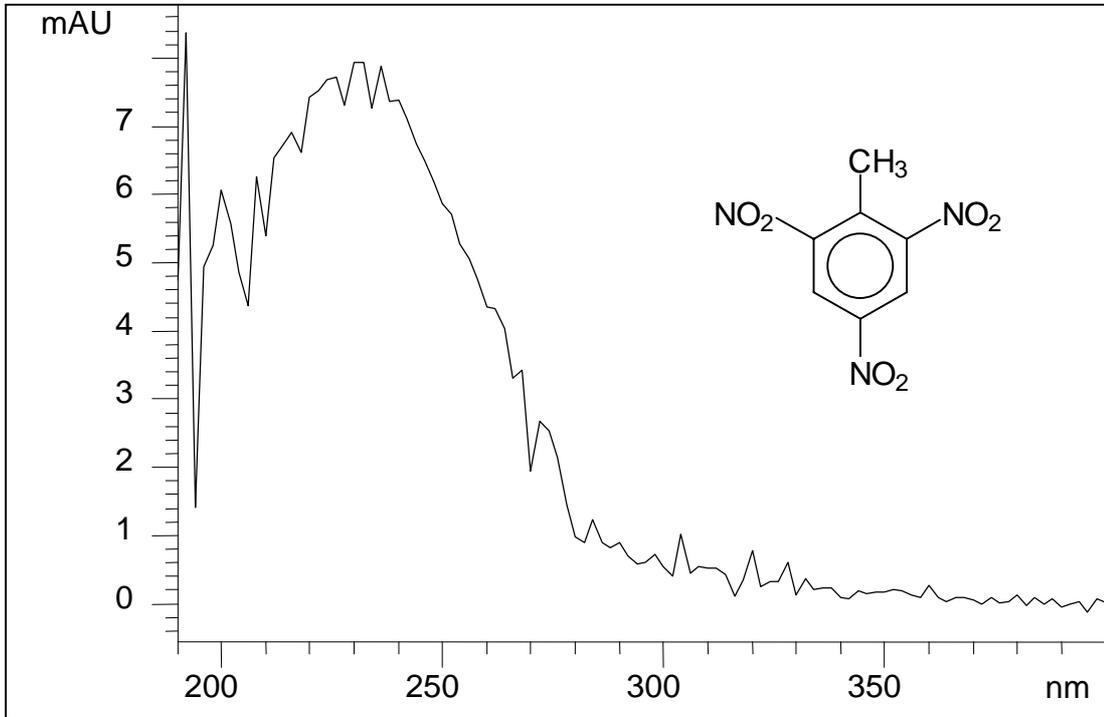


3,4-Dinitrotoluol

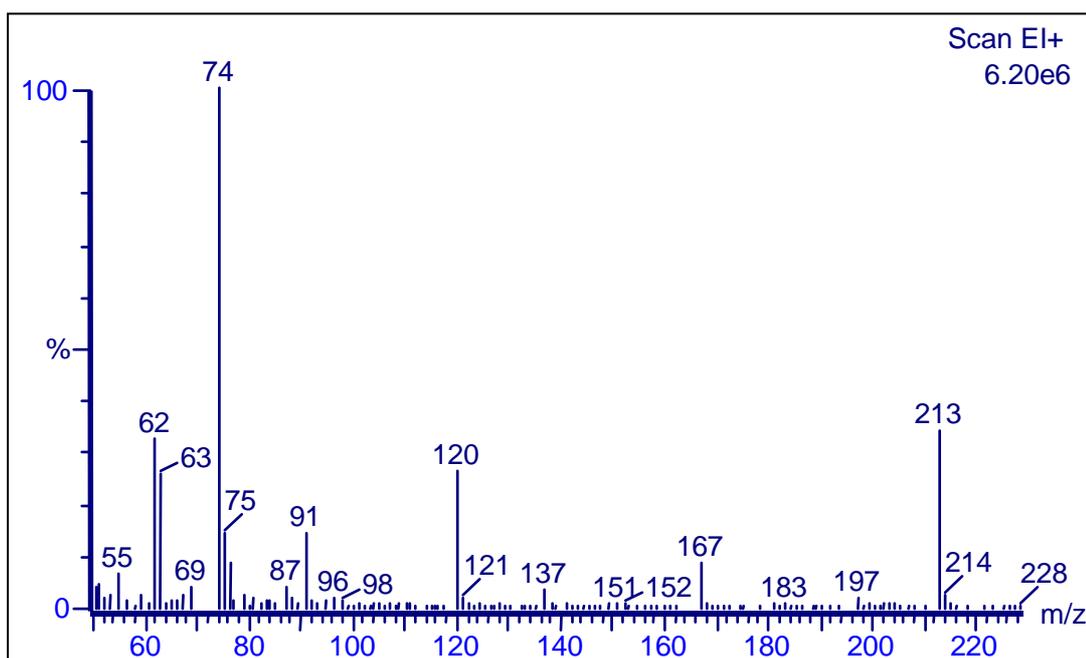
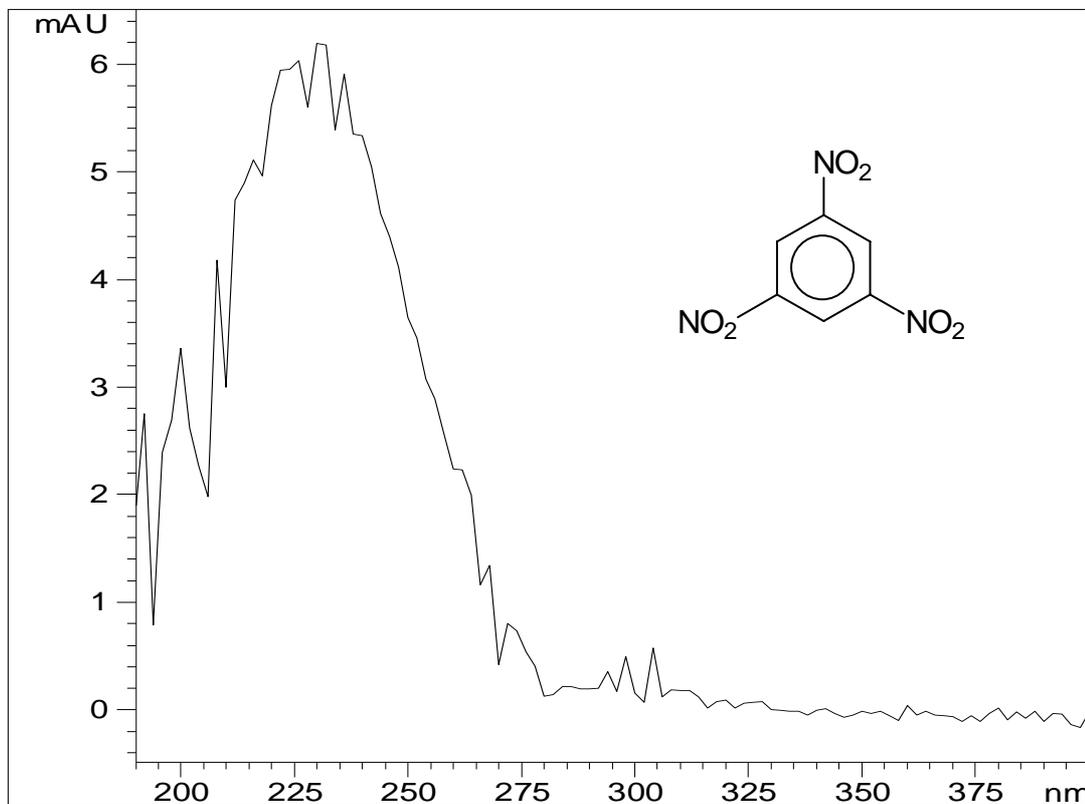
(kein UV-Spektrum verfügbar)



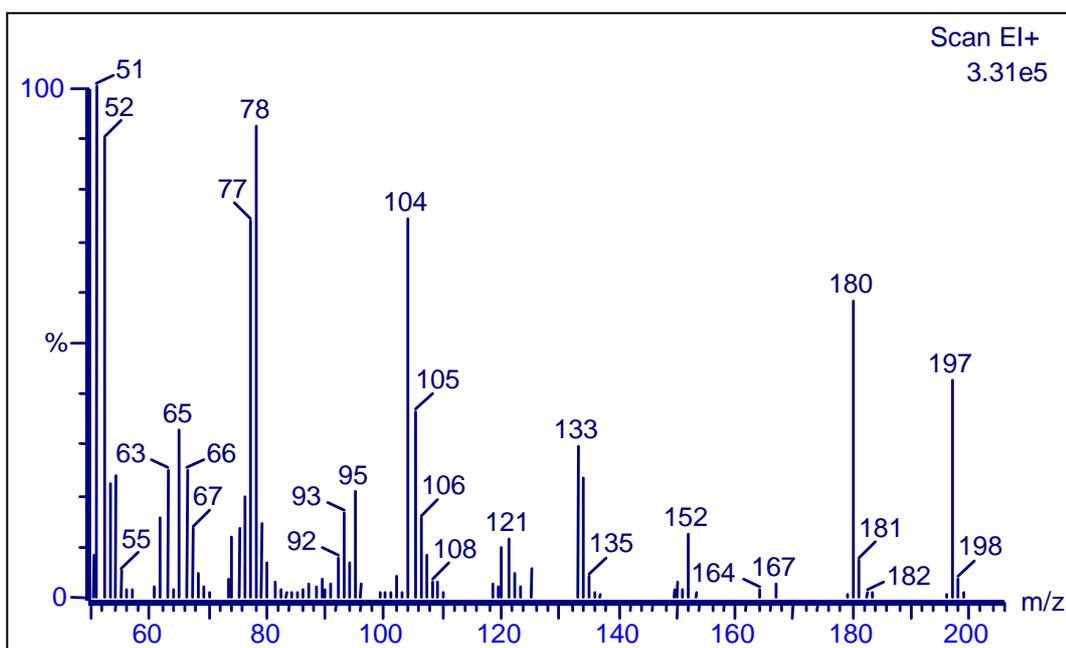
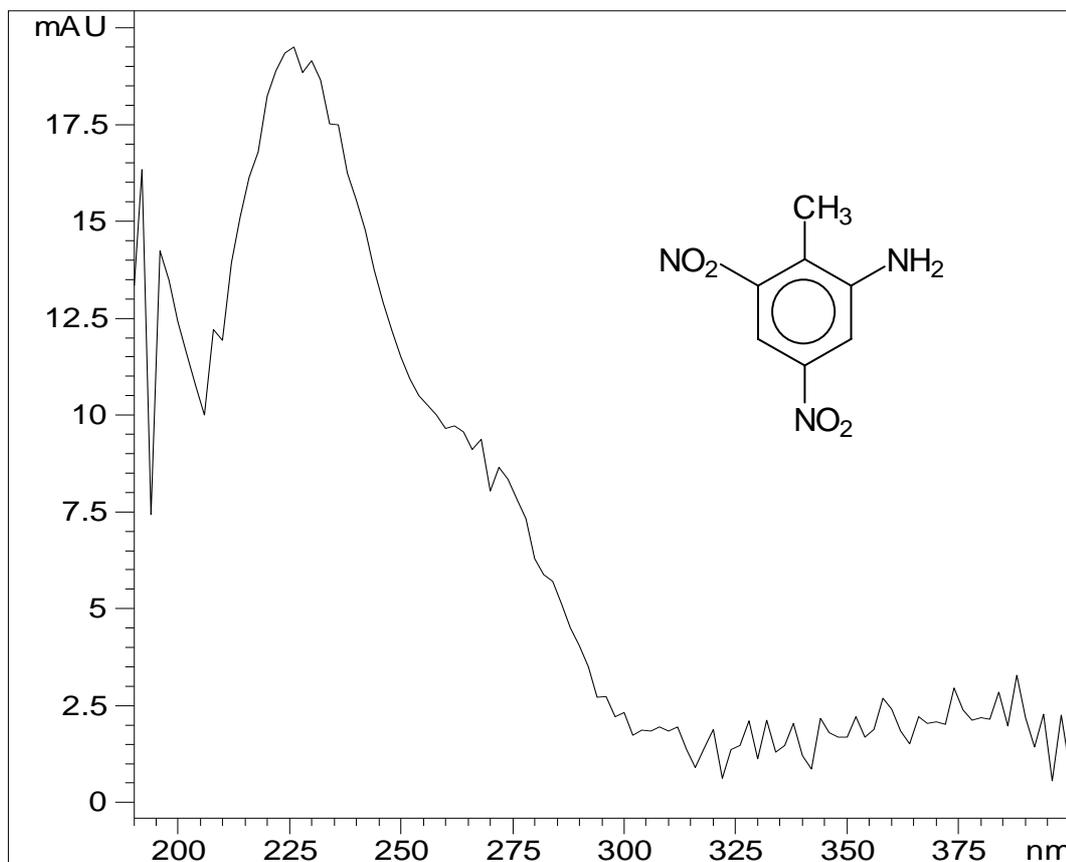
2,4,6-TNT



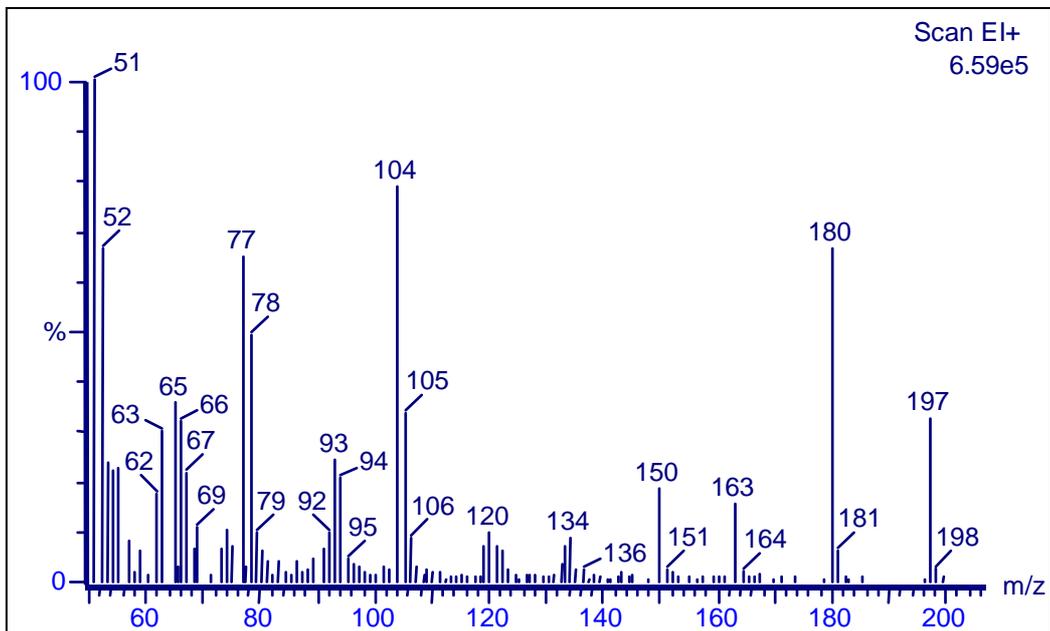
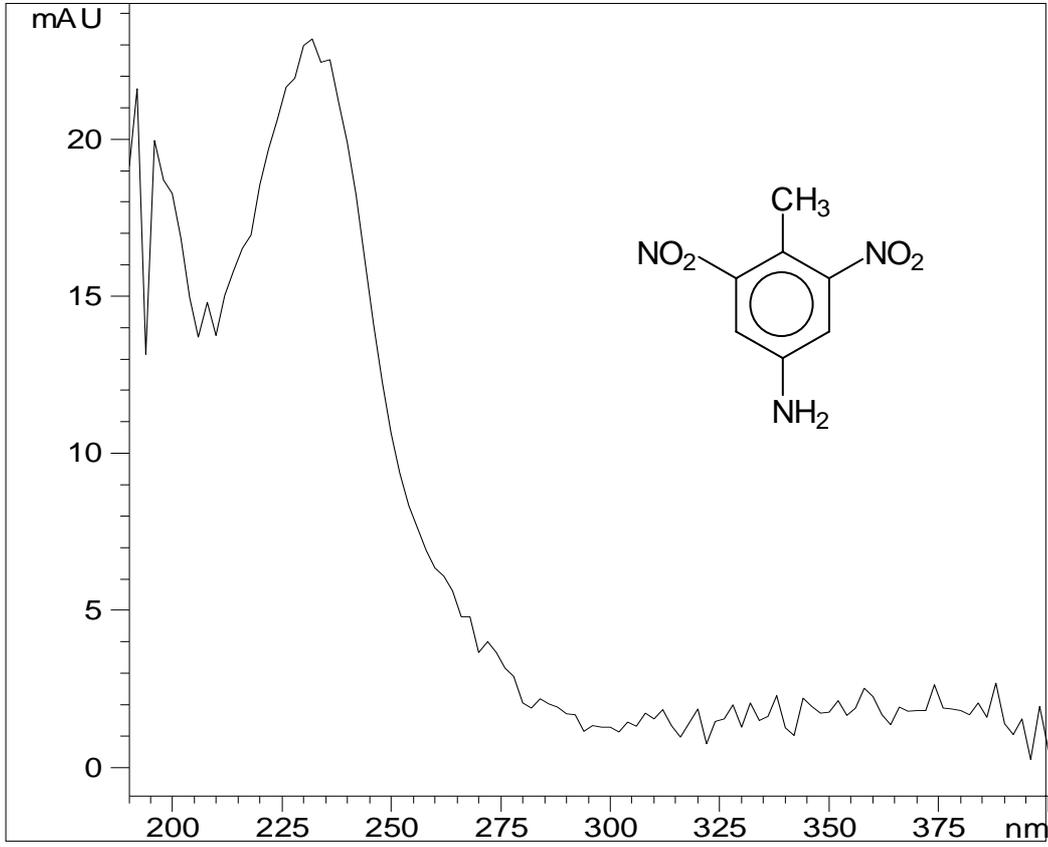
1,3,5-Trinitrobenzol



2-Amino-4,6-dinitrotoluol



4-Amino-2,6-dinitrotoluol



1, 8-Dinitronaphthalin

