

**Gezielte Untersuchung und Optimierung der
Verfahrensschritte für die gaschromatographi-
sche Bestimmung von Mineralölkohlenwasser-
stoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich
nach der Methode des FGAA**

F + E - Projekt

Im Auftrag des

Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG)

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)

BAM-I.22 „Spurenanalytik organischer Inhaltsstoffe“

BAM-Registriernummer: VH 1271 / HLUG # 2001 / 01584

Februar 2003

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	3
1 Einleitung und Problemstellung	4
2 Untersuchungsmaterialien	5
3 Extraktion	8
3.1 Feststoff / Lösungsmittel-Verhältnis	8
3.2 Phasenverhältnisse	12
4 Extraktzubereitung	17
4.1 Rest-Aceton-Bestimmung	17
4.1.1 Methoden zur Rest-Aceton-Bestimmung	17
4.1.2 Rest-Aceton in Bodenextrakten	18
4.1.3 Berechnung von Rest-Aceton-Konzentrationen	21
4.2 Vermeidung der Ausfällung von PAK	25
5 Extraktreinigung	26
5.1 Aktivitätstests von Florisil nach FGAA- und ISO-Verfahren	26
5.2 Extraktreinigung Tests mit weiteren Standardsubstanzen	27
5.2.1 Triglyceride	27
5.2.2 PAK	29
5.3 Vergleich von Säulen- und Schütteltechnik	31
6 Gaschromatographische MKW-Bestimmung	33
6.1 Integrationsvarianten	33
6.2 Variation der GC-Bedingungen	37
7 Vergleichende Bodenuntersuchungen nach FGAA- und ISO-Verfahren	42
8 Untersuchung von Biomaterialien und Kunststoffen	45
8.1 Biomaterialien	45
8.2 Kunststoffe	47
9 Zusammenfassung	49
10 Literatur	51
<u>Anhang</u>	52
Geräteparameter	

Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
ASE TM	Beschleunigte Lösungsmittel Extraktion (Accelerated Solvent Extraction) bzw. pfe (pressurised fluid extraction)
α	Verteilungskoeffizient
α	Signifikanzniveau
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
c	Konzentration
C	Grad Celsius
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EPA	Environmental Protection Agency
f	Freiheitsgrad
FGAA	Fachgremium Altlastenanalytik
FIA	Fließinjektionsanalyse
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
g	Erdbeschleunigung [m/sec^2]
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
IS	Interner Standard
ISO	International Organization of Standardization
kg	Kilogramm
K	Kelvin
L	Liter
LAGA	Landesarbeitsgemeinschaft Abfall
m	Meter
mg	Milligramm
μg	Mikrogramm
min	Minuten
m/e	Masse/Ladung
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
mL	Milliliter
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
n	Anzahl
OCP	Organochlorpestizide
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PE	Petrolether
PG	Prüfgröße
R	chromatographische Auflösung
RM	Referenzmaterial
RSD	relative Standardabweichung
s	Standardabweichung (geschätzt)
sec	Sekunde
S/L	Feststoff / Lösungsmittel-Verhältnis
Σ	Summe
t_r	Retentionszeit
Tab.	Tabelle(n)
TS	Trockensubstanz
u	Atommasseneinheit (unit von ehem. <i>amu</i>)
u	Standardunsicherheit
US	Ultraschall
V	Volumen
w	Halbwertsbreite
WFR	Wiederfindungsrate
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

1 Einleitung und Problemstellung

Die quantitative Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) nimmt im Rahmen der Altlastenanalytik eine prioritäre Stellung ein. Diese gründet sich auf der Häufigkeit der zu analysierenden Proben einerseits und den Kosten für die Umsetzung von Sanierungsmaßnahmen andererseits.

In der Vergangenheit wurde MKW in Wasser-, Boden- und Abfallproben mit Hilfe infrarotspektroskopischer Verfahren mengenmäßig bestimmt (DIN 38409 H-18, ISO/TR 11046, LAGA KW/85). Da diese Verfahren auf dem Einsatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Extraktionsmittel basieren, wurden auf europäischer und internationaler Ebene neue, FCKW-freie Analysenverfahren zur MKW-Bestimmung entwickelt (ISO 9377-2 - Wasser, ISO/DIS 16703 - Boden, ENpr 14039 - Abfall). Diese Verfahren verwenden die Gaschromatographie als Bestimmungsmethode.

Das vom Fachgremium Altlasten-Analytik (FGAA) entwickelte Verfahren zur MKW-Bestimmung in Feststoffen aus dem Altlastenbereich (kurz FGAA-Verfahren, [1]) basiert ebenfalls auf einer gaschromatographischen Bestimmung. Dadurch können neben quantitativen Ergebnissen auch qualitative Schlussfolgerungen über Mineralöltyp, Siedebereich und eventuell über charakteristische Einzelverbindungen, wie z.B. PAK und biogene Kohlenwasserstoffe, gezogen werden.

Zwischen dem FGAA-Verfahren und dem Verfahren ISO/DIS 16703 (kurz ISO-Verfahren, [2]) bestehen sowohl Gemeinsamkeiten, wie z.B. bei der Extraktion unter Verwendung von *ACETON* als polarer Vermittlerkomponente, der Extraktreinigung mittels *FLORISIL*, der Messmethode (GC-FID) sowie der Integration zwischen *N-DECAN* und *N-TETRACONTAN*. Auf der anderen Seite existieren bei einigen Verfahrensschritten wesentliche Unterschiede zwischen beiden Verfahren, so z.B. bei der Extraktreinigungs-Technik und den Schritten zur *ACETON*-Entfernung sowie das anfängliche Phasen/Volumenverhältnis (S/L).

Das FGAA-Verfahren ist im Gegensatz zum ISO-Verfahren so konzipiert, dass ausreichend Extrakt für die Bestimmung weiterer Parameter, wie z.B. PAK, OCP oder PCB vorhanden ist.

Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes war es, die wesentlichen Schwachstellen des FGAA-Verfahrens sowie des ISO-Verfahrens aufzudecken, Wege zur Optimierung einzelner Verfahrensschritte aufzuzeigen und beide Verfahren miteinander zu vergleichen.

2 Untersuchungsmaterialien

Die Auswahl der Probenmaterialien (Art und Umfang) erfolgte auf der Grundlage des zwischen BAM und HLUG vereinbarten Projektkonzeptes.

Für die Untersuchungen wurden Materialien verschiedener Herkunft und Zusammensetzung verwendet:

- 5 Böden
- 5 Biomaterialien
- 5 Kunststoffmaterialien

Böden

Die Auswahl geeigneter Versuchsböden wurde in Zusammenarbeit mit dem HLUG vorgenommen. Die Bereitstellung ausreichender Mengen von 3 Untersuchungsmaterialien erfolgte durch die Fa. Umweltschutz Nord GmbH & Co. in Ganderkesee/Bremen. Bei den bereitgestellten Materialien handelte es sich um mineralölkontaminierte Böden, die zur biologischen Sanierung (Boden 1 und Boden 2, siehe Tab. 1) bzw. zur thermischen Sanierung (Boden 3) vorgesehen waren.

Zwei weitere Böden stammten von Standorten ehemaliger Gaswerke - aus dem Brandenburger Raum (Gaswerk-1) sowie aus dem Süden Berlins (Gaswerk-2), von denen ausgewählte Siebfraktionen bereits in BAM-Altlasten-Ringversuchen eingesetzt wurden. Diese Böden enthielten hauptsächlich PAK und nur untergeordnete Anteile an MKW. Diese Böden wurden daher ausschließlich zur Untersuchung genereller Verfahrensmerkmale verwendet.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der relevanten Sekundärmerkmale der 5 verwendeten Versuchsböden.

Tab. 1: Charakterisierung der 5 verwendeten Versuchsböden

Nr.	Bodenbezeichnung	Herkunft	Korngröße (mm)	pH-Wert in H ₂ O	CHN (%)			TS (%)
					C	H	N	
1	Waschstraße	U-Nord*	< 2	7,5	2,7	1,0	0,05	93,2
2	Rohöl-Boden	U-Nord	< 2	4,9	4,9	4,4	0,15	67,2
3	MKW/PAK-Boden	U-Nord	< 2	9,3	6,1	2,9	0,07	79,5
4	Gaswerk-1	BAM	0,25 - 0,5	7,1	2,3	0,2	n.n.	99,0
5	Gaswerk-2	BAM	0,25 - 0,5	7,6	1,5	0,2	n.n.	98,6

* Fa. Umweltschutz Nord GmbH & Co. (Ganderkesee/Bremen)

In Absprache mit dem HLUG wurde von den Originalböden 1 bis 3 jeweils die Kornfraktion $< 2 \text{ mm}$ abgesiebt, am Überkopfschüttler homogenisiert und bei 4°C dunkel gelagert. Durch dieses Aufbereitungsverfahren sollte der ursprüngliche Charakter der Böden weitgehend erhalten bleiben. Die Böden 4 und 5 wurden bereits 1999 an der BAM aufbereitet (luftgetrocknet, in Kornfraktionen gesiebt und homogenisiert).

Biomaterialien

Im Hinblick auf die bei der biologischen Bodensanierung verwendeten Substrate sollten in diesem Projekt für biologische Reinigungsverfahren typische Zuschlagsstoffe (Rindenmulch, Grünschnitt) sowie weitere Biomaterialien untersucht und der Einfluss durch biogene Kohlenwasserstoffe analysiert werden. Folgende Biomaterialien wurden ausgewählt:

Tab. 2: Biomaterialien

Bezeichnung	Merkmale	TS (%)
Rindenmulch	Handelsüblich abgepackt, grob/heterogen, stückig belassen	49,0
Grünschnitt	Frisch gemähter Rasen (sehr feucht), Kantenlänge ca. 3-4 cm	17,5
Sägespäne	Mit entfetteter Kreissäge zerkleinerte Euro-Palette (Fichte), ca. $< 1 \text{ mm}$	94,3
Frischkompost	Organische Abfälle (Fa. U-Nord), sehr heterogen, „Mischprobe“	52,8
Waldboden	Mischprobe aus Mischwald ($< 2 \text{ mm}$ gesiebt)	79,3

Die in Tabelle 2 aufgeführten Biomaterialien wurden ohne weitere Vorbehandlung bzw. Aufbereitung für die Untersuchungen eingesetzt. Dadurch waren Inhomogenitäten nicht auszuschließen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag hier vielmehr auf der Gewinnung organischer Extrakte, die zur stichprobemäßigen Analyse - quantitativer und qualitativer Art – gedacht waren. Auch bei einer homogenisierten Probe eines der o.g. Materialien könnte nicht von einer Repräsentativität für die spezielle Matrix (z.B. Rindenmulch) ausgegangen werden.

Kunststoffmaterialien

Unter dem Begriff „Kunststoffe“ werden in diesem Kapitel sowohl verschiedene Plastikmaterialien als auch Gummi verstanden. Für die Untersuchungen wurden einige typische Haushalts- und Abfallmaterialien ausgewählt. Kunststoffe kommen als Materialien in Betracht, die Störeinflüsse auf die MKW-Bestimmung ausüben können –

einerseits durch enthaltene Kohlenwasserstoffe selbst und andererseits durch mitextrahierte „Nicht-MKW“, wie z.B. Additive. Zudem ist bekannt, dass Kunststoffe bei Anwesenheit von *ACETON* in unterschiedlichem Maße angelöst werden können und dadurch ebenfalls Interferenzen bei der MKW-Analytik auftreten könnten.

Tab. 3: Kunststoffmaterialien

Bezeichnung	Merkmale	Vorbehandlung	in <i>ACETON</i> löslicher Anteil (%)
Kabelmahlgut-1	PVC/PE-Kabelummantelung (PCB-frei)	Zerkleinert mit Hilfe einer N ₂ (liq.) - gekühlten Schneidmühle (0,5-1 mm)	19,3
Kabelmahlgut-2	PVC/PE-Kabelummantelung (PCB-haltig)	Zerkleinert mit Hilfe einer N ₂ (liq.) - gekühlten Schneidmühle (0,5-1 mm)	25,1
Haushaltplastik-1	Mischprobe aus Plastiktüte, Joghurtbecher und PE-Mehrwegflasche (fettfrei)	Mit Schere auf ca. < 10 mm zerkleinert	0,1
Haushaltplastik-2	Mischprobe aus Wurst- und Butterverpackungen (fetthaltig)	Mit Schere auf ca. < 10 mm zerkleinert	9,9
Gummi	Haushalts-Ringgummis	ohne Vorbehandlung	8,2

Die in Tabelle 3 aufgeführten Materialien wurden vor der Untersuchung zerkleinert. Die Kabelmaterialien wurden zusätzlich siebfractioniert (0,5-1 mm) und homogenisiert.

3 Extraktion

Zwei Themenbereiche standen im Mittelpunkt der Untersuchungen zu diesem Arbeitsschritt, die bereits des öfteren Gegenstand kontroverser Diskussionen waren. Dazu gehörten die Untersuchung des Feststoff / Lösungsmittel-Verhältnisses (ISO-Verfahren) sowie die Klärung der Phasenverhältnisse bei der Extraktion (FGAA-Verfahren).

3.1 Feststoff / Lösungsmittel-Verhältnis

Problem:

Das Feststoff / Lösungsmittel-Verhältnis (**S/L-Verhältnis**), d.h. das Verhältnis von Probeneinwaage (g) zu Extraktionsmittelvolumen (mL), wird beim ISO-Verfahren aus zwei Gründen als problematisch angesehen:

- relativ hohes S/L-Verhältnis von 20 g Boden zu 10 mL HEPTAN (**S/L: 2 g/mL**)
- Probleme der vollständigen Rückgewinnung des HEPTAN-Extraktes für die Extraktreinigung

Das hohe S/L-Verhältnis von 2 g/mL beim ISO-Verfahren könnte eventuell dazu führen, dass nicht alle unpolaren Bodeninhaltsstoffe im HEPTAN-Extrakt gelöst werden können (unvollständige Extraktionsausbeute) und somit ein zu geringer MKW-Gehalt resultiert. Das spielt vor allem bei hochkontaminierten Böden und Verbindungen eine Rolle, die eine geringe Löslichkeit in HEPTAN haben, wie z.B. bei PAK.

Das ISO-Verfahren sieht die Verwendung des gesamten Extraktvolumens (10 mL) für die Extraktreinigung vor. Unterschiedliche Extrakt-Rückgewinnungsraten führen daher zwangsläufig zu unterschiedlichen Extrakt/FLORISIL-Verhältnissen und beeinträchtigen somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Das FGAA-Verfahren geht von einem wesentlich geringen S/L-Verhältnis aus:

1. Stufe: 20 g Boden¹ / 50 mL Petrolether \Rightarrow S/L-Verhältnis: 0,40 g/mL
2. Stufe: 0,4 g/mL x 1,7 (Anreicherungsfaktor) \Rightarrow **S/L-Verhältnis: 0,68 g/mL**

Folglich ist der für den Reinigungsschritt vorbereitete Extrakt beim ISO-Verfahren dreimal konzentrierter (S/L-Verhältnis: 2 g/mL) als beim FGAA-Verfahren (S/L-Verhältnis: 0,68 g/mL).

¹ Je nach Homogenität und Belastung der Probe werden 10 - 25 g Boden zur Analyse verwendet

Ergebnisse:

Ausgangspunkt der Untersuchungen war das in ISO/DIS 16703 festgelegte Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis von 2 g/mL. Durch schrittweise Verringerung dieses Verhältnisses auf S/L: 0,4 g/mL sollte der Einfluss auf die resultierenden MKW-Gehalte ermittelt werden. Darüber hinaus wurden die Extrakte jeweils vor und nach der Extraktreinigung gaschromatographisch untersucht.

Die Versuche wurden mit Boden Nr.3 (MKW/PAK-Boden, hoch belastet mit MKW und PAK) durchgeführt. Als einheitliche Verfahrensparameter wurden gewählt:

20 g Bodeneinwaage, Extraktion mit ACETON/HEPTAN (2:1), Ultraschall (1 Stunde, 40°C). Die Extrakte wurden zur Entfernung des ACETONS entsprechend des ISO-Verfahrens zweimal mit WASSER gewaschen. Für die Reinigung wurden einheitliche Bedingungen gewählt (8 mL Extrakt versetzt mit 1,5 g FLORISIL). Die Ergebnisse, resultierend jeweils aus Doppelbestimmungen, sind in Abbildung 1 dargestellt.

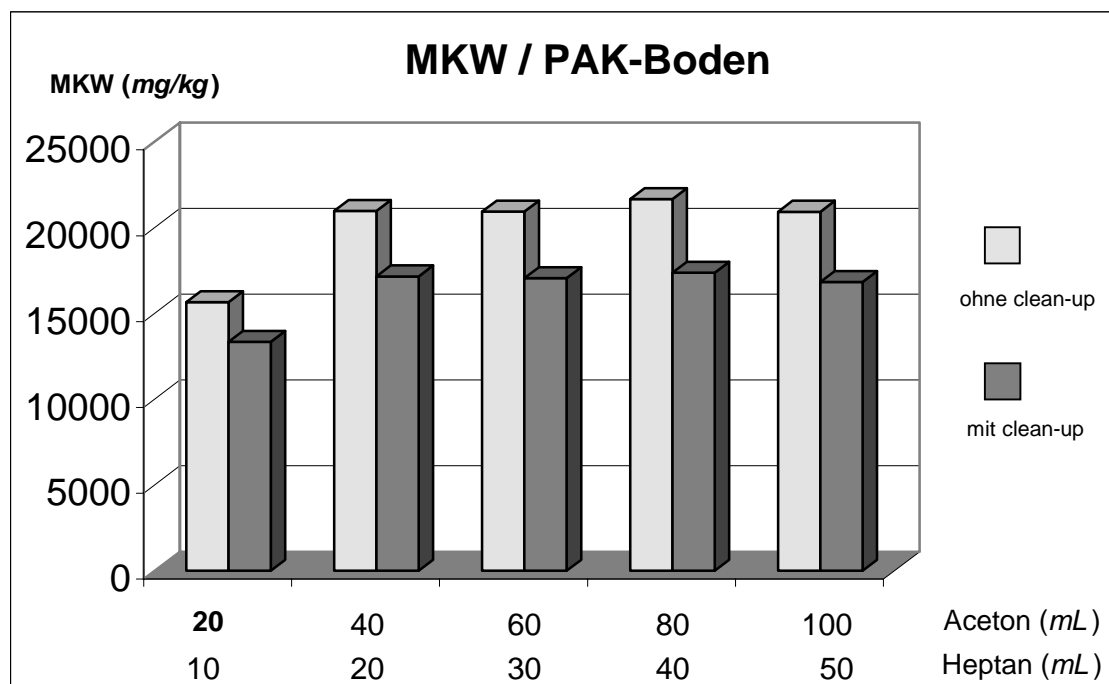


Abb. 1: Extraktion von Versuchsboden 3 (MKW/PAK-Boden, 20 g Eingwaage) mit unterschiedlichen Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnissen; vor und nach Extraktreinigung über FLORISIL

Die MKW-Gehalte für die S/L-Verhältnisse 1 g/mL (20 g Boden, 40 mL ACETON, 20 mL HEPTAN) bis S/L = 0,4 g/mL (20 g Boden, 100 mL ACETON, 50 mL HEPTAN) liegen in einem vergleichbaren Bereich. Das trifft sowohl auf die Werte ohne Extraktreinigung als auch für die Werte mit Extraktreinigung zu, die im Durchschnitt ca. 20 % geringer waren.

Lediglich die ISO-Variante mit einem Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis von 2 g/mL (20 g Boden, 20 mL ACETON, 10 mL HEPTAN) lieferte MKW-Gehalte, die im Durchschnitt ca. 24 % unter denen der anderen S/L-Varianten lagen.

Dieser Versuch zeigte, dass das ISO-Verfahren bei einem hoch mit MKW belasteten Boden (ca. 17.000 mg/kg) ein unzureichendes Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis vorsieht. Durch Verdoppelung der Extraktionsvolumina (40 mL ACETON, 20 mL HEPTAN) bei gleicher Bodeneinwaage (20 g) wurden die gleichen MKW-Gehalte erhalten wie bei einer weiteren Verringerung des Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnisses. Diese Aussage ist sicherlich dann einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wenn noch höhere MKW-Gehalte im Feststoff vorliegen.

Abbildung 2a zeigt die FID-Chromatogramme von Versuchsboden 3 nach Extraktion mit 40 mL ACETON und 20 mL HEPTAN (ohne und mit Extraktreinigung).

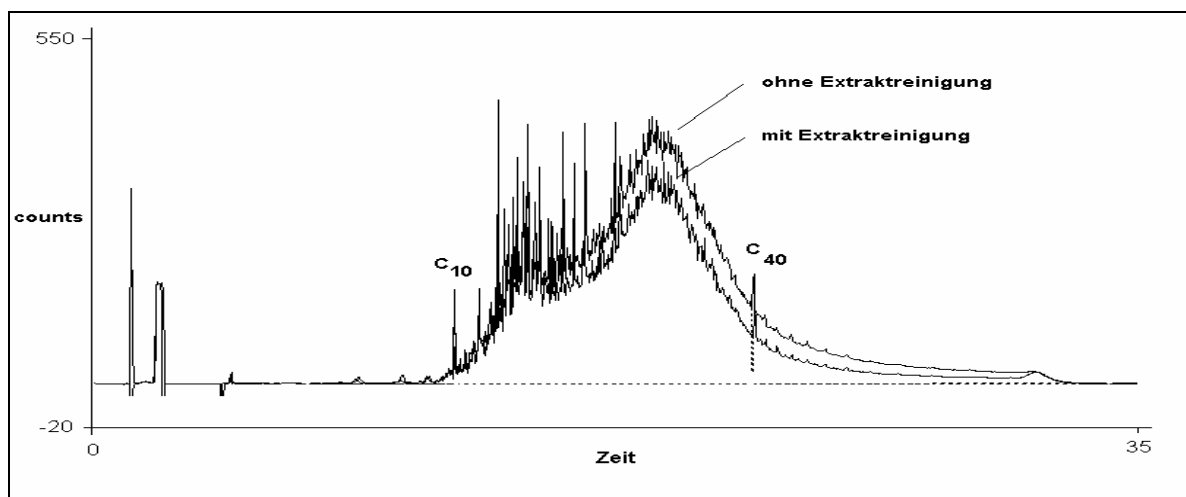


Abb. 2a: Gaschromatogramme² der Probe: MKW / PAK-Boden (nach Extraktion mit S/L-Verhältnis 1 g/mL, 40 mL ACETON + 20 mL HEPTAN) vor und nach FLORISIL-Extraktreinigung

Deutlich erkennbar ist die Verringerung der Peakfläche bei dem über FLORISIL gereinigten Extrakt im hochsiedenden Bereich des Chromatogramms. Im vorderen Bereich der Chromatogramme (vor der „Bergspitze“) eluieren die PAK, die auch nach der Extraktreinigung (Schüttelmethode) noch in der Probe enthalten sind. Die Abbildungen 2b und 2c zeigen den entsprechenden Retentionsbereich von 12,5 bis 18 Minuten, in dem die PAK deutlich sichtbar sind.

² Die dargestellten Chromatogramme sind nach Subtraktion eines HEPTAN-Chromatogramms, das unter zeitlich nahen Messbedingungen aufgenommen wurde, integriert.

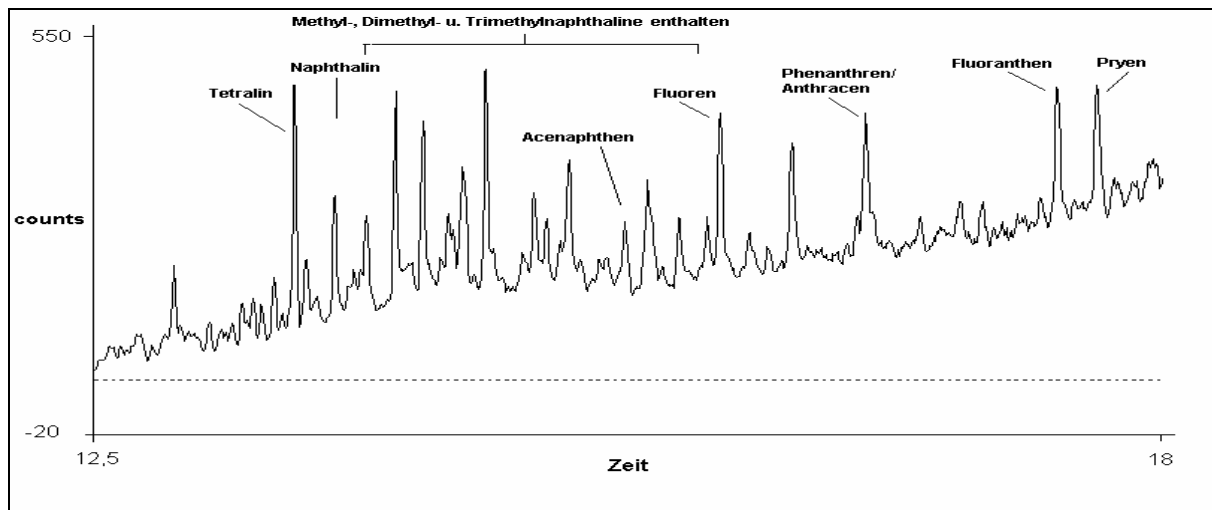


Abb. 2b: Gaschromatogramm der Probe: MKW / PAK-Boden (ohne Extraktreinigung). Retentionsbereich zwischen 12,5 und 18 Minuten aus Abb. 2a

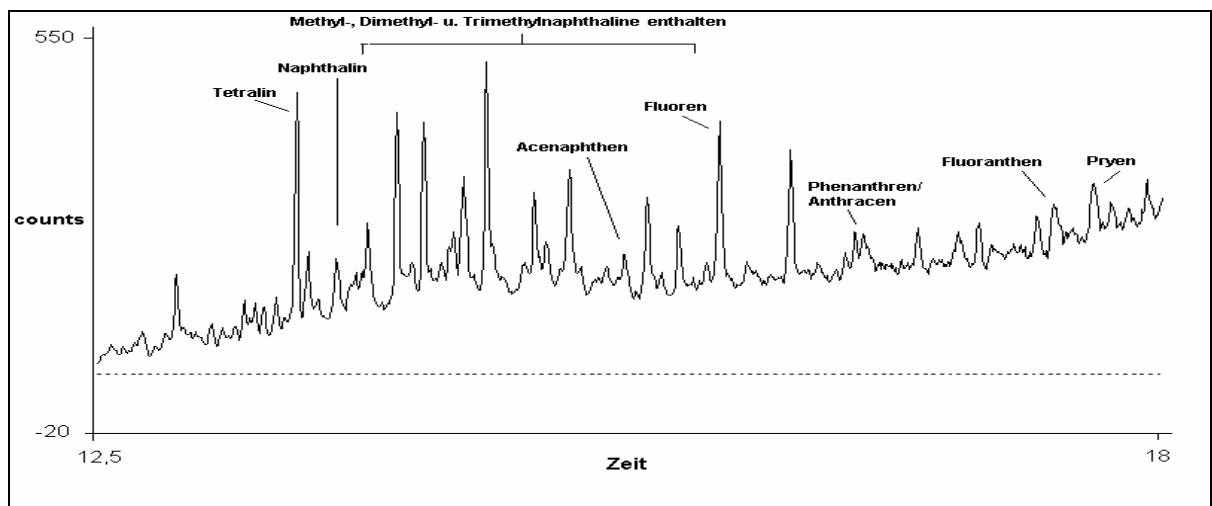


Abb. 2c: Gaschromatogramm der Probe: MKW / PAK-Boden (mit Extraktreinigung). Retentionsbereich zwischen 12,5 und 18 Minuten aus Abb. 2a

Die PAK wurden sowohl mittels GC-MS als auch mittels GC-FID unter Verwendung von PAK-Standardsubstanzen (Standardlösung der 16 EPA-PAK) identifiziert. In dem abgebildeten Bodenextrakt ohne Extraktreinigung sind auch die höhermolekularen PAK-Komponenten der EPA-Liste enthalten, wie *BENZ[A]ANTHRACEN*, *CHRYSEN*, *BENZO[B]-* und *BENZO[K]FLUORANTHEN*, *BENZO[A]PYREN*, *INDENO[1,2,3-CD]PYREN*, *DIBENZ[A,H]ANTHRACEN* und *BENZO[GHI]PERYLEN*. Diese Verbindungen sind jedoch zu geringen Anteilen im Bodenextrakt enthalten und daher nicht im FID-Chromatogramm sichtbar, sondern nur über ihre spezifischen Massenspektren identifizierbar.

Ein Vergleich der Abbildungen 2b und 2c verdeutlicht den Einfluss der Extraktreinigung auf die PAK-Wiederfindung. Insbesondere die höhermolekularen PAK-Komponenten werden durch den Reinigungsschritt aus dem Extrakt entfernt (siehe auch Kap. 5.2.2).

3.2 Phasenverhältnisse

Sowohl beim ISO-Verfahren als auch beim FGAA-Verfahren treten nach der Extraktion Probleme durch ungelöste Phasenverhältnisse auf.

Wie bereits in Kap.3.1 angedeutet, besteht beim ISO-Verfahren das Problem der vollständigen Rückgewinnung von 10 mL *HEPTAN*-Extrakt (für die Vergleichbarkeit der Extraktreinigung notwendig) nach zwei Auswaschschritten mit *WASSER*. Hauptursache dafür sind Feststoff- bzw. Emulsionsschichten zwischen der oberen *HEPTAN*-Phase und der unteren *ACETON/WASSER*-Phase.

Anhand der 5 verschiedenen Versuchsböden wurden die Wiederfindungsraten für das *HEPTAN*-Extraktvolumen beim ISO-Verfahren ermittelt, das für die nachfolgende Reinigung zur Verfügung steht. 20 g Boden wurden direkt in einem 80 mL-Zentrifugenglas mit 20 mL *ACETON* und 10 mL *HEPTAN* extrahiert, bevor der Extrakt im Zentrifugenglas mit *WASSER* (ca. 34 mL) aufgefüllt, geschüttelt und anschließend mit ca. 2.000 g ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$) zentrifugiert wurde. Die obere *HEPTAN*-Phase wurde mit einer Pipette in ein zweites Zentrifugenglas überführt, erneut mit *WASSER* (ca. 69 mL) aufgefüllt, geschüttelt und zentrifugiert.

In Abbildung 3 sind die *HEPTAN*-Volumina nach dem 1. und 2. Waschschrift graphisch dargestellt (Einfachbestimmungen).

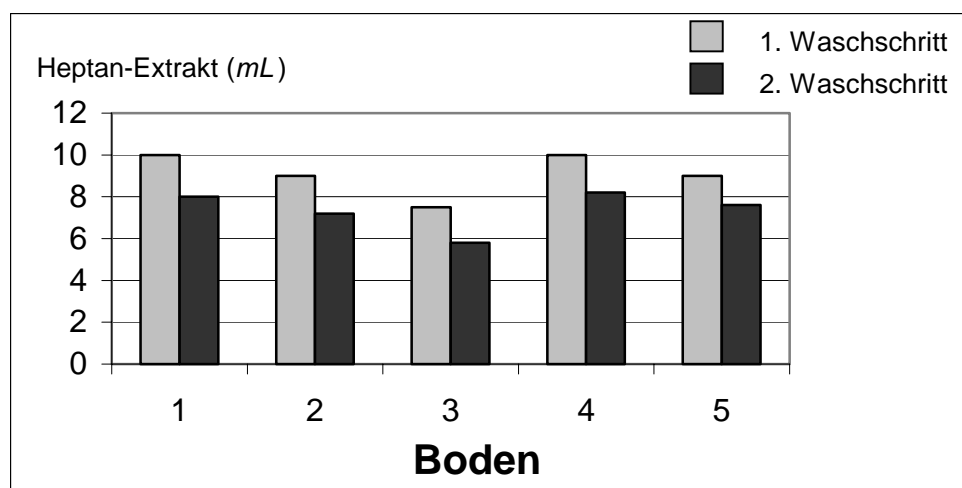


Abb. 3: *HEPTAN*extrakt-Volumina beim ISO-Verfahren nach 1. und 2. Waschschrift und anschließender Zentrifugation (Versuchsböden Nr. 1-5)

Zu den *HEPTAN*-Volumina nach dem 1. Waschschrift tragen auch noch Anteile von *ACETON* bei, die durch den 1. Waschschrift nicht entfernt wurden (siehe Kap.4.1.3). Nach dem

2. Waschschritt beträgt die durchschnittliche HEPTAN-Extraktmenge **7,4 mL** (Mittelwert über 5 Versuchsböden). Diese Menge steht für die nachfolgende Extraktreinigung zur Verfügung.

Wenn keine Zentrifugation nach den Waschschritten durchgeführt wird, gewinnt man wesentlich geringere Extraktvolumina zurück. Das kann in einigen Fällen dazu führen, dass eine Extraktreinigung mit 3 g FLORISIL unmöglich wird.

Zudem spielt der subjektive Faktor bei der Extrakt-Rückgewinnung eine Rolle, so dass die für die Extraktreinigung verfügbare Extraktmenge stark differieren kann. Für MKW als operationellen Parameter ist es jedoch wichtig, dass vergleichbare Analysenbedingungen vorliegen.

Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen sollte ein größeres HEPTAN- (u. ACETON-) -volumen für die Extraktion angestrebt werden, vom dem ein definierter Teil zur Extraktreinigung verwendet werden könnte. Diese Vorgehensweise stände im Einklang mit den Erkenntnissen aus Kap.3.1 (Verringerung des Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnisses beim ISO-Verfahren).

Das FGAA-Verfahren beinhaltet ein anderes „Phasenproblem“, genauer zwei Probleme. Das eigentliche Phasenproblem ergibt sich aus den Verfahrensvorgaben für die Extraktion:

- 10-25 g Boden, 100 mL ACETON, 50 mL WASSER, 40 g NaCl und 50 mL PETROLETHER

Für die Berechnung des Endergebnisses wird von insgesamt 150 mL organischer Phase (ACETON + PETROLETHER) ausgegangen (vgl. Kap. 9 des FGAA-Verfahren). Auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen trägt diese Vereinfachung zu einem systematischen Fehler bei:

In einem orientierenden Versuch wurde das Volumen an organischer Phase nach der Extraktion lt. FGAA-Methode ermittelt. Dazu wurden die 5 Versuchsböden sowie ein Leerwert (ohne Boden) in einer verschließbaren, graduierten 250 mL-Mensur für 6 Stunden auf einem Horizontalschütter extrahiert. Anschließend wurde eine Phasentrennung abgewartet und das Volumen der oberen organischen Phase abgelesen.

Im Ergebnis dieser Untersuchung wurde ein Volumen von ca. 131 ± 4 mL an organischer Extraktphase ermittelt (Leerwert: 139 ± 1 mL). Im Zuge der Wiederholbarkeitsermittlung stellten sich relativ hohe Schwankungen bei der Bestimmung des Extraktphasenvolumens heraus, die auf unterschiedlich starke Emulsionsschichten zwischen wässriger und organischer Phase zurückzuführen waren.

Anmerkung: Diese Schwankungen und die sich einstellende Emulsionsschicht war im FGAA der Grund für die Vereinfachung der Berechnung des Endergebnisses konventionell über das Gesamtvolumen der eingangs für die Extraktion eingesetzten Lösungsmittel, da die Differenz max. 10 % beträgt und somit erst an der zweiten signifikanten Stelle in das Ergebnis eingeht.

Daher war diese Methode zur Bestimmung des Extraktphasenvolumens nicht geeignet und wurde durch eine Methode ersetzt, die unabhängig von der Stärke der Emulsionsschicht ist:

Der lt. FGAA-Methode für die Extraktion zu verwendende *PETROLETHER* wurde zuvor mit *N-DECAN* (C_{10}) in einer Konzentration von 1 mg/mL versetzt. Nach erfolgter Extraktion (lt. FGAA-Methode) wurden genau 10 mL organischer Extrakt abgenommen und mit den internen Standards *N-NONAN* (C_9) und *N-UNDECAN* (C_{11}) versetzt. Diese resultierende Lösung wurde zur Verringerung des *ACETON*gehalts mit *N-HEPTAN* auf 100 mL aufgefüllt und anschließend mittels GC-FID untersucht. Der Leerwert (ohne Boden) wurde analog durchgeführt.

Als Referenzlösung diente ein Gemisch aus 100 mL *ACETON* und 50 mL *PETROLETHER* (C_{10} enthaltend), das in der gleichen Weise wie die organischen Bodenextrakte weiterbehandelt wurde, d.h. ein 10 mL Aliquot wurde mit Interner Standardlösung versetzt und anschließend mit *HEPTAN* verdünnt.

Folgende GC-Bedingungen wurden für diesen Versuch gewählt:

Ofen-Prog.: 50°C (10 min) → 170°C (0 min), Heizrate: 20°C/min
170°C (0 min) → 360°C (15 min), Heizrate: 30°C/min

Injektionsvol.: 3 µL

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch Bestimmung der Peakflächenverhältnisse (PFV) von

$$PFV = \frac{C_{10}}{C_9 + C_{11}}$$

Die Bestimmung der jeweiligen Extraktvolumina erfolgte unter Berücksichtigung des Peakflächenverhältnisses der Referenzlösung (= 150 mL).

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse der Extraktphasenbestimmung graphisch dargestellt. Die Standardabweichungen resultieren jeweils aus Vierfachbestimmungen. Boden 3 (MKW/PAK-Boden) konnte für diese Bestimmungsmethode nicht verwendet werden, da im GC-Retentionsbereich zwischen C_9 und C_{11} Störkomponenten eluierten.

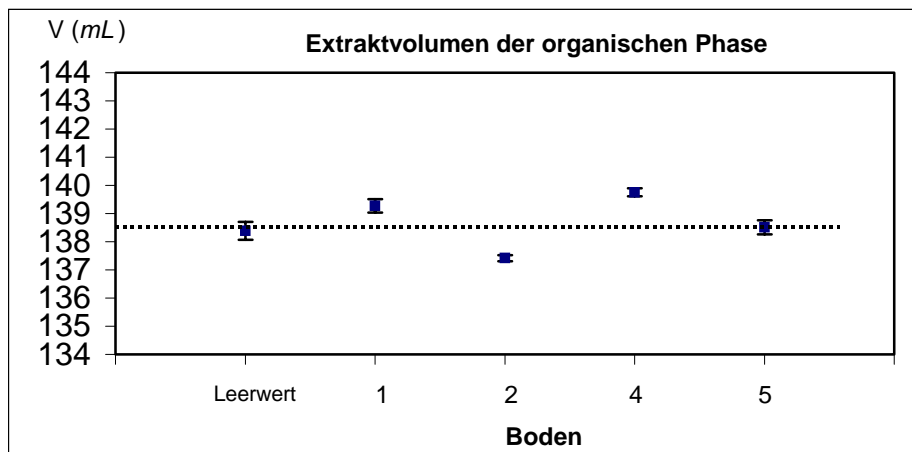


Abb. 4: Volumen der oberen organischen Extrakt-Phase nach der Extraktion lt. FGAA-Verfahren

Deutlich zu erkennen ist aus Abbildung 4 die hohe Präzision der verwendeten Methode für die Extraktvolumenbestimmung (mittlere Wiederholstandardabweichung nach Vierfachbestimmungen ca. 0,2 %).

Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen dem Leerwert und den Bodenextrakten festgestellt werden. Das mit dieser Methode ermittelte Volumen des Leerwertes ($138,4 \pm 0,3 \text{ mL}$) stimmt sehr gut überein mit dem entsprechenden Wert der „Ablesemethode“ ($139 \pm 1 \text{ mL}$).

Das mittlere Volumen an organischer Phase nach der Extraktion beträgt $138,7 \pm 1,8 \text{ mL}$ (Mittelwert der Mittelwerte aus Abbildung 4 und dessen zweifacher Standardabweichung). Aufgrund dieses Resultats ergibt sich ein systematischer Fehler des FGAA-Verfahrens von ca. +8 % (tatsächlich $138,7 \text{ mL}$ statt 150 mL). Das heißt, die nach dem FGAA-Verfahren berechneten Ergebnisse liegen ca. 8 % höher, als ihnen nach der Quantifizierung durch externe Kalibrierung zukommt.

Dieser systematische Fehler könnte durch einfache Anpassung der Berechnungsvorschrift vermieden werden. Auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass MKW ein Konventionsparameter ist, sollten systematische Fehler – soweit erkannt – eliminiert werden. Systematische Verfahrensfehler spielen keine Rolle bei der Vergleichbarkeit von Ergebnissen, die mit der gleichen Methode gewonnen werden. Systematische Fehler beeinträchtigen jedoch die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Verfahren (z.B. FGAA- und ISO-Verfahren).

Das zweite „Phasenproblem“ beim FGAA-Verfahren ist vergleichbar mit dem o.g. Problem des ISO-Verfahrens.

Nachdem das 1. Aliquot des Extraktes (50 mL) mit 50 mL WASSER gewaschen wurde, erhält man nach Phasentrennung eine obere PE-Phase, eine untere ACETON/WASSER-Phase sowie eine mehr oder weniger starke Zwischen-Phase bestehend aus Partikeln, die zuvor in ACETON gelöst vorlagen. Für den weiteren Prozess ist jedoch an dieser Stelle die vollständige (!) Rückgewinnung der PE-Phase notwendig.

An dieser Stelle des Verfahrens würde sich ein Zentrifugations-Schritt anbieten, um eine saubere Phasentrennung zu erreichen. Alternativ dazu kann der Extrakt (mit Emulsions-schicht) über einen Filter mit NATRIUMSULFAT gegeben und anschließend mit PE nachgespült werden.

Probleme, die im Zusammenhang mit dieser geschilderten Tatsache stehen, sind im Rahmen der Untersuchung von Boden 1 (Waschstraße) aufgetreten (siehe dazu Kap.7).

4 Extraktaufbereitung

Unter „Extraktaufbereitung“ werden hier die Arbeitsschritte verstanden, die nach der Extraktion mit dem Abtrennen von Feststoff und *ACETON* beginnen und vor der Extraktreinigung enden. Dazu gehört bei beiden Verfahren die Entfernung des *ACETONS* aus dem Extrakt. Beim FGAA-Verfahren ist zusätzlich ein Umlöseschritt von *PETROLETHER* nach *N-HEPTAN* vorgesehen.

Ziel der Extraktaufbereitung ist die vollständige Entfernung von *ACETON* aus dem *HEPTAN*-Extrakt. Dieser Schritt erscheint notwendig, weil *ACETON* die Polarität (Elutropie) des Lösungsmittels (*HEPTAN*) erhöht, was bei der nachfolgenden Extraktreinigung zu einem veränderten Adsorptionsverhalten polarer Verbindungen („Nicht-MKW“) am *FLORISIL* führt.

Es war anzunehmen, dass die Rest-*ACETON*-Konzentration in Bodenextrakten nach „Entfernung“ des *ACETONS* durch Auswaschen mit *WASSER* und Umlösen/Einrotieren (letzteres nur beim FGAA-Verfahren) deutlich unter 1 % liegt. Daher musste eine Methode für die Bestimmung von *ACETON* in *HEPTAN*-Extrakten entwickelt werden, die für diesen Konzentrationsbereich geeignet ist.

4.1 Rest-Aceton-Bestimmung

4.1.1 Methoden zur Rest-Aceton-Bestimmung

GC-Methode

Für die Bestimmung von *ACETON* (in *HEPTAN*) wurde eine GC-FID Methode gewählt, die die Quantifizierung von *ACETON* in einem Bereich von ca. $1 \cdot 10^{-4}$ bis 20 vol-% ermöglicht.

GC-Methode für die *ACETON*-Bestimmung:

Säule: BPX-5 (10 m x 0,32 mm ID x 1 µm Film) + 2 m deaktivierte fused silica
Vorsäule (0,53 mm ID)

Ofen-Prog.: 35°C (5 min) → 30°C/min → 360°C (10 min)

Injektion: On-column, 2 µL

Diese GC-Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn *ACETON* nicht durch andere Substanzen mit ähnlichen Siedepunkten überlagert wird (insbesondere durch Lösungsmittel wie z.B. *PETROLETHER* 40 – 60°C).

IR-Methode

Für die Rest-*ACETON*-Bestimmung wurde zusätzlich eine IR-Methode herangezogen, die unabhängig von den o.g. chromatographischen Überlagerungseffekten sein sollte. Die zu untersuchende Lösung wird dazu in einer NaCl-Filmküvette (hier: 0,995 mm) über einen Wellenzahl-Bereich von 1600 – 1900 cm^{-1} gemessen (FTS-45A FTIR-Spektrometer, Fa. Biorad) und die Carbonyl-Schwingungsbande bei 1722 cm^{-1} über die Extinktion ausgewertet.

Mit den gewählten Bedingungen können *ACETON*-Konzentrationen in einem Bereich von 0,02 – 0,5 vol-% in *HEPTAN* quantifiziert werden. Störungen können bei dieser IR-Methode theoretisch durch Verbindungen mit Carbonylgruppen auftreten, die jedoch in wesentlich geringeren Konzentrationen im Extrakt (und/oder im *PETROLETHER*) zu vermuten sind. Für ein Gemisch *PETROLETHER/N-HEPTAN* (1:9 v/v) (*PETROLETHER*: Merck, Supra Solv) wurde kein messbarer Blindwert bei 1722 cm^{-1} festgestellt.

4.1.2 Rest-Aceton in Bodenextrakten

Mit Hilfe der 5 Versuchsböden wurde das FGAA- und ISO-Verfahren bis zu der Stelle durchgeführt, an der sich die Extraktreinigung anschließen würde. Die erhaltenen Extrakte wurden auf ihre Rest-*ACETON*-Konzentrationen untersucht.

Die Herstellung der Extrakte erfolgte in enger Anlehnung der Vorgaben³ des FGAA- bzw. ISO-Verfahrens. Die Aufarbeitung der Extrakte endete unmittelbar vor der Extraktreinigung. Folgende Rest-*ACETON*-Konzentrationen wurden in den *HEPTAN*-Extrakten ermittelt (jeweils Einfachbestimmungen):

Tab. 4: Rest-*ACETON*-Konzentrationen in Bodenextrakten nach Aufarbeitung der Extrakte entsprechend FGAA- und ISO-Verfahren

Boden	<i>ACETON im HEPTAN-Extrakt (vol-%)</i>	
	FGAA-Verfahren	ISO-Verfahren
Waschstraße	0,06	0,13
Rohöl-Boden	0,33	0,11
PAK-Boden	0,25	0,09
Gaswerk-1	0,20	0,14
Gaswerk-2	0,41	0,12

³ Beim FGAA-Verfahren wurden die Extrakte auf ca. 8,5 mL eingengt (Vorschrift: 9-10 mL)! Beim ISO-Verfahren wurde den Extrakten für den 1. Waschschrift durchschnittlich 34 mL WASSER und für den 2. Waschschrift durchschnittlich 69 mL WASSER zugesetzt.

Die Ergebnisse in Tabelle 4 belegen für beide Verfahren Rest-*ACETON*-Konzentrationen deutlich unter 1 vol-%, jedoch konnte kein Extrakt *ACETON*-frei erhalten werden!

Die Ergebnisse des ISO-Verfahrens wurden zunächst durch die GC-Methode bestimmt und anschließend mittels IR bestätigt. In Abbildung 5 ist das Chromatogramm zur Rest-*ACETON*-Bestimmung von Boden Nr. 5 (nach ISO-Verfahren, 0,12 vol-% *ACETON* im *HEPTAN*-Extrakt) abgebildet.

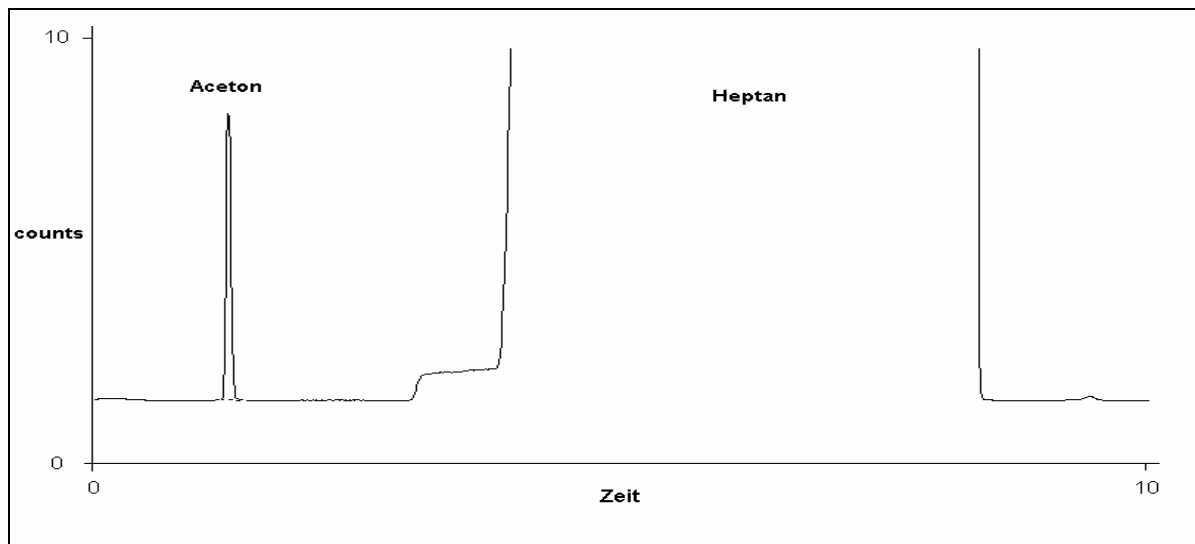


Abb. 5: Rest-*ACETON*-Bestimmung (Boden 5) mittels GC nach Aufarbeitung entsprechend ISO-Verfahren

Beim FGAA-Verfahren konnte die GC-Methode nicht angewendet werden, da die im Extrakt verbliebenen *PETROLETHER*-Reste die *ACETON*-Bestimmung störten (Abb. 6). In diesem Fall konnte ausschließlich die IR-Methode angewendet werden (Abb. 7).

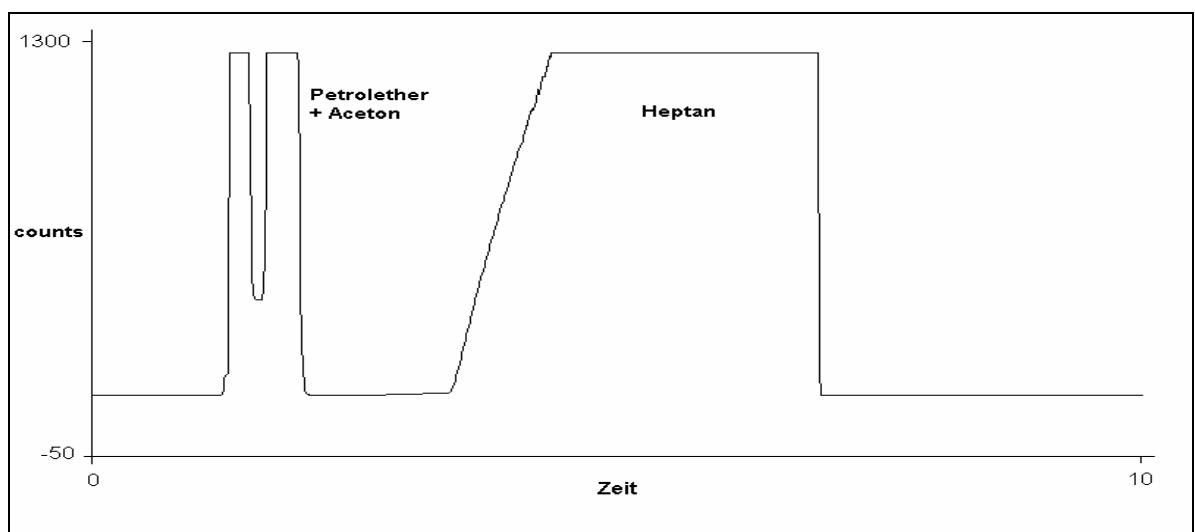


Abb. 6: Rest-*ACETON*-Bestimmung (Boden 5) mittels GC nach Aufarbeitung entsprechend FGAA-Verfahren

In Abbildung 6 erkennt man die Überlagerung von *ACETON* durch *PETROLETHER* des Siedebereiches 40 – 60°C. Der *HEPTAN*-Peak ist dementsprechend kleiner (vgl. dazu Abb.5, kein *PETROLETHER* enthalten). Der „unförmige“ *HEPTAN*-Peak resultiert aus der hohen Abschwächung des FID-Signals verbunden mit der geringen Ofentemperatur (35°C).

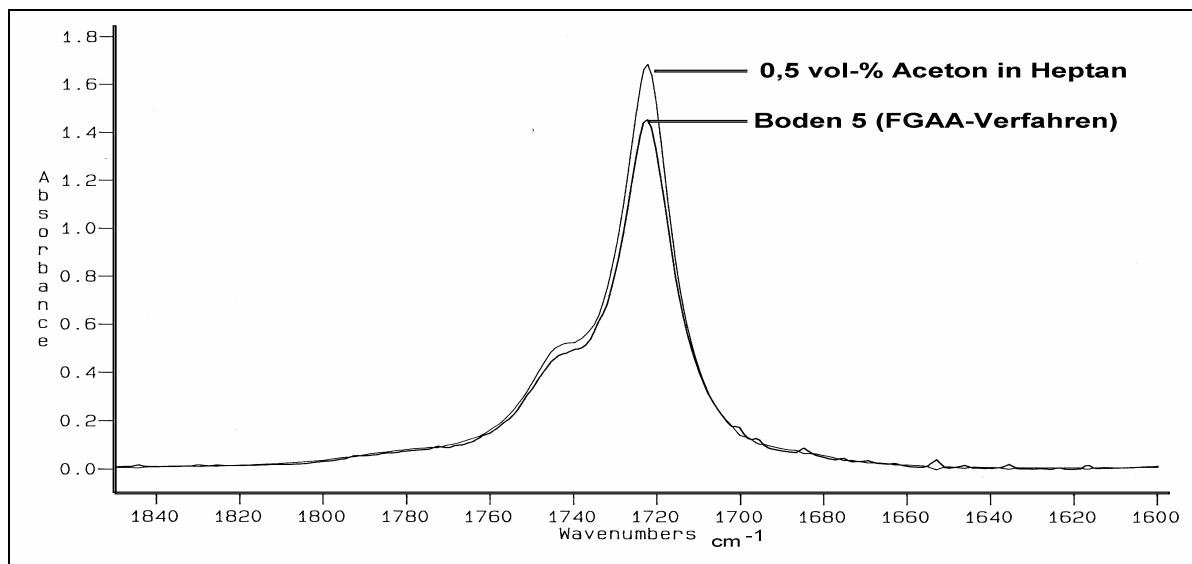


Abb. 7: IR-Spektrum von Boden 5 (nach FGAA-Verfahren) im Vergleich mit einer Kalibrierlösung (0,5 vol-% *ACETON* in *HEPTAN*).

Die relativ hohen Rest-Aceton- sowie *PETROLETHER*-Konzentrationen waren gerade beim FGAA-Verfahren etwas überraschend, da man aufgrund der speziellen Aufarbeitungsprozedur (Auswaschen mit *WASSER*, anschließendes Einengen und Umlösen in *HEPTAN*) bis jetzt von einer vollständigen *ACETON*-Entfernung ausgegangen war. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die FGAA-Extrakte sogar bis ca. 8,5 mL am Rotationsverdampfer eingengt.

Das ISO-Verfahren basiert im Gegensatz zum FGAA-Verfahren auf dem zweimaligen Auswaschen der Extrakte mit *WASSER*. Dabei werden alle Waschschrte in einem 80 mL Zentrifugenglas vorgenommen. Aus diesem Grund ist die *WASSER*-Menge begrenzt, die dem Extrakt zugesetzt werden kann (siehe Fußnote Nr. 3). Zur Zeit ist aufgrund von Sicherheitsbedenken noch nicht geklärt, ob bzw. wie der Zentrifugationsschritt im ISO-Verfahren Bestand haben kann. Es muss jedoch in jedem Fall gewährleistet werden, dass *ACETON* möglichst vollständig aus dem Extrakt entfernt wird.

Aus diesem Grund wurden systematische Untersuchungen zur Problematik der *ACETON*-entfernung durchgeführt, mit dem Ziel, eine einfache Berechnungsgrundlage für die Vorhersage des *ACETON*-gehalts in *HEPTAN*-Extrakten zu erhalten.

4.1.3 Berechnung von Rest-Aceton-Konzentrationen

Grundlage der *ACETON*-entfernung durch Auswaschen ist die Verteilung von *ACETON* zwischen wässriger Phase und *HEPTAN*-Phase. Es gilt der Verteilungskoeffizient α :

$$\alpha = \frac{C_{Ac}^{Hep}}{C_{Ac}^{H2O}} \quad \text{Gl. 1}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \text{WASSER/HEPTAN-Verteilungskoeffizient für ACETON} \\ C_{Ac}^{Hep} &= \text{ACETON-Konzentration in HEPTAN (v/v)} \\ C_{Ac}^{H2O} &= \text{ACETON-Konzentration in WASSER (v/v)} \end{aligned}$$

Liegen definierte Mengen *ACETON*, *HEPTAN* und *WASSER* vor, so lässt sich der Verteilungskoeffizient α nach Gl. 2 berechnen. Gleichung 2 ist eine Näherung, da von einer unbeeinflussten Volumenadditivität von *ACETON/WASSER*- bzw. *ACETON/HEPTAN*-Gemischen ausgegangen wird⁴.

$$\alpha = \frac{\frac{V_{Ac}^{Hep}}{V_{Hep} + V_{Ac}^{Hep}}}{\frac{V_{Ac} - V_{Ac}^{Hep}}{V_{H2O} + (V_{Ac} - V_{Ac}^{Hep})}} \quad \text{Gl. 2}$$

$$V_{Ac}^{Hep} = \text{ACETON-Volumen in HEPTAN}$$

$$V_{Hep} = \text{gesamtes HEPTAN-Volumen}$$

$$V_{Ac} = \text{gesamtes ACETON-Volumen}$$

$$V_{H2O} = \text{gesamtes WASSER-Volumen}$$

⁴ Die Volumenkontraktionen bei *ACETON/WASSER*-Gemischen (1:1 v/v) beträgt ca. 4 %; bei weiterer Verdünnung mit *WASSER* wird keine weitere Volumenkontraktion beobachtet, so dass die relative Volumenkontraktion abnimmt. Die Volumenausdehnung bei *ACETON/HEPTAN*-Gemischen beträgt für die zu betrachtenden Volumenverhältnisse ≤ 1 %.

Ist der Verteilungskoeffizient bekannt, kann V_{Ac}^{Hep} (das gesuchte *ACETON*-Volumen im *HEPTAN*-Extrakt) durch Lösung einer quadratischen Gleichung ermittelt werden (siehe Gl. 4). Ziel war es demnach zuerst, den Verteilungskoeffizienten zu bestimmen.

Voruntersuchungen ergaben, dass **der Verteilungskoeffizient nicht konstant für verschiedene *ACETON/WASSER/HEPTAN* Verhältnisse** ist. Des Weiteren zeigte sich, dass das Verteilungsverhältnis von *ACETON* zwischen *WÄSSRIGER* und *HEPTAN*-Phase weit auf der Seite von *WASSER* liegt. Setzt man also voraus, dass genügend *HEPTAN* vorhanden ist, so sollte der Verteilungskoeffizient hauptsächlich vom *WASSER/ACETON*-Verhältnis abhängen. Im Folgenden wurden verschiedene *ACETON/WASSER/HEPTAN*-Gemische definierter Zusammensetzung hergestellt. Anschließend wurde die *ACETON*-Konzentration in *HEPTAN* (bzw. V_{Ac}^{Hep}) bestimmt. Daraus konnte der Verteilungskoeffizient nach Gleichung 2 berechnet werden. Abbildung 8 zeigt den Zusammenhang zwischen dem *ACETON/WASSER*-Verhältnis und dem entsprechenden Verteilungskoeffizienten.

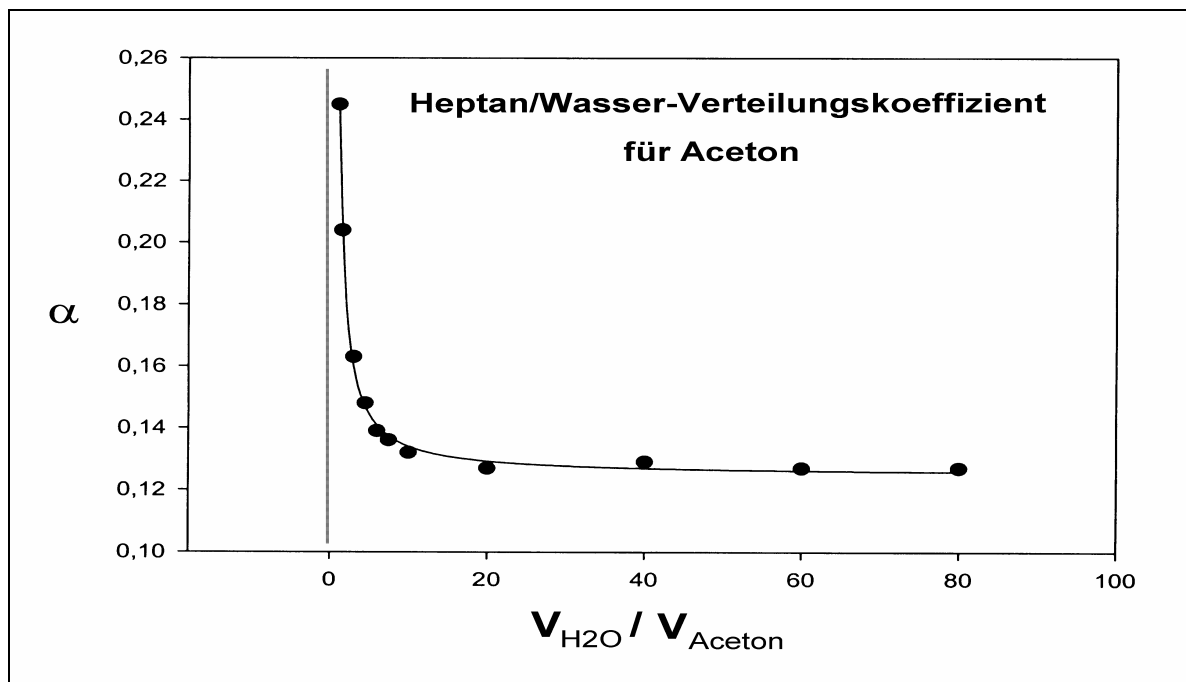


Abb. 8: *HEPTAN/WASSER*-Verteilungskoeffizient für *ACETON* (α) in Abhängigkeit der *WASSER/ACETON*-Volumenverhältnisse (*HEPTAN*-Volumen konstant)

Mit Hilfe des Rechenprogramms SIGMAPLOT wurde eine Funktionsanpassung an die in Abbildung 8 wiedergegebene Kurve vorgenommen. Dafür wurden sowohl Potenz- als auch Exponentialfunktionen als mögliche Grundtypen vorgegeben. Als beste Anpassung an die

reale Kurve ergab sich folgende Funktion:

$$\alpha = y_0 + \frac{a}{x} + \frac{b}{x^2} + \frac{c}{x^3} \quad \text{Gl. 3}$$

mit
$$\chi = \frac{V_{H2O}}{V_{Ac}}$$

und den ermittelten Koeffizienten:

$$y_0: 0,1247 \quad a: 0,0869 \quad b: 0,0579 \quad c: -0,0093$$

Mit Hilfe von Gleichung 3 kann der *WASSER/HEPTAN*-Verteilungskoeffizient für *ACETON* in Abhängigkeit vom *WASSER/ACETON*-Verhältnis bestimmt werden. Damit liegen alle Voraussetzungen für die Berechnung von V_{Ac}^{Hep} vor: Gl. 4

$$V_{Ac}^{Hep} = -\frac{V_{H2O} + V_{Ac}(1-\alpha) + V_{Hep} \cdot \alpha}{2 \cdot (\alpha - 1)} - \sqrt{\left(\frac{V_{H2O} + V_{Ac} \cdot (1-\alpha) + V_{Hep} \cdot \alpha}{2 \cdot (\alpha - 1)}\right)^2 + \frac{\alpha \cdot V_{Ac} \cdot V_{Hep}}{\alpha - 1}}$$

Für die praktische Anwendung zur Berechnung der Rest-Aceton-Konzentration in Bodenextrakten ist lediglich die Angabe von *ACETON*-, *HEPTAN*- und *WASSER*-Volumina notwendig. Das *WASSER*-Volumen beim 1. Waschschrift setzt sich zusammen aus dem zugesetzten *WASSER* und dem enthaltenen Bodenwasser.

Anhand der 5 Versuchsböden, die entsprechend des ISO-Verfahrens extrahiert und aufgearbeitet wurden, sollte die Gültigkeit der in Gleichung 4 angegebenen Berechnungsvorschrift für die Rest-Aceton-Bestimmung ermittelt werden.

In Tabelle 5 sind die gemessenen Rest-Aceton-Konzentrationen der *HEPTAN*-Extrakte den berechneten Werten gegenübergestellt.

Tab. 5: Gemessene und berechnete Rest-*ACETON*-Konzentrationen von 5 Bodenextrakten nach Aufbereitung entsprechend ISO-Verfahren

Boden	1. Waschschrift		2. Waschschrift	
	<i>ACETON</i> in <i>HEPTAN</i> gemess. (vol-%)	<i>ACETON</i> in <i>HEPTAN</i> berechn. (vol-%)	<i>ACETON</i> in <i>HEPTAN</i> gemess. (vol-%)	<i>ACETON</i> in <i>HEPTAN</i> berechn. (vol-%)
Waschstr.	7,1	6,9	0,13	0,13
Rohölboden	6,6	6,8	0,11	0,11
PAK-Boden	6,6	6,4	0,09	0,08
Gaswerk 1	6,9	6,2	0,14	0,11
Gaswerk 2	6,6	6,2	0,12	0,10

Für die Berechnung der Rest-Aceton-Konzentrationen nach dem 1. Waschschrift wurde berücksichtigt, dass sich das gesamte *WASSER*-Volumen (V_{H_2O}) zusammensetzt aus dem Bodenwasser und dem zugesetzten *WASSER*. Beim 2. Waschschrift geht lediglich das zugesetzte *WASSER*-Volumen in die Berechnung ein.

Sowohl für den 1. als auch für den 2. Waschschrift geben die berechneten Rest-*ACETON*-Konzentrationen sehr genau die praktisch gemessenen Werte wieder. Somit scheint die o.g. Berechnungsvorschrift ein nützliches Instrument zur Vorhersage bzw. zur Wahl bestimmter Rest-*ACETON*-Konzentrationen zu sein⁵.

Tabelle 5 zeigt deutlich, dass nach einmaligem Auswaschen der *ACETON/HEPTAN*-Extrakte mit durchschnittlich 34 mL *WASSER* noch erhebliche Rest-Aceton-Konzentrationen im *HEPTAN* vorhanden waren. Erst nach dem 2. Waschschrift der *HEPTAN*-Extrakte mit durchschnittlich 69 mL *WASSER* verringerte sich die Rest-*ACETON*-Konzentration auf ca. 0,12 vol-%.

Welche Auswirkungen die Rest-Aceton-Konzentrationen der FGAA- und ISO-Extrakte auf die Effektivität der Extraktreinigung haben, wird in Kap. 5 Extraktreinigung („Clean-up“) beschrieben.

⁵ Mit diesem Bericht wurde dem HLUG eine Excel-Version für die Berechnung der Rest-*ACETON*-Konzentration in *HEPTAN*-Extrakten zur Verfügung gestellt.

4.2 Vermeidung der Ausfällung von PAK

Die Löslichkeit von höhermolekularen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in unpolaren Lösungsmitteln, wie *PETROLETHER* oder *N-HEPTAN*, ist wesentlich geringer als die der aliphatischen Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Molekularmasse.

Die zunächst durch Vorhandensein von *ACETON* mitextrahierten PAK können nach Entfernung von *ACETON* und Einengung der Lösung aus dem Extrakt ausfallen. Dieser Effekt wird aber ausschließlich bei Böden mit sehr hohen PAK-Kontaminationen beobachtet.

Für die Vermeidung von PAK-Fällungen kommen grundsätzlich zwei Möglichkeiten in Betracht:

- Verringerung des Feststoff / Lösungsmittelverhältnisses
- Zugabe polarer Lösungsmittel (z.B. *TOLUOL*)

Eine Verringerung des Feststoff / Lösungsmittelverhältnisses hat eine Erhöhung der Verfahrensbestimmungsgrenze zur Folge. Die Zugabe von *TOLUOL* zum Extrakt zur Vermeidung von PAK-Fällungen erscheint nicht sinnvoll, da *TOLUOL* mit seiner hohen Elutionskraft die Extraktreinigung über *FLORISIL* wesentlich beeinflusst.

Die weniger löslichen höhermolekularen PAK werden bevorzugt an *FLORISIL* adsorbiert (siehe Kap.5.2.2). Daher erscheint die Vermeidung bzw. das Inlösungbringen von PAK-Niederschlägen durch zusätzliche Maßnahmen nicht zwingend notwendig.

5 Extraktreinigung (*Clean-up*)

Das FGAA- und ISO-Verfahren beinhalten die gleichen Anforderungen an das Adsorptionsmittel (*FLORISIL*[®]) hinsichtlich Korngröße und Vorbehandlung. Weiterhin ist in beiden Verfahren ein Test vorgehen, der Aufschluss über die Aktivität des *FLORISILS* gibt. Nur wenn die Vorgaben des Aktivitätstests erfüllt sind, darf das Adsorptionsmittel für den Extraktreinigung Schritt verwendet werden.

5.1 Aktivitätstests von *FLORISIL* nach FGAA- und ISO-Verfahren

FGAA- und ISO-Verfahren verwenden *FLORISIL* als Adsorbens und *STEARYLSTEARAT* als Testsubstanz. Beide Verfahren unterscheiden sich aber hinsichtlich der Extraktreinigungstechnik, der Wiederfindungskriterien sowie der Volumina und Einwaagen. In Tabelle 6 sind die wesentlichen Merkmale der jeweiligen *FLORISIL*-Aktivitätstests zusammengefasst.

Tab. 6: Merkmale für den *FLORISIL*-Aktivitätstest nach FGAA- und ISO-Verfahren

Merkmal	FGAA	ISO
<i>STEARYLSTEARAT</i> -Testlösungs-Konzentration	2 g/L	1 g/L
Testlösungsvolumen	10 mL	40 mL
<i>STEARYLSTEARAT</i> für Test	20 mg	40 mg
<i>FLORISIL</i> (150-250 μm , bei 140°C ausgeheizt)	3 g	3 g
Extraktreinigung Technik	Säule	Schütteln
Kriterium (WFR) von <i>STEARYLSTEARAT</i>	< 1 %	< 5 %
<i>STEARYLSTEARAT</i> Referenz-Lösung	1:100 (20 mg/L)	1:20 (50 mg/L)

Die Ergebnisse aus Kap.4.1.2 zeigten, dass die realen Boden-Extrakte sowohl des FGAA-Verfahrens als auch des ISO-Verfahrens geringe Anteile von Rest-Aceton enthalten. Daher wurden die Aktivitätstests des *FLORISILS* nicht nur mit *STEARYLSTEARAT*-Standardlösungen in reinem *HEPTAN* durchgeführt, sondern auch in *ACETON/HEPTAN*-Lösungen mit *ACETON*-Konzentrationen bis zu 1 vol-%.

In Tabelle 7 sind die *STEARYLSTEARAT*-Wiederfindungsraten nach FGAA- und ISO-Verfahren bei verschiedenen *ACETON*-Konzentrationen dargestellt.

Tab. 7: WFR für *STEARYLSTEARAT* nach Extraktreinigung entsprechend FGAA- bzw. ISO-Methode unter Verwendung unterschiedlicher *ACETON*-Konzentrationen in *HEPTAN*

ACETON-Konz. in HEPTAN (vol-%)	STEARYLSTEARAT WFR (%)		Testfall
	FGAA	ISO	
	Säulentchnik	Schüttelmethode	
0,0	0,0	0,3	
0,1	0,0	3,9	
0,2	0,0	23	
0,4	0,6	56	
0,6	0,0	78	
0,8	0,3	86	
1,0	0,7	91	

Die im FGAA- und ISO-Verfahren festgelegten Kriterien (*STEARYLSTEARAT*-WFR < 1 % bzw. < 5 %) werden unter Testbedingungen (acetonfreies *HEPTAN*) erfüllt. Bei der FGAA-Methode (Säulenmethode) beträgt selbst bei 1 vol-% *ACETON* im *HEPTAN* die *STEARYLSTEARAT*-Wiederfindung < 1 %. Bei der ISO-Methode steigt die *STEARYLSTEARAT*-WFR ab ca. 0,1 vol-% *ACETON* stark an und liegt in 1-prozentiger *ACETON*-(in *HEPTAN*) Lösung bereits bei ca. 90 %.

Die *STEARYLSTEARAT*-Wiederfindungsraten bei *ACETON*-Konzentrationen zwischen 0,1 - 0,6 vol-% spiegeln die realen Analysenverhältnisse wesentlich besser wider als der „Testfall“ mit acetonfreiem *HEPTAN*.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Säulentchnik wesentlich effektiver ist als die Schüttelmethode. Diese Annahme wurde durch weitere Untersuchungen zum Vergleich Säulen-/Schütteltechnik (Kap.5.3) anhand realer Bodenextrakte bestätigt.

5.2 Extraktreinigungstests mit weiteren Standardsubstanzen

5.2.1 Triglyceride

Im Rahmen dieses Projektes sollte untersucht werden, ob es besser geeignete Substanzen für den *FLORISIL*-Aktivitätstest gibt als das zur Zeit vorgesehene *STEARYLSTEARAT*. *STEARYLSTEARAT* ist relativ teuer (siehe Tab.8) und simuliert aufgrund seiner Struktur nur bedingt das Verhalten realer vegetabiler Öle und Fette bei der Extraktreinigung.

Sinnvoller wäre deshalb ein Reinigungstest mit nativen organischen Ölen/Fetten, wie z.B. Pflanzenölen/fetten, Butter oder tierischen Ölen/Fetten. Ein Nachteil dieser Methode wäre

die Bereitstellung vergleichbarer Standards, da sich die Produkte in ihren Zusammensetzungen und damit ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden.

Für den *FLORISIL*-Aktivitätstest konnte auf einzelne definierte Triglyceride zurückgegriffen werden, die auch in reiner Form kommerziell erhältlich sind. In Tabelle 8 sind einige kommerziell erhältliche Triglyceride mit ihren Eigenschaften aufgeführt.

Tab. 8: Merkmale einiger Triglyceride - potentielle Standardsubstanzen alternativ zu *STEARYLSTEARAT*

Verbindung	Formel	Reinheit (Fluka)	ca. Preis (€/g)	Eigenschaften
<i>STEARYLSTEARAT</i>	$C_{36}H_{72}O_2$	$\geq 98 \%$	90	fest, 2 g/L können nach Erwärmung gelöst werden (ähnlich <i>TETRACONTAN</i>); GC-Retentionszeit vergleichbar mit C_{40}
<i>TRISTEARIN</i>	$C_{57}H_{110}O_6$	$\geq 99 \%$	16	fest, 2 g/L sind nicht zu lösen ! Bei 360°C nicht über BPX-5 Säule eluiert
<i>TRIOLEIN</i>	$C_{57}H_{104}O_6$	$\geq 99 \%$	40	flüssig, keine Löslichkeitsprobleme; bei 360°C nicht über BPX-5 Säule eluiert
<i>TRIPALMITIN</i>	$C_{51}H_{98}O_6$	$\geq 99 \%$	20	fest, 2 g/L können nach Erwärmung gelöst werden, kristallisieren jedoch leicht wieder aus; GC-Retentionszeit ca. n-C₅₂
<i>TRIMYRISTIN</i>	$C_{45}H_{86}O_6$	$\geq 99 \%$	17	fest, 2 g/L gut löslich in n- <i>HEPTAN</i> ; GC-Retentionszeit ca. n-C₄₆
<i>TRILAURIN</i>	$C_{39}H_{74}O_6$	$\geq 99 \%$	23	fest, 2 g/L gut löslich in n- <i>HEPTAN</i> ; GC-Retentionszeit ca. n-C₄₂

Als potentiell geeignete Standardsubstanzen, die als Ersatz für *STEARYLSTEARAT* dienen könnten, kommen nur *TRILAURIN* und *TRIMYRISTIN* in Betracht. Diese Substanzen besitzen eine akzeptable Löslichkeit in *HEPTAN* und sind mittels üblicher GC-Systeme eluierbar (auch wenn ihre Retentionszeiten jenseits des n-*TETRACONTANS* liegen). Die höhermolekularen Triglyceride wie *TRISTEARIN*, *TRIOLEIN* und *TRIPALMITIN* kommen als Alternativen nicht in Betracht. Sie sind unter den für die MKW-Bestimmung gebräuchlichen GC-Bedingungen nicht bzw. sehr schwer eluierbar und/oder besitzen eine geringe Löslichkeit in *HEPTAN*.

Für die Bestimmung der Wiederfindung der GC-eluibaren Verbindungen *TRILAURIN*, *TRIMYRISTIN* und *TRIPALMITIN* bei der Extraktreinigung mit *FLORISIL* wurde eine gemeinsame Lösung dieser Substanzen in *HEPTAN* hergestellt (670 mg/L je Substanz, d.h. eine Gesamtkonzentration von ca. 2 g/L). Die Lösung enthielt eine *ACETON*-Konzentration von 1 vol-%. Entsprechend der ISO-Methode wurden 40 mL der Testlösung mit 3 g *FLORISIL*

für ca. 10 Minuten lang geschüttelt. Die ermittelten Wiederfindungsraten der einzelnen Triglyceride sind in Tabelle 9 aufgeführt und der WFR von *STEARYLSTEARAT* (1 g/L) (siehe Kap.5.1 und Tab.7) gegenübergestellt. *STEARYLSTEARAT* selbst war in der Lösung der *TRIGLYCERIDE* nicht enthalten.

Tab. 9: WFR von Triglyceriden nach Extraktreinigung im Vergleich zu *STEARYLSTEARAT*

Substanz	WFR* (%) Extraktreinigung nach ISO-Methode
<i>TRILAURIN</i>	0,10
<i>TRIMYRISTIN</i>	0,08
<i>TRIPALMITIN</i>	0,05
<i>STEARYLSTEARAT</i>	91

* 1 vol-% *ACETON* im Extrakt

Die Extraktreinigung der drei ausgewählten Triglyceride über *FLORISIL* ergab, dass für sie eine wesentlich höhere Affinität zu *FLORISIL* besteht als für *STEARYLSTEARAT*. Das heißt, dass vorrangig die Anzahl der Estergruppierung im Molekül für die Adsorptionsfähigkeit am *FLORISIL* verantwortlich ist. Daher würde ein Wechsel von *STEARYLSTEARAT* zu einem der o.g. Triglyceride bedeuten, den *FLORISIL*-Aktivitätstests abzuschwächen (auch wenn ein Wechsel aus Kostengründen günstiger erscheint). Auch weniger aktives *FLORISIL* ist wahrscheinlich in der Lage, Triglyceride sehr effektiv aus dem Extrakt zu entfernen. Daher kommen die untersuchten Triglyceride als Alternativen zu *STEARYLSTEARAT* vermutlich nicht in Betracht, es sei denn, es werden neue Wiederfindungskriterien geschaffen, die jedoch sehr niedrig angesetzt werden müssten.

Neben organischen Ölen und Fetten mit Estergruppierungen als Träger polarer Moleküleigenschaften besitzen die PAK mit ihren ausgeprägten π -Ringsystemen ebenfalls ein Adsorptionspotential an *FLORISIL*.

5.2.2 PAK

Mitunter tritt die Frage auf, ob PAK den Mineralölen zuzurechnen sind oder nicht. Legt man die Definitionen der FGAA- und ISO-Verfahrensvorschriften zugrunde, so muss diese Frage eindeutig mit JA beantwortet werden.

Bodenuntersuchungen an gleichzeitig mit PAK und MKW kontaminierten Böden (z.B. HLUG-Ringversuch 2001, Boden A) zeigten, dass deutliche Unterschiede bei der

Extraktreinigung nach FGAA- und ISO-Methode hinsichtlich PAK-Wiederfindung bestehen. Daher sollte im Rahmen dieser Studie das Adsorptionsverhalten von PAK an *FLORISIL* untersucht werden mit der Idee, eventuell einzelne PAK-Komponenten als Standardsubstanzen für den *FLORISIL*-Aktivitätstest einzusetzen.

Es wurde eine PAK-Stammlösung aus 4 Substanzen (*NAPHTHALIN*, *FLUORANTHEN*, *PYREN* und *INDENO(1,2,3-CD)PYREN*) in *N-HEPTAN* hergestellt (110 mg/L je PAK-Komponente). Diese Lösung wurde sowohl nach der Schüttelmethode als auch nach der Säulenmethode mit *FLORISIL* behandelt. Zu Zwecken der besseren Methodenvergleichbarkeit wurden für Schüttel- und Säulenmethode die gleichen Extraktvolumen / Adsorbensmenge-Verhältnisse gewählt (40 mL Extrakt, 3 g *FLORISIL*). Abbildung 9 zeigt die Wiederfindungen der einzelnen PAK nach der Extraktreinigung.

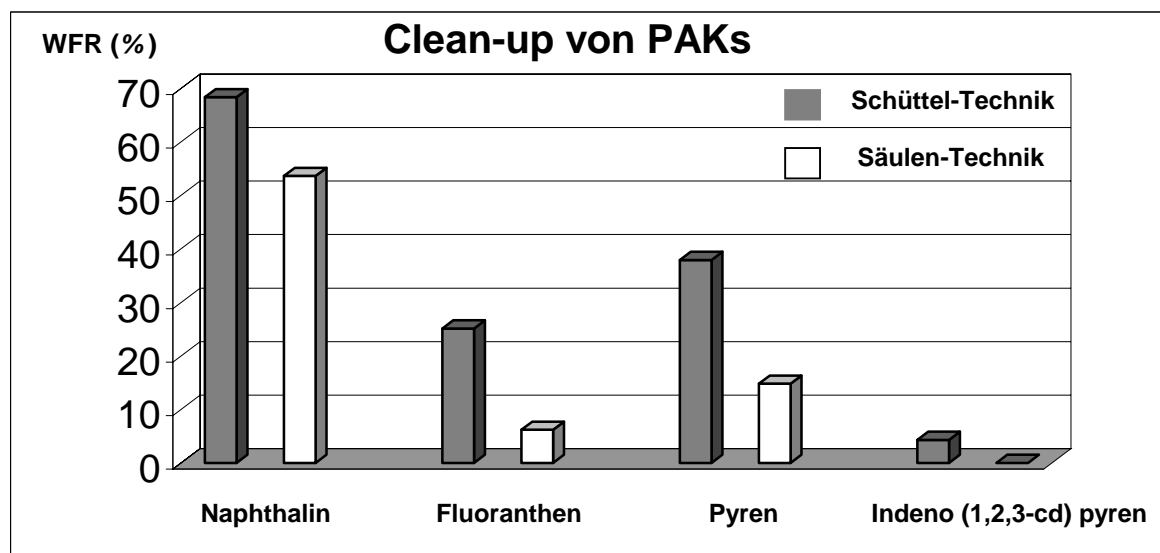


Abb. 9: WFR ausgewählter PAK nach Extraktreinigung mittels Säulen- und Schütteltechnik

Die einzig farbgebende Komponente der PAK-Lösung ist *INDENO(1,2,3-CD)PYREN*, welches bei der Reinigung über die Säule vollständig aus dem Extrakt entfernt wurde. Im Gegensatz dazu sah der Extrakt nach der Schüttelmethode noch gelblich gefärbt aus, was auf die 4 % Wiederfindung des *INDENO(1,2,3-CD)PYRENS* zurückzuführen ist.

Die Wiederfindung der PAK richtet sich hauptsächlich nach der Molekülgröße und damit nach der Größe des π -Ringsystems. Bei gleicher Molekularmasse zeigt sich, dass die Wiederfindung auch von der Molekülstruktur beeinflusst wird (vgl. *FLUORANTHEN* und *PYREN*).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass unabhängig von der Reinigungstechnik mit

einer Wiederfindung von PAK im gereinigten Extrakt zu rechnen ist. Es hat sich bestätigt, dass die Säulentechnik effektiver als die Schütteltechnik ist. Als Testsubstanz für einen *FLORISIL*-Aktivitätstest würde sich eventuell *INDENO (1,2,3-CD) PYREN* anbieten, da bei dieser Substanz der Reinigungseffekt optisch sehr gut sichtbar wird. Dem steht jedoch die erhöhte Giftigkeit dieser Substanz entgegen.

5.3 Vergleich von Säulen- und Schütteltechnik

Die beiden bestehenden Varianten zur technischen Durchführung des Extraktreinigungsschrittes, Säulen- und Schütteltechnik, unterscheiden sich wie bereits gesehen hinsichtlich ihres Reinigungseffektes. Dieser Unterschied zeigt sich vor allem bei Verbindungen, die polare Strukturelemente und damit ein höheres Adsorptionspotential als reine Kohlenwasserstoffe aufweisen. Dazu gehören neben z.B. N-, O- und Cl- heteroatomaren Verbindungen auch Substanzen mit ausgeprägten π -Elektronensystemen, wie z.B. PAK.

Anhand der Extrakte von drei Versuchsböden wurden die beiden Extraktreinigungstechniken hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit betrachtet. Dazu wurden die Böden mit *ACETON/HEPTAN* im Ultraschallbad extrahiert. Danach wurden die Extrakte dreimal mit einem großen Überschuss an *WASSER* ausgewaschen, so dass die Rest-Acetonkonzentration vernachlässigbar gering war. Dies war wichtig, da sich die Rest-Acetonkonzentration im Extrakt unterschiedlich stark bei Säulen- und Schüttel-Technik auswirkt (vgl. Kap.5.1).

Entsprechend der FGAA-Vorschrift wurden 10 mL Extrakt über eine Säule, gefüllt mit 3 g *FLORISIL*, gereinigt. Für die ISO-Methode wurden 10 mL Extrakt zusammen mit 3 g *FLORISIL* 10 Minuten lang geschüttelt. In den Abbildungen 10 - 12 sind die Ergebnisse der ungereinigten Originalextrakte sowie die nach beiden Reinigungstechniken erhaltenen Ergebnisse für alle 3 Versuchsböden dargestellt.

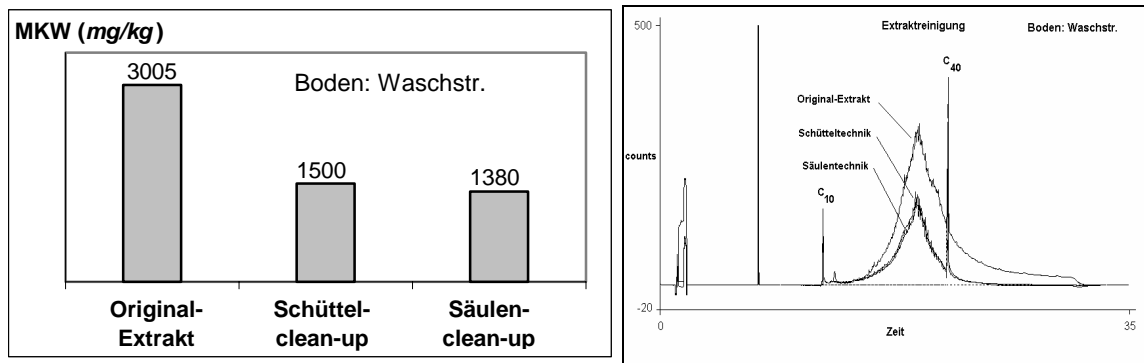


Abb. 10: a) Boden 1 (Waschstraße) vor u. nach der Extraktreinigung

b) Chromatogramme Boden 1

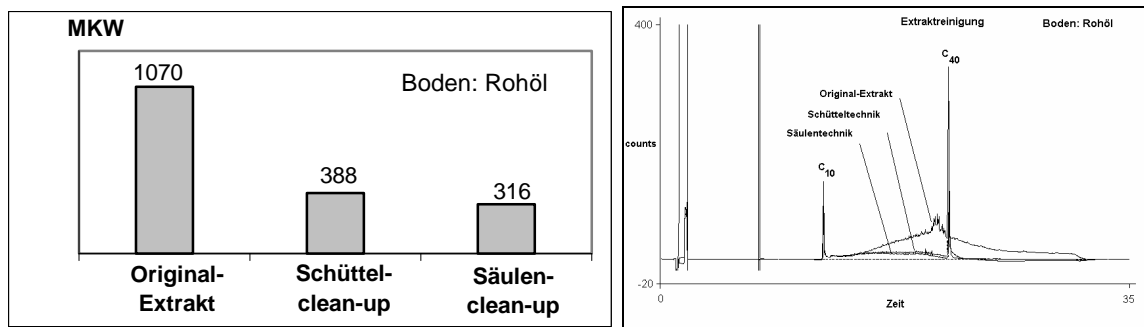


Abb. 11: a) Boden 2 (Rohöl) vor u. nach der Extraktreinigung

b) Chromatogramme Boden 2

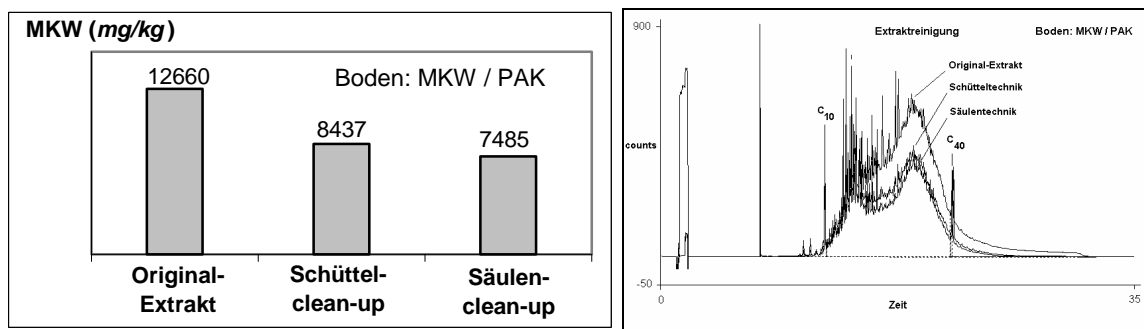


Abb. 12: a) Boden 3 (MKW/PAK) vor u. nach der Extraktreinigung

b) Chromatogramme Boden 3

Der MKW-Gehalt verringerte sich bei den einzelnen Böden durch die Extraktreinigung in unterschiedlichem Maße im Vergleich zu den Originalextrakten (ohne Extraktreinigung). Die Säulentechnik bewirkte eine Verringerung der Konzentrationen um ca. 10 % verglichen mit den Ergebnissen der Schütteltechnik.

Neben den Vorteilen der Säulenmethode aus Sicht der Reinigungseffektivität werden bei dieser Methode auch feine, im Extrakt schwebende Feststoffpartikel (Trübstoffe), herausgefiltert. Die gereinigten Extrakte mittels Säulenmethode sind daher oftmals klarer als die Extrakte nach der Reinigung mittels Schütteltechnik.

6 Gaschromatographische Bestimmung

6.1 Integrationsvarianten

Die technischen Anforderungen an die gaschromatographische MKW-Bestimmung (Injektionstechnik, Detektor, Trennsäulen, GC-Funktionstest u.a.) sind beim FGAA- und ISO-Verfahren klar definiert und entsprechen einander. Jedoch bestehen unterschiedliche Vorgehensweisen bei der Integration der Peakflächen.

Beim ISO-Verfahren werden zunächst alle Chromatogramme (Kalibrierung, Proben, Blindwerte) um ein *HEPTAN*-Chromatogramm korrigiert, das unter identischen Bedingungen wie die übrigen Chromatogramme aufgenommen wurde. Diese Korrektur erfolgt durch automatische Chromatogramm-Subtraktion. Erst dann werden die korrigierten Chromatogramme zwischen C_{10} und C_{40} integriert, indem eine gerade Basislinie auf dem Signal-Level vor dem Lösungsmittelpeak gezogen wird (**Variante 1**).

Beim FGAA-Verfahren wird die gleiche Integrationstechnik verwendet, jedoch ohne zuvor das *HEPTAN*-Chromatogramm von den übrigen Chromatogrammen subtrahiert zu haben. Nach Integration aller Chromatogramme wird der ermittelte Peakflächenwert des reines *HEPTANS* (mit den beiden Markierungssubstanzen *DECAN* und *TETRACONTAN*) von den Peakflächenwerten aller anderen integrierten Chromatogramme zahlenmäßig subtrahiert (**Variante 2**).

Zusätzlich wurden in dieser Studie zwei weitere Auswertemethoden in die Betrachtung einbezogen:

- In Anlehnung an das ISO-Verfahren sollte nicht das *HEPTAN*-Chromatogramm subtrahiert werden sondern das reine „Säulenbluten“, d.h. das Chromatogramm des Ofen-Temperaturprogramms ohne Injektion. Diese Methode hat den Vorteil, dass bei den korrigierten (subtrahierten) Chromatogrammen der Lösungsmittelpeak unverändert sichtbar bleibt (**Variante 3**).
- In Vereinfachung der FGAA-Methode sollte auf die nachträgliche Subtraktion des Peakflächenwertes von *HEPTAN* verzichtet werden. **Variante 4** ist somit die einfachste der vier zu untersuchenden Auswertemethoden, da der Untergrund ebenfalls in den Kalibrierchromatogrammen vorhanden ist.

Ziel eines **Modellversuches** sollte es sein, anhand von drei unterschiedlichen Extrakten

realer Proben auf eventuelle systematische Unterschiede zwischen den Auswertemethoden zu schließen. Für den Versuch wurden folgende Lösungen in *N-HEPTAN* verwendet:

- *N-HEPTAN*
- *N-HEPTAN* mit *N-DECAN* und *N-TETRACONTAN* (je ca. 30 ng/ μ L)
- Diesel/Schmieröl (1:1 w/w)-Kalibrierlösungen (1,53 mg/mL u. 3,06 mg/mL)
- *HEPTAN*-Extrakt von Versuchsboden Nr. 1 (Waschstr.)
- *HEPTAN*-Extrakt von Versuchsboden Nr. 3 (MKW/PAK)
- *HEPTAN*-Extrakt von Haushalts-Ringgummis

Zusätzlich zu den o.g. Lösungen wurde das Chromatogramm des Ofen-Temperaturprogramms aufgezeichnet:

Ofen-Temperaturprogramm: 50°C (10 min) → 360°C (15 min), Heizrate: 30°C/min

Injektionsvolumen: 3 μ L

In Tabelle 10 sind die Basis-Kenngrößen der Kalibrierfunktionen zusammengefasst, die nach den vier Auswertevarianten ermittelt wurden.

Tab. 10: MKW-Kalibrierfunktionen entsprechend der vier Integrationsvarianten

Auswerte-Variante	Anstieg (10^8 counts·mL/mg)	Achsenabschnitt (10^6 counts)	R²
1	2,6003	-1,9082	0,99971
2	2,6004	-4,3729	0,99964
3	2,5914	-4,5941	0,99965
4	2,6004	6,2461	0,99964

Variante 2 und Variante 4 sind identische Kalibriergeraden, die lediglich parallel verschoben sind und daher im Achsenabschnitte differieren. Der Wert der Parallelverschiebung resultiert aus der subtrahierten *HEPTAN*-Peakfläche (Variante 2).

Die drei Extrakte wurden nach der Messung entsprechend der vier beschriebenen Auswertevarianten integriert. Die Abbildungen 13 - 15 zeigen die entsprechenden Chromatogramme von Versuchsboden 1 (Waschstraße).

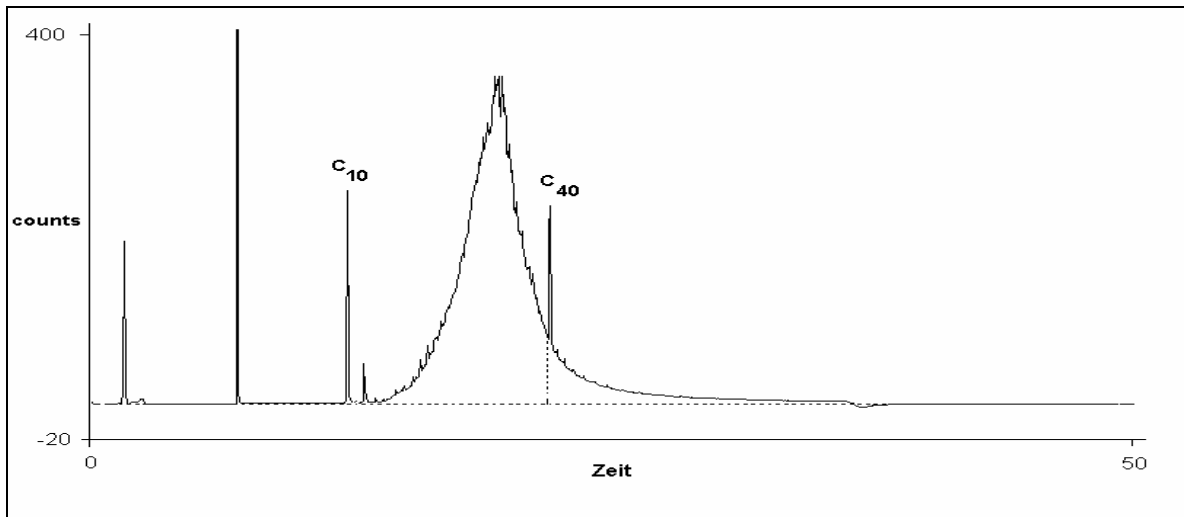


Abb. 13: Boden 1 (Washstraße) integriert nach Variante 1 (zuerst *HEPTAN*-Subtraktion dann Integration)

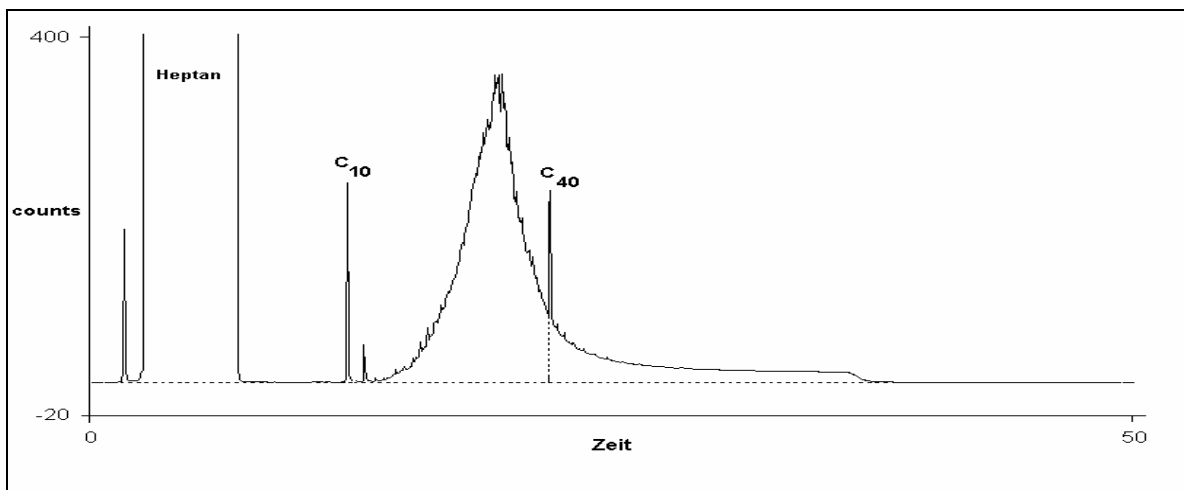


Abb. 14: Boden 1 (Washstraße) integriert nach Variante 2 (Integration des Originalchromatogramms)

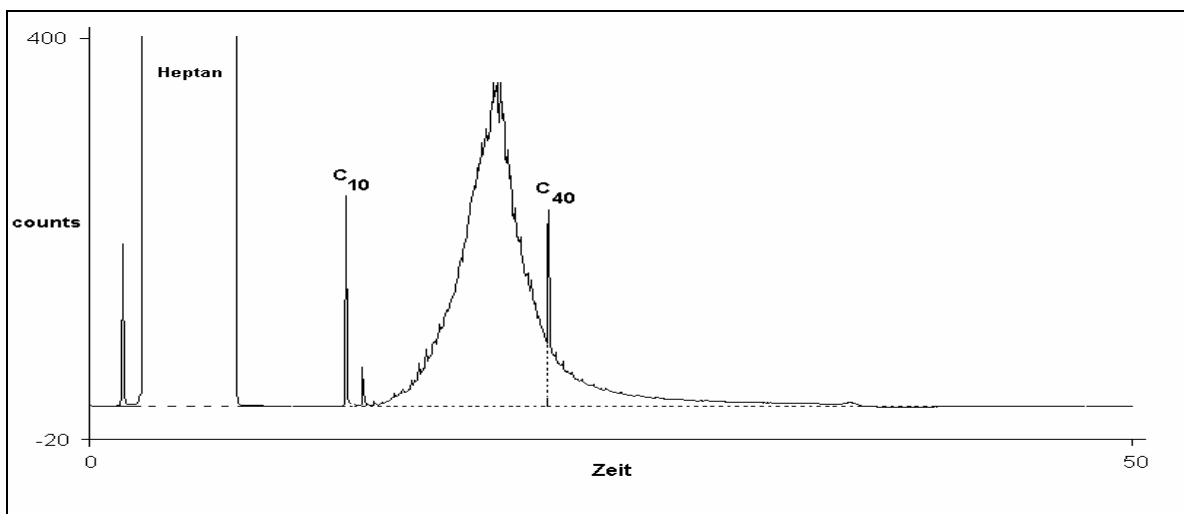


Abb. 15: Boden 1 (Washstraße) integriert nach Variante 3 (zuerst Temp.-prog.-Subtraktion dann Integration)

Anhand der jeweiligen Kalibriergerade (siehe Tab.10) wurden die Konzentrationen der Extrakte berechnet. In Tabelle 11 sind die ermittelten Extraktkonzentrationen zusammen mit den relativen Abweichungen der einzelnen Ergebnisse zu Variante 2 (FGAA-Methode, Referenz) angegeben.

Tab. 11: Extraktkonzentrationen und relative Abweichungen der Extraktkonzentration zu FGAA-Methode nach Auswertung der Chromatogramme entsprechend 4 ausgewählter Integrationsvarianten

Auswerte-Variante	Boden 1 (Waschstr.)		Boden 3 (MKW/PAK)		Ringgummi-Extrakt	
	Extraktkonz. (mg/mL)	rel. zu Variante 2 (%)	Extraktkonz. (mg/mL)	rel. zu Variante 2 (%)	Extraktkonz. (mg/mL)	rel. zu Variante 2 (%)
1	2,5351	0,45	3,9402	0,57	2,3500	0,59
2	2,5238	Referenz	3,9178	Referenz	2,3363	Referenz
3	2,5273	0,14	3,9342	0,42	2,3562	0,85
4	2,5238	0,00	3,9178	0,00	2,3363	0,00

Für die drei beispielhaft ausgewählten Extrakte in diesem Modellversuch ergaben alle vier Auswertevarianten vergleichbare Konzentrationswerte. Die relativen Abweichungen der einzelnen Auswertevarianten zur FGAA-Methode lagen deutlich unter 1 %. Variante 2 (FGAA-Methode) und Variante 4 (vereinfachte FGAA-Methode) lieferten exakt die gleichen Konzentrationen.

Für die zuverlässige Bestimmung der Mineralöl-Konzentrationen mittels GC-FID ist lediglich entscheidend, dass alle Chromatogramme (Temperatur-, Lösungsmittel-, Kalibrier-, Blindwert- und Probenchromatogramme mit der gleichen Integrationstechnik ausgewertet werden!

Darüber hinaus stellt sich angesichts der in Tabelle 11 dargestellten Ergebnisse die Frage, ob überhaupt zusätzliche mathematische Operationen an den Original-Peakflächen bzw. -Chromatogrammen notwendig sind, denn Chromatogramm-Subtraktionen (*HEPTAN*- bzw. Temperaturprogramm) sowie Peakflächen-Subtraktion („*HEPTAN*“-Peakfläche) führten zu keinen anderen Ergebnissen als denen, die Variante 4 ergab (ohne jegliche Veränderung integriert und ausgewertet).

Die vier vorgestellten Integrationsvarianten sind **gleichermaßen** anfällig gegen zeitlich veränderliche Störeinflüsse wie z.B. Basisliniendrift, unreproduzierbares Säulenbluten, Substanzverschleppungen aus vorangegangenen GC-Läufen (Memory-Peaks). Diese

Störeinflüsse wirken sich in unterschiedlichem Maße auf zeitlich aufeinanderfolgende Chromatogramme aus, so dass eine nachträgliche Korrektur dieser Störeinflüsse schwer bzw. unmöglich ist.

Die Detektorempfindlichkeit ist im Allgemeinen stabil über die Dauer einer Messserie. Das heißt aber nicht, dass ein einmaliges Aufzeichnen eines Temperaturprogramm- oder *HEPTAN*-Chromatogramms ausreicht, um es als „Standard-Subtraktionschromatogramm“ für alle zukünftigen Messungen zu verwenden.

Aus Gründen der Qualitätssicherung ist es sinnvoll, die Injektion eines Probenextraktes, einer Kalibrierlösung oder einer Blindwertlösung erst dann vorzunehmen, wenn die GC-Basislinie konstant ist (ohne Drift und Memory-Peaks).

6.2 Variation der GC-Bedingungen

Zur Zeit existiert noch Klärungsbedarf zum Beispiel darüber, ob die Variationen der GC-Parameter wie Säulentyp, Säulenlänge und Aufheizrate gravierenden Einfluss auf die MKW-Bestimmung haben. Auch Fragen der Retentionszeitverschiebung von Mineralölen bzw. der Retentionszeitfenster-Markierungssubstanzen (*N-DECAN*, *N-TETRACONTAN*) bei starken Konzentrationsänderungen sind weiterhin aktuell.

Dieses Kapitel soll einen Beitrag zur Lösung einiger wichtiger Fragen leisten. Jedoch kann es keine erschöpfende Behandlung der genannten Themen bieten.

Für den folgenden **Modellversuch** wurde ein Weißöl, bestehend aus aushydrierten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Bezeichnung RL 110/3, Fa. Esso), mit definierten Konzentrationen verwendet:

Lösung 1:	0,1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$	(absolut auf Säule: 100 ng)
Lösung 2:	1,0 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$	(absolut auf Säule: 1.000 ng)
Lösung 3:	10,0 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$	(absolut auf Säule: 10.000 ng)

Die Lösungen wurden in *HEPTAN* angesetzt, welche *N-DECAN* und *N-TETRACONTAN* (je ca. 30 ng/ μL) enthielten. Für den Versuch wurden extreme GC-Bedingungen gewählt, sowohl was die geringe Säulenlänge als auch die relativ hohe Aufheizrate betraf.

GC-Bedingungen:

Säule: BPX-5 (Länge 5 m, 0,32 mm ID, 1 μm Film)

Vorsäule: deactivated fused silica (2 m, 0,53 mm ID)
 Temperaturprogramm: 50°C (4 min) → 360°C (5 min)
 Heizraten: 5 °C/min bzw. 30 °C/min
 Injektionsvolumen: 1 µL

Ausgewertet wurde das Verhältnis der MKW-Peakflächen vor und nach *N-TETRACONTAN*. Weiterhin wurde auf eventuelle Retentionszeitverschiebungen bei unterschiedlichen MKW-Konzentrationen geachtet. In Tabelle 12 sind die MKW-Peakflächenanteile bzw. -verhältnisse vor/nach C₄₀ dargestellt.

Tab. 12: Absolut auf die Säule injizierte MKW-Menge, Heizrate und ermitteltes Peakflächenverhältnis vor C₄₀ / nach C₄₀

MKW je Injektion (µg)	Heizrate (°C/min)	Peakflächenverhältnis vor C₄₀ / nach C₄₀
0,1	5	8,8
0,1	30	8,6
1	5	9,8
1	30	10,2
10	5	9,2
10	30	8,7

Im Rahmen manueller Integrationsschwankungen wurden für alle 6 betrachteten Fälle vergleichbare Peakflächenverhältnisse ermittelt. Eine Verschiebung des „MKW-Berges“ bei hohen Konzentrationen bzw. hoher Aufheizrate konnte bei diesem Versuch nicht beobachtet werden.

Die Konstanz der Retentionszeit des C₄₀-Peaks bei verschiedenen MKW-Konzentrationen wird in den Abbildungen 16 und 17 deutlich.

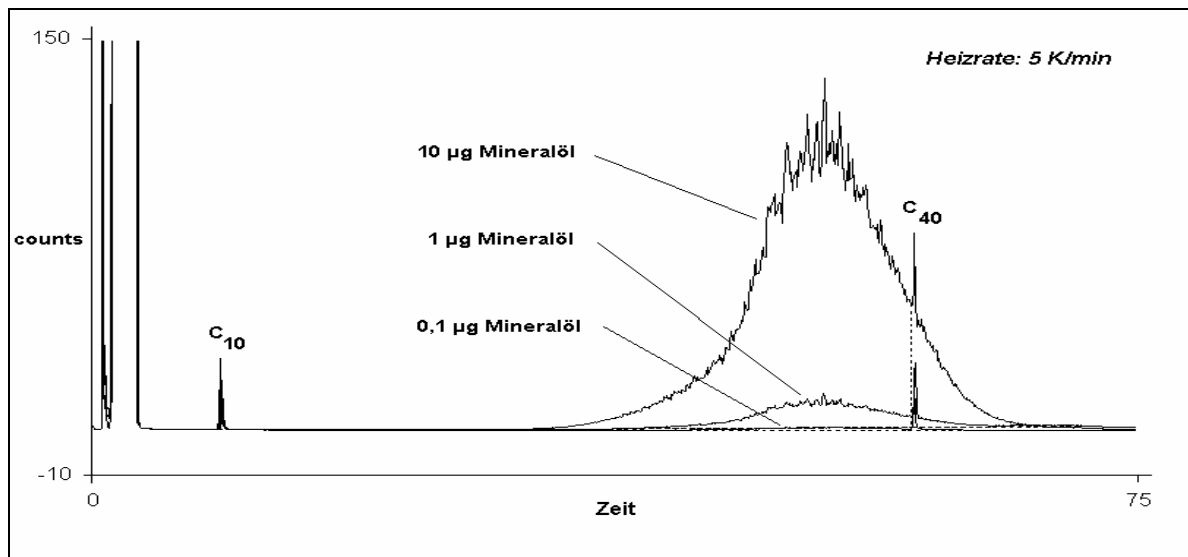


Abb. 16: Mineralöl-Chromatogramme (0,1 – 1 – 10 µg) bei einer Heizrate von 5°C/min (Säule: 5 m)

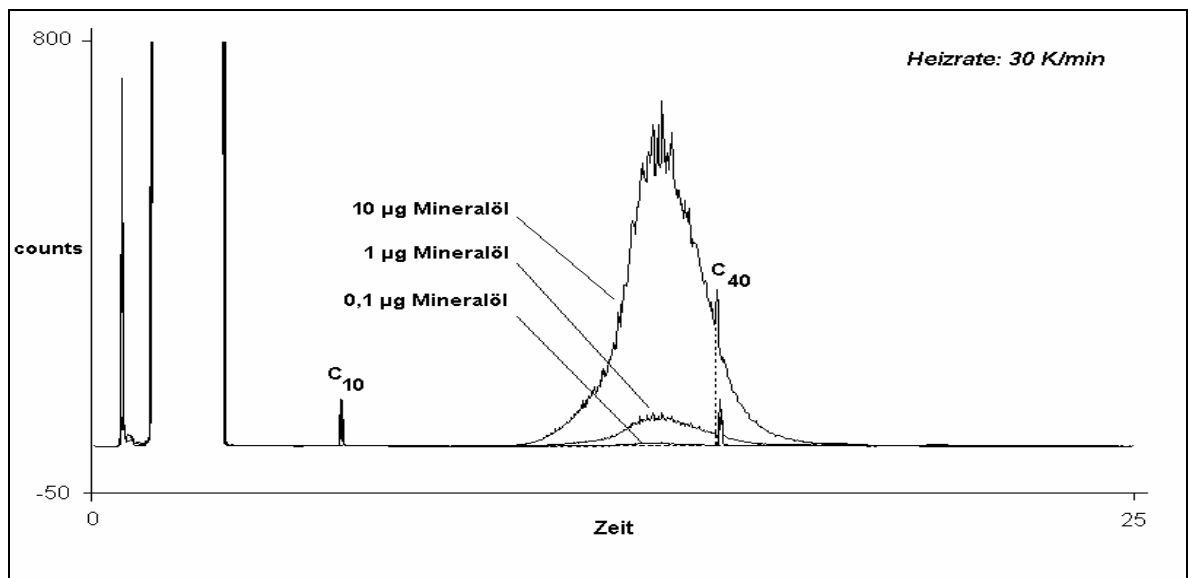


Abb. 17: Mineralöl-Chromatogramme (0,1 – 1 – 10 µg) bei einer Heizrate von 30°C/min (Säule: 5 m)

Der Versuch zeigt weiterhin, dass auch mit einer sehr kurzen GC-Säule (5 m) und einer hohen Aufheizrate (30°C/min) eine zuverlässige MKW-Bestimmung möglich ist. Ein praktischer Vorteil der Verwendung hoher Aufheizraten ist neben der Zeitersparnis vor allem die Verbesserung des Signal-/Rausch-(S/N)-Verhältnisses (vgl. die Skalierungen der y-Achse in Abb.16 und 17).

Der „MKW-Berg“ wird bei hoher Heizrate „komprimiert“, so dass das S/N-Verhältnis steigt. Die Verringerung der Auflösung bei hohen Heizraten (und kurzen Säulen) spielt bei der Integration eines breiten „MKW-Berges“ im Gegensatz zu Einzelsubstanzbestimmung nur eine untergeordnete Rolle.

Anhand eines n-Alkan-Standards in *HEXAN*, bestehend aus C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{36} , C_{40} und C_{44} (Fa. Supelco), wurden die Einflüsse der GC-Parameter Säulenlänge und Aufheizrate auf die chromatographische Auflösung der n-Alkane untersucht.

Folgende Säulen wurden ausgewählt:

- BPX-5 (Länge 5 m, 0,32 mm ID, 1 μ m Film)
- BPX-5 (Länge 1 m, 0,32 mm ID, 0,25 μ m Film)

Im ersten Versuch wurde unter Verwendung der 5 m-Säule der Einfluss der Aufheizrate auf die Auflösung von C_{18}/C_{20} betrachtet. Als Aufheizraten wurden 5 *K/min* und 30 *K/min* gewählt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tab. 13: GC-Aufheizraten mit entsprechender Peakauflösung C_{18}/C_{20}

Aufheizrate (<i>K/min</i>)	Peakauflösung C_{18}/C_{20}
5	21,5
30	14,8

Definiert ist die Auflösung (R) von zwei chromatographischen Peaks nach Gleichung 5:

$$R = 1,18 \cdot \frac{(t_r^1 - t_r^2)}{(w_{0,5}^1 + w_{0,5}^2)} \quad \begin{array}{l} t_r: \text{ Retentionszeiten von Peak 1 und Peak 2} \\ w_{0,5}: \text{ Halbwertsbreiten von Peak 1 und Peak 2} \end{array} \quad \text{Gl. 5}$$

Durch die Erhöhung der Aufheizrate verringerte sich die Peakauflösung nicht so gravierend, dass eine Trennung der geradzahligen n-Alkane nicht mehr möglich wäre. Das ISO-Verfahren sieht die Basislinientrennung der geradzahligen n-Alkane als Anforderung an ein leistungsfähiges GC-System für die MKW-Analytik vor (Die Basislinientrennung von zwei Peaks ist ab einer Auflösung von $R \approx 3$ gegeben).

Des Weiteren war bei dem durchgeführten Versuch eine Verschiebung der Retentionszeiten relativ zum Säulenbluten zu beobachten. So eluierten die höheren n-Alkane bei einer Aufheizrate von 30 *K/min* zum Zeitpunkt eines höheren Säulenblutens als bei einer Aufheizrate von 5 *K/min*. Hier eluierten alle n-Alkane (bis C_{44}) vor Erreichen des maximalen Säulenblutens. Dieser Effekt ist vermutlich eine Folge der verzögerten Wärmeübertragung (Temperaturgradient) vom Ofenraum ins Innere der Säule.

Der nachfolgende Versuch zielte auf die Untersuchung, ob eine weitere Verkürzung der GC-Säule die Basislinientrennung der geradzahligen n-Alkane noch zulässt. Dazu wurde eine Kapillarsäule mit 1 m Länge verwendet. Bereits nach den ersten Versuchen zeigte sich, dass hier nur mit einem geringen Injektionsvolumen und limitierter Aufheizrate gearbeitet werden kann. Im Ergebnis dieses Versuches gelang mit einer Aufheizrate von 10 K/min und 0,8 μ L Injektionsvolumen eine problemlose Basislinientrennung (Peakauflösung C₁₈/C₂₀: 9,4). Die Elution von *N-TETRATETRACONTAN* (C₄₄) erfolgt bereits bei 320°C, d.h. bei einer Temperatur, bei der das Säulenbluten der BPX-Säule noch nicht ausgeprägt ist.

7 Vergleichende Bodenuntersuchungen nach FGAA- und ISO-Verfahren

Ziel war es, anhand eines laborinternen Vergleichs mit zwei ausgewählten Versuchsböden („MKW/PAK-Boden“ und „Waschstraße“) Aussagen zur Vergleichbarkeit von FGAA- und ISO-Verfahren zu erhalten. Die beiden Verfahren wurden entsprechend ihrer derzeit geltenden Verfahrensschritte durchgeführt, ohne Abweichungen davon zuzulassen. Je Boden und Verfahren wurden 3 MKW-Werte bestimmt. In den Abbildungen 18 und 19 sind die erhaltenen Mittelwerte einschließlich der erweiterten Standardunsicherheit (u) angegeben

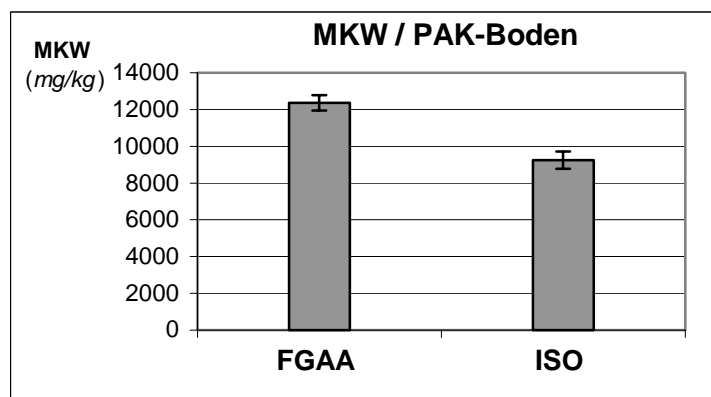
$$u = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

t = Erweiterungsfaktor, hier $t = 3$

s = Standardabweichung

n = Anzahl der Wiederholbestimmungen ($n = 3$)

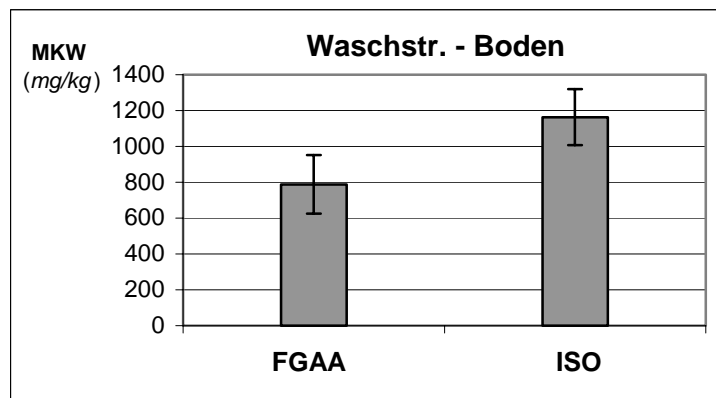
Gl. 6



Ergebnis Mittelwert-t-Test:
Signifikanter Unterschied

Abb. 18: Vergleich von FGAA- und ISO-Verfahren am Beispiel von Boden 3 (MKW/PAK-Boden)

Wie bereits aus den Versuchen in Kap.3.1 ersichtlich wurde, hat sich auch bei diesem Methodenvergleich bestätigt, dass bei hochkontaminierten Bodenproben (hier: MKW/PAK-Boden) das ISO-Verfahren ein zu hohes Feststoff/ Lösungsmittel-Verhältnis vorsieht. Durch unvollständige Extraktion kann es daher zu Unterbefunden kommen. Diese könnten durch Verringerung des Feststoff/ Lösungsmittel-Verhältnisses vermieden werden. Der Mittelwert-t-Test zeigte für den PAK/MKW-Boden einen signifikanten Unterschied (Signifikanzniveau $\alpha = 5 \%$) zwischen den MKW-Ergebnissen nach FGAA- und ISO-Verfahren.



Ergebnis Mittelwert-t-Test:
Wahrscheinlicher Unterschied

Abb. 19: Vergleich von FGAA- und ISO-Verfahren am Beispiel von Boden 1 (Waschstr.)

Treten beim Auswaschen von *ACETON* mit *WASSER* starke Emulsionen auf, wie z.B. beim Waschstraßen-Boden, muss gerade beim FGAA-Verfahren mit Verlusten an MKW-Extrakt –und dadurch mit Unterbefunden – gerechnet werden. Beim FGAA-Verfahren wird nach dem Waschschrift die gesamte Extraktmenge für die weitere Aufarbeitung benötigt. Beim ISO-Verfahren stellt sich diese Problematik aus folgenden Gründen nicht:

- die Emulsionsschicht wird durch Zentrifugieren des Extraktes wesentlich verringert
- es ist nicht zwingend erforderlich, die gesamte Extraktmenge für den nachfolgenden Extraktreinigung Schritt zu verwenden (es resultiert „lediglich“ ein verändertes Extrakt/Adsorbens-Verhältnis)

Der Mittelwert-t-Test zeigte für den Waschstr.-Boden einen „Wahrscheinlichen Unterschied“ (Signifikanzniveau $\alpha = 5\%$) zwischen den MKW-Ergebnissen nach FGAA- und ISO-Verfahren.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, wird der MKW-Wert durch verschiedene Prozesse innerhalb des FGAA- bzw. ISO-Verfahrens beeinflusst. Diese Einflussgrößen können sich bei verschiedenen Böden unterschiedlich stark auf den MKW-Gehalt auswirken. Vergleicht man FGAA- und ISO-Verfahren miteinander, so können sich die Folgen bestimmter Verfahrensvarianten gegenseitig kompensieren oder dazu beitragen, dass systematisch unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden.

Tabelle 14 fasst die ermittelten Quellen zusammen, die am stärksten Einfluss auf Verfahrensunterschiede zwischen FGAA und ISO haben. Dabei wird keine Wertung hinsichtlich der Richtigkeit der beiden Verfahren vorgenommen. MKW ist ein Konventionsparameter, der allein von der verwendeten Methode abhängt.

Tab. 14: Ermittelte Verfahrensspezifika, die Einfluss auf die Vergleichbarkeit von FGAA- und ISO-Verfahren haben können

Einflussgröße	Einfluss auf den MKW-Gehalt	
	FGAA-Verfahren	ISO-Verfahren
Berechnungsvorschrift	erhöht den MKW-Wert systematisch um ca. 14 % unabhängig von der Probe	kein Einfluss
Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis	kein Einfluss	verringert den MKW-Wert bei hochkontaminierten Böden durch unvollständige Extraktionsausbeute
Emulsionen nach Waschschrift	verringert den MKW-Wert im Verhältnis zum ISO-Verfahren durch Extraktverluste	indirekter Einfluss (verringert die Extraktmenge für die Reinigung)
Reinigungstechnik (Säule vs. Schütteln)	verringert den MKW-Wert im Verhältnis zum ISO-Verfahren durch starken Reinigungseffekt	erhöht den MKW-Wert im Verhältnis zum FGAA-Verfahren durch schwächeren Reinigungseffekt
Rest-ACETON bei der Extraktreinigung	verringert den MKW-Wert im Verhältnis zum ISO-Verfahren aufgrund der geringeren Empfindlichkeit der Säulentechnik gegenüber Rest-ACETON	erhöht den MKW-Wert im Verhältnis zum FGAA-Verfahren aufgrund der höheren Empfindlichkeit der Schütteltechnik gegenüber Rest-ACETON

Bei der Frage nach der Vergleichbarkeit von FGAA- und ISO-Verfahren muss genau differenziert werden:

- 1.) FGAA- und ISO-Verfahren sind grundsätzlich **nicht vergleichbar**, da sie voneinander abweichende Verfahrensschritte enthalten, die wesentlichen Einfluss auf den MKW-Gehalt der Probe haben **können** (siehe Tab.14).
- 2.) Die durch die jeweiligen FGAA- und ISO-Verfahrensschritte bewirkten Einflüsse **können** sich für bestimmte Proben in ihrer Summe auch kompensieren, so dass letztendlich **ähnliche (vergleichbare)** MKW-Gehalte resultieren.

Schlussfolgerung:

Art und Größe der Auswirkungen der unterschiedlichen Verfahrenskomponenten von FGAA- und ISO-Verfahren auf den MKW-Wert hängen von den speziellen Probeneigenschaften ab. Daher kann nicht von einer generellen Vergleichbarkeit beider Verfahren ausgegangen werden.

8 Untersuchung von Biomaterialien und Kunststoffen

Im Hinblick auf mögliche Störeinflüsse bei der Bestimmung von MKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich sind sowohl organische Naturmaterialien als auch organische Kunststoffmaterialien zu berücksichtigen.

MKW-Störungen durch organische Naturmaterialien sind vorrangig durch biogene Kohlenwasserstoffe bedingt, die von Pflanzen in beträchtlichen Mengen gebildet werden können. Dazu gehören neben Alkanen auch Terpene, Porphine sowie Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Kunststoffe können zu Interferenzen bei der MKW-Analytik durch enthaltene Kohlenwasserstoffe oder durch hohe Anteile an Additiven, wie z.B. Phthalate, führen.

8.1 Biomaterialien

Für die Untersuchungen wurden 5 Biomaterialien ausgewählt (s. Kap. 2), die als Stichproben anzusehen sind. Nach Extraktion der Proben mit *ACETON/HEXAN* (1:1) und Entfernung des *ACETONS* aus dem Extrakt wurden die Proben vor und nach der Extraktreinigung über *FLORISIL* mittels GC-FID gemessen. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der MKW-Bestimmung der Biomaterialien zusammengefasst.

Tab. 15: „MKW-Gehalte“ von Biomaterialien vor und nach Extraktreinigung über *FLORISIL*

Biomaterial	MKW (mg/kg TS)	
	vor Extraktreinigung	nach Extraktreinigung
Rindenmulch	1.580	240
Grünschnitt	4.910	530
Sägespäne	810	180
Frischkompost	17.300	60
Waldboden	910	0

Die mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Anteile aus den o.g. Biomaterialien sind teilweise sehr beträchtlich (Frischkompost). Durch die Extraktreinigung über *FLORISIL* (10 mL Extrakt über 3 g *FLORISIL* in einer Säule) wird jedoch der überwiegende Teil der mitextrahierten Verbindungen aus dem Extrakt entfernt. Die Ergebnisse in Tabelle 15 belegen die Notwendigkeit der Extraktreinigung bei der MKW-Analytik. In Abbildung 20 ist das Chromatogramm des Grünschnitt-Extraktes vor und nach der Extraktreinigung dargestellt.

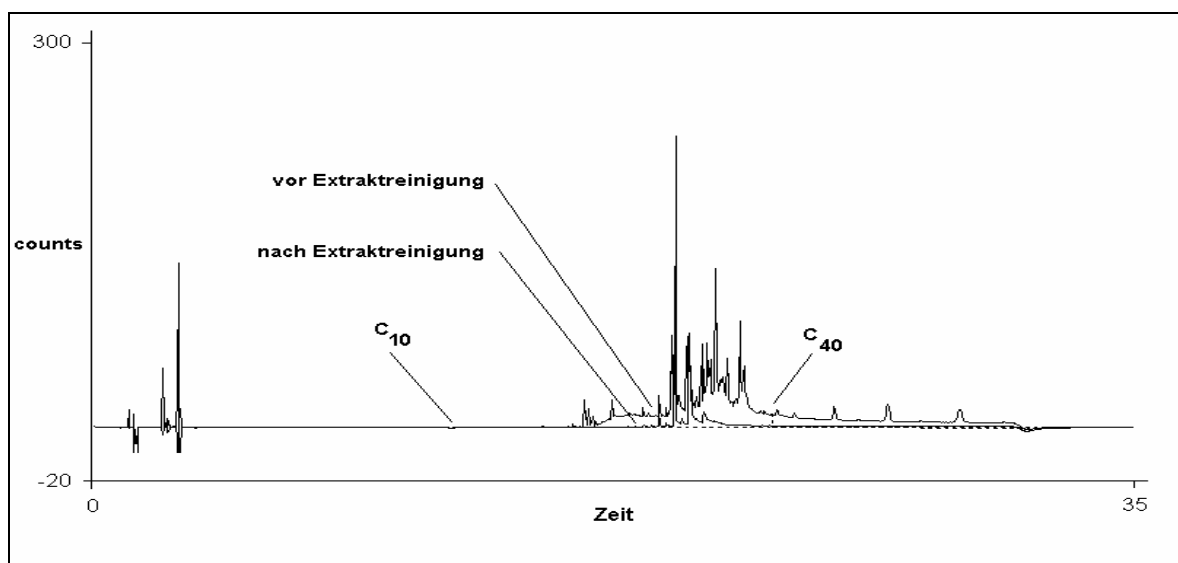


Abb. 20: Grünschnitt vor und nach Extraktreinigung über *FLORISIL*

Die Biomaterialien wurden zusätzlich mit Hilfe von zwei GC-MS Techniken untersucht. Dazu wurden die unbehandelten Materialien nach dynamischer Dampfraum-anreicherung (Purge&Trap-Technik mit Thermodesorption und Kryofokussierung) und die *HEXAN*-Extrakte mittels GC/Ion-Trap untersucht. In Tabelle 16 sind die qualitativen Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen zusammengestellt.

Tab. 16: GC-MS Untersuchung der Biomaterialien

Biomaterial	Originalextrakte	Gereinigte Extrakte
Rindenmulch	Mono- u. Sesquiterpene, Terpen-Derivate, Carbonsäuren, Alkohole	nur reine Kohlenwasserstoffe (Mono- u. Sesquiterpene)
Grünschnitt	n-Alkane, Alkohole	n-Alkane (bzw. langkettige Alkylhomologen)
Sägespäne	β-Pinen, Limonen, Hexanal, Camphen	---
Frischkompost	Ethanol, 1,3-Butandiol, 2-Methylhexanol, 2-Butanol (+/-), Limonen, Carbonsäuren, n-Alkane	n-Alkane (bzw. langkettige Alkylhomologen)
Waldboden	---	---

Die GC-MS Untersuchungen haben gezeigt, dass die enthaltenen bzw. mitextrahierten „Nicht-MKW“, wie z.B. Alkohole und Carbonsäuren, durch den Reinigungsschritt mit *FLORISIL* aus dem Extrakt entfernt werden. Selbst bei sehr hohen Anteilen von Störkompo-

nenen (Frischkompost) konnte eine effiziente Extraktreinigung gewährleistet werden.

8.2 Kunststoffe

Die Kunststoffmaterialien wiesen in Vorversuchen extrem hohe MKW-Gehalte auf, so dass nur die über *FLORISIL* gereinigten Extrakte gaschromatographisch untersucht wurden. Die Gewinnung der Probenextrakte erfolgte entsprechend des ISO-Verfahrens durch Extraktion mittels *ACETON/HEPTAN*, zweimaligem Waschen der Extrakte mit *WASSER*, gefolgt von einem Reinigungsschritt durch Schütteln der Extrakte mit *FLORISIL*. Die Auswertung der GC-FID Chromatogramme erfolgte in den Grenzen C₁₀ bis C₄₀. Die Extrakte der Kunststoffproben wurden zusätzlich mittels GC-MS (Ion-Trap) gemessen. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt:

Tab. 17: „MKW-Gehalte“ von Kunststoffmaterialien **nach** Extraktreinigung mit *FLORISIL*

Kunststoffe	MKW (mg/kg) nach Extrakt- reinigung	GC-MS	in <i>ACETON</i> löslicher Anteil (%)
Kabelmahlgut-1	57.780	verschiedene Phthalate (Berg + diskreter Hauptpeak), kein typisches MKW-Muster	19,3
Kabelmahlgut-2	48.230	verschiedene Phthalate (Berg + diskreter Hauptpeak), kein typisches MKW-Muster	25,1
Haushaltplastik-1	5.090	„MKW-Berg“	0,1
Haushaltplastik-2	77.040	langkettige Alkylhomologe	9,9
Gummi	11.560	„MKW-Berg“	8,2

Alle untersuchten Kunststoffmaterialien lieferten mit dem angewendeten ISO-Verfahren teilweise extrem hohe MKW-Gehalte - insbesondere die Kabelmahlgut-Proben und die fettige Haushaltsplastik. Diese Ergebnisse korrelierten mit den Befunden aus der Untersuchung der in *ACETON* löslichen Anteile.

Die Ergebnisse der qualitativen Untersuchung mittels GC-MS zeigten jedoch, dass die ermittelten MKW-Gehalte nicht ausschließlich auf reine Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sind. Die Kabelmahlgut-Proben wiesen im Massenspektrum die typischen Muster von *PHTHALSÄURE*-Estern auf (m/e: 149 u), die oft als Weichmacher in den entsprechenden Plastikmaterialien Anwendung finden. Abbildung 21 zeigt das GC-MS Chromatogramm

des Kunststoffmaterials 1 (PCB-freies Kabelmahlgut) mit zwei charakteristischen Ausschnitten aus den Massenspektren.

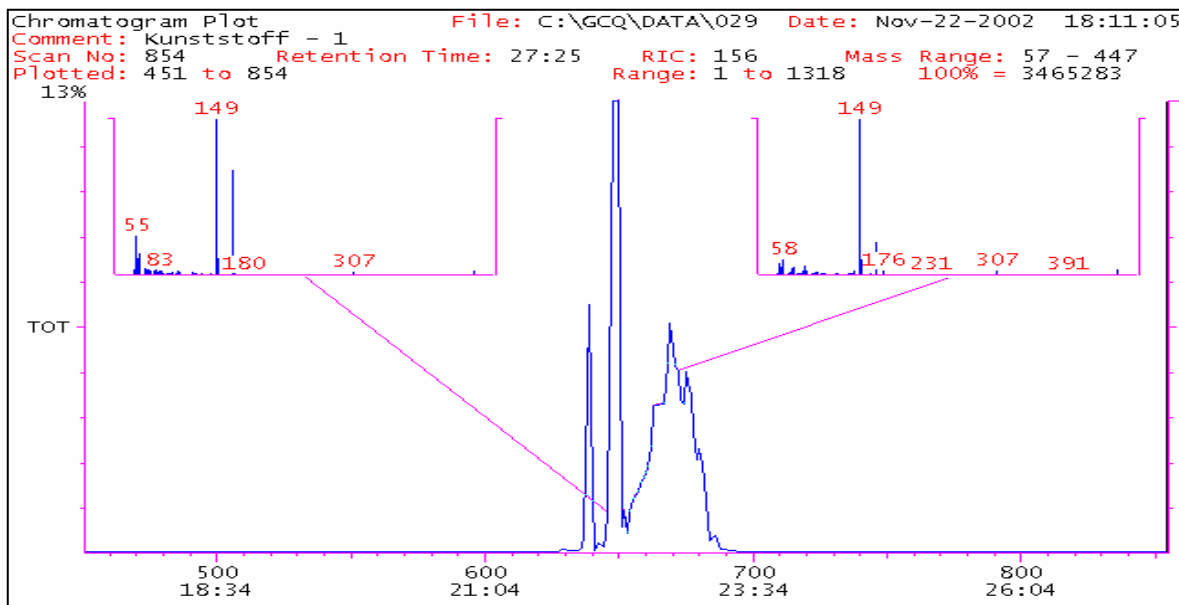


Abb. 21: GC-MS Chromatogramm von Kabelmahlgut-1 nach Extraktreinigung über *FLORISIL*

Sowohl die diskreten Peaks als auch der unaufgelöste „Berg“ in Abbildung 21 werden von dem Massenfragment $m/e: 149$ μ dominiert. Ähnliche GC-MS Chromatogramme mit diskreten und unaufgelösten Peaks (Basispeak $m/e: 149$ μ) wurden für eine Vielzahl weiterer Kabelmahlgut-Proben erhalten.

Obwohl die im oberen Chromatogramm sichtbaren Verbindungen in den Bereich C_{10} bis C_{40} fallen (und somit definitionsgemäß als MKW erfasst werden), stellen die entsprechenden Massenspektren keine typischen MKW-Muster dar. Im Falle von Kabelmaterialien, die hohe Anteile von Phthalaten enthalten, ist demnach mit erheblichen Störungen bei der MKW-Bestimmung zu rechnen.

9 Zusammenfassung

Die gezielte Untersuchung zur Optimierung der Verfahrensschritte für die gaschromatographische Bestimmung von MKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich nach der Methode des FGAA umfasste die Verfahrensschritte Extraktion, Extraktzubereitung, Extraktreinigung, Messung und Auswertung. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass auch die Verfahrensschritte der ISO/DIS 16703 einer eingehenden Prüfung unterzogen werden konnten.

Die Extraktion wird beim FGAA-Verfahren mit einem relativ geringen Feststoff/Lösungsmittel (S/L)-Verhältnis durchgeführt (0,34 g/mL bis 0,68 g/mL, in Abhängigkeit der Probeneinwaage). Dieses geringe Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis begünstigt die Extraktion von MKW auch bei hochkontaminierten Proben.

Im Vergleich dazu beträgt das S/L-Verhältnis der ISO/DIS 16703 S/L: 2 g/mL. Dieses Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis erwies sich als zu hoch, so dass es durch ungenügende Extraktionsausbeute bei hochkontaminierten Proben zu Minderbefunden kommen kann.

Nach dem Auswaschen eines Aliquots der organischen Extraktphase mit *WASSER* können beim FGAA-Verfahren Probleme hinsichtlich der vollständigen Rückgewinnung des *PETROLETHER*-Extraktes entstehen, wenn die Probe zu einer starken Emulsionsbildung neigt. Emulsionen dieser Art entstehen zum Beispiel dann, wenn die zuvor in *ACETON* gelösten Bodeninhaltsstoffe beim Auswaschen des Extraktes mit *WASSER* ausflocken und sich als mehr oder weniger starke Schicht zwischen organischer und wässriger Phase absetzen.

Beim ISO-Verfahren wird diese Emulsionsschicht durch Zentrifugation weitgehend zerstört, so dass mehr an organischem Extrakt für die weitere Aufarbeitung zur Verfügung steht.

Nach dem Auswaschen des organischen Extraktes mit *WASSER* sowie dem anschließenden Umlösen und Einengen des Extraktes lassen sich noch immer *ACETON* und *PETROLETHER* im Extrakt nachweisen (*ACETON*-Konzentration < 1 %). Das Ziel der vollständigen *ACETON*entfernung kann durch Einhaltung der derzeitigen FGAA-Verfahrensvorschrift nicht erreicht werden. Die Verfahrensschritte des Umlösens/Einengens stellen eine zusätzliche Blindwert-Quelle dar und werden zudem zeitaufwendig angesehen.

Beim ISO-Verfahren wird *ACETON* durch zweimaliges Auswaschen des organischen Extraktes mit *WASSER* entfernt. Bei Durchführung der Verfahrensvorschrift werden auch mit dieser Methode keine acetonfreien Extrakte erhalten.

Im Rahmen dieser Studie wurde eine Berechnungsvorschrift für die Bestimmung der Rest-Aceton-Konzentrationen erstellt. Mit Hilfe dieser Berechnungsvorschrift können die *WASSER*-Volumina so gewählt werden, dass eine gewünschte Rest-Aceton-Konzentration nach den Waschschritten resultiert.

Der Einfluss der nachgewiesenen Rest-Aceton-Konzentrationen auf die nachfolgende Extraktreinigung ist beim FGAA-Verfahren wesentlich geringer als beim ISO-Verfahren. Grund dafür ist die beim FGAA-Verfahren verwendete Säulentechnik für die Extraktreinigung. Im Gegensatz dazu kommt beim ISO-Verfahren die Batch- (Schüttel)-Technik zum Einsatz. Anhand von Bodenextrakten sowie PAK-, *STEARYLSTEARAT*- und Triglycerid-Standardlösungen hat sich gezeigt, dass die Säulentechnik eine effektivere Extraktreinigung bewirkt. Des Weiteren ist die Säulentechnik unempfindlicher gegen Rest-Aceton im *HEPTAN*-Extrakt.

An die gaschromatographische MKW-Bestimmung werden beim FGAA- und ISO-Verfahren im Wesentlichen die gleichen Bedingungen geknüpft. Hauptkriterium dabei ist die Integration des Bereiches zwischen den Standardsubstanzen *N-DECAN* (C_{10}) und *N-TETRACONTAN* (C_{40}). Jedoch werden bei beiden Verfahren unterschiedliche Herangehensweisen der Peakintegration vorgegeben, die die Vermutung nahelegten, dass es dadurch zu systematischen Unterschieden kommen könnte.

In einem Modellversuch an drei verschiedenen Extrakten wurde gezeigt, dass die Art der Integration mit den vier untersuchten Varianten keinen bzw. nur einen untergeordneten Einfluss auf das Endergebnis hat. Voraussetzungen sind dabei die Gleichbehandlung aller Chromatogramme nach einem bestimmten Integrationschema und ein stets sauberes GC-System.

Das FGAA-Verfahren berücksichtigt in seiner Vorschrift für die Berechnung des MKW-Gehalts den Faktor 3 (aliquoter Teil des vom Gesamtextrakt abgenommenen Volumens für die Untersuchung). Statt des theoretischen Volumens von 150 mL (100 mL *ACETON* und 50 mL *PETROLETHER*) erhält man nach der Extraktion jedoch nur ca. 138,7 mL an organischer Extraktphase. Der allein durch die Berechnung entstehende systematische

Fehler beim FGAA-Verfahren beträgt daher ca. + 8 %. Für eine korrektere Widerspiegelung der realen Verhältnisse wäre ein Faktor 2,77 bei der Berechnung zu verwenden.

10 Literatur

- [1] Analysenverfahren - Fachgremium Altlastenanalytik (FGAA): Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen mittels Kapillargaschromatographie in Feststoffen aus dem Altlastenbereich. Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 3, Wiesbaden 2001
- [2] ISO TC 190/SC3/WG6 Soil quality – Determination of mineral oil content by gas chromatography. ISO/DIS 16703, März 2001

Anhang

Geräteparameter

GC-FID:

Gaschromatograph mit FID – Carlo Erba Instruments ICU 600 (SFC 3000 Series) mit automatischem Probengeber (A 200 S) und On-column Injektor. Auswerte-Software: Chrom-Card, Vers. 1.17 (Fa. Fisons)

Wenn im Text nicht anders angegeben, dann wurden folgende GC-FID-Parameter verwendet:

Säule: BPX-5 (10 m x 0,32 mm ID x 1 µm Filmdicke, Fa. SGE) + 2 m deaktivierte Fused-Silica Vorsäule (0,53 mm ID)
Ofen-Prog.: 50°C (10 min) → 360°C (10 min)
Heizrate: 30°C/min
Injektion: On-column, 1 - 5 µL (je nach Aufgabenstellung)
Detektor: FID, 360°C
Trägergas: Helium 5.0 (1,6 ml/min, constant flow)
Kalibrierung: Diesel / Schmieröl-Gemisch (1:1 w/w) – zertifizierter BAM-Kalibrierstandard

GC-MS:

Gaschromatograph HP 5890 Series II mit automatischem Probengeber (A 200 S) und split/splitless Injektor. MS: Ion-Trap - GCQ (Fa. Finnigan)

GC-Parameter:

Säule: BPX-5 (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm Filmdicke, Fa. SGE)
Ofen-Prog.: 50°C (4 min) → 350°C (15 min)
Heizrate: 15°C/min
Injektion: splittloss, 1 - 2 µL (je nach Aufgabenstellung)
Trägergas: Helium 5.0 (0,7 ml/min, constant flow)
Transferline: 300°C

MS-Bedingungen:

Ionenquelle: 190°C
MS-Mode: EI-positiv (70 eV)
Scanbetrieb: m/e: 50 – 450 u