Dipl-Chem. Ute Dorgerloh
Dr. rer. nat. Tin Win
Dr. rer. nat. Ulla Erhardt
Andrea Hofmann
Dr. rer. nat. Irene Nehls
Dr. rer. nat. Claus Kuhnhardt
Dipl-Chem. Karin Schultze
Angelika Witt

Bilanzierung der Schwefelbelastung im Grundwasser an einem ausgewählten Industriestandort, Berlin

Forschungsbericht 265
Berlin 2004

Impressum

Forschungsbericht 265
Bilanzierung der Schwefelbelastung im Grundwasser
an einem ausgewählten Industriestandort, Berlin

2004

Herausgegeben von
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2004 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
27568 Bremerhaven
Telefon: +49 471 94544-0
Telefax: +49 471 94544-77/-88

Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.03

ISSN 0938-5533
ISBN 3-86509-182-2

Zusammenfassung

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ist vom Senat für Stadtentwicklung, Berlin, und von der Bundesanstalt für vereinigungsbedingte Sonderaufgaben (BvS) beauftragt worden, die Bilanzierung der Schwefelkomponenten für ein bis drei ausgewählte Grundwasserproben an einem Berliner Industriestandort vorzunehmen. Es handelt sich bei den Boden- und Grundwasserkontaminationen ausnahmslos um industrielle Altlasten. Da der Gehalt an organisch gebundenen Schwefelverbindungen, kolloidalem Schwefel und gelösten Sulfiden für die Dimensionierung von Grundwasseraufbereitungsanlagen (Aktivkohle, Katalysator) von großer Bedeutung ist und am Standort teilweise sehr hohe Schwefelkontaminationen auftreten, sollen vor einem erneuten Ausschreibungsverfahren zur Grundwassersanierung an drei sehr unterschiedlichen, aber für den Standort typischen Grundwassermessstellen entsprechende Bilanzen für die Schwefelbelastung erstellt werden. Dabei sind sowohl die summarischen Kenngrößen wie Summe Gesamtschwefel, ausblasbare (POS) und extrahierbare leicht- und schwerflüchtige organische Schwefelverbindungen und an Aktivkohle adsorbierbare Schwefelverbindungen (AOS) von Interesse, als auch eine Zuordnung der Hauptkontaminationen über ein halbquantitatives GC-MS-Screening. Im Artikel werden die angewendeten Verfahren vorgestellt. Die Ergebnisse werden diskutiert, gegenübergestellt und ihre Belastbarkeit eingeschätzt.

Abstract

The Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) was commissioned by the Senate Department of Urban Development, Berlin, to carry out the investigations regarding the mass balance of the sulphur containing components of three selected groundwater samples from an industrial contaminated site in Berlin. The soil and groundwater contamination was caused by chemical waste of the former industrial site. The information on content of different organically bound sulphur compounds, colloidal sulphur and dissolved sulphides is of great importance for the layout and dimensioning of groundwater cleaning plants (active carbon, catalyst). It was therefore decided to carry out investigations in order to be able to estimate the mass balance of sulphur content of ground water from three different sampling points, which represent the typical specific contamination prior to the process of calling tender for the cleaning of groundwater. Within the frame of this investigation – both the group parameters as total sulphur content, purgeable and adsorbable organically bound sulphur (POS, AOS) and extractable high and semi-volatile organic sulphur compounds as well as the main organic individual sulphur contaminants are to be determined after identification with GC-MS and GC-AED. Our approach for the estimation of sulphur mass balance together with the applied procedures and methods are described in this report. The results achieved are then discussed, compared, evaluated and checked for plausibility and correctness.

Inhalt

1	**Einleitung und Problemstellung**	
2	**Probenahme**	**7**
3	**Analytik Methodenübersicht**	7
3.1	Summenparameter Gelöster Schwefel (ohne Sulfat)	7
3.2	Summenparameter: Ausblasbarer Schwefel (POS)	
3.3	Summenparameter: an Aktivkohle adsorbierbarer Schwefel (AOS)	8
3.4	Summe leichtflüchtige Schwefelverbindungen (Flüssig-flüssig-Extraktion in n- Dodecan– GC/AED)	9
3.5	Summe schwerflüchtige Schwefelverbindungen (Flüssig-flüssig-Extraktion in n-Hexan – GC/AED)	10
3.6	Screening schwerlösliche organische Schwefelverbindungen (GC/MS)	10
3.7	Screening ausblasbare organische Schwefelverbindungen (purge&trap – GC/MS)	11
3.8	Schwefelbestimmung im Niederschlag (anorganischer und elementarer Schwefel)	12
3.9	Ausblasbare organische Halogenkohlenwasserstoffe (POX)	12
4	**Analysenergebnisse Zusammenstellung**	12
4.1	Summenparameter Gelöster Schwefel (ohne Sulfat)	12
4.2	Summenparameter: Ausblasbarer Schwefel (POS)	12
4.3	Summenparameter: an Aktivkohle adsorbierbarer Schwefel	13
4.4	Summe leichtflüchtige Schwefelverbindungen (Flüssig-flüssig-Extraktion in n-Dodecan – GC/AED)	13
4.5	Summe schwerflüchtige Schwefelverbindungen (Flüssig-flüssig-Extraktion in n-Hexan – GC/AED und GC/MS)	13
4.6	Screening schwerlösliche organische Schwefelverbindungen (GC/MS)	14
4.7	Screening ausblasbare organische Schwefelverbindungen (purge&trap – GC/MS)	14
4.8	Schwefelbestimmung im Niederschlag (anorganischer und elementarer Schwefel)	16
4.9	Ausblasbare organische Halogenkohlenwasserstoffe (POX)	16
5	**Plausibilitätsprüfung**	16
5.1	Probe B6-5	16
5.2	Probe B16-2	16
5.3	Probe B17-1	17
6	**Zusammenfassung**	17
Anlage 1	Signalkurven der Bestimmung des gesamten gelösten Schwefels der Wasserproben	18
Anlage 2	Chromatogramme GC/AED der Dodecan- und Hexanextrakte der Proben	19
Abkürzungsverzeichnis		20

1 Einleitung und Problemstellung

Entsprechend den Vorbesprechungen vom 27. Januar 2003 zwischen dem Senat für Stadtentwicklung, Berlin, der Bundesanstalt für vereinigungsbedingte Sonderaufgaben (BvS) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ist die BAM beauftragt worden, die Bilanzierung der Schwefelkomponenten für ein bis drei ausgewählte Grundwasserproben an einem mit Altlasten hoch kontaminierten Industriestandort in Berlin vorzunehmen.

Die summarische Zusammenstellung der schwefelhaltigen Komponenten bis Mitte Juli 2003 ist für das im August 2003 anstehende Ausschreibungsverfahren zur Grundwassersanierung und für die Dimensionierung der Sanierungsmaßnahmen von Bedeutung.

2 Probenahme

Die Probenahme der Proben B6-5, B16-2 und B17-1 am 9.4.2003 auf dem Industriegelände wurde durch eine externe Firma gewährleistet. Die Abfüllung der Proben erfolgte durch Mitarbeiter der BAM direkt an der Messstelle. Je Messstelle wurden Proben in folgendem Umfang genommen:

6 x 1l Braunglasflasche, Schliffstopfen, blasenfrei befüllt

20 x 100 ml Braunglasflasche, Schliffstopfen, blasenfrei befüllt

Unmittelbar nach der Probenahme wurden die Proben ins Labor überführt. Dort erfolgte die Lagerung der Proben bei 2–6 °C im Kühlschrank.

Bemerkung zu Probe B6-5:
Probe gast sehr stark aus. Daher sammelt sich in den entspannten Proben ein kleines Luftvolumen. Der Stopfen der 1l-Braunglasflaschen wurde gegen Herausdrücken gesichert. Beim Öffnen der Flaschen entwich der entstandene Überdruck.

3 Analytik Methodenübersicht

Für die Bestimmung der schwefelorganischen Komponenten und der Summenparameter der Schwefelbestimmungen im Wasser existieren derzeit keine genormten Verfahren. Lediglich für die Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Schwefelverbindungen (AOS) ist die Ausarbeitung eines Normverfahrens in Arbeit. Sie wird unter der DIN 38409-H35 erarbeitet, ein Normentwurf (Blaudruck) liegt nicht vor. Im Sinne der Nachvollziehbarkeit der Analytik wird im Abschnitt 3. (Analytik, Methodenübersicht) ausführlich auf die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Summenparameter und der Einzelkomponenten eingegangen.

3.1 Summenparameter: Gelöster Schwefel (ohne Sulfat)

Bestimmung aller Anteile des gelösten Schwefels, dazu gehören organische schwefelhaltige Verbindungen und kolloidal gelöster Schwefel. Sulfatschwefel, disperser (elementarer) und anorganisch gebundener Schwefel werden nicht bestimmt.

Messprinzip:
Verbrennung der Probe bei 1000 °C im Sauerstoffstrom und Detektion des umgesetzten Schwefeldioxids im UV-Fluoreszenz-Detektor.

Methodenbeschreibung:
Aus je drei der randvoll gefüllten 100 ml Probeflaschen werden drei Parallelbestimmungen durchgeführt. Dazu werden 0,5 ml der Wasserprobe mit einer 1 ml Hamilton-Spritze durch das Septum der Probeschleuse in das mit etwas Quarzwolle beschickte Probeschiffchen dosiert.

Dadurch wird verhindert, dass leichtflüchtige Anteile der in der Wasserprobe gelösten Schwefelverbindungen entweichen.

Nach einer Verweilzeit von 300 s in der Probeschleuse (Temperatur ca. 40 °C) wird das Verbrennungsschiffchen langsam (0,5 mm/s) in den Ofen 1 des Analysegerätes TN/TS3000 transportiert.

Dabei verdampfen zunächst die flüchtigen Schwefelverbindungen und das Wasser der Probe und werden von einem Argonstrom in das Analysegerät gespült. Im auf 600 °C aufgeheizten Ofen 1 werden auch die nichtflüchtigen Schwefelverbindungen, wie z. B. kolloidal gelöster Schwefel oder dispergiertes Eisensulfid verbrannt. Dagegen werden bei dieser Temperatur in der Probe gelöste anorganische Sulfate nicht zerlegt, sodass Sulfatschwefel das Mess-ergebnis nicht beeinflusst.

Der von der Probe abgegebene Schwefel wird nach Einspeisung von Sauerstoff in den Gasstrom im Ofen 2 (1000 °C) zu SO_2 verbrannt und im UV-Fluoreszenz-Detektor detektiert.

Zur Kalibrierung des Analysegerätes TN/TS3000 werden dem Schwefelgehalt der Wasserproben angepasste Mengen des mit Thianthren als Schwefelträger dotierten Alu-miniumoxids Al_2O_3dotIII (76,1 ppm S) bzw. Al_2O_3dotIV (200 ppm S) eingewogen und nach der Methode BAM-Kohle 700 analysiert.

Aus den Kalibriermesswerten ergibt sich durch Regression die Gleichung der Kalibrierkurve, mit deren Hilfe die Schwefelgehalte der Proben berechnet werden.

Als Ergebnis wird der Mittelwert der 9 Einzelmessungen angegeben.

3.2 Summenparameter: Ausblasbarer Schwefel (POS)

Erfassung aller leichtflüchtigen schwefelorganischen Komponenten als Summe.

Messprinzip:
Austreiben der ausblasbaren organischen Komponenten, Verbrennung bei 950 °C im Sauerstoffstrom, Absorption des entstandenen Schwefeldioxids und Oxidation zu Sulfat, ionenchromatographische Bestimmung des Sulfats

Methodenbeschreibung:
Aus je drei der randvoll gefüllten 100 ml Probeflaschen werden mit einer Kolbenhubpipette 20 ml entnommen und verworfen. Das ist erforderlich, um ein Überlaufen der Probe beim Ausblasen zu verhindern. Auf die Probenflaschen wird ein mit einem Sauerstoffzuleitungs- und einem Gasableitungsrohr versehener Aufsatz aufgesetzt, über das Gasableitungsrohr mit dem Stöhlein-Ofen verbunden, in das auf 80 °C geheizte Wasserbad eingesetzt und an die Sauerstoffzuleitung (10 l/h) angeschlossen. Mit dem Sauerstoffstrom werden flüchtige Bestandteile in den auf 950 °C geheizten Ofen gespült und verbrannt. Das aus den Schwefelverbindungen entstehende SO_2 wird in einer dem Ofen nachgeschalteten Wasserstoffperoxidlösung absorbiert und zu Schwefelsäure oxidiert. Überschüssiges H_2O_2 wird bei 90 °C (Wasserbad) an einem Platinblech zerstört. In der auf 50 ml aufgefüllten Absorptionslösung wird das Sulfat ionenchromatographisch bestimmt (3 Chromatogramme aus einer Absorptionslösung). Nach Abkühlung wird die ausgeblasene Probelösung in einer AOX-Filtereinrichtung über ein Polycarbonatfilter filtriert. Das Volumen des Filtrats wird durch Überführung in einen 100-ml Mess-zylinder ermittelt. Das mit dem Rückstand bedeckte Filter wird für die Bestimmung des Sedimentschwefels nach Vorschrift 3.8 aufbewahrt.

Zur Kalibrierung des Ionenchromatographen wird zunächst eine K_2SO_4-Stammlösung hergestellt. Dazu werden 18,15 mg K_2SO_4 in einen 100 ml-Messkolben eingewogen und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. Aus der Stammlösung wird nach *Tabelle 1* ein Satz von Kalibrierlösungen hergestellt.

Tabelle 1
Herstellung von Kalibrierlösungen für den Ionenchromatographen

Volumen Stammlös. / 50 ml	µg SO_4 /50 ml
75 µl	7,5
250 µl	25
1,0 ml	100
2,5 ml	250
5 ml	500
10 ml	1000
15 ml	1500

Jede Kalibrierlösung wird vom Ionenchromatographen 3 mal nach der Methode Ausblas S Grundw. untersucht. Aus den gemessenen Sulfatpeaks berechnet die Software die Kalibriergleichung und aus den in den Absorptionslösungen gemessenen Peaks deren Sulfatgehalte in µg SO_4 /50 ml.

Berechnung
Zur Berechnung des POS-Wertes (mg POS/l) wird Gleichung (1) angewendet.

$$\text{mg POS/l} = \mu\text{g } SO_4 / 50 \text{ ml} / (3 * \text{Probevolumen}) \qquad (1)$$

Als Ergebnis wird der Mittelwert aus neun Einzelmessungen angegeben.

3.3 Summenparameter: an Aktivkohle adsorbierbarer Schwefel (AOS)

Mit diesem Verfahren werden alle an Aktivkohle adsor-bierbaren schwefelorganischen Komponenten quantifiziert. Dazu gehören schwerflüchtige und leichtflüchtige schwefelhaltige Verbindungen, wobei die leichtflüchtigen Komponenten wahrscheinlich nur teilweise quantitativ erfasst werden, da ein Teil beim Schütteln der Probe in Aktivkohle in den Dampfraum entweichen wird. Der kolloidale Schwefel wird nur teilweise erfasst sein, da sowohl die Adsorption an Aktivkohle unvollständig sein wird und auch die Filtration der Aktivkohle den kolloidal gelösten Schwefel nicht zurückhalten kann. Dispers verteilter (elementarer) Schwefel und anorganische Schwefelverbindungen können ebenfalls zu einem geringen Teil an Aktivkohle adsorbiert sein.

Messprinzip:
Adsorption der organischen Komponenten an Aktivkohle, Filtration und Spülung der Aktivkohle, Verbrennung bei 700 °C im Sauerstoffstrom, Detektion des entstandenen Schwefeldioxids am UV-Fluoreszens-Detektor

Verfahrensbeschreibung:
1 ml bis 5 ml (je nach Schwefelgehalt) aus je drei Probeflaschen werden in einen mit 30 mg schwefelarmer A-Kohle beschickten Schliff-Erlenmeyer-Kolben dosiert. Der Kolben wird verschlossen und auf einer Schüttelmaschine liegend 1 h geschüttelt. Nach einer Stunde wird die Suspension in einer AOX-Filtriereinrichtung über ein Polycarbonat-Filter unter Vakuum filtriert, das Filtrat wird aufgefangen und erneut mit 30 mg A-Kohle in einem Erlenmeyer-Kolben 1 h geschüttelt und danach über ein zweites Filter filtriert, um event. im ersten Schüttelgang nicht adsorbierte S-Anteile zu erfassen. Die auf dem Filter gesammelte Aktivkohle wird mit 5 ml Wasser gewaschen und danach im TS/TN3000 bei 700 °C verbrannt. In den Verbrennungsgasen wird gebildetes SO_2 von einem UV-Fluoreszenzdetektor erfasst. Bei 700 °C wird event. mitadsorbiertes Sulfat nicht zersetzt und beeinflusst somit den AOS-Wert nicht. Von der Summe der bei der Verbrennung der beiden Filter gemessenen Messwerte wird der doppelte Messwert, der bei der Verbrennung von 30 mg A-Kohle erhalten wird (Blindwert), subtrahiert.

Zur Kalibrierung des Analysegerätes werden dem Schwefelgehalt der Wasserproben angepasste Mengen des mit Thianthren als Schwefelträger dotierten Aluminiumoxids Al_2O_3dotIV (200 ppm S) eingewogen und nach der Methode BAM-Kohle 700 analysiert. Aus den Kalibriermesswerten ergibt sich durch

Regression die Gleichung der Kalibrierkurve, mit deren Hilfe die Schwefelgehalte der Proben berechnet werden.

Als Ergebnis wird der Mittelwert aus drei Einzelmessungen angegeben.

3.4 Summe leichtflüchtige Schwefelverbindungen (LSKW)

(Flüssig-flüssig-Extraktion in n-Dodecan – GC/AED) Bestimmung aller mit Dodecan extrahierbaren und leichtflüchtigen schwefelorganischen Komponenten.

Messprinzip:
Extraktion der organischen Komponenten mit n-Dodecan und Bestimmung aller Schwefelkomponenten am GC/AED

Verfahrensbeschreibung:

Probenanreicherung

Probenvolumen:	ganze Braunglasflasche, ca. 1l
Extraktion:	Flüssig-flüssig-Extraktion, Ausrühren aus der Probenflasche
Extraktionsmittel:	Dodecan
Anreicherungsfaktor:	1:40

Die gekühlte und original verschlossene Flasche wird ausgewogen. Anschließend werden 50 ml mit einer Pipette entnommen. Der in der Flasche verbleibende Rest wird mit 25 ml Dodecan überschichtet und es wird ein teflonbeschichteter Rührmagnet eingebracht. Die Probe wird 3 Stunden auf dem Magnetrührwerk ausgerührt. Dabei ist darauf zu achten, dass die obere organische Phase die Wasserprobe zu jedem Zeitpunkt überschichtet und der direkte Kontakt Wasser – Luft vermieden wird. Da die Rührintensität demzufolge relativ gering ist, erhöht sich die Extraktionsdauer auf 3 Stunden. Anschließend wird über einen Scheidetrichter die wässrige Phase verworfen und die verbleibende Dodecanphase wird direkt in einen 25 ml – Maßkolben abgelassen. Mit Dodecan können an der Gefäßwand anhaftende Probenreste nachgespült und der Maßkolben auf 25 ml aufgefüllt werden. Eine nachfolgende Trocknung des Extraktes kann über Natriumsulfat direkt im Maßkolben gewährleistet werden.

GC-AED

Injektion:	2 µl Direktinjektion
GC-Säule:	HP1, 25 m x 320 µm x 0,17 µm
Temperaturprogramm:	40 °C (10 min), 3 °C/min, 280 °C (5 min)
Detektion:	AED, Schwefel 181
Lösungsmittelausblendung:	ab 15 Minuten

Auswertung
Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über manuelle Integration aller Einzelpeaks zur Basislinie bis zur Retentionszeit von 10 Minuten. Auf die Verwendung eines internen Standards musste verzichtet werden, da im Chromatogramm der Proben im Bereich der leichtflüchtigen organischen Schwefelverbindungen keine ausreichenden Freiräume für zusätzliche Peaks eines internen Standards vorhanden sind.

Kalibration
Die Kalibration des AED erfolgte über die direkte Einspritzung der Kalibrierlösungen. Als Kalibrierlösung wurden verschiedene Verdünnungen von Thiophen (C_4H_4S, Sie-depunkt 84 °C) in Dodecan im Bereich von 380 bis 190 000 pg/µl (berechnet auf Schwefel) verwendet. Weil die sehr hohen Schwefelkonzentrationen in der Kalibrierreihe über einen sehr großen Kalibrierbereich bei quadratischer Auswertung deutlich besser korrelieren, wurde nicht die lineare Auswertung der Kalibrierreihe gewählt, sondern die Kalibration des diskreten Peaks des Thiophen erfolgte quadratisch.

Wiederfindungsrate
Da die Flüssig-flüssig-Extraktion der Probe über schonendes Ausrühren gewährleistet wurde, um ein Austreiben der teilweise sehr leichtflüchtigen Schwefelverbindungen in den Dampfraum der Flasche zu verhindern, sind Zugeständnisse an die Effektivität der Extraktion zu machen. Optimal wäre eine klassische Schüttelextraktion im Scheidetrichter, die hier aus dem genannten Grund nicht zur Anwendung kommen konnte. Die Extraktion der organischen Schadstoffe aus dem Wasser in die organische Phase kann nur an der Phasengrenze vom Wasser zum Lösungsmittel stattfinden. Da beim schonenden Ausrühren die Grenzfläche der wässrigen zur organischen Phase nicht optimal ist, ist trotz der Erhöhung der Extraktionszeit auf 3 Stunden mit deutlichen Einbußen der Extraktionsausbeute zu rechnen. Die relativ große Streuung zweier Parallelbestimmungen deutet außerdem an, dass die Reproduzierbarkeit der Probenanreicherung in schlechterer Qualität im Vergleich zur Schüttelextraktion ist.

Die Wiederfindungsrate kann zum einen ermittelt werden über die Verwendung eines internen Standards. Für das GC-MS-Screening der Extrakte wurde der interne Standard PCB30 (500 µl 40 ng PCB30/µl Isopropanol) vor der Extraktion zum Wasser gegeben. PCB30 durchlief den gesamten Analysengang. Aus dem Vergleich der Peakfläche mit direkter Dotierung des PCB30 in entsprechender Verdünnung in Hexan kann die Extraktionsausbeute berechnet werden. Sie lag bei 25 %. Außerdem wurde die Wiederfindungsrate als Doppelbestimmung durch Dotieren von vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) mit einer Verdünnung von Thiophen in Methanol durchgeführt. Die Wiederfindung liegt auch hier bei 30 %. Die Wiederfindungsrate wurde in die Ergebnisangabe der Probenanalytik einbezogen.

Ergebnisangabe
Es wurde der Mittelwert aller Einzelmessungen gebildet. Die Ergebnisangabe erfolgte in mg/l und wurde auf zwei signifikante Stellen gerundet. Die Ergebnisunsicherheit beträgt 10 %. Probe B16-2 hat eine größere Ergebnisunsicherheit, da die manuelle Subtraktion des sehr großen und nicht basislinieingetrennten Schwefelpeaks systematischen und zufälligen Fehlern unterliegt.

3.5 Summe schwerflüchtige Schwefelverbindungen (SSKW) (Flüssig-flüssig-Extraktion in n-Hexan – GC/AED)

Bestimmung aller mit Hexan extrahierbaren und schwerflüchtigen schwefelorganischen Komponenten. Elementarer Schwefel wird teilweise ebenfalls extrahiert und bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt.

Messprinzip:
Extraktion aller organischen Komponenten mit Hexan und Bestimmung aller Schwefelkomponenten am GC/AED

Verfahrensbeschreibung:

Probenanreicherung

Probenvolumen:	1000 ml
Extraktion:	Flüssig-flüssig-Extraktion, Schüttelextraktion
Extraktionsmittel:	Hexan
Anreicherungsfaktor:	1:40

Da mit der Hexanextraktion vorrangig die schwerflüchtigen schwefelorganischen Verbindungen untersucht werden sollen, wurde die wesentlich effektivere Schüttelextraktion im Scheidetrichter durchgeführt. Die Probenanreicherung erfolgte an 1000 ml Probenvolumen durch zweimalige Extraktion mit jeweils 12,5 ml Hexan. Die Hexanphasen wurden gemeinsam in einem 25 ml-Maßkolben gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Probe B16-2 musste aufgrund der sehr hohen Gehalte an schwefelorganischen Verbindungen 1:10 verdünnt werden.

GC-AED

Injektion:	2 µl Direktinjektion
GC-Säule:	HP1, 25 m x 320 µm x 0,17 µm
Temperaturprogramm:	40 °C (10 min), 3 °C/min, 280 °C (5 min)
Detektion:	AED, Schwefel 181
Lösungsmittelausblendung:	bis 6 Minuten

Auswertung
Die Detektion bis zu 6 Minuten Retentionszeit wurde ausgeblendet um das Plasma des AED zu schützen. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über manuelle Integration aller Einzelpeaks zur Basislinie ab der Retentionszeit von 10 Minuten. Auf die Verwendung eines internen Standards musste verzichtet werden, da im Chromatogramm der Proben im Bereich der schwerflüchtigen organischen Schwefelverbindungen keine ausreichenden Freiräume für zusätzliche Peaks eines internen Standards vorhanden sind.

Bei der Integration der Peakflächen wurden die dem elementaren Schwefel zuzuordnenden Peaks von der Gesamtfläche subtrahiert. Der elementare Schwefel wurde bei der Auswertung der Chromatogramme der Hexanextrakte nicht quantifiziert, da anzunehmen ist, dass die Extraktion des elementaren Schwefels mit n-Hexan nicht quantitativ erfolgt ist. Zur Peakzuordnung des elementaren Schwefels in den Hexanextrakten wurde Schwefel im Ultraschallbad in Hexan gelöst und direkt gaschromatographisch untersucht. Da der elementare Schwefel in den Proben nicht unerheblich ist und das Ergebnis der Summe der extrahierbaren (organischen) Schwefelverbindungen stark beeinflusst, wurden die dem extrahierten elementaren Schwefel zuzuordnenden Peaks bei der Berechnung des gesamten extrahierbaren Schwefels nicht berücksichtigt.

Kalibration
Die Kalibration des AED erfolgte über die direkte Einspritzung der Kalibrierlösungen. Als Kalibrierlösung wurden verschiedene Verdünnungen von Di-tert.-dibutyldisulfid ($C_8H_{18}S_2$, Siedepunkt 198 – 200 °C) in Hexan im Bereich von 320 bis 180 000 pg/µl (berechnet auf Schwefel) verwendet. Weil die sehr hohen Schwefelkonzentrationen in der Kalibrierreihe über einen sehr großen Kalibrierbereich bei quadratischer Auswertung deutlich besser korrelieren, wurde nicht die lineare Auswertung der Kalibrierreihe gewählt, sondern die Kalibration des diskreten Peaks des Di-tert.-dibutyldisulfid erfolgte quadratisch.

Wiederfindungsrate
Die Schüttelextraktion ist im Scheidetrichter vorgenommen worden. Die Wiederfindungsrate wurde bestimmt über die Wiederfindung des verwendeten internen Standards (PCB30, siehe Abschnitt 3.4.). Sie betrug ca. 90 %. Diese Wiederfindungsrate wurde nicht in die Ergebnisangabe einbezogen, da auch die Bestimmung der Wiederfindungsrate fehlerbehaftet sein kann und eine Summierung der Fehler verhindert werden sollte.

Ergebnisangabe
Zur Ergebnisangabe wurden der Mittelwert aller Einzelergebnisse gebildet. Die Ergebnisse in mg/l wurden auf zwei signifikante Stellen gerundet. Die Ergebnisunsicherheit beträgt 10 %.

3.6 Screening schwerlösliche organische Schwefelverbindungen (GC/MS)

Messprinzip:
Extraktion aller organischen Komponenten mit n-Dodecan und Identifizierung aller Schwefelkomponenten nach Lösemittelausblendung mit GC/MS; Quantifizierung der schwefelorganischen Hauptkomponenten

Verfahrensbeschreibung:

GC-Parameter:

Säule	(30 m; 0,25 mm ID; 0,25 µm)
Heliumvordruck	13.8 psi
Injektortemperatur	240 °C mittels Splitlessinjektion (45 sec)
Interfacetemperatur	250 °C

Temperaturprogramm	40 °C (5 min) → 150 °C (6 °C/min) → 320 °C (15°C/min) → 320 °C (3 min)
Lösungsmittel-ausblendung	5 min
MS-Parameter:	
Ionenquellen-temperatur	230 °C
Kathodenstrom	180 µA
Multiplier	550 V
Registrierung der Massen	Single Ion Recording

Auswertung der Screening-Analyse
Die Screening-Analyse erfolgte mittels GC/MS mit Fullscan im Massenbereich von 40-500 amu, wobei für den qualitativen Nachweis oft nur die Massenspektren herangezogen werden konnten, da nur einige Standardsubstanzen (Diethylsulfid, Dipropylsulfid, Dibutylsulfid, Di-tert-butyldisulfid) für die Bestimmung der Retentionszeit vorhanden waren. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass einige isomere Verbindungen massenspektrometrisch nicht unterschieden werden können.

Diethylsulfid kann nicht mittels GC/MS nachgewiesen werden, da diese Schwefelverbindung zeitgleich mit dem verwendeten Lösungsmittel retentiert. Es werden bei der Analyse nur hexanlösliche Substanzen erfasst.

Ergebnisse der Screening-Analyse
B6-5 und B16-2
In den Hexan-Extrakten der o.g. Proben ist mit hoher Wahrscheinlichkeit das Sulfid $C_6H_{14}S$ vorhanden, wobei es aufgrund einer anderen Retentionszeit nicht Dipropylsulfid ist. Es können u. a. folgende $C_6H_{14}S$-Isomere sein: 1(Ethylthio)butan oder 1(Ethylthio)-2-methylpropan, die massenspektrometrisch nicht unterschieden werden können.

Di-n-butylsulfid wurde über das Massenspektrum und die Retentionszeit eindeutig nachgewiesen.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist ebenfalls das Disulfid $C_8H_{18}S_2$ vorhanden, wobei es aufgrund einer anderen Retentionszeit nicht Di-tert-butyldisulfid ist. Es können z. B. folgende $C_8H_{18}S_2$-Isomere sein, die massenspektrometrisch identisch sind:
Di-n-butyldisulfid, Bis(1-methylpropyl)disulfid, 1,1-(Dimethylethyl) (1-methylpropyl)disulfid oder Bis(2-methylpropyl)disulfid,

B17-1
Im Hexan-Extrakt konnten nur $C_6H_{14}S$ sowie Di-n-butyl-sulfid nachgewiesen werden.

Auswertung und Ergebnisse der quantitativen Analyse mit GC-MS
Die quantitative Analyse der Extrakte erfolgte mittels GC/MS im SIR (Single Ion Recording)-Mode. Die Quantifizierung (QUAN-File: S_2003.mth) wurde über einen internen Standard (PCB30) mit den in *Tabelle 2* kursiv geschriebenen Massen durchgeführt und erfolgte durch lineare Regression mit 5 Kalibrierpunkten der Auftragung Konzentrationsverhältnis Analyt/Standard gegen Peakflächenverhältnis Analyt/Standard, wobei für die Kalibrierung nicht die entsprechenden Referenzsubstanzen zur Verfügung standen. Es wurden in diesen Fällen Kalibriersubstanzen verwendet, die die gleiche Ionisierungsempfindlichkeit besitzen, wie die zu analysierenden Substanzen in der realen Probe. Die automatische Integration der Peaks wurde gegebenenfalls manuell korrigiert.

3.7 Screening ausblasbare organische Schwefelverbindungen (purge&trap – GC/MS)

Identifizierung und halbquantitative Bestimmung aller ausblasbaren organischen Verbindungen inklusive der schwefelhaltigen Verbindungen.

Messprinzip:
In Anlehnung an EN ISO 15680 (DEV-F19); 09/2001

Anreicherung aller ausblasbaren organischen Bestandteile auf einer Cryofalle, thermische Desorption und Identifizierung aller Komponenten am GC/MS; halbquantitative Abschätzung der Komponenten über die Peakfläche ausgewählter Einzelkomponenten

Verfahrensparemeter:

Gerät:	MD 800 der Firma Fisons
Säule:	DB 624, 30 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, 1,8 µm Filmdicke
Injektor:	200 ^{0}C
Trägergas:	Helium, Fluss: 1 ml/min
Temperatur-^{0}C programm:	35 ^{0}C (15 min), 10^0/min → 220 (10 min)
Detektor:	MS, SCAN-Mode: 20 bis 300 Dalton, 220 ^{0}C
Ionisierung:	Elektronenstoßionisation EI

Trap-Parameter

Trap-System:	LSC 2000 der Firma Tekmar
Dosierung:	5 ml Probe
Trap:	VOCARB 4000 (Supelco)
Purge:	10 min, Fluss (Helium): 30 ml/min
DryPurge:	3 min
MCM Desorb-cooled:	0 ^{0}C
CryoCooldown:	-180 ^{0}C
Desorb Preheat:	245 ^{0}C
Desorb:	4 min bei 250 ^{0}C
Injekt:	2 min bei 120 ^{0}C
Bake:	5 min bei 260 ^{0}C
Valve:	110 ^{0}C

Line:	100 °C
Mount:	30 °C
CryoUnion:	100 °C
MCM Bake Heated to:	90 °C

3.8 Schwefelbestimmung im Filterrückstand (anorganischer und elementarer Schwefel)

Bestimmung anorganischer Sulfide und dipers verteilter elementarer Schwefel. Alle Anteile des kolloidal gelösten Schwefels und der organischen Schwefelverbindungen verbleiben im Filtrat und werden nicht erfasst.

Messprinzip:
Filtration des Niederschlags der Probe, Verbrennung des gewaschenen Filterrückstands im Sauerstoffstrom bei 1000 °C, Absorption des entstandenen Schwefeldioxids, Oxidation zu Sulfat, ionenchromatographische Bestimmung des Sulfats

Verfahrensbeschreibung:
In den randvoll mit Probewasser gefüllten 100 ml Probeflaschen befinden sich weiss, gelb-braun oder schwarz gefärbte flockige Niederschläge.

Bei der Bestimmung des ausblasbaren Schwefels entstehen beim Durchleiten von Sauerstoff aus der zuerst klaren überstehenden Probelösung gelbbraun gefärbte flockige Niederschläge.

Zur Sammlung sowohl der ursprünglichen als auch der entstandenen Sedimente wurden die gesamten Probeflascheninhalte auf Polycarbonatfiltern gesammelt, mit 5 ml Wasser gewaschen und in der Ströhlein-Apparatur im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete Sulfat am IC bestimmt (wie unter 3.2).

3.9 Ausblasbare, organisch gebundene Halogene (POX)

DIN 38409 – H25, Bestimmung der ausblasbaren, organisch gebundenen Halogene, 1989

Ionenchromatographische Trennung der Halogene, Detektion und Quantifizierung in Probe B6-5 und B16-2 nur Chlorid, in B17-1 vollständige Bestimmung aller der Halogene

4 Analysenergebnisse Zusammenstellung

4.1 Summenparameter: Gelöster Schwefel (ohne Sulfat)

Methode: Beschreibung siehe 3.1

Tabelle 2
Gelöster Schwefel, ohne Sulfat

Probe	Gelöster Gesamtschwefel	
	mg S/l	STD in mg S/l
B6-5	9,1	1,5
B16-2	38	9,1
B17-1	4,5	0,5

STD: Standardabweichung

Bemerkung:
Mit diesem Verfahren werden alle Anteile des gelösten Schwefels bestimmt, Sulfatschwefel wird nicht bestimmt. Nicht gelöster (elementarer und anorganisch gebundener) Schwefel wird nicht bestimmt. Kolloidal gelöster Schwefel wird teilweise mit erfasst. Daher sind insbesondere in Probe B16-2 sehr große Streuungen zu beobachten, da die Entnahme einer repräsentativen Teilprobe durch den kolloiden Schwefel erschwert wurde.

Die Signalkurven der Bestimmung des gelösten Gesamtschwefels sind in der Anlage 1 *(Abb. 1-3)* beigefügt.

4.2 Summenparameter: Ausblasbarer Schwefel (POS)

Methode: Beschreibung siehe 3.2

Tabelle 3
Ausblasbarer Schwefel (POS)

Probe	POS	
	mg S/l	STD in mg S/l
B6-5	3,7	0,7
B16-2	2,6	0,7
B17-1	3,3	0,1

Bemerkung:
Erfassung aller leichtflüchtigen schwefelorganischen Komponenten als Summe.

Die Identifizierung der Einzelsubstanzen und ihre halbquantitative Zuordnung kann dem GC/MS-Screening der ausblasbaren Komponenten entnommen werden (Ergebnistabelle siehe 4.7.).

Bei der sehr stark ausgasenden Probe B6-5 ist anzunehmen, dass beim Öffnen der Probenflaschen mit den entweichenden Gasen auch sehr leicht flüchtige schwefelorganische Bestandteile entwichen sind. Die Probe B6-5 enthält aber auch sehr hohe Anteile an weiteren leichtflüchtigen organischen Komponenten (LHKW), die den hohen Überdruck in der Probenflasche verursacht haben können.

4.3 Summenparameter: an Aktivkohle adsorbierbarer Schwefel

Methode: Beschreibung siehe 3.3

Tabelle 4
An Aktivkohle adsorbierbarer Schwefel

Probe	AOS mg S/l	AOS STD in mgS/l	
B6-5	11,7		2,3
B16-2	4,2		0,5
B17-1	3,2		0,9

Bemerkung:
Wegen des hohen Gehalts an kolloidal gelöstem Schwefel sind die POS-Werte für die Probe B16-2 nicht sehr belastbar und wahrscheinlich als zu gering anzusehen.

4.4 Summe leichtflüchtige Schwefelverbindungen (Flüssig-flüssig-Extraktion in n-Dodecan – GC/AED)

Tabelle 5
Dodecanextrakte, GC/AED

Probe	Summe schwefelhaltige Verbindungen* in mg S/l
B6-5	4,3
B16-2	7,1 ± 1,1
B17-1	0,22 ± 0,02

*dodecanextrahierbare, leichtflüchtige Schwefelverbindungen, bezogen auf Schwefelgehalt, Kalibration mit Thiophen

Methode: Beschreibung siehe 3.4

Bemerkung:
Aufgrund der relativ schlechten Extraktionsausbeute (siehe Verfahrensbeschreibung, 3.4) sind die Ergebnisse der summarischen Quantifizierung des Schwefelanteils aus leichtflüchtigen schwefelorganischen Verbindungen eher als halbquantitative Bestimmung zu sehen. Die Vergleichbarkeit mit der Summe der ausblasbaren schwefelorganischen Komponenten (POS, 4.2) ist nur teilweise gegeben (Probe B6-5 und B16-2), bei der Probe B17-1 traten im Vergleich zum POS (4.2) deutliche Minderbefunde auf, deren Ursache wahrscheinlich in der Probenanreicherungstechnik der sehr schonenden Flüssig-flüssig-Extration (Ausrühren) zur gaschromatographischen Bestimmung liegt.

Die Chromatogramme der Bestimmung der leichtflüchtigen Schwefelverbindungen aus den Dodecanextrakten im GC/AED sind in der Anlage 2 *(Abb. 4-6)* neben die Chromatogramme der Hexanextrakte gestellt.

4.5 Summe schwerflüchtige Schwefelverbindungen (Flüssig-flüssig-Extraktion in n-Hexan – GC/AED)

Methode: Beschreibung siehe 3.5

Tabelle 6
Hexanextrakte, GC/AED

Probe	Summe schwefelhaltige Verbindungen* in mgS/l
B6-5	0,23 ± 0,02
B16-2	7,4 ± 0,7
B17-1	0,02 ± 0,002

*hexanextrahierbare, schwer flüchtige Schwefelverbindungen, bezogen auf Schwefelgehalt, Kalibration mit Di-tert.-butyldisulfid

Bemerkung:
Mit diesem Verfahren werden alle in n-Hexan extrahierbaren schwefelorganischen Komponenten summarisch als Schwefel erfasst. Da nicht mit einem internen Standard zur Quantifizierung der Schwefelkomponenten gearbeitet wurde, kann die Analytik durchaus fehlerbehaftet sein. Die Ergebnisse sollten nur halbquantitativ bewertet werden.

Der in allen Proben mehr oder weniger enthaltene (besonders aber in B16-2) teilweise mitextrahierte elementare Schwefel wird bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt. Die Peaks der entsprechenden Retentionszeiten werden zur Quantifizierung herausgelassen. Eventuell zur selben Zeit retentierende schwefelhaltige Komponenten werden ebenfalls nicht mit in die Quantifizierung einbezogen.

4.6 Screening schwerlösliche organische Schwefelverbindungen (GC/MS)

Methode: Beschreibung siehe 3.6

Tabelle 7
Hexanextrakte, GC/MS

Probe	$C_6H_{14}S$	$C_8H_{18}S$ Di-n-butyl-sulfid	$C_8H_{18}S_2$ Di-tert.-dibutyl-disulfid	S-Anteil in $C_6H_{14}S$ (27,1 %)	S-Anteil in $C_8H_{18}S$ (21,9 %)	S-Anteil in $C_8H_{18}S_2$ (36 %)	Σ Schwefel pro Extrak-tions-verfahren
B6-5	0,72	0,35	0,068	0,20	0,077	0,024	0,301
B16-2	0,33	0,31	0,87	0,09	0,068	0,31	0,468
B17-1	0,0066	0,0050	n.n. *	0,0018	0,0011	n.n. *	0,0029

Angabe aller Werte in mg/L
*$C_8H_{18}S_2$ konnte in der Probe B17-1 nicht nachgewiesen werden.
WG: 0,1µg/L

Bemerkung:
Es konnten nur die in n-Hexan extrahierbaren schwefelorganischen Hauptkomponenten quantifiziert werden, zu denen auch Kalibrierstandards vorhanden sind. Weitere, hier nicht quantifizierte schwefelorganische Komponenten sind nicht im Konzentrationsbereich über 0,1 µg/l enthalten.

4.7 Screening ausblasbare organische Schwefelverbindungen (purge&trap – GC/MS)

Methode: In Anlehnung an DIN 38407 – F19, Beschreibung siehe 3.7

Tabelle 8
purge&trap, GC/MS – screening Probe B6-5 vom 09.04.2003

Retentionszeit (min)	leichtflüchtige Inhaltsstoffe
4,726	Propen +++
4,876	Chlormethan +++
4,959, 5,026, 5,109	Buten +++/ Vinylchlorid +++
5,159, 5,226	Chloressigsäure ++
5,292	Chlorethan +++
5,909	Diethylether +++
6,226	Ethanthiol ++
6,493, 7,059, 7,793	Dichlormethan +++ !!!
8,443	Methylthioethan +
8,543	cis-1,2-Dichlorethen +
8,959, 9,043, 9,576	Bromchlormethan +++
9,943	Chlorbutan +
10,593, 11,093	Benzol +
11,193	1,2-Dichlorethan +
11,576	Butan (+)
12,976	Diethylsulfid +
13,326	Trichlorethen +
13,476	Diethylsulfid +
14,060, 14,560	Butanthiol +
15,527	Brombutan (+)
16,260	Bromchlorethan (+)
17,893, 18,093	Toluol (+)
19,144, 19,260	Ethylpropylsulfid (+)
19,894, 19,977	Methylthiobutan +
21,177	Chlorbenzol ++
21,560	Dibrompropan (+)
22,394	Ethylthiobutan (+)
27,394	Ethyl-n-butyldisulfid (+)

Tabelle 9
purge&trap, GC/MS – screening Probe 16-2 vom 09.04.2003

Retentionszeit (min)	leichtflüchtige Inhaltsstoffe
5,159	Propen +++
5,659	Methanthiol +++
6,426	Ethanthiol +++
6,759	Schwefelkohlenstoff +
7,309	2-Propanthiol +++
8,043	1,1-Dichlorethan ++
8,243	Diisopropylether ++
8,726	1-Propanthiol +++
9,776	Trichlormethan (+)
10,176	Cyclohexan (+)
10,526	Dichlorpropen (+)
11,126, 11,493	Benzol +++!!!
11,776	Methylthiopropan (+)
11,993	Methylpropanthiol (+)
15,127	Butanthiol +++ !!
17,310	Ethylthiopropan +++
18,210	Toluol +++
18,810	Methylbutanthiol +++
19,193	Diisopropylsulfid +++ !!!
21,327	Chlorbenzol +++ !!
22,527	Ethylthiobutan +++ !!!
23,611	Propylthiobutan +++ !!!
26,677	Di-n-butylsulfid +++
27,411	Dimethylethylethyldisulfid (+)

(+): Spuren:<2 µg/l; +: wenig: 2-20 µg/l; ++: viel : 20-200 µg/l; +++: sehr viel: >200 µg/l

Bemerkungen:
Mit dieser Methode werden alle ausblasbaren organischen Komponenten erfasst und identifiziert. Die halbquantitative Abschätzung der Einzelkomponenten basiert auf einer Auswertung der Peakflächen und ihrer Zuordnung zu Konzentrationsbereichen, die aufgrund der sehr unterschiedlichen Empfindlichkeit der Einzelkomponenten sehr weit gefasst wurden.

Für die Plausibilitätsbetrachtung kann die Summe dieser halbquantitativen Bestimmung der Einzelkomponenten gebildet werden, ihre Interpretation muss sich aber auf die Angabe von Minimal- bzw. Maximalwerten beschränken, der Anteil des Schwefels an der Gesamtkonzentration wird über die Molmassen der Hauptkomponenten stark gerundet berechnet (siehe *Tabelle 11*).

Tabelle 10
purge&trap, GC/MS – screening Probe B17-1 vom 09.04.2003

Retentionszeit (min)	leichtflüchtige Inhaltsstoffe
5,126	Propen +++
5,309	Chlormethan +++
5,409	Vinylchlorid +++
5,459	Dimethylpropan ++
5,626	Methanthiol +++
5,843	Hexan ++
5,943	Bromethen +
6,093	Methylbutan ++
6,426	Ethanthiol ++
6,693	Dimethylsulfid +++
7,059	Dichlormethan +++ !!
7,426	trans-1,2-Dichlorethen ++
7,826	Hexan +++
8,793	Cyclohexan ++
9,026	cis-1,2-Dichlorethen +++
9,626	Bromchlormethan +++ !!
11,176	Benzol +++ !!!
11,310	1,2-Dichlorethan +++
13,410	Trichlorethen +++
14,893	Dibrommethan +++
16,677	Bromchlorethan ++
18,143	Toluol ++
18,844, 19,027, 19,127	Dibrommethan ++
21,310, 21,394	Chlorbenzol +++ !!!
23,794	Trichlorethan +
25,427	Dichlorbenzol (+)
26,027	Dichlorbenzol (+)
26,694	Alkylbenzol (+)
27,411	Alkylbenzol (+)
29,028	Naphthalinabkömmlinge (+)

Tabelle 11
purge & trap, GC/MS – screening, Min.-/Max.-Abschätzungen

Probe	Summe schwefelhaltige flüchtige Komponenten
B6-5	max. 0,3 mg/l
B16-2	mind. 2,2 mg/l

4.8 Schwefelbestimmung im Niederschlag (anorganischer und elementarer Schwefel)

Methode: Beschreibung siehe 3.8

4.8.1 Vor dem Ausblasen

Tabelle 12
Filterrückstand vor dem Ausblasen

Probe	S im Niederschlag mg S/l
B6-5	3
B16-2	19,9
B17-1	3,5

4.8.2 Nach dem Ausblasen

Tabelle 13
Filterrückstand nach dem Ausblasen

Probe	S im Niederschlag mg S/l	STD in mg S/l
B6-5	1,1	0,2
B16-2	23,0	11,6
B17-1	2,7	1,0

4.9 Ausblasbare organisch gebundene Halogene (POX)

Methode: DIN 38409 – H25, 1989

Es wurden nur das organisch gebundene Chlor quantifiziert. In Probe B6-5 sind außerdem erhebliche Mengen organisch gebundenes Brom enthalten. Die Quantifizierung erfolgte nur in Probe B17-1.

Tabelle 14
POX

Probe	POX in mg Cl/l
B6-5	182,5 mg Cl/l
B16-2	2,1 mg Cl/l
B17-1	12,1 mg Cl/l 7,4 mg Br/l

5 Plausibilitätsprüfung

Bei der Plausibilitätsprüfung müssen die Bemerkungen zu den Ergebnissen (Abschnitt 4.ff) berücksichtigt werden.

Die Plausibilitätsprüfung muss für die Proben getrennt erfolgen, da die Konsistenz der Proben eine vereinheitlichte Betrachtung und Bewertung der Ergebnisse nicht zulässt.

5.1 Probe B6-5

Die Probe gast sehr stark aus. Die wässrige Lösung ist relativ klar, es setzt sich schwarzer Niederschlag ab, der sich in Kontakt mit Luftsauerstoff braun färbt.

Der Gesamtschwefelgehalt (1) der Probe setzt sich zusammen aus dem Anteil des im klaren Überstand gelösten Schwefels ((2), außer Sulfatschwefel, Abschnitt 4.1) und aus dem Schwefelanteil, der im Niederschlag der Probe enthalten ist ((3), Abschnitt 4.8). Im gelösten Schwefelanteil sind zu mindestens einem Drittel ausblasbare, also leicht flüchtige schwefelorganische Komponenten enthalten (4). Der gesamte Anteil der gelösten schwefelhaltigen Verbindungen ist an Aktivkohle adsorbierbar ((6), Abschnitt 4.3). Aber nicht alle an Aktivkohle adsorbierbaren schwefelhaltigen Komponenten sind organische Verbindungen. In Hexan extrahierbar ist nur ein geringer Anteil ((5), Abschnitt 4.5). Die Differenz sind möglicherweise gelöste anorganische Schwefelverbindungen (kolloidaler Schwefel, ca. 7–8 mg/l).

1	Gesamtschwefel:	12,1 mg S/l
2	Gelöster Schwefel (außer Sulfat):	9,1 mg S/l
3	Ungelöster Schwefel (Filterrückstand)	3,0 mg S/l
4	Ausblasbare gelöste Schwefelverbindungen (POS):	3,7 mg S/l
5	Extrahierbare, leicht flüchtige Schwefelverbindungen:	4,3 mg S/l
6	Aktivkohle adsorbierbare Schwefelverbindungen:	11,7 mg S/l
7	Extrahierbare, schwer flüchtige Schwefelverbindungen: (außer elementarer Schwefel)	0,23 mg S/l
8	POX (nur Chlor)	182,5 mgCl/l

5.2 Probe B16-2

Die Probe B16-2 hatte eine grundsätzlich andere Probenbeschaffenheit. Sie war keine klare Lösung. Die Probe war milchig weiß, der Niederschlag setzte sich in den Flaschen sehr unterschiedlich ab und war sehr empfindlich für neue Verwirbelungen. Daher ist eine repräsentative Probenahme zur Entnahme von Teilproben für die Analytik sehr erschwert worden. Das spiegelt sich wieder in den teilweise sehr starken Streuungen der Einzelwerte.

Der in der Probe enthaltene Gesamtschwefel (1a) setzt sich zusammen aus dem nicht gelösten Schwefelanteil ((3), Abschnitt 4.8) und dem im Filtrat bestimmten Gesamtschwefel ((2), 13,6 mg/l). Der analytisch bestimmte Gesamtschwefel ((1b), Abschnitt 4.1) beinhaltet beide Anteile und bestätigt die Größenordnung des in der Probe enthaltenen Gesamtschwefels, kann aber nicht als Anteil der gelösten Schwefelverbindungen angesehen werden, da der kolloidal gelöste Schwefel enthalten ist. Die Anteile der extrahierbaren leichtflüchtigen ((5), Abschnitt 4.4) und schwerflüchtigen ((7), Abschnitt 4.5) Anteile an schwefelorganischen Verbindungen sind jeweils etwa 50 % der gelösten schwefelorganischen Verbindungen. Die an Aktivkohle adsorbierbaren Anteile an schwefelhaltigen Verbindungen sind für die Probe nicht repräsentativ bestimmbar, da der hohe Anteil an feindisperse Schwefel die Messergebnisse stark verfälscht (Abschnitt 4.3). Die Quantifizierung der ausblasbaren Schwefelverbindungen (POS) ist durch den in der Probe erheblichem Gehalt an Benzol stark beeinträchtigt und daher nicht zu bewerten.

1a	Gesamtschwefel	33,5 mg S/l
1b	Gesamtschwefel (analytisch bestimmt)	38 mg S/l
2	Gelöster Schwefel (außer Sulfat, Filtrat):	13,6 mg S/l
3	Ungelöster Schwefel (Filterrückstand)	19,9 mg S/l
5	Extrahierbare, leicht flüchtige Schwefelverbindungen:	7,1 mg S/l
7	Extrahierbare, schwer flüchtige Schwefelverbindungen: (außer elementarer Schwefel)	7,4 mg S/l
8	POX (Chlor)	2,1 mg Cl/l

5.3 Probe B17-1

Die Probe B17-1 war eine anfangs schwarz getrübte Lösung, nach kurzer Zeit setzten sich schwere schwarze Niederschläge ab, die überstehende Lösung ist klar.

Der Gesamtschwefel (1) kann aus der Summe des ungelösten Schwefelanteils aus dem Niederschlag ((3), Abschnitt 4.8) und dem gelösten Anteil an Schwefel aus der überstehenden klaren Probenlösung ((2), Abschnitt 4.1) berechnet werden. Fast der gesamte Anteil des gelösten Schwefels ist ausblasbar ((4), Abschnitt 4.2). Nur ein geringer Anteil der ausblasbaren Schwefelverbindungen ist aber auch extrahierbar ((5), Abschnitt 4.4). Schwer flüchtige extrahierbare schwefelorganische Verbindungen sind in der Probe nicht enthalten, der Anteil der schwerflüchtigen Schwefelverbindungen besteht überwiegend aus kolloidal gelöstem Schwefel, wobei der Anteil verglichen mit Probe B16-2 als deutlich geringer anzusehen ist. Nahezu der gesamte Anteil des gelösten bzw. ausblasbaren Schwefels ist an Aktivkohle adsorbierbar ((6), Abschnitt 4.3).

1	Gesamtschwefel:	8 mg S/l
2	Gelöster Schwefel (außer Sulfat):	4,5 mg S/l
3	Ungelöster Schwefel (Filterrückstand)	3,5 mg S/l
4	Ausblasbare gelöste Schwefelverbindungen (POS):	3,3 mg S/l
5	Extrahierbare, leicht flüchtige Schwefelverbindungen:	0,22 mg S/l
6	Aktivkohle adsorbierbare Schwefelverbindungen:	3,2 mg S/l
7	Extrahierbare, schwer flüchtige Schwefelverbindungen: (außer elementarer Schwefel)	0,02 mg S/l
8	POX (Chlorid und Bromid)	19,5 mg/l

6 Zusammenfassung

In der Zusammenfassung werden die Ergebnisse gerundet zusammengefasst. Die detaillierten Erläuterungen zu den Proben sind dem Abschnitt 5.ff zu entnehmen.

Probe B6-5
Der Gesamtgehalt an Schwefel in der Probe beträgt 12 mg/l, er setzt sich zusammen aus 3 mg/l ungelöstem Schwefelanteil (hauptsächlich anorganische Sulfide) und ca. 9 mg/l gelöstem Schwefelanteil (vorwiegend leichtflüchtige Schwefelverbindungen, ca. 3-4 mg/l, und kolloidal gelöster Schwefel, ca. 7 mg/l).

Probe B16-2
Der Gesamtschwefelgehalt in der Probe beträgt 33-38 mg/l. Auf den ungelösten Anteil entfallen 20 mg/l, überwiegend als dispers verteilter elementarer Schwefel. Der gelöste Schwefel beträgt ca. 14 mg/l, er ist zu gleichen Teilen leicht- und schwerflüchtig organisch gebunden.

Probe B17-1
Der Gehalt an Gesamtschwefel beträgt 8 mg/l. Auf nicht gelösten Schwefel (hauptsächlich anorganische Sulfide, aber auch elementarer Schwefel) entfallen 4,5 mg/l. Der gelöste Schwefel ist zu 3,5 mg/l in der Probe enthalten (hauptsächlich ausblasbare organische Schwefelverbindungen).

Anlage 1

Signalkurven der Bestimmung des gesamten gelösten Schwefels (außer Sulfat)

Bemerkung: Die Signalkurven dürfen wegen der gewählten unterschiedlichen Empfindlichkeiten des Detektors nur probenintern interpretiert werden. Zu erkennen ist also lediglich die Aussage zur Proportion leicht- und schwerflüchtiger Schwefelverbindungen innerhalb einer Probe. Die Peakintensitäten der Proben untereinander können nicht verglichen werden.

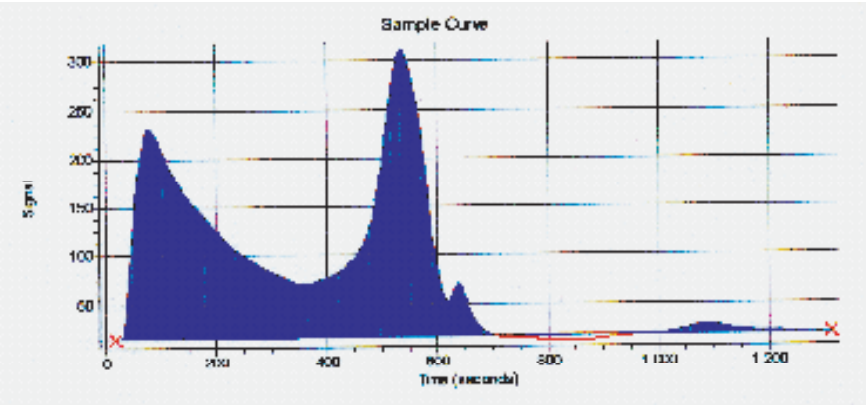

Abb.1
Probe B6-5
Sehr hoher Gehalt an leichtflüchtigen (erster Peak) und an schwerflüchtigen (zweiter Peak) gelösten Schwefelverbindungen

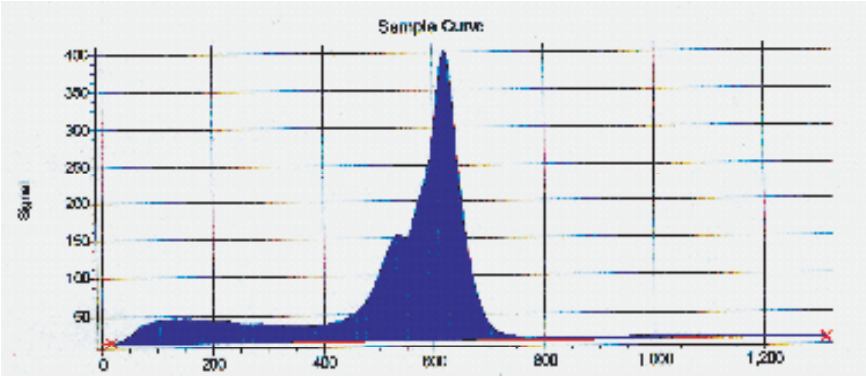

Abb. 2
Probe B17-1
Geringer Gehalt an sehr leichtflüchtigen (erster Peak) und hoher Gehalt an schwerflüchtigen (zweiter Peak) gelösten Schwefelverbindun-

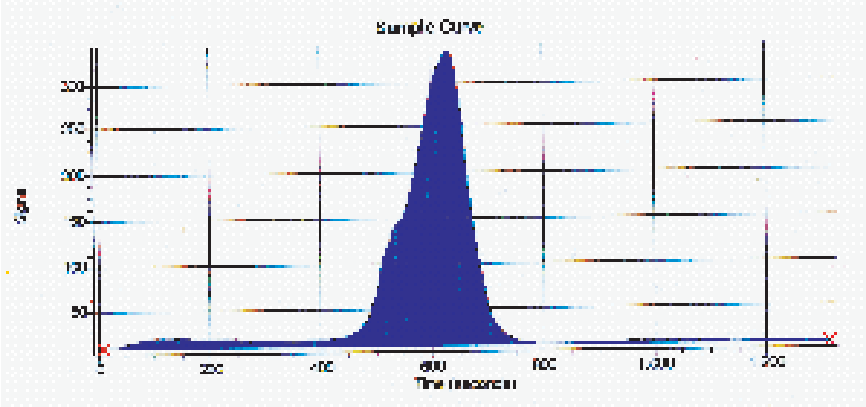

Abb. 3
Probe B16-2
Sehr geringer Gehalt an sehr leichtflüchtigen (kaum erster Peak) und hoher Gehalt an schwerflüchtigen („zweiter" Peak) gelösten Schwefelverbindungen

Anlage 2
Chromatogramme der Extrakte im GC/AED:

Linke Seite (dunkel): Dodecanextrakt, Auswertung bis 10 Minuten Retentionszeit, Bestimmung der extrahierbaren leichtflüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen

Rechte Seite (hell): Hexanextrakt, Auswertung bis 10 Minuten Retentionszeit, Bestimmung der extrahierbaren schwerflüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen, Peaks bei Retentionszeit 20,05 min (klein), 23,1 min (klein) und 25,5 min (sehr groß) entsprechen dem elementaren Schwefel (C_4 –, C_6 –, C_8 –Ring) wurden bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt

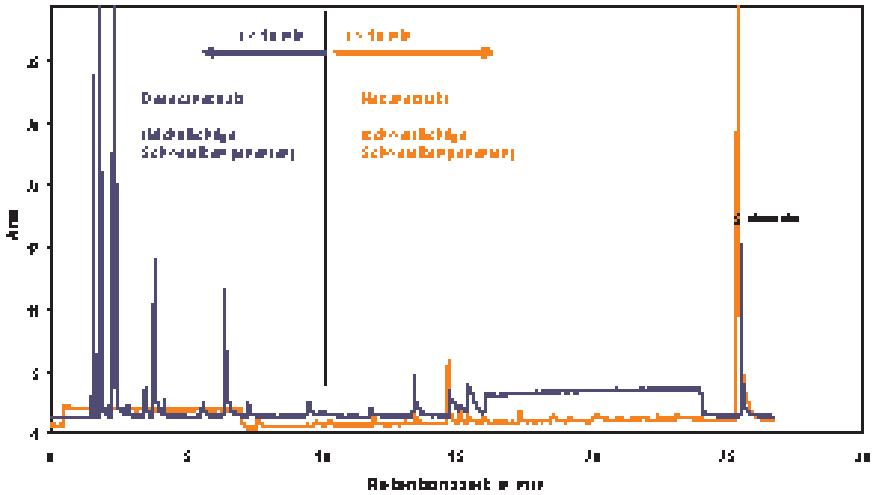

Abb. 4
Probe B6-5

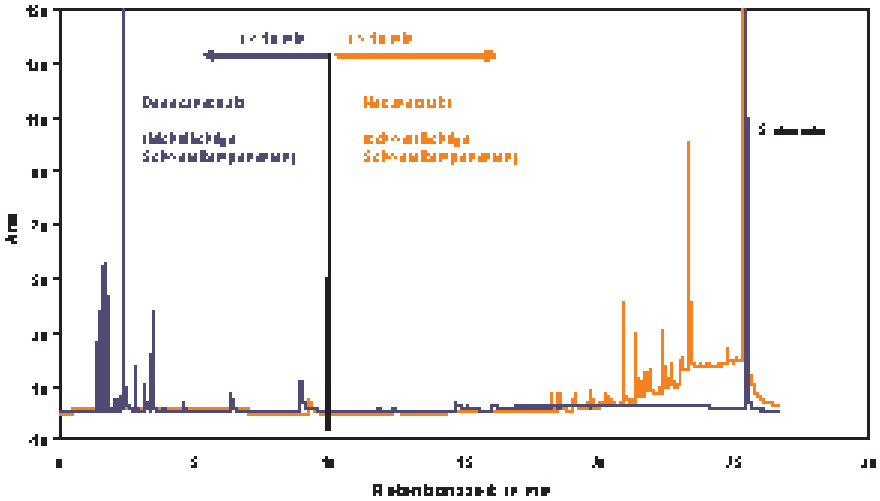

Abb. 5
Probe B16-2

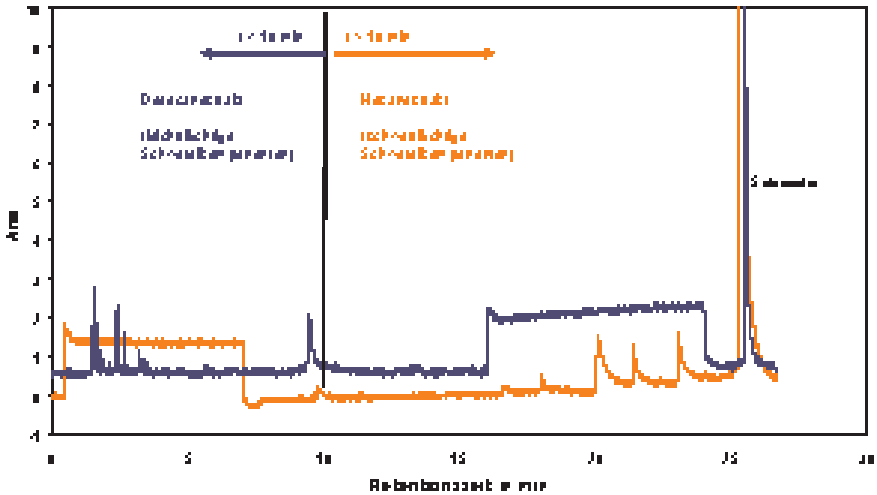

Abb. 6
Probe B17-1

Abkürzungsverzeichnis

AED	Atomemissionsdetektor
AOS	Adsorbierbarer organisch gebundener Schwefel
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BvS	Bundesanstalt für vereinigungsbedingte Sonderaufgaben
ECD	Electron capture detektor (Elektroneneinfangdetektor)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
hs	head space (Dampfraum)
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LSKW	Leichtflüchtige schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometer
NWG	Nachweisgrenze
POS	Ausblasbare organische Schwefelverbindungen
POX	Ausblasbare organische Halogenverbindungen
SSKW	Schwerflüchtige schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe
STD	Standardabweichung