

Martin Schwarzer
Roland Becker
Claus Kuhnhardt
Irene Nehls

**Methodenvergleich zur Bestimmung
von extrahierbarem
organischem Halogen (EOX)
in Bodenproben**

263

Forschungsbericht



Die Aufgaben
der Bundesanstalt
stehen unter der Leitlinie:

Sicherheit und Zuverlässigkeit in Chemie- und Materialtechnik

Die Aufgaben

Die BAM ist im Aufgabenverbund „Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit“ zuständig für:

- ▶ Hoheitliche Funktionen zur öffentlichen technischen Sicherheit, insbesondere im Gefahrstoff- und Gefahrgutrechtsbereich;
- ▶ Mitarbeit bei der Entwicklung entsprechender gesetzlicher Regelungen, z. B. bei der Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten;
- ▶ Beratung der Bundesregierung, der Wirtschaft sowie der nationalen und internationalen Organisationen im Bereich der Materialtechnik und Chemie;
- ▶ Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien und -verfahren, insbesondere der analytischen Chemie und der Prüftechnik;
- ▶ Unterstützung der Normung und anderer technischer Regeln für die Beurteilung von Stoffen, Materialien, Konstruktionen und Verfahren im Hinblick auf die Schadensfrüherkennung bzw. -vermeidung, den Umweltschutz und den Erhalt volkswirtschaftlicher Werte.

Die Tätigkeitsbereiche

Das Tätigkeitsspektrum der BAM umfasst die sich ergänzenden und aufeinander bezogenen Tätigkeiten:

- ▶ Forschung und Entwicklung
- ▶ Prüfung, Analyse und Zulassung
- ▶ Beratung und Information.

Die nationale und internationale Zusammenarbeit

Die Aufgaben der BAM für Technik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft erfordern eine interdisziplinäre Zusammenarbeit. Insofern arbeitet die Bundesanstalt mit Technologieinstitutionen des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstituten eng zusammen. Sie berät Bundesministerien, Wirtschaftsverbände, Industrieunternehmen sowie Verbraucherorganisationen und unterstützt mit Fachgutachten Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Daneben ist sie in die internationale technische Zusammenarbeit eingebunden und im Bereich „Messwesen – Normung – Prüftechnik – Qualitätssicherung“ (MN PQ) als nationale Institution für die Prüftechnik zuständig. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlreichen Fachgremien, gesetzlichen Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik in nationalen und supranationalen Einrichtungen.

Der Status

Die BAM ist als technisch-wissenschaftliche Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit Nachfolgeinstitution des 1871 gegründeten Staatlichen Materialprüfungsamtes sowie der 1920 gebildeten Chemisch-Technischen Reichsanstalt (CTR). Sie hat dementsprechend die Funktion einer materialtechnischen und chemisch-technischen Bundesanstalt. In ihr sind etwa 1600 Mitarbeiter, darunter mehr als 700 Wissenschaftler und Ingenieure, auf dem Stammgelände in Berlin-Lichterfelde sowie auf den Zweiggeländen in Berlin-Steglitz und Berlin-Adlershof tätig.

Dipl.-Ing. (FH) Martin Schwarzer
Dr. rer. nat. Roland Becker
Dr. rer. nat. Claus Kuhnhardt
Dr. rer. nat. Irene Nehls

**Methodenvergleich zur Bestimmung
von extrahierbarem
organischem Halogen (EOX)
in Bodenproben**

Impressum

Forschungsbericht 263: **Methodenvergleich zur Bestimmung von extrahierbarem organischem Halogen (EOX) in Bodenproben**
2003

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 © 2003 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-Referat G.1

ISSN 0938-5533
ISBN 3-86509-083-4

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Untersuchungen, die im Rahmen einer Diplomarbeit der Fachhochschule Lausitz/Senftenberg an der BAM durchgeführt wurden, war ein Vergleich unterschiedlicher Extraktionsverfahren für die Bestimmung von extrahierbarem organischem Halogen (EOX) in Bodenproben. EOX ist ein für die rasche Bewertung der Organochlor-Belastung kontaminationsverdächtiger Flächen wertvoller Summenparameter, der sämtliche mit organischen Lösungsmittel extrahierbare Organohalogenverbindungen erfasst. Gegenwärtig existiert jedoch kein für die Bodenanalytik genormtes Verfahren für die Durchführung von EOX-Bestimmungen. Daher wird in der Praxis auf das für Schlämme und Sedimente entwickelte Verfahren nach DIN 38414 S17 (1990) zurückgegriffen, so auch in der Bundesbodenschutz- und Altlasten-Verordnung (BBodSchV). Literaturangaben und Erfahrungen der BAM mit der Wiederfindungsrate polarer Extraktionsmittel und moderner Extraktionsverfahren bei Organochlorpestiziden, die eine bedeutende Quelle für EOX in Schlämmen und Böden darstellen, lassen vermuten, dass das genannte Normverfahren systematisch zu Unterbefunden neigen könnte.

Für die Untersuchungen wurden an der BAM entwickelte Boden-Referenzmaterialien mit "natürlicher", über jahrzehntelangen Eintrag entstandener DDT- und Lindan-Belastung verwendet. Neben den klassischen Extraktionsverfahren nach Soxhlet kamen die ultraschallunterstützte Extraktion, die Mikrowellen- und die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) jeweils mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zum Einsatz. Extraktionsausbeuten und die Wiederholpräzision der einzelnen Varianten wurden verglichen und vor dem Hintergrund der Ergebnisse unabhängiger Verfahren wie der gaschromatographischen Bestimmung der einzelnen Organochlorverbindungen bewertet.

Die Polarität des Extraktionsmittels weist auch bei trockenen Böden den größten Einfluss auf die Extraktionsausbeuten der in den untersuchten Proben enthaltenen Organochlorverbindungen auf. Die Mischung Hexan/Aceton (1:1), die sich für die Extraktion verschiedener organischer Parameter bewährt hat, ist hinsichtlich der EOX-Analytik der existierenden Norm überlegen.

Abstract

This investigation was submitted as diploma thesis to Fachhochschule Lausitz/Senftenberg, Germany, and aimed at comparing determination procedures for extractable organic Halogen (EOX) in soil. EOX is a valuable sum parameter allowing to rapidly assess the organochlorine contamination of soils. So far no standard procedure is available for soil and German soil legislation relies on DIN 38414 S17 (1990), a procedure standardised for sludge and sediments. Literature data and experience at BAM suggest that this standard may lead to systematically incomplete recovery of EOX.

Thus, modern microwave and accelerated solvent extraction methods were compared with sonication and classical Soxhlet extraction. The employed soil reference materials were developed at BAM from industrial soil "naturally" contaminated with the organochlorine pesticides (OCP) DDT and lindane. Additionally, solvents with different polarity were investigated. Results were compared with respect to recovery and repeatability and assessed against the background of independent determination of the individual OCP contained in the soil.

The mixture n-hexane/acetone (1:1) which has been employed successfully as extraction solvent for a variety of organic analytes was seen to yield improved recovery rates at least for the OCP contained in the investigated soil, when compared to n-hexane as prescribed by the existing standard.

Inhalt

1	Einleitung und Problemstellung	7
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Wechselwirkung zwischen Lösemittel und gelöstem Stoff	7
2.2	Überblick der Extraktionsmethoden	9
2.2.1	Soxhletextraktion	10
2.2.2	Mikrowellenunterstützte Extraktion	11
2.2.3	Ultraschallunterstützte Extraktion	11
2.2.4	Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE)	11
2.3	Überblick der Messmethoden zur Chloridbestimmung	11
2.3.1	Coulometrie (Coulometrische Titration)	11
2.3.2	Ionenchromatographie	13
2.4	Statistik	14
2.4.1	Abweichungen der Messergebnisse	14
2.4.2	Prüfung auf Normalverteilung	15
2.4.3	Prüfung auf Ausreißer	15
2.4.4	Prüfung auf Gleichheit der Varianzen	16
3	Aufbau und Durchführung der Extraktions-/Messmethoden	18
3.1	Soxhletextraktion	18
3.2	Mikrowellenextraktion	19
3.3	Ultraschallextraktion	21
3.4	Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE)	21
3.5	Prinzip der EOX- Bestimmung	23
3.6	Prinzip der AOX- Bestimmung	23
3.7	Vorarbeiten bis zur ionenchromatographischen Messung	24
4	Ergebnisse, Auswertung und Bewertung	24
4.1	Homogenitätsuntersuchungen	24
4.2	Methodenvergleich	29
4.2.1	Gegenüberstellung der Messwerte	30
4.3	Organochlorpestizidgehalte der Referenzmaterialien	33
4.4	Extraktive Einflüsse anorganischer Halogenide	35
4.5	Vergleich der Wiederfindungen (WF) des Methodenvergleichs (EOX) mit WF anderer Meßmethoden	37
4.6	Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen einzelner Teilschritte bei Probenvorbereitung und Messung	39
4.7	Vergleich der Wiederfindungen (WF) des Methodenvergleichs gegenüber WF der bestehenden Norm	40

5	Zusammenfassung	41
6	Literatur	42
	Anhang	43
	Formelzeichen und Abkürzungen	43
	Ergebnistabellen	45

1 Einleitung und Problemstellung

Organochlorpestizide (OCP) wurden als Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel in großen Mengen in der Land- und Forstwirtschaft eingesetzt und sind somit in das Ökosystem gelangt.

Viele dieser Substanzen sind bereits bei Konzentrationen im Spurenbereich für Menschen und Mikroorganismen toxisch bzw. karzinogen [1].

Unter anderem betrifft dies Insektizide wie DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) und Lindan (Hexachlorcyclohexan).

Aufgrund ihrer Persistenz in der Umwelt, und der aus ihren lipophilen Eigenschaften resultierenden Anhäufung im Fettgewebe von Warmblütern besteht ein Interesse derartige Substanzen in der Umwelt quantitativ zu erfassen. Dies kann nach Extraktion aus der Bodenprobe gaschromatographisch mit geeigneter Detektion erfolgen. Da jedoch eine Vielzahl an unterschiedlichen Substanzen (weitere Pestizide, Chlorphenole, polychlorierte Biphenyle PCB) vorliegen können, hat sich die Bestimmung von EOX als übergreifender Summenparameter bewährt, der eine rasche und kostengünstige Übersicht über eine mögliche Kontamination mit Organochlorpestiziden erlaubt.

Seit 1990 existiert eine deutsche Standardmethode für die EOX-Bestimmung von Klärschlämmen und Sedimenten (DIN 38414 S17). Erstere werden in großem Umfang als Düngemittel eingesetzt und es besteht daher großes Interesse an der Einhaltung von EOX-Grenzwerten, um einer schleichenden Zunahme der Belastung landwirtschaftlicher Flächen entgegenzuwirken. Das Verfahren beruht auf einer Soxhletextraktion über 48 Stunden und Hexan als Lösungsmittel. Diese DIN-Vorschrift ist auf die Anwendung an Schlämmen und Sedimenten zugeschnitten und wird in der Praxis mangels einer entsprechenden Norm auch auf Bodenproben angewendet. Folgerichtig ist es das in der Methodensammlung zur Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung auch für Bodenproben genannte Verfahren. In den letzten Jahren sind jedoch einerseits bei der Entwicklung von Extraktionsverfahren große Fortschritte gemacht worden und andererseits besteht Interesse an einer Vereinheitlichung der Extraktionsschritte für die Bestimmung unterschiedlicher, im Idealfall aller am konkreten Beispiel interessierender organischer Analyte. Damit wird eine erhebliche Effizienzsteigerung in der Routineanalytik angestrebt, da die Extraktion zeit- und lösungsmittelaufwendig ist.

Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, den Einfluss verschiedener Extraktionsverfahren und Extraktionsmittel hinsichtlich der EOX-Wiederfindung aus Bodenproben zu untersuchen und Aussagen über deren Vergleichbarkeit mit der bestehenden Norm zu treffen. Des Weiteren sollten eventuelle Routinefehler mit denen in der Praxis zu rechnen ist, sowie Einflüsse aus der Umgebung, von der Bodeneinwaage bis hin zur Messung des CI-Wiederfindung (WF) des Extraktes, abgeschätzt und beurteilt werden. Bei den zur Verfügung gestellten drei Referenzmaterialien (RM) handelt es sich jeweils um größere Serien gleichartiger Bodenproben mit "natürlicher", d.h. durch langjährige anthropogenen Eintrag erfolgter OCP- Kontamination. Da für RM in der Regel Siebfraktionen mit eingeschränkten Korngrößenbereichen eingesetzt werden, wurde eine vierte Probenserie zur Abrundung des üblicherweise interessierenden Korngrößenbereichs bis 500µm konfektioniert. Abschließend sollten die EOX-WF mit den AOX-WF der jeweils gleichen Korngrößenfraktionen verglichen, sowie ein ausgewählter Extrakt zur Absicherung der durchgeführten Arbeiten mittels Ionenchromatographie als unabhängige Detektionsmethode analysiert und verglichen werden. Von Interesse waren ebenfalls die Wiederholpräzision der einzelnen Methoden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und gelöstem Stoff

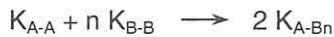
Lösungsmittel sind in der Regel bei Raumtemperatur und unter Normaldruck flüssige Verbindungen, die andere Stoffe zu lösen vermögen, ohne sie jedoch chemisch zu verändern. Die flüssige Mischung, die beim Lösen eines Stoffes in einem Lösemittel entsteht, bezeichnet man als Lösung. Zwischen den Molekülen der Komponenten einer Lösung besteht eine Wechselbeziehung. Ein Lösungsmittel soll im allgemeinen folgende Eigenschaften aufweisen:

- hell und farblos
- flüchtig ohne Rückstand
- langfristig gute chemische Beständigkeit
- neutrale Reaktion
- schwacher oder angenehmer Geruch

- konstante physikalische Eigenschaften
- möglichst wenig toxisch und biologisch abbaubar
- möglichst preisgünstig

Beim Lösungsvorgang wird der zu lösende Stoff durch Einwirkung des Lösungsmittels in einen Zustand größerer Verteilung überführt. Man unterscheidet je nach Größe der gebildeten Teilchen, die in Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen stehen zwischen echten Lösungen, kolloiden Lösungen und Dispersionen.

Beim Lösen eines Stoffes (A) in einem Lösemittel (B) werden die Attraktionskräfte zwischen den Molekülen der reinen Komponenten (K_{A-A} und K_{B-B}) gesprengt, zugleich bilden sich neue Kräfte zwischen Lösungsmittel- und Stoffmolekülen aus:



Ein Stoff löst sich meist dann gut in einem Lösungsmittel, wenn die Attraktionskräfte im reinen Stoff von der gleichen Größenordnung sind wie die Attraktionskräfte im reinen Lösemittel. Ein Stoff ist meist unlöslich in einem Lösungsmittel, wenn die Attraktionskräfte zwischen seinen Molekülen wesentlich größer oder kleiner sind als im reinen Lösemittel, da dann die Überwindung der Anziehungskräfte in den reinen Komponenten mehr Energie beansprucht als durch die Ausbildung der Lösung gewonnen wird. Das ist die Ursache für den Erfahrungssatz „Gleiches wird von Gleichem gelöst“. Je nach physikalischer Natur unterscheidet man folgende zwischenmolekulare Kräfte:

- Ionenkräfte oder COULOMB- Kräfte (Anziehungskräfte zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung)
- Dipol-Dipol-Kräfte oder Richtkräfte (Anziehungskräfte zwischen Molekülen mit einem endlichen, permanenten Gesamtdipolmoment)
- Induktionskräfte (Wechselwirkungskräfte zwischen permanenten Dipolen und induzierten Dipolen)
- Dispersionskräfte oder van der Waals-Kräfte (Anziehungs- und Abstoßungskräfte, die zwischen den Atomen verschiedener, jeweils hauptvalenzmäßig abgesättigter Moleküle wirksam sind und die Aggregation der Stoffe im flüssigen und festen Zustand bewirken)

Sowohl zwischen den Molekülen der reinen Komponenten als auch zwischen den unterschiedlichen Molekülen in der Lösung wirken Anziehungskräfte. Sind diese Anziehungskräfte in der Lösung größer als in den reinen Komponenten, so verläuft der Lösungsvorgang unter Absenkung der inneren Energie des Systems. Es handelt sich um einen exothermen Vorgang, der unter Abgabe von Wärme verläuft. Sind jedoch die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen der reinen Komponenten größer als zwischen denen in der Lösung, so wird die innere Energie des Systems unter Wärmeaufnahme erhöht. Es handelt sich um einen endothermen Prozess, der unter Abkühlung eines geschlossenen Systems verläuft. In nicht geschlossenen Systemen wird Wärme von außen aufgenommen, endotherme Prozesse werden also durch Wärmezufuhr begünstigt. Die meisten Lösungsvorgänge sind endotherme Vorgänge, die durch Temperaturerhöhung forciert werden: die Löslichkeit hat einen positiven Temperaturkoeffizienten. Exotherme Lösungsvorgänge haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, d.h. die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab; oberhalb bestimmter Temperaturen treten häufig Mischungslücken auf [2].

Die Eigenschaften der Lösungsmittel bezüglich ihres Löseverhaltens werden nach ihren Löslichkeitsparametern eingestuft. Sie können zur Beurteilung des Lösungsvermögens der Lösungsmittel dienen, wenn die Löslichkeitsparameter der zu lösenden Stoffe ebenfalls bekannt sind. Die Berechnung der Löslichkeitsparameter δ basiert auf der kohäsiven Energiedichte der Lösungsmittel. Dies ist der Energiebetrag, der bei einem molekularen Trennungsvorgang, z.B. beim Verdünnen oder Verdampfen eines Stoffes, aufgebracht werden muß. Zur besseren Berücksichtigung polarer Kräfte (Index p) und von Wasserstoffbindungskräften (Index h) neben den Dispersionskräften (Index d) wird der Löslichkeitsparameter nach folgender Gleichung in die entsprechenden Komponenten aufgeteilt:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 [J / cm^3] \quad (1)$$

Für die Anwendung der Löslichkeitsparameter gelten folgende Grundregeln:

- In der Regel sind Substanzen gut miteinander mischbar bzw. ineinander lösbar, wenn die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter δ höchstens vier bis sechs Einheiten beträgt (Werte nicht verfügbar).

- Aufgrund diverser Vereinfachungen und der Einbeziehung empirischer Parameter bei der Ermittlung der Löslichkeitsparameter gelten Voraussagen über die Löslichkeit zweier Stoffe nicht immer exakt.
- Ein großer Teil der Abweichungen läßt sich durch den Vergleich der einzelnen Unterparameter δd , δp und δh erklären. Auch hier dürfen die Differenzen zwischen den Parametern der zu mischenden oder ineinander zu lösenden Stoffen nicht zu groß sein [3].

Zur Beschreibung der Löslichkeitseigenschaften werden die Lösemittel häufig auch nach ihrer Polarität in polare und unpolare Lösemittel eingeteilt. Da der Begriff Polarität physikalisch nicht eindeutig definiert werden kann, ist eine solche Einteilung nicht sinnvoll. In den Begriff Polarität gehen verschiedene Parameter, wie Dipolmoment, Wasserstoffbrücken, Polarisierbarkeit, Entropie und Enthalpie ein. Das Dipolmoment μ eines Stoffes ist dagegen eine Moleküleigenschaft, die sich aus der Vektorsumme von Bindungs-Dipolmomenten ergibt. Hochsymmetrische Moleküle besitzen daher kein Dipolmoment. Eine Voraussage über die Löseeigenschaft eines Lösemittels ist aufgrund seines Dipols allein nicht möglich. So ist z.B. Dioxan mit einem Dipolmoment von 0,4 D ein sehr gutes Lösemittel für eine Vielzahl organischer Stoffe unterschiedlicher Polarität und in seinem Lösevermögen mit Dimethylsulfoxid ($\mu = 4,0$ D) vergleichbar.

Beim Lösen eines Stoffes in einem Lösungsmittel oder Lösemittelgemisch werden die Attraktionskräfte zwischen den Molekülen des Stoffes dadurch verringert, daß sich Lösungsmittelmoleküle zwischen die Stoffmoleküle drängen und sie mit einer Lösungsmittelhülle umgeben. Diesen Vorgang, der zu einer molekularen Verteilung der Moleküle des gelösten Stoffes in der Lösung führt, bezeichnet man als Solvatation. Die Stärke der Solvatationskräfte und die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle sind abhängig von dem Löslichkeitsparameter, dem Dipolmoment, der Wasserstoffbindung und Polarisierbarkeit sowie der Raumerfüllung von Lösemittel und gelöstem Stoff.

Des weiteren nimmt die Löslichkeit von chemisch verwandten Verbindungen mit steigender Molmasse ab, da mit der Molmasse die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen ansteigen.

Die Ausführungen zur Löslichkeit bezogen sich auf das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff. Die Zeit, in der sich die Partner miteinander vermischen, wurde dabei nicht berücksichtigt. Der Lösungsvorgang läuft jedoch mit endlicher, messbarer Geschwindigkeit ab. Diese Lösungsgeschwindigkeit ist abhängig von der spezifischen Oberfläche des zu lösenden Stoffes, von dessen Kristallisationsgrad, von der Diffusionsgeschwindigkeit des zu lösenden Stoffes in das Lösemittel und von der Temperatur [2].

2.2 Überblick der Extraktionsmethoden

Die Einteilung der Extraktionsmethoden erfolgt zunächst durch den Aggregatzustand des Extraktionsmittels. Ist es eine Flüssigkeit, so spricht man von Flüssigextraktionsverfahren. Als weiteres gibt man den Aggregatzustand der Probe an, so daß man für feste Proben von Flüssig-Festextraktionen und für flüssige Proben von Flüssig-Flüssigextraktionen spricht [4].

Verteilt sich dabei ein Stoff zwischen zwei Phasen und liegt er in beiden in der gleichen molekularen Form vor, so führt dies zu einem Phasengleichgewicht von Mischphasen, das man als Lösungsgleichgewicht bezeichnet. Eine solche Verteilung kann durch die Gleichung



erfolgen. Das Verhältnis der Konzentrationen ergibt sich aus dem Verteilungssatz gemäß

$$\frac{c_i^{(2)}}{c_i^{(1)}} = K_i \quad (2)$$

K_i ist der Verteilungskoeffizient und c_i die Konzentration des Stoffes in der Phase (1) und (2). Voraussetzung für dieses Gesetz ist, daß die Verbindung in beiden Phasen in der gleichen molekularen Form vorliegt. Trägt man die Konzentration des Stoffes in der Phase (2) gegen die Konzentration in der Phase (1) auf, erhält man im Idealfall, d.h. bei Gültigkeit des Verteilungssatzes, eine Gerade, die man Verteilungsisotherme nennt, da die Verteilung bei konstanter Temperatur betrachtet wird [5]. Da jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht ein alleiniger Stoff extrahiert wird, sondern ein Stoffgemisch, werden hinsichtlich der Verteilungsisotherme Abweichungen vom Idealfall auftreten. Des weiteren hängt die Löslichkeit des Stoffgemisches in einem Lösungsmittel im konkreten Fall auch von den Bindungskräften an der Matrix (z.B. des zu untersuchenden Bodens), den Porengrößen u.a. (siehe unten) ab, welche der Verteilungssatz nicht mit berücksichtigt. Die für den Idealfall zu postulierende Gerade wird somit nicht notwendigerweise beobachtet.

Eine Vielzahl an Faktoren beeinflussen den Grad eines späteren Extraktionsergebnisses, welche je nach Extraktionsmethode unterschiedlich stark ausgeprägt sein können. Aus tabellierten Daten hinsichtlich der Löslichkeit eines Stoffes in einem anderen, dem Vergleich von Löslichkeitsparametern oder den Molekülstrukturen läßt sich in etwa abschätzen, welches Lösungsmittel als geeignet erscheint. Es gibt jedoch weitere Faktoren, die den Erfolg einer Extraktion beeinflussen. Dies sind zusammengefaßt:

- Löslichkeit eines Stoffes in einem anderen
- Grad der Adsorption (Adhäsion) eines Stoffes an einer Matrix (in diesem Fall an den Bodenpartikeln)
- Vermögen eines Lösungsmittels in kleinere Hohlräume oder Körnchenzwischenräume einzudringen, in denen der zu extrahierende Stoff(e) haftet
- Wassergehalt der zu extrahierenden Matrix
- Polaritäten bzw. Polaritätsunterschiede zwischen Lösungsmittel und zu extrahierendem Stoff
- Lösungskinetik von Lösungsmitteln in Bezug auf die zu extrahierende Matrix
- Erreichen der Sättigungskonzentration bzw. Gleichgewichtseinstellung bei einer bestimmten Temperatur, d.h. je höher der Siedepunkt, desto besser
- Korngrößen bzw. Größe der Phasengrenzfläche an denen der zu extrahierende Stoff haftet
- Raumstruktur eines Lösungsmittelmoleküls zum zu extrahierenden Stoff

Abhängig vom jeweiligen Extraktionsprinzip sind auch:

- Temperatur (Diffusionsvermögen des Lösungsmittel in Körnchenzwischenräume vorzudringen nimmt mit steigender Temperatur zu und somit die Löslichkeit) und

- Dauer einer Extraktion

von entscheidender Wichtigkeit.

Des weiteren müssen auch bei der Wahl des Lösungsmittels einige Dinge beachtet werden. Grundvoraussetzung ist natürlich die Löslichkeit des zu extrahierenden Stoffes im gewählten Lösungsmittel. Die Verträglichkeit für Mensch und Umwelt oder der Preis und ggf. Entsorgungskosten spielen eine bedeutende Rolle und führen oft dazu, daß ein Lösungsmittel trotz seiner guten Lösungseigenschaften aufgrund seiner Giftigkeit oder seines hohen Preises ungeeignet ist. Des weiteren kann ein Lösungsmittel problematisch bei nachfolgenden Schritten im Analysengang sein, z.B. einer chromatographischen Trennung, einer Verbrennung u.a..

Durch diese Vielzahl von Faktoren, welche eine Extraktion beeinflussen, kann es äußerst kompliziert werden, für eine bestimmte Matrix/Analytkombination das bestmögliche Lösungsmittel zu finden. Des weiteren ist es auch möglich, daß ein sehr gut geeignetes Lösungsmittel in Bezug auf eine spezielle Extraktionsmethode bei einer anderen Methode durch ein anderes Lösungsmittel in seinem Extraktionserfolg überboten wird. Auch denkbar ist, daß sich einige der oben genannten Faktoren während einer Extraktion noch ergänzen (verstärken) oder auch gegenseitig aufheben können.

Oft ist die Probenvorbereitung der zeit- und arbeitsintensivste Schritt in der Umwelt- und Spurenanalytik. Zur Abtrennung der zu bestimmenden Analyte von der Matrix und zur Anreicherung werden hauptsächlich manuelle, langwierige und lösemittelintensive Flüssigextraktionen eingesetzt. Hierzu zählt z.B. die Soxhletextraktion mit Extraktionszeiten von 2 bis 48 Stunden und einem Lösemittelbedarf von 50 bis 500 ml je Probe.

Erst in den letzten Jahren wurden neue Extraktionstechniken entwickelt, die sowohl die Extraktionszeiten verkürzen, den Lösemittelverbrauch verringern und automatisierbar sind. Hierzu zählen z.B. die mikrowellenunterstützte Extraktion, die beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE) und die schon länger existierende Ultraschallextraktion, welche im Rahmen der Diplomarbeit auch zur Anwendung kamen [6]. All diese Extraktionsmethoden zeigen in der Wahl des Lösemittels, Lösemittelverbrauch, Extraktionszeiten und dem Grad der Automation Unterschiede auf und können bei bestimmten Matrix/Analyt-Kombinationen zu unterschiedlichen WF führen. In der vorliegenden Arbeit sollte dabei in erster Linie der Einfluß der verschiedenen Extraktionsverfahren und Extraktionsmittel auf die EOX-WF am Beispiel von Referenzmaterialien untersucht werden.

2.2.1 Soxhletextraktion

Die Soxhletextraktion wird seit über 100 Jahren in analytischen Laboren eingesetzt und ist in vielen genormten Verfahren als Extraktionsmethode aufgeführt. Die Soxhletextraktion ist einfach in der Durchführung und die Anschaffungskosten sind gering. Insbesondere neue Extraktionsverfahren werden daher bezüglich der Ausbeuten an der Soxhletextraktion gemessen.

Von Vorteil ist, daß Extrakt und Rückstand voneinander getrennt sind. Die notwendigen hohen Lösemittelvolumina erfordern für die Spurenanalytik eine hohe Reinheit, und es resultieren lange Zeiten zum Einengen der Extrakte. Nachteilig ist weiter, daß die Temperatur in der Soxhlethülse oft deutlich unter dem Siedepunkt des Extraktionsmittels liegt, die Temperatur des Extrakts hingegen für die gesamte Extraktionszeit bei der Siede-

temperatur liegt. Insbesondere für thermolabile Verbindungen muß daher ein Lösemittel mit einem niedrigen Siedepunkt gewählt werden [4].

2.2.2 Mikrowellenunterstützte Extraktion

Die Mikrowellenextraktion ist eine Technik, die seit Mitte der 90iger Jahre zum Einsatz in analytischen Laboratorien kommt. Mit dieser Technik können mehrere Proben gleichzeitig extrahiert werden. Die Extraktion findet in druckfesten Gefäßen statt, bei Drücken zwischen 1 bar und 100 bar und Temperaturen bis 120°C. Das Lösemittel kann somit unter Druck über den Siedepunkt hinaus erhitzt werden. Durch die erhöhten Temperaturen wird eine beschleunigte Extraktionsgeschwindigkeit erreicht und die Extraktionszeiten somit verringert. Von Nachteil ist, daß das Abkühlen der Extrakte bis zu einigen Stunden dauern kann, da die Extraktionsgefäße aus Teflon sind und dies die Wärme schlecht leitet. Weiterhin muss der Extrakt vom Rückstand durch Dekantieren oder Filtrieren getrennt werden, was wiederum ein manueller Schritt ist, der einem hohen Probandurchsatz entgegenwirkt und eine Fehlerquelle, etwa durch Kontamination darstellt [6]. Auch in der Wahl des Lösungsmittels ist die mikrowellenunterstützte Extraktion eingeschränkt, da nur solche in Frage kommen, die ein Dipolmoment haben. D.h., durch Mikrowellenenergie werden nur Dipolmoleküle des Lösungsmittels in Schwingungen versetzt, wodurch Wärme erzeugt wird. Unpolare Lösungsmittel wie Hexan sind somit ungeeignet.

2.2.3 Ultraschallunterstützte Extraktion

Auch mit dieser Methode können mehrere Proben gleichzeitig extrahiert werden. Unter dem Boden der Edelstahlwanne befinden sich Ultraschallschwinger, welche elektrische Energie in mechanische Schwingungen verwandeln. Das Lösungsmittel und die Partikel der Probe werden dabei ebenfalls in Schwingungen versetzt. Dabei bilden sich kleinste Vakuubläschen aus, die in kürzester Zeit wieder implodieren. Dadurch werden die zu lösenden Stoffe praktisch aus der entsprechenden Matrix herausgesprengt. Durch eine Erhöhung der Temperatur können dabei die Löslichkeitseigenschaften noch verbessert werden.

2.2.4 Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE)

Die beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE) nutzt flüssige Extraktionsmittel zur Extraktion fester Proben. Als Extraktionsmittel werden meist organische Lösemittel wie z.B. Methanol, Hexan, oder Aceton eingesetzt. Die Extraktion kann bei Temperaturen bis zu 200°C erfolgen. Um die Lösemittel oberhalb ihres Siedepunktes als Flüssigkeit handhaben zu können, führt man die Extraktion bei Drücken von 3 – 200 bar durch. Bei erhöhten Temperaturen wird dabei die Extraktionsgeschwindigkeit stark beschleunigt und die Desorption der Analyte von der Matrix sowie der Lösungsprozeß verlaufen wesentlich schneller als bei Raumtemperatur [4]. Diese beschleunigte Extraktionsgeschwindigkeit bewirkt, daß eine Extraktion meist nach 5 bis 10 Minuten als abgeschlossen betrachtet werden kann. Ein Einfluß des Extraktionsdruckes auf die Ausbeuten ist nur selten zu beobachten. Hingegen hat die Extraktionstemperatur über die Diffusionskoeffizienten einen deutlichen Einfluß auf die Kinetik der Extraktion und somit auch die Ausbeuten [6].

2.3 Überblick der Messmethoden zur Chloridbestimmung

2.3.1 Coulometrie (Mikrocoulometrische Titration)

Die Coulometrie basiert auf dem Faraday'schen Gesetz. Dabei mißt man die Elektrizitätsmenge, die für einen 100%igen Stoffumsatz an einer Arbeitselektrode erforderlich ist und berechnet anschließend die Masse des umgesetzten Stoffes. Die Menge der an der Reaktion beteiligten Elektronen ist dabei proportional der Ladungsmenge Q in Coulomb (C) gemessen als Zeitintegral der Stromstärke $I(t)$.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (3)$$

Wenn m die Masse (in g) der Probe ist, umgewandelt von der Ladungsmenge Q (in C), M die Molmasse der Substanz und z die elektrochemischen Äquivalenzen, gilt folgender Zusammenhang [8]:

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} \quad (4)$$

Die zu bestimmenden Halogenidionen reagieren in der Elektrolytlösung mit Silberionen (Titrierionen), welche im Elektrolyt durch anodische Oxidation an der Generatoranode (Silberelektrode) erzeugt werden. Die Konzentra-

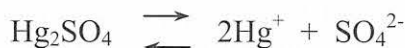
tion der Silberionen in der Elektrolytlösung wird mit Hilfe einer Einstabmeßkette verfolgt, die aus Indikator- und Referenzelektrode besteht. Während das Potential der Indikatorelektrode durch den Vorgang



und somit durch die Konzentration der Silberionen bestimmt wird, läuft an der Referenzelektrode die Elektrodenreaktion



ab. Da die Einstabmeßkette mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllt ist, hängt die Konzentration der Quecksilber-I-Ionen über das Lösungsgleichgewicht



von der Sulfationenkonzentration ab und ist damit konstant. Die Referenzelektrode liefert so ein konstantes Referenzpotential. Das Potential der Indikatorelektrode wird durch die Nernst'sche Gleichung gemäß:

$$E_{\text{Ind.}} = E^0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg c_{\text{Ag}^+} \quad (5)$$

ausgedrückt und ist abhängig von der Konzentration der Silberionen. Dabei ist c die Konzentration der Metallionen in mol/l, z ihre Wertigkeit und E^0 das Standardpotential in V. Die Spannung zwischen Indikator- und Referenzelektrode U_1 ist ein Maß für die Konzentration der Silberionen. Indem man U_1 mit einer Gegenspannung UAP (= 84mV) vergleicht, erhält man ein Signal $U_1 - UAP$.

Sobald die Messketten- und Gegenspannung identisch sind $U_1 = UAP$ beträgt das Ausgangssignal Null und es fließt kein Strom ($I = 0$) zwischen den Generatorelektroden. Trägt $U_1 - UAP$ ein positives Vorzeichen, wird ein Generatorstrom erzeugt, der an der Generatoranode Silberionen erzeugt. Bei negativem Vorzeichen wird die Generatorelektrode zur Kathode und Silberionen werden als Silber elektrolytisch abgeschieden.

Tritt nun die zu messende Substanz (gasförmige Halogenwasserstoffe) in die Titrierzelle ein, reagiert sie mit dem Titrierion.



Dadurch ändert sich die Konzentration der Titrierionen und damit das Potential der Indikatorelektrode. Das Ergebnis ist, daß sich das Gleichgewicht am Eingang des Verstärkers ändert ($U_1 \neq UAP$) und es fließt ein Strom I zwischen den Generatorelektroden, dessen Stärke von der Abweichung der Meßkettenspannung abhängt. Dieser Strom fließt in der Zelle, bis die bei der Arbeitspunkteinstellung ursprüngliche Titrierionenkonzentration wiederhergestellt ist.

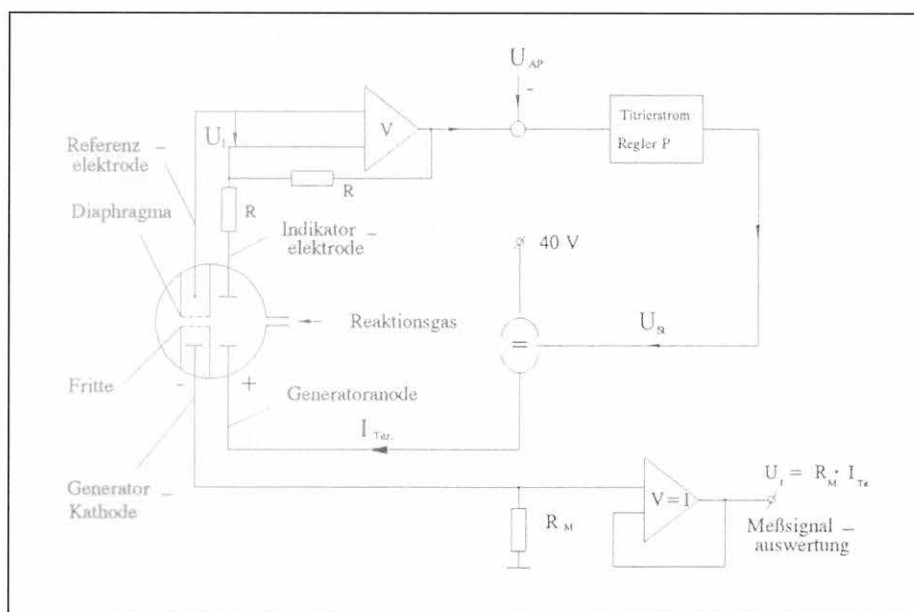


Abb. 1: Blockschema eines Mikrocoulometers

Entsprechend der Menge an Cl^- werden also auch dementsprechend viele Ag^+ gebildet. Die Menge der bei der Bildung von Ag^+ entstehenden Elektronen ist proportional der Ladungsmenge Q in (C), woraus mittels Faraday die Menge an Cl^- berechnet wird. Da man sich bei dieser Meßmethode nicht auf Kalibriergeraden stützen muss, sondern direkt über die Menge der beteiligten Elektronen auf den Cl^- -Gehalt schließen kann, gilt diese Methode als Absolutmethode. Die weitere Statistik beschränkt sich somit ausschließlich auf die Messergebnisse.

In Abbildung 2 ist das während dieser Diplomarbeit genutzte Messgerät Coulomat 7020 Cl mit der entsprechenden Titrationseinheit dargestellt.

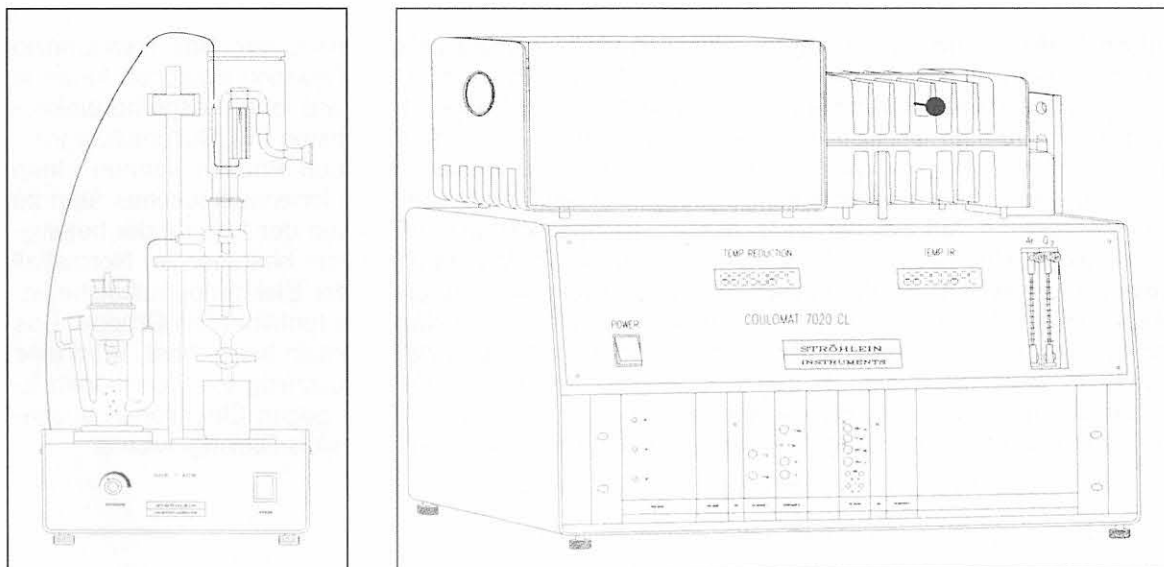


Abb. 2: Coulomat 7020 Cl (rechts) mit Titrationseinheit (links)

Die Verbrennungseinheit besteht aus einem IR-Klappofen und einem Widerstandsofen, die hintereinander angeordnet sind. Die Wärme wird im wassergekühlten IR-Ofen durch Strahlung erzeugt. Die Wasserkühlung sorgt dabei für ein schnelles Abkühlen des Ofens. Der nachgeschaltete Widerstandsofen mit stationärer Temperatur gewährleistet eine vollständige Oxidation durch Verlängerung der Aufenthaltszeit des Verbrennungsgases in der beheizten Strecke.

Das Verbrennungsgas durchläuft nach Passieren der Ofeneinheit zur Vermeidung von Kondensation die beheizte Gasausgangsleitung und wird in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und abgekühlt. Über eine Teflonüberleitung gelangt das trockene Verbrennungsgas zur Detektion der Halogenwasserstoffe in die Elektrolysezelle [8].

2.3.2 Ionenchromatographie

Die Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen. Der Trenneffekt beruht auf einer wiederholten Verteilung zwischen zwei Phasen, von denen eine Phase als stationär (ruhend) betrachtet wird, während die zweite, mobile Phase sich in einer bestimmten Richtung bewegt.

Betrachtet man ein Stoffgemisch und unterwirft dieses einer chromatographischen Trennung, so wird sich für jede Komponente ein Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase ausbilden. Eine Stofftrennung ist nur dann erfolgreich, wenn sich die Verteilungskoeffizienten D der Komponenten hinreichend voneinander unterscheiden. D ist definiert als das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes A in der stationären (Index S) und der mobilen Phase (Index M):

$$D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad (6)$$

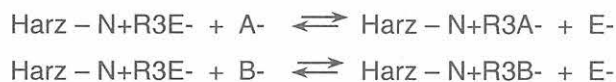
Dementsprechend werden Stoffe mit einem hohen Verteilungskoeffizienten D stärker zurückgehalten als solche mit einem kleinen D . Das Ergebnis der chromatographischen Trennung wird in Form eines Chromatogrammes dargestellt, welches die Aufzeichnung eines Detektorsignals als Funktion der Zeit darstellt. Somit entspricht es einem Konzentrations- oder Massenprofil als Funktion der Zeit. Das Detektorsignal soll dabei proportional zur Konzentration eines Analyten am Ende einer Trennstrecke sein. Die Verweil- oder Bruttoretenzionszeit t_R eines Stoffes auf der stationären Phase setzt sich, wie in Gleichung 7 dargestellt, additiv aus der

Nettoretentionszeit t_S , welche dem realen Aufenthalt auf der Trennstrecke entspricht, und der Durchflußzeit der mobilen Phase ohne Wechselwirkung, der Totzeit t_M zusammen.

$$t_R = t_S + t_M \quad (7)$$

Aufgrund von Kanalbildungen, Diffusionsprozessen oder Unregelmäßigkeiten in der Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase können einige Teilchen die stationäre Phase aber langsamer oder schneller passieren als nach der Nettoretentionszeit t_S zu erwarten wäre. Ein Chromatogramm besteht daher nicht aus unendlich schmalen Signalen, sondern im Idealfall aus Gauß-förmigen Peaks.

Die Ionenaustausch- oder Ionenchromatographie (IC) stellt eine Untergruppe der HPLC dar. Das Trennprinzip des Ionenaustausches beruht auf einer stöchiometrisch verlaufenden chemischen Reaktion zwischen Ionen in einer Lösung und einem üblicherweise festen Stoff, der funktionelle Gruppen trägt und Ionen aufgrund elektrostatischer Kräfte fixieren kann. In der Kationenchromatographie sind dies im einfachsten Fall Sulfonsäuregruppen, in der Anionenchromatographie quartäre Ammoniumgruppen. Zwischen beiden Phasen können Ionen gleicher Ladung theoretisch völlig reversibel ausgetauscht werden. Der Prozeß des Ionenaustausches führt zu einem Gleichgewichtszustand. Auf welcher Seite dieses Gleichgewicht liegt, hängt von der Affinität der beteiligten Ionen zu den funktionellen Gruppen der stationären Phase ab. Ionenaustauscher bestehen im Normalfall aus festen Phasen, an deren Oberfläche ionische Gruppen fixiert sind. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung befindet sich immer ein entgegengesetzt geladenes Gegenion in der Nähe der funktionellen Gruppe. Das Gegenion stammt in der Regel aus dem Laufmittel und wird deshalb auch als Elution bezeichnet. Wird eine Probe aufgegeben, die zwei Analytionen A- und B- enthält, so verdrängen diese kurzzeitig die Elutionen E- und werden an den fixierten Ladungen zurückgehalten, bevor sie ihrerseits wieder gegen Elutionen ausgetauscht werden. Für die Anionenchromatographie ergeben sich damit folgende reversible Gleichgewichte:



Zur Detektion von Substanzen stehen eine Reihe von unterschiedlichen Verfahren zur Verfügung. Allgemein werden selektive und unselektive Detektoren unterschieden. Während ein selektiver Detektor direkt auf eine Eigenschaft des Analyten anspricht, reagieren unselektive Detektoren auf eine durch den Analyten hervorgerufene Änderung einer physikalischen Eigenschaft des gesamten Elutionssystems.

Als Detektoren kommen so Elektrochemische Detektionsverfahren (z.B. Leitfähigkeitsdetektion) oder Spektroskopische Detektionsverfahren (z.B. Photometrische Detektion) zur Anwendung [9].

2.4 Statistik

Eine statistische Betrachtung von Meßergebnissen dient zur Bestimmung der Genauigkeit bzw. der Richtigkeit und Präzision des Meßverfahrens. Zudem liefert sie Aussagen über das Maß der Streuung von Meßwerten und deren Homogenität.

Da man sich bei der Coulometrie nicht auf Kalibriergeraden stützt, sondern direkt über die Menge der beteiligten Elektronen auf den Cl-Gehalt schließen kann, gilt diese Methode als Absolutmethode. Die weitere Statistik konzentriert sich somit auf die Meßergebnisse.

2.4.1 Abweichungen der Messergebnisse

Bei einem Versuch der unter gleichen Bedingungen n mal durchgeführt wird, erhält man Meßwerte, deren arithmetischer Mittelwert nach Gleichung 8 bestimmt wird.

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i \quad (8)$$

\bar{y} : Mittelwert der Meßreihe

n : Anzahl der Meßwerte

y_i : Werte der Meßreihe

Mathematisch stellen die Standardabweichung und die Varianz ein Maß für eine annähernd normalverteilte Streuung der einzelnen Werte einer Messreihe um einen Mittelwert dar [10]. Die Standardabweichung wird nach Gleichung 9 berechnet.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (9)$$

\bar{y} : Mittelwert der Messreihe

y_i : Werte der Messreihe

n : Anzahl der Messwerte

s_y : Standardabweichung der Messreihe

Das Quadrat der Standardabweichung ergibt die Varianz.

Ist die Anzahl der Realisierungen groß und trägt man die Häufigkeit in eng begrenzten Klassen der Meßwerte über y auf, erhält man eine Häufigkeitsverteilung in Form einer angenäherten Glockenkurve (Gauß'sche Normalverteilung). Je größer n ist, umso besser nähern sich die Schätzwerte (Mittelwert und Varianz) dem wahren Mittelwert μ und der wahren Varianz δ^2 [11].

In der Regel weicht ein Meßergebnis bei der Analyse von Substanzen vom wahren Wert ab. Diese Unsicherheit kann auf zufälligen oder systematischen Abweichungen beruhen. Auch eine Kombination aus beiden ist möglich. Zufällige Abweichungen beruhen auf regellosen Streuungen der Meßwerte um den wahren Wert. Zufällige Fehler beeinträchtigen die Präzision (Reproduzierbarkeit). Die Präzision wird durch die Form der Glockenkurve wiedergespiegelt. Eine hohe Präzision ergibt eine hohe und schlanke Kurve, eine niedrige Präzision eine flache und breite Kurve. Ein Maß für die Präzision liefert die Varianz bzw. die Standardabweichung. Sind die Ergebnisabweichungen vom wahren Wert konstant oder zeigen eine definierte Abhängigkeit vom Gehalt der zu bestimmenden Substanz bezeichnet man sie als systematische Abweichungen. Systematische Fehler beeinträchtigen die Richtigkeit [11][12].

2.4.2 Prüfung auf Normalverteilung

Viele statistische Tests und Verfahren sind streng nur dann anwendbar, wenn die Antwortgröße y eine normalverteilte Zufallsgröße ist. So ist es oft unbedingt erforderlich, vor der eigentlichen Auswertung y auf Normalverteilung zu prüfen. Ergibt der Test, daß die Stichprobe in unzulässiger Weise von der Normalverteilung abweicht, kann man durch Eliminieren von Ausreißern oder durch Transformation (Lageänderung von y) z.B. Logarithmieren, Quadrieren eine Normalverteilung zu erreichen versuchen [11]. Für die Prüfung von Verteilungen gibt es eine Vielzahl von Tests wie z.B. den Chi2- Test oder den Kolmogoroff-Smirnoff-Test welche in [13] S.251-258 beschrieben sind. Hierbei wird aus den vorliegenden Daten ein Prüfwert errechnet und mit dem Tabellenwert $\text{Chi2}(f, \alpha)$, bzw. für den Kolmogoroff- Smirnoff- Test mit $D(n, \alpha)$ verglichen. Falls der Tabellenwert kleiner als der errechnete Prüfwert ist, muß die vorher aufgestellte Hypothese (H_0) verworfen werden, und die Meßreihe als nicht normalverteilt angenommen werden.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde aus mehreren Meßreihen einer jeweiligen Homogenitätsuntersuchung auf eine einzige Grundgesamtheit geschlossen und eine Normalverteilung vorausgesetzt.

2.4.3 Prüfung auf Ausreißer

Eine Messreihe kann unerwartet abweichende Meßwerte y^* enthalten. Es stellt sich nun die Frage, ob die extremen Werte y^* der gleichen normalverteilten Grundgesamtheit wie alle y_i angehören, oder ob sie statistische Ausreißer sind. Es ist jedoch zu bedenken, daß Meßergebnisse in der Regel nicht allein aus statistischen Gründen verworfen werden sollten. Es sollte vielmehr zunächst nach technischen Gründen für ihre Auffälligkeit gesucht werden.

Ausreißertest nach Dixon

Nach Dixon errechnet man aus einer geordneten Meßreihe einen gemäß des Stichprobenumfangs einen oberen und einen unteren Prüfwert (PW) gemäß:

Stichprobenumfang	PW nach unten (10)	PW nach oben (11)
3 - 7	$\frac{x_2 - x_1}{x_N - x_1}$	$\frac{x_N - x_{(N-1)}}{x_N - x_1}$
8 - 10	$\frac{x_2 - x_1}{x_{(N-1)} - x_1}$	$\frac{x_N - x_{(N-1)}}{x_N - x_2}$
11 - 13	$\frac{x_3 - x_1}{x_{(N-1)} - x_1}$	$\frac{x_N - x_{(N-2)}}{x_N - x_2}$
14 - 29	$\frac{x_3 - x_1}{x_{(N-2)} - x_1}$

und vergleicht diese mit einem Tabellenwert (Quantil). Ist $PW < \text{Quantil}(n, P)$ kann H^0 angenommen werden. Ausreißer sind somit nicht vorhanden.

Ausreißertest nach Grubbs (ISO 5725-Teil 2)

Nach Grubbs errechnet man ebenfalls aus einer geordneten Meßreihe eine obere und eine untere Prüfgröße (PG) gemäß :

PG nach unten (12)	PG nach oben (13)
$\frac{\bar{x} - x_1}{S}$	$\frac{x_N - \bar{x}}{S}$

und vergleicht diese mit einem Tabellenwert (Quantil). Ist $PG < \text{Quantil}(n, P)$ kann H^0 angenommen werden. Ausreißer sind somit nicht vorhanden.

Ausreißertest nach Nalimov

Nach Nalimov errechnet man wie schon bei den vorherigen Tests aus einer geordneten Meßreihe eine obere und eine untere Prüfgröße (PG) gemäß :

PG nach unten (14)	PG nach oben (15)
$\frac{\bar{x} - x_1}{S} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}}$	$\frac{x_N - \bar{x}}{S} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}}$

und vergleicht diese mit einem Tabellenwert (Quantil). Ist $PG < \text{Quantil}(n, P)$ kann H_0 angenommen werden. Ausreißer sind somit nicht vorhanden.

Vergleicht man alle drei Tests miteinander stellt sich dabei der Test nach Nalimov als "schärfster" (genauester) heraus, der Test nach Dixon als "schwächster" (ungenauester) [14].

2.4.4 Prüfung auf Gleichheit der Varianzen

Fisher- Test (F-Test)

Zur Überprüfung der Präzision der Messergebnisse wird die Varianzenhomogenität bestimmt. Dieser Test gibt Auskunft darüber, ob sich die Varianz der Messwerte innerhalb eines Arbeitsbereiches homogen verhält. Eine Inhomogenität der Varianzen führt zu einer höheren Unpräzision und Ungenauigkeit des Ergebnisses [15]. Aus einer Grundgesamtheit von Messwerten mehrerer Messreihen ermittelt man die Varianz innerhalb der einzelnen Proben sowie die Varianz zwischen den einzelnen Proben und bildet das Verhältnis aus beiden. Nach Gleichung (16) erhält man einen Prüfwert, welcher durch Vergleich mit dem tabellierten Wert des F- Testes auf Homogenität überprüft wird.

$$PW = \frac{S_z^2}{S_i^2} \quad (16)$$

Ist dieser Wert $F \leq$ dem kritischen F- Wert $F(f_1, f_2, P)$ sind die Streuungen zufällig, anderenfalls sind sie signifikant. Die kritischen F-Werte sind abhängig von der Sicherheitswahrscheinlichkeit $P = 1-\alpha$ und der zu jeder Stichprobe gehörenden Anzahl von Freiheitsgraden ($f_1 = k-1$; $f_2 = n-k$) [13].

Zur Berechnung:

Man zerlegt zunächst die Summe der Abweichungsquadrate (SQ) der Stichprobenumfänge um das Gesamtmittel (SQtotal) in zwei Anteile. Diese entsprechen den SQ der Einzelwerte um die Gruppenmittelwerte, "SQ innerhalb der Gruppen" genannt ("SQinnerhalb"), sowie den SQ der Gruppenmittelwerte um das Gesamtmittel, "SQ zwischen den Gruppen" genannt ("SQzwischen"), d.h.

$$SQ_{total} = SQ_{innerhalb} + SQ_{zwischen} \quad (17)$$

$$\sum_{i,j} (x_{i,j} - \bar{x})^2 = \sum_{i,j} (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2 + \sum_i n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (18)$$

$$S^2(n-1)$$

mit den zugehörigen Freiheitsgraden (FG)

$$f: \quad (n-1) = (n-k) + (k-1) \quad (19)$$

n : Stichprobenumfang

k : Anzahl der Stichproben

Die Quotienten aus den SQ und den zugehörigen FG, d.h. die Varianzen SQ/f werden in der Varianzanalyse als Mittlere Quadrate (MQ) bezeichnet und gemäß Gleichung 20 und 21 berechnet [13].

$$S_{zwischen}^2 = MQ_{zwischen} = \frac{SQ_{zwischen}}{k-1} \quad (20)$$

und

$$S_{innerhalb}^2 = MQ_{innerhalb} = \frac{SQ_{innerhalb}}{n-k} \quad (21)$$

Nach Gleichung 22 wird ein Prüfwert errechnet, welcher durch Vergleich mit dem tabellierten Wert des F-Testes auf Homogenität überprüft wird [13].

$$PW = \frac{MQ_{zwischen}}{MQ_{innerhalb}} = \hat{F} \quad (22)$$

Die Nullhypothese (Gleichheit der Varianzen) wird abgelehnt, wenn $PW > F(k-1, n-k, \alpha)$ ist, d.h. es liegt ein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen vor. Ist $PW < F(f_1, f_2, \alpha)$ können die Varianzen und somit die gesamte Grundgesamtheit der Messwerte als homogen angesehen werden.

Bartlett- Test

Einen weniger empfindlichen Test im Bezug auf Gleichheit der Varianzen stellt der Test nach Bartlett dar. Hierbei wird nach Gleichung 23 ein Prüfwert (PW) errechnet, welcher durch Vergleich mit dem tabellierten Wert der Chi- Quadrat- Verteilung auf Homogenität überprüft wird [13].

$$\chi^2 = \frac{1}{C} \left[(n-k) \ln S^2 - \sum_{i=1}^k ((n_i - 1) \ln S_i^2) \right] = PW \quad (23)$$

mit

$$S^2 = \frac{1}{n-k} \sum_{i=1}^k (n_i - 1) S_i^2 \quad (24)$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \cdot \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{n-k} \right) \quad (25)$$

Ist der berechnete PW kleiner als der tabellierte Wert gemäß $PW \leq \chi^2(f = k-1, \alpha)$, kann die Hypothese der Gleichheit der Varianzen als wahr angenommen werden. Ansonsten muß diese Hypothese verworfen werden.

3 Aufbau und Durchführung der Extraktions-/Messmethoden

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Bodenmaterial von einem Altlastenstandort aus dem südlichen Berlin verwendet, was vorher von größeren mineralischen und pflanzlichen Fremdkörpern getrennt, zerkleinert, getrocknet, auf verschiedene Korngrößen gesiebt und homogenisiert wurde. Die Siebungen führten zu Korngrößen zwischen 0,5 – 0,25 mm, 0,25 – 0,125 mm, 0,125 – 0,063 mm sowie < 0,063 mm. Die ersten drei Fraktionen wurden für verschiedene Projekte der BAM, insbesondere auch die EOX-Analytik im Rahmen von Ringversuchen konfektioniert. Auf die Fraktion 0,25 – 0,125 mm wurde dabei in der vorliegenden Arbeit besonders intensiv eingegangen. Die Fraktion <0,063 mm wurde im Rahmen dieser Arbeit konfektioniert. Für das Bodenmaterial 0,5 – 0,25 mm lag aus einem früheren Projekt schon eine Homogenitätsstudie mittels ASE und n-Hexan als Lösungsmittel vor. Für die weiteren Untersuchungen hinsichtlich dieser Diplomarbeit wurde diese Korngrößenfraktion nicht genutzt. Nähere Informationen zu diesen Referenzmaterialien sind dem Anhang Tab.1 zu entnehmen.

3.1 Soxhletextraktion

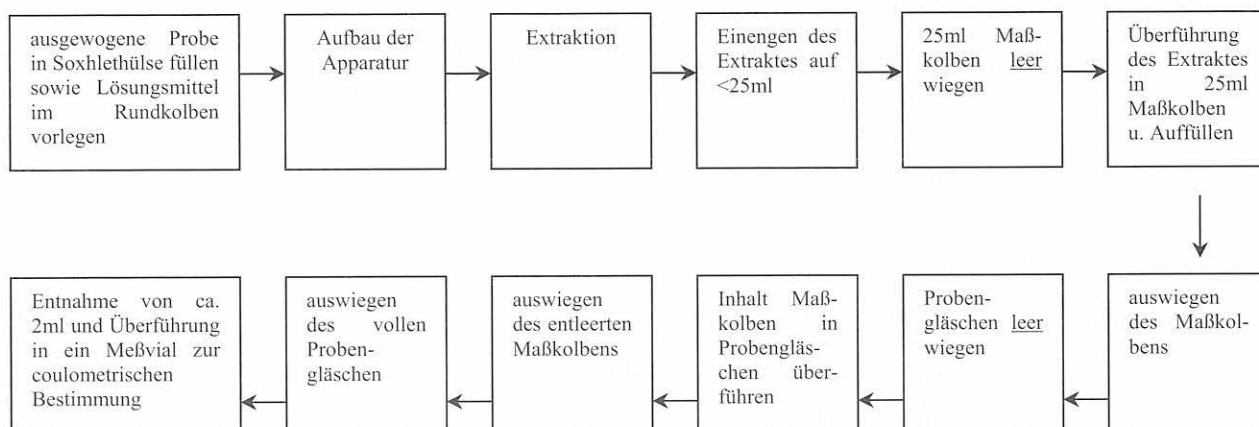
Extraktionsprinzip

Für eine Soxhletextraktion wird die feste Probe in eine Soxhlethülse gefüllt und in den Soxhletaufsatz gestellt. In einem Rundkolben wird das Extraktionsmittel vorgelegt und der Soxhletaufsatz aufgesteckt. Auf diesen kommt dann ein Rückflußkühler. Das Extraktionsmittel wird im Rundkolben über einen Heizpilz zum Sieden gebracht. Der Lösemitteldampf kondensiert am Rückflußkühler und tropft auf die Probe in der Soxhlethülse. Der Flüssigkeitsspiegel in der Soxhlethülse steigt mit der Zeit an. Wird der Syphonpunkt erreicht, läuft der Extrakt auf einmal in den Rundkolben und der Zyklus wiederholt sich. Eine Soxhletmethode wird primär über die Zahl der durchgeführten Zyklen sekundär über die Extraktionszeit definiert. Am Ende der Extraktion wird der Extrakt dem Rundkolben entnommen und für die nachfolgende Analyse verwendet.

Probenvorbereitung

In die vorher mit dem jeweiligen Lösungsmittel ausgekochten Extraktionshülsen wurden mittels Analysenwaage 10g Bodenprobe genau eingewogen und in den Soxhletaufsatz gegeben. Im Rundkolben wurden ca. 65ml des jeweiligen Extraktionsmittels vorgelegt. Um nicht 48 Stunden extrahieren zu müssen, wie es die Norm vorschreibt, wurde zweimal je 8 Stunden extrahiert. Die Temperaturen wurden so eingestellt, daß etwa 7 Zyklen pro Stunde für jedes Lösungsmittel erreicht werden konnten. Nach 8 Stunden wurde der Extrakt, welcher sich im Laufe der Zeit im Rundkolben ansammelte zusammen mit dem restlichen Lösungsmittel, was sich noch in der Hülse befand, entnommen und mittels Vakuumdestillation (Rotationsverdampfer) auf < 25ml eingeeengt. Der Extrakt wurde anschließend über einen Spritzenfilter in einen 25ml Maßkolben überführt, bis zur Eichmarke mit dem entsprechenden Lösungsmittel aufgefüllt und ausgewogen. Danach wurde es in ein kleines Probengläschen umgefüllt. Das Probengläschen und der Maßkolben, deren Gewicht vorher leer bestimmt wurden, wurden nun voll bzw. entleert nochmals gewogen. Die korrekte Bezugsmenge des Extraktes sowie der eventuelle Verdunstungsverlust sind somit gut zu ermitteln. Aus den Probengläschen wurden dann vor einer Messung ca. 2ml Extrakt mittels Eppendorfpipette entnommen und in ein Meßvial zur späteren coulometrischen Bestimmung gegeben. Die verbliebene Bodenprobe in der Extraktionshülse wurde in einer Nachextraktion nochmals extrahiert, um abschätzen zu können, inwieweit nach den ersten 8 Stunden (bzw. ca. 56 Zyklen) das EOX aus der Probe entfernt werden konnte. Ein Schema dieser Probenvorbereitung ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

Eine Spülung der Glasgeräte zur Vermeidung von Kontaminationen erfolgte vor jeder Extraktion mit dem jeweiligen reinen Lösungsmittel. Für die verwendeten Lösungsmittel wurden vorher coulometrisch Blindwerte ermittelt, um sicher gehen zu können, daß diese wirklich rein sind.



Die Abfolge der Nachextraktion erfolgte analog

Abb. 3: Ablauf der Probenvorbereitung am Beispiel der Soxhletextraktion

3.2 Mikrowellenextraktion

Extraktionsprinzip

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden anhand des Mikrowellenextraktionsgerätes MES 1000 der Firma CEM die Extraktionen durchgeführt. Die Probengefäße stehen im Ofenraum in einem Probenkarussell, das sich während des Betriebes dreht und somit eine gleichmäßige Verteilung der Mikrowellenenergie erreicht. Das Mikrowellenextraktionssystem besitzt eine integrierte Druck- und Temperatursteuerung, durch die automatisch diejenige der beiden Größen geregelt wird, deren Sollwert das Gerät in der Aufheizphase zuerst erreicht. Die Temperaturmessung erfolgt in einem Referenzgefäß mittels einer mikrowellenunempfindlichen Glasfaseroptik, an deren Spitze sich ein Kristall befindet. In der Betriebsphase wird dieser durch ein Lichtsignal aus der Faseroptik zur Fluoreszenz angeregt, wobei die Stärke der Fluoreszenz temperaturabhängig ist. Als Sicherheitsmaßnahme befindet sich im Ofeninnenraum ein Lösungsmittelsensor, der beim Auftreten von Lösungsmitteldämpfen das sofortige Abschalten der Heizung veranlaßt. Die Extraktionsgefäße haben als Sicherheitseinrichtung eine Berstscheibe aus PFA im Anschlußbereich, die bei Überdruck die Lösungsmitteldämpfe über Schlauchanschlüsse in ein Auffanggefäß abläßt. Damit wird verhindert, daß Lösungsmittel in den Ofenraum eindringt [7].

Probenvorbereitung

In die vorher mit dem jeweiligen Lösungsmittel gespülten und anschließend getrockneten Teflonbehälter wurden ebenso genau 10g Bodenprobe eingefüllt. Dieses wurden, nachdem sie vorher leer gewogen wurden, anschließend voll gewogen (mit Deckel). Mittels Pipette wurde anschließend 25ml Lösungsmittel hinzugegeben. Die gut verschlossenen Behälter wurden erneut ausgewogen und anschließend eine Stunde extrahiert. Nachdem diese abgekühlt waren, wurden sie erneut gewogen um den Verdunstungsverlust nach der Extraktion festzustellen. Aus dem Gefäß konnte nun ein Aliquot von ca. 2ml entnommen werden, welches über einen Spritzenfilter direkt in ein Meßvial (für den Autosampler) zur späteren Messung gegeben wurde. Der verbliebene Extrakt in den Teflongefäßen wurde nun mittels Pasteurpipette so weit wie möglich abgenommen und verworfen. Um die Menge des übrigen Extraktes zu bestimmen, wurde abermals ausgewogen. Anschließend wurden wieder 25ml in das Gefäß gegeben, gewogen und erneut der Mikrowellenextraktion unterzogen. In dem man den übrigen Extrakt, welcher nach der ersten Extraktion nicht dem Boden entnommen werden konnte, mittels Differenzbildung herausrechnet, erhält man später die Wiederfindung der Nachextraktion. Dies geschieht nach folgenden Schritten:

1. gravimetrische Ermittlung der Lösungsmittelmenge, welche nach der Hauptextraktion nicht dem Boden entnommen werden kann
2. Berechnung der Menge an Chlorid, welche noch in der Lösungsmittelmenge unter Punkt 1 enthalten war

$$\left(\frac{\text{Meßwert}(HE)[mg] \cdot BG(\text{Punkt1})[g]}{\text{Spritzenaufzug}[g]} \right) \cdot \frac{1000[g]}{\text{Einwaage}[g]} = WF \quad (26)$$

HE : Hauptextraktion

BG : Bezugsgröße

WF : Wiederfindung

3. Berechnung eines vorläufigen Wertes der Nachextraktion

$$\left(\frac{\text{Meßwert}(NE)[mg] \cdot BG[g]}{\text{Spritzenaufzug}[g]} \right) \cdot \frac{1000[g]}{\text{Einwaage}[g]} = WF \quad (27)$$

NE : Nachextraktion

BG : Bezugsgröße (zugegebenen Lösungsmittelmenge vor der Nachextraktion und Abzug der Verdunstungsmenge nach der Extraktion + Punkt 1)

4. Berechnung der WF der Nachextraktion

$$WF(\text{Punkt3}) - WF(\text{Punkt2}) = WF(\text{Nachextraktion}) \quad (28)$$

Ein Fließschema der Probenvorbereitung ist in Abbildung 4 dargestellt.

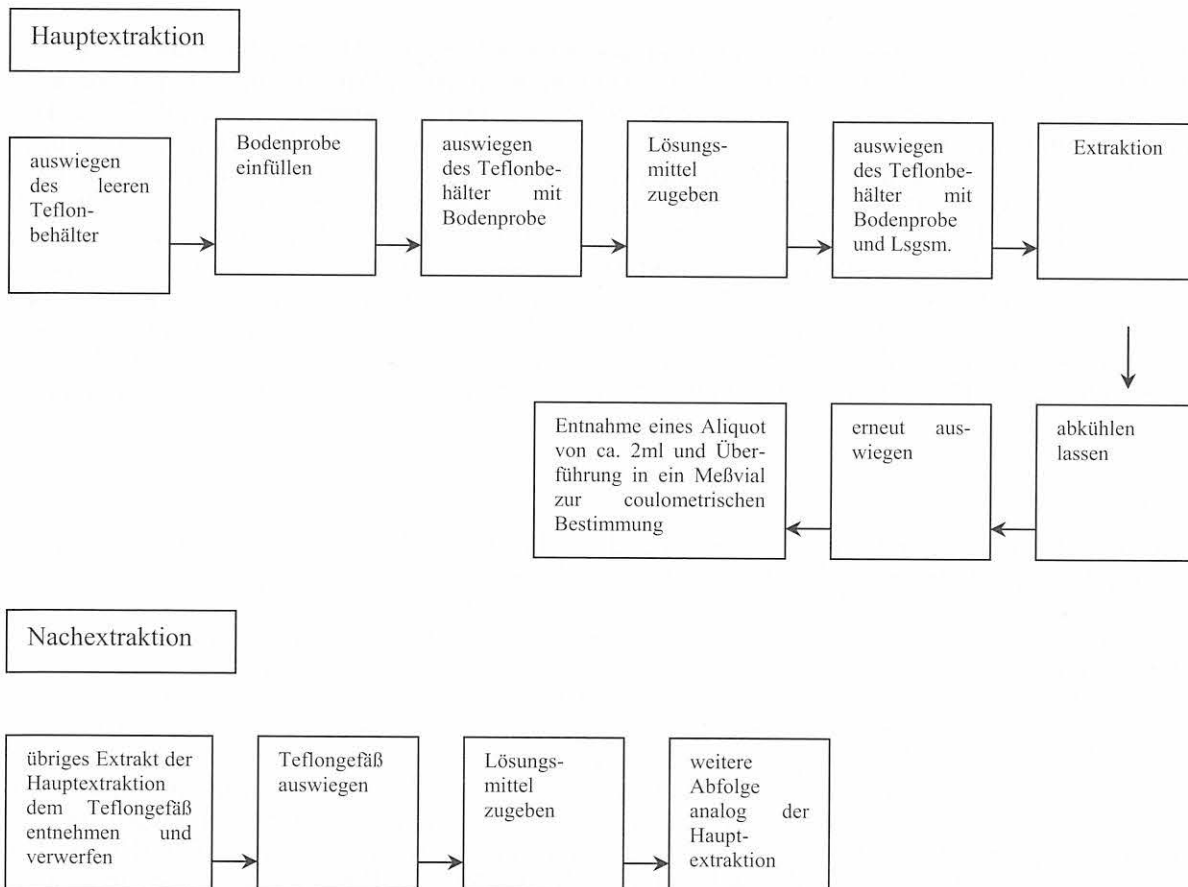


Abb. 4: Ablauf der Probenvorbereitung am Beispiel der Mikrowellenextraktion

3.3 Ultraschallextraktion

Extraktionsprinzip

Für die Ultraschallextraktion wurde das Gerät Transsonic Digital S der Firma ELMA genutzt. Die Probe und das Lösungsmittel befinden sich dabei in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben. In der mit Wasser gefüllten Edelstahlwanne werden die Kolben auf ein Gitter gestellt. Das Wasser der Wanne sollte in etwa die gleiche Höhe wie das Lösungsmittel im Erlenmeyerkolben haben. Nach der entsprechenden Extraktionszeit wird der Kolben aus der Wanne entnommen, das Extrakt abgekühlt und für die nachfolgende Analyse verwendet.

Probenvorbereitung

Ähnlich wie die Durchführung bei der Mikrowellenextraktion wurden die vorher mit dem entsprechenden Lösungsmittel gespülten und anschließend getrockneten Erlenmeyerkolben mit 10g Boden gefüllt. Die Kolben, welche vorher leer gewogen wurden (mit Stopfen), wurden nun voll gewogen. Mit einer Pipette wurde den Erlenmeyerkolben 25ml Lösungsmittel zugegeben und diese erneut (mit Stopfen) gewogen. Anschließend wurde eine Stunde bei ca. 45°C extrahiert. Nach Abkühlen wurde der Kolben nochmals gewogen, um wie schon unter 3.2. Verdunstungsverluste berücksichtigen zu können. Ein Aliquot von ca. 2ml konnte nun entnommen werden, was über einen Spritzenfilter in ein Meßvial überführt wurde. Der restliche Extrakt wurde analog 3.2. den Erlenmeyerkolben entnommen, diese wieder ausgewogen, erneut mit 25ml des jeweiligen Extraktionsmittel versetzt und abermals in einer Nachextraktion extrahiert. Der nicht abnehmbare Extrakt nach der ersten Extraktion wurde bei der späteren Berechnung des Chlorwertes der Nachextraktion analog 3.2. mitberücksichtigt.

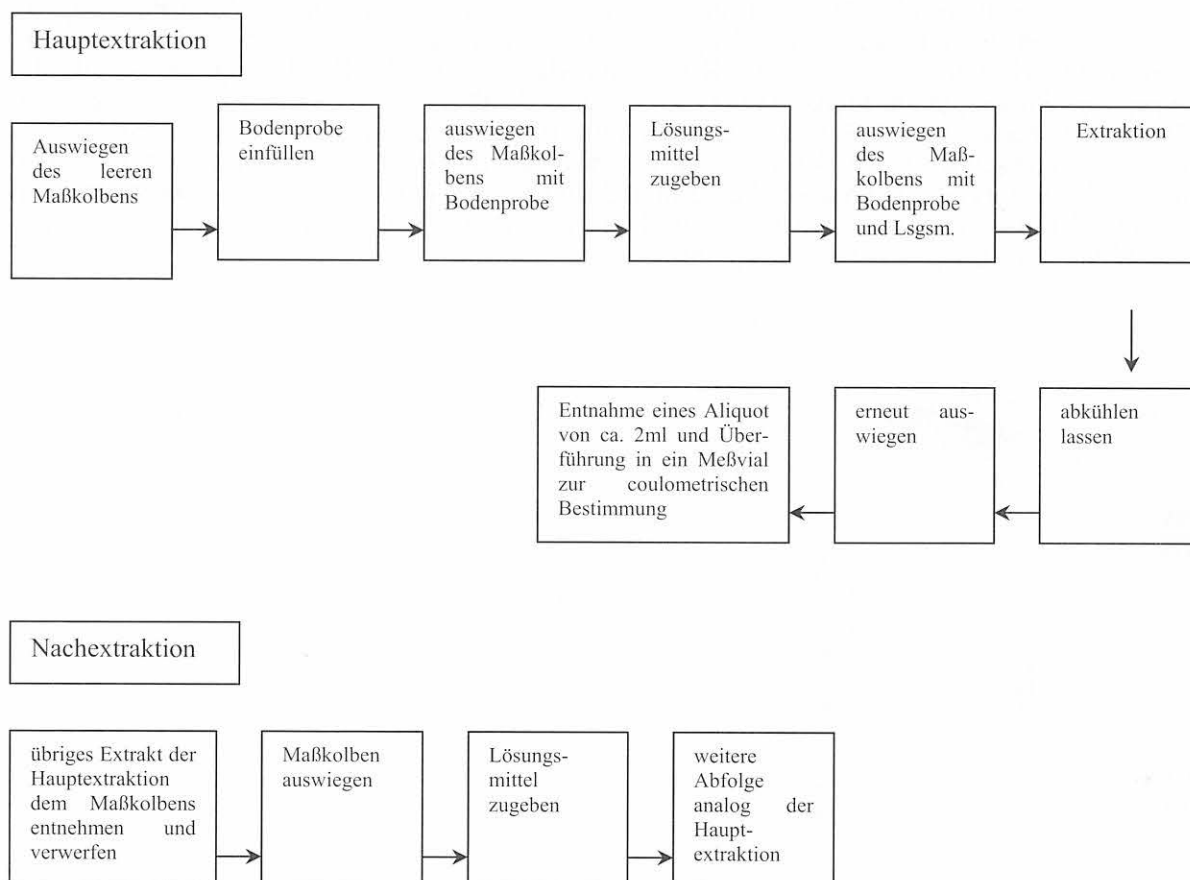


Abb. 5: Ablauf der Probenvorbereitung am Beispiel der Ultraschallextraktion

3.4 Beschleunigte Lösungsmittlextraktion (ASE)

Extraktionsprinzip

Das Flußdiagramm in Abbildung 6 zeigt den prinzipiellen Aufbau. Eine ASE besteht aus einer Extraktionszelle, die sich in einem beheizten Ofenraum befindet. Diese ist vertikal im Ofenraum installiert, und das Extraktionsmittel wird von oben in die Extraktionszelle eingeleitet. Weiterhin besteht der ASE- Extraktor aus einer Pumpe, die das Extraktionsmittel fördert und den Extraktionsdruck einstellt. Zwischen Pumpe und Extraktionszelle be-

finden sich zwei Ventile, die zum einen das Füllen mit Extraktionsmittel ermöglichen (Pumpenventil) und zum anderen ein Spülen der Leitungen und der Zelle mit einem inerten Gas (Spülventil) erlauben. In der Leitung zwischen Extraktionszelle und Probenauffanggefäß befindet sich ein weiteres Ventil (statisches Ventil), um statische Extraktionen durchführen zu können.

Ein Extraktionsprozeß besteht aus den folgenden Schritten:

1. Füllen der Extraktionszelle mit Probengut
2. Füllen der Extraktionszelle mit Lösemittel und Einstellen des Extraktionsdruckes
3. Aufheizen der Extraktionszelle unter konstantem Druck
4. Statische Extraktion
5. Überführen des Extraktes in ein Probengläschen und Spülen der Extraktionszelle mit kaltem Lösemittel
6. Überführen von Lösemittelresten aus der Extraktionszelle und den Leitungen durch Spülen mit Stickstoff
7. Extrakt fertig zur Analyse

Die handfest verschlossenen Extraktionszellen aus Edelstahl werden also mit den vorbereiteten Probemengen gefüllt und in das Karussell eingehängt. Das Karussell dreht die Extraktionszelle in die zum Transport in den Ofen erforderliche Position. Die Zelle wird dann in den Ofen überführt und automatisch abgedichtet. Danach wird sie solange mit Lösemittel gefüllt, bis die gesamte Luft verdrängt ist, und eine kleine Lösemittelmenge im Probenauffanggefäß detektiert wird. Nach Einstellung des Extraktionsdruckes erfolgt die Aufheizphase. Während dieser Zeit dehnt sich das Lösemittel in der Extraktionszelle aus, und der Druck steigt an. Sobald der Druck einen gewählten Sollwert überschreitet, öffnet das statische Ventil und entlässt eine kleine Menge Lösemittel in das Probenauffanggefäß. Nach Erreichen der gewählten Extraktionstemperatur wird die Probe über ein definiertes Zeitintervall statisch extrahiert. Am Ende der Extraktion werden die Extraktionszelle und die Leitungen mit einem gewählten Volumen an Lösemittel gespült und die Lösemittelreste mit dem Inertgas Stickstoff in das Probenauffanggefäß gespült. Die Gesamtzeit pro Probe beträgt 15 bis 20 Minuten, und für eine Probe von 10 g werden ca. 15 bis 16 ml Lösungsmittel benötigt [6].

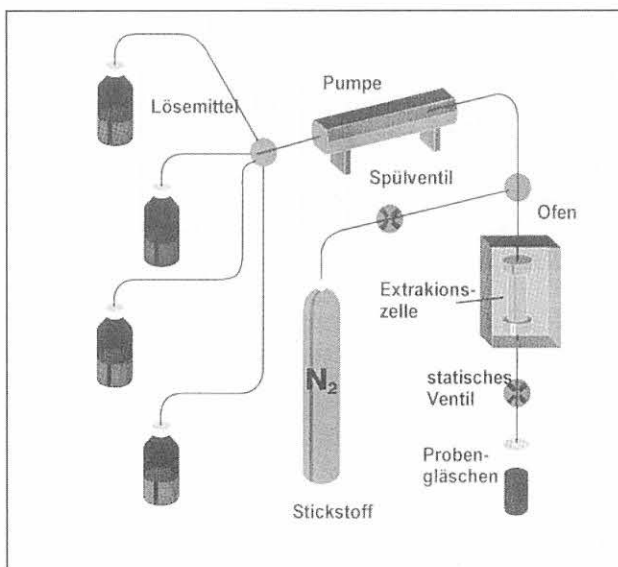


Abb. 6: Extraktionsprinzip der ASE 200

Probenvorbereitung

In vorher mit dem entsprechenden Extraktionsmitteln gespülte und getrocknete Extraktionszellen wurden genau 10g eingewogen und diese dann der Extraktion unterzogen. Die "großen" ASE- Vials (60 ml), welche den Extrakt auffangen, wurden vor der Extraktion gewogen und anschließend nochmals. Dies wurde durchgeführt, um sicher zu gehen, dass in etwa immer gleich viel Extrakt in jedem Vial enthalten ist. Dies könnte von Bedeutung sein, da jeder Extrakt anschließend über einen Spritzenfilter in einen vorher ausgewogenen Maßkolben gegeben wurde. Unterschiedliche Mengen an Extrakt könnten somit ein unterschiedliches Verhalten (Rückhalten) des EOX- Gehaltes verursachen, so dass ein späterer Vergleich der Meßwerte nicht mehr möglich wäre. Der

aufgefüllte 25 ml-Maßkolben wurde erneut gewogen. Der Extrakt konnte nun in ein kleineres ASE-Vial (40 ml) zur weiteren Aufbewahrung umgefüllt werden. Auch das "kleine" Vial wurde vorher und nach dem Auffüllen gewogen. Ebenso nochmals der entleerte Maßkolben.

Verdunstungsverluste sowie die wahre Bezugsgröße (meist etwas weniger als 25 ml) sind aus dem aufwendigen aber zur Abschätzung notwendigen Auswiegen gut bestimmbar.

Die verbliebenen Bodenproben in den Extraktionszellen wurden auch hierbei einer Nachextraktion unterzogen.

Für das Referenzmaterial (RM) <math> < 63 \mu\text{m}</math> wurde analog vorgegangen, außer dass diesmal nicht 10 g sondern nur 5 g eingewogen wurden. Aufgrund seiner wesentlich höher zu erwartenden Gehalte, machte dies Sinn.

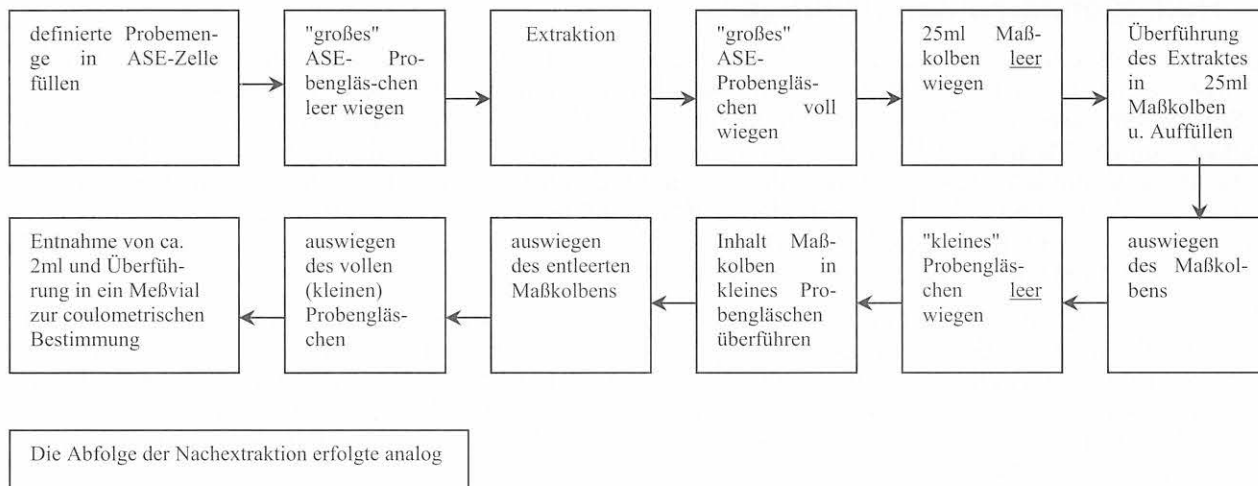


Abb. 7: Ablauf der Probenvorbereitung am Beispiel der ASE

3.5 Prinzip der EOX-Bestimmung

Der Probensampller injiziert eine definierte Menge (200 μl) an Extrakt (enthalten in kleinen Messvials) in den IR-Ofen mit Temperaturen von 600°C (bei EOX-Messungen) bis 950°C (bei AOX-Messungen). Um Verpuffungen während des Einspritzvorganges zu vermeiden, und andererseits eine restlose Verbrennung der beim Einspritzen der Probe eventuell entstehenden festen Schwelrückstände sicherzustellen, wird das zentrische Gaszuführungsrohr während des Einspritzvorganges mit einer Stickstoffleitung verbunden. An das äußere Gaszuführungsrohr ist während der gesamten Dauer der Bestimmung eine Sauerstoffleitung angeschlossen. Die Lösungsmittel- und Probendämpfe werden somit an der Einspritzstelle mit Stickstoff vermischt und kommen erst an der Spitze des Verdampfungsrohres mit Sauerstoff in Kontakt und verbrennen.

Die heißen Verbrennungsgase enthalten neben den Halogenkohlenwasserstoffdämpfen Feuchtigkeit welche an kühlen Oberflächen kondensieren kann. Aufgrund der hohen Affinität von HCl zu Wasser würde dieses Kondensat als Absorptionsmittel wirken und somit zu Fehlanalysen führen. Das Verbrennungsgas durchläuft deshalb nach Passieren der Ofeneinheit die zur Vermeidung von Kondensation beheizte Gasausgangsleitung und wird in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und abgekühlt. Über eine Teflonüberleitung gelangt das trockene Verbrennungsgas zur Detektion der Halogenwasserstoffe in die Elektrolysezelle [8].

3.6 Prinzip der AOX-Bestimmung

Das Prinzip der AOX-Bestimmung ist analog der EOX-Bestimmung mit dem Unterschied, daß hierbei keine Extrakte verbrannt werden, sondern mit adsorbierbaren organischen Halogenidverbindungen (AOX) behaftete Aktivkohle. Bei der Schüttelmethode, welche im Rahmen der Diplomarbeit an einigen Beispielen durchgeführt wurde, wird eine definierte Menge fester Probe mit Aktivkohle und einer Nitratstammllösung ca. eine Stunde in einem Erlenmeyerkolben auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Das anorganische Chlor löst sich dabei in der Nitratstammllösung, das organisch gebundene Chlor adsorbiert an der Aktivkohle. Der Inhalt des Kolbens wird anschließend auf einen Membranfilter gegeben. Mittels Wasserstrahlpumpe wird die Nitratstammllösung von Boden und Aktivkohle getrennt. Der Filter mit dem Boden und der Aktivkohle wird in ein Quarzschiffchen gegeben und bei 950°C im IR-Ofen verbrannt.

3.7 Vorarbeiten bis zur ionenchromatographischen Messung

Mittels Coulometer wird der Extrakt (200 µl) bei 600°C verbrannt. Das Verbrennungsgas wird anschließend in ein Auffanggefäß, was mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung steht, mit 40 ml destilliertem Wasser geleitet. Der Inhalt des Auffanggefäßes wird nach abgeschlossener Verbrennung in einen 50 ml Maßkolben überführt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Ein Aliquot von ca. 5 ml wird entnommen und in ein Meßvial gegeben. Die ionenchromatographische Messung wie sie in 2.3.2. beschrieben wurde kann nun beginnen.

4 Ergebnisse, Auswertung und Bewertung

4.1 Homogenitätsuntersuchungen

Homogenitätsuntersuchungen an zu untersuchenden Böden sind Grundlage und Voraussetzung eines jeden Methodenvergleichs. Unter Homogenität versteht man das gleichmäßige Verteilen von Einzelkomponenten in einem Stoffsystem bzw. das Vorhandensein möglichst gleich großer Abweichungen/Varianzen aus einer Grundgesamtheit von Meßwerten. D.h., ohne die Voraussetzung der Homogenität einer bestimmten Matrix, sind Meßwerte eines Methodenvergleich unbrauchbar, da stets deren Richtigkeit und Präzision in Frage gestellt werden müssen. Somit sind Extraktionsmethoden in Bezug auf bestimmte Lösungsmittel nur dann gegenüberzustellen, wenn eine ausreichend große Grundgesamtheit an Meßwerten zur Verfügung steht, die hinsichtlich Standardabweichungen und F- Test als homogen angesehen werden kann.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde von Homogenitätsstudien mittels Soxhlet wie es DIN 38414-S17 vorschreibt abgesehen, da die Gesamtextraktionszeit pro Probe von mehreren Stunden viel zu zeitintensiv wäre und bei einem Umfang von 20-30 Extraktionen somit wenig Sinn macht. Die ASE schien aufgrund ihres hohen Probendurchsatzes, dem hohen Automatisierungsgrad von Messungen und somit einer hohen Wiederholpräzision am geeignetsten und wurde deshalb für die Homogenitätsuntersuchungen verwendet. Als Lösungsmittel wurde jedoch gemäß der Norm n-Hexan eingesetzt.

Anhand der beiden Referenzmaterialien mit Korngrößen zwischen 0,250 – 0,125 mm (Anhang Tab.1) wurden die ersten beiden Tests durchgeführt.

RM I (korrekter Name: OCP BC 00 N 125)

- OCP Organochlorpestizide
- BC Ort der Bodenentnahme (Abkürzung)
- 00 Jahr der Abfüllung
- N Entnahmestelle des Ortes
- 125 minimale Korngröße [µm] bis maximal 250

Es wurden acht zufällig ausgewählte Proben jeweils viermal extrahiert und anschließend die EOX-WF coulometrisch bestimmt. Die Extraktionen wurden so durchgeführt, daß jede der acht Proben einmal pro Tag extrahiert wurde, so daß am Ende vier Extraktionstage zu verzeichnen waren. Die Meßergebnisse sind dem Anhang Tab. 2 zu entnehmen.

Auffälligkeiten

Vergleicht man die Mittelwerte der Meßergebnisse der einzelnen Extraktionstage miteinander, ist deutlich zu erkennen, wie sie vom Tag 1 bis zum Tag 4 kontinuierlich zunehmen. Diese systematische Abweichung beeinträchtigt die Richtigkeit der Ergebnisse. Diese könnten am Meßgerät, dem Extraktionsverfahren oder am Boden selbst zu finden sein. Möglicherweise ist dies damit zu erklären, daß sich EOX-Partikel teilweise von der Matrix lösen und mit der Zeit zum Boden der Flasche rieseln, oder das sich kleinere Korngrößenpartikel mit der Zeit am Boden der Flasche anreichern. Aufgrund ihrer größeren Oberfläche, wären dementsprechend auch höhere EOX-Werte zu erwarten. Da dieser Boden vor dem Abfüllen in Flaschen nach umfangreichem Mischen mittels Röhnradmischer/Schräglagenmischer als homogen angesehen wird, wurde er vor der Einwaage nicht noch einmal gerührt/geschüttelt. Es zeigte sich jedoch, daß diese Vorhomogenisierung offenbar nicht ausreicht oder im Laufe der Zeit aus einem mehr oder weniger vorhomogenisierten Boden aufgrund des Lösens der EOX-Partikel von der Matrix bzw. dem Anreichern kleinerer Partikel am Boden, wieder ein inhomogener Boden wird. In einer zweiten Homogenitätsuntersuchung (RM I (2)) des gleichen Referenzmaterials, wo genau diesem Phänomen der Entmischung durch Rühren und Schütteln versucht wurde entgegenzuwirken, bestätigte sich dieser Effekt, indem er nicht mehr auftrat. In Abbildung 8 wird diese Beobachtung der offensichtlichen Anreicherung von EOX-Partikeln nach längerer Lagerung und vorherigem Handling wie Bewegen der Flaschen gut sichtbar.

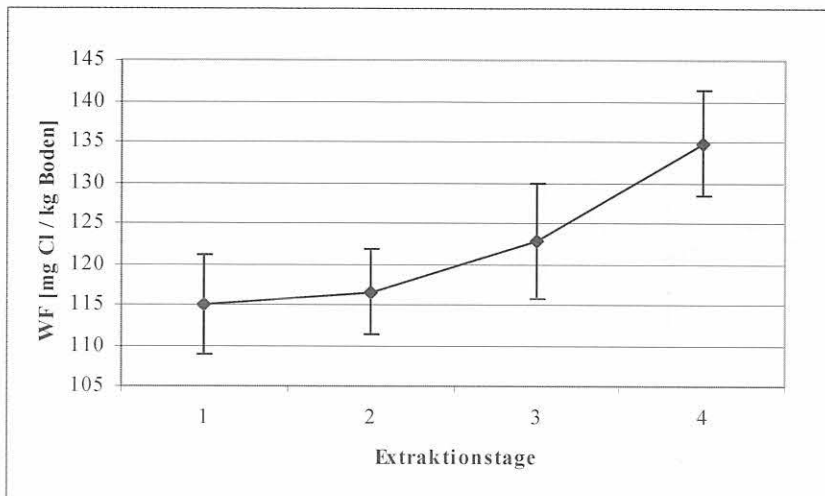


Abb. 8: Phänomen der Entmischung eines RM in Bezug auf EOX (RM I (1))

Auch zwischen den einzelnen Meßwerten sind erhebliche Streuung mit relativen Standard-abweichungen von 5%-12% zu beobachten. Diese Abweichungen (zufällige Fehler) beeinträchtigen die Präzision bzw. die Reproduzierbarkeit. Wie schon erwähnt, ergibt eine niedrige Präzision eine eher flache und breite Kurve. Dies wird in Abbildung 9 sehr gut sichtbar.

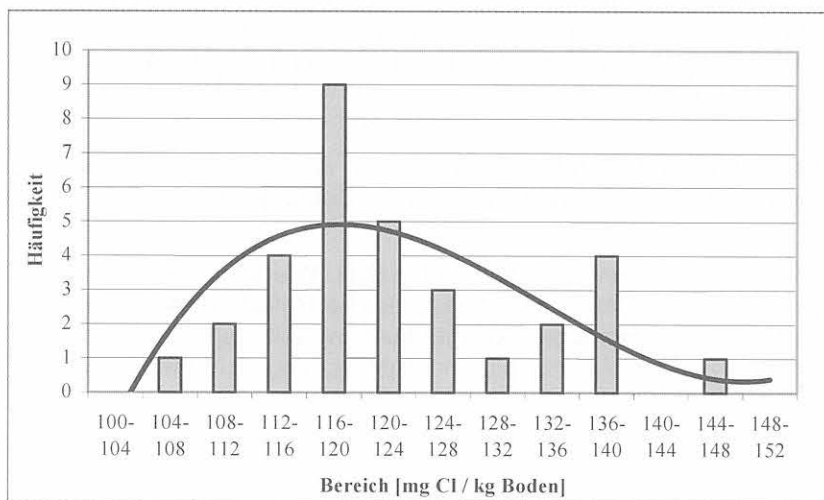


Abb. 9: Häufigkeitsverteilung (RM I (1))

Der anschließende F-Test, welcher die einzelnen Proben untereinander auf Homogenität prüft zeigt jedoch, daß trotz der auf den ersten Blick inhomogen erscheinenden Grundgesamtheit dennoch Gleichheit der Varianzen bzw. Homogenität vorliegt. Ausreißer lagen ebenfalls nicht vor. Prüft man jedoch die Grundgesamtheit nicht hinsichtlich der Homogenität der Proben, sondern nach den einzelnen Extraktionszyklen/tagen, lehnt der F-Test aufgrund der zunehmenden Werte vom Extraktionstag 1 bis 4 die Nullhypothese ab. Da man jedoch Aussagen über die Homogenität der Bodenproben bekommen möchte, wird in der Praxis auch nur nach ersterem geprüft. Systematische Fehler oder der angesprochene Effekt der Entmischung können deshalb unentdeckt bleiben. In Abbildung 10 wird dies deutlich.

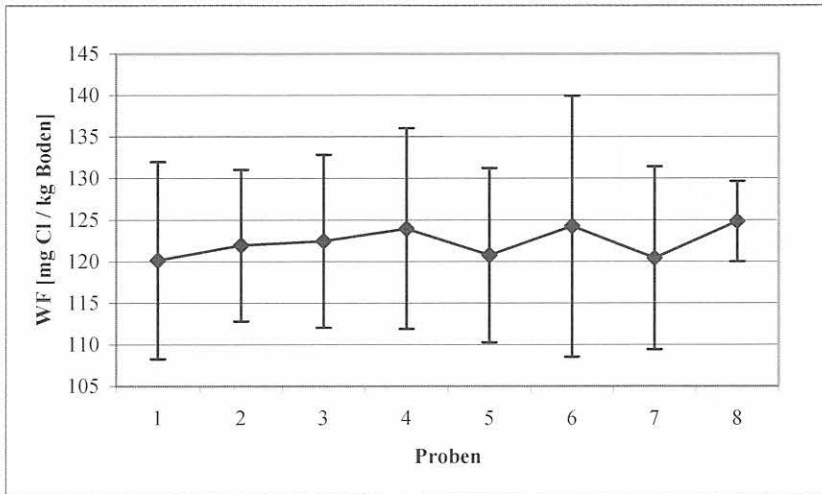


Abb. 10: WF der einzelnen Proben (RM I (1))

Wie zu erkennen, erscheinen die Proben in ihren WF untereinander recht einheitlich, was der F- Test bestätigte, indem er die Nullhypothese annahm. Erst im Vergleich zu Abbildung 8 wird deutlich, daß Entmischungseffekte auftraten und somit eine Homogenität fälschlicherweise angenommen wird.

Als Grundvoraussetzung Mittelwerte miteinander vergleichen zu können bzw. auf deren Homogenität zu prüfen, wie es mittels F-Test geschieht, müssen die einzelnen Proben hinsichtlich ihrer Varianzen auf Homogenität überprüft werden. Dies geschieht mittels Bartlett-Test. Da der Bartlett-Test die einzelnen Spalten nur auf deren Varianzenhomogenität prüft, kann man durch diese Berechnungen allein noch nicht auf die Homogenität eines Bodens schließen. Erst mit angenommener Nullhypothese des F-Test gilt ein Boden als homogen.

Wird also die Nullhypothese auf Gleichheit der Varianzen nach Bartlett abgelehnt, ist der F-Test nicht anwendbar, d.h. ein Vergleich der einzelnen Mittelwerte der Proben wäre nicht möglich. Somit gilt der Bartlett-Test als Grundvoraussetzung für den F-Test.

Die Tests nach Fisher und Bartlett sind im Anhang Tab.3 und 4 gegenübergestellt. Wie schon erwähnt, wurde aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse dieser ersten Untersuchung das gleiche Referenzmaterial (RM) mit vorherigem intensiven Rühren/Schütteln nochmals einer Homogenitätsuntersuchung mit insgesamt sechs Einzelproben (Flaschen) unterzogen. Aus Abbildung 11 ist ersichtlich, daß eine Entmischung nicht mehr stattfand.

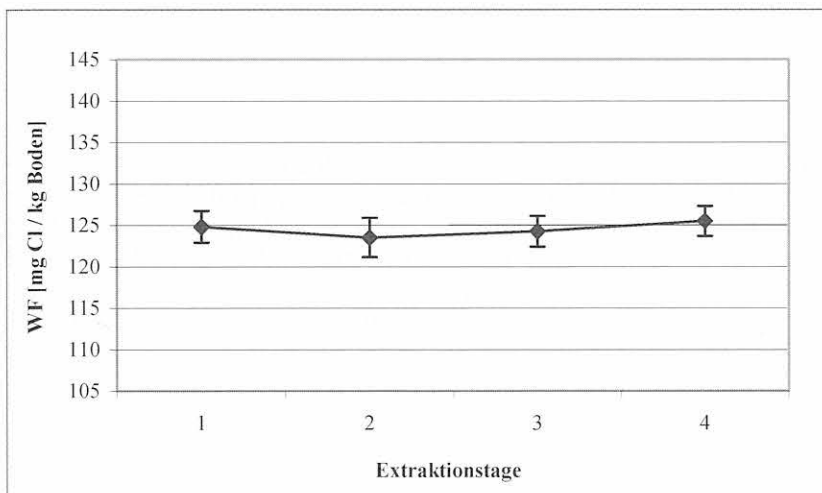


Abb. 11: Aufgehobener Entmischungseffekt nach vorherigem Rühren/Schütteln (RM I (2))

Eine recht hohe Präzision und somit eine geringe Streuung der Meßergebnisse zeigt im Gegensatz zur ersten Homogenitätsstudie Abbildung 12.

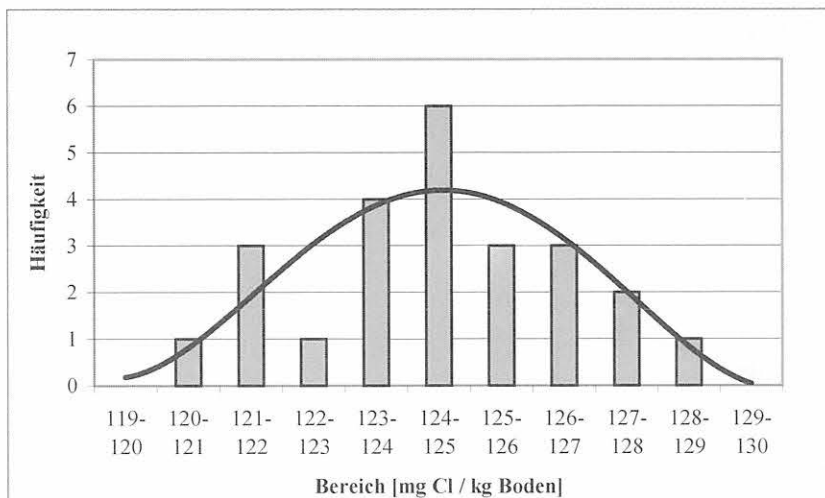


Abb. 12: Häufigkeitsverteilung (RM I (2))

Die Spannweite dieser Gaußverteilung, welche nach der ersten Messreihe zwischen 104 – 138 mg/kg lag, hat sich nun auf einen Bereich zwischen 120 – 129 mg/kg eingeeengt, was für eine erhebliche Verbesserung dieser zweiten Untersuchung spricht.

Auch hinsichtlich der Proben untereinander kann man, wie in Abbildung 13 sichtbar wird, von einer homogenen WF sprechen. Die relativen Standardabweichung der einzelnen Proben liegen nur noch zwischen 1% - 2% (Anh. Tab.5).

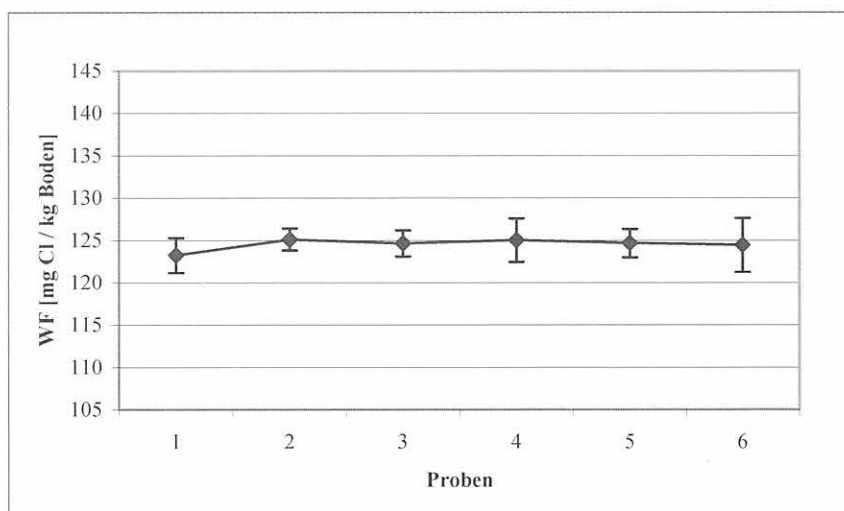


Abb. 13: WF der einzelnen Proben (RM I (2))

Mit relativen Standardabweichungen von insgesamt gesehen 1%-3% (Anh. Tab.5) und bestandem F- Test (Anh. Tab.6), wäre dieser Boden für den weiteren Methodenvergleich geeignet.

RM II (korrekter Name: OCP BC 00 HN 125)

Diese Probencharge, welche sich nur hinsichtlich des Ort der Probenahme von RM I unterscheidet, wurde ebenfalls der Homogenitätsuntersuchung unterzogen und sollte als Alternative zu RM I dienen. Hinsichtlich Streuung bzw. relativen Standardabweichungen (Anh. Tab.8) und F-Test (Anh. Tab.9) kann man bei diesem RM von einer Gleichheit der Varianzen und somit von einer Homogenität ausgehen. Ausreißer waren auch bei

diesem RM nicht zu finden. Eine Entmischung wie es bei RM I (1) beobachtet wurde, ist aufgrund des intensiven Durchmischens nicht erkennbar (Abbildung 14).

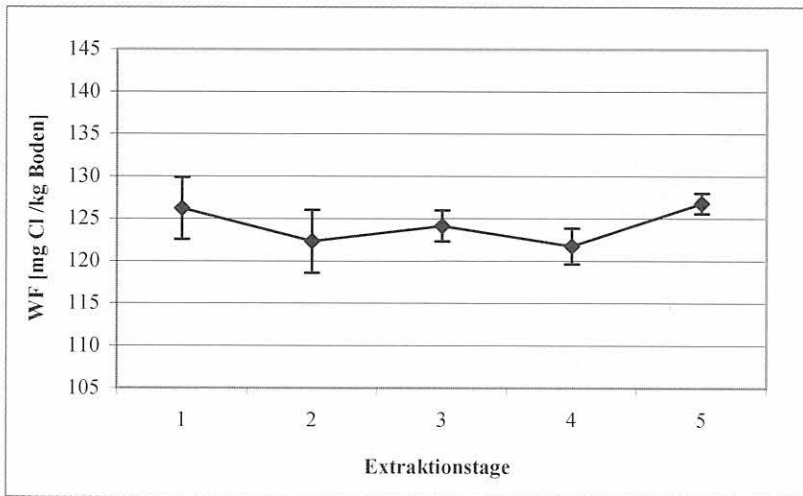


Abb. 14: Aufgehobener Entmischungseffekt nach vorherigem Rühren und Schütteln (RM II)

Die Spannweite der Gaußverteilung liegt in einem Bereich zwischen 116 – 130 mg/kg, und ist somit ähnlich der des RM I (2) (Abbildung 15).

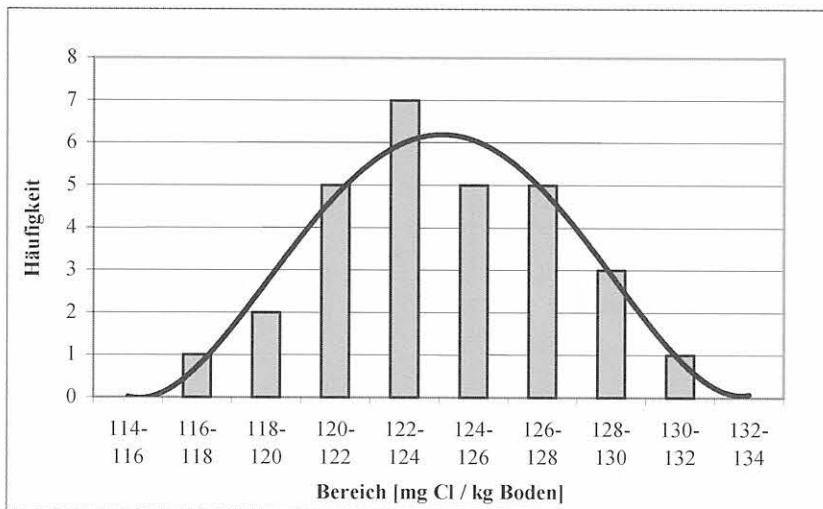


Abb. 15: Häufigkeitsverteilung (RM II)

Betrachtet man die Proben untereinander kann man, wie in Abbildung 16 sichtbar wird, ebenso von einer homogenen WF sprechen. Die relativen Standardabweichung der einzelnen Proben liegen zwischen 2% - 3% (Anh. Tab.8).

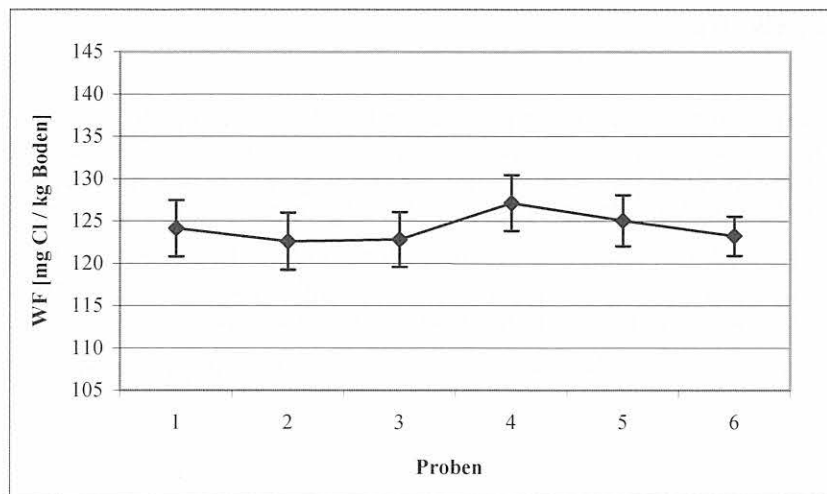


Abb. 16: WF der einzelnen Proben (RM II)

Für die weiteren Untersuchungen hinsichtlich des Methodenvergleichs wurde RM I genutzt, da von ihm wesentlich mehr Einzelproben als für RM II zur Verfügung standen und da beide RM für den anstehenden Altlastenringversuch vorgesehen waren, schien RM I für die weiteren Untersuchungen als geeigneter.

RM III (korrekter Name: OCP BC 00 HN < 063)

Als Gegenüberstellung zum Methodenvergleich mit Korngrößen von 125 μm (RM I) wurde in einem etwas kleineren Rahmen noch ein zweites RM mit Korngrößen <063 μm (Anh. Tab.1) untersucht. Hinsichtlich Streuung der Meßwerte bzw. relativen Standardabweichungen (Anh. Tab.11) und F-Test (Anh. Tab.12) ist auch dieses RM für weitere Untersuchungen geeignet.

4.2 Methodenvergleich

Wie in der Theorie (3.1.-3.4.) schon angeführt, kamen für die Untersuchungen vier verschiedene Extraktionsmethoden in Kombination mit drei unterschiedlichen Lösungsmitteln zum Einsatz. Bei den Extraktionsmethoden handelte es sich dabei um Soxhlet, Mikrowelle, Ultraschall und ASE.

Als Lösungsmittel wurden ausgewählt:

- n-Hexan als unpolares Lösungsmittel und genormtes Extraktionsmittel nach DIN 38414-S17
- Ethylacetat als polares Lösungsmittel und angelehnt an eine Veröffentlichung der TU Berlin [16] mit Ethylacetat und n-Hexan im Vergleich, im Bezug auf Soxhletextraktionen an EOX-belasteten Klärschlämmen und Sedimenten
- sowie Aceton als ebenfalls polares Lösungsmittel

Bei allen vier Extraktionsmethoden wurde nach jedem Schritt während der Probenvorbereitung, ausgewogen, um z.B. mögliche Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels von der vorausgesetzten, ursprünglichen Menge (25ml) auszuschließen. Des weiteren können zusätzliche Unsicherheitsbeiträge durch schwankende Umgebungstemperaturen auftreten, so daß aufgrund der veränderten Dichte des Lösungsmittel unterschiedliche Mengen zum Extrakt zugegeben werden.

4.2.1 Gegenüberstellung der Messwerte

RM I (OCP BC 00 N 125)

Die Ergebnisse hinsichtlich der vier Extraktionsmethoden mit den drei verschiedenen Lösungsmitteln des RM I sind im Anhang Tab.14...17 dargestellt. Da die Streuungen bzw. Standardabweichungen der Meßergebnisse woraus die einzelnen Wiederfindungen (WF) resultieren (Anhang Tab.14...17) homogen sind und alle deutlich unter 5% liegen, ist ein Vergleich der vier Extraktionsmethoden bzw. der drei Lösungsmittel sehr gut möglich.

Für jede Methode wurden vier Extraktionen mit dem jeweiligen Lösungsmittel durchgeführt. Lagen die WF deutlich oberhalb einer relativen Standardabweichung von 3%, wurden noch ein bis zwei Extraktionen zusätzlich durchgeführt. Dies traf allerdings nur auf die Soxhletextraktion mit Aceton als Lösungsmittel zu.

In Abbildung 17 sind die Unterschiede hinsichtlich der Extraktionsmethoden als auch der Lösungsmittel deutlich sichtbar.

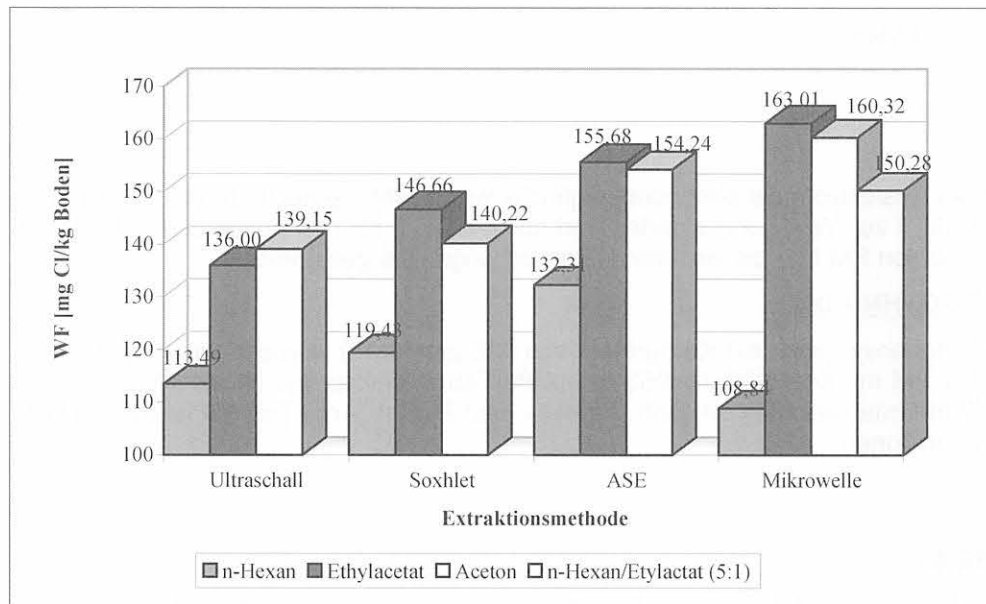


Abb. 17: Vergleich der Extraktionsmethoden (RM I) (WF Hauptextraktion + Nachextraktion)

Alle drei Lösungsmittel zeigen angefangen bei Ultraschall über Soxhlet, ASE und letztendlich Mikrowelle immer höhere Werte. Eine Ausnahme bildet lediglich n-Hexan hinsichtlich der Mikrowellenextraktion, da aufgrund seines unpolaren Charakters nur kleine WF zu erwarten sind. n-Hexan wurde zum Vergleich zu dieser Methode gewählt, um festzustellen, in wie weit ein unpolares Lösungsmittel unter den gegebenen Bedingungen in der Lage ist, EOX mittels Mikrowellenextraktion zu extrahieren. Die WF von 108,84 mg/kg zeigt jedoch, dass der äußerst geringe Feuchtegehalt (hauptsächlich wahrscheinlich Wasser) (Anh. Tab.24) dieses Bodens ausreicht, um Dipolmoleküle des Wassers anzuregen, wodurch wiederum Wärme erzeugt wird, welche die Löslichkeitseigenschaften verbessert. Wäre diese Anregung der wenigen Wassermoleküle nicht von weiterem Einfluss, würde deutlich werden, daß selbst das bloße Verweilen des Bodens mit n-Hexan ohne Erhitzen ausreicht, um einen großen Teil des EOX von der Probe zu lösen. Verdünnt man jedoch n-Hexan 5:1 mit Ethylacetat, reicht dies bereits aus, aufgrund der gewonnenen Polarität von Ethylacetat, WF von 150 mg/kg zu extrahieren. Diese liegen sogar höher als die von Ethylacetat und Aceton bei der Ultraschall- oder Soxhletextraktion.

Weiterhin ist festzustellen, daß Extraktionsmethoden welche unter Überdruck gearbeitet haben (ASE und Mikrowelle), auch deutlich höhere WF lieferten als Methoden unter Normaldruck. Dies ist damit zu erklären, daß bei Überdruck die Lösungsmittel auch über ihren Siedepunkt hinaus als Flüssigkeit vorliegen. Dadurch wird zum einen die Extraktionsgeschwindigkeit stark beschleunigt, und zum anderen durch die Erhöhung der Diffusionskoeffizienten die Viskosität des Lösungsmittels stark herabgesetzt. Das Lösungsmittel ist somit in der Lage, Poren und Zwischenräume in der Matrix zu erreichen, die es unter Normaldruck nicht erreichen könnte. Die Desorption der Analyte von der Matrix sowie der Lösungsprozess verlaufen deshalb wesentlich schneller und mit größerer Vollständigkeit, als bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts des jeweiligen Lösungsmittels. Wie schon die Autoren unter [6] herausfanden, ist ein Einfluss des Extraktionsdruckes auf die Ausbeuten nur selten zu beobachten. Dies wird ebenfalls deutlich, wenn man die ASE mit der Mikrowellenextraktion vergleicht. Obwohl die ASE mit Drücken von 140 bar wesentlich höher lag, als die Mikrowelle mit 3-6 bar, sind die Messwerte der Mikrowellenextraktion leicht höher als bei der ASE. Die Extraktionsergebnisse können also nur durch

die Temperaturen von 100°C (beide Methoden) bzw. den unterschiedlichen Bedingungen einer jeden Methode entstanden sein. Ein Überdruck von 140 bar hat also im Vergleich zu 3-6 bar keinen weiteren Einfluss auf die Messwerte, wenn in beiden Fällen 100°C erreicht werden. Dennoch kann man sagen, daß die Effektivität der Mikrowellenextraktion annähernd mit der ASE vergleichbar ist, da sich die WF nicht signifikant unterscheiden.

Die Ultraschallextraktion ist mit der Soxhletextraktion nur hinsichtlich n-Hexan und Aceton vergleichbar. Die WF unterscheiden sich nur wenig. Die WF im Bezug auf Ethylacetat sind zwischen der Ultraschall- und Soxhletextraktion mit einer Differenz von über 7% schon wesentlich unterschiedlicher.

Gründe für die etwas höheren Werte nach Soxhlet im Vergleich zur Ultraschallextraktion könnten in der wesentlich längeren Extraktionszeit, und der ständigen Zuführung von frischem Lösungsmittel nach jedem Zyklus zu suchen sein. Da die Ultraschallextraktion keiner ständigen Zufuhr von frischem Lösungsmittel unterliegt, könnte nach einer gewissen Zeit eine Art Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Lösungsmittels und dem an den Körnchen anhaftenden EOX auftreten, so daß kein EOX mehr gelöst wird. Das weniger gute Lösungsvermögen mittels Ultraschallextraktion ist somit erklärlich.

Betrachtet man die Extraktionsergebnisse hinsichtlich der Lösungsmittel, ist zu erkennen, daß n-Hexan bei allen Methoden deutlich kleinere WF liefert, als Ethylacetat und Aceton. Ethylacetat weist bis auf die Ultraschallextraktion gegenüber Aceton leicht höhere WF auf.

Die Unterschiede die jedoch in der Veröffentlichung [16] zwischen n-Hexan und Ethylacetat hinsichtlich Soxhlet herausgefunden wurde, konnten hierbei nicht festgestellt werden. Die Verfasser nach [16] erhielten aus untersuchten Sediment- und Klärschlammproben im Bezug auf Ethylacetat die vier – sechsfachen WF gegenüber n-Hexan. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit hinsichtlich Sand- bzw. Bodenproben konnte lediglich eine 1,2-fache WF festgestellt werden. Damit wird deutlich, daß auch die zu untersuchende Matrix großen Einfluss auf die Extraktions-ergebnisse hat und das ein bestimmtes Lösungsmittel sehr differente Extraktionserfolge liefern kann. Des weiteren war die Matrix/Analytkombination nach [16] (Klärschlamm/OCP, PCB) im Vergleich zu dieser Diplomarbeit (Sandboden/OCP) eine andere, wodurch sich das Extraktions-verhalten ändern kann.

WF der Nachextraktionen

Vergleicht man die WF der Nachextraktion (Anh. Tab.14...17) (Abb.18) mit denen der Hauptextraktion, sind nur noch äußerst geringe Werte zu verzeichnen. Mit WF zwischen 2 – 3 mg/kg liefert die ASE die kleinsten und auch homogensten Meßergebnisse. Auch Soxhlet liefert mit Werten von weniger als 5 mg/kg noch recht geringe WF. Hinsichtlich n-Hexan und Ethylacetat haben die Ultraschall- und die Mikrowellenextraktion WF von mehr als 5 mg/kg zu verzeichnen. Die n-Hexanextraktion mittels Ultraschall liefert sogar Werte über 12 mg/kg. Da die Ultraschall- und die Mikrowellenextraktion nur auf einem Extraktionszyklus basieren, ist somit eine Gleichgewichtseinstellung bei geringer Extraktionsgeschwindigkeit oft schon nach kurzer Zeit gegeben. Erhöhte Werte in der Nachextraktion sind somit durchaus erklärbar.

Offenbar reicht deshalb eine Extraktion mittels Ultraschall bzw. Mikrowelle von einer Stunde nicht aus, so daß in der späteren Nachextraktion gegenüber anderen Methoden immer noch erhöhte Werte geliefert werden.

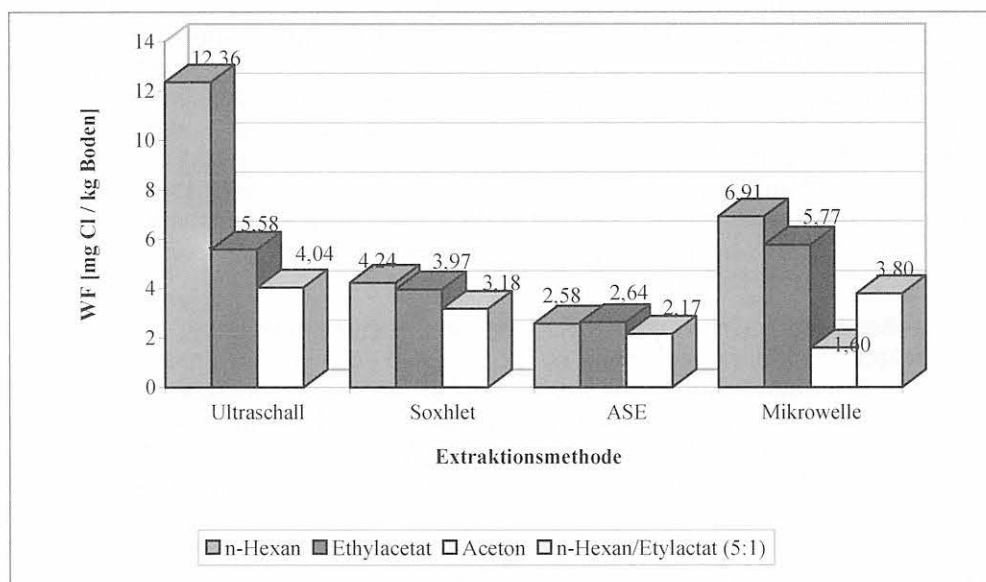


Abb. 18: Vergleich der Extraktionsmethoden hinsichtlich Nachextraktion RM I

RM III (OCP BC 00 HN <063)

Für jede Methode wurden drei Extraktionen mit dem jeweiligen Lösungsmittel durchgeführt. Auf die Mikrowellenextraktion musste man allerdings aus technischen Gründen verzichten. Die WF hinsichtlich der Haupt- und Nachextraktionen sind dem Anhang Tab.18...20 zu entnehmen. In allen Fällen betrug die Standardabweichung weniger als 3 %. In Abbildung 19 sind die Unterschiede hinsichtlich der Extraktionsmethoden als auch der Lösungsmittel sichtbar.

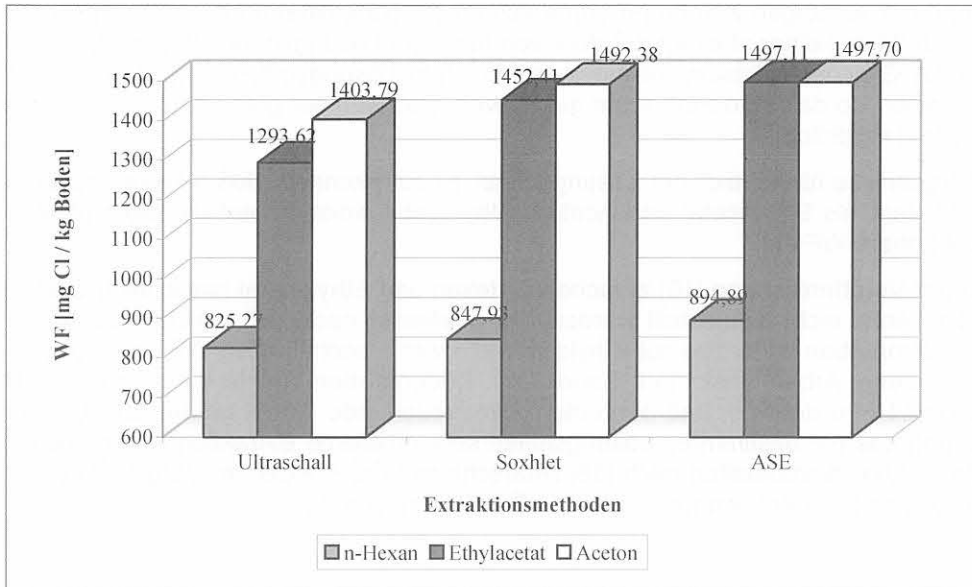


Abb. 19: Vergleich der Extraktionsmethoden (RM III) (WF der Hauptextraktion + Nebenextraktion)

Es wird deutlich, dass mit Abnahme der Korngröße von 125 – 250 µm (RM I) auf < 063 µm (RM III) die WF um ein Vielfaches höher liegen. Der Grund liegt darin, dass aufgrund der geringeren Teilchengrößen die Oberflächen viel größer werden und somit auch wesentlich mehr EOX adsorbiert werden kann.

Auch hierbei zeigt sich, dass Ultraschall die geringsten Werte liefert. Allerdings sind die Unterschiede zwischen Soxhlet und ASE wie es bei RM I der Fall war, kaum noch ersichtlich. Die Werte hinsichtlich Ethylacetat und Aceton sind nahezu identisch. Der Unterschied zwischen n-Hexan im Vergleich zu den anderen beiden Lösungsmitteln ist, verglichen mit RM I, bei allen drei Extraktionsmethoden wesentlich größer geworden. Die WF der Ethylacetat- und Acetonextrakte liegen bis zu 60% höher als die von n-Hexan. Eine Ursache dafür könnte der höhere Feuchtegehalt dieses RM sein (Anh. Tab.24). Wenn man davon ausgeht, daß der Hauptteil des Feuchtegehaltes Wasser ist und somit der Boden an vielen Stellen mit einer Hydrathülle benetzt ist, würde n-Hexan als unpolares Lösungsmittel im Gegensatz zu den zwei polaren Lösungsmitteln nicht mehr alle Bereiche, an denen EOX haftet, erreichen. Der Unterschied der WF zwischen einem unpolaren und einem polaren Lösungsmittel wird also entsprechend größer. Des Weiteren scheint der Anteil an Huminsäuren bezüglich des RM III (10,8% Kohlenstoffgehalt) (Anh. Tab.1.2) wesentlich höher zu sein, als der des RM I (1,4%). Huminsäuren sind hochmolekulare Substanzen zumeist pflanzlicher Herkunft. Aufgrund ihres hohen Anteils ist somit im Vergleich zu RM I die Matrixzusammensetzung eine andere. Dies hat andere adsorptive Eigenschaften zwischen EOX und Matrix verglichen mit RM I zur Folge, was die Unterschiede zwischen n-Hexan und den beiden polaren Lösungsmitteln bezüglich WF mit bis zu 60% Differenz erklären könnte.

Es ist auffällig, daß sich die WF (außer bei Ultraschall die Ethylacetat- und Acetonextrakte) der einzelnen Lösungsmittel zwischen den drei Extraktionsmethoden prozentual nur noch wenig oder gar nicht mehr voneinander unterscheiden. Dies ist bei RM I mit größeren Korngrößen nicht der Fall. Die Körnchen scheinen aufgrund ihrer geringen Größe eine solche Oberfläche zu besitzen, daß die verschiedenen Lösungsmittel unabhängig von der Extraktionsmethode in nahezu alle Bereiche der anhaftenden EOX-Partikel gelangen können. Der Einfluss von Poren und Zwischenräumen, in die die Lösungsmittel oft nur erschwert gelangen können, scheint hierbei nicht mehr vorherrschend zu sein. Dies wäre ein möglicher Grund, warum Soxhlet und ASE nahezu gleiche Werte liefern, obwohl der Diffusionskoeffizient bei der ASE aufgrund des Überdrucks wesentlich höher ist, als bei Soxhlet und somit theoretisch auch die WF höher liegen müssten.

WF der Nachextraktionen

Die WF der Nachextraktionen liegen für RM III ebenfalls wesentlich höher, als die des RM I (Abb.20). Die WF der Nachextraktion im Vergleich zu denen der Hauptextraktion sind prozentual gesehen jedoch für RM III und RM I in etwa gleich und betragen weniger als 5%. Eine Ausnahme bildet wie schon bei RM I die Ultraschallextraktion mit n-Hexan als Lösungsmittel. Hierbei erzielte die Nachextraktion nochmals etwa 30% der WF der Hauptextraktion. Dies könnte wie schon angesprochen an einer weniger guten Extraktionsgeschwindigkeit der Ultraschallextraktion liegen. Im Bezug auf n-Hexan reicht deshalb entweder eine Extraktionszeit von einer Stunde nicht aus, oder aber eine einzige Extraktion ist für eine vollständige WF zu wenig. Dies müsste eventuell noch in weiteren Untersuchungen erforscht werden.

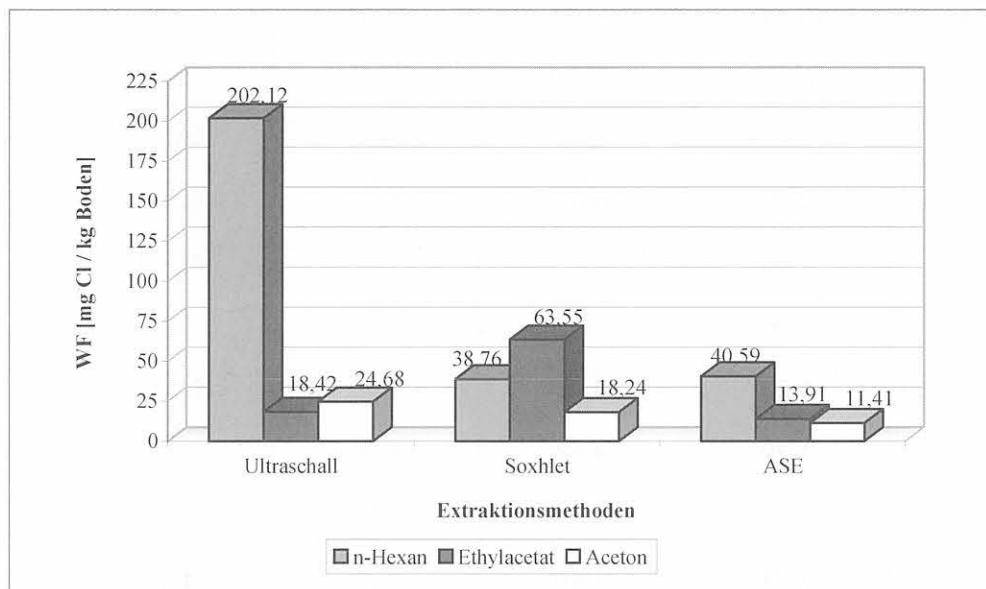


Abb. 20: Vergleich der Extraktionsmethoden hinsichtlich Nachextraktion RM III

Die Homogenität der WF der Nachextraktionen, wie es RM I aufwies, ist hierbei allerdings nicht mehr feststellbar. Selbst bei der ASE verzeichnet nun n-Hexan deutlich höhere Gehalte gegenüber Aceton und Ethylacetat. Hinsichtlich Aceton zeigt sich auch bei dieser Korngrößenfraktion, dass die WF der Nachextraktion am niedrigsten ausfallen. Die Extraktionsgeschwindigkeit für dieses Lösungsmittel muss, unabhängig von der Korngröße, viel schneller ablaufen, als es bei n-Hexan und teilweise auch bei Ethylacetat der Fall ist.

4.3 Organochlorpestizidgehalte der Referenzmaterialien

Nach der Bestimmung durch die Gaschromatographie (GC) (7. BAM-Ringversuch „Altlasten“ (2001) - Ergebnisse lagen schon vor), setzt sich das EOX in DDT mit seinen Zersetzungsprodukten (DDD, DDE) sowie γ -HCH (Lindan) mit seinen Isomeren zusammen (Tab.1).

Tab. 1: WF der HCH-Isomeren und DDT mit seinen Zersetzungsprodukten DDD, DDE

Parameter	RM	WF (Ringversuch) [mg OCP/kg]	WF (Ringversuch) [mg Cl / kg]	WF (BAM) [mg OCP/kg]	WF (BAM) [mg Cl / kg]	Konfidenzintervall [mg Cl / kg]
α -HCH	I	20,14	14,73	25,40	18,58	1,54
	II	15,12	11,06	20,83	15,24	1,28
β -HCH	I	37,53	27,45	46,73	34,18	3,69
	II	23,70	17,33	37,50	27,43	2,41
γ -HCH	I	2,27	1,66	2,46	1,80	0,212
	II	4,26	3,12	5,88	4,30	0,396
δ -HCH	I	2,13	1,56	-	-	0,215
	II	9,65	7,06	-	-	1,11
o,p-DDD	I	2,87	1,27	3,16	1,40	0,379
	II	2,92	1,29	4,17	1,85	0,333
p,p-DDD	I	7,32	3,24	9,61	4,26	1,33
	II	7,54	3,34	10,67	4,73	1,45
o,p-DDE	I	0,776	0,346	-	-	0,090
	II	0,780	0,348	-	-	0,092
p,p-DDE	I	6,50	2,90	6,57	2,93	0,714
	II	4,37	1,95	4,99	2,23	0,498
o,p-DDT	I	20,97	10,49	34,47	17,24	2,04
	II	15,25	7,63	18,77	9,39	1,99
p,p-DDT	I	72,73	36,37	90,68	45,35	8,31
	II	63,00	31,50	66,89	33,45	6,94
Summe	I	173,24	100,01	219,08	125,73	
	II	146,59	84,63	169,70	98,60	
Intervall der WF des Ringversuches auf dem Niveau P = 0,95						

Es ist zu erkennen, dass die Chloridwiederfindungen des Ringversuchs hinsichtlich OCP unter denen der Chloridwiederfindungen des in dieser Arbeit untersuchten EOX liegen. Neben OCP, dem Hauptbestandteil dieses Bodens, müssen dementsprechend in kleineren Mengen noch weitere halogenhaltige Verbindungen enthalten sein. Die Chloridwiederfindungen der BAM lagen mit 125,73 mg/kg (RM I) schon im unteren Bereich der EOX-Wiederfindungen des Methodenvergleichs. Hierbei wurde allerdings mit Cyclohexan/Aceton (1:1) als Extrakti-

onsmittel gearbeitet und im Vergleich zum Mittelwert des Ringversuches wurden somit ca. 25% höhere Chloridwerte gefunden. Teilnehmer des Ringversuchs mit Chloridwiederfindungen unterhalb des Mittelwertes arbeiteten meist mit unpolaren Extraktionsmitteln.

In Tabelle 2 sind die HCH-Isomeren sowie DDT mit ihren jeweiligen Löslichkeiten in Aceton und Ethylacetat sowie deren Dipolmomente aufgelistet.

Tab. 2: Eigenschaften der HCH- Isomeren und DDT

Parameter	Dipolmoment D	Löslichkeit in g/100g Lösungsmittel bei 27°C			
		Aceton	Ethylacetat	n-Hexan	Wasser
α -HCH ⁽¹⁾	2,2	13,9	12,7	keine Angaben	0,001
β -HCH ⁽¹⁾	0	10,3	6,9	keine Angaben	0,0005
γ -HCH ⁽¹⁾	2,8	43,5	35,7	keine Angaben	0,001
δ -HCH ⁽¹⁾	2,2	71,1	58,5	keine Angaben	0,001
o,p-DDT ^(1,2)	2,24 ⁽²⁾	55,4 ⁽¹⁾	75,4 ⁽¹⁾	keine Angaben	0,00001
p,p-DDT ^(1,2)	1,12 ⁽²⁾	55,4 ⁽¹⁾	75,4 ⁽¹⁾	keine Angaben	0,00001
Aceton ⁽³⁾	9,4	-	-	-	-
Ethylacetat ⁽³⁾	6,8	-	-	-	-
n- Hexan ⁽³⁾	0	-	-	-	-

(1) DIE INSEKTIZIDE - Chemie, Wirkungsweise und Toxizität [17]
 (2) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band V, 3.Teil [18]
 (3) ABC Chemie [19]
 Die Löslichkeiten hinsichtlich DDT entsprechen dem Isomerengemisch aus p,p- und o,p- DDT

Aus den Löslichkeiten (Tab.2) ist schon in etwa ersichtlich, dass Aceton und Ethylacetat annähernd ähnliche WF liefern werden, was in den Untersuchungen auch festgestellt werden konnte.

Aufgrund der eher geringen OCP-Gehalte eines Sandbodens wie er in dieser Arbeit untersucht wurde und der hohen Löslichkeiten (siehe Tab.2) kann man eine Sättigung des Lösungsmittel mit OCP im Bezug auf Ultraschall-, Mikrowellenextraktion und ASE ausschließen. (Sättigungsprozesse hinsichtlich Soxhletextraktionen spielen aufgrund der ständigen Zufuhr frischen Lösungsmittels kaum eine Rolle). Erhöhte WF in den Nachextraktionen können also nur in einer unbefriedigenden Extraktionsgeschwindigkeit bzw. einer zu kurzen Hauptextraktion zu suchen sein.

4.4 Extraktive Einflüsse anorganischer Halogenide

In den Untersuchungen hinsichtlich des effizientesten Lösungsmittels wurde zweifelsfrei festgestellt, dass sowohl Ethylacetat als auch Aceton in Hinsicht auf die ASE und die Mikrowellenextraktion die höchsten WF lieferten. Jedoch erhöht sich mit ansteigender Polarität der Lösungsmittel auch das Risiko, anorganische Halogenide mitzueextrahieren, so dass die Menge der organischen Halogene zu hoch geschätzt wird [16].

Die meisten anorganischen Halogenide (anorganische halogenhaltige Salze) behalten beim Erhitzen auf (600°C) ihre Gitterstruktur bei und werden somit bei der darauffolgenden Messung nicht erfasst. Bestimmte

Verbindungen jedoch wie z.B. FeCl_3 , welches schon bei 303°C sublimiert, würden aufgrund dessen mitgemessen werden und den Wert der organischen Halogene verfälschen.

Der Coulomat 7020 CI erlaubt sowohl die Bestimmung organischer Halogene (EOX) durch Injektion des Extraktes ($200\ \mu\text{l}$) in den Verbrennungsofen, als auch die Bestimmung anorganischer Halogenide (IX), indem eine definierte Menge Extrakt direkt in die Elektrolysezelle injiziert wird (siehe Abb.21).

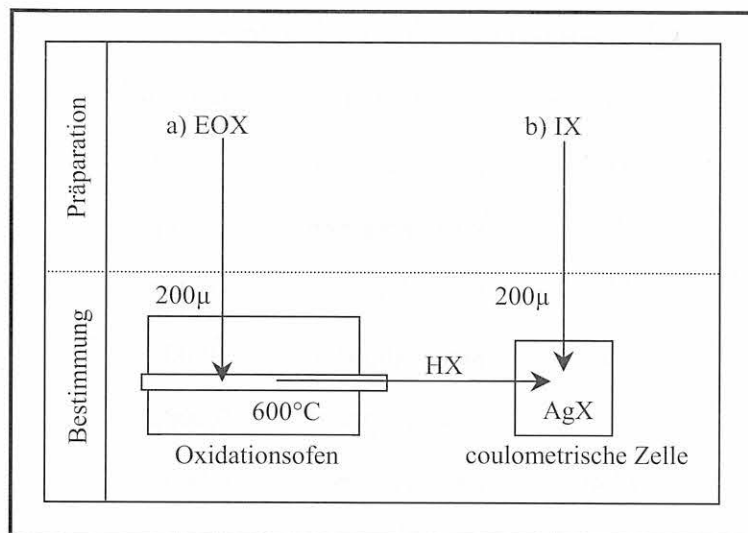


Abb. 21: Flussdiagramm der EOX- und IX- Bestimmung [16]

Für alle vier Extraktionsmethoden wurde somit durch Injektion von Ethylacetat- und Acetonextrakten (RM I) in die Elektrolysezelle die WF an anorganischen Halogeniden bestimmt. Die Messwerte sind der Tab.3 zu entnehmen.

Tab. 3: WF bei direktem Injizieren in die Elektrolysezelle

Lösungsmittel	Extraktions- methode	Messwert (MW) [$\mu\text{g Cl} / 200\ \mu\text{l}$]	Messwert (korri- giert) [$\mu\text{g Cl} /$ $200\ \mu\text{l}$]	WF [mg Cl / kg Boden]
Aceton	Soxhlet	0,307	0,265	3,279
Aceton	ASE	0,106	0,064	0,786
Aceton	Ultraschall	0,095	0,053	0,660
Aceton	Mikrowelle	0,098	0,056	0,689
Ethylacetat	Soxhlet	0,061	0,019	0,235
Ethylacetat	ASE	0,056	0,014	0,169
Ethylacetat	Ultraschall	0,051	0,009	0,105
Ethylacetat	Mikrowelle	0,057	0,015	0,186

Indem man einige Messungen durchführte, ohne Extrakt in den Verbrennungsofen zu injizieren (indem der Autosampler nicht aktiviert ist), wurde festgestellt, dass dennoch ein Signal gemessen wurde, was auf das "Rauschen" des Analysengerätes zurückzuführen ist. Subtrahiert man diesen Blindwert (0,042 µg Cl) von den Messwerten der anorganischen Halogenide ab und berechnet anschließend die WF in mg/kg ist festzustellen, dass der Anteil (WF) anorganischer Halogenide nahezu Null ist und im Verhältnis zum organischen Anteil weniger als 1% ausmacht. Einzig und allein die Soxhletextraktion mit Aceton als Extraktionsmittel liefert signifikant von Null verschiedene Werte, wobei selbst diese im Verhältnis zum organischen Anteil gering sind und weniger als 2,4% betragen.

Nach diesen Erkenntnissen kann man sagen, daß sowohl Ethylacetat als auch Aceton als Lösungsmittel für dieses RM geeignet sind. Die Extraktion von anorganischen Halogeniden ist nur von Bedeutung, wenn extrem kleine Bestimmungsgrenzen erforderlich sind. Unter normalen Bedingungen ist dieser Effekt nicht von Bedeutung, so daß ein vorheriges Waschen des Extraktes z.B. mit Wasser nicht notwendig ist.

Um dennoch grob abzuschätzen, um welche Mengen anorganischer Halogenide es sich in diesem Boden handelt, wurden ein Ultraschallextrakt und ein ASE- Extrakt mit Wasser als Lösungsmittel einmal durch verbrennen und einmal durch direktes Einspritzen in die Elektrolysezelle analysiert. An den Werten in Tab.4 ist zu erkennen, daß ein beträchtlicher Teil wasserlöslicher anorganischer Halogenide im Boden vorhanden ist.

Tab. 4: Meßergebnisse von Wasserextrakten durch Verbrennen und direktes Einspritzen in die Zelle

Extraktionsmethode	Messprinzip	Messwert (MW) [µg Cl / 200µl]	WF [mg Cl /kg Boden]
Ultraschall	einspritzen	4,208	52,125
	verbrennen	1,666	21,317
ASE	einspritzen	4,911	60,517
	verbrennen	3,526	44,880

Die WF der Ultraschallextraktion lagen mit 52,125 mg/kg unter denen der ASE mit 60,517 mg/kg. Hinsichtlich der Verbrennung der Extrakte bei 600°C lag die ASE mit 44,880 mg/kg doppelt so hoch wie die Ultraschallextraktion (21,317 mg/kg). Es zeigt sich, daß HCH und DDT trotz ihrer schlechten Wasserlöslichkeit unter den gegebenen Extraktionsbedingungen zum Teil in Wasser gelöst werden. Natürlich ist nicht auszuschließen, daß nicht auch ein kleiner Teil anorganischer Halogenide mitbestimmt wurde. Bei dem Hauptteil wird es sich allerdings um EOX handeln.

4.5 Vergleich der WF des Methodenvergleich (EOX) mit WF anderen Messmethoden

Um zu prüfen, ob die WF der coulometrischen Bestimmungen (Anh. Tab.14...20) mit anderen Analysemethoden zur Chloridbestimmung vergleichbar sind, wurde zudem eine AOX-Bestimmung durchgeführt, sowie mittels Ionenchromatographie der Gehalt an organischen Halogeniden nach Überführung in HCl durch Verbrennen (siehe 3.7.) bestimmt. Die WF der AOX-Bestimmung wurden dabei für beide RM (I und III) ermittelt. Da die AOX-Bestimmung nicht von Lösungsmitteln oder Extraktionsmethoden beeinflusst wird, sondern Boden und Aktivkohle direkt mit daran anhaftendem OCP verbrannt werden, werden die Messwerte gegenüber der coulometrischen Bestimmung erwartungsgemäß etwas höher liegen.

Hinsichtlich der Ionenchromatographie sollte aus zeitlichen Gründen nicht für jede Extraktionsmethode mit dem entsprechenden Lösungsmittel eine Bestimmung erfolgen. Da im Chromatogramm aufgrund des Wassers immer auch ein HCO_3^- -Peak zu sehen ist, der unmittelbar neben dem Cl^- -Peak liegt, wären kleine Gehalte an Chlorid, wie es z.B. die Ultraschallextraktion zeigt, weniger gut auswertbar. Somit wurde ein Ethylacetatextrakt der ASE (RM I) ausgewählt, welcher aufgrund seiner erhöhten WF am besten geeignet schien. Um einen direkten Vergleich zur ionenchromatographischen Messung zu bekommen, wurde der gleiche Ethylacetatextrakt auch coulometrisch gemessen. Die Messergebnisse hinsichtlich der AOX-Messung sind dem Anh. Tab.21, 22 zu entnehmen, die der Ionenchromatographie der Tab.23.

AOX-Messung

Es ist zu erkennen, daß sowohl die AOX-Messung als auch die Ionenchromatographie etwas höhere Werte liefern, als die der EOX-Messung. Nimmt man die beiden höchsten EOX-WF der RM I und III und vergleicht diese jeweils mit den AOX-Werten der gleichen Korngrößen wird sichtbar, dass beide AOX-Werte exakt um 20% höher liegen. Wenn man davon ausgeht, dass beim vorherigen Waschen des Bodens alle anorganischen Halogenide (vorwiegend Chlorid) in der Nitratstammlösung gelöst wurden und bei der Verbrennung nur noch organische Verbindungen an dem Boden und vor allem an der Aktivkohle haften, hätten die Mikrowellenextraktion und auch die ASE (in Bezug auf Aceton und Ethylacetat) mit 80% Wiederfindung zwar die besten Resultate im Bezug zu den anderen EOX-Ergebnissen, würden aber noch nicht den gesamten Anteil an organischen Verbindungen aus dem Boden herauslösen können. Aufgrund dessen müsste man noch weitere Forschungsarbeit investieren, um die Messergebnisse hinsichtlich Extraktionsmethode und Extraktionsmittel dem wahren Wert zu nähern. Es könnte natürlich auch sein, daß bei der AOX-Messung neben den organisch gebundenen Halogenen auch noch ein Anteil anorganischer Halogenide mitgemessen wurde, was das AOX-Ergebnis verfälschen würde.

Des Weiteren ist festzustellen, daß die Unsicherheit der AOX-Werte wesentlich größer ist als die der EOX-Werte. Die Wiederholbarkeit bzw. die Präzision der Messwerte ist somit für AOX-Messungen nur zufriedenstellend gegeben. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, daß auf dem Filter oft nicht der gesamte Boden bzw. Aktivkohle zur späteren Verbrennung erfasst wird. Diese Unsicherheit beeinflusst dann natürlich das spätere Messergebnis, wodurch trotz achtmaliger Wiederholungsmessung des RM I immer noch eine rel. Standardabweichung von fast 11% zu verzeichnen ist. Ein weiterer Grund für die höhere Unsicherheit ist die geringe Einwaage, auf die man sich bei AOX-Bestimmungen methodenbedingt beschränken muss.

Ionenchromatographie

Auch diese Meßmethode erzielt eine ca. 10% höhere WF gegenüber der coulometrischen Messung. Die rel. Standardabweichung der insgesamt neun Messwerte ist mit nur 1,66% wesentlich kleiner als die der AOX-Bestimmung.

Es wird somit deutlich, dass die Bestimmung eines oder mehrerer Parameter auch wesentlich von der Meßmethode abhängt. Zwar streuen die Messwerte in der Regel immer in einem bestimmten Bereich. Abweichungen von 10% oder eventuell sogar noch mehr sind aber durchaus möglich.

Des Weiteren war die Ionenchromatographie eine gute Möglichkeit herauszufinden, ob aufgrund des enthaltenen OCP wirklich nur Chlorid gemessen wurde, oder zusätzlich noch andere Halogene, wie z.B. Brom zu den die Messwerten des Methodenvergleichs beitragen. Aufgrund dessen wurde auch für Bromid eine Kalibriergerade ermittelt. Das Ionenchromatogramm (Abb.22) zeigt, daß neben Chlorid keine anderen Halogenide vorhanden sind. Bei Anwesenheit von Bromid, hätte etwa bei einer Retentionszeit von 14 min ein Peak auftreten müssen. Da das Auftreten von Organofluor- und Organojodverbindungen auf der betreffenden Altlastenfläche ausgeschlossen werden konnte, wurde auf sie nicht geprüft. An Peak Nr. 3, welcher HCO_3^- entspricht, ist deutlich zu sehen, wie nahe er an dem Cl^- -Peak liegt. Kleinere Cl^- -Gehalte wie etwa die der Ultraschallextraktion sind daher schwer quantifizierbar. Deshalb wurde für die ionenchromatographische Bestimmung ein Ethylacetatextrakt mittels ASE ausgewählt.

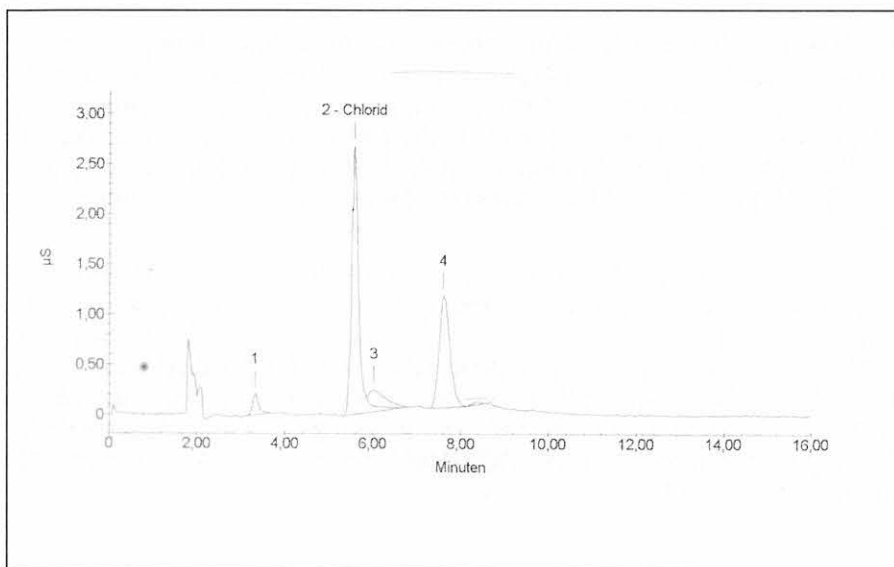


Abb. 22: Retentionszeit von Chlorid

4.6 Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen einzelner Teilschritte bei Probenvorbereitung und Messung

Da in der routinemäßigen Praxis hinsichtlich der Probenvorbereitung und Messung ausschließlich volumetrisch gearbeitet wird, wodurch letztendlich fehlerhafte WF nicht auszuschließen sind, wurde während der gesamten praktischen Tätigkeit für alle Extraktionen und coulometrischen Messungen nicht nur volumetrisch sondern auch gravimetrisch gearbeitet.

Dies betraf insbesondere drei Dinge:

1.

Wie schon erwähnt, wurden die Extrakte der ASE und der Soxhletextraktion in 25ml Maßkolben überführt und mit dem entsprechenden Lösungsmittel aufgefüllt. Da jedoch die gegebenen Räumlichkeiten der Probenvorbereitung nicht klimatisiert waren und Raumtemperaturen bis 28°C auftraten, wurde zwar bis zur Eichmarke aufgefüllt, aufgrund der Ausdehnung des Extraktes aber eigentlich zu wenig aufgefüllt, da die Maßkolben auf Volumina bei 20°C geeicht sind. Die Konzentration des zu bestimmenden Chlorid wird somit aufgrund des kleineren Lösungsmittelvolumens größer. Da man aber in der Praxis dennoch mit 25ml rechnet und nicht mit dem eigentlich richtigen Volumen entstehen Fehler, die während dieser Arbeit durch stetige gravimetrische Bestimmungen eines jeden Arbeitsschrittes der Probenvorbereitung korrigiert und bewertet wurden.

Das Gleiche galt auch für die Ultraschall- und die Mikrowellenextraktion, nur das hierbei die Erlenmeyerkolben (Ultraschall) bzw. die Teflongefäße (Mikrowelle) nach jedem Arbeitsschritt gewogen wurden und man somit die letztendlich korrekte Bezugsmenge/größe an Lösungsmittel erhielt.

2.

Des Weiteren wurde durch die gravimetrischen Bestimmungen der Einfluss der Verdunstung des jeweiligen Lösungsmittels bestimmt, welcher ebenfalls durch Aufkonzentrierung des Extraktes ein falsches Bezugsvolumen und somit eine falsche WF liefern könnte.

3.

Das dritte Problem liegt darin, daß der Autosampler des Coulometers niemals exakt die gleiche Menge an Extrakt zur weiteren coulometrischen Bestimmung aufzieht. Es wird in der Praxis oftmals angenommen, daß die Injektionsspritze genau 200 µl enthält. Wird bei der späteren Berechnung des Chloridgehaltes also mit 200 µl gerechnet anstatt mit dem wirklichen Volumen können aufgrund dieses kleinen Injektionsvolumens schon kleinste Differenzen zum nominellen Volumen das Ergebnis verfälschen. Aufgrund dessen wurde nach jedem Messtag das Volumen eines jeden Lösungsmittel nach Aufzug in die Spritze gravimetrisch bestimmt, indem mittels Autosampler nicht in den Verbrennungsofen injiziert wurde, sondern in ein leeres Messvial.

Punkt 1 und 2 entsprechen somit der Bezugsgröße in g, Punkt 3 der Menge des Spritzenaufzug in g.

In Tab. 26/1 und 26/2 des Anhanges sind die gravimetrischen Bestimmungen der Punkte 1 und 2 eines jeden Schritt der Probenvorbereitung anhand der Acetonextrakte der ASE (RM I) einmal dargestellt.

Die Verdunstungsverluste aller vier Extraktionsmethoden sind dem Anh. Tab.25 zu entnehmen. Hinsichtlich der ASE und der Soxhletextraktion beschränken sich die Verdunstungsverluste auf das Umfüllen vom Maßkolben in ein kleineres ASE-Vial (zur späteren Abnahme von 2ml ins Messvial).

Was die Ultraschall- und die Mikrowellenextraktion angeht, beziehen sich die Verdunstungsverluste auf die Zeit während der Extraktion, da hierbei ja schon vor der Extraktion eine definierte Menge von 25 ml (auch gravimetrisch bestimmt) zur Bodenprobe gegeben wurde und anschließend direkt ein Aliquot zur weiteren Chloridbestimmung entnommen wird.

ASE und Soxhletextraktion

Aus Anh. Tab.25 ist zu erkennen, daß das Umfüllen vom Maßkolben ins ASE-Vial nur äußerst geringe Verdunstungsverluste zu verzeichnen hat, welche unterhalb von 0,05 ml liegen. Gravimetrische Bestimmungen hinsichtlich der Verdunstung sind somit für diese beiden Extraktionsmethoden nicht zwingend erforderlich.

Ultraschall- und Mikrowellenextraktion

Größere Verdunstungsverluste während der Extraktionen sind besonders bei der Ultraschallextraktion aufgetreten. Dabei sind 0,076 ml Ethylacetat noch einigermaßen vertretbar. Aceton und n-Hexan lagen allerdings weit über 0,1 ml schon so hoch, daß ein Verdunstungsverlust bei der späteren Berechnung des Chloridgehaltes nicht mehr vernachlässigt werden kann. Das gleiche trifft für die Mikrowellenextraktion in Bezug auf Aceton zu, welcher im Durchschnitt 0,3 ml zu verzeichnen hatte. Um sichere Bezugsvolumina für die späteren Chloridbestimmungen zu erhalten, wären gravimetrische Bestimmungen hinsichtlich des Verdunstungsgrades für beiden Extraktionsmethoden angebracht.

Am Beispiel von Ethylacetat- und Acetongehalten der ASE (Anh. Tab.27 (RM I), Tab.28 (RM III)) sollen die Auswirkungen auf die Chloridwiederfindungen einmal verdeutlicht werden, wenn man einmal Punkt 1, 2 und 3 (siehe oben) vernachlässigt, oder aber nur Punkt 1 und 2 oder nur Punkt 3. Unter Zugrundelegung folgender Formel wurden die Chloridgehalte aller Meßergebnisse berechnet.

$$\left(\frac{\text{Meßwert}[mg] \cdot \text{Bezugsgröße}[g]}{\text{Spritzenaufzug}[g]} \right) \cdot \frac{1000[g]}{\text{Einwaage}[g]} = WF \quad (29)$$

Unter Vernachlässigung der Punkte 1, 2 und 3 und wie die Berechnungen meist in der Praxis erfolgen, würde somit für das Bezugsgröße einfach 25 ml und für den Spritzenaufzug 0,2 ml eingesetzt werden, was zu merklichen Abweichungen von der korrekten WF führen kann. Nach den Werten der Tab.27/1 und 27/2 (RM I) des Anhang, wären dies ca. um 2% niedrigere und damit nicht zu vernachlässigende WF im Vergleich zu den korrekten Chlorid-WF. Hinsichtlich des RM III (Anh. Tab. 28/1 und 28/2) wären dies ca. 1% kleinere WF. Die Frage wäre nun, wie groß eine Abweichung der Chlorid-WF auf die korrekte WF wäre, wenn man bei einer falschen Bezugsgröße (Annahme: 25ml, also Punkt 1 und 2 vernachlässigen) die richtigen Größen des Spritzenaufzug einsetzt, oder aber bei falschen Spritzenaufzug (Annahme: 0,2 ml, also Punkt 3 vernachlässigen) die richtige Bezugsgröße einsetzt.

Hinsichtlich falscher Bezugsgrößen ergäben sich somit für beide Böden etwa 1% - 2% höhere WF. Dies würde in etwa den Abweichungen der Werte aus der Praxis entsprechen. Bei einer falschen Menge des Spritzenaufzug und gleichzeitig einer korrekten Bezugsgröße wären dies für RM III allerdings schon Abweichungen zwischen 2% und 3% und für RM I sogar Abweichungen über 3%.

Daraus läßt sich nun ableiten, daß eine Bestimmung der Bezugsgröße wenig Sinn macht, wenn die korrekte Bestimmung des Spritzenaufzug nicht erfolgte. Abweichungen von mehr als 2% oder 3% wären entschieden zu hoch und nicht mehr zu vernachlässigen. Würde jedoch bei einer gravimetrische Bestimmung des Spritzenaufzug die Bestimmung der Bezugsgröße vernachlässigt werden, würden die Abweichungen hinsichtlich der korrekten Chlorid-WF nur noch 1% - 2% betragen und etwa in dem Bereich der Praxiswerte (volumetrische Arbeitsweise) liegen.

Abschließend läßt sich damit sagen, daß die Praxiswerte mit 1% - 2% Abweichungen zu den korrekten Chlorid-WF gerade noch im Toleranzbereich liegen. Da man jedoch größere systematische Fehler, welche zwar im Rahmen der Diplomarbeit nicht aufgetreten sind aber durchaus auftreten können, niemals ausschließen kann, sollte stets der größere Zeitaufwand in Kauf genommen und die gravimetrische Bestimmung der Bezugsgröße (Punkt 1 und 2), sowie die Bestimmung des Spritzenaufzug erfolgen.

4.7 Vergleich der WF des Methodenvergleichs gegenüber WF der bestehenden Norm

Vergleicht man dazu die WF der Soxhletextraktion mit n-Hexan als Lösungsmittel (welche den WF unter Zugrundelegung der Norm entsprechen) mit den übrigen Werten (Abbildung 17 und 19), sind deutliche Unterschiede sichtbar. Bis auf die Ultraschallextraktion mit n-Hexan liegen alle anderen Extraktionsergebnisse signifikant über denen, welche mit dem Normverfahren gewonnen wurden. Dabei liegen die höchsten WF hinsichtlich n-Hexan etwa 5% (RM III, ASE) bis 10% (RM I, ASE) höher. Der absolut höchste Wert des RM I (163,01 mg/kg, Mikrowelle, Ethylacetat) liegt sogar 27% über dem der Norm und hinsichtlich RM III gibt es sogar einen Unterschied von 43%. Da bis auf Ultraschall mit n-Hexan alle anderen Werte über dem Wert liegen, welcher mittels bestehender Norm gefunden wurde, ist eine Vergleichbarkeit mit anderen Extraktionsmethoden nicht gegeben. Da diese Norm eigentlich für Klärschlämme gedacht ist und die Matrix Boden eigentlich gar nicht einschließt, und nach der Veröffentlichung [16] allein durch den Austausch von n-Hexan zu Ethylacetat (von einem unpolaren Lösungsmittel zu einem polaren Lösungsmittel) schon die 4 bis 6-fachen WF, im Verhältnis zu n-Hexan, gefunden wurden (siehe 4.2.1.), wäre eine Überarbeitung der zur Zeit noch bestehenden Norm anzuraten. Da jedoch die Soxhletextraktion hinsichtlich Anschaffung die mit Abstand preiswerteste Methode ist und somit für jedes Analytiklabor erschwinglich ist und der ASE nur von einem Anbieter erhältlich ist, wird es schwierig sein, hinsichtlich der bestehenden Norm in nächster Zeit etwas zu ändern. Jedoch wurde durch die vorliegenden Ergebnisse dieser Arbeit deutlich, daß das genormte Extraktionsverfahren (DIN 38414-S17) in seiner Effizienz anderen Extraktionsverfahren und andern Extraktionsmitteln unterlegen ist und somit Erneuerung anzuraten wäre.

Gegenwärtig findet eine Revidierung dieser bestehenden Norm statt, wobei das Soxhlet/Hexan-Verfahren beibehalten werden soll. Aufgrund unter anderem auch der Ergebnisse dieser Arbeit, wurde durch die BAM Einspruch eingelegt.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Extraktionsverfahren und Extraktionsmittel hinsichtlich der EOX-Wiederfindung bei einer möglichst hohen Wiederholpräzision untersucht. Dabei wurde deutlich, daß Ethylacetat und Aceton aufgrund ihres polaren Charakters gegenüber n-Hexan wesentlich höhere Extraktionsergebnisse erzielten und in etwa vergleichbar sind. Der Einfluss anorganischer Halogenide war im Bezug auf Ethylacetat und Aceton als polare Lösungsmittel nicht gegeben. Lediglich das Soxhletverfahren mit Aceton als Extraktionsmittel müsste mit einem Anteil von ca. 2% zusätzlich zum organischen Anteil etwas kritischer betrachtet werden. Die gravimetrischen Kontrolle der Teilschritte während der Probenvorbereitungen und nach Beendigung einer Injektion in den Verbrennungsofen, wie sie unter 4.6. besprochen wurden, machten deutlich, daß die Unsicherheit der Messung bei volumetrischer Arbeitsweise mehr als 3% zur korrekten WF betragen kann und somit Cl-- WF zu hoch oder zu niedrig wiedergegeben werden.

Die ebenfalls ermittelten AOX-WF der beiden RM-Materialien lagen etwa 20% über den höchsten EOX-WF (siehe 4.5.). Da extraktive Einflüsse, welche letztendlich das Messergebnis mindern, bei der AOX-Bestimmung keine Rolle spielen, sind die etwas höheren WF erklärlich.

Der Gehalt der Ionenchromatographie, welche an Hand eines Extraktes gemessen wurde, lag ca. 10% über dem der coulometrischen Messung.

Im Abschluss dieser Arbeit sollten des weiteren Aussagen über die Vergleichbarkeit der verschiedenen WF des Methodenvergleichs gegenüber der bestehenden Norm (DIN 38414-S17) getroffen werden. Da bis auf Ultraschall mit n-Hexan alle anderen Werte mit bis zu 20% über dem Wert liegen, welcher durch die bestehende Norm ermittelt wurde, ist eine Vergleichbarkeit mit anderen Extraktionsmethoden nicht gegeben.

Durch die vorliegenden Ergebnisse dieser Arbeit wurde deutlich, daß das genormte Extraktionsverfahren (DIN 38414-S17) in seiner Effizienz anderen Extraktionsverfahren und andern Extraktionsmitteln unterlegen ist und daher einer Aktualisierung bedarf. Hinsichtlich Zuverlässigkeit, Dauer einer Extraktion, Wiederfindung und Lösemittelverbrauch stellte sich die ASE als beste Extraktionsmethode heraus. Mittels ASE liegen Extrakt und Matrix nach einer Extraktion getrennt vor, was das Handling wesentlich erleichtert und zur Vermeidung von Unsicherheitsbeiträgen während der Probenvorbereitung beiträgt.

6 Literatur

- [1] Profil in Postern: Forschen, Prüfen, Beraten
Bundesanstalt für Materialforschung- und Prüfung (BAM), Berlin, März 2002
- [2] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Autorenkollektiv, 4. Auflage, Band 16, Verlag Chemie; Weinheim, New York 1979
- [3] Innovation von unten, Arbeits- und Umweltprojekte in Hochschullaboratorien
BuFaTa Chemie, 6000. Auflage, Deutschland 2002
- [4] Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE)
Frank Höfler, 1. Auflage, Dionex GmbH 2000
- [5] Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure
Karl-Heinz Näser, Dieter Lempe, Otfried Regen, 18. Auflage, VEB deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988
- [6] Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE)
Sonderdruck aus LaborPraxis Nr 3/1995 und 4/1995
Frank Höfler, John Ezzell, Bruce Richter, Vogelverlag und Druck GmbH & Co. KG
- [7] Info- Magazin Nr. 1
CEM GmbH
- [8] Bedienungsanleitung
Coulomat 7020 CI, Ströhlein GmbH & Co
- [9] Praktikum der Ionenchromatographie
Autorenkollektiv, Methrom AG, Herisau, Schweiz
- [10] Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3
Lothar Papula, 2. Auflage, Vieweg-Verlag 1997
- [11] Einführung in die Praxis der statistischen Versuchsplanung
Eberhard Scheffler, 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig 1974
- [12] Rechentafeln für die chemische Analytik
Küster Thiel, 104. Auflage, Walter Gruyter; New York 1993
- [13] Angewandte Statistik (Anwendung statistischer Methoden)
Lothar Sachs, 6. Auflage, Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984
- [14] Vorlesungsstoff Statistik
Prof. Dr. rer. nat. M. Suckow
- [15] Qualitätssicherung in der analytischen Chemie
W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH 1992
- [16] Potential of ethyl acetate in the determination of extractable organic halogens (EOX) from contaminated soil, sediment and sewage sludge
T. Reemtsma, M. Jekel, Chemosphere, Volume 32 (5), Pages 815-826
Technical University of Berlin, March 1996
- [17] INSEKTIZIDE (Chemie, Wirkungsweise, Toxizität)
Werner Perkow, 2. Auflage, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg 1968
- [18] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie
Autorenkollektiv, Band V, 3. Teil, 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1977
- [19] ABC Chemie
Hans-Dieter Jakubke, Hans Jeschkeit, 3. Auflage, Band 2, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, Edition Leipzig 1987

Anhang

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
C	Konzentration	mg/kg
D	Verteilungskoeffizient	---
f	Freiheitsgrade	---
F	Tabellenwert der F- Verteilung	---
I	Stromstärke	A
k	Anzahl der Stichproben	---
K	Verteilungskoeffizient	---
M	Masse	g
M	molare Masse	g
MQ	Mittlere Quadrate	---
N	Anzahl der Messwerte (Stichprobenumfang)	---
P	Wahrscheinlichkeit	%
Q	Ladungsmenge	C
S	Standardabweichung	mg/kg
S^2	Varianz	$(\text{mg/kg})^2$
S_i^2	Varianz (innerhalb der Proben)	$(\text{mg/kg})^2$
S_z^2	Varianz (zwischen den Proben)	$(\text{mg/kg})^2$
SQ	Abweichungsquadrate	---
S_y	Standardabweichung	mg/kg
T	Zeit	s
x_N	größter Wert einer Messreihe	mg/kg
\bar{y}, \bar{x}	Mittelwerte der Messwerte	mg/kg
y_i, x_i	Einzelwerte der Messreihe	mg/kg
z	elektrochemische Äquivalenz	---
α	Irrtumswahrscheinlichkeit	---
δ	Löslichkeitsparameter	J/cm^3

Abkürzungen

A	Aceton
AOX	adsorbable organically bound halogens (adsorbierbare organisch gebundene Halogenidverbindungen)
ASE	accelerated solvent extractor / extraction (Beschleunigter Lösemittelextraktor bzw. Lösemittelextraktion)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethylen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
E	Ethylacetat
EOX	extractable organic halogens (extrahierbare organisch gebundene Halogenverbindungen)
GC	Gaschromatographie
H	n- Hexan
HCH	Hexachlorcyclohexan
HE	Hauptextraktion
HPLC	high performance liquid chromatographie Hochdruckflüssigchromatographie
IC	Ionenchromatographie
IX	inorganic halides anorganisch gebundene Halogene
MW	Mittelwert
NE	Nachextraktion
OCP	Organochlorpestizide
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PG	Prüfgröße
PW	Prüfwert
RM	Referenzmaterial
WF	Wiederfindung

Ergebnistabellen

Tab. 1.1: Daten der Referenzmaterialien

Nummer	Referenzmaterial (RM)	Korngrößenbereich [µm]	Anzahl an Proben	Menge pro Einzelprobe [g]	rel. Stabw. pro Flasche [%]
I	OCP BC 00 N 125	125 - 250	256	64,84	0,20
II	OCP BC 00 HN 125	125 - 250	128	64,90	0,87
III	OCP BC 00 HN <063	<063	35		
IV	OCP BC 00 N 250	250 - 500	200	70,75	0,60

Tab. 1.2: Eigenschaften der Referenzmaterialien

Nummer	Referenzmaterial (RM)	pH- Wert (in Wasser) ISO 10 390	relative Feuchte [%]	CHN - Gehalt [%]			MW Homogenitätstest (ASE, n-Hexan) [mg/kg]	Streuung innerhalb der Proben [%]	Streuung zwischen den Proben [%]
				C	H	N			
I	OCP BC 00 N 125	7,73	0,73	1,424	0,165	-	124,52	1,65	1,60
II	OCP BC 00 HN 125	7,24	0,85	2,083	0,255	0,025	124,16	2,50	2,02
III	OCP BC 00 HN <063	7,33	4,72	10,826	1,349	0,379	862,67	2,11	1,88
IV	EOX BC 00 H 250	7,22	0,59	1,083	0,139	-	67,87	6,78	7,06

Tab. 2: Wiederfindungen der EOX-Bestimmung vom RM I (OCP BC 00 N 125) (1)

Probennummer	MW von 2-3 EOX-Bestimmungen pro Extr. [mg / kg]				MW	Stabw.	rel.Stabw. [%]
	Extr.1	Extr.2	Extr.3	Extr.4			
1/021	104,151	120,902	122,679	132,775	120,127	11,86	9,88
2/072	117,613	112,358	124,274	133,519	121,941	9,13	7,49
3/117	116,886	118,845	116,061	137,964	122,439	10,42	8,51
4/166	108,632	125,072	138,172	123,927	123,951	12,09	9,75
5/198	117,739	112,163	117,087	136,048	120,759	10,49	8,69
6/218	116,357	110,803	123,308	146,500	124,242	15,70	12,63
7/230	115,090	112,683	117,219	136,684	120,419	11,00	9,14
8/256	123,987	119,802	124,055	131,444	124,822	4,84	3,88
MW	115,057	116,579	122,857	134,858			
Stabw.	6,08	5,24	7,07	6,41			
rel.Stabw. [%]	5,28	4,49	5,75	4,75			

Tab. 3: Test auf Homogenität hinsichtlich der Proben RM I (OCP BC 00 N 125) (1)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (F)	Schlußfolgerung	
Probenvergleich Chi($f=7$; $\alpha=0,05$)	Bartlett- Test	3,37	14,07	PW < Chi	annehmen
Probenvergleich F($f_1=7$; $f_2=24$; $P=0,95$)	F- Test	0,11	2,42	PW < F	annehmen

Tab. 4: Test auf Homogenität hinsichtlich der Extraktionszyklen RM I (OCP BC 00 N 125) (1)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (Chi)	Schlußfolgerung	
Vergleich der Extraktionszyklen Chi($f=3$; $\alpha=0,05$)	Bartlett- Test	0,60	7,81	PW < Chi	annehmen
Vergleich der Extraktionszyklen F($f_1=3$; $f_2=28$; $P=0,95$)	F- Test	16,7	2,95	PW > F	ablehnen

Tab. 5: Wiederfindungen der EOX-Bestimmung vo Tab. 2: Wiederfindungen der EOX-Bestimmung vom RM I (OCP BC 00 N 125) (1)m RM I (OCP BC 00 N 125) (2)

Probennummer	MW von 2-3 EOX-Bestimmungen pro Extr. [mg / kg]				MW	Stabw.	rel.Stabw. [%]
	Extr.1	Extr.2	Extr.3	Extr.4			
1/077	125,842	121,436	121,741	123,905	123,231	2,06	1,67
2/078	127,034	124,514	124,834	124,069	125,113	1,32	1,05
3/081	123,670	123,153	125,204	126,541	124,642	1,54	1,23
4/116	121,803	127,295	126,887	124,081	125,017	2,58	2,06
5/165	126,144	123,939	122,651	125,918	124,663	1,67	1,34
6/209	124,461	120,639	124,231	128,435	124,442	3,19	2,56
MW	124,826	123,496	124,258	125,492			
Stabw.	1,91	2,37	1,85	1,82			
rel.Stabw. [%]	1,53	1,92	1,49	1,45			

Tab. 6: Test auf Homogenität hinsichtlich der Proben RM I (OCP BC 00 N 125) (2)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (F)	Schlußfolgerung	
Probenvergleich Chi($f=5$; $\alpha=0,05$)	Bartlett- Test	3,01	11,07	PW < Chi	annehmen
Probenvergleich F($f_1=5$; $f_2=18$; $P=0,95$)	F- Test	0,40	2,77	PW < F	annehmen

Tab. 7: Test auf Homogenität hinsichtlich der Extraktionszyklen RM I (OCP BC 00 N 125) (2)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (Chi)	Schlußfolgerung	
Vergleich der Extraktionszyklen Chi($f=3$; $\alpha=0,05$)	Bartlett- Test	0,46	7,81	PW < Chi	annehmen
Vergleich der Extraktionszyklen F($f_1=3$; $f_2=20$; $P=0,95$)	F- Test	1,08	3,10	PW < F	annehmen

Tab. 8: Wiederfindungen der EOX-Bestimmung vom RM II (OCP BC 00 HN 125)

Probennummer	MW von 2-3 EOX-Bestimmungen pro Extr. [mg /kg]					MW	Stabw.	rel.Stabw. [%]
	Extr.1	Extr.2	Extr.3	Extr.4	Extr.5			
1/062	127,195	120,055	126,480	122,829		124,140	3,33	2,68
2/074	121,200	118,115	123,901	122,537	127,260	122,603	3,37	2,75
3/088	125,513	122,880	121,906	117,854	125,930	122,817	3,26	2,65
4/102	130,690	128,088	126,138	121,961	128,740	127,123	3,31	2,61
5/117	129,511	124,847	123,668	121,337	125,860	125,045	3,01	2,41
6/128	123,161	119,873	122,768	124,020	126,290	123,222	2,32	1,88
MW	126,212	122,310	124,144	121,756	126,816			
Stabw.	3,66	3,71	1,82	2,11	1,21			
rel.Stabw.	2,90	3,03	1,47	1,74	0,96			

Tab. 9: Test auf Homogenität hinsichtlich der Proben RM II (OCP BC 00 HN 125)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (F)	Schlußfolgerung	
Probenvergleich Chi(f=5; alpha=0,05)	Bartlett- Test	0,65	11,07	PW < Chi	annehmen
Probenvergleich F(f ₁ =5; f ₂ =23; P=0,95)	F- Test	1,52	2,64	PW < F	annehmen

Tab. 10: Test auf Homogenität hinsichtlich der Extraktionszyklen RM II (OCP BC 00 HN 125)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (Chi)	Schlußfolgerung	
Vergleich der Extraktionszyklen Chi(f=4; alpha=0,05)	Bartlett- Test	6,75	9,49	PW < Chi	annehmen
Vergleich der Extraktionszyklen F(f ₁ =4; f ₂ =24; P=0,95)	F- Test	3,85	2,78	PW > F	ablehnen

Tab. 11: Wiederfindungen der EOX-Bestimmung vom RM III (OCP BC 00 HN < 063)

Probennummer	MW von 2-3 EOX-Bestimmungen pro Extr. [mg /kg]			MW	Stabw.	rel.Stabw. [%]
	Extr.1	Extr.2	Extr.3			
1/010	864,935	894,071	891,487	883,498	16,13	1,83
2/011	842,121	870,024	844,417	852,187	15,49	1,82
3/012	843,044	867,059	871,936	860,680	15,47	1,80
4/113	839,263	883,837	839,805	854,302	25,58	2,99
MW	847,341	878,748	861,911			
Stabw.	11,84	12,56	24,29			
rel.Stabw.	1,40	1,43	2,82			

Tab. 12: Test auf Homogenität hinsichtlich der Proben RM III (OCP BC 00 HN < 063)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (F)	Schlußfolgerung	
Probenvergleich Chi(f=3; alpha=0,05)	F- Test	0,68	7,81	PW < Chi	annehmen
Probenvergleich F(f ₁ =3; f ₂ =8; P=0,95)	Bartlett- Test	1,77	4,07	PW < F	annehmen

Tab. 13: Test auf Homogenität hinsichtlich der Extraktionszyklen RM III (OCP BC 00 HN < 063)

		errechneter Wert (PW)	tabellierter Wert (Chi)	Schlußfolgerung	
Vergleich der Extraktionszyklen Chi(f=2; alpha=0,05)	Bartlett- Test	1,79	5,99	PW < Chi	annehmen
Vergleich der Extraktionszyklen F(f ₁ =2; f ₂ =9; P=0,95)	F- Test	3,34	4,26	PW < F	annehmen

Tab. 14: Wiederfindungen Ultraschallextraktion (RM I)

Methode	Nummer	Charge	Lösungs- mittel	WF HE [mg / kg]	WF NE [mg / kg]	WF HE + NE [mg / kg]	MW [mg / kg]	rel.Stabw. [%]
Ultraschall	1	209	H	102,822	13,156	115,978		
	2	209	H	101,006	14,502	115,508		
	3	149	H	99,691	10,828	110,519		
	4	149	H	100,995	11,053	112,048	113,488	2,32
	1	116	E	129,775	5,311	135,086		
	2	116	E	134,547	5,297	139,844		
	3	149	E	124,916	7,196	132,112		
	5	149	E	132,452	4,519	136,971	136,003	2,39
	1	165	A	136,207	4,190	140,397		
	2	165	A	134,588	4,848	139,436		
	3	149	A	132,400	4,476	136,876		
	4	149	A	137,232	2,660	139,892	139,150	1,13

Tab. 15: Wiederfindungen Soxhletextraktion (RM I)

Methode	Nummer	Charge	Lösungs- mittel	WF HE [mg / kg]	WF NE [mg / kg]	WF HE + NE [mg / kg]	MW [mg / kg]	rel.Stabw. [%]
Soxhlet	1	155	H	117,930	3,806	121,736		
	2	155	H	115,411	4,010	119,421		
	3	148	H	114,311	4,909	119,220		
	4	148	H	113,100	4,252	117,352	119,432	1,50
	1	155	E	140,395	5,459	145,854		
	2	155	E	139,565	4,419	143,984		
	3	148	E	142,765	3,053	145,818		
	5	148	E	148,031	2,940	150,971	146,657	2,05
	1	76	A	146,209	2,926	149,135		
	2	76	A	140,929	2,499	143,428		
	3	155	A	128,639	3,138	131,777		
	4	155	A	132,896	3,332	136,228		
	5	148	A	134,235	3,503	137,738		
	6	148	A	139,325	3,702	143,027	140,222	4,41

Tab. 16: Wiederfindungen ASE (RM I)

Methode	Nummer	Charge	Lösungs- mittel	WF HE [mg / kg]	WF NE [mg / kg]	WF HE + NE [mg / kg]	MW [mg / kg]	rel.Stabw. [%]
ASE	1	(Reste)	H	127,856	2,129	129,985		
	2	(Reste)	H	129,006	2,097	131,103		
	3	75	H	128,154	3,271	131,425		
	4	75	H	133,908	2,831	136,739	132,313	2,28
	1	75	E	149,427	2,298	151,725		
	2	75	E	148,326	2,201	150,527		
	3	77	E	153,927	2,189	156,116		
	4	77	E	156,539	3,628	160,167		
	5	210	E	156,978	2,881	159,859	155,679	2,87
	1	76	A	144,220	2,816	147,036		
	2	76	A	154,106	2,051	156,157		
	3	78	A	156,321	2,101	158,422		
	4	78	A	153,613	1,717	155,330	154,236	3,23

Reste : Vereinigte Reste des Homogenitätstest

Tab. 17: Wiederfindungen Mikrowellenextraktion (RM I)

	2	73	H	102,722	6,444	109,166	108,943	0,29
	1	74	E	157,932	4,071	162,003		
	2	74	E	161,219	4,507	165,726		
	3	210	E	153,314	7,273	160,587		
	4	210	E	156,497	7,230	163,727	163,011	1,36
	1	73	E/H (1:5)	151,741	4,017	155,758		
	2	74	E/H (1:5)	144,721	3,286	148,007		
	3	210	E/H (1:5)	146,202	3,044	149,246		
	4	210	E/H (1:5)	143,271	4,846	148,117	150,282	2,46
	1	76	A	161,123	1,028	162,151		
	2	76	A	159,573	3,009	162,582		
	3	81	A	158,621	1,851	160,472		
	4	81	A	155,536	0,517	156,053	160,315	1,86

Tab. 18: Wiederfindungen Ultraschallextraktion (RM III)

Methode	Nummer	Charge	Lösungs- mittel	WF HE [mg / kg]	WF NE [mg / kg]	WF HE + NE [mg / kg]	MW [mg / kg]	rel.Stabw. [%]
Ultraschall	1	10	H	593,009	247,313	840,322		
	2	11	H	610,756	195,128	805,884		
	3	12	H	665,694	163,916	829,610	825,272	2,14
	1	10	E	1289,412	14,586	1303,998		
	2	11	E	1271,566	19,886	1291,452		
	3	12	E	1264,619	20,795	1285,414	1293,621	0,73
	1	10	A	1370,059	26,671	1396,730		
	2	11	A	1388,767	23,069	1411,836		
	3	12	A	1378,489	24,309	1402,798	1403,788	0,54

Tab. 19: Wiederfindungen Soxhletextraktion (RM III)

Methode	Nummer	Charge	Lösungs- mittel	WF HE [mg / kg]	WF NE [mg / kg]	WF HE + NE [mg / kg]	MW [mg / kg]	rel.Stabw. [%]
Soxhlet	1	11	H	792,056	45,998	838,054		
	2	12	H	830,318	41,215	871,533		
	3	13	H	805,116	29,071	834,187	847,925	2,42
	1	11	E	1380,611	74,809	1455,420		
	2	12	E	1383,746	65,426	1449,172		
	3	13	E	1402,239	50,399	1452,638	1452,410	0,22
	1	11	A	1481,601	14,601	1496,202		
	2	12	A	1480,045	18,561	1498,606		
	3	13	A	1460,785	21,543	1482,328	1492,379	0,59

Tab. 20: Wiederfindungen ASE (RM III)

Methode	Nummer	Charge	Lösungs- mittel	WF HE [mg / kg]	WF NE [mg / kg]	WF HE + NE [mg / kg]	MW [mg / kg]	rel.Stabw. [%]
ASE	1	13	H	839,263	42,426	881,689		
	2	13	H	883,837	38,825	922,662		
	3	13	H	839,805	40,513	880,318	894,890	2,69
	1	10	E	1471,381	16,921	1488,302		
	2	12	E	1496,529	12,162	1508,691		
	3	13	E	1481,712	12,635	1494,347	1497,113	0,70
	1	10	A	1489,026	12,261	1501,287		
	2	12	A	1501,853	10,918	1512,771		
	3	13	A	1467,964	11,062	1479,026	1497,695	1,15

Tab. 21: Wiederfindung AOX, RM I (OCP BC 00 N 125)

Nummer	WF [mg Cl / kg Boden]	MW [mg Cl / kg Boden]	rel. Stabw. [%]
1	197,144		
2	221,548		
3	182,176		
4	169,742		
5	184,562		
6	213,936		
7	212,488		
8	233,678	201,909	10,91

Tab. 22: Wiederfindung AOX, RM III (OCP BC 00 N 063)

Nummer	WF [mg Cl / kg Boden]	MW [mg Cl / kg Boden]	rel. Stabw. [%]
1	1769,458		
2	1872,621		
3	1800,341		
4	1975,347	1854,442	4,93

Tab. 23: Wiederfindung Ionenchromatographie RM I

Nummer	WF [mg Cl / kg Boden]	MW [mg Cl / kg Boden]	rel. Stabw. [%]
1	181,832		
2	180,399		
3	181,441		
4	177,273		
5	174,408		
6	179,618		
7	173,887		
8	176,752		
9	180,269	178,431	1,66
coulometrisch	159,989		
	162,177		
	160,366	160,844	0,73

Tab. 24: relative Feuchte RM I und III

Nummer	relative Feuchte [%]	
	RM I	RM III
1	0,78	4,56
2	0,97	4,47
3	0,59	4,52
4	0,63	5,12
5	0,60	4,71
6	0,81	4,95
MW	0,73	4,72

Tab. 25: Verdunstungsverluste - beim Umfüllen (ASE, Soxhletextraktion)
- während der Extraktion (Ultraschall-, Mikrowellenextraktion)

	n-Hexan [g]	Ethylacetat [g]	Aceton [g]	Ethylacetat / n-Hexan (1:5) [g]
ASE	0,0332	0,0192	0,0373	-
Soxhlet	0,0318	0,0222	0,0313	-
Ultraschall	0,1323	0,0687	0,1286	-
Mikrowelle	0,0268	0,0393	0,2392	0,0323

Tab. 26/1: gravimetrische Bestimmungen der Probenvorbereitung am Beispiel der ASE-Extrakte (RM I)

ASE-Extraktion mit Aceton (OCP BC 00 N 125)			
	Nummer	leer	voll
großes ASE-	1	33,9072	47,4063
Probengläschen	1 (NE)	33,9385	46,0008
(zur Überführung des	2	34,0226	47,3626
Extraktes während	2 (NE)	34,0300	45,7758
der Extraktion)	3	34,3887	47,4815
	3 (NE)	33,9576	45,7922
	4	33,9366	46,8706
	4 (NE)	34,1934	46,2065
25ml Maßkolben	1	26,0199	45,6090
	1 (NE)	26,2222	45,7786
	2	25,5200	45,0691
	2 (NE)	25,7173	45,2456
	3	25,5860	45,1603
	3 (NE)	25,6416	45,1838
	4	25,6824	45,2598
	4 (NE)	25,4226	44,9828
kleines ASE-	1	27,9766	47,4674
Probengläschen	1 (NE)	25,5045	44,9669
(zur Aufbewahrung	2	28,0021	47,4492
des Extraktes	2 (NE)	26,0378	45,4724
bis zur Messung)	3	27,3842	46,8201
	3 (NE)	27,5688	46,9901
	4	27,4940	46,9508
	4 (NE)	27,3753	46,8055
leere Maßkolben	1	26,0841	/
(nach Umfüllen)	1 (NE)	26,2816	/
	2	25,5894	/
	2 (NE)	25,7755	/
	3	25,6792	/
	3 (NE)	25,7256	/
	4	25,7616	/
	4 (NE)	25,5141	/

Tab. 26/2: Gravimetrische Bestimmungen der Probenvorbereitung am Beispiel der ASE-Extrakte (RM I) bis zur Berechnung der Bezugsmenge/größe

Dichte Aceton (20°C) [g/ml]	0,7905		
	Nummer	Menge [g]	Volumen [ml]
Menge Extrakt unmittelbar	1	13,4991	17,0767
nach der Extraktion	1 (NE)	12,0623	15,2591
(im großen ASE-Probengläschen)	2	13,3400	16,8754
	2 (NE)	11,7458	14,8587
	3	13,0928	16,5627
	3 (NE)	11,8346	14,9710
	4	12,9340	16,3618
	4 (NE)	12,0131	15,1968
Menge Extrakt im 25ml Maßkolben	1	19,5891	24,7806
(nach Überführung des Extraktes	1 (NE)	19,5564	24,7393
mittels Spritzenfilter in den Maßkolben)	2	19,5491	24,7300
und Auffüllen mit Aceton	2 (NE)	19,5283	24,7037
	3	19,5743	24,7619
	3 (NE)	19,5422	24,7213
	4	19,5774	24,7658
	4 (NE)	19,5602	24,7441
Verbliebene Menge nach dem	1	19,4908	24,6563
Umfüllen vom Maßkolben in das	1 (NE)	19,4624	24,6204
kleine ASE-Probengläschen	2	19,4471	24,6010
	2 (NE)	19,4346	24,5852
	3	19,4359	24,5868
	3 (NE)	19,4213	24,5684
	4	19,4568	24,6133
	4 (NE)	19,4302	24,5796
Menge, die beim Umfüllen vom	1	0,0983	0,1244
Maßkolben in das kleine ASE-	1 (NE)	0,0940	0,1189
probengläschen insgesamt	2	0,1020	0,1290
verloren ging	2 (NE)	0,0937	0,1185
	3	0,1384	0,1751
	3 (NE)	0,1209	0,1529
	4	0,1206	0,1526
	4 (NE)	0,1300	0,1645
Menge die beim Umfüllen in das	1	0,0642	0,0812
kleine ASE-Probengläschen im	1 (NE)	0,0594	0,0751
Maßkolben zurück blieb	2	0,0694	0,0878
	2 (NE)	0,0582	0,0736
	3	0,0932	0,1179
	3 (NE)	0,0840	0,1063
	4	0,0792	0,1002
	4 (NE)	0,0915	0,1157
Menge, die beim Umfüllen vom	1	0,0341	0,0431
Maßkolben in das kleine	1 (NE)	0,0346	0,0438
ASE-Probengläschen verdunstete	2	0,0326	0,0412
	2 (NE)	0,0355	0,0449
	3	0,0452	0,0572
	3 (NE)	0,0369	0,0467
	4	0,0414	0,0524
	4 (NE)	0,0385	0,0487

weiter siehe nächste Seite

Tab. 26/2: Gravimetrische Bestimmungen der Probenvorbereitung am Beispiel der ASE- Extrakte (RM I) bis zur Berechnung der Bezugsmenge/größe

	Nummer	Menge [g]	Volumen [ml]
Bezugsmenge bzw. -größe zur	1	19,5550	24,7375
Umrechnung von µg/µl in mg/kg	1 (NE)	19,5218	24,6955
(Menge Extrakt kleines ASE-	2	19,5165	24,6888
Probengläschen + Abzug der	2 (NE)	19,4928	24,6588
verdunsteten Menge)	3	19,5291	24,7047
	3 (NE)	19,5053	24,6746
	4	19,5360	24,7135
	4 (NE)	19,5217	24,6954
Mittelwert der verdunsteten Menge		0,0373	0,0472

Tab. 27/1: Vergleich der korrigierten Wiederfindungen mit Wiederfindungen vernachlässigter Arbeitsschritte der Probenvorbereitung (ASE, RM I)

1 (NE)	2,298	2,258	1,74
2	148,326	144,975	2,26
2 (NE)	2,201	2,163	1,73
3	153,927	150,738	2,07
3 (NE)	2,189	2,142	2,15
4	156,539	153,444	1,98
4 (NE)	3,628	3,556	1,98
5	156,978	153,900	1,96
5 (NE)	2,881	2,831	1,74
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 1. und 2.)* [mg Cl /kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	149,427	151,771	1,54
1 (NE)	2,298	2,336	1,63
2	148,326	149,997	1,11
2 (NE)	2,201	2,237	1,61
3	153,927	155,961	1,30
3 (NE)	2,189	2,216	1,22
4	156,539	158,762	1,40
4 (NE)	3,628	3,68	1,41
5	156,978	159,234	1,42
5 (NE)	2,881	2,929	1,64
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 3.)* [mg Cl /kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	149,427	144,421	3,35
1 (NE)	2,298	2,221	3,35
2	148,326	143,357	3,35
2 (NE)	2,201	2,128	3,32
3	153,927	148,77	3,35
3 (NE)	2,189	2,115	3,38
4	156,539	151,295	3,35
4 (NE)	3,628	3,507	3,34
5	156,978	151,719	3,35
5 (NE)	2,881	2,785	3,33

* siehe: 4.6. Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen einzelner Teilschritte bei Probenvorbereitung und Messung

Tab. 27/2: Vergleich der korrigierten Wiederfindungen mit Wiederfindungen vernachlässigter Arbeitsschritte der Probenvorbereitung (ASE, RM I)

1	145,927	142,467	2,37
1 (NE)	2,816	2,754	2,20
2	154,106	150,753	2,18
2 (NE)	2,051	2,008	2,10
3	156,321	152,975	2,14
3 (NE)	2,101	2,058	2,05
4	153,613	150,269	2,18
4 (NE)	1,717	1,681	2,10
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 1. und 2.)* [mg Cl /kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	145,927	147,475	1,05
1 (NE)	2,816	2,851	1,23
2	154,106	156,048	1,24
2 (NE)	2,051	2,079	1,35
3	156,321	158,189	1,18
3 (NE)	2,101	2,128	1,27
4	153,613	155,394	1,15
4 (NE)	1,717	1,739	1,27
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 3.)* [mg Cl /kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	145,927	140,965	3,40
1 (NE)	2,816	2,721	3,37
2	154,106	148,866	3,40
2 (NE)	2,051	1,981	3,41
3	156,321	151,162	3,30
3 (NE)	2,101	2,031	3,33
4	153,613	148,544	3,30
4 (NE)	1,717	1,661	3,26

* siehe: 4.6. Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen einzelner Teilschritte bei Probenvorbereitung und Messung

Tab. 28/1: Vergleich der korrigierten Wiederfindungen mit Wiederfindungen vernachlässigter Arbeitsschritte der Probenvorbereitung (ASE, RM III)

Ethylacetat			
Nummer	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 1.,2. und 3.)* [mg Cl /kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	1471,381	1453,517	1,21
1 (NE)	16,921	16,708	1,26
2	1496,858	1471,100	1,72
2 (NE)	12,165	12,038	1,04
3	1482,038	1463,042	1,28
3 (NE)	12,638	12,508	1,03
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 1. und 2.)* [mg Cl /kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	1471,381	1495,088	1,59
1 (NE)	16,921	17,186	1,54
2	1496,858	1513,175	1,08
2 (NE)	12,165	12,382	1,75
3	1482,038	1504,886	1,52
Boden 3 (NE)	12,638	12,866	1,77
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 3.)* [mg Cl /kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	1471,381	1430,183	2,80
1 (NE)	16,921	16,448	2,80
2	1496,858	1454,946	2,80
2 (NE)	12,165	11,824	2,80
3	1482,038	1440,541	2,80
3 (NE)	12,638	12,284	2,80

* siehe: 4.6. Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen einzelner Teilschritte bei Probenvorbereitung und Messung

Tab. 28/2: Vergleich der korrigierten Wiederfindungen mit Wiederfindungen vernachlässigter Arbeitsschritte der Probenvorbereitung (ASE, RM III)

1 (NE)	12,261	12,142	0,97
2	1502,183	1481,775	1,36
2 (NE)	10,920	10,817	0,94
3	1467,935	1445,775	1,51
3 (NE)	11,062	10,963	0,89
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 1. und 2.)* [mg Cl / kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	1489,026	1504,888	1,05
1 (NE)	12,261	12,432	1,38
2	1502,183	1517,192	0,99
2 (NE)	10,920	11,075	1,40
3	1467,935	1480,332	0,84
3 (NE)	11,062	11,225	1,45
	WF (korrigiert) [mg Cl / kg Boden]	WF (ohne 3.)* [mg Cl / kg Boden]	Abweichung zur korrigierten WF [%]
1	1489,026	1454,034	2,35
1 (NE)	12,261	11,973	2,35
2	1502,183	1466,882	2,35
2 (NE)	10,920	10,663	2,35
3	1467,935	1433,438	2,35
3 (NE)	11,062	10,802	2,35

* siehe: 4.6. Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen einzelner Teilschritte bei Probenvorbereitung und Messung

Die Entwicklung der BAM in Daten und Stichworten

- 1870** Das Preußische Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten veranlasst die Errichtung einer Mechanisch-technischen Versuchsanstalt mit der Aufgabe, Versuche im allgemeinen wissenschaftlichen und öffentlichen Interesse sowie Festigkeitsprüfungen durchzuführen.
- 1904** Das Königliche Materialprüfungsamt wird durch Vereinigung der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt mit der Königlichen Prüfungsstation für Baumaterialien (gegr. 1875) und der Königlichen chemisch-technischen Versuchsanstalt (gegr. 1877) in Berlin-Dahlem errichtet.
- 1919** Das neu benannte Staatliche Materialprüfungsamt (MPA) ressortiert beim Preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung; ab 1936 wird die Reichsröntgenstelle in das MPA einbezogen.
- 1920** Die Chemisch-Technische Reichsanstalt (CTR) wird beim Reichsministerium des Innern errichtet; sie ging hervor aus dem 1889 als Zentralversuchsstelle für Explosivstoffe geschaffenen Militärversuchsanstalt.
- 1945** MPA und CTR werden unter Betreuung durch den Magistrat von Berlin zusammengefasst.
- 1954** MPA/CTR werden als Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung (BAM) – ab 1956 Bundesanstalt für Materialprüfung – von der Bundesrepublik Deutschland übernommen. Die BAM wird zusätzlich mit der Wahrnehmung amtlicher Materialprüfungsaufgaben für das Land Berlin beauftragt.
- 1969** Die BAM wird durch das Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz) Bundesoberbehörde; bei der Gesetzesnovellierung 1986 wird der Begriff Forschung in den Namen der BAM aufgenommen.
- 1975** Durch das Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter werden der BAM weitere Aufgaben im Bereich der öffentlichen technischen Sicherheit übertragen.
- 1990** Mit der deutschen Vereinigung wird entsprechend einer Empfehlung des Wissenschaftsrates die Funktion der BAM als chemisch-technische Bundesanstalt verstärkt. Dazu wird Personal des aufgelösten Amtes für Standardisierung, Messwesen und Warenprüfung (ASMW) und der aufgelösten Akademie der Wissenschaften der DDR eingestellt. Die amtlichen Materialprüfungsaufgaben für das Land Berlin werden schrittweise aufgegeben.
- 1995** Die BAM erhält nach externer Evaluierung und umfassender Reorganisation durch Erlass des Bundesministeriums für Wirtschaft ein neues Statut, neue Managementinstrumente und ein zukunftsorientiertes Profil als Bestandteil der technisch-wissenschaftlichen Infrastruktur der Bundesrepublik Deutschland.

