



**BAM**

Bundesanstalt für  
Materialforschung  
und -prüfung

M. Koch, T. Win, A. Hofmann, I. Nehls

**Gezielte Untersuchung und  
Optimierung der Verfahrensschritte  
für die gaschromatographische  
Bestimmung von Mineralölkohlen-  
wasserstoffen in Feststoffen aus  
dem Altlastenbereich nach der  
Methode des FGAA**

262

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“ (MNPQ) 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.

M. Koch, T. Win, A. Hofmann, I. Nehls

**Gezielte Untersuchung und Optimierung  
der Verfahrensschritte für die gas-  
chromatographische Bestimmung  
von Mineralölkohlenwasserstoffen  
in Feststoffen aus dem Altlasten-  
bereich nach der Methode des FGAA**

## **Impressum**

Forschungsbericht 262:

**Gezielte Untersuchung und Optimierung der  
Verfahrensschritte für die gas-chromatographische  
Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in  
Feststoffen aus dem Altlastenbereich nach der  
Methode des FGAA**

Herausgegeben von  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87  
12203 Berlin  
Telefon: +49 30 8104-0  
Telefax: +49 30 8112029  
E-mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)  
Internet: [www.bam.de](http://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 3-86509-036-2



## Zusammenfassung

Ziel des Forschungsprojektes war es, systematische Untersuchungen der Verfahrensschritte für die gaschromatographische Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in Feststoffen aus dem Altlastenbereich entsprechend der Methode des Fachgremiums Altlastenanalytik (FGAA) sowie des Verfahrens ISO/DIS 16703 durchzuführen, Wege zur Optimierung einzelner Verfahrensschritte aufzuzeigen und beide Verfahren miteinander zu vergleichen. Es wurden Untersuchungen zu den Verfahrensschritten Extraktion, Extraktreinigung, Messung und Integration durchgeführt.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Extraktion von Feststoffproben (20 g) mit einem Extraktionsvolumen von mindestens 40 mL Aceton und 20 mL n-Heptan erfolgen muss, um eine zufriedenstellende Extraktionsausbeute zu gewährleisten.

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein Rechenprogramm für die Bestimmung der Rest-Aceton-Konzentration in Heptan-Extrakten erstellt. Mit diesem Programm können auch die Wasservolumina ermittelt werden, die für eine gewünschte Rest-Aceton-Konzentration notwendig sind.

Anhand von Bodenextrakten, PAK-, Stearylstearat- und Triglycerid-Standardlösungen wurde nachgewiesen, dass die Säulen-Technik eine wesentlich effektivere Extraktreinigung bewirkt als das sogenannte Batch-(Schüttel-) Verfahren.

In einem Modellversuch an drei verschiedenen Bodenextrakten wurde gezeigt, dass die zwischen FGAA- und ISO-Verfahren unterschiedliche Art der Peak-Integration eines GC-FID Chromatogramms zwischen n-Dekan ( $C_{10}$ ) und n-Tetracontan ( $C_{40}$ ) keinen Einfluss auf das Endergebnis hat. Eine Basislinienkorrektur des Proben-Chromatogramms ist daher nicht erforderlich.

Das FGAA-Verfahren enthält in seiner Vorschrift für die Berechnung des MKW-Gehalts im Probenmaterial einen systematischen Fehler von etwa 8 %. Dieser Fehler entsteht durch den Unterschied zwischen dem theoretischen Extraktvolumen von 150 mL und dem realen Extraktvolumen von etwa 139 mL. Dieser systematische Fehler sollte in einer nachfolgenden Fassung des FGAA-Verfahrens vermieden werden.

## Abstract

The goal of this research-project was the systematic investigation of the steps of the gas chromatographic procedure for the determination of mineral oil hydrocarbons in solid materials from contaminated sites according to the method of Fach-gremium Altlastenanalytik (FGAA) and ISO/DIS 16703. Furthermore, suggestions for an optimisation of the FGAA-method and a comparison of FGAA- and ISO-method were to be done in the project. Experiments have been carried out relating to extraction, clean-up, measurement and integration steps.

As a result of the investigations it was found out, that the extraction of solid samples (20 g) has to be performed with an extraction volume of at least 40 mL acetone and 20 mL n-heptane to ensure a sufficient extraction recovery.

In the frame of this project a calculation program for the determination of remaining acetone in heptane-extracts has been developed. Furthermore, by means of this program the volume of water can be calculated, which is necessary to obtain a certain concentration of remaining acetone in the extracts.

It has been shown that the column-clean-up technique is much more efficient than the batch-(shaking) technique. Soil extracts, PAH-, stearyl stearate- and triglycerid standard solutions were used for this clean-up experiments.

In a model attempt it was demonstrated that the different GC-FID peak-integration techniques of FGAA- and ISO-method in the range of n-decane ( $C_{10}$ ) to n-tetracontane ( $C_{40}$ ) do not have an influence on the final result. Therefore, a baseline correction of the sample-chromatograms is not necessary.

The FGAA-procedure includes a systematic error of about 8 % relating to the calculated mineral oil content. This error derives from the difference between the theoretical extract volume of 150 mL and the practical volume of about 139 mL. This systematic error should be eliminated in a subsequent version of the FGAA-method.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Untersuchungsmaterialien</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Extraktion</b>	<b>8</b>
3.1	Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis	8
3.2	Phasenverhältnisse	10
<b>4</b>	<b>Extraktaufbereitung</b>	<b>12</b>
4.1	Rest-Aceton-Bestimmung	12
4.1.1	Methoden zur Rest-Aceton-Bestimmung	12
4.1.2	Rest-Aceton in Bodenextrakten	13
4.1.3	Berechnung von Rest-Aceton-Konzentrationen	14
4.2	Vermeidung der Ausfällung von PAK	15
<b>5</b>	<b>Extraktreinigung</b>	<b>16</b>
5.1	Aktivitätstests von Florisil nach FGAA- und ISO-Verfahren	16
5.2	Extraktreinigung Tests mit weiteren Standardsubstanzen	16
5.2.1	Triglyceride	16
5.2.2	PAK	17
5.3	Vergleich von Säulen- und Schütteltechnik	18
<b>6</b>	<b>Gaschromatographische MKW-Bestimmung</b>	<b>19</b>
6.1	Integrationsvarianten	19
6.2	Variation der GC-Bedingungen	21
<b>7</b>	<b>Vergleichende Bodenuntersuchungen nach FGAA- und ISO-Verfahren</b>	<b>23</b>
<b>8</b>	<b>Untersuchung von Biomaterialien und Kunststoffen</b>	<b>24</b>
8.1	Biomaterialien	24
8.2	Kunststoffe	25
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>26</b>
<b>10</b>	<b>Literatur</b>	<b>28</b>
<b>Anhang</b>		<b>29</b>
	Geräteparameter	29
	Ergänzungen	30
	Abkürzungen und Symbole	32



# 1 Einleitung und Problemstellung

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

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

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

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

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

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

## 2 Untersuchungsmaterialien

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

Für die Untersuchungen wurden Materialien verschiedener Herkunft und Zusammensetzung verwendet:

- 5 Böden
- 5 Biomaterialien
- 5 Kunststoffmaterialien

### Böden

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

Tabelle 1

Charakterisierung der 5 verwendeten Versuchsböden

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

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

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

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

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

Tabelle 2  
Biomaterialien

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

Tabelle 3  
Kunststoffmaterialien

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

### Biomaterialien

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

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

### Kunststoffmaterialien

Unter dem Begriff „Kunststoffe“ werden in diesem Kapitel sowohl verschiedene Plastikmaterialien als auch Gummi verstanden. Für die Untersuchungen wurden einige typische Haushalts- und Abfallmaterialien ausgewählt. Kunststoffe kommen als Materialien in Betracht, die Störeinflüsse auf die MKW-Bestimmung ausüben können – einerseits durch enthaltene Kohlenwasserstoffe selbst und andererseits durch mitextrahierte „Nicht-MKW“, wie z. B. Additive. Zudem ist bekannt, dass Kunststoffe bei Anwesenheit von ACETON in unterschiedlichem Maße angelöst werden können und dadurch ebenfalls Interferenzen bei der MKW-Analytik auftreten könnten.

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

## 3 Extraktion

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

### 3.1 Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis

#### Problem:

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

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

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

Das ISO-Verfahren sieht die Verwendung des gesamten Extraktvolumens (10 mL) für die Extraktreinigung vor. Unterschiedliche Extrakt-Rückgewinnungsraten führen daher

zwangsläufig zu unterschiedlichen Extrakt/FLORESIL-Verhältnissen und beeinträchtigen somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

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

1. Stufe: 20 g Boden<sup>1</sup>/50 mL Petrolether  
S/L-Verhältnis: 0,40 g/mL
2. Stufe: 0,4 g/mL x 1,7 (Anreicherungsfaktor)  
S/L-Verhältnis: 0,68 g/mL

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

### Ergebnisse:

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

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

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

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

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

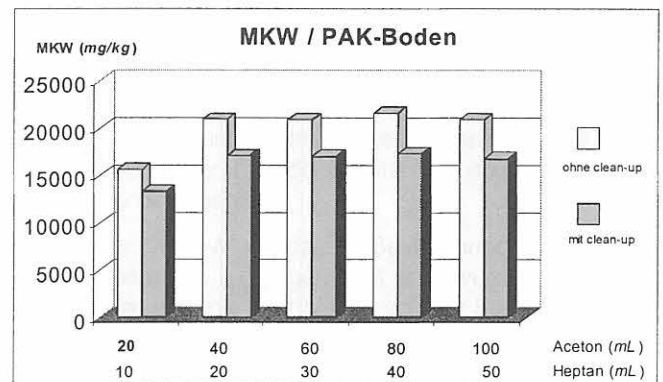


Abb. 1

Extraktion von Versuchsboden 3 (MKW/PAK-Boden, 20 g Einwaage) mit unterschiedlichen Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnissen; vor und nach Extraktreinigung über FLORESIL

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

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

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

Die PAK wurden sowohl mittels GC-MS als auch mittels GC-FID unter Verwendung von PAK-Standardsubstanzen (Standardlösung der 16 EPA-PAK) identifiziert. In dem abgebildeten Bodenextrakt ohne Extraktreinigung sind auch die höhermolekularen PAK-Komponenten der EPA-Liste enthalten, wie BENZ[A]ANTHACEN, CHRYSEN, BENZO[B]- und

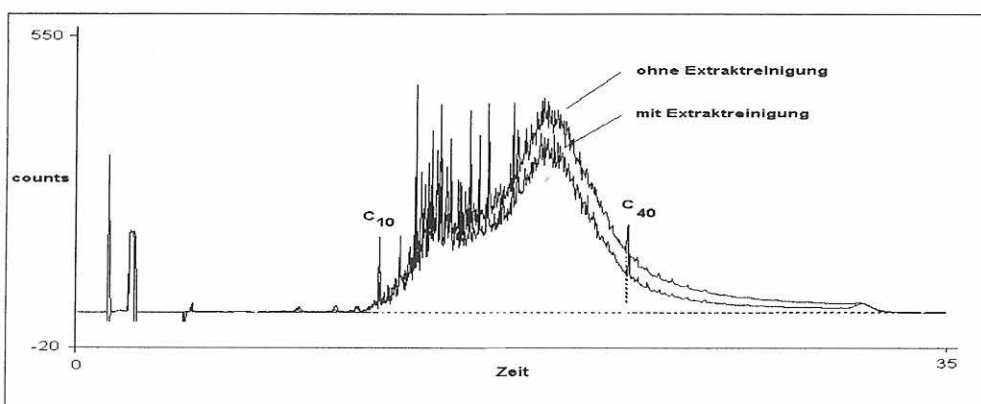


Abb. 2a

Gaschromatogramme<sup>2</sup> der Probe: MKW / PAK-Boden (nach Extraktion mit S/L-Verhältnis 1 g/mL, 40 mL ACETON + 20 mL HEPTAN) vor und nach FLORESIL-Extraktreinigung

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

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



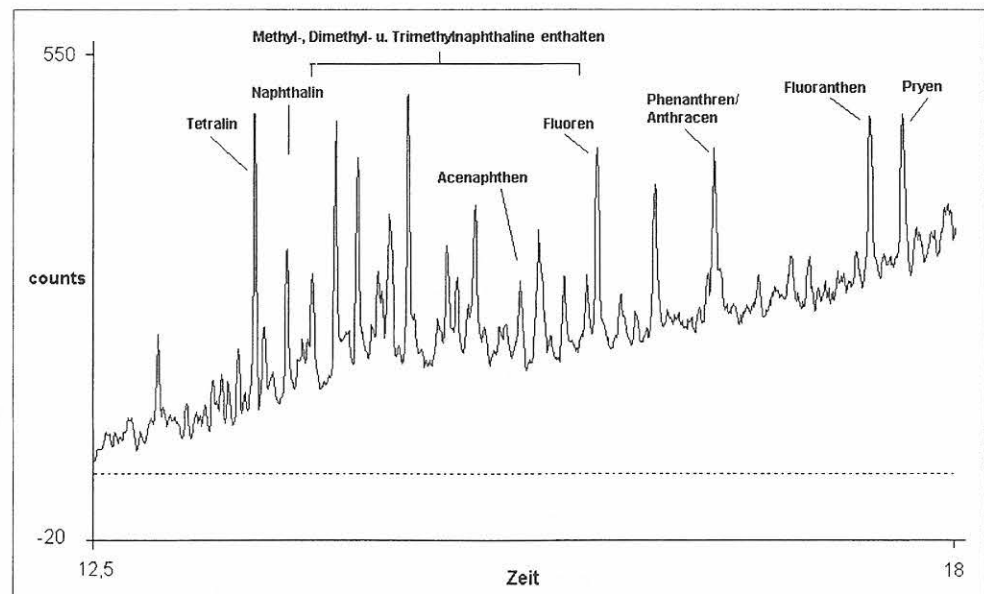


Abb. 2b  
Gaschromatogramm der Probe:  
MKW/PAK-Boden (ohne Extrakt-  
reinigung). Retentionsbereich zwi-  
schen 12,5 und 18 Minuten aus  
Abb. 2a

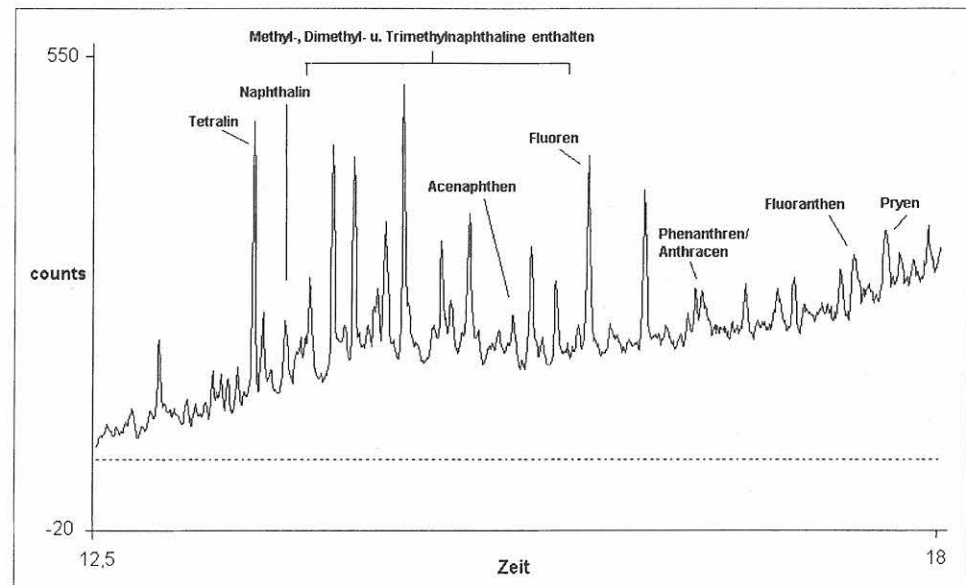


Abb. 2c  
Gaschromatogramm der Probe:  
MKW/PAK-Boden (mit Extrakt-  
reinigung). Retentionsbereich zwi-  
schen 12,5 und 18 Minuten aus  
Abb. 2a

BENZO[K]FLUORANTHEN, BENZO[A]PYREN, INDENO[1,2,3-CD]PYREN, DIBENZ[A,H]ANTHRACEN und BENZO[GH]PERYLEN. Diese Verbindungen sind jedoch zu geringen Anteilen im Bodenextrakt enthalten und daher nicht im FID-Chromatogramm sichtbar, sondern nur über ihre spezifischen Massenspektren identifizierbar.

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

### 3.2 Phasenverhältnisse

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

Wie bereits in Kap.3.1 angedeutet, besteht beim ISO-Verfahren das Problem der vollständigen Rückgewinnung von 10 mL HEPTAN-Extrakt (für die Vergleichbarkeit der Extraktreinigung notwendig) nach zwei Auswaschschritten mit WAS-

SER. Hauptursache dafür sind Feststoff- bzw. Emulsions-schichten zwischen der oberen HEPTAN-Phase und der unteren ACETON/WASSER-Phase.

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

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

Zu den HEPTAN-Volumina nach dem 1. Waschschrift tragen auch noch Anteile von ACETON bei, die durch den 1. Waschschrift nicht entfernt wurden (siehe Kap.4.1.3). Nach dem 2. Waschschrift beträgt die durchschnittliche HEPTAN-Extrakt-

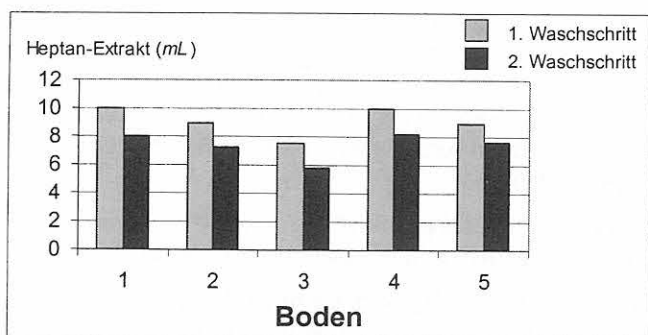


Abb. 3  
HEPTAN-Extrakt-Volumina beim ISO-Verfahren nach 1. und 2. Waschschrift und anschließender Zentrifugation (Versuchsböden Nr. 1-5)

menge 7,4 mL (Mittelwert über 5 Versuchsböden). Diese Menge steht für die nachfolgende Extraktreinigung zur Verfügung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Folgende GC-Bedingungen wurden für diesen Versuch gewählt:

Ofen-Prog.:  
50 °C (10 min) → 170 °C (0 min), Heizrate: 20 °C/min  
170 °C (0 min) → 360 °C (15 min), Heizrate: 30 °C/min  
Injektionsvol.: 3 µL

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

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

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

In Abb. 4 sind die Ergebnisse der Extraktphasenbestimmung graphisch dargestellt. Die Standardabweichungen resultieren jeweils aus Vierfachbestimmungen. Boden 3 (MKW/PAK-

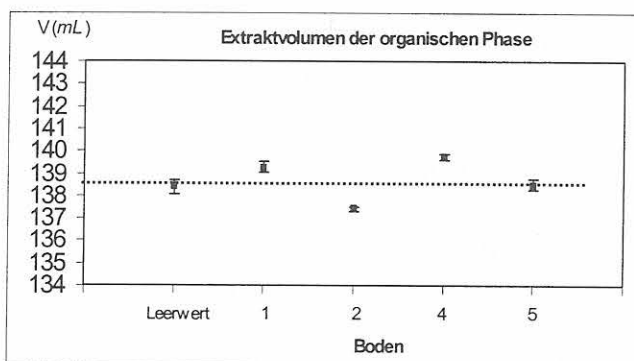


Abb. 4  
Volumen der oberen organischen Extrakt-Phase nach der Extraktion lt. FGAA-Verfahren

Boden) konnte für diese Bestimmungsmethode nicht verwendet werden, da im GC-Retentionsbereich zwischen  $C_9$  und  $C_{11}$  Störkomponenten eluierten.

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

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

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

Dieser systematische Fehler könnte durch einfache Anpassung der Berechnungsvorschrift vermieden werden. Auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass MKW ein Konventionsparameter ist, sollten systematische Fehler – soweit

erkannt – eliminiert werden. Systematische Verfahrensfehler spielen keine Rolle bei der Vergleichbarkeit von Ergebnissen, die mit der gleichen Methode gewonnen werden. Systematische Fehler beeinträchtigen jedoch die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Verfahren (z. B. FGAA- und ISO-Verfahren).

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

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

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

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

## 4 Extraktzubereitung

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

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

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

GC-Methode für die ACETON-Bestimmung:

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

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

Injektion: On-column, 2 µL

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

### IR-Methode

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

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

### 4.1 Rest-Aceton-Bestimmung

#### 4.1.1 Methoden zur Rest-Aceton-Bestimmung

##### GC-Methode

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

#### 4.1.2 Rest-Aceton in Bodenextrakten

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

Die Herstellung der Extrakte erfolgte in enger Anlehnung der Vorgaben<sup>3</sup> des FGAA- bzw. ISO-Verfahrens. Die Aufarbeitung der Extrakte endete unmittelbar vor der Extraktreinigung. Folgende Rest-ACETON-Konzentrationen wurden in den HEPTAN-Extrakten ermittelt (jeweils Einfachbestimmungen).

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

*Tabelle 4*

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

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

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

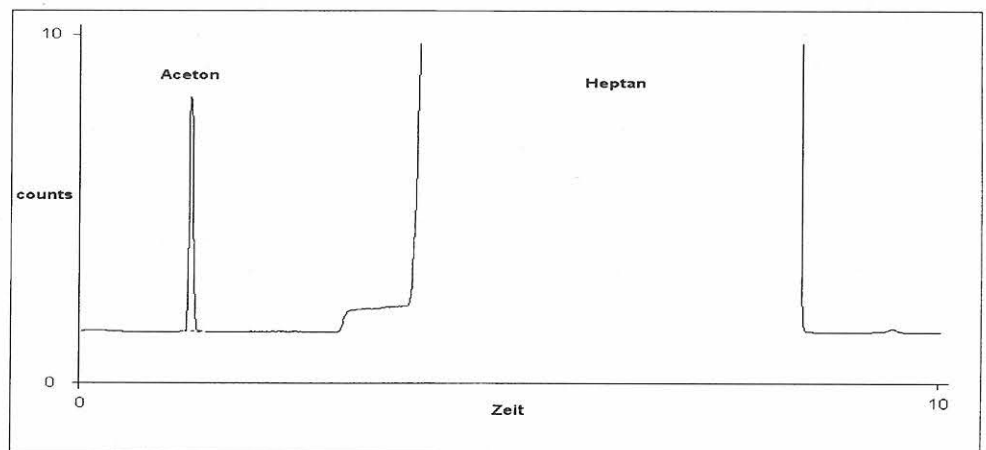
Beim FGAA-Verfahren konnte die GC-Methode nicht angewendet werden, da die im Extrakt verbliebenen PETROLETHERReste die ACETON-Bestimmung störten (*Abb. 6*). In diesem Fall konnte ausschließlich die IR-Methode angewendet werden (*Abb. 7*).

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

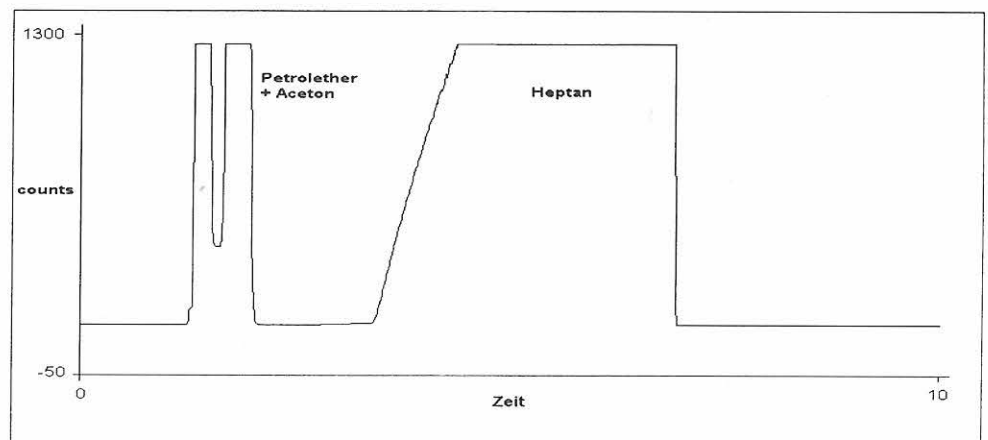
Die relativ hohen Rest-Aceton- sowie PETROLETHERR-Konzentrationen waren gerade beim FGAA-Verfahren etwas überraschend, da man aufgrund der speziellen Aufarbeitungsprozedur (Auswaschen mit WASSER, anschließendes Einengen und Umlösen in HEPTAN) bis jetzt von einer vollständigen ACETON-Entfernung ausgegangen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

Das ISO-Verfahren basiert im Gegensatz zum FGAA-Verfahren auf dem zweimaligen Auswaschen der Extrakte mit WASSER. Dabei werden alle Waschschriffe in einem 80 mL

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



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



<sup>3</sup> Beim FGAA-Verfahren wurden die Extrakte auf ca. 8,5 mL eingeeengt (Vorschrift: 9-10 mL). Beim ISO-Verfahren wurde den Extrakten für den 1. Waschschriffe

durchschnittlich 34 mL WASSER und für den 2. Waschschriffe durchschnittlich 69 mL WASSER zugesetzt.



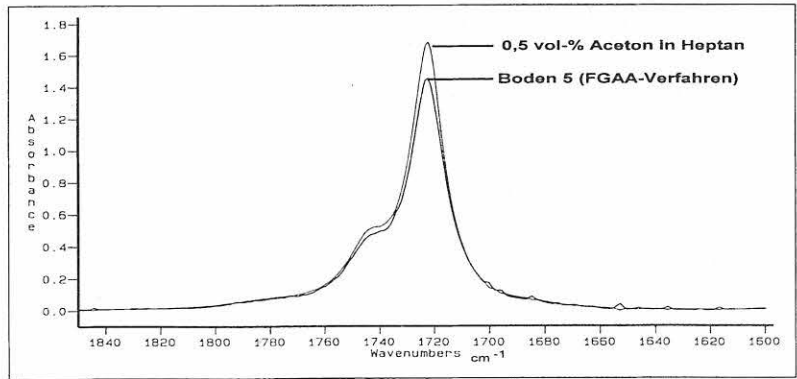


Abb. 7  
IR-Spektrum von Boden 5 (nach FGAA-Verfahren) im Vergleich mit einer Kalibrierlösung (0,5 vol-% ACETON in HEPTAN).

Zentrifugenglas vorgenommen. Aus diesem Grund ist die WASSER-Menge begrenzt, die dem Extrakt zugesetzt werden kann (siehe Fußnote Nr. 3). Zur Zeit ist aufgrund von Sicherheitsbedenken noch nicht geklärt, ob bzw. wie der Zentrifugationsschritt im ISO-Verfahren Bestand haben kann. Es muss jedoch in jedem Fall gewährleistet werden, dass ACETON möglichst vollständig aus dem Extrakt entfernt wird.

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

### 4.1.3 Berechnung von Rest-Aceton-Konzentrationen

Grundlage der ACETON-Entfernung durch Auswaschen ist die Verteilung von ACETON zwischen wässriger Phase und HEPTAN-Phase. Es gilt der Verteilungskoeffizient  $\alpha$ :

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

$\alpha$  = WASSER/HEPTAN-Verteilungskoeffizient für ACETON

$C_{Ac}^{Hep}$  = ACETON-Konzentration in HEPTAN (v/v)

$C_{Ac}^{H2O}$  = ACETON-Konzentration in WASSER (v/v)

Liegen definierte Mengen ACETON, HEPTAN und WASSER vor, so lässt sich der Verteilungskoeffizient  $\alpha$  nach Gl. 2 berechnen. Gleichung 2 ist eine Näherung, da von einer unbeeinflussten Volumenadditivität von ACETON/WASSER- bzw. ACETON/HEPTAN-Gemischen ausgegangen wird<sup>4</sup>.

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

- $V_{Ac}^{Hep}$  = ACETON-Volumen in HEPTAN
- $V_{Hep}$  = gesamtes HEPTAN-Volumen
- $V_{Ac}$  = gesamtes ACETON-Volumen
- $V_{H2O}$  = gesamtes WASSER-Volumen

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

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

Voruntersuchungen ergaben, dass der Verteilungskoeffizient nicht konstant für verschiedene ACETON/WASSER/HEPTAN-Verhältnisse ist. Des Weiteren zeigte sich, dass das Verteilungsverhältnis von ACETON zwischen wässriger und HEPTAN-Phase weit auf der Seite von WASSER liegt. Setzt man also voraus, dass genügend HEPTAN vorhanden ist, so sollte der Verteilungskoeffizient hauptsächlich vom WASSER/ACETON-Verhältnis abhängen.

Im Folgenden wurden verschiedene ACETON/WASSER/HEPTAN-Gemische definierter Zusammensetzung hergestellt. Anschließend wurde die ACETON-Konzentration in HEPTAN (bzw.  $V_{Ac}^{Hep}$ ) bestimmt. Daraus konnte der Verteilungskoeffizient nach Gleichung 2 berechnet werden. Die Abb. 8 zeigt den Zusammenhang zwischen dem ACETON/WASSER-Verhältnis und dem entsprechenden Verteilungskoeffizienten.

Mit Hilfe des Rechenprogramms SIGMAPLOT wurde eine Funktionsanpassung an die in Abb. 8 wiedergegebene Kurve vorgenommen. Dafür wurden sowohl Potenz- als auch Exponentialfunktionen als mögliche Grundtypen vorgegeben. Als beste Anpassung an die reale Kurve ergab sich folgende Funktion:

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

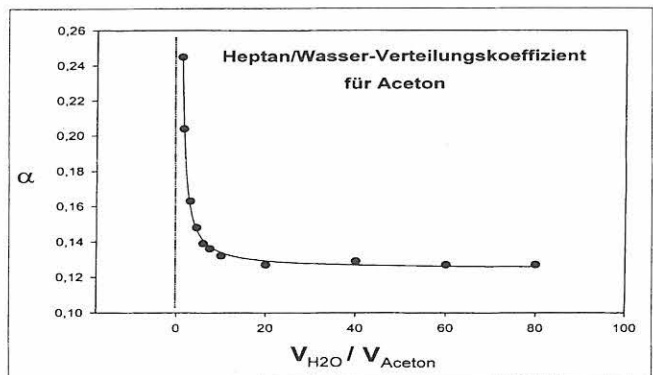


Abb. 8  
HEPTAN/WASSER-Verteilungskoeffizient für ACETON ( $\alpha$ ) in Abhängigkeit der WASSER/ACETON-Volumenverhältnisse (HEPTAN-Volumen konstant)

Tabelle 5

Gemessene und berechnete Rest-ACETON-Konzentrationen von 5 Bodenextrakten nach Aufbereitung entsprechend ISO-Verfahren

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

$$\text{mit } \chi = \frac{V_{H_2O}}{V_{Ac}}$$

und den ermittelten Koeffizienten:

$$\begin{aligned} y_0: & 0,1247 \\ a: & 0,0869 \\ b: & 0,0579 \\ c: & -0,0093 \end{aligned}$$

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

$$V_{Ac}^{Hep} = \frac{V_{H_2O} + V_{Ac}(1-\alpha) + V_{Hep} \cdot \alpha}{2 \cdot (\alpha - 1)}$$

$$\sqrt{\left( \frac{V_{H_2O} + V_{Ac} \cdot (1-\alpha) + V_{Hep} \cdot \alpha}{2 \cdot (\alpha - 1)} \right)^2 + \frac{\alpha \cdot V_{Ac} \cdot V_{Hep}}{\alpha - 1}} \quad \text{Gl. 4}$$

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

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

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

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

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

Vorhersage bzw. zur Wahl bestimmter Rest-ACETON-Konzentrationen zu sein<sup>5</sup>.

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

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

## 4.2 Vermeidung der Ausfällung von PAK

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

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

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

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

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

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

<sup>5</sup> Mit diesem Bericht wurde dem HLUg eine Excel-Version für die Berechnung der Rest-ACETON-Konzentration in HEPTAN-Extrakten zur Verfügung gestellt.

## 5 Extraktreinigung (Clean-up)

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

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

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

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

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

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

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

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

*Tabelle 6*  
Merkmale für den FLORISIL-Aktivitätstest nach FGAA- und ISO-Verfahren

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

*Tabelle 7*

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

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

Testfall

### 5.2 Extraktreinigungstests mit weiteren Standardsubstanzen

#### 5.2.1 Triglyceride

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

Sinnvoller wäre deshalb ein Reinigungstest mit nativen organischen Ölen/Fetten, wie z. B. Pflanzenölen/fetten, Butter oder tierischen Ölen/Fetten. Ein Nachteil dieser Methode wäre die Bereitstellung vergleichbarer Standards, da sich die Produkte in ihren Zusammensetzungen und damit ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden.

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

Als potentiell geeignete Standardsubstanzen, die als Ersatz für STEARYLSTEARAT dienen könnten, kommen nur TRILAUIN und TRIMYRISTIN in Betracht. Diese Substanzen besitzen eine akzeptable Löslichkeit in HEPTAN und sind mittels üblicher GC-Systeme eluierbar (auch wenn ihre Retentionszeiten jenseits des n-TETRACONTANS liegen). Die höhermolekularen Triglyceride



Tabelle 8

Merkmale einiger Triglyceride - potentielle Standardsubstanzen alternativ zu STEARYLSTEARAT

Verbindung	Formel	Reinheit (Fluka)	ca. Preis (Euro/g)	Eigenschaften
STEARYLSTEARAT	$C_{36}H_{72}O_2$	≥ 98 %	90	fest, 2 g/L können nach Erwärmung gelöst werden (ähnlich TETRACONTAN); GC-Retentionszeit vergleichbar mit $C_{40}$
TRISTEARIN	$C_{57}H_{110}O_6$	≥ 99 %	16	fest, 2 g/L sind nicht zu lösen ! Bei 360 °C nicht über BPX-5 Säule eluierbar
TRIOLEIN	$C_{57}H_{104}O_6$	≥ 99 %	40	flüssig, keine Löslichkeitsprobleme; bei 360 °C nicht über BPX-5 Säule eluierbar
TRIPALMITIN	$C_{51}H_{98}O_6$	≥ 99 %	20	fest, 2 g/L können nach Erwärmung gelöst werden, kristallisieren jedoch leicht wieder aus; GC-Retentionszeit ca. n- $C_{52}$
TRIMYRISTIN	$C_{45}H_{86}O_6$	≥ 99 %	17	fest, 2 g/L gut löslich in n-HEPTAN ; GC-Retentionszeit ca. n- $C_{46}$
TRILAURIN	$C_{39}H_{74}O_6$	≥ 99 %	23	fest, 2 g/L gut löslich in n-HEPTAN ; GC-Retentionszeit ca. n- $C_{42}$

wie TRISTEARIN, TRIOLEIN und TRIPALMITIN kommen als Alternativen nicht in Betracht. Sie sind unter den für die MKW-Bestimmung gebräuchlichen GC-Bedingungen nicht bzw. sehr schwer eluierbar und/oder besitzen eine geringe Löslichkeit in HEPTAN.

Für die Bestimmung der Wiederfindung der GC-eluierbaren Verbindungen TRILAURIN, TRIMYRISTIN und TRIPALMITIN bei der Extraktreinigung mit FLORISIL wurde eine gemeinsame Lösung dieser Substanzen in HEPTAN hergestellt (670 mg/L je Substanz, d. h. eine Gesamtkonzentration von ca. 2 g/L). Die Lösung enthielt eine ACETON-Konzentration von 1 vol-%. Entsprechend der ISO-Methode wurden 40 mL der Testlösung mit 3 g FLORISIL für ca. 10 Minuten lang geschüttelt. Die ermittelten Wiederfindungsraten der einzelnen Triglyceride sind in Tabelle 9 aufgeführt und der WFR von STEARYLSTEARAT (1 g/L) (siehe Kap.5.1 und Tab.7) gegenübergestellt. STEARYLSTEARAT selbst war in der Lösung der TRIGLYCERIDE nicht enthalten.

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

Tabelle 9

WFR von Triglyceriden nach Extraktreinigung im Vergleich zu STEARYLSTEARAT

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

\* 1 vol-% ACETON im Extrakt

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

## 5.2.2 PAK

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

Bodenuntersuchungen an gleichzeitig mit PAK und MKW kontaminierten Böden (z. B. HLUG-Ringversuch 2001, Boden A) zeigten, dass deutliche Unterschiede bei der Extraktreinigung nach FGAA- und ISO-Methode hinsichtlich PAK-Wiederfindung bestehen. Daher sollte im Rahmen dieser Studie das Adsorptionsverhalten von PAK an FLORISIL untersucht werden mit der Idee, eventuell einzelne PAK-Komponenten als Standardsubstanzen für den FLORISIL-Aktivitätstest einzusetzen.

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

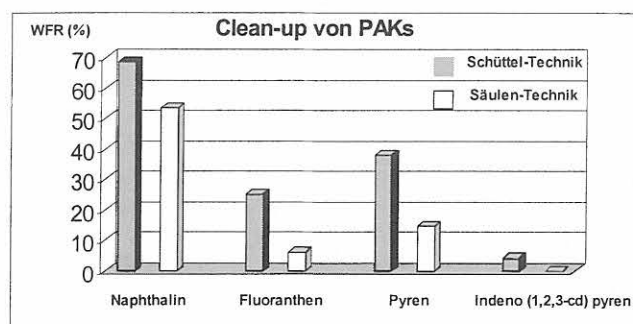


Abb. 9  
WFR ausgewählter PAK nach Extraktreinigung mittels Säulen- und Schütteltechnik

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

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

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

### 5.3 Vergleich von Säulen- und Schütteltechnik

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

Anhand der Extrakte von drei Versuchsböden wurden die beiden Extraktreinigungstechniken hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit betrachtet. Dazu wurden die Böden mit ACETON/HEPTAN im Ultraschallbad extrahiert. Danach wurden die Extrakte dreimal mit einem großen Überschuss an WASSER ausgewaschen, so dass die Rest-Acetonkonzentration vernach-

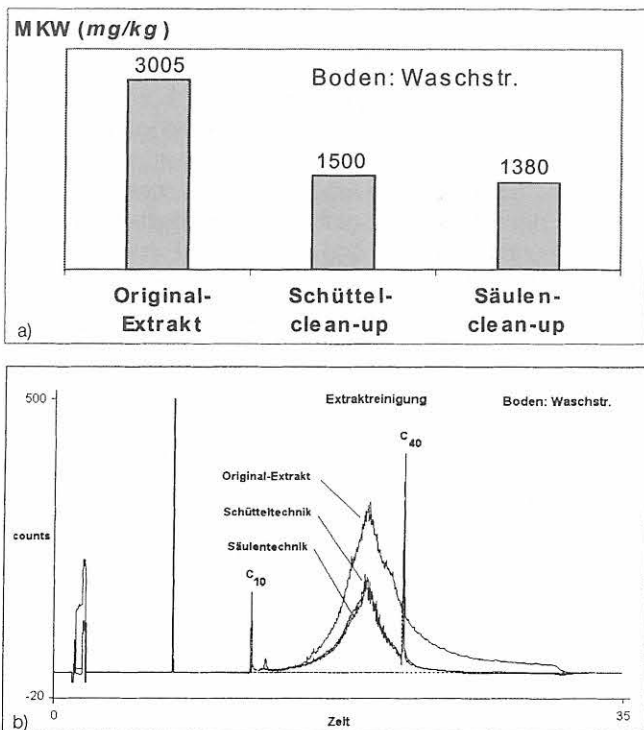


Abb. 10  
a) Boden 1 (Waschstraße) vor und nach der Extraktreinigung  
b) Chromatogramme Boden 1

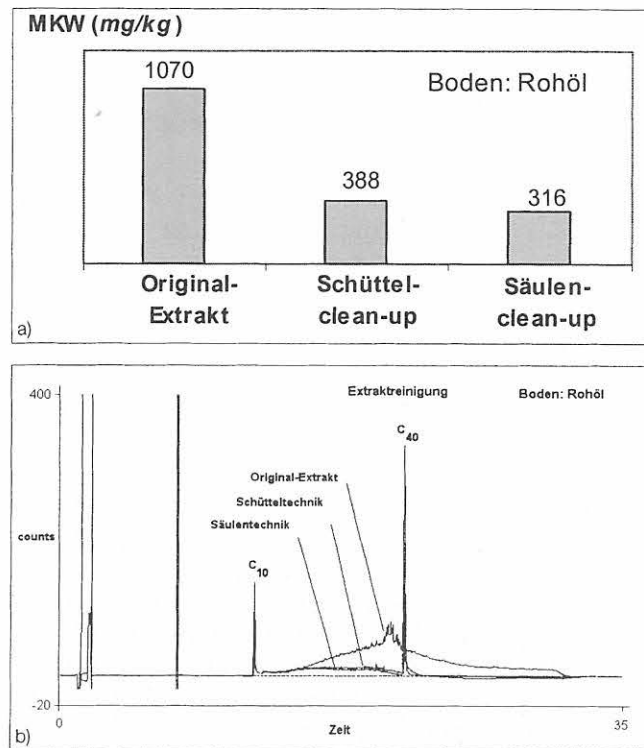


Abb. 11  
a) Boden 2 (Rohöl) vor und nach der Extraktreinigung  
b) Chromatogramme Boden 2

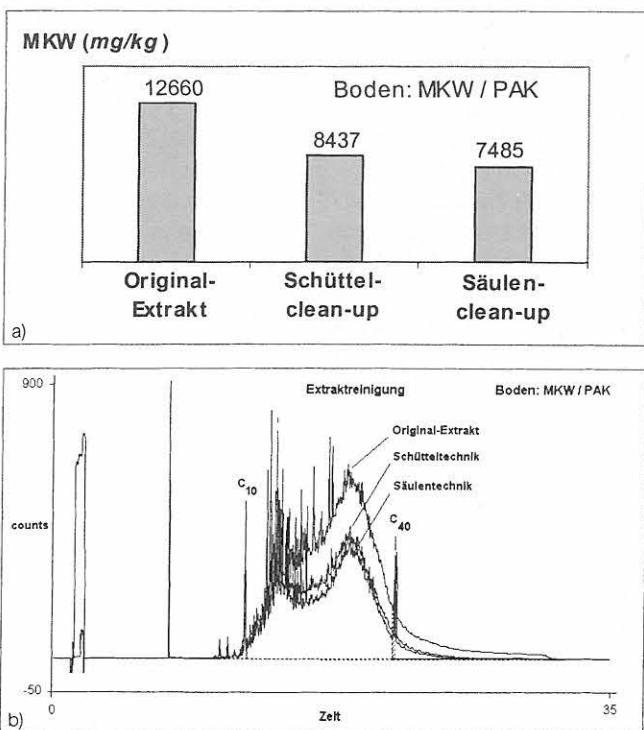


Abb. 12  
a) Boden 3 (MKW/PAK) vor und nach der Extraktreinigung  
b) Chromatogramme Boden 3

lässigbar gering war. Dies war wichtig, da sich die Rest-Acetonkonzentration im Extrakt unterschiedlich stark bei Säulen- und Schüttel-Technik auswirkt (vgl. Kap.5.1).

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

## 6 Gaschromatographische Bestimmung

### 6.1 Integrationsvarianten

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

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

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

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

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

Ziel eines **Modellversuches** sollte es sein, anhand von drei unterschiedlichen Extrakten realer Proben auf eventuelle systematische Unterschiede zwischen den Auswertemetho-

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

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

den zu schließen. Für den Versuch wurden folgende Lösungen in N-HEPTAN verwendet:

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

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

Ofen-Temperaturprogramm:

50 °C (10 min)  $\rightarrow$  360 °C (15 min), Heizrate: 30 °C/min

Injektionsvolumen: 3  $\mu$ L

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

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

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

*Tabelle 10*  
MKW-Kalibrierfunktionen entsprechend der vier Integrationsvarianten

Auswerte-Variante	Anstieg ( $10^8$ counts $\cdot$ mL/mg)	Achsenabschnitt ( $10^6$ counts)	R <sup>2</sup>
1	2,6003	-1,9082	0,99971
2	2,6004	-4,3729	0,99964
3	2,5914	-4,5941	0,99965
4	2,6004	6,2461	0,99964

Abb. 13  
 Boden 1 (Waschstraße) integriert  
 nach Variante 1 (zuerst HEPTAN-Sub-  
 traktion dann Integration)

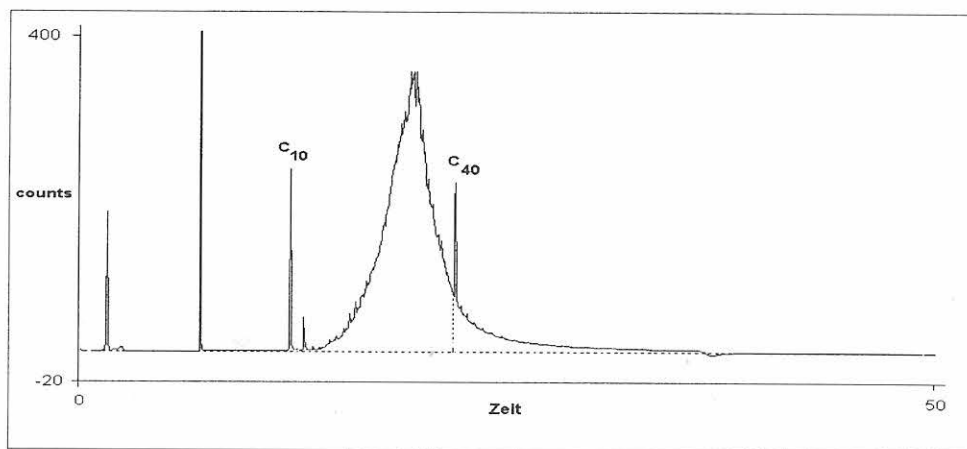


Abb. 14  
 Boden 1 (Waschstraße) integriert  
 nach Variante 2 (Integration des Ori-  
 ginalchromatogramms)

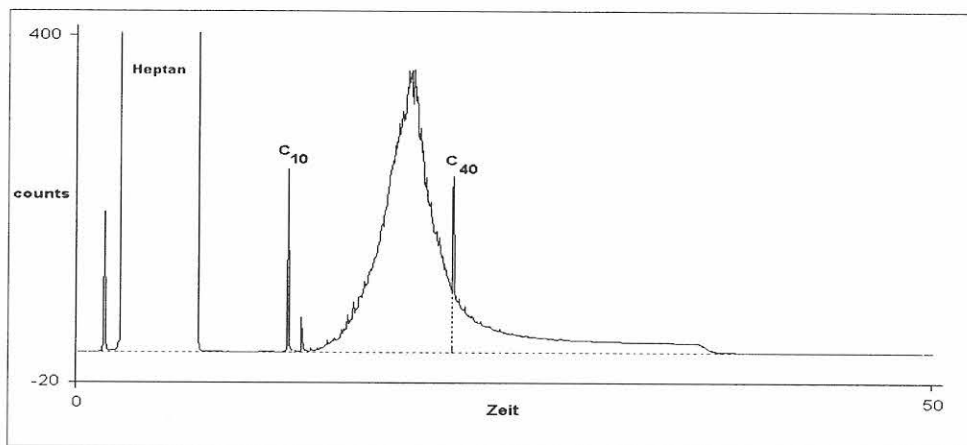
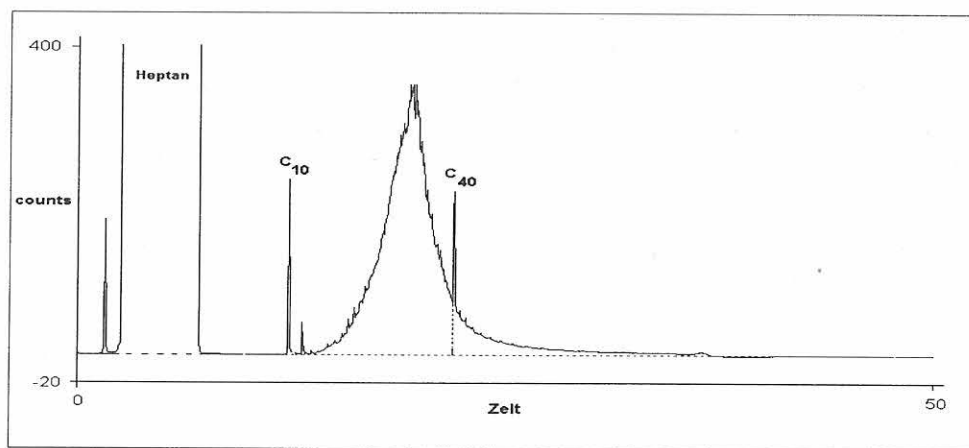


Abb. 15  
 Boden 1 (Waschstraße) integriert  
 nach Variante 3 (zuerst Temp.-  
 prog.-Subtraktion dann Integration)



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

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

Für die zuverlässige Bestimmung der Mineralöl-Konzentrationen mittels GC-FID ist lediglich entscheidend, dass alle

Chromatogramme (Temperatur-, Lösungsmittel-, Kalibrier-, Blindwert- und Probenchromatogramme mit der gleichen Integrationstechnik ausgewertet werden!

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

Die vier vorgestellten Integrationsvarianten sind gleichermaßen anfällig gegen zeitlich veränderliche Störeinflüsse wie z. B. Basisliniendrift, unreproduzierbares Säulenbluten, Sub-



Tabelle 11

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

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

stanzverschleppungen aus vorangegangenen GC-Läufen (Memory-Peaks). Diese Störeinflüsse wirken sich in unterschiedlichem Maße auf zeitlich aufeinanderfolgende Chromatogramme aus, so dass eine nachträgliche Korrektur dieser Störeinflüsse schwer bzw. unmöglich ist.

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

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

## 6.2 Variation der GC-Bedingungen

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

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

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

Lösung 1: 0,1 µg/µL (absolut auf Säule: 100 ng)

Lösung 2: 1,0 µg/µL (absolut auf Säule: 1.000 ng)

Lösung 3: 10,0 µg/µL (absolut auf Säule: 10.000 ng)

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

### GC-Bedingungen:

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

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

Ausgewertet wurde das Verhältnis der MKW-Peakflächen vor und nach N-TETRACONTAN. Weiterhin wurde auf eventuelle Retentionszeitverschiebungen bei unterschiedlichen MKW-Konzentrationen geachtet. In *Tabelle 12* sind die MKW-Peakflächenanteile bzw. -verhältnisse vor/nach C<sub>40</sub> dargestellt.

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

Die Konstanz der Retentionszeit des C<sub>40</sub>-Peaks bei verschiedenen MKW-Konzentrationen wird in den *Abb. 16* und *17* deutlich.

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

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

Tabelle 12

Absolut auf die Säule injizierte MKW-Menge, Heizrate und ermitteltes Peakflächenverhältnis vor C<sub>40</sub>/nach C<sub>40</sub>

MKW je Injektion (µg)	Heizrate (°C/min)	Peakflächenverhältnis vor C <sub>40</sub> /nach C <sub>40</sub>
0,1	5	8,8
0,1	30	8,6
1	5	9,8
1	30	10,2
10	5	9,2
10	30	8,7

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

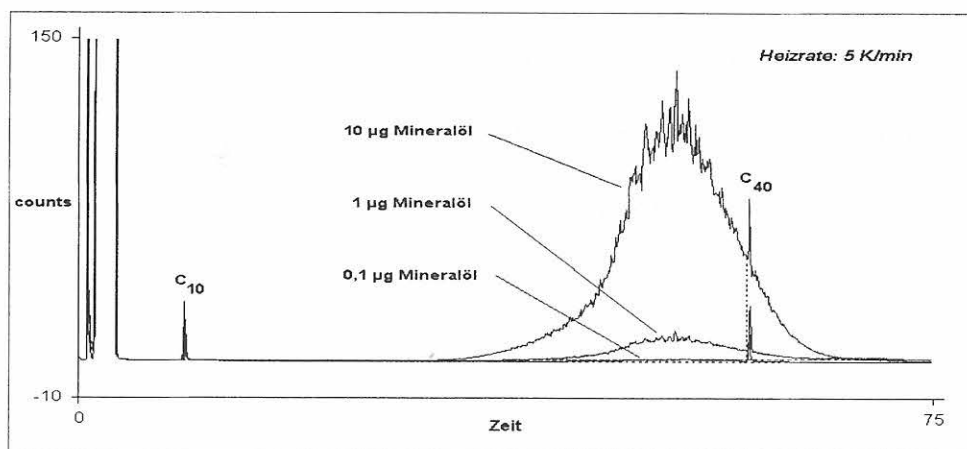
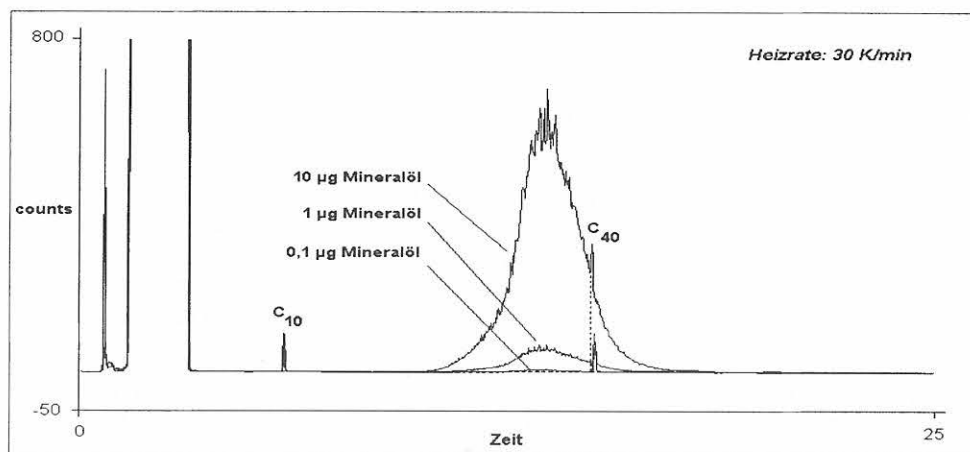


Abb. 17  
Mineralöl-Chromatogramme  
(0,1-1-10 µg) bei einer Heizrate  
von 30 °C/min (Säule: 5 m)



Anhand eines n-Alkan-Standards in HEXAN, bestehend aus C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>40</sub> und C<sub>44</sub> (Fa. Supelco), wurden die Einflüsse der GC-Parameter Säulenlänge und Aufheizrate auf die chromatographische Auflösung der n-Alkane untersucht.

Folgende Säulen wurden ausgewählt:

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

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

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

$$R = 1,18 \cdot \frac{(t_r^1 - t_r^2)}{(w_{0,5}^1 + w_{0,5}^2)} \quad \text{Gl. 5}$$

t<sub>r</sub><sup>1</sup>: Retentionszeiten von Peak 1 und Peak 2  
w<sub>0,5</sub><sup>1</sup>: Halbwertsbreiten von Peak 1 und Peak 2

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

Tabelle 13  
GC-Aufheizraten mit entsprechender Peakauflösung C<sub>18</sub>/C<sub>20</sub>

Aufheizrate (K/min)	Peakauflösung C <sub>18</sub> /C <sub>20</sub>
5	21,5
30	14,8

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

Der nachfolgende Versuch zielte auf die Untersuchung, ob eine weitere Verkürzung der GC-Säule die Basislinientrennung der geradzahigen n-Alkane noch zulässt. Dazu wurde ein Kapillarsäule mit 1 m Länge verwendet. Bereits nach den ersten Versuchen zeigte sich, dass hier nur mit einem geringen Injektionsvolumen und limitierter Aufheizrate gearbeitet werden kann. Im Ergebnis dieses Versuches gelang mit einer Aufheizrate von 10 K/min und 0,8 µL Injektionsvolumen eine problemlose Basislinientrennung (Peakauflösung C<sub>18</sub>/C<sub>20</sub>: 9,4). Die Elution von n-TETRATETRACONTAN (C<sub>44</sub>) erfolgt bereits bei 320 °C, d. h. bei einer Temperatur, bei der das Säulenbluten der BPX-Säule noch nicht ausgeprägt ist.

## 7 Vergleichende Bodenuntersuchungen nach FGAA- und ISO-Verfahren

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

$$u = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Gl. 6}$$

$t$  = Erweiterungsfaktor, hier  $t = 3$

$s$  = Standardabweichung

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

Wie bereits aus den Versuchen in Kap.3.1 ersichtlich wurde, hat sich auch bei diesem Methodenvergleich bestätigt, dass bei hochkontaminierten Bodenproben (hier: MKW/PAK-Boden) das ISO-Verfahren ein zu hohes Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnis vorsieht. Durch unvollständige Extraktion kann

es daher zu Unterbefunden kommen. Diese könnten durch Verringerung des Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnisses vermieden werden. Der Mittelwert-t-Test zeigte für den PAK/MKW-Boden einen signifikanten Unterschied (Signifikanzniveau  $\alpha = 5\%$ ) zwischen den MKW-Ergebnissen nach FGAA- und ISO-Verfahren.

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

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

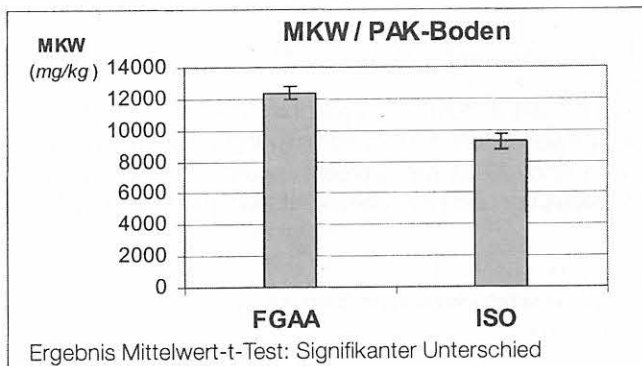


Abb. 18  
Vergleich von FGAA- und ISO-Verfahren am Beispiel von Boden 3 (MKW/PAK-Boden)

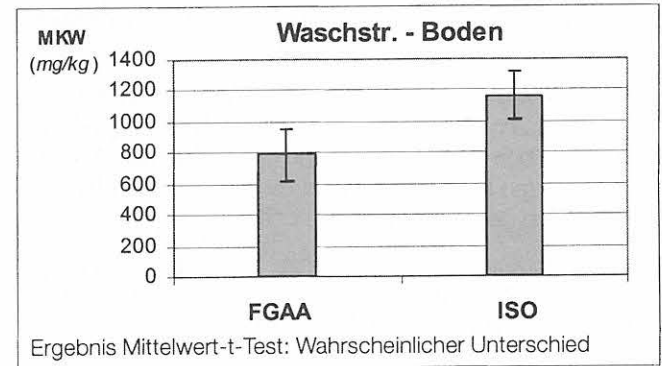


Abb. 19  
Vergleich von FGAA- und ISO-Verfahren am Beispiel von Boden 1 (Waschstr.)

Tabelle 14

Ermittelte Verfahrensspezifika, die Einfluss auf die Vergleichbarkeit von FGAA- und ISO-Verfahren haben können

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



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

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

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

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

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

**Schlussfolgerung:**

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

## 8 Untersuchung von Biomaterialien und Kunststoffen

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

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

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

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

Tabelle 15  
„MKW-Gehalte“ von Biomaterialien vor und nach Extraktreinigung über FLORISIL

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

### 8.1 Biomaterialien

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

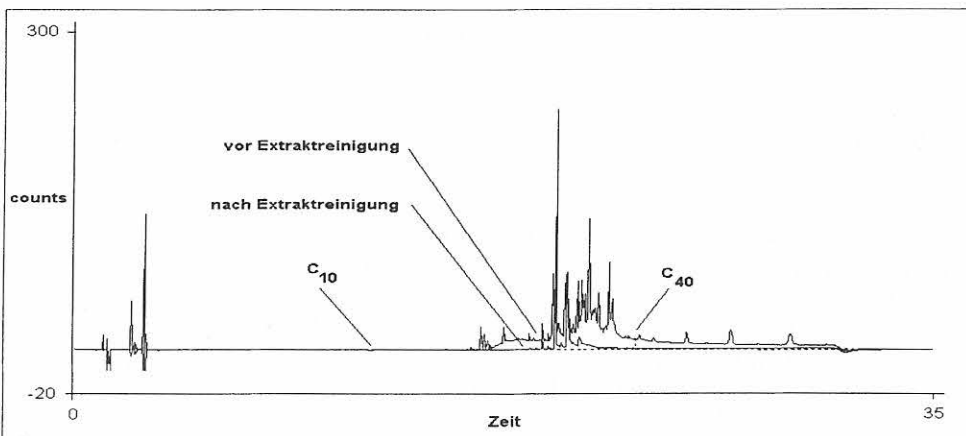


Abb. 20  
Grünschnitt vor und nach Extraktreinigung über FLORISIL

Tabelle 16  
GC-MS Untersuchung der Biomaterialien

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

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

Die GC-MS Untersuchungen haben gezeigt, dass die enthaltenen bzw. mitextrahierten „Nicht-MKW“, wie z. B. Alkohole und Carbonsäuren, durch den Reinigungsschritt mit FLORISIL aus dem Extrakt entfernt werden. Selbst bei sehr hohen Anteilen von Störkomponenten (Frischkompost) konnte eine effiziente Extraktreinigung gewährleistet werden.

## 8.2 Kunststoffe

Die Kunststoffmaterialien wiesen in Vorversuchen extrem hohe MKW-Gehalte auf, so dass nur die über FLORISIL gereinigten Extrakte gaschromatographisch untersucht wurden.

Die Gewinnung der Probenextrakte erfolgte entsprechend des ISO-Verfahrens durch Extraktion mittels ACETON/HEPTAN, zweimaligem Waschen der Extrakte mit WASSER, gefolgt von einem Reinigungsschritt durch Schütteln der Extrakte mit FLORISIL. Die Auswertung der GC-FID Chromatogramme erfolgte in den Grenzen  $C_{10}$  bis  $C_{40}$ . Die Extrakte der Kunststoffproben wurden zusätzlich mittels GC-MS (Ion-Trap) gemessen. Die ermittelten Ergebnisse sind in *Tabelle 17* zusammengestellt.

Tabelle 17  
„MKW-Gehalte“ von Kunststoffmaterialien nach Extraktreinigung mit FLORISIL

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

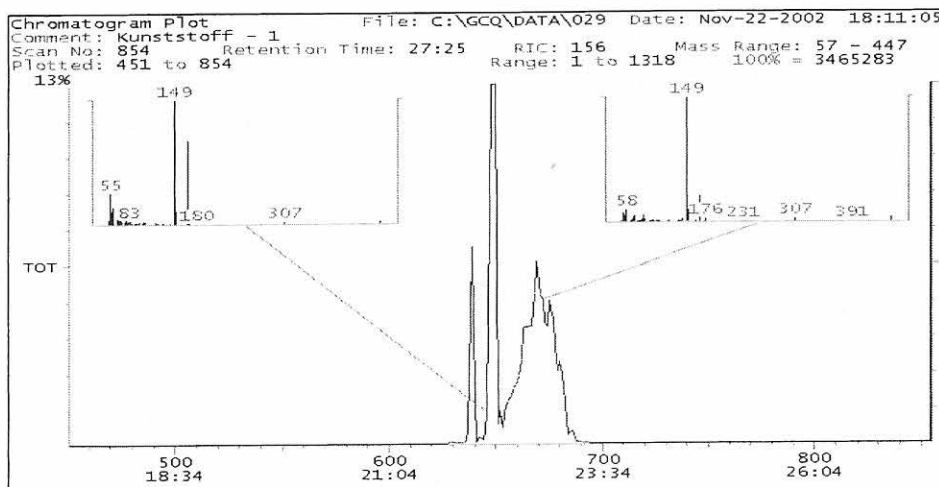


Abb. 21  
GC-MS Chromatogramm von Kabelmahlgut-1 nach Extraktreinigung über FLORISIL

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

Die Ergebnisse der qualitativen Untersuchung mittels GC-MS zeigten jedoch, dass die ermittelten MKW-Gehalte nicht ausschließlich auf reine Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sind. Die Kabelmahlgut-Proben wiesen im Massenspektrum die typischen Muster von PHTHALSÄURE-Estern auf (m/e: 149 u), die oft als Weichmacher in den entsprechenden Plastikmaterialien Anwendung finden. Die Abb. 21 zeigt das GC-MS Chromatogramm des Kunststoffmaterials 1 (PCB-freies Kabelmahlgut) mit zwei charakteristischen Ausschnitten aus den Massenspektren.

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

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

## 9 Zusammenfassung

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

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

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

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

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

Nach dem Auswaschen des organischen Extraktes mit WASSER sowie dem anschließenden Umlösen und Einengen des Extraktes lassen sich noch immer ACETON und PETROLETH-ER im Extrakt nachweisen (ACETON-Konzentration < 1 %). Das Ziel der vollständigen ACETON-Entfernung kann durch Einhal-

tung der derzeitigen FGAA-Verfahrensvorschrift nicht erreicht werden. Die Verfahrensschritte des Umlösend/Einengens stellen eine zusätzliche Blindwert-Quelle dar und werden zudem zeitaufwendig angesehen.

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

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

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

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

In einem Modellversuch an drei verschiedenen Extrakten wurde gezeigt, dass die Art der Integration mit den vier untersuchten Varianten keinen bzw. nur einen untergeordneten Einfluss auf das Endergebnis hat. Voraussetzungen sind

dabei die Gleichbehandlung aller Chromatogramme nach einem bestimmten Integrationsschema und ein stets sauberes GC-System.

Das FGAA-Verfahren berücksichtigt in seiner Vorschrift für die Berechnung des MKW-Gehalts den Faktor 3 (aliquoter Teil des vom Gesamtextrakt abgenommenen Volumens für die Untersuchung). Statt des theoretischen Volumens von

150 mL (100 mL ACETON und 50 mL PETROLETHERR) erhält man nach der Extraktion jedoch nur ca. 138,7 mL an organischer Extraktphase. Der allein durch die Berechnung entstehende systematische Fehler beim FGAA-Verfahren beträgt daher ca. + 8 %. Für eine korrektere Widerspiegelung der realen Verhältnisse wäre ein Faktor 2,77 bei der Berechnung zu verwenden.

## 10 Literatur

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

# Anhang

## Geräteparameter

### GC-FID:

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

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

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

### GC-MS:

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

### GC-Parameter:

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

### MS-Bedingungen:

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



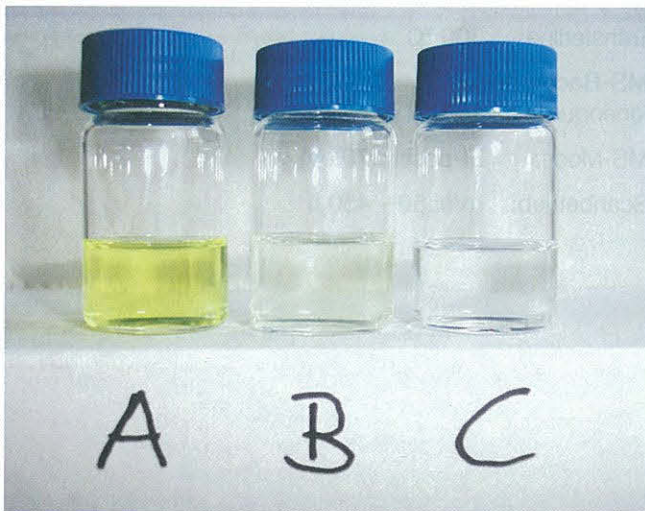
## Ergänzungen

### Abbildungen

zu Abb. 9, Seite 17

Wiederfindungsraten ausgewählter PAK nach Reinigung des Extraktes mittels Säulen- und Schütteltechnik

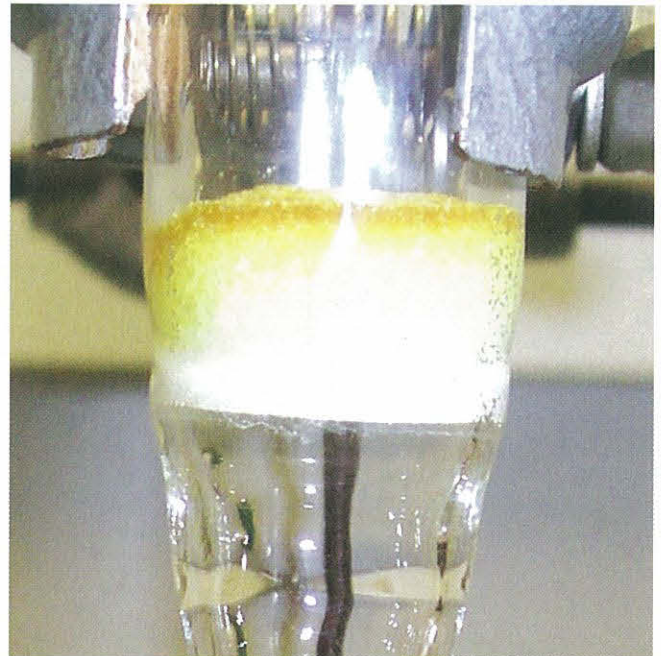
Für den Vergleich der Reinigungstechniken: Verteilung durch Schütteln oder Chromatographie an einer Säule wurden jeweils 40 mL einer PAK-Testlösung (mit 110 mg/L je Komponente in HEPTAN: NAPHTHALIN, FLUORANTHEN, PYREN und INDENO(1,2,3-CD) PYREN in HEPTAN) und jeweils 3 g FLORISIL verwendet. Die gelbe Färbung wird alleine durch INDENO(1, 2,3-CD) PYREN hervorgerufen.



- A: PAK-Testlösung, Original, in Heptan
- B: Lösung A nach Reinigung mittels Schütteltechnik
- C: Lösung A nach Reinigung mittels Säulentchnik



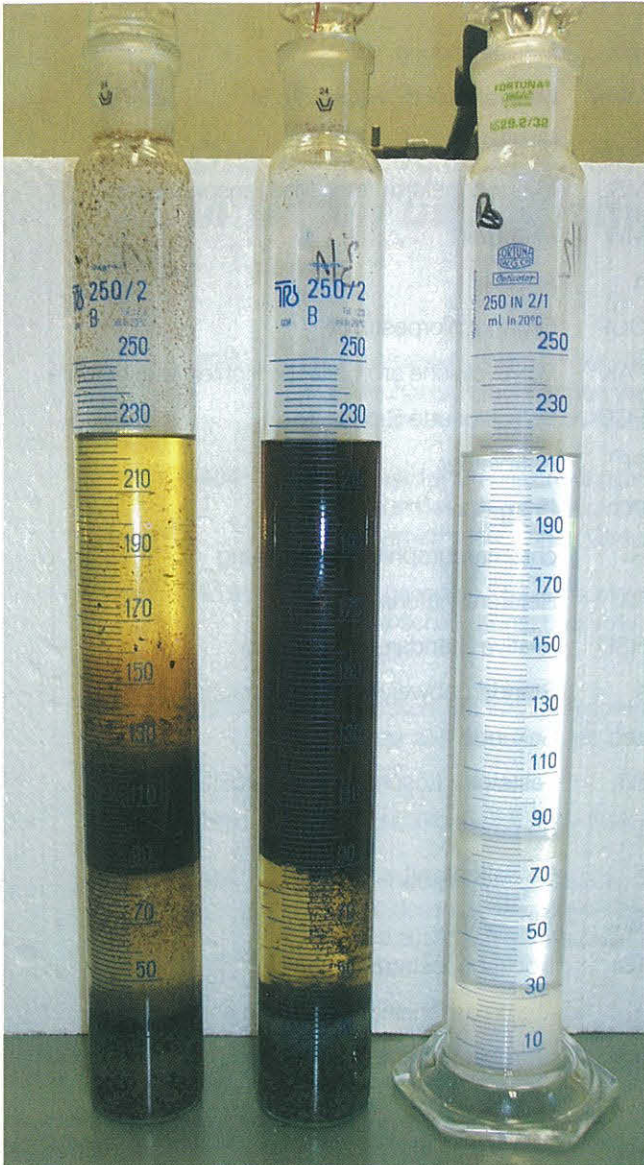
Gläschen mit PAK-Lösung nach Schütteln mit FLORISIL (entspricht Fall B links)



Glas-Säule mit FLORISIL, nach dem Durchgang der PAK-Lösung (entspricht Fall C links)



Zum Abschnitt 3.2 Phasenverhältnisse, Seite 10 f und Anmerkung auf Seite 11:



Das Foto zeigt den Versuch zur Ermittlung des Volumens der organischen Phase nach Extraktion lt. FGAA-Verfahren:

links:

20 g Testboden Nr. 1  
 + 100 mL ACETON  
 + 50 mL PETROLEETHER  
 + 50 mL WASSER  
 + 40 g NACL

Mitte:

20 g Testboden Nr. 5  
 + 100 mL ACETON  
 + 50 mL PETROLEETHER  
 + 50 mL WASSER  
 + 40 g NACL

rechts:

ohne Testboden  
 + 100 mL ACETON  
 + 50 mL PETROLEETHER  
 + 50 mL WASSER  
 + 40 g NACL

Eine optische Ermittlung der Extraktvolumina ist schwierig. Der „Blindwert“ (rechts: ohne Boden) ist noch einwandfrei auswertbar – klare und gut sichtbare Phasentrennung. Die realen Extrakte der Böden hingegen enthalten unterschiedlich starke Emulsionsschichten, wodurch rein optisch keine sichere Aussage über die Volumenanteile der jeweiligen Phasen getroffen werden können. Ebenso verhindern zum Teil die extrem starken Färbungen der Extrakte (Mitte) die Erkennung separater Phasen.

Nur mit der neuen GC-Methode zur Extraktvolumenbestimmung ( $C_{10}$  als „Volumen-Indikator“ und  $C_9 + C_{11}$  als interne Standards) war bei dem FGAA-Verfahren eine sehr präzise Bestimmung der Volumina der Phasen im Extrakt möglich.

## Abkürzungen und Symbole

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

## **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.

