

---

# Materialien

---

Nr. 12

Die verlust- und kontaminationsfreie  
Probenahme und -vorbereitung von  
Wässern und Feststoffen



Landesumweltamt  
Nordrhein-Westfalen

---

---

# Materialien

---

Nr. 12

Die verlust- und kontaminationsfreie  
Probenahme und -vorbereitung von  
Wässern und Feststoffen

17. Aachener Werkstattgespräch  
am 28. und 29. September 1993 in Essen

Tagungsband

Zentrum für die Aus- und Fortbildung in der Wasser- und Abfallwirtschaft  
Nordrhein-Westfalen GmbH (ZAWA)

---

Essen 1995

---

## SEMINARLEITUNG

*Prof. Dr. J.K. Reichert*

Chemie der Wassergewinnung und des Gewässerschutzes, RWTH Aachen

*Prof. Dr. F. Malz*

Institut zur Förderung der Wassergüte- und Wassermengewirtschaft, Essen

*Dr. H.D. Stock*

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf

## IMPRESSUM

Herausgegeben vom

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Wallneyer Str. 6 • 45133 Essen • Telefon (02 01) 79 95 - 0

ISSN: 0947 – 5206

Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche

## Vorwort

Der vorliegende Materialienband berichtet über das 17. Aachener Werkstattgespräch, das vom 28. bis 29. September 1993 unter dem Thema „Die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme und Probenvorbereitung von Wässern und Feststoffen“, ausgerichtet vom ZAWA Essen, stattfand.

Probenahme und Probenvorbereitung sind konkreter Bestandteil jeder Analyse, und die Fehler hinsichtlich möglicher Kontaminationen oder Verluste, die hierbei gemacht werden, sind in der Regel nie wieder gut zu machen. Im besonderen bei der heutigen Ultraspurenanalytik in der Umweltüberwachung kann dies von extremem Einfluß auf das Meßergebnis und damit auf die Aussagen sowie die politischen und finanziellen Konsequenzen sein, die aus den Werten abgeleitet werden. Umwelttechnik und Umweltpolitik sind aber auf objektive Aussagen der Analytik angewiesen.

Die Referate und die angeregte und fruchtbare Diskussion zeigten deutlich diese Position der Probenahme und Probenvorbereitung im Aufgabenfeld der Umweltanalytik. Der Erfahrungsaustausch gab Gelegenheit, auf eigene Erfahrungen seitens der Teilnehmer sowie Schwierigkeiten und Problemlösungen hinzuweisen. Dem Werkstattgespräch war eine fachspezifische Ausstellung angeschlossen, die inhaltlich auf die Referate abgestimmt war und durch diesen Praxisbezug auch sehr reges Interesse fand.

Die große Resonanz des Werkstattgespräches bestärkt uns, diese Begegnungen im ZAWA in Essen fortzusetzen.

Essen, im April 1995

Prof. Dr. F. Malz

Prof. Dr. J.K. Reichert

Dr. H.D. Stock



# Inhalt

Seite

## Referate:

Feststoff- und Grundwasser-Probenahme – Anspruch und Wirklichkeit – <i>Dr. A. Barrenstein, Dipl.-Ing. U. Eckhoff,</i> <i>Landesumweltamt NRW, Essen</i> .....	7
Die Analytik von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und Benzol, Toluol, Xylol im Rahmen eines IKSR-Projektes <i>Dipl.-Ing. H.-G. Willemsen, M.-L. Krabbe, Th. Gerke</i> <i>Landesumweltamt NRW, Essen</i> .....	25
Wasser- und Bodenanalysen mit dem Dräger-Röhrchen-System (Manuskript lag zum Redaktionsschluß nicht vor) <i>Arnold, Drägerwerke AG, Krefeld</i> .....	41
Die Analytik der Phthalate in den Matrices der aquatischen Umwelt <i>Dr. Klaus Furtmann</i> <i>Landesumweltamt NRW, Essen</i> .....	43
Die Organisation der Probenvorbereitung im Hinblick auf nachfolgende Untersuchungsprogramme für Feststoffe <i>Dipl.-Ing. Johannes Bortlitz, Hattingen</i> .....	57
Arbeitsmethoden der mechanischen Probenvorbereitung für Feststoffe <i>Dipl.-Ing. Johannes Bortlitz, Hattingen</i> .....	89
Aufbau und Funktion von Gefriertrocknungsanlagen (Manuskript lag zum Redaktionsschluß nicht vor) <i>Steiner, Finn-Aqua, Hürth</i> .....	121
Neue und verbesserte Techniken zur verlustfreien und kontaminationsarmen Aufbereitung von Feststoffen <i>H. Pitsch, Retsch GmbH &amp; Co, Haan</i> .....	123
Optimierung der Anreicherung organischer Stoffe an XAD-4 Harz <i>Dipl.-Ing. H.-G. Willemsen</i> <i>Landesumweltamt NRW, Essen</i> .....	135

Die Extraktion von Kohlenwasserstoffen aus Feststoffen mit flüssigem CO <sub>2</sub> <i>Dr. A. Barrenstein, Dipl.-Ing. C. Thomas</i> <i>Landesumweltamt NRW, Essen</i> .....	155
Extraktion von Rüstungsaltslasten mit überkritischen Fluiden (Manuskript lag zum Redaktionsschluß nicht vor) <i>L. Helsefer, P. Brand, A. Semrau,</i> <i>AS Axel Semrau GmbH &amp; Co., Sprockhövel</i> .....	161
Extraktion und Reinigung der Extrakte zur Bestimmung der Dioxine aus Umweltproblemen (Manuskript lag zum Redaktionsschluß nicht vor) <i>Dr. A. Maulshagen</i> <i>Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik GmbH, Münster Roxel</i> .....	163
Die Bestimmung von Quadrol mittels HPLC <i>Univ.-Prof. Dr. J.K. Reichert, Dr. rer. nat. J. Lochtmann, Dipl.-Chem. I. Könen</i> <i>Wasserlaboratorien-Roetgen, Roetgen</i> .....	165
Die Analyse der extrahierbaren zinnorganischen Verbindungen als Gruppenparameter <i>Dr. M. Oberdörfer, Dipl.-Ing. K. Tünte</i> <i>Landesumweltamt NRW, Essen</i> .....	185
Liste der bisher erschienenen LUA-Materialien .....	203

**Feststoff- und Grundwasser-Probenahme  
- Anspruch und Wirklichkeit -**

**A. Barrenstein, U. Eckhoff**

**1. Strategien und Techniken zur Gewinnung von Feststoffen**

Probenahmen bei Altlasten sind für konkrete Untersuchungen im Rahmen von

- Gefährdungsabschätzung
- Sanierungsuntersuchungen
- Sanierungen
- Überwachungsmaßnahmen

durchzuführen.

Der Aussagewert einer Altlastenuntersuchung wird durch die Probenahme maßgeblich bestimmt. Bei der Probenahme entstandene Fehler lassen sich im Nachhinein nicht mehr ausgleichen. Bevor mit den Arbeiten im Gelände begonnen werden kann, sind Vorarbeiten zu leisten, die in einem Probenahmeprogramm zusammengefaßt werden sollten /1/.

Eine abgeschlossene Erfassung mit einer qualifizierten Auswertung aller vorhandenen Informationsquellen ist geeignet, Fehler zu minimieren.

Als Informationsquellen über die zu beprobende Verdachtsfläche können z.B.

- Pläne
- Karten
- Luftbilder
- Fotos
- Aufzeichnungen wie z. B. Betriebstagebücher
- Genehmigungsunterlagen
- Aussagen von Zeitzeugen

herangezogen werden.

Vor der Probenahme muß die Fragestellung der Untersuchung und der zu untersuchende Parameterumfang bekannt sein, damit die Arbeiten zielgerecht erfolgen können. Eine Ausweitung des Untersuchungsumfangs nach erfolgter Probenahme kann nur dann durchgeführt werden, wenn sichergestellt ist, daß die Probenahme auch in Bezug auf die hinzukommenden Parameter fehlerfrei ist. Überdies sind die zu treffenden Maßnahmen im Rahmen der Arbeitssicherheit festzulegen. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß eine Begehung der Verdachtsfläche vor Aufnahme der Arbeiten zusätzliche Informationen liefern kann.

Schadstoffe sind in der Regel nach Art und Konzentration heterogen in Alttablagerungen bzw. im Boden und Untergrund von Altstandorten verteilt. Auch die Umgebung der Verdachtsfläche kann durch mobilisierte Schadstoffe unterschiedlich stark beeinflusst sein.

Die Ausbreitung ist u.a. abhängig:

- von den Eigenschaften der Schadstoffe
- vom chemisch-physikalischen Milieu
- von der Bodencharakteristik

Um den dadurch bedingten Heterogenitäten Rechnung zu tragen müssen die Proben bezüglich der zu untersuchenden Merkmale (Meßgrößen) für die betrachtete Gesamtmenge bzw. eine Teilmenge ausreichend repräsentativ sein. Je nach Homogenität der Gesamtmenge sind also unterschiedlich viele Proben an bestimmten Stellen in ausreichender Menge zu entnehmen.

## **2. Anordnung der Probennahmestellen**

Die Anordnung der Probenahmestellen sollte unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte erfolgen:

- Spezieller Zweck der Untersuchung
- Matrixunterschiede
- frühere, bestehende Nutzung der Verdachtsfläche
- einzelfallbezogene Gegebenheiten
- Erkenntnisse aus dem abgestuften Konzept /1/

Bei unbekannter Schadstoffverteilung im Boden hat sich die Festlegung von Probepunktrastern bewährt, wobei die Untersuchungsergebnisse der Einzelprobe nur auf ein relativ begrenztes Umfeld um die Entnahmestelle übertragbar sind.

Das Raster sollte insbesondere auf:

- die Umstände des Schadstoffeintrags
- die vorhandene bzw. geplante Nutzung
- die Größe der Verdachtsfläche

abgestimmt werden.

Notfalls sollte das Probenahmeraster anhand der Informationen aus der Erstbewertung und der orientierenden Untersuchung, z. B. über die Lage von Anlagenkomponenten, Leitungen und Lagerbehältern, durch zusätzliche Probenahmestellen gezielt ergänzt werden. Differenzierte Rasterformen sind im Entwurf einer in Erarbeitung befindlichen Norm (ISO/CD 10381-1.2) aufgeführt. Diese Norm enthält in ihrem Entwurf jedoch nur Aussagen zur horizontalen Verteilung von Probenahmestellen. Bei punktförmigen Kontaminationen, wie z. B. bei undichten Tanks ist die Probepunktanordnung in einem polaren Raster zu empfehlen /1/. Die Probenahme erfolgt hier entlang von Profillinien, die in Nord-Süd und in Ost-West-Richtung ausgerichtet sind. Zur Verdichtung eines solchen polaren Probenahmernetzes können zusätzlich Profillinien zwischen die Hauptrichtungen gelegt werden. Die Größe der Kreisradien richtet sich nach der vermuteten Ausdehnung des punktförmigen Kontaminationsherdes. Die Beprobungstiefe ist in erster Linie von dem zu untersuchenden Wirkungspfad abhängig. Bei Bohrungen im Lockergestein, die zu Grundwassermeßstellen ausgebaut werden sollen, sind diese bis in den Grundwasserstauer abzutäufen und zu beproben.

Bei Feststoffen hat die Korn- bzw. Partikelgröße einen entscheidenden Einfluß auf das Mindestgewicht einer repräsentativen Probe. Entsprechende Zusammenhänge finden sich z. B. in der Norm DIN 18123, 04.84 und in der Richtlinie der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) PN 2/78. Darüber

hinaus hängt die Probenmenge von Art und Umfang der Untersuchung ab. Für chemische Untersuchungen von Feststoffen genügt im Normalfall eine Probenmenge von etwa 1 kg. Für geotechnische Untersuchungen (Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes) werden oft mehrere kg benötigt. In der Praxis ist die Probenmenge nach oben jedoch meistens durch das Probengewinnungsverfahren begrenzt. Zur Absicherung der Analyseergebnisse sollte eine entsprechend große Teilmenge der Probe als Rückstellprobe sichergestellt werden. Rückstellproben sind mindestens bis zur abschließenden Beurteilung der Untersuchungsergebnisse aufzubewahren. Dabei sind geeignete Bedingungen der Lagerung zur Vermeidung von Veränderungen einzuhalten.

Mit welchen Verfahren Proben von abgelagerten Fremdstoffen und von kontaminierten Böden zu gewinnen sind, hängt ab von:

- der Beschaffenheit des Untergrundes
- der zu erzielenden Tiefe
- der Partikelgröße
- der Probenmenge
- den zu untersuchenden Parametern

Die Auswahl des Probengewinnungsverfahrens sollte sich bei gleichem zu erzielenden Informationsgehalt an

- dem finanziellen Aufwand
- der Probenzahl
- den Arbeitsschutzerfordernissen

orientieren. Bei Bohrungen, die nicht auf eine bestimmte Tiefe begrenzt sind, sind Proben

- bei Schichtwechsel
- bei Auffälligkeiten

im übrigen in Tiefenintervallen von mindestens 1 m zu entnehmen. Mit Blick auf bestimmte Wirkungspfade können weitergehende Differenzierungen erforderlich sein. Aus einem durchgehend beprobten Profil zur Beurteilung einer belasteten Auffüllung für den Pfad Böden-Grundwasser können für eine erste orientierende Untersuchung wenige Proben gezielt ausgewählt und Teilmengen hiervon untersucht werden.

In erster Priorität sind diese Proben der Auffüllung mit wahrnehmbarer Belastung und Proben oberhalb vorhandener geringer wasserdurchlässiger Bodenschichten zu untersuchen. Sofern sich dabei auffällige Befunde ergeben, kann auf Restmengen dieser Proben sowie auf andere sichergestellte Tiefenproben zurückgegriffen werden, um die Art, Konzentration und Tiefenverlagerung der Belastung weiter einzugrenzen. Um aus dem genannten Material einer Einzelprobe handhabbare Menge für eine Laborprobe zu erhalten, kann die Probe z. B. durch "Aufkegeln" und "Vierteln" geteilt werden /2/. Aus geeigneten Einzelproben zusammengesetzte Durchschnittsproben können Analysenkosten verringern. Dies soll jedoch nur dann erfolgen, wenn die Untergrundverhältnisse ausreichend homogen sind oder die Fragestellung es zuläßt.

Grundsätzlich ist zu achten, daß nicht zu viele Einzelproben gemischt werden, da die eventuell in einer Probe vorliegenden höheren Stoffgehalte durch die Verdünnung mit chemisch inertem Probenmaterial in der Durchschnittsprobe sonst nicht mehr analytisch bestimmbar sind. Das Erstellen von Durchschnittsproben sollte unter gleichbleibenden Bedingungen im Labor erfolgen, da dort ein kontrolliertes Arbeiten möglich ist. Grobe Partikel, die sich bei den Analysenbedingungen chemisch inert verhalten (z. B. Kies,

Gerölle) sollten aussortiert werden. Ihr Trockenmassenanteil an der Probe ist jedoch festzuhalten.

Sehr große Bestandteile (größer 10 cm) des Feststoffes müssen vor Ort beurteilt werden. Enthalten sie umweltrelevante Stoffe, sind sie zu zerkleinern und repräsentative Anteile zu beproben. Auch in diesem Fall ist eine Massenabschätzung vorzunehmen und zu protokollieren.

Jede Probenahme sollte bereits im Gelände z. B. in Form eines Protokolls beschrieben werden um die Proben räumlich und zeitlich exakt einzuordnen, den Zustand und die Beschaffenheit der Proben unmittelbar nach Entnahme festzuhalten und eventuelle Beeinflussungsmöglichkeiten abschätzen zu können.

Dabei ist jeder Probe ein Probenahmeprotokoll zuzuordnen. In der Praxis werden die nachfolgenden wesentlichen Daten häufig nicht ausreichend dokumentiert:

- Wetterverhältnisse
- Werte der Vor-Ort-Parameter
- Probenmenge/-volumen
- verwendete Probenahmegeräte einschließlich Material
- Proben-/Bodenansprache u.a. nach Norm DIN 4023, Korngröße, Feuchte, Konsistenz, Abfallanteil etc.
- Schichtenverzeichnis bei Bohrungen, Sondierungen und Schürfen z. B. nach DIN 4022
- Probenteilung

Die Erfahrung aus der Praxis von Altlastenuntersuchungen haben gezeigt, daß sowohl die Durchführung der Probenahme als auch die Dokumentation häufig erhebliche Mängel aufweist. Eine qualifizierte Bewertung wird damit unmöglich. Um solche Fehler zu vermeiden, sollte bereits in der Ausschreibung für ein Gutachten zur Untersuchung von Altlastenverdachtsflächen eine qualifizierte Probenahme gefordert werden. Gutachten die o.g. Mängel aufweisen, sollten vom Auftraggeber zurückgewiesen und dem Gutachter zur kostenneutralen Nachbesserung übergeben werden /2/.

### **3. Bau und Ausbau von Grundwassermeßstellen**

In diesem Beitrag werden Fragen des Arbeitsschutzes nicht behandelt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß beim Bau von Meßstellen, bei der Probenahme usw. über die im Baugewerbe üblichen Arbeitsschutzmaßnahmen hinaus weitere Maßnahmen erforderlich werden können (z.B. bei Ausgasungen).

### **4. Bohrverfahren**

Die zur Errichtung der Meßstellen notwendigen Bohrungen sollten, wenn immer von den geologischen Gegebenheiten her möglich mit Trockenbohrverfahren niedergebracht werden. Auch der Einsatz von Trinkwasser, Rohwasser bzw. Druckluft bei Rotary-Bohrungen zur Spülung und zum Austrag des Bohrgutes kann die Beschaffenheit des zu beprobten Grundwassers (z. B. durch Belüftung) vorübergehend verändern. Spülzusätze dürfen auf keinen Fall die Beschaffenheit des Grundwassers beeinflussen. Wenn sie aus

bohrtechnischen Gründen unvermeidbar sind, müssen sie also vollständig aus der Meßstelle, dem Ringraum und dem umgebenden Grundwasserleiter entfernt werden. Auf keinen Fall sollten jedoch Cellulosederivate verwendet werden, da diese mikrobiell im Grundwasser abgebaut werden und deshalb eine Veränderung des gesamten hydrochemischen Milieus bewirken.

Zur Dokumentation und für die Bestimmung der hydromechanischen Eigenschaften (bei Lockergestein die Kornverteilung) und der chemisch-mineralogischen Eigenschaften der Feststoffe des Grundwasserleiters ist eine ausreichende Zahl von Proben des Bohrgutes zu entnehmen. Untersuchungen des Bohrgutes aus dem Bereich des Grundwasserleiters können weitere Aufschlüsse über dort angereicherte Schadstoffe ergeben. In Kluftgrundwasserleitern muß beim Niederbringen von Bohrungen (z. B. mit Druckluftspülungen) darauf geachtet werden, daß Wasserzutritte beim Bohrfortschritt erkannt und im Schichtenverzeichnis dokumentiert werden, um die Ausbaulänge daran auszurichten /1,3/.

## **5. Meßstellenausbau**

Die Meßstellen sollen mit Filterrohr bzw. Vollrohr (DN 125) ausgebaut werden. Dazu empfiehlt es sich, die Bohrungen mit einem Durchmesser von min. 300 mm auszuführen. Unter bestimmten Bedingungen können die Meßstellen zur Senkung der Kosten auch mit DN 50-Filterrohre bzw. Vollrohr ausgebaut werden. Bei der Festlegung des Ausbaudurchmessers ist die Transmissivität zu berücksichtigen, damit das Grundwasser mit einer Förderleistung von wenigstens 0,1 L/s abgepumpt werden kann, ohne eine zu große Absenkung des Grundwasserspiegels in der Meßstelle zu bewirken. Gene-

rell soll die Filterstrecke über die gesamte grundwassererfüllte Mächtigkeit - vom höchsten zu erwartenden Grundwasserstand bis zur Grundwasserunterfläche - reichen. Dabei ist darauf zu achten, daß das untere Ende des Filterrohres mit einem Kappenverschluß versehen wird und - mit Sumpfrohr - im Niveau der Grundwasserunterfläche endet. Mit Abstandhaltern kann die Zentrierung der Verrohrung im Ringraum erreicht werden. Der Ringraum ist mit geeignetem Filterkies zu füllen, dessen Körnung gemäß DIN 4924 auf die Eigenschaften des Grundwasserleiters abzustimmen ist. In Bereichen von linsig ausgebildeten Schluffeinlagerungen sollte der Ringraum mit feinsandigem Filtermaterial verfüllt und nicht mit Abdichtungsstrecken versehen werden, um auch aus diesen Schichten ein Grundwasserzutritt in die Meßstelle zu ermöglichen. Die Schlitzweite des Filterrohres ist hierauf abzustimmen.

Als Material für die Verrohrung und die Abstandhalter wird häufig PVC eingesetzt. Bei belasteten Grundwässern mit chlorierten Kohlenwasserstoffen treten häufig Wechselwirkungen auf, die die zu messenden Stoffkonzentrationen beeinflussen können. Nach dem Ausbau ist die Grundwassermeßstelle nach Lage und Höhe einzumessen. Bezugspunkt für deren Höhe ist die Rohroberkante.

## **6. Klarpumpen**

Nach der Fertigstellung der Meßstelle muß vor der ersten Entnahme einer Probe ausreichend lange klargepumpt werden, um das Grundwasservolumen das evtl. durch den Bau der Meßstelle in seiner Beschaffenheit beeinflusst worden ist, aus dem Zustrombereich der Meßstelle zu entfernen. Abhängig von der Ergiebigkeit des Grundwasserleiters und von dem angewandten

Bohrverfahren kann dies mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Dieser Pumpvorgang sollte bis zur Leitfähigkeitskonstanz fortgesetzt werden. Ein detailliertes Pumpenprotokoll mit Angaben zur Absenkung des Grundwasserspiegels in der Zeit und als Funktion des geförderten Volumenstroms sowie zum Wiederanstieg soll Hinweise auf hydraulische Kennwerte des Grundwasserleiters liefern.

## **7. Abpumpen der Meßstelle vor der Beprobung**

Aus dem Pumpprotokoll kann abgeleitet werden, mit welcher Förderleistung das Abpumpen vor und bei der Beprobung betrieben werden muß. Es ist sicherzustellen, daß mindestens das doppelte Volumen abgepumpt wird, das dem wassererfüllten Volumen von Verrohrung und Ringraum entspricht. Vor jedem Abpumpen und während der Beprobung ist die Lage des Grundwasserspiegels einzumessen.

## **8. Entnahme der Grundwasserprobe**

Zur Dokumentation der Probenahme muß ein Probenahmeprotokoll angefertigt werden. Durch das Abpumpen vor der Beprobung nehmen in der Regel die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur und der pH-Wert des geförderten Grundwassers relativ gleichbleibende Werte an. Sofern die Leitfähigkeitskonstanz nicht erreicht wird, ist dies im Probenahmeprotokoll zu vermerken. Auch Schwankungen anderer Parameter können für die spätere Interpretation von Interesse sein. Die Förderleistung soll während der Beprobung so groß gehalten werden, daß nach Möglichkeit die Absenkung des

Grundwasserspiegels in der Meßstelle weniger als 10 % der Grundwassermächtigkeit beträgt. Zur Entnahme der Proben und zum Abpumpen sind Unterwasserpumpen (Tauchmotorpumpen, Hubkolbenpumpen, Schwingkolbenpumpen) einzusetzen. Die unterschiedliche Ergiebigkeit des Grundwasserleiters bzw. der Meßstelle macht es erforderlich, Unterwasserpumpen mit Förderleistungen zwischen 0,1 L/s und 5 L/s bereitzuhalten. Die Befüllung der Probenflaschen soll nicht aus dem Förderschlauch, sondern aus einem Schlauch mit geringerem Querschnitt erfolgen, der über entsprechende Verbindungsstücke mit dem Förderschlauch verbunden ist und ständig mit gefördertem Grundwasser gespült wird. Zur Befüllung wird dieser Schlauch bis auf den Flaschenboden eingetaucht. Nach dem Volllaufen sollen die Flaschen kurze Zeit überlaufen und, nach langsamen Herausziehen des Schlauches, sofort verschlossen werden.

In bestimmten Fällen empfiehlt es sich, neben den Mischwasserproben aus der gesamten Grundwassermächtigkeit zusätzlich Schöpfproben zu nehmen, z. B. zur Entnahme von Proben von der Grundwasseroberfläche, auf der aufschwimmende Phasenkörper zu vermuten sind. (Mittels Schöpfen werden keine Grundwasserproben entnommen, die als repräsentativ für die gesamte Grundwassermächtigkeit anzusehen sind. Die zugehörigen Konzentrationsmeßwerte müssen als solche deutlich gekennzeichnet und auch entsprechend bewertet werden).

Was für das Material der Verrohrung der Meßstellen gilt, gilt auch für das Material der Entnahmegerate. Es dürfen weder Stoffe an das Grundwasser abgegeben, noch Stoffe aus dem Grundwasser am Material der Geräte adsorbiert werden. Für Pumpen und Schläuche hat sich die Verwendung von Edelstahl bzw. Teflon als günstig erwiesen. Es ist bei wiederholtem Einsatz

darauf zu achten, daß durch die Benutzung der Entnahmegerate keine Verunreinigungen eingeschleppt oder verschleppt werden. So sollte beispielsweise die vermutlich am stärksten belastete Meßstelle als letzte beprobt werden. Sorgfältiges Spülen von Probenahmegeräten mit kaltem Wasser bzw. der Ersatz verschmutzter Schläuche ist selbstverständlich. Die Abgase der betriebenen Generatoren, die für den Pumpbetrieb eingesetzt werden, sind vom Entnahmeort fernzuhalten. Auch andere "Emissionen" (z. B. Treib- oder Schmierstoffe, Reinigungsmittel) der Entnahmegerate dürfen nicht in Kontakt mit dem zu beprobenden Grundwasser kommen.

Zur Gewinnung von tiefenspezifischen Grundwasserproben war in früherer Zeit der Einsatz von Einzelmeßstellen mit unterschiedlicher Ausbautiefe üblich; d.h. es wurden mit großem Kostenaufwand mehrere Bohrungen in die zu untersuchenden Tiefen abgetäuft und teilverfiltert ausgebaut. Die Gewinnung von Grundwasserproben aus verschiedenen Tiefen - entsprechend der Anzahl der Meßstellen - war somit bei einem schlechten Auflösungsvermögen der hydrochemischen Parameter möglich.

Eine ebenfalls aus dieser Zeit stammende Variante ist der Ausbau einer Bohrung zu einer Meßstelle, die es erlaubt tiefenspezifisch beprobt zu werden, indem der Aquifer mit Hilfe einiger Tonsperren in mehreren Bereiche unterteilt wird. Diese Ausbauvariante zeichnet sich durch mangelnde Flexibilität und ein geringes Auflösungsvermögen aus.

Die flexibelste tiefenspezifische Probenahmetechnik stellt nach wie vor die Beprobung mit Hilfe eines Doppelpackers dar; d.h. eine Meßstelle wird durchgehend verfiltert, möglichst als DN 125 (= 5") ausgebaut, und kann problemorientiert tiefenspezifisch beprobt werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß bei Ausbautiefen über 20 m unter Grundwasseroberkannte die

Gefahr eines hydraulischen Kurzschlusses besteht. Das bedeutet, daß auf Grund spezieller hydromechanischer Gegebenheiten das Grundwasser gewissermaßen wie bei einem "Wasserfall" von der Grundwasseroberkante bis zum Grundwasserstauer durch die Meßstelle strömt und somit die hydrochemische Schichtung innerhalb der Meßstelle vermischt. In diesem Fall ist eine tiefenspezifische Grundwasser-Probenahme mit entsprechendem Auflösungsvermögen unmöglich.

Abhilfe schafft nur noch der Bau einer neuen Meßstelle mit dem Ausbau zu einer "Multi-Level-Meßstelle". Hier werden kleine Kiesklebefilter an einem Führungsrohr in die später zu beprobenden Tiefen positioniert. Das ist derzeit bis zu einer Tiefe von ca. 100 m möglich. Von jedem Kiesklebefilter führt ein Schlauch aus der entsprechenden Tiefe an die Geländeoberkante. Dieses ermöglicht eine simultane Beprobung aller Tiefen. Die Einsatzgrenzen dieser Meßstellentechnik liegt bei einem Flurabstand von ca. 8 m, da bei dieser Technik nur Saugpumpen eingesetzt werden können. Die Erfahrung zeigt, daß bereits bei der Ausschreibung der Bohrung sowie der anschließenden Analytik gravierende Mängel auftreten. Es ist unbedingt zu vermeiden, daß der Bohrunternehmer im Gelände die Bohrung ohne die persönliche Anwesenheit des Auftraggebers durchführt. Außerdem ist im Gelände darauf zu achten, daß ein qualifiziertes Protokoll den Fortgang der Trockenbohrung dokumentiert, so daß bei jedem Schichtwechsel mindestens jedoch nach laufenden Bohrmeter eine Feststoffprobe gewonnen wird. Die Probenahme sollte im Hinblick auf die Feststoffuntersuchung bereits dem analytisch-chemischen Parameterumfang angepaßt sein. Dieses bedeutet, daß der Einsatz von 2-L-Weithals-Braunglasschliffflaschen unumgänglich ist. Es ist zu bedenken, daß Feststoffproben aus Bohrungen ein Unikat darstellen.

Auch die Qualität des Bohrgestänges und der Verrohrung muß durch den Auftraggeber im Gelände in Augenschein genommen werden. Nach erfolgter qualifizierter Grundwasser-Probenahme und durchgeführter Analytik sind alle Meßdaten einer Plausibilitätskontrolle zu unterziehen. Diese Plausibilitätskontrolle sollte nicht nur matrixbezogen sondern auch matrixübergreifend durchgeführt werden.

## **9. Der Aufbau des Meßstellennetzes und das abgestufte Untersuchungskonzept**

Die orientierende Untersuchung beginnt im Unterstrom einer Verdachtsfläche. Die orientierende Untersuchungsphase ist zweistufig angelegt:

In der ersten Stufe der Untersuchungsphase soll mit der Beprobung und Untersuchung des Grundwassers aus dem Unterstrom der Verdachtsfläche begonnen werden. Das unterstromige Grundwasser, gewonnen aus dem Randbereich der Verdachtsfläche, ist bezüglich der hydrochemischen Parameter ( $O_2$ , pH,  $E_H$  und Leitfähigkeit) auf eine verändertes hydrochemisches Milieu zu überprüfen. Hier weisen höhere oder veränderte Stoffkonzentrationen im Vergleich zur Umgebung auf einen möglichen Stoffeintrag hin.

In der zweiten Stufe der Untersuchungsphase soll durch den Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen Oberstrom und Unterstrom der Verdachtsfläche geklärt werden, ob ein Stoffeintrag aus der Altablagerung oder dem Altstandort das Grundwasser (nachteilig) beeinflusst. Diese zweite Stufe der orientierenden Untersuchung wird also nur dann notwendig, wenn die

Grundwasserbeschaffenheit im Unterstrom höher Konzentrationen an gemessenen Wasserinhaltsstoffen als im Oberstrom aufweist.

Bei voraussichtlich hoher Belastung des Grundwassers sollte zusammen mit den Meßstellen im Unterstrom auch die Vergleichsmeßstelle im Oberstrom unter Berücksichtigung der hydrogeologischen Gegebenheiten, insbesondere der Grundwasserfließrichtung im Trockenbohrverfahren erbohrt und gemäß der Grundwassermächtigkeit unter Berücksichtigung der Hydromechanik ausgebaut werden. Das bei der Bohrung anfallende Bohrgut ist unbedingt mindestens je laufenden Bohrmeter als Mischprobe sachgerecht in Braunglasweithals-schliffflaschen einschließlich der Rückstellproben zu sichern. Sollten im Bohrprofil Schichtenwechsel auftreten, so sind diese bei der Beprobung des Feststoffes gesondert zu berücksichtigen.

Es ist zu bedenken, daß die Lage einer Meßstelle bei der Beprobung die aktuelle Beschaffenheit des Grundwassers der Verdachtsfläche nur an einem Punkt und zum Zeitpunkt der Beprobung aufzeigt. Sogenannte Retardationseffekte (Zeitverzögerungseffekte) bedingt durch die Wechselwirkung des Schadstoffes mit dem Festkorngerüst, sind nur durch eine Mehrfachbeprobung - verteilt über einen entsprechenden Zeitraum - abzuschätzen.

Der Abstand der Meßstelle vom Rand der Verdachtsfläche sollte möglichst kleiner als 10 % der Fließstrecke des Grundwasser unterhalb der Verdachtsfläche sein. Im Unterstrom genügt eine einzelne Meßstelle, wenn die Ausdehnung der Verdachtsfläche senkrecht zur Grundwasserfließrichtung kleiner als 100 m ist. Bei Breiten über 100 m sind erst bei Breiten-/Längenverhältnissen über 3 : 1 weitere Meßstellen im unterstromigen Randbereich sinnvoll. Der Abstand der Vergleichsmeßstellen im Oberstrom sollte ca. 40 - 60 % der Fließstrecke des Grundwassers unterhalb der Ver-

dachtsfläche betragen. Die Meßstellen sollten entsprechend den hydrogeologischen und hydromechanischen Gegebenheiten zu 5" - in Ausnahmefällen zu 2" - Meßstellen ausgebaut werden. Spezielle Meßstellentypen wie sogenannte Multi-Level-Meßstellen sind nach Bedarf und Fragestellung zu errichten. Es ist zu bedenken, daß häufig die Transmissität den Ausbaudurchmesser bestimmt. Überdies muß vor der ersten Entnahme von Wasserproben ausreichend klargepumpt werden. Zur Entnahme der Proben und zum Abpumpen sind Unterwassertauchpumpen einzusetzen. Sie sind grundsätzlich den sogenannten Saugpumpen vorzuziehen.

Nach erfolgter, sachgemäßer Beprobung des Grundwassers in der orientierenden Untersuchung im Unterstrom sind die Grundwasserproben auf sog. Summenparameter (z. B. DOC) und Gruppenparameter (z. B. KW, AOX, POX) sowie ein GC-FID-/ECD-Screening auf der organisch-analytischen Seite durchzuführen.

Auch Biotests wie der Daphnientest oder der Leuchtbakterientest geben Auskunft über vorhandene Querempfindlichkeiten von Schadstoffen. Andere Parameter besitzen Indikatorfunktion. So weisen erhöhte Konzentrationen von Chlorid und Sulfat auf z. B. Bauschuttdeponien hin. Ammonium, Bor und Kalium geben Hinweise auf Hausmüllablagerungen. Nach dieser orientierenden Untersuchung dient das Detailuntersuchungsprogramm dazu, die festgestellte Grundwasserbelastung näher einzugrenzen. Ziel des Detailuntersuchungsprogrammes ist es, einerseits die für die Grundwasserbelastung entscheidenden Parameter zu ermitteln und für die Beurteilung der Verunreinigung des Grundwassers sowie ggf. die Sanierungsuntersuchung einzugrenzen, andererseits einen Überblick über die Beschaffenheit des Grundwasserraumes im Ober- und Unterstrom der Verdachtsfläche zu erhalten.

Die Parameter der ersten Untersuchungsstufe sind auf jeden Fall in die Detailuntersuchung mit aufzunehmen /3/.

## **9. Literatur:**

- /1/ Probenahme bei Altlasten,  
LWA Materialien Nr. 1/91
  
- /2/ Hinweise zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten,  
Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NRW 1991
  
- /3/ Leitfaden zur Grundwasseruntersuchung bei Altablagerungen und Altstandorten,  
LWA Materialien Nr. 7/89

**Die Analytik von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) und Benzol, Toluol, Xylol (BTX) im Rahmen eines Projektes der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins (DK), der Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke (ARW), der Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR) und der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins gegen Verunreinigung (IKSR)**

**H.-G. Willemsen, M.-L. Krabbe, Th. Gerke**

**1. Einleitung**

Um die vielfältigen Aktivitäten der mit der Qualität des Rheinwassers beschäftigten Institutionen besser koordinieren zu können, wurde im Auftrag der genannten Institutionen ein Forschungsvorhaben an das Engler-Bunte-Institut (EBI) in Karlsruhe vergeben.

Der Titel des Vorhabens lautete: "Vorkommen wichtiger organischer Mikroverunreinigungen im Rhein unter Berücksichtigung des Zusammenhangs Einzelstoffanalytik und Summenparameter sowie der Trinkwasserrelevanz" /1/. Als Vertragspartner des EBI war das Landesamt für Wasser und Abfall NW (LWA) für die Analytik der LHKW und BTX zuständig. Als Bestimmungsmethode wurde die Dampfraumanalytik (HS-GC) nach DEV F5 und F9, DIN 38407, Teil 5 bzw. Teil 9 gewählt.

Die Untersuchungen begannen im November 1988 und endeten im Dezember 1991. Analysiert wurde in der Wasserkontrollstation Rhein-Nord des LWA in Kleve-Bimmen.

## **2. Probenahme**

An 10 Meßstellen am Rhein und einer Meßstelle am Main wurden wöchentlich Stichproben von einem Probenehmer des EBI oder durch die Betreiber der Meßstellen genommen. Die Meßstellen waren in Öhningen (Schweiz), Village-Neuf (Frankreich), Seltz (Frankreich), Karlsruhe, Worms, Mainz, Bischofsheim am Main, Koblenz, Düsseldorf, Lobith (Niederlande) und Kleve-Bimmen (Abb. 1). Die Proben wurden in 14-tägigem Rhythmus zum LWA nach Düsseldorf geliefert und von dort zur Meßstation Kleve-Bimmen weitergeleitet.

Anfangs wurden vor Ort Doppelproben in Autosampler-Vials abgefüllt. Nach einer Sonderuntersuchung (s.u.) wurden die Proben luftblasenfrei und gekühlt in Glasflaschen mit Glas-Schliffstopfen transportiert.

## **3. Methode**

Für die Analyse standen ein HS-250-Autosampler und ein Vega-6000-Gaschromatograph von Carlo Erba sowie ein PC mit der Integrator-Software Maxima (Millipore) zur Verfügung. Zunächst an der Meßstelle, später im Labor in Bimmen wurden 5 ml der unfiltrierten Wasserprobe in 10-ml-Rollrandflaschen pipettiert. Die Gefäße wurden sofort mit aluminiumkaschierten

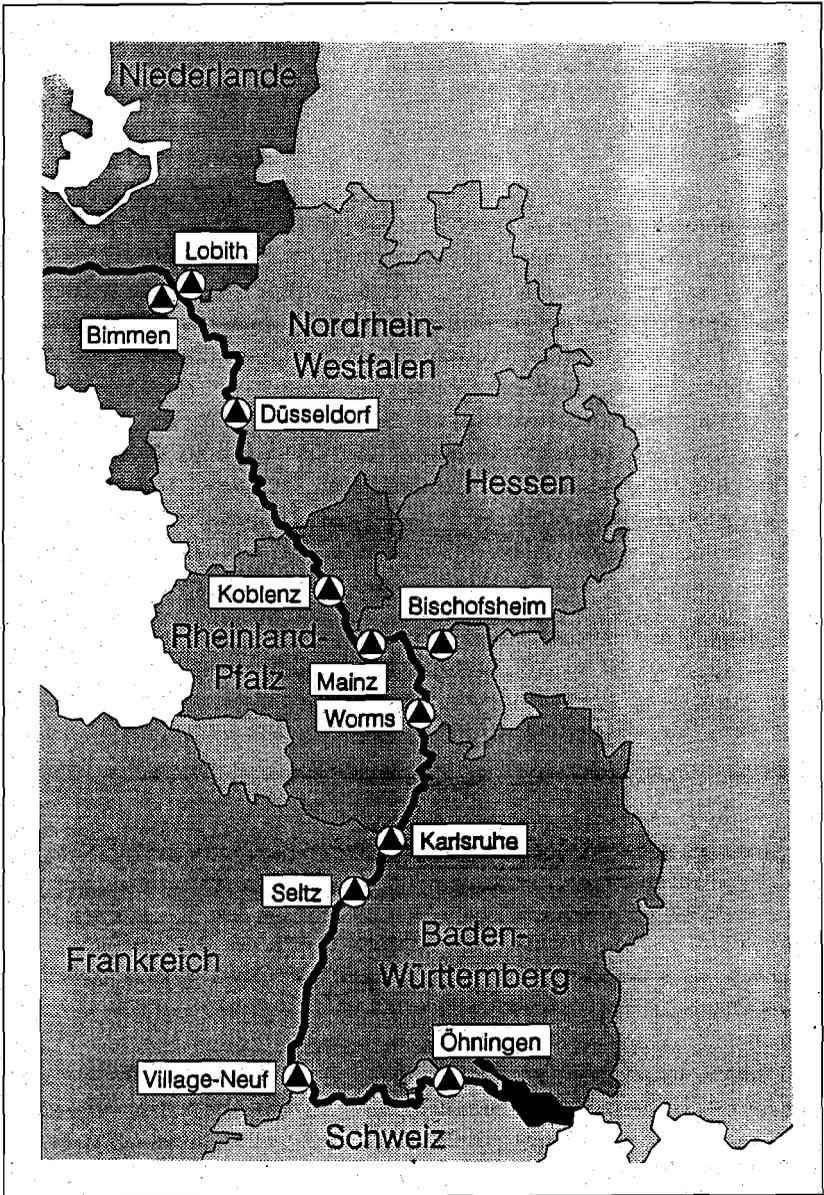


Abb. 1: Karte der Meßstationen

Septa und Aluminium-Bördelkappen verschlossen. Als Lösungsvermittler zur Herstellung der Kalibrier-Standards wurde N,N-Dimethylacetamid (DMA) verwendet. Um ähnliche Bedingungen bei den Standardlösungen und Proben herzustellen, wurde den Proben bis Mitte 1989 DMA zugesetzt. Da jedoch keine Unterschiede der Meßergebnisse mit oder ohne Zugabe von DMA auftraten, sah man davon ab.

Im Autosampler wurden die Proben auf 70°C erwärmt und vor der Bestimmung mindestens eine Stunde lang temperiert. Injiziert wurden 1,5 ml aus dem Dampfraum. Die Trennung erfolgte nach Säulen-Split auf zwei verschieden polaren Trennsäulen. Detektiert wurde an beiden Säulen mit je einem ECD und einem FID in Tandem-Kopplung. Die gaschromatographischen Bedingungen sind in Tab. 1 aufgeführt, Tab. 2 enthält die untersuchten Substanzen, ihre unteren Anwendungsgrenzen sowie die Retentionszeiten auf zwei Säulen.

Tab. 1: Gaschromatographische Bedingungen

Autosampler	Carlo Erba HS 250
Temperierbad	70 °C; 1 h
Spritztemperatur	60 °C
Einspritzvolumen	1,5 ml
Gaschromatograph	Carlo Erba GC 6000 Vega Series 2
Trennsäulen	PEG 50 m; 0,32 mm; 0,3 µm DB 5 60m; 0,32 mm; 1 µm
Split	1/10
Injektortemperatur	150 °C
Temperaturprogramm	40 °C 15 min, 3 °C/min bis 160 °C 10 min
Detektortemperatur	350 °C
Detektoren	ECD/FID-Tandemkopplung
Brenngase für FID	Wasserstoff 90 kPa synth. Luft 100 kPa
Make-up-Gas für ECD	Stickstoff 120 kPa
Trägergas	Stickstoff 90 kPa

Tab. 2: Untersuchte Substanzen, untere Anwendungsgrenzen,  
Retentionszeiten

Substanz	untere Anwendungsgrenze ( $\mu\text{g/l}$ )	Retentionszeit DB 5 (min)	Retentionszeit PEG (min)
Frigen 113	5,0	4,55	4,82
1,1-Dichlorethen	1,0	5,38	5,41
Dichlormethan	1,0	5,47	9,41
trans-1,2-Dichlorethen	5,0	5,90	7,26
1,1-Dichlorethan	5,0	6,10	7,87
cis-1,2-Dichlorethen	5,0	6,64	n.d.
Trichlormethan	0,1	6,85	14,47
1,1,1-Trichlorethan	0,1	7,58	7,75
1,2-Dichlorethan	5,0	7,58	18,55
Tetrachlormethan	0,1	8,10	7,75
1,2-Dichlorpropan	10,0	8,73	16,02
Trichlorethen	0,1	9,50	12,43
Bromdichlormethan	0,1	9,78	26,85
1,1,2-Trichlorethan	0,5	13,94	30,54
Dibromchlormethan	0,1	16,07	31,43
Tetrachlorethen	0,1	17,80	14,13
1,1,1,2-Tetrachlorethan	0,1	23,37	30,35
Tribrommethan	0,1	26,30	34,71
1,2,3-Trichlorpropan	1,0	27,87	34,82
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0,1	28,17	35,78
Benzol	5,0	8,05	9,70
Toluol	5,0	13,64	15,15
Chlorbenzol	5,0	22,71	28,78
Ethylbenzol	5,0	24,87	24,55
m-Xylol	5,0	25,51	25,55
p-Xylol	5,0	25,51	25,11
o-Xylol	5,0	26,91	27,62

Die Chromatogramme wurden mit einem Vier-Kanal-A/D-Wandler unter Maxima aufgezeichnet. Die Peakerkennung wurde in allen Chromatogrammen optisch überprüft und ggf. korrigiert. Das System wurde nach der externen Standardmethode über das Gesamtverfahren kalibriert. Dazu wurden vier Lösungen mit äquidistanten Konzentrationsniveaus der LHKW und BTX benutzt. Die Eichgeraden wurden nach jeder Standard-Analyse aus

acht Eichpunkten neu berechnet, jeweils den zwei jüngsten Analysen der vier Konzentrationsniveaus. Bei diesem Verfahren kann man die Korrelationskoeffizienten der neu berechneten Eichgeraden als Prüfwerte für die Qualität der letzten Standard-Analyse verwenden.

Im Dialog können die Werte neu berechnet werden. Meßwerte für Substanzen, die nur an einer Säule identifiziert waren, wurden verworfen. Wenn sich die Konzentrationsangaben bei Doppelproben um weniger als 10% unterschieden, wurde der Mittelwert gebildet, sonst der niedrigere Wert angegeben.

#### **4. Analytische Qualitätssicherung**

Zur Überprüfung der Probenahme wurde dem EBI-Probennehmer vom LWA in regelmäßigen Abständen Blindwasser übergeben. Dieses Blindwasser wurde nach einem festgelegten Plan in unterschiedlichen Zeitabständen gemeinsam mit den Proben abgefüllt. Restliches Blindwasser wurde beim LWA wieder der Analytik zugeführt. Kontaminationen bei der Probenahme bzw. der Probenahmestelle konnten so ermittelt werden.

Bei internen Vergleichsuntersuchungen des LWA wurden in drei Gaschromatographie-Laboratorien synthetische Proben gemessen (Tab. 3). Diese Ringversuche wurden von der AQS-Fachabteilung des LWA überwacht. Die drei Labors verwendeten verschiedene Säulenkombinationen und z.T. auch unterschiedliche Geräte. Die Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen nahm zusätzlich am DIN-NAW-Ringtest "Benzol und Homologe im Wasser" teil (Tab. 4).

Tab.3: Resultate interner Ringversuche des LWA (LHKW und BTX)  
Konzentrationen in µg/l

Substanz	Mittelwert	Labor 1	Labor 2	Labor 3
Dichlormethan	15,3	15,5	12,1	17,3
Trichlormethan	1,5	1,6	1,4	1,8
Trichlorethen	1,0	1,0	0,8	1,3
1,1,1,2-Tetrachloethan	0,7	0,8	0,8	0,5
Benzol	4,1	3,8	4,2	0,0
Ethylbenzol	4,2	3,6	4,3	4,9
p-Xylol	4,5	4,1	4,2	5,6

Tab.: 4 DIN-NAW-Ringtest „Benzol und Homologe in Wasser“  
Konzentrationen in µg/l

Substanz	Sollwert	Mittelwert	LWA	Vgl.-Stdabw.
Benzol	5,9	5,6	4,8	0,88
Toluol	11,7	9,4	8,4	1,84
o-Xylol	9,7	7,7	6,8	1,57
Ethylbenzol	5,9	4,8	4,1	1,11

## 5. Sonderuntersuchung

Die aluminiumkaschierten Septa hatten sich bei Voruntersuchungen als geeignet erwiesen, da keine Blindwerte auftraten. In Bimmen trafen jedoch häufig Gefäße ein, deren Verschlüsse sich leicht drehen ließen, möglicherweise weil die Aluminium-Bördelkappen während des langen Transports ermüdeten. Solche Proben wurden wegen wahrscheinlicher Verluste verworfen.

Im Herbst 1990 wurde eine Sonderuntersuchung zur Optimierung der Probenahme durchgeführt. An den Meßstationen Öhningen, Village-Neuf, Seltz und Karlsruhe wurden gekühlt transportierte Standards in jeweils zwei Headspace-Gefäße sowie in zwei Glasflaschen mit Schliff abgefüllt. Diese Proben wurden gekühlt nach Bimmen transportiert und dort untersucht.

Allein der Transport und das Öffnen des Standardkolbens zum Abfüllen der Proben führten zu Verlusten. Die vor Ort abgefüllten Standard-Proben wiesen ebenfalls Verluste gegenüber dem Sollwert auf. Die Transportverluste waren bei Proben in Glasflaschen geringer als bei Proben in Autosampler-Gefäßen (Abb. 2). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Proben ab 1991 in Glasflaschen mit Glasstopfen transportiert und erst im Labor in Autosampler-Vials gefüllt.

## 6. Ergebnisse

Die Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens ergaben, daß neben Trichlormethan nur Dichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1.1.1 Trichlorethan regelmäßig auftreten. Die BTX konnten mit der statischen Dampfdruckanalyse nicht nachgewiesen werden. Die Chloroformbelastung stammt überwiegend aus den Abwässern der Zellstoff- und Papierindustrie. Eine weitere bedeutende Einleitungsquelle am Rhein stellen die Abwässer der chemischen Industrie dar. Die Bedeutung der Stoffgruppe der LHKW in Oberflächengewässern nimmt ab. Die Chloroform-Konzentrationen sind im Berichtszeitraum deutlich zurückgegangen (Abb. 3).

Insgesamt haben die meisten flüchtigen Stoffe aufgrund ihrer leichten Verdampfbarkeit nur eine kurzzeitige regionale Bedeutung.

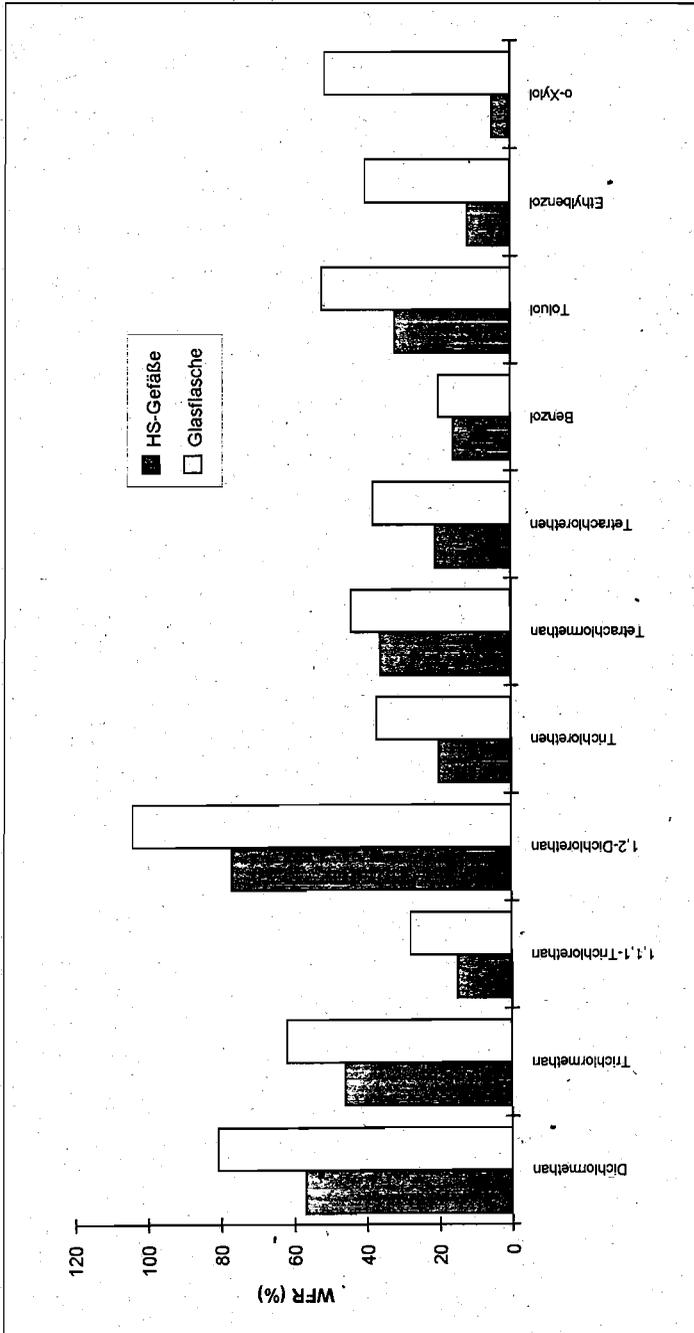


Abb. 2: Vergleichsmessung HS - Gefäß/Glasflasche

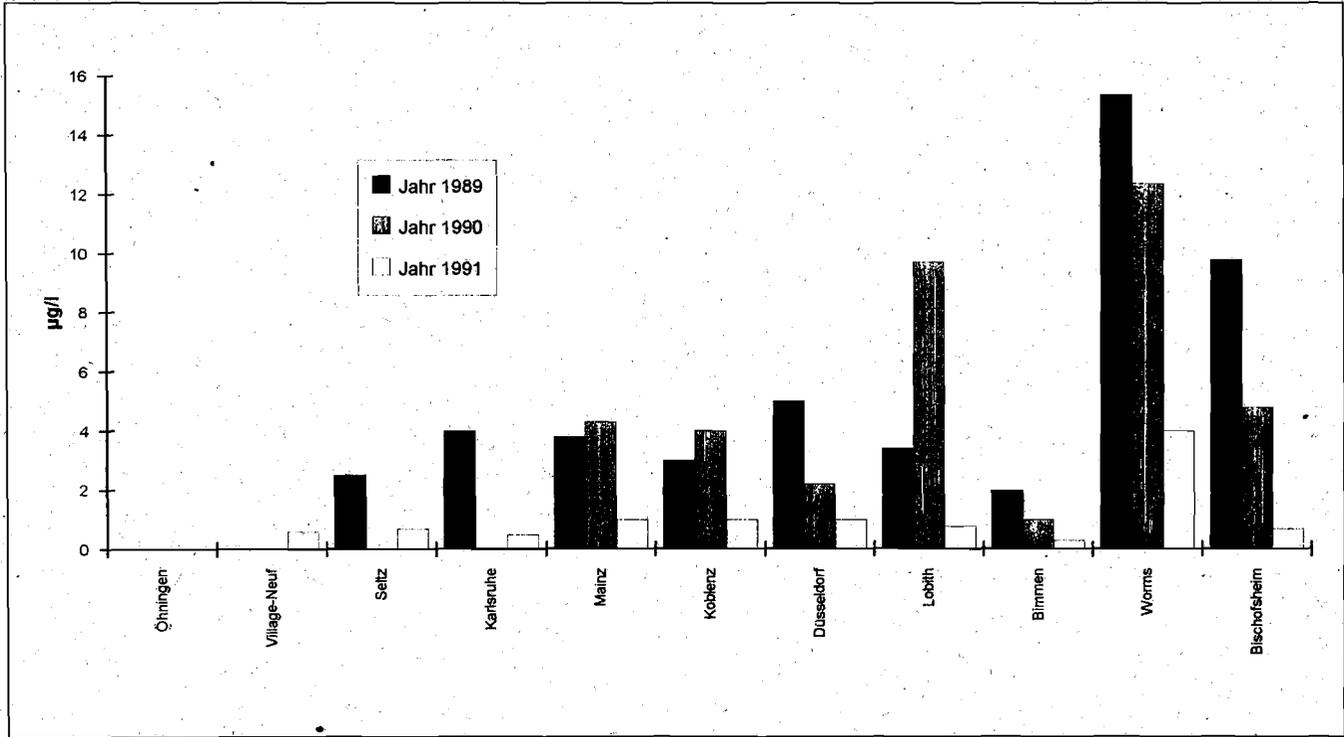


Abb. 3: Trichlormethan-Maximalkonzentration

## 7. Folgerungen

Um kurzzeitige Belastungen durch leichtflüchtige Substanzen besser erfassen zu können, wurde in der Meßstation Bimmen ein Online-Headspace-System installiert. In einer Stripping-Einheit wird kontinuierlich Rheinwasser auf 60 °C temperiert und mit Stickstoff ausgeblasen. Das mit leichtflüchtigen Substanzen angereicherte Gas wird durch eine Dosierschleife geleitet. Der Inhalt der Probenschleife wird zur Analyse mit Hilfe eines Sechs-Wege-Ventils auf die Trennsäulen gegeben. Die Empfindlichkeit des Gerätes ist im Online-Betrieb etwas geringer als beim Autosampler-Betrieb. Das System arbeitet jedoch vollautomatisch, sodaß man die Konzentrationen der Substanzen über die Zeit gut verfolgen kann (Abb. 4). Außerdem entfällt bei einem auffälligem Befund die mühsame Blindwertkontrolle von Gefäßen, Raumluft etc.

In Düsseldorf wurde der HS 250 Autosampler 1992 durch ein Purge & Trap-System der Fa. Chrompack ersetzt. Die Empfindlichkeit ist bei diesem Verfahren um den Faktor 10 bis 100 besser als bei einer Analyse ohne Anreicherung (Tab. 5). Selbst einige polare Substanzen wie Tetrahydrofuran können so erfaßt werden (Abb. 5). Auch in Kleve-Bimmen wird z.Z. ein Purge & Trap-System installiert (Tekmar LSC 2000) - und zwar in Verbindung mit einem gleichfalls von Tekmar gelieferten Online-Probennehmer. Wegen der höheren Empfindlichkeit wird man mit dem neuen System eine ganze Reihe von Substanzen sehr zeitnah in ihrem Konzentrationsverlauf verfolgen können. Der Anschluß des Systems an ein GC mit Ion-Trap-Detektor ist geplant. Damit wird auch die Identifizierung unbekannter Substanzen möglich.

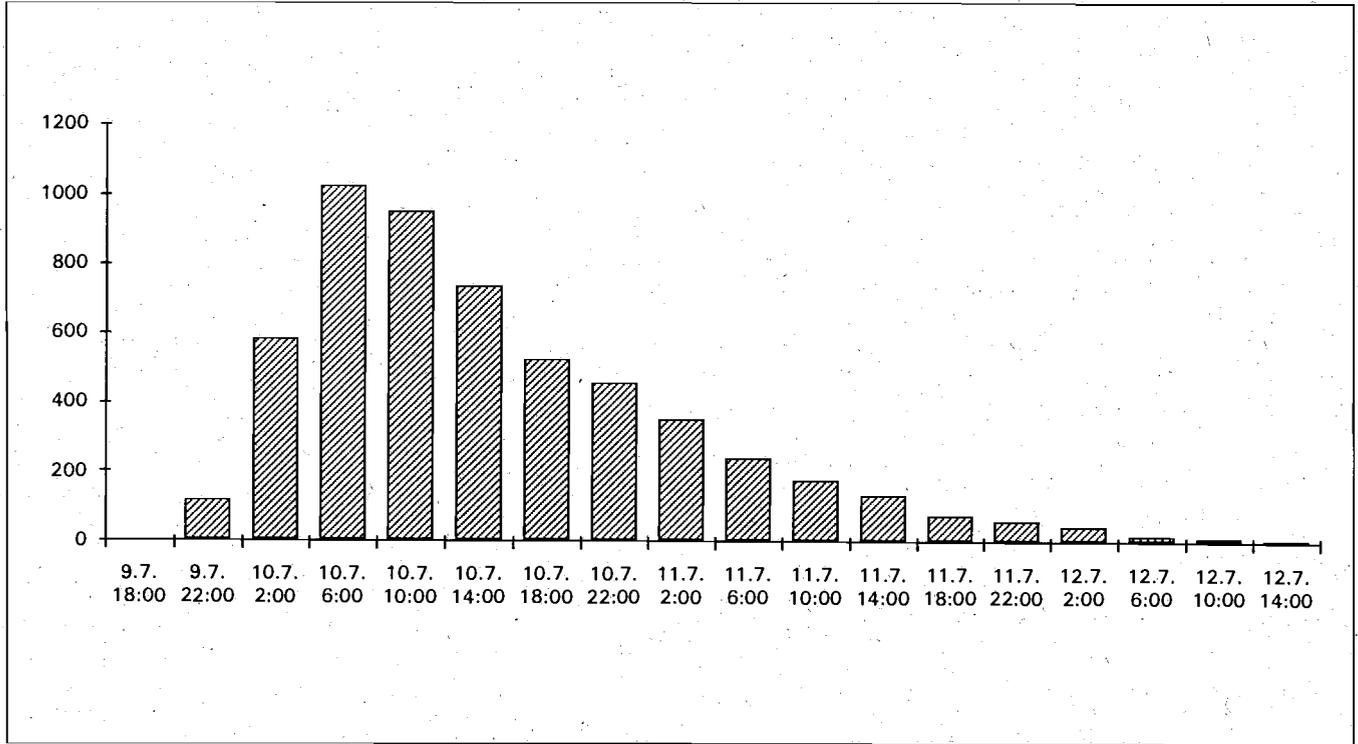


Abb. 4: Störfall 10.7.92 Bimmen - unbekannte Substanz - Peakflächen ECD-DB 5

Tab. 5: Untere Anwendungsgrenzen in µg/l

Substanz	Headspace	Purge&Trap
Dichlormethan	1,000	0,500
Trichlormethan	0,100	0,050
1,1,1-Trichlorethan	0,100	0,020
1,2-Dichlorethan	5,000	0,500
Tetrachlormethan	0,100	0,020
Trichlorethen	0,100	0,050
Bromdichlormethan	0,100	0,020
1,1,2-Trichlorethan	0,500	0,500
Dibromchlormethan	0,100	0,050
Tetrachlorethen	0,100	0,020
1,1,1,2-Tetrachlorethan	0,100	0,020
Tribrommethan	0,100	0,200
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0,100	0,020
Benzol	5,000	0,100
Toluol	5,000	0,005
Chlorbenzol	5,000	0,020
Ethylbenzol	5,000	0,100
m-Xylol	5,000	0,050
p-Xylol	5,000	0,050
o-Xylol	5,000	0,100
Triethylamin	-	0,500
Tetrahydrofuran	-	0,500
1,3,5-Trioxan	-	0,500

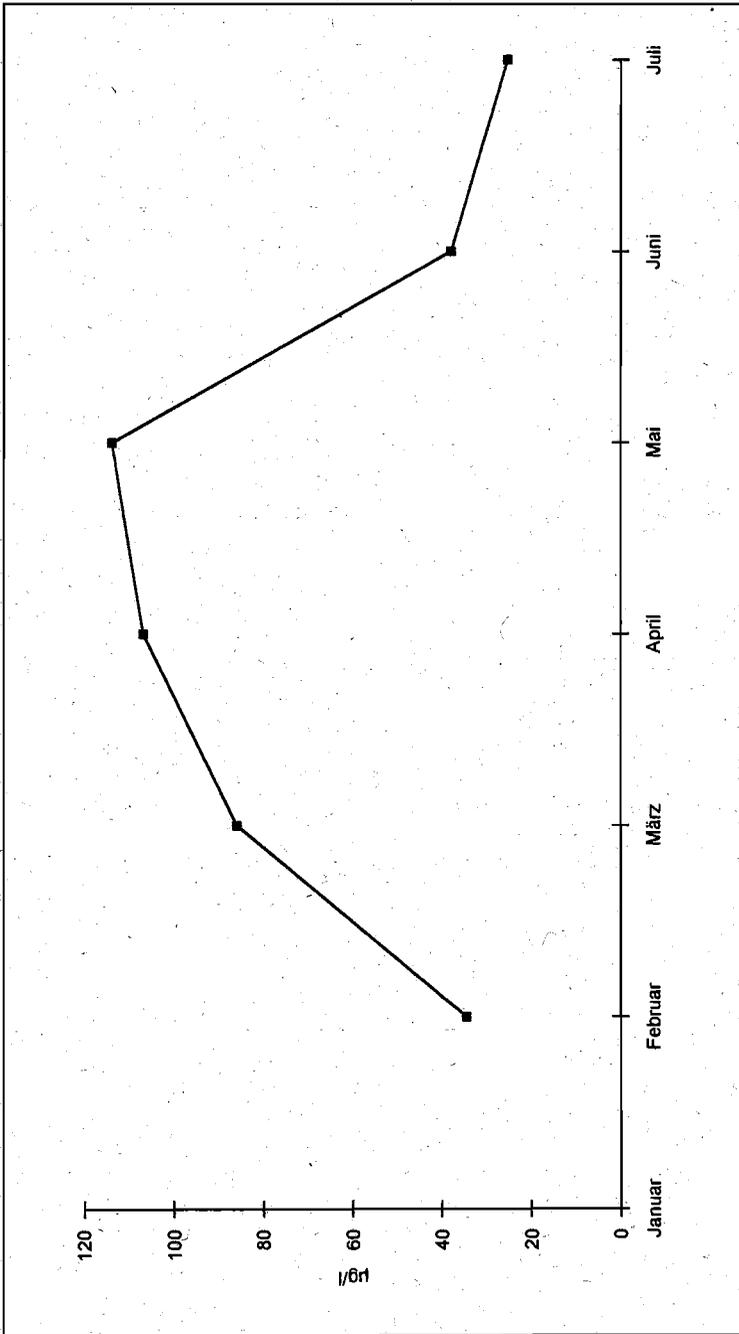


Abb. 5: THF in der Emscher 1993

## **8. Literatur**

/1/ M. Fleig, H.-J. Brauch

Vorkommen wichtiger organischer Mikroverunreinigungen im Rhein unter Berücksichtigung des Zusammenhangs von Einzelstoffanalytik und Summenparametern sowie der Trinkwasserrelevanz,  
DVGW- Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)



---

17. Aachener Werkstattgespräch vom 28. und 29. September 1993

---

**Wasser- und Bodenanalysen mit dem Dräger-Röhrchen-System**

**Arnold**

Manuskript liegt nicht vor



## **Die Analytik der Phthalate in den Matrices der aquatischen Umwelt**

**K. Furtmann**

### **1. Einleitung**

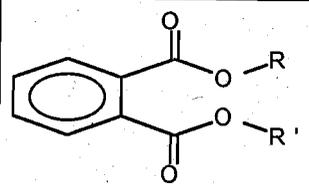
Das Thema des 17. Aachener Werkstattgesprächs ist die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme und -vorbereitung von Wässern und Feststoffen. In diesem Zusammenhang stellt die Phthalatanalytik ein Paradebeispiel für die Vielzahl von Schwierigkeiten dar, die in diesen Arbeitsschritten auftreten können.

Bei der Probenahme und -vorbereitung kann es zu erheblichen Kontaminationen und damit Überbefunden kommen, andererseits jedoch durch biologischen Abbau und Adsorption zu Minderbefunden. Darüberhinaus können die Phthalate auch die Analytik anderer Stoffgruppen erheblich stören. Nicht zuletzt deshalb empfiehlt sich der Einsatz der im folgenden beschriebenen Methoden nicht nur für die Phthalate sondern auch für eine Vielzahl anderer Stoffgruppen.

Die Phthalate sind Diester der ortho-Phthalsäure (Abb.1). Ca. 87% der jährlich in der BRD produzierten 350.000 t Phthalate werden als Weichmacher

vor allem in PVC eingesetzt. Die Phthalate werden seit Mitte der vierziger Jahre hergestellt. Da sie hauptsächlich in langlebigen Kunststoffprodukten Verwendung finden, bilden sich erhebliche Phthalatdepots in der Technosphäre. Allein vom DEHP (Di(2-ethylhexyl)phthalat) liegen z.Zt. etwa 100 Mio t in der Technosphäre vor. Durch den Einsatz als Weichmacher sind die Phthalate in der Umwelt und auch im Labor ubiquitär verbreitet. Bedingt durch den Hauptausbreitungspfad aus Produkten über die Luft in die aquatische Umwelt ist noch über viele Jahrzehnte hinweg mit einem kontinuierlichen Eintrag in die Umwelt zu rechnen.

in Reihenfolge der Retentionszeiten	
<b>DMP</b>	Dimethylphthalat
<b>DEP</b>	Diethylphthalat
<b>DPP</b>	Dipropylphthalat
<b>DMPP</b>	Di(2-methylpropyl)phthalat
<b>BMPP</b>	Butyl(2-methylpropyl)phthalat
<b>DBP</b>	Dibutylphthalat
<b>BBzP</b>	Butylbenzylphthalat
<b>DCHP</b>	Dicyclohexylphthalat
<b>DEHP</b>	Di(2-ethylhexyl)phthalat
<b>DOP</b>	Diocetylphthalat



Phthalate sind die Diester der 1,2-Benzoldicarbonsäure, die auch als ortho-Phthalsäure bezeichnet wird.

Abb. 1: Übersicht der wichtigsten in der aquatischen Umwelt auftretenden Phthalate

Nachdem das Vorkommen von Phthalaten in der Umwelt und damit die ökotoxikologische Relevanz anfang der siebziger Jahre erkannt worden war, wurden zahlreiche Bestimmungsmethoden entwickelt. Häufig wurde dabei das durch die ubiquitäre Verbreitung gegebene Kontaminationspotential unterschätzt, so daß keine zuverlässigen Daten gewonnen werden konnten. Methoden, die entsprechende Korrekturen vorsahen, wiesen häufig Bestim-

mungsgrenzen in Bereichen weit oberhalb der tatsächlichen Umweltbelastung auf und waren daher für Spurenanalytik nicht geeignet.

## **2. Methodik**

### **2.1. Meßtechnik**

Die im folgenden vorgestellten Methoden wurden am Landesamt für Wasser und Abfall NRW im Rahmen des von der Fa. Hewlett-Packard initiierten "Rhine Basin Program" entwickelt. Die Methoden sollten zuverlässig, praktikabel und routinefähig sein, um umfangreiche Untersuchungen zur Belastung der aquatischen Umwelt mit Phthalaten zu ermöglichen.

Bevor die Probenvorbereitung im einzelnen behandelt wird, will ich kurz auf die Meßtechnik eingehen. Die Phthalatanalytik erfolgte mittels Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor. Die Phthalate weisen mit einer Ausnahme den einzigartigen Vorteil auf, alle im Massendetektor ein Fragment der Masse 149 zu bilden, das gleichzeitig das Basision (höchste Intensität) darstellt (Abb.2). So ist es möglich, die Messungen im "single-ion-monitoring" durchzuführen, so daß im Chromatogramm kaum andere als Phthalatpeaks auftreten. In den meisten Fällen erübrigt sich dadurch ein Extraktreinigungsschritt (clean up), wie er bei Einsatz eines ECD oder FID erforderlich wäre (Abb.3).

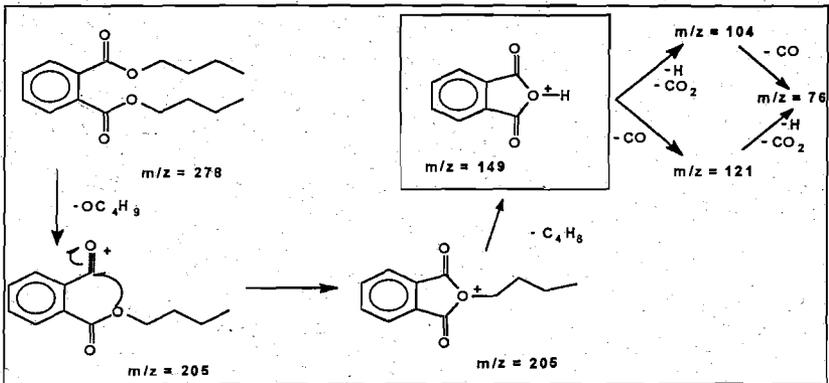


Abb. 2a: Zerfallsschema von Dibutylphthalat DBP

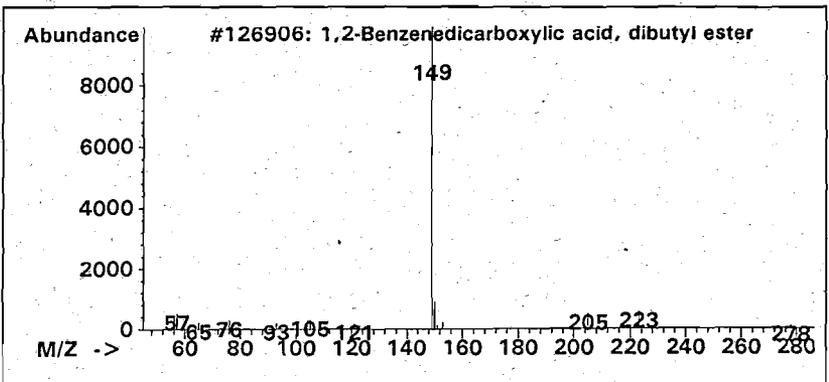


Abb. 2b: Massenspektrum von Dibutylphthalat DBP

## 2.2. Dekontamination des Labormaterials

Soweit möglich wird ausschließlich mit Glasgeräten gearbeitet. Die Geräte werden bei  $400^\circ\text{C}$  ausgeheizt und in Edelstahlbehältern gelagert. Vor Gebrauch werden sie mit 2,2,4-Trimethylpentan ausgeschüttelt, das Lösemittel läßt man anschließend verfliegen.

Das Ausheizen führt zu einer vollständigen Dekontamination des Glasmaterials, allerdings wird dabei die Glasoberfläche aktiviert, so daß bei einer anschließend eingefüllten Probe Minderbefunde durch Adsorption auftreten können. Die Deaktivierung mit Trimethylpentan verhindert derartige Minderbefunde (Abb. 4).

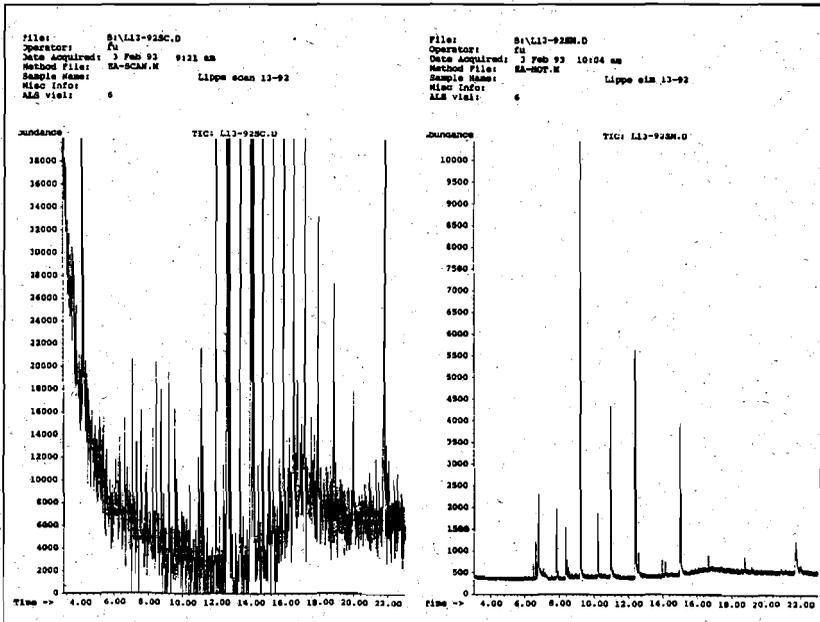


Abb. 3: Vergleich eines „Scan“-Chromatogramms einer Lippe-Probe mit dem Single-Ion-Chromatogramm ( $M/z = 163;149$ )

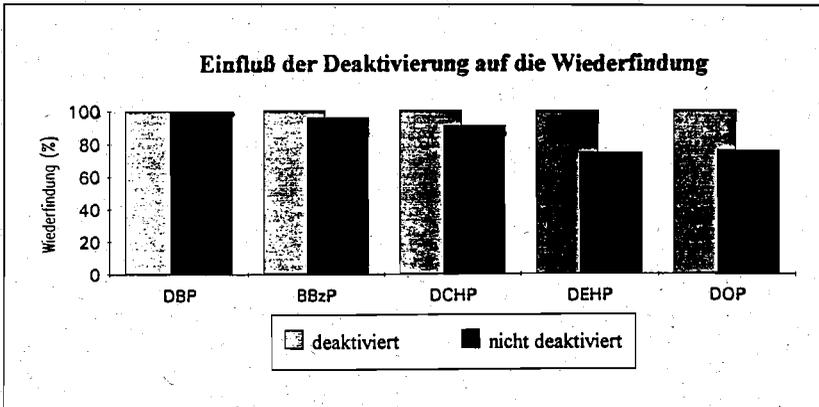


Abb. 4: Einfluß der Deaktivierung der Gasoberflächen auf die Wiederfindung der Phthalate

### 2.3. Probenahme und -vorbereitung wässriger Proben

Die Phthalatbestimmung in wässrigen Umweltproben beschränkt sich nicht auf Oberflächenwasser, sondern bezieht Regenwasser, Grundwasser, Trinkwasser, Abwasser und Deponiesickerwasser mit ein.

Zwischen Probenahme und -vorbereitung sollten auch bei Dauerkühlung (4°C) nicht mehr als drei Tage verstreichen, da spätestens nach vier Tagen biologischer Abbau einsetzt. Bei ungekühlten Proben beginnt der Abbau spätestens nach einem Tag. Die Proben können zusätzlich mit Natriumazid konserviert werden (Abb. 5 und 6).

Die Probenvorbereitung erfolgt mittels Festphasenextraktion an RPC18 in einer Ganzglas-Apparatur (Abb. 7-10).

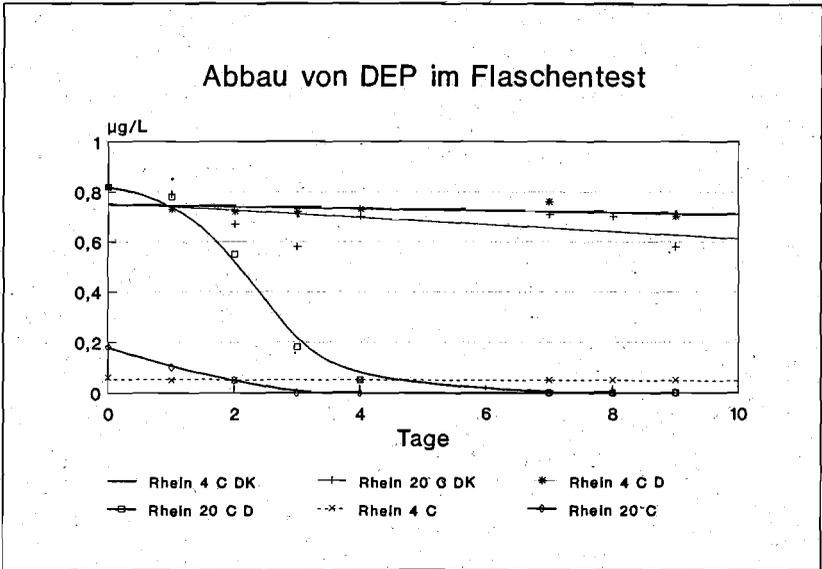


Abb. 5: Abbau von DEP unter verschiedenen Bedingungen

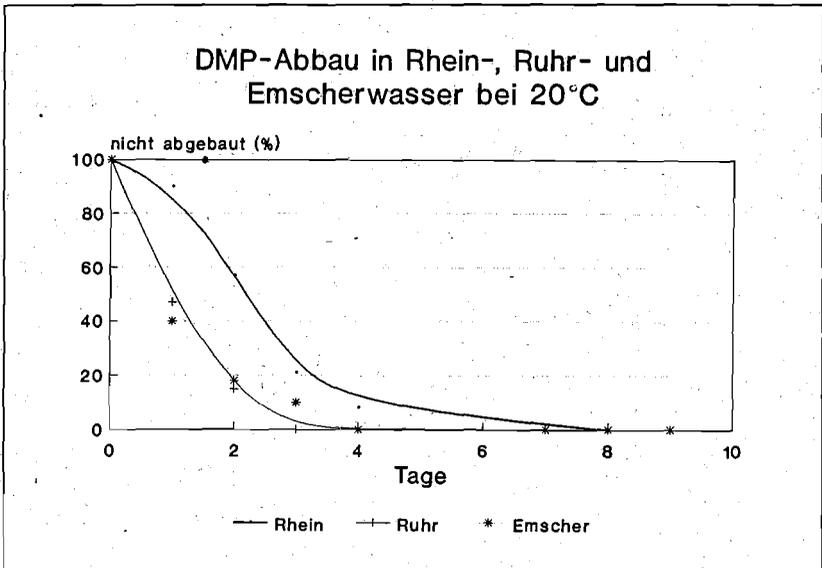


Abb. 6: Abbau von DMP in Oberflächenwasser

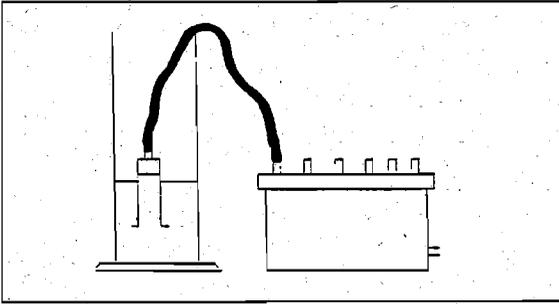


Abb. 7: Gebräuchlicher Aufbau f. große Volumina

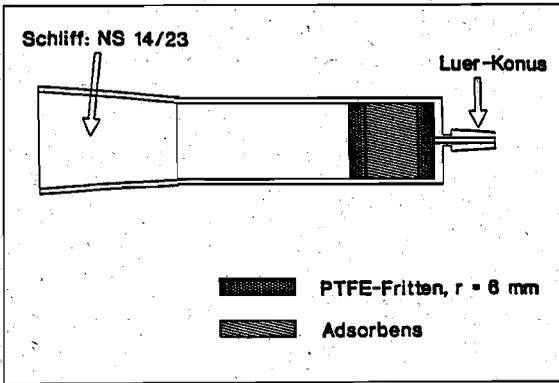


Abb. 8: Modifizierte Glassäule

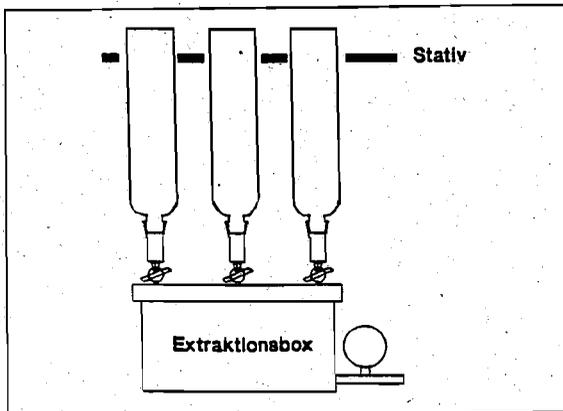


Abb. 10: Aufbau der Extraktionsapparatur

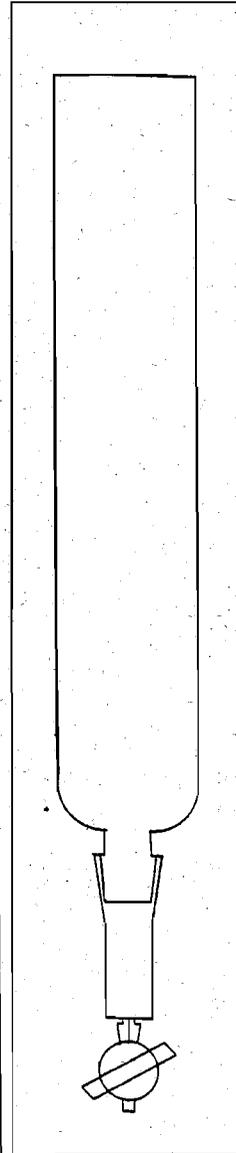


Abb. 9: Glassäule u. Reservoir

Bei der Vorbereitung wässriger Proben wird häufig filtriertes Wasser (0.45 µm) verwendet, die Schwebstoffe werden verworfen. Ist man tatsächlich am Gesamtgehalt interessiert und liegt die betreffende Substanz nicht vollständig gelöst vor, so führt diese Praxis zu Minderbefunden (Abb.11). Bei der Ermittlung der Gefährdung der Trinkwassergewinnung durch Substanzen in Oberflächenwasser wird die Untersuchung des Filtrats ausreichen, da ja in der Praxis das Oberflächenwasser auch noch einen Filter (Uferfiltration etc.) passiert. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes reicht die Untersuchung filtrierten Wassers allerdings nicht aus.

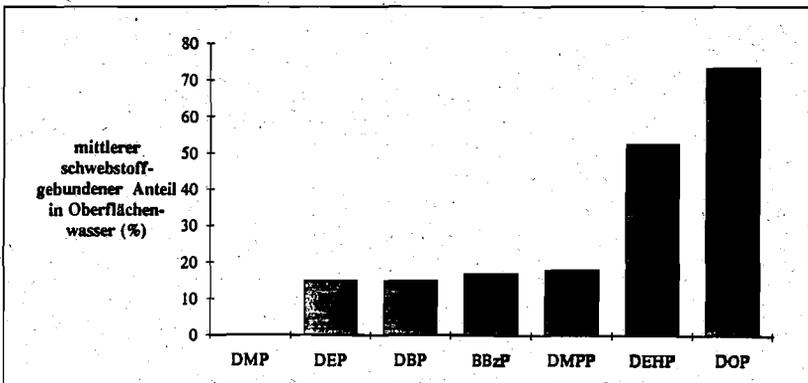


Abb. 11: Absorbierte Phthalatanteile in Oberflächenwasser

Die hier vorgestellte Methode erlaubt jedoch die Extraktion von unfiltriertem Wasser (sog. Vollproben), da die Schwebstoffe von der Fritte zurückgehalten und die adsorbierten Bestandteile mit extrahiert werden.

Die Glassäulen werden mit Adsorbens gepackt, mit Ethylacetat voreluuiert und mit Methanol aktiviert. Dann werden nach gutem Schütteln 250 g der Vollprobe eingewogen. Das Einwiegen wird der volumetrischen Methode vorgezogen, da es genauer ist und kein Kontaminationsrisiko birgt.

Es wird extrahiert (2-15 ml/min) und anschließend 5 min unter Durchstrom von Stickstoff 5.0 getrocknet. Schließlich wird mit Ethylacetat eluiert. Bei Extrakten, die stark gefärbt sind, empfiehlt sich ein Clean-up-Schritt, bei dem der Extrakt über 1g aktiviertes Aluminiumoxid gegeben wird, das ebenfalls in einer Glassäule vorliegt (Abb.12).

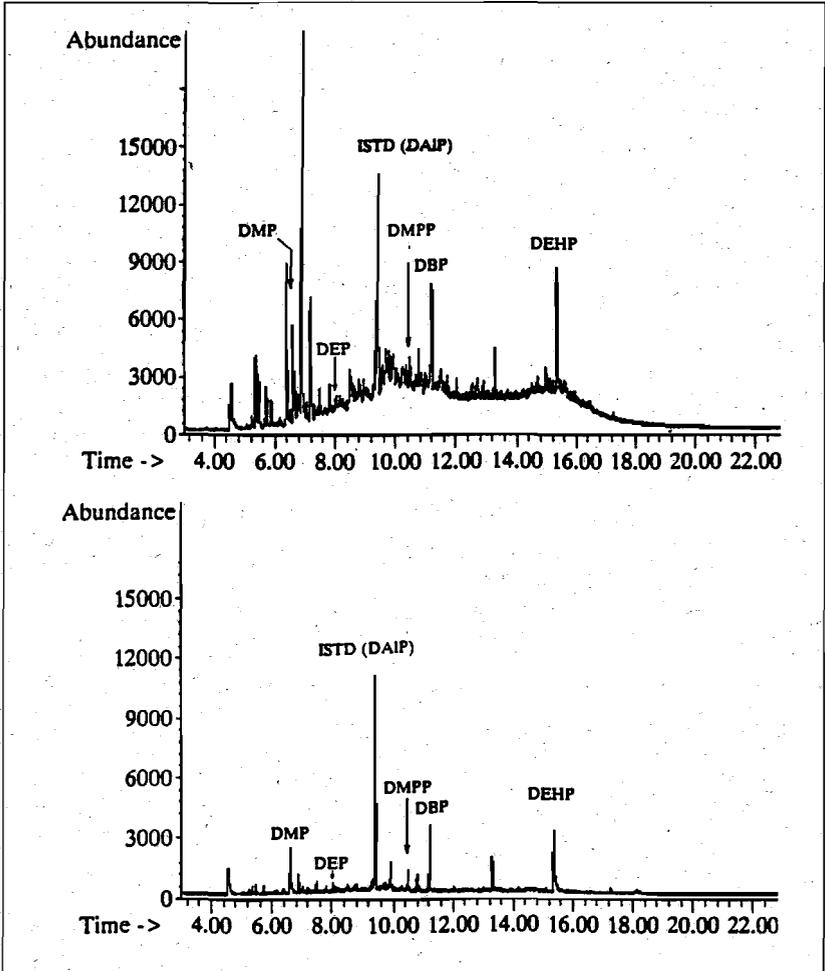


Abb. 12: Extraktreinigung durch Clean-Up bei Sickerwasser

## **2.4. Probenvorbereitung fester Proben**

Zu den festen Proben, die im Rahmen des Projekts untersucht wurden, zählen Sedimente, Schwebstoffe, Boden, Belebtschlamm, Frischschlamm, Preßschlamm.

Die Probenahme erfolgt unter ausschließlicher Verwendung von Edelstahl- und Glasgeräten.

Halbflüssige Proben wie Frischschlamm werden zunächst in einer Zentrifuge in zwei Phasen getrennt. Beide Phasen werden einzeln untersucht.

Die Feststoffe werden in Porzellanmörsern mit Natriumsulfat zur Rieselfähigkeit verrieben. Anschließend wird mit Ethylacetat durch Umschütteln im Erlenmeyerkolben (30 min) extrahiert. Diese einfache Methode führt zu Ausbeuten, die mit anderen Extraktionstechniken (Soxhlet) vergleichbar sind. Sie weist jedoch ein erheblich geringeres Kontaminationsrisiko auf. Die Extrakte können anschließend ebenfalls dem schon beschriebenen Extraktreinigungsschritt unterworfen werden.

## **2.5. Methodendaten**

Sämtliche mit den oben beschriebenen Methoden gewonnenen Extrakte können mit demselben GC-Programm gemessen und ausgewertet werden. Die resultierenden Methodendaten sind in den Abbildungen 13-15 dargestellt.

Phthalat	absolute Nachweisgrenze (pg)	Methoden-nachweisgrenze (µg/L)	Methoden-Bestimmungs-grenze (µg/L)	Methoden-blindwert (µg/L)
DMP	2	0,01	0,02	n.d.
DEP	1	0,01	0,02	< 0,02
DPP	1	0,01	0,03	n.d.
DMPP	1	0,01	0,02	< 0,02
BMPP	1	0,01	0,02	n.d.
DBP	1	0,01	0,03	< 0,03
BBzP	7	0,03	0,04	n.d.
DCHP	4	0,02	0,03	n.d.
DEHP	6	0,02	0,05	< 0,05
DOP	6	0,02	0,03	n.d.

Abb. 13: Methodendaten (wässrige Matrices)

Phthalat	Mittelwert (µg/L)	Standard-abweichung (µg/L)	(%)	Wiederfindung (n = 11) (%)
DMP	0,40	0,02	5	91 ± 5
DEP	0,45	0,02	3	101 ± 4
DPP	0,34	0,01	4	98 ± 4
DMPP	0,30	0,02	6	97 ± 8
DBP	0,34	0,03	8	108 ± 14
BBzP	1,14	0,06	6	101 ± 6
DCHP	0,89	0,07	8	101 ± 8
DEHP	1,77	0,10	6	93 ± 8
DOP	0,90	0,07	8	94 ± 8

Abb. 14: Reproduzierbarkeit im mittleren Konzentrationsbereich

Phthalat	absolute Nachweisgrenze (pg)	Methoden-nachweisgrenze (mg/kg)	Methoden-bestimmungs-grenze (mg/kg)	Methoden-blindwert (mg/kg)
DMP	2	0,03	0,04	n.d.
DEP	1	0,02	0,04	n.d.
DPP	1	0,02	0,03	n.d.
DMPP	1	0,02	0,03	n.d.
BMPP	1	0,02	0,03	n.d.
DBP	1	0,01	0,02	n.d.
BBzP	7	0,14	0,20	n.d.
DCHP	4	0,08	0,09	n.d.
DEHP	6	0,11	0,12	n.d.
DOP	6	0,11	0,16	n.d.

Abb. 15: Methodendaten (feste Matrices, bezogen auf 1 g Probe)

### 3. Zusammenfassung

Richtige Probenahme und -vorbereitung sind für die Gewinnung redundanter Daten aus Umweltmatrices von besonderer Bedeutung. Jede noch so exakte Messung ist wertlos, wenn in den vorhergehenden Arbeitsschritten Fehler gemacht werden.

Vorgänge in der Probe wie Adsorption oder biotischer und auch abiotischer Abbau (Hydrolyse, Photolyse) führen zu Minderbefunden. Dies gilt ebenso für die Abtrennung der Schwebstoffe.

Auf der anderen Seite kann es durch die Verwendung von Kunststoffmaterialien und durch Kontakt mit kontaminierten Materialien sowie durch Memory-Effekte zu Kontaminationen kommen, wodurch erhebliche Überbefunde auftreten können.

Die beschriebenen Maßnahmen sind natürlich insbesondere in der Phthalanalytik von Bedeutung. Bei einer Vielzahl anderer Stoffgruppen spielen einige oder alle Teilaspekte jedoch auch eine erhebliche Rolle (PAK:Schwebstoffabtrennung, Phosphorsäureester:Kontamination etc.).

Nicht zuletzt sind die genannten Arbeitsschritte dann von Bedeutung, wenn Phthalate die Analytik anderer Parameter stören kann (Hinweis auf störende Phthalate z.B. in DIN 38407 SHKW oder in der Pestizidanalytik (Koelution)).

#### **4. Literatur:**

/1/ K. Furtmann

Phthalate in der aquatischen Umwelt - Analytik, Verbreitung,  
Verbleib, Bewertung

LWA-Materialien 6 (1993)

Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Düsseldorf

**Die Organisation der Probenvorbereitung  
in Hinblick auf nachfolgende Untersuchungsprogramme für Feststoffe**

**J. Bortlitz**

**1. Analytische Programme für Feststoffe**

Jede Analyse beginnt mit der Probenahme. Ihre Modalitäten sind für die Aussagekraft des Meßergebnisses von großer Bedeutung. Bei der Vorbereitung der Probenahme muß das Untersuchungsprogramm zugrunde gelegt und entsprechend berücksichtigt werden.

Nicht immer ist dies gegeben; einen solchen unvermeidlichen Sonderfall stellt z.B. eine Probenahme im Zusammenhang mit plötzlichen Betriebsstörungen oder Verkehrsunfällen mit Boden- oder Gewässerschadensfolgen dar, wobei dann oft über Probenahmetechniken unzureichend informierte Mitmenschen tätig werden müssen.

Unrichtig entnommene Proben sollten nicht untersucht werden, weil sie zu falschen Ergebnissen führen.

Wenn trotz Probenahmeunsicherheiten eine Untersuchung gefordert wird, muß der Analytiker sich vom Probenehmer die "Entstehungsgeschichte" der

Probe erläutern lassen - am besten schriftlich.

Besondere hohe Anforderungen an Probenahme, Probenvorbereitung und Analytik sind zu stellen, wenn es um Überwachung von Grenzwerten geht. Die Abfallanalytik stellt dabei sowohl hinsichtlich der Probenahme als auch der Probenvorbereitung die höchsten Ansprüche an die Kunst des Analytikers.

Die erste Sorge gilt der Herstellung einer repräsentativen Probe, die sowohl der Fragestellung als auch der zu beurteilenden Gesamtmasse entspricht. Reine statistische Überlegungen stoßen hier oft auf unlösbare Schwierigkeiten bei ihrer praktischen Anwendung. Grenzen setzt auch der noch gerade vertretbare wirtschaftliche Aufwand.

Ein Weg aus diesem Dilemma bietet oft der Gesetzgeber von sich aus an, wenn er in seinem Text die Probenahmemodalitäten vorgibt, an die man sich dann strikt zu halten hat. Nur, der Gesetzgeber muß sich in seinen Texten verallgemeinernd äußern, die Probleme vor Ort lassen sich damit nicht alle beschreiben, mit anderen Worten: Ohne Sachverstand ist in diesem schwierigen Umfeld kein analytischer Blumentopf zu gewinnen; für die Probenahme braucht es erfahrene Fachleute.

## **2. Analytische Programme für Feststoff-Umweltproben**

Eine vereinfachte Einteilung der festen Umweltproben ist in Abb. 1 gegeben. wendung oder Verbringung oder Umwandlung in weniger schädliche Stoffe zu beschreiben.

## **Feststoffe**

- Klärschlamm
  - nicht stabilisiert
  - stabilisiert
- Sedimente (aus Kanälen und Gewässern)
- Boden
  - nicht kontaminiert
  - kontaminiert (Altlast, Altlastverdacht)
- Abfall
  - zur Deponie
  - zur Verbrennung
  - zur Wiederverwertung
- Aschen aus Schlamm- oder Abfallverbrennung
- Mischungen verschiedener Feststoffarten

Abb. 1: Umweltanalytik - Feststoffarten

Qualitätsansprüche meldet sowohl der Verwender als auch der Gesetzgeber an. Der Gesetzgeber gibt auch meist den Parameterumfang einschließlich der Kontrollmethoden vor. Bei der komplexen Problematik besonders im Abfallbereich sind allerdings Parameterkataloge nie ganz sicher vor bislang unbekanntem Problemen.

Da ist dann auch wieder der mit Sachkenntnis ausgestattete Analytiker gefragt, der unter Anwendung von Screeningverfahren und mit etwas Glück auch unbekanntem oder unerwarteten Stoffen auf die Spur kommt.

## 2.1. Klärschlamm und andere Feststoffe der Abwassereinigung

Die bei der Abwasserreinigung anfallenden Feststoffe sind

- Rechengut
- Sandfangmaterial
- Fettfang und Ölabscheidmaterial
- Vorklärschlamm
- Belebtschlamm
- Faulschlamm
- entwässerter Schlamm
- konditionierter Schlamm
- (ggf. Asche aus Schlammverbrennung)
- (Flugstaub aus der Filteranlage der Rauchgasreinigung)

Das Rechengut ist eine heterogene Mischung aus groben Feststoffen unterschiedlichster Art. Es wird in Containern gesammelt und meist gemeinsam mit Hausmüll verbrannt bzw. deponiert.

Spezifische Untersuchungsprogramme werden nicht gefordert. Will man dennoch die Zusammensetzung wissen, gibt es zwei Wege dahin:

- Sortierung von Hand, Beschreibung nach Abfallarten
- Zerkleinerung und anschließende übliche Analytik

Zugrundeulegen ist eine möglichst große Charge, z.B. der gesamte Tagesanfall an einen Rechen.

Sandfangmaterial stellt ein Gemisch von spezifisch schwereren Stoffen dar, leider ist es nicht nur Sand, was seine Verwendung sehr einschränkt. In der Regel wird es deponiert. Sein Anteil an org. Kohlenstoff liegt in Abhängig-

keit von der Qualität der Abscheidetechnik oft höher als es der Grenzwert der TA Siedlungsabfall zuläßt, d.h. in Zukunft wird für solches Material eine Deponie an der Erdoberfläche nicht mehr erlaubt sein.

Eine Verbrennung kommt wegen des geringen Heizwertes nicht in Betracht. Als Untersuchungsprogramm für das Sandfangmaterial reicht normalerweise Glührückstand/Glühverlust, TOC und Kornverteilung aus. Bei Deponie muß nach den Deponierichtlinien untersucht werden. Ein Beispiel zeigt die Tab. 1.

Fettfang- und Ölabscheidermaterial fällt nur in geringen Mengen an und wird in der Regel einer Verbrennung zugeführt. Wenn Öle einer Kläranlage in größerer Charge zufließen, sind diese zurückzuhalten und ordnungsgemäß zu beseitigen.

Gelegentlich sind Öl- und Fettproben zu untersuchen, um durch Identifikation einen ersten Schritt zum möglichen Verursacher der Einleitung zu tun, d.h. hier werden vorrangig qualitative Fragen zu beantworten sein: Ist das Fett pflanzlicher oder tierischer Herkunft, erkennbar am Anteil der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren oder liegt ein Mineralöl oder ein Lösungsmittel vor?

Tab. 1: Sandfangmaterial, Untersuchung nach Deponierichtlinien

	Originalmaterial		Eluat	
Glühverlust	49	% TR	--	mg/l
CSB	--		15	"
PAK (TVO)	22	mg/kg nS	<0,00006	"
PCB (5 x $\Sigma$ 6)	2	" "	--	"
EOX	6,7	" "	--	"
AOX	271	" "	<0,01	"
CN (Ifs)	1,3	" "	<0,03	"
Hg	2,0	" "	<0,0002	"
As	<0,1	" "	<0,010	"
Cd	3	" "	<0,01	"
Cr	34	" "	<0,05	"
Cu	81	" "	<0,05	"
Ni	42	" "	0,08	"
Pb	111	" "	<0,1	"
Zn	632	" "	0,97	"
V		" "	<0,01	"
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	--	" "	2,4	"
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	--	" "	0,2	"
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	--	" "	837	"

Das Problem der Quantifizierung ist sicher nicht unbekannt: Anhand einer geschöpften oder sonstwie entnommenen Probe läßt sich die Menge oder gar die Konzentration des der Kläranlage zufließenden und aufschwimmenden Öls, bezogen auf das Wasser, nicht bestimmen.

Ein Untersuchungsprogramm für die abtrennbare, aufschwimmende Phase sieht in der Regel nach Vorinformationen, z.B. aus dem Aussehen, dem Geruch folgende Methoden vor:

- GC-Screening
- GC-FID
- GC-ECD
- ggf. bei Ölen auch eine quantitative PCB-Bestimmung.

Klärschlamm fällt bei der Abwasserreinigung durch physikalische Absetzvorgänge an. Dann entsteht Schlamm durch biologische Prozesse, als Belebtschlamm und Tropfkörperschlamm sowie durch chemische Fällung, z.B. bei der Phosphorelimination. Diese in den ersten Stufen anfallenden Schlämme werden durch aerobe oder anaerobe Behandlung "stabilisiert".

Im Bereich der Kläranlage werden für die Betriebsführung einige Parameter vom Kläranlagenpersonal bestimmt, wie z.B.:

- Schlammindex
- Trockenrückstand
- Glührückstand.
- pH
- Fettsäuren im Faulschlamm als Essigsäureäquivalente

Für die Schlammabeseitigung sind dagegen aufwendigere Untersuchungsprogramme gefordert, die sich je nach Beseitigungsart unterscheiden,

mit Ausnahme der Deponie auf betriebseigenen Flächen, für die in der Regel keine besonderen Untersuchungen durchgeführt werden.

In der Tab. 2 sind die Zuordnungskriterien der TA Abfall und TA Siedlungsabfall genannt. Werden sie angewandt, ist eine Deponie von Klärschlamm oberirdisch nicht mehr möglich, allein schon wegen des niedrigen Grenzwertes für den organischen Anteil, gemessen als Glühverlust oder TOC.

Bis zur flächendeckenden Versorgung der Bundesrepublik mit Verbrennungsanlagen für Klärschlamm wird man allerdings noch Ausnahmen zulassen, die auch durch bereits erteilte Genehmigungen gegeben sind.

Die TA Abfall enthält eine Tabelle mit Zuordnungsarten. Die TA Siedlungsabfall unterscheidet zwei, je nach Dichtungsverhältnisses im Untergrund, der Deponierichtlinienentwurf für NRW unterscheidet sechs Typen; für die kritischen Standorttypen 1, 2 und 3 sind die Daten in der Tab. 3 zusammengestellt.

Im wesentlichen richtet sich die Beurteilung nach der Wasserlöslichkeit der Inhaltsstoffe.

Die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen ist die m.E. nach vernünftigste Beseitigungsart. Sie wird für ca. 1/4 der in der Bundesrepublik anfallenden Schlämme genutzt. Da hier ein Recyclingverfahren im Bereich der Pflanzenproduktion für die tierische und menschliche Ernährung vorliegt, ist eine Absicherung vor Schäden zwingend notwendig.

Tab. 2: Zuordnungskriterien für die Deponie von Abfallstoffen nach Abfallgesetz

Nr.	Parameter	TA Siedlungsabfall Anhang B			TA-Abfall Anhang D	
		Zuordnungswerte			Zuordnungswerte	
		Dep.Klasse I	Dep.Klasse II	Nr.		
1	Festigkeit					
1.01	Flügelstabilität	kN/m <sup>2</sup>	≥25	≥25	D1.01	≥ 25
1.02	Axiale Verformung	%	≥20	≥20	D1.02	≥ 20
1.03	Einaxiale Druckfestigkeit	N/in <sup>2</sup>	≥50	≥50	D1.03	≥ 50
2.	Organischer Anteil des Trockenrückstandes der Originalsubstanz 2)					
2.01	als Glühverlust	Masse %	≤3	≤5	D2.01	≤10
2.02	als TOC	Masse %	≤1	≤3		
3	Extrahierbare lipophile Stoffe der Originalsubstanz	Masse %	≤0,4	≤0,8	D3.01	≤4
4	Eluatkriterien					
4.01	pH-Wert		5,5-13,0	5,5-13,0	D4.01	4-13
4.02	Leitfähigkeit	µS/cm	≤1000	≤50000	D4.02	≤100000
4.03	TOC	mg/l	≤20	≤100	D4.03	≤200
4.04	Phenole	mg/l	≤0,2	≤50	D4.04	≤100
4.05	Arsen	mg/l	≤0,2	≤0,5	D4.05	≤1
4.06	Blei	mg/l	≤0,2	≤1	D4.06	≤2
4.07	Cadmium	mg/l	≤0,05	≤0,1	D4.07	≤0,5
4.08	Chrom-VI	mg/l	≤0,05	≤0,1	D4.08	≤0,5
4.09	Kupfer	mg/l	≤1	≤5	D4.09	≤10
4.10	Nickel	mg/l	≤0,2	≤1	D4.10	≤2
4.11	Quecksilber	mg/l	≤0,005	≤0,02	D4.11	≤0,1
4.12	Zink	mg/l	≤2	≤5	D4.12	≤10
4.13	Fluorid	mg/l	≤5	≤25	D4.13	≤50
4.14	Ammonium-N	mg/l	≤4	≤200	D4.14	≤1000
	Chlorid	mg/l			D4.15	≤10000
4.15	Cyanide, leicht frei	mg/l	≤0,1	≤0,5	D4.16	≤1
	Sulfat	mg/l			D4.17	≤5000
	Nitrit	mg/l	≤0,3	≤1,5	D4.18	≤30
4.16	AOX	mg/l			D4.19	≤3
4.17	Wasserlöslicher Anteil (Abdampfdruckstand)	Masse %	≤3	≤6	D4.20	≤10

- 1) 1.02 kann gemeinsam mit 1.03 gleichwertig zu 1.01 angewandt werden. Die Festigkeit ist entsprechend den statischen Erfordernissen für die Deponiestabilität jeweils gesondert festzulegen. 1.02 in Verbindung mit 1.03 darf dabei insbesondere bei kohäsiven, feinkörnigen Abfällen nicht unterschritten werden.
- 2) 2.01 kann gleichwertig zu 2.02 angewandt werden; Anforderung gilt nicht für verunreinigten Bodenaushub, der auf einer Monodeponie abgelagert wird.
- 3) Gilt nicht für Aschen und Stäube aus nichtgenehmigungsbedürftigen Kohlefeueungsanlagen nach dem BImSchG

Tab. 3: Zulassungskriterien für Deponien von Abfallstoffen  
Richtlinien-Entwurf NW

- Deponieklasse 1 -			- Deponieklasse 2 - - Deponieklasse 3 -	
Zulässige Konzentrationen von Inhaltsstoffen in Eluat von Abfällen*				
	(I)	(II)		
1. pH-Wert	6,5-9,5	5,5-10	5,5-12,0	5,5-12,0
2. Leitfähigkeit	< 40 mS/m	< 100 mS/m	< 300 mS/m	*)
3. CSB	20 mgO <sub>2</sub> /l	20 mgO <sub>2</sub> /l	50 mgO <sub>2</sub> /l	*)
4. Fischtest	Eluat unverdünnt negativ	Eluat unverdünnt negativ	Eluat unverdünnt negativ	*)
5. Polycyclische Aromaten (PAK)	0,0002 mg/l	0,002 mg/l	0,003 mg/l	0,005 mg/l
6. Gesamthexol (Phenolindex)	0,0005 mg/l	0,005 mg/l	0,1 mg/l	20,0 mg/l
7. Kohlenwasserstoffe	0,01 mg/l	0,2 mg/l	1,0 mg/l	100,0 mg/l
8. EOX (Cl)		0,01 mg/l	0,01 mg/l	1,0 mg/l
9. Antimon	0,01 mg/l	0,05 mg/l	0,1 mg/l	1,0 mg/l
10. Arsen	0,04 mg/l	0,04 mg/l	0,1 mg/l	1,0 mg/l
11. Barium	0,1 mg/l	0,5 mg/l	1,0 mg/l	5,0 mg/l
12. Beryllium		0,004 mg/l	0,005 mg/l	0,05 mg/l
13. Blei	0,04 mg/l	0,04 mg/l	0,5 mg/l	2,0 mg/l
14. Bor	1,0 mg/l	1,0 mg/l	1,0 mg/l	10,0 mg/l
15. Cadmium	0,005 mg/l	0,005 mg/l	0,05 mg/l	0,5 mg/l
16. Chrom gesamt	0,05 mg/l	0,05 mg/l	1,0 mg/l	10,0 mg/l
17. Chrom-VI		0,01 mg/l	0,1 mg/l	*)
18. Eisen (geköst)	0,2 mg/l	1,0 mg/l	2,0 mg/l	*)
19. Kobalt		0,05 mg/l	0,5 mg/l	2,0 mg/l
20. Kupfer	0,1 mg/l	0,1 mg/l	1,0 mg/l	10,0 mg/l
21. Mangan	0,05 mg/l	0,05 mg/l	1,0 mg/l	*)
22. Nickel	0,05 mg/l	0,05 mg/l	0,5 mg/l	10,0 mg/l
23. Quecksilber	0,001 mg/l	0,001 mg/l	0,005 mg/l	0,05 mg/l
24. Selen	0,01 mg/l	0,01 mg/l	0,05 mg/l	0,5 mg/l
25. Silber	0,01 mg/l	0,01 mg/l	0,1 mg/l	0,5 mg/l
26. Thallium	0,01 mg/l	0,01 mg/l	0,1 mg/l	2,0 mg/l
27. Vanadium		0,05 mg/l	0,2 mg/l	2,0 mg/l
28. Zink	0,1 mg/l	0,1 mg/l	5,0 mg/l	10,0 mg/l
29. Zinn		0,5 mg/l	0,5 mg/l	10,0 mg/l
30. Fluorid (F <sup>-</sup> )	0,7-1,5 mg/l	1,5 mg/l	5,0 mg/l	20,0 mg/l
31. Ammoniak (N)	0,08 mg/l	0,08 mg/l	4,1 mg/l	*)
32. Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	200,0 mg/l	200,0 mg/l	*)	*)
33. Cyanide gesamt (CN <sup>-</sup> )	0,05 mg/l	0,05 mg/l	0,5 mg/l	20,0 mg/l
34. Cyanide leicht freisetzbar (CN <sup>-</sup> )		0,01 mg/l	0,1 mg/l	2,0 mg/l
35. Nitrat (N)	11,3 mg/l	11,3 mg/l	22,6 mg/l	
36. Nitrit (N)	0,03 mg/l	0,03 mg/l	0,3 mg/l	
37. Phosphat (P)	1,6 mg/l	1,6 mg/l	3,3 mg/l	
38. Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	240 mg/l	240 mg/l	*)	*) wird durch Leitfähigkeit begrenzt

(I) innerhalb der Zone II und III von Trinkwasser- sowie der Zone III und IV von Heilquellenschutzgebieten  
(II) außerhalb von Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebieten  
) Für die Beurteilung einer Zulassung auf Deponie Klasse 3 nicht relevant

Durch die im Abfallgesetz verankerte KlärschlammVO wird dieser Sicherheitsrahmen abgesteckt. Sie besteht seit 1982, eine novellierten Fassung ist seit dem 01.07.1992 in Kraft.

Die VO enthält neben allgemeinen Anwendungsbeschränkungen Tabellen mit Grenzwerten für Klärschlamm und für Böden, auf die aufgebracht werden soll (s. Tab. 4). Daneben sind auch die Nährstoffgehalte im Klärschlamm wie im Boden zu bestimmen.

Hieraus resultiert ein umfangreiches und auch kostenträchtiges Untersuchungsprogramm. In der Tab. 5 sind zusätzlich einige Parameter angegeben, die nicht in der VO genannt sind, z.B. die Fettsäuren, dieser Parameter charakterisiert die Qualität der Stabilisierung; dann auch die PAK, die im Verbandsgebiet von Emschergenossenschaft und Lippeverband gelegentlich u.a. im Zusammenhang mit der Kohlechemie angetroffen werden.

Die Herstellung einer repräsentativen Probe ist auch hier Voraussetzung für eine korrekte Beurteilung. Der Ordnungsgeber hat die Mindestansprüche im Anhang 1 definiert (s. Abb 2). Je nach örtlicher Situation sind aber auch andere Verfahrensweisen für die Probenahme geeignet, manchmal auch sinnvoller.

Eine vorsichtige Prognose für die zukünftige Klärschlammabeseitigung sieht eine zunehmende Tendenz zur Klärschlammverbrennung. Diese erfordert auf der Vorbereitungsseite eine weitgehende mechanische bzw. thermische Entwässerung oder Trocknung. Für die mechanische Entwässerung sind einige, die Entwässerbarkeit beschreibende Parameter entwickelt worden, z.B.

- Absetzverhalten
- Filterwiderstand
- Siebanalyse,

die z.T. auch Informationen liefern zur Auswahl geeigneter Konditionierungsmittel zur Entwässerung auf Filterpressen, Zentrifugen etc.

Tab. 4: Untersuchungsverpflichtungen u. Grenzwerte nach Klärschlammverordnung

Komponente		Klärschlamm		Boden	
		alt	neu	alt	neu
Blei	mg/kg TR	1200	900	100	100
Cadmium	mg/kg TR	20	10/5*	3	1,5/1*
Chrom	mg/kg TR	1200	900	100	100
Kupfer	mg/kg TR	1200	800	100	60
Nickel	mg/kg TR	200	200	50	50
Quecksilber	mg/kg TR	25	8	2	1
Zink	mg/kg TR	3000	2500/2000*	300	200/150*
AOX	mg/kg TR	—	500	—	—
PCB 28	mg/kg TR	—	0,2	—	—
52	mg/kg TR	—	0,2	—	—
101	mg/kg TR	—	0,2	—	—
138	mg/kg TR	—	0,2	—	—
153	mg/kg TR	—	0,2	—	—
180	mg/kg TR	—	0,2	—	—
pH	—	—	+	+	6 - 5
PCDD/F Tox. Äquiv. TE	ng/kg TR	—	100	—	—
Fettsäuren	mg/kg TR	500 **		—	—
PAK (Σ TVO)	mg/kg TR	10 **		—	—
PCDM	mg/kg TR	4 **		—	—

\* = niedrigere Werte für leichte bzw. saure Böden

\*\* = interne Richtwerte Lippeverband

Tab. 5: Untersuchungsmethoden für Klärschlamm nach Klärschlammver-  
ordnung mit Ergänzungen Lippeverband

Komponente	Ausgangs- matrix	Aufschluß Extraktion DIN	Meß- methode DIN	Bezugs- matrix
Pb	TR 105° < 0,1 mm	38414,7	38406,22/6	TR 105°
Cd	TR 105° < 0,1 mm	38414,7	38406,22/19	TR 105°
Cr	TR 105° < 0,1 mm	38414,7	38406,22/10	TR 105°
Cu	TR 105° < 0,1 mm	38414,7	38406,22/	TR 105°
Ni	TR 105° < 0,1 mm	38414,7	38406,22/	TR 105°
Hg	TR 105° < 0,1 mm	38414,7	38406,12/	TR 105°
Zn	TR 105° < 0,1 mm	38414,7	38406,22/8	TR 105°
AOX	TR g	NaNO <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> -Ä.Kohle	38414,18	TR g
PCB	TR g	Hexan	Anhang 1 AbIKlärV	TR g
PCDD/F	TR g	Toluol	Anhang 1 AbIKlärV	TR g
Fettsäuren	Originalpr.	Wasserdampfdest.	in Vorbereitung	Originalm.
pH	Originalpr.	(dest. Wasser)	38414,5	
TR 105	Originalpr.		38414,5	Originalm.
TR gefriertr.	Originalpr.		in Vorbereitung	
org.S.	TR 105		38414,3	TR 105
N <sub>ges</sub>	Originalpr.	Dewarda	19884,4	TR 105
N <sub>NH<sub>4</sub></sub>	Originalpr.	alki. Destillation	38406,5	TR 105
P	TR 105	38414,7	38406,22/12	TR 105
K	TR 105	38414,7	38406,22/DEV 13	TR 105
Mg	TR 105	38414,7	38406,22/3	TR 105
Ca	TR 105	38414,7	38406,22/3	TR 105
basisch wirks.	TR 105	HCl	Anhang 1 AbIKlärV	TR 105
PAK	TR g	Hexan	DIN-Entwurf	TR g
PCDM	TR g	Hexan	wie PCB	TR g

**"Für die nach § 3 und § 5 vorgeschriebenen Untersuchungen des Klärschlammes erfolgt die Probenahme nach DIN 38 414, Teil 2, in dem Zustand des Klärschlammes wie dieser auf die landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht wird.**

**Zur Gewährleistung repräsentativer Analysenergebnisse sind Sammelproben auf folgende Weise herzustellen:**

**Vor dem Stichtag der Untersuchung sind von mindestens 5 verschiedenen Klärschlammabgaben jeweils 5 l Schlamm zu entnehmen und in einem geeigneten Behälter (z.B. aus Aluminium) zur Sammelprobe zu vereinigen. Die Probenahmen sollten nach Möglichkeit mehrere Tage auseinanderliegen."**

Abb. 2: Vorschrift zur Probenahme n. Klärschlammverordnung, Anhang 1

Für die Verbrennung selbst sind die Brennstoffdaten sowie die wichtigsten anorg. wie org. Spurenstoffe zu bestimmen.

Ein Untersuchungsprogramm für Klärschlamm bzw. Klärschlammgemische mit anderen Heizwertträgern, wie es bei EG/LV ausgeführt wird, zeigt die Tab. 6

- Brennstoffeigenschaften
- Heizwert
- Aschegehalt
- Elementaranalyse (C,H,N,O)
- Rauchgas belastende Stoffe (S,Cl,F)
- organische Spurenstoffe
- anorganische Spurenstoffe
- Ascheanalyse (mit Schmelzverhalten).

Klärschlammverbrennung wird vorrangig zur Vernichtung der org. Substanz und zur Mengenreduzierung eingesetzt. Eine positive Energiebilanz ist damit nicht verbunden. Die verbleibende Asche muß beseitigt werden. Dafür bieten sich sicher mehrere Wege an, wie Verwertung oder Deponie.

Tab. 6: Untersuchungsprogramm zur orientierenden Beurteilung von Klärschlamm und Klärschlamm-Kohle-Gemischen bei Verbrennung

1) Brennstoffparameter	2) Spurenstoffe, anorg.	3) Spurenstoffe, org.
Trockenrückstand Aschegehalt 815°C Flüchtige Bestandteile Kohlenstoff, brennbar Kohlenstoff, (CO <sub>3</sub> ) Wasserstoff Sauerstoff Stickstoff Phosphor Schwefel Chlor Fluor Brennwert Heizwert  Cyanid lfs 1) Cyanid ges 2)	Cadmium Quecksilber Thallium Arsen Cobalt Nickel Selen Tellur Antimon Blei Chrom Mangan Vanadium Zinn Barium Beryllium Eisen Kupfer Molybdän Zink	PCB (6 n. KlärschlVO) EOX PAK (10 n. Loba) 3) Naphthaline Phenole

1) lfs = leicht freisetzbar, 2) ges = gesamt, 3) Landesoberbergamt NW

Eine Deponie kann nur erfolgen, wenn die entsprechenden Zuordnungswerte der TA Abfall bzw. Siedlungsabfall oder auch örtlich festgelegte Grenzwerte unterschritten sind. Entscheidend ist bei Aschedeponie die Eluatuntersuchung, die manchmal unerwartete Ergebnisse liefert. Die Tab. 7 zeigt, daß z.B. das Vanadin in eine wasserlösliche Form übergeht.

Ebenfalls im Hinblick auf wasserwirtschaftliche Probleme sind Gütekriterien zu ermitteln, wenn die Asche z.B. als Baustoff eingesetzt wird. Als Beispiel mögen die für das Land NRW zusammengestellten Grenzwerte dienen (s. Tab. 8).

Tab. 7: Untersuchung einer Wirbelschichtofenasche aus Klärschlammverbrennung  
 Beurteilung des Eluats nach Deponierichtlinien NW

	Flugasche		Bettasche	
	Gehalt mg/l	Überschreitung Grenzwert Klasse (nach Dep NW)	Gehalt mg/l	Überschreitung Grenzwert Klasse (nach Dep NW)
Arsen	0,077	1 b	0,012	
Blei	< 0,01		< 0,01	
Cadmium	< 0,001		< 0,001	
Chrom, gesamt	0,02		0,007	
Eisen	0,01		0,02	
Kupfer	< 0,005		< 0,005	
Nickel	0,005		< 0,005	
Quecksilber	< 0,00005		< 0,00005	
Silber	0,016	1 b	0,008	
Vanadium	1,9	2	0,7	2
Zink	< 0,005		0,011	

## 2.2. Boden

Bodenuntersuchungen werden aus verschiedenen Gründen ausgeführt, die z.T. einen rechtlichen Hintergrund haben:

Bei der landwirtschaftlichen Nutzung des Klärschlammes ist nach der novellierten Fassung der VO der Boden, auf den aufgebracht werden soll, auf einige anorg. Spurenstoffe sowie auf den Nährstoffgehalt, mit Ausnahme des Stickstoffs, zu untersuchen. Die Nährstoffuntersuchung liefert Informationen für die Düngeplanung (s. Tab. 9).

Tab. 8: Schwellen- und Prüfwerte für Reststoffe bei Verwertung als Baustoffe

Richtlinienentwurf LWA NW

Gehalte im Eluat Schwellenwerte			Gesamtgehalte im Reststoff Prüfwerte	
	A	B	A	B
pH	6,5-9,5	6-10		
Lf <small>m/S/m</small>	30	100		
CSB <small>mg/kg TR</small>	200	400		
Cl <sup>-</sup> <small>mg/kg TR</small>	200	700		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <small>mg/kg TR</small>	500	1500		
CN <sub>ges</sub> <small>mg/kg TR</small>	0,05	1		
Phenolindex <small>mg/kg TR</small>	0,1	1		
AS <small>mg/kg TR</small>			20	50
Pb <small>mg/kg TR</small>			90	300
Cr <sub>ges</sub> <small>mg/kg TR</small>			50	100
CrVI <small>mg/kg TR</small>	0,5			
Cd <small>mg/kg TR</small>			2	4
Cu <small>mg/kg TR</small>			50	150
Ni <small>mg/kg TR</small>			40	150
Hg <small>mg/kg TR</small>			0,4	2
Tl <small>mg/kg TR</small>			0,4	2
Zn <small>mg/kg TR</small>			150	400
PAK (TVO) <small>mg/kg TR</small>			1	5
EOX <small>mg/kg TR</small>			0,5	2,5
KW <small>mg/kg TR</small>			10	100

Komponente	Meßgröße	Dimension	Meßmethode			Literatur
			Matrix	Aufschluß Bedingung	Messung	
Trockenmasse Glühverlust pH-Wert	$m_T$ org.Subst.	g/kg g/kg TR	Originalprobe	105°	2.1.1	Meth.Band I 1991
			Trockenmasse Originalprobe			5.1.1.
Phosphat, verf. Kalium Magnesium	$P_{2O_5}$ $K_2O$ Mg	mg/100g " "	Trockenmasse		6.2.1.1	"
			"	"	6.2.1.1	"
			"	"	6.2.4.1	
Calium ges.	Ca	mg/kg TR	Trockenmasse	38 414, 7	38 406, 22	DIN
Phosphor ges. Kalium, ges. Magnesium ges.	$P_{2O_5}$ $K_2O$ MgO	mg/kg TR mg/kg TR mg/kg TR	"	38 414, 7	38 406, 22	DIN
			"	38 414, 7	38 406, 22	DIN
			"	38 414, 7	38 406, 22	
Bodenart	--	--				

Tab. 9: Parameter und Untersuchungsmethoden für Nährstoffgehalte in Böden nach Klärschlammverordnung

Insbesondere soll der Boden vor einer Überbelastung durch Schwermetalle geschützt werden (s. Tab. 4); da die durch eine Klärschlammgabe aufgebraachte Schwermetallmenge relativ gering ist, müssen diese Bodenuntersuchungen erst nach längerer Zeit (10 Jahre) wiederholt werden.

### 2.3 Altlast/Altstandort

Belastete Böden und auch Altverdachtsflächen eröffnen der Analytik ein umfangreiches Betätigungsfeld, wobei die Untersuchungsprogramme unterschiedlichen Fragestellungen gerecht werden müssen:

- Liegt eine Belastung vor?
- Kann saniert werden?
- Muß saniert werden?
- Welches Sanierungsverfahren kann angewandt werden?

Zur Entscheidungshilfe wurden verschiedene Parameterlisten und auch Richtwertetabellen aufgestellt, wie sie z.B. in der sog. Holländischen Liste enthalten sind. Diese hat Bodenbelastungen in 3 Kategorien definiert:

- A = Referenzwert
- B = Prüfwert für nähere Untersuchungen
- C = Prüfwert für Sanierung

Enthalten sind Grenzwerte für

- Metalle, Metallverbindungen
- anorg. Verbindungen
- Aromatische Kohlenwasserstoffe
- PAK

- HKW
- Pestizide
- verschiedene org. toxische Stoffe.

Zur Berechnung des Referenzwertes wurde hier auch ein Verfahren benutzt, welches die Bodenzusammensetzung berücksichtigt, insbesondere den Anteil an org. Substanz, charakterisiert durch Glühverlust und dem Tongehalt, d.h. Fraktion  $<2 \mu\text{m}$  (s. Tab. 10).

Tab. 10: Referenzwerte für Schwermetalle, Arsen und Fluor nach „Holländischer Liste“

Stoff	Boden [mg/kg Trockensubstanz]		Grundwasser [ $\mu\text{g/l}$ ]
	Berechnung	Standardboden (H = 10 / L = 25)	
Cr (Chrom)	$50 + 2 L$	100	1
Ni (Nickel)	$10 + L$	35	15
Cu (Kupfer)	$15 + 0,6 (L + H)$	36	15
Zn (Zink)	$50 + 1,5 (2 L + H)$	140	150
As (Arsen)	$15 + 0,4 (L + H)$	29	10
Cd (Cadmium)	$0,4 + 0,007 (L + 3H)$	0,8	1,5
Hg (Quecksilber)	$0,2 + 0,0017 (2 L + H)$	0,3	0,05
Pb (Blei)	$50 + L + H$	85	15
F (Fluor)	$175 + 13 L$	500	—

#### Erläuterungen

Die Referenzwerte für Schwermetalle, Arsen und Fluor können für alle Bodenarten mit der für jedes Element vorgegebenen Formel berechnet werden. In dieser Formel ist der Referenzwert abhängig vom Tongehalt (L) und/oder dem organischen Stoffgehalt (H). Der Tongehalt ist der Gehalt an mineralischen Bestandteilen mit einem Durchmesser kleiner als  $2 \mu\text{m}$  (Angaben in Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtrockengewicht des Bodens). Der organische Stoffgehalt ist der Glühverlust in Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtrockengewicht des Bodens. Als Beispiel sind die Referenzwerte für einen Tongehalt von 25 % (L) und 10 % organischer Stoffe (H) gegeben. Für Grundwasser in der gesättigten Zone sind die Referenzwerte unabhängig von der Bodenart angesetzt.

Die Holländische Liste wurde ausschließlich als Entscheidungshilfe für Sanierungsprobleme (= Prioritätsetzung) in den Niederlanden eingeführt, daß sie dann auch zur Beurteilung von anderen Fragestellungen Verwendung fand, das Schicksal teilt sie mit machen anderen Wertetabellen.

In einigen Bundesländern wurden z.T. eigene Parameterlisten zusammengestellt, als Beispiel sei die "Berliner Liste" erwähnt; sie enthält Richtwerte unterschieden nach

- Wasserschutzgebieten
- Urstromtälern und
- Hochflächen,

d.h. für die speziellen Berliner geologischen Verhältnisse. Der Parameterkatalog für die Grundwasserbeschaffenheit entspricht etwa der Holländischen Liste.

Zu nennen sind noch nutzungsorientierte Programme für Kulturböden, wie sie z.B. für NRW durch die Landesanstalt für Bodenschutz eingeführt wurden. Hier ist auch ein stufenweises Vorgehen bei der Untersuchung vorgeschlagen worden (s. Tab. 11).

Wird ein belasteter Boden bewegt, z.B. bei einer Baumaßnahme, wird rechtlich aus dieser Altlast ein Abfall, dessen Beseitigung der Abfallgesetzgebung unterliegt.

Abfall im rechtlichen Sinn ist etwas, dessen sich ein Besitzer entledigen will (oder muß) und dafür in der Regel öffentliche oder private, dafür zugelassene Einrichtungen in Anspruch nehmen muß.

Nr.	Nutzungsarten	Elemente	As	Be	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	II	Zn
0	Multifunktionale Nutzungsmöglichkeiten	BW I	20	1	1	50	50	0,5	40	100	1	0,5	150
1	Kinderspielfläche	BW I	20	1	2	50	50	0,5	40	200	5	0,5	300
		BWIII	50	5	10	250	250	10	200	1000	20	10	2000
2	Haus- u. Kleingärten	BW II	40	2	2	100	50	2	80	300	5	2	300
		BW III	80		5	350	200	20	200	1000	10	20	600
3	Sport- und Bolzplätze	BW II	35	1	2	150	100	0,5	100	200	5	2	300
		BWIII	90	2,5	5	350	300	10	250	1000	20	20	2000
4	Park- und Freizeitanlagen, unbefestigte vegetationsarme Flächen	BWII	40	5	4	150	200	5	100	500	10	5	1000
		BW III	80	15	15	600	600	15	250	2000	30	30	3000
5	Industrie-, Gewerbe- und Lagerflächen, unversiegelt	BWII	50	5	10	200	300	10	200	1000	15	10	1000
		BWIII	150	20	20	900	1000	20	500	2000	70	30	3000
6	Industrie-, Gewerbe- und Lagerflächen, versiegelt oder bewachsen	BWII	50	10	10	200	300	10	200	1000	15	10	1000
		BWIII	200	20	20	800	2000	50	500	2000	70	30	3000
7	Landwirtschaftliche Nutzflächen, Obst- und Gemüsebau	BWII	40	10	2	200	50	10	100	500	5	2	300
		BW III	50	20	5	500	200	50	200	1000	10	20	600
8	nicht agrarische Ökosysteme	BWII	40	10	5	200	50	10	100	1000	5	2	300
		BWIII	60	20	10	500	200	50	200	2000	10	20	600

Tab. 11: Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für Schadstoffe in Böden nach Eikmann und Kloke, VDLUFA-Mitteilungen 1/1991 (BW = Bodenwert)

Zur Vereinfachung dieser Entsorgungsverfahren hat der Gesetzgeber im Abfallgesetz einen Abfallartenkatalog zusammengestellt, der gewisse Zuordnungen zu Entsorgungswegen vorgibt.

Zur Untersuchung ist fast immer ein spezialisiertes Vorgehen im Abfallbereich für alle Abfallarten erforderlich.

Vor einer schwierigen Aufgabe steht die Überwachungsanalytik der Entsorgungseinrichtung, die u.a. zu prüfen hat, ob der deklarierte Abfall mit dem angelieferten übereinstimmt und den Annahmekriterien für diese Entsorgungseinrichtung entspricht.

Zu untersuchen ist nach den Kriterien der Abfallgesetze sowie den genehmigungsrechtlich festgelegten Parametern für die entsprechenden Einrichtungen. Das Ergebnis der Deklarationsanalyse ist für das Genehmigungsverfahren bestimmend.

Die zur Überwachung eingesetzte Identifikationsanalyse kann sich dann auf bestimmte charakterisierende Werte beschränken. Es muß aber sichergestellt sein, daß der angelieferte Abfall dem genehmigten entspricht und auch die spezifischen für diese Anlage festgelegten Grenzwerte eingehalten sind.

Bisher werden wichtige Parameter in der Abfallanalytik nach den Verfahren der DIN Reihe 38 414 untersucht, die für Klärschlamm aufgestellt wurden. Sie sind nicht immer, insbesondere im Probenvorbereitungsbereich, für die Abfalluntersuchung geeignet. Abfalluntersuchungen erfordern neben dem Parameterkatalog der TA Abfall/TA Siedlungsabfall auch individuelle Untersuchungsprogramme.

Die rechtlichen Konsequenzen von Fehlbeurteilungen stellen diese Analytik vor die Aufgabe "gerichtsfest" zu sein. Meiner Meinung nach bedarf es hier dringlich eigener Analysemethoden, nach Möglichkeit ebenfalls genormte Verfahren.

### **3. Organisation der Probenvorbereitung**

Die vorangegangenen Ausführungen machten deutlich, daß die Untersuchung von Feststoffen im Umweltbereich aufgrund allein schon der rechtlichen Ansprüche außerordentlich komplex ist.

Zur Rationalisierung und auch zur Verminderung von analytischen Störungen muß (sollte) die Probenvorbereitung weitgehend koordiniert werden. Die Größenordnung solcher Störungen bei den verschiedenen Stoffen der Analyse zeigt eine recht anschauliche Darstellung von HEIN (s. Abb. 3).

Probenahme muß bestimmten Kriterien genügen, insbesondere muß die Probe repräsentativ sein für das zu beschreibende Material.

Im engeren Sinn dieses Wortes würde das heißen, daß die letztlich wirklich zur Untersuchung gelangende kleine Teilmenge des Materials in seiner Zusammensetzung und ggf. auch in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gesamtmenge exakt entspricht. Das dies in der so formulierten Strenge nicht erreichbar ist, weiß jeder, der mit solchen Problemen professionel zu tun hat.

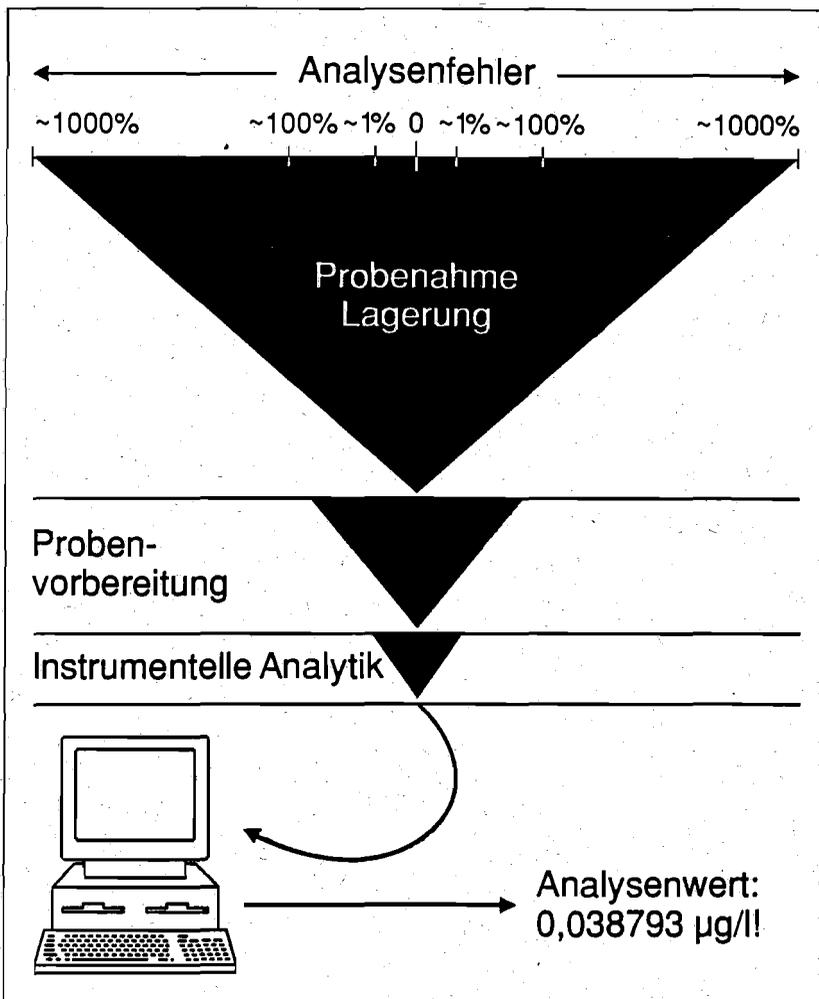


Abb. 3: Fehlerquellen in der Analytik (nach H. Hein, Labor 2000, 1991)

Neu ist diese Fragestellung nicht. Schon früh, z.B. im Bereich der Erzuntersuchung, hat man Wege gesucht und gefunden, hat diesen Arbeitsschritt genormt, statistisch untersucht usw.

Auch der Gesetzgeber hat in einschlägigen Rechtsverordnungen im Hinblick auf diese Schwierigkeiten Verfahrensweisen beschrieben, die ich hier einmal mit Mindestforderungen definieren möchte. Besser machen ist sicherlich nicht verboten.

Als zweite Forderung an die Probenahme und Probenvorbereitung ist festzuhalten, daß diese Arbeiten keine Veränderungen der zu untersuchenden Parameter herbeiführen in dem Sinn, daß im Ergebnis zu viel oder zu wenig oder etwas falsches festgestellt wird.

Die dritte Forderung ist meist leicht zu erfüllen. Die Probenmenge muß für alle Untersuchungen ausreichen einschließlich einer nicht zu klein bemessenen Menge für die Rückstellprobe.

Gemeinsame Probenvorbereitungsschritte für alle Parameter sind neben der Probenahme

- Homogenisierung
- Trocknen, ggf. Glühen
- Aufschluß/Extraktion/Eluation.

Dies soll an den Organisationsschemata für drei wichtige analytische Programme der Abteilung Chemie der EG/LV gezeigt werden:

- KlärschlammVO
- Deponie-Untersuchung/Abfalluntersuchung
- Brennstoffuntersuchung.

Es kommt gelegentlich vor, daß Proben nach mehreren dieser Programme zu untersuchen sind. Dies ist beim Einschleusen der Proben in die verschiedenen analytischen Wege zu beachten, um Doppelarbeit zu vermeiden.

Allerdings muß ebenfalls drauf geachtet werden, daß bei verschiedenen Parametern ein konventionell festgelegtes Vorbereitungs- und Aufschlußverfahren vorgeschrieben ist, z.B. für die Schwermetalle als Gesamtgehalt, vollständiger Aufschluß für Brennstoffanalyse oder als Auszug unter bestimmten Randbedingungen, z.B. Königswasserauszug für Untersuchungen nach AbfklärV.

Eine gegenseitige Übernahme der Daten ist nicht zulässig. Dies gilt z.B. auch für Trocknungsverfahren, die z.B. in der AbfklärV so oder so festgelegt sind. Auf grundsätzliche Probleme bei der Trocknung komme ich noch zurück.

Sinnvoll erscheint mir im Blick auf die zunehmende Fülle an Aufträgen zur Feststoffuntersuchungen in Laboratorien mit höherem Probendurchsatz, die Einrichtung eines speziellen Labors für die Probenvorbereitung.

Eine solche Arbeitsgruppe muß räumlich wie personell und fachlich sehr gut ausgestattet sein.

Für die auszuführenden Arbeitsschritte sind folgende Geräte erforderlich:

- |                   |                                        |
|-------------------|----------------------------------------|
| - Probenannahme   | - PC + Drucker + Etikettendrucker      |
|                   | - Kühlschrank, + 4 °C                  |
| - Homogenisierung | - Magnetrührer für nasse Proben        |
|                   | - Teichknetmaschine für pastöse Proben |
|                   | - Probenteiler für rieselfähige Proben |
|                   | - Rollbrett für Nachhomogenisierung    |
| - Trocknen        | - Trockenschrank (40 °, 105 °)         |
|                   | - Tiefgefrierschrank (-35 °)           |

- Gefriertrockner
- Waage
- Zerkleinern
  - Backenbrecher
  - Zentrifugalschneidmühle
  - Zentrifugalkugelmühle
- Eluieren
  - Gerät nach DIN 38414, S 4  
(Überkopfschüttler)
  - Schütteltisch für 50-100 ml Proben
  - Membranfiltergerät (Druck)
  - Zentrifuge (hochtourig >12.000 Upm)
- Probenverteilung/  
Probenrückstellung
  - Kunststoffkästen  
(Untersuchungsprogramm)  
Kühlraum

Ein Wort zur Probenrückstellung: Im Zuge der zeitlichen Ausdehnung von Haftungsansprüchen im Umweltbereich erscheint es ratsam, Proben noch längere Zeit aufzubewahren. Wie lange ist letztlich ein Pokerspiel, das vorstellbare Maximum sind vielleicht die 30 Jahre, die zur Aufbewahrung von Dokumenten bei der landwirtschaftlichen Schlammverwertung gefordert sind.

Allerdings wird es häufig schwierig sein, bei den ständig fließenden Materialströmen einen ausreichend großen Raum dafür zu finden, der außerdem bestimmte hygienische Mindestanforderungen erfüllen muß.

Der Umgang mit nicht sterilem Material erfordert auch bei Auswahl und Ausstattung des Arbeitsraumes einige vorrausschauende Vorsicht. Der Raum sollte (muß) so eingerichtet sein, daß er sehr sorgfältig zu reinigen ist.

Der Raum muß eine wirksame Abzugsanlage enthalten, in der die möglicherweise Staub entwickelnden Arbeiten ausgeführt werden können. Ferner muß ein mehrstufiges hochwirksames Staubfilter in den Abgasstrom integriert sein, um den Austrag von Keimen nach außen zu verhindern.

Das Einatmen von Klärschlammstaub muß auf jeden Fall verhindert werden. Selbstverständlich ist auch das Essen, Trinken, Rauchen und die Kosmetikauftragung in solchen Räumen zu verbieten.

Die hier dargestellte Organisationsform der Probenvorbereitung ist eine aus vorgegebenen Randbedingungen in der Abteilung Chemie der Emschergenossenschaft/Lippeverband gewachsene Lösung. Selbstverständlich sind auch andere Organisationsformen möglich und sind sicher auch realisiert worden.

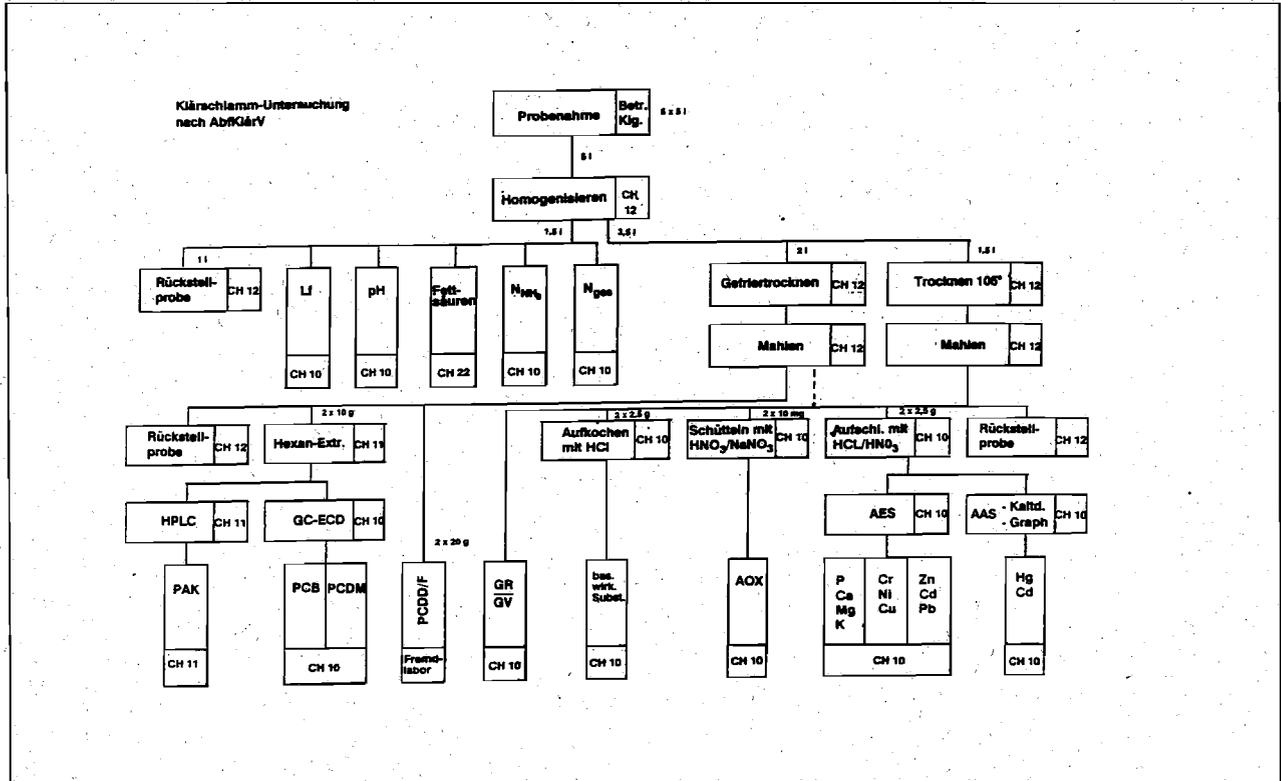


Abb. 4: Organisationsschema Klärschlamm-Untersuchung

# Untersuchung auf Deponieeignung

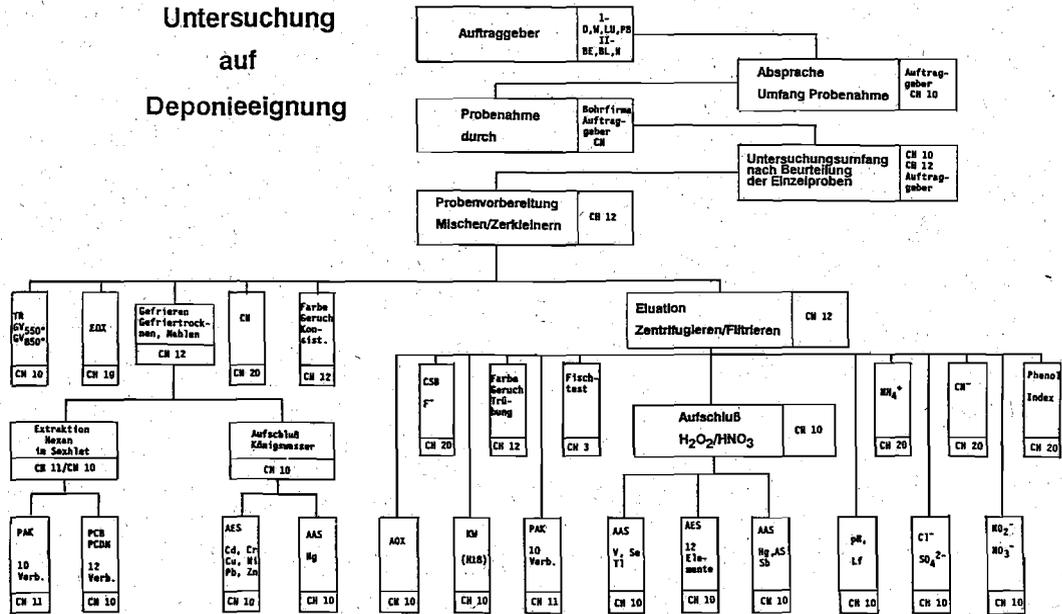


Abb. 5: Organisationsschema Deponie-Untersuchung



## **Arbeitsmethoden der mechanischen Probenvorbereitung für Feststoffe**

**J. Bortlitz**

### **1. Einleitung**

Die meisten analytischen Methoden verlangen eine mehrstufige Vorbereitung der Probe, bis die eigentliche Messung des betreffenden Parameters möglich ist. Für Feststoffe sind auch mechanische Vorbereitungen notwendig, bevor durch Aufschlüsse, Extraktionen usw. die eigentliche Meßlösung hergestellt werden kann. Der Begriff "mechanische" Probenvorbereitung sollte für unser Thema ein wenig offener definiert werden, da auch thermische Methoden und die wässrige Elution anzusprechen sind.

Ausnahmen von dieser Regel sind dann notwendig, wenn Manipulationen mit der Probe zu nicht zu tolerierenden Veränderungen des Zustandes oder der Konzentration des gesuchten Parameters führen würden. Dies gilt insbesondere für leicht-flüchtige Inhaltsstoffe.

## 2. Spezielle Probenahme für leicht-flüchtige Stoffe in Feststoffproben

Unter Feststoff sind hier Proben angesprochen, die aus dem Bereich Klärschlamm, Sedimente, Boden und Altlasten stammen und eine amorphe bzw. feinkörnige Struktur aufweisen. Für die Bestimmung leicht-flüchtiger Stoffe wie BTX oder LHKW ist eine Überführung der Probe sofort bei der Probenahme in ein spezielles, für die nachfolgende Analyse geeignetes Probengefäß notwendig. Längeres Handhaben bzw. Umfüllen führt zu erheblichen Verlusten an solchen Substanzen. Aus diesem Grund ist die Herstellung von Mischproben hier nicht möglich. Der Gesamtmasse entsprechende repräsentative Ergebnisse sind nur durch Untersuchung einer größeren Anzahl von Einzelproben zu erhalten.

Die Analyse wird in der Regel mit Hilfe der Dampfraumgaschromatographie oder anderen ähnlichen Trennverfahren durchgeführt.

Als zweckmäßig hat sich bei der Anwendung der Dampfraum-GC erwiesen, die Probe in ein vorgewogenes Headspace-Gefäß zu überführen und zur besseren Ausgasung mit Natriumchlorid und einem Lösungsvermittler, z.B. Aceton, zu versetzen. Nach einem Vorschlag von Bäumen /1/ wird wie folgt vorgegangen:

- Headspaceflasche + Deckel wiegen
- Inhalt der Flasche 10 ml, Markierung bei 50 % des Volumens
- 0,5 - 1 g Probe mit Hilfe einer tragbaren Waage einwiegen,
  - Auflösung 0,1 g
  - + 3 g Natriumchlorid
  - + 10 µl Aceton

- + Wasser bis zur Markierung
- mit Deckel gasdicht verschließen
- Transport ins Labor
- Headspace-GC.

Wenn ein solches gezieltes Vorgehen z.B. wegen Fehlens der Spezialgefäße nicht möglich ist, sollte dennoch immer eine rasche Überführung der Probe in ein dicht schließendes Gefäß erfolgen, aus dem im Labor für die Headspace-Technik Proben entnommen werden können. Eine Zwischenlagerung solcher Proben sollte gekühlt erfolgen.

Auf ein spurenanalytisches Problem sind wir vor längerer Zeit bei der Untersuchung von Altlastenproben gestoßen, die in den bei Erdbaulabors oder Bohrfirmen üblichen 1 l-Einmachgläsern mit Deckel und Gummidichtung angeliefert wurden. Wir fanden in den Proben immer Chloroform. Dies Chloroform stammte aber nicht aus dem Boden, sondern aus den Gummingen der Deckeldichtung. Offenbar wurden diese früher zur Sterilisation mit Chloroform behandelt. Es ist also Vorsicht geboten bei Gummi oder anderen Dichtungsmaterialien.

Alternativ können andere Weithalsgefäße mit emissionsfreien, aber gasdichtem Verschuß verwendet werden. Als Material für die Probenahmegefäße sollte Glas gewählt werden. Wegen der Gefahr der Adsorption oder auch der Emission von Substanzen aus Kunststoffen sollten diese nicht verwendet werden.

### 3. Homogenisierung

Ein wichtiger Schritt der Probenvorbereitung ist die Homogenisierung und damit meist verbunden die Aliquotierung bzw. Verkleinerung des Probevolumens. Ziel dieses Arbeitsschrittes ist es dafür zu sorgen, daß in den meist sehr kleinen tatsächlich zur Messung eingesetzten Probenmengen etwa das Verhältnis der Stoffe untereinander dem entspricht, wie es in der Gesamtmasse vorliegt, deren Beschreibung die Untersuchung gilt. Aber was ist "homogen"? Im Anhang der TA Abfall findet man folgenden lapidaren Satz: "Homogen sind in der Regel alle flüssigen oder pumpfähigen Abfälle und Abfälle, deren Homogenität durch Sichtkontrolle prüfbar ist, beispielsweise Staub, Filterstäube aus Verbrennungsanlagen, Reaktionsprodukte aus der Rauchgasreinigung." Jedem Kenner der Materie ist bewußt, daß dies nur eingeschränkt gelten kann, selbst die Nachhomogenisierung solcher Proben führt zu einem mehr oder weniger begrenzten Homogenitätszustand. Diese Grenze ist schwierig genau zu beschreiben. Homogenitätstests, z.B. die Feststellung der Streuung von bestimmten Konzentrationen oder Eigenschaften der Probe an mehreren Einzelproben aus der Gesamtmenge entnommen, können dies zeigen.

Solche Homogenitätstests können nicht bei jeder Einzelprobe durchgeführt werden, Analytik würde unbezahlbar. Deshalb sollte das Labor prophylaktisch die Homogenisierung der Laborprobe selbst vornehmen unter definierten Bedingungen. Entscheidendes geschieht natürlich bei der Probenahme; es ist dafür zu sorgen, daß eine ausreichende Anzahl von gut über die Gesamtmasse verteilte Einzelproben entnommen werden. Über die zu entnehmende Gesamtmenge existieren sehr unterschiedliche Vorstellungen. Krenzel-Rothensee [2] zeigte, daß diese Vorstellungen sehr weit auseinandergehen können. In der Abb. 1 sind Mindestprobenmengen im Verhältnis zum

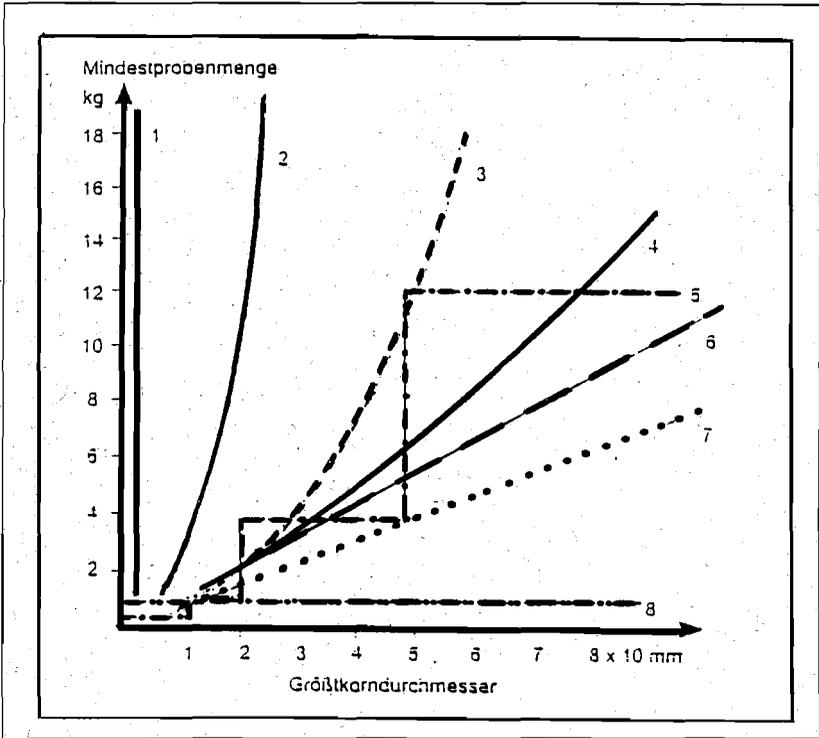


Abb. 1: Probenahme Feststoffe

Mindestprobenahme in Abhängigkeit vom Größtkorndurchmesser

Größtkorndurchmesser nach Literaturangaben zusammengestellt. Mit einem vernünftigen Maß an Aufwand ist eine repräsentative Beprobung einer Altlast kaum möglich.

Auf jeden Fall muß die Probenmenge mit der steigenden Größe des Korndurchmessers des Materials zunehmen. Hier gibt es natürlich Grenzen des Machbaren.

Die anzuwendende Technik des Homogenisierens wird vom Zustand, d.h. im wesentlichen vom Wassergehalt der Probe bestimmt.

Danach lassen sich vielleicht folgende Kategorien einteilen:

- dünnflüssig, TR 0 - 10 % → Schütteln, Rühren
- dickflüssig, TR 10 - 15 % → Rühren
- tixotroph, TR 15 - 30 % → Kneten
- trocken, TR 30 - 100 % → Schütteln, Mischen.

Diese Einteilung stellt nur Anhaltswerte dar. Tatsächlich muß in jedem Einzelfall entschieden werden was zu tun ist.

Flüssige Proben lassen sich von Hand aufschütteln oder z.B. mit Rührwerken geeigneter Bauart mischen, wobei die Entnahme des Aliquots während des Rührens erfolgen muß wegen der raschen Wiederentmischung des Materials. Dies muß dann bei jeder neuen Aliquotierung oder Entnahme kleinerer Teilproben immer wieder auf diese Weise erfolgen. Tixotropes Material kann, wenn vorher das grobe Korn mit Durchmessern von  $> 5$  mm ausgeschlossen ist, mit Hilfe einer Teichknetmaschine (s. Abb. 2) gemischt werden. Vereinzelt auftretendes Grobkorn, wie z.B. Steine in Bodenproben, sollte immer vorher eliminiert werden. Sein Gewicht wird gesondert ermittelt und entsprechend berücksichtigt. Insbesondere im Bereich der Boden- und Atlastuntersuchungen hat sich der Teichknetter bewährt und liefert auch bei größeren Anteilen feuchten, klebrigen Lehms gute Ergebnisse.

Getrocknetes, rieselfähiges Material kann durch verschiedene Techniken homogenisiert werden, z.B. die altbewährte Methode, das Material mehrmals zu einem Kegel aufschütten und Reduzierung der Menge jeweils durch Vierteln. Eine Zerkleinerung (Mahlung) wird bereits ein weitgehend homogenes Material liefern, sofern nur eine Charge hergestellt wurde. Nach unseren Erfahrungen kann jedoch, insbesondere nach längerem Aufbewahren

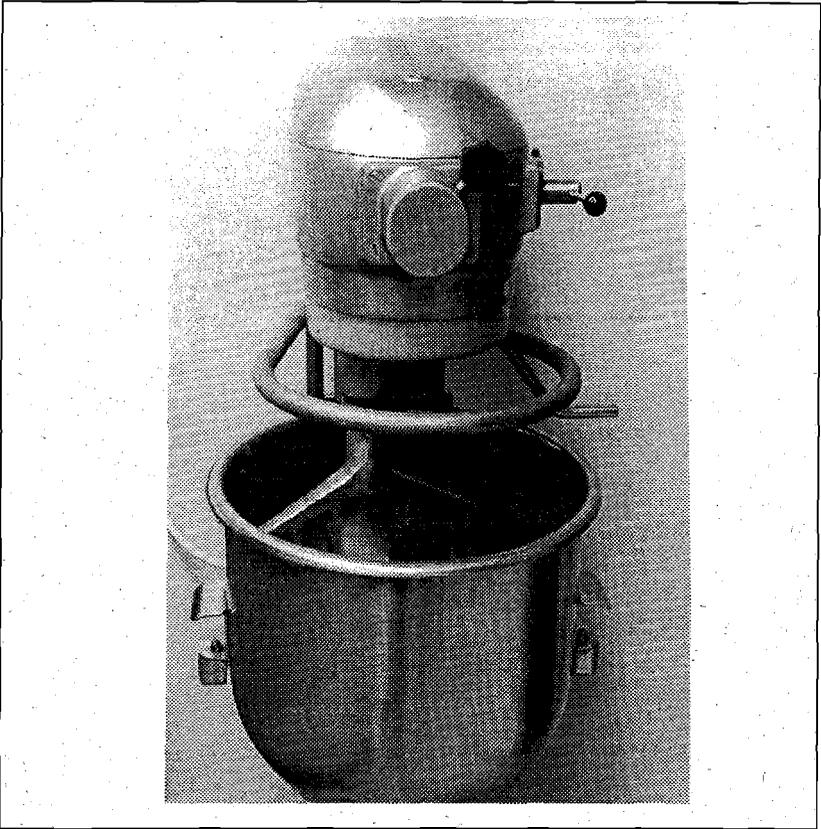


Abb.2: Teichknetmaschine (Fa. Hobart) zum Mischen thixotropher Proben

solcher Proben, z.B. durch länger anhaltendes, leichtes Schütteln (Fibrieren), eine Entmischung durch Klassierung stattfinden, so daß vor einer Einwaage oder Aliquotierung diese Probe wieder gemischt werden muß.

Befinden sich die Proben in runden Flaschen, läßt sich für dieses Nachmischen ein taumelndes Rollbrett benutzen, auf dem die Probe mehrere Stunden, gedreht wird unter verändern des Winkels zur Horizontalen. Neigt das

Material zu Clusterbildung, ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Eine bessere Methode, die gleichzeitig zur Verteilung von Probenmaterial dienen kann, stellt ein Probenteiler dar, wie er im Bild 3 dargestellt ist. Ist das in den Trichter gegebene Trockengut in sich noch inhomogen, sollte der Prozeß ein oder mehrmals wiederholt werden.

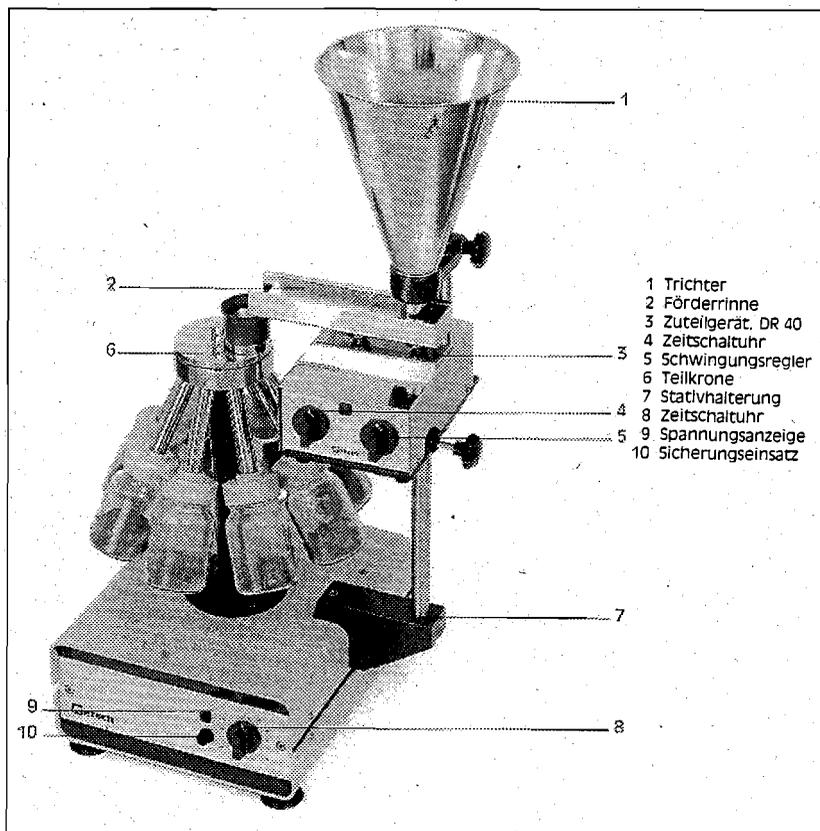


Abb. 3: Probenteiler (Fa. Retsch)

In der Analytik geht der Trend auch bei der Feststoffuntersuchung zu immer geringeren Probenmengen, insbesondere in der instrumentellen Analytik. Die Herstellung der Meßlösung darf jedoch mit Rücksicht auf die begrenzte

Qualität der Homogenisierung nicht von einer zu kleinen Trockensubstanzmenge ausgehen.

#### 4. Trocknen

Das Trocknen der Feststoffproben ist erforderlich, weil viele nachfolgenden Untersuchungen dies als Ausgangsmaterial verlangen und die Trockenmasse meist auch Bezugsgröße für die meisten Inhaltsstoffe darstellt. Als Verfahren stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, z.B.

- Trocknen bei erhöhter Temperatur (Verdampfen)
- Infrarotheizung,  $T = ?$
- Trockenschrank, z.B.  $T = 105\text{ °C}$
- Mikrowellenofen,  $T = ?$
- Trocknen bei mittlerer Temperatur, z.B. Lufttrocken,  $40\text{ °C}$
- Trocknen bei erniedrigter Temperatur, Gefriertrocknen,  
 $T < \text{Raumtemp.}$
- Trocknen durch chemische Bindung, z.B. Verreiben mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Kristallwasserbildung),  $T = ?$

Keines dieser Verfahren ist als optimal für alle Fälle zu bezeichnen, jedoch lassen sich die analytischen Probleme *minimieren* durch geeignete Wahl der Methode und durch qualifizierte Form ihrer Anwendung, d.h. diese Verfahren stellen untereinander keine Alternativen dar, sondern sollten problemorientiert angewandt werden.

Die thermische Trocknung, z.B. nach DIN 38 414, Teil 2 ist z.Zt. die gebräuchlichste Methode und zur Bestimmung des Wassergehaltes von Klärschlamm und Sedimenten vorgeschrieben. Dabei wird die nasse Probe

meist in Porzellanschalen eingewogen und im Trockenschrank unter definierten Bedingungen erwärmt. Einschränkend hierzu muß man sagen, daß die meßtechnische Ausstattung mancher Trockenschränke hinsichtlich der Genauigkeit der einzustellenden Temperatur ein bißchen zu wünschen übrig läßt. In der Abb. 4 ist der Temperaturverlauf in einem Trockenschrank dargestellt. Die Messung der Temperatur an verschiedenen Punkten im Trockenschrank und in der Probe selbst zeigte größere Differenzen zur eingestellten Temperatur am Gerät. Auch wird die Trockentemperatur erst zum Ende des Trockenprozesses erreicht.

Weiterhin ist nachteilig bei dieser Methode, daß sich bei dünnflüssigen Proben eine Entmischung zwischen Feststoff und Wasser einstellt, was im weiteren Verlauf der Trocknung zur Abscheidung einer Salzkruste im oberen Randbereich der Schale führt. Diese Salzkruste muß sorgfältig abgelöst und der Gesamtprobe wieder beigemischt werden. Weiterhin entsteht meist ein sehr hartes Produkt, das zur sicheren Entwässerung zumindestens einmal zwischenzeitlich zerkleinert werden muß mit der Gefahr, das Substanzverlust eintritt. Substanzverlust tritt allerdings auch durch das Trockenverfahren selbst auf, es verdampft leider nicht nur Wasser, sondern auch ein nicht unerheblicher Anteil der nicht wäßrigen Materie.

Als Trocken gilt die Probe, wenn nach wiederholtem Erhitzen auf 105 °C kein zusätzlicher Gewichtsverlust mehr eintritt.

Vorteile dieses Verfahrens sind sicherlich die relativ geringen Investitionskosten für das Gerät und die einfache Handhabung der Methode.

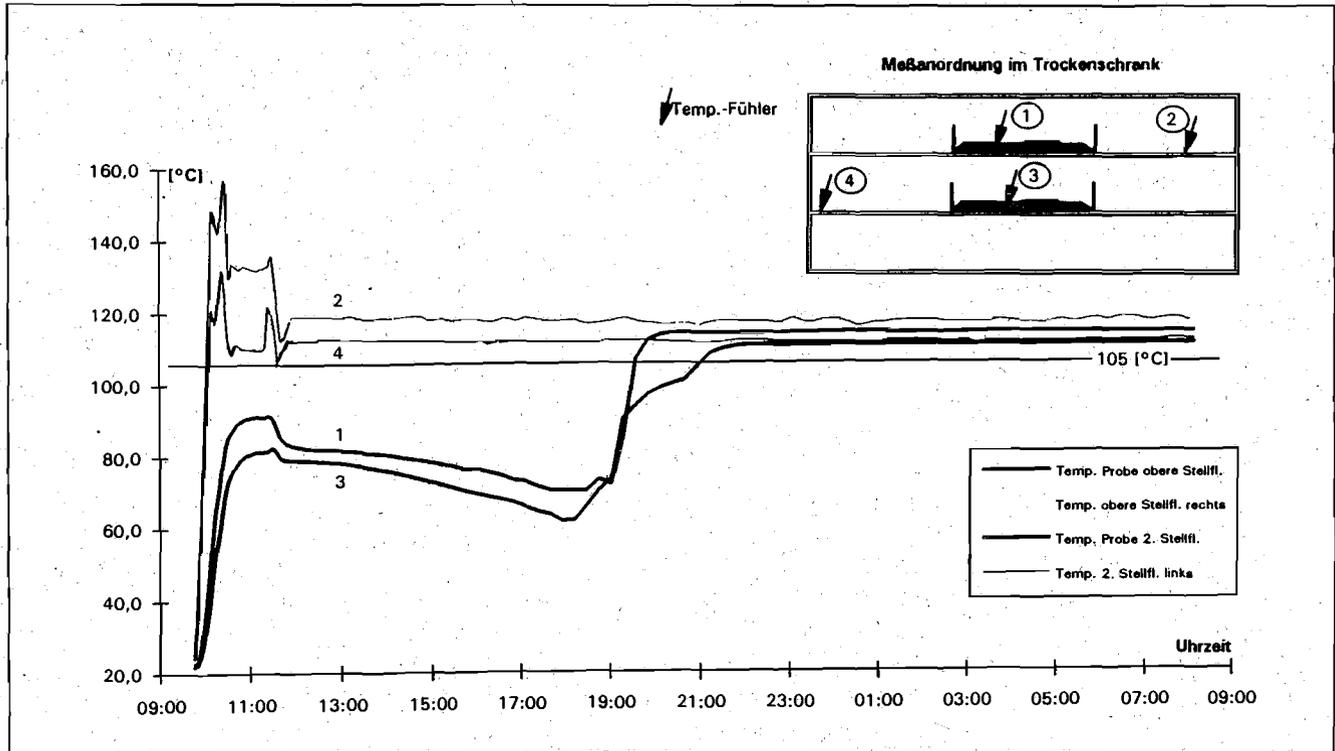


Abb. 4: Trocknen von Klärschlamm, Solltemperatur = 105°C; Temperaturverlauf im Trockenschrank, Meßergebnis 1 und 2 im Probenmaterial gemessen. Unruhiger Verlauf zu Beginn beruht auf Schwierigkeiten bei der Einstellung der Solltemperatur

Das Trocknen mittels Infrarotheizung, z.B. bei der Schnellbestimmung der Trockenmasse innerhalb der Selbstkontrolle auf der Kläranlage, ist wegen der Gefahr der Überhitzung und dadurch bedingten größeren Substanzverlusten als analytisches Verfahren nicht brauchbar. Ähnliches gilt vorläufig für die Trocknung im Mikrowellenofen. Auch dieses Verfahren ist m.E. nach noch nicht gesichert genug sowohl hinsichtlich der Definition der Temperatur beim Trocknen, als auch der möglichen Substanzverluste. Hier sind aber wohl neue Geräteentwicklungen zu erwarten.

Trocknen bei mittlerer Temperatur (z.B. 40 °C zur Herstellung der sog. luftgetrockneten Probe) wird u.a. bei der Untersuchung landwirtschaftlich genutzter Böden eingesetzt. Für Proben mit hohen Wassergehalten verbietet sich dieses Verfahren wegen der relativ langen Trocknungszeiten und den daraus resultierenden Problemen. Auch läßt sich damit bei hygroskopischem Material kein absoluter Trockenzustand erreichen.

Die Gefriertrocknung ist erstmalig im Bereich der Umweltanalytik in der novellierten Fassung der Klärschlammverordnung zur Bestimmung der organischen Spurenstoffe PCB und PCDD/F vorgeschrieben worden, ohne das der Gesetzgeber ein Meß- bzw. Herstellungsverfahren dafür zitiert hätte.

Vergleichende Untersuchungen im Vorfeld der Entwicklung einer Norm haben gezeigt, daß die Methode 105 °C gegenüber der Gefriertrocknung deutlich höhere Substanzverluste ergibt; im Mittel liegen die Differenzen etwa bei 7 % der jeweiligen Trockenmasse (s. Abb. 5). Die Untersuchung einzelner organischer Spurenstoffe zeigte z.T. Verluste bei 105 °C gegenüber den gefriergetrockneten Proben von über 50 %. Die Ursachen hierfür werden erklärt durch Transport mit dem Wasserdampf, also eine Art Was-

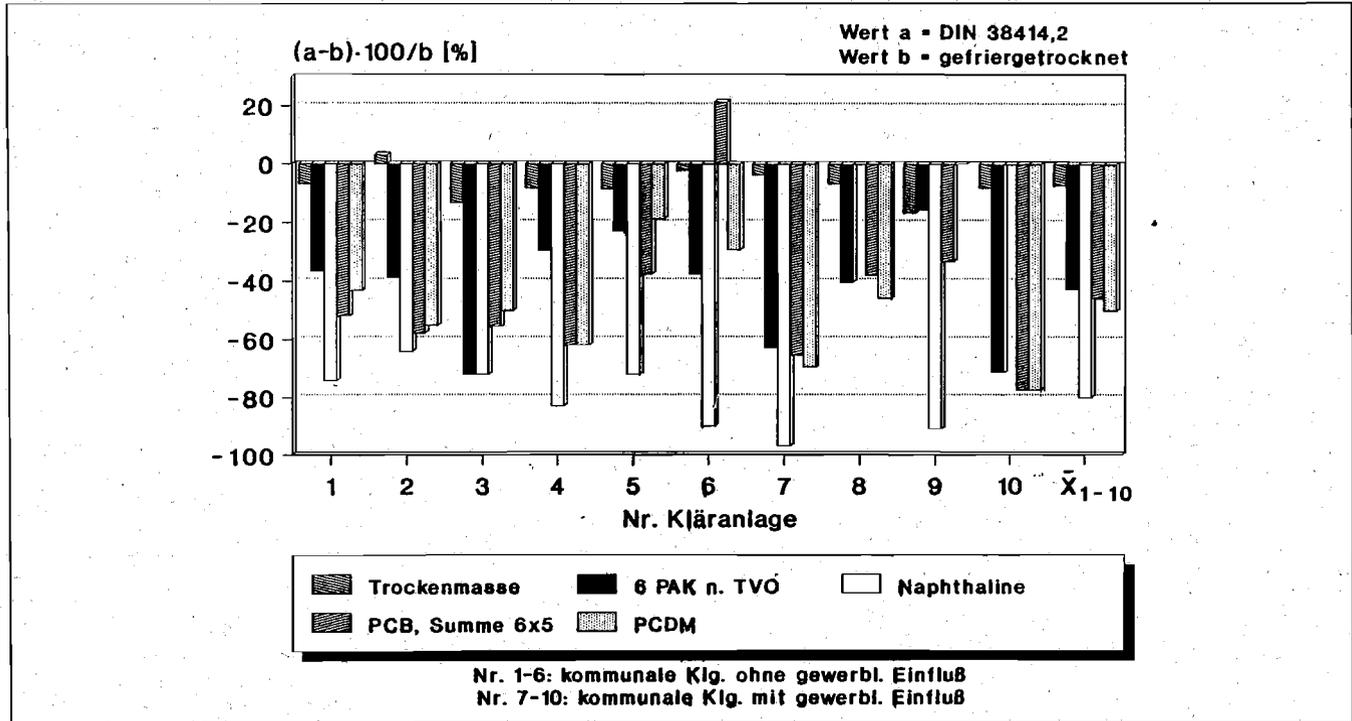


Abb. 5: Einfluß der Trockenmethode auf Spurenstoffgehalte

serdampfdestillation. Eine Abhängigkeit vom Siedepunkt der Substanzen ist jedoch auch gegeben, was die Abb. 6 anhand der PCB-Untersuchung zeigt.

Unter den Bedingungen der Gefriertrocknung (Hochvakuum) können neben dem Wasser auch andere Substanzen in die Dampfphase übergehen, jedoch ist anzunehmen, daß diese Verluste gering sind. Erste Untersuchungen weisen jedenfalls daraufhin.

Die Gefriertrocknung erfordert eine relativ teure Gerätetechnik, deren wesentlichen Bestandteile ein Gefriertrockner und ggf. ein Tiefkühlschrank sind. Abb. 7 zeigt die Schemazeichnung eines Trockners, der in Abb. 8 im Bild dargestellt ist.

Die vorher im nassen Zustand homogenisierte Probe wird in flachen Aluminiumschalen eingefroren auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zweckmäßig in einem Tiefkühlschrank, und im Gefriertrockner auf elektrisch beheizbare Stellflächen gestellt. Eine Verbesserung der Einfriertechnik konnte erzielt werden durch Herstellen eines Kältereservoirs im Gefrierschrank mit Hilfe dicker Aluminiumplatten, auf denen die Schalen möglichst plan aufliegen (s. Abb. 8 a + b). Eine rasche Eisbildung verhindert die Entmischung der Probe. Der Trockner wird evakuiert und die Stellflächen über ein Temperaturprogramm langsam erwärmt, bis die Probentemperatur etwa die Raumtemperatur erreicht hat. Die Proben dürfen dabei nicht antauen. Der Temperaturverlauf in den Proben ist wegen der Anordnung der Heizplatten übereinander unterschiedlich, weil er für die unteren Schalen durch die tiefe Temperatur des Kondensators stärker beeinflusst wird als für die oben angeordneten.

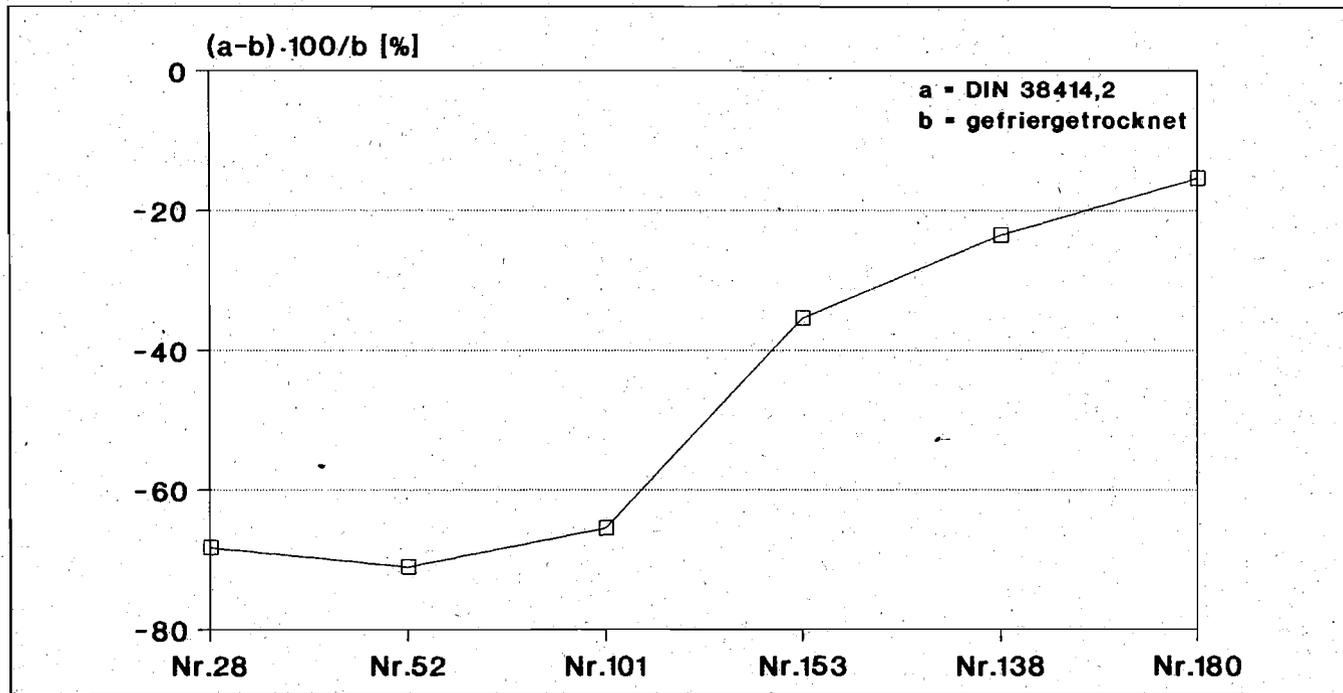


Abb. 6: PCB in Klärschlamm, Verluste durch Trocknen bei 105°C

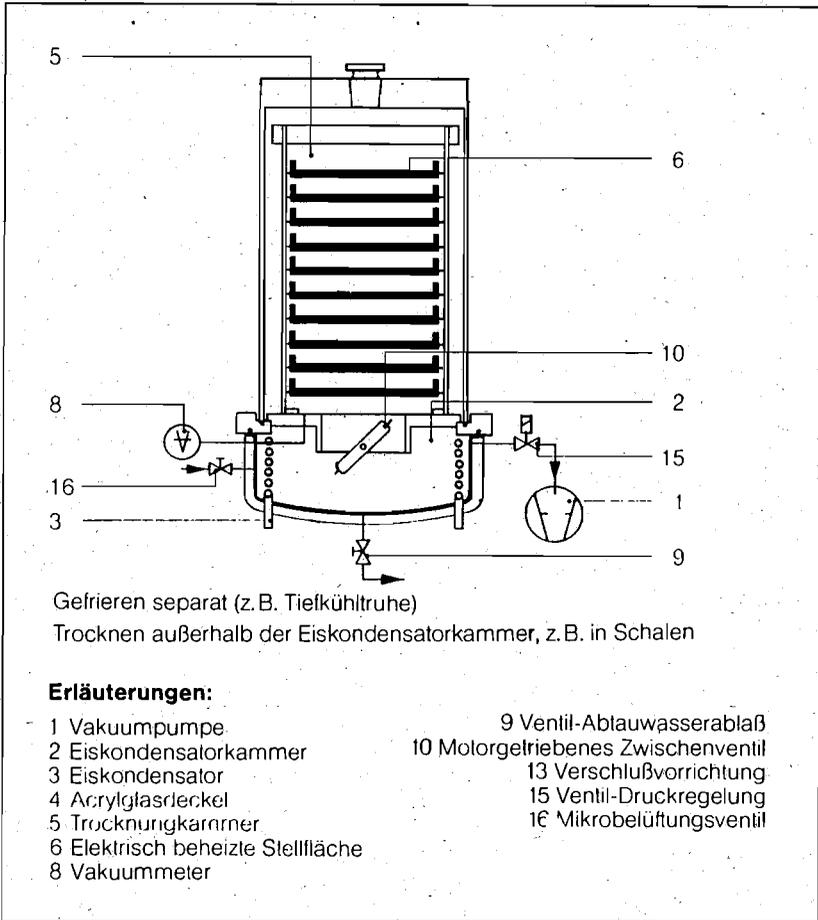


Abb. 7: Schemazeichnung eines Trockners

Das Ende der Trocknung ist zu erkennen durch Schließen des Ventils zwischen der Trocknungskammer und dem Kondensatorraum und Beobachtung des Innendrucks in der Trocknungskammer. Der Druckanstieg darf nicht größer sein als der durch die Leckrate verursachte. Dieser muß im Blindversuch vorher ermittelt werden.

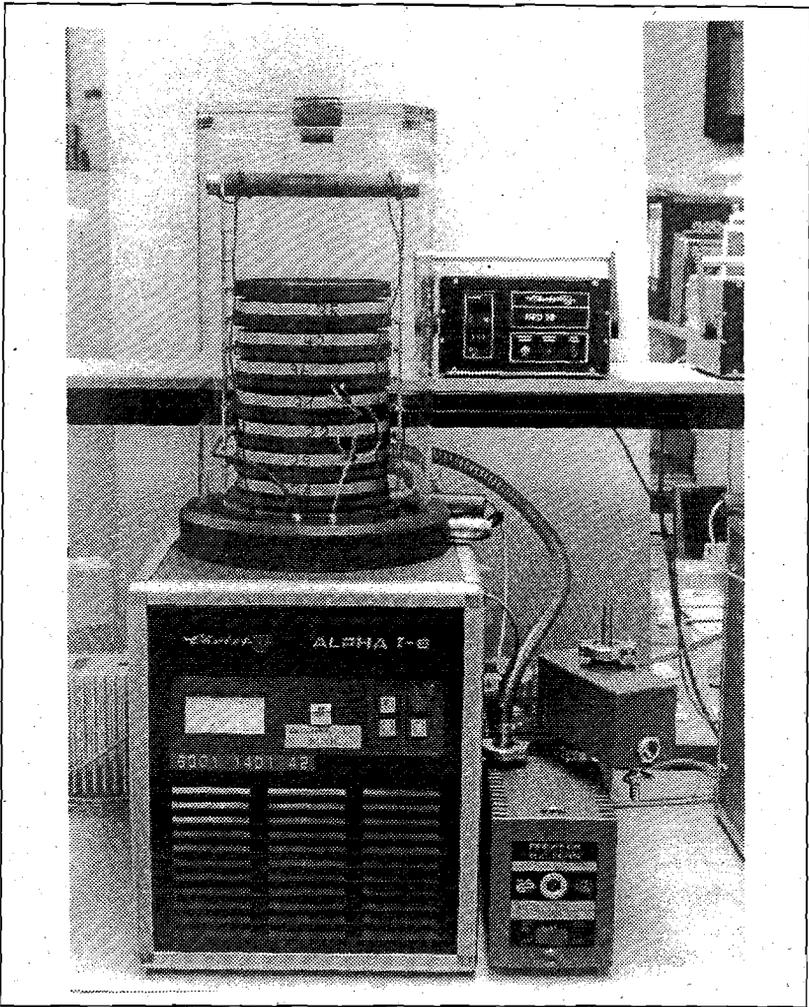


Abb. 8: Trockner

Vor dem Öffnen der Kammer wird diese mit einem trockenem Inertgas (z.B. Stickstoff) geflutet und die Schalen sofort gewogen. Wegen der in der Trockenmasse enthaltenen hygroskopischen Bestandteile nimmt das Gewicht sofort wieder durch Wasseraufnahme zu (Abb. 9). Dies können Werte bis in die Größenordnung von 10 % sein. Deshalb sollte entweder die Probe bis

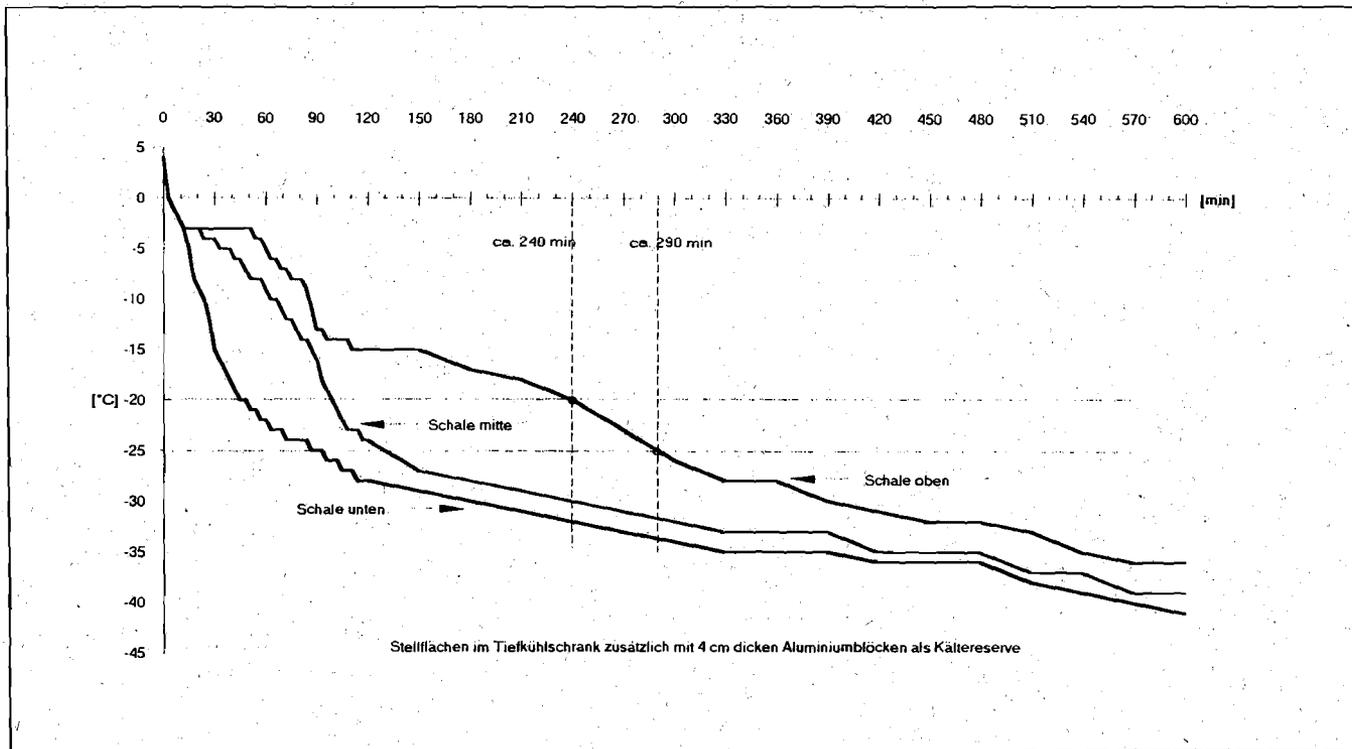


Abb. 8a: Einfrierverlauf von Klärschlammproben in Abhängigkeit von der Lage der Stellfläche im Tiefkühlschrank

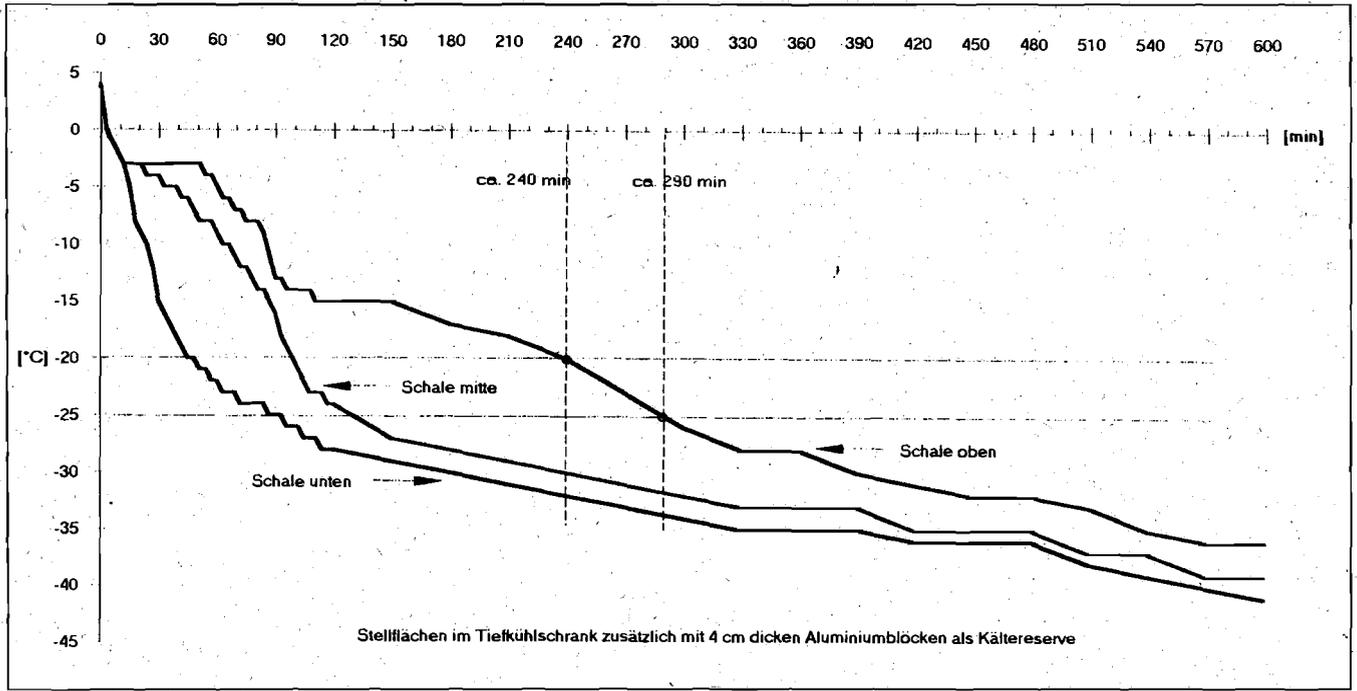


Abb. 8b: Einfrierverlauf von Klärschlammproben in Abhängigkeit von der Lage der Stellfläche im Tiefkühlschrank

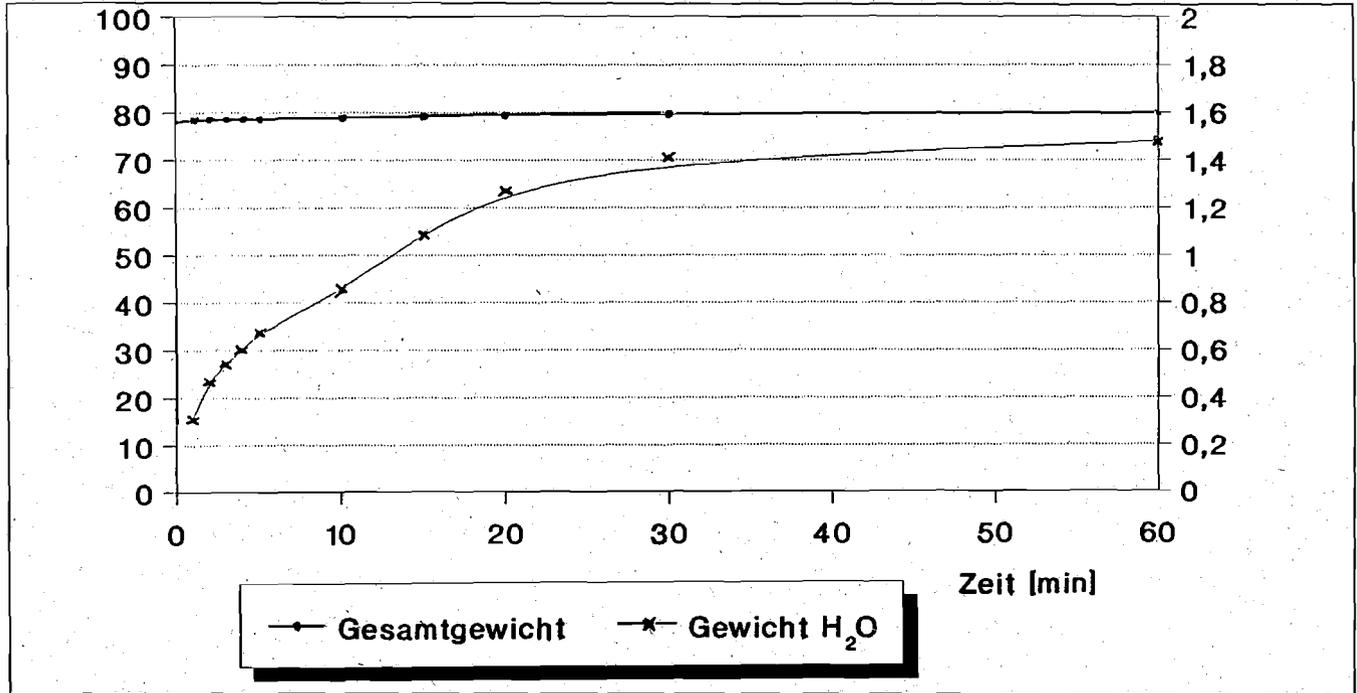


Abb. 9: Gefriertrocknen von Klärschlamm - Wiederaufnahme von Wasser nach dem Öffnen des Trockners

zum Wiegen vor dem Zutritt der meist feuchten Raumatmosphäre geschützt, oder aber ein gewisser Gleichgewichtszustand abgewartet werden, wobei dann der Wassergehalt der Probe, z.B. mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt und bei Folgeanalysen berücksichtigt werden kann.

Ein weiteres Problem stellt sich mit dem Hygieneanspruch, d.h. dem Schutz der Mitarbeiter vor der Inhalation von pathogenen Keimen. Die Empfehlung des BMU im Anhang 1 der KlärschlammVO, die Probe nach dem Trocknen auf 70 - 75 °C zu erwärmen, was im übrigen kaum zu weiteren Verlusten an Spurenstoffen führt, bietet jedoch nach Meinung der Hygieniker keinen sicheren Schutz, weil bestimmte Organismen in der Trockenphase Sporen bilden, deren Vermehrungsfähigkeit unter diesen Bedingungen nicht beeinträchtigt wird.

Eine entsprechende thermische Behandlung, z.B. in einem Autoklaven vor der Trocknung, scheidet m.E. nach wegen der daraus resultierenden praktischen Problemen aus. Deshalb muß eine andere Sicherung getroffen werden so, daß insbesondere dort, wo mit der Trockenmasse umgegangen wird (Umfüllen, Mahlen, Einwiegen), die Einatmung von Staubpartikeln verhindert wird.

Die Methode Gefriertrocknung ist für den Gelbdruck als DIN 38414, Teil 22, eingereicht. Das Ergebnis eines kleinen Ringversuchs zwischen 9 (bzw. 5) Laboratorien nach diesem Verfahren (Entwurfzustand) zeigt Abb. 10.

Parameter	N	D $\bar{x}$	D s	G $\bar{x}$	G s	Differenz bzg. auf G in %	Differenzen Einzelwerte min. max.	
Trockenmasse %	9	3,57	0,13	3,89	0,22	8,23	-0,81	15,2
AOX mg/kg T	8	432	125	417	128		-170	110
PCB 28	5	0,02	0,01	0,04	0,01	54,1	40	62,5
52	5	0,02	0,00	0,04	0,01	42,8	10	60
101	5	0,03	0,01	0,05	0,08	20,7	3,9	33,3
138	5	0,05	0,01	0,07	0,01	19,9	10,2	25
153	5	0,06	0,02	0,07	0,02	17,7	7,1	28,6
180	5	0,03	0,01	0,04	0,00	14,5	0,0	25
PAK Fluoranthen	4	0,53	0,28	0,93	0,51	50,2	40	56,4
Benzo(k)fluoranthen	5	0,19	0,11	0,27	0,14	28,1	8,1	44,7
Benzo(b)fluoranthen	5	0,44	0,21	0,61	0,28	27,1	13,2	42,0
Benzo(a)pyren	5	0,30	0,18	0,41	0,22	29,4	7,1	42,1
Indeno(123-cd)pyren	5	0,25	0,14	0,35	0,15	29,2	12,2	42,6
Benzo(ghi)pyren	5	0,35	0,14	0,39	0,13		-72,4	38,2

Abb. 10: Gefirrtrocknen - Ergebnisse Ringversuch 1991, D = Trocknen nach DIN 38414,2; G = Gefirrtrocknen

## 5. Glühen

Die TA Abfall und die TA Sonderabfall enthalten in ihren Parameterkatalogen den Glühverlust als Kriterium für den organischen Anteil des Abfallstoffes. Diese Begrenzung ist von großer Bedeutung, da hier relativ niedrige Werte als Ausschluß von der oberirdischen Deponie angesetzt wurden.

Die einfache Bestimmung des Glühverlustes setzt analytisch einiges voraus, wenn der Wert eindeutig werden soll:

1. Es muß Trockenmasse eingewogen werden, d.h. entweder muß sie absolut trocken sein oder der Wassergehalt beim Einwiegen bekannt sein und
2. die Glühtemperatur muß definiert sein.

Nach der DIN 38 414, Teil 3, wird eine Temperatur von 550 °C vorgegeben. Diese Temperatur sollte sicherlich die Temperatur während des Glühens sein. Dies sollte man kontrollieren. Des weiteren tritt durch die exotherme Reaktion der CO<sub>2</sub>-Bildung aus Kohlenstoff-Verbindungen eine Temperaturerhöhung ein, die dann beträchtlich bis um 100 °C über der eingestellten Temperaturen liegen kann. Die Meßergebnisse in der Abb. 11 wurden beim Glühen von Klärschlamm erhalten. Überhitzung läßt sich nur durch vorsichtiges Verbrennen zunächst deutlich unter 550 °C vermeiden. Zur vollständigen Verbrennung wird im Anschluß daran die Temperatur auf 550 °C eingestellt. Dieses Verfahren vermeidet die Zersetzung von Karbonaten, die z.T. bei Temperaturen über 600 °C einsetzt. Im übrigen muß nach der DIN beachtet werden, daß sich der Wert durch andere chemische Umwandlungen verändern kann, z.B. durch die Umsetzung von Calzi-

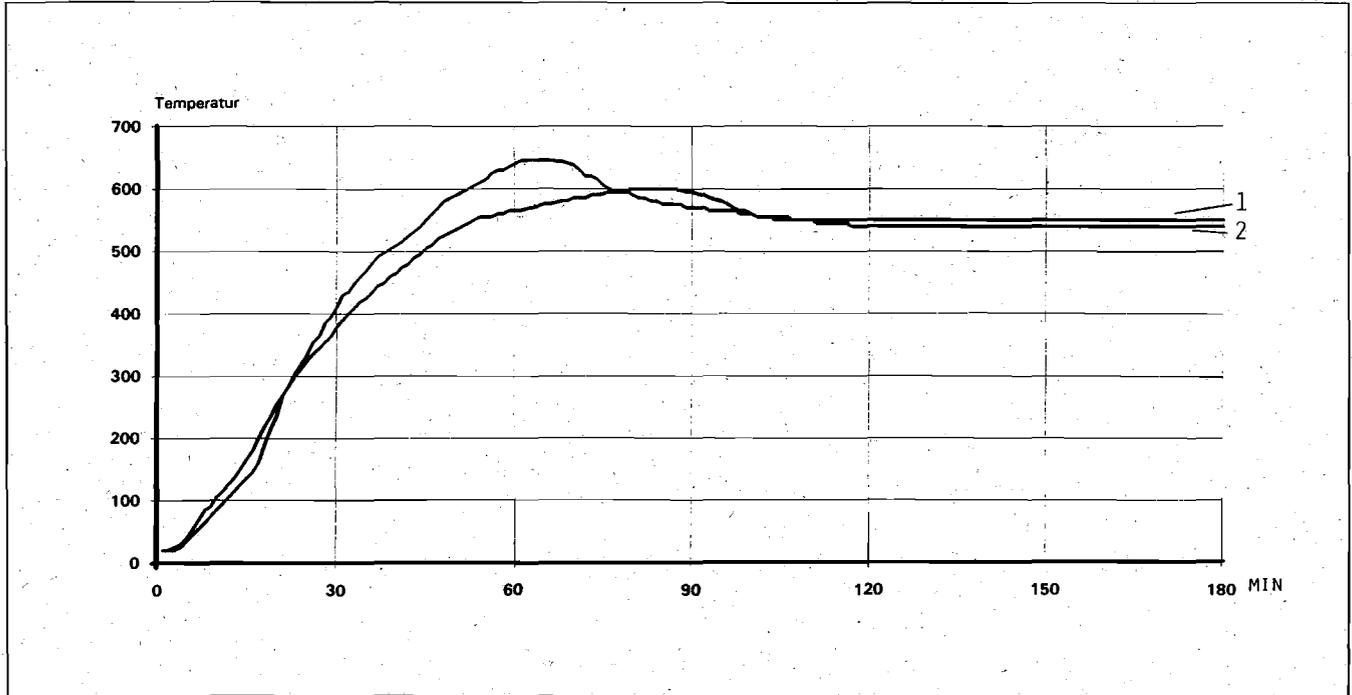


Abb. 11: Bestimmung des Glühverlustes, Solltemperatur = 550°C, Temperaturverlauf im Probenmaterial gemessen

umhydroxyd zu Calciumcarbonat. Aber was bedeutet dieses: "muß beachtet werden" praktisch?

Die Herstellung von Asche, deren Zusammensetzung im Zusammenhang mit der Brennstoffanalytik von Interesse ist, erfolgt durch Glühen bei 815 °C. Hier muß beachtet werden, daß es z.B. einige Carbonate gibt, die sich erst bei Temperaturen über 1300 °C zersetzen (Bariumcarbonat).

## 6. Zerkleinern

Die nachfolgenden Analysenschritte, z.B. die Herstellung von Aufschlüssen für die Elementanalytik oder auch die Extraktionsverfahren für die organische Spurenanalyse setzen eine Analysenfeinheit voraus, die in der Regel mit  $>95\% = < 0,1\text{ mm}$  beschrieben wird.

Diese Zerkleinerung erfordert je nach Größtkorndurchmesser ggf. auch ein mehrstufiges Vorgehen, von in diesem Sinne problematischen Stoffgemischen einmal abgesehen, z.B. die Antwort auf die Frage, wie bekomme ich ein geschreddertes Auto in die ICP?

Grobkorn bis zu einer Korngröße bis ca. 40 mm, läßt sich mit Hilfe eines Backenbrechers zerkleinern, dessen Werkzeug schwingende Backen sind (s. Abb. 12). Durch Einstellen des unteren Abstands der Backen läßt sich die Mindestmahlfeinheit von ca. 0,1 mm erreichen. Das Material der Backen ist wählbar, zweckmäßig ist Wolframcarbid.

Proben mit Anteilen an faserigen Bestandteilen, wie Haare, Papier usw., lassen sich gut mit einer Ultrazentrifugalmühle bearbeiten. Hier läuft im Inneren eines Ringsiebes ein Messerkranz mit hoher Frequenz. Das dazwi-

schenliegende Material wird relativ rasch zerkleinert (s. Abb. 13). Material: Edelstahl/Hartmetall/Titan, Mahlfeinheit  $\approx 0,06$  mm bei Sieb 0,15 mm.

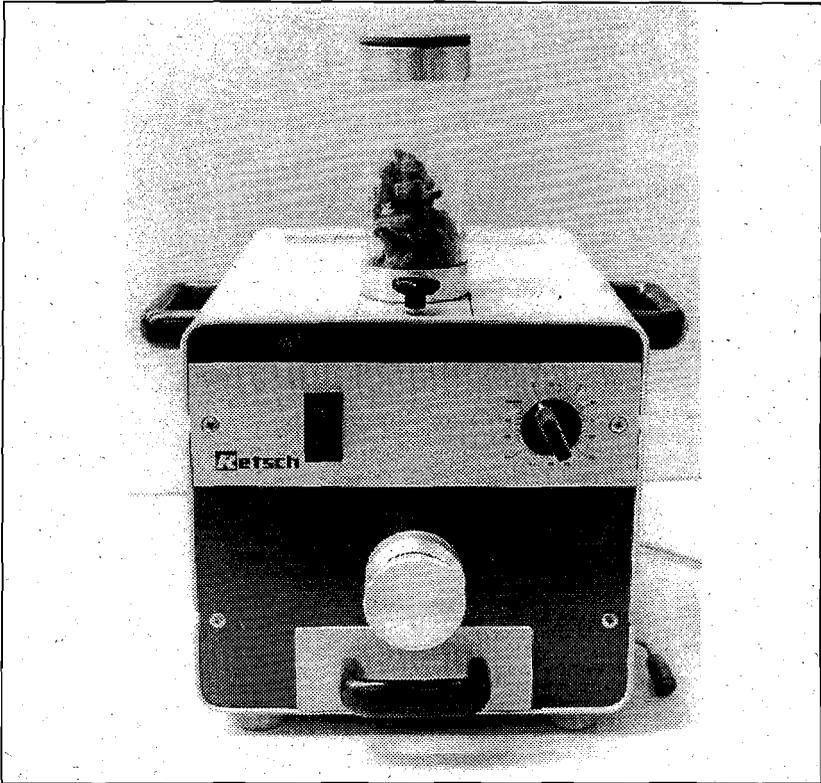


Abb. 12: Backenbrecher (Fa Retsch).

Die am häufigsten in unserem Laboratorium eingesetzte Mühle für die Zerkleinerung von Schlamm und Bodenproben ist eine Fliehkraftkugelmühle mit Mahlgeschirren aus Zirkonoxyd. In Abb. 14 ist das Prinzip dieser auch Planetenkugelmühle, dargestellt. Durch die unterschiedliche Bewegungsrichtung der Trogscheibe und der auf dieser Scheibe angeordneten Mahlbecher entstehen sehr hohe Kräfte, die die Kugeln immer wieder gegen die Wand des Bechers schleudern und das dazwischen liegende Mahlgut zer

kleinern. Bei Klärschlamm mit Einwaagen um 100 - 200 g reichen ca. 10 - 15 min. zum Erreichen der Mahlfeinheit von 95 % < 0,1 mm aus. Das zulässige Größtkorn liegt hier bei 8 mm. Eine Neuentwicklung dieser Maschine enthält die Möglichkeit zur automatischen Drehrichtungsänderung (alle 70 sec.). Hierdurch wird bessere Homogenität und Vermeidung von Agglomeration erreicht.

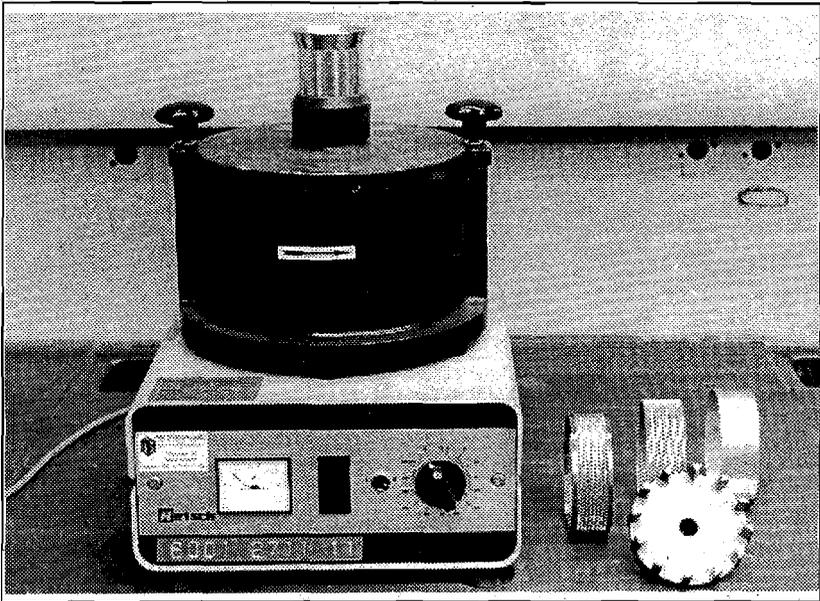


Abb. 13: Ultrazentrifugalmühle (Fa. Retsch)

Die Mahlbecher müssen nach der Benutzung durch Mahlen mit reinem Seesand gereinigt werden. Anschließend wird allerdings auch noch mit Wasser gespült. Zur Vermeidung von Querkontaminationen werden für die Boden- bzw. Klärschlamm-Bearbeitung eigene Mahlgeschirre benutzt.

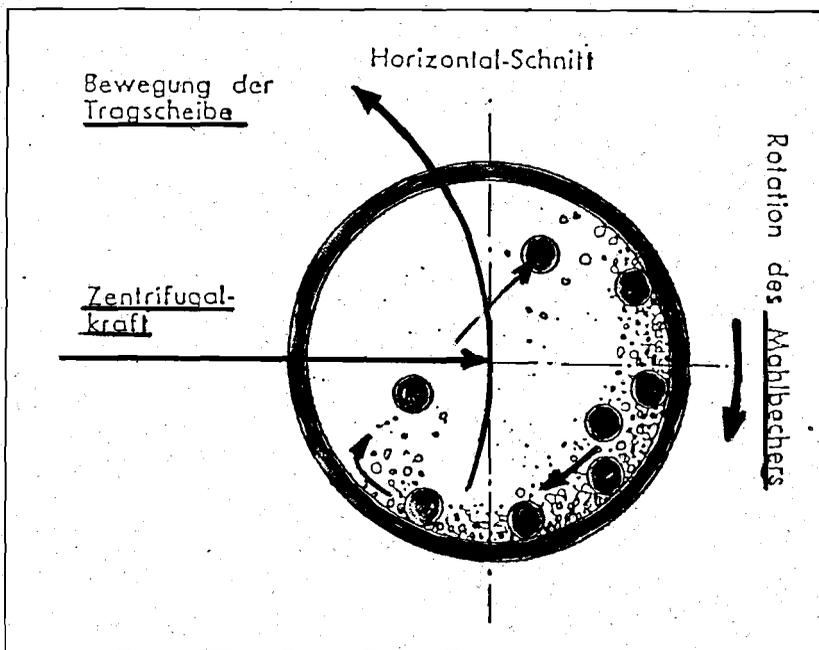


Abb. 14: Planetenkugelmühlen (Fa. Retsch), Prinzipieller Bewegungsablauf der Kugeln

## 7. Eluieren/Trennen

Die sich an die Zerkleinerung anschließenden Probenvorbereitungsschritte gehören zum Analysenverfahren und sind demnach hier nicht mein Thema. Eine Ausnahme sollte jedoch bezüglich der wäßrigen Elution nach DIN 38 414, Teil 4, gemacht werden.

Die Beurteilung eines Abfallstoffes hinsichtlich seiner Deponiefähigkeit erfolgt wesentlich nach dem Ergebnis der Untersuchung dieses Eluats. Die Herstellung des Eluats ist in der genannten DIN beschrieben (s. Abb. 15).

Wichtig ist, daß die Elution vom Originalmaterial ausgehen muß. Ein Zerkleinern kommt erst bei Größtkorndurchmesser über 10 mm in Betracht und muß vorsichtig, möglichst unter Vermeidung von Entstehen von Feinkorn geschehen. Bei wasserreichem Material (= abtrennbares Wasser), z.B. bei Dünnschlämmen, wird durch Absetzen, Abfiltrieren oder Zentrifugieren dieses Wasser abgetrennt und gesondert beurteilt.

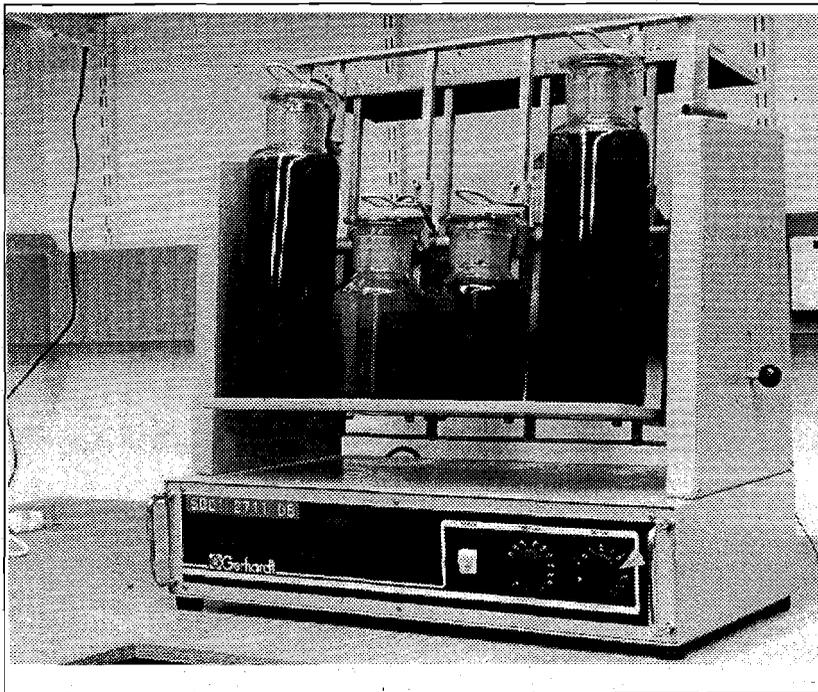


Abb. 15: Überkopf-Schüttelapparatur (Fa. Gerhard)

Vom abgetrennten Rückstand bzw. vom Originalmaterial, welches kein abtrennbares Wasser enthält, wird eine Menge eingewogen, die 100 g Trockenmasse entspricht und mit 1 l Wasser versetzt wird.

Die Elution wird in Standflaschen (2 l Inhalt) durch Drehen über Kopf über 24 h mit einer Frequenz von 1/min ausgeführt.

Nach dieser Zeit muß der Feststoff aus dem Eluat entfernt werden. Dies kann durch Filtrieren über Membranfilter geschehen. Hier hat sich herausgestellt, daß bisweilen viele Stunden Filtrierzeit erforderlich sind, um eine für alle Untersuchungen ausreichende Menge an Eluat zu gewinnen. Z.T. ist auch kein klares Filtrat zu erhalten. Desweiteren sind Absorptionserscheinungen im Filtermaterial bei diesen langen Berührungszeiten nicht völlig auszuschließen. Wir setzen deshalb zum Abtrennen der Feststoffe eine Zentrifuge ein, deren Rotor eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 12-15.000/min erreicht. Es lassen sich 6 Becher mit je 300 ml Füllvolumen einstellen (s. Abb. 16).

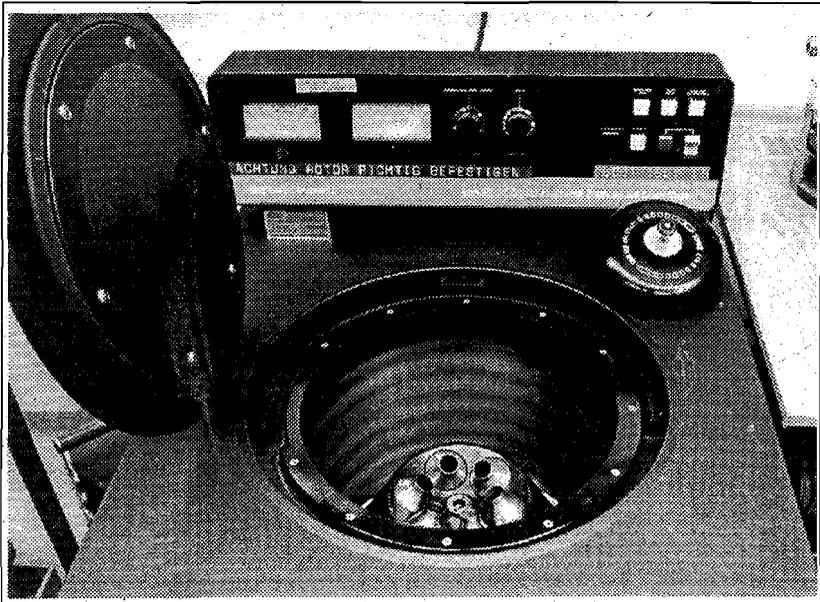


Abb. 16: Kühlzentrifuge (Fa. Du Pont Instruments)

M.M. nach sollte dies Trennverfahren ohne Zulassung von Alternativen in der entsprechenden Norm verankert werden, weil nicht nur nach unserer Erfahrung nur mit Hilfe der hohen Beschleunigung eine sichere Abtrennung von Feststoffpartikeln möglich ist.

Unabhängig davon wird die Qualität der Beurteilung des Deponieverhaltens aufgrund der Elution nach DIN 38 414, Teil 4, z.T. scharf kritisiert und andere Verfahren vorgeschlagen. Die Kritik betrifft einmal die zur Bestimmung der Löslichkeit eingesetzten Agenzien, die in einem Deponiekörper ja nicht nur reines Wasser sind, z.T. auch die Probenvorbereitung, insbesondere dann wenn man es mit verfestigten Materialien zu tun hat, die auch in der verfestigten Form meist mit Korngrößen deutlich über 10 mm deponiert werden.

Hier wird man abwarten müssen, was sich in der Diskussion der Normung der Abfallanalysenmethoden ergeben wird.

## **8. Literatur:**

/1/ B. Bäumen

Möglichkeiten zur Bestimmung von aromatischen  
Kohlenwasserstoffverbindungen mittels statischer Headspace-  
Gaschromatographie  
Diplomarbeit, Fachhochschule Niederrhein 1992

/2/ K. Kregel-Rothensee

Was ist eine repräsentative Probenahme?  
Vortrag im Seminar Abfallanalytik, TA Wuppertal, 1992

**Aufbau und Funktion von Gefriertrocknungsanlagen**

**Steiner**

Manuskript liegt nicht vor



## **Neue und verbesserte Techniken zur verlustfreien und kontaminationsarmen Aufbereitung von Feststoffen**

**Helmut Pitsch**

### **1. Einleitung**

Die rasche Entwicklung und Verbesserung von Analysengeräten, die hohen Forderungen nach Genauigkeit und Zuverlässigkeit an das Analyseergebnis, sowie der stetig ansteigende Probenanfall in Untersuchungslabors, zwingt auch den Mühlenbauer seine Geräte und deren entsprechende Mahlwerkzeuge dem Entwicklungsstreß anzupassen.

Nicht nur einfache Bedienung, leichte (keine) Reinigung der Mahlaggregate und Schnelligkeit der Vermahlung sind Bestandteile dieser Forderungen, vielmehr steht der Wunsch nach einer verlustfreien und möglichst kontaminationsarmen Zerkleinerung der Probe im Vordergrund.

Vereinigt man nun diese Kundenbedingungen mit den neuesten technischen Möglichkeiten des Herstellers und berücksichtigt man auch noch eine hohe Betriebssicherheit der Mühle bei möglichst geringem Preisniveau, so ist selbst für den Laien gut vorstellbar, daß die Suche nach einem akzeptablen Mittelweg graue Haare wachsen lassen kann.

Stetige Entwicklungsarbeiten an Zerkleinerungsmaschinen und eine gewisse Kompromißbereitschaft des Anwenders sollten daher in sinnvollem Einklang stehen.

## **2. Die Mühlenauswahl**

Bei der Auswahl von Zerkleinerungsgeräten und deren Mahlwerkzeuge ist in erster Linie das Probegut und die folgende Analysenmethode entscheidend. Denn Konsistenz, die Beschaffenheit des Mahlgutes bestimmen letztendlich den möglichen Beanspruchungsmechanismus einer Mühle, mit dem es gelingen soll, das Probegut zu zerkleinern.

Harte spröde Materialien lassen sich in der Regel durch Druck-, Schlag- und Prallbeanspruchung zerkleinern, während für weiche, duktil und elastische Produkte Scher- oder Schneidbeanspruchungen erforderlich sind.

Für die Aufbereitung von heterogenen Stoffen, und damit sind in diesem Falle Proben gemeint, die unterschiedliche Bruchigenschaften aufweisen, benötigt man Mühlen, die gleich mehrere Beanspruchungsmechanismen in sich vereinigen und so auf das Probegut einwirken. Z.B. Planetenmühlen mit Reib- und Schlagwirkung, oder Rotormühlen mit Prall- und Schereffekten. Oft sind dann noch zusätzlich höhere Zerkleinerungsenergien notwendig, die durch entsprechende Fliehkräfte hervorgerufen werden können.

Jede Analysenmethode gibt Hinweise über benötigte Probemengen, Endfeinheiten und störenden Abrieb. Bei der Auswahl von Mahlgarnituren sind diese Angaben zu berücksichtigen. Sie lassen auf Volumen und Werkstoff schließen.

Eine verlustfreie Vermahlung von Laborproben ist immer dann möglich, wenn staub- oder gasdichtgeschlossene Mahlgarnituren in die Mühlen eingesetzt werden können. Viele Kugel- und Mörsermühlen besitzen bereits diese Eigenschaften, solche Mahlgefäße zur Zerkleinerung aufzunehmen. Zur Aufbereitung und quantitativen Rückgewinnung von analytischem Probegut werden Kugelmühlen bevorzugt eingesetzt. Dabei handelt es sich überwiegend um Fliehkraft-, Schwing- und Planetenkugelmühlen, die mit Mahlgefäßen unterschiedlicher Volumen und Werkstoffe bestückt werden können.

Die Unterschiede dieser genannten Kugelmühlen sind im wesentlichen in deren Bewegungsarten zu suchen, die den jeweiligen Beanspruchungsmechanismus beeinflussen. Sie sollen im Folgenden kurz erklärt werden.

Die Mahlbecher in der Fliehkraftkugelmühle (Abb. 1) werden in horizontal kreisende Bewegung versetzt. Dadurch gelangen die Mahlkugeln in den Bechern in Rotation. Die Anzahl der Kugeln und deren Massen sind entscheidend für den Zerkleinerungsgrad. Auch die entstehenden Fliehkräfte, die abhängig von der Drehzahl und der Kugelmasse sind, beeinflussen das Mahlergebnis.

Der Beanspruchungsmechanismus wird hier durch Reib- und Prallwirkung definiert.

In der Planetenkugelmühle (Abb. 2) sorgen überlagerte Drehbewegungen der Mahlbecher für eine scheinbar chaotische Kugelbewegung. Jedoch bewirkt diese Coriolisbewegung eine enorm hohe Zerkleinerungsenergie, die besonders für Ultrafeinvermahlungen von Vorteil ist.

Vier unterschiedliche Proben können gleichzeitig in einem Arbeitsgang aufbereitet werden.

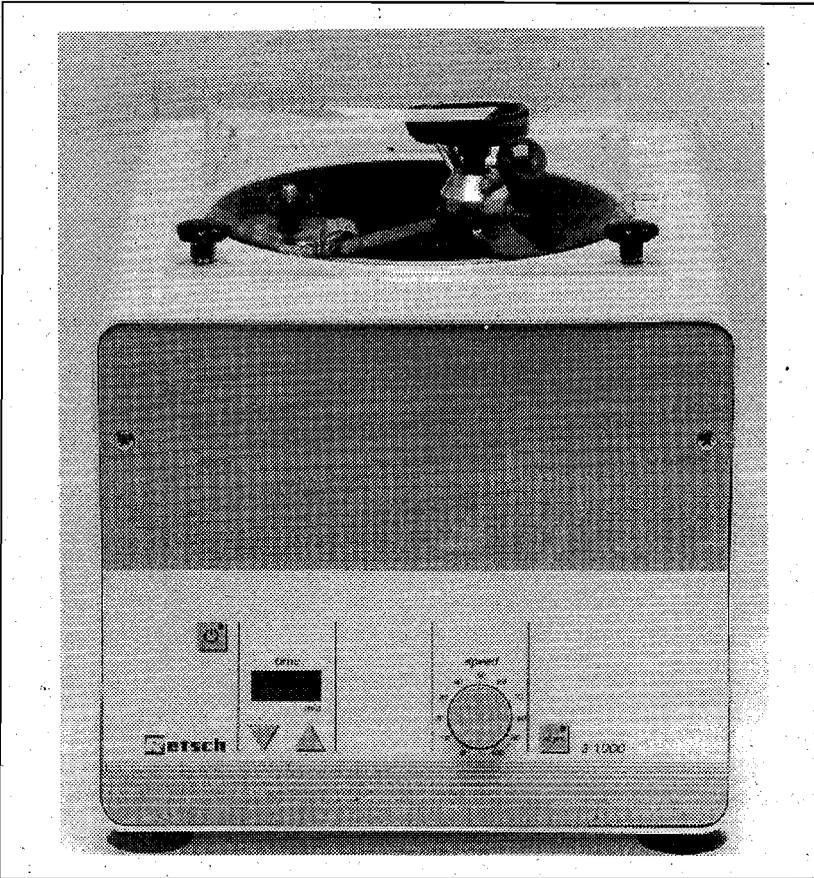


Abb. 1: Fliehkraftkugelmühle

Schlag-, Prall- und Reibwirkung sorgen für einen intensiven Beanspruchungsmechanismus.

Die Schwingmühle (Abb. 3) wird überall da eingesetzt, wo quantitativ kleine Probenmengen bis 8 ml aufbereitet werden müssen.

Zwei Mahlbecher werden in horizontal, leicht radiale Schwingbewegung versetzt. Maximal zwei Kugeln pro Becher führen dabei Schlagwirkungen



Abb. 2: Planetenkugelmühle

aus, die das Probegut beanspruchen. Schon nach kürzester Zeit sind hier Mahlfineinheiten erreichbar, wie sie z.B. für Spektralanalysen benötigt werden.

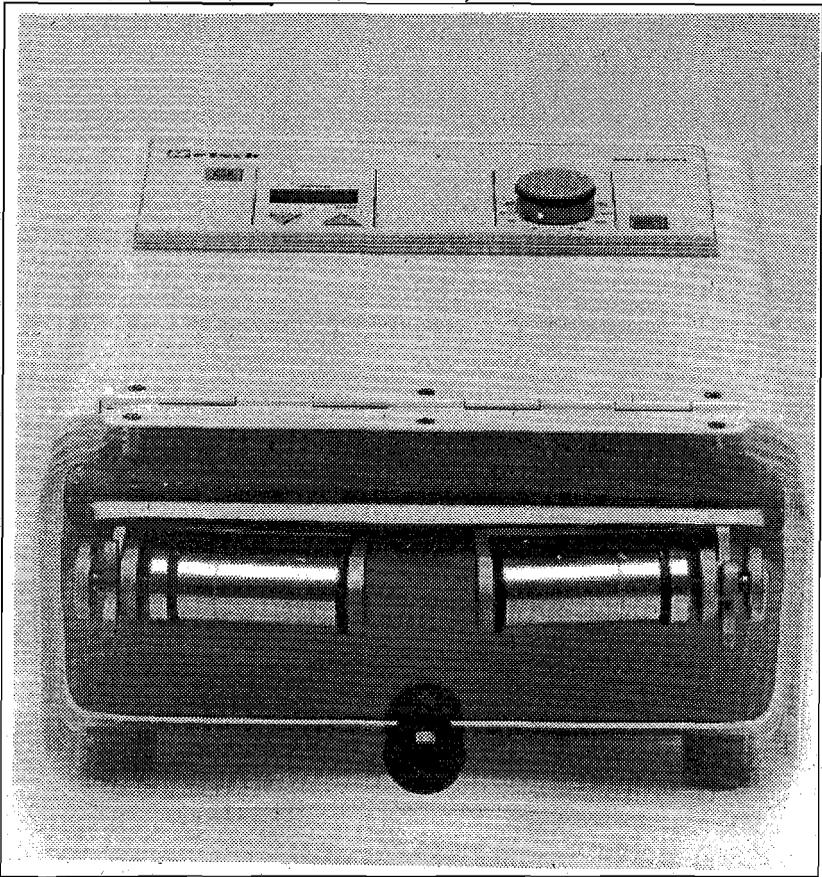


Abb. 3: Schwingmühle

### 3. Mahlbecher und Halterung

Üblicherweise schließen die Halterungen, die die Mahlbecher in der Mühle befestigen und fixieren sollen, diese schon staubdicht ab. Jedoch ist in vielen Anwendungsfällen eine Expansion, z.B. durch Reibungswärme, von eingeschlossenen Gasen oder Flüssigkeiten während des Mahlganges nicht

ausgeschlossen. Der Befestigungsdruck reicht nicht mehr aus, das Dichtungsmaterial kann nachgeben. Materialaustritt ist dann die Folge. Spätestens aber beim Öffnen der Becher, wird der Überdruck für einen Materialverlust sorgen.

Spezielle Halterungen (Abb. 4) schaffen in diesen Fällen eine schnelle und wirkungsvolle Abhilfe. Die Mahlbecher werden vor dem Mahlvorgang zunächst mit dem Probegut und den Mahlkugeln befüllt, dann in die Halterung eingespannt und verschraubt. Die Mahlgarnitur kann nun so, fest verschlossen, in die Kugelmühlen eingesetzt werden.

Muß die Vermahlung unter Schutzgas durchgeführt werden, so wird der Mahlbecher in einer begasten Glove-Box befüllt und gasdicht mit dieser Vorrichtung verschlossen. Ein Handling ohne Materialverlust und Kontamination durch Fremdatmosphäre ist nun möglich.

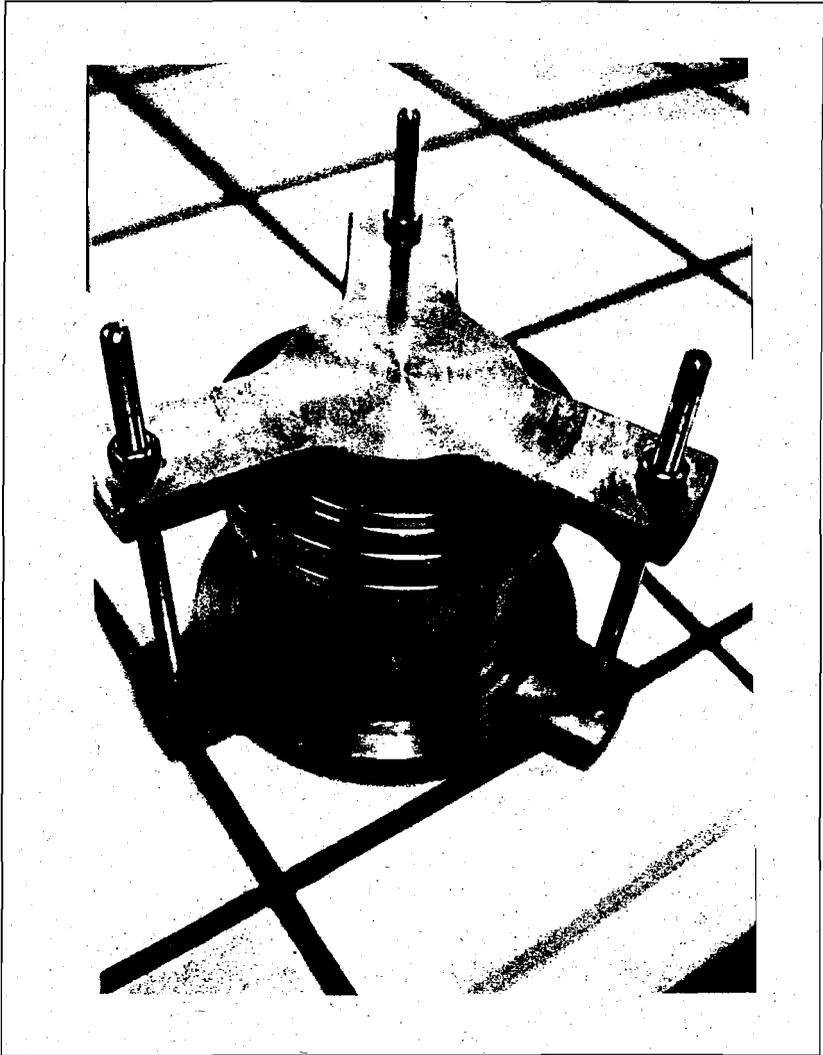


Abb. 4: Halterungen gegen Materialverlust

#### **4. Der Abrieb**

Bei allen mechanischen Zerkleinerungsvorgängen ist immer mit einer gewissen Kontamination der Probe durch Abrieb der Mahlwerkzeuge zu rechnen.

Dieser Abrieb ist ein wichtiger Faktor in der Zerkleinerungstechnik, den man sicherlich bei der Auswahl von Mahlgarnituren berücksichtigen muß. Abrieb bedeutet nicht nur Verschleiß und Materialermüdung der Mahlwerkzeuge, sondern vielmehr eine spezifische Materialbeeinflussung der Probe, die das Analysenergebnis verändert, ja sogar wesentlich verfälschen kann.

Der Abrieb kann jedoch durch den Einsatz von entsprechenden Mahlgarnituren und die Auswahl von sinnvollen Zerkleinerungsparametern gezielt gesteuert und auf ein Minimum reduziert werden. Neben den Materialeigenschaften sind Härtegrad und Verschleißwiderstand einer Mahlgarnitur, sowie die Zerkleinerungsenergie von Mahlkörpern und deren Verweilzeit in einem Mahlraum, in erster Linie verantwortlich für den Abrieb.

Als Faust-Regel sei hier erwähnt:

"Je härter das Mahlgut, desto härter und abriebfester sollte der Werkstoff einer Mahlgarnitur sein !"

#### **5. Die Mahlgarnituren**

Berschleißfeste Werkstoffe werden schon seit einiger Zeit in der Hochleistungskeramik hergestellt und ersetzen erfolgreich, in vielen Industriebereichen, besonders stark verschleißbeanspruchte metallische Bauteile.

Wegen seiner hohen Verschleiß- und Korrosionsfestigkeit hat sich in den letzten Jahren vor allem die Aluminiumoxid-Keramik, nicht zuletzt wegen

ihrer Preiswürdigkeit, auch in der mechanischen Aufbereitungstechnik durchgesetzt.

Typische Hochtechnologie-Keramiken sind aber auch Zirkonoxid, Siliciumnitrid, Aluminiumnitrid, Siliciumkarbid, Borkarbid und Titanborid. Das sind aber nur wenige Beispiele. Insgesamt ergibt sich eine hohe Mannigfaltigkeit durch die vielfältigen Legierungsmöglichkeiten der Verbindungen untereinander.

Während die klassischen Keramiken aus Naturstoffen wie Sanden, Tonen und Kaolinen hergestellt werden, sind hochreine Oxide, Carbide und Nitride von genau definierter Zusammensetzung, Teilchenform und Teilchengrößenverteilung die Basis für die Hochtechnologie-Keramiken.

Sie werden meist als Pulver durch Pressen und Sintern zu Kompaktkörpern verarbeitet, wobei auf die optimale Gefügeeinstellung zu achten ist, da die Eigenschaften der Hochtechnologie-Keramiken wesentlich stärker vom Gefüge abhängen als das für metallische Werkstoffe zutrifft.

In der Zerkleinerungstechnik haben sich besonders Zirkonoxid und Siliciumnitrid, speziell für die Herstellung von Mahlbechern und Mahlkörpern, durchgesetzt.

Die Abriebfestigkeit gegenüber Stahlgarnituren wird als 50 mal besser angegeben, bezogen auf Scher- und Schneidbeanspruchung. Weitere Vorteile sind im Härtegrad und der hohen Druck- und Korrosionsfestigkeit zu suchen (Abb. 5).

Auch das geringere Gewicht läßt ein einfaches Handling der Garnituren zu, besonders dann, wenn ein hohes Probenaufkommen zu bewältigen ist.

Material	Chem. Elemente	Härte (HV)	Dichte (kg/m <sup>3</sup> )
Aluminiumoxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 98 % SiO <sub>2</sub> 2 %	1400	3900
Borcarbid (Tetrabor)	B 78 % C 22 %	2000	2510
Zirkonoxid	ZrO <sub>2</sub> 97 % + Stabilisatoren	1800	5750
Siliciumnitrid	Si 53 % Y 5 % Al 2 % N 35 % O 5 %	2000	2900
Achat	SiO <sub>2</sub> 99.9 % Rest Oxide	900	2650
Titan	Ti 99.5 % C/H/N Rest		4500
Hartmetall (WC)	WC 94 % CO 6 %	2000	14750

Abb. 5: Werkstoffanalysen

Der entscheidende Vorteil jedoch ist, daß die genannten keramischen Werkstoffe schwermetallfrei sind. D.h. eine evtl. Kontamination durch Abrieb wird die Analyse nicht verfälschen.

## 6. Literatur

- /1/ Hochleistungskeramik.  
Ein Werkstoff setzt sich durch.  
Prof. Dr. G. Petzow GIT Fachz. Lab: 8/91
  
- /2/ DIN 38 414 Schlamm und Sedimente -  
Königswasseraufschluß-Teil 7
  
- /3/ Feinstvermahlungen in der Planetenschnellmühle  
Helmut Pitsch / Sprechsaal Vol. 125 7/92

## **Optimierung der Anreicherung organischer Stoffe an XAD-4 Harz**

**H.-G. Willemsen**

### **1. Einleitung**

Um Stoßbelastungen von organischen Stoffen im Rhein und seinen Nebenflüssen zu erfassen betreibt das Landesamt für Wasser und Abfall (LWA) in NRW seit 1986 eine Anreicherung von organischen Stoffen an XAD-Harz. Mit Übersichtsanalysen (Screening) an Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID), Elektroneneinfangdetektor (ECD) und Stickstoff-Phosphor-Detektor (PND) werden Abweichungen vom "Normalzustand" der Flüsse registriert. Um das Verfahren auch für die sichere quantitative Bestimmung organischer Mikroverunreinigungen einsetzen zu können, wurde 1992 eine Optimierung durchgeführt.

### **2. Zeitnahe Gewässerüberwachung**

Gerade im Bereich organischer Stoffe kommt es zu Stoßbelastungen in Gewässern (s. Abb. 1). Dies geschieht meistens durch Havarien bzw. Störungen bei der chemischen Industrie und ist durch Messungen in dichtem Zeit

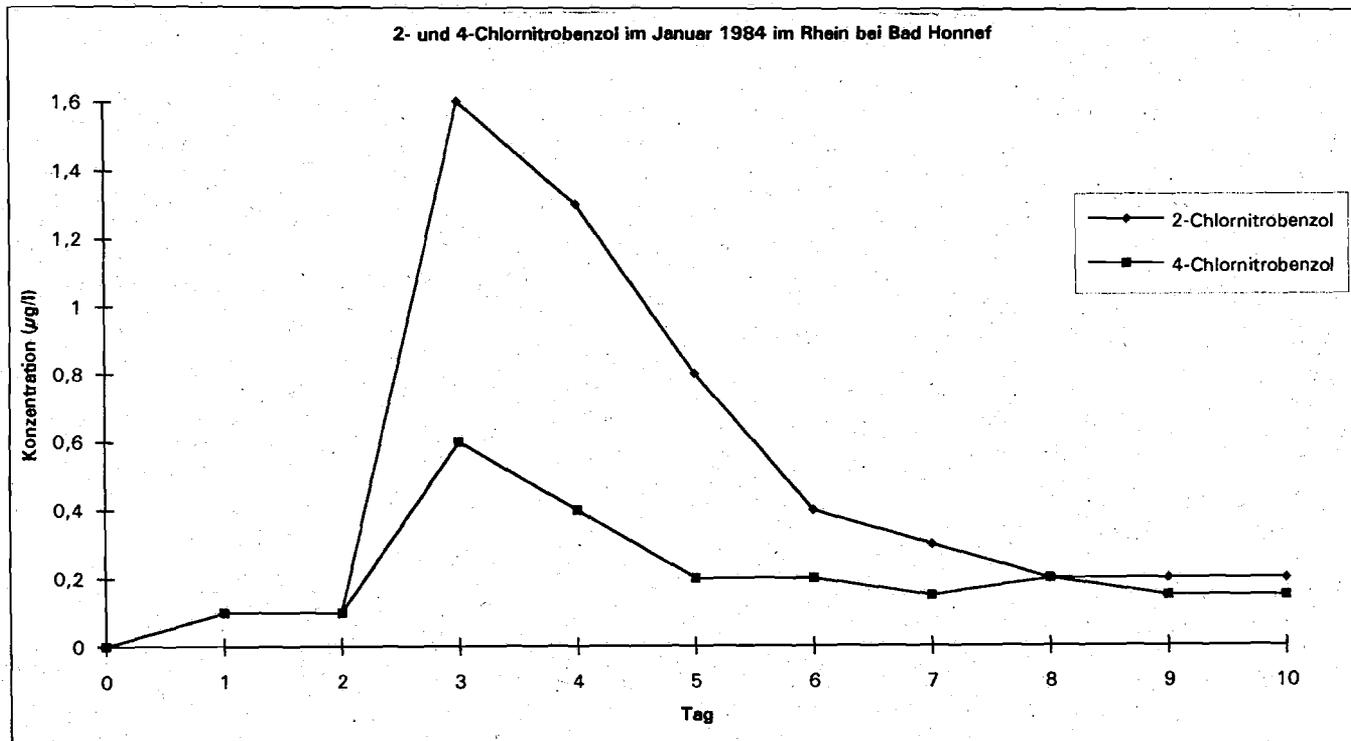


Abb. 1: 2- und 4- Chlornitrobenzol im Januar 1984 im Rhein bei Bad Honnef

abstand schon seit etwa 10 Jahren bekannt /1/. Die Niederländer führten etwa 1980 in der Rheinmeßstation Lobith ein Verfahren zur kontinuierlichen Anreicherung organischer Mikroverunreinigungen auf XAD-4-Harz ein /2/. Etwas modifiziert wurde dieses Prinzip zur Anreicherung mittel- bis schwerflüchtiger organischer Stoffe in das Meßprogramm zur zeitnahen Gewässerüberwachung übernommen ( s.Abb. 2). Für dieses Kurzzeit

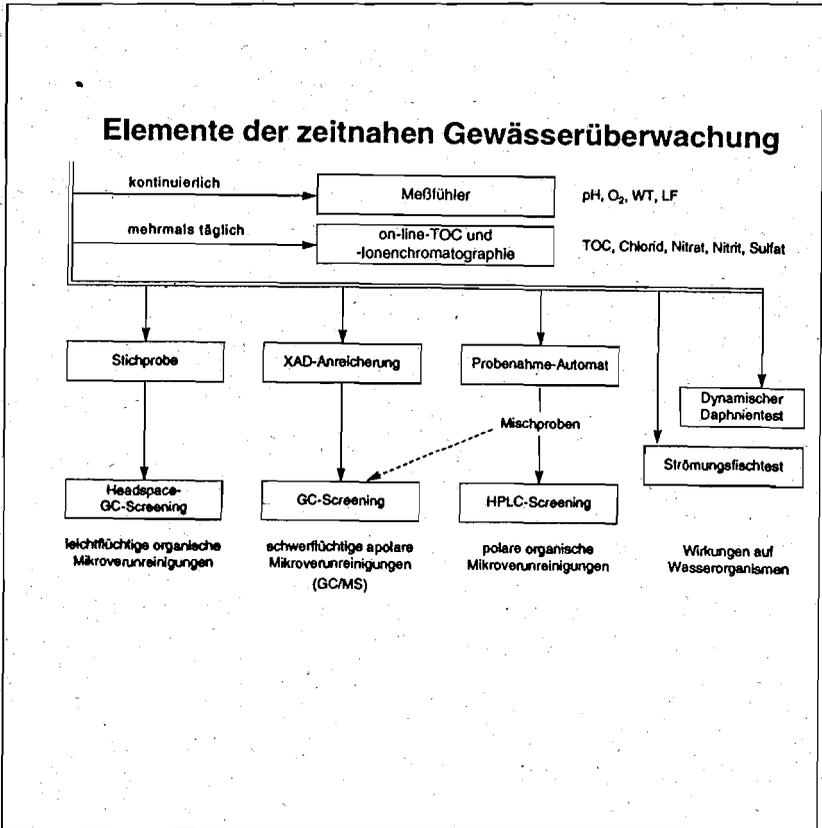


Abb.2: Programm zur Gewässerüberwachung in NRW

meßprogramm sind heute 13 Meßstellen am Rhein und den Nebenflüssen in Betrieb. Nach der Anreicherung von Oberflächenwasser an etwa 2 g trok-

kenem XAD-4-Harz über 12 bis 72 Stunden wurden Übersichtsanalysen am Gaschromatographen gemacht. Hierzu wurde das beprobte Harz im Labor getrocknet und dann nach Zugabe interner Standards mit Dichlormethan eluiert. Das Eluat wurde auf einen Gaschromatographen mit FID und ECD in Tandemkopplung und einem PND untersucht. Abweichungen vom "Normalzustand-stand" eines Gewässers konnten so einfach erkannt werden (s. Abb. 3 und 4).

Da aber auch Nachteile bei diesem Verfahren im Laufe der letzten Jahre auftraten, wie z.B. größere Schwankungen bei der Anreicherung von Standardsubstanzen und schlechte Wiederfindungsraten beim Aufarbeiten von Alarmfällen und das Verfahren für die gleichzeitige sichere Quantifizierung im Rahmen anderer Meßprogramme eingesetzt werden sollte, wurden 1992 umfangreiche Optimierungsuntersuchungen durchgeführt.

### 3. Optimierung

Das XAD-4-Harz ist ein makroporöses Polymer aus Styrol und Divinylbenzol mit einer Oberfläche von  $725 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittlerem Teilchendurchmesser von  $0,4 \text{ mm}$ . Aufgrund der relativ großen Teilchen gegenüber einem RP-Material war der kontinuierliche Einsatz auch in automatischen Meßeinrichtungen problemlos möglich. Der anfangs große Nachteil nur stark verunreinigtes Material zu bekommen konnte durch den Einsatz von Supelpak 40E, welches auch auf sehr sensitiven Detektoren keine Blindwerte erzeugt, ausgeglichen werden.

Die Optimierungsuntersuchung sollte folgende Fragen beantworten:

- muß das Material wie ein RP-Material konditioniert werden,
- welche Sorbensmasse ist für die Anreicherung von 2 Litern Probe erforderlich,

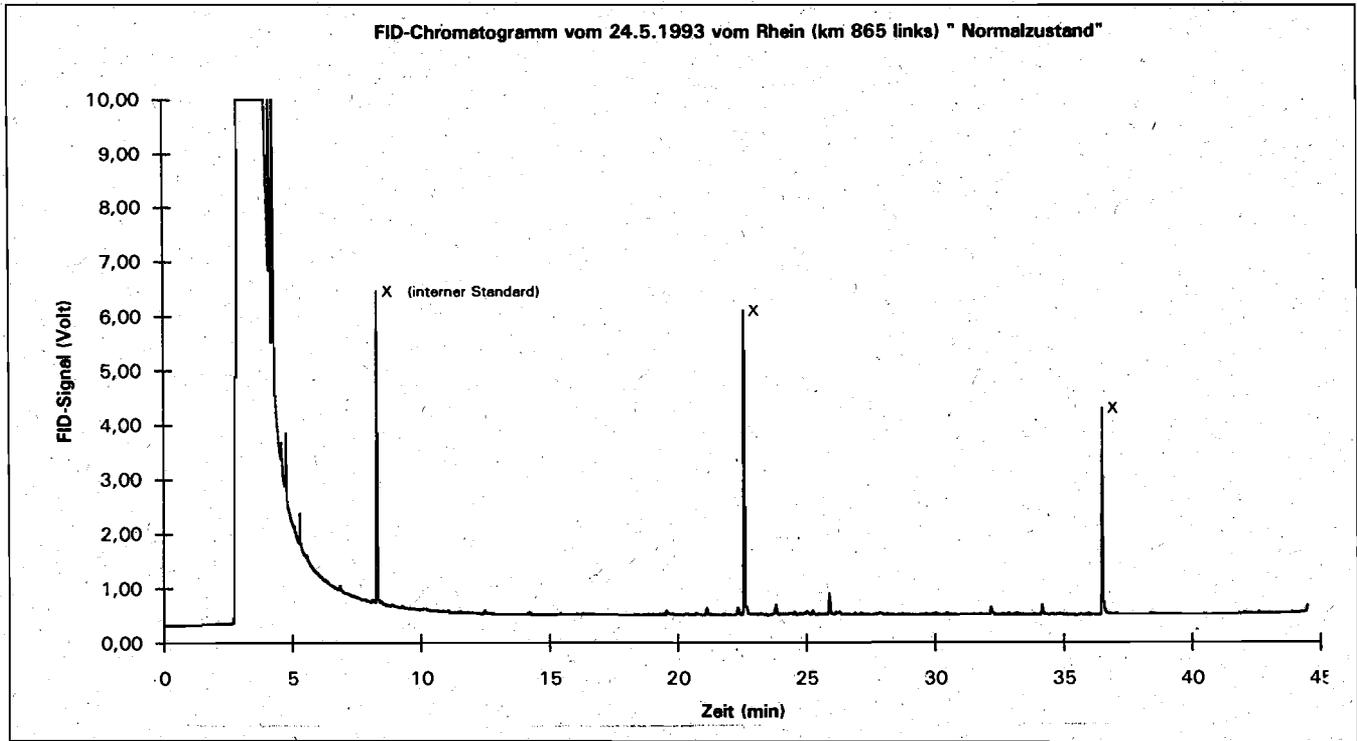


Abb. 3: FID-Chromatogramm vom 24.5.1993 vom Rhein (km 865 links) „Normalzustand“

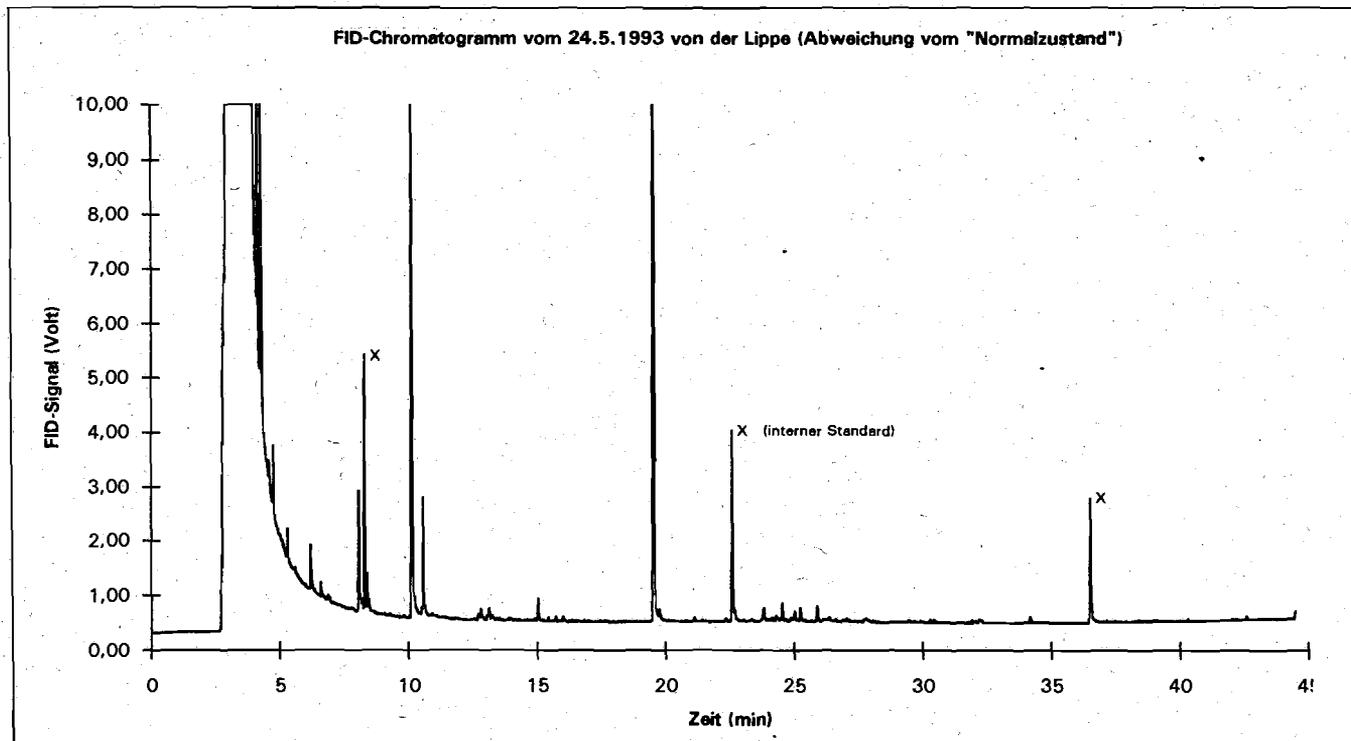


Abb. 4: FID-Chromatogramm vom 24.5.1993 von der Lippe (Abweichung vom „Normalzustand“)

- welche Kapazität hat das Material,
- gibt es eine Abhängigkeit vom Durchfluß,
- hat das Trocknen des beprobten Materials einen Einfluß auf die Ausbeute und
- wie werden die angereicherten Stoffe am besten eluiert?

Die hierfür erforderlichen Versuche wurden an der Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) im Rahmen einer Diplomarbeit [3] und an der Gaschromatographie (GC) durchgeführt. Ausgewählte Substanzen unterschiedlicher Polarität wurden für die Experimente auf Wasser dotiert und dann nach verschiedenen Durchsätzen experimentell vermessen (Durchbruchverhalten).

Bei unkonditioniertem Harz wurde so ein sehr schnelles Durchbrechen von polaren Substanzen wie z.B. Metamitron ermittelt (s. Abb. 5). Am Beispiel von Metamitron ist in Abb. 6 der Einfluß unterschiedlicher Sorbensmengen auf das Durchbruchverhalten dargestellt. Die weiteren Experimente wurden dann mit 1g konditioniertem Material fortgeführt. Das beim XAD im Gegensatz zu einer RP-Phase schon im unterem Flußbereich Einflüsse erkennbar sind wird in der Abb. 7 deutlich. Arbeitet man mit 1 g konditio-

War die Trocknung von unkonditioniertem Harz noch sehr einfach, so ist in konditioniertem Material auch das in den Poren enthaltene Wasser zu entfernen. Hierzu ist eine wesentlich höhere Menge an Stickstoff und Zeit erforderlich (s. Abb. 9). Zusätzlich ist durch die lange Trockenzeit auch mit Verlusten relativ niedrig siedender Substanzen zu rechnen. (s. Abb. 10).

Die Optimierung der Elution der auf dem Harz angereicherten Stoffe wurde sowohl nach Trocknung als auch naß mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Gemischen durchgeführt (s. Abb. 11).

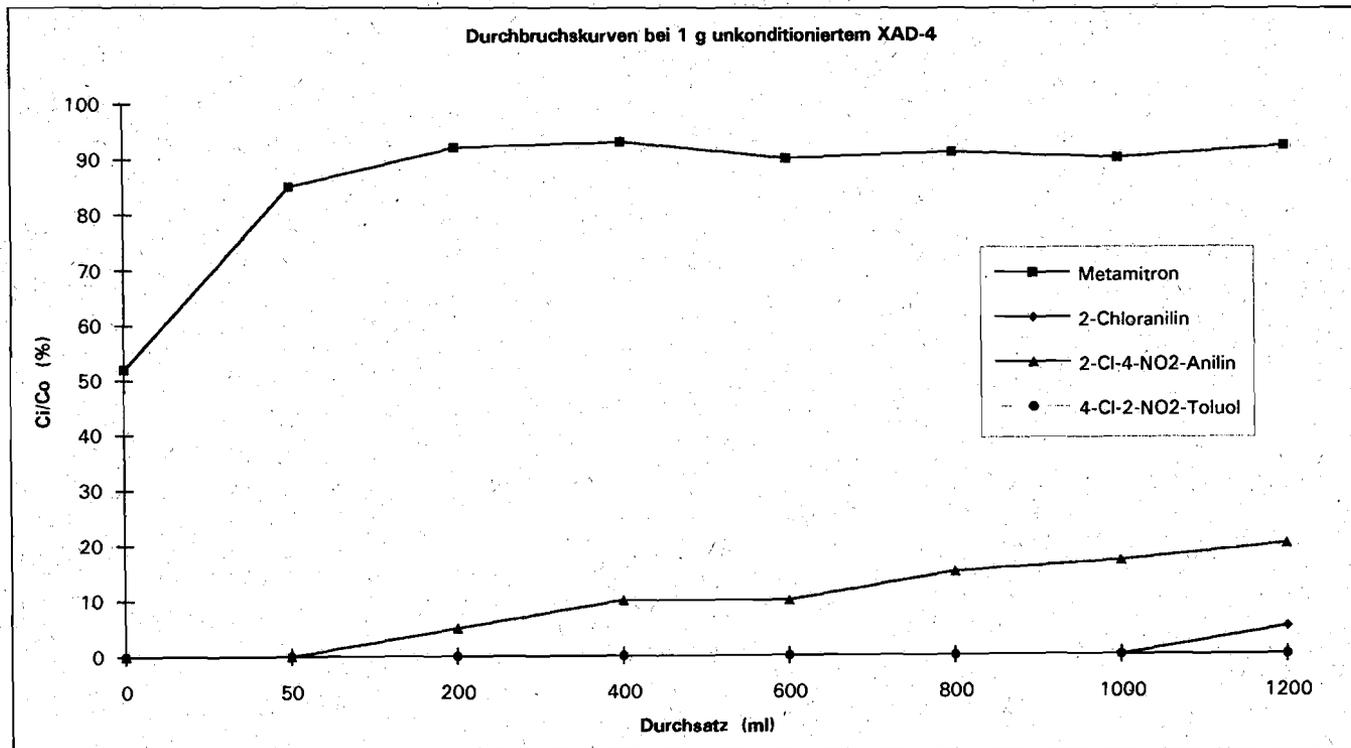


Abb. 5: Durchbruchskurven bei 1 g unconditionierten XAD-4

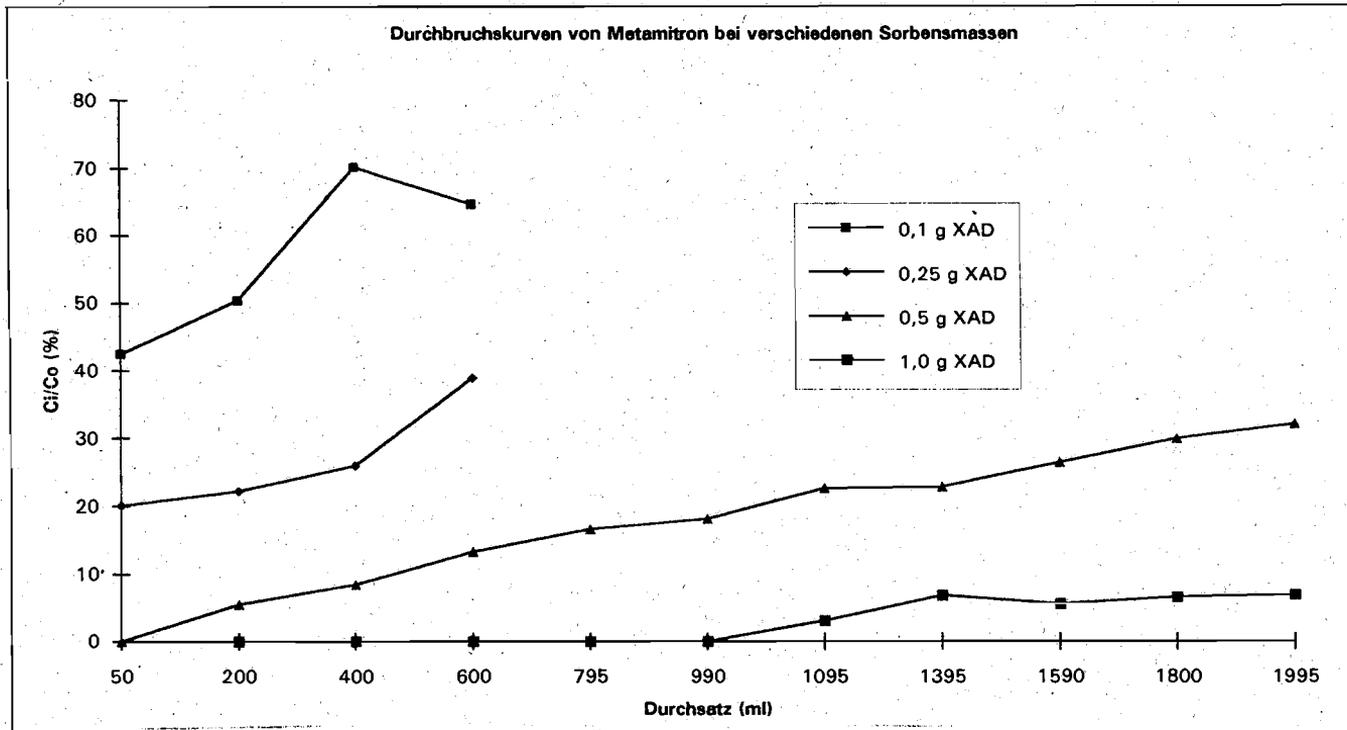


Abb. 6: Durchbruchkurven von Metamitron bei verschiedenen Sorbensmassen

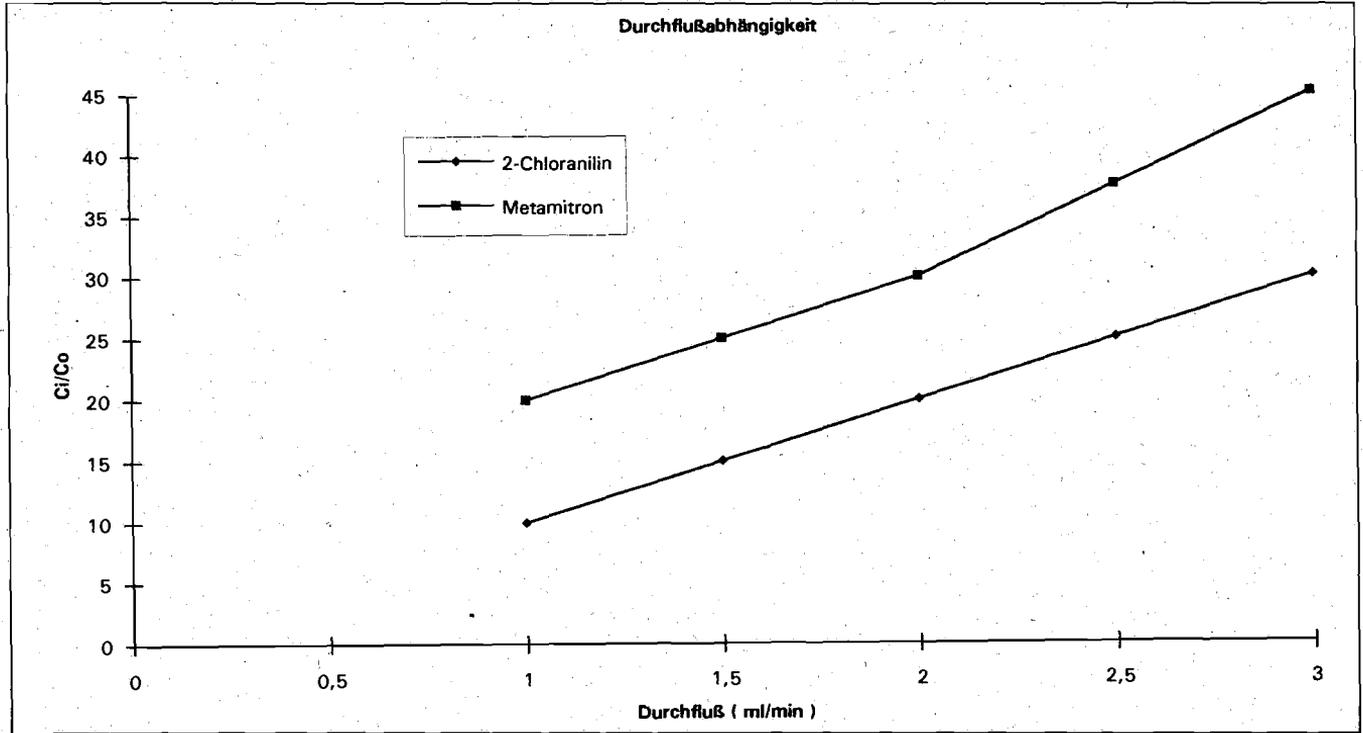


Abb. 7: Durchflußabhängigkeit

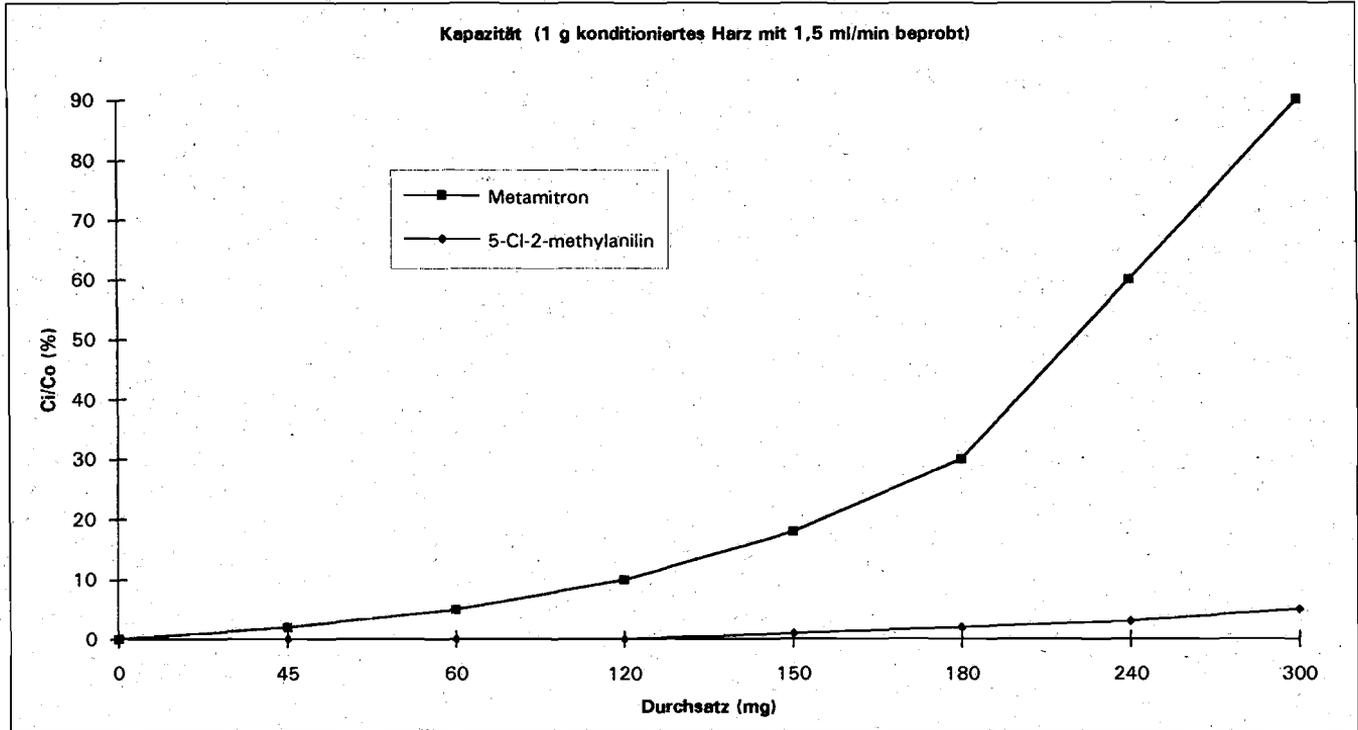


Abb. 8: Kapazität (1 g konditioniertes Harz mit 1,5 ml/min beprobt)

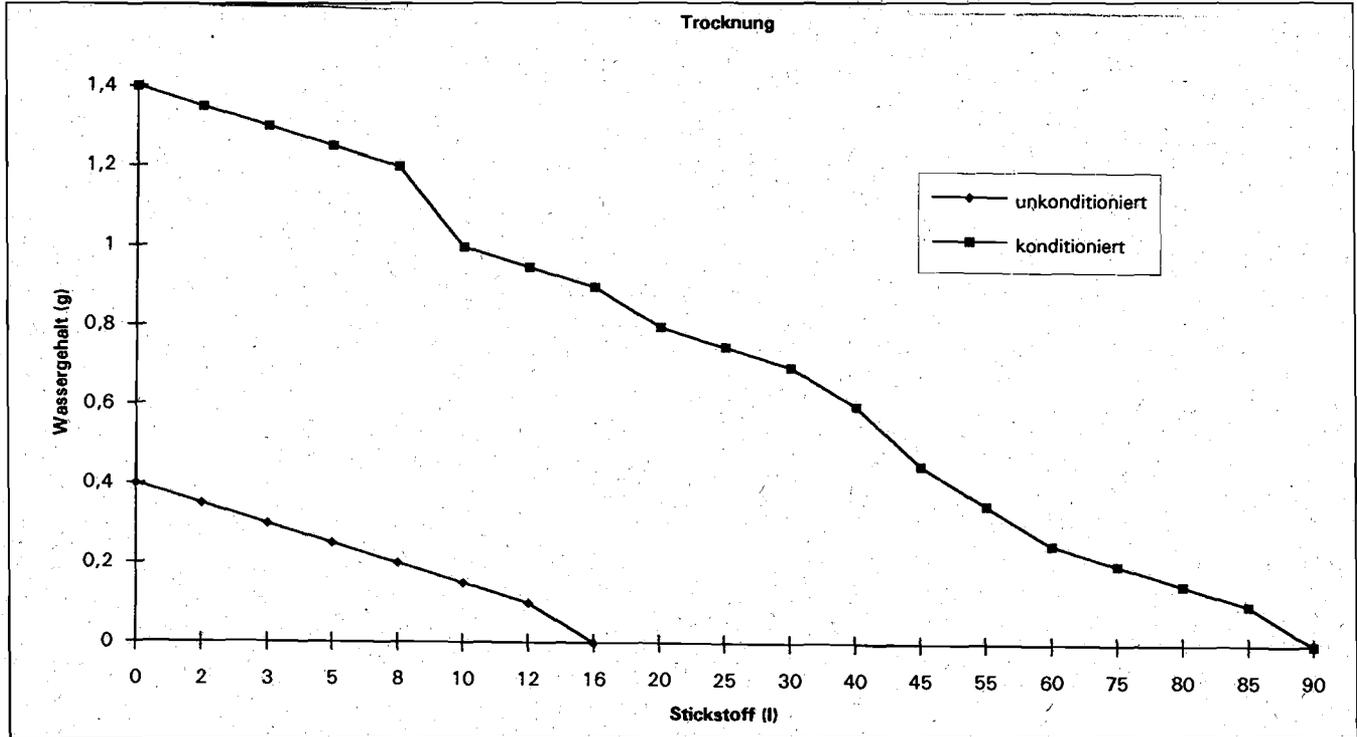


Abb. 9: Trocknung

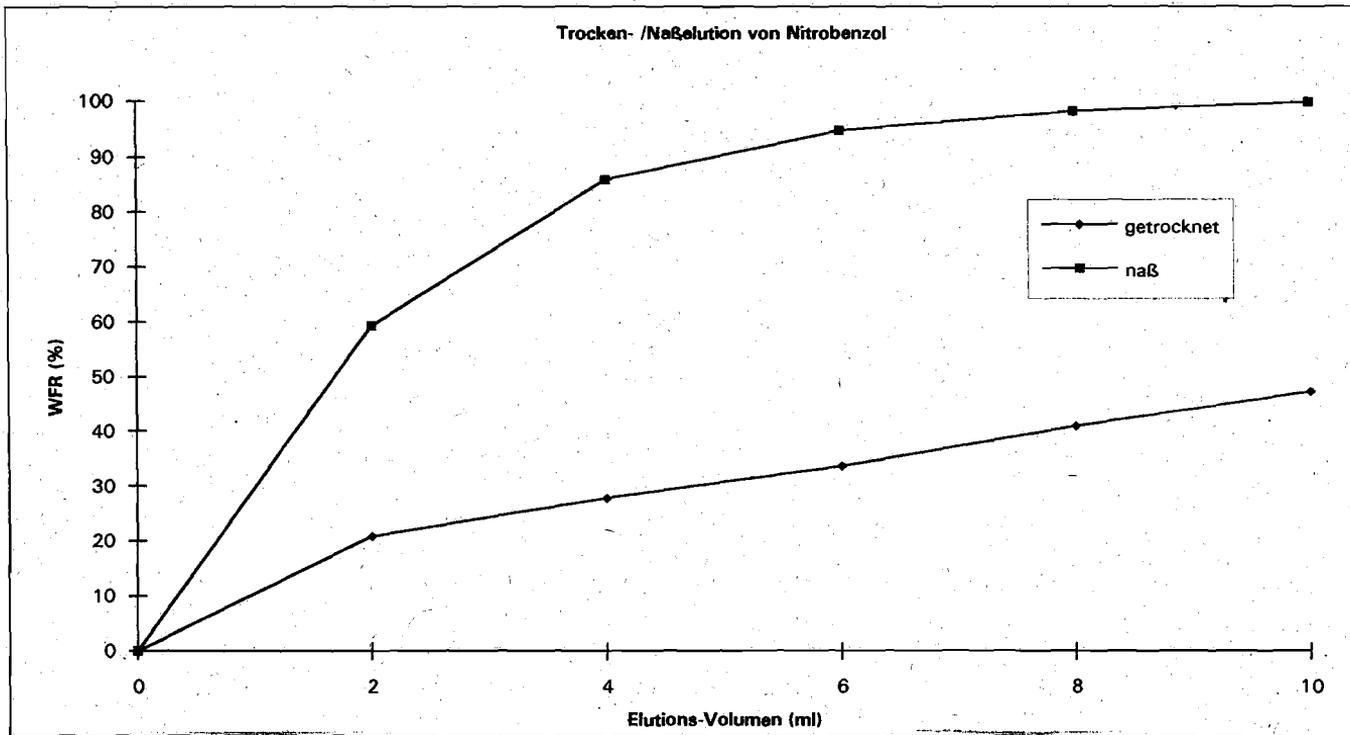


Abb. 10: Trocken-/Naßelution von Nitrobenzol

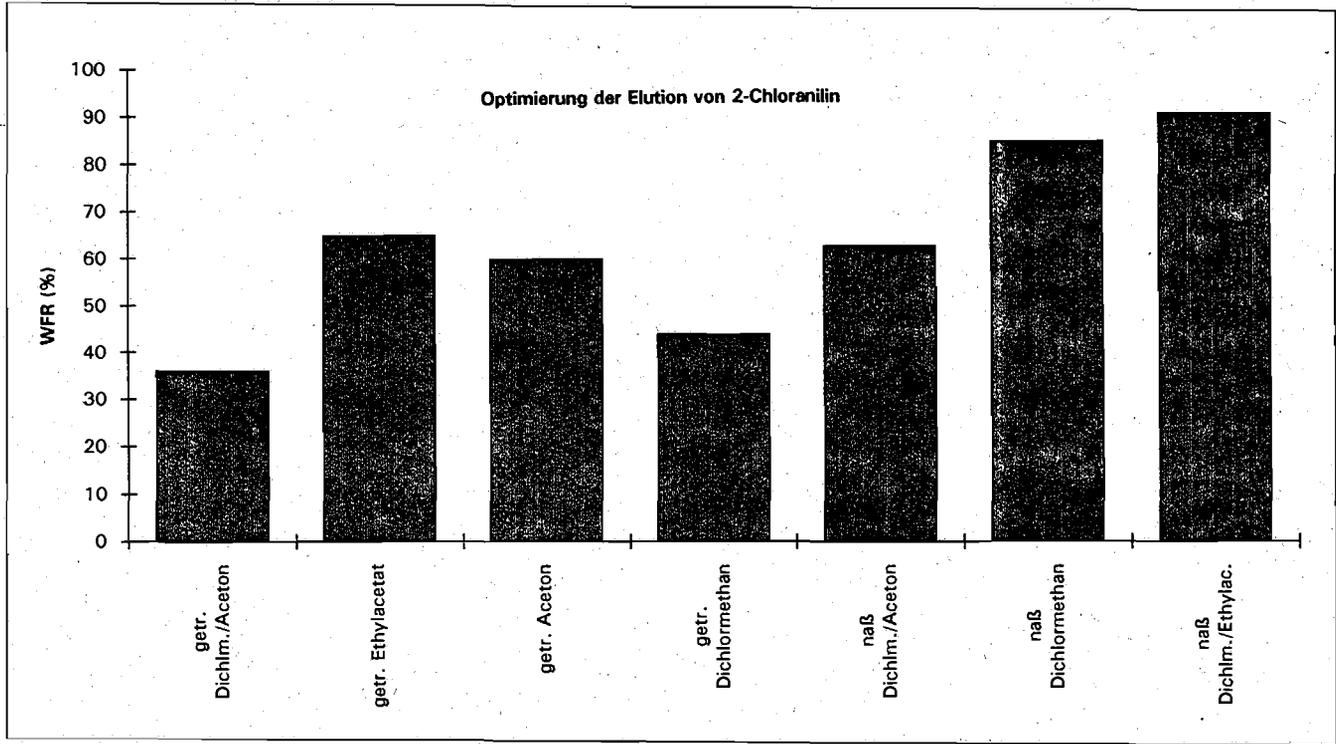


Abb. 11: Optimierung der Elution von 2-Chloranilin

#### 4. Verfahren

Aus diesen experimentell gewonnenen Daten wurde dann eine entsprechende Vorschrift erarbeitet:

1 g XAD-4-Harz (Supelpak 40E) wird in 4 ml Dichlormethan/Methanol (5:2) aufgeschlämmt und in eine 8 ml Glaskartusche mit Teflonfritten überführt. Die Packung wird dann mit 10 ml Methanol konditioniert und auf Wasser zurückgeführt (10 ml). Die so erhaltenen XAD-4-Kartuschen können bis zum Gebrauch unter Wasser aufbewahrt werden und werden dann mit 1,5 ml/min (2 l/24Std.) beprobt. Nach der Anreicherung werden die nassen Kartuschen auf einer inerten Vakuumbbox kurz trocken gesaugt und mit 6 ml Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) eluiert. Ein Einfluß unterschiedlicher Einwirkzeiten konnte nicht gemessen werden. Im Auffanggefäß erhält man so eine wäßrige (ca. 1,5 ml) und eine organische Phase (ca. 4 ml). Liegt keine klare Phasentrennung vor, kann das Gefäß kurz zentrifugiert werden. Die organische Phase wird dann nach Zusatz von internen Standards (n-Chloralkane) mit Stickstoff vorsichtig auf 2 ml aufkonzentriert. Das so erhaltene Eluat wird dann gaschromatographisch untersucht.

Die Wiederfindungsraten mit diesem Verfahren liegen je nach Substanz etwa 30% höher wie bei dem Verfahren wie es früher eingesetzt wurde (s.Tab. 1). Die Standardabweichungen liegen dabei bezogen auf die Gaschromatographie zwischen 2%-6% (s.Tab. 2) und über das Gesamtverfahren zwischen 3% - 10%.

Für Anilin ist noch keine befriedigende Wiederfindung möglich, da eine pH-Manipulierung vor der Anreicherung nicht erfolgt.

Tab. 1: Wiederfindungsraten verschiedener Substanzen

Substanz	Wiederfindung (%)
Anilin	35
Nitrobenzol	87
N,N-Dimethylanilin	91
3-Trifluormethylanilin	100
Triethylphosphorsäurester	103
2-Nitrotoluol	80
3-Nitrotoluol	99
4-Nitrotoluol	109
2-Chloranilin	91
3-Chloranilin	86
4-Chloranilin	101
2,6-Dimethylanilin	96
2-Chlornitrobenzol	92
3-Chlornitrobenzol	92
4-Chlornitrobenzol	87
Dichlorphos	100
5-Chlor-o-toluidin	102
a-HCH	102
b-HCH	104
g-HCH	105
d-HCH	101

## 5. Umsetzung

Das beschriebene Verfahren wird heute in automatischen und personell besetzten Meßstationen mit filtriertem und unfiltriertem Wasser eingesetzt. Ein Beispiel für eine filtrierte Anordnung zeigt die Abb. 12. Die Filtration erfolgt hier mit einer Papierbandfiltereinheit. Aus dem Überlauf des Filtrates werden über eine Pumpe und einem Schaltventil die angeschlossenen

Tab. 2: Standardabweichungen Gaschromatographie

	Anilin	Nitrobenzol	2-Chloranilin	2,6-Dimethyl anilin	2-Chlornitro benzol	N,N-Dibutyl formamid
1/1	25,2	93,8	97,5	101,4	87,0	104,8
1/2	26,0	92,3	96,9	101,1	85,3	109,4
1/3	24,5	86,0	89,1	95,3	79,5	89,0
1/4	25,4	90,0	93,8	100,7	83,5	105,7
1/5	26,8	93,7	97,7	106,1	87,0	107,7
Mittelwert	25,6	91,2	95,0	100,9	84,5	103,3
% Stddabw.	3,5	3,6	3,8	3,8	3,7	8,0
2/1	26,5	91,1	94,6	102,1	84,2	111,4
2/2	25,2	89,4	92,8	101,0	82,6	108,7
2/3	25,6	94,2	98,5	107,5	87,5	116,7
2/4	25,4	89,9	93,4	102,7	83,7	108,4
2/5	24,9	90,7	94,9	103,9	84,7	113,0
Mittelwert	25,5	91,1	94,8	103,5	84,5	111,6
% Stddabw.	2,3	2,1	2,4	2,4	2,2	3,1
3/1	25,9	86,1	88,6	98,2	77,2	88,2
3/2	25,8	85,3	88,5	98,4	77,3	88,6
3/3	27,5	91,2	93,5	105,3	82,2	96,7
3/4	26,4	87,7	90,8	101,1	78,8	89,2
3/5	26,2	90,3	93,9	103,5	80,9	94,7
Mittelwert	26,3	88,1	91,1	101,3	79,3	91,5
% Stddabw.	2,6	3,0	2,8	3,1	2,8	4,3
4/1	26,9	88,4	92,2	93,9	82,3	96,6
4/2	28,0	92,7	97,2	99,2	86,6	103,8
4/3	27,5	89,9	93,7	96,0	83,8	97,1
4/4	26,1	88,1	91,1	94,4	80,7	93,7
4/5	24,9	87,3	91,0	93,8	81,0	94,0
Mittelwert	26,7	89,3	93,0	95,5	82,8	97,0
% Stddabw.	4,6	2,4	2,7	2,4	2,9	4,2
5/1	26,3	89,2	92,0	95,9	83,4	102,3
5/2	25,5	85,8	89,7	94,1	80,6	100,0
5/3	25,3	85,8	88,8	93,5	80,4	100,2
5/4	25,0	83,6	87,6	92,3	79,3	96,7
5/5	23,5	79,2	82,1	86,6	74,2	86,6
Mittelwert	25,1	84,7	88,0	92,5	79,6	97,2
% Stddabw.	4,1	4,3	4,2	3,8	4,2	6,4
6/1	19,9	86,8	90,6	88,4	82,9	104,9
6/2	18,2	83,2	85,8	83,8	79,0	96,7
6/3	19,5	90,2	93,0	92,0	85,7	108,1
6/4	18,9	87,4	88,9	89,2	82,6	101,0
6/5	19,3	90,3	91,6	93,0	84,9	106,9
Mittelwert	19,2	87,6	90,0	89,3	83,0	103,5
% Stddabw.	3,4	3,3	3,1	4,1	3,1	4,5

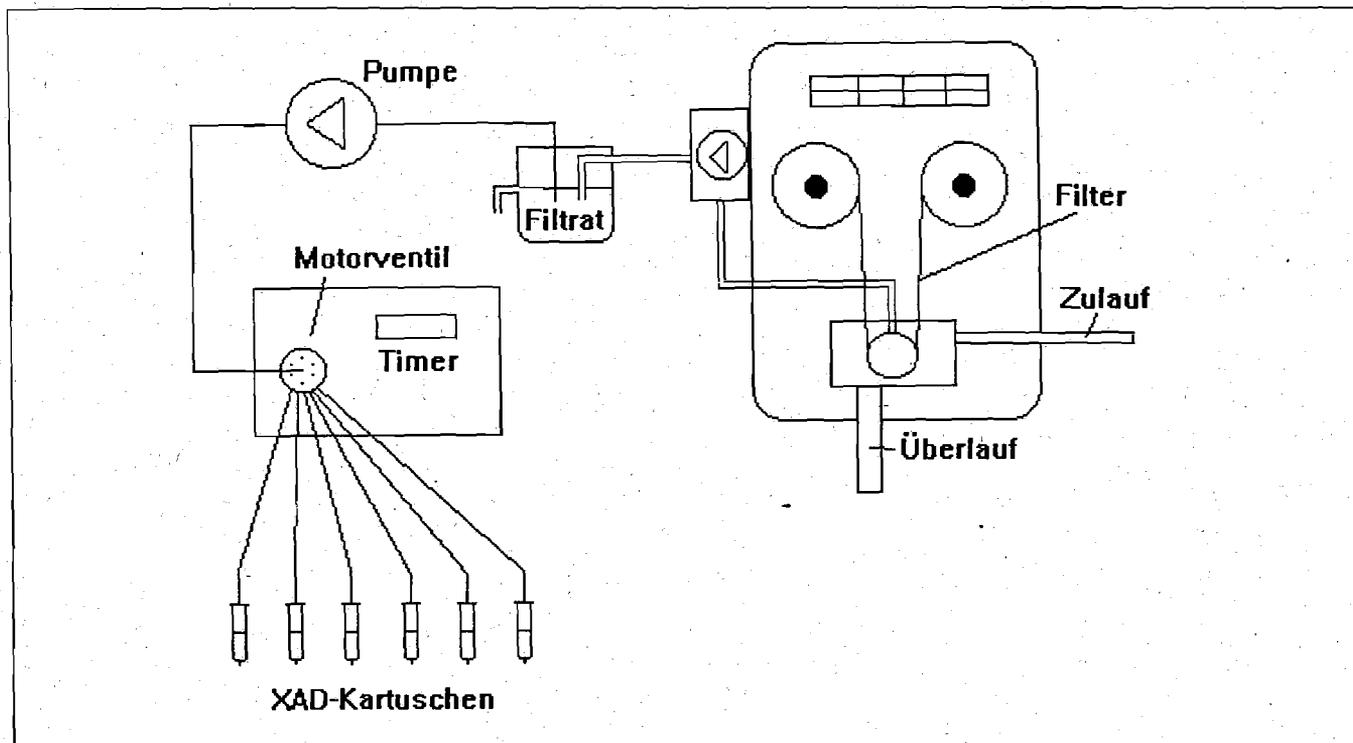


Abb.12: Beispiel für eine Anordnung der Filtration

Kartuschen angefahren.

Der Jahresbedarf an XAD-Kartuschen für das LWA liegt bei etwa 3000 Stück. Diese werden z. Z. in einem Labor des LWA mit entsprechenden Qualitätssicherungsmaßnahmen hergestellt. Das eingesetzte Harz wird dafür in größeren Mengen eingekauft. Der Preis liegt bei ca. 2 DM/g. Da in den meisten Fällen unfiltriert oder nur sehr grob filtriert gearbeitet wird, ist bis heute nur ein einmaliger Einsatz des Harzes möglich. Die eingesetzten Glaskartuschen können natürlich mehrfach verwendet werden und auch die Teflonfritten können nach Reinigung öfter eingesetzt werden.

Eine vom Harzlieferanten geteste Probecharge an fertig konditioniertem Harz in Kunststoffkartuschen konnte wegen der Blindwerte aus dem Kunststoff der Kartusche und der eingesetzten Fritten nicht weiter eingesetzt werden.

## 6. Zusammenfassung

Ein seit 1986 für Screening-Messungen in Nordrhein-Westfalen eingesetztes Verfahren zur Anreicherung organischer Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässern an XAD-4-Harz für die zeitnahe Gewässerüberwachung kann heute für die sichere Quantifizierung im Rahmen weiterer Meßprogramme genutzt werden. Die dafür früher notwendige flüssig-flüssig-Extraktion mit einem hohem Verbrauch an organischem Lösungsmittel konnte dadurch weitgehend ersetzt werden.

## 7. Literaturhinweise

- /1/ H. Anna, W. Görtz, J. Alberti:  
Konzeption und Aufbau einer zeitlich dichten Rheinüberwachung,  
VOM WASSER 64, 1985, S. 93-105
  
- /2/ Frintrop, P.C.M.:  
Signalisierung erhöhter Gehalte an organischen Mikroverunreinigungen (SIVEGOM),  
Staatliches Wasserwirtschaftsamt-Staatliches Institut für  
Abwasserreinigung (RIZA),  
Lelystad (NL), Juli 1984
  
- /3/ Lang, U.:  
Optimierung der Festphasenextraktion an XAD-4 zur Anreicherung  
organischer Schadstoffe aus Oberflächengewässern,  
FHS-Niederrhein und LWA, Diplomarbeit 1992

**Die Extraktion von Kohlenwasserstoffen aus Feststoffen  
mit flüssigem CO<sub>2</sub>**

**A. Barrenstein, C. Thomas**

Feststoffe im Sinne von Abfällen und belasteten Böden können mit Mineralprodukten verunreinigt sein. Beispiele für Abfälle sind Schlämme aus der Tankreinigung, Ölgatsche, Schlämme aus Öltrennanlagen, Destillationsrückstände etc. Aus dem Bereich von belasteten Böden im Sinne von Altlasten sei der Bodenaushaub von Tankstellen und Flughäfen erwähnt. Bei der analytischen Untersuchung dieser Feststoffe ist es häufig erforderlich, den Anteil an anthropogenen Kohlenwasserstoffen summarisch zu erfassen um anhand des Ergebnisses einer solchen Untersuchung die Beurteilung für besondere Vorkehrungen beim Transport sowie der Lagerung, Behandlung oder Wiederverwertung vorzunehmen. Derzeit geschieht die Untersuchung von Feststoffen auf Kohlenwasserstoffe gemäß des Richtlinienentwurfes der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) vom März 1990 (Richtlinienentwurf KW '85).

Hierbei wird die Feststoffprobe mit wasserfreiem Natriumsulfat im Mörser bis zur Rieselfähigkeit verrieben und die trockene Feststoffprobe in der Soxhlet-Apparatur mit 1,1,2-Trichlortriflourethan extrahiert. Die Messung

der Kohlenwasserstoffe erfolgt, gegebenenfalls nach der Abtrennung der polaren Komponenten, summarisch mit Hilfe der IR-Spektroskopie über die CH-Schwingungen bei Wellenzahlen zwischen 3200 und 2700  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Verwendung von FCKW's wird in der "Verordnung zum Verbot von abbauenden Halogenkohlenwasserstoffen (FCKW-Halon-Verbots-Verordnung)" geregelt /3/. Hier heißt es u.a., daß folgende Stoffe sowie Zubereitungen und Erzeugnisse, die diese Stoffe enthalten:

1. Trichlorflourmethan (R 11)
2. Dichlordiflourmethan (R 12)
3. Chlortriflourmethan (R 13)
4. Tetrachlortriflourethan (R 112)
5. Trichlortriflourethan (R 113)
6. Dichlortetraflourethan (R 114)
7. Chlorpentaflourethan (R 115)
8. Bromchlordiflourmethan (Halon 1211)
9. Bromtriflourmethan (Halon 1301)
10. Dibromtetraflourethan (Halon 2402)
11. Tetrachlormethan
12. 1,1,1 Trichlorethan

unter die Halon-Verbots-Verordnung fallen. Der Paragraph 1 Absatz 3 kennt überdies Ausnahmen. Es heißt dort:

"Diese Verordnung gilt nicht für die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung zu Forschungs-, Entwicklungs- und Analysezwecken". Dieses bedeutet, daß die analytischen arbeitenden Laboratorien bis auf weiteres den Richtlinienentwurf "LAGA KW'85" zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Feststoffen anwenden dürfen.

Es ist abzusehen, daß diese KW-Extraktion mit R 113 in absehbarer Zeit ersetzt werden muß. Hier kann die Extraktion polarer und unpolarer Kohlenwasserstoffe mit flüssigem Kohlendioxid eine Alternative darstellen. Diese Extraktionsmethode hat gegenüber der Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> den Vorteil, daß sie kostengünstiger ist, mit Drücken von etwa 30 - 50 bar auskommt und höhere Einwaagen zuläßt.

Wie aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtlich, handelt es sich um eine Hochdruck-Soxhlet-Extraktion mit flüssigem CO<sub>2</sub>. Die Funktionsweise läßt sich folgendermaßen beschreiben: Kohlendioxid gelangt durch das Einlaßventil in den Stahlzylinder und wird dort aufgrund der Druck- und Temperaturverhältnisse flüssig. Das Wasserbad besitzt eine höhere Temperatur als der Kühlfinger, so daß der Temperaturgradient zwischen Wasserbad und Kühlfinger den Druck einstellt. Da der gesamte Extraktor in dem Druckzylinder steht, sind Soxhlet-Innendruck und -Umgebungsdruck identisch. Dieses ermöglicht den Einsatz einer Glasapparatur.

In den Soxhlet-Extraktor wird eine Extraktionshülse mit ca. 15 g Probenmaterial eingesetzt. Der Glaskolben enthält 5 g Molekularsieb 5 Å als Adsorbens. Die gesamte Glasapparatur befindet sich im Extraktor auf einer Aluminiumplatte. Die Apparatur wird bis auf 150 mbar evakuiert und anschließend über ein Aktivkohlefilter mit CO<sub>2</sub> befüllt bis sich ein Druck von etwa 50 bar einstellt. Das Wasserbad temperiert den Extraktor auf 4 - 8°C. Der Kühlfinger wird durch einen externen Kühlkreislauf auf ca. 0°C temperiert. Der Druck sinkt nach wenigen Minuten auf 32 - 34 bar. An mit Squalan dotierten Feststoffen wurden nach einer Extraktionszeit von  $t = 30$  min. Ausbeuten von größer 90 % ermittelt. Das in der Vorlage befindliche Molekularsieb 5 Å dient als Adsorbens für den extrahierten Kohlenwasserstoff

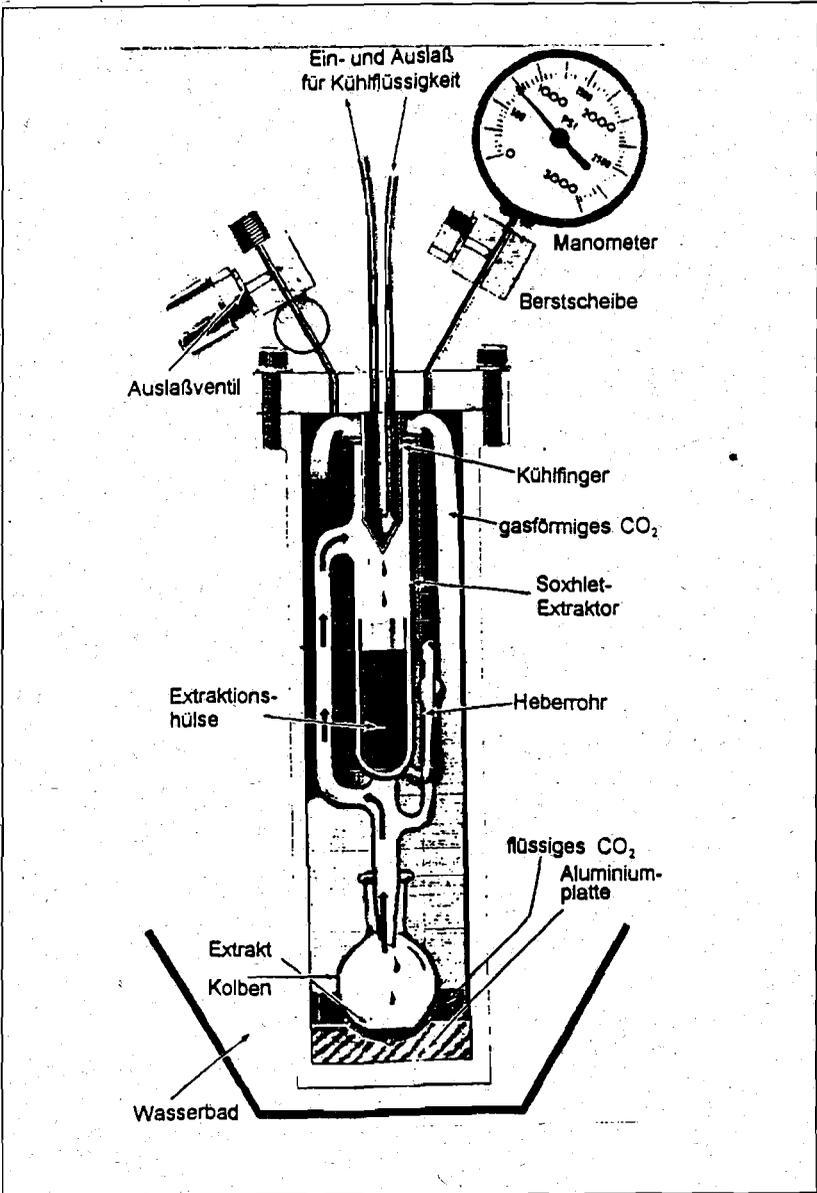


Abb. 1: Hochdruck-Soxhlet-Extraktor

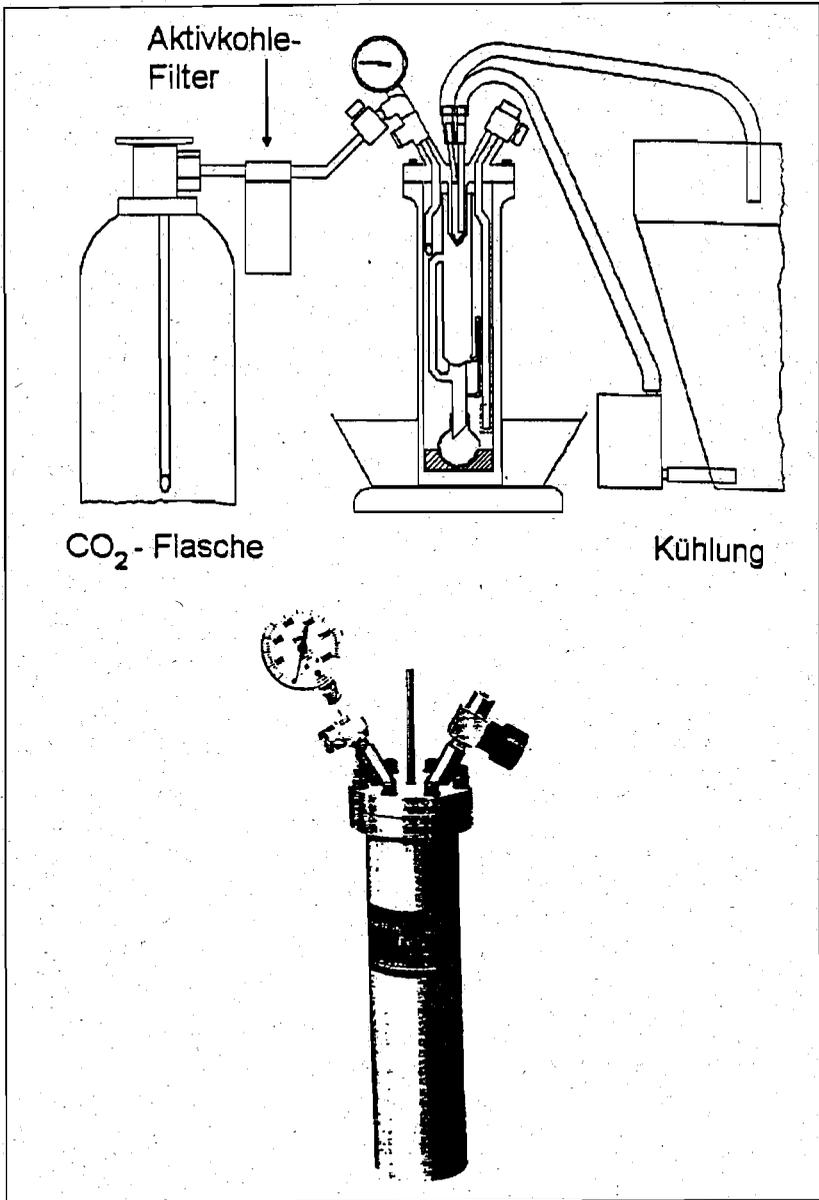


Abb. 2: Gesamtversuchsaufbau mit Druckgefäß

und wird zur Messung des extrahierten organischen Kohlenstoffs (EOC) im Sauerstoffstrom oxydiert und als mg organischer Kohlenstoff pro kg Feststoff ermittelt. Die Messung erfolgt coulometrisch oder IR-spektrometrisch.

Versuche mit an Dieselkraftstoff dotierten Feststoffproben ergaben Extraktionsausbeuten von 99 % /1/. Motorenöle wurden mit Ausbeuten von 95 % extrahiert. Auch polare Verbindungen wie Alkohole werden neben Phenol-Körpern mit erfaßt. Naturstoffe wie Humate werden nicht extrahiert /2/. Aus diesen experimentellen Befunden läßt sich schließen, daß die beschriebene Methode bezüglich ihrer erfaßbaren Stoffgruppen eine Alternative zur Extraktionsmethode mit F 113 nach "LAGA KW'85" darstellt. Es handelt sich hier um einen neuen Parameter, den man als mit "flüssigem CO<sub>2</sub> extrahierbaren Kohlenstoff" bezeichnen müßte.

#### **Literatur:**

/1/ C. Thomas,

Entwicklung einer Methode zur Extraktion organischer  
Komponenten aus Abfällen und belasteten Böden,  
Diplomarbeit Jülich 1992

/2/ T. Bergert,

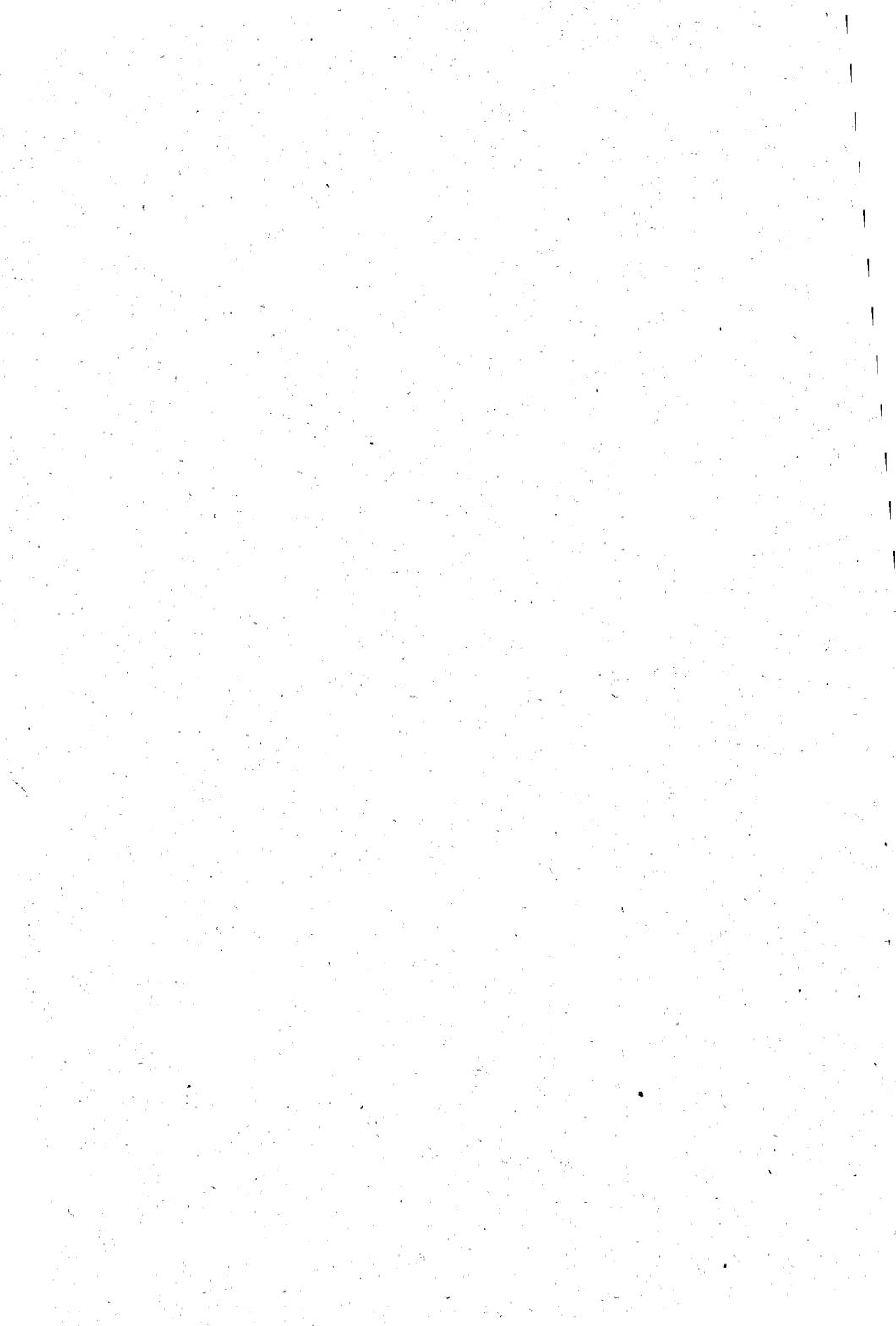
Untersuchungen zur Extrahierbarkeit organischer Komponenten  
mittels flüssigem CO<sub>2</sub>, Diplomarbeit  
Essen 1993

/3/ Bundesgesetzblatt, Teil I, 1991, S. 1090

**Extraktion von Rüstungsaltslasten mit überkritischen Fluiden**

**L. Hefele, P. Brand, A. Semrau**

Manuskript liegt nicht vor



---

17. Aachener Werkstattgespräch vom 28. und 29. September 1993

---

**Extraktion und Reinigung der Extrakte zur Bestimmung der  
Dioxine aus Umweltproblemen**

**A. Maulshagen**

Manuskript liegt nicht vor



## Die Bestimmung von Quadrol mittels HPLC

J.K. Reichert, J.Lochtman, I.Könen

### 1. Einleitung

Organische Komplexbildner spielen bei der galvanischen Oberflächenbearbeitung sowie bei der Fertigung von Leiterplatten eine große Rolle /1/. So werden sie z. B. eingesetzt:

- um  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen zu maskieren,
- um Metalle und Korrosionsprodukte vom Grundmaterial abzulösen ohne das Grundmaterial anzugreifen,
- um Metallionen unter 2 Bedingungen, bei denen sie durch Hydrolyse ausfallen würden, in Lösung zu halten
- und Metallionenkonzentrationen für bestimmte Prozesse sehr klein und konstant zu halten.

Zu den wichtigsten in der metallverarbeitenden Industrie eingesetzten organischen Verbindungen zählen:

Ethylendiamin (EDA)

Triethanolamin (TEA)

Nitrilotriessigsäure (NTA)

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin (Quadrol)

Weinsäure

Citronensäure

Gluconsäure

Von den genannten Komplexbildnern wurde EDTA lange Zeit am häufigsten verwendet. Seit Inkrafttreten des Anhang 40 zur Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer am 1.1.1990, darf EDTA jedoch nur noch begrenzt eingesetzt werden. So ist z. B. der Einsatz verboten in Entfettungs-, Entmetallisierungs- und Nickelbädern - erlaubt hingegen in chemisch arbeitenden Verkupferungsbädern.

Die Verwaltungsvorschrift besagt aber auch, daß EDTA aus den chemischen Verkupferungsbädern sowie den zugehörigen Spülbädern zurückgewonnen werden muß. Deshalb besteht heutzutage das Bestreben, die Aminocarbonsäure sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gründen durch andere Komplexbildner zu ersetzen. Neben Tartrat ist Quadrol das wichtigste EDTA-Substitut.

## **2. Bildung von Metall-Quadrol-Komplexen**

Quadrol ist eine Verbindung, die von der Struktur her große Ähnlichkeit mit EDTA aufweist. An die Stelle der vier Essigsäuregruppen des EDTA treten bei Quadrol vier 2-Hydroxypropylgruppen. Über die freien Elektronenpaare der vier Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen und die der zwei Stickstoffa-

tome ist der Ligand in der Lage, sich unter Ausbildung fünfgliedriger Ringe, an Metallionen anzulagern.

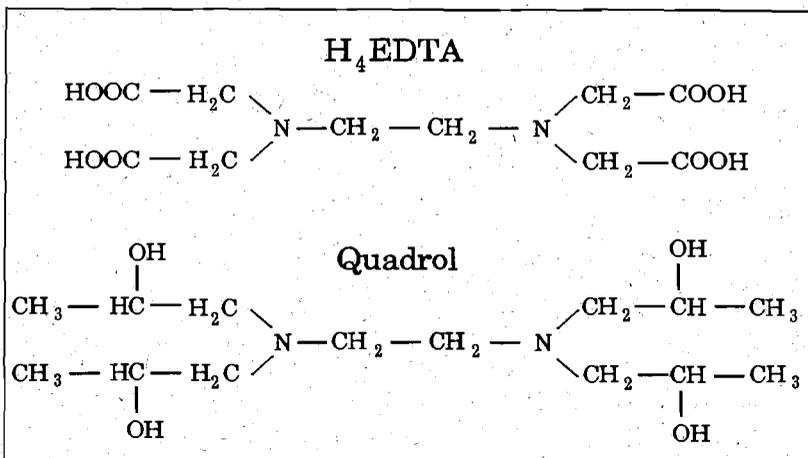


Abb. 1: Strukturformeln von H<sub>4</sub>EDTA und Quadrol

Quadrol weist aber im Gegensatz zum EDTA<sup>4-</sup>-Anion keine Ladung auf. Hierdurch wird die Komplexbildungsfähigkeit gegenüber Metallionen stark herabgesetzt. Dies geht z. B. beim Vergleich mit EDTA aus den Stabilisierungskonstanten der Metallkomplexe hervor (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Stabilisierungskonstanten der Metallkomplexe mit Quadrol und EDTA /1,2,3/

Metallion	Stabilisierungskonstante	
	Quadrol	EDTA
Cu <sup>2+</sup>	2,6·10 <sup>9</sup>	6,3·10 <sup>18</sup>
Cd <sup>2+</sup>	4,2·10 <sup>7</sup>	3,0·10 <sup>16</sup>
Pb <sup>2+</sup>	3,1·10 <sup>7</sup>	1,0·10 <sup>18</sup>
Ni <sup>2+</sup>	7,1·10 <sup>6</sup>	3,1·10 <sup>18</sup>
Zn <sup>2+</sup>	2,2·10 <sup>5</sup>	3,1·10 <sup>16</sup>

Ein weiterer Unterschied gegenüber EDTA ergibt sich hinsichtlich der Selektivität. Während EDTA mit zahlreichen Metallionen Komplexe bildet, ist dies bei Quadrol nicht der Fall. Im Test konnte nach einer Zugabe zur Quadrolösung lediglich bei 8 von 24 verschiedenen Metallionen eine Komplexbildung nachgewiesen werden /2/. Zu den Metallionen, die keine Komplexe mit Quadrol bilden, zählen z. B. die  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen.

### 3. Analytik

Da Quadrol potentiell zu den wassergefährdenden Stoffen zählt, sollte im Rahmen eines vom Umweltbundesamtes geförderten Forschungs- und Entwicklungsvorhabens, mit dem Titel "Organische Belastung in Abwässern von Galvanikbetrieben und Leiterplattenherstellern", auch Quadrol bestimmt werden.

Über die Analytik von Quadrol ist bisher kaum etwas bekannt. Lediglich in der DIN 38409 Teil 26 wird Quadrol angesprochen. Nach dieser Norm besteht offenbar die Möglichkeit, Quadrol, gemeinsam mit anderen starken Komplexbildnern, über den sogenannten Bismut-Komplexierungsindex zu erfassen.

Grundlage dieses Verfahrens ist ein rotgefärbter Komplex, der sich zwischen Bismutionen und Xylenolorange in schwach schwefelsaurer Lösung bildet. Werden zu einer solchen Lösung starke Komplexbildner - wie z. B. EDTA - zugesetzt, dann findet eine Umkomplexierung statt, und es tritt eine Schwächung der Farbintensität auf.

Eigene Untersuchungen ergaben allerdings, daß das Komplexbildungsvermögen von Quadrol nicht dazu ausreicht, um Bismut unter den normierten Bedingungen aus dem entsprechenden Bismut-Komplex zu verdrängen. Über diese DIN-Norm hinaus, gibt es in der Literatur keine Hinweise bezüglich der Analytik von Quadrol.

Ausgrund der chemischen Struktur des Quadrols bieten sich für die Entwicklung eines Analysenverfahrens sowohl die Gas- als auch die Flüssigkeitschromatographie an.

Da eine direkte gaschromatographische Bestimmung wegen des hohen Siedepunktes (175-181 °C/0,8 mm) ausschied, wurde ein flüssigkeitschromatographisches Verfahren unter Einsatz eines Dioden Array Detektors erarbeitet. Leider besitzt Quadrol keine Chromophore, die eine störungsfreie photometrische Bestimmung erlauben. So liegt das Absorptionsmaximum einer wäßrigen Quadrollösung bei 195 nm, einer Wellenlänge, bei der viele Verbindungen Licht absorbieren. Zur Detektion wurde deshalb die chelatisierende Wirkung gegenüber Kupfer(II)ionen genutzt.

### **3.1 Bildung von Kupfer-Quadrol-Komplexen**

Bei der photometrischen Bestimmung einer wäßrigen Quadrollösung, der äquimolare oder größere Mengen an Kupfer(II)ionen zugesetzt werden, ergibt sich im UV-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei der relativ selektiven Wellenlänge von etwa 278 nm. Die Signalintensität dieses Maximums ist stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. So tritt eine deutliche Absorption erst bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3 auf, während zwischen pH 5 und 8 die Extinktion nur noch geringfügig zunimmt.

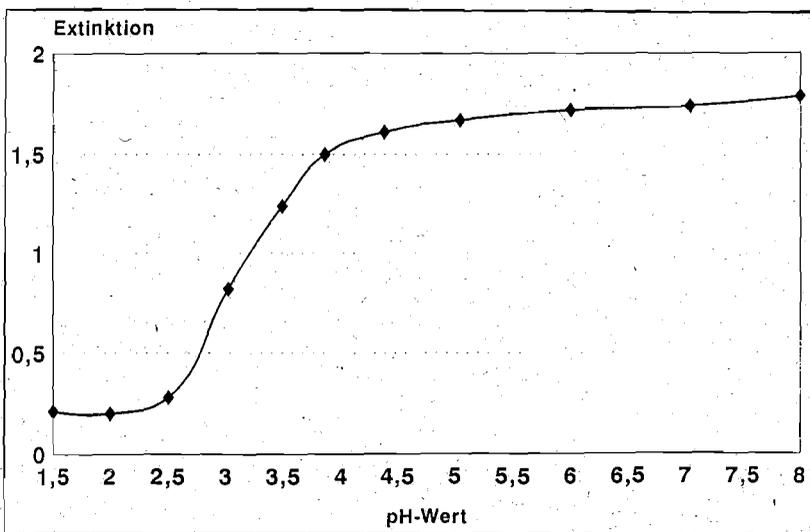


Abb. 2: Einfluß des pH-Wertes einer Kupfer-Quadrol-Lösung auf die UV-Extinktion bei 278 nm

### 3.1.1 Potentiometrische Titration

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Komplexbildung zwischen Metallen und alkoholsubstituierten Aminen wurde durch HALL mit Hilfe der potentiometrischen Titration intensiv untersucht /3,4/.

Bei der potentiometrischen Messung einer angesäuerten Quadrollösung ohne Kupferionen (Ausgangslösung 6 mmol Salpetersäure und 2 mmol Quadrol) zeigt die Titrationskurve (Abb. 3, Kurve A) Potentialsprünge nach Zugabe von 2, 4 und 6 mmol Natronlauge. Dies läßt sich wie folgt deuten: in der

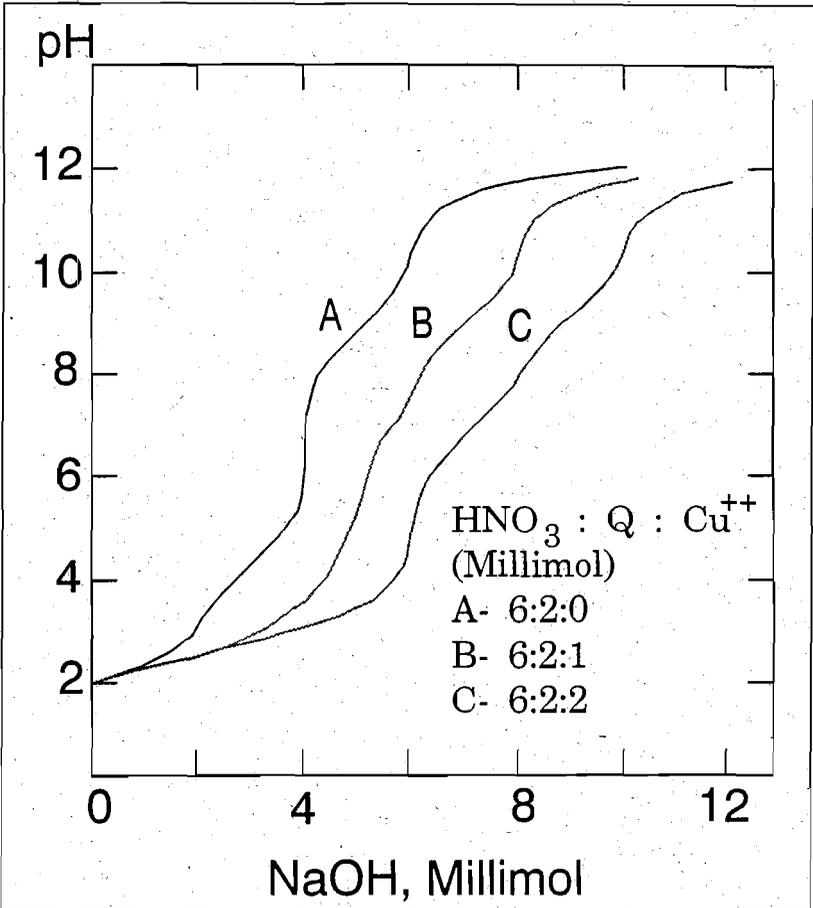


Abb. 3: Potentiometrische Titration einer angesäuerten Quadrollösung sowie von angesäuerten Kupfer-Quadrollösungen

Ausgangslösung liegt Quadrol als quarternäre Ammoniumverbindung vor, wobei von den 6 mmol Protonen der Salpetersäure 4 mmol durch das Quadrol über den Stickstoff gebunden sind. Demzufolge werden bei der Zugabe von 2 mmol Natronlauge zuerst die zwei freien Protonen der Salpetersäure neutralisiert. Um das erste Proton vom Quadrol abzuspalten, müssen bei der Vorgabe von 2 mmol Quadrol zusätzlich 2 mmol Natronlauge zugegeben

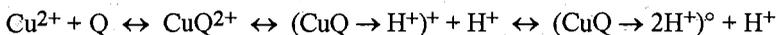
werden und zur Abspaltung des zweiten Protons weitere zwei mmol Natronlauge.

Aus Kurve A geht weiterhin hervor, daß die Abspaltung des ersten Protons von Quadrol bei einem pH-Wert von etwa 2,5 einsetzt, also dort, wo in Gegenwart von Kupferionen eine deutliche Komplexbildung beobachtet werden konnte.

In Gegenwart von Kupfer(II)ionen (Ausgangslösung 6 mmol Salpetersäure, 2 mmol Quadrol und 2 mmol Kupfer(II)ionen) tritt der erste Potentialsprung nach der Zugabe von 6 mmol Natronlauge auf. Dies bedeutet, daß zuerst die 6 Wasserstoffionen der Salpetersäure neutralisiert werden. Zwei weitere Wendepunkte sind erkennbar nach der Zugabe von 8 bzw. 10 mmol Natronlauge. Diese Potentialsprünge sind nach HALL darauf zurückzuführen, daß sich zwischen Kupfer und Quadrol ein vierfach koordinierter 1:1 Komplex bildet. Dieser Komplex könnte in Anlehnung an den Kupfer-EDTA-Komplex die in der Abbildung 4 dargestellte Struktur aufweisen.

Aufgrund der Komplexbildung wird die Acidität der zwei Protonen, der an der Komplexbildung beteiligten OH-Gruppen, stark erhöht und man erhält eine zweibasische Säure. Bei der Vorgabe von 2 mmol Quadrol werden somit 2 mmol Natronlauge benötigt, um das erste Proton und weitere 2 mmol Natronlauge, um das zweite Proton zu neutralisieren.

Der Verlauf der Titration kann vereinfacht durch nachfolgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden:



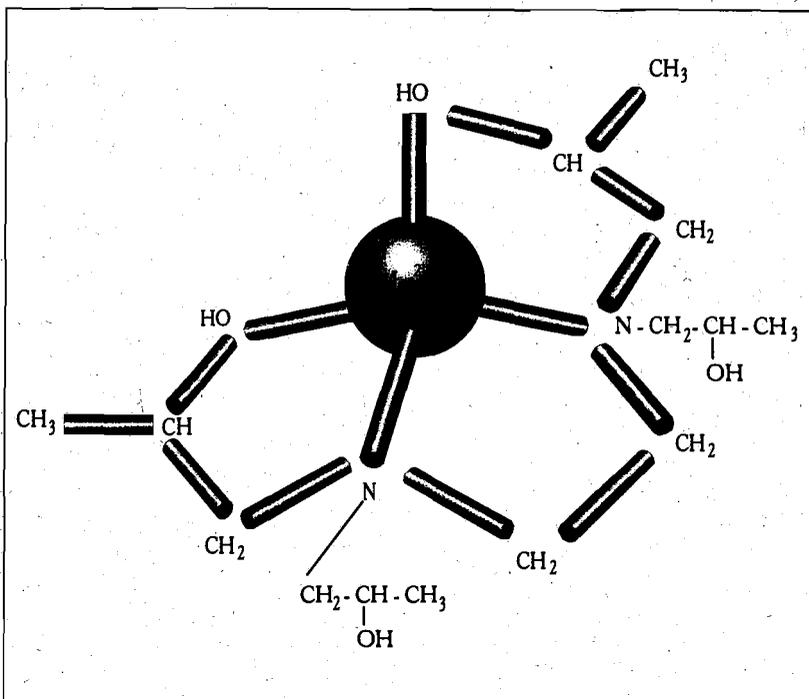


Abb. 4: Mögliche Struktur des 4-fach koordinierten Kupfer-Quadrol-Komplexes

Je nach pH-Wert bildet sich ein zweifach positiv geladener, ein einfach positiv geladener und ein neutraler Komplex.

Aus der Titrationskurve können weiterhin die Gleichgewichtskonstanten abgelesen werden:

$$K_1 = \frac{[(\text{CuQ} \rightarrow \text{H}^+)]^+ [\text{H}^+]}{[(\text{CuQ})^{2+}]} = 1,41 \cdot 10^{-7}; \quad \text{p}K_1 = 6,75$$

$$K_2 = \frac{[(\text{CuQ} \rightarrow 2\text{H}^+)]^\circ [\text{H}^+]}{[(\text{CuQ} \rightarrow \text{H}^+)]^+} = 8,92 \cdot 10^{-9}; \quad \text{p}K_2 = 8,05$$

Aus diesen Angaben geht hervor, daß z. B. bei einem pH-Wert von 6,75 die gleichen Mengen an monovalentem und divalentem Kation vorliegen müssen.

Die mittlere Kurve B, erhält man bei der Titration einer angesäuerten Kupfer-Quadrollösung im Verhältnis 2:1. Da die Kurve B genau zwischen den Kurven A und C liegt, ist dies nach HALL ein Zeichen dafür, daß ein 1:1-Komplex vorliegt. Die Bildung eines 1:1-Komplexes konnte auch durch Absorptionsmessungen nachgewiesen werden.

Eine weitere Bestätigung erhält man, wenn man eine Lösung mit Kupfer(II)ionen und Quadrol (Verhältnis 2:1), auf einen pH-Wert von 7,0 einstellt und die ausgefällte Kupferhydroxidmenge gravimetrisch bestimmt. Die ausgefallene Kupfermenge beträgt nämlich genau die Hälfte der eingesetzten Kupfermenge. Es muß also eine äquimolare Kupfermenge an Quadrol gebunden sein.

Außer einem 4-fach koordinierten 1:1-Komplex wird aber auch ein 6-fach koordinierter 1:1-Komplex diskutiert. Ein solcher Komplex, an dem sich die vier Hydroxylgruppen sowie die zwei Stickstoffatome des Quadrol beteiligen, soll nach HARTINGER zwischen pH 7 und 12 stabil sein. In Analogie zum 6-fach koordinierten Kupfer-EDTA-Komplex könnte dieser Komplex die nachfolgende Struktur haben:

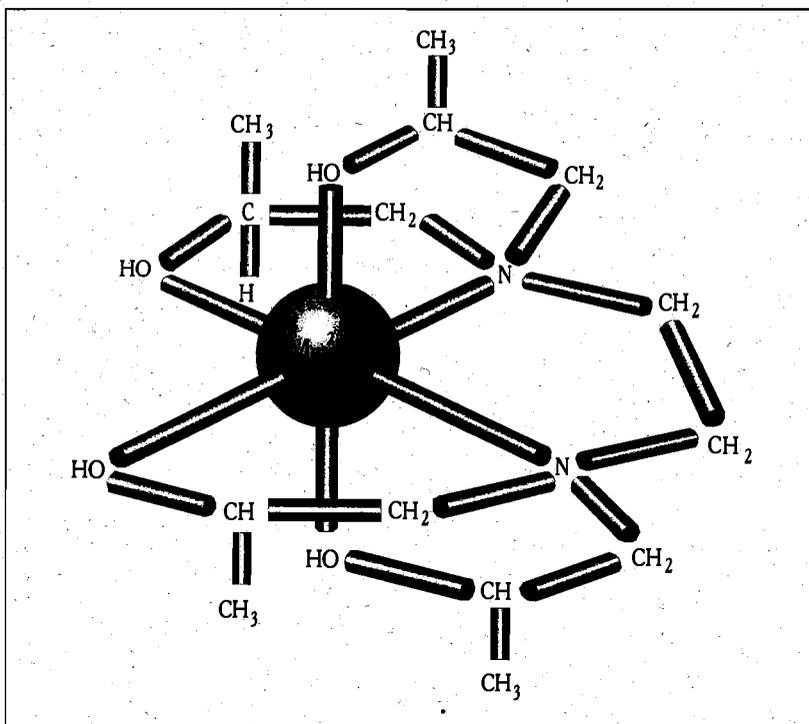


Abb. 5: Mögliche Struktur des 6-fach koordinierten Kupfer-Quadrol-Komplexes

### 3.3 Chromatographische Trennung von Kupfer-Quadrol-Komplexen

Es ist bekannt, daß komplexgebundene Schwermetallionen an Ionenaustauschern getrennt werden können. So eignet sich z. B. der Ionenaustauscher IonPac AS5 besonders, um EDTA über den  $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ -Komplex in Kupferbädern zu bestimmen. Abbildung 6 zeigt das Chromatogramm einer Standardlösung mit 5 mg/l des  $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ -Komplexes, sowie eine um den Faktor 1:1000 verdünnte Probe, die aus einem chemischen Verkupferungsbad entnommen wurde.

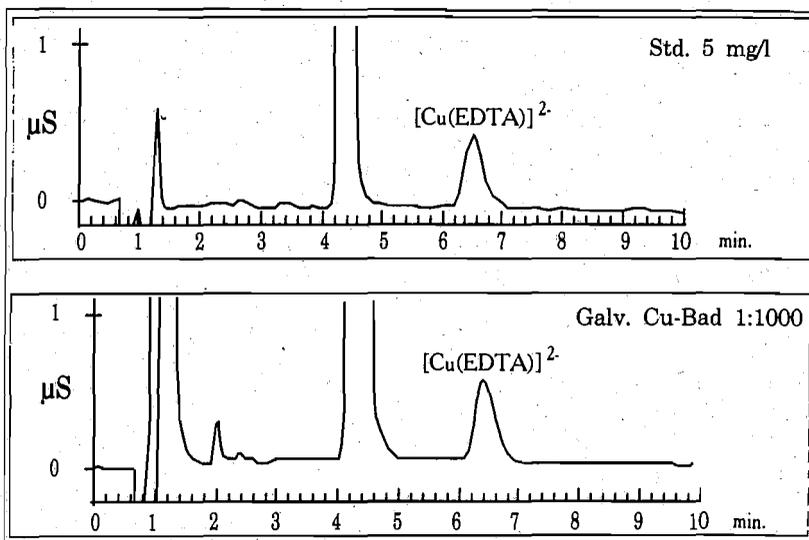


Abb. 6: Trennung des  $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ -Komplexes über den Ionenaustauscher IonPac AS5. Eluens:  $0,002 \text{ mol/l NaHCO}_3 + 0,002 \text{ mol/l Na}_2\text{CO}_3$  ; Durchflußrate:  $2 \text{ ml/min}$ ; Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressorsystem

Für die Trennung des positiv geladenen Kupfer-Quadrol-Komplexes sind Ionenaustauscher allerdings weniger gut geeignet. Das ist dadurch begründet, daß für die Trennung von Kationen üblicherweise anorganische Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Salpetersäure, in einem Konzentrationsbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3} \text{ mol/l}$  eingesetzt werden, und im entsprechenden pH-Bereich kein Kupfer-Quadrol-Komplex existiert.

Weiterhin werden zur Trennung von Kationen Elutionsmittel eingesetzt, die starke Komplexbildner enthalten. Auch solche Eluenten sind, im Hinblick auf die Gefahr einer Umkomplexierung, nicht geeignet.

Komplexegebundene Schwermetalle können aber auch hervorragend über die Ionenpaarchromatographie getrennt werden. Als stationäre Phase werden hier u.a. chemisch gebundene Umkehrphasen eingesetzt.

In Analogie zur Reversed-Phase-Chromatographie dient als mobile Phase eine wäßrige Lösung, wobei die Retention der Solut-Ionen durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln beeinflusst werden kann. Außerdem wird dem Eluent ein Ionenpaar-Reagenz zugegeben, das eine entgegengesetzte Ladung gegenüber dem zu trennenden Ion aufweist.

Abbildung 7 zeigt ein Chromatogramm, das nach dem Trennmechanismus der Ionenpaarchromatographie unter isokratischen Bedingungen an einer RP Select B C8-Phase erhalten wurde. Als Eluent diente ein Wasser-Methanol-Gemisch im Verhältnis 1:1, das als Ionenpaarreagenz Heptansulfonsäure enthielt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 5 g/l Ammoniummacetat auf 6,92 gehalten.

Eine basislinien aufgelöste Trennung der Peaks konnte durch Gradientenelution erhalten werden (Abbildung 7). Aufgrund des pH-Wertes der mobilen Phase (6,92) gehen wir davon aus, daß vier Stereoisomere des einfach geladenen Kupfer-Quadrol-Komplexes angezeigt werden. Bei diesem Komplex wird zur Kompensation der Ladung ein Äquivalent des Ionenpaarreagenzes (Heptansulfonsäure) benötigt. Beim zweifach positiv geladenen Komplex wären hierzu zwei Äquivalente erforderlich. Dementsprechend ist in diesem Fall damit zu rechnen, daß dieser Komplex bedeutend langsamer von der Säule eluiert wird als der monovalente Komplex. Im Gegensatz dazu müßte der neutrale Komplex eine wesentlich kürzere Retentionszeit aufweisen. Auch die vier UV-Spektren, die sich lediglich durch die Lage ihrer Maxima unterscheiden, deuten auf Stereoisomere (Abbildung 8) hin.

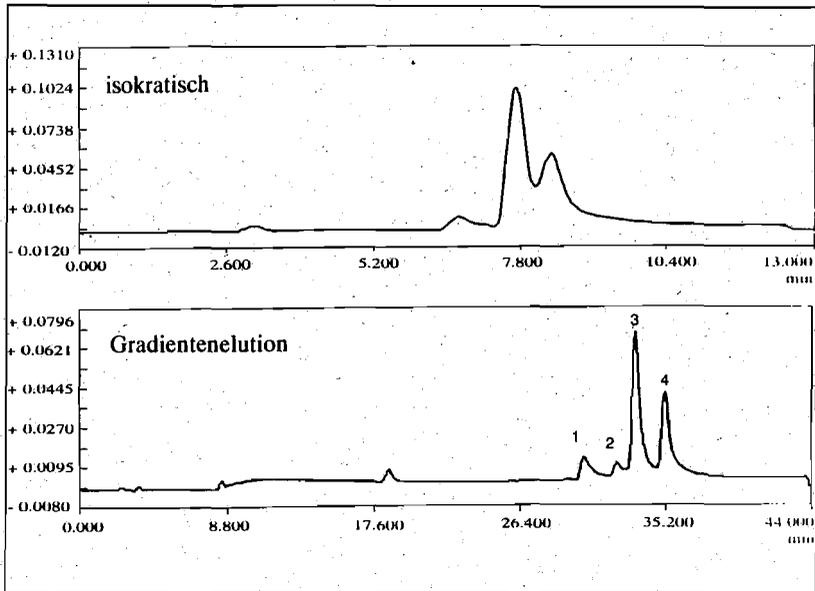


Abb. 7: Ionenpaarchromatographische Trennung von Kupfer-Quadrol-Komplexen.

Trennsäule: Merck RP-Select B 250-4

Eluens (Isokratisch): 0,8 g Heptansulfonsäure + 5 g Ammoniumacetat in 500 ml H<sub>2</sub>O + 500 ml Methanol.

Eluens (Gradientenelution): (A) 0,8 g Heptansulfonsäure + 5 g Ammoniumacetat in 1 l H<sub>2</sub>O; (B) 0,8 g Heptansulfonsäure + 200 ml H<sub>2</sub>O + 800 ml Methanol; Gradient: 10% B in 40 min linear auf 70% B, dann in 5 min auf 100% B und in 5 min auf 10% B.

Temperatur: 35 °C; Detektion: UV (278 nm); Injektionsvolumen: 100 µl; Konzentration: 50 mg/l Quadrol.

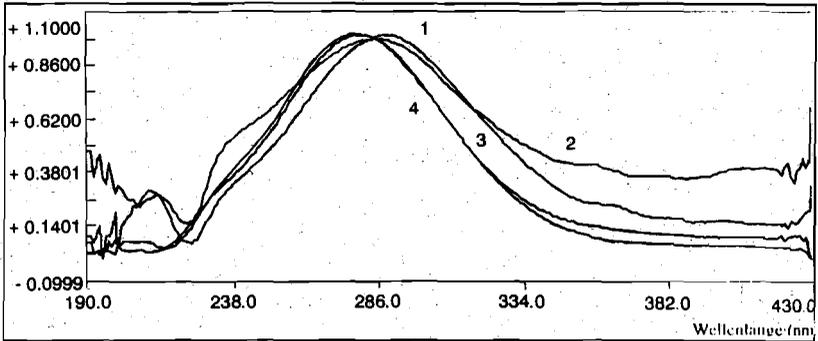


Abb. 8: UV-Spektren von Kupfer-Quadrol-Komplexen

### 3.4 Quantifizierung

Da das Verhältnis der 4 Peakflächen (Abbildung 7) untereinander, unabhängig von der Konzentration, konstant ist, kann eine Quantifizierung sowohl aus der Summe der vier Einzelflächen als auch über die Fläche von einem oder mehreren Peaks erfolgen. In der Praxis hat sich die Auswertung über die Flächensumme der beiden letzten Peaks bewährt.

Aus der nächsten Abbildung (Abb. 9) geht hervor, daß im Konzentrationsbereich von 5 bis 100 mg/l Quadrol ein linearer Zusammenhang zwischen Peakflächen und Quadrolmenge besteht.

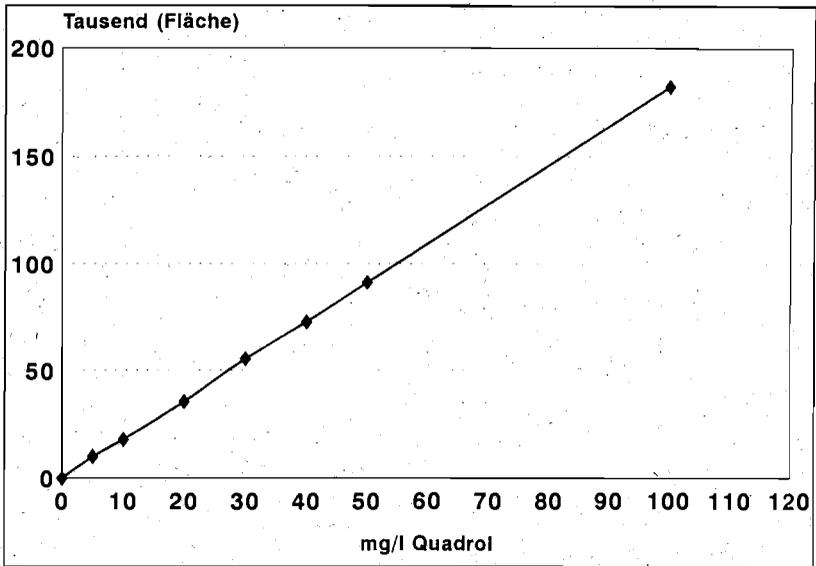


Abb. 9: Kalibrierkurve zur Bestimmung von Quadrol

### 3.5 Anreicherung von Kupfer-Quadrol-Komplexen

Natürlich ist eine Bestimmungsgrenze von 5 mg/l Quadrol für die Praxis nur bedingt interessant. Es besteht aber die Möglichkeit Kupfer-Quadrol-Komplexe nach dem Prinzip der Ionenpaarchromatographie anzureichern, und somit wesentlich geringere Mengen an Quadrol nachzuweisen (Abbildung 10).

Zur Bildung der monovalenten Kupfer-Quadrol-Komplexe werden zu 1 l Wasserprobe 50 mg Kupfer(II)ionen gegeben und mit Salzsäure bzw. Natronlauge der pH-Wert der Wasserprobe auf  $6,7 \pm 0,2$  eingestellt. Das ausgefallene Kupferhydroxid wird abfiltriert und dem Filtrat 0,8 g Heptansulfonsäure zugegeben.

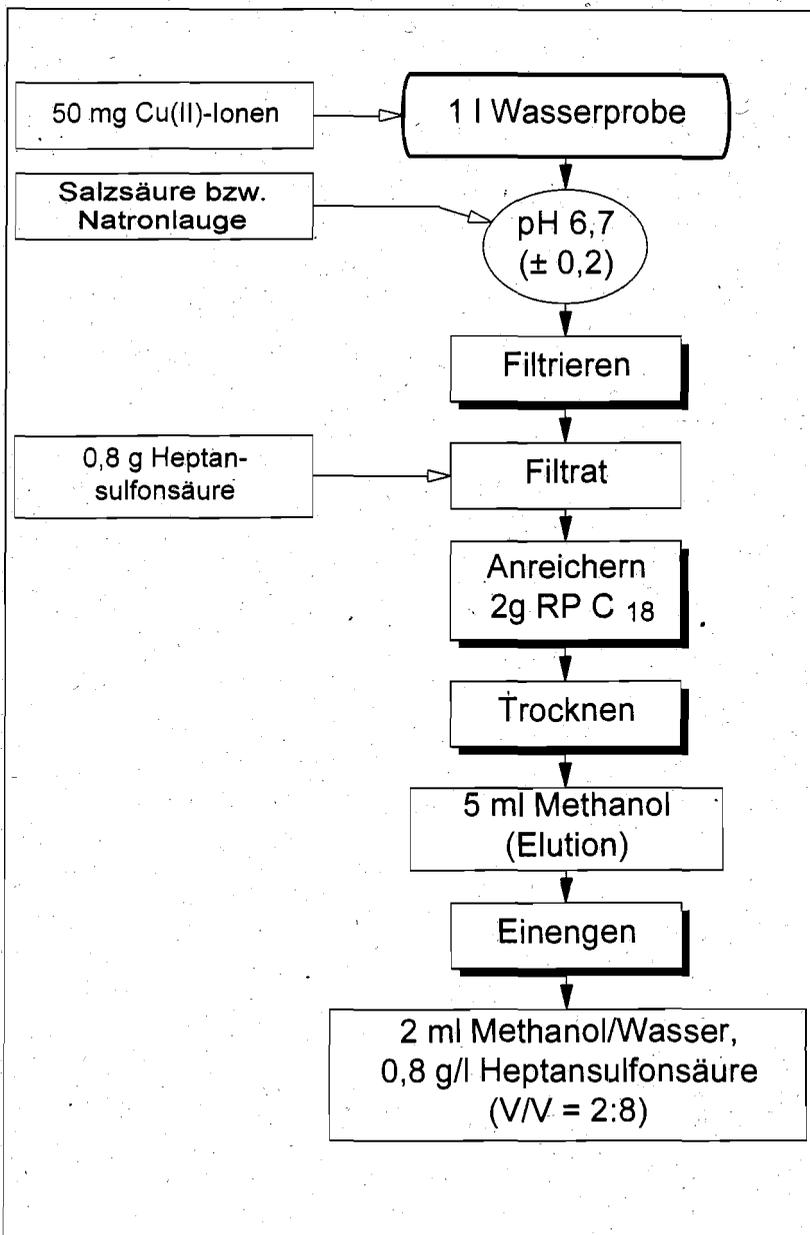


Abb. 10: Anreicherung von Kupfer-Quadrol-Komplexen aus Wasserproben

Die Isolierung der Komplexe erfolgt durch Festphasen-Extraktion unter Verwendung von Kartuschen mit 2 g konditioniertem RP\_C18-Material. Nach der Trocknung wird mit 5 ml Methanol eluiert, das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 2 ml eines Gemisches aus Methanol und Wasser mit 0,8 g/l Heptansulfonsäure (V/V = 2 : 8) aufgenommen (Anreicherungsfaktor 500).

Bei acht Trinkwasserproben, dotiert mit je 200 µg/l Quadrol, lag nach entsprechender Anreicherung die Wiederfindungsrate bei 82,7% bei einem Variationskoeffizienten von ± 7,2%. Nach Dotierung mit mit 25 µg/l Quadrol betrug die Wiederfindungsrate 80,7% bei einem Variationskoeffizient von ± 9,5%.

Bei dotierten Abwasserproben aus der Leiterplattenfabrikation waren die Ergebnisse zum Teil unbefriedigend. Vor allem bei Proben mit einem hohen Salzgehalt war die Wiederfindungsrate gering. Je nach Salzgehalt war eine Verdünnung bis zum Faktor 50 erforderlich, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

#### **4. Zusammenfassung**

Es ist bekannt, daß Quadrol in chemischen Verkupferungsbädern als Ersatz für EDTA in sehr hohen Konzentrationen (Gramm-Bereich) eingesetzt wird. Demzufolge müssen die zugehörigen Spülwässer mit Quadrol belastet sein. Mit dem beschriebenen Verfahren ist es möglich diese Abwässer auf Quadrol zu untersuchen, wobei je nach Probenmatrix 0,1 bis 0,5 mg/l Quadrol nachweisbar sind.

Bei schwach belasteten Oberflächenwässern liegt die Bestimmungsgrenze bei 0,02 mg/l Quadrol.

## 5. Literatur

- /1/ Hartinger, L.  
Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik  
Carl Hanser Verlag, München, 1991
- /2/ Keyworth, D.A.  
Metal complexes of N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylene-  
diamine  
Talanta 2 pp 383-384, (1959)
- /3/ Hall, J.L., Jones, R.J., Delcamps, C.E. und McWilliams, C.W.  
Komplexes Formed between Copper(II)Ion and N,N,N',N'-Tetrakis-(2-  
hydroxypropyl)-ethylenediamine  
J. Am. Chem. Soc. 79 pp 3361-3364, (1957)
- /4/ Hall, J.L., Dean W.E. und Pacofsky E.A.  
Metal Chelates of Alkanol-substituted Amines  
J. Am. Chem. Soc. 82, pp 3303-3308, (1960)



## **Die Analyse der extrahierbaren zinnorganischen Verbindungen als Gruppenparameter**

**M. Oberdörfer; K. Tünte**

### **1. Einführung**

Zinnorganische Verbindungen werden seit 1936 in industriellem Maßstab hergestellt. Schon damals wurden sie hauptsächlich als Stabilisatoren für PVC eingesetzt. Seit den fünfziger Jahren wurde die biozide Wirkung der Zinnorganischen Verbindungen ausgenutzt, um sie im Pflanzenschutz anzuwenden. In den siebziger Jahren wurden dann spezielle Zinnorganische Verbindungen in großem Maße für sog. Antifouling-Anstriche für Schiffe und Boote verwendet: die Zinnorganischen Verbindungen konnten den natürlichen Bewuchs der Schiffsrümpfe wirksam verhindern und den Strömungswiderstand somit erheblich verringern. Durch diesen ausgedehnten Einsatz im Medium Wasser wurden dann aber zum ersten Mal Auswirkungen auf die Umwelt festgestellt. Wie wir heute wissen, reagieren Austern besonders empfindlich auf Zinnorganische Verbindungen; damals wurden vor der französischen und englischen Küste erhebliche Beeinträchtigungen

des Austernwachstums aufgrund erhöhter Konzentrationen an Zinnorganischen Verbindungen im Wasser festgestellt.

Mit diesem Ereignis wurde das Interesse an einer Analytik Zinnorganischer Verbindungen in den verschiedenen Umwelt-Kompartimenten geweckt.

Weltweit wurden 1986 ca. 63.000 t Zinnorganische Verbindungen produziert, in der BRD mindestens 3.000 t. Die Einsatzgebiete für Zinnorganische Verbindungen sind dabei äußerst vielfältig. Am bedeutendsten mit ca. 2/3 der Gesamtmenge aller Zinnorganischen Verbindungen ist ihr Einsatz als Stabilisator im PVC. Weiterhin werden sie für die Beschichtung von Glasoberflächen, als Katalysatoren bei der Produktion von Polyurethanen und Silikonem, als Additive für Schmiermittel, als Antifoulings im Hochseebereich, als Agrochemikalien, Holzschutzmittel, zur Schleimbekämpfung in der Papierindustrie, etc. verwendet.

Bei diesen vielen Verwendungsmöglichkeiten verwundert es nicht, daß Zinnorganische Verbindungen natürlich auch in die Umwelt gelangen und dort unkontrolliert ihre Wirkung entfalten.

Immerhin ist in der BRD seit dem 1.5.1990 für Sportboote bis 25 m Länge der Einsatz von Antifoulings auf der Basis von Zinnorganischen Verbindungen verboten.

In der Umwelt gibt es je nach Kompartiment unterschiedliche Abbaumechanismen und Halbwertszeiten. Während im Wasser ein Abbau durch Mikroorganismen und UV-Licht stattfindet und die Halbwertszeit größenordnungsmäßig Monate beträgt, findet in Sedimenten oft jahrelang kein nennenswerter Abbau statt, besonders unter anaeroben Bedingungen.

Zinnorganische Verbindungen reichern sich auch in Tieren an. Dabei sind die Biokonzentrationsfaktoren je nach Spezies sehr unterschiedlich. Leider sind gerade die besonders toxischen Triorganozinn-Verbindungen recht unpolar und reichern sich somit in Fettgeweben an. Die weniger toxischen

Mono- und Diorganozinn-Verbindungen sind polarer und haben entsprechend geringere Biokonzentrationsfaktoren. Schnecken reagieren auf die Triorganozinn-Verbindungen am empfindlichsten: schon 1 ng/l TBT (Tributyl-Zinn) kann die Eiablage deutlich stören.

Daher gibt es Überlegungen des Bund-Länder-Arbeitskreises Qualitätsziele (= BLAK-QZ), für Zinnorganische Verbindungen als Qualitätsziel eine Konzentration zwischen 0,1 und 1 ng/l anzugeben. Gute Analytik-Laboratorien mit dem speziellen Know-how erreichen momentan gerade eine Nachweisgrenze von 1 ng/l. Sie erkennen die Problematik.

Di-, Tri- und Tetrabutyl-, außerdem Triphenyl-Zinnverbindungen werden in der bekannten 129'er-Liste als Anhang zur EG-Gewässerschutzrichtlinie aufgeführt und dort als vorrangig zu behandelnde Stoffe genannt. In der weniger umfangreichen Liste prioritärer Stoffe der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheines vor Verunreinigung (= IKSRL) werden auch wieder diese vier Organozinn-Spezies genannt.

Typische Konzentrationen für Zinnorganische Verbindungen in Gewässern sind, nach Angaben verschiedener Untersuchungen, in Tabelle 1 aufgelistet.

Tab. 1: Typische Konzentrationen für Zinnorganische Verbindungen in Gewässern [Becker]

Rhein:	unterer ng/l-Bereich
Yachthäfen:	ca. - 300 µg/l
In Sedimenten von Yachthäfen:	1/10 - 10 mg/kg

Durch das bisher Gesagte wird klar, daß für die Überwachung der Zinnorganischen Verbindungen in der Umwelt eine sowohl sehr nachweisstarke wie auch einfache Analysenmethode erforderlich ist. Die verschiedenen Organozinn-Spezies sind zwar toxikologisch gesehen sehr unterschiedlich und

daher wird für eine detaillierte toxikologische Betrachtung auch stets eine Einzelbestimmung der Spezies notwendig sein. Dennoch ist es sinnvoll, in einem Screening die Zinnorganischen Verbindungen zunächst nur als Gruppenparameter zu erfassen. Gegebenenfalls kann man die entsprechende Screening-Methode auf die toxikologisch wichtigste Verbindung normieren. Gerade für die Abwasserüberwachung von Betrieben, die Zinnorganische Verbindungen herstellen oder verarbeiten ist solch ein Gruppenparameter angezeigt; denn in der Regel ist hier das Spektrum der verschiedenen Zinnorganischen Verbindungen im Abwasser bekannt.

Bei Schadensfällen im Wasser wie im Feststoffbereich ist auch für eine erste Bestandsaufnahme die Erfassung der Zinnorganischen Verbindungen als Gruppenparameter sinnvoll. Nur falls dann die Konzentration dieser Summe aller extrahierbaren zinnorganischen Verbindungen eine Auffälligkeit zeigt, kann im Bedarfsfall eine aufwendigere Einzelbestimmung der zinnorganischen Verbindungen durchgeführt werden.

## **2. Analysenmethoden**

Die Bestimmung der Zinnorganischen Verbindungen mit Hilfe der GC, bzw. GC-MS, ist wohl die bekannteste Analysenmethode. Für die Bestimmung der Einzelsubstanzen ist diese Methode unerlässlich; will man jedoch die Zinnorganischen Verbindungen summarisch erfassen, ist diese Methode zu aufwendig.

Die Prozedur gemäß DIN-Entwurf 38407-F16 ist in Tabelle 3 (s. S 208) in groben Zügen dargestellt.

Tab 2: Probenvorbereitung gemäß DIN-Entwurf 38407-F16 für die Bestimmung Zinnorganischer Verbindungen mittels Gaschromatographie

- Aus 1 l Wasserprobe werden die Zinnorganischen Verbindungen mit 60 ml Hexan/Tropolon (0,05%) extrahiert;
- Trocknung des Extraktes über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- Umsetzung des Extraktes mit Pentyl-Magnesium-Bromid (Grignard-Reaktion);
- Der Überschuß Grignard-Reagens wird mit Eiswasser vernichtet;
- Abtrennen der wäßrigen Phase;
- Trocknung der organischen Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- Einengen der organischen Phase am Rotationsverdampfer auf 1 ml;
- Aufgeben der organischen Phase auf eine Chromatographiesäule ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über Silicagel);  
anschließend Elution mit 30 ml Hexan/Aceton;
- Einengen des Eluats am Rotationsverdampfer auf 1 ml;
- GC-Analyse.

Sie erkennen, daß verhältnismäßig viele Aufarbeitungsschritte nötig sind, um eine analysenfertige Lösung zu erhalten. Auf die Probleme mit der hier angewandten Extraktion werde ich nachher noch eingehen.

Eine weitere Analysenmethode, die ich noch kurz erwähnen will, ist die Hydrid-AAS. Hierbei wird einfach eine angesäuerte Wasserprobe mit  $\text{NaBH}_4$  versetzt; die entstehenden Organozinnhydride werden mit einem Inertgas in eine Kühlfalle überführt. Aus dieser Kühlfalle können die Organozinnhydride durch Erwärmung ausgetrieben und dann mittels AAS detektiert werden. Diese Methode funktioniert wohl gut bei Methyl- und Butylzinn-Verbindungen. Zinnorganische Verbindungen mit höheren Siedepunkten werden

jedoch nur schlecht erfaßt. Weiterhin kann es bei dieser Methode Probleme mit Memoryeffekten an den Schläuchen geben.

### 3. Analyse mit Graphitrohr-AAS

Wie ich vorher schon erwähnt habe, beschäftigt sich ein DIN-Arbeitskreis mit der Ausarbeitung eines Normentwurfs zur GC-Analyse der Zinnorganischen Verbindungen. In diesem AK hat sich zu Beginn dieses Jahres ein Unter-AK gebildet, in dem ein Normentwurf für die Erfassung der Zinnorganischen Verbindungen als Gruppenparameter mit Hilfe der GF-AAS erarbeitet wird. Da das LWA in diesem Unter-AK mitarbeitet, sind in die nachfolgend skizzierte Methode sowohl Ergebnisse der Arbeit im LWA als auch der Arbeit von Mitgliedern dieses AK's eingeflossen.

Im LWA haben wir uns entschlossen, aufgrund der angesprochenen Probleme bei der Hydrid-AAS eine Analysenmethode für die Erfassung der Zinnorganischen Verbindungen als Gruppenparameter mit der Graphitrohr-AAS (GF-AAS) auszuarbeiten. Unser Vorgehen sieht dabei bisher wie folgt aus:

- **Stabilisierung:**

1 l Wasserprobe wird mit 50 ml HCl/Eisessig (4%) als Stabilisierungslösung versetzt.

Die in der Schwermetallanalytik übliche Zugabe von Salpetersäure kann in diesem Fall zur Schlierenbildung führen.

Mit Hilfe der GC-MS-Analysenmethode hat Herr Dr. Plöger im LWA die zeitliche Stabilität der vier interessierenden Organozinn-Spezies in Wasserproben untersucht. Ein Liter Oberflächenwasser wurde mit jeweils 100 ng

der Spezies dotiert und die Konzentration nach 30 Minuten, fünf Tagen und zehn Tagen gemessen. Die Proben wurden in Braunglasflaschen bei 4°C unter Lichtabschluß gelagert (Abb.1).

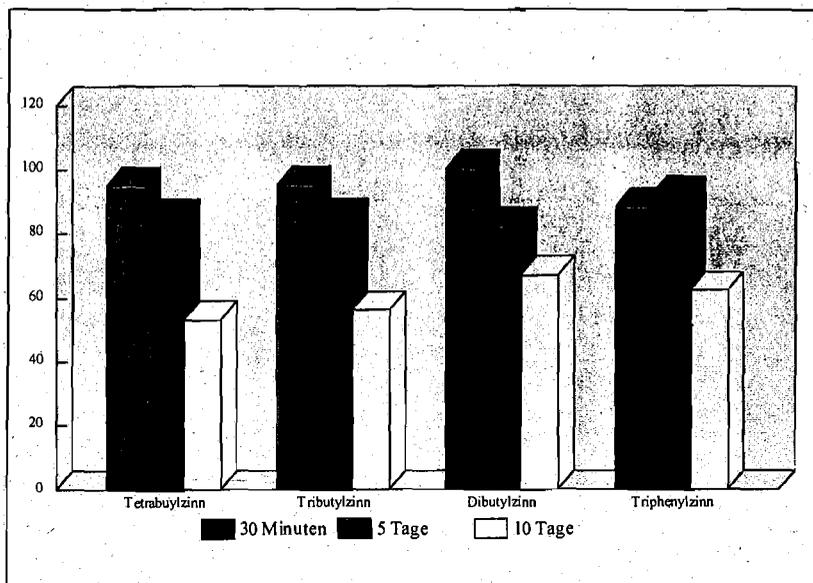


Abb. 1: Zinnorganische Verbindungen in Oberflächenwasser

Man sieht, daß die Konzentrationen der jeweiligen Spezies schon nach wenigen Tagen deutlich abnehmen. Es können nach 10 Tagen Verluste bis zu 50% auftreten. Nach den Maßstäben der Schwermetallanalytik kann man also noch nicht von einer stabilisierten Probe sprechen. Die Analyse der Wasserprobe muß daher möglichst am gleichen Tag beginnen.

Der Grund für die zeitliche Abnahme ist unklar. Natürlich denkt man zunächst an Wand-Adsorptionseffekte, aber die Probe ist ja mit hinreichend Säure versetzt, so daß die aktiven Stellen an der Glaswand eigentlich belegt sein sollten.

Daß bei der Oberflächenwasser-Probe auch einmal eine Wiederfindungsrate über 100% ermittelt wurde, spiegelt die alltägliche Praxis bei der Analytik der Zinnorganischen Verbindungen wider: teilweise kann man Wiederfindungsraten über 100% feststellen, teilweise aber auch wieder deutlich darunter.

- Extraktion:

Die stabilisierte Probe wird mit 60 ml Hexan/Tropolon (0,05%) 20 min geschüttelt.

Dieser Extraktionsschritt ist mit der problematischste der gesamten Analysemethode; davon ist jedoch die GC-Methode in gleicher Weise betroffen. Die Crux ist nämlich die sehr unterschiedliche Polarität der Mono-, Di-, Tri- und Tetraorganozinn-Spezies. Daher ist die gemeinsame Erfassung aller Zinnorganischen Verbindungen mit einer Extraktion sehr schwierig. Die polarerer Mono- und Diorganozinn-Verbindungen werden deutlich schlechter extrahiert als die unpolaren Tri- und Tetra-Verbindungen. Erste Versuche mit zwei aufeinanderfolgenden Extraktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln haben in unserem Labor noch zu keinem Erfolg geführt.

Ganz so tragisch wie es auf den ersten Blick aussieht ist diese Einschränkung bezüglich der Extraktion jedoch nicht. Mono-Organozinn-Verbindungen spielen sowohl mengenmäßig als auch toxikologisch in der Umwelt nur eine geringe Rolle. Die wichtigeren Di-Organozinn-Verbindungen werden in passablem Ausmaß erfaßt (ca. 80%). Unter Umweltgesichtspunkten am wichtigsten sind die Triorganozinn-Verbindungen und diese werden mit der Extraktion, genauso wie die Tetra-Organozinn-Verbindungen gut erfaßt (>80%).

Die Zugabe von Tropolon zu Hexan verbessert die Extraktionsausbeuten der Mono- und Di-Verbindungen etwas. Daher können wir leider auf dieses Komplexmierungsmittel nicht verzichten. Dies wäre zum einen aus Arbeitsschutzgründen wünschenswert, zum anderen hätten wir dann auch geringere Kontaminationsprobleme. Bei dem nun sich anschließenden Mineralisierungsschritt bereitet das Tropolon leider auch Schwierigkeiten.

- Mineralisierung:

Das Extrakt wird, nach Abtrennung der wäßrigen Phase, in ein 100 ml Zentrifugenglas gegeben und mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt. Dann wird im Wasserbad bei 95°C erhitzt. Auf das Zentrifugenglas sind ein Tropftrichter und darauf ein Rückflußkühler gesetzt. Das verdampfte Lösungsmittel sammelt sich im Tropftrichter. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird die verbliebene Lösungsmenge noch ca. 10 min weiter gekocht; die Mineralisierung der Zinnorganischen Verbindungen wird zum großen Teil erst jetzt stattfinden. Denn erst jetzt sind die Zinnorganischen Verbindungen ja auf ein kleines Volumen eingengt worden und können mit der Salpetersäure reagieren.

Anfangs hatten wir das Extrakt am Rotationsverdampfer eingengt. Dabei gab es jedoch Kontaminationsprobleme. Außerdem ist eine Bearbeitung mehrerer Proben gleichzeitig mit einem hohen Bedarf an den Arbeitsplatz und einer großen Anzahl von Rotationsverdampfern verbunden. Ein Aufschluß mit einer Extraktionsapparatur, wie eben skizziert, ist bezüglich des Platzbedarfs und preislich wesentlich günstiger. Außerdem ist die Verwendung solch einer Apparatur auch schon für den Aufschluß von Wasserproben für die Arsen- oder Selen-Bestimmung üblich. Daher haben wir uns für die Mineralisierung in der beschriebenen Art und Weise entschieden.

Nach einer durchgeführten Mineralisierung in einem Zentrifugenglas konnten wir eine durchsichtige Schicht auf der Glasoberfläche erkennen. Vermutlich rührt dies vom Tropolon her. Wir hatten lange Zeit mit enormen Blindwertproblemen zu kämpfen und wir führen das auf diesen Belag zurück, der sehr stark Zinn adsorbiert. Erst seit wir diesen Belag entdeckt haben und ihn durch mechanische Reinigung mit einer Bürste wirksam entfernen, sind die Blindwerte niedriger geworden; vernachlässigbar klein sind sie in der Regel jedoch immer noch nicht. Die übliche Spülprozedur unter Verwendung von Salpetersäure konnte dem Belag nichts anhaben; auch organische Lösungsmittel versagten.

Das in dem skalierten Zentrifugenglas abgemessene restliche Volumen wird mittels einer Pasteurpipette in ein Analysentöpfchen für den Autosampler gegeben und anschließend im GF-AAS analysiert.

Bei der Analyse mit GF-AAS gilt es auch wieder, unterschiedliche Parameter genau zu beachten.

- Graphitrohre:

In der Literatur gibt es viele Veröffentlichungen, in denen bei Verwendung von mit Zirkon oder Wolfram beschichteten Graphitrohren von deutlichen Intensitätserhöhungen berichtet wird. Wir haben sowohl Pyrographitrohre mit als auch ohne Beschichtung getestet. Unser Eindruck ist, daß die Empfindlichkeitsunterschiede zwischen einzelnen Graphitrohren, egal ob unbeschichtet oder beschichtet, größer sind als der Unterschied, der sich durch eine Beschichtung ergibt.

Während unserer Entwicklungsarbeit an der Analysenmethode konnten wir auch feststellen, daß mit der Lebensdauer eines Graphitrohres die Intensität

der Absorption für eine bestimmte Zinnkonzentration zunimmt; mit anderen Worten, die charakteristische Masse nimmt ab. Sogar während eines Meßtages kann die Intensität für einen bestimmten Standard um ca. 10% zunehmen. Zu Beginn des folgenden Meßtages ist die Intensität jedoch wieder auf dem gleichen Niveau wie zu Beginn des vorigen Tages. Dieses für uns unerklärliche Phänomen hat seine Ursache definitiv nicht in der Stabilität des Standards, das haben wir natürlich überprüft. Wir müssen bislang diese Intensitätszunahme als gegeben akzeptieren und bei den Auswertungen berücksichtigen.

- Matrix-Modifier:

Je nachdem ob man ein wolframbeschichtetes oder unbeschichtetes Graphitrohr verwendet, ergeben sich bezüglich der Wahl des Modifiers unterschiedliche Ergebnisse (Bild 3 - 8).

In einem unbeschichteten Pyrographitrohr ergeben sich die beste Peakform und Extinktion mit  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  als Isoformierungslösung. Mit  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  sieht der Peak deutlich verzerrt aus. Ohne Modifier erhält man zwar einen besseren Peak als mit  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , der aber doch deutlich schlechter als bei Verwendung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ist. In einem beschichteten Graphitrohr erhält man ohne Modifier, bzw. mit  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  die besten Peaks, während  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  einen verzerrten Peak zur Folge hat. Daher verzichtet man in diesem Fall am besten ganz auf den Einsatz eines Modifiers.

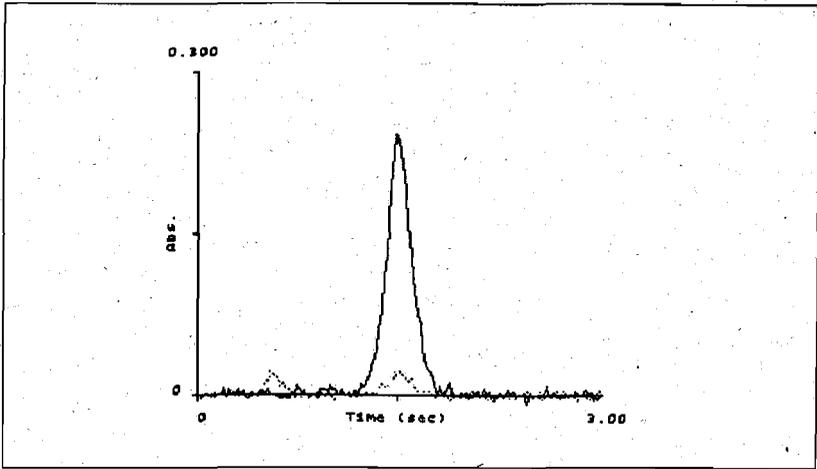


Abb. 2: 50 ppb Zinn in einem mit Wolfram beschichteten Graphitrohr, ohne Modifier

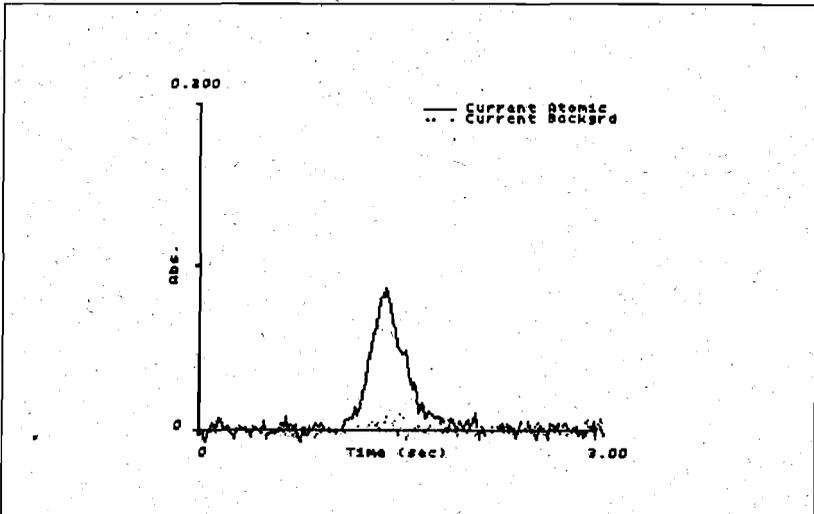


Abb. 3: 50 ppb Zinn in einem unbeschichteten Graphitrohr, ohne Modifier

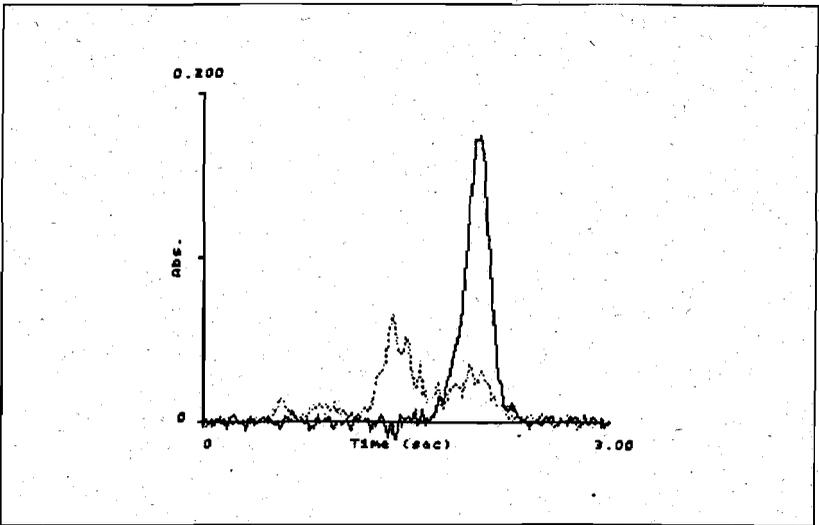


Abb. 4: 50 ppb Zinn in einem mit Wolfram beschichteten Graphitrohr, mit  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  als Modifier

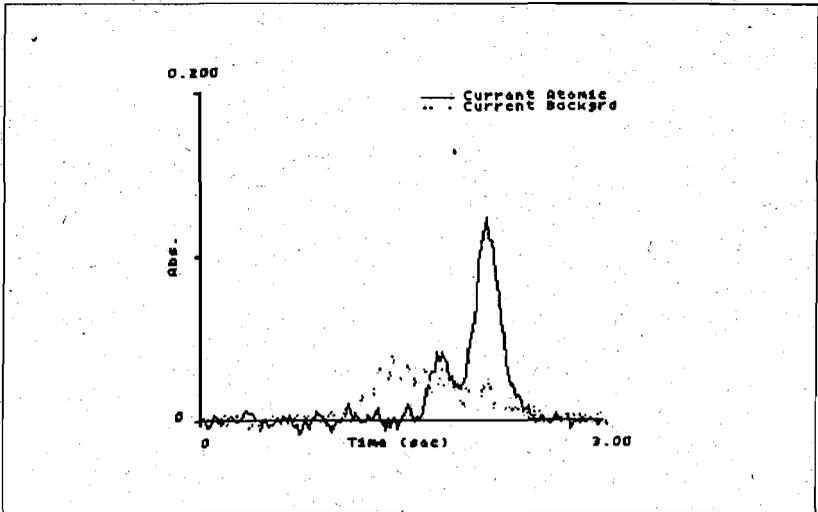


Abb. 5: 50 ppb Zinn in einem unbeschichteten Graphitrohr, mit  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  als Modifier

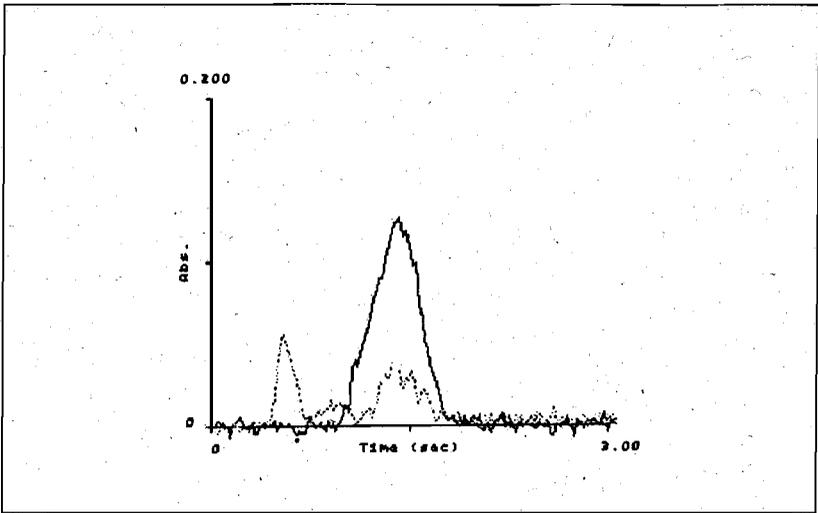


Abb. 6: 50 ppb Zinn in einem mit Wolfram beschichteten Graphitrohr, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  als Modifier

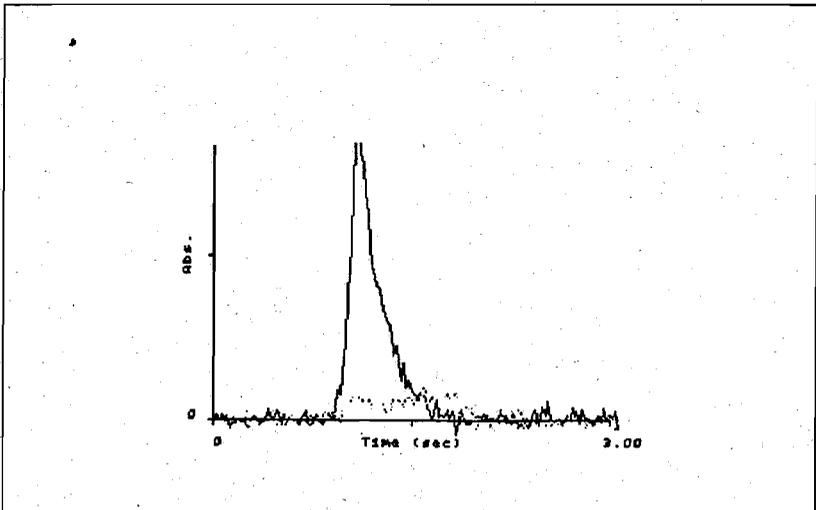


Abb. 7: 50 ppb Zinn in einem unbeschichteten Graphitrohr, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  als Modifier

- Sauerstoffbehandlung im Graphitrohr:

Bei unseren ersten Versuchen, die Zinnorganischen Verbindungen naßchemisch zu mineralisieren, waren wir zunächst erfolglos. Daher haben wir nach einer anderen Lösung gesucht. Wir sind damals auf die Idee gekommen, das eingeeengte organische Extrakt in das Rohr zu injizieren und während des Temperaturprogramms eine Sauerstoffbehandlung bei einer mittleren Temperatur von 500°C durchzuführen. Die Mineralisierung sollte also im Graphitrohr stattfinden. Dafür mußten wir das konventionelle Temperatur-Program erheblich verändern:

Tab. 3: Temperaturprogramm mit Sauerstoffbehandlung

- |   |                                                |
|---|------------------------------------------------|
| - | Einspritzen des organischen Extraktes bei 20°C |
| - | Trocknen bei 110/130°C                         |
| - | Aufheizen auf 500°C                            |
| - | O <sub>2</sub> -Zufuhr während 50 s            |
| - | Abkühlen auf 20°C                              |
| - | Einspritzen des Modifiers                      |
| - | Trocknen bei 110/130°C                         |
| - | Vorbehandlung bei 800°C                        |
| - | Atomisierung und Messung bei 2.300°C           |

Es ist wichtig, daß der Modifier erst nach der Sauerstoffbehandlung zugegeben wird, da er ansonsten auch reagieren würde und dann nicht mehr aktiv wäre.

Mit der eben beschriebenen Methode haben wir auch bei Di- und Triorganozinn-Verbindungen ganz gute Erfahrungen gemacht. Lediglich Tetrabutylzinn (die einzige Tetraorganozinn-Verbindung in der Liste prioritärer Stoffe der IKSR) wurde dabei nur zu ca. 50% erfaßt! Aus diesem

Grund testen wir zur Zeit auch noch die oben erwähnte Mineralisierung mit Salpetersäure. Zur Überprüfung der Di- und Triorganozinn-Standards in Hexanlösung wird allerdings immer noch die Sauerstoffbehandlung im Rohr eingesetzt, da sie für uns die einfachste Methode ist, um diese Standards zu testen.

#### 4. Fazit

Wir, d.h. Frau Tünte und ich, arbeiten jetzt im LWA schon ein gutes Jahr an der Analysenmethode, Zinnorganische Verbindungen als Gruppenparameter mit GF-AAS zu bestimmen. In dieser Zeit mußten wir uns als Schwermetallchemiker in ein ungewohntes neues Gebiet einarbeiten und haben vielerlei Rückschläge erfahren. Allerdings sehe ich dennoch eine gute Chance, daß in absehbarer Zeit eine Methode steht, mit der tatsächlich alle Organozinn-Spezies gleichermaßen erfaßt werden; denn inzwischen haben wir uns wichtige Grundlagen auf diesem Gebiet erarbeitet. Ob allerdings eine Bestimmungsgrenze von 1 ng/l bald erreicht wird, ist derzeit noch nicht abzusehen. Als einen realistischen Wert würde ich ca. 10 ng/l angeben. Ein weiterer Schritt wird dann sein, Zinnorganische Verbindungen auch in Sedimenten und anderen Feststoffen summarisch erfassen zu können.

Zum Abschluß möchte ich mich bei meinen Mitarbeiterinnen vor allem bei Frau Tünte bedanken, da der Hauptteil der praktischen Arbeit von ihr durchgeführt wurde. Es war nicht leicht, mit der Entwicklungsarbeit fortzufahren, denn es gab des öfteren so frustrierende Resultate, daß wir alle zusammen die Zinnorganischen Verbindungen zum Teufel gewünscht haben.

## 5. Literatur

- :
- /1/ J. Hoffmann:  
"Gehalte und Dynamik von zinnorganischen Verbindungen als  
Summenparameter in Böden und Sedimenten des Niederrheins";  
Diplomarbeit, 1992, Uni Münster
- /2/ L. Schebek:"Untersuchungen zu Analytik und Vorkommen von  
Organozinnverbindungen in Wasser und Sedimenten des Rheins";  
Dissertation, 1990, Uni Mainz
- /3/ E.C. Becker, S. Bringezu;  
Z. Wasser- Abwasser-Forsch. 25, 40-46, 1992
- /4/ R.-D. Wilken, K. Weiler, H.H. Kock:  
"Bestimmung einzelner Zinnverbindungen in Toluol-Extrakten aus  
Elbewasser";  
Vortrag auf der Tagung "Elemente und ihre Bindungsformen in der  
Umwelt" am 28./29.9.1988 in der Uni Karlsruhe
- /5/ DIN-Entwurf 38407-F16  
"Verfahren zur Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen  
mittels Gaschromatographie" (1.1991)



**Seit 1. April 1994 sind bisher folgende „Materialien“ des Landesumweltamtes NRW erschienen:**

- |    |                                                                                                                                                                         |          |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1  | Der Dynamische Daphnientest<br>– Erfahrungen und praktische Hinweise –<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 44 S.                                                        | 15,00 DM |
| 2  | Umsetzung der TA-Siedlungsabfall bei Deponien<br>2. Abfallwirtschaftliches Fachgespräch<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 99 S.                                       | 15,00 DM |
| 3  | Verwertung von Elektro- und Elektronikgeräten<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 153 S.                                                                                | 20,00 DM |
| 4  | Einsatz alternativer Baustoffe in Abdichtungssystemen<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 91 S.                                                                         | 15,00 DM |
| 5  | Einwicklung im Bereich der Sonderabfallentsorgung<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 39 S.                                                                             | 15,00 DM |
| 6  | Ökologische Auswirkungen von Fischteichen auf Fließgewässer<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 208 S.                                                                  | 25,00 DM |
| 7  | Ökologische Effizienz von Renaturierungsmaßnahmen an Fließgewässern<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 462 S.                                                          | 28,00 DM |
| 8  | Vermeidung von Bunkerbränden in Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe<br>der Infrarot-Thermographie<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 53 S.                             | 15,00 DM |
| 9  | Prozeßleittechnik in Anlagen der chemischen Industrie –<br>Anlagenschutz und sicherheitsrelevante Komponenten<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 120 S.                | 20,00 DM |
| 10 | Sicherheitstechnische Hinweise und Anforderungen an Abschott- und<br>Entlastungssysteme aus der Sicht der Störfall-Verordnung<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 40 S. | 15,00 DM |
| 11 | Literaturstudien zum PCDD/F-Transfer vom Boden in die Nahrungskette<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 149 S.                                                          | 25,00 DM |
| 12 | Die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme und -vorbereitung<br>von Wässern und Feststoffen<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 203 S.                             | 28,00 DM |