

UBA-BE-048

BERICHTE

## **BESTIMMUNG VON KOHLEN- WASSERSTOFFEN IN BÖDEN**

**Vergleich  
Soxhlet- /SF- Extraktion**



Bestimmung von Kohlenwasserstoffen  
in Böden

Vergleich

Soxhlet- / SF-Extraktion

**UBA-BE-048**

Wien, Dezember 1995

Bundesministerium für Umwelt



Autoren: Susanne Schmid unter Mitarbeit von Fritz Grone

Projektleitung: Sigrid Scharf

Analytik: Fritz Grone

Textgestaltung/Layout: Susanne Schmid

**Impressum:**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

© Umweltbundesamt, Wien, Dezember 1995

Alle Rechte vorbehalten  
ISBN 3-85457-278-6

## INHALTSVERZEICHNIS

	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Kohlenwasserstoffbestimmung in Böden mittels Soxhlet-Extraktion und SFE.....</b>	<b>5</b>
1.1.	Grundzüge.....	5
1.2.	Reagenzien und Materialien.....	5
1.3.	Durchführung der Analytik.....	7
<b>2.</b>	<b>Methodenvergleich Soxhlet-Extraktion und SFE.....</b>	<b>11</b>
2.1.	Soxhlet-Versuche.....	11
2.1.1.	Versuchsreihen.....	12
2.1.2.	Vergleich.....	21
2.2.	SFE-Versuche.....	23
2.2.1.	Versuchsreihen.....	23
2.2.2.	Vergleich.....	30
<b>3.</b>	<b>Interpretation der Meßergebnisse - Ausblick.....</b>	<b>31</b>
<b>4.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>32</b>
4.1.	Literaturverzeichnis.....	32
4.2.	Tabellenverzeichnis.....	35
4.3.	Abbildungsverzeichnis.....	37



## EINLEITUNG

### Einteilung der Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe (KW) sind organische Verbindungen, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind.

Man teilt die Kohlenwasserstoffverbindungen in verschiedene Gruppen ein, die sich durch den unterschiedlichen Aufbau des Kohlenstoffgerüsts unterscheiden. In Tabelle 1 sind diese Gruppen und einige Vertreter, die auch im häuslichen Abwasser und im Klärschlamm zu finden sind, angeführt (*P. Koppe, A. Stozek, Kommunales Abwasser, 1986*).

Tab. 1: Einteilung der Kohlenwasserstoffverbindungen und einige Beispiele

Art	Beispiel		Vorkommen bzw. Verwendung
	Name	Bruttoformel	
gesättigte unverzweigte KW	Methan	$\text{CH}_4$	Erdgas, Faulgas
	Hexadekan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Erdöl, Kosmetikartikel
	Eikosan	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Pflanzenöle
	Squalan	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	Lebertranöl
ungesättigte unverzweigte KW	Ethin	$\text{C}_2\text{H}_2$	autogenes Schweißen
	Squalen	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	Oliven-, Lebertranöl
gesättigte verzweigte KW	Isooktan	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	Kraftstoff
ungesättigte verzweigte KW	Limonen	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	Duftstoff-, Farb- und Lackindustrie
aromatische KW	Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6$	Steinkohlenteer, Kraftstoffzusatz, Lösungsmittel
	Diphenyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	Konservierungsmittel für Zitrusfrüchte
Alkylaromaten	Toluol	$\text{C}_7\text{H}_8$	Lösungsmittel, Kraftstoffe
	Xylol	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	Lösungsmittel, Kraftstoffe

## Vorkommen

Das Auftreten dieser Substanzgruppe ist in der Natur ubiquitär und nicht allein auf das Vorkommen der durch geochemische Prozesse entstandenen Produkte wie z.B. Erdöl oder Erdgas beschränkt. Kohlenwasserstoffe können auch z.B. durch Biosynthese und bakterielle Vorgänge entstehen, z.B. Oberflächenwachsschichten von Blättern und Nadeln. Das Kohlenwasserstoffspektrum biogenen Ursprungs setzt sich hauptsächlich aus geradkettigen Alkanen zwischen  $n\text{-C}_{20}$  -  $n\text{-C}_{36}$  zusammen, wobei ungeradzahlige überwiegen, wogegen bei Mineralölen gerad- und ungeradzahlige Alkane im gleichen Mengenverhältnis auftreten (*J. Murr, Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, 1990*).

Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe (z.B. Holz, Kohle,...). Als Abgase gelangen sie in die Atmosphäre und zum Teil im Niederschlag wieder auf die Erdoberfläche zurück.

Nicht zu vernachlässigen sind jene Kohlenwasserstoffe, die in den Haushalten anfallen; in kosmetischen Produkten findet man Kohlenwasserstoffe als Grundstoffe, z.B. als Vaseline, oder diverse Geruchsstoffe, z.B. Limonen in Seifen.

Durch das Waschen der Bekleidung (insbesondere Arbeitskleidung) und mit den menschlichen Ausscheidungen werden daher Kohlenwasserstoffe ins kommunale Abwasser eingebracht.

Unsachgemäße Lagerung und Transport, unzulässige Entsorgung sowie sorgloser Umgang mit Mineralölen und deren Verarbeitungsprodukten führen oft zur Verschmutzung von Gewässern und Erdreich. Nicht nur Tankerunfälle, die in der Öffentlichkeit für besondere Aufregung sorgen, sondern auch kleinere Schadensfälle können schwere Folgen z.B. für lokale Trinkwasserversorgungen haben, wenn man bedenkt, daß 1 Liter Mineralöl 1 Million Liter Wasser ungenießbar machen kann.

## Bestimmungsmethoden

Betrachtet man die Vielfalt der Kohlenwasserstoffverbindungen und ihre Verbreitung, so richtet sich das Interesse des Analytikers nach möglichen Bestimmungsmethoden.

Je nach gewünschter Information kommen verschiedenen Methoden bei der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Böden zur Anwendung. Es gibt im allgemeinen zwei Möglichkeiten: für eine unspezifische Summenquantifizierung kommen gravimetrische Methoden und IR-Methoden zum Einsatz. (Bei einer gravimetrischen Bestimmung wird die Probe mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert, der erhaltene Extrakt bei einer bestimmten Temperatur eingedampft und der Rückstand ausgewogen. Ein Nachteil bei der Anwendung von gravimetrischen Methoden ist, daß nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch andere im betreffenden Extraktionsmittel lösliche Stoffe wie Fette und Öle miteinfaßt werden.) Eine spezifische qualitativ-quantitative Analytik erreicht man durch gaschromatographische Trennung und selektiver Detektion (z.B. FID, PID, MSD).

Die unspezifische Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird vor allem als Screening-Methode angewandt. Dabei ist es nicht relevant, welche Kohlenwasserstoffe nachzuweisen sind, sondern wieviele in Summe vorhanden sind. Solche Screening-



Methoden liefern rasch, nach relativ einfacher und daher meist auch kostengünstiger Analytik Ergebnisse z.B. darüber, ob die zu untersuchende Bodenprobe kontaminiert ist oder nicht. Dies kann für die Entsorgung bzw. Aufarbeitung von Bodenmaterial (z.B. bei aufgelassenen Tankstellen) von großem Interesse sein, wenn man an anfallende Kosten denkt. Primär ist es hierbei uninteressant, welche Arten von Kohlenwasserstoffen im einzelnen zu finden sind.

Die Vorteile dieser Screening-Methoden sind also, daß sie einerseits leicht anzuwenden sind, andererseits die gewünschte Information innerhalb kürzester Zeit liefern. Der Nachteil bei der Anwendung einer solchen Screening-Methode ist, daß man keine Aussage über die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe in der Probe erhält. Diese Information erhält man nur durch gezielte Einzelanalytik. Diese kann im Anschluß an eine Summenbestimmung durchgeführt werden.

Bei den aktuellen Standardmethoden bzw. Normen zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Böden mittels Soxhlet-Extraktion wird 1,1,2-Trichlortrifluorethan (TTE, Freon-113) zur Extraktion der zu bestimmenden Substanzklasse verwendet, beim Bestimmungsverfahren mittels Supercritical Fluid Extraction (SFE) Perchlorethen (Tetrachlorethen, PERC). Für die Extraktion von Wasserproben wird in den angeführten Normen ebenfalls TTE verwendet (siehe Tabelle 2).

*Tab. 2: Methoden bzw. Normen zur Kohlenwasserstoffbestimmung und verwendete Lösungsmittel*

Boden		Wasser	
Norm/Methode	Lösungsmittel	Norm	Lösungsmittel
ASTM 5520, Oil and grease, Part C,D,F (18 <sup>th</sup> edition 1992)	1,1,2-Trichlortrifluorethan	DIN 38 409 Teil 18	1,1,2-Trichlortrifluorethan
U.S. EPA Draft Method 3560 & 8440, Dec.1992	Perchlorethen	ÖNORM Entwurf M 6608-1: 1993-06	1,1,2-Trichlortrifluorethan

In manchen Labors werden Kohlenwasserstoffe aus Bodenproben unter Einsatz von Magnetrührern oder Ultraschall extrahiert, wobei auch hierbei TTE als Lösungsmittel verwendet wird.

Die Gründe, warum TTE so häufig zur Anwendung kommt, sind folgende:

- TTE ist weder entzündlich noch explosiv
- für Menschen relativ ungiftig
- dichter als Wasser, wodurch die Phasentrennung bei der Extraktion erleichtert wird
- für eine IR-Messung im betrachteten Bereich (3200-2700 cm<sup>-1</sup>) ein geeignetes Lösungsmittel

Jedoch versucht man in letzter Zeit, die Verwendung von TTE immer mehr einzuschränken. Gründe dafür sind:

- diese Substanz trägt wie die anderen Fluorhalogenkohlenwasserstoffe zur Schädigung der Ozonschicht bei
- bei einer eventuellen gesetzlichen Einschränkung bzw. bei einem Verbot dieser Stoffe für Laborzwecke können die üblichen Standardverfahren nicht mehr eingesetzt werden
- hoher Anschaffungspreis

Man sucht daher nach umweltfreundlicheren und kostengünstigeren Methoden zur Kohlenwasserstoffbestimmung, die ohne Verwendung von TTE auskommen.

Im Rahmen dieser Studie wurde untersucht, ob bzw. inwieweit die Soxhlet-Extraktion durch eine Probenvorbereitung mittels SFE, die hier erstmals getestet wurde, ersetzt werden kann bzw. mit welchen Vor- und Nachteilen bei einer Anwendung der SFE-Methode zu rechnen ist.

## **1. KOHLENWASSERSTOFFBESTIMMUNG IN BÖDEN MITTELS SOXHLET-EXTRAKTION UND SFE**

Im folgenden Kapitel sollen die wesentlichen Grundzüge der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Böden mittels Soxhlet-Extraktion und Messung am Fouriertransformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) dargestellt werden.

Alternativ dazu wurde eine Probenvorbereitung mittels Supercritical Fluid Extraction (SFE) getestet; die wichtigsten Schritte sind hier ebenfalls zusammengefaßt.

### **1.1. GRUNDZÜGE**

Folgende Vorgangsweise kommt bei der Kohlenwasserstoffbestimmung in Böden mittels Soxhlet- bzw. SFE-Methode zur Anwendung:

- Bestimmung der Trockenmasse des Bodens
- Extraktion: entweder a.) Extraktion einer eingewogenen Menge Boden mit  
1,1,2-Trichlortrifluorethan in einer Soxhlet-Apparatur  
oder b.) Extraktion mittels SFE
- Auffüllen des Extraktes auf ein definiertes Volumen
- Reinigung eines Aliquots über Aluminiumoxid
- Messung und Quantifizierung am FTIR-Spektrometer

### **1.2. REAGENZIEREN, MATERIALIEN UND GERÄTE**

Im Rahmen dieser Studie kamen folgende Chemikalien zum Einsatz:

*Probenvorbereitung Soxhlet-Extraktion:*

- Salzsäure 25% (z.B. Merck 316)
- Magnesiumsulfatmonohydrat (z.B. Merck 5585)
- 1,1,2-Trichlortrifluorethan (z.B. Merck 8440)
- Aluminiumoxid (z.B. Merck 1077)
- Extraktionshülsen aus Glasfaser (z.B. Schleicher & Schuell 603 g, 33 x 130 mm, 350247)

*Probenvorbereitung SFE:*

- CO<sub>2</sub>, SFC- oder SFE-Qualität (z.B. Air Products, GB)
- Magnesiumsulfatmonohydrat (z.B. Merck 5585)
- Kupfer gekörnt (z.B. Riedel-de Haën 12809)
- Trocknungsmittel (Diatomeenerde z.B. Chem Tube-Hydromatrix, ICT 0019-8003)
- 1,1,2-Trichlortrifluorethan (z.B. Merck 8440)
- Perchlorethen (z.B. Merck 964)
- Aluminiumoxid (z.B. Merck 1077)
- Aceton (z.B. Merck 12)
- Salpetersäure 65 % (z.B. Merck 456)
- Reinstwasser (z.B. Millipore)
- Glaswolle silanisiert (z.B. Serva 22367)

*IR-Messung:*

- 1,1,2-Trichlortrifluorethan (z.B. Merck 8440)
- Perchlorethen (z.B. Merck 964)
- Squalan (z.B. Merck 9766)
- Chlorbenzol (z.B. Fluka - 23570)
- n-Hexadekan (z.B. Merck 820633)
- 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) (z.B. J.T.Baker 8715)
- Benzol f. d. Fluoreszenzspektroskopie (z.B. Merck 1785)
- Normalbenzin (z.B. BP)
- Heizöl leicht (z.B. BP)

Das in dieser Studie verwendete SFE-Gerät (SFE-703M) stammt von der Fa. Dionex Corp., das FTIR von der Fa. Perkin Elmer (FTIR 1750).

### 1.3. DURCHFÜHRUNG DER ANALYTIK

- **Grobe Probenvorbereitung**

Inhomogene Bodenproben werden in einer Reibschale vorsichtig verrieben. Eventuell vorhandene Steine, Blätter und dergleichen müssen vorher entfernt werden. Wenn es vom Auftraggeber gewünscht wird, muß die Probe auf eine bestimmte Korngröße gesiebt werden (z.B. < 20 mm).

Weiters ist vor Durchführung der Extraktion der Feuchtigkeitsgehalt der Bodenprobe zu ermitteln.

Für die Extraktion der zu bestimmenden Kohlenwasserstoffe aus dem Bodenmaterial gelangen nun zwei verschiedene Methoden - nämlich die Soxhlet- und die SF-Extraktion - zur Anwendung (vgl. Lit. im Anhang).

- **Extraktion**

- a) **Soxhlet-Extraktion**

Ca. 20 g des vorbehandelten Bodens werden auf 2 Kommastellen genau in ein Becherglas eingewogen und mit ca. 1 ml 25% Salzsäure versetzt. Bei stark feuchten Proben wird  $20 \pm 1$  g Magnesiumsulfatmonohydrat als Trocknungsmittel zugesetzt, die Probe mit diesem etwa 3 Minuten lang verrieben und quantitativ in die Extraktionshülse überführt.

Vor der Extraktion wird die Soxhlet-Apparatur mit ca. 25 ml TTE (1,1,2-Trichlortrifluorethan) gereinigt. Nach dreimaligem Auswaschen der 500 ml Rundkolben mit je 5 ml TTE werden diese mit 250 ml TTE befüllt. Außerdem werden Siedesteinchen (Glaskügelchen) in den Rundkolben gegeben um eventuell auftretende Siedeverzüge zu vermeiden.

Die Bodenprobe wird 4 Stunden lang auf der Soxhlet-Apparatur extrahiert.

Nach durchgeführter Extraktion wird der Soxhlet-Extrakt quantitativ in einen 250 ml-Meßkolben überführt und mit dem zum Ausspülen des Rundkolbens verwendeten TTE (dreimal je ca. 5 ml) vereinigt. Das Probevolumen wird mit TTE auf 250 ml ergänzt. 50 ml des Extrakts werden über eine mit ca. 50 ml TTE vorgereinigte Aluminiumoxid-Säule (2 g) gereinigt. Danach wird dreimal mit je ca. 5 ml TTE nachgespült. Das zum Spülen verwendete Lösungsmittel wird mit dem nun gereinigten Hauptextrakt vereinigt, in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt und einer IR-Messung zugeführt.

**b) SFE**

Vor der durchzuführenden Extraktion muß der Wassergehalt der Bodenprobe bestimmt werden. Falls der Wassergehalt 20 % übersteigt, wird Trocknungsmittel (z.B. Diatomeenerde) im Verhältnis 1 : 0,5 der Probe zugesetzt.

Es werden 3 g Bodenprobe eingewogen, bei einem Wassergehalt über 20 % mit Trocknungsmittel versetzt und in die Extraktionszelle eingebracht. Bei eventuellem Schwefelgehalt der Probe wird Kupfer zugegeben, noch verbleibendes Restvolumen wird mit Seesand aufgefüllt. An beiden Enden ist silanisierte Glaswolle so zu positionieren, daß die Probe fixiert ist.

**Standard-Extraktionsbedingungen (nach „EPA-Draft-Methode“):**

Zeit:	30 min
Druck:	340 atm
Temperatur:	80°C
Restriktor:	500 ml/min
Restriktortemperatur:	150°C
Lösungsmittel:	PERC

Nach der Extraktion wird die Probe auf ein definiertes Volumen mit PERC ergänzt und dem FTIR zur Messung zugeführt.

Im Zuge der Methodenoptimierung wurden im Laufe der Arbeiten sowohl die Einwaagen von Bodenprobe, Trocknungsmittel und Kupfer als auch die Extraktionsbedingungen geändert.

**• Messung am FTIR**

Die Messung der bei den zwei unterschiedlichen Verfahren gewonnenen Eluate erfolgt in beiden Fällen mittels FTIR.

Die Extrakte werden je nach Konzentration des Analyten in Küvetten unterschiedlicher Schichtdicke gegen reines TTE oder reines PERC gemessen, wobei die Transmission zwischen 20 und 80 % liegen sollte. Das Spektrum wird von 3200 - 2700 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

Die Formel, die zur Auswertung der IR-Spektren von Kohlenwasserstoffen herangezogen wird, beruht auf empirischen Meßergebnissen (z.B. Entwurf ÖNORM M 6608-1:1993-06):

$$\rho \text{ (KW)} = \frac{1,3 V_{\text{TE}} \left( \frac{E_1}{c_1} + \frac{E_2}{c_2} + \frac{E_3}{c_3} \right)}{V_P \cdot d}$$

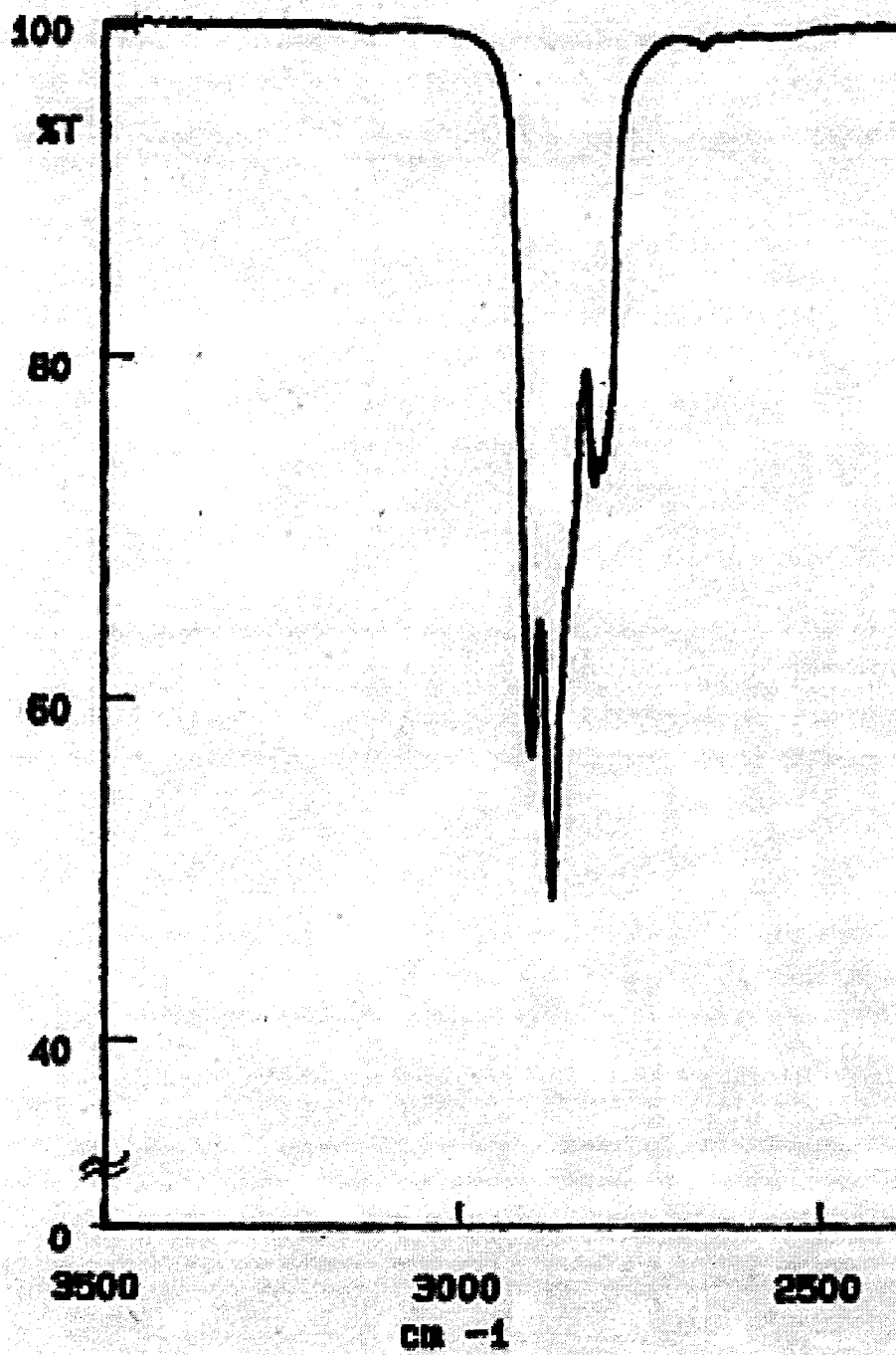
- $\rho \text{ (KW)}$ ..... Gehalt der Wasserprobe an Kohlenwasserstoffen [mg/l]  
 $V_{\text{TE}}$ ..... Volumen des zur Extraktion eingesetzten Extraktionsmittels  
 $E_1$ ..... spektrales Absorptionsmaß der  $\text{CH}_3$ -Bande bei  $2958 \text{ cm}^{-1}$   
 $c_1$ ..... Gruppenextinktionskoeffizient der  $\text{CH}_3$ -Bande;  
empirisch ermittelt zu  $(8,3 \pm 0,3) \text{ ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
 $E_2$ ..... spektrales Absorptionsmaß der  $\text{CH}_2$ -Bande bei  $2924 \text{ cm}^{-1}$   
 $c_2$ ..... Gruppenextinktionskoeffizient der  $\text{CH}_3$ -Bande;  
empirisch ermittelt zu  $(5,4 \pm 0,2) \text{ ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
 $E_3$ ..... spektrales Absorptionsmaß der  $\text{CH}$ -Bande bei  $3030 \text{ cm}^{-1}$   
 $c_3$ ..... Gruppenextinktionskoeffizient der  $\text{CH}_3$ -Bande;  
empirisch ermittelt zu  $(0,9 \pm 0,1) \text{ ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
 $V_P$ ..... Volumen der eingesetzten Wasserprobe [l]  
 $d$ ..... optische Länge der eingesetzten Küvette [cm]

Die Quantifizierung erfolgte über eine Gesamtkalibrierung des Verfahrens.

Für quantitative Bestimmungen mit dem FTIR, das für die analytischen Messungen zur Verfügung stand, war es notwendig, Grundkalibrierungen durchzuführen. Hierzu wurden Kalibrationskurven der jeweiligen Standards oder Standardmischungen in TTE bzw. PERC aufgestellt.

Für die Vergleiche der Wiederfindungen von Soxhlet- und SF-Extraktion wurde der Standard (bzw. die Standardmischung) in verschiedenen Konzentrationen auf Boden dotiert, der gesamten Probenvorbereitung unterzogen und anschließend mit der entsprechenden Grundkalibrierung quantifiziert.

Abb. 1: IR-Spektrum von Squalan (Lösungsmittel TTE)





## **2.     METHODENVERGLEICH SOXHLET-EXTRAKTION UND SFE**

Um die SFE- mit der Soxhlet-Methode vergleichen zu können, wurden zunächst „Soxhlet-Wiederfindungen“ ermittelt. Hierbei wurden vier verschiedene Testsubstanzen bzw. -gemische auf Bodenproben dotiert und mittels Soxhlet-Verfahren extrahiert. Es sollte dabei festgestellt werden, für welche Substanzklassen diese Methode gut bzw. nicht geeignet ist und welche Standards sich für einen Vergleich mit der SFE-Methode eignen.

### **2.1.   SOXHLET-VERSUCHE**

Folgende Standards kamen bei den Vorversuchen mittels Soxhlet-Verfahren zur Anwendung:

- Squalan
- 37,5 % Isooktan, 37,5 % Hexadekan, 25 % Chlorbenzol (nach Lopez-Avila)
- Heizöl (Mineralöl)
- Benzin (Ottokraftstoff)

Es sollte ein Konzentrationsbereich von 100 - 5000 mg/kg Trockensubstanz abgedeckt werden.

Pro Analyt wurden drei Meßserien durchgeführt, bei denen jeweils ein Blindwert und fünf Dotationsproben mit einer Analytkonzentration von 2 - 100 mg bei 20 g Trockensubstanz gemessen wurden, wobei zur Vermeidung von Matrixeffekten immer derselbe Boden verwendet wurde. (Versuchsdurchführung siehe Kap.1.3.)

### 2.1.1. Versuchsreihen

In den folgenden Punkten sind die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen in tabellarischer und graphischer Form angeführt.

- Squalan

#### Serie 1:

Probeneinwaage: 20 g

Tab. 3: Meßergebnisse 1.Serie mit Analyt Squalan

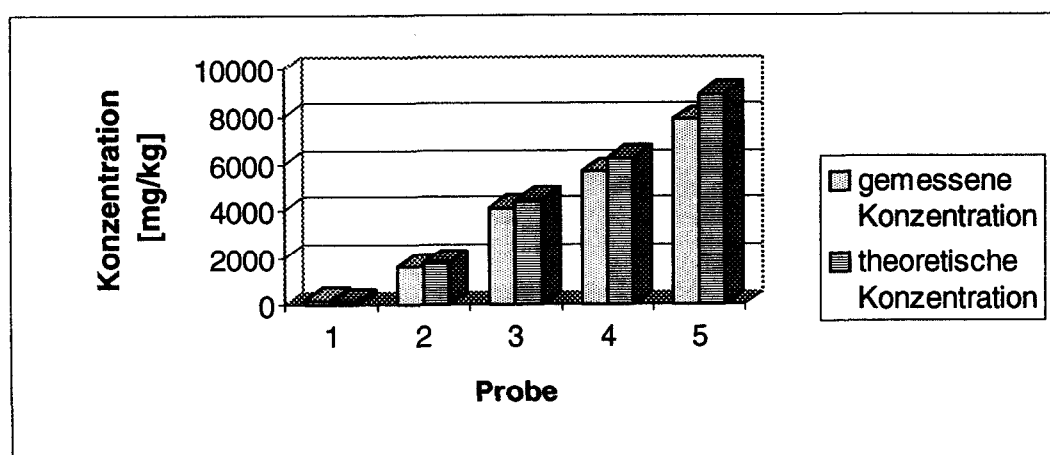
Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	179	103
2	1787	90
3	4467	92
4	6225	92
5	8938	88

Maximalwert: 103 %

Minimalwert: 88 %

Mittlere Wiederfindung:  $93 \pm 5,8$  %

Abb. 2: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Squalan, 1.Serie) im Vergleich



**Serie 2:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 4: Meßergebnisse 2.Serie mit Analyt Squalan*

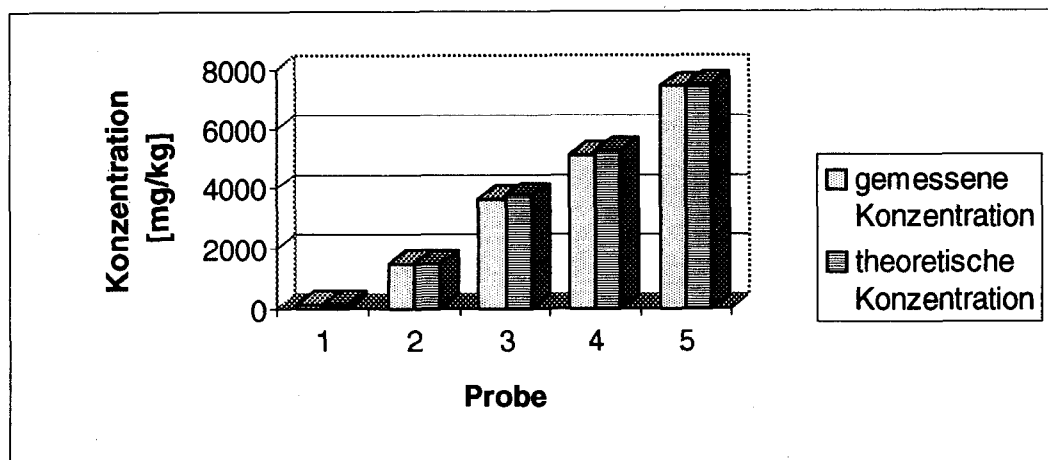
Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	128	116
2	1282	89
3	3179	92
4	4838	85
5	6403	91

*Maximalwert: 116 %*

*Minimalwert: 85 %*

*Mittlere Wiederfindung: 95 ± 12,3 %*

*Abb. 3: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Squalan, 2.Serie) im Vergleich*

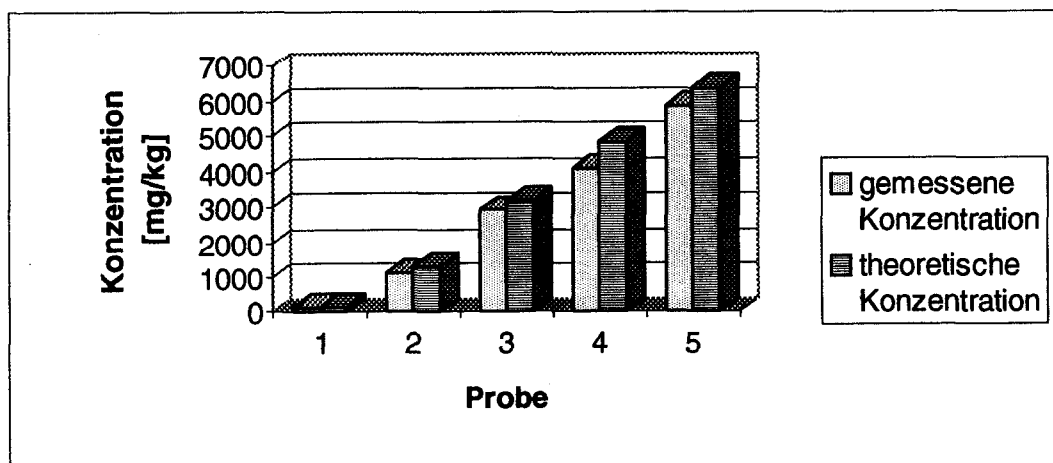


**Serie 3:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 5: Meßergebnisse 3.Serie mit Analyt Squalan*

Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	149	92
2	1486	100
3	3725	97
4	5218	98
5	7446	100

*Maximalwert: 100 %**Minimalwert: 92 %**Mittlere Wiederfindung:  $97 \pm 3,3$  %**Abb. 4: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Squalan, 3.Serie) im Vergleich*

Betrachtet man die Ergebnisse, so sieht man deutlich, daß die Wiederfindungen sehr hoch sind und in einem engen Bereich liegen. Die mittlere Wiederfindung aller bei dieser Versuchsreihe durchgeführten Bestimmungen liegt bei 95 %. Die Soxhlet-Methode ist daher ein geeignetes Mittel zur Bestimmung dieses Analyten.

- **Standardmischung Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol**

**Serie 1:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 6: Meßergebnisse 1.Serie mit Analyt Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol*

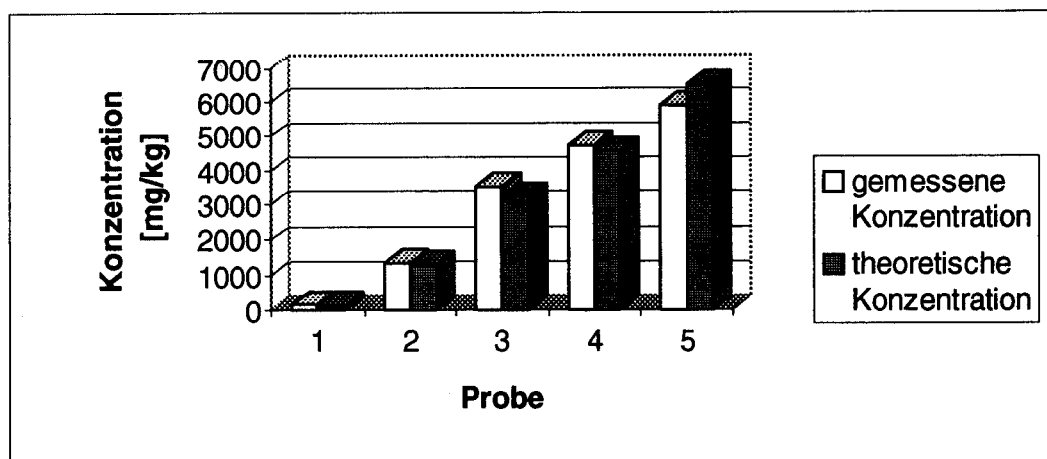
Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	131	113
2	1299	104
3	3271	107
4	4579	104
5	6525	90

*Maximalwert: 113 %*

*Minimalwert: 90 %*

*Mittlere Wiederfindung: 104 ± 8,4 %*

*Abb. 5: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol, 1.Serie) im Vergleich*

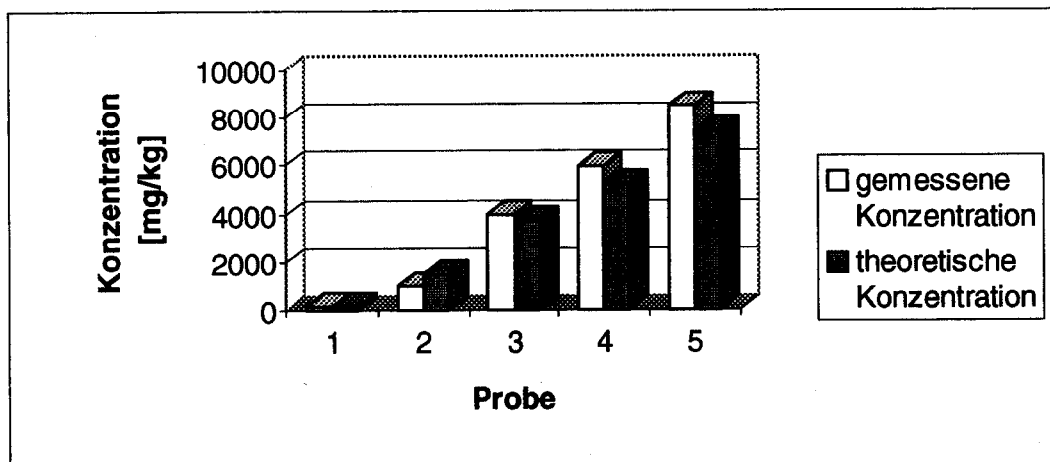


**Serie 2:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 7: Meßergebnisse 2.Serie mit Analyt Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol*

Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	149	105
2	1488	67
3	3715	107
4	5222	114
5	7457	114

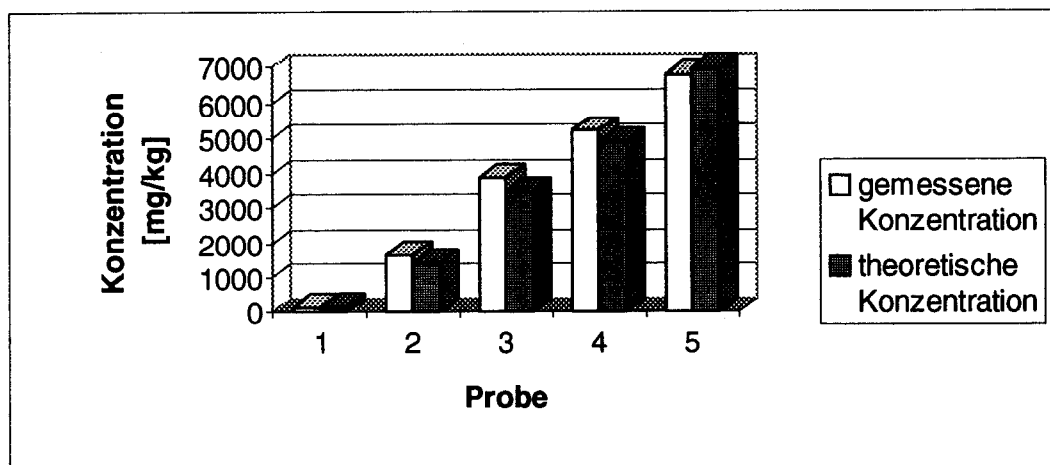
*Maximalwert: 114 %**Minimalwert: 67 %**Mittlere Wiederfindung: 101 ± 19,7 %**Abb. 6: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol, 2.Serie) im Vergleich*

**Serie 3:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 8: Meßergebnisse 3.Serie mit Analyt Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol*

Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	149	107
2	1636	117
3	3887	111
4	5222	107
5	6807	98

*Maximalwert: 117 %**Minimalwert: 98 %**Mittlere Wiederfindung: 108 ± 9,6 %**Abb. 7: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol, 3.Serie) im Vergleich*

Die Wiederfindungen der Versuche mit der Standardmischung Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol weisen alle, bis auf wenige Ausnahmen, Werte über 100 % auf. Auch liegt die über alle Versuche gemittelte Wiederfindung über 100 % (104 %).

- Heizöl

**Serie 1:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 9: Meßergebnisse 1. Serie mit Analyt Heizöl*

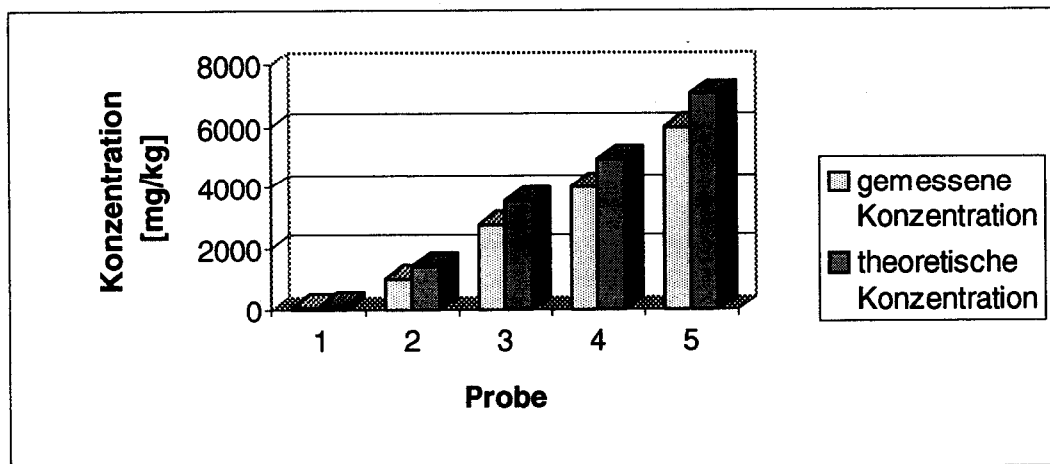
Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	141	67
2	1410	72
3	3559	79
4	4953	82
5	7079	85

*Maximalwert: 85 %*

*Minimalwert: 72 %*

*Mittlere Wiederfindung:  $77 \pm 7,4$  %*

*Abb. 8: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Heizöl, 1. Serie) im Vergleich*





**Serie 2:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 10: Meßergebnisse 2.Serie mit Analyt Heizöl*

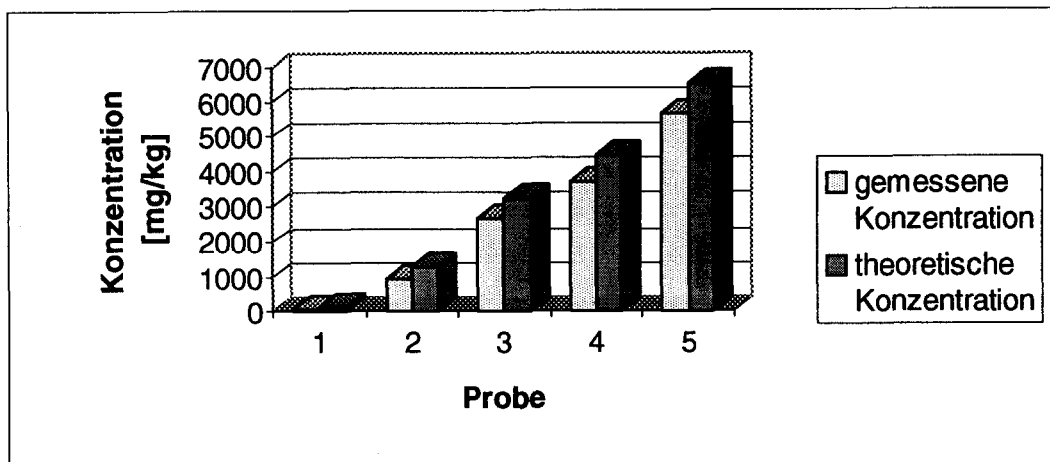
Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	129	61
2	1297	73
3	3256	81
4	4457	83
5	6529	87

Maximalwert: 87 %

Minimalwert: 61 %

Mittlere Wiederfindung:  $77 \pm 10,3 \%$

*Abb. 9: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Heizöl, 2.Serie) im Vergleich*

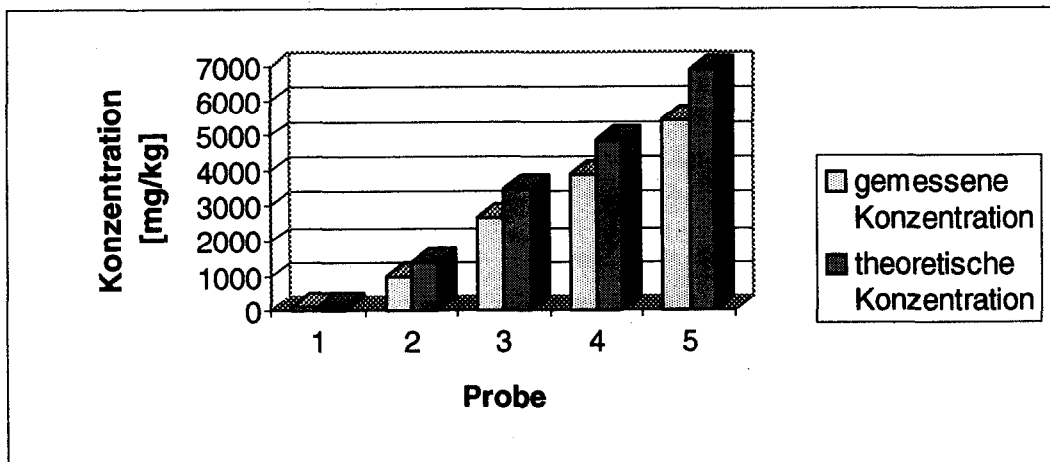


**Serie 3:**

Probeneinwaage: 20 g

*Tab. 11: Meßergebnisse 3.Serie mit Analyt Heizöl*

Probe	Dotation [mg/kg]	Wiederfindung [%]
1	139	74
2	1374	72
3	3454	77
4	4838	80
5	6884	79

*Maximalwert: 80 %**Minimalwert: 74 %**Mittlere Wiederfindung: 76 ± 3,4 %**Abb. 10: Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Heizöl, 3.Serie) im Vergleich*

Die Soxhlet-Methode zur Bestimmung von Heizöl liefert Ergebnisse, die in einem Bereich um ca. 77 % Wiederfindung liegen.

### • Normalbenzin

Die Versuchsdurchführung bei der Bestimmung von Normalbenzin war die gleiche wie bei allen davor durchgeführten Versuchen. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Soxhlet-Methode völlig ungeeignet ist, so leichtflüchtige Analyte wie Normalbenzin zu bestimmen. Die Wiederfindungen, die in Tabelle 12 angeführt sind, dürften rein zufällige Ergebnisse sein. Auch hat wahrscheinlich die Probenvorbereitung (Verreiben der Bodenprobe mit Trocknungsmittel) einen Einfluß auf die Wiederfindungen.

*Tab. 12: Wiederfindungen Normalbenzin mittels Soxhlet-Methode*

Probe	1	2	3	4	5
1.Serie:					
Dotation [mg/kg]:	149	1487	3689	5206	7445
Wiederfindung [%]:	3	2	1	1	1
2.Serie:					
Dotation [mg/kg]:	123	1230	3071	4299	6151
Wiederfindung [%]:	3	1	2	1	1
3.Serie:					
Dotation [mg/kg]:	132	1322	3317	4651	6631
Wiederfindung [%]:	10	0	1	0	0

### 2.1.2. Vergleich

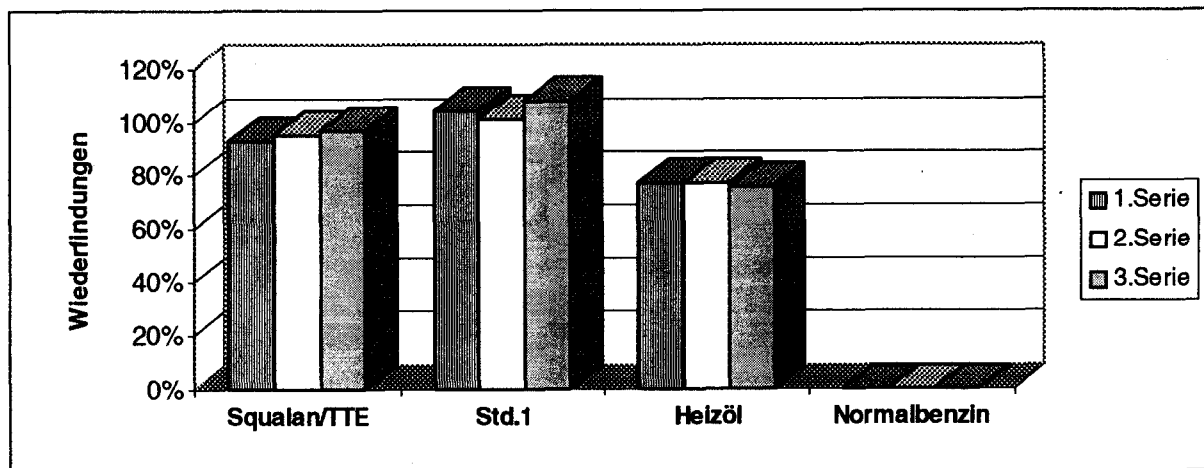
Die Soxhlet-Methode erwies sich für Squalan als gut geeignet; dies zeigte sich in Wiederfindungen von ca. 95 % . Für die Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzolmischung erhielt man Wiederfindungen um 100 % . Noch akzeptabel waren jene für Heizöl (77 %). Gänzlich ungeeignet ist die Soxhlet-Methode für die Analyse von Benzin. Die Ergebnisse verdeutlichen die Tatsache, daß die Soxhlet-Methode für die Extraktion von leichtflüchtigen Substanzen bzw. Kohlenwasserstoffen nicht besonders gut geeignet ist. In Tabelle 13 und in Abbildung 11 sind die Wiederfindungen der durchgeführten Versuche nochmals zusammengefaßt.

**Tab. 13:** Soxhlet-Methode: Mittlere Wiederfindungen der unterschiedlichen Analyte in drei Testserien

mittlere Wiederfindung	Squalan/TTE	Standardmischung 1*	Heizöl	Benzin
Serie 1	93 ± 5,8 %	104 ± 8,4 %	77 ± 7,4 %	-
Serie 2	95 ± 12,3 %	101 ± 19,7 %	77 ± 10,3 %	-
Serie 3	97 ± 3,3 %	108 ± 6,9 %	76 ± 3,4 %	-

\*...Standardmischung 1: 37,5 % Isooktan, 37,5 % Hexadekan, 25 % Chlorbenzol

**Abb. 11:** Graphische Darstellung der Wiederfindungen der durchgeführten Soxhlet-Versuche



Std. 1... 37,5 % Isooktan, 37,5 % Hexadekan, 25 % Chlorbenzol

## 2.2. SFE-VERSUCHE

Ausgehend von den unter 1.3. angeführten Extraktionsbedingungen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen verschiedene Parameter geändert wurden, um die Methode zu optimieren.

Im folgenden sollen nun die einzelnen Schritte der Methodenoptimierung und deren Ergebnisse dargelegt werden, ohne nochmals auf die eigentliche Probenvorbereitung und Messung einzugehen (siehe dazu 1.3.).

Da sich bei den Vorversuchen der Soxhlet-Extraktion Squalan als gut zu analysierender Standard erwies (mittlere Wiederfindung ca. 95 %), wurde auch bei der SFE-Methode auf diesen Analyten zurückgegriffen.

Die Dotationsmenge für die Untersuchung der Wiederfindungen ergab sich aus dem Wunsch, den Konzentrationsbereich von 100 - 5000 mg/kg Trockensubstanz abzudecken und die Wiederfindungen mit den Soxhlet-Ergebnissen vergleichen zu können.

Bei den einzelnen Versuchsreihen wurden jeweils mindestens ein Blindwert und drei Dotationsproben gemessen. Um Matrixeffekte herauszumitteln, wurde immer derselbe Boden verwendet.

### 2.2.1. Versuchsreihen

- **Extraktion nach „EPA-Draft-Methode“**

In einer Testserie wurden die mit Squalan dotierten Bodenproben unter den in der „EPA-Draft-Methode“ angeführten Geräteparametern extrahiert, wobei vorerst kein Kupfer, jedoch Trocknungsmittel zugegeben wurde (vgl. Kap. 1.3.). Die Wiederfindungen schwankten zwischen 36 und 92 %, mit einem Mittelwert von  $55 \pm 25,4$  % (s.Tab.14).

*Tab. 14: Meßergebnisse*

Einwaage Boden [g]	Squalandotation [mg]	Wiederfindung [%]	
5,41	5,37	45	<i>Maximalwert: 92 %</i>
4,91	5,37	45	<i>Minimalwert: 36 %</i>
5,15	5,37	36	<i>Mittelwert:</i>
6,02	5,37	92	<i>55 ± 25,4 %</i>

Aus den Werten der Tabelle 14 ist abzuleiten, daß unter den verwendeten Versuchsbedingungen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden können. Um nun einerseits die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, andererseits die Höhe der Wiederfindungen zu vergrößern, wurden in den folgenden Methodenoptimierungsversu-

chen schrittweise einzelne Parameter geändert und je nach erzieltm Effekt belassen oder weiter verändert.

#### • Änderung des Extraktionsmittels

In zwei Versuchsreihen wurde statt PERC das Lösungsmittel TTE verwendet, die übrigen Extraktionsbedingungen (s. oben) blieben unverändert. Jedoch erwies sich TTE für die SFE-Methode wegen des niedrigen Siedepunktes (ca. 46°C) und der daher höheren Flüchtigkeit als schlecht geeignet. Bei sechs Versuchen erhielt man eine mittlere Wiederfindung von  $92 \pm 54,2$  %, wobei jedoch einmal ein Minimumwert von 18 % und ein Maximalwert von 182 % bestimmt wurden (s. Tabelle 15). Da die Änderung des Lösungsmittels also keine Verbesserung in Bezug auf die Streuung der Meßwerte und damit auf die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse brachte, die Verwendung von PERC in der „EPA-Draft-Methode“ vorgeschrieben ist und TTE durch ein weniger umweltgefährdendes Lösungsmittel ersetzt werden sollte, wurde TTE in keinem weiteren Versuch verwendet.

*Tab. 15: Meßergebnisse*

Einwaage Boden [g]	Squalandotation [mg]	Wiederfindung [%]
3,41	0,29	182
2,93	7,17	77
3,14	21,52	88
3,37	0,29	114
2,92	2,87	18
2,61	14,35	73

*Maximalwert: 182 %*

*Minimalwert: 18 %*

*Mittelwert:*

*$92 \pm 54,2$  %*

### • Vergleich der Restriktorgröße

In weiterer Folge wurden zwei Testserien mit PERC durchgeführt, bei denen mit 250 ml/min Restriktoren gearbeitet wurde. Die Schwankungen in den Wiederfindungen beliefen sich daraufhin zwischen 30 und 78 %, wobei ein Mittelwert von  $54 \pm 22,1$  % erhalten wurde (s. Tabelle 16).

*Tab. 16: Meßergebnisse*

Einwaage Boden [g]	Squalandotatation [mg]	Wiederfindung [%]	
4,28	10,75	40	<i>Maximalwert: 78 %</i>
4,62	21,50	78	<i>Minimalwert: 30 %</i>
4,18	2,15	-	<i>Mittelwert:</i>
4,22	2,17	45	<i>54 ± 22,1 %</i>
4,92	10,84	30	
5,84	21,68	77	

Anhand der oben angeführten Ergebnisse kann im Vergleich mit der ersten durchgeführten Meßserie kein wesentlicher Einfluß der Restriktorgröße auf die Wiederfindungen festgestellt werden; die Extremwerte lagen gleich weit auseinander, die mittleren Wiederfindungen waren gleich. Es zeigte sich aber bei der Versuchsdurchführung, daß bei Verwendung von 250 ml/min-Restriktoren es immer wieder zu einer Verstopfung des Restriktors durch ausfallenden Schwefel kam. Da in der „EPA-Draft-Methode“ das Problem des ausfallenden Schwefels durch Beigabe von Kupfer zum Extraktionsgut beseitigt wird, wäre es daher zu überlegen, die Wiederfindungen in Abhängigkeit von der Restriktorgröße, diesmal unter Beigabe von Kupfer nochmals zu untersuchen.

Es stellt sich auch die Frage, ob die Änderung der Größe des Restriktors unter Konstanthaltung des akkumulierten Flusses, wodurch es zu einer Änderung der Extraktionszeit kommt, einen Einfluß auf die Vollständigkeit der Extraktion hat.

- **Änderung der Gesamtextraktionszeit**

Um den Einfluß der Extraktionsdauer auf die Höhe der Wiederfindungen zu untersuchen, wurde bei zwei Serien statt 30 min 108 min lang extrahiert (Restriktor 250 ml/min, sonstige Extraktionsparameter blieben unverändert). Die Wiederfindungen waren daraufhin im Bereich zwischen 66 und 90 % zu finden, der Mittelwert betrug  $78 \pm 10,0$  %.

*Tab. 17: Meßergebnisse*

Einwaage Boden [g]	Squalandotation [mg]	Wiederfindung [%]	
4,79	5,42	76	<i>Maximalwert: 90 %</i>
4,89	5,42	83	<i>Minimalwert: 66 %</i>
4,81	5,42	90	<i>Mittelwert:</i>
4,92	5,42	66	<i>78 ± 10,0 %</i>
4,79	5,42	66	
5,05	5,42	84	

Man erhielt hier zwar homogenere Ergebnisse ohne große „Ausreißer“, die mittlere Wiederfindung war jedoch noch immer geringer als bei der Soxhlet-Extraktion.

Wenn man den hohen CO<sub>2</sub>-Verbrauch bedenkt und die damit verbundenen hohen anfallenden Kosten, so ist eine Verlängerung der Extraktionszeit nicht unbedingt die Methode der Wahl zur Erzielung besserer Ergebnisse. Bei Ersatz der herkömmlichen Soxhlet-Extraktions-Probenvorbereitung durch eine Probenextraktion mittels SFE unter den oben beschriebenen Bedingungen wäre außerdem nur mehr ein Zeitgewinn von ca. 2 Stunden statt 3,5 Stunden möglich.

- **Beigabe von Kupfer, Weglassen von Trocknungsmittel**

Da in den Extrakten, wie schon oben erwähnt, immer wieder ein gelblicher Niederschlag auftrat, wurde zur Entfernung des in den Bodenproben vorhandenen Schwefels bei fast allen übrigen Testserien Kupfer zugegeben. Das Kupfer wurde vor Zugabe zum Extraktionsgut mit Salpetersäure, anschließend mit Wasser und Aceton gespült und danach getrocknet, um die an der Oberfläche vorhandenen Oxide zu entfernen.

Weiters wurde untersucht, ob die Extraktion von feuchten Bodenproben besser verläuft als nach Zumischung von Trocknungsmittel.



## 1 Serie, 6 Proben

Probeneinwaage:	7 g
Einwaage Cu:	1,5 g
Extraktionszeit:	32 min
Restriktor:	500 ml/min
Ofentemperatur:	80°C
Restriktortemperatur:	150°C
Druck:	340 atm
Dotation:	7 mg Squalan abs.
Wiederfindungen:	Maximalwert: 66 %
	Minimalwert: 14 %
	Mittelwert: 29 ± 20,5 %

Das durch die hier durchgeführten Änderungen der Extraktionsbedingung erzielte Ergebnis (Mittelwert von 29 ± 20,5 %) ist das schlechteste aller bisher durchgeführten SFE-Versuche.

- **Stufenweise Extraktion**

Bei der stufenweisen Extraktion kamen zunächst ohne Zumischung von Kupfer bei vier Wiederholungen mit je vier Proben (getrocknet) folgende Versuchsbedingungen zum Einsatz:

## 4 Serien, je 4 Proben

Probeneinwaage:	4 g
Dotation:	6 mg Squalan abs.
Extraktionszeit:	30 min
Restriktor:	500 ml/min
Schritt 1:	Druck: 300 atm
	Zeit: 20 min
Schritt 2:	Druck: 450 atm
	Zeit: 10 min
Ofentemperatur:	70°C
Restriktortemperatur:	150°C

Die Streuung der Wiederfindungen war auch nach dieser Änderung der Versuchsparemeter groß.

*Tab. 18: Meßergebnisse*

Wiederfindungen	1. Serie	2. Serie	3. Serie	4. Serie
Maximalwert	101 %	72 %	155 %	93 %
Minimalwert	72 %	36 %	81 %	74 %
Mittelwert $\pm$ Standardabweichung	83 $\pm$ 13,0 %	50 $\pm$ 16,2 %	116 $\pm$ 40,3 %	84 $\pm$ 9,4 %

*Mittelwert der Wiederfindungen aller 4 Serien:  
83  $\pm$  27,0 %*

Obwohl beim ersten Versuch (Zumischung von Kupfer und Verwendung feuchter Proben) schlechte Ergebnisse erzielt wurden, wurden mit Kupfer als Reduktionsmittel und ohne Zumischen von Trocknungsmittel folgende Testserien durchgeführt:

- ◆ Zweistufen-Extraktion (35 min, 500 ml/min Restriktor, 300 atm/20 min und 450 atm/15 min, 80°C Temperatur, 150°C Restriktor):

1 Serie, 6 Proben

Probeneinwaage: 7,5 g

Einwaage Cu: 4,5 g

Dotation: 6 mg Squalan abs.

Wiederfindungen: Maximalwert: 97 %

Minimalwert: 48 %

Mittelwert: 75  $\pm$  21,1 %

- ◆ Zweistufen-Extraktion (45 min, 500 ml/min Restriktor, 300 atm/20 min und 450 atm/25 min, 80°C Temperatur, 150°C Restriktor):

2 Serien, je 7 Proben

Probeneinwaage: 3 g

Einwaage Cu: 7 g

Dotation: 6 mg bzw. 5 mg Squalan abs.

Wiederfindungen: Maximalwert: 99 % (1.Serie)

Minimalwert: 69 %

Mittelwert:  $84 \pm 12,6$  %

Maximalwert: 105 % (2.Serie)

Minimalwert: 75 %

Mittelwert:  $92 \pm 10,3$  %

Generell zeigten die Versuche der stufenweisen Extraktion, die mit feuchten Proben unter Beigabe von Kupfer durchgeführt wurden, eine geringere Streuung der Meßwerte und etwas höhere Wiederfindungen als jene Versuche, die ohne Zumischung von Kupfer und mit getrockneten Bodenproben durchgeführt wurden. Anzumerken wäre hier, daß die „EPA-Methode 3560“ die Verwendung feuchter Proben und sogar das Anfeuchten zu trockener Bodenproben (bis zu 20 % Feuchtigkeitsgehalt) empfiehlt.

Deutlich zu erkennen war auch, daß Extraktionen, bei denen die Flüsse während der Extraktion geändert wurden, bessere Ergebnisse lieferten als die durchgeführte Einstufen-Extraktion mit Kupfer und ohne Trocknungsmittel.

### 2.2.2. Vergleich

Für einen besseren Überblick und dadurch möglichen Vergleich sind in Tabelle 19 die Parameter, deren Änderung und das dadurch erzielte Ergebnis bei der Durchführung der SFE-Versuche nochmals zusammengefaßt.

*Tab. 19: Überblick über Änderung von Parametern, Ergebnisse und Schlußfolgerungen bei der SFE*

Parameter	Änderung	Ergebnis	Schlußfolgerung
Lösungsmittel	statt PERC Verwendung von TTE	schwankende Wiederfindungen	Verwendung von PERC empfohlen
Restriktorgöße	von 250 ml/min auf 500 ml/min	kein Einfluß bemerkbar	weitere Versuche nötig
Extraktionszeit	Verlängerung (von 30 auf ca. 100 min)	kein Einfluß auf die Wiederfindungen	optimierte Extraktionszeiten verwenden
Extraktionsmodus	von 1-stufig auf 2-stufig	höhere reproduzierbarere Wiederfindungen	2-stufiger Extraktionsmodus empfehlenswert
Zumischungen (bei 2-stufigem Extraktionsmodus)	Zugabe von Kupfer, Weglassen von Trocknungsmittel	höhere reproduzierbarere Wiederfindungen	diese Parametereinstellung empfehlenswert

### **3. INTERPRETATION DER MESSERGEBNISSE - AUSBLICK**

Die Soxhlet-Extraktion ist, bezogen auf die Wiederfindungen, eine gute Methode zur Bestimmung von mittel- bis schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Böden. Allerdings ist sie für leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe nicht geeignet. Zu Überprüfen wäre, ob sich die Verwendung von Magnetrührern zur Extraktion von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen aus Bodenproben eignet. Der große Nachteil bei der Soxhlet-Methode ist die Verwendung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan. Da die Verwendung dieses Lösungsmittels stark eingeschränkt werden sollte, ist es von Nöten, eine alternative Screening-Methode zur Kohlenwasserstoffbestimmung zu finden.

Die ersten im UBA durchgeführten Versuche mit Supercritical Fluid Extraction (unter Verwendung von Perchlorethen als Lösungsmittel) erfüllten noch nicht ganz die gesetzten Erwartungen.

Die Untersuchungen zeigten generell, daß die angewandten SFE-Versuchsbedingungen noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten. Obwohl die Testserien, bei denen in zwei Schritten unter Änderung der Extraktionsbedingungen Druck/Zeit extrahiert wurde, besser Ergebnisse lieferten als Extraktionen ohne Variation dieser Parameter, so schwankten auch hier die Wiederfindungen in einem zu großen Bereich. Auch brachten eine Erhöhung der Gesamtextraktionszeit und die Verwendung feuchter Proben ohne Zumischung von Trocknungsmittel nicht die gewünschten Erfolge.

Da aus Gründen des Umweltschutzes in Zukunft die Verwendung des SFE-Verfahrens immer mehr in den Vordergrund treten wird, müssen die Extraktionsbedingungen noch weiter optimiert werden.

Der CO<sub>2</sub>-Durchsatz der Probe muß so geregelt werden, daß bei möglichst geringem CO<sub>2</sub>-Verbrauch eine maximale Extraktion stattfindet.

Weiters ist zu untersuchen, ob und inwieweit eine SFE-Methode zur Bestimmung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Böden geeignet ist, wobei anzumerken ist, daß das „EPA-3560-Verfahren“ die Bestimmung von niedrig-siedenden Substanzen nicht beinhaltet.

Bei der Anwendung der SFE-Methode zeigten sich in allen Versuchen, trotz Verwendung des gleichen Bodenmaterials bei den Dotierungen, große Matrixprobleme, die bei der Soxhlet-Extraktion nicht auftraten. Das Soxhlet-Verfahren wird daher nicht so leicht im Routinebetrieb durch eine andere Methode ersetzt werden können.

Ein Ansatz dazu könnte eventuell die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction - ASE) sein. Mit diesem Verfahren können Kohlenwasserstoffe (laut Herstellerangaben) mit kürzeren Extraktionszeiten und unter geringerem Lösungsmittelverbrauch als bei der Soxhlet- und SFE-Methode aus Bodenproben extrahiert werden.

Ob diese Methode der Soxhlet-Extraktion in Bezug auf gute Analysenergebnisse wirklich ebenbürtig ist, muß jedoch erst anhand von eigenen Versuchen abgeklärt werden.

## 4. ANHANG

### 4.1. LITERATURVERZEICHNIS

- ASTM 5520, 1992:** Oil and grease, Part C, D & F (18<sup>th</sup> edition 1992)
- DIN 38409 - Teil 18,  
1981:** Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18), Februar 1981
- Koppe P., Stozek A.,  
1986:** P. Koppe, A. Stozek; Kommunales Abwasser, Vulkan-Verlag, Essen 1986
- Lopez-Avila V. et al.,  
1992:** V. Lopez-Avila, J. Benedicto, N.S. Dodhiwala, R. Young, W.F. Beckert; Development of an Off-Line SFE-IR Method for Petroleum Hydrocarbons in Soils, J. Chrom. Sci., Vol. 30, September 1992
- Murr J., 1990:** J. Murr; Erarbeitung eines raschen und sicheren Analyseverfahrens zur zweifelsfreien Identifikation von Mineralölkontaminationen in Umweltpoben (Wasser, Boden), Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 121, D 82 (Diss. TH Aachen), Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, Aachen 1990
- ÖNORM M 6608-1,  
1993:** Wasseruntersuchung, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mittels IR-Spektroskopie, Juni 1993
- Quentin K.E., 1988:** K.E. Quentin; Trinkwasser, Springer-Verlag (1988), S. 250-255

**U.S. EPA Draft**

**Method 3560, 1992:** Supercritical Fluid Extraction of TRPH (Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons), December 1992

**U.S. EPA Draft**

**Method 8440, 1992:** Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons by Infra red Spectrophotometry, December 1992

**Weiterführende Literatur:**

**Burford M.D. et al., 1994:** M.D. Burford, St.B. Hawthorne, D.J. Miller; Analysis of volatile organics by supercritical fluid extraction coupled to gas chromatography, II. Quantitation of petroleum hydrocarbons from environmental sample; J. Chrom. A, 685 (1994) 95-111

**Crompton T.R.:** T.R.Crompton; Determination of organic substances in water, Volume 1, John Wiley & Sons

**DEV H17/H18, 1971:** Bestimmung von Ölen und Fetten, 6. Lieferung, Ausgabe 1971

**Document ISO/TC**

**147/SC 2 N 242 :** Methods for Water Quality - Determination of hydrocarbon oil index by solvent extraction and infra red spectrometry, Ref: CD 9377-2

**Füllung R., 1989:** R. Füllung; Probleme der Kohlenwasserstoffbestimmung in Wässern; 13. Aachener Werkstattgespräch vom 14.09. - 15.09.1989, Remscheid

**Furton K.G. et al.,**

**1994:** K.G. Furton, C.-W. Huang, R. Jaffe, M.A. Sicre; High-Temperatur Supercritical Fluid Extraction of Hydrocarbons from Geological Samples and Comparison to Soxhlet Extraction; Journal of High Chromatography (1994)

**Hawthorne S. B. et al.,**

**1993:** St.B. Hawthorne, D.J. Miller, M.D. Burford, J.J. Langenfeld, S. Eckert-Tilotta, P. K. Louie; Factors controlling quantitative supercritical fluid extraction of environmental samples, J. Chrom., 642 (1993) 301-317

**Janda V. et al., 1993:** V. Janda, K.D. Bartle, A.A. Clifford; Supercritical fluid extraction in environmental analysis, J. Chrom., 642 (1993) 283-299

**Knowles D. et al.:** D. Knowles, T. Hoge, N. Porter, B. Richter, F. Dale; Optimization of SFE for analysis of TPH and BTEX; Dionex, Salt Lake City Technical Center

**Kolloch B.:** Dr. B. Kolloch; Konventionelle Naßchemie II; Bayer Leverkusen, Techn. Akademie Esslingen

**Levy J.M. et al., 1993:** J.M. Levy, Dolata L., R.M. Ravey, E. Storzynsky, K.A. Holowczak; Use of Modifiers in On-Line and Off-Line Supercritical Fluid Extraction; Journal of High Resolution Chromatography, Vol 16, June 1993

**Margesin R. et al., 1994:** R. Margesin, W. Schneider, F. Schinner; Mikrobiologische Bodensanierung - Theorie und Praxis; Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie; Tagungsberichte/Bd.11, Umweltbundesamt, Wien 1994

**Woltmann H. et al.,**

**1985:** H. Woltmann, Dr. K. Molt; Rechnerunterstützte Kohlenwasserstoffbestimmung in Abwasserproben; Angewandte Infrarotspektroskopie, Applied infrared spectroscopy, Heft 19, 1985; Perkin-Elmer



## 4.2. TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Seite 1

„Einteilung der Kohlenwasserstoffverbindungen und einige Beispiele“

Tab. 2: Seite 3

„Methoden bzw. Normen zur Kohlenwasserstoffbestimmung und verwendete Lösungsmittel“

Tab. 3: Seite 12

„Meßergebnisse 1.Serie mit Analyt Squalan“

Tab. 4: Seite 13

„Meßergebnisse 2.Serie mit Analyt Squalan“

Tab. 5: Seite 14

„Meßergebnisse 3.Serie mit Analyt Squalan“

Tab. 6: Seite 15

„Meßergebnisse 1.Serie mit Analyt Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol“

Tab. 7: Seite 16

„Meßergebnisse 2.Serie mit Analyt Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol“

Tab. 8: Seite 17

„Meßergebnisse 3.Serie mit Analyt Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol“

Tab. 9: Seite 18

„Meßergebnisse 1.Serie mit Analyt Heizöl“

Tab. 10: Seite 19

„Meßergebnisse 2.Serie mit Analyt Heizöl“

Tab. 11: Seite 20

„Meßergebnisse 3.Serie mit Analyt Heizöl“

Tab. 12: Seite 21

„Wiederfindungen Normalbenzin mittels Soxhlet-Methode“

Tab. 13: Seite 22

„Soxhlet-Methode: Mittlere Wiederfindungen der unterschiedlichen Analyte in drei Testserien“

Tab. 14 - 18: Seiten 23 - 28

„Meßergebnisse“

Tab. 19: Seite 30

„Überblick über Änderung von Parametern, Ergebnisse und Schlußfolgerungen bei der SFE“

### **4.3. ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

**Abb. 1:** Seite 10

„IR-Spektrum von Squalan (Lösungsmittel TTE)“

**Abb. 2:** Seite 12

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Squalan, 1.Serie) im Vergleich“

**Abb. 3:** Seite 13

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Squalan, 2.Serie) im Vergleich“

**Abb. 4:** Seite 14

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Squalan, 3.Serie) im Vergleich“

**Abb. 5:** Seite 15

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol, 1.Serie) im Vergleich“

**Abb. 6:** Seite 16

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol, 2.Serie) im Vergleich“

**Abb. 7:** Seite 17

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Isooktan/Hexadekan/Chlorbenzol, 3.Serie) im Vergleich“

**Abb. 8:** Seite 18

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Heizöl, 1.Serie) im Vergleich“

**Abb. 9:** Seite 19

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Heizöl, 2.Serie) im Vergleich“

Abb. 10: Seite 20

„Theoretische und gemessene Standardkonzentration (Heizöl, 3.Serie) im Vergleich“

Abb. 11: Seite 22

„Graphische Darstellung der Wiederfindungen der durchgeführten Soxhlet-Versuche“