



## MASTERARBEIT

Validierung eines neuartigen Messverfahrens – basierend  
auf der QCL-Infrarotspektroskopie – zur Bestimmung von  
Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden

ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik  
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von  
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Bernhard LENDL

durch

Christoph TRIMMEL, BSc

Ferdinand Raimundg. 1a/10/2  
A-2000 Stockerau

## **Zusammenfassung**

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Fragestellung, ob das von der Firma QuantaRed Technologies gewählte Extraktionsverfahren, mit welchem Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) mittels Cyclohexan aus Böden extrahiert und in Folge mittels des tragbaren MKW- Analysators „Eracheck“ analysiert werden, mit dem in der DIN ISO 16703 beschriebenen hinsichtlich des Analyseergebnisses bei Böden gleichwertig ist. Weiters wurden auch der Grad des Einflusses der Bodenmatrix, der Extraktionsdauer sowie der Bodenfeuchte auf die Extraktionsgüte hin untersucht.

Im Zuge der Untersuchungen zeigte sich, dass der Einfluss der Bodenmatrix auf das Analyseergebnis, entgegen den ersten Vermutungen, nur sehr gering ist. Um diese Aussage auch mathematisch zu überprüfen, wurden in Folge die mittels Eracheck gefundenen Wiederfindungsraten chemometrisch im Rahmen einer Varianzanalyse und einem darauf folgenden F-Test untersucht.

Der Einfluss der Bodenfeuchte ist hingegen deutlich größer. Bei feuchten Böden zeigte sich das Verreiben mit Natriumsulfat vor der Extraktion als günstig. Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Dauer der Schüttelextraktion auf die Extraktionsausbeute zeigte sich, dass bereits nach wenigen Minuten Extraktionsdauer nahezu alle MKW in die organische Phase gewechselt sind. Schlussendlich wurde auch der Einfluss unterschiedlichster MKW auf das Extraktionsverfahren untersucht. Es zeigte sich dabei, dass sich eine Vielzahl von unterschiedlichen MKW nahezu gleich gut mit Cyclohexan aus dem Boden extrahieren lassen.

Die Analyse von mit Cyclohexan extrahierten Realproben, welche zuvor im 15. Ringversuch der BAM (Deutsche Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) durch dutzende Laboratorien gemäß der DIN ISO 16703 analysiert wurden, schloss die Betrachtungen über das Extraktionsverfahren ab.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung von Infrarotspektren unterschiedlichster MKW in einem Wellenzahlbereich von 1350 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Ziel war es dabei, neben bereits bekannten Parametern (Peak- Intensitäten), welche quantitative Informationen enthalten, auch Parameter mit qualitativem Informationsgehalt zu finden.

Dabei war es durch eine Multiple Regressionsanalyse möglich, einen signifikanten Zusammenhang zwischen den Verhältnissen der Intensitäten der bei rund 1375  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ - Deformationsschwingung und den Intensitäten der bei rund 1465  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden der  $\text{CH}_2$  Deformationsschwingungen sowie dem Anteil an n-Alkanen in MKW festzustellen.

## **Abstract**

The first part of this work deals with the question whether the extraction method chosen by the enterprise QuantaRed Technologies, with which petroleum hydrocarbons were extracted from soils and were analyzed with the portable petroleum hydrocarbon-analyzer „Erachek“ was comparable with the extraction method of soils described in DIN ISO 16703. The degree of the influence of the soil matrix, the duration of the extraction as well as the dampness of the soil were checked regarding the class of extraction.

During the assay it was figured out that the influence of the soil matrix is very low. The influence of the dampness of the soil is a lot higher. With damp soils the levitation with sodium sulfate before the extraction proved advantageous. During the assay about the influence of the duration of the vibration extraction to the extraction rate it figured out that after a few minutes nearly all petroleum hydrocarbons changed into the organic phase. Finally, the influence of the most different petroleum hydrocarbons to the extraction procedure was checked. It was shown that a big band width of petroleum hydrocarbons can be extracted from the soil nearly as well as with Cyclohexan.

The analysis of the with Cyclohexan extracted real probes, which were before analyzed via the 15th round robin test of the Federal German Institute for Materials Research and Testing via several laboratories according to DIN ISO 16703, concluded the consideration of the extraction procedure.

The second part of this work deals with investigations of infra-red-spectra of the most different petroleum hydrocarbons in a frequency from 1350 to 1500  $\text{cm}^{-1}$ . The aim was to gain, beside already known parameters (AU), which contain quantitative information, also parameters with qualitative information content.

With a multiple regression analysis it was possible to figure out a significant connection between the relation of the absorbance intensity, which appeared at bands of about 1375  $\text{cm}^{-1}$  of the asymmetric  $\text{CH}_3$ - bending vibration, and the absorbance intensity of about 1465  $\text{cm}^{-1}$  of the  $\text{CH}_2$  bending vibration, as well as the part of n- alkenes within petroleum hydrocarbons.

**Literaturhinweise** wurden durch arabische Ziffern in eckigen Klammern hervorgehoben.

**Zitierte Textabsätze** aus anderen Arbeiten wurden mit Anführungszeichen gekennzeichnet und sind kursiv dargestellt.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. EINFÜHRUNG.....</b>	<b>3</b>
1.1 EINLEITUNG .....	3
1.2 ZIELSETZUNG UND AUFGABENBESCHREIBUNG .....	5
1.3 MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFE.....	6
1.3.1 Zusammensetzung der Mineralölkohlenwasserstoffe .....	6
1.3.2 Natürlicher Abbau der Mineralölkohlenwasserstoffe .....	10
1.4 INFRAROTSPEKTROSKOPIE .....	13
1.5 QUANTENKASKADENLASER .....	21
1.6 GASCHROMATOGRAPHIE.....	24
1.7 BESTIMMUNG VON MKW IM BODEN .....	27
1.7.1 Eigenschaften von Böden und daraus resultierende Aufarbeitungsschritte .....	27
1.7.2 MKW Analytik.....	29
1.8 MULTIPLE REGRESSIONSANALYSE.....	37
1.9 MESSUNSICHERHEIT UND RÜCKFÜHRBARKEIT .....	43
1.9.1 Die Messunsicherheit .....	43
1.9.2 Das Verfahren der Unsicherheitsermittlung .....	44
1.9.3 Die Rückführbarkeit .....	46
<b>2. EXPERIMENTELLE METHODEN UND MATERIALIEN.....</b>	<b>47</b>
2.1 VERWENDETE GERÄTE .....	47
2.1.1 FT-IR Spektrometer.....	47
2.1.2 Öl in Wasser Analysator Eracheck.....	48
2.1.3 Gaschromatographie.....	51
2.1.4 Horizontal- Schüttelgerät.....	51
2.2 VERWENDETE CHEMIKALIEN .....	52
2.2.1 Verwendete Aufarbeitungsmittel, Standards und Realproben.....	52
2.2.2 Verwendete Normböden .....	52
2.2.3 Verwendete MKW für selbst gespikte Proben .....	55
2.3 METHODEN .....	56
2.3.1 Herstellung von gespikten Bodenproben.....	56
2.3.2 Herstellung von angefeuchteten Bodenproben.....	57
2.3.3 Extraktionsschritte .....	57
2.3.4 Reinigungsschritte.....	57
2.3.5 Herstellung der Kalibrationslösungen .....	59
2.3.6 Messungen mit dem Eracheck.....	60
2.3.7 FT-IR Messungen.....	60
2.3.8 Messungen mittels Gaschromatographie.....	60

<b>3.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>61</b>
3.1	VALIDIERUNG DES BODEN- EXTRAKTIONSVERFAHRENS .....	61
3.1.1	<i>Bodenextrakte ohne MKW</i> .....	61
3.1.2	<i>Einfluss der Bodenmatrix</i> .....	65
3.1.2.1	Statistische Untersuchung der gefundenen Wiederfindungsraten .....	73
3.1.3	<i>Einfluss der Extraktionszeit</i> .....	76
3.1.4	<i>Einfluss der Bodenfeuchte</i> .....	78
3.1.4.1	Einfluss der Bodenfeuchte bei unterschiedlichem Bodentyp .....	78
3.1.4.2	Einfluss der Bodenfeuchte bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren .....	79
3.1.5	<i>Extraktion unterschiedlicher MKW</i> .....	83
3.1.6	<i>Extraktion von Realproben</i> .....	85
3.1.7	<i>Bestimmung der Messunsicherheit</i> .....	92
3.1.7.1	Bestimmung der Unsicherheit der selbst gespikten Bodenproben .....	92
3.1.7.2	Bestimmung der Unsicherheit des Messverfahrens und Vergleich mit Ringversuchsdaten .....	98
3.2	VERGLEICH DES QUALITATIVEN INFORMATIONSGEHALTS VON GC-FID CHROMATOGRAMMEN UND FTIR SPEKTREN VON UNTERSCHIEDLICHEN MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFEN .....	100
3.2.1	<i>Informationsgehalt von Gaschromatogrammen in der MKW- Analytik</i> .....	100
3.2.2	<i>Informationsgehalt von FT-IR Spektren extrahierter MKW</i> .....	102
3.2.2.1	Verschiebung der Absorptionsmaxima .....	105
3.2.2.2	Verhalten der Peakverhältnisse .....	109
3.2.2	<i>Multiplres Regressionsmodell</i> .....	112
<b>4</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN.....</b>	<b>117</b>
<b>5</b>	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>121</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>122</b>

# 1. Einführung

## 1.1 Einleitung

Heutzutage liegen weltweit Millionen Kubikmeter von Oberflächenböden vor, welche mit den unterschiedlichsten Arten von Rohölen bzw. deren Produkten - allgemein Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) - kontaminiert sind. Die Ursachen, die zu diesen Verunreinigungen führen, können so vielfältig wie die Anzahl an unterschiedlichen Rohöltypen sein. So sind einerseits Unfälle im Transportwesen wie z.B. ein von der Straße abgekommener und Leck geschlagener Tankwagen denkbar, andererseits zum Beispiel Altlasten im Nahbereich von Raffinerien, Deponien, ehemaligen Förderstätten und dergleichen.

Eine deutsche Statistik über Unfälle mit wassergefährdenden Stoffen besagt etwa, dass 90-95% der jährlich erfassten Bodenkontaminationen in Deutschland auf die Klasse der Mineral- bzw. Rohöle zurückzuführen sind. So dringen allein in Deutschland 60.000 Tonnen Hydrauliköl pro Jahr ins Erdreich. Die behördlich nicht erfassten Schäden sind mit Sicherheit noch deutlich höher [15].

Mineralölkohlenwasserstoff- Kontaminationen gefährden nicht nur die natürlichen biologischen Prozesse in Böden, sondern im speziellen auch die Grundwasserqualität. So fällt der raschen Sanierung von mit MKW verunreinigten Böden ein hoher Stellenwert zu. Es besteht deshalb bei Entscheidungsträgern von Behörden (z.B. Wasserrechtsbehörden), Einsatzkräften, Entsorgungsunternehmen sowie in der Rohöl- fördernden bzw. verarbeitenden Industrie schon seit langem der Bedarf an chemischen Analyseverfahren, um die Größe der Verunreinigungen, eventuell gleich direkt vor Ort, ermitteln zu können. Dies bezeugt auch die lange Reihe an nationalen und internationalen Normen, welche die anzuwendenden Analyseverfahren zur Bestimmung von MKW im Boden regeln. Die Angabe der MKW- Konzentration erfolgt normübergreifend meist in g MKW je kg trockener Boden.

Neben dem Bedarf an quantitativer Information wird auch eine qualitative Auskunft über die Art bzw. Alter des Schadens verlangt.

Allen Verfahren zur Bestimmung der MKW- Gehalts im Boden liegt vor der eigentlichen Messung eine Extraktion des Mineralöls aus dem Boden mittels unterschiedlichster Extraktionsverfahren zugrunde. In der Vergangenheit wurde für die Bestimmung von MKW im Boden oft das sogenannte „H18“-Verfahren nach der DIN 38409, basierend auf der Infrarotspektroskopie, angewandt. Dieses Verfahren verwendete als Extraktionsmittel ein vollhalogeniertes, und somit ozonschichtschädigendes, Frigen. Daher ist die weitere Verwendung des „H18“- Verfahrens ausgeschlossen. Heutzutage kommen im Bereich der Boden MKW- Analytik hauptsächlich auf der Gaschromatographie basierende Verfahren wie zum Beispiel dass in der DIN ISO 16703 [2] normierte zum Einsatz.

Diese auf der Gaschromatographie basierenden Verfahren teilen jedoch allesamt den großen Nachteil, dass sie aufgrund der recht aufwendigen physikalisch- chemischen Analystechnik (große, unhandliche und empfindliche Geräte) nur in Laborumgebung unter Bedienung erfahrener Personen betrieben werden können. Bisher fehlte eine „feldtaugliche“ Messmethode zur Bestimmung von Ölen im Boden.

Demzufolge wurde in den letzten Jahren von der österreichischen Firma QuantaRed Technologies, in Kooperation mit der Technischen Universität Wien, ein tragbares Messgerät auf Basis der Quantenkaskadenlaser- Infrarotspektroskopie entwickelt, welches diese Lücke zukünftig schließen soll. Der mittlerweile von der Firma QuantaRed Technologies zur Serienreife entwickelte MKW- Analysator namens „Eracheck“, welcher bisher hauptsächlich zur „Öl in Wasser“- Bestimmung verwendet wird, soll in Zukunft für die Anwendbarkeit bei „Öl in Boden“- Messungen hin adaptiert werden. Dabei soll der Eracheck, welcher bisher nur rein quantitative Informationen liefert, in einer weiteren Ausbauphase auch in der Lage sein, qualitative Informationen zu liefern und so zu einem äußerst universell anwendbaren Analysegerät werden.

## 1.2 Zielsetzung und Aufgabenbeschreibung

Die hier vorliegende Diplomarbeit mit dem Titel „Validierung eines neuartigen Messverfahrens, basierend auf der QCL- Infrarotspektroskopie, zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden“ beschäftigt sich mit den beiden folgenden Thematiken:

1.) Untersuchung des von der Firma QuantaRed Technologies ausgewählten Verfahrens zur Extraktion und Analyse von Mineralölkohlenwasserstoffen aus Böden auf dessen Praxistauglichkeit.

Hierbei waren im speziellen folgende Fragestellungen zu behandeln:

- Inwieweit beeinflusst die Bodenmatrix, die Öltype, die Bodenfeuchte und die Extraktionszeit das Analyseergebnis?
- Welche Auswirkungen hat die Verwendung eines apolaren Extraktionsmittels (Cyclohexan) im Extraktionsverfahren der Firma QuantaRed Technologies im Unterschied zur n-Hexan / Aceton- Extraktion der DIN ISO 16703?
- Gegenüberstellung des neuen Analyseverfahrens der Firma QuantaRed Technologies mit der DIN ISO 16703.

2.) Untersuchung der Infrarotspektren von aus dem Boden extrahierten Mineralölkohlenwasserstoffen im Wellenzahlbereich von 1350 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$  im Hinblick auf mögliche qualitative Informationen über die vorliegenden Mineralölkohlenwasserstoffe und ein Vergleich mit den aus Gaschromatogrammen gewinnbaren qualitativen Informationen.

Diese Arbeit soll die Basis legen, um den von der Firma QuantaRed Technologies zur MKW in Wasser Analyse entwickelten mobilen MKW- Analysator „Eracheck“, für MKW in Boden Messungen zu adaptieren. Durch Verwendung eines durchstimmbaren Quantenkaskadenlasers im Nachfolgergerät des Erachecks sollen neben einer quantitativen MKW Analyse auch qualitative Informationen ähnlich denen, welche aus Gaschromatogrammen gewonnen werden können, erhalten werden.

## 1.3 Mineralölkohlenwasserstoffe

### 1.3.1 Zusammensetzung der Mineralölkohlenwasserstoffe

Erdöl ist prinzipiell eine Mischung aus gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, welche aus unterirdischen Lagerstätten gefördert werden.

Alle darin enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen werden nach [12] auch unter dem Begriff der Mineralöl- Kohlenwasserstoffe zusammengefasst. Abgekürzt spricht man von MKW. Auf molekularer Ebene handelt es sich um eine komplexe Mischung von reinen Kohlenwasserstoffen und organischen Verbindungen mit Schwefel-, Stickstoff- oder Sauerstoff- Heteroatomen. [42]

Die elementare Zusammensetzung des Erdöls variiert in einem großen Bereich. Allgemein sind ein Kohlenstoffgehalt zwischen 83 % und 87 %, ein Wasserstoffanteil von 10 % bis 14 %, ein Schwefelanteil von 0,05 % bis 6 %, ein Stickstoffanteil von 0,1 % bis 2 % sowie ein Sauerstoffanteil von 0,05 % bis 1,5 % üblich. [42]

Der Begriff der Mineralöle beschreibt wiederum all jene chemischen Produkte, welche durch die fraktionierte Destillation, Hydrierung, Cracken oder über die Aufarbeitung mittels Lösungsmittel aus Erdöl (Rohöl) entstehen. Beispielhaft seien dafür z.B. die Klasse der Benzine wie auch die der Heiz- und Schmieröle genannt.

Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe im Erdöl setzt sich wiederum aus Paraffinen, Naphtenen und Aromaten zusammen. Paraffine (Alkane) sind gesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffketten. Naphtene, auch alicyclische Kohlenwasserstoffe genannt, sind eine Stoffgruppe von ringförmigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen. Aromatische Moleküle besitzen mindestens ein spezielles Ringsystem wie z.B. Benzen oder Naphtalen, welches eventuell noch über substituierte Seitenketten verfügt. In Rohölen findet man häufig noch eine weitere Gruppe von Kohlenwasserstoff- Verbindungen, welche man als Olefine bezeichnet. Dabei handelt es sich um ungesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe (Alkene).

Der Anteil der Paraffine, Naphtene und Aromaten im Rohöl hängt stark vom Fördergebiet ab. In Abb. 1.1 erkennt man die Verteilung verschiedener Gruppen von Kohlenwasserstoffen in den unterschiedlichen Siedefraktionen. Man erkennt dabei, dass der Anteil der Paraffine in den höheren Siedefraktionen abnimmt. Der Anteil an monocyclischen Naphtenen nimmt ebenfalls mit steigendem Siedepunkt der Fraktion ab, im Gegensatz dazu steigt der Anteil der polycyclischen Naphtene wie auch der der Polyaromaten in den höheren Siedefraktionen an. Der Anteil der Monoaromaten ist hingegen offenbar in allen Siedebereich recht gleich. [42]

Üblicherweise werden im deutschsprachigen Raum Rohöle in sogenannte A-Öle (reich an Aromaten) und P-Öle (reich an Paraffinen, also Alkanen zwischen C<sub>18</sub> und C<sub>32</sub> [34]) eingeteilt.

Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung von Roh- und Mineralölen ist der sogenannte API- Index. Dieser berechnet sich laut [12] direkt aus der relativen Dichte nach Glg. (1).

$$API = \frac{141,5}{\rho_{rel}} - 131,5 \quad (1)$$

So gelten Roh- und Mineralöle mit einem API- Index > 31,1 als leichte Öle, hingegen mit einem API- Index < 22,3 als schwere Öle.

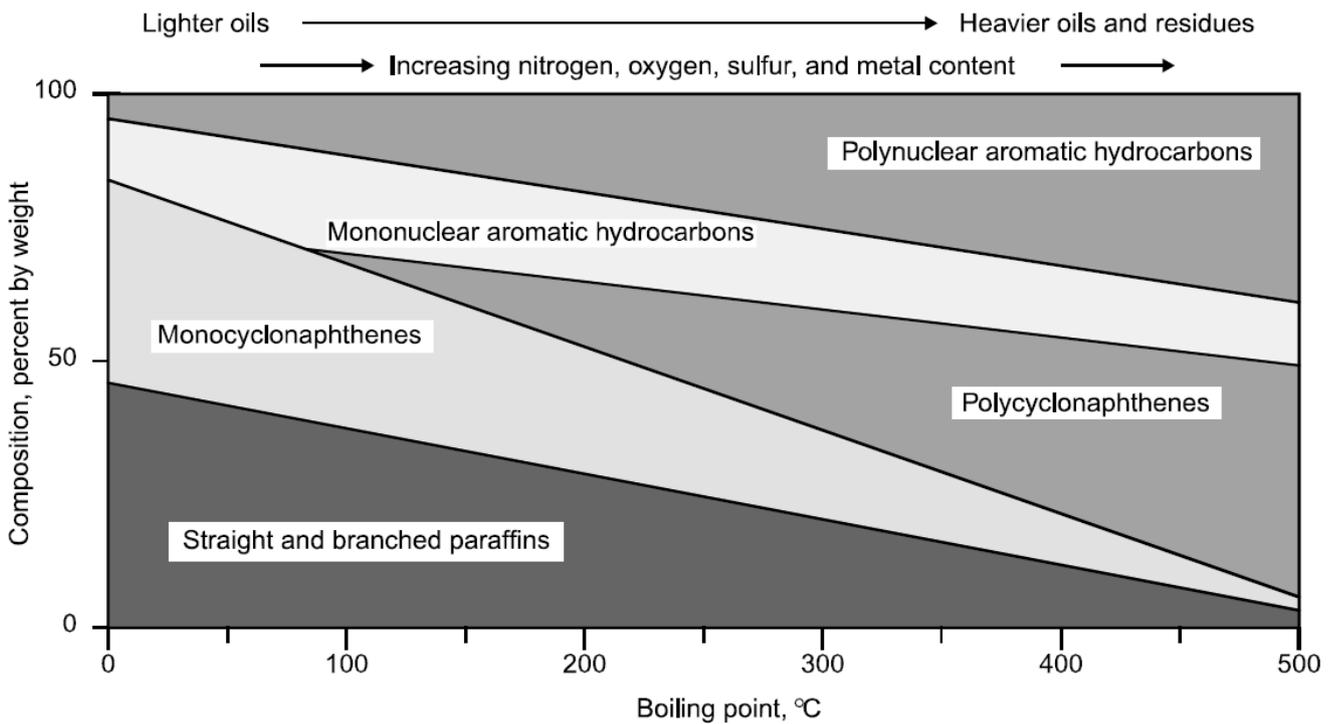


Abb. 1.1: typische Verteilung der Hauptgruppen der KWs in Abhängigkeit des Siedebereiches [42]

Aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte der Gemischbestandteile der Rohöle können diese nach [13] zuerst mittels Atmosphären-, dann mittels Vakuumdestillation (siehe Abb. 1.2) aufgetrennt und allgemein grob in die in Tab. 1.1 angegebenen Haupt- Fraktionen eingeteilt werden.

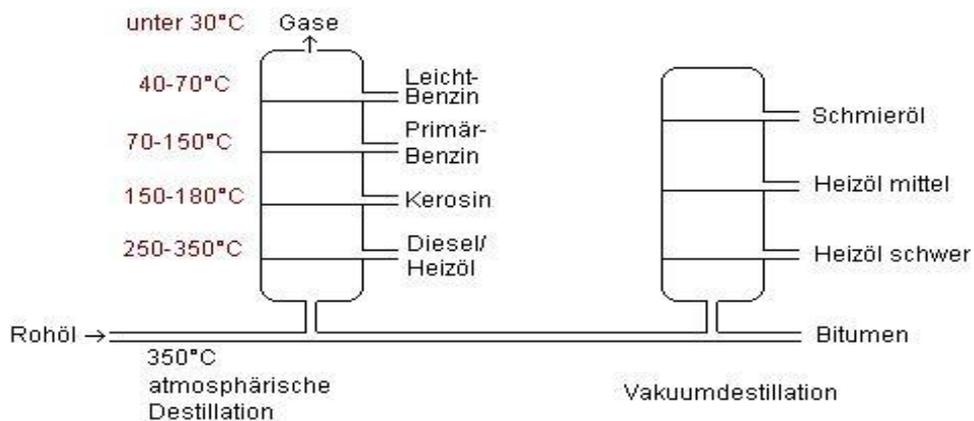


Abb. 1.2: destillative Auftrennung von Rohölen [35]

Tab. 1.1: Einteilung der Mineralöle in ihre Hauptfraktionen [35]

Fraktion	Mineralölprodukt	Kettenlänge
Gase	Permanente bzw. verflüssigbare Gase	C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>
Benzine	Fahrzeug- und Flugkraftstoffe	C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub>
Mitteldestillate	Heizöl, Diesel und Düsenkraftstoffe	C <sub>10</sub> - C <sub>22</sub>
Vakuumgasöle	Motoren- und Getriebeöle	C <sub>19</sub> - C <sub>90</sub>
Rückstände	Bitumen, Schwere Heizöle	

Bei der fraktionierten Destillation werden zuerst die kurz-kettigen, gasförmigen KW abgetrennt. Danach folgt, mit einem Siedebereich von 30 bis 350 °C, die Klasse der vor allem als Treibstoffe genutzten KW. Diese kann man, mit steigendem Siedebereich, wiederum in Treibstoffe für Ottomotoren (Benzine), Flug- und Dieselkraftstoffe einteilen.

Die Benzine (dies sind die Normal-, Super- und Superplus- Benzine) enthalten dabei die Reihe der Alkane von C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, und weisen nach [13] einen Siedebereich von 30 – 200°C auf. Sie unterscheiden sich voneinander wiederum im Aromaten- sowie Alkan- Anteil. Auch Alkene, Cycloalkane und aromatische Verbindungen (vorwiegend Xylol, Toluol und Ethylbenzol) sind zu einem geringen Teil enthalten. Die Qualität der Benzine wird unter anderem durch die sogenannte Oktanzahl charakterisiert. Diese ist ein Maß für die Klopfestigkeit von Treibstoffen und kann durch die Zugabe von Methyl-Tertiär-Butyl-Ether (MTBE) erhöht werden. Die Oktanzahl der Treibstoffe ist dabei abhängig von den Bestandteilen des Treibstoffgemisches. Verzweigte Alkane, Cycloalkane und aromatische Verbindungen führen allgemein zu einer höheren Klopfestigkeit, wobei hingegen Alkane mit zunehmender Kettenlänge zu einer Verminderung derselben führen.

Die Klasse der Flugtreibstoffe besteht laut [35] allgemein aus rund 50% an Alkanen und 20% an Cycloalkanen. Alkene kommen darin nicht vor. Jetfuel sowie Kerosin kann dann im jeweiligen Aromaten- Anteil unterschieden werden. Bei Jetfuel finden sich 10-20% an Aromaten, bei Kerosin bis zu 30%.

Auf die Klasse der Benzine bzw. Flugtreibstoffe folgen die sogenannten Mitteldestillate mit allgemein höheren Siedepunkten als bei den Benzinen. Die Mitteldestillate beinhalten hauptsächlich Kohlenwasserstoffe zwischen  $C_{10}$  und  $C_{22}$ . Die Hauptvertreter dieser Klasse sind die Dieselkraftstoffe sowie Heizöl Extra leicht. Sie bestehen dabei neben Alkanen aus Alkylbenzolen (10%) und Diaromaten (11%). Heizöl extra leicht enthält hauptsächlich gesättigte aliphatische Alkane und Cycloalkane, neben weiteren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. [35]

Im nächsten Schritt der Rohöl- Aufarbeitung folgt dann die Abtrennung von schwerem Heizöl sowie unterschiedlichen Schmierölen mittels der Vakuumdestillation. Der Siedebereich der Schmieröle liegt dabei zwischen  $330\text{ °C}$  und  $600\text{ °C}$ . Dies entspricht einer Kettenlänge von  $C_{19}$  bis  $C_{42}$ . Schmieröle bestehen zu einem hohen Anteil (rund 50%) aus Iso- Alkanen. Im Vergleich zu Heizöl extra leicht ist der Aromatengehalt gering. [42]

Als letztes wird dann mit noch höheren Siedepunkten die Klasse der Schweröle destillativ abgetrennt. Heizöl schwer weist Kettenlängen von  $C_{19}$ - $C_{90}$  auf. Aromaten sowie Heteroverbindungen sind dabei die Hauptbestandteile. Aliphatische KW kommen hingegen kaum darin vor. Ihre hohe Dichte und die dunkle Färbung verdankt diese Gruppe den ebenfalls enthaltenen Asphaltene. Aufgrund der hohen Viskosität dieser Schweröle können diese teilweise nur mehr in erwärmtem Zustand gepumpt werden. Der schlussendlich destillativ nicht abgetrennte Rückstand wird allgemein der Klasse der Bitumen zugerechnet.

### **1.3.2 Natürlicher Abbau der Mineralölkohlenwasserstoffe**

Den Boden kontaminierende MKW unterliegen nach [14] unter natürlichen Bedingungen den verschiedensten Abbauprozessen. Diese können allgemein mikrobieller, thermolytischer oder chemischer Natur sein, wobei sich diese Prozesse erst nach unterschiedlich langen Zeitspannen bemerkbar machen.

Gasförmige MKW ( $C_1$ -  $C_4$ ) werden dabei laut [14] nur von speziellen Bakterienstämmen abgebaut. Die meisten Bakterien bauen dagegen nur MKW mit einer Kettenlänge  $> C_{10}$  ab.

Der Grad des Abbaus ist allerdings nicht nur von der Kettenlänge, sondern auch von der Molekülstruktur abhängig. Aliphatische KW werden dabei allgemein besser abgebaut als cyclische. Isoalkane werden durch Mikroorganismen wiederum schlechter abgebaut als n-Alkane. Der Abbau kann durch mehrere Methylgruppen gänzlich verhindert sein. Weiters ist auch die Klasse der Isoprenoide gegen mikrobiologischen Abbau resistent. [14] Im Vergleich zu polyaromatisch kondensierten Kohlenwasserstoffen (PAK) werden nicht kondensierte Aromaten sehr gut abgebaut. Der Grad des Abbaus sinkt dabei mit der steigenden Anzahl an kondensierten Ringen. [13]

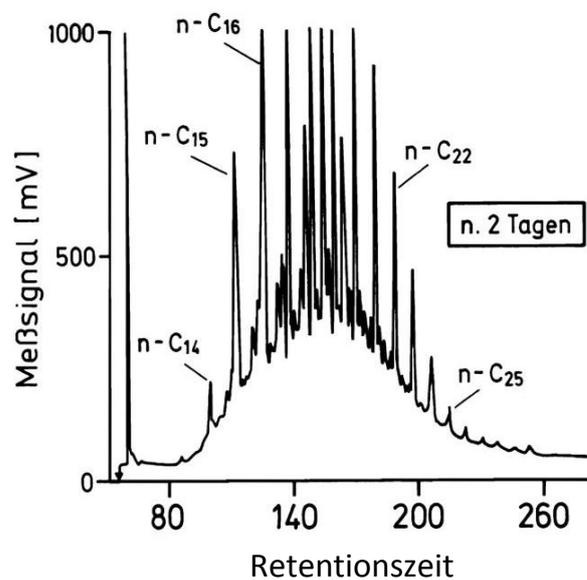


Abb. 1.3: Chromatogramm von Heizöl Extra leicht; noch kein Abbau eingesetzt [14]

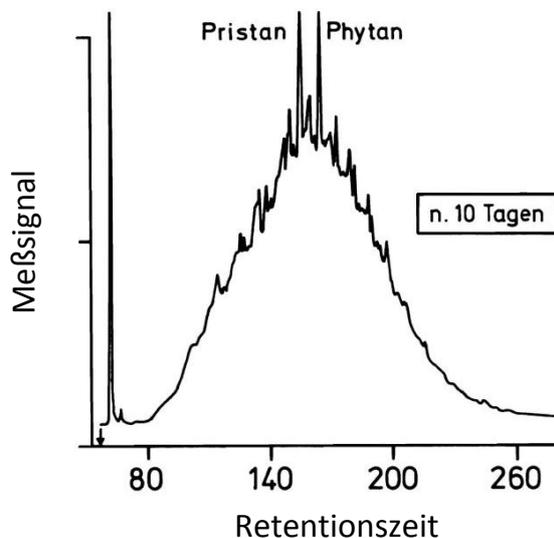


Abb. 1.4: Chromatogramm von Heizöl Extra leicht; n-Alkane bereits deutlich abgebaut [14]

In den Abb. 1.3 und 1.4 sind Chromatogramme von Heizöl Extra leicht, welches nach unterschiedlich langen Zeitspannen aus einem Boden extrahiert wurde, dargestellt. Das noch keinem Abbau unterworfenene Heizöl extra leicht (Abb. 1.3) zeigt dabei noch die charakteristischen, stark ausgeprägten n-Alkan- Peaks auf (Sägezahnmuster). Betrachtet man hingegen das Chromatogramm jenes Heizöls, welches bereits einem Abbau unterworfen war (Abb. 1.4), erkennt man den reduzierten Anteil den n-Alkane (wie auch der iso- Alkane) deutlich.

Um im Fall der Sanierung von MKW- Altlasten einen Nachweis über den (biologischen) Abbaugrad der MKW zu erhalten, wird häufig das Verhältnis von Phytan (2,6,10,14-Tetramethylhexadecane) und Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan), welche beide recht schlecht abgebaut werden, zu ihren jeweils benachbarten n-Alkanen verwendet. Bei noch nicht abgebauten Proben ist der Phytan- bzw. Pristan- Peak nicht von den Peaks der n-Alkane zu unterscheiden. Bei bereits abgebauten Proben treten sie aufgrund der reduzierten n-Alkan-Peaks deutlich hervor. [14]

## 1.4 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie baut auf dem Prinzip der frequenzabhängigen Absorption von Licht, welches durch eine Lichtquelle im Infrarotbereich emittiert und durch die Probenmoleküle geleitet wird, auf. Vergleiche dazu [41].

Durch Vergleich der Intensitäten der von der Quelle emittierten zu der nach Durchtritt der Probe am Detektor angekommenen Infrarotstrahlung können Information über die chemische Struktur der Probe gewonnen werden. Die bei der Infrarotspektroskopie verwendeten Wellenlängenbereiche der emittierten Infrarotstrahlung können in folgende drei Bereiche weiter unterteilt werden: fernes Infrarot im Bereich von  $650 - 10 \text{ cm}^{-1}$ , mittleres Infrarot im Bereich von  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$  und nahes Infrarot im Bereich von  $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  [41].

In der Infrarotspektroskopie wird oft an Stelle der Wellenlänge ( $\mu\text{m}$ ,  $\text{mm}$ , ...) die Wellenzahl verwendet, welche dem reziproken Wert der Wellenlänge mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen.

Die Wellenlänge ( $\lambda$ ) wie auch die Frequenz ( $\nu$ ) einer elektromagnetischen Strahlung ist zu deren Energie nach Gleichung (2) proportional [41].

$$E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

Im Strahlengang absorbieren in einem Infrarotspektrometer die Probenmoleküle frequenzabhängig das eingestrahlte Licht. Die von den Probenmolekülen dadurch aufgenommene Energie führt zur Anregung der jeweiligen Molekülschwingungen.

Die Anzahl dieser dadurch anregbaren, unterschiedlichen Molekülschwingungen, hängt davon ab, ob es sich um lineare bzw. nichtlineare Moleküle handelt. Es ergeben sich, entsprechend der Anzahl von Atomen ( $N$ ) im Probenmolekül,  $3N - 5$  mögliche unterschiedliche Schwingungen für lineare bzw.  $3N - 6$  mögliche unterschiedliche Schwingungen für nicht lineare Moleküle [41].

Die durch Infrarotstrahlung anregbaren Schwingungen können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- Valenzschwingungen → es tritt eine Änderung der Bindungslänge auf
  - Symmetrische
  - Asymmetrische
  
- Deformationsschwingungen → es tritt keine Änderung der Bindungslänge auf
  - Scherschwingungen
  - Pendelschwingungen
  - Torsionsschwingungen
  - Kippschwingungen

Die auftretenden Resonanzfrequenzen eines Probenmoleküls sind dabei von der Stärke der angeregten Bindungen sowie der Masse der bei den Schwingungen beteiligten Atome abhängig. Im Spektrum lokalisiert auftretende Schwingungen lassen Aussagen über Strukturelemente zu.

Die Voraussetzung für das Auftreten einer sogenannten infrarotaktiven Schwingung in einem Molekül ist ein veränderbares bzw. induziertes Dipolmoment durch die Schwingung. Moleküle, welche über kein veränderbares bzw. induzierbares Dipolmoment verfügen, gelten als IR- inaktiv [41].

Die Bestimmung der Konzentration des Analyten erfolgt über die Transmission. Dabei ist die Transmission  $T$  das Verhältnis zwischen der Intensität der monochromatischen Strahlung, welche ohne Vorhandensein einer Probe im Strahlengang des Infrarotspektrometers vom Detektor gemessen wird ( $I_0$ ), zu jener Intensität, die vom Detektor aufgezeichnet wird, wenn sich die Probe im Strahlengang befindet ( $I$ ).

Für eine Messzelle mit der Schichtdicke  $b$  und der Konzentration  $c$  der absorbierenden Moleküle, sowie dem substanzspezifischen Absorptionskoeffizienten  $a$  ergibt sich der folgende formelmäßige Zusammenhang (3).

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-abc} \quad (3)$$

Durch das Logarithmieren und Ersetzen des Ausdrucks  $\log \frac{I}{I_0}$  durch den Ausdruck der Absorption, erhält man aus (3) das Lambert-Beer'sche Gesetz (4).

$$A = \log \frac{I}{I_0} = abc \quad (4)$$

Heutzutage kommen fast ausschließlich nur mehr sogenannte Fourier- Transformations- Infrarotspektrometer zum Einsatz. Als Lichtquelle dient meist ein Globar, welcher Licht im entsprechenden IR- Bereich emittiert. Einen der Hauptteile eines FT-IR Gerätes stellt ein sogenanntes Interferometer dar. Ein Interferometer ist allgemein ein optischer Aufbau, der dazu dient, Lichtbündel (Wellen) aufzutrennen, sie räumlich gegeneinander zu verschieben und wieder zu überlagern. Das einfachste bekannte Interferometer ist dabei das Michelson- Interferometer. [30] bzw. [31]

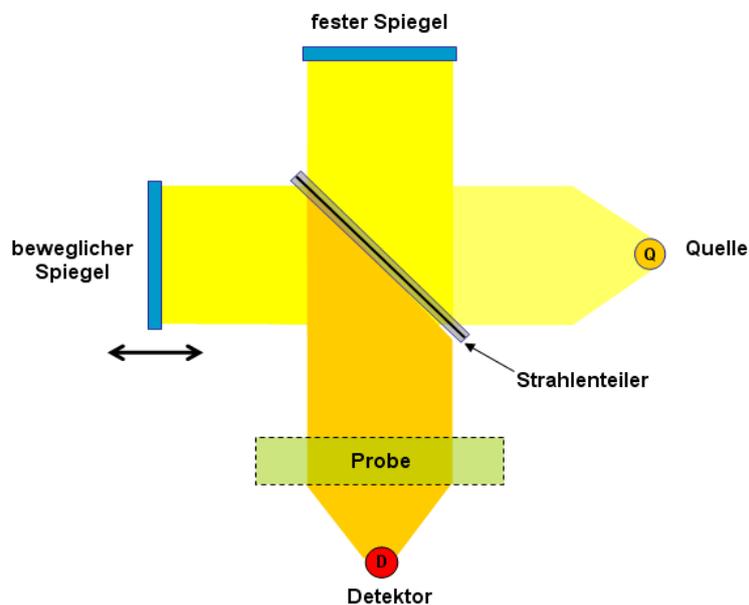


Abb. 1.5: Aufbau eines Interferometers [32]

Wie in Abb. 1.5 dargestellt, trifft das vom Globar emittierte polychromatische Licht bei Eintritt in das Interferometer auf einen Strahlenteiler, welcher das Licht in zwei Teile auftrennt. Die Hälfte der Strahlung trifft dabei auf einen beweglichen, die andere Hälfte auf einen feststehenden Spiegel. Zur Aufnahme des Spektrums wird der bewegliche Spiegel

ausgelenkt. Das an beiden Spiegeln reflektierte Licht wird dann am Strahlenteiler wieder vereinigt, wobei beide Teilbündel entsprechend der Position des beweglichen Spiegels über eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz verfügen [41].

Dadurch kommt es je nach Position des beweglichen Spiegels und der betrachteten Wellenlänge zur einer konstruktiven bzw. destruktiven Interferenz. Im Falle einer optischen Weglängendifferenz von Null überlagern sich beiden Wellen derart konstruktiv, dass sie sich verstärken. Entspricht die optische Weglängendifferenz hingegen genau einer halben Lichtwellenlänge (Spiegelverschiebung um eine Viertelwellenlänge), so erfolgt die Überlagerung destruktiv. Es kommt somit zur Auslöschung [41].

Zusätzlich addieren sich die Intensitäten der einzelnen Wellenlängen der polychromatischen Strahlung. Bei einer Retardierung (Spiegelauslenkung) von 0 sind beide Interferometerarme gleich lang. In diesem Punkt besitzen alle Wellen eine Phasendifferenz von Null und überlagern sich daher konstruktiv. Für zunehmende Spiegelwege unterscheiden sich die Phasendifferenzen der einzelnen Wellenlängen unterschiedlich stark, sie addieren sich nicht mehr zum Maximalwert. Siehe dazu Abb. 1.6. [30] bzw. [31]

Die am Detektor gemessene Intensität der Strahlung  $I_D$  ist, wie in Gleichung (5) dargestellt, von der Frequenz  $\nu$ , der Retardierung  $x$  sowie der Intensität der von der IR- Quelle abgegebenen Strahlung  $I_0$  abhängig. [41]

$$I_D = \frac{I_0}{2} (1 + \cos(2\pi\nu x)) \quad (5)$$

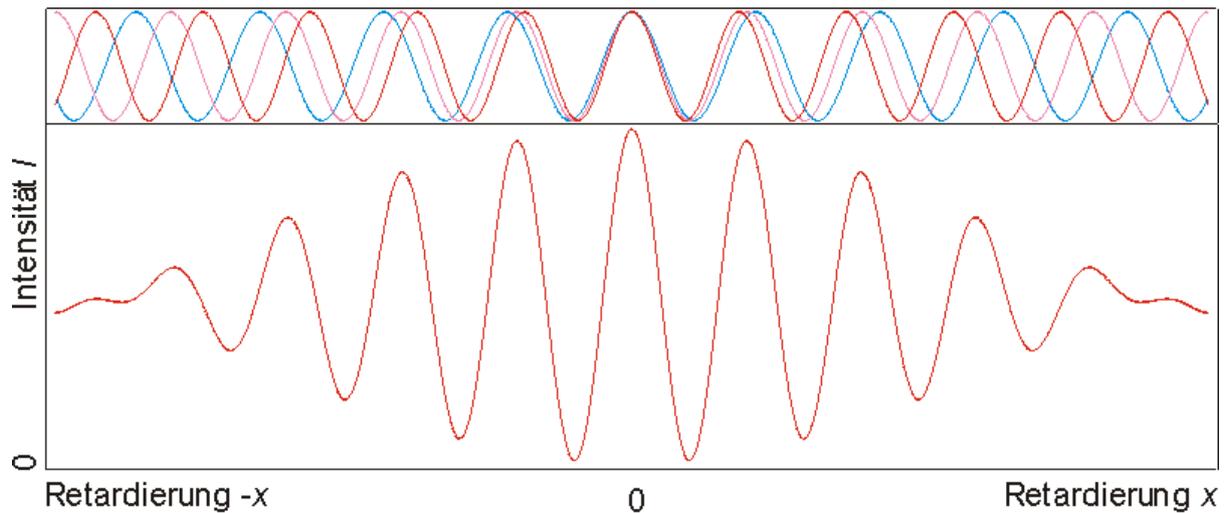


Abb. 1.6: polychromatische Interferenz [31]

Überlagert man alle Wellenlängen (Kontinuum) des an der Messung beteiligten Lichts, ergibt sich die vom Detektor erfasste Intensität in Form eines Interferogramms, wie in Abb. 1.7 dargestellt. Bei großen Spiegelverschiebungen sind die Phasen der einzelnen Wellenzüge nahezu gleichmäßig verteilt, sie addieren sich zu einem Mittelwert.

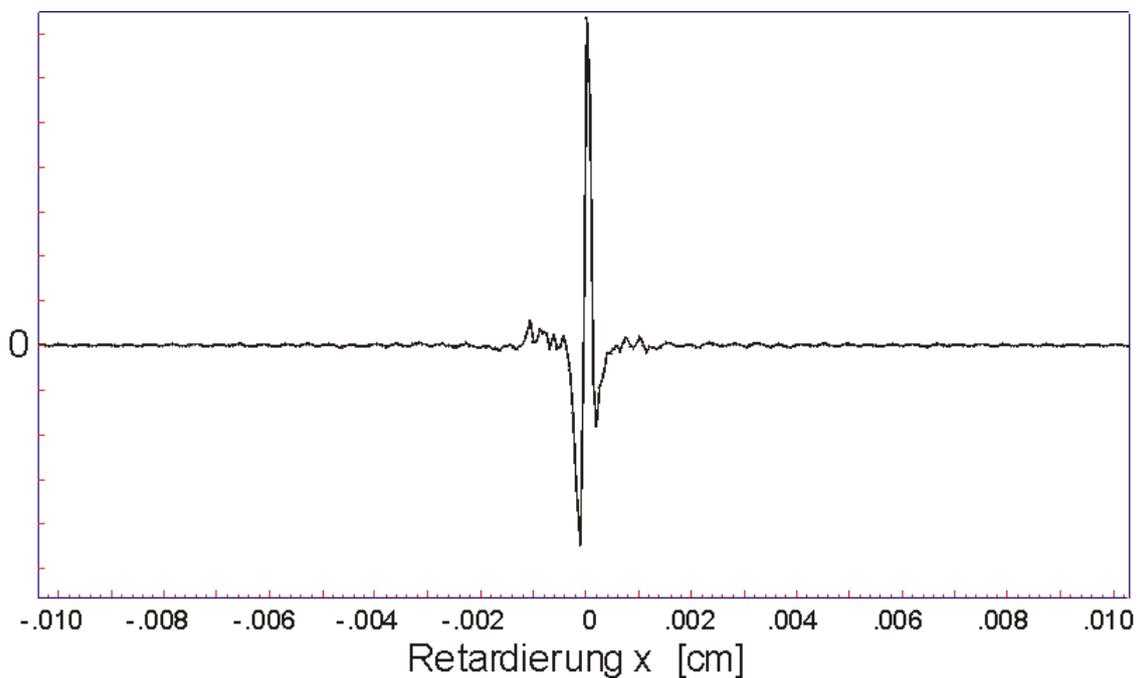


Abb. 1.7: Interferogramm [31]

Das gemessene Interferogramm ist die Summe der Interferogramme aller in das Spektrometer eingestrahlteten Wellenlängen. Theoretischen sollte bei äquivalent aufgebauten Interferometerarmen das erhaltene Interferogramm völlig symmetrisch zum

Nullpunkt des Spiegelwegs sein. Da sich jedoch unterschiedliche Wellen in optischen Bauteilen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ausbreiten, ergeben sich somit die im Interferogramm in Abb. 1.7 sichtbaren Asymmetrien. [31]

Durch eine mathematische Fouriertransformation des am Detektor gemessenen Signals erhält man schlussendlich ein nach der Wellenzahl aufgelöstes Spektrum. Die Fouriertransformation wird allgemein dazu verwendet, um für zeitabhängige Signale das Frequenzspektrum zu berechnen.

Dabei wird das am Detektor erfasste Signal, welches noch von der Spiegelauslenkung abhängig ist (sich also in einem „Ortsraum“ befindet), rechnerisch nach der Frequenz aufgelöst, also in einen „Frequenzraum“ transformiert. Dies lässt sich schematisch wie folgt (Abb. 1.8) darstellen. Dabei ist das berechnete Signal dann nur mehr von der Wellenlänge bzw. Frequenz des eingestrahlichten Lichts abhängig.

Bei einer konstanten Spiegelgeschwindigkeit ist das Fourierpaar der Retardierung bzw. Wellenzahl (cm bzw.  $\text{cm}^{-1}$ ) proportional zum Fourierpaar der Zeit bzw. Frequenz (s bzw.  $\text{s}^{-1}$ ). [41]

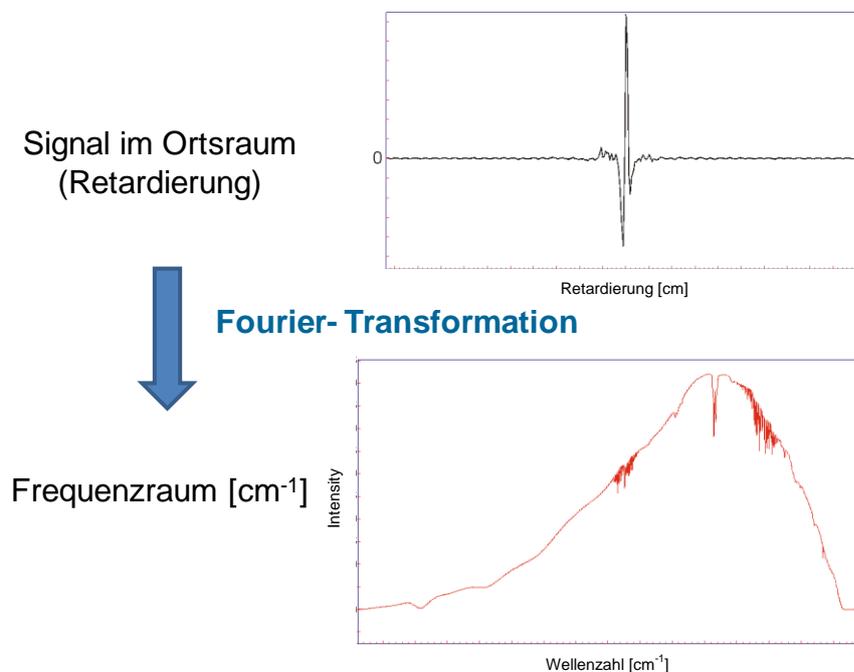


Abb. 1.8: Prinzip der Fouriertransformation

Somit lässt sich aus dem Interferogramm  $I(x)$  das Spektrum berechnen. In Abb. 1.9 ist das daraus resultierende, sogenannte Einkanalspektrum, welches die Energieverteilung der Lichtquelle und die Empfindlichkeit des Detektors beinhaltet, dargestellt.

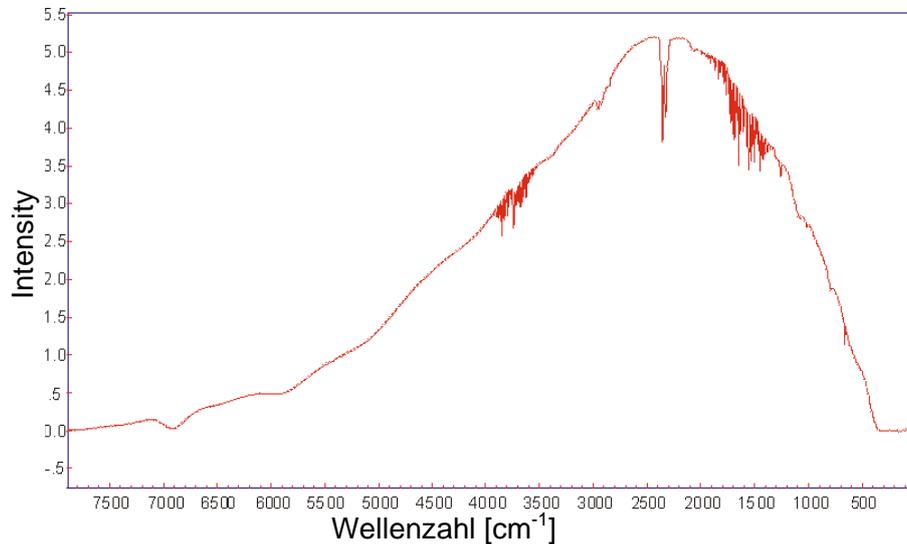


Abb. 1.9: Einkanalspektrum des Hintergrundes [31]

Das Absorptionsspektrum einer Probe berechnet sich dann durch Aufnahme des Einlinienspektrums des Hintergrundes (meist ist das das reine Lösungsmittel) und des Einstrahlspektrums der Probe. In Abb. 1.10 sind die beiden Einkanalspektren (Hintergrund und Probe), in Abb. 1.11 das schlussendlich aus diesen beiden Einkanalspektren nach Gleichung (4) errechnete Absorptionsspektrum der Probe dargestellt. [41]

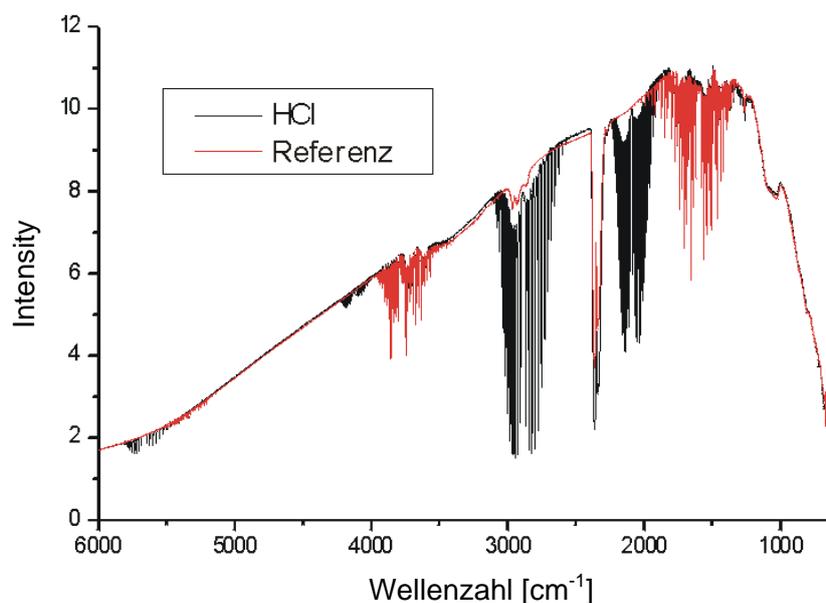


Abb. 1.10: Darstellung der beiden nach der Fouriertransformation erhaltenen Einkanalspektren [31]

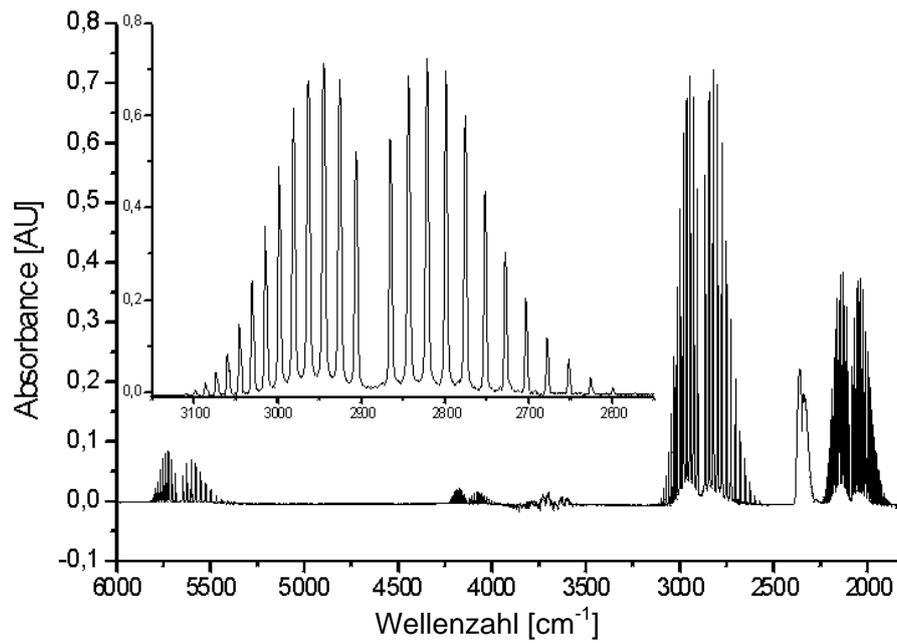


Abb. 1.11: Darstellung des Proben- Absorptionsspektrums, welches aus dem Einkanalspektrum des Hintergrundes und jenem der Probe nach (4) errechnet wird. Zu sehen sind die Rotationsschwingungsspektren von HCl ( $2800\text{ cm}^{-1}$ ) und DCI ( $2200\text{ cm}^{-1}$ ), deren erste Obertöne (HCl bei  $5600\text{ cm}^{-1}$  und DCI bei  $4400\text{ cm}^{-1}$ ) sowie Wasser- ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{CO}_2$ -Banden ( $2300\text{ cm}^{-1}$ ). [31]

## 1.5 Quantenkaskadenlaser

Die Quantenkaskadenlaser stellen eine noch recht junge Entwicklung im Bereich der Laser dar. Sie gehören zur Gruppe der Halbleiterlaser und emittieren Licht in jenem Wellenlängenbereich, welcher zum mittleren- bzw. fernen Infrarot gezählt wird [8]. Somit stellen diese, auch QCL genannten, Laser, die ersten dar, welche man als Quellen im Bereich der Infrarotspektroskopie verwenden kann.

Bei Quantenkaskadenlasern ist die Wellenlänge der emittierten Strahlung von der im Herstellungsprozess „beliebig“ einstellbaren Dicke der Schichten der verwendeten Halbleitermaterialien abhängig. Bei herkömmlichen Lasern wird die emittierte Lichtwellenlänge hingegen von der Bandlücke der verwendeten Halbleiter bestimmt.

Der Grund dafür liegt im Bereich der Intersubband- Übergänge. Diese finden bei den unipolaren QCL alleine im Leitungsband statt, während die Elektronenübergänge bei den herkömmlichen Halbleiter- Diodenlasern zwischen Leitungs- und Valenzband, welche durch eine Bandlücke getrennt sind, erfolgen [16].

Die Technik der QCL basiert auf einer bereits 1971 von Kazarinov und Suris [17] aufgestellten Theorie, welche jedoch erst in den Neunzigern durch Jerome Faist [18] praktisch bewiesen wurde.

In Abb. 1.12 ist die Funktionsweise eines Quantenkaskadenlasers schematisch dargestellt. Es zeigt die periodische Wiederholung von aktiven- und sogenannten Injektor- Bereichen. In den aktiven Bereichen werden durch Elektronenübergänge Photonen emittiert. Anschließend werden diese für die Übergänge verwendeten Elektronen in den Injektorbereichen gesammelt und in der nächsten aktiven Zone wieder für einen weiteren Übergang verwendet. Senkrecht zu den Quantenschichten wird dabei eine Spannung angelegt [16].

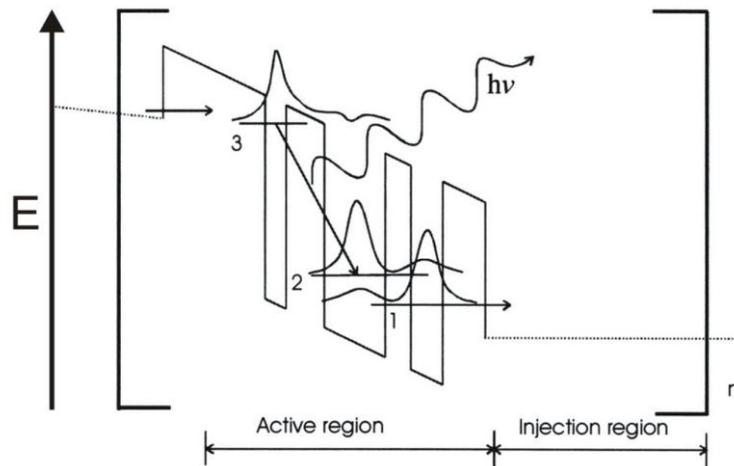


Abb. 1.12: Schema eines Quantenkaskadenlasers [16]

In der Emissionszone eines QCL- Lasers findet man allgemein drei unterschiedliche Besetzungsniveaus, wobei das Energieniveau Nr. 3 der Abb. 1.12 mit mehr Elektronen besetzt ist als Niveau Nr. 2. Es werden von der vorhergehenden Injektionsschicht (nicht in der Abbildung dargestellt) Elektronen in das Energieniveau Nr. 3 injiziert. Danach kommt es zum Übergang von Elektronen von diesem auf das darunterliegende, 2. Energieniveau, wobei Photonen emittiert werden. Die Frequenz dieser Photonen ist dabei vom Energieabstand der beiden Niveaus abhängig. Damit das Energieniveau Nr. 3 mit mehr Elektronen als Niveau Nr. 2 besetzt ist (es also zu einer Besetzungsinversion kommt), entspricht die Energiedifferenz zwischen dem Niveau Nr. 1 und 2 genau der Energie einer Gitterschwingung. Ist das der Fall, ist die Energieabgabe begünstigt und es befinden sich kaum Elektronen im Niveau Nr. 2. Somit bleibt eine Besetzungsinversion aufrecht. Tritt ein Elektron dann in die nächste Injektorregion ein, steht es in der nächsten Emissionszone wiederum für die Emission eines weiteren Photons zur Verfügung. [8] bzw. [16]

In einem Quantenkaskadenlaser sind normalerweise zwischen 20 und 30 solcher aktiven Schichten zu finden, wobei sich jede Schicht dabei auf einem jeweils geringeren Energieniveau befindet. Durch diesen Umstand wird ein Kaskadeneffekt hervorgerufen, bei welchem durch Elektronenübergänge Photonen emittiert werden. Der Aufbau dieser molekularen Schichten erfolgt mittels einer am Bell Institut entwickelten Methode, der „Molecular Beam Epitaxy“, bei welcher die gesamte Halbleiterstruktur durch molekulares Kristallwachstum erzeugt wird. [19]

Durch die Veränderung der Schichtdicken der Halbleiterschichten (typischerweise bestehen diese aus Gallium-Arsenid / Gallium-Aluminium-Arsenid) kann die Wellenlänge der emittierten Strahlung gezielt eingestellt werden [20].

Im MKW- Analysator („Eracheck“) der Firma QuantaRed Technologies kommt ein Quantenkaskadenlaser zum Einsatz, welcher bei einer Wellenzahl von rund  $1375\text{ cm}^{-1}$  emittiert. Die Linienbreite dieser Emission liegt bei rund  $1,5\text{ cm}^{-1}$ . Die Emissions-Wellenzahl entspricht dabei genau der Anregungsfrequenz der in MKW auftretenden symmetrischen Deformationsschwingung von  $\text{CH}_3$  Gruppen.

In den letzten Jahren wurden Versuche unternommen, durchstimmbare Quantenkaskadenlaser zu entwickeln. Diese Laser sollen im Bereich des mittleren Infrarots in einem größeren, von außen bestimmbar, Bereich Strahlung emittieren können. Dies würde den großen Vorteil mit sich bringen, dass in Zukunft die Absorptionsbanden unterschiedlicher Frequenzbereiche in der Infrarotspektroskopie mit nur einem Laser angeregt werden könnten.

Im Fall der Weiterentwicklung des „Erachecks“ würde dies bedeuten, dass man die Absorptionsbanden von MKW im kompletten Bereich von  $1600$  bis  $1350\text{ cm}^{-1}$  erfassen könnte. [8] Ein Schritt in diese Richtung wurde im Rahmen dieser Arbeit vorweggenommen, Untersuchungen hierzu wurden in Kapitel 3.2 durchgeführt.

## 1.6 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie stellt ein physikalisch chemisches Trennverfahren dar, bei welchem die Proben durch unterschiedlich stark ausgeprägte Verteilungen ihrer Analyten zwischen einer stationären und einer mobilen Phase aufgetrennt werden [21].

Als mobile Phase wird dabei ein inertes Gas (z.B. Stickstoff oder Helium) verwendet, welches durch bzw. über die stationäre Phase strömt und so für den Transport der aufzutrennenden Proben sorgt. Als stationäre Phase kommen meist immobilisierte Feststoffe bzw. Flüssigkeiten zum Einsatz.

Die Gaschromatographie ist nach [22] für jene Stoffe geeignet, welche in jenem Temperaturbereich, in dem die GC betrieben wird, einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen.

Gaschromatographische Trennverfahren werden normalerweise anhand der verwendeten Trennsäulen eingeteilt. Man unterscheidet dabei zwischen gepackten Säulen mit einigen Millimetern Innendurchmesser und Säulenlängen im Bereich von 2 bis 4 Metern und Kapillarsäulen, welche bis zu 60 m lang sind, und Innendurchmesser von maximal 0,50 mm aufweisen. [22]

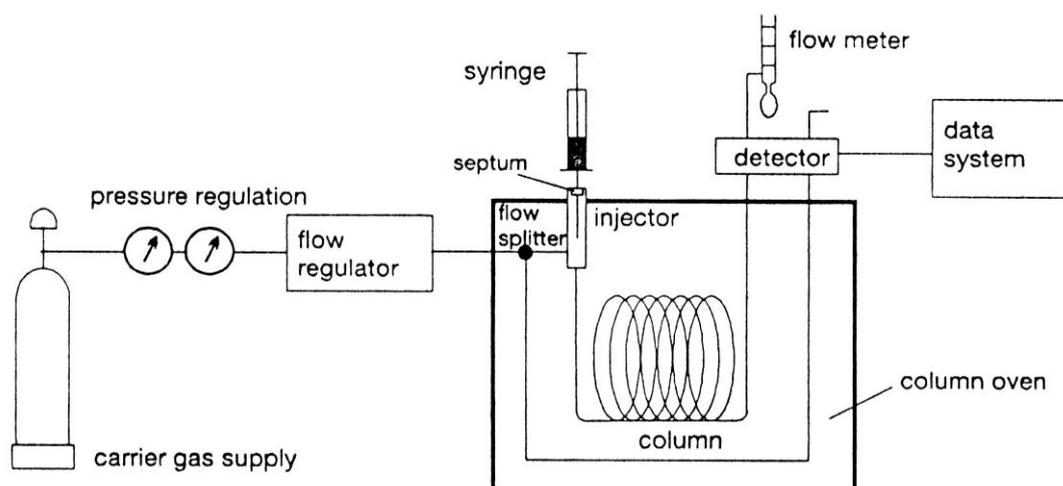


Abb. 1.13: Bauteile eines Gaschromatographen [23]

In der Abb. 1.13 sind die Hauptbestandteile eines gaschromatographischen Analysesystems, wie es auch zur MKW- Analytik Verwendung findet, dargestellt.

Der Gasstrom gelangt dabei über den Injektor in die Trennsäule. Die Probe wird ebenfalls über ein Injektionssystem in die Säule geleitet. Nach der Probenaufbringung kommt es zur Wechselwirkung des Analyten mit der Säule. Aufgrund dessen eluieren die nun voneinander getrennten Probensubstanzen unterschiedlich schnell aus der Säule; es ergeben sich somit unterschiedliche Retentionszeiten. Die Säule befindet sich dabei in einem temperaturkontrollierten Ofen. [23]

Die am weitesten verbreiteten Trennsäulen sind die Kapillarsäulen. Ein wichtiges Merkmal ist dabei die Polarität der verwendeten stationären Phase. Zu den unpolaren Phasen zählen Siloxane, deren Seitengruppen methyliert sind. Hierbei wird der Analyt über Van-der Waals Kräfte zurückgehalten. Sind zusätzliche Cyanophasen am Siloxangerüst vorhanden, wird die stationäre Phase polarer und es treten Dipol-Dipol Wechselwirkungen auf. Das Trägergas ist dabei ausschließlich für den Transport des Analyten durch die Trennsäule verantwortlich. [23]

Nach durchwandern der Säule treffen die nun aufgetrennten Stoffe auf einen Detektor, welcher je nach Einsatzbereich der GC von unterschiedlicher Natur sein kann. Es wird dabei allgemein aber immer eine charakteristische Stoffeigenschaft des Eluats in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Der Flammenionisations- Detektor (FID) ist der in der Praxis am öftesten eingesetzte. Die durch die Säule aufgetrennten Stoffe werden dabei in einer Luft/Wasserstoff- Flamme verbrannt bzw. ionisiert. Die dabei entstehenden Molekülfragmente reagieren mit Sauerstoff dann zu positiv geladenen Ionen, nach folgendem Schema:



Die positiven Ionen werden daraufhin von der negativ geladenen Elektrode angezogen. Daher fließt ein messbarer Strom, welcher schlussendlich gemessen und ausgewertet wird.

All jene Kohlenstoffatome, welche nicht mit Heteroatomen substituiert sind, tragen laut [21] in gleicher Stärke zum Signal bei. Im Fall von Sauerstoffatomen im Kohlenwasserstoffgerüst ist die Oxidation erschwert bzw. unmöglich und der resultierende Strom wird dadurch geringer. Sind Carbonylkohlenstoffatome, wie sie z.B. in Formaldehyd oder organischen Säuren vorkommen, vorhanden, kommt es zu keiner Oxidation. Daher sind diese Substanzen mittels des FID nicht erfassbar.

Zur grafischen Darstellung dieser Daten wird die Stärke des Detektorsignals gegen die Retentionszeit  $t_R$  aufgetragen. Damit erhält man ein sogenanntes Chromatogramm.

Chromatogramme liefern dabei qualitative wie auch quantitative Informationen. Zur Quantifizierung werden die Peakflächen bzw. auch deren Höhen verwendet. Mithilfe der Retentionszeit kann wiederum die Identifizierung der Einzelbestandteile des ursprünglich aufgegebenen Probengemisches erfolgen. Dies geschieht meist durch den Vergleich mit Standardsubstanzen, welche über im gegebenen Trennsystem bekannte Retentionszeiten verfügen.

## 1.7 Bestimmung von MKW im Boden

### 1.7.1 Eigenschaften von Böden und daraus resultierende Aufarbeitungsschritte

Böden sind allgemein recht unterschiedlich aufgebaut. Es liegt ihnen aber meist eine poröse Grundstruktur zugrunde.

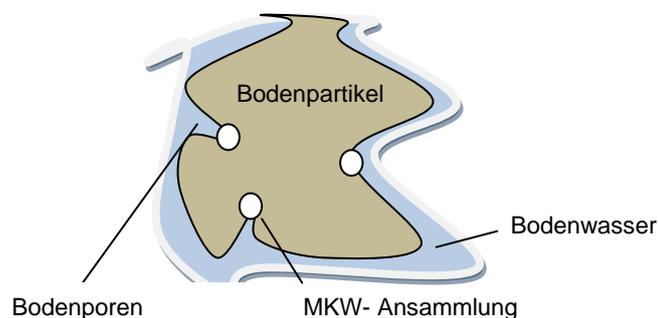


Abb. 1.14: Darstellung eines feldfrischen Bodenpartikels [8]

In Abb. 1.14 ist ein Bodenpartikel, welcher aus einem mit Mineralölkohlenwasserstoffen verunreinigten Boden entnommen wurde, dargestellt. Die MKW werden dabei bevorzugt innerhalb der Bodenporen adsorbiert. Ab einem entsprechenden Feuchtegehalt des Bodens wird der Partikel von einem stetigen Wasserfilm (Hydrathülle) umschlossen.

Daher übt der Wassergehalt des Bodens einen maßgeblichen Einfluss auf die Extraktionsausbeute aus. Apolare Extraktionsmittel, welche prinzipiell für die Extraktion von Kohlenwasserstoffen gut geeignet sind, können aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften die Hydrathülle oftmals nicht durchdringen. Dieser Umstand hat Minderbefunde zur Folge.

Daraus folgt bei feuchten Böden der Bedarf, diese vor dem Extraktionsschritt entweder einer Trocknung zu unterziehen oder ein auf die Problemstellung angepasstes Extraktionsmittelgemisch zu verwenden.

Hierzu gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Chemische Trocknung des Bodens: Wasserentzug mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{MgSO}_4$  vor der Extraktion.
2. Verwendung eines zusätzlichen Lösungsvermittlers neben dem eigentlichen apolaren Extraktionsmittel in Form eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels. Aufgrund der höheren Polarität von z.B. Aceton kann dieses besser in die mit Wasser benetzten Poren vordringen und als lösungsvermittelnde Transferphase zwischen den MKW und dem apolaren Extraktionsmittel dienen. Vor der eigentlichen Messung muss dieser Lösungsvermittler aus dem Extrakt abgetrennt werden.

Trocknungsmethoden, welche auf der Zufuhr von Wärme basieren, bringen den nachteiligen Effekt mit sich, dass dadurch auch leichtflüchtige KW entfernt und so Minderbefunde erhalten werden.

Böden enthalten neben den mineralischen Hauptbestandteilen weiters bis zu 20% sogenannter Huminstoffe. Huminstoffe sind laut [36] makromolekulare Stoffe des Humusbodens mit einer sehr uneinheitlichen Struktur. Sie gelten dabei als dunkel gefärbtes Aufbauprodukt der Materie toter Lebewesen und besitzen als Kernbestandteile häufig eine Benzol-, Indol-, Pyrrol-, Naphtalin-, Pyridin-, Chinolin- oder Furangruppe, welche über Brücken mit Seitengruppen verbunden ist. Als Seitengruppen kommen meist Carboxy-, Carbonyl-, Amino-, oder Hydroxygruppen vor. Die genauen chemischen Zusammensetzungen können aber von Ort zu Ort und auch jahreszeitabhängig schwanken und lassen sich daher nur statistisch beschreiben. [37]

Huminstoffe werden infolge der Extraktion der MKW aus dem Boden zum Teil mit extrahiert. Auch wenn es sich hierbei nur um geringe Mengen handelt, müssen diese Begleitstoffe vor der eigentlichen Bestimmung der MKW- Konzentration abgetrennt werden. Dies kann zum Beispiel durch eine Filtration des Extraktes mit Florisil erfolgen.

## 1.7.2 MKW Analytik

Zur Bestimmung der MKW- Konzentrationen von mit Mineralölen belasteten Böden stehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung. Für eine unspezifische Summenquantifizierung kommen häufig gravimetrische Methoden oder auch IR- Methoden zur Anwendung. Dabei ist es nicht relevant, welche MKW zur Gesamtkonzentration beitragen, sondern nur, wie hoch diese in Summe ist.

Durch gaschromatographische Verfahren gekoppelt mit selektiven Detektoren (z.B. FID) sind auch qualitativ- quantitative Ergebnisse zugänglich. [38]

Die unspezifischen, rein quantitativen Methoden kommen hauptsächlich in jenen Fällen zum Einsatz, in denen nachzuweisen ist, ob eine Bodenkontamination vorliegt oder nicht. Dies kann zum Beispiel für die Entscheidung, ob bzw. wie das Bodenmaterial zu entsorgen ist (z.B. bei aufgelassenen Tanklagern oder dgl.), von Interesse sein. Welche Arten von MKW dabei im Boden zu finden sind, wird bei diesen Fragestellungen oft nur eine untergeordnete Rolle spielen.

In der Folge wird der aktuelle Stand der Normen bzw. Standards in der MKW Analytik behandelt. Die Übersicht umfasst dabei die im europäischen Raum gängigen Verfahren.

In der Vergangenheit wurde laut [24] die in der DIN 38409-H18 zw. ISO 11046 normierte („H18“) Methode zur Bestimmung von MKW im Boden angewandt. Dabei kam als flüssiges Extraktionsmittel das ozonschichtschädigende Frigen Trichlorfluorethan zum Einsatz. Dessen Verwendung ist in Österreich und Deutschland wegen seiner umweltschädigenden Wirkung allerdings nicht mehr möglich. Die darin extrahierten MKW wurden mittels der IR- Spektrometrie vermessen und die Flächen von in der Norm genannten, spezifischen Peaks aufaddiert. Aufgrund der recht kurzen Analysendauer und der Möglichkeit, die dafür nötigen Geräte auch portabel auszuführen, ist das „H18“ Verfahren in der Praxis immer noch für (interne) Kontrollzwecke im Einsatz.

Seit dem September 2004 ist für die Bestimmung von MKW im Boden die europaweite Norm EN 14039 „Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung des Gehalts an

Kohlenwasserstoffen von C<sub>10</sub> bis C<sub>40</sub> mittels Gaschromatographie“ [25] maßgebend. Diese Norm hat auch den Status einer ÖNORM. Die internationale ISO 16703 „Soil Quality – Determination of mineral oil content by gas chromatography“ [2] ist zu dieser äquivalent.

In der in Österreich aktuell gültigen Deponieverordnung aus dem Jahre 2008 [45] ist die ÖN EN 14039 auch gesetzlich verankert. So wird zur Bestimmung des KW- Index von Abfällen die Anwendung dieser Norm gefordert.

Die gegenständlichen Normen beziehen sich dabei auf einen Konzentrationsbereich von 100 bis 10.000 mg Kohlenwasserstoffen je kg Trockenmasse des Bodens. Für Konzentrationen unterhalb von 100 mg/kg sind höhere Probemengen erforderlich.

Für Proben mit einem hohen Anteil an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen können alternativ auch gravimetrische Verfahren, welche auf der Verdampfung des Extraktionsmittels nach der Extraktion beruhen (wie z.B. jenes nach der EN 14345), verwendet werden (siehe Abb. 1.15). Dieser Anteil ist vor der Analyse meist jedoch unbekannt bzw. nur über eine gaschromatographische Vergleichsanalyse bestimmbar.

In Abb. 1.15 sind die theoretischen Erfassungsbereiche unterschiedlicher MKW-Analysenverfahren sowie die jeweiligen Masseausbeuten (in w%) von drei unterschiedlich schweren Rohölen in den jeweiligen Siedefractionen (im Rahmen der destillativen Auftrennung) nach [46] dargestellt. Man erkennt dabei, dass durch eine Bestimmung der MKW- Konzentration laut der ISO 16703 mittels der Gaschromatographie nur die Fraktionen in einem Siedebereich von rund 180 °C - dies entspricht dem Siedepunkt von n-Dekan (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>), der unteren Integrationsgrenze in den Chromatogrammen - bis rund 525 °C - dies entspricht dem Siedepunkt von n-Tetracontan (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>), der oberen Integrationsgrenze in den Chromatogrammen - Beachtung finden, was abhängig vom jeweils eingesetzten Rohöl zu einem Unterbefund führen kann. Vor allem fällt dies bei sehr „leichten“ Rohölen mit einem hohen Anteil an kurzkettigen, leichtflüchtigen Verbindungen wie z.B. dem dargestellten Algerian Condensat mit einem API- Index von 68,7 ins Gewicht. Hingegen werden bei der Analytik über eine auf der Infrarotspektroskopie basierenden Methode prinzipiell die MKW aller Siedebereiche, exklusive den sehr flüchtigen gasförmigen Anteilen, erfasst.

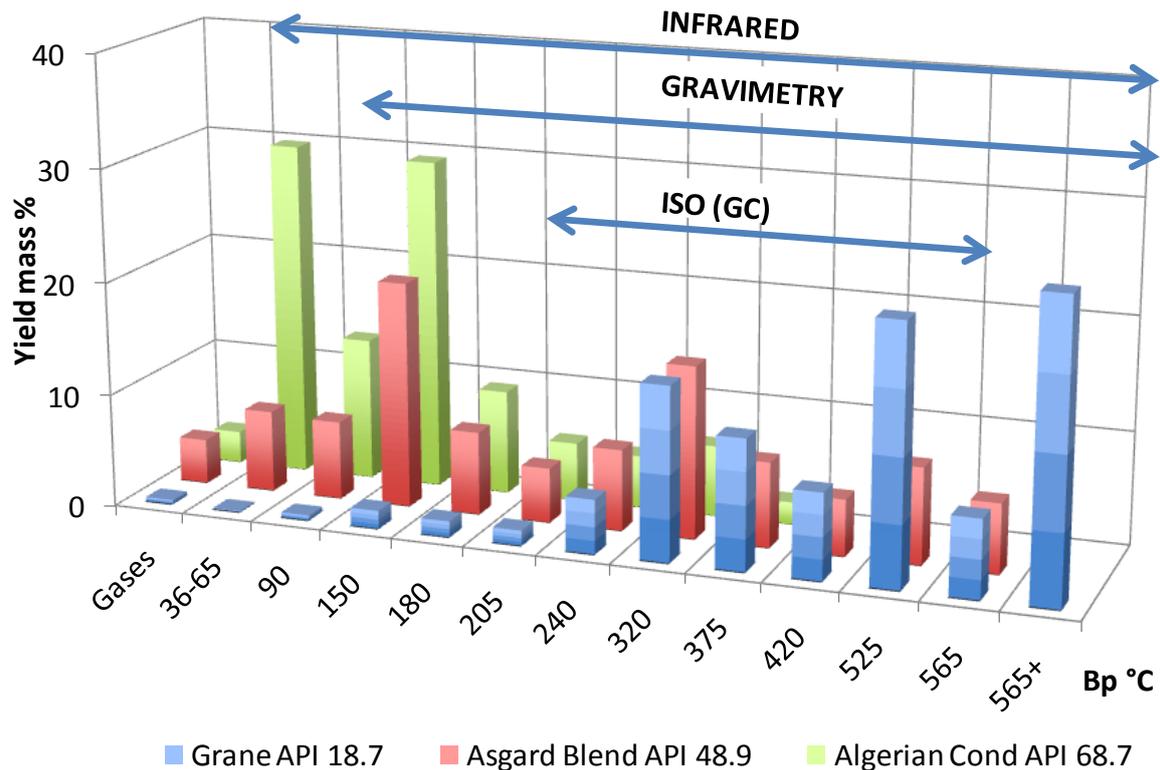


Abb. 1.15: Darstellung der Erfassungsbereiche unterschiedlicher MKW- Analyseverfahren [46]

Dieser Arbeit liegt großteils das in der ÖNORM EN 14039 [25] bzw. DIN ISO 16703 [2] normierte Extraktionsverfahren zugrunde, welches jedoch von der Firma QuantaRed Technologies hinsichtlich des Extraktionsmittels – im Rahmen der Norm – abgeändert wurde. Daher sei der in der Norm beschriebene Analysenablauf in Folge näher ausgeführt.

Analyseablauf gemäß der ÖN EN 14039 bzw. DIN ISO 16703 zur Bestimmung der KW-Konzentration in Feststoffen:

Mit diesem Verfahren werden definitionsgemäß all jene Verbindungen als Kohlenwasserstoffe erfasst,

- die mit dem Extraktionsmittelgemisch Aceton/n-Heptan aus der Bodenprobe extrahierbar sind,
- die bei der Reinigung des Extrakts nicht an Florisil adsorbiert werden,
- deren Retentionszeiten im Gaschromatogramm auf unpolaren Kapillarsäulen zwischen Decan (C<sub>10</sub>) und Tetracontan (C<sub>40</sub>) liegen und
- die mit einem Flammenionisationsdetektor erfasst werden.

Die durch dieses Verfahren ermittelte MKW- Konzentration stellt somit einen methodendefinierten Wert dar. Mit dieser Norm werden definitionsgemäß alle n-Alkane zwischen C<sub>10</sub> und C<sub>40</sub> erfasst. Der dafür zu berücksichtigende Retentionszeitbereich ist im Rahmen der Probenvorbereitung durch entsprechende Markersubstanzen zu markieren (durch Zugabe von n-Decan und n-Tetracontan). Demzufolge werden auch alle Isoalkane, Cycloalkane, Alkylbenzene sowie Alkylnapthalene, welche in diesem Retentionszeitbereich eluieren, mitberücksichtigt. Keine Berücksichtigung finden hingegen MKW mit einer Retentionszeit kleiner als der von n-Decan bzw. MKW mit einer Retentionszeit größer als der von n-Tetracontan. [25]

Für MKW mit einem hohen Anteil an kurzkettigen KW mit einer Kettenlänge unter C<sub>10</sub>, sowie für hochsiedende KW mit einer Kettenlänge größer als C<sub>40</sub> , ist diese Norm daher nicht anwendbar.

Das Fließschema in Abb. 1.16 zeigt die in der ÖN EN 14039 [25] bzw. DIN ISO 16703 [2] beschriebene Vorgehensweise, inklusive den in der Norm beschriebenen möglichen Alternativen.

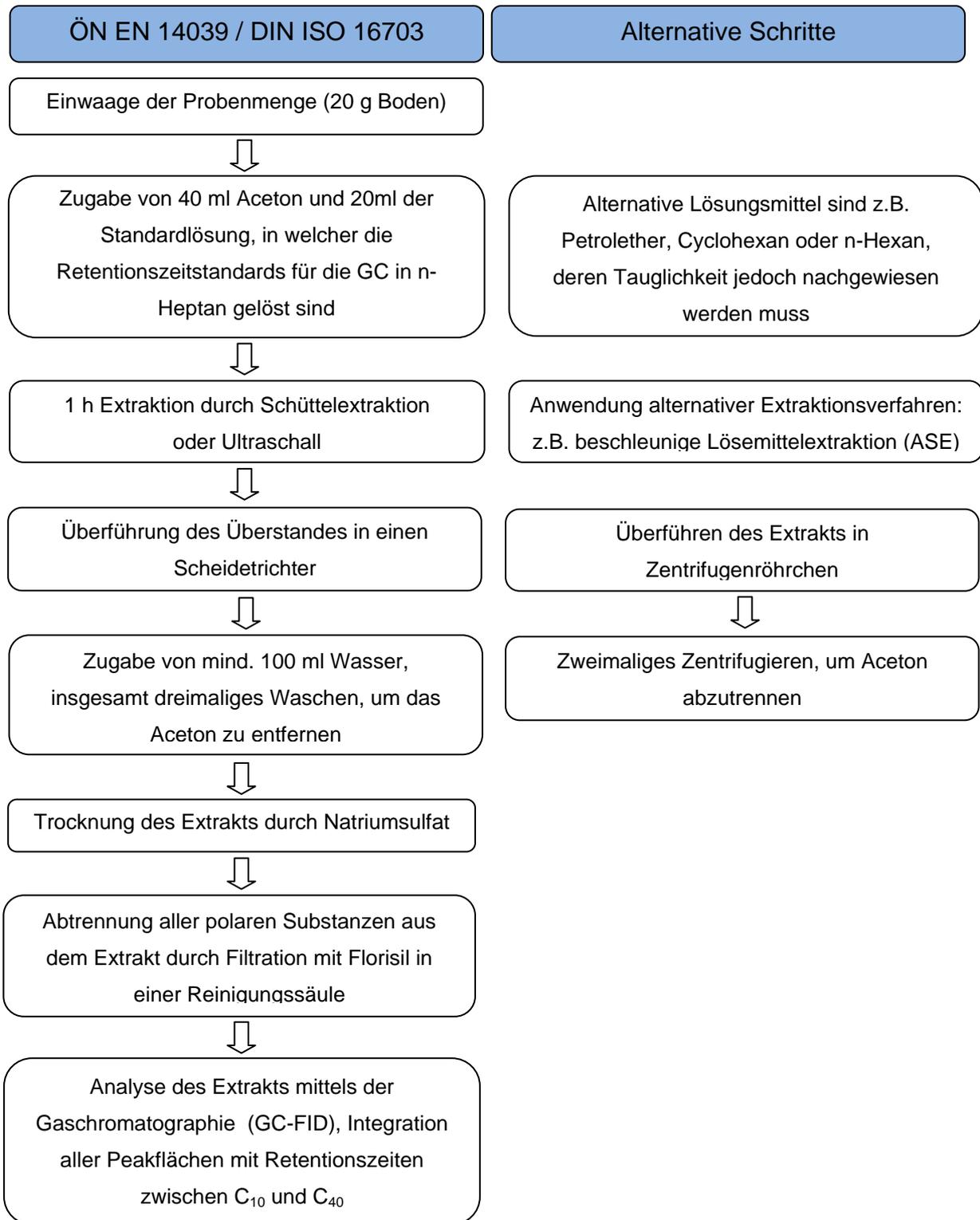


Abb. 1.16: Analysenablauf gemäß ÖN EN 14039 [25] bzw. DIN ISO 16703 [2]

Gemäß der ÖN EN 14039 [25] wird der Analysenablauf - wie auch in [8] dargestellt - dabei im Detail wie folgt normiert:

20g Bodenmasse werden von der homogenisierten Erdprobe entnommen und auf 0,1 g genau in einem Glasextraktionsgefäß vorgelegt. Anschließend werden 40 ml Aceton als Extraktionsmittel zugegeben. Aceton hat dabei die Aufgabe, aufgrund seiner polaren Eigenschaften zwischen dem im Boden eventuell noch enthaltenen Wasser und der organischen Phase als Lösungsvermittler zu dienen.

Danach werden 20 ml der Standardlösung für die Retentionszeiten von C<sub>10</sub> und C<sub>40</sub> zugefügt. Diese Standardlösung für den Retentionszeitbereich (in der Norm auch als RTW-Standardlösung bezeichnet) ist ein definiertes Gemisch aus dem apolaren Lösungsmittel n-Heptan mit Decan und Tetracontan.

Aufgabe dieser beiden Substanzen ist es, bei der Auswertung des Chromatogramms in diesem die Grenzen des Integrationsbereiches anzuzeigen. Als alternative Lösungsmittel können laut Norm neben n-Heptan auch Cyclohexan, Petrolether sowie n-Hexan eingesetzt werden. Dies jedoch nur, sofern deren Eignung für die Extraktion des vorgelegten MKWs im Vorfeld nachgewiesen wird.

Nach Zugabe der Lösungsmittel (in Summe 60ml) wird die Probe dann durch einstündiges Schütteln bzw. einstündige Ultraschallbehandlung extrahiert. Nach der Extraktion wird der Probenlösung (für rund 60 Sekunden) Zeit gegeben, um die darin enthaltenen Feststoffe wieder absetzen zu lassen. Danach wird der über der Bodenphase stehende Überstand, in welchem sich nun alle MKW befinden sollten, nach Möglichkeit vollständig in einen entsprechend großen Scheidetrichter überführt.

Das zugegebene Aceton muss nun aus dem Lösungsmittelgemisch abgetrennt werden. Hierzu wird für drei Mal mit mindestens 100 ml Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Schlussendlich wird der Überstand (die organische n-Heptanphase) weiterverwendet.

Um diesen Schritt zu umgehen, wäre alternativ laut Norm auch eine Abtrennung der wässrigen Phase durch Zentrifugieren erlaubt.

Im nächsten Schritt wird die organische Phase dann in einem geeigneten Gefäß gesammelt und mit Natriumsulfat versetzt.

Für die weitere Aufarbeitung werden von diesem Extrakt dann 10 ml auf eine mit 2g Florisil gefüllte Glassäule aufgebracht und abfiltriert. Durch diesen auch als Clean- Up Schritt bezeichneten Vorgang kommt es zur möglichst vollständigen Abtrennung aller im Extrakt befindlichen polaren Verbindungen. Dabei kann es sich zum Beispiel um polare Huminstoffe, welche ebenfalls aus der Bodenmatrix extrahiert wurden, handeln.

Alternativ wird durch die Norm auch die Möglichkeit eingeräumt, die Trocknung mit Natriumsulfat gleichzeitig mit der Adsorption an Florisil in der Glassäule durchzuführen. Hierzu wird das in einer Glassäule vorgelegte Florisil einfach mit 2g Natriumsulfat überschichtet und danach der Überstand des Extrakts auf die Säule aufgegeben.

Das durch den Filtrationsschritt gereinigte Extrakt wird in entsprechenden Gefäßen gesammelt und eine aliquote Menge davon in ein GC Vial überführt und mittels Gaschromatographie analysiert.

Für die gaschromatographische Analyse wird in der Norm die Verwendung einer Kapillarsäule mit einer unpolaren stationären Phase (z.B. 100% Dimethylpolysiloxan) gefordert.

Im Gaschromatogramm ist definitionsgemäß die gesamte Fläche zwischen den Peaks von n-Decan und n-Tetracontan zu integrieren. Mithilfe einer vorher zu erstellenden Kalibrierfunktion kann mit der ermittelten Fläche direkt die Probenkonzentration ermittelt werden.

Als Kalibrationssubstanz wird durch die EN ÖN 14039 [25] bzw. die DIN ISO 16703 [2] ein Substanzgemisch gefordert, welches im Gaschromatogramm einerseits getrennte Peaks (z. B. ein Dieselmotorenkraftstoff), andererseits auch einen Höcker zeigen sollte. Ein geeignetes Öl dieser Art ist laut Norm zum Beispiel ein Schmieröl ohne Zusätze wie z.B. der K010 Standard der Deutschen Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Aus den gepaarten Werten der Konzentrationen der Kalibrationsstandards ( $c_i$ ) sowie den zugehörigen Gesamtpeakflächen ( $F_i$ ) der vermessenen MKW- Standards wird durch eine lineare Regression die Kalibrationsfunktion (mit dem Achsenabschnitt  $b$  und der Steigung  $a$ ) erstellt (7) [25].

$$F = ac + b \quad (7)$$

Die Konzentration der Probe  $c_{Probe}$  wird durch Einsetzen der erhaltenen Gesamtpeakfläche  $F_{Probe}$  der Probe in die Gleichung (7) ermittelt. Wandelt man nach der gesuchten Konzentration um, erhält man (8).

$$c_{Probe} = \frac{(F_{Probe} - b)}{a} \quad (8)$$

Der nach (8) ermittelte Konzentrationswert der Probe  $c_{Probe}$  in Milligramm je Liter (mg/l) wird mit dem für die Extraktion benutzten Volumen des Lösungsmittels  $V_{LM}$  in Milliliter (ml) multipliziert und durch die Masse der für die Analyse entnommenen Probe  $m$  in Gramm (g) dividiert. Mittels des Wassergehalts der Probe  $w_w$ , angegeben als Massenanteil in Prozent, erhält man nach (9) den MKW Gehalt der Probe in Milligramm je Kilogramm (mg/kg) Trockenmasse. [25]

$$c_{MKW} = c_{Probe} \left( \frac{V_{LM}}{m} \right) \frac{100}{100 - w_w} \quad (9)$$

Die Bestimmung der Trockenmasse (und somit des Wasseranteils) der Probe erfolgt dabei gemäß der ÖNORM EN 14346 [1] als Masseanteil (in Prozent). Bei dem in dieser Norm beschriebenen Verfahren wird die Bodenprobe bis zu ihrer Gewichtskonstanz in einem Trockenschrank bei 105°C erhitzt. Der Wassergehalt ergibt sich dann durch Differenzbildung der eingewogenen zur ausgewogenen Masse.

Mittlerweile ist im europäischen Raum Großteils nur mehr das gaschromatographische Analyseverfahren als Standardverfahren zur Bestimmung von MKW im Boden in den entsprechenden nationalen Bestimmungen verankert.

## 1.8 Multiple Regressionsanalyse

Mithilfe der einfachen, linearen Regression können nur bivariate Zusammenhänge zwischen zwei Variablen untersucht werden. Benutzt man stattdessen mehrere Variablen zur Vorhersage, spricht man von einer multiplen Regression.

Mithilfe eines multiplen Regressionsmodells lassen sich Kausalmodelle untersuchen, mit denen folgende Fragen beantwortet werden können:

- Wie gut sagt ein Satz von mehreren unabhängigen Variablen gemeinsam eine abhängige vorher?
- Wie sehr kann eine bestimmte Variable die Vorhersage einer abhängigen Variablen noch verbessern, wenn zugleich andere Variablen zur Vorhersage benutzt werden?
- Wie groß ist der Effekt einer Variablen auf eine unabhängige Variable, wenn der Zusammenhang dieser Variablen mit anderen unabhängigen Variablen des Modells berücksichtigt wird?

Bei der multiplen Regression kennt man allgemein die Größen mehrerer unabhängiger Variablen  $x_i$ , um damit die Größe einer abhängigen Variablen  $y$  zu beschreiben. Siehe dazu auch [10] und [11].

Die Variable, die vorhergesagt werden soll, wird auch als Zielvariable bezeichnet. Jene Variablen, aufgrund derer die Zielvariable vorhergesagt wird, werden auch als Kovariablen bezeichnet.

Eine multiple Regressionsanalyse ist nur dann sinnvoll, wenn die Zielvariable  $y$  mit den Kovariablen  $x_i$  korreliert.

Bei der computerunterstützten Erstellung des linearen Regressionsmodells ist es dann das Ziel, zu beantworten, welche der zur Auswahl stehenden Variablen  $x_i$  am besten zur

Erstellung eines Modells geeignet sind, mit welchem die Zielvariable  $y$  vorhergesagt werden kann. Es soll dabei diejenige Linearkombination von Kovariablen gefunden werden, die den multiplen Zusammenhang zwischen den Variablen  $x_i$  und  $y$  optimal beschreibt.

Das dadurch gefundene, sozusagen optimale (natürlich bezogen auf die zur Verfügung stehende Datenbasis) Modell zur Vorhersage einer (abhängigen) Zielvariablen  $y$  durch die unabhängigen Variablen  $x_i$ , lässt sich vereinfacht folgendermaßen darstellen:

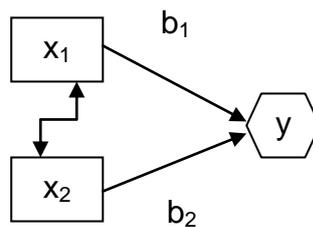
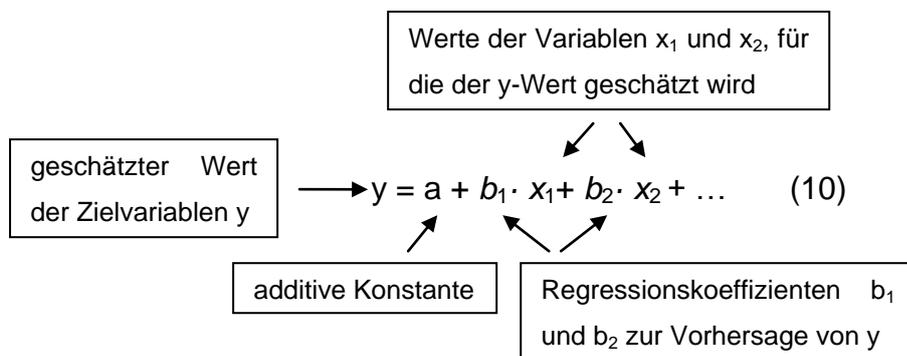


Abb. 1.17: einfaches multiples Regressionsmodell zur Vorhersage einer Zielvariablen (die Anzahl der für das optimale Modell ausgewählten, also im Modell Berücksichtigung findenden Variablen ist 2)

Die mathematische Funktion zur Vorhersage ergibt durch die Modellerstellung eine Gleichung (10), in der die Werte der  $x_i$ -Variablen (welche durch die computergestützte Rechnung als berücksichtigungswürdig erkannt wurden) zur Schätzung der  $y$ -Werte linear kombiniert werden:



Die Koeffizienten  $b_1$  und  $b_2$  sind Regressionskoeffizienten. Sie geben an, mit welchem Gewicht die jeweilige Kovariable in die Vorhersage eingeht. Daraus ergibt sich eine Linearkombination, die eine „gewichtete Summe“ der  $x_i$ -Variablen darstellt.

Im allgemeinen Fall von  $n$  unabhängigen Variablen ergeben sich die Regressionskoeffizienten  $b_1$  bis  $b_n$ .

Diese Methode lässt sich weiters als Regression einer Matrix abhängiger Variablen Y auf eine Matrix unabhängiger Variablen X formulieren (11), wobei Y die n\*m Matrix der abhängigen Variablen, X die n\*p Matrix der unabhängigen Variablen und B die p\*m Matrix der Regressionskoeffizienten darstellt. [11]

$$\begin{pmatrix} y_{11} & \cdots & y_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{n1} & \cdots & y_{nm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{np} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{p1} & \cdots & b_{pm} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Gleichung (11) wird so beispielsweise zur Modellierung der in n Proben vorhandenen Konzentrationen von m Komponenten (Y- Matrix) in Abhängigkeit von den an den n Proben bei p Wellenlängen gemessenen Spektren (X- Matrix) verwendet. [11]

In Matrixschreibweise erhalten wir:

$$Y = XB \quad (12)$$

Da in der Regel die Matrix der unabhängigen Variablen X nicht quadratisch ist, müssen die Regressionsparameter B über die generalisierten Inverse bestimmt werden. Die Lösung für die unbekanntenen Regressionskoeffizienten lautet:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (13)$$

Die Regressionskoeffizienten werden bei einer Regression nach dem Kriterium der kleinsten Quadrate so bestimmt, dass sich mit der Linearkombination der Kovariablen die höchste Korrelation zwischen den geschätzten und den beobachteten Werten für die Zielvariable ergibt.

#### Güte des Regressionsmodells:

Ist erst einmal eine Regression ermittelt, ist auch das Maß der Güte dieser interessant. Diese wird dabei über die Korrelation zwischen den vorhergesagten Zielvariablen  $\hat{y}_i$  und den tatsächlichen Zielvariablen  $y_i$  ermittelt und als Bestimmtheitskoeffizient  $R^2$  ausgedrückt,

welcher sich nach (14) mit  $\bar{y}$  als dem Mittelwert aller Messungen der Variablen  $y_i$  berechnet.

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (14)$$

Im Zähler steht dabei die Varianz der vorhergesagten  $y$ , im Nenner die der tatsächlichen  $y$ .  $R^2$  ist also das Verhältnis von erklärter Varianz zur Gesamtvarianz. Generell gilt nach [11], je näher der Wert des Bestimmtheitsmaßes bei 1 liegt, desto größer ist die Güte der Regression.

#### t- und F- Test:

Um zu überprüfen, ob die verwendeten Kovariablen  $x_i$  überhaupt einen Einfluss auf  $y$  haben, stehen vor allem zwei Tests zur Verfügung: der sogenannte t-Test und der F-Test.

Der t-Test dient dazu, die Hypothese zu überprüfen, dass ein bestimmter Regressionskoeffizient in Wahrheit 0 ist.

Der t-Test für jeden Regressionskoeffizienten verwendet als Teststatistik nach (15) den Quotienten des geschätzten Regressionskoeffizienten und seiner geschätzten Standardabweichung (SD).

$$t = \frac{\hat{b}_l}{SD(\hat{b}_l)} \quad (15)$$

Wenn dieser weit von 0 abweicht (im Vergleich zu einer t-Verteilung), dann ist der entsprechende Regressionskoeffizient signifikant von 0 verschieden und die zugehörige Variable  $x_j$  hat einen signifikanten Einfluss auf  $y$ .

Zur Durchführung des F- Tests werden der Regressionsgleichung hingegen zunächst lineare Restriktionen in Form einer Nullhypothese aufgezwungen. Die daraus resultierende restriktive Regressionsgleichung ist diejenige, die gelten würde, wenn die Nullhypothese korrekt ist.

Diese restriktive Gleichung wird im nächsten Schritt mit der Kleinstquadratmethode geschätzt und die Anpassungsgüte dieser Gleichung mit der der Regressionsgleichung ohne Restriktionen verglichen. Sind sie nicht signifikant verschieden, werden die Restriktionen der Nullhypothese nicht abgelehnt, andernfalls schon.

Die F-Statistik berechnet sich als ein Quotient, in dessen Zähler die Differenz der Residuenquadratsummen des restriktiven Modells und des originären Modells durch die Anzahl der Restriktionen R geteilt wird. Der Nenner ergibt sich durch Division der Residuenquadratsumme des originären Modells durch den um die Anzahl der Parameter im originären Modell reduzierten Stichprobenumfang (Freiheitsgrade G). [43]

Man kontrolliert im Rahmen des F-Testes also, ob die Fehlerquadratsumme (also die Summe der quadrierten Residuen) signifikant sinkt, wenn man zusätzliche Kovariable in das Modell aufnimmt. Desto höher also der F- Wert für ein Modell ist, desto besser ist die Güte desselben.

#### Residuenanalyse:

Zur graphischen Prüfung eines Regressionsmodells hat sich die Analyse der Residuen bewährt, bei der man die Residuen über den unabhängigen Variablen aufträgt. [11]

Als Residuum,  $e_i$ , bezeichnet man dabei ganz allgemein die Differenz zwischen dem beobachteten Wert,  $y_i$ , und dem mit dem in einem Modell geschätzten Wert,  $\hat{y}_i$ . Für n-Beobachtungen gilt (16):

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{mit } i = 1, n \quad (16)$$

Im Falle eines gültigen Modells beschreiben die Residuen den Zufallsfehler des Regressionsmodells. Die Regressionsgleichung kann man daher auch in folgender Form (17) formulieren:

$$Y = Xb + e \quad (17)$$

Dabei stellt  $e$  den  $1 \times n$ -dimensionalen Vektor des Zufallsfehlers dar.

Um zu zeigen, dass die Varianzen der  $y$ -Werte bei allen  $x$ -Werten vergleichbar groß bzw. homogen sind (Homoskedastizität), sollten beim Auftragen der unabhängigen Variablen  $x$  gegen die Residuen  $e$  im Rahmen eines Residuenplots, die Residuen zufällig um Null streuen.

## 1.9 Messunsicherheit und Rückführbarkeit

### 1.9.1 Die Messunsicherheit

Die Messunsicherheit ist ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können [40]. Die Messunsicherheit wird aus der Quadratwurzel von Varianzen berechnet und ist daher eine Standardabweichung; d.h. sie hat den Charakter einer Streuung.

Gerade bei der Analyse von Bodenproben führen Unterschiede in der Heterogenität der Böden, unterschiedliche Probenvorbehandlungen, Unterschiede in den analytischen Methoden wie auch unvermeidbare zufällige Fehler zu einer großen Schwankungsbreite in den Messergebnissen von Bodenanalysen. Daher ist es in diesem Zusammenhang besonders wichtig, die Qualität der erhaltenen Messwerte durch die Errechnung der in ihnen steckenden Unsicherheit(en) zu ermitteln.

In der Praxis können die Unsicherheiten der Messergebnisse aus vielen Ursachen resultieren. So seien zum Beispiel Effekte wie die Unsicherheit von Massen- oder Volumbestimmungen, Matrixeffekte, Interferenzen, Probleme bei der Probenahme oder auch zufällige Fehler und dgl. mehr genannt [39].

Für die Schätzung der Gesamtunsicherheit ist es nötig, jede einzelne Quelle für die Unsicherheit gesondert zu behandeln, um deren genauen Beitrag zu ermitteln. Kann der Beitrag einer Unsicherheitsquelle als Standardabweichung quantifiziert werden, spricht man von einer Standardunsicherheit. Besteht eine Korrelation zwischen mehreren Komponenten, muss dies über die Kovarianz berücksichtigt werden.

Bezogen auf ein Messergebnis  $y$  ist die Gesamtunsicherheit, genannt kombinierte Standardunsicherheit und dargestellt als  $u_c(y)$ , eine geschätzte Standardabweichung, die als die positive Wurzel der Gesamtvarianz aus der Kombination aller Varianz- und Kovarianzkomponenten erhalten wird. Sie wird mit dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung ermittelt. [39]

## 1.9.2 Das Verfahren der Unsicherheitsermittlung

Die folgenden Punkte fassen die Schritte zusammen, die laut [39] durchgeführt werden müssen, um die Abschätzung der Unsicherheit eines Messergebnisses vorzunehmen.

### Stufe 1: Spezifizierung der Messgröße

Die mittels der Messmethode zu ermittelnde Messgröße ist anfangs zu beschreiben. Dabei ist die Beziehung zwischen der schlussendlichen Messgröße und allen in die Bestimmung eingehenden Parametern (Masse, Volumen, ...), von welchen sie abhängt, anzugeben.

### Stufe 2: Identifizierung der Quellen der Unsicherheit

Es sind alle möglichen Unsicherheitsquellen aufzulisten. Dies schließt die Unsicherheitsquellen für jeden Parameter und seine Beziehungen zur Messgröße ein.

### Stufe 3: Quantifizierung der Unsicherheitskomponenten

Die Unsicherheitskomponente jeder zuvor identifizierten potentiellen Unsicherheitsquelle muss entweder gemessen oder geschätzt werden.

### Stufe 4: Berechnung der Gesamtunsicherheit

Durch die in der Stufe 3 angestellten Überlegungen erhält man quantifizierbare Anteile der gesamten Unsicherheit, die mit einzelnen Quellen bzw. mit dem zusammengefassten Effekt verschiedener Quellen korrelieren. Diese Anteile müssen, um eine kombinierte Standardunsicherheit zu erhalten, als Standardabweichung angegeben und gemäß den folgenden Regeln kombiniert werden.

Die allgemeine Beziehung zwischen der kombinierten Standardunsicherheit  $u_c(y)$  eines Wertes  $y$  und der Unsicherheit des unabhängigen Parameters  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , von dem er abhängig ist, ist in Gleichung (18) dargestellt.

$$u(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} \quad (18)$$

Dabei ist  $y(x_1, x_2, \dots)$  eine Funktion von verschiedenen Parametern  $x_1, x_2, \dots$ ,  $c_i$  ist der sogenannte Empfindlichkeitskoeffizient, welcher sich als  $c_i = \partial y / \partial x_i$  berechnet, das partielle Differenzial von  $y$  in Bezug auf  $x_i$  und  $u(y, x_i)$  bezeichnet die Unsicherheit in  $y$ , die aus der Unsicherheit in  $x_i$  bedingt ist. Jeder Variablenanteil  $u(y, x_i)^2$  ist gerade das Quadrat der assoziierten Unsicherheit ausgedrückt als Standardabweichung multipliziert mit dem Quadrat des relevanten Empfindlichkeitskoeffizienten. Diese Empfindlichkeitskoeffizienten beschreiben, wie sich der Wert von  $y$  mit den Änderungen der Parameter  $x_1, x_2, \dots$  ändert. [39]

Dieser hier mit Gleichung (18) dargestellte allgemeine Zusammenhang findet zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit dann Anwendung, wenn die Unsicherheiten jeweils auf einzelne Parameter, zusammengefasste Parameter oder zur Methode als Ganzes bezogen sind. Wenn dagegen ein Unsicherheitsanteil mit dem gesamten Verfahren verbunden ist, ist es üblich, ihn als Effekt auf das Endergebnis auszudrücken.

In den meisten Fällen reduzieren sich die Ausdrücke für die kombinierten Unsicherheiten zu den beiden in Folge beschriebenen Formen. Für jene Modelle, die nur Summen oder Differenzen von Größen beinhalten, z.B.  $y = (p + q + r + \dots)$ , ist die kombinierte Standardunsicherheit  $u_c(y)$  gegeben durch Gleichung (19).

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (19)$$

Für Modelle, die nur Produkte oder Quotienten von Größen beinhalten, wie z.B.  $y = (p \times q \times r \times \dots)$  oder  $y = p / (q \times r \times \dots)$ , ist die kombinierte Standardunsicherheit  $u_c(y)$  gegeben durch Gleichung (20), wobei  $(u(p)/p)$  etc. die Unsicherheiten in den Parametern sind (ausgedrückt jeweils als relative Standardabweichungen). [39]

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (20)$$

### 1.9.3 Die Rückführbarkeit

Der Begriff der Rückführbarkeit wird laut [39] folgendermaßen definiert: *“Die Eigenschaft eines Messergebnisses oder der Wert eines Standards, welche auf festgelegte Referenzstandards, üblicherweise nationale oder internationale, durch eine ungebrochene Kette von Vergleichen, die alle festgelegte Unsicherheiten besitzen, bezogen werden.”*

Um die Messtechnische Rückführbarkeit zu anerkannten Standards herzustellen, ist die Bestimmung der gesamten systematischen Abweichung mit Bezug auf entsprechende Referenzwerte wichtig. Die systematische Abweichung einer analytischen Methode wird normalerweise durch Messungen mit entsprechenden Bezugsmaterialien festgestellt. Die systematische Abweichung kann dabei als analytische Wiederfindungsrate (beobachteter Wert geteilt durch den erwarteten Wert) angegeben werden. [39]

Die Rückführbarkeit des Ergebnisses eines vollständigen Analysenverfahrens sollte laut [39] durch die Kombination folgender Schritte abgesichert werden:

1. Verwendung eines rückverfolgbaren Standards, um die Messeinrichtung zu kalibrieren.
2. Verwendung einer normierten Primärmethode oder Vergleich mit den Ergebnissen einer solchen. Eine primäre Messmethode ist dabei eine Methode, die höchste metrologische Qualitäten besitzt, deren Verfahrensschritte vollständig beschrieben sind und deren Ergebnisse ohne eine Referenz zu einem Standard derselben Quantität anerkannt werden.
3. Verwendung einer geeigneten Matrix (Zertifiziertes Referenzmaterial).
4. Verwendung eines anerkannten, definierten (normierten) Verfahrens.

## 2. Experimentelle Methoden und Materialien

Im folgenden Kapitel werden alle für diese Arbeit verwendeten analytischen Geräte, Chemikalien bzw. MKW- Proben (Referenzmaterialien und Realproben) sowie die bei Probenvorbereitung bzw. -analyse zur Anwendung gekommenen Arbeitsschritte detailliert dargestellt.

### 2.1 Verwendete Geräte

#### 2.1.1 FT-IR Spektrometer

Für alle FT-IR Messungen der Bodenextrakte wurde ein Bruker Vertex 80V Fourier-Transformations- Infrarotspektrometer mit einer Durchflusszelle mit einer Schichtdicke von 27  $\mu\text{m}$  verwendet. Als Lichtquelle diente in diesem Gerät ein Globar.

Die Messungen erfolgten alle als Transmissionsmessungen, die erhaltenen Daten wurden anschließend mit dem Softwarepaket OPUS 5.0 ausgewertet. Zur Berechnung der Absorptionsspektren der Proben wurden Einkanalspektren des reinen Lösungsmittels ( $I_0$ ) sowie die Einkanalspektren der Proben ( $I$ ) herangezogen.

Das Fenster der verwendeten Flusszelle bestand aus Calciumfluorid. Die Bestimmung der Schichtdicke (27  $\mu\text{m}$ ) erfolgte experimentell über die Aufnahme eines IR Spektrums der leeren Zelle und der Auswertung des Interferenzmusters.

Folgende Geräteeinstellungen wurden für alle FT-IR Messungen dieser Arbeit verwendet:

- Auflösung: 2  $\text{cm}^{-1}$
- Proben- Scanzeit: 64 Scans
- Hintergrund- Scanzeit: 64 Scans
- Datenbereich: 800 – 4000  $\text{cm}^{-1}$
- Beamsplitter: KBr
- Scannergeschwindigkeit: 80 kHz
- Apodisationsfunktion: Blackmann- Harris 3- Term

## 2.1.2 Öl in Wasser Analysator Eracheck

Der von der österreichischen Firma QuantaRed Technologies, in Kooperation mit der Technischen Universität Wien entwickelte tragbare MKW- Analysator namens Eracheck (siehe Abb. 2.1), ist in der Lage, die Konzentration von MKW in Wasser zu bestimmen. Der eigentlichen Messung ist dabei ein Extraktionsschritt vorzuschalten.

Das Funktionsprinzip dieses Gerätes basiert auf der Infrarotspektroskopie. Im Unterschied zur „herkömmlichen“ Infrarotspektroskopie, welche auf einer polychromatischen Strahlenquelle beruht, kommt in diesem Gerät ein monochromatischer Quantenkaskadenlaser als Lichtquelle zum Einsatz. Siehe dazu auch Kap. 1.5.



Abb. 2.1: MKW- Analysator „Eracheck“ der Fa. QuantaRed GmbH

Ursprünglich wurde dieses Messgerät dazu entwickelt, um MKW in Abwässern (im Speziellen im Prozesswasser von Ölbohrinseln) zu bestimmen. In Zukunft soll dieser MKW- Analysator – unter anderem auch basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit – weiters auch verwendet werden, um den MKW- Gehalt von Böden zu bestimmen. Aufgrund der veränderten Matrix des Bodens gegenüber der einfacheren Matrix von Wasser ist es in diesem Fall jedoch nötig, das Extraktionsverfahren bzw. die Probenaufbereitung an diese Problemstellung anzupassen.

Die Hauptkomponenten des Eracheck sind:

- Quantenkaskadenlaser (Peltier gekühlt)
- Optisches System
- Flusszelle (Peltier gekühlt)
- MCT (Mercury Cadmium Telluride) Detektor (Peltier gekühlt)
- Elektronik zur Datenverarbeitung
- Berührungssensitives Display

Der im Eracheck eingebaute Quantenkaskadenlaser emittiert dabei Licht mit einer Wellenzahl von rund  $1375\text{ cm}^{-1}$  (mittleres Infrarot), was der Anregungsfrequenz der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung eines Kohlenwasserstoffmoleküls entspricht.

Die Ermittlung der MKW-Konzentration der Bodenprobe erfolgt über eine Absorptionsmessung der mittels Cyclohexan extrahierten MKW. Setzt man die erhaltene Intensität in Korrelation zu einer vorher – am besten mit dem identen Öl – erstellten Kalibrationsfunktion, kann man daraus direkt die MKW- Konzentration der Probe errechnen. Dabei sei angemerkt, dass alle  $\text{CH}_3$ - Gruppen einer Probe gleich stark zum Ergebnis beitragen und schlussendlich als „Öl“ gewertet werden.

Die MKW- Analytik mittels Eracheck bringt im Gegensatz zur bisher üblichen GC-FID Methode nach der DIN ISO 16703 [2] folgende Vorteile mit sich:

- Die Messzeit ist sehr kurz (~60 Sekunden), da es keine Retentionszeiten abzuwarten gilt.
- Das Gerät ist tragbar, äußerst robust und kann nach einer kurzen Einschulung über einen Touchscreen bedient werden. Die computergestützte Integration von Chromatogrammen ist bei der GC- Methode hingegen weit aufwendiger und nur damit vertrauten Personen möglich.
- Beim Eracheck tragen alle  $\text{CH}_3$ - Endgruppen- enthaltende MKW zum Endergebnis bei; bei der GC- Methode hingegen werden laut Norm nur die MKW mit Retentionszeiten zwischen  $\text{C}_{10}$  und  $\text{C}_{40}$  berücksichtigt.

Aufgrund der Tatsache, dass diesem Messverfahren die Absorption von Infrarotstrahlung durch die CH<sub>3</sub>-Gruppen der Probenmoleküle zugrunde liegt, scheidet das in der DIN ISO 16703 [2] standardmäßig vorgeschlagene Aceton als Lösungsmittel- bzw. Extraktionsmittel prinzipiell kategorisch aus, da es eine MKW- Analytik bei rund 1375 cm<sup>-1</sup> aufgrund der Eigenabsorption unmöglich machen würde. Um dennoch sinnvolle Extraktionen aus Böden möglich zu machen, wurde als „Standardextraktionsmittel“ für Messungen mit dem Eracheck seitens der Firma QuantaRed Technologies Cyclohexan als Extraktionsmittel gewählt, wobei dessen praktische Eignung unter anderem im Zuge dieser Arbeit zu untersuchen war.

Der prinzipielle Aufbau des Eracheck ist in Abb. 2.2 dargestellt. Die durch den QCL- Laser emittierte Strahlung wird mithilfe einer Linse kollimiert und in Folge durch die Flusszelle geleitet, wo sie schlussendlich durch die CH<sub>3</sub>- Gruppen der Probe bei rund 1375 cm<sup>-1</sup> Teilweise absorbiert wird.

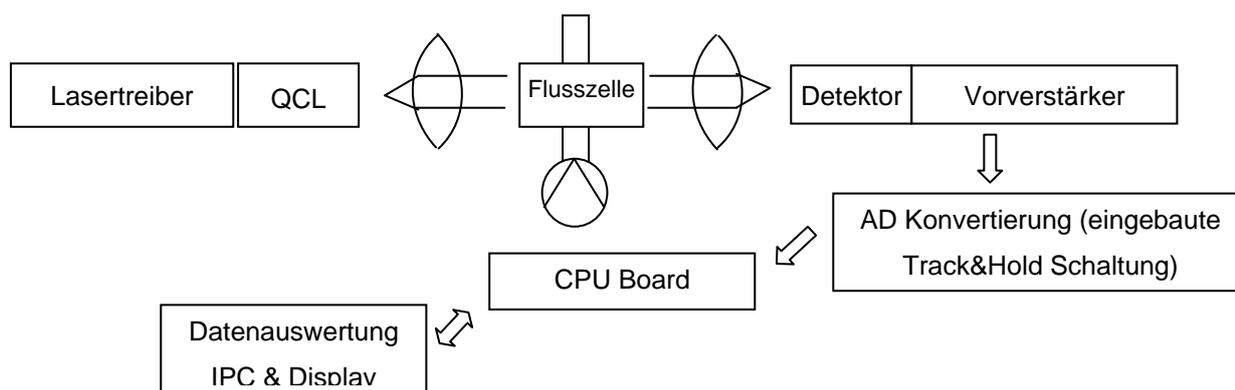


Abb. 2.2: Aufbau des Eracheck [8]

Hinter der Flusszelle sitzt eine nachgelagerte Linse, welche die IR- Strahlung auf den lichtempfindlichen Teil des Detektors fokussiert. Der Detektor wandelt dann das empfangene, abgeschwächte Licht in ein elektrisches Signal um. Dieses wird durch einen analogen Vorverstärker verstärkt und an den folgenden AD Konverter mit integrierter Track & Hold Schaltung weitergeleitet. Das analog gefilterte und digitalisierte Messsignal wird dann mit Hilfe einer Embedded-CPU zusätzlich digital gefiltert, bevor es an den IPC übergeben wird.

Die nachfolgende Datenauswertung erfolgt über einen Industrie-PC (IPC), welcher mittels einer I<sup>2</sup>C Schnittstelle mit dem digitalen CPU Board verbunden ist. An diesen IPC ist weiters ein Touchscreen angeschlossen, über welchen die Messergebnisse optisch ausgegeben werden bzw. auch die Steuerung und Konfiguration des Erachecks erfolgt.

### 2.1.3 Gaschromatographie

Alle in dieser Arbeit durch die GC analysierten Proben wurden mit folgendem GC-FID System analysiert:

#### Geräteparameter des verwendeten Gaschromatographiesystems:

- Gerätetyp: Agilent 6890
- Trennsäule: 5% diphenyl-/95% dimethyl polysiloxane
- Trägergas/Fluss: H<sub>2</sub> (3.0 ml/min)
- Probenaufgabe: Splitless hot injection bei 340 °C
- Aufgabevolumen: 1 µl
- Temperaturprofil: Die Starttemperatur beträgt 40 °C. Diese wird 4 Minuten gehalten. Dann wird mit einer Rate von 35°C/min die Temperatur auf 340 °C erhöht. Diese Endtemperatur wird 6 Minuten konstant gehalten. Die gesamte Messdauer für eine Probe beträgt 19 Minuten.
- Detektor: Flammenionisationsdetektor, 340 °C

Alle Probenkonzentrationen wurden gemäß [2] in dem von Standardsubstanzen gekennzeichneten Retentionsbereich zwischen C<sub>10</sub> und C<sub>40</sub> durch Integration der Peakflächen ermittelt.

### 2.1.4 Horizontal- Schüttelgerät

Für die Schüttel- Extraktionen wurde ein Horizontal- Standschüttelgerät der Type KS-15 der Eduard Bühler GmbH mit einer maximalen Schüttelfrequenz von 420 U/min verwendet.

## 2.2 Verwendete Chemikalien

### 2.2.1 Verwendete Aufarbeitungsmittel, Standards und Realproben

Lösungs- und Aufarbeitungsmittel:

- Cyclohexan, Aldrich, 99,5%, puriss., Lot 83090
- Florisil ( $\text{MgO}_3\text{Si}$ ), Fluka, 60-100 mesh, Lot 0001427666, aktiviert für mind. 24 h bei  $120^\circ\text{C}$
- Natriumsulfat, Fluka, purum p.a. >99,0%,  $\text{H}_2\text{O}$  frei, Lot 71650

Kalibrationsstandards:

- BAM-K010 Standard der Deutschen Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Gemisch aus Diesel und Schmieröl, Ch-Nr.: V-015
- selbst hergestellte 1:1 Mischung von A-Öl und P-Öl (in W%), Quelle der Einzelöle: OMV

Realproben des 15. BAM- Ringversuches „Altlasten“ vom 22. September 2009:

- Probencode „mw0007“, 6-124, Ausgabe: 22.09.09
- Probencode „mkw0360“, 8-58, Ausgabe: 22.09.09

### 2.2.2 Verwendete Normböden

Um die Ergebnisse der im Kapitel 3 dargestellten, selbst hergestellten Bodenproben hinsichtlich der Probenmatrix möglichst nachvollziehbar zu gestalten, kamen hierzu ausschließlich Normböden der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFÄ) Speyer (Deutschland) zur Anwendung.

Die LUFÄ Speyer bietet verschiedene Bodenarten für wissenschaftliche Untersuchungen an, wobei sich diese Böden insbesondere hinsichtlich der Gehalte an organischer Substanz, der Korngrößenzusammensetzung und des pH- Wertes unterscheiden.

Die Böden sind dabei nach [33] nicht aus Einzelkomponenten zusammengesetzt. Vielmehr handelt es sich dabei um natürlich entstandene Böden von ausgesuchten Flächen häufig vorkommender Bodenarten, welche mindestens 5 Jahre lang vor der Probenahme nicht mit Pflanzenschutzmitteln, organischen Düngern (außer der auf den jeweiligen Flächen gewachsenen Gründüngung) oder biozid wirkenden Düngern behandelt worden sind.

Mineralische Düngemittel wurden höchstens bis 3 Monate vor der Bodenentnahme angewendet. Die Böden wurden alle aus einer Tiefe von 0 bis 20 cm entnommen, aufbereitet und auf 2 mm gesiebt.

Für diese Arbeit wurden vom Angebot des LUFA Speyer drei unterschiedliche Böden ausgewählt und in Folge für alle selbst hergestellten Bodenproben verwendet. Diese drei Bodentypen wurden mit Hinblick auf möglichst unterschiedliche Vertreter gewählt.

Diese Böden wurden seitens des LUFA Speyer charakterisiert und gemäß DIN 18196 folgenden Bodenklassen zugeordnet:

- Silty loam
- Loamy sand
- Clayey loam

In Tab. 2.1 sind die bekannten Charakterisierungs- Parameter der drei für alle Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Bodentypen des LUFA Speyer dargestellt. [33]

Die Entnahme der Böden seitens des LUFA Speyer geschah laut [33] gemäß der ISO 10381-6.

Alle verwendeten Böden wurden vor ihrer Verwendung (siehe Kap. 2.3) an Luft (luftgetrocknet) gelagert.

Tab. 2.1: Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Standardböden des LUFA Speyer

Bodentyp	silty sand	loamy sand	clayey loam
Abkürzung (intern)	<b>2.1</b>	<b>2.2</b>	<b>6S</b>
Probenahme am	<b>27.07.09</b>	<b>31.07.09</b>	<b>23.07.09</b>
Batch No.	<b>Sp2.13109</b>	<b>Sp2.23109</b>	<b>Sp6S.3009</b>
Gehalt an organischem Kohlenstoff in %	<b>0,74 ±0,14</b>	<b>2,09 ±0,40</b>	<b>1,69 ±0,17</b>
Partikel < 0,02mm in %	<b>7,9 ±1,1</b>	<b>13,5 ±1,1</b>	<b>64,6 ±2,1</b>
pH- Wert (0,01M CaCl <sub>2</sub> )	<b>5,1 ±0,5</b>	<b>5,5 ±0,1</b>	<b>7,2 ±0,1</b>
Kationen- Austausch- kapazität [meq/100g]	<b>4 ±1</b>	<b>10 ±0,5</b>	<b>22 ±6</b>
Wasserhalte- Kapazität [g/100g]	<b>31,8 ±3</b>	<b>46,5 ±6</b>	<b>39,6 ±5</b>
Masse pro Volumen [g/1000 ml]	<b>1430 ±67</b>	<b>1220 ±78</b>	<b>1330 ±96</b>
<b>Partikelgrößenverteilung in %</b>			
<0,002 mm	<b>2,8 ±0,8</b>	<b>6,4 ±0,9</b>	<b>41,9 ±1,5</b>
0,002 - 0,006 mm	<b>2,1 ±0,8</b>	<b>3,0 ±0,6</b>	<b>10,5 ±0,9</b>
0,006 - 0,02 mm	<b>3,0 ±0,7</b>	<b>4,0 ±0,6</b>	<b>12,2 ±1,4</b>
0,02 - 0,063 mm	<b>5,8 ±1,5</b>	<b>5,8 ±1,1</b>	<b>14,3 ±2,3</b>
0,063 - 0,2 mm	<b>27,2 ±3,0</b>	<b>35,54 ±2,2</b>	<b>8,9 ±0,7</b>
0,2 - 0,63 mm	<b>56,6 ±3,9</b>	<b>44,5 ±2,6</b>	<b>8,9 ±0,4</b>
0,63 - 2,0 mm	<b>2,5 ±0,6</b>	<b>0,7 ±0,2</b>	<b>3,3 ±0,8</b>

### 2.2.3 Verwendete MKW für selbst gespikte Proben

Für das Spiken aller selbst hergestellten Proben wurden die in Tab. 2.2 dargestellten MKW verwendet.

Tab. 2.2: Auflistung aller zum spiken verwendeten MKW

Nr.	MKW- Klasse	Herkunft
1	A- Öl (API 23,9)	OMV
2	P- Öl (API 29,5)	OMV
3	1:1 (W%) A/P- Öl	OMV
4	Crude Oil (API 40,5)	OMV
5	Crude Oil 2 (API 30,1)	OMV
6	Crude Oil (API 25,5)	OMV
7	Crude Oil (API 18,7)	OMV
8	Schmieröl	OMV
9	Heizöl Schwer	OMV
10	Heizöl Leicht	OMV
11	Statfjord C (39,1)	Statoil
12	Asgard Kond.	Statoil
13	Normalbenzin	OMV
14	Superbenzin	OMV
15	Diesel	OMV
16	Jet A1	OMV

Alle MKW- Proben wurden stets luftdicht verschlossen und gekühlt bei 4°C gelagert.

## 2.3 Methoden

### 2.3.1 Herstellung von gespikten Bodenproben

Um den Einfluss der in Kapitel 3.1 beschriebenen Faktoren auf das Extraktionsergebnis näher untersuchen zu können, war es nötig, mit den unterschiedlichen MKW aus Tab. 2.2 gespikte Bodenproben mit genau bekannter MKW-Einwaage herzustellen.

Wenn in den Ausführungen des Kap. 3 nicht anders angegeben, wurde immer die in Tab. 2.2 dargestellte 1/1 Mischung aus A- und P- Öl zum Spiken verwendet. Mit dieser Mischung sollte ein möglichst typisches Rohöl simuliert werden.

Zum Spiken wurden in Anlehnung an [2] jeweils 20 ( $\pm 0,1$ ) g eines nach [1] bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Normbodens aus Kap. 2.2.2 in einem 100ml Einweg-Glasgefäß vorgelegt, und anschließend mittels einer Einweg- Pasteurpipette die entsprechende Menge des MKW tropfenweise (ohne die Glaswand zu berühren) zugegeben. Die genaue Massenzunahme durch die eingewogenen MKW wurde durch eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$ mg bestimmt. Es wurden allgemein MKW- Konzentrationen von 100 bis 10.000 mg/kg Trockenmasse vorgelegt. Bei einer gewünschten MKW- Konzentration von 1000 mg/kg wurden demzufolge 20 mg in die 20 g an vorgelegtem Boden eingewogen.

Anschließend wurde die MKW/Bodenmischung mit einer Spatel händisch homogenisiert und anschließend luftdicht verschlossen. In diesem Zustand wurde dem Boden jeweils für 24h Zeit gegeben, um die zugesetzten MKW mit der Matrix zu equilibrieren, bevor die Probe weiter manipuliert wurde.

Zur Umrechnung der eingewogenen MKW Konzentration im Boden in die MKW Konzentration im Extraktionsmittel bei einer angenommenen Extraktionsausbeute von 100% (es wurden immer 40ml Extraktionsmittel verwendet) gilt folgender formelmäßige Zusammenhang:

$$\text{mg MKW / kg Trockenmasse} * 0,05 = \text{mg MKW / 100 ml Extraktionsmittel}$$

## **2.3.2 Herstellung von angefeuchteten Bodenproben**

Zur Herstellung der in Kap. 3.1.3 dargestellten, angefeuchteten Bodenproben wurde prinzipiell nach Kap. 2.3.1 vorgegangen.

Nachdem der jeweilige MKW für 24h mit der Bodenmatrix equilibrieren konnte, wurde die jeweilige Menge an dest. Wasser mittels Pasteurpipette zugegeben. Die genaue Massenzunahme durch das eingewogene Wasser wurde durch eine Laborwaage auf  $\pm 0,005$  g genau bestimmt. Anschließend wurde die MKW/Wasser//Bodenmischung mit einer Spatel händisch homogenisiert und anschließend wieder luftdicht verschlossen.

## **2.3.3 Extraktionsschritte**

Zur Extraktion der MKW aus der Bodenmatrix wurde prinzipiell genau nach der DIN ISO 16703 [2], jedoch mit einem alternativen Extraktionsmittel, vorgegangen.

Zur Bodenprobe wurde mittels einer 40ml Messpipette der Klasse AS auf  $\pm 0,036$  ml (dies entspricht einem Fehler von  $\pm 0,09\%$ ; Auslaufzeit: 15 s) 40 ml Cyclohexan zugegeben. Danach wurde das Gefäß wieder luftdicht verschlossen und, um einen intensiven Phasenkontakt zu erreichen, für  $60 \pm 5$  min mittels eines Horizontal- Standschüttelgerätes geschüttelt.

Sofern im Kapitel 3 nicht anders angegeben, wurden alle Proben nach diesem hier dargestellten „Standardextraktionsverfahren“ extrahiert.

## **2.3.4 Reinigungsschritte**

Der Überstand des Extraktionsmittels über dem Boden (und bei angefeuchteten Bodenproben mit hohem Wassergehalt auch über der wässrigen Phase) wurde möglichst vollständig über einen Glastrichter auf eine Glasreinigungssäule, wie in Abb. 2.3 dargestellt, aufgebracht.

Die Glasreinigungssäule wurde vorher für jede neue Probe mit jeweils einer geringen Menge Glaswolle,  $4 \pm 0,2$  g Florisil und  $2 \pm 0,5$ g Natriumsulfat in dieser Reihenfolge beladen. Nachdem das gereinigte Eluat komplett in ein frisch vorgelegtes 100ml Glasgefäß abgelassen und dieses luftdicht verschlossen worden war, wurde die Säule mit Wasser ausgeblasen (das Florisil und Natriumsulfat verworfen), mit je 15 ml Cyclohexan nachgespült, 3 mal mit Aceton ausgewaschen und anschließend für den nächsten Einsatz im Trockenschrank getrocknet.



Abb. 2.3: verwendete Reinigungssäule

Durch diesen Aufarbeitungsschritt werden möglichst alle polaren Verbindungen, welche neben den MKW ebenfalls aus dem Boden extrahiert werden, an Florisil gebunden und somit abgetrennt.

Das für die Filtration verwendete Florisil wurde im Vorfeld für jeweils mind. 24h bei  $120^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank aktiviert und im Exsikator aufbewahrt.

Die Probenflüssigkeiten wurden nach diesem Schritt dann direkt den einzelnen Analyseverfahren zugeführt.

### 2.3.5 Herstellung der Kalibrationslösungen

Zur Kalibration der Messgeräte wurden lineare Kalibrierfunktionen basierend auf dem Kalibrierstandard BAM-K010 in Cyclohexan oder auf einer selbst hergestellten 1:1 (w%) Mischung aus A- und P-Öl in Cyclohexan verwendet.

Hierzu wurden die Kalibrationssubstanzen (siehe Kap. 2.2.1) in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 500 ( $\pm 0,1$ ) mg jeweils in einer 100 ml Einweg-Glasflasche eingewogen und in 100 ( $\pm 0,09$ ) ml Cyclohexan aufgelöst.

Wurden zur Herstellung einer Kalibrationslösung beispielhaft 5 mg eines MKW-Standards direkt in 100 ml Cyclohexan eingewogen, entsprach dies einer MKW in Boden Konzentration von 100 mg MKW pro kg Trockenmasse. Siehe dazu auch Kap. 2.3.1.

Die so hergestellten Kalibrationslösungen deckten einen Konzentrationsbereich von 100 bis 10.000 mg/kg Trockenmasse in Anlehnung an den Gültigkeitsbereich der DIN ISO 16703 [2] ab.

Da bei allen Erdproben dieser Arbeit jeweils 20 ( $\pm 0,1$ ) g des mit MKW kontaminierten Bodens mit 40 ( $\pm 0,036$ ) ml Cyclohexan extrahiert wurden, ergibt sich gegenüber der direkten Einwaage der gleichen Menge von MKW in 100ml Cyclohexan ein Umrechnungsfaktor von 20. So ergibt eine Einwaage von 20 mg MKW in 20 g trockenen Boden eine MKW in Boden Konzentration von 1000 mg / kg Trockenmasse. In Folge der anschließenden Extraktion mit 40 ml Cyclohexan ergibt sich schlussendlich eine Konzentration von 50 mg MKW in 100 ml Extraktionsmittel (bei einer Extraktionsausbeute von 100%).

Es wurden alle Kalibrationslösungen über Natriumsulfat und Florisil abfiltriert (siehe Kap. 2.3.4).

Die in den Unterpunkten des Kapitels 3 für die graphische Darstellung der Ergebnisse jeweils verwendete Kalibration ist den entsprechenden Abbildungslegenden zu entnehmen.

### **2.3.6 Messungen mit dem Eracheck**

Alle Messungen mit dem Eracheck erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit dem Gerät mit der internen Nummer „MM2“.

Die Messungen wurden erst bei Erreichen einer konstanten Arbeitstemperatur des peltiergekühlten Lasers von rund 20 °C gestartet. Als Hintergrund wurde jeweils Cyclohexan derselben Charge, welche auch zur Probenextraktion verwendet wurde, vermessen. Vor jeder Messung wurde die eingebaute Flusszelle inkl. der Zuleitungen für 20 Sekunden (dies entspricht rund 6 ml) mit der zu messenden Lösung durch die eingebaute Membranpumpe gespült.

Die ermittelten Konzentrationswerte der Blindproben (Extrahierte Böden ohne MKW-Zusätze) nach dem Reinigungsschritt wurden vor der Auswertung jeweils von allen anderen Messwerten abgezogen, um den Offset der Methode zu reduzieren. Diese lagen bei allen Böden im Bereich von je ca. 0,5 mAU. Dies entspricht einem durchschnittlichen Offset von 36 mg MKW/kg Trockenmasse.

### **2.3.7 FT-IR Messungen**

Alle FT-IR Messungen erfolgten gemäß Kapitel 2.1.1.

### **2.3.8 Messungen mittels Gaschromatographie**

Alle gaschromatographischen Messungen erfolgten immer in Anlehnung an die DIN ISO 16703 [2], jedoch mit wechselnden Kalibrationsstandards, gemäß Kapitel 2.1.3.

Die ermittelten Konzentrationswerte der Blindproben nach dem Reinigungsschritt (Extrahierte Böden ohne MKW- Zusätze) wurden vor der Auswertung jeweils von allen anderen Messwerten abgezogen, um den Offset der Methode zu reduzieren.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Validierung des Boden- Extraktionsverfahrens

Um das von der Firma QuantaRed gewählte Extraktionsverfahren für Mineralölkohlenwasserstoff- kontaminierte Böden auf dessen Praxistauglichkeit hin zu untersuchen, wurde die Auswirkung der Variation etlicher Parameter auf die Ausbeute der Extraktion näher untersucht.

#### 3.1.1 Bodenextrakte ohne MKW

Um zu untersuchen, in welchem Maße durch das in Kap. 2.3.3 dargestellte Extraktionsverfahren neben MKW auch andere, in Cyclohexan lösliche Komponenten aus dem Boden herausgelöst werden, wurden mehrere in Bezug auf MKW unbelastete Böden extrahiert und deren Extrakte infrarotspektroskopisch untersucht.

In Abb. 3.0 ist das Einkanalspektrum (single beam) von reinem Cyclohexan bei einer Schichtdicke der Flusszelle (welche für alle FT-IR Untersuchungen dieser Arbeit verwendet wurde) von 27  $\mu\text{m}$  dargestellt. Man erkennt dabei, dass in den Wellenzahlbereichen von 1413 bis 1455  $\text{cm}^{-1}$  sowie im Bereich von 2840 bis 2950  $\text{cm}^{-1}$  das Extraktionsmittel das eingestrahlte Licht vollständig absorbiert. Daher kann in diesen Wellenzahlbereichen den erhaltenen Absorptionswerten keine Bedeutung beigemessen werden.

In Abb. 3.1 ist das Infrarotspektrum des Cyclohexan- Extrakts eines Bodens ohne MKW-Verunreinigungen dargestellt. Vor der Messung wurden keine weiteren Aufarbeitungsschritte gesetzt. Bei 1358 bis 1380  $\text{cm}^{-1}$  ist dabei die verschobene Bande der  $\text{CH}_3$ - Deformationsschwingung, bei 1721  $\text{cm}^{-1}$  ist weiters eine ausgeprägte Carbonylbande ersichtlich.

Dies zeigt, dass durch die einstündige Extraktion mit Cyclohexan polare Moleküle (da Carbonylbande ersichtlich) aus dem Boden gelöst wurden. Würde man im Zuge der MKW Analytik dieses Extraktes in Folge keinen Aufarbeitungsschritt zur Abtrennung dieser polaren Gruppen vor der Messung setzen, würden diese Verbindungen ebenfalls als MKW erfasst werden und somit zu einer Verfälschung des Endergebnisses führen.

Um die Güte des in Kap. 2.3.4 dargestellten Reinigungs- („Clean- Up“) Schrittes zu untersuchen, wurden die Blindprobenextrakte nun über 4 g Florisil filtriert und neuerdings infrarotspektroskopisch untersucht. Siehe dazu die Abbildungen 3.2a/b.

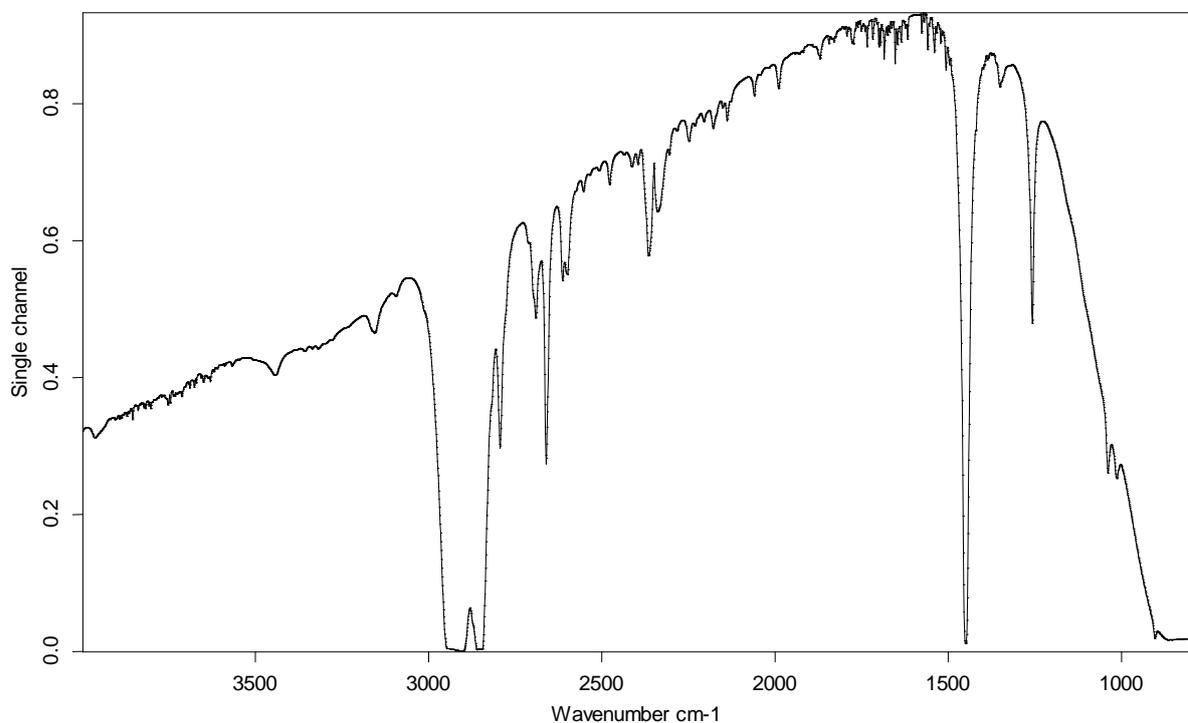


Abb. 3.0: aufgenommenes Einkanalspektrum (27 $\mu$ m) von reinem Cyclohexan  
(zwischen 1413 und 1455 cm<sup>-1</sup> sowie zwischen 2840 und 2950 cm<sup>-1</sup> absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

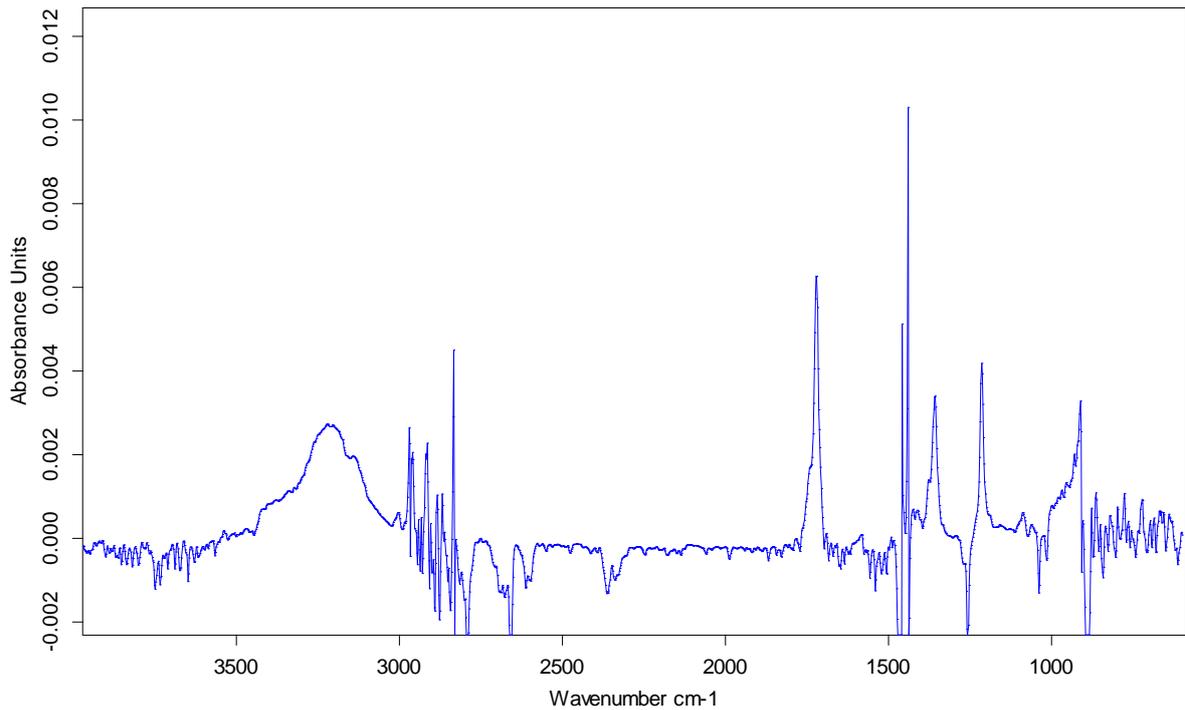


Abb. 3.1: aufgenommenes FT-IR Spektrum (27 $\mu$ m) des Extrakts einer Bodenprobe ohne MKW- Zusätze (Blindprobe) vor der Filtration mit Florisil

(zwischen 1413 und 1455  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwischen 2840 und 2950  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

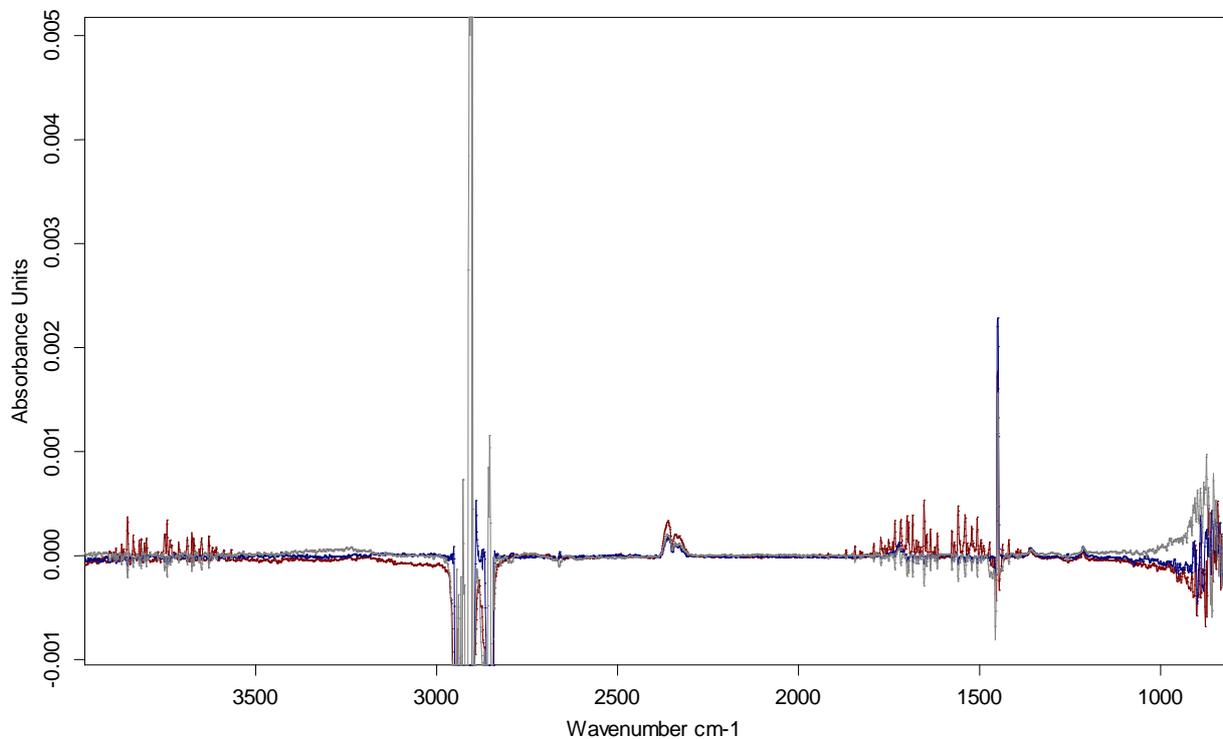


Abb. 3.2a: aufgenommene FT-IR Spektren (27 $\mu$ m) der Extrakte von Bodenproben ohne MKW- Zusätze (Blindproben der drei Normböden) nach der Filtration mit aktiviertem Florisil

(zwischen 1413 und 1455  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwischen 2840 und 2950  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

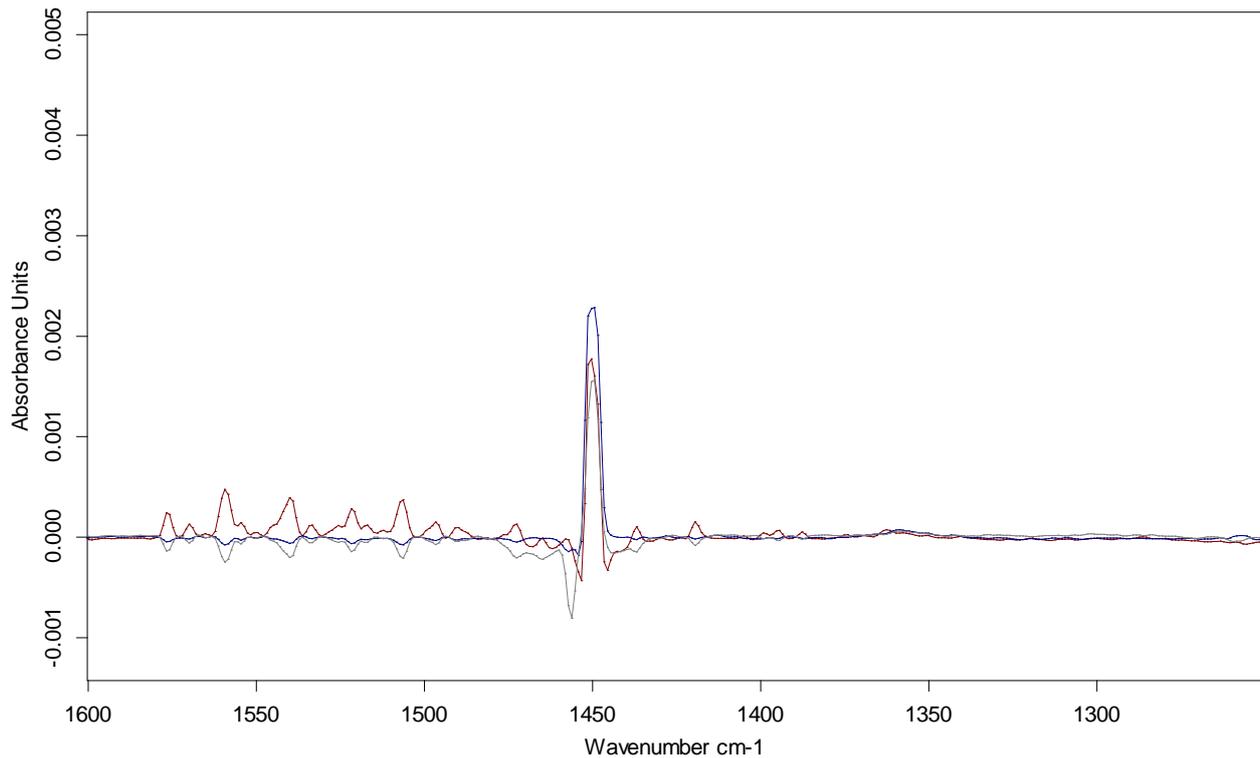


Abb. 3.2b: aufgenommene FT-IR Spektren (27 $\mu$ m) der Extrakte von Bodenproben ohne MKW- Zusätze (Blindproben der drei Normböden) nach der Filtration mit aktiviertem Florisil (1413 bis 1455  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel zu 100%, bei 1500 bis 1670  $\text{cm}^{-1}$  sind mehrere Absorptionsbanden von Wasserdampf ersichtlich)

Die in den Abbildungen 3.2a/b dargestellten Infrarotspektren der filtrierte Extrakte der Blindproben der drei in Kap 2.2 beschriebenen, unbelasteten Normböden, zeigen in dem für die Messung mittels des Erachecks relevanten Wellenzahlbereich keine aus dem Rauschen hervortretenden Absorptionsbanden mehr.

Dies zeigt, dass eine Filtration des Extraktes über 4g aktiviertem Florisil ausreicht, um aus dem Boden mitextrahierte polare Verbindungen vollständig abzutrennen. Um das Florisil vor seiner Verwendung zu aktivieren, wurde es jeweils für mindestens 24h bei 120°C im Trockenschrank und anschließend nur mehr im Exsikator gelagert

Messungen von Proben, welche nur über 4g von nicht aktiviertem Florisil filtrierte wurden, lieferten hingegen noch deutliche Absorptionsbanden ähnlich denen von Abb. 3.1. Die Aktivierung von Florisil vor dessen Verwendung als Aufarbeitungsmittel ist daher obligatorisch.

### 3.1.2 Einfluss der Bodenmatrix

Es stellte sich die Frage, wie stark sich die unterschiedliche Matrix von verschiedenen Bodentypen auf die erzielbaren Wiederfindungsraten des unter Kapitel 2.3.3 beschriebenen Extraktionsverfahrens auswirkt. Zu Beginn der Diplomarbeit trat die Vermutung auf, dass speziell die Porosität eines Bodens einen signifikanten Einfluss auf die erzielbaren Extraktionsergebnisse haben könnte.

Um diesen Umstand näher zu untersuchen, wurden unterschiedliche Bodenarten jeweils künstlich mit einer 1:1 (w%) Mischung von A- und P- Rohöl (siehe dazu Kap 2.3.1) „gespikt“ und anschließend versucht, mit dem in Kap. 2.3.3 beschriebenen Standardextraktionsverfahren einen möglichst hohen Anteil dessen wieder aus dem Boden herauszulösen. Durch Vergleich der Extraktionsergebnisse in Abhängigkeit der Bodenarten sollte es möglich sein, den Stellenwert des Einflusses der Bodenmatrix abschätzen zu können.

Um nachvollziehbare Ergebnisse zu erhalten, wurden für alle weiteren Untersuchungen die unter Kap. 2.2.2 beschriebenen „Speyer“- Standardböden verwendet. Durch die Auswahl dieser drei Typen wurde versucht, möglichst unterschiedliche Vertreter in Bezug auf die Matrix auszuwählen, um so die Aussagekraft der Untersuchungen zu erhöhen. Weiters sind alle verwendeten Böden bereits im Vorfeld hinsichtlich ihrer Teilchengrößenzusammensetzung (Siebanalyse), ihres Wasseraufnahmevermögens sowie hinsichtlich ihres jeweiligen Anteils an organischem Material im Boden charakterisiert worden.

Um die Versuche untereinander vergleichbarer zu machen, wurde jeweils ein nach [1] bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrockneter Boden (je Probe rund  $20 \pm 0,1$  g in Anlehnung an [2]) verwendet. Um das auf den Boden aufgebraute Rohöl und den mit einer Spatel danach homogenisierten Boden möglichst realistischen Bedingungen auszusetzen, wurde dem Rohöl nach dessen Aufbringung für 24 h unter Luftabschluss Zeit gegeben, mit der Bodenmatrix zu equilibrieren, um somit auch die Porosität der Böden zur Wirkung zu bringen.

Zum Erhalt einer Kalibrationsgeraden für den verwendeten Eracheck wurde weiters eine 1:1 (W%) Mischung von A- und P- Rohöl in unterschiedlichen Standardkonzentrationen jeweils direkt in Cyclohexan eingewogen und über Florisil filtriert. In Abb. 3.3 ist die mit dem Eracheck (MM2) ermittelte und für alle weiteren Versuche bezüglich der Validierung des Extraktionsverfahrens verwendete Kalibrationsfunktion dargestellt. Auf gleichem Wege wurden auch 20 Standardlösungen für die Kalibration der GC hergestellt. Die dabei eingezeichneten Fehlerindikatoren beziehen sich jeweils auf die Wiederholbarkeit der Messergebnisse derselben Probe durch die Messmethode. Für die erhaltenen Kalibrationspunkte ergibt sich rechnerisch nach [44] eine Verfahrensstandardabweichung  $S_{X0}$  von 62,11 mg/kg bezogen auf die direkte Einwaage der MKW in Cyclohexan.

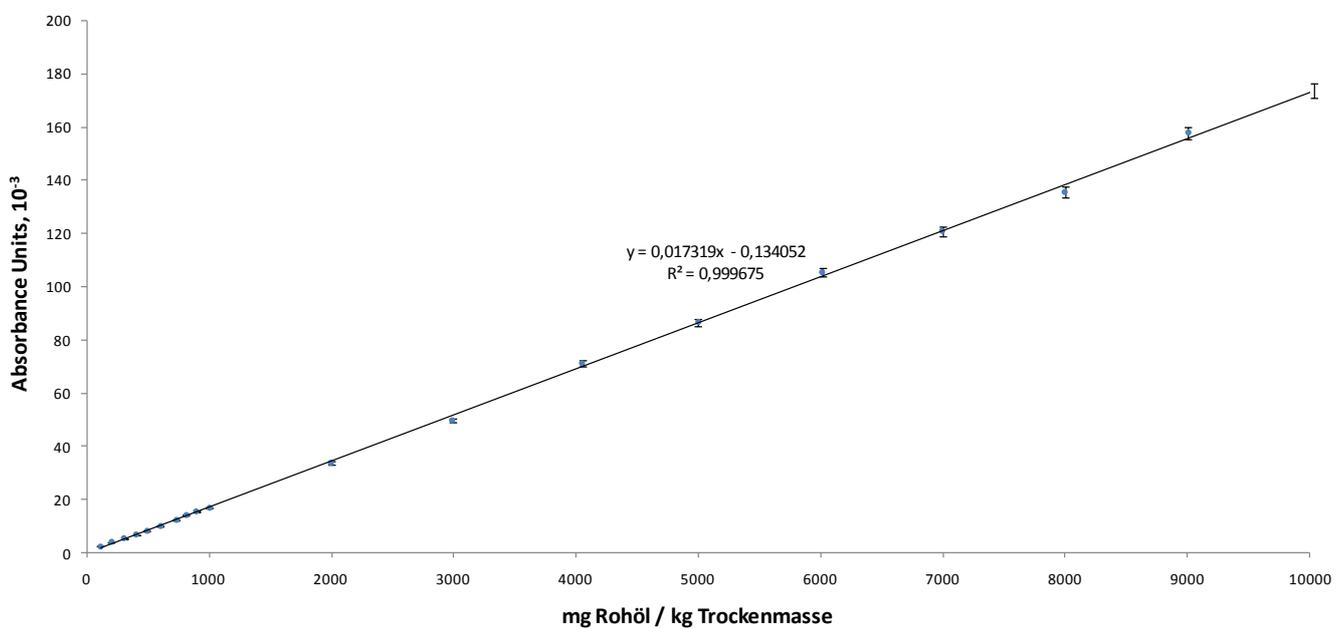


Abb. 3.3: verwendete Kalibrationsfunktion für A/P-Öl (ermittelt mit Eracheck MM2)

Es wurden mit allen drei zur Verfügung stehenden Bodentypen jeweils Proben im Konzentrationsbereich von 250 bis 10.000 mg/kg mit Rohöl gespikt, extrahiert und parallel nach einem Probensplitting einerseits mittels des Erachecks der Firma QuantaRed Technologies, andererseits mittels GC-FID in Anlehnung an die DIN ISO 16703 [2], die MKW-Konzentrationen bestimmt. Alle Messpunkte wurden bei beiden Verfahren jeweils dreimal analysiert.

Durch Darstellung der jeweils erreichten Wiederfindungsraten konnten Rückschlüsse über den Einfluss der Bodenmatrix auf die Effizienz des Extraktionsverfahrens gezogen werden.

In Abb. 3.4 und 3.5 sind die gefundenen den jeweils tatsächlich auf die Böden aufgetragenen Rohölkonzentrationen gegenübergestellt. Dabei kennzeichnet die strichlierte Linie mit einer Steigung von 1 jeweils den Idealfall für eine 100%ige Wiederfindung.

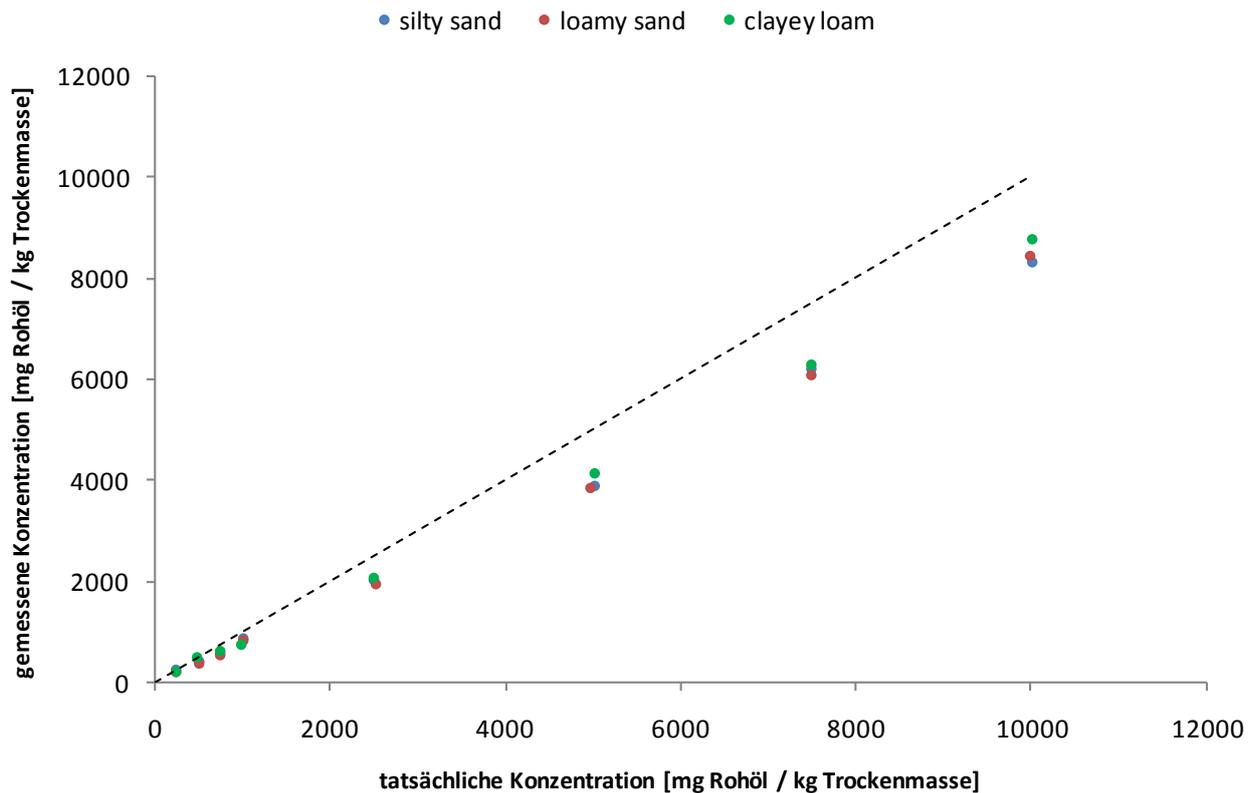


Abb. 3.4: Gegenüberstellung unterschiedlicher Bodentypen (ermittelt mit Eracheck)

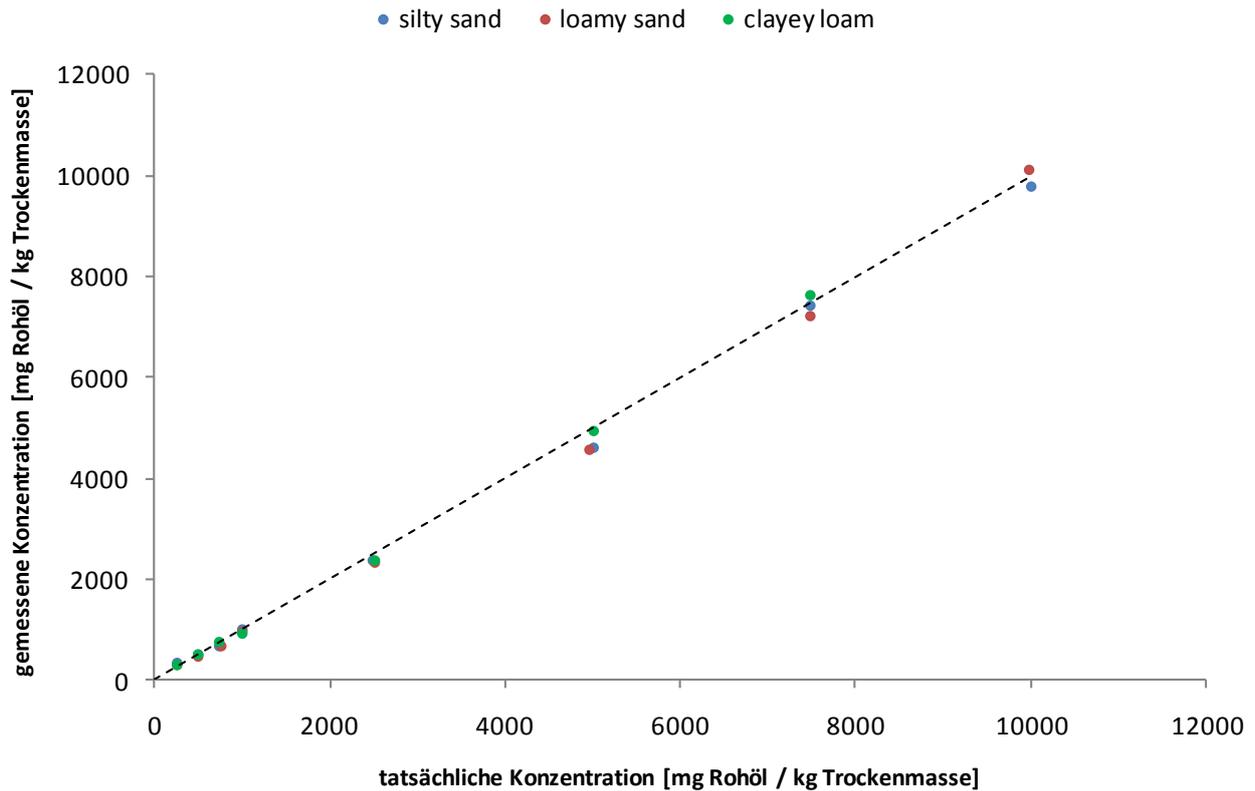


Abb. 3.5: Gegenüberstellung unterschiedlicher Bodentypen (ermittelt mit GC-FID; kalibriert auf A/P- Öl)

Man erkennt in beiden Abbildungen, dass die im Extraktionsmittel gefundenen Rohölkonzentrationen nur gering in Abhängigkeit zur Bodenmatrix streuen. Es lässt sich daher der Schluss ziehen, dass die Bodematrix – und somit der Bodentyp – nur einen untergeordneten Einfluss auf die Güte der Extraktion mit Cyclohexan ausübt. Um diese Aussage auch mathematisch zu überprüfen, wurden im Kapitel 3.1.2.1 die gefundenen Wiederfindungsraten bzw. deren Varianzen statistisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die in den drei Böden jeweils ermittelten Wiederfindungen nur zufällig, also nicht signifikant, voneinander unterscheiden, und obige Aussage als korrekt angesehen werden kann.

Um zu klären, ob sich die Wiederfindungsrate mit der Höhe der gespikten Rohölkonzentration ändert, wurden die gefundenen Wiederfindungsraten auch hinsichtlich der Höhe ihrer Ursprungskonzentrationen im Boden untersucht.

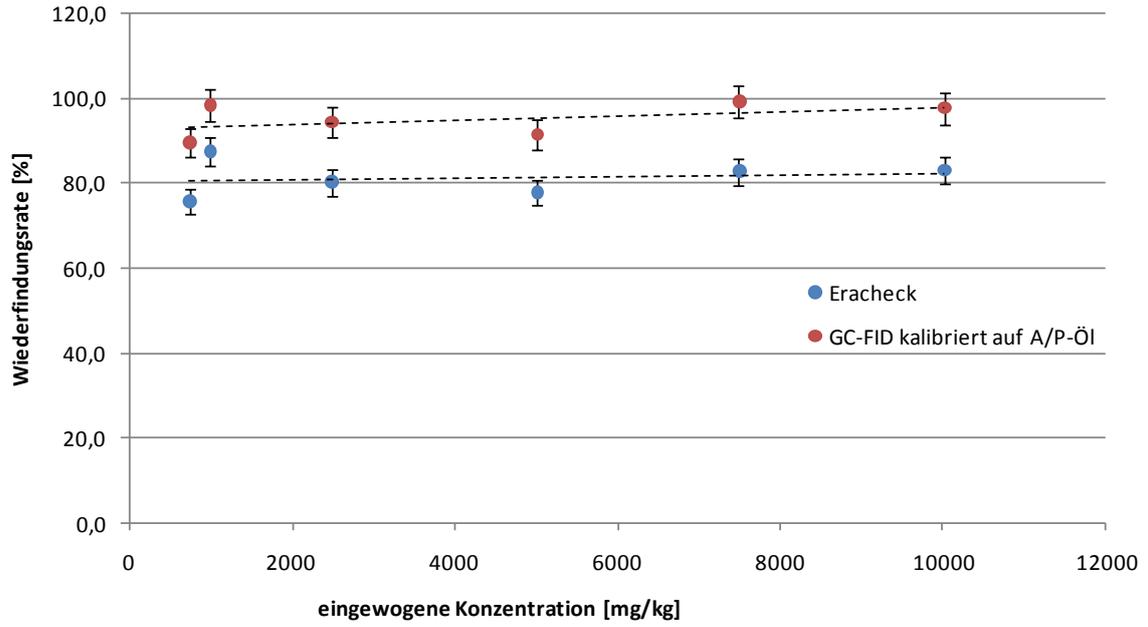


Abb. 3.6: Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Rohölkonzentrationen für „silty sand“

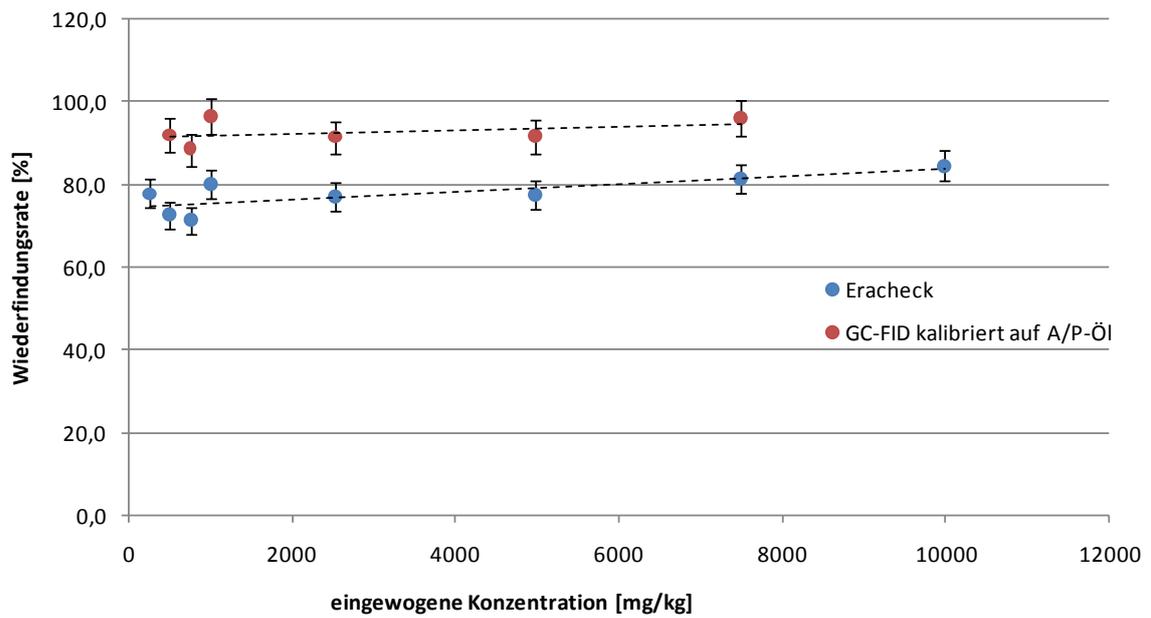


Abb. 3.7: Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Rohölkonzentrationen für „loamy sand“

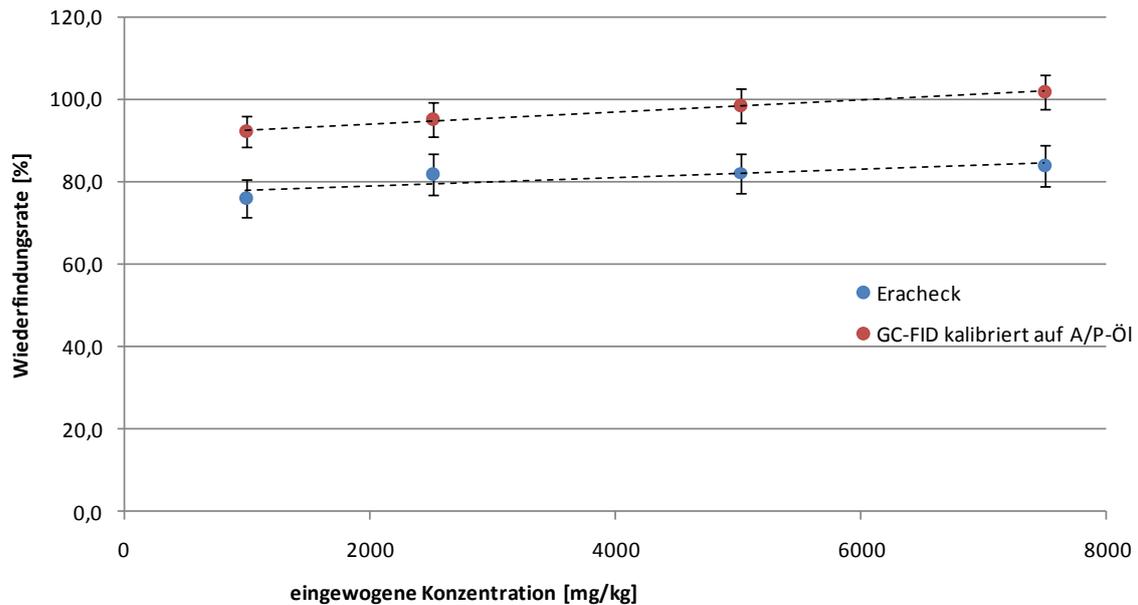


Abb. 3.8: Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Rohölkonzentrationen für „clayey loam“

Die Abb. 3.6 bis 3.8 zeigen dabei deutlich, dass sich die Wiederfindungsraten über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nahezu gleich verhalten.

Die mittels des Erachecks (kalibriert auf das eingewogene Öl) ermittelten prozentuellen Werte der Wiederfindung zeigen über den gesamten Konzentrationsbereich beim Bodentyp „silty sand“ je Probe (welche je dreimal gemessen wurde) eine recht konzentrationsunabhängige Wiederfindung von rund 80% mit einer durchschnittlichen Wiederholbarkeit von  $\pm 1,9\%$ . Die Bodentypen „loamy sand“ und „clayey loam“ verhalten sich dazu in Bezug auf die konzentrationsabhängig gefundenen Wiederfindungsraten fast ident. Beim Bodentyp „loamy sand“ ergab sich für die Messungen der Wiederfindungsrate, welche gemittelt 78% beträgt, eine durchschnittliche Wiederholbarkeit von  $\pm 2,4\%$  für eine je dreimal gemessene Probe. Beim Bodentyp „clayey loam“ ergab sich für die Messungen der Wiederfindungsrate, welche gemittelt 84,4% beträgt, eine durchschnittliche Wiederholbarkeit von  $\pm 3\%$  für eine je dreimal gemessene Probe. Die relativen Standardabweichungen der Wiederfindungsraten bewegen sich für die drei Böden über den gesamten Konzentrationsbereich zwischen 3,8 und 6,0%.

Die mittels der GC-FID (kalibriert auf das eingewogene Öl) ermittelten prozentuellen Werte der Wiederfindung zeigen ebenfalls über den gesamten Konzentrationsbereich beim Bodentyp „silty sand“ je Probe (welche je dreimal gemessen wurde) eine recht

konzentrationsunabhängige Wiederfindung von rund 95% mit einer durchschnittlichen Wiederholbarkeit von  $\pm 3\%$ . Die Bodentypen „loamy sand“ und „clayey loam“ verhalten sich dazu in Bezug auf die konzentrationsabhängig gefundenen Wiederfindungsraten ebenfalls fast ident. Beim Bodentyp „loamy sand“ ergab sich für die Messungen der Wiederfindungsrate, welche gemittelt 94% beträgt, eine durchschnittliche Wiederholbarkeit von  $\pm 2,1\%$  für eine je dreimal gemessene Probe. Beim Bodentyp „clayey loam“ ergab sich für die Messungen der Wiederfindungsrate, welche gemittelt 97% beträgt, eine durchschnittliche Wiederholbarkeit von  $\pm 2,4\%$  für eine je dreimal gemessene Probe. Die relativen Standardabweichungen der Wiederfindungsraten bewegen sich für die drei Böden über den gesamten Konzentrationsbereich zwischen 4,0 und 4,2%.

Die Abbildungen 3.6 bis 3.8 zeigen auch die Vergleichbarkeit der beiden verwendeten Messverfahren (Eracheck sowie GC-FID in Anlehnung an [2], jeweils kalibriert auf das eingewogene Rohöl) zueinander. Die Trends der Ausgleichsgeraden beider Verfahren sind nahezu ident. Es ist ein konstanter Überbefund der GC (kalibriert auf die eingewogenen MKW) von rund 15% in Bezug auf die Ergebnisse des Erachecks gegeben, was nicht eindeutig erklärbar ist. Aufgrund des über den gesamten Konzentrationsbereich gefundenen konstanten prozentuellen Unterbefundes der mittels Eracheck erhaltenen Wiederfindungsraten könnten die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Analysemethoden durch einen zu definierenden Umrechnungsfaktor ineinander direkt umgerechnet werden.

In Abb. 3.9 wurden nun die je Bodentyp ermittelten Wiederfindungen im gesamten Konzentrationsbereich von 100 bis 10.000 mg/kg gemittelt und den drei unterschiedlichen Böden zugeordnet. Die mit dem Eracheck erhaltenen Ergebnisse (kalibriert auf das eingewogene Rohöl) sind dabei um die Darstellung der Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen erweitert.

Dabei ist zu beachten, dass für die gaschromatographischen Bestimmungen auch die DIN ISO 16703 zur Anwendung kam, welche eine Kalibration auf eine „... erste Öart, welche im Gaschromatogramm getrennte Peaks (z. B. ein Dieselkraftstoff) zeigen sollte, sowie eine Öart welche im Gaschromatogramm einen Höcker ausbilden sollte (Ein geeignetes Öl dieser Art ist zum Beispiel ein Schmieröl ohne Zusätze)...“ [2] vorschreibt.

Um dieser Norm zu genügen, wurde als Kalibrationssubstanz der BAM-K010 Standard verwendet. Zum besseren Vergleich der beiden Messverfahren zueinander wurde für die GC-FID Messungen neben dem normkonformen Standard auch eine Kalibration auf das tatsächlich eingewogenen A/P- Rohöl, wie schon in den Ausführungen zu den Abb. 3.6 bis 3.8 erwähnt, durchgeführt.

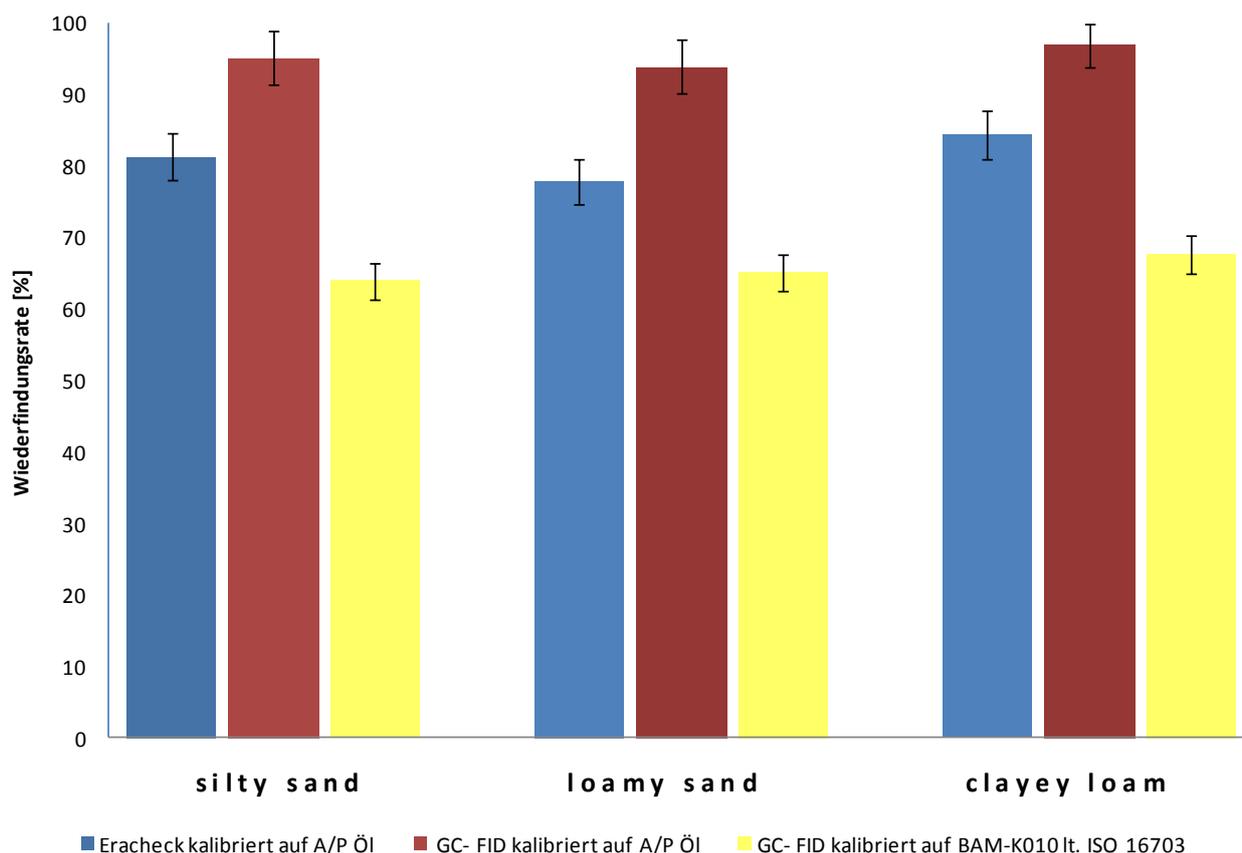


Abb. 3.9: gemittelte Wiederfindungsraten für unterschiedliche Bodentypen

Man erkennt in Abb. 3.9, dass (recht unabhängig von der Bodenmatrix) die Wiederfindungsraten für die mit dem Eracheck analysierten Proben im Bereich von 80% liegen. Die drei Bodentypen zeigen zueinander diesbezüglich eine Streuung von  $\pm 3,3\%$ .

Für die nach der DIN ISO 16703 [2] ermittelten GC- Analysenwerte zeigen sich erwartungsgemäß geringere Wiederfindungsraten von rund 65%. Diese Abweichung nach unten hin kommt durch die Unterschiede zwischen dem Probenöl und der Kalibrationssubstanz zustande.

Jene GC-FID Analysenwerte, welche auf das eingewogene Rohöl (A/P- Öl) kalibriert wurden, zeigen hingegen Wiederfindungsraten von rund 95% auf. Neben dem Umstand, dass auch hier wieder alle drei Böden recht idente Wiederfindungsraten liefern, zeigt dies auch, dass mit dem von der Firma QuantaRed Technologis gewählten „Standardextraktionsverfahren“ in Anlehnung an [2] nahezu 100%ige Wiederfindungsraten möglich sind und ein Lösungsmittel wie Cyclohexan in Bezug auf seine apolaren Eigenschaften prinzipiell ausreicht, um die in die Bodenporen eingedrungenen MKW zu extrahieren.

### 3.1.2.1 Statistische Untersuchung der gefundenen Wiederfindungsraten

Um das dem Kapitel 3.1.2 zugrundeliegende Analyseverfahren bestehend aus der Extraktion der MKW aus dem Boden und dem anschließenden Analyseschritt mittels des Erachecks besser bewerten zu können, wurden gemäß der ISO 8466-1 [44] für jede der drei Messreihen (silty sand, loamy sand und clayey loam) dieses Verfahrens die Verfahrensstandardabweichung  $S_{x_0}$  wie auch die relative Verfahrensstandardabweichung  $V_{x_0}$  bestimmt (siehe Tab. 3.1). Dieser Bestimmung wurde jeweils die Residuen-Standardabweichung der durch die erhaltenen Messwertepaare gelegten Ausgleichsgeraden zugrundegelegt.

Tab. 3.1: ermittelte Verfahrensstandardabweichungen

	silty sand	loamy sand	clayey loam
Verfahrensstandardabweichung $S_{x_0}$ [mg/kg]	120,9	157,3	138,0
relative Verfahrensstandardabweichung $V_{x_0}$ [%]	3,95	5,15	4,52

Im vorigen Kapitel wurde aufgrund der Darstellungen in den Abb. 3.4 und 3.5 der Schluss gezogen, dass die Bodenmatrix nur einen untergeordneten Einfluss auf die Güte der Extraktion mit Cyclohexan ausübt. Um diese Aussage auch mathematisch zu überprüfen, wurden in Folge die mittels Eracheck gefundenen Wiederfindungsraten bzw. deren Varianzen statistisch mittels einer Varianzanalyse und einem darauf folgenden F-Test untersucht. Tab. 3.2 stellt dabei die (auch der Abb. 3.4 zugrundeliegenden) mittels des Erachecks bei unterschiedlichen Böden ermittelten Wiederfindungsraten dar, welche gleichzeitig auch die Ausgangslage für die statistische Auswertung bilden.

Tab. 3.2: Wiederfindungsraten von unterschiedlichen Bodentypen (mittels Eracheck ermittelt, je Probe dreimal gemessen und gemittelt dargestellt)

Messserie	Wiederfindungsrate [%]			
	silty sand	loamy sand	clayey loam	gemittelt
1	95,53	77,81	83,59	-
2	81,45	72,63	96,91	-
3	75,83	71,27	83,27	-
4	87,59	80,12	75,99	-
5	80,31	77,11	81,78	-
6	77,82	77,51	82,12	-
7	82,85	81,43	84,03	-
8	83,17	84,67	87,67	-
gemittelt	81,29	77,82	84,42	81,18

Die Gesamtstreuung der Wiederfindungsraten ergibt sich aus den Streuungen innerhalb der Gruppen (Bodentypen) sowie jener zwischen den Gruppen. Die Varianz innerhalb der Bodentypen errechnet sich gemäß [11] mit den ermittelten Werten der Wiederfindung  $y_{ij}$  in der Gruppe  $j$  (Bodentyp)  $y_{ij}$  und dem jeweiligen Mittelwert der Gruppe  $\bar{y}_j$  nach Glg. (21).

$$S_R^2 = \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ij} - \bar{y}_j)^2 \quad (21)$$

Die Varianz zwischen den drei Bodentypen ergibt sich laut [11] mit dem Gesamtmittelwert der Wiederfindungen  $\bar{y}_{ges}$  und der Anzahl der Messwerte pro Gruppe  $n_j$  nach Glg. (22).

$$S_{ges}^2 = \sum_{j=1}^q n_j (\bar{y}_j - \bar{y}_{ges})^2 \quad \text{mit} \quad \bar{y}_j = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} y_{ij} \quad (22)$$

Somit ergeben sich die in Tab. 3.3 dargestellten Varianzen.

Tab. 3.3: ermittelte Varianzen

$S_R^2$	653,53	mg/kg
$S_{ges}^2$	194,65	mg/kg
n	24	-
q	3	-

Zur Entscheidung über die Annahme der Nullhypothese – die ermittelten Wiederfindungsraten gehören der gleichen Grundgesamtheit an und unterscheiden sich nur zufällig – wurde ein F- Test durchgeführt.

$$F = \frac{\frac{s_{ges}^2}{q-1}}{\frac{s_y^2}{n-q}} \quad (23)$$

Der mit der Anzahl der Gesamtmessungen ( $n = 24$ ) und der Anzahl an Gruppen ( $q = 3$ ) nach Glg. (23) berechnete F- Wert von 3,127 wurde mit dem Tafelwert für ein 95%iges Signifikanzniveau aus [11] verglichen, welcher mit  $F(1-\alpha=0,95; f_1=7; f_2=7) = 3,79$  größer als der Berechnete ist. Somit ist der Test nicht signifikant und die ermittelten Wiederfindungsraten unterscheiden sich nur zufällig voneinander.

Es zeigt sich somit, dass sich die in den drei Böden jeweils ermittelten Wiederfindungen nur zufällig, also nicht signifikant, voneinander unterscheiden, und daher die Aussage, dass die Bodenmatrix keinen signifikanten Einfluss auf die Güte der Extraktion mit Cyclohexan ausübt, als korrekt angesehen werden kann.

### 3.1.3 Einfluss der Extraktionszeit

In der DIN ISO 16703 – welche momentan den Stand der Technik in Bezug auf die Analytik von Mineralölkontaminierten Böden darstellt – wird eine Extraktionsdauer von mindestens 60 Minuten im Schüttler bzw. Ultraschallbad gefordert.

Um zu untersuchen, ob diese geforderte Zeitspanne wirklich notwendig ist, wurden aus insgesamt drei einmaligen Extraktionsvorgängen (je eine Extraktion von „silty sand“, „loamy sand“ und „clayey loam“ mit jeweils identer Menge von auf den Boden aufgebrachtem A/P-Öl) nach je 2, 20, 40 und 60 Minuten Proben direkt aus dem Extrakt gezogen und die Extraktionsverläufe somit zeitaufgelöst verfolgt.

Durch die Tatsache begründet, dass jeweils nur eine geringe Menge an Probe (<1 ml) genommen werden konnte, wurden die Proben der GC ohne vorhergehenden Clean- Up Schritt zugeführt und gemessen. Bei der Errechnung der jeweiligen Wiederfindungsraten wurde daher auf eine Kalibrationsfunktion von nicht über Florisil filtriertem A/P- Öl Bezug genommen. In Abb. 3.10 sind die gefundenen Wiederfindungsraten gegenüber der Extraktionszeit für jede Bodentype aufgetragen.

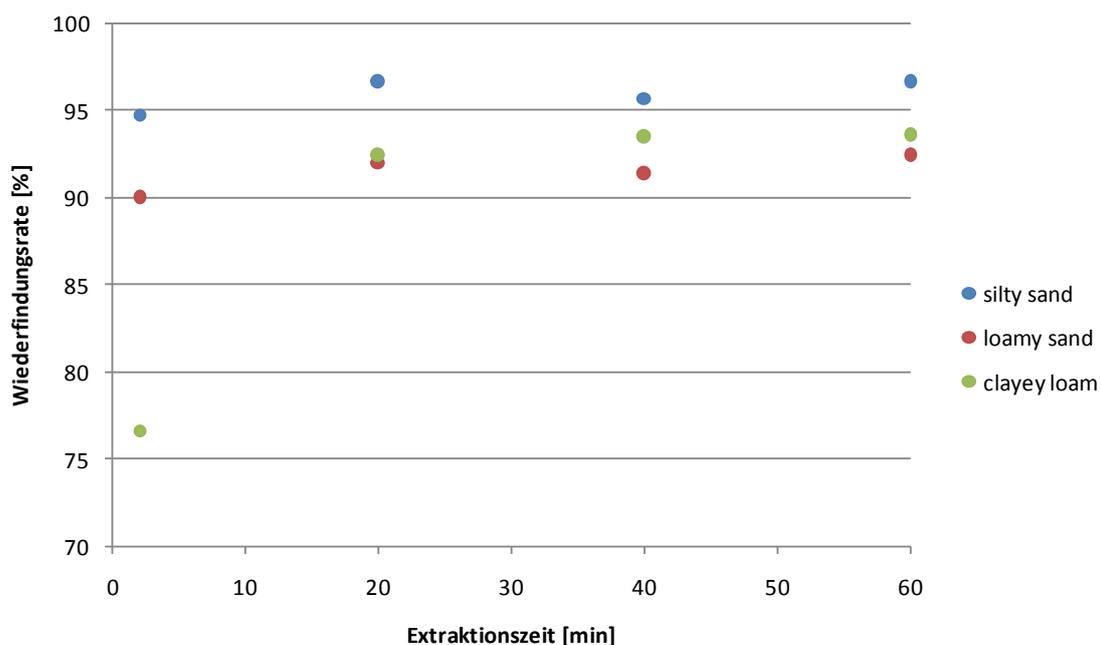


Abb. 3.10: Einfluss der Extraktionszeit bei unterschiedlichen Bodentypen

Es zeigt sich dabei, dass sich schon nach nur 120 Sekunden intensiven Kontakts zwischen der Bodenphase und dem Lösungsmittel eine Wiederfindungsrate >75% ergibt. Bereits nach 20 Minuten Gesamtextraktionszeit konnte keine Veränderung der Wiederfindungsrate mehr festgestellt werden. Die drei Böden verhalten sich dabei zueinander wiederum recht konstant.

Die Tatsache, dass in der DIN ISO 16703 das Dreifache dieser Zeitspanne gefordert wird, kann daher (für zuvor getrocknete Böden) nicht nachvollzogen werden. Es würde daher aus momentaner Sicht für die Firma QuantaRed Technologies absolut ausreichen, ihren Kunden eine „Standardextraktionszeit“ von maximal 20 Minuten je Probe vorzuschlagen.

In Abb. 3.11 sind die in Abhängigkeit der Extraktionszeit ermittelten Gaschromatogramme der identen Probe (Proben Nr. TC 506) dargestellt. Neben den schon im obigen Absatz beschriebenen Feststellungen wird hier auch deutlich, dass sich die chemische Zusammensetzung der extrahierten Stoffgemische in Abhängigkeit der Zeit nicht ändert. Die einzelnen Gaschromatogramme sind ident und ändern sich nur in Bezug auf deren Intensitäten. Es stellt sich so dar, als ob bereits nach 2 Minuten der Extraktion die komplette Bandbreite aller enthaltenen Mineralölkohlenwasserstoffe in gleicher Quantität die Phase gewechselt hat.

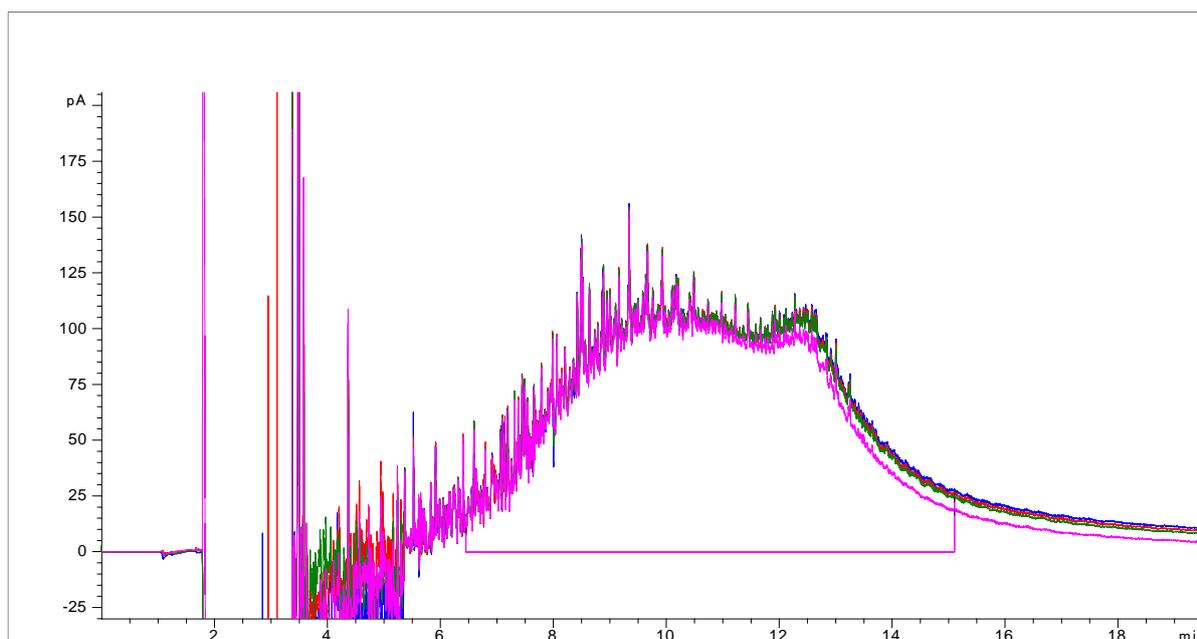


Abb. 3.11: Gaschromatogramme der Extrakte eines mit Rohöl verunreinigten Bodens ( Probe TC 506, silty sand) nach unterschiedlichen Extraktionszeiten (2, 20, 40 und 60 Minuten)

### **3.1.4 Einfluss der Bodenfeuchte**

Das im Boden „stehende“ Wasser benetzt die Oberflächen der porösen Bodenpartikel (bildet je nach Feuchtegehalte eine Hydrathülle) und schließt so die Hohlräume ab. Gerade in diesen Hohlräumen werden die Mineralöl- KW adsorbiert.

Das von der Firma QuantaRed Technologies gewählte Extraktionsmittel Cyclohexan kann aufgrund seiner apolaren Eigenschaften diese Wasserhülle nicht durchdringen und führt somit unweigerlich zu einer Effizienzminderung der Extraktion bei steigendem Wassergehalt.

Bevor nun nach Alternativen zur Erhöhung der Extraktionseffizienz mit Cyclohexan gesucht wurde, wurden erst einmal mehrere Versuchsreihen durchgeführt, um zu untersuchen, wie stark sich obiger Effekt in der Realität wirklich auf das Extraktionsergebnis in Bezug auf das Standardextraktionsverfahren auswirkt.

#### **3.1.4.1 Einfluss der Bodenfeuchte bei unterschiedlichem Bodentyp**

Um möglichst aussagekräftige Ergebnisse zu bekommen, wurden zuerst nach [1] getrocknete Normböden mit Rohöl in unterschiedlichen Konzentrationen gespikt und erst nach 24 h mit destilliertem Wasser befeuchtet. Jeweils nach Zugabe der MKW sowie nach Zugabe des Wassers wurden die Proben mit einem Spatel händisch homogenisiert. Dies sollte den MKW die Möglichkeit geben, ohne Einfluss einer Hydrathülle in die Poren einzuziehen und somit die schlechtere Ausgangslage für die Extraktion mit einem apolaren Extraktionsmittel darstellen.

Es wurden dabei Proben aller drei Normböden mit je ~7500 mg/kg Rohöl und einem Wassergehalt von 0 bis 20% versetzt und nach erfolgter einstündiger Standardextraktion mit dem Eracheck analysiert.

Dabei ergaben sich für alle drei Bodentypen sinkende Wiederfindungsraten mit steigendem Wassergehalt des Bodens (siehe Abb. 3.12). Die gefundenen Wiederfindungsraten der

trockenen Blindproben entsprechen in etwa denen von Kap. 3.1 und liegen bei rund 80%. Bereits bei einem Wassergehalt von nur 5% bezogen auf die Trockenmasse reduziert sich die Extraktionseffizienz bereits deutlich auf unter 70%. Dieser Trend setzt sich bei steigendem Wassergehalt bei allen drei Bodentypen fort. Die dabei eingezeichneten Fehlerindikatoren beziehen sich jeweils auf die Wiederholbarkeit der Messergebnisse derselben Probe durch die Messmethode.

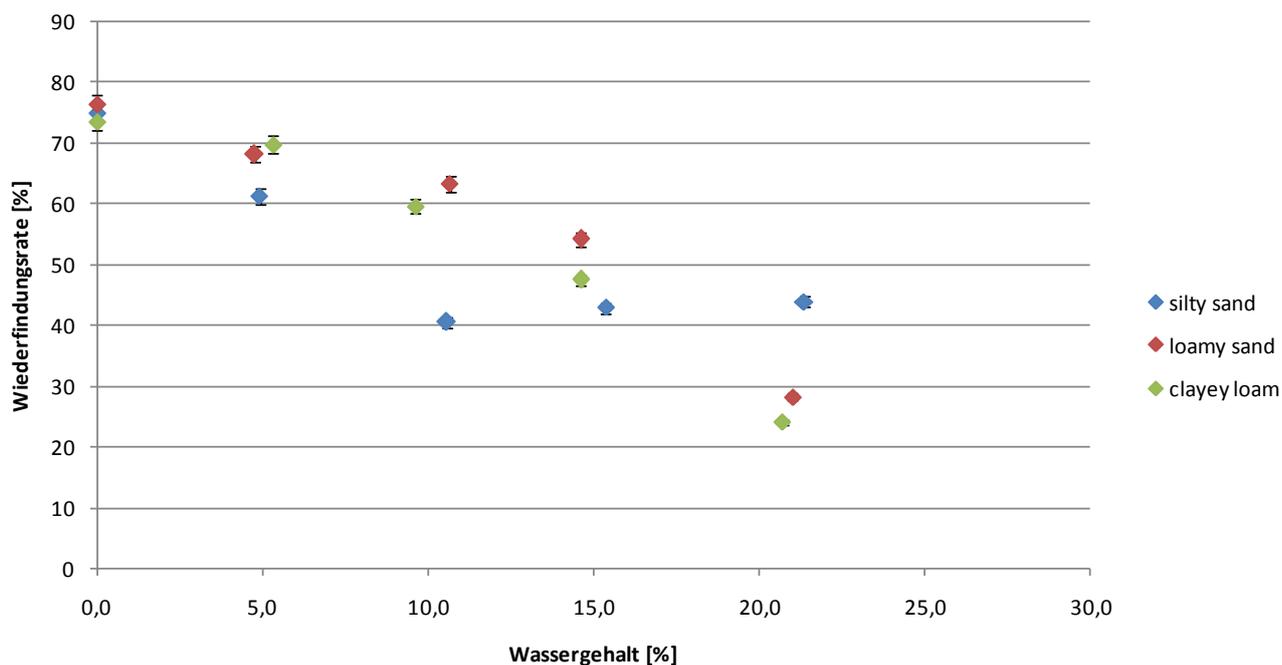


Abb. 3.12: Einfluss der Bodenfeuchte auf das Standardextraktionsverfahren bei unterschiedlicher Bodenmatrix

### 3.1.4.2 Einfluss der Bodenfeuchte bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren

Um die in Bezug auf das apolare Verhalten von Cyclohexan zu erwartende schlechte Extraktionseffizienz bei nassen Böden zu verbessern, wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende zwei alternative Extraktionsverfahren untersucht:

- Wasserentzug durch chemische Trocknung mit Natriumsulfat.
- Aufschwemmen der Bodenprobe mit deutlichem Wasserüberschuss.

Weitere Alternativen wären z.B. die Trocknung der Bodenprobe vor der Extraktion im Trockenschrank oder unter Vakuum. Dies bringt jedoch das Problem mit sich, dass dabei leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe ebenfalls aus dem Boden getrieben werden und somit das Analyseergebnis hin zu geringeren Messwerten verfälscht wird.

Für die Gegenüberstellung der Extraktionsalternativen wurden jeweils Proben mit „silty sand“ verwendet. Zur Durchführung der chemischen Trocknung wurden die Proben vor Zugabe des Extraktionsmittels jeweils mit 20 g Natriumsulfat bis zur Homogenität verrieben.

Hierbei sei angemerkt, dass selbst bei einem Wassergehalt von 20% (hier stand bereits bei allen Bodentypen ein deutlicher Wasserspiegel über der Erdphase, welcher nicht mehr vom Boden aufgenommen werden konnte; es ist also von absoluter Wassersättigung des Erdreiches auszugehen) nach Verreiben mit 20 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (bei 20 g Erdprobe) der Boden rein optisch einen trockenen Eindruck machte und wieder rieselfähig wurde.

Eine weitere Alternative wurde im Vorhinein in der Aufschwemmung der Erdprobe mit einem deutlichen Wasserüberschuss gesehen. Es wurde dabei versucht, in allen Proben durch Zugabe von 40 ml Wasser immer ein nahezu konstantes Verhältnis von Wasser zu Trockenmasse zu schaffen und somit den Einfluss des Wassers auf die Extraktion zu eliminieren.

Wie in Abb. 3.13 dargestellt, zeigte das Verreiben mit Natriumsulfat eine deutliche Steigerung der Extraktionseffizienz gegenüber dem Standardextraktionsverfahren. So pendelte sich die Wiederfindungsrate, auch bei hohen Wasserkonzentrationen, im Bereich von 65% ein. Das Aufschütteln der Proben mit Wasserüberschuss zeigte keine positiven Auswirkungen. So pendelten sich die Wiederfindungsraten bei Verwendung eines Wasserüberschusses wie auch bei Verwendung des Standardextraktionsverfahrens (ohne Schritte, um den Feuchtegrad vor der Extraktion zu reduzieren) bei rund 40% ein. Die in Abb. 3.13 eingezeichneten Fehlerindikatoren beziehen sich jeweils auf die Wiederholbarkeit der Messergebnisse derselben Probe durch die Messmethode.

Es lässt sich feststellen, dass das Verreiben mit Natriumsulfat bis zur Rieselfähigkeit des Bodens einerseits eine sehr einfache und kostengünstige Methode darstellt, andererseits

auch zu einer erheblichen Verbesserung des Extraktionsergebnisses hin zu einer konstanten Extraktionsausbeute (bei einem untersuchten maximalen Wassergehalt von 20%) führt.

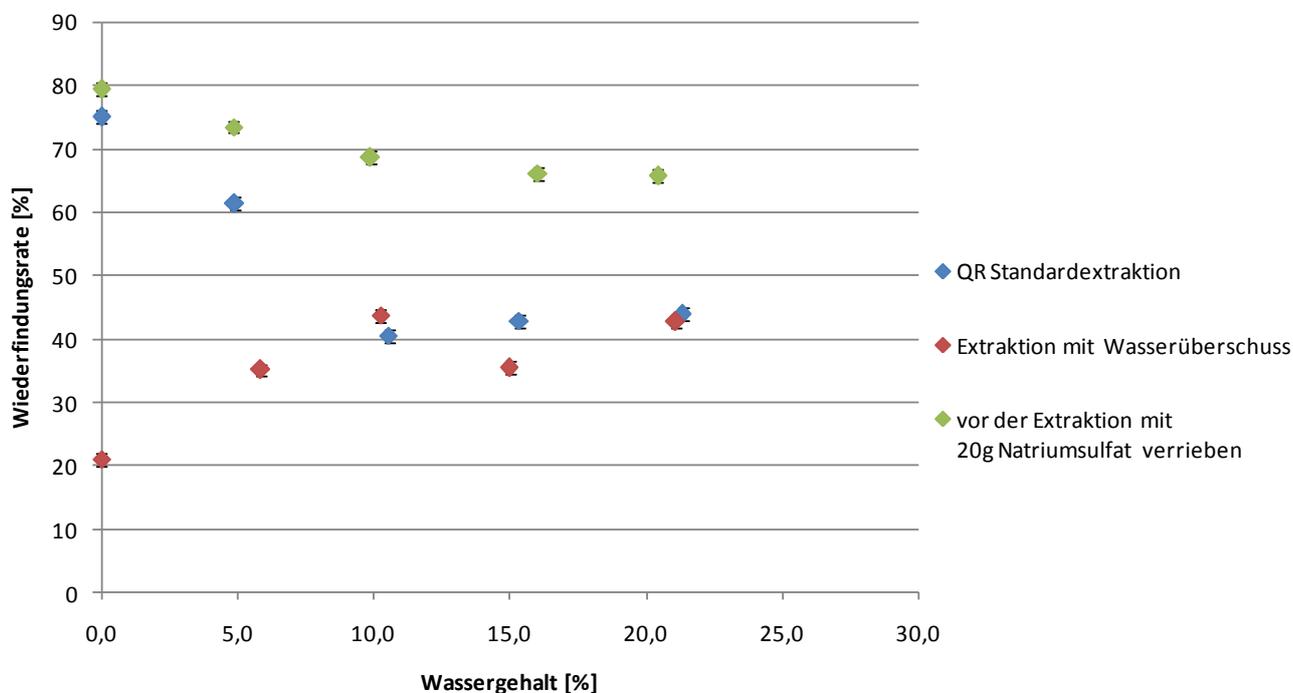


Abb. 3.13: Einfluss der Bodenfeuchte bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren (Bodentyp „silty sand“)

Als Alternative zu Natriumsulfat könnte laut [6] bei besonders wasserhaltigen Böden auch Magnesiumsulfat verwendet werden. Magnesiumsulfat verfügt über eine höhere Wasserbindungskapazität als Natriumsulfat.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Zugabe eines polaren Lösungsvermittlers wie z.B. Aceton zu dem apolaren Extraktionsmittel, wie z.B. in der DIN ISO 16703 normierten beschrieben. Dieses würde als Lösungsvermittler wirken und so aufgrund der höheren Polarität besser in die mit Wasser verschlossenen Poren eindringen. Aceton würde damit als Transferphase zwischen dem mit MKW kontaminierten Boden und dem apolaren Cyclohexan wirken. Problematisch ist dabei der Umstand, dass aufgrund des Messprinzips des Erachecks (siehe dazu Kap. 2.1.2) die CH<sub>3</sub>-Gruppen des Acetons zu einem Überbefund im Messergebnis führen würden.

Um dem vorzubeugen, müsste nach der erfolgten Extraktion das Aceton wieder vollständig abgetrennt werden. Die DIN ISO 16703 [2] sieht dabei für die Abtrennung von Aceton ein mehrmaliges Ausschütteln der organischen Phase mit Wasser im Scheidetrichter vor.

Untersuchungen zur vollständigen Entfernung des Lösungsvermittlers Aceton ergaben laut [9], dass ein dreimaliges Ausschütteln mit Wasser im Scheidetrichter in Anlehnung an [2] nicht ausreicht, um das Aceton vollständig aus der Cyclohexanphase zu entfernen.

Die  $\text{CH}_3$ - Endgruppen des Acetons verfälschen dabei maßgeblich die Ergebnisse der mittels Erachecks untersuchten Proben. Somit scheidet diese Form der Extraktion für Proben, welche mittels des Erachecks gemessen werden sollen, aus.

In der Praxis ist weiters auch noch die Abtrennung von Aceton durch zentrifugieren verbreitet. Dabei ist zu beachten, dass bei Untersuchungen im Zuge von [8] festgestellt wurde, dass bereits ein 1%iger Restgehalt von Aceton eine deutliche Erhöhung des Messwertes von mittels der Infrarotspektroskopie analysierten MKW- Proben mit sich zieht.

### 3.1.5 Extraktion unterschiedlicher MKW

Die in den Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.4 gewonnenen Ergebnisse bezogen sich allesamt auf eine 1:1 w% Mischung von A- und P- Rohöl, welche für das Spiken der Bodenproben verwendet wurde. Um zu untersuchen, ob sich andere Rohöle bzw. deren Destillate dazu ähnlich verhalten, wurden insgesamt 15 unterschiedliche MKW (siehe Tab. 3.4) mit je rund 7500 mg/kg in Proben des Bodentyps „silty sand“ eingewogen, gemäß dem Standardextraktionsverfahren nach einer Equilibrationsdauer von 24 h extrahiert und nach einem Probensplitting parallel mittels Erachecks wie auch mittels GC-FID analysiert.

Tab. 3.4: Auflistung aller verwendeten MKW

Nr.	MKW- Klasse	Herkunft
1	A- Öl (API 23,9)	OMV
2	P- Öl (API 29,5)	OMV
3	Crude Oil (API 40,5)	OMV
4	Crude Oil 2 (API 30,1)	OMV
5	Crude Oil (API 25,5)	OMV
6	Crude Oil (API 18,7)	OMV
7	Schmieröl	OMV
8	Heizöl Schwer	OMV
9	Heizöl Leicht	OMV
10	Statfjord C (39,1)	Statoil
11	Asgard Kond.	Statoil
12	Normalbenzin	OMV
13	Superbenzin	OMV
14	Diesel	OMV
15	Jet A1	OMV

Wie in Abb. 3.14 ersichtlich, sind die mit dem Eracheck ermittelten Messergebnisse von unterschiedlichen MKW zueinander ziemlich ähnlich in Bezug auf den nicht aus dem Erdreich extrahierbaren Restanteil, sofern man auf die jeweils eingewogenen MKW kalibriert (eingewogen direkt in Cyclohexan). Die Wiederfindungsraten der in diesem Fall mit dem Eracheck analysierten Proben (hellblaue Balken) liegen konstant in einem Bereich von 92 bis 99% und streuen um  $\pm 4\%$ . Es lässt sich daher vermuten, dass die in den Kap. 3.1.1 bis 3.1.4 getroffenen Aussagen prinzipiell für eine sehr breite Menge von MKW gültig sind.

Die einzelnen, unterschiedlichen chemischen Bestandteile wechselwirken offenbar alle sehr ähnlich mit der Matrix und lassen sich demzufolge auch gleich gut mit Cyclohexan extrahieren. Die mittels GC-FID dazu ermittelten Vergleichswerte - ebenfalls auf die jeweilig eingewogenen MKW kalibriert - streuen stärker (gelbe Balken). Für Normal- und Superbenzin konnten mittels GC keine auf die Realität übertragbaren Werte ermittelt werden, da in Anlehnung an [2] alle Peakflächen zwischen C<sub>10</sub> und C<sub>40</sub> zu integrieren sind, bei diesen beiden Ottokraftstoffen die meisten Bestandteile aber Retentionszeiten unterhalb derer von C<sub>10</sub> aufweisen.

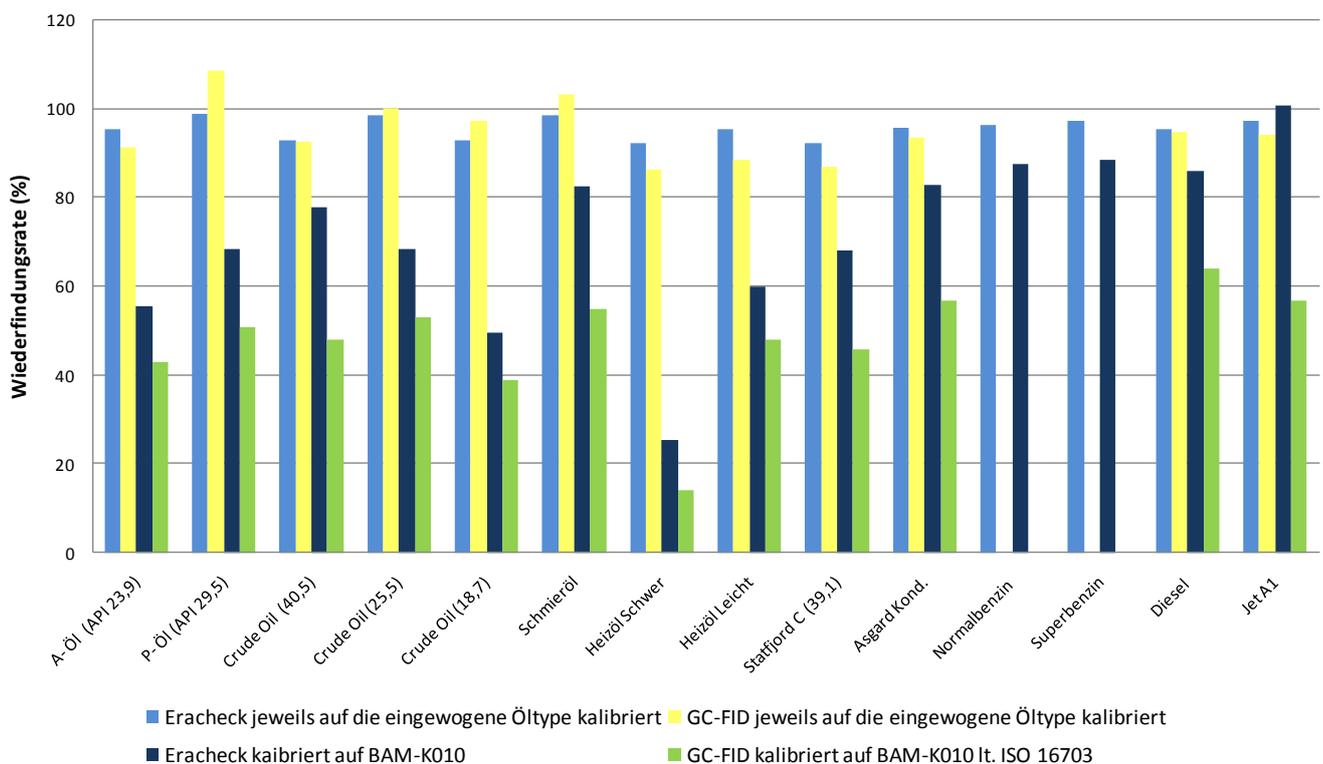


Abb. 3.14: Gegenüberstellung der Extraktionsergebnisse unterschiedlicher MKW aus der identen Bodenmatrix (6S) bei gleicher Ausgangskonzentration von 7500 mg/kg

Zusätzlich wurden die mittels Eracheck bzw. GC-FID ermittelten Konzentrationswerte auch auf eine Kalibration mit dem BAM K010 Standard bezogen und ebenfalls in Abb. 3.14 eingezeichnet. Dabei zeigen sich erwartungsgemäß deutlich geringere Wiederfindungsraten als bei der Verwendung der Kalibration auf die jeweils eingewogenen MKW.

### 3.1.6 Extraktion von Realproben

Um die Untersuchungen der Tauglichkeit des von der Firma QuantaRed Technologies gewählten Bodenextraktionsverfahren mit Cyclohexan abzuschließen, wurden vom Deutschen Bundesamt für Materialforschung- und Prüfung (BAM) im Rahmen eines Ringversuches [4] erstellte Erdproben ebenfalls untersucht und die erzielten Ergebnisse mit denen des Ringversuches verglichen.

Die MKW- haltigen „Realproben“ für den 15. BAM Ringversuch wurden dabei aus „real life“ Materialien gewonnen. Das bedeutet, dass verschiedene anthropogen kontaminierte Bodensubstanzen durch die BAM schüttguttechnisch aufgearbeitet, homogenisiert, abgefüllt und schließlich bezüglich ihres MKW- Gehaltes nach der DIN ISO 16703 [2] mittels GC-FID (kalibriert auf BAM- K010 Standard, siehe Abb. 3.15) charakterisiert wurden. Nachträglich wurden diese Proben durch die BAM nicht gespikt.

An diesem Ringversuch nahm hinsichtlich der MKW- Analytik jeweils eine unterschiedliche Anzahl an Laboratorien teil. Jene beiden Proben, welche auch uns zur Verfügung standen, wurden jeweils von 53 bzw. 109 Laboratorien weltweit gemäß [2] analysiert und durch BAM dann die statistische Auswertung der Einzelergebnisse vorgenommen.

Dabei wurde durch BAM nach [4] wie folgt vorgegangen:

- Die Ergebnisse eines Laboratoriums wurden für jeden Parameter hinsichtlich des Labormittelwerts ( $X_i$ ) bewertet. Grundlage der Bewertung waren der vorgegebene Sollwert ( $X_{\text{Soll}}$ ) sowie der vorgegebene Vergleichsvariationskoeffizient ( $V_{R_{\text{Soll}}}$ , in%) aus denen sich die in Tab. 3.5 angegebene Sollstandardabweichung ( $S_{R_{\text{Soll}}}$ ) ergibt.
- Die Festlegung der Sollwerte für das Messergebnis ( $X_{\text{Soll}}$ ) erfolgte auf Grundlage von Analysenergebnissen, welche in verschiedenen BAM- Arbeitsgruppen ermittelt wurden. Die Sollwerte für die Vergleichsvariationskoeffizienten ( $V_{R_{\text{Soll}}}$ ) bzw. die Vergleichsstandardabweichungen ( $S_{R_{\text{Soll}}}$ ) beruhen auf Erfahrungswerten und berücksichtigen den Stand der Technik.

Aus jeder der beiden vorliegenden BAM- Realproben wurden mehrere 20 g Proben gezogen, in Folge gemäß dem Standardextraktionsverfahren parallel extrahiert und dann jede Probe nach einer Probenteilung jeweils mittels Eracheck wie auch mittels GC-FID nach der DIN ISO 16703 [2] analysiert.

In Abb. 3.15 ist dabei das Gaschromatogramm des für die Analyse mittels Erachecks wie auch mittels GC-FID verwendeten Kalibrationsstandards (BAM-K010) dargestellt. Beim BAM-K010 handelt es sich um ein 1:1 Gemisch eines Dieselöls (ohne Additive) und eines Schmieröls und deckt daher eine recht breite Bandbreite an Roh- und Mineralölen ab. So findet man im Chromatogramm einerseits das für n-Alkane so typische „Sägezahnmuster“ aufgrund der je Kettenlänge um ein vielfaches verlängerten Retentionszeit sowie einen „Schmierölbuckel“, welcher für iso- und cyclo- Alkane charakteristisch ist (siehe dazu [5]).

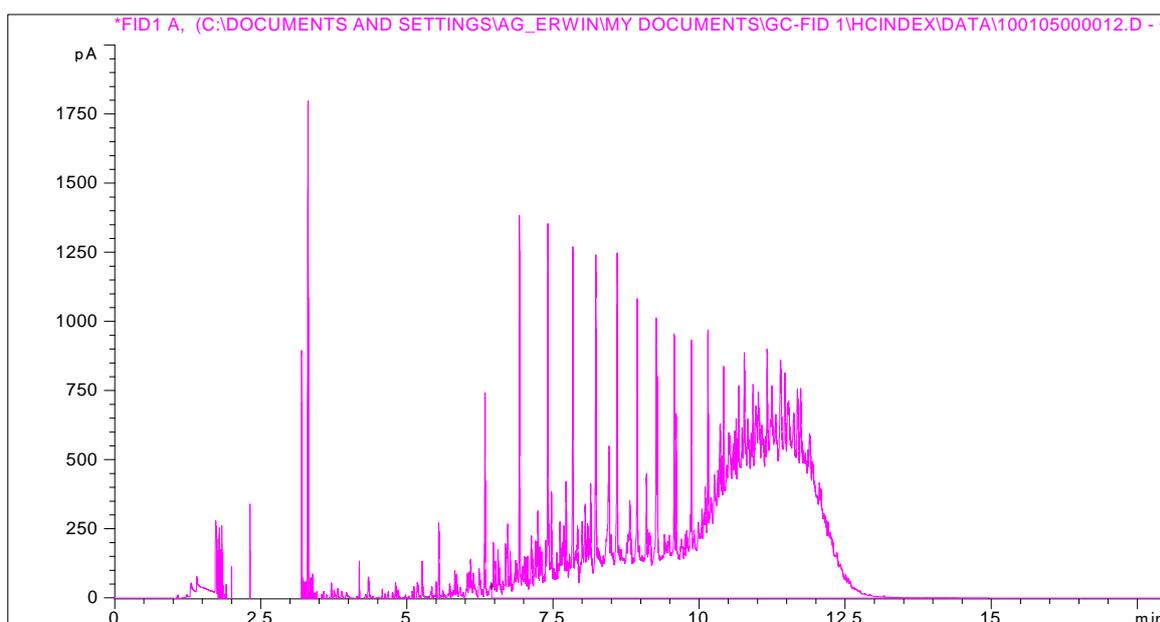


Abb. 3.15: Gaschromatogramm des verwendeten BAM- K010 Standards

In Abb. 3.16 sowie 3.17 sind die Gaschromatogramme der beiden analysierten Realproben dargestellt. Man erkennt beim Vergleich der beiden die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der aus beiden Proben extrahierten MKW. Weiters lässt sich daraus die grundsätzliche Eignung des BAM- K010 Standards als Kalibrierstandard für diese Fragestellung erkennen. Dennoch liefert die Analyse mit diesem Standard natürlich einen Fehler, welcher nur durch eine Kalibration auf das (unbekannte) ursprünglich auf den Boden aufgebrachte MKW- Gemisch verhindert werden könnte.

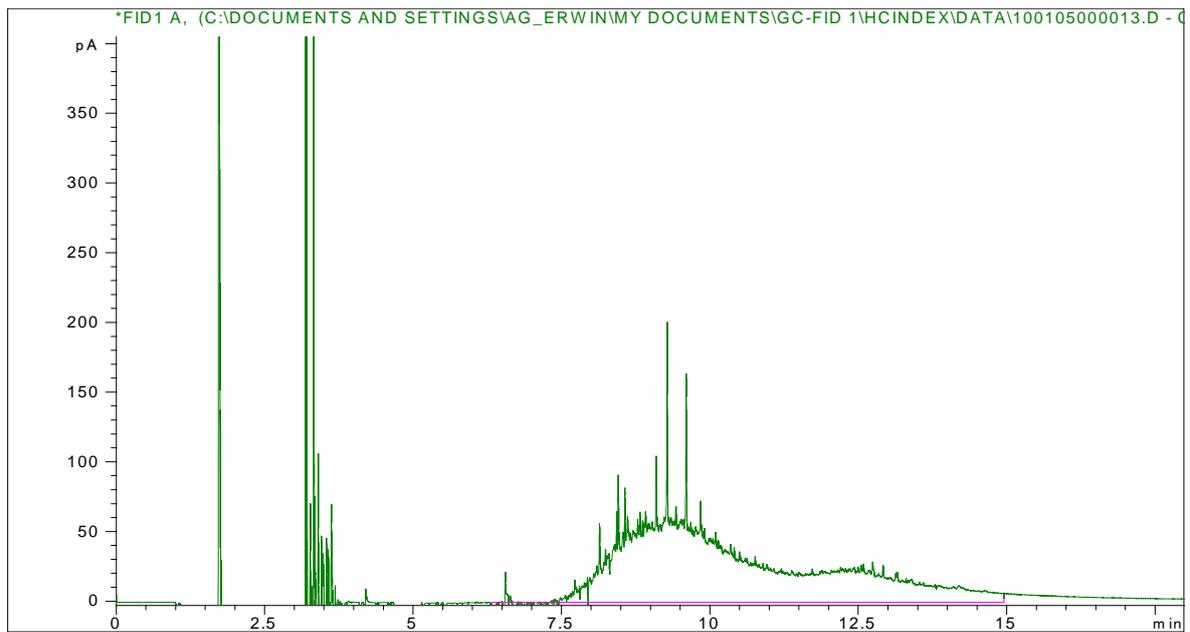


Abb. 3.16: Gaschromatogramm der Realprobe Nr. 1 des Ringversuches (BAM Probencode mkw0007)

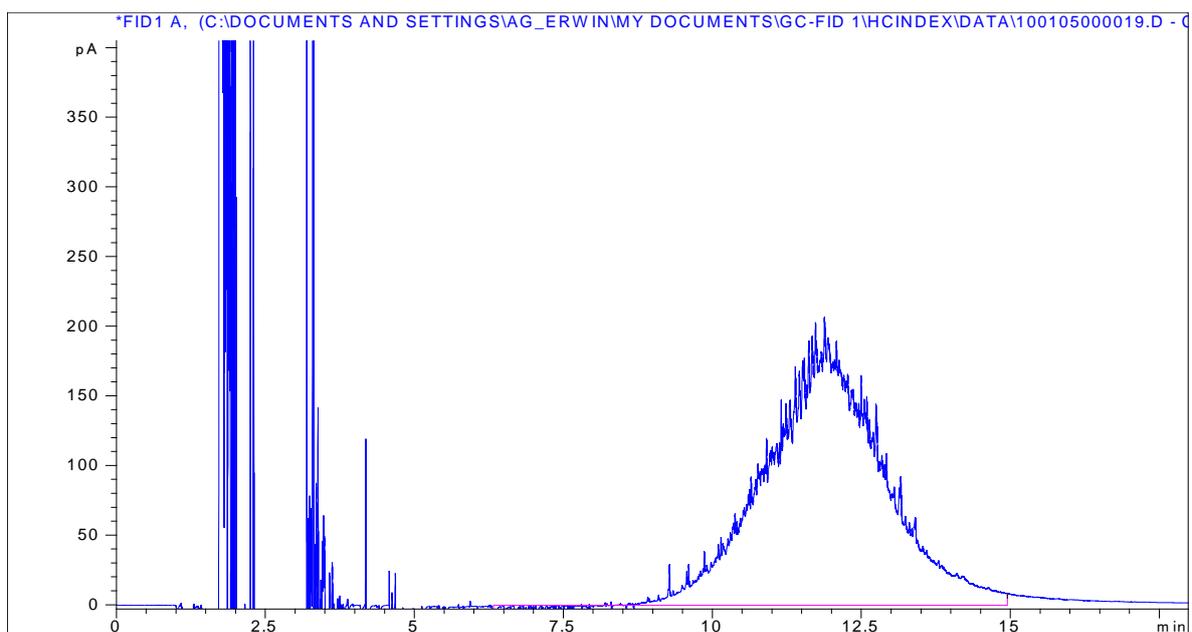


Abb. 3.17: Gaschromatogramm der Realprobe Nr. 3 des Ringversuches (BAM Probencode mkw0360)

In Tabelle 3.5 sind die vom BAM im Versuchsbericht zum 15. Ringversuch [4] veröffentlichten Messwerte für die beiden analysierten Realproben dargestellt.

Tab. 3.5: Ergebnisse des BAM- Ringversuches laut Versuchsbericht [4]

Probe	Parameter	Mittelwert	Zahl d. Labore	relative Vergleichs- standard- abweichung	Sollwert	VRsoll	SRSoll
-	-	[mg/kg]	-	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
mkw0360	DIN ISO 16703	1160,247	109	15,6	1160,247	10	116,02
mkw0007	DIN ISO 16703	2297,563	53	19,4	2297,563	9	206,78

Tab. 3.6: eigene Ergebnisse der Realproben (Eracheck kalibriert auf BAM K010)

BAM- Probe	Probennr.	Einwaage der Probe	GC lt. ISO 16703		Eracheck - kalibriert auf BAM K010		BAM Ringversuch	
			gefundene Konzentration	Recovery	mAU (3 Messungen gemittelt)	gefundene Konzentration	Recovery	Erwartungswert
-	-	[g/40 ml CH]	[mg/kg]	[%]	[mAU]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
mkw0360	TC BAM 1	20,7709	1127,6	97,18	29,43	1329,01	114,55	1160,247
	TC BAM 2	20,7888	1118,4	96,40	29,83	1345,60	115,98	
	TC BAM 5	20,1234	1102,1	94,99	30,22	1407,96	121,35	
	Mittelwert		1116,0	96,19	-	1360,86	117,29	
mkw0007	TC BAM 3	19,3000	2502,3	108,91	50,07	2415,95	105,15	2297,563
	TC BAM 7	20,1987	2516,4	109,52	53,67	2470,05	107,51	
	TCBAM 6	21,0981	2531,5	110,18	57,26	2524,14	109,86	
	Mittelwert		2516,7	109,54	-	2470,05	107,51	

Tab. 3.7: eigene Ergebnisse der Realproben (Eracheck kalibriert auf A/P-Öl)

BAM- Probe	Probennr.	Einwaage der Probe	GC lt. ISO 16703		Eracheck - kalibriert auf A/P-Öl		BAM Ringversuch	
			gefundene Konzentration	Recovery	mAU (3 Messungen gemittelt)	gefundene Konzentration	Recovery	Erwartungswert
-	-	[g/40 ml CH]	[mg/kg]	[%]	[mAU]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]
mkw0360	TC BAM 1	20,7709	1127,6	97,18	29,43	1707,03	147,13	1160,247
	TC BAM 2	20,7888	1118,4	96,40	29,83	1730,13	149,12	
	TC BAM 5	20,1234	1102,1	94,99	30,22	1752,64	151,06	
	Mittelwert		1116,0	96,19	-	1729,93	149,10	
mkw0007	TC BAM 3	19,3000	2502,3	108,91	50,07	2898,78	126,17	2297,563
	TC BAM 7	20,1987	2516,4	109,52	53,67	3106,36	135,20	
	TCBAM 6	21,0981	2531,5	110,18	57,26	3313,94	144,24	
	Mittelwert		2516,7	109,54	-	3106,36	135,20	

In Tabelle 3.6 und 3.7 sind die Ergebnisse der selbstdurchgeführten Analysen dargestellt. Die jeweils angegebenen Wiederfindungsraten sind dabei auf die durch den Ringversuch festgestellten Mittelwerte (Sollwerte) bezogen.

Dabei wurden die mittels Eracheck erhaltenen Ergebnisse in der Tab. 3.6 auf eine Kalibration mit BAM-K010 Standard, in der Tab. 3.7 auf eine mit A/P-Öl bezogen. In Abb. 3.18 sind alle (gemittelten) Ergebnisse den Sollwerten des Ringversuches gegenübergestellt.

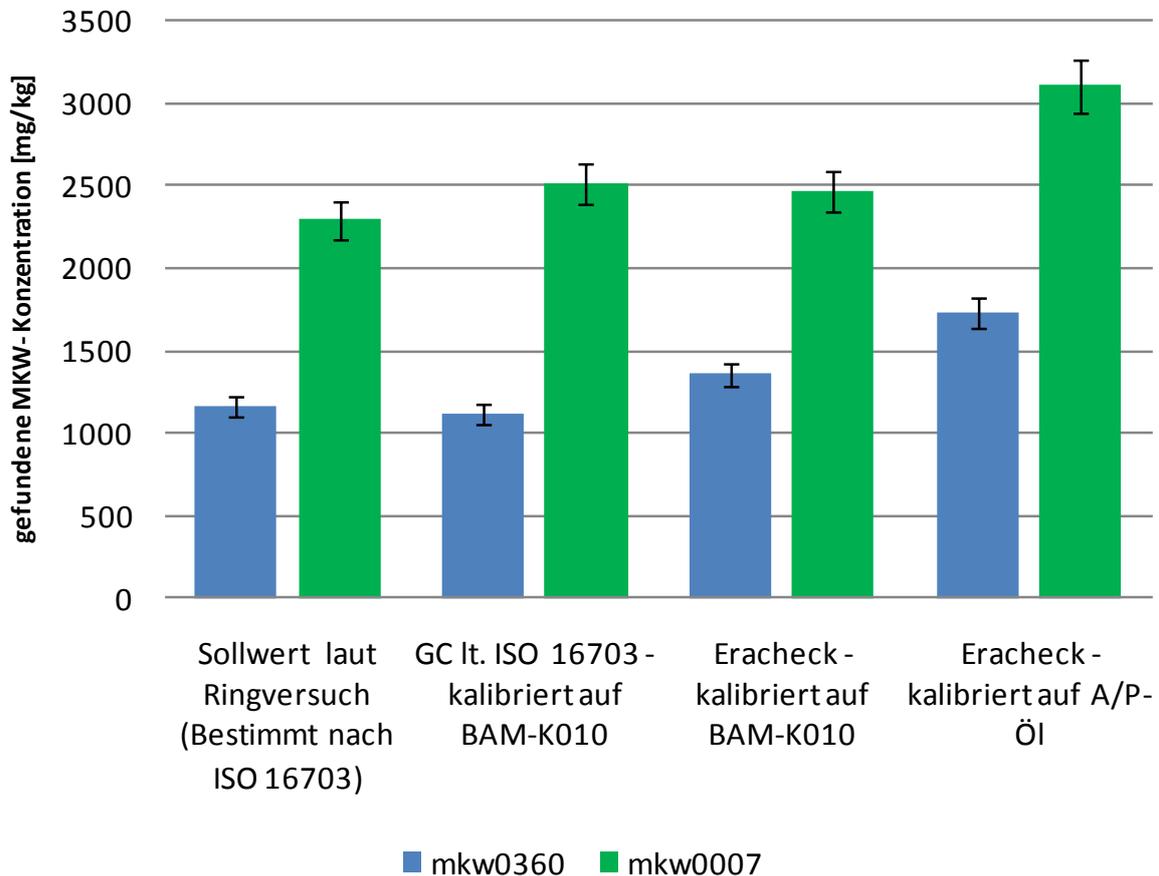


Abb. 3.18: Ergebnisse der Realproben aus dem 15. BAM Ringversuch

Dabei ergibt sich für die drei von der Realprobe mkw0360 gezogenen Proben bei Analyse mit dem Eracheck eine um durchschnittlich 17% höhere MKW- Konzentration als beim Mittelwert des BAM- Ringversuches bei Verwendung der BAM-K010 Kalibration. Berücksichtigt man die Kalibration auf A/P-Öl ergibt sich eine Wiederfindungsrate von 149%. Die mittels GC-FID nach [2] ermittelten Konzentrationswerte ergeben eine Wiederfindung von 96%. Die Differenzen der Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Messverfahren könnten auf den unterschiedlichen Messprinzipien beruhen. So werden beim Eracheck alle CH<sub>3</sub>- Gruppen erfasst, bei der GC-FID hingegen alle aus der Säule eluierenden Stoffe in einer Wasserstoff-Luft Flamme verbrannt, wobei alle Kohlenstoffatome einen Beitrag zum Signal liefern.

Für die drei von der Realprobe mkw0007 gezogenen Proben ergeben sich mit dem Eracheck bei Verwendung der BAM-K010 Kalibration eine um durchschnittlich 7,5% höhere MKW- Konzentration als beim Mittelwert des BAM- Ringversuches. Bei Verwendung der A/P-Ölkalibration erhöht sich dieser Wert des Überbefundes auf 35,2%. Die mittels GC-FID nach [2] ermittelten Konzentrationswerte sind um rund 9,6% höher als die vom BAM- Ringversuch vorgegebenen.

Bei allen (mit Cyclohexan extrahierten) Proben liegen die mittels der GC-FID nach [2] ermittelten MKW- Konzentrationen innerhalb der mit 15,6 bzw. 19,4% angegebenen relativen Vergleichsstandardabweichung des Ringversuches. Diese sagt aus, dass rund 70% aller von den teilnehmenden Laboratorien ermittelten Ergebnisse für diese Probe innerhalb einer relativen Standardabweichung von 15,6 bzw. 19,4% lagen. Daraus zeigt sich, dass das von der Firma QuantaRed Technologies gewählte Extraktionsverfahren, welches sich zwar an die DIN ISO 16703 anlehnt, aber - und das noch im Rahmen der Norm, da hier die Gleichwertigkeit im Zuge dieses Punktes bewiesen wurde - statt einem n-Heptan / Aceton- Gemisch mit dem apolaren Extraktionsmittel Cyclohexan alleine auskommt, ein gleich gutes Extraktionsergebnis liefert.

Abschließend sei dazu noch angemerkt, dass die durch den Ringversuch von verschiedenen Laboratorien ermittelten Konzentrationen gemäß DIN ISO 16703 als schlussendlicher Realwert betrachtet werden. Es handelt sich hierbei aber normgemäß um einen methodenbasierenden Wert, der natürlich wiederum nur in beschränkter Weise die tatsächlich im Erdreich vorhandene MKW- Konzentration wiedergibt, wobei das Verfahren nach [2] momentan als „Stand der Technik“ anzusehen ist und somit den „Realwert“ definiert, unabhängig davon, wie hoch die MKW- Konzentration tatsächlich ist.

Der in Tab. 3.6 und 3.7 dargestellte, jeweilige Überbefund der mittels Eracheck gefundenen Konzentrationen, kann (neben anderen möglichen Faktoren) auf folgenden Umstand zurückgeführt werden: Laut der DIN ISO 16703 werden bei der auf der GC-FID basierenden Methode nur MKW mit Retentionszeiten zwischen  $C_{10}$  und  $C_{40}$  als „MKW“ gewertet. In diesem Retentionszeitbereich tragen all jene Kohlenstoffatome, welche nicht mit Heteroatomen substituiert sind, laut [21] in gleicher Stärke zum Signal bei.

Somit finden eventuell in der Probe vorhandene, länger- oder kürzerkettige Bestandteile, keine Berücksichtigung im Ergebnis.

Durch die infrarotbasierte Messmethode des Erachecks wird der Erfassungsbereich in Bezug auf die Siedefraktionen (siehe dazu Abb. 1.15) deutlich erweitert. Im Gegenzug wird die MKW- Konzentration allerdings mit einer höheren Selektivität bezüglich der Gesamtheit der dazu erfassten Strukturelemente in den einzelnen Fraktionen bestimmt, da nur CH<sub>3</sub>-Gruppen einen Beitrag zu dem IR- Messwert leisten. Im Extremfall werden durch den Eracheck zum Beispiel cyclische Aliphaten nicht erfasst. Dadurch sind auftretende Über- und Unterbefunde dieser Messmethode in Bezug zu mittels der GC- Methode nach [2] bestimmten MKW- Konzentrationen erklärbar.

Es besteht offensichtlich die Möglichkeit, durch Definition eines Korrekturfaktors die Ergebnisse der einen Methode in die der anderen überzuführen.

### 3.1.7 Bestimmung der Messunsicherheit

Im folgenden Kapitel wird versucht, jene (Mess-) Unsicherheiten, welche einerseits in den für die Untersuchungen im Kapitel 3.1 selbst hergestellten (gespikten) Bodenproben, andererseits im Extraktions- und Analyseverfahren mittels des Erachecks stecken, zu quantifizieren. Dabei wurde, wie im Kapitel 1.9 theoretisch erläutert, nach den Vorgaben der EURACHEM/CITAC Arbeitsgruppe [39] vorgegangen.

#### 3.1.7.1 Bestimmung der Unsicherheit der selbst gespikten Bodenproben

In Folge ist die Bestimmung der Unsicherheit der MKW- Konzentration, welche in den selbst hergestellten Bodenproben des Kapitels 3.1 steckt, dargestellt. Es fanden dabei die Schritte der MKW- Einwaage (spiken) sowie der Zugabe des Extraktionsmittels Berücksichtigung. Dabei wurden jene Unsicherheitskomponenten, die mit den Basisoperationen wie Volumenmessung und Wägung verbunden sind, ermittelt und zu einer gemeinsamen Unsicherheit kombiniert.

##### Schritt 1: Spezifikation

Die mit unterschiedlichen MKW gespikten Bodenproben wurden in der in Abb. 3.19 angegebenen Reihenfolge manipuliert:

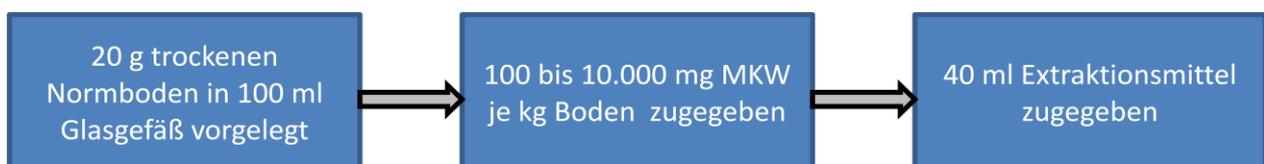


Abb. 3.19: Schritte zur Probenherstellung

Die einzelnen Schritte sind dabei wie folgt genauer definiert:

- Die Vorlage von 20g eines der in Kap. 2.2.2 verwendeten Normböden erfolgte auf 0,1g genau in einer 100ml Glasflasche (Einweggebinde). Da die in dieser Bodenmenge gelösten MKW wieder extrahiert werden, kann die Unsicherheit der Einwaage der Bodenmasse unberücksichtigt bleiben.

- Die jeweiligen MKW wurden mittels einer Pasteurpipette direkt auf den vorgelegten Boden aufgebracht. Die mit dem Boden gefüllte Glasflasche stand dabei auf einer Analysenwaage. Die Menge der auf den Boden aufgebrachten MKW wurde über die Massenzunahme bestimmt. Die benutzte Waage hat eine Auflösung von 0,1 mg.
- Das Extraktionsmittel wurde mittels einer 40 ml Messpipette der Klasse AS auf  $\pm 0,036$  ml (dies entspricht einem Fehler von  $\pm 0,09\%$ ) zugegeben.

Die gesuchte Größe, sprich die theoretische MKW- Konzentration je kg Trockenmasse (bei einer Extraktionsausbeute von 100%), berechnet sich nach Gleichung (26):

$$c_{MKW} \left[ \frac{mg}{kg} \right] = \frac{c_{MKW} \left[ \frac{mg}{20g} \right] * 1000}{20} \quad (24)$$

$$c_{MKW} \left[ \frac{mg}{kg} \right] * 0,05 = c \left[ \frac{mg}{100ml} \right] \quad (25)$$

$$c_{MKW} \left[ \frac{mg}{kg} \right] = \frac{m_{MKW} [mg] * 100}{V_{LM} [ml] * 0,05} \quad (26)$$

wobei

$m_{MKW}$ : Masse des eingewogenen MKW

$V_{LM}$ : Volumen des zugegebenen Extraktionsmittels (Lösungsmittels)

## Schritt 2: Analyse der Unsicherheitsquellen

Die dabei relevanten Unsicherheitsquellen sind im folgenden Ursache- Wirkungs- Diagramm (Abb. 3.20), welches aus [39] entnommen wurde, dargestellt.

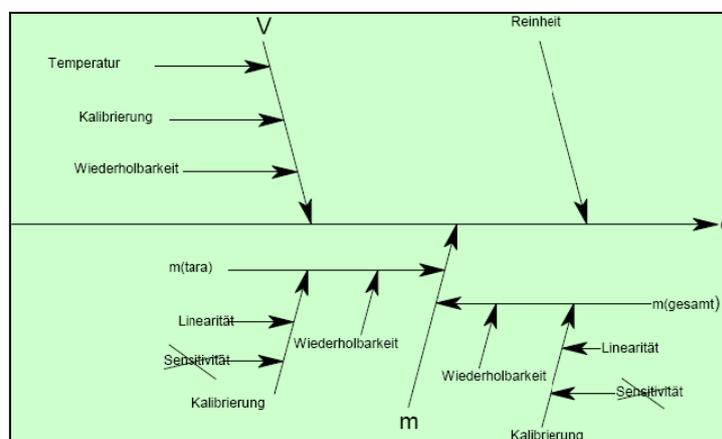


Abb. 3.20: Unsicherheitsquellen [39]

### Masse m

Der erste Schritt der Probenherstellung beinhaltet das Einwiegen der MKW. Die relevante Masse wird dabei durch ein tariertes Wiegen bestimmt. Dabei können drei Unsicherheitsquellen identifiziert werden: die Wiederholbarkeit; die Ablesbarkeit (digitale Auflösung) der Waagenskala und jener Unsicherheitsanteil, der der Waage zugrundeliegenden Kalibrierungsfunktion zuzurechnen ist. Diese Kalibrierungsfunktion hat wiederum zwei mögliche Unsicherheitsquellen. Dies ist einerseits die Empfindlichkeit der Waage, andererseits deren Linearität [39].

### Volumen V

Das Volumen des Extraktionsmittels, welches in der Messpipette enthalten ist, ist prinzipiell von drei Unsicherheitsquellen abhängig. Dies sind die Unsicherheit des vom Hersteller markierten Innenvolumens, Variationen beim Ablesen des Flüssigkeitsmeniskus beim Aufziehen der Flüssigkeit bis zur Markierung und die Differenz der Temperatur der Pipette bzw. der Flüssigkeit, zu jener, bei welcher das Pipettenvolumen kalibriert wurde [39].

### Reinheit der MKW

Da es sich bei den zugegebenen MKW um Gemische vieler Einzelkomponenten handelt, muss die Reinheit dieser vernachlässigt werden, da hierbei keine Quantifizierung möglich erscheint.

## **Schritt 3: Quantifizierung der Unsicherheitsquellen**

### Masse m

Die Unsicherheit, die zur Masse der MKW zugehörig ist, wird aus den Herstellerangaben der Analysenwaage mit 0,05mg geschätzt. Dieser Wert zieht alle drei der vorher identifizierten Beiträge in Betracht.

### Volumen V

Kalibrationseinflüsse: Der Hersteller gibt das Volumen der Messpipette mit 40 ml  $\pm 0,036$  ml an (gemessen bei einer Temperatur von 20 °C). Dieser Unsicherheitswert wird dabei ohne ein Vertrauensniveau angegeben. Daher wird hier die Standardunsicherheit unter der Annahme, dass eine Dreiecksverteilung vorliegt, errechnet.

$$\frac{0,036 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0,0147 \text{ ml}$$

Laut [39] ist hier deswegen das Vorliegen einer Dreiecksverteilung am wahrscheinlichsten, da in einem effektiven Produktionsprozess der Nennwert wahrscheinlicher ist als die Extremwerte.

Wiederholbarkeit: Die Unsicherheit aufgrund der unterschiedlichen Befüllung könnte durch einen Wiederholbarkeitsversuch eruiert werden. Zur Vereinfachung wurde dafür eine Standardabweichung von 0,033 ml angenommen. Dies entspricht dem durchschnittlichen Volumens eines Tropfens, welcher bei zu kurzer Auslaufzeit eventuell in der Pipette verbleibt.

Temperatur: Laut Herstellerangaben ist die Messpipette auf eine Temperatur von 20 °C kalibriert. Die Labortemperatur schwankte während der Probenherstellung um maximal ±4 °C. Die daraus resultierende Unsicherheit kann daher mittels des Volumsausdehnungskoeffizienten ermittelt werden. Dabei ist die Volumsausdehnung der Flüssigkeit wesentlich größer als die der Glas- Pipette, so dass nur der Flüssigkeitseinfluss berücksichtigt wird. Der Volumsausdehnungskoeffizient für Cyclohexan wurde mit  $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  angenommen, was dem Wert von Wasser entspricht. Dies würde bei einem Füllvolumen von 40 ml und einer maximalen Temperaturschwankung von 4 °C zu einer maximalen Volumsänderung von  $\pm (40 \text{ ml} \times 4 \text{ } ^\circ\text{C} \times 2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) = \pm 0,0336 \text{ ml}$  führen.

Die daraus resultierende Standardunsicherheit wird unter der Annahme einer Rechteckverteilung [39] für den Temperatureinfluss wie folgt berechnet:

$$\frac{0,0336 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = 0,0194 \text{ ml}$$

Die drei Beträge werden nun zur Standardunsicherheit  $u(V)$  des Volumens  $V$  wie folgt zusammengefasst:

$$u(V) = \sqrt{0,0147^2 + 0,033^2 + 0,0194^2} = 0,04 \text{ ml}$$

**Schritt 4: Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit**

Die Konzentration der MKW ist gegeben durch (17). Bei einer Einwaage von 5 mg MKW (dies entspricht der geringsten Menge an MKW für die gespikten Proben) bzw. 200 mg (dies entspricht der größten Menge an MKW für die gespikten Proben) und einer Zugabe von je 40 ml Extraktionsmittel ergeben sich nach (17) folgende minimale bzw. maximale MKW- Konzentrationen:

$$c_{MKW \min} \left[ \frac{mg}{kg} \right] = \frac{m \text{ MKW [mg]} * 100}{V \text{ LM [ml]} * 0,05} = \frac{5 \text{ [mg]} * 100}{40 \text{ [ml]} * 0,05} = 250 \left[ \frac{mg}{kg} \right]$$

$$c_{MKW \max} \left[ \frac{mg}{kg} \right] = \frac{m \text{ MKW [mg]} * 100}{V \text{ LM [ml]} * 0,05} = \frac{200 \text{ [mg]} * 100}{40 \text{ [ml]} * 0,05} = 10.000 \left[ \frac{mg}{kg} \right]$$

Für diese multiplikativen Ausdrücke können die Unsicherheiten, die mit den einzelnen Komponenten verbunden sind, folgendermaßen kombiniert werden (Glg. 27).

$$\frac{u(c_{MKW})}{c_{MKW}} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (27)$$

Die in die Bestimmung der Unsicherheit gemäß Gleichung (27) eingegangenen Werte sind in Tab. 3.8 zusammengefasst.

Tab. 3.8: Werte und Unsicherheiten

Beschreibung	Wert	u(x)	u(x)/x
Min. Gewicht des MKW m [mg]	5	0,05	0,01
Max. Gewicht des MKW m [mg]	200	0,05	0,00025
Volumen des Extraktionsmittel V [ml]	40	0,04	0,001

Somit ergeben sich mit Gleichung (27) die kombinierten Standardunsicherheiten folgendermaßen:

$$\frac{u(c_{MKW \min})}{c_{MKW \min}} = \sqrt{0,01^2 + 0,001^2} = 0,01$$

$$u(c_{MKW \min}) = c_{MKW \min} * 0,01 = 250 \frac{mg}{kg} * 0,01 = 2,51 \frac{mg}{kg}$$

$$\frac{u(c_{MKW \max})}{c_{MKW \max}} = \sqrt{0,00025^2 + 0,001^2} = 0,00103$$

$$u(c_{MKW \max}) = c_{MKW \max} * 0,00103 = 10000 \frac{mg}{kg} * 0,00103 = 10,31 \frac{mg}{kg}$$

Der Unsicherheitsbeitrag des Volumenfehlers ist bei sehr hohen MKW- Konzentrationen erwartungsgemäß der unbedeutendere Beitrag im Gegensatz zur Unsicherheit der Masse, bei geringen MKW- Einwaagen dreht sich dies um.

Die erweiterte Unsicherheit  $U(c_{MKW})$  kann erhalten werden, indem man die kombinierte Standardunsicherheit noch mit einem Bedeckungsfaktor von 2 multipliziert [39].

### 3.1.7.2 Bestimmung der Unsicherheit des Messverfahrens und Vergleich mit Ringversuchsdaten

Als MKW werden bei der Konzentrationsbestimmung mittels des Erachecks all jene Substanzen definiert, welche sich mit Cyclohexan aus der Bodenmatrix lösen lassen, aufgrund ihrer apolaren Eigenschaften nicht an Florisil adsorbieren und im MIR bei rund  $1375\text{ cm}^{-1}$  absorbieren. Das Messverfahren ist über interne Vorgaben der Firma QuantaRed Technologies genormt. Änderungen an diesem Verfahren beeinflussen daher direkt die Messgröße; daher handelt es sich hierbei um eine empirische Methode<sup>1)</sup>.

Da die Unsicherheiten bestimmter Unsicherheitsquellen (z.B. die der Bodenmatrix) experimentell nicht einfach zugänglich sind, wurde versucht, die Unsicherheit in Form der Wiederholbarkeit des gesamten Analysenverfahrens bestehend aus dem Extraktionsschritt und der MKW- Bestimmung mittels des Erachecks, wie in Kap. 2.3 beschrieben, zu bestimmen. Hierfür wurden je drei Bodenproben mit 7500 mg/kg desselben MKW gespikt und parallel in gleicher Weise nach Vorschrift aufgearbeitet. Als MKW wurden A-Öl, Normalbenzin sowie Diesel verwendet. Somit ergaben sich in Summe 9 Proben, welche wiederum je drei mal mit dem Eracheck analysiert wurden (diese Werte wurden zur besseren Handhabbarkeit gemittelt).

In Tab. 3.9 sind die dabei gefundenen MKW- Konzentrationen sowie die jeweilige Standardabweichung der Wiederholbarkeit dargestellt. Die Standardabweichung der Wiederholbarkeit  $s_r$  zeigt dabei die Präzision an, die innerhalb der Arbeiten über einer kurzen Zeit von einem einzelnen Bediener mit derselben Geräteausstattung und Durchführung nach Vorschrift erreicht wird. Die dabei ermittelten Wiederholbarkeits-Standardabweichungen lagen, abhängig vom verwendeten MKW, zwischen 2,6 % und 8,6 %. Als Maß für die Richtigkeit der Analysen sind hingegen die ermittelten Wiederfindungsraten (siehe dazu das Kap. 3.1.6) zu betrachten.

<sup>1)</sup> „Eine empirische Methode ist dabei eine vereinbarte Methode mit dem Zweck, Vergleichsmessungen innerhalb eines speziellen Anwendungsgebiet durchzuführen, wobei die Messgröße in charakteristischerweise von der eingesetzten Methode abhängt. Die Methode definiert dementsprechend die Messgröße.“ [39]

Tab. 3.9: Ergebnisse der Wiederholbarkeits- Bestimmung (Einwaage je 7500 mg/kg MKW)

	MKW- Type	Wiederfindungsrate [%]	gefundene MKW Konz. [mg/kg]	Wiederholbarkeits- standardabweichung $s_R$ [mg/kg]	Wiederholbarkeits- standardabweichung $s_R$ [%]
1	A- Öl	95,38	7153,5	648,0	8,6
2	A- Öl	107,63	8072,3		
3	A- Öl	90,95	6821,3		
4	Normalbenzin	96,47	7235,3	192,2	2,6
5	Normalbenzin	92,82	6961,5		
6	Normalbenzin	97,76	7332,0		
7	Diesel	95,59	7169,3	334,7	4,5
8	Diesel	89,25	6693,8		
9	Diesel	97,86	7339,5		

Im Zuge des, dem Kapitel 3.1.6 zugrundeliegenden, 15. Ringversuches der BAM wurden mehrere mit MKW- kontaminierte Realproben homogen aufgeteilt und von dutzenden Laboratorien jeweils nach der DIN ISO 16703 analysiert. Die im Ringversuch angewandten Aufarbeitungsschritte, welche in der DIN ISO 16703 normiert sind, sind mit jenen in der Analysenvorschrift der Firma QuantaRed Technologies ident. Die Messmethode, welche bei diesem Ringversuch zur Anwendung kam, unterscheidet sich nur in der Analysenmethode selbst (GC-FID) von der Analyse mittels des Erachecks. In Tab. 3.10 sind die Ergebnisse dieses Ringversuches dargestellt.

Tab. 3.10: Ringversuchsergebnisse

Mittelwert	Zahl d. Labore	Vergleichs- standard- abweichung	$VR_{Soll}$	$SR_{Soll}$
[mg/kg]	-	[%]	[%]	[mg/kg]
1160,247	109	15,6	10	116,02
2297,563	53	19,4	9	206,78

Die im Zuge des Ringversuches ermittelte Vergleichsstandardabweichung entspricht einer Standardabweichung  $s_R$  für die Reproduzierbarkeit zwischen den Laboratorien für eine bestimmte Methode und kann nur durch eine Studie mit verschiedenen Laboratorien ermittelt werden. Sie ist ein Maß für die Präzision, wenn unterschiedliche Laboratorien die gleiche Probe analysieren, und liegt mit 15,6 % bis 19,4 % über den Wiederholbarkeitsstandardabweichungen der eigenen Methode (< 9 %).

## **3.2 Vergleich des qualitativen Informationsgehalts von GC-FID Chromatogrammen und FTIR Spektren von unterschiedlichen Mineralölkohlenwasserstoffen**

### **3.2.1 Informationsgehalt von Gaschromatogrammen in der MKW-Analytik**

Momentan kommen im Bereich der Wasser- bzw. Boden MKW- Analytik hauptsächlich auf der Gaschromatographie basierende Verfahren zum Einsatz [2]. Diese haben die früher verwendeten IR- spektroskopischen Methoden ersetzt, da bei diesen ozonschädigende Frigene als Extraktionsmittel zum Einsatz kamen, welche mittlerweile verboten sind. Der Einsatz der GC in diesem Bereich ist demnach noch jung.

Sie sind im Vergleich zu der alten IR- Methode aufwändiger, bringen aber den großen Vorteil mit, dass in den Gaschromatogrammen der extrahierten MKW neben den gesuchten quantitativen Informationen auch interessante qualitative Informationen zu finden sind.

Jedes Chromatogramm enthält Informationen über die chemische Zusammensetzung der untersuchten MKW. Deshalb erlaubt die Auswertung von MKW-Gaschromatogrammen Rückschlüsse über die Art, die Zusammensetzung und den Abbaugrad der MKW in einer Probe. Letzteres ist zum Beispiel durch den Vergleich des Chromatogramms des ursprünglich freigesetzten Mineralölprodukts mit jenem der im Boden nachgewiesenen MKW möglich.

Abb. 3.21 zeigt das Gaschromatogramm eines Diesel- Schmierölgemisches gelöst in Petrolether, wie es auch häufig zur Kalibration der Methode eingesetzt wird.

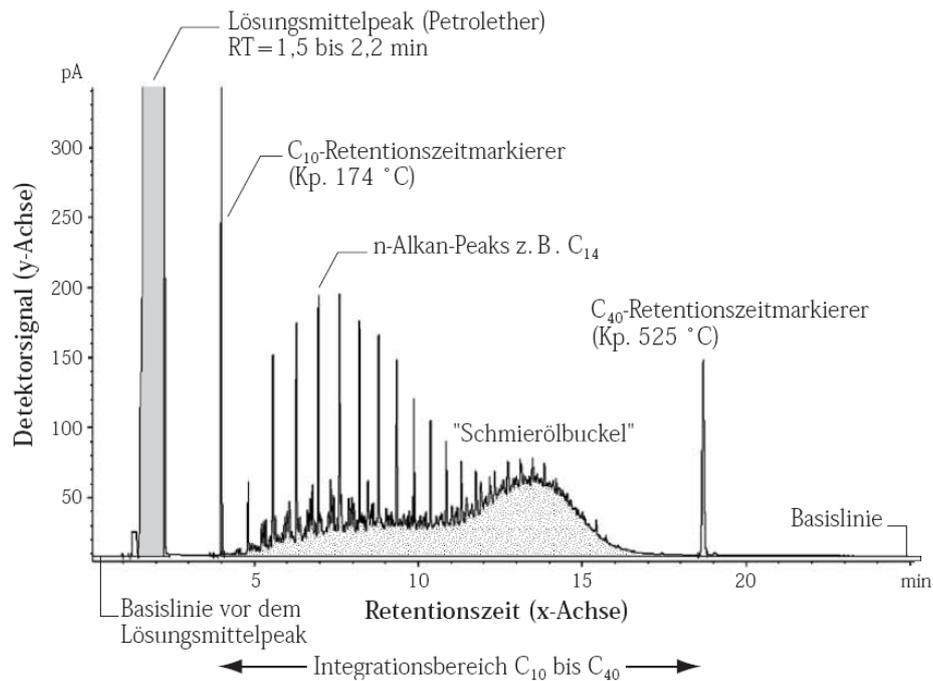


Abb. 3.21: typisches Gaschromatogramm eines Diesel- Schmierölgemisches, in Anlehnung an die DIN ISO 16703 zusätzlich mit Retentionszeitmarkern versetzt und in Petrolether gelöst [5]

Dabei erkennt man deutlich das periodisch auftretende und als „n- Alkan Peaks“ bezeichnete Muster, welches durch die Retentionszeitunterschiede immer längerkettig werdender, unverzweigter Kohlenwasserstoffe verursacht wird. Da n-Alkane gut mikrobiell abbaubar sind, werden die n-Alkan Peaks von Bodenproben mit zunehmendem Abbaugrad kleiner. Cyclische Verbindungen sowie Aromaten werden hingegen kaum durch Mikroorganismen abgebaut. Somit stellt der Anteil der n-Alkane in einem die Erde kontaminierenden Mineralöl einen sehr wichtigen Parameter in Bezug auf die qualitative Bewertung des Umweltschadens dar.

Weiters ist in Abb. 3.21 nach [5] auch deutlich ein so genannter „Schmierölbuckel“ im Bereich größer werdender Retentionszeiten zu erkennen. Schmieröle enthalten eine Vielzahl höher siedender iso-Alkane, Cycloalkane und Alkylaromaten (aber dafür verhältnismäßig wenig n-Alkane). Im Chromatogramm sind daher keine n-Alkan-Peaks mehr zu erkennen, sondern nur ein „Buckel“ verschiedenster MKW.

### 3.2.2 Informationsgehalt von FT-IR Spektren extrahierter MKW

Aus dem Boden extrahierte MKW zeigen im Wellenzahlbereich von 1350 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$  in FT-IR Spektren allgemein die in Abb. 3.22 dargestellten Absorptionsbanden.

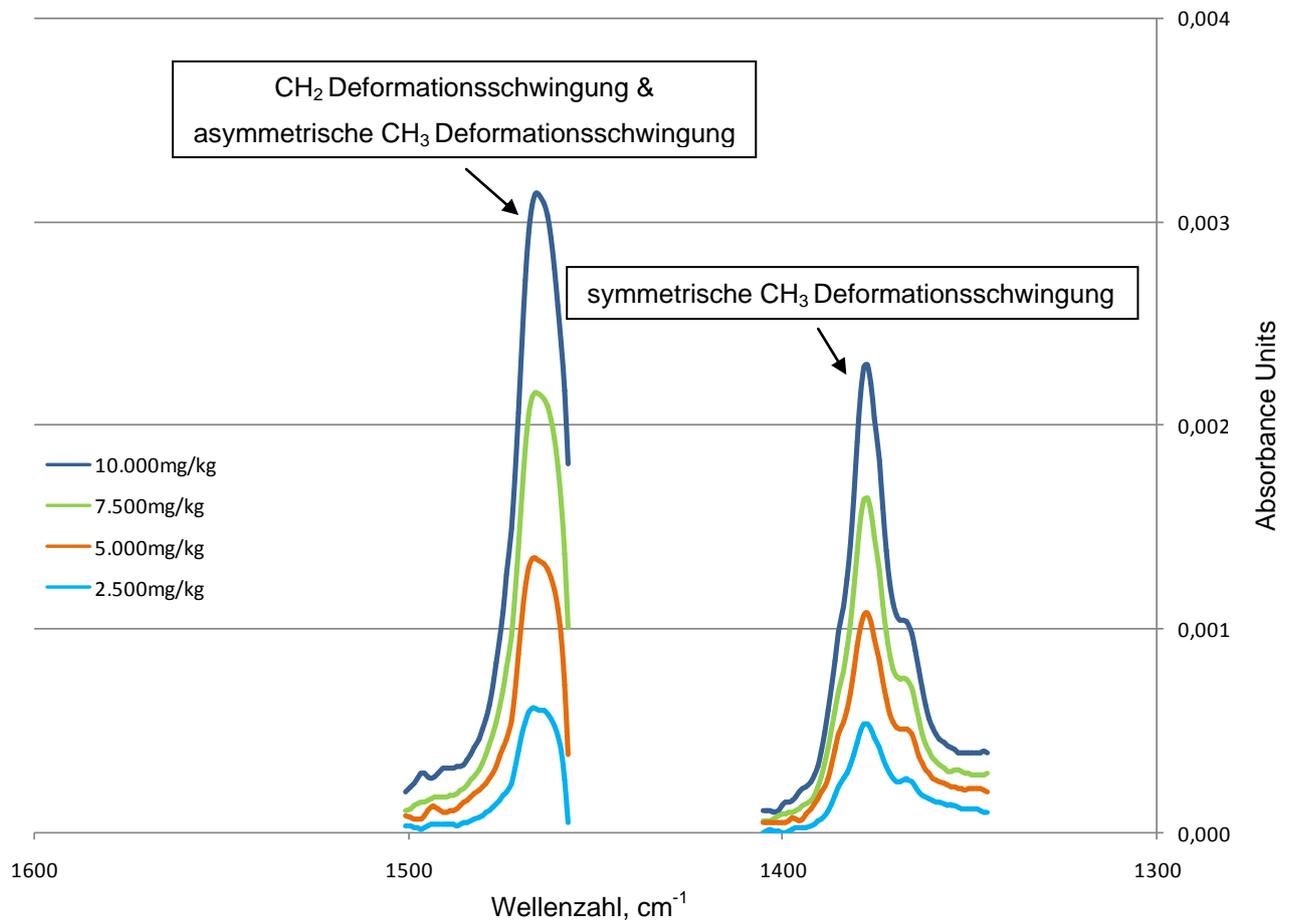


Abb. 3.22: aufgenommene FT-IR Spektren (27 $\mu\text{m}$ ) von A/P-Öl unterschiedlicher Konzentrationen, jeweils extrahiert aus „silty sand“ (1413 – 1455 $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

Die Bande bei rund 1465  $\text{cm}^{-1}$  ist auf die CH<sub>2</sub> Deformations- sowie auf die asymmetrische CH<sub>3</sub> Deformations- Schwingung zurückzuführen. Bei rund 1375  $\text{cm}^{-1}$  ist die symmetrische Deformationsschwingung der CH<sub>3</sub> Gruppe ersichtlich. Im Bereich von 1413 bis 1455  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel Cyclohexan sogar bei einer Schichtdicke der für die Aufnahmen verwendeten Flusszelle von nur 27  $\mu\text{m}$  zu 100%. In diesem Bereich ist somit keine Messung möglich, er wurde daher zur besseren Darstellbarkeit ausgeschnitten.

Voruntersuchungen an der TU Wien – Forschungsgruppe Prof. Lendl [8] - ergaben, dass eine sehr große Bandbreite von MKW durch Aufnahme von IR- Spektren in diesem Bereich quantitativ recht einfach bestimmbar sind.

Um nun auch die Frage nach dem qualitativen Inhalt dieser Spektren im selben Wellenzahlbereich näher zu untersuchen, wurden von insgesamt 16 unterschiedlichen MKW in Cyclohexan FT-IR Absorptionsspektren mit reinem Cyclohexan als Hintergrund aufgenommen. Die betrachteten MKW wurden – um den Realitätsgrad zu heben – vorher in einer Konzentration von 7000 mg/kg auf die Bodenmatrix aufgebracht, für 24h equilibriert, anschließend mit Cyclohexan extrahiert (Standardextraktionsverfahren) und einem Clean Up Schritt, wie in Kap. 2.3 erläutert, unterzogen. Dieselben 16 Bodenextrakte wurden nach einem Probensplitting weiters parallel auch mittels GC-FID analysiert.

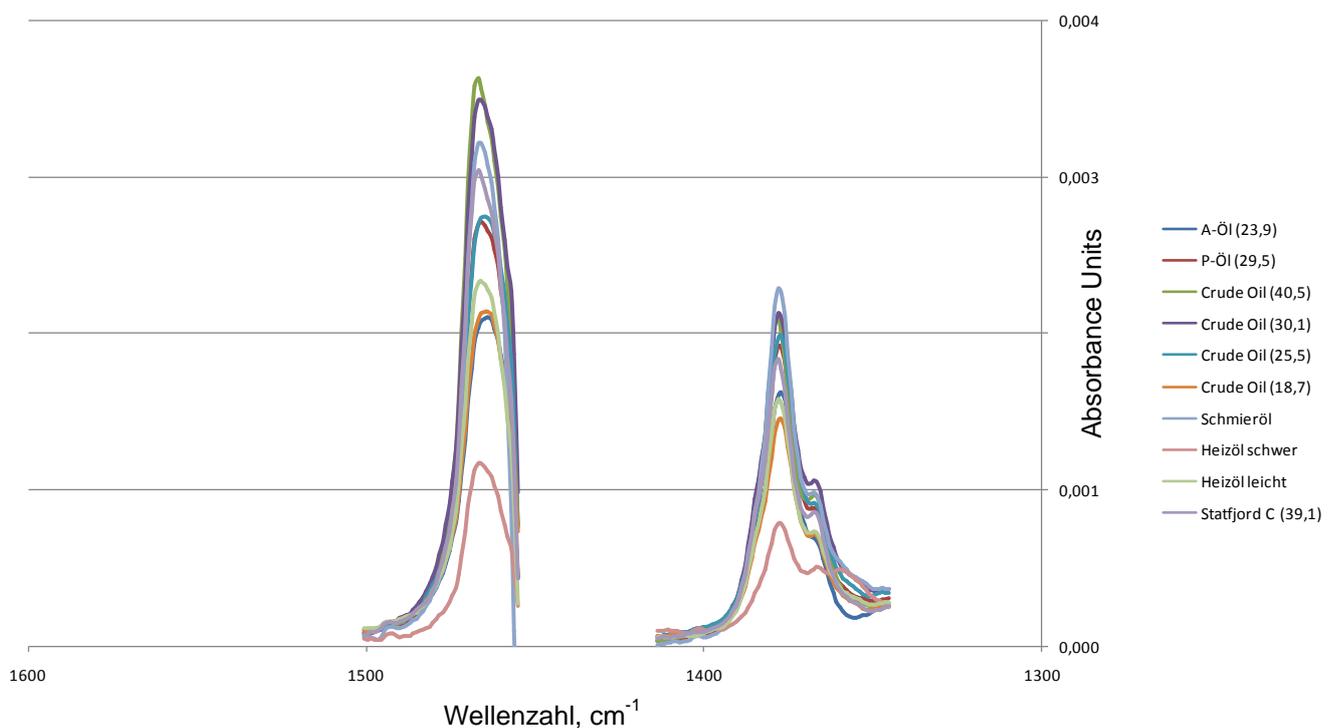


Abb. 3.23: aufgenommene FT-IR Spektren (27 $\mu$ m) von unterschiedlichen Rohölen jeweils gleicher Konzentration ( $\sim$ 7000 mg/kg), extrahiert aus „silty sand“ (1413 – 1455 $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

Abb. 3.23 zeigt die aufgenommenen FT-IR Spektren von unterschiedlichen, extrahierten Rohölen. Abb. 3.24 zeigt die äquivalenten Spektren extrahierter Destillate (Treibstoffe).

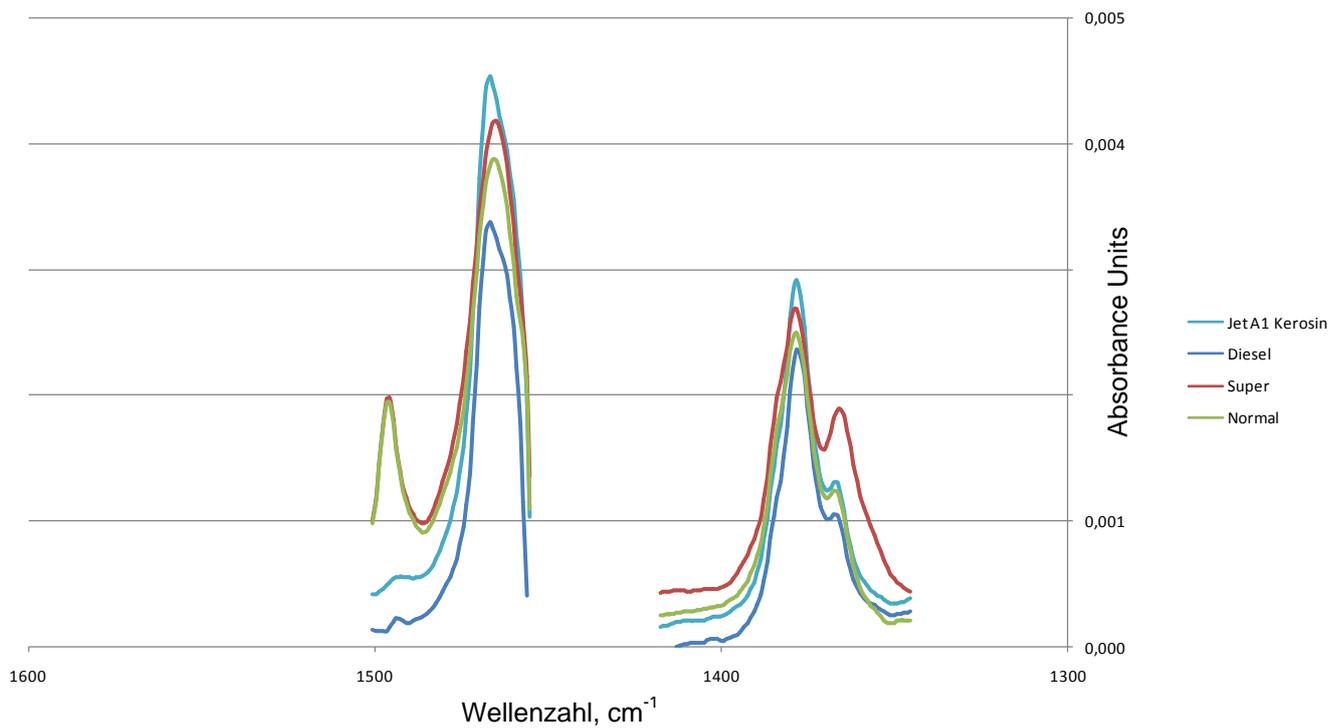


Abb. 3.24: aufgenommene FT-IR Spektren (27µm) von unterschiedlichen Destillaten jeweils gleicher Konzentration (~7000 mg/kg), extrahiert aus „silty sand“ (1413 – 1455cm<sup>-1</sup> absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

Man erkennt in beiden Abbildungen, dass die Absorptionsbanden aller betrachteten MKW prinzipiell sehr ähnlich sind.

### 3.2.2.1 Verschiebung der Absorptionsmaxima

Betrachtet man in den Abb. 3.23 und 3.24 die Lage der Absorptionsmaxima genauer, erkennt man, dass diese jeweils um ein paar Wellenzahlen variieren. In Tab. 3.11 ist die mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  ermittelte Lage der Absorptionsmaxima der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen angeführt.

Tab. 3.11: Verschiebung der Maxima der Absorptionsbanden

Öl- Type	Jet A1 Kerosin	Diesel	Super	Normal	A-Öl (23,9)	A-Öl 2 (23,9)
Lage des CH2 Max [cm-1]	1466,79343	1466,79343	1464,86470	1465,82907	1463,90034	1464,86470
Lage des CH3 Max [cm-1]	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1377,10783	1377,10783
Öl- Type	Crude Oil (25,5)	Crude Oil (18,7)	Schmieröl	Heizöl schwer	Heizöl leicht	Statfjord C (39,1)
Lage des CH2 Max [cm-1]	1464,86470	1464,86470	1465,82907	1466,79343	1465,82907	1466,79343
Lage des CH3 Max [cm-1]	1377,10783	1377,10783	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1378,07219
Öl- Type	Crude Oil (30,1)	1- Dodecan	Crude Oil (40,5)	Asgard Kond.	P-Öl (29,5)	
Lage des CH2 Max [cm-1]	1465,82907	1466,79343	1466,79343	1466,79343	1465,82907	
Lage des CH3 Max [cm-1]	1378,07219	1379,03656	1378,07219	1378,07219	1378,07219	

Anschließend wurden alle 16 aufgenommenen Mineralöle anhand der grundlegenden Strukturen ihrer Gaschromatogramme in zwei unterschiedliche „Klassen“ eingeteilt. Diese Klassifizierung sollte dabei helfen, eine Vorgehensweise zu ermitteln, um einzelne Mineralöle in Zukunft nur durch eine infrarotspektroskopische Analyse der Lage dieser beiden Banden ihrem n-Alkan Anteil nach klassifizieren zu können.

Wie in Abb. 3.25 und 3.26 für vier Stoffe beispielhaft dargestellt, konnten prinzipiell alle betrachteten Mineralöle aufgrund ihres Muster (n- Alkan- Peaks vorhanden / nicht vorhanden) den Klassen „reich an n-Alkanen“ oder „arm an n-Alkanen“ zugeordnet werden.

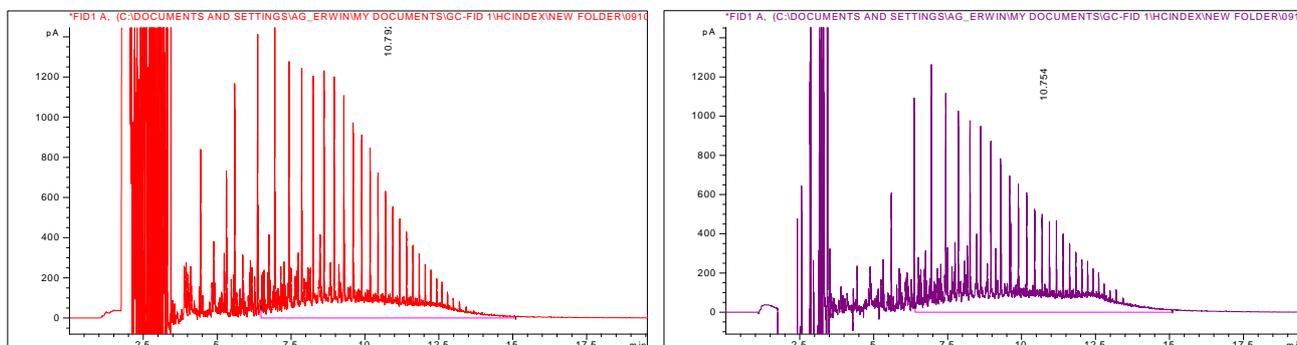


Abb. 3.25: aufgenommene Gaschromatogramme von n-Alkan- reichen Rohölen  
(links: Crude Oil, rechts: Statfjord C)

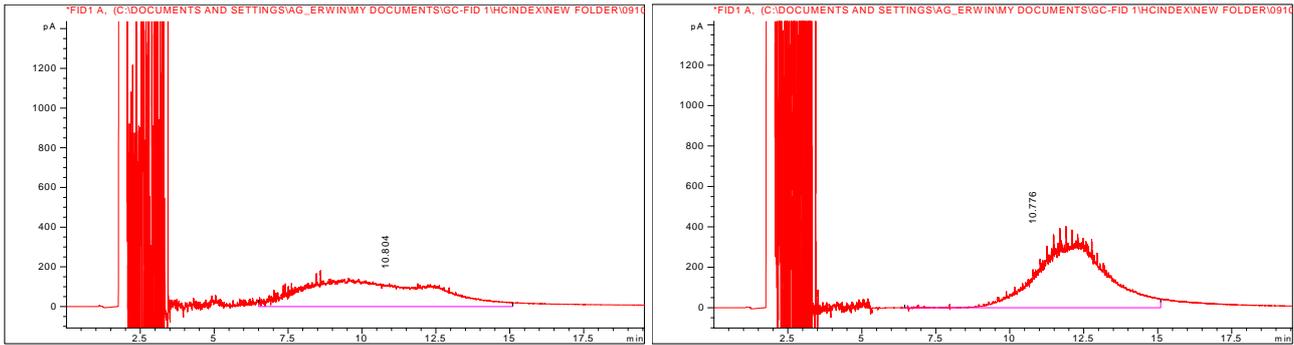


Abb. 3.26: aufgenommene Gaschromatogramme von n-Alkan- armen Rohölen  
(links: A- Öl, rechts: Schmieröl)

So erkennt man in Abb. 3.25 die Gaschromatogramme von zwei Öltypen mit einem – rein nach ihrem Verlauf beurteilten – hohen Anteil an n- Alkanen. Die Abb. 3.26 stellt hingegen die Chromatogramme zweier Öltypen dar, welche offensichtlich über einen gegen 0% gehenden n-Alkan- Anteil verfügen. Die oben beschriebene n-Alkan-Peakstruktur ist hier in beiden Fällen nicht erkennbar.

Im nächsten Schritt wurden nun die FT-IR Spektren der offenbar n-Alkan- reichen und jene der n-Alkan-armen Mineralöle zusammengestellt und übereinandergelegt. In Abb. 3.27 sind drei Spektren von n-Alkan - reichen Rohölen, in Abb. 3.28 die von drei n-Alkan-reichen Destillaten übereinandergelegt, um die Verschiebung der Maxima der Absorptionsbanden deutlicher darstellen zu können. In Abb. 3.29 sind dagegen die Spektren dreier Mineralöle mit 0% n-Alkan-Anteil übereinandergelegt.

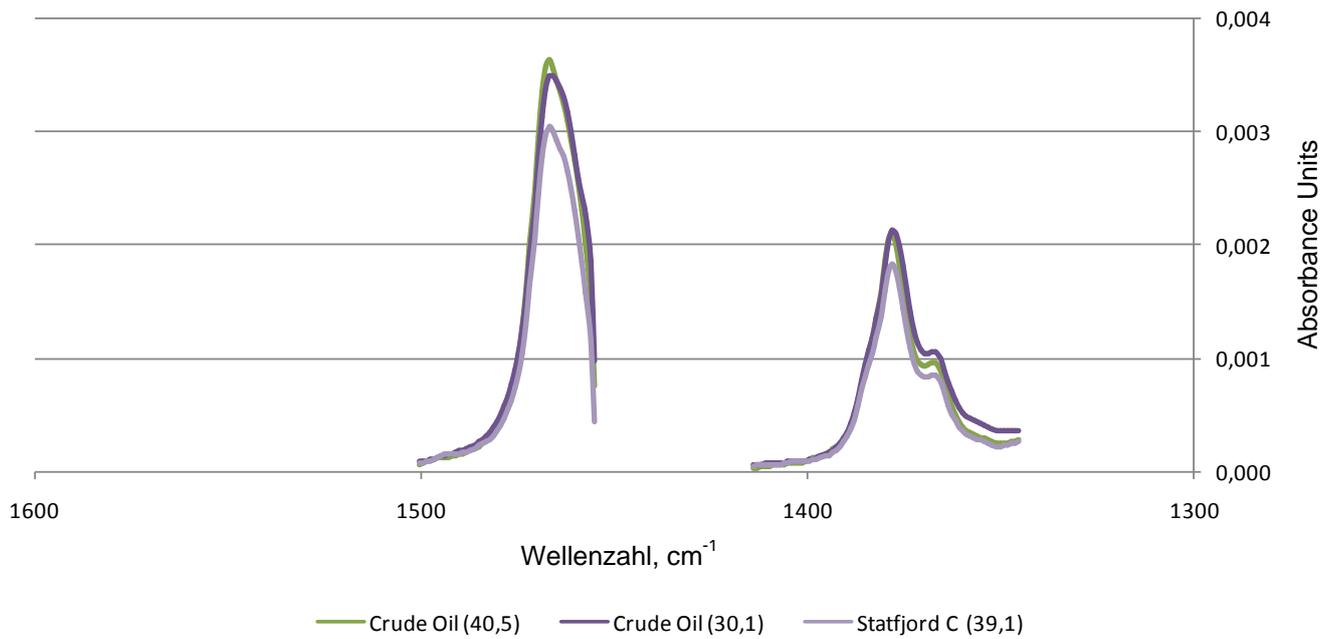


Abb. 3.27: aufgenommene FT-IR Spektren (27 $\mu$ m) von unterschiedlichen n-Alkan reichen Rohölen jeweils gleicher Einwaagekonzentration (~7000 mg/kg), extrahiert aus „silty sand“ (1413 – 1455 $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

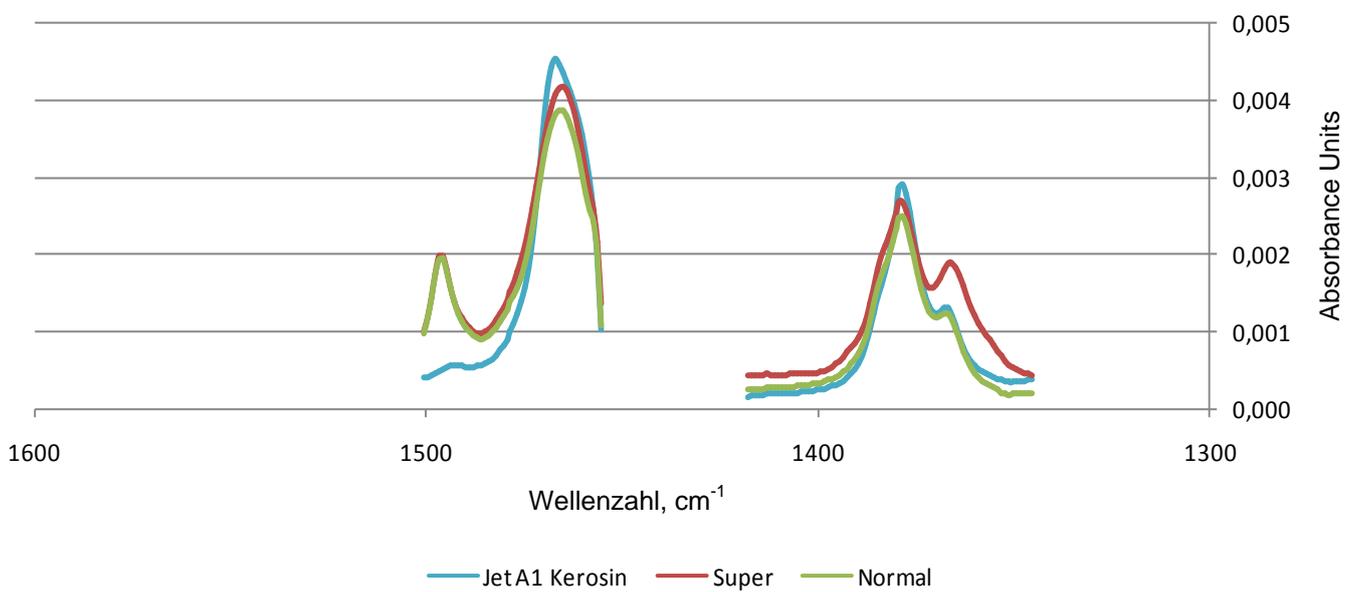


Abb. 3.28: aufgenommene FT-IR Spektren (27 $\mu$ m) von unterschiedlichen n-Alkan reichen Treibstoffen jeweils gleicher Einwaagekonzentration (~7000 mg/kg), extrahiert aus „silty sand“ (1413 – 1455 $\text{cm}^{-1}$  absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

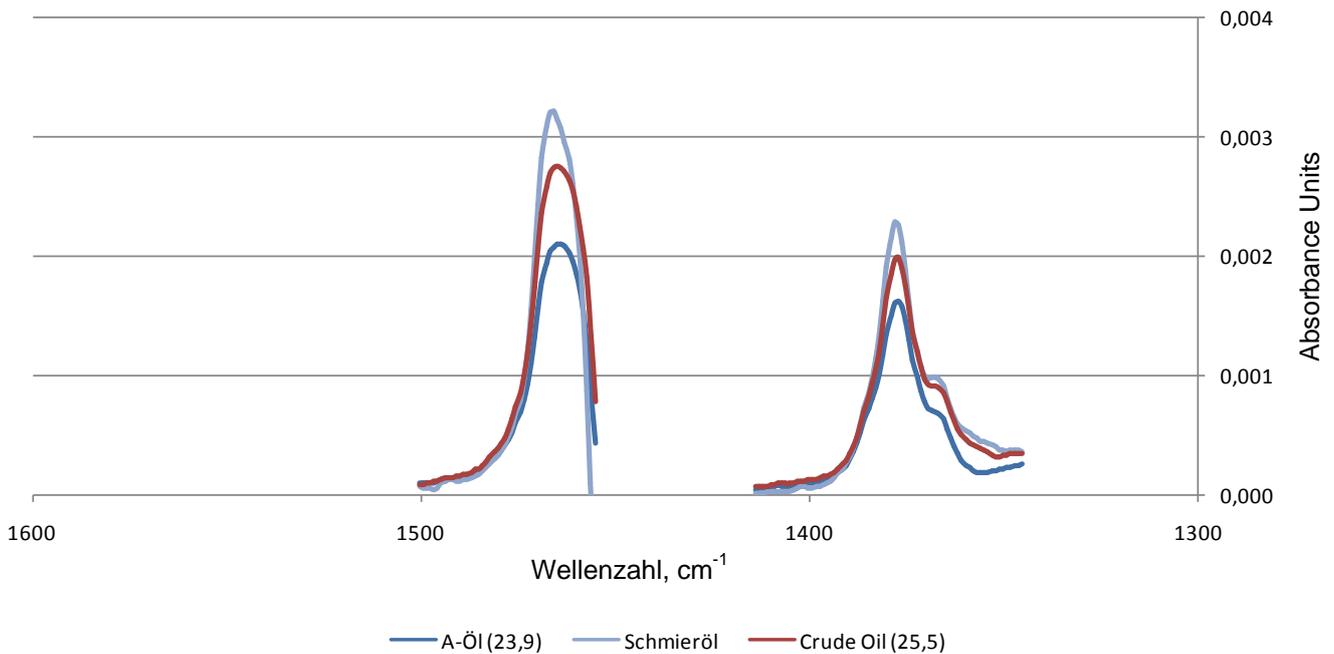


Abb. 3.29: aufgenommene FT-IR Spektren (27 $\mu$ m) von unterschiedlichen Cycloalkan- und Aromaten reichen Rohölen (0% n-Alkan Anteil) jeweils gleicher Einwaagekonzentration ( $\sim$ 7000 mg/kg), extrahiert aus „silty sand“ (1413 – 1455cm<sup>-1</sup> absorbiert das Lösungsmittel zu 100%)

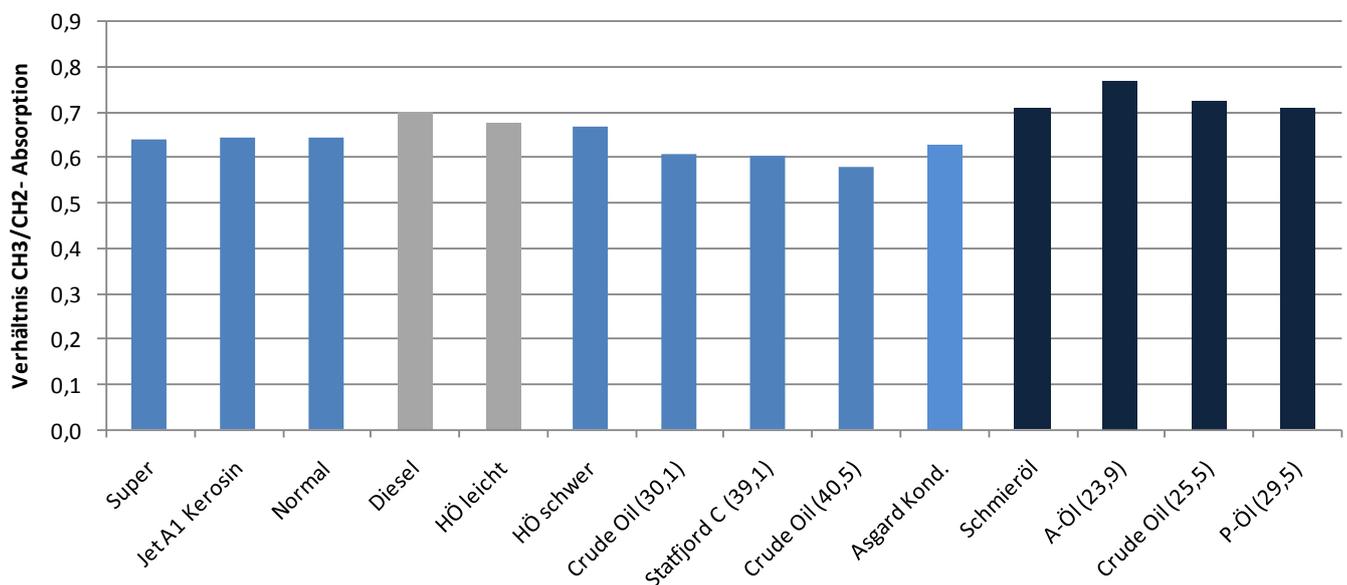
Man erkennt bei allen drei Abbildungen, dass die Verschiebungen der Absorptionsmaxima offenbar nicht mit dem n-Alkan- Anteil der Mineralöle korrelieren und auf andere chemische Matrixeffekte zurückzuführen sind.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde die erste Vermutung, dass die Verschiebung der Absorptionsbanden mit dem n-Alkan- Anteil der Mineralöle korreliert, verworfen.

### 3.2.2.2 Verhalten der Peakverhältnisse

Parallel zu den in Kapitel 3.2.2.1 beschriebenen Untersuchungen wurde auch das unterschiedliche Verhalten der Verhältnisse der Intensitäten der bei rund  $1375\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ - Deformationsschwingungen zu den Intensitäten der bei rund  $1465\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden der  $\text{CH}_2$ - Deformationsschwingungen bei unterschiedlichen Mineralöltypen untersucht. Dabei wurde jeweils immer das absolute Maximum der Absorptionsbande (bei teilweise geringfügig unterschiedlichen Wellenzahlen) ausgewertet.

Es wurde dazu wiederum die in Kap. 3.2.2.1 getroffene und auf den Gaschromatogrammen der jeweiligen MKW basierende Einteilung in die Klassen „n-Alkan- reich“ und „n-Alkan frei“ verwendet. Ordnet man die anhand der FT-IR Spektren ermittelten  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  Peakverhältnisse jeweils den beiden Klassen (siehe farbliche Markierung) zu, so ergibt sich das in Abb. 3.30 dargestellte Verhalten.



**Legende:**

- deutlicher Schmierölbuckel
- n-Alkan- Peaks
- keine eindeutige Zuordnung

Abb.3.30: Darstellung der Peak- Intensitäts- Verhältnisse  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  (basierend auf den FT-IR Spektren), und Zuordnung dieser MKW zu „Ölklassen“ anhand der GC-Chromatogramme

Man erkennt dabei, dass jene untersuchten Mineralöle, welche nach der optischen Betrachtung anhand der Chromatogramme kaum bzw. gar keine n-Alkane enthalten (dunkelblau dargestellt), allesamt ein Peakverhältnis  $> 0,7$  aufweisen. Alle offenbar n-Alkan haltigen Mineralöle zeigen hingegen Peakverhältnisse  $< 0,7$ . Hierbei sein angemerkt, dass aufgrund der rein optischen Auswertung der Gaschromatogramme keine Quantifizierung des n-Alkan- Anteils vorgenommen werden konnte. Daher gibt die Abb. 3.30 nur einen ersten Eindruck, welcher allerdings schon zeigt, dass sich das Peakverhältnis in Abhängigkeit der n-Alkane tatsächlich ändert. Erklärbar ist dies auf der molekularen Ebene dadurch, dass in sehr Aromaten- bzw. Cycloalkan- reichen MKW weniger  $\text{CH}_3$ - Endgruppen vorkommen als in n-Alkan- reichen, dort jedoch mehr  $\text{CH}_2$ -Gruppen vorkommen.

Um den Einfluss des n-Alkan- Anteils auf die Peakverhältnisse auch quantifizierbar zu machen, war es notwendig, die n-Alkan- Anteile aller verwendeten Mineralöle zu ermitteln.

Hierzu wurden wiederum die Gaschromatogramme herangezogen. Durch Integration der Peakflächen der n-Alkan- Peaks und Division der so erhaltenen Fläche durch die Gesamtfläche aller eluierender Substanzen konnte der jeweilige n-Alkan- Anteil bestimmt werden (siehe Tab. 3.12).

Tab. 3.12: Bestimmung des n- Alkan- Anteils unterschiedlicher Mineralöle basierend auf den Integralflächen der „n- Alkan- Peaks“ der Gaschromatogramme

	<b>Super</b>	<b>Jet A1 Kerosin</b>	<b>Normal</b>	<b>Diesel</b>
n-Alkane, %	-	45,3	-	28,3
	<b>Crude Oil (18,7)</b>	<b>A-Öl (23,9)</b>	<b>Crude Oil (25,5)</b>	<b>P-Öl (29,5)</b>
n-Alkane, %	2,0	0,0	0,0	6,5
	<b>HÖ leicht</b>	<b>HÖ schwer</b>	<b>Schmieröl</b>	<b>1- Dodecan</b>
n-Alkane, %	8,3	13,2	0,0	100,0
	<b>Crude Oil (30,1)</b>	<b>Statfjord C (39,1)</b>	<b>Crude Oil (40,5)</b>	<b>Asgard Kond.</b>
n-Alkane, %	12,9	28,2	28,6	29,5

Ordnet man die gefundenen Peakverhältnisse der einzelnen Mineralöle den in Tab. 3.5 dargestellten prozentuellen n-Alkan- Anteile zu, ergibt sich der in Abb. 3.31 dargestellte Zusammenhang.

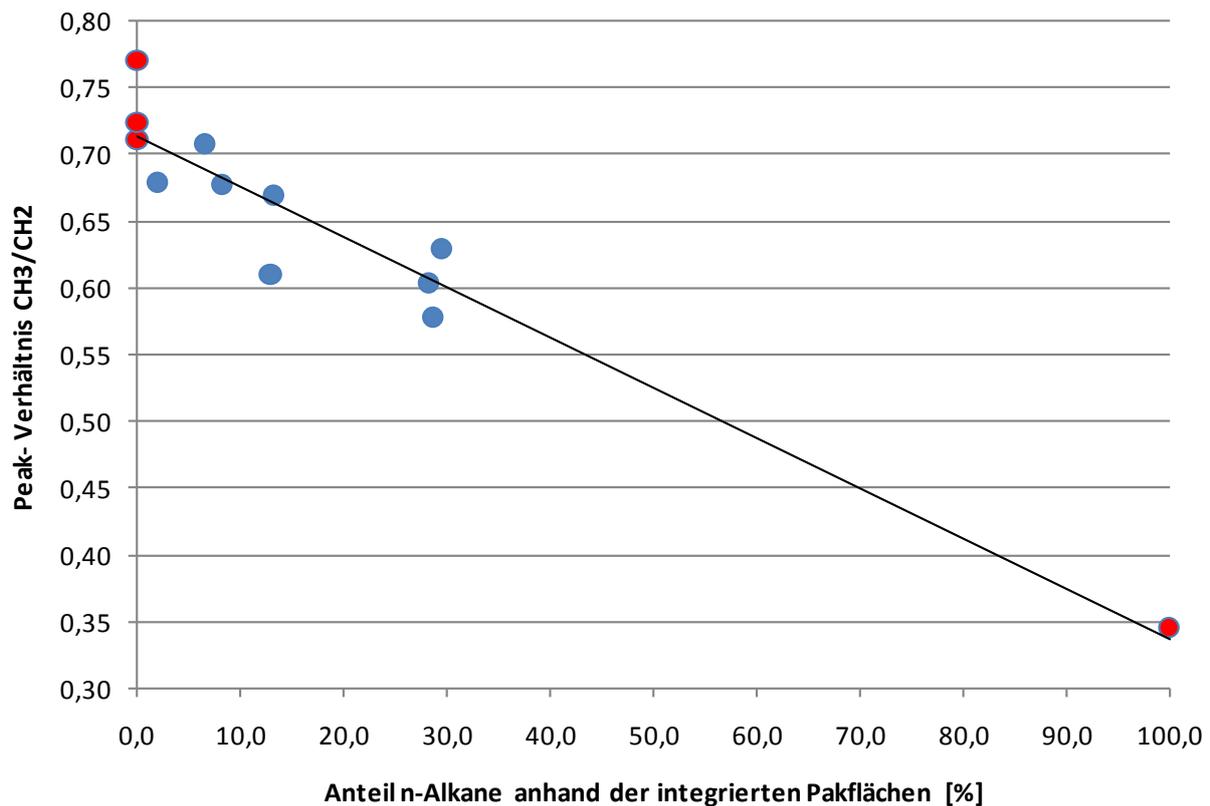


Abb. 3.31: Peak-Verhältnisse CH<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub> in Abhängigkeit des n-Alkan Anteils der Mineralöle

Man erkennt in Abb. 3.31 klar die Abnahme des Peakverhältnisses bei steigendem n- Alkan- Anteil. Die rot markierten Datenpunkte stellen dabei die Peakverhältnisse entweder von Reinstoffen (so wurde z.B. auch 1-Dodecan (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) mittels FT-IR untersucht) oder von Stoffen, welche anhand des Chromatogramms über 0% n-Alkane verfügen, dar. Somit weisen diese Punkte mit Sicherheit keinen möglicherweise gemachten Integrationsfehler durch ein nicht 100%ig genau mögliches Setzen der Integrationsgrenzen bei der Peakflächenberechnung der Gaschromatogrammpeaks auf. Alle blauen Datenpunkte sind jene Mineralöle, bei welchen der Fehler, der bei der Integration der Peakflächen zur Ermittlung des n-Alkan- Anteils auftritt, nicht genau quantifiziert werden kann. So weist 1-Dodecan, welches als Reinstoff auf einen Boden aufgebracht und extrahiert wurde, nur ein Peakverhältnis von knapp 0,35 auf; hingegen typische Schmieröle ohne n-Alkane Peakverhältnisse von über 0,7.

Auf dieser Tatsache basierend ist es prinzipiell möglich, durch Auswertung des Peak-Intensitäts- Verhältnisses bei 1375 cm<sup>-1</sup> und 1465 cm<sup>-1</sup> mittels der Infrarotspektroskopie neben quantitativen auch qualitative Informationen hinsichtlich des n-Alkan- Anteils von MKW zu erhalten.

### 3.2.2 Multiples Regressionsmodell

Um die in Kap. 3.2.1.2 beschriebene Korrelation zwischen dem Peakverhältnis und dem n-Alkan- Anteil näher zu untersuchen bzw. um eventuell weitere vorhandene Zusammenhänge aufzuzeigen, wurde basierend auf den Messdaten der FT-IR Spektren der 16 untersuchten MKW mittels der Statistiksoftware „Data Lab“ (Prof. Dr. Lohninger, TU Wien) ein multiples Regressionsmodell erstellt (siehe dazu Kap. 1.9).

Bei der multiplen Regression kennt man allgemein den Grad der Ausprägung mehrerer Variablen X, und versucht durch korrekte Modellierung ein Modell zu finden, mit welchem sich der Ausprägungsgrad einer „Zielvariablen“ Y möglichst gut beschreiben lässt.

So stellte sich im speziellen die Frage, welche Variablen (z.B. Peakhöhen, Spektrenableitungen, Peakverhältnisse, ...), welche sich aus diesen Aufnahmen der FT-IR Spektren im Wellenzahlbereich von  $1350$  bis  $1500\text{cm}^{-1}$  generieren lassen, eine qualitative Aussage über das untersuchte Mineralöl ermöglichen.

Als Zielvariable dienten die mittels GC durch Integration der n-Alkan- Peaks ermittelten n-Alkan- Anteile der unterschiedlichen Mineralöle. Als dazu unabhängige Variable wurden anhand der FT-IR Spektren mehrere Parameter, welche möglicherweise eine Aussagekraft über den n-Alkan- Anteil besitzen, ausgewählt bzw. durch Verhältnisbildungen erstellt und als Ausgangswerte für die Multilineare Regression verwendet.

So stellten z.B. die Verschiebungen der Maxima der Absorptionsbanden bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  und  $1467\text{ cm}^{-1}$ , die Verhältnisse der maximalen Intensitäten der unterschiedlichen Absorptionsbanden zueinander, jeweils auf die eingewogene Mineralöltype bezogen, etc. die Datenbasis der unabhängigen Variablen dar.

In Tab. 3.13 sind die jeweiligen Zielvariablen sowie die dazu als Ausgangspunkt für die multiple Regression festgelegten unabhängigen Variablen dargestellt.

Tab. 3.13: unabhängige Variable sowie die Zielvariable (der n-Alkan- Anteil) für die Multiple Regression

Öl- Type	Jet A1 Kerosin	Diesel	Super	Normal	A-Öl (23,9)	A-Öl 2 (23,9)
<b>n-Alkananteil lt. GC [%]</b>	<b>45,3</b>	<b>28,3</b>	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>
API- Index	-	-	-	-	23,9	23,9
Spektrrenummer	TC918,2	TC916,3	TC915,5	TC913,4	TC901,0	TC902,2
Verhältnis CH3/CH2	0,6432	0,6992	0,6424	0,6436	0,770	0,753
Verhältnis CH3/Schulter beim Maximum	2,242	2,241	1,423	2,005	2,401	2,182
Verhältnis CH3/Schulter bei 1377/1367cm-1	2,143	2,192	1,416	1,920	2,339	2,182
Verhältnis CH2/Schulter	3,48578	3,20493	2,21451	3,11495	3,11834	2,89634
Lage des CH2 Max [cm-1]	1466,79343	1466,79343	1464,86470	1465,82907	1463,90034	1464,86470
Lage des CH3 Max [cm-1]	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1377,10783	1377,10783
Lage der CH3 Schulter [cm-1]	1367,46422	1367,46422	1365,53550	1367,46422	1366,49986	1367,46422
Öl- Type	Crude Oil (25,5)	Crude Oil (18,7)	Schmieröl	Heizöl schwer	Heizöl leicht	P-Öl (29,5)
<b>n-Alkananteil lt. GC [%]</b>	<b>0,0</b>	<b>2,0</b>	<b>0,0</b>	<b>13,2</b>	<b>8,3</b>	<b>6,5</b>
API- Index	25,5	18,7	-	-	-	29,5
Spektrrenummer	TC906.2	TC907.2	TC908.1	TC909.3	TC910.2	TC903.4
Verhältnis CH3/CH2	0,724	0,678	0,711	0,670	0,677	0,707
Verhältnis CH3/Schulter beim Maximum	2,174	2,026	2,316	1,549	2,156	2,171
Verhältnis CH3/Schulter bei 1377/1367cm-1	2,174	2,026	2,292	1,577	2,119	2,162
Verhältnis CH2/Schulter	3,00218	2,98745	3,25735	2,31287	3,18417	3,06893
Lage des CH2 Max [cm-1]	1464,86470	1464,86470	1465,82907	1466,79343	1465,82907	1465,82907
Lage des CH3 Max [cm-1]	1377,10783	1377,10783	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1378,07219
Lage der CH3 Schulter [cm-1]	1367,46422	1367,46422	1367,46422	1366,49986	1367,46422	1367,46422
Öl- Type	Crude Oil (30,1)	Crude Oil (40,5)	Statfjord C (39,1)	Asgard Kond.	1- Dodecan	
<b>n-Alkananteil lt. GC [%]</b>	<b>12,9</b>	<b>28,6</b>	<b>28,2</b>	<b>29,5</b>	<b>100,0</b>	
API- Index	30,1	40,5	39,1	-	-	
Spektrrenummer	TC905.2	TC904.2	TC911.2	TC912.4	TC919ndF.2	
Verhältnis CH3/CH2	0,610	0,578	0,603	0,629	0,346	
Verhältnis CH3/Schulter beim Maximum	2,003	2,170	2,142	2,060	2,362	
Verhältnis CH3/Schulter bei 1377/1367cm-1	1,977	2,072	2,065	2,001	2,246	
Verhältnis CH2/Schulter	3,28598	3,75335	3,55193	3,27273	6,83302	
Lage des CH2 Max [cm-1]	1465,82907	1466,79343	1466,79343	1466,79343	1466,79343	
Lage des CH3 Max [cm-1]	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1378,07219	1379,03656	
Lage der CH3 Schulter [cm-1]	1367,46422	1367,46422	1367,46422	1367,46422	1369,39294	

Bei der computerunterstützten Erstellung des multiplen Regressionsmodells ist es dann das Ziel, zu beantworten, welche der zur Auswahl stehenden unabhängigen Variablen am besten zur Erstellung eines Modells geeignet sind, mit welchem die Zielvariable, also in diesem Fall der n-Alkan- Anteil, vorhergesagt werden kann.

Bei der multiplen Regressionsanalyse mittels Data Lab wurde auszugsweise das in Abb. 3.32 dargestellte Modell als das „optimale“ Modell basierend auf den in Tab. 3.9 dargestellten Variablen sowie den Datenpunkten aller 16 FT-IR Spektren errechnet.

```

=====
Multiple Linear Regression: c:\trimmel\erdoel_2.idt
inkl. Nebenpeaks und Dodekan
=====

Number of Objects .....: 15
Number of Input Variables .....: 4
Degrees of Freedom .....: 10
Target Variable .....: [129] Nebenpeaks

Mean of Target Values .....: 20.186667
Std.Dev. of Target Values .....: 26.294618
Mean of Calculated Values .....:20.186667
Std.Dev. of Calc. Values .....: 25.885943

Standard Dev. of Residuals .....:5.4640
Quality of Fit .....: 0.9692
Adjusted Quality of Fit .....: 0.9568
F-Statistic .....: 78.556 (p=0.0000)
Durbin-Watson Statistic .....: 2.0053

Regression coefficients:
Col-# Var-Name Coefficient Std.Err.(coeff) t-Test alpha
-----
- INTERCEPT 1.6351471E+02 +/- 1.0958452E+01 14.921 0.0000
1 1500,54 6.0017454E+05 +/- 1.1597711E+05 5.175 0.0004
12 1489,93 -9.4306649E+05 +/- 2.6388377E+05 -3.574 0.0051
16 1486,08 5.5580929E+05 +/- 1.9969467E+05 2.783 0.0193
121 Verhältnis -2.5271138E+02 +/- 1.5120782E+01 -16.713 0.0000

Results of regression:
Obj-# Target Value Regr.Result Difference
-----
1 4.53000E+01 4.65812E+01 1.281
2 2.83000E+01 2.44915E+01 -3.809
3 0.00000E+00 8.67939E-01 0.868
4 0.00000E+00 -4.80636E+00 -4.806
5 6.50000E+00 6.26834E+00 -0.232
6 2.86000E+01 2.56340E+01 -2.966
7 1.29000E+01 1.98651E+01 6.965
8 0.00000E+00 1.83770E-01 0.184
9 2.00000E+00 1.11291E+01 9.129
10 0.00000E+00 4.03885E+00 4.039
11 1.32000E+01 1.03669E+01 -2.833
12 8.30000E+00 1.19950E+01 3.695
13 2.82000E+01 2.26222E+01 -5.578
14 2.95000E+01 2.25893E+01 -6.911
15 1.00000E+02 1.00973E+02 0.973

```

Abb. 3.32: Ergebniszusammenstellung des Regressionsmodells

Wie in Abb. 3.32 dargestellt, wurden die Absorptionen bei den Wellenzahlen  $1500,54\text{ cm}^{-1}$ ,  $1489,93\text{ cm}^{-1}$  und  $1486,08\text{ cm}^{-1}$  sowie das Verhältnis der Absorptionen von der  $\text{CH}_3$  zur  $\text{CH}_2$ -Schwingung als die einzigen signifikanten Parameter für die Vorhersage des n-Alkan-Anteils aus allen Eingangsparametern gewählt (die Analyse ergab also, dass alle anderen in Tab. 3.13 dargestellten Parameter die Zielvariable nur unzureichend erklären, bzw. kein Zusammenhang besteht).

Die gefundenen, signifikanten Parameter (siehe rote Markierung in Abb. 3.32) gehen allerdings unterschiedlich stark in das berechnete Modell ein. Die zu den Absorptionen bei den drei Wellenzahlen zugehörigen t-Werte sind verhältnismäßig klein; diese gehen also nur untergeordnet in das Modell ein. Hierbei sei angemerkt, dass die im Zuge der FT-IR Aufnahmen ermittelten Absorptionen bei diesen Wellenzahlen nur geringfügig aus dem Rauschen hervortreten und daher für eine reale Anwendung nicht in Frage kommen. Der t-Wert des Peakverhältnisses ist hingegen mit 16,713 recht hoch und zeigt eine gute Signifikanz für die Berechnung der Zielvariablen. Siehe dazu auch die theoretischen Ausführungen im Kapitel 1.9.

Das erhaltene Modell liefert weiters eine Prüfgröße von  $F = 78,556$  (mit  $p = 0,0$ ). Diese belegt die Güte des Modells, welches somit für eine Voruntersuchung schon als aussagekräftig gewertet werden kann. Um diesen Wert noch zu steigern, wäre es nötig, die Anzahl der vermessenen Mineralöle zu steigern und so den Variablenumfang zu erhöhen. Läge der F-Wert unter 10, wäre die Aussagekraft des erhaltenen Modells vernachlässigbar. Ab F-Werten von 100 spricht man allgemein von sehr aussagekräftigen Modellen.

In Abb. 3.33 ist die basierend auf dem errechneten Modell dargestellte Modellvorhersage für die Zielvariable gegen die in das Modell eingegebene, reale Datenbasis, dargestellt.

Um Aufschluss über die Richtigkeit des angenommenen linearen Zusammenhangs zu erhalten, wurden im Zuge einer Residualanalyse in Abb. 3.34 die Residuen über den unabhängigen Variablen aufgetragen. Man erkennt dabei, dass kein erkennbares Muster in den Residuen vorliegt. Somit ist die Annahme der Varianzhomogenität erfüllt.

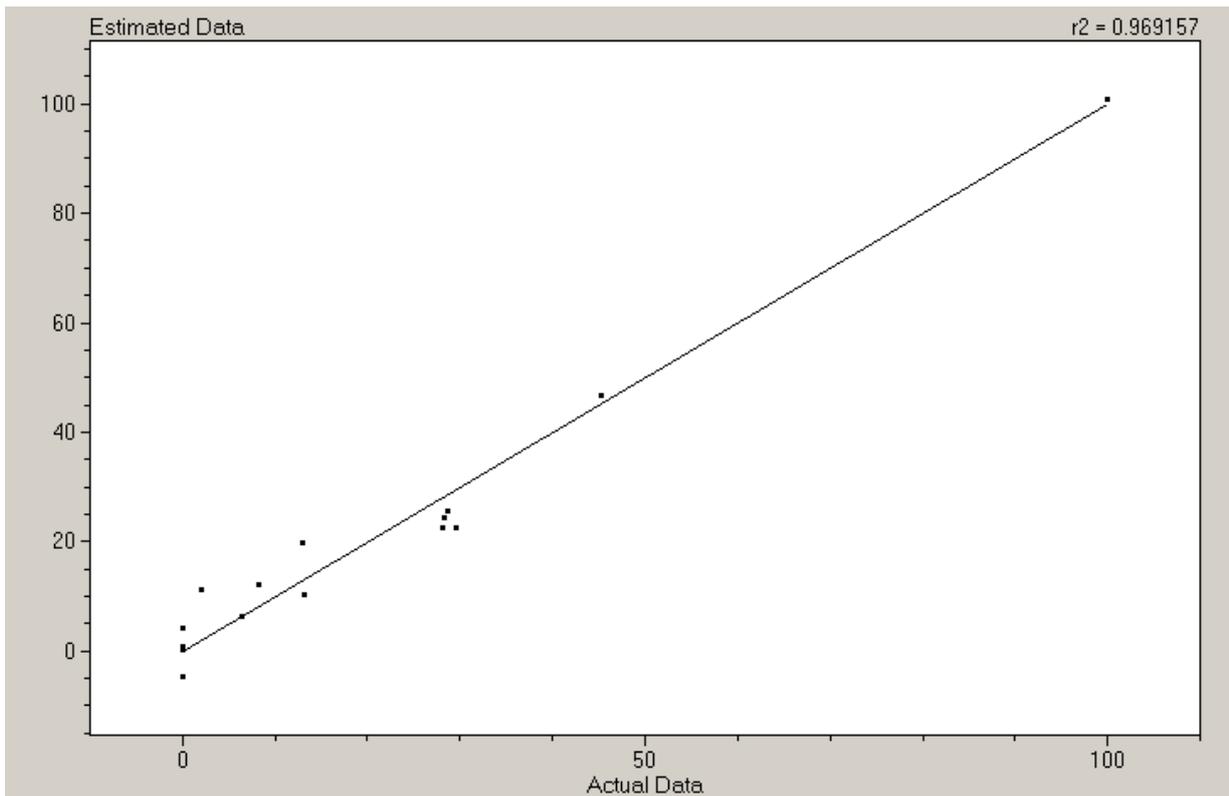


Abb. 3.33: Modellvorhersage (erwartete gegen tatsächliche Daten aufgetragen)

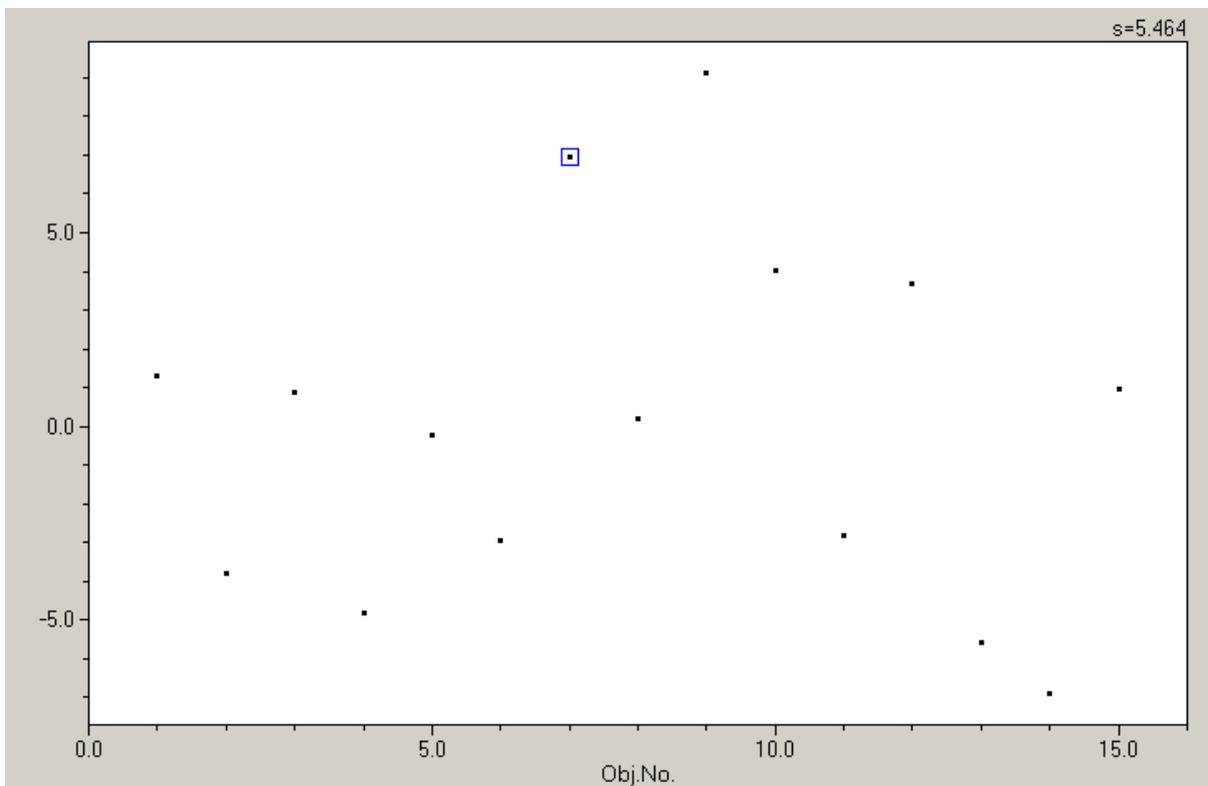


Abb. 3.34: Verteilung der Residuen des Modells

## 4 Schlussfolgerungen

Der erste Hauptteil dieser Arbeit befasste sich mit der Fragestellung, ob das von der Firma QuantaRed Technologies gewählte Extraktionsverfahren, um MKW aus Böden lösen und mittels des tragbaren MKW- Analysators Eracheck analysieren zu können, mit dem in der DIN ISO 16703 [2] beschriebenen hinsichtlich des Extraktionsergebnisses gleichwertig ist. Weiters wurden auch der Grad des Einflusses der Bodenmatrix, der Extraktionsdauer sowie der Bodenfeuchte auf die Extraktionsausbeute hin untersucht.

Im Zuge der Untersuchungen zeigte sich, dass der Einfluss der Bodenmatrix auf das Analyseergebnis, entgegen den ersten Vermutungen, nur sehr gering ist und sich allgemein Wiederfindungsraten von über 80% ergeben. Die gemittelten Wiederfindungsraten dreier unterschiedlicher Normböden streuen nur um rund 3,3%. Um diese Aussage auch mathematisch zu überprüfen, wurden in Folge die mittels Eracheck gefundenen Wiederfindungsraten chemometrisch mittels einer Varianzanalyse und einem darauf folgenden F-Test untersucht. Der berechnete F- Wert wurde mit dem Tafelwert für ein 95%iges Signifikanzniveau aus [11] verglichen, welcher größer als der Berechnete ist. Somit ist der Test nicht signifikant, die ermittelten Wiederfindungsraten unterscheiden sich nur zufällig voneinander und die Aussage, dass die Bodenmatrix keinen signifikanten Einfluss auf die Güte der Extraktion mit Cyclohexan ausübt, kann auch statistisch als korrekt angesehen werden.

Der Einfluss der Bodenfeuchte ist hingegen deutlich größer. Schon ein Wassergehalt von 5% beeinflusst das Analyseergebnis stark. Bereits ab 10% Bodenfeuchte verringert sich die im Boden gemessene Wiederfindungsrate um 50%. Als geeignete Methode, um bei feuchten Böden diese Verluste zu minimieren, wurde das Trocknen des nassen Bodens durch Verreiben mit Natriumsulfat bis zur Rieselfähigkeit gefunden.

Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Zeitdauer der Schüttelextraktion auf die Extraktionsausbeute zeigte sich, dass bereits nach wenigen Minuten Extraktionsdauer nahezu alle MKW in die organische Phase gewechselt sind. Die in der DIN ISO 16703 vorgeschriebenen 60 min sind daher nicht nachvollziehbar. Es erscheint ausreichend, den

Kunden der Firma QuantaRed Technologies in Zukunft kürzere Extraktionszeiten vorzuschlagen.

Schlussendlich wurde auch der Einfluss unterschiedlichster MKW auf das Extraktionsverfahren untersucht. Es zeigte sich dabei, dass sich eine Vielzahl von unterschiedlichen MKW (es wurden insgesamt 16 unterschiedliche Benzine, Diesel, Roh- und Schmieröle untersucht) nahezu gleich gut mit Cyclohexan aus dem Boden extrahieren lassen.

Die Messung von Realproben, welche zuvor im 15. Ringversuch der Deutschen Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durch dutzende Laboratorien weltweit nach [2] analysiert wurden, schloss die Betrachtungen über das Extraktionsverfahren ab. Es zeigte sich dabei, dass die an der TU Wien mittels GC-FID nach [2] ermittelten Ergebnisse allesamt mit denen der anderen Laboratorien übereinstimmen, obwohl hierbei jeweils Cyclohexan anstatt dem in der Norm als Standard beschriebenen n-Hexan/Aceton- Gemisch als Extraktionsmittel verwendet wurde. Die Verwendung eines rein apolaren Extraktionsmittels zur Extraktion von MKW aus vorher getrockneten Böden ist somit ausreichend. Die im Zuge des Ringversuches ermittelte Vergleichsstandardabweichung (welche ein Maß für die Präzision ist, wenn unterschiedliche Laboratorien die gleiche Probe analysieren) liegt mit 15,6 % bis 19,4 % über den Wiederholbarkeitsstandardabweichungen der eigenen Methode (< 9 %).

Der Überbefund der mittels des Eracheck im Gegensatz zu den mittels GC-FID gefundenen Konzentrationen kann (neben anderen möglichen Faktoren) auf folgenden Umstand zurückgeführt werden: Laut der DIN ISO 16703 [2] werden bei der auf der GC-FID basierenden Methode nur MKW mit Retentionszeiten zwischen  $C_{10}$  und  $C_{40}$  als MKW gewertet. Somit finden in der Probe vorhandene, länger- oder kürzerkettige Bestandteile, keine Berücksichtigung. Durch die infrarotbasierte Messmethode des Erachecks wird dieser Erfassungsbereich in Bezug auf die Siedefractionen (siehe dazu Abb. 1.15) deutlich erweitert. Im Gegenzug wird die MKW- Konzentration allerdings mit einer höheren Selektivität bezüglich der Gesamtheit der dazu erfassten Strukturelemente in den einzelnen Fraktionen bestimmt, da nur  $CH_3$ - Gruppen einen Beitrag zu dem IR- Messwert leisten. Im Extremfall werden durch den Eracheck zum Beispiel cyclische Aliphaten nicht erfasst.

Dadurch sind auftretende Über- und Unterbefunde dieser Messmethode in Bezug zu mittels der GC- Methode nach [2] bestimmten MKW- Konzentrationen erklärbar.

Die Voruntersuchungen zur Validierung des von der Firma QuantaRed Technologies gewählten Extraktionsverfahrens mittels Cyclohexan können somit als abgeschlossen betrachtet werden. Das untersuchte Extraktionsverfahren zeigte in allen untersuchten Punkten seine Praxistauglichkeit.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung von Infrarotspektren unterschiedlichster MKW in einem Wellenzahlbereich von 1350 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Ziel war es dabei, neben bereits bekannten Parametern (Peakhöhen), welche quantitative Informationen enthalten, auch solche qualitativer Art zu finden.

Dabei war es möglich, einen signifikanten Zusammenhang zwischen den Verhältnissen der Höhen der bei rund 1375  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ - Deformationsschwingung zu den Höhen der bei rund 1465  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden der  $\text{CH}_2$  Deformationsschwingungen und dem Anteil an n-Alkanen in MKW festzustellen.

Darauf basierend wäre es in Zukunft durch Verwendung eines in diesem Wellenlängenbereich durchstimmbaren Quantenkaskadenlasers möglich, bei Aufnahme dieser beiden Banden qualitative Informationen ähnlich derer, welche durch ein entsprechendes Gaschromatogramm geliefert werden, zu erhalten. So wären neben Aussagen über den n-Alkan- Anteil des MKW auch Aussagen über den biologischen Abbaugrad eines mit einem Mineralöl kontaminierten Bodens möglich.

Um die bzgl. des qualitativen Inhalts der IR- Spektren im Rahmen dieser Voruntersuchungen getroffenen Aussagen im Zuge weiterführender Arbeiten noch aussagekräftiger zu gestalten, wäre es sinnvoll, die in Abb. 3.31 dargestellte Abnahme des Peakverhältnisses bei steigendem n- Alkan- Anteil durch weitere, künstlich hergestellte Proben (aus KW definierter Zusammensetzung) mit genau bekanntem n-Alkan- Anteil zu erweitern.

Somit ließen sich die, durch möglicherweise nicht 100%ig genau gesetzte Integrationsgrenzen bei der Peakflächenberechnung der n-Alkan- Peaks der untersuchten Proben, gemachten Fehler gegen Null reduzieren und das in Kap. 3.2 erstellte multiple Regressionsmodell hinsichtlich eines F- Wertes >100 ausbauen.

## 5 Danksagung

Abschließend möchte ich die Möglichkeit nutzen, mich bei all jenen Menschen, welche mich bei der Erstellung dieser Arbeit maßgeblich unterstützt haben, ganz herzlich zu bedanken!

Dies waren ...

... Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Bernhard Lendl, welcher meine Masterarbeit seitens der TU Wien betreute und immer ein offenes Ohr für meine Fragen und Anliegen hatte.

... Dipl.-Ing. Wolfgang Ritter, Geschäftsführer der Firma QuantaRed Technologies GmbH, welcher diese Masterarbeit initiiert und mich anfänglich sehr bei der Konzeption dieser Arbeit unterstützt hat.

... Dipl.-Ing. Dr. Thomas Furch, Technischer Leiter der Firma QuantaRed Technologies GmbH, welcher meine Arbeit seitens QuantaRed betreute und immer bereit war, mit mir über meine Ergebnisse zu diskutieren.

... Projektass. Svetlana Drozdova, MSc (Forschungsgruppe Prof. Rosenberg der TU Wien), welche mir maßgeblich beim Entstehen dieser Arbeit half, indem Sie alle meine Proben gaschromatographisch untersuchte.

... Ao.Univ.Prof. Mag. Dr. Johann Lohninger, welcher mich maßgeblich beim Erstellen der Multiplen Regression unterstützte.

... Ing. Christoph Reidl, BSc und Dipl.-Ing. Markus Brandstetter, welche mir immer wieder gerne als tolle Diskussionspartner innerhalb der Forschungsgruppe zur Seite standen.

... Gregor Glashüttner, welcher mich schlussendlich beim Fertigstellen dieser Arbeit durch ein sehr konzentriertes und zeitraubendes Korrekturlesen unterstützte.

Ein besonderer Dank gilt meiner Barbara, die immer für mich da war und mich in meinen Bemühungen stets unterstützte, auch wenn das bestimmt nicht immer leicht für Sie war.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern, die mich in meinen Interessen nie einschränkten, und mir den Abschluss meines Studiums und somit diese Arbeit überhaupt erst ermöglichten. Danke!

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] ÖNORM EN 14346. 2007. Charakterisierung von Abfällen – Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehalts. Österreichisches Normungsinstitut. Wien.
- [2] DIN ISO 16703. 2005. Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C<sub>10</sub> bis C<sub>40</sub>. Deutsches Institut für Normung. Berlin.
- [3] ÖNOM S2120. 2005. Probenahme von Böden für die Durchführung einer Abfalluntersuchung. Fachnormenausschuss 224 Charakterisierung von Abfällen. Österreichisches Normungsinstitut. Wien.
- [4] Versuchsbericht des 15. BAM- Ringversuches „Altlasten“. 2009. Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung. Berlin.
- [5] Handbuch Altlasten – Auswertung von Mineralöl Gaschromatogrammen. Band 3, Teil 5. 2005. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. Wiesbaden.
- [6] Koch, M. 1999. Entwicklung und Vergleich von Analysemethoden zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Böden. Humboldt Universität. Berlin.
- [7] DIN 38409. Teil 18. 1981. Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (DEV H18). Deutsches Institut für Normung. Berlin.
- [8] Wesely, V. 2008. Voruntersuchungen zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden sowie Adaptierung eines tragbaren Messgeräts. Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologien und Analytik der Technischen Universität Wien sowie der Fachhochschule Wiener Neustadt. Technische Universität Wien.

- [9] Reidl, C. 2010. Bestimmung von KW aus Ölfördergewässern mithilfe einer Pilotanlage und Vergleich zu bestehenden Normmethoden. Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologien und Analytik der Technischen Universität Wien.
- [10] Long, J. 1997. Regression models for categorical and limited dependent variables. Thousand Oaks, CA.
- [11] Otto, M. 1997. Chemometrie- Statistik und Computereinsatz. Wiley-VCH Verlag. Weinheim.
- [12] Hellmann, H. 1995. Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen. Wiley-VCH Verlag. Weinheim.
- [13] Schewe, C., Kerndorff H. 1996. Mineralölkohlenwasserstoffe als Grundwasserkontaminanten. Verein für Boden-, Wasser- und Lufthygiene. Berlin Wilmersdorf.
- [14] Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. 1998. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. <http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/Volume1.pdf> (20.04.2008).
- [15] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. 1991. Handbuch der mikrobiologischen Bodenreinigung. <http://www.xfaweb.badenwuerttemberg.de/alfaweb/berichte/mza07/mb0059.html> (23.04.2008).
- [16] Walter Schottky Institut. 2007. Klassisches Konzept von Quanten-Kaskaden Lasern. <http://www.wsi.tum.de/E26/de/research/qcl/index.htm> (05.01.2008).
- [17] Kazarinov, R.F., Suris, R.A. 1971. Possible amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with superlattice. Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov 5, 797-800.
- [18] Faist, J. et al. 1994. Quantum Cascade Laser. Science 264, 553-556.

- [19] Bell laboratories. 2000. Quantum Cascade lasers. <http://www.bell-labs.com/org/physicalsciences/projects/qcl/qcl.html> (06.01.2008).
- [20] Herman, M.A., Sitter H. 1996. Molecular Beam Epitaxy. Springer Verlag. Berlin.
- [21] Cammann, K.(Hrsg). 2001. Instrumentelle Analytische Chemie. Spektrum Verlag. Heidelberg.
- [22] Beyer, H., Wittko , F. 2004. Lehrbuch der organischen Chemie. Hirzel Verlag. Stuttgart.
- [23] Kellner, R. , Mermet J.-M. 2004. Analytical Chemistry – A Modern Approach to Analytical Science. Wiley-VCH Verlag. Weinheim.
- [24] Orga Lab. 2005. Die Bestimmung von (Mineralöl)-Kohlenwasserstoffen. [http://www.orgalab.de/download/files/bestimmung\\_von\\_mkw.pdf](http://www.orgalab.de/download/files/bestimmung_von_mkw.pdf) (06.01.2007).
- [25] ÖNORM EN 14039. 2005. Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> mittels Gaschromatographie. Österreichisches Normungsinstitut. Wien.
- [26] Altlastensanierungsgesetz (ALSAG) BGBl. Nr. 299/1989 idf BGBl II 40/2008.
- [27] Deponieverordnung BGBl. Nr. 164/1996 idF BGBl. II Nr. 39/2008.
- [28] ÖNORM EN ISO 9377-2. 2001. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex – Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie. Österreichisches Normungsinstitut. Wien.
- [29] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. 2001. Handbuch Altlasten - Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen mittels Kapillargaschromatographie in Feststoffen aus dem Altlastenbereich. Fachgremium Altlastenanalytik. Wiesbaden.

- [30] Suemmchen, L. 2007. Fourier-Transform-IR-Spektroskopie. [http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_raman\\_spektroskopie1.tra/Vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/ir\\_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/ir\\_spektroskopie/ir\\_geraetetechnik/ir\\_8\\_5/ftirspektr\\_mzu0703.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/3/anc/ir_raman_spektroskopie1.tra/Vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_spektroskopie/ir_geraetetechnik/ir_8_5/ftirspektr_mzu0703.vscml.html) (07.01.2008).
- [31] Arnold, R. 2010. [www.ir-spektroskopie.de](http://www.ir-spektroskopie.de) (01.02.2010).
- [32] Wikipedia. 2010. <http://de.wikipedia.org/wiki/Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie> (25.01.2010).
- [33] Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer. 2010. [www.lufaspeyer.de/soil.html](http://www.lufaspeyer.de/soil.html) (08.07.2009).
- [34] Wikipedia. 2010. <http://de.wikipedia.org/wiki/Paraffin> (09.03.2010).
- [35] Wikipedia. 2010. <http://de.wikipedia.org/wiki/Motorenbenzin> (05.08.2010).
- [36] Scheffer, Ulrich. 1960. Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. 3. Teil, Erster Band, 2. Auflage. Verlag unbekannt.
- [37] Wikipedia. 2010. <http://de.wikipedia.org/wiki/Huminstoff> (18.03.2010).
- [38] Schmid, S. 1995. Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Böden – Vergleich Soxhlet / SF- Extraktion. Bericht des Umweltbundesamtes. UBA-BE-048. Umweltbundesamt. Wien.
- [39] EURACHEM CITAC. 2004. Leitfaden "Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen". (Deutsche Übersetzung der 2. Auflage des "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition. 2000.").
- [40] VIM Internationales Wörterbuch der Metrologie. 1994. Deutsche Übersetzung des "International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), Second Edition. ISO International Organization for Standardization, Genf". Beuth Verlag. Berlin.

- [41] Hoffmann, H. 2010. Skriptum zur VO Angewandte Schwingungsspektroskopie. Technische Universität Wien.
- [42] EPA. 2000. Demonstration Plan „Field Measurement Technologies for Total Petroleum Hydrocarbons in Soil“. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- [43] Gabler Wirtschaftslexikon. 2010. <http://wirtschaftslexikon.gabler.de/Archiv/89420/f-test-fuer-das-multiple-regressionsmodell-v4.html> (25.06.2010)
- [44] ISO 8466-1. 1990. Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. International Organization for Standardization. Genf.
- [45] Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008). BGBl. II Nr. 39/2008, geändert durch BGBl. II Nr. 185/2009. Wien.
- [46] Ritter, W. 2010. Quantared Technologies GmbH. Wien.

## Abkürzungsverzeichnis

BAM	Deutsche Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
DIN	Deutsche Industrienorm
FCKW	Fluorierte chlorierte Kohlenwasserstoffe
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier- Transformations Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
KW	Kohlenwasserstoff(e)
MKW	Mineralölkohlenwasserstoff(e)
MTBE	Methyl-Tertiär-Butyl-Ether
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
ÖNORM	Österreichisches Normungsinstitut