

Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen

Helko Borsdorf, Johannes Flachowsky, Angelika Lange

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Analytik, Abteilung Mobile Analytik

Postfach 2; 04301 Leipzig

(Diese Arbeiten wurden durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt ; Postfach 1705; 49007 Osnabrück gefördert.)

1. Problemstellung

Für die Extraktion von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) aus Bodenproben existiert derzeit in Deutschland keine DIN-Vorschrift. Gegenwärtig erfolgt die Analytik von MKW aus Böden in der Regel in Anlehnung an die für die Wasseranalytik entwickelte Vorschrift nach DIN 38409 H18. Die Extraktion der Bodenproben erfolgt dabei mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan im Soxhlet oder durch Ausschütteln. Nach einem clean-up-Schritt an Al_2O_3 erfolgt die Quantifizierung IR-spektroskopisch als Summenparameter aus den Extinktionen der aromatischen CH-Gruppen bei 3030cm^{-1} sowie der aliphatischen CH_2 - und CH_3 -Gruppen bei 2925 bzw. 2958cm^{-1} . Die bei der Extraktion eingesetzten Fluorchlorkohlenwasserstoffe werden bezüglich ihrer Umweltverträglichkeit diskutiert. Daraus resultierend bestand die Aufgabe in dem durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Verbundprojekt in der Entwicklung und Erprobung alternativer feldtauglicher Extraktions- und Analysenverfahren, die speziell auf feste Matrices abgestimmt und mit einem minimierten Lösungsmittelbedarf durchführbar sind. Die Möglichkeit einer nahezu lösungsmittelfreien Probenvorbereitung ist dabei durch die Anwendung der superkritischen Fluidextraktion (SFE) gegeben, deren Eignung zur Extraktion von MKW aus Bodenmaterialien (insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer möglichen sequentiellen Extraktion von MKW und PAK's) im folgenden systematisch untersucht wird.

2. Einsatz der superkritischen Fluidextraktion (SFE)

Den überkritischen Zustand eines Fluides erreicht man, in dem man das Medium unter einen Druck setzt, der größer als der kritische Druck ist und einer Temperatur, die höher liegt als die kritische Temperatur. Dabei liegen die für die SFE wesentlichen physikalischen Prozessparameter Dichte, Diffusionskoeffizient und Viskosität hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen denen von Gasen und Flüssigkeiten. Bei der

Extraktion mit überkritischen Fluiden ist die Dichte korrelierend mit der Löslichkeit, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit dem Diffusionskoeffizienten. Dieser liegt um etwa eine Größenordnung höher als bei Flüssigkeiten ($10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$). Die gegenüber Flüssigkeiten um etwa eine Größenordnung geringere Viskosität (10^{-4}Ns/m^2) bewirkt bessere Transporteigenschaften. Dies bedeutet, daß die SFE theoretisch einen gegenüber der herkömmlichen Lösungsmittelextraktion geringeren Zeitbedarf erfordert. Während man unterhalb des kritischen Punktes durch Druck- und Temperaturänderung Phasenübergänge bewirkt, die durch sprunghafte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet sind, lassen sich im überkritischen Bereich Dichte, Diffusionskoeffizient und Viskosität durch Druck- und/oder Temperaturänderung kontinuierlich von den Werten eines Gases in die einer Flüssigkeit ändern. Dies wiederum ermöglicht, daß das Lösungsvermögen überkritischer Fluide leicht gesteuert werden kann.

Neben diesen Erwägungen sprechen auch praktische Belange für den Einsatz überkritischer Fluide zur Extraktion:

- überkritische Fluide sind bei Umgebungsbedingungen gasförmig, was Aufkonzentrierung und Kopplungen an chromatografische Techniken erleichtert
- die in der Regel eingesetzten Extraktionsmittel Kohlendioxid und Lachgas haben relativ niedrige kritische Temperaturen, was die Extraktion thermolabiler Verbindungen ermöglicht
- die meisten Extraktionsmittel sind inert und ungiftig.

Die Extraktion kann bei der SFE statisch (Extraktion ohne Durchfluß von Extraktionsmittel in einer beheizten und unter Druck stehenden Extraktionszelle) oder dynamisch (das überkritische Fluid fließt unter konstantem Fluß und konstantem Druck durch die beheizte Extraktionszelle) erfolgen.

Prinzipiell ist jede (off-line)-SFE mit folgenden Grundbausteinen ausgerüstet:

Pumpe (Aufbau des Extraktionsdrucks); Extraktionszelle (Extraktionsgefäß) Restriktor (Expansion des Extraktionsmittels unter Aufrechterhaltung des Druckes im System); Auffang- bzw. Aufkonzentrationseinrichtung. Für die nachfolgenden Untersuchungen stand ein Extraktor „SFE 703“ der Fa. Dionex zur Verfügung. Dieser ist mit zwei pneumatischen Druckverstärkerpumpen ausgerüstet, die Extraktionsdrücke bis zu 680atm ermöglichen. Als Restriktoren werden Durchflußrestriktoren mit 20 und 50 μm Innendurchmesser angeboten, die Aufkonzentration des Extraktes erfolgt in einer Lösungsmittelvorlage. Als Extraktionsmittel kann mit diesem Gerät nur CO_2 verwendet werden.

Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von MKW

Die Extraktionsausbeuten bei der im folgenden betrachteten off-line-SFE sind zum einen von gerätetechnischen Parametern und von den regulierbaren Prozessparametern abhängig, andererseits von der Art und Zusammensetzung der zu extrahierenden Bodenmatrix. Die einzelnen Einflußgrößen wurden ausführlich im Abschlußbericht diskutiert und sind im folgenden kurz zusammengefaßt.

3. Ergebnisse

3.1. Probenvorbereitung und Füllung der Extraktionszellen

Die zu analysierenden Bodenproben sind hinsichtlich ihrer Körnigkeit und ihres Wassergehaltes in der Regel sehr unterschiedlich. Der Einfluß der Körnigkeit kann minimiert werden, wenn der Boden vor dem Einfüllen in die Extraktionszellen mit einem Mörser verrieben wird und Steine entfernt werden. Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Extraktionsausbeuten bei der SFE ist am Beispiel zweier Hafenschlickproben, die mit Gasöl bzw. Diesel kontaminiert waren, dargestellt.

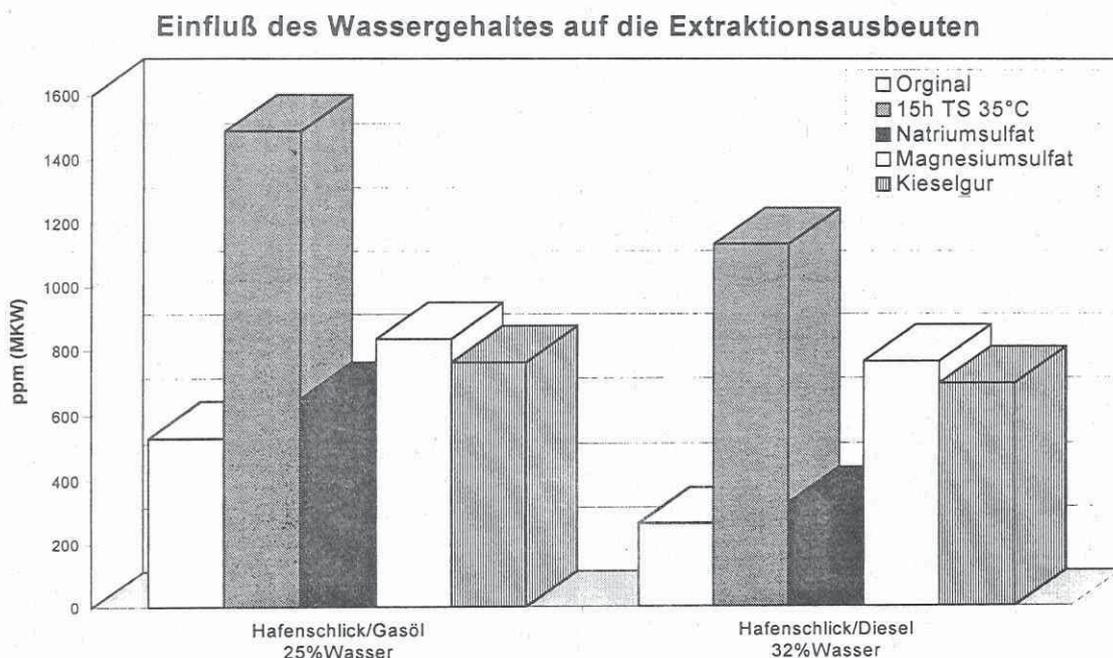


Abbildung 1: Einfluß des Wassergehaltes auf die Extraktionsausbeuten bei der SFE

Die Hafenschlickproben wurden hierbei zum einen im Originalzustand (25 bzw. 32% Wassergehalt) mittels SFE extrahiert und IR-spektroskopisch analysiert¹, zum anderen nach Trocknung im Trockenschrank bei 35°C (15h), sowie nach Verreiben mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat bzw. Kieselgel. Im Gegensatz zur naßchemischen

¹Extraktionsbedingungen bei der SFE: 40min bei 350atm Extraktionsdruck und 100°C
250ml-Restriktoren bei 150°C
Aufkonzentration in 15ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan
Analyse der Extrakte: IR-Spektroskopie analog DIN 38409 H18

Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von MKW

Extraktion, wo sich nach Verreiben mit Natriumsulfat und nach Trocknung im Trockenschrank vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen, ergeben sich bei der SFE nur nach einer fast vollständigen Trocknung maximale Extraktionsausbeuten. Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, daß ab ca. <5% Wassergehalt keine wesentliche Beeinflussung des Analysenergebnisses mehr erfolgt. Zwar sind derart hohe Wassergehalte von 30% in der „täglichen analytischen Praxis“ nicht primär, aber stark „erdfeuchte“ Bodenproben können zu erheblichen Fehler führen.

Bei der Füllung der Extraktionszellen ist darauf zu achten, daß diese relativ dicht gepackt sind und das Bodenmaterial durch Fritten oder Glaswolle fixiert ist. Bei Nichtbeachtung dieser Punkte wurden erhebliche Minderbefunde bezüglich der MKW-Gehalte registriert. In der Regel wurden Extraktionszellen mit einem Volumen von 10ml verwendet, die je nach Beschaffenheit des Bodenmaterials zwischen 6 und 10g faßten. Kleinere Einwaagen führten zu einer wesentlich schlechteren Reproduzierbarkeit, die sich auf die inhomogene Verteilung der MKW im Boden zurückführen läßt, höhere Einwaagen bewirken, daß das erhaltene Extrakt oftmals verdünnt werden muß, um eine richtige Analytik anzuschließen.

3.2.Optimierung der Prozessparameter Extraktionsdauer, Druck, Temperatur

Die Extraktionsmittelmenge ergibt sich beim Einsatz von Durchflußrestriktoren aus der Extraktionsdauer und dem gewählten Extraktionsdruck.

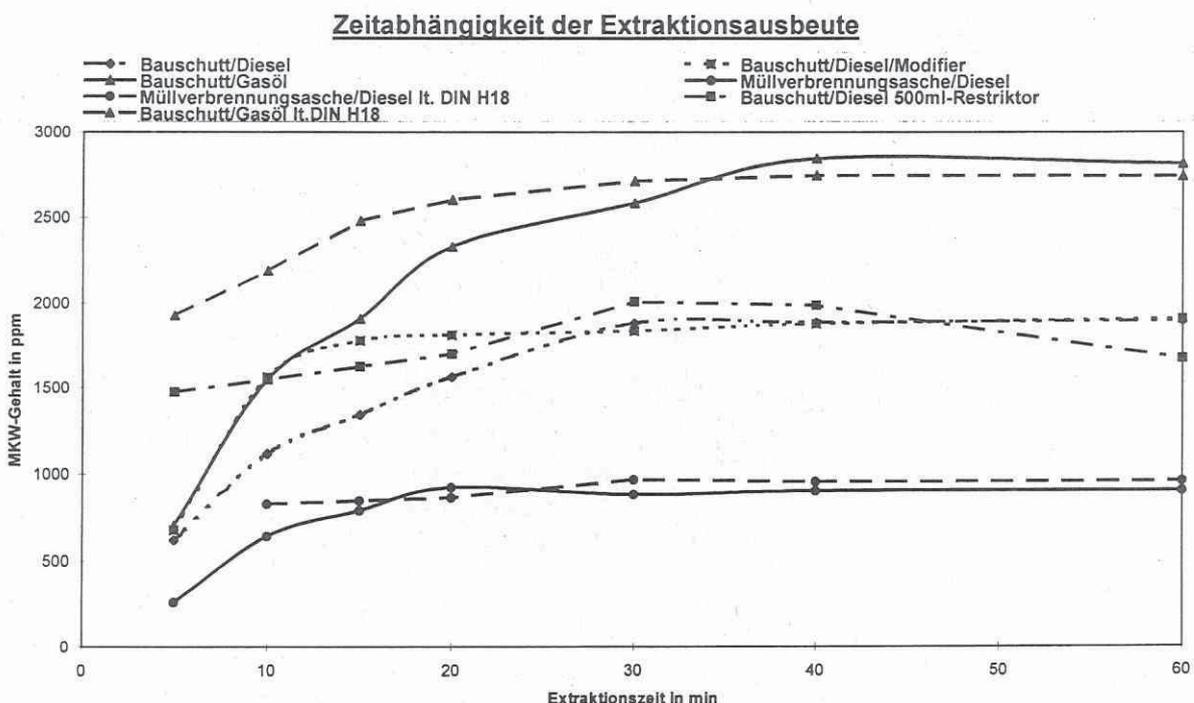


Abbildung 2: Zeitabhängigkeit der Extraktionsausbeuten bei der SFE

Dargestellt sind die nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Extraktionsausbeuten am Beispiel eines mit Gasöl kontaminierten Bauschutts und einer mit Diesel kontaminierten Müllverbrennungsgasche (jeweils im Vergleich zum Zeitbedarf der naßchemischen Extraktion) sowie eines mit Diesel kontaminierten Bauschutts (unter Berücksichtigung einiger gerätetechnischer Parameter, wie Restriktorgroße und Modifizierzusatz). Erkennbar an Hand dieser Beispiele ist, daß die vollständige Extraktion von unterschiedlichen MKW von der selben Matrix unterschiedliche Extraktionsmittelmengen erfordert (Bauschutt-Diesel: ca. 10l $\text{CO}_2(\text{g})$; Bauschutt-Gasöl: ca. 15l $\text{CO}_2(\text{g})$). Gleiches trifft auch bei der Extraktion gleicher MKW von einer anderen Matrix zu (Müllverbrennungsgasche-Diesel: ca. 8l $\text{CO}_2(\text{g})$). Durch den Einsatz eines größeren Restriktors ist zwar eine Beschleunigung der Extraktionsdauer gegeben (bei vergleichbaren Extraktionsmittelmengen), allerdings treten apparative Probleme auf. Es zeigt sich auch, daß bei einer naßchemischen Extraktion ein geringerer Zeitbedarf besteht. Berücksichtigt werden muß aber, daß sich hier allerdings ein zusätzlicher clean-up-Schritt anschließt.

Durch Druck- und Temperaturänderung ist das Lösevermögen der Fluide, wie beschrieben, steuerbar, wobei dem Druck die Priorität zufällt. Das bei der Optimierung dieser Parameter auch eine Matrixabhängigkeit zu beobachten ist dokumentieren exemplarisch die Abbildungen 3-5.

Temperaturabhängigkeit der Extraktionsausbeuten bei der SFE

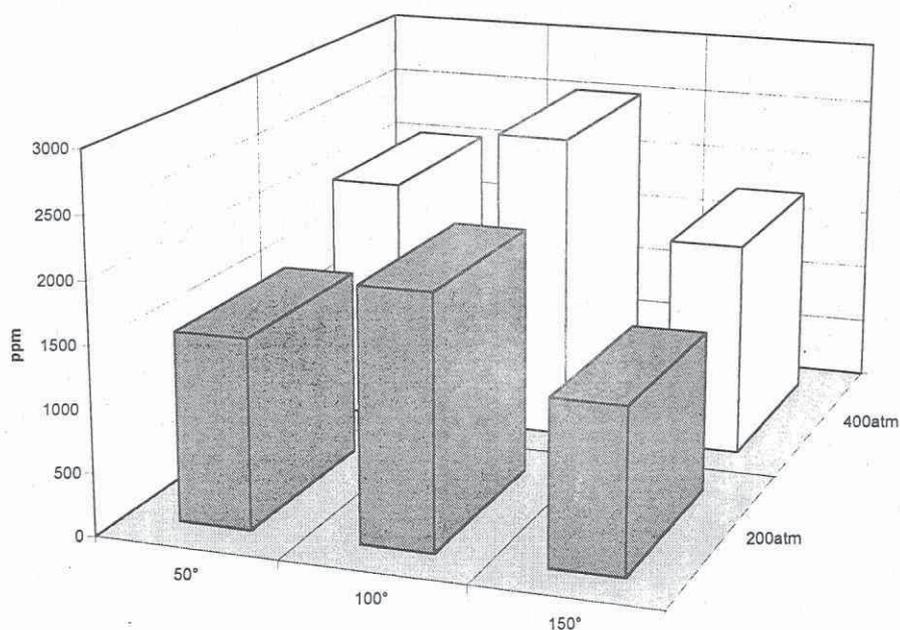
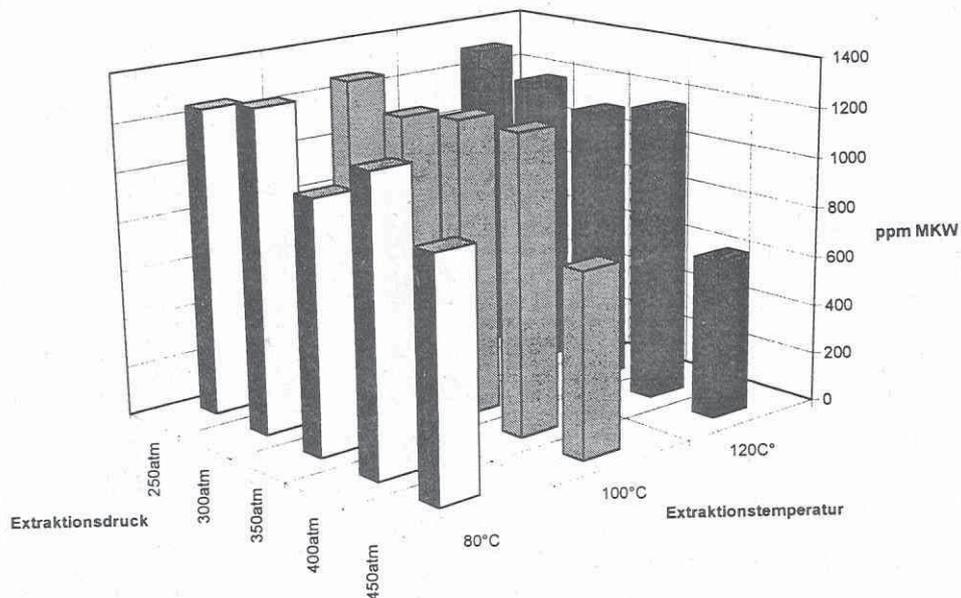


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der Extraktionsausbeuten bei verschiedenen Drücken (Müllverbrennungsgasche kontaminiert mit Gasöl)

Die superkritische Fluidextraktion von Bodenproben zur Bestimmung von MKW

Abhängigkeit der SFE-Extraktionsausbeuten von den Extraktionsbedingungen (Müllverbrennungsgasche /D)



(Bauschutt /D)

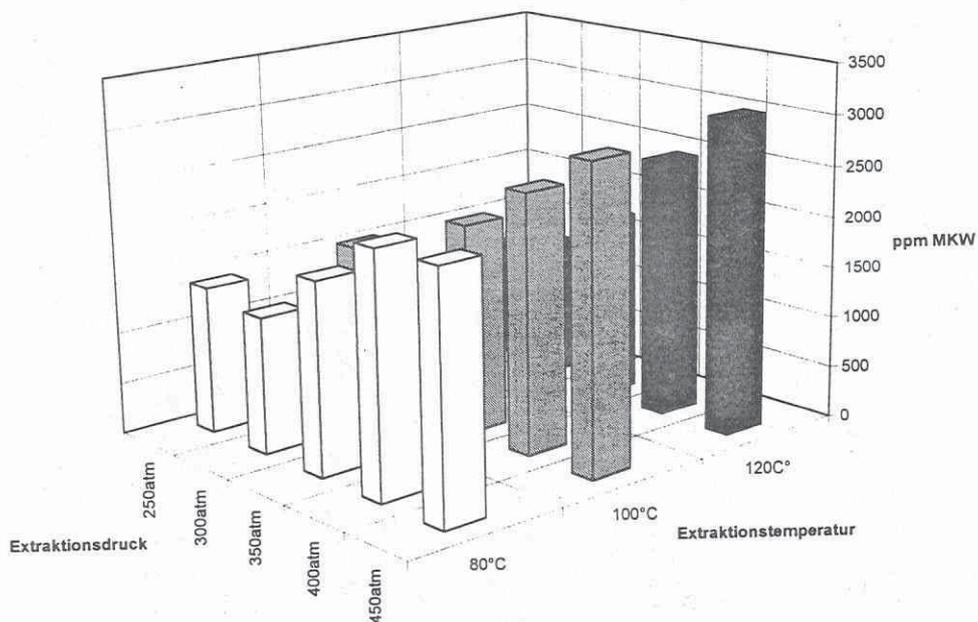


Abbildung 4: Anwendung unterschiedlicher Extraktionsbedingungen bei der SFE
(/D kontaminiert mit Dieselkraftstoff)

Die hier dargestellten Matrixabhängigkeiten müssen in der analytischen Praxis berücksichtigt werden, da sie zu einer starken Verfälschung der Analysenergebnisse führen können, wenngleich diese Differenzen bei reinen Bodenanalysen nicht so deutlich ausfallen, wie Abbildung 5 dokumentiert. Dieser Abbildung ist auch zu entnehmen, daß trotz des Einsatzes des unter diesen Bedingungen relativ unpolaren

Extraktionsmittels (CO₂) PAK's (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) in deutlichem Maße extrahiert werden, so daß selektive Extraktionen bezüglich MKW und PAK's unter diesen Bedingungen nicht möglich sind.

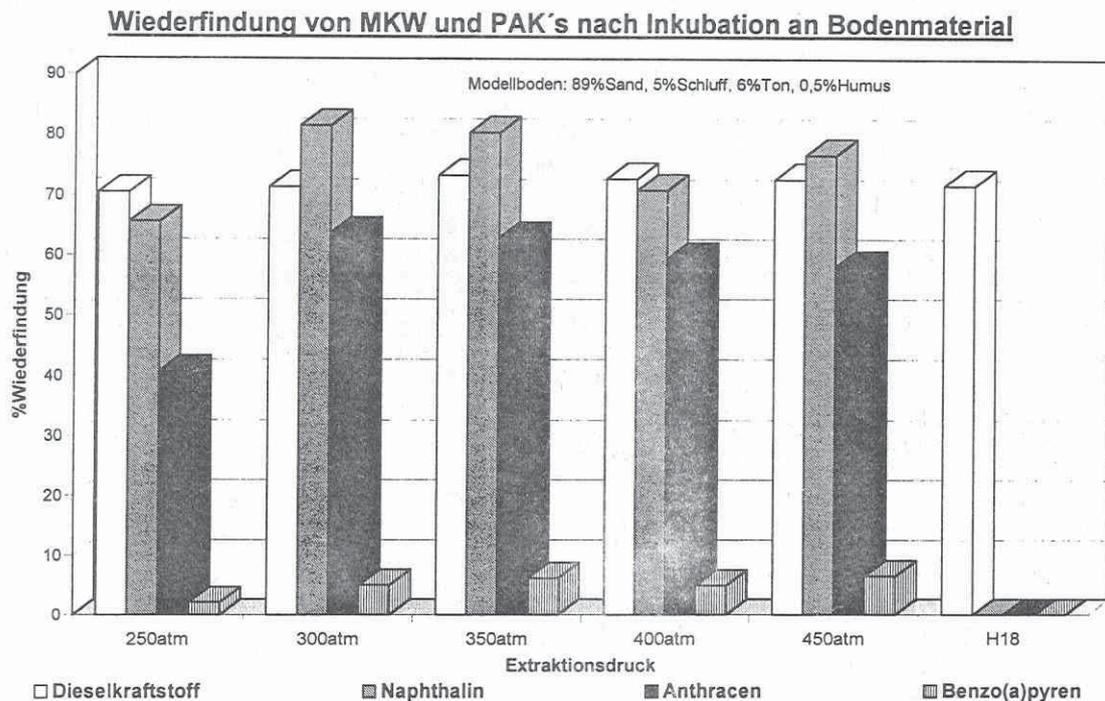
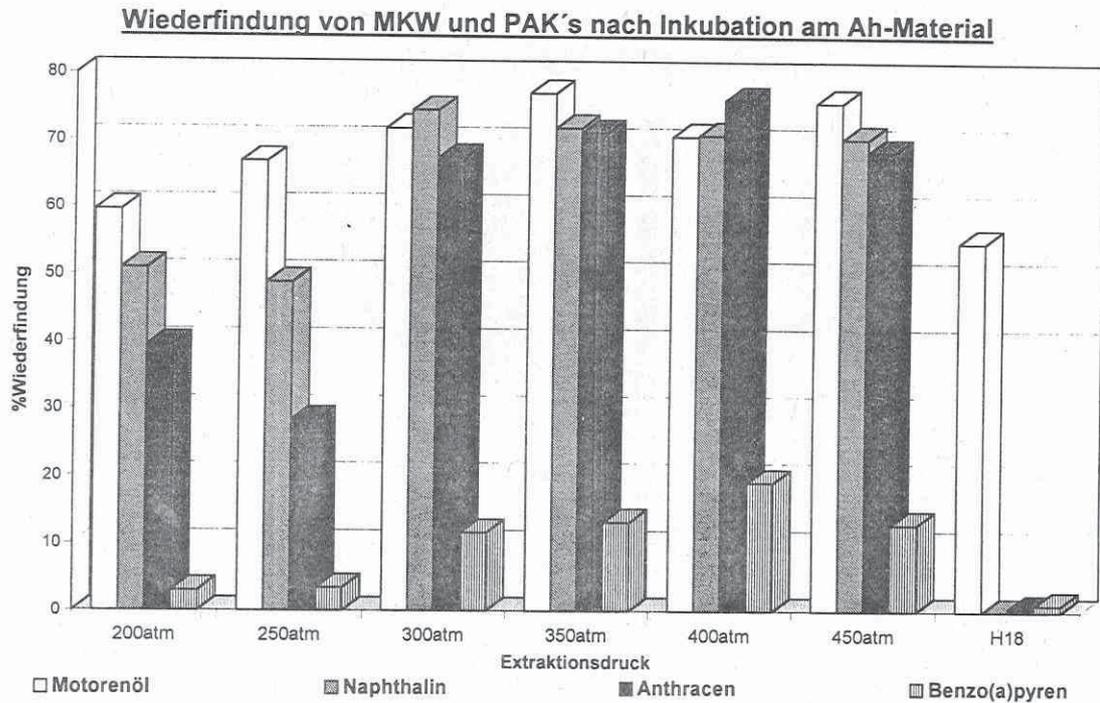


Abbildung 5: Wiederfindung von MKW und PAK's mittels SFE (Ausgangskonzentration ca.2000ppm)

Im Vergleich zur DIN 38409 H18 werden mit der SFE bei optimierten Bedingungen in der Regel vergleichbare Ergebnisse erzielt, zusätzlich werden aber leichterflüchtige Aromaten, deren Vorkommen in MKW's häufig ist, besser extrahiert.

3.3. Einfluß der Auffanggeometrie auf die Extraktionsausbeuten

Der verwendete SFE-Extraktor verfügt über Durchflußrestriktoren, die Aufkonzentrierung der Extrakte erfolgt in einer Lösungsmittelvorlage. Welchen Einfluß Art und Menge des vorgelegten Lösungsmittels auf die Extraktionsausbeuten haben, dokumentiert Abbildung 6. Da die Analytik mittels IR-Spektroskopie erfolgte, wurden in diesem Beispiel Fluorchlorkohlenwasserstoffe eingesetzt und zwar 5 bzw. 15ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan (F113), Perchlorethylen (Per) und S316 (Handelsname für ein Chlortrifluorethylen-Polymerengemisch) eingesetzt.

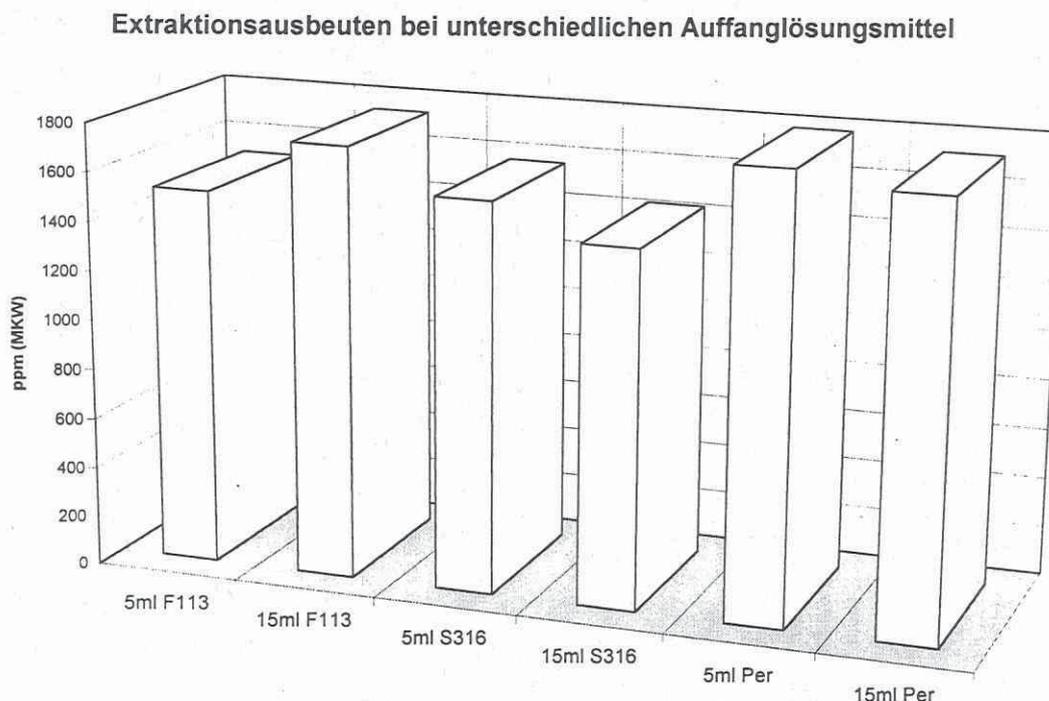


Abbildung 6: Extraktionsausbeuten bei unterschiedlichen Lösungsmittelvorlagen
(Modellboden [89%Sand, 5%Schluff, 6%Ton, 0,4%Humus] kont. mit Schmieröl)

Während F113 und Per vergleichbare Ergebnisse liefern, werden in S 316 weniger MKW zurückgehalten. Dieser Trend wurde auch in anderen Untersuchungen bestätigt. Bei F113 treten allerdings gelegentlich praktische Probleme auf, die sich mit der Flüchtigkeit des Lösungsmittels erklären lassen. Abbildung 7 zeigt, daß die ausgewählte Restriktortemperatur nur einen geringen Einfluß auf die Extraktionsausbeuten hat, aber auch hier treten bei zu geringen Temperaturen praktische Probleme auf (Verstopfung der Restriktoren).

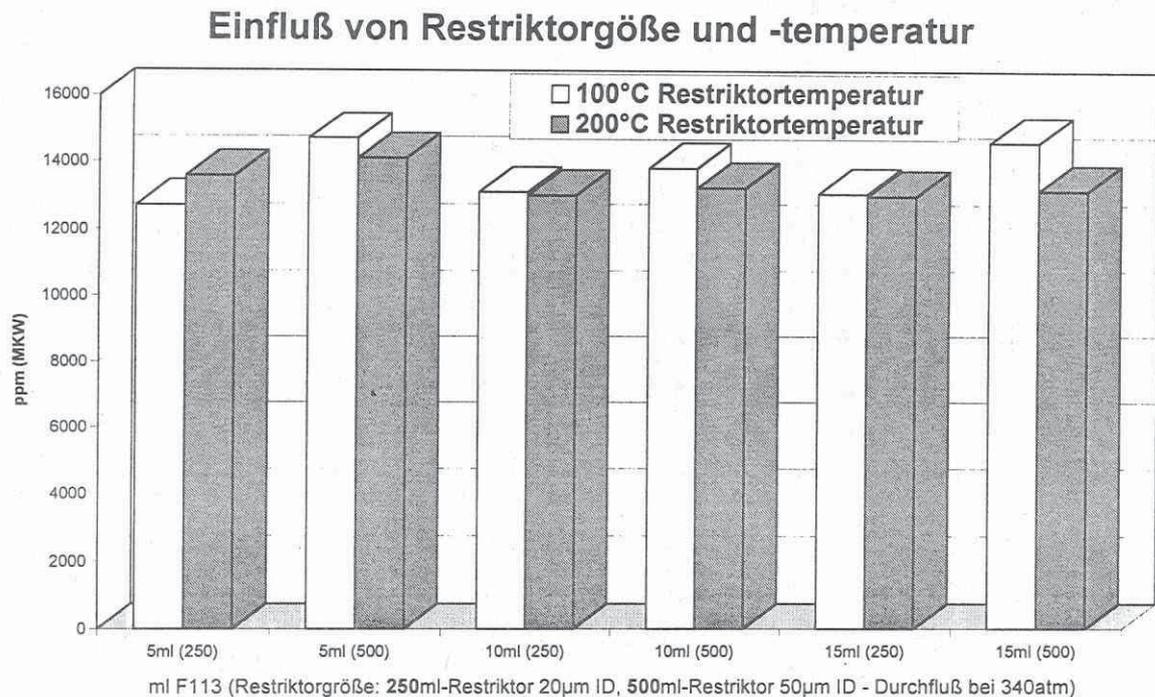


Abbildung 7: Einfluß von Restriktorgöße und -temperatur auf die Extraktionsausbeuten bei der SFE (CND-Material aus einer Sanierungsmiete)

4. Experimentelles

Die Auswertung der von uns durchgeführten Extraktionen mit der SFE hinsichtlich der Extraktionsausbeuten, der Selektivität der Extraktionen und apparativer Gesichtspunkte ergab für folgende Bedingungen optimale Extraktionsausbeuten:

Extraktionsdauer: 40min; Extraktionsdruck: 350atm; Extraktionstemperatur: 100°C

Extraktionszellen: 10ml, Restriktoren: 20µm (250ml/min bei 340atm) bei 150°C; Auffang: 15ml F113 bei ca.5°C.

In der Regel lassen sich die erhaltenen Ergebnisse mit denen nach der DIN-Vorschrift erzielten vergleichen. Ursachen für Abweichungen hierfür sind in erster Linie der Abhängigkeit der Extraktionsausbeuten vom Wassergehalt und der Matrix sowie einigen apparativen Problemen geschuldet. Die genannten Bedingungen wurden in den Versuchen in so weit angewandt, wie in den Abbildungen nicht anders vermerkt. Die Bestimmung der MKW-Gehalte erfolgte mittels IR-Spektroskopie als Summenparameter entsprechend der DIN 38409 H18, um eine Vergleichbarkeit zu bestehenden Vorschriften zu wahren, die PAK-Analytik erfolgte mittels HPLC.

Die mit der SFE durchgeführten Versuche erfolgten vergleichend zur Lösungsmittelextraktion. Die ausführliche Beschreibung der Arbeiten ist dem angefertigten Abschlußbericht zu entnehmen, ebenso wie die durchgeführten Versuche zur Optimierung und Einsetzbarkeit der nichtdispersiven IR-Spektroskopie und der Dünnschichtchromatographie im Rahmen der Vor-Ort-Analytik von MKW.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte an Hand dieser ausgewählten Beispiele gezeigt werden, daß die Extraktion von MKW mit überkritischen Fluiden eine Alternative zur Flüssigextraktion darstellt. Die Vorteile der SFE liegen im geringen Lösungsmittelbedarf und der doch recht guten Selektivität. Erhebliche Nachteile liegen im hohen Einfluß der Bodenfeuchte, der teilweise starken Matrixabhängigkeit und einer Vielzahl apparativer Probleme. Auch ist die notwendige Extraktionszeit mit ca. 40min recht lang.

Auch wenn in der Regel zufriedenstellende Ergebnisse mit der SFE erzielt werden, sind die genannten Nachteile der Methode zu verzeichnen. Insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Feldtauglichkeit ist dieses Extraktionsverfahren nur bedingt einsetzbar. Aus diesem Grund beschäftigen wir uns mit der Weiterentwicklung des Verfahrens. Gute Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die Bodenproben dynamisch unter einem Druck von ca. 150atm mit ca. 15ml n-Hexan extrahiert wurden. Mit diesem Verfahren erreichten wir im Vergleich mit denen nach der DIN-Vorschrift aufgearbeiteten Bodenproben eine erstaunlich gute Selektivität. Der Zeitbedarf liegt bei ca. 10min. Einige Anwendungsbeispiele sind in Abbildung 8 aufgeführt.

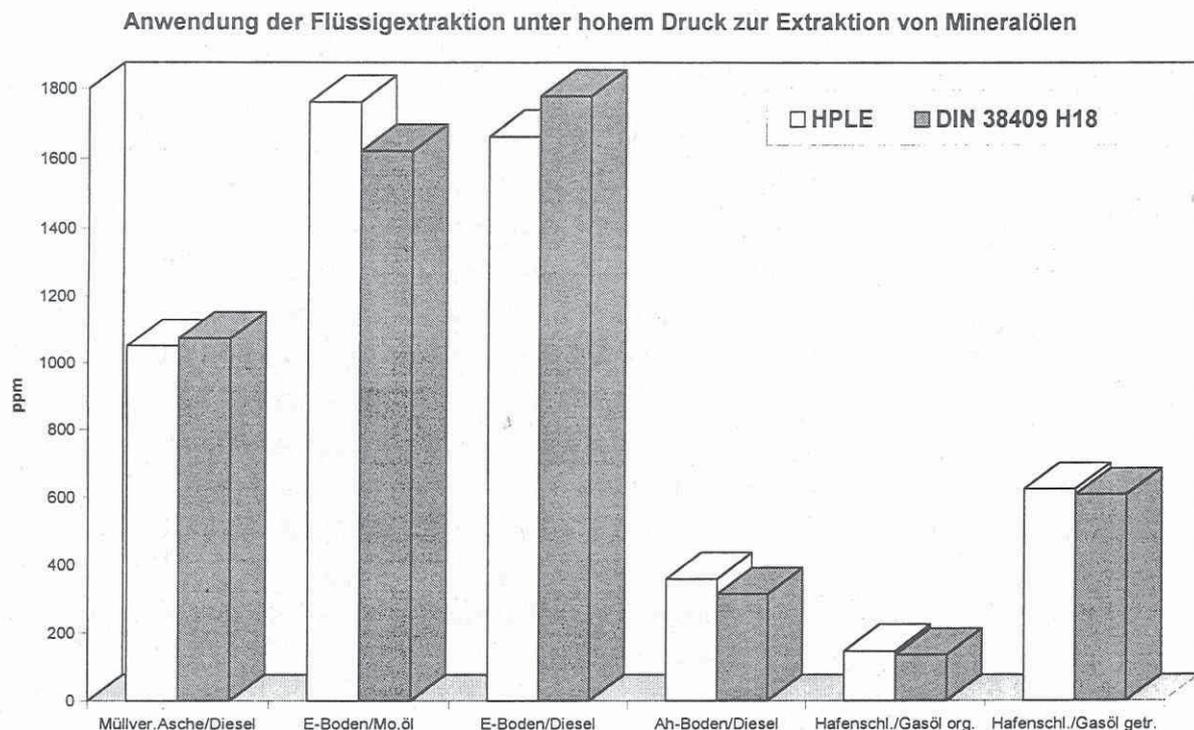


Abbildung 8: Anwendung der Flüssigextraktion (HPLE) unter hohem Druck zur MKW-Extraktion (Wassergehalt Hafenschlick org. ca.25%; alle anderen Proben <3%)

Optimierung umweltverträglicher Analysenverfahren für Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden

J. Flachowsky, H. Borsdorf

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

H.-G. Löhmannsröben, Th. Roch

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

P. Lepom

Umweltbundesamt Berlin

C. Reimers

Technische Universität Hamburg-Harburg

G. Matz, J. Kübler

MOBILAB GmbH Hamburg

B. Christall

SOFIA GmbH Berlin

M. Hahn, H. Matschiner

Elektrochemie Halle GmbH Halle/Saale

A. Baermann

Dr. Baermann & Partner Mikroanalytik Hamburg

herausgegeben von

J. Flachowsky und H. Borsdorf

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Permoserstraße 15 04318 Leipzig

im Auftrag der



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Postfach 1705 49007 Osnabrück

Archiv