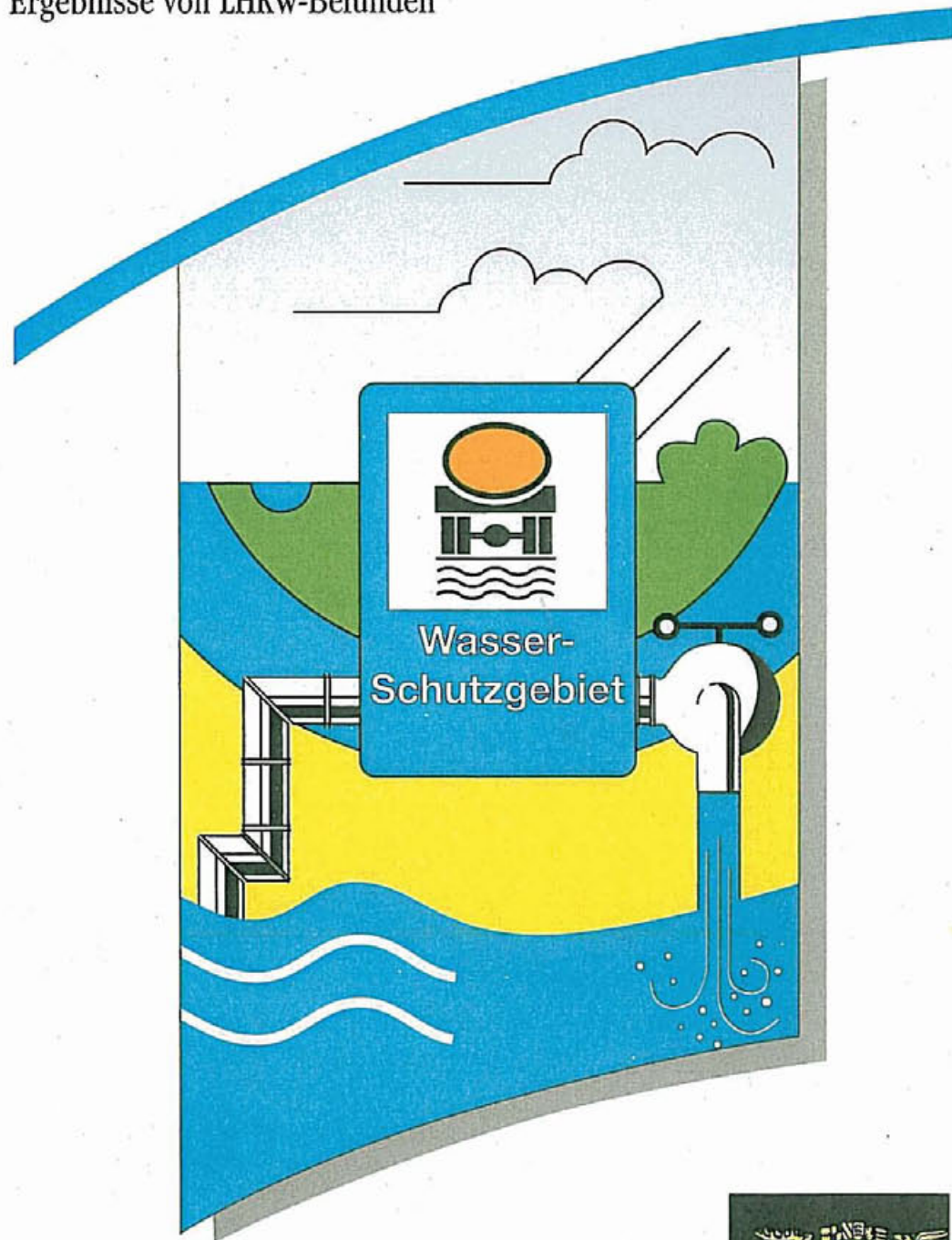


Handbuch Wasser 3

# Grundwasser- überwachungsprogramm

Einfluß der Probennahme auf die  
Ergebnisse von LHKW-Befunden

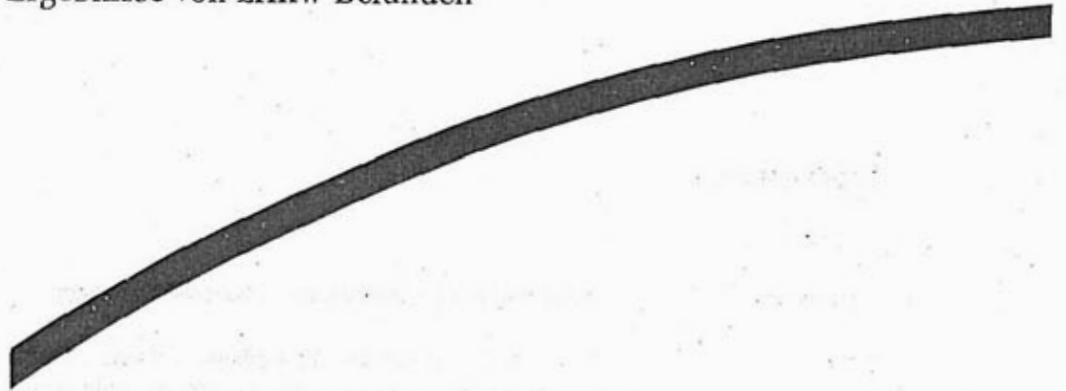




Handbuch Wasser 3

# Grundwasser- überwachungsprogramm

Einfluß der Probennahme auf die  
Ergebnisse von LHKW-Befunden



Herausgegeben von der  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
1. Auflage

Karlsruhe 1997

## Impressum

<b>Herausgeber</b>	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
<b>ISSN</b>	0941-780 X (Zentraler Fachdienst Wasser, Boden, Abfall, Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg)  0949-0264 (Handbuch Wasser 3)
<b>Verfasser</b>	Dr. M. Stein, Dr. N. Klaas Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
<b>Redaktion</b>	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Abteilung 4 – Wasser und Altlasten Dr. Wolfgang Feuerstein
<b>Umschlaggestaltung</b>	Stephan May, Marxzell-Schielberg Christel Klenk, Sinsheim
<b>Druck</b>	Grube und Speck, 76137 Karlsruhe
<b>gedruckt auf</b>	Recyclingpapier aus 100 % Altpapier 80 g/m <sup>2</sup> Umschlagkarton aus 100 % Altpapier 250 g/m <sup>2</sup>
<b>Bezug</b>	Verlagsauslieferung der LfU bei der JVA Mannheim - Druckerei - Herzogenriedstr. 11 68169 Mannheim Telefax: 0621 / 398-222
<b>Preis</b>	15,- DM

Nachdruck - auch auszugsweise - nur unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen .....	4
Die wichtigsten Ergebnisse im Überblick.....	5
1 Einleitung und Problemstellung.....	7
2 Experimentelles.....	7
2.2 Herstellung der Modell-Lösungen.....	8
2.3 Analytik der LHKW .....	10
2.4 Vorversuch zur Homogenisierungszeit.....	10
3 Einfluß des Leitungsmaterials.....	11
3.1 Versuchsdurchführung.....	11
3.2 Ergebnisse Versuchsreihe 1 mit niedrigen Konzentrationsniveaus.....	12
3.3 Ergebnisse Versuchsreihe 2 mit höheren Konzentrationsniveaus.....	17
3.4 Fazit: Einfluß des Leitungsmaterials .....	21
4 Einfluß des Pumpentyps.....	23
4.1 Charakterisierung der verwendeten Pumpen .....	23
4.2 Versuchsdurchführung.....	23
4.3 Ergebnisse mit verschiedenen Pumpen.....	24
4.4 Fazit: Einfluß des Pumpentyps.....	25
5 Einfluß der Einfülltechnik.....	27
5.1 Versuchsdurchführung.....	27
5.2 Ergebnisse mit verschiedenen Einfülltechniken.....	28
5.3 Fazit: Einfluß der Einfülltechnik .....	29

## Abkürzungen

### für statistische Angaben:

SD	= Standardabweichung
RSD	= relative Standardabweichung

### für die Leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe:

LHKW	= Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
T111	= 1,1,1-Trichlorethan
Tri	= Trichlorethen
Per	= Tetrachlorethen
Cis	= cis-1,2-Dichlorethen

### für die Referenzproben und Leitungsmaterialien:

RF	= Referenzproben
ST	= Edelstahlrohr
TR	= Teflonrohr
TS	= Teflonschlauch
PP	= Polypropylenrohr
PR	= Hart-PVC-Rohr
PS	= Weich-PVC-Schlauch

### für die Pumpentypen:

CO	= Comet Combi 2/12
WS	= ISCO Well Sampler 2600
MP	= Grundfos MP1

### für die Einfülltechniken:

UN	= Einlaufenlassen durch Untertauchen der Flasche
ÜB	= Überlaufenlassen mit Einfüllrohr am Flaschenboden
LA	= laminares Einlaufenlassen mit Einfüllrohr am Schliff
TU	= turbulentes Einlaufenlassen im freien Fall

## Die wichtigsten Ergebnisse im Überblick

In Laborexperimenten wurde der Einfluß untersucht, den verschiedene Leitungsmaterialien auf die Konzentration von LHKW in einer hindurchfließenden wäßrigen Lösung ausüben. Weiterhin wurde der Einfluß verschiedener, zur Förderung der Probe benutzter Pumpen sowie verschiedener Techniken des Einfüllens der Probe in Flaschen untersucht.

### Einfluß der Leitungsmaterialien

Die getesteten Leitungsmaterialien zeigten mit zunehmender Durchflußzeit teilweise fast keine und teilweise eine sehr deutliche asymptotische Zunahme der LHKW-Konzentrationen. Am besten schnitten Teflonmaterialien ab, die daher trotz ihres hohen Preises und der nicht ganz problemlosen Handhabung bevorzugt für die Probennahme verwendet werden sollten. Auch Edelstahl ist für die Probennahme grundsätzlich geeignet, kommt aber wegen seines hohen Gewichtes i.d.R. nur für stationäre Probennahmesysteme in Frage. Die vor der eigentlichen Probennahme empfohlene Pumpzeit von mindestens 15 Minuten sollte jedoch auch bei diesen Materialien eingehalten werden. Danach kann von - im Rahmen der Meßgenauigkeit - repräsentativen Ergebnissen ausgegangen werden. Falls ein Teflonschlauch nicht verfügbar ist, kann evtl. auf Polypropylenrohr ausgewichen werden, das allerdings schwieriger erhältlich ist. Der größte Einfluß des Rohrleitungsmaterials ist bei dem stark verbreiteten Hart-PVC-Rohr zu finden. Falls dieses Material verwendet werden muß, so ist je nach Leitungslänge eine zur Äquilibration ausreichende Pumpzeit abzuwarten, damit der Sorptionseffekt des Rohrmaterials keine Rolle mehr spielt. Weiterhin muß man sich darüber klar sein, daß die vom Material aufgenommenen LHKW bei der nächsten Probennahme durch Desorptionsprozesse wieder abgegeben werden und evtl. die Ergebnisse verfälschen können. Fabrikneuer Weich-PVC-Schlauch nimmt zwar wenig LHKW auf, aber mit zunehmender Alterung, Entplastifizierung und Versprödung ist eine deutliche Verschlechterung zu erwarten, so daß dieses Material nicht benutzt werden sollte. Hinzu kommt, daß die von Weich-PVC abgegebenen Weichmacher den DOC in der Probe erhöhen und auch bei anderen Analysen stören können.

### Einfluß des Pumpentyps

Bei Grundwasserbeschaffenheitsuntersuchungen auf LHKW sollte die Förderung der Probe nicht mit einer Saugpumpe erfolgen, da diese die Probe über relativ lange Zeit einem Unterdruck aussetzen würde. Besser ist die Verwendung einer Unterwasser-Tauchpumpe. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden zwei Kreiselpumpen (Grundfos MP1 und Comet Combi) und eine Druckluft-Impulspumpe (ISCO Well Sampler 2600) getestet. Bei einem Konzentrationsniveau von 40-65 µg/l für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen bzw. 180 µg/l für cis-1,2-Dichlorethen wurden für alle LHKW die höchsten Wiederfindungsraten mit der Grundfos MP1 erhalten, mit der Comet-Pumpe 2/12 dagegen rund 97%, und mit dem Isco Well Sampler 2600 zwischen 83 und 92%, jeweils bezogen auf die Ergebnisse mit der MP1. Die für die Probennahme benutzte Pumpe sollte also eine hohe Druckwechselfrequenz bei geringer Druckwechselamplitude aufweisen (d.h. schnellaufende Pumpe mit kleinem Innenraum), damit das Ausgasen gelöster LHKW möglichst gering ist. Da die Kinetik des Ausgasens u.a. von Eigenschaften der LHKW wie Wasserlöslichkeit und Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser abhängt, sind für verschiedene Substanzen auch unterschiedliche Ausgasungsverluste zu erwarten.

### Einfluß der Einfülltechnik

Zur Füllung von Probenflaschen wurden folgende Einfülltechniken verglichen:

- vorsichtiges Untertauchen der Flasche in die Probe bis zur vollständigen Füllung ohne Blasenbildung
- Eintauchen eines Glasrohres bis dicht über den Flaschenboden, Überlaufenlassen von

mindestens einem Flaschenvolumen und Herausziehen des Rohres bei ständigem Überlaufen der Probe

- laminares Einlaufenlassen der Probe durch Anlegen des Rohres an die Schliffhülse der Flasche
- turbulentes Einlaufenlassen aus dem rund 5 cm über dem Schliff der Flasche gehaltenen Glasrohr.

Die höchsten Wiederfindungsraten wurden für alle LHKW mit tief in die Flasche eingetauchtem Rohr und Überlaufenlassen der Probe gefunden; das vorsichtige Untertauchen der Flasche ergab zwischen 84 und 92% dieser Werte, das laminare Einlaufenlassen 79 bis 90%, und bei turbulenter Einlaufenlassen erfaßte man nur 72 bis 78% der eingewogenen Konzentrationen.

Für eine verlustarme Probennahme kommt also nur das Überlaufenlassen von mindestens einem Flaschenvolumen bei so tief wie möglich in die Flasche eingetauchtem Glasrohr bzw. Teflonschlauch in Frage. Nach Füllung ist darauf zu achten, daß der Schlauch nur so langsam aus der Flasche gezogen wird, daß das Überlaufen währenddessen nicht aufhört. Die Flaschen müssen luftblasenfrei gefüllt sein.

#### **Fazit**

Insgesamt ergab sich, daß von allen untersuchten Einflüssen die größte Beeinflussung der LHKW-Konzentrationen von einer falschen Technik bei der Füllung der Probenflaschen ausgehen kann. Hieraus darf auch geschlossen werden, daß der Umgang mit der Probelösung bei der Herstellung der Headspace-Proben für die Gaschromatographie genauso kritisch ist und entsprechende Fehler hervorrufen kann.

Die Art der Probennahmepumpe kann sich zwar etwas weniger stark, aber trotzdem noch in inakzeptablem Umfang auf die Ergebnisse auswirken, was bei der Auswahl einer Pumpe berücksichtigt werden sollte. Den geringsten Effekt der hier untersuchten Einflußgrößen hat das Material der verwendeten Schlauch- oder Rohrleitungen, wobei aber bei unkritischem Umgang mit einigen Materialien ebenfalls erhebliche Fehler entstehen können.



## 1 Einleitung und Problemstellung

Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) werden in großen Mengen als Lösemittel in der Industrie sowie in chemischen Reinigungen eingesetzt. Der meist sorglose Umgang mit diesen Stoffen führte in der Vergangenheit zu zahlreichen Grundwasserkontaminationen, die jedoch erst in den siebziger Jahren als solche erkannt wurden, nachdem mit der Gaschromatographie in größerem Umfang ein geeignetes analytisches Verfahren zu ihrer Quantifizierung zur Verfügung stand.

Die Flüchtigkeit der LHKW stellt an die Methodik der Probennahme besonders hohe Anforderungen, um Verluste durch Ab- oder Adsorption in den Entnahmeleitungen und Geräten sowie durch Ausgasen zu minimieren. In der Praxis spielen Schläuche und Rohre aus Kunststoff eine sehr wesentliche Rolle, so daß der Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchung auf diese Materialien gelegt wurde. Zum Vergleich wurde außerdem ein Edelstahlrohr mit einbezogen. Die Studie dient der Untersuchung der Frage, wie sich verschiedene Leitungsmaterialien, Pumpentypen und Einfülltechniken auf die Konzentration der LHKW in der Probe auswirken. Die Untersuchungen wurden in der Versuchshalle des Institutes für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfalltechnik der Universität Stuttgart durchgeführt.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden mit einem rund 3 m<sup>3</sup> fassenden Vorratsbehälter durchgeführt, der aus drei übereinander gesetzten Edelstahl-Rohrstücken mit 119 cm Innendurchmesser und 100 cm Länge aufgebaut war (Abbildung 1).

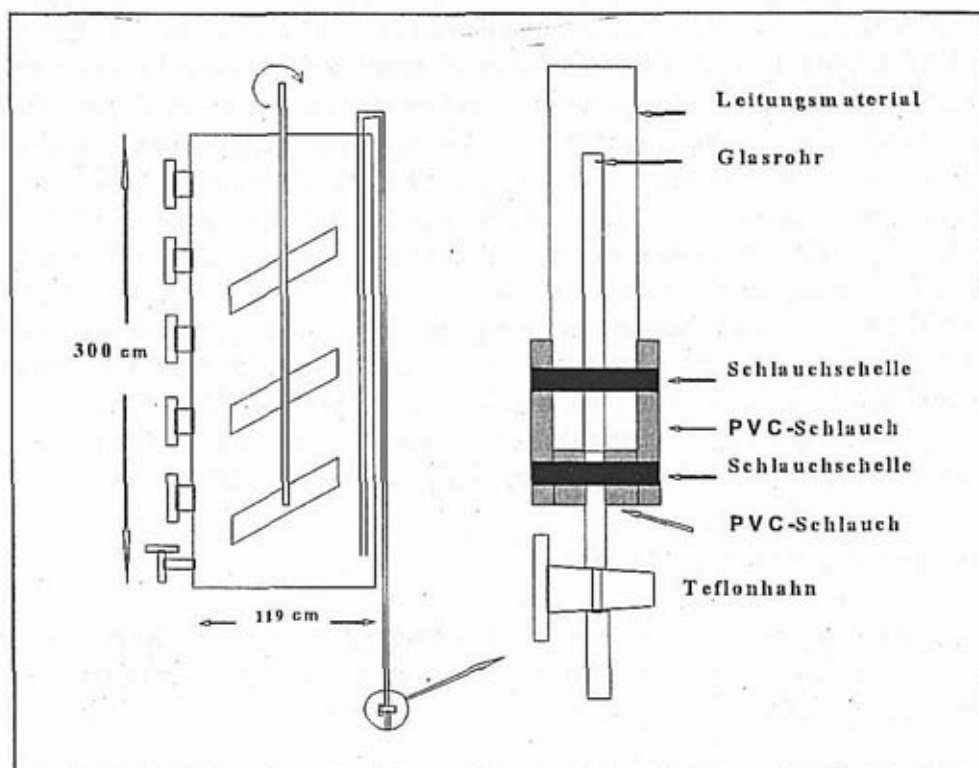


Abbildung 1: Versuchsaufbau

Die Dichtungen zwischen den Rohrstücken bestanden aus Teflonschlauch, der auf rund 5 mm Durchmesser zusammengedrückt wurde. Von oben ragte ein Dreiflügelrührer 285 cm tief in die Mitte des Behälters. Aus der Querschnittsfläche des Behälters von 1.1 m<sup>2</sup> errechnet sich für eine Füllung von 3 m<sup>3</sup> eine Füllhöhe von rund 270 cm. Die zu untersuchenden Leitungsmaterialien wurden an der Innenwand durch angeschweißte Edelstahlbügel gehalten; sie endeten im Behälter 10 cm über dem Boden und außerhalb 1 m unter dem Boden. Die Länge des über den Behälterrand führenden Kniestückes war rund 9 cm, so daß die gesamte Leitungslänge jeweils etwa 7 m betrug.

Um bei den Laborversuchen unabhängig vom Einfluß einer Pumpe zu sein, wurde die Versuchsanordnung so gewählt, daß die Modell-Lösung im freien Auslauf durch die Leitungsmaterialien strömen konnte. Dabei wurden die Leitungen zur Erreichung einer genügenden Kontaktfläche vom Boden des Behälters über seinen Rand nach außen und dort bis unter den Behälter geführt. Die Leitungsmaterialien sind in Tabelle 1 charakterisiert.

**Tabelle 1:** Charakterisierung der Leitungsmaterialien

Materialbezeichnung	Kurzbezeichnung	Außendurchmesser (mm)	Innendurchmesser (mm)	Innenfläche (cm <sup>2</sup> )	Innen-vol. (ml)	Auslaufzeit (s/l)
Edelstahlrohr	ST	17,25	14,0	3074	1076	4,5
Teflonrohr	TR	26,75	16,5	3623	1495	3,5
Teflon-Schlauch	TS	15,0	13,5	2965	1001	3,5
Hart-PVC-Rohr (grau)	PR	25,0	19,5	4282	2088	1,5
Weich-PVC-Schlauch	PS	16,0	12,0	2635	791	5,5
Polypropylen-Rohr	PP	16,5	12,0	2635	791	6,0

Bei freiem Auslauf aus allen Leitungen betrug die Zeit bis zum Leerlaufen des Behälters rund 28 Minuten. Wie Tabelle 1 zeigt, wäre bei freiem Auslaufen nur eine sehr kurze Kontaktzeit zwischen LHKW-Lösung und Leitungsmaterial erzielbar. Um die Kontaktzeit bzw. die Flußrate einer realen Probennahme anzupassen, wurden Glashähne mit Teflonküken in die Rohrenden eingesetzt, mit denen die Flußgeschwindigkeit entsprechend der Literaturstudie der LfU\* zur Beprobung von Grundwasser auf einen Mittelwert von 0,5 l/min eingestellt wurde. Die Stellung der Hähne wurde markiert, so daß sie zum Absperren verwendet und schnell wieder auf die vorgesehene Flußrate eingestellt werden konnten. An beiden Enden der Hähne waren Kapillarglasrohre mit 3 mm Innendurchmesser und 50 bzw. 30 cm Länge an-geschmolzen. Die längeren Enden ragten in die zu testenden Leitungsmaterialien und an den kürzeren konnten Proben in braunen Schliffflaschen, Inhalt 250 ml, mit auf den Flaschenboden reichendem Auslauf genommen werden. Dank des 50 cm langen Innenrohres konnten die aus den Hähnen genommenen Proben als vom Verbindungsmaterial unbeeinflusst angesehen werden.

## 2.2 Herstellung der Modell-Lösungen

Als Modell-Probe wurde eine Lösung von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und cis-1,2-Dichlorethen in Grundwasser verwendet. Die wichtigsten Kenndaten dieser LHKW sind in Tabelle 2 aufgeführt.

\* Grundwasserüberwachungsprogramm. Beprobung von Grundwasser - Literaturstudie. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Juni 1994.

**Tabelle 2:** Kenndaten der verwendeten LHKW

Verbindung	T111	Tri	Per	Cis
Siedepunkt in °C	73,9	87	121,1	60,3
Wasserlöslichkeit in mg/l	480	1100	160	4000 (10°C)
Henry-Koeffizient ( $c_{Luft}/c_{Wasser}$ )	0,91	0,34	0,83	0,17
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser	309	215	398	nicht bekannt

Zur Herstellung einer Stammlösung wurde etwa das dem Doppelten des benötigten Gewichtes jeder Substanz entsprechende Volumen aus einer einstellbaren 0,1 ml-Kolbenpipette mit Glas-Spitze in einen 100 ml-Meßkolben in 50 ml Dimethylformamid (als Lösungsvermittler) eingebracht und das genaue Gewicht dann durch Differenzwägung des Meßkolbens ermittelt. Der Meßkolben wurde danach mit Wasser aufgefüllt.

Zur Herstellung der Modell-Lösungen wurde der Versuchsbehälter mit Grundwasser aus dem Bereich des Institutes für Siedlungswasserbau gefüllt. Dann wurden aus dem Meßkolben mit einer verlängerten Pipette 50 ml der Stammlösung entnommen und tief in das mit Grundwasser gefüllte Faß eingegeben. Für den ersten Versuch war der Behälter mit rund 3000 l Wasser gefüllt, für den zweiten Versuch erschien aufgrund der vorhergehend gewonnenen Erfahrungen eine Füllung von 2200 l Wasser ausreichend.

Die Analysendaten der filtrierten Grundwasserproben sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Ionenbilanz zeigt, daß die ionischen Hauptinhaltsstoffe des Wassers richtig erfaßt sind.

**Tabelle 3:** Grundwasser-Analysen für die Versuche

Parameter	Einheit	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
Temperatur	°C	20	20
pH	-	7,7	7,9
El. Leitf.	µS/cm	939	931
KS <sub>4,3</sub>	mmol/l	6,23	6,23
KB <sub>8,2</sub>	mmol/l	<0,5	<0,5
Chlorid	mg/l	83,4	85,5
Nitrat	mg/l	25,24	25,24
Sulfat	mg/l	42,8	43,4
Aluminium	mg/l	<0,5	<0,5
Calcium	mg/l	114	115
Eisen	mg/l	0,21	0,14
Lithium	mg/l	0,021	0,023
Magnesium	mg/l	35,8	35,8
Natrium	mg/l	16,8	16,7
Kalium	mg/l	<5	<5
Summe der Kationenäquivalente	meq/l	9,51	9,55
Summe der Anionenäquivalente	meq/l	9,81	9,88

### 2.3 Analytik der LHKW

Aus den luftblasenfrei gefüllten Probenflaschen wurden mit einer Pumppipette je 6 ml der Probe in 3 Headspace-Gläser gegeben, die mit 3 g getrocknetem Natriumsulfat beschickt waren. Die Gläser wurden sofort mit Crimpdeckeln mit Teflon-beschichteten Butylgummidichtungen verschlossen. Von diesen Headspace-Proben wurden beim ersten Versuch je zwei gaschromatographisch untersucht, beim zweiten Versuch nur eine. Die Bestimmung der LHKW erfolgte nach einstündiger Temperierung bei 80 °C mit einem Perkin-Elmer AutoSystem-Gaschromatographen mit Headspace-Autosampler HS-40 und Elektroneneinfang-Detektor (ECD) bei folgenden Bedingungen:

Trennsäule DB-VRX, 60 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, 1,8 µm Filmdicke. GC-Temperaturprogramm: 80 °C für 1 min, dann mit 2 °C/min auf 170 °C, dann zurück zu den Startbedingungen.

Abbildung 2 zeigt das Gaschromatogramm einer Referenzprobe bei Versuch 1. Das Bild zeigt cis-1,2-Dichlorethen als kaum erkennbaren Peak bei rund 10 Minuten Retentionszeit und danach 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen. Die Untersuchungssubstanzen werden zwar gut getrennt, aber cis-1,2-Dichlorethen ergibt nur einen sehr kleinen Peak, was a priori eine geringere Präzision der Bestimmung zur Folge hat.

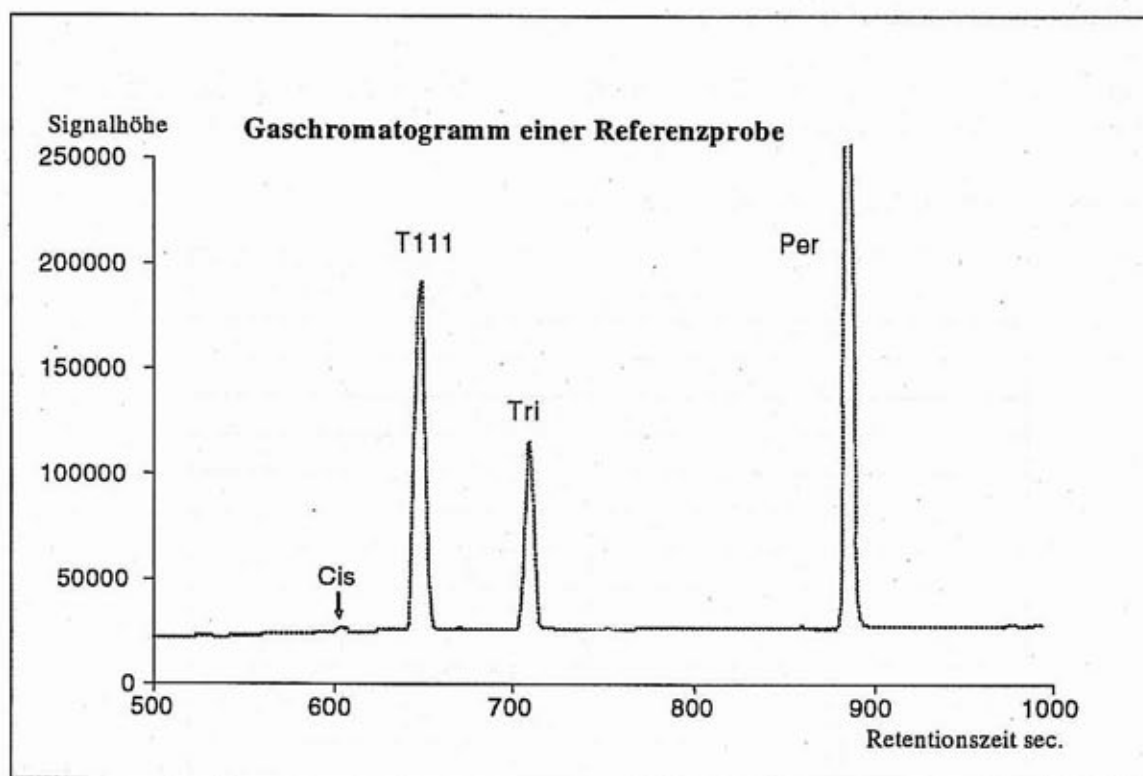
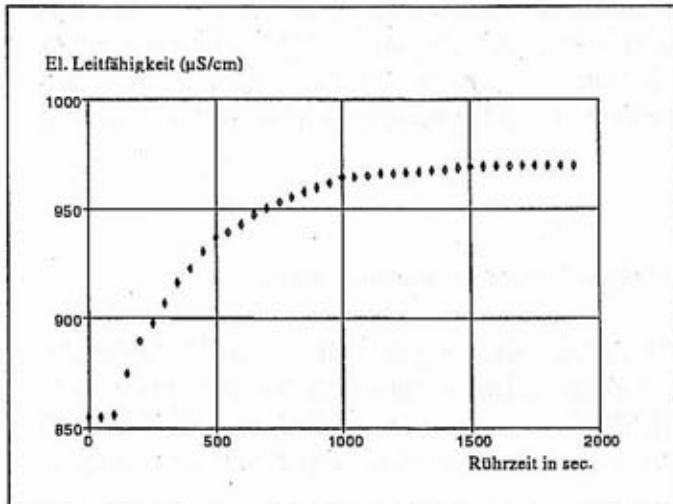


Abbildung 2: Gaschromatogramm einer Referenzprobe.

### 2.4 Vorversuch zur Homogenisierungszeit

Um festzustellen, wie lange nach Zugabe einer Substanz gerührt werden mußte, um sie homogen im Behälter zu verteilen, wurde der Behälter mit rund 3000 l Grundwasser gefüllt und

bei einer Rührerdrehzahl von 25/min ein Liter technische Salzsäure zugegeben. Am unteren Auslaufhahn wurde kontinuierlich die elektrische Leitfähigkeit des Wassers gemessen. Ihre zeitliche Änderung ist in Abbildung 3 aufgetragen.



**Abbildung 3:** Kinetik der Vermischung im Behälter

Abbildung 3 zeigt, daß die Salzsäure schon nach rund 3 Minuten im Auslauf erscheint, daß aber bis zur vollständigen Einmischung rund 30 Minuten vergehen. Bei den LHKW-Versuchen wurde daher nach Zugabe der LHKW 45 Minuten lang gerührt. Im Anschluß an diesen Vorversuch wurde der Behälter entleert und einschließlich der Leitungen mit frischem Grundwasser gespült.

### 3 Einfluß des Leitungsmaterials

#### 3.1 Versuchsdurchführung

Die Laborversuche wurden auf zwei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus durchgeführt. Nach Füllen des Behälters und der Leitungen mit Grundwasser wurden 50 ml des LHKW-Standards in DMF/Wasser mit einer verlängerten Pipette in rund 0,5 m Tiefe ins Wasser gegeben und über 45 min bei einer Rührerdrehzahl von 25/min gerührt. Anschließend wurden 10 Proben als Referenz ( $RF_{\text{vor}}$ ) aus dem untersten Ablaufhahn entnommen, wobei das Metallrohr bis auf den Flaschenboden eingetaucht war, nachdem mindestens ein Flaschenvolumen übergelaufen war. Generell wurde bei allen Probennahmen darauf geachtet, die Probenflaschen bis zur Schliff-Oberkante zu füllen und den Schliffstopfen so aufzusetzen, daß die Flasche luftblasenfrei verschlossen war.

Für den Test der Leitungsmaterialien wurden alle Hähne gleichzeitig bis zu der vorher angebrachten Markierung geöffnet, so daß die Flußrate jeder Leitung rund 0,5 l/min betrug. Nach 4 Minuten, als in jeder Leitung das Wasser durch die LHKW-Lösung ersetzt war, fand gleichzeitig aus allen Leitungen die erste Probennahme statt. Nach diesem Zeitpunkt "Null" wurden die weiteren Proben zu den Zeiten 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25 und 35 Minuten genommen, denn es war davon auszugehen, daß die Sättigung der Leitungsmaterialien und damit auch der zeitliche Verlauf der Auslauf-Konzentrationen prinzipiell einem asymptotischen Verhalten entspricht, bei der die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung mit der Zeit abnimmt. Nach weiteren 10 Referenzproben ( $RF_{\text{nach}}$ ) aus dem Ablaufhahn des Behälters wurden im Anschluß an der frei auslaufenden Stahlrohr-Leitung die Proben mit den verschiedenen Einfülltechniken genommen.

Nach der ersten Versuchsreihe wurde der Behälter entleert und einschließlich der Leitungen mit frischem Grundwasser gespült. Dann wurde 24 Stunden lang ein mäßiger Luftstrom durch alle Leitungen geblasen, um die im Leitungsmaterial gelösten LHKW zu entfernen. Nach erneuter Befüllung des Behälters, diesmal aufgrund der vorhergehenden Erfahrungen nur mit einer Wassermenge von rund 2200 l, wurden die LHKW wie vorher als Lösung in DMF/Wasser mit einer verlängerten Pipette zugegeben und eingemischt. Aus Zeitgründen wurde bei dem hohen Konzentrationsniveau (Versuchsreihe 2) nur jeweils eine der von allen Proben hergestellten Headspace-Proben gaschromatographisch untersucht; das gilt auch für den direkt im Anschluß durchgeführten Test der Pumpen.

### 3.2 Ergebnisse Versuchsreihe 1 mit niedrigen Konzentrationsniveaus

Die Ausgangskonzentrationen in dieser Versuchsreihe lagen für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen bei 30 µg/l, für cis-1,2-Dichlorethen bei 100 µg/l. Die in den Referenz- und Kinetikproben gefundenen LHKW-Konzentrationen sind in Abbildung 4 dargestellt, die statistische Auswertung dieser Daten ist in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt.

Ausreißer wurden anhand des Grubbs-Tests dann eliminiert, wenn die Abweichung signifikant oder hochsignifikant war. Alle übrigen Meßwerte, also auch die sich zeitlich ändernden, sind in Tabelle 4 berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Parallelproben liegen für Tri- und Tetrachlorethen meist dicht beieinander, für cis-1,2-Dichlorethen sind sie dagegen oft sehr unterschiedlich. Der wichtigste Grund hierfür dürfte das sehr kleine ECD-Signal dieser Verbindung sein (Abbildung 2). In vielen Proben traten weitere sehr kleine Peaks von nicht identifizierten anderen Substanzen auf, die direkt vor cis-1,2-Dichlorethen eluierten und nicht vollständig getrennt waren. Solche Verhältnisse beeinflussen die korrekte Peakflächenermittlung erheblich, so daß entsprechend schwankende Konzentrationen resultieren.

Die Standardabweichungen über die gesamte Meßreihe (d.h. 20 Meßwerte pro Material bzw. Referenz) setzen sich zusammen aus einem zufälligen Anteil, wie er bei jeder Probennahme, Probenaufbereitung und Messung auftritt, und einem je nach Material mehr oder weniger deutlichen asymptotischen Verhalten infolge von Ab- bzw. Adsorptionseffekten. Die geringsten Standardabweichungen findet man ganz überwiegend bei den Referenzproben zu Beginn ( $RF_{var}$ ) sowie bei Teflonschlauch und -rohr, und erstaunlicherweise auch beim Weich-PVC-Schlauch.

Insgesamt werden bei Materialien ohne ausgeprägten asymptotischen Konzentrationsverlauf für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen Variationskoeffizienten bis 5% und teilweise deutlich darunter, für cis-1,2-Dichlorethen dagegen um 10% gefunden. Hierbei ist zu beachten, daß die Überlagerung einer zeitlichen Konzentrationsänderung alle Variationskoeffizienten wesentlich erhöht und gleichzeitig den Mittelwert erniedrigt.

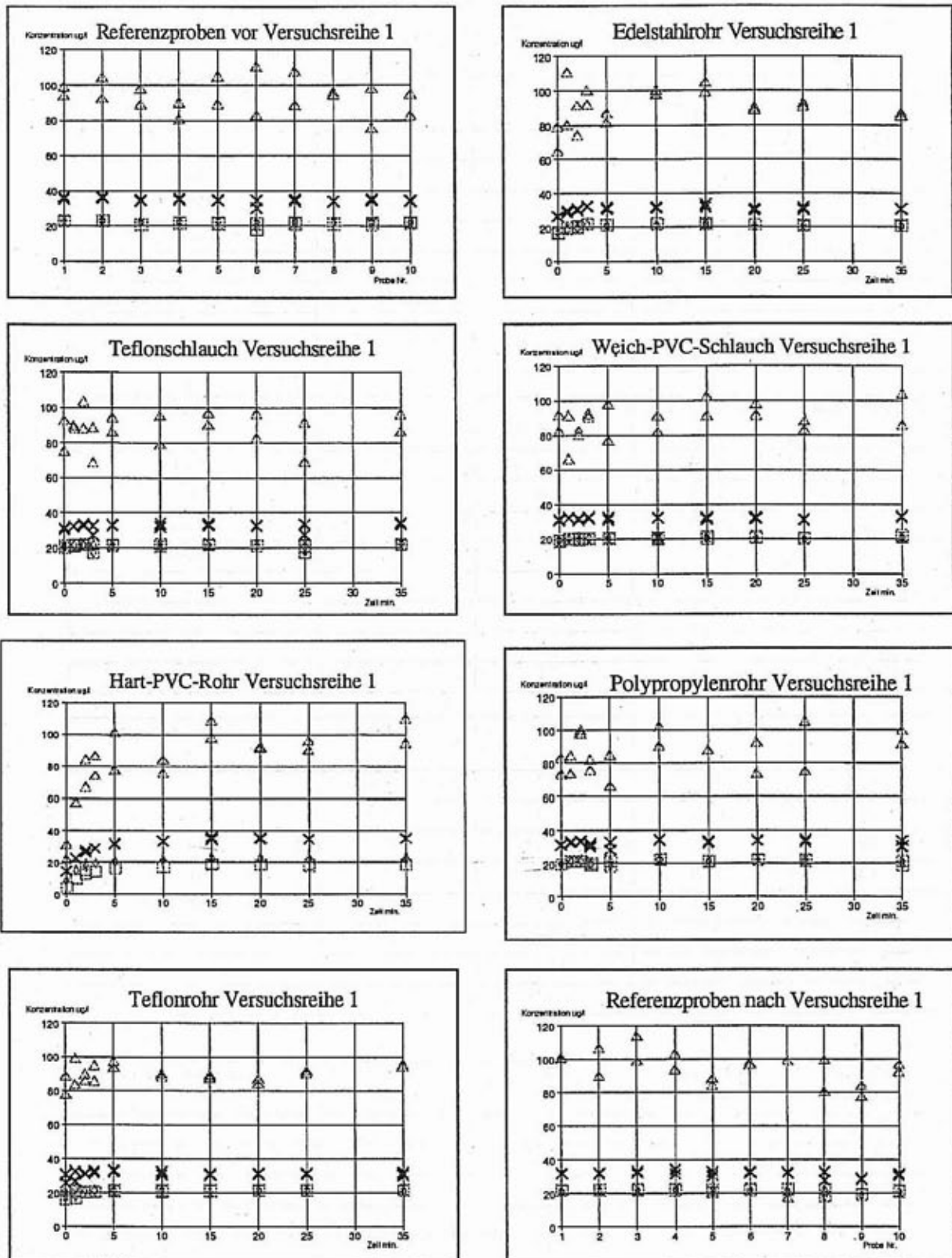


Abbildung 4: Referenz- und Kinetikproben Versuchsreihe 1.  $\square$ : T111  $\diamond$ : Tri X: Per  $\triangle$ : Cis

**Tabelle 4:** Auswertung der kinetischen Messungen Versuchsreihe 1 (je 10 Doppelbestimmungen, ausreißerfreie Daten)

1,1,1-Trichlorethan	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	21,83	0,83	3,8	12
ST	21,41	0,88	4,1	1,2
TR	21,41	0,51	2,4	1,2,4
TS	21,79	0,37	1,7	2,8,18
PP	21,04	1,33	6,3	-
PR	15,03	4,50	29,9	-
PS	20,63	0,69	3,4	-
RF <sub>nach</sub>	21,82	1,29	5,9	-

Trichlorethen	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	22,34	0,54	2,4	12
ST	20,32	1,44	7,1	-
TR	20,99	0,50	2,4	2,4
TS	21,61	0,42	1,9	2,8,18
PP	20,95	1,23	5,8	-
PR	19,20	4,53	23,6	-
PS	20,30	0,59	2,9	-
RF <sub>nach</sub>	20,98	1,25	6,0	-

Tetrachlorethen	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	34,89	0,82	2,4	12
ST	30,71	1,84	6,0	-
TR	31,54	0,88	2,8	2,4
TS	32,70	0,88	2,7	8,18
PP	32,71	1,20	3,7	9
PR	29,75	6,73	22,6	-
PS	31,84	0,70	2,2	12
RF <sub>nach</sub>	31,48	1,66	5,3	-

cis-1,2-Dichlorethen	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	93,93	9,18	9,8	-
ST	90,05	10,94	12,2	-
TR	89,84	5,13	5,7	-
TS	88,12	9,11	10,3	-
PP	86,34	11,12	12,9	-
PR	80,10	23,37	29,2	-
PS	88,61	8,92	10,1	-
RF <sub>nach</sub>	95,03	9,12	9,6	14

Nach Tabelle 4 gehört 1,1,1-Trichlorethan zu den Substanzen, die die beste Präzision über die gesamte Meßreihe aufweisen. Normiert man (im Sinne eines "inneren Standards") die Daten der anderen Verbindungen auf 1,1,1-Trichlorethan, so schwanken diese normierten Konzentrationen



deutlich geringer, d.h. die LHKW verhalten sich bis zu einem gewissen Grad analog. Dies zeigt, daß ein deutlicher Anteil der Streuung auf einer Verschiedenheit der sukzessiv genommenen Proben beruht, wobei sowohl Einflüsse der Probennahme als auch der Probenaufbereitung beteiligt sein können. Das teilweise parallele Verhalten der LHKW erkennt man auch in den Graphiken daran, daß oft die Konzentrationen aller LHKW zwischen aufeinander folgenden Proben in dieselbe Richtung gehen.

Bezüglich der gefundenen Konzentrationen erwartet man im hypothetischen Idealfall vollständige Übereinstimmung zwischen allen Datensätzen sowie Trendfreiheit innerhalb der Datensätze. Sind jedoch kinetische Effekte wirksam, so trifft dies nicht mehr zu. Entsprechend ergab der Trendtest nach Neumann hochsignifikante Trends für alle LHKW beim Hart-PVC-Rohr und für Tri, 1,1,1-Trichlorethan und Per beim Edelstahlrohr.

Die Homogenität der Varianzen und die statistische Gleichheit der Mittelwerte wurde mittels des F- und t-Tests untersucht, wobei die Referenzproben  $RF_{vor}$  als Basis für den Vergleich mit allen anderen Datensätzen gewählt wurden. Die Ergebnisse für die ausreißerfreien Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

**Tabelle 5:** F- und t-Tests Versuchsreihe 1 (niederes Konzentrationsniveau)

verglichene Datensätze	LHKW	Unterschied der Varianzen	Unterschied der Mittelwerte
$RF_{vor}-RF_{nach}$	T111	Zufall	Zufall
	Tri	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	Zufall
$RF_{vor}-ST$	T111	Zufall	Zufall
	Tri	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Per	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Cis	Zufall	Zufall
$RF_{vor}-TR$	T111	Zufall	wahrscheinlich
	Tri	Zufall	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	wahrscheinlich
$RF_{vor}-TS$	T111	Zufall	Zufall
	Tri	Zufall	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	wahrscheinlich
$RF_{vor}-PP$	T111	Zufall	wahrscheinlich
	Tri	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	wahrscheinlich
$RF_{vor}-PR$	T111	signifikant	hochsignifikant
	Tri	hochsignifikant	signifikant
	Per	hochsignifikant	signifikant
	Cis	wahrscheinlich	signifikant
$RF_{vor}-PS$	T111	Zufall	hochsignifikant
	Tri	Zufall	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	wahrscheinlich

Tabelle 5 zeigt, daß die meisten F-Tests nur eine zufällige Ungleichheit der Varianzen ergeben; Abweichungen sind bis auf zwei Ausnahmen nur in den Fällen zu finden, in denen der Trendtest hochsignifikant positiv war.

Die ausreißerfreien Mittelwerte sind dagegen fast in allen Fällen signifikant unterschiedlich.

Auffällig sind die bei den Referenzproben  $RF_{\text{nach}}$  gegenüber  $RF_{\text{vor}}$  deutlich geringeren Konzentrationen von Tri- und Tetrachlorethen. Zwar sind diese Substanzen nicht besonders hydrophil und ihre Verteilungskoeffizienten zwischen n-Octanol und Wasser liegen über 200, aber trotzdem ist ein so schnelles Ausgasen aus einer Wassermenge von 3 m<sup>3</sup> kaum vorstellbar, und die im Anschluß an die Entnahme der Proben  $RF_{\text{nach}}$  untersuchten Einfülltechniken ergaben ebenfalls etwas höhere Konzentrationen. Aus den vorliegenden Daten kann die Ursache für diese Konzentrationsunterschiede nicht abgeleitet werden.

Auch bei den untersuchten Leitungsmaterialien zeigt sich generell ein deutlicher Unterschied der Konzentrationsmittelwerte zu den Referenzproben vor dem Versuch, jedoch sind die Mittelwerte durch das mehr oder weniger ausgeprägte asymptotische Verhalten der LHKW-Konzentrationen erniedrigt.

Die Zunahme der LHKW-Konzentrationen zu Beginn der Meßreihen an den verschiedenen Leitungsmaterialien ist auf eine Ab- oder Adsorption der LHKW am bzw. im Leitungsmaterial und teilweise auch auf einen verzögerten Ersatz der am Material anliegenden Wasserschicht durch die Probelösung zurückzuführen. Für jede Ab- oder Adsorption existiert ein Grenzwert, der theoretisch zwar erst nach unendlicher Zeit erreicht wird, praktisch aber in vielen Fällen schon nach kurzer Zeit ausreichend angenähert ist.

Dieser Zustand ist nach Abbildung 4 nach 35 Minuten Auslaufzeit näherungsweise erreicht. Um die kinetischen Effekte zu quantifizieren und daraus einen Sättigungswert ableiten zu können, wurde versucht, die Daten an eine Funktion der Form  $y = a + b \cdot e^{-x}$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen anzupassen, jedoch gelang dies nur im Falle der ausgeprägtesten Effekte beim Hart-PVC-Rohr.

Verwendet man hier hilfweise den Mittelwert der letzten 6 Proben jeder Reihe als Näherung für den Sättigungswert, so ergeben sich zwar aufgrund der reduzierten Stichprobenumfänge in allen Fällen keine unterschiedlichen Varianzen mehr, aber ein zumindest wahrscheinlicher und teilweise auch hochsignifikanter Unterschied der Mittelwerte findet sich trotzdem in fast allen Fällen für Tri- und Tetrachlorethen.

Da jedes Leitungsmaterial früher oder später mit einer durchfließenden LHKW-Lösung so weit im Gleichgewicht sein muß, daß die Konzentrationen sich durch den Kontakt mit dem Material nicht mehr ändern, müssen diese Unterschiede eine andere Ursache haben. Sie kann in der Heberwirkung vermutet werden, die im Versuch das Wasser zum Auslaufen brachte, denn diese ist eher mit der Förderung durch eine Saugpumpe als durch eine Druckpumpe zu vergleichen.

Die Größe des „asymptotischen“ Effektes nimmt in der folgenden Reihe zu (in Klammern ist das Verhältnis der Innenfläche zum Innenvolumen der Leitung in 1/mm angegeben):

Teflonschlauch (0,30) < Polypropylenrohr (0,33)  $\approx$  Weich-PVC-Schlauch (0,33)  
 $\approx$  Teflonrohr (0,24) < Edelstahlrohr (0,29) < Hart-PVC-Rohr (0,21).

Da einerseits eine Ab- oder Adsorption nur an der inneren Wandfläche des Leitungsmaterials stattfinden kann und andererseits die Konzentration eine auf ein homogenes Teilvolumen der Probe bezogene Angabe ist, muß die Auswirkung der Sorption auf die LHKW-Konzentration um so größer sein, je höher das Verhältnis der Innenfläche des Rohres zu seinem Rauminhalt ist. Man kann somit an den oben in Klammern genannten Zahlen ablesen, daß der Sorptionseffekt hauptsächlich des Hart-PVC-Rohres bei geringerem Innendurchmesser noch deutlicher auftreten dürfte.

Die geringste Abnahme der Konzentrationen innerhalb der ersten Minuten ist bei Teflonschlauch

und Polypropylenrohr zu beobachten. Aus den Ergebnissen mit diesen Materialien ist zu schließen, daß bei den verwendeten Leitungslängen und -durchmessern sowie einer Auslauf- bzw. Pumpgeschwindigkeit von rund 0,5 l/min nach etwa fünf Minuten mit ausreichend repräsentativen Proben zu rechnen ist.

Auch der Weich-PVC-Schlauch zeigt einen relativ geringen Einfluß auf die LHKW-Konzentrationen, das Hart-PVC-Rohr dagegen hat den größten der hier gefundenen Effekte. Beide Materialien bestehen aus demselben Grundstoff PVC, unterscheiden sich jedoch sehr stark im Weichmacher-Gehalt. Die bekannte Quellbarkeit sowie die Fähigkeit des PVC, relativ große Gehalte an Fremdsubstanzen wie Weichmachern aufzunehmen, zeigt, daß in seiner Raumstruktur noch viel nutzbarer Hohlraum vorhanden ist. Der für das nicht mit Weichmachern versehene Hart-PVC (PVC-U) gefundene starke Effekt dürfte demnach darauf beruhen, daß die - eher hydrophoben - LHKW anstelle eines Weichmachers in die Tiefe des Materials eindringen und daß außerdem ein relativ sehr großes Volumen an Hohlräumen zur Verfügung steht, was das Lösungsgleichgewicht weiter auf die Seite des PVC verschiebt.

Weich-PVC ist dagegen mit Weichmachern "angefüllt", die überwiegend vom Typ der Phthalsäureester stammen und damit etwas hydrophiler als PVC selbst sein dürften. Die LHKW finden hier also ein im ganzen weniger hydrophobes Material vor, in dem zusätzlich wesentlich weniger nutzbarer Hohlraum als im Hart-PVC vorhanden ist. Obwohl dies im Vergleich zu Hart-PVC für die Repräsentativität von LHKW-Proben von Vorteil ist, ist von der Verwendung von Weich-PVC-Schlauch abzuraten, da er an die Probe Weichmacher abgibt, die z.B. die Flüchtigkeit der LHKW im Vergleich zu externen Eichstandards verändern oder auch bei anderen Bestimmungen stören können. Außerdem wird auch Weich-PVC mit der Zeit hart und spröde.

Bei dem am Edelstahlrohr beobachteten asymptotischen Konzentrationsverlauf handelt es sich möglicherweise um Adsorptionseffekte durch Ölreste, die vom Produktionsprozeß noch am Edelstahlrohr anhafteten.

### 3.3 Ergebnisse Versuchsreihe 2 mit höheren Konzentrationsniveaus

Die Ausgangskonzentrationen in Versuchsreihe 2 lagen für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen bei 40 – 65 µg/l sowie bei 180 µg/l für cis-1,2-Dichlorethen. Die in den Referenz- und Kinetik-Proben der Versuchsreihe 2 gemessenen LHKW-Konzentrationen sind in Abbildung 5 dargestellt; die statistische Auswertung der Daten ist in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt.

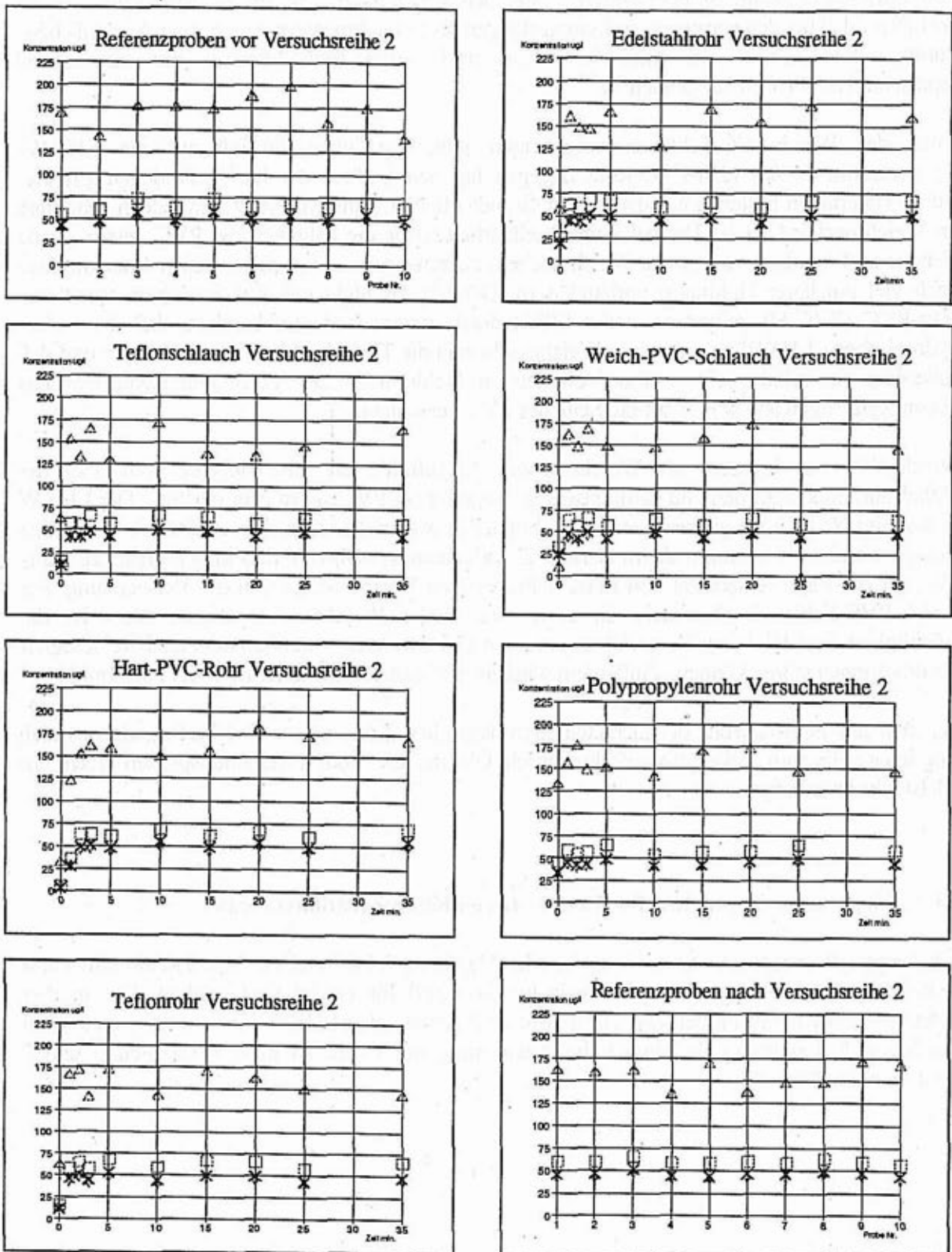


Abbildung 5: Referenz- und Kinetikproben Versuchssreihe 2. □: T111 ◇: Tri X: Per △: Cis

**Tabelle 6:** Auswertung der kinetischen Messungen Versuchsreihe 2 (je 10 Einfachproben, ausreißerfreie Daten)

1,1,1-Trichloroethan	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	65,79	5,79	8,8	-
ST	63,83	4,11	6,4	1
TR	62,93	4,27	6,8	1
TS	61,38	4,36	7,1	1
PP	57,56	5,56	9,7	-
PR	64,80	3,50	5,4	1,2
PS	62,08	4,09	6,6	1
RF <sub>nach</sub>	59,55	0,54	0,9	3,8,10

Trichlorethen	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	46,84	4,01	8,6	-
ST	44,64	3,06	6,9	1
TR	44,04	3,06	6,9	1
TS	43,00	2,80	6,5	1
PP	41,96	2,37	5,7	1
PR	46,80	2,41	5,2	1,2
PS	43,41	2,68	6,2	1
RF <sub>nach</sub>	42,72	2,12	5,0	-

Tetrachlorethen	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	52,08	4,84	9,3	-
ST	47,35	3,83	8,1	1
TR	47,66	3,55	7,4	1
TS	45,50	3,46	7,6	1
PP	44,48	3,09	6,9	1
PR	51,41	3,05	5,9	1,2
PS	46,18	3,19	6,9	1
RF <sub>nach</sub>	46,57	2,54	5,4	-

cis-1,2-Dichlorethen	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
RF <sub>vor</sub>	170,41	18,40	10,8	-
ST	156,24	14,04	9,0	1
TR	157,76	13,31	8,4	1
TS	148,63	15,86	10,7	1
PP	154,81	14,22	9,2	-
PR	162,78	10,66	6,5	1,2
PS	156,36	10,65	6,8	1,9
RF <sub>nach</sub>	156,63	12,87	8,2	-

Tabelle. 7: F- und t-Tests Versuchsreihe 2 (hohes Konzentrationsniveau)

verglichene Datensätze	LHKW	Unterschied der Varianzen	Unterschied der Mittelwerte
RF <sub>vor</sub> -RF <sub>nach</sub>	T111	signifikant	signifikant
	Tri	Zufall	signifikant
	Per	Zufall	signifikant
	Cis	Zufall	wahrscheinlich
RF <sub>vor</sub> -ST	T111	Zufall	Zufall
	Tri	Zufall	Zufall
	Per	Zufall	wahrscheinlich
	Cis	Zufall	wahrscheinlich
RF <sub>vor</sub> -TR	T111	Zufall	Zufall
	Tri	Zufall	Zufall
	Per	Zufall	wahrscheinlich
	Cis	Zufall	Zufall
RF <sub>vor</sub> -TS	T111	Zufall	wahrscheinlich
	Tri	Zufall	wahrscheinlich
	Per	Zufall	signifikant
	Cis	Zufall	signifikant
RF <sub>vor</sub> -PP	T111	Zufall	signifikant
	Tri	Zufall	signifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	wahrscheinlich
RF <sub>vor</sub> -PR	T111	Zufall	Zufall
	Tri	Zufall	Zufall
	Per	Zufall	Zufall
	Cis	Zufall	Zufall
RF <sub>vor</sub> -PS	T111	Zufall	Zufall
	Tri	Zufall	wahrscheinlich
	Per	Zufall	signifikant
	Cis	Zufall	wahrscheinlich

Aufgrund der gegenüber der ersten Versuchsreihe nur halb so großen Probenzahl ist die Schärfe statistischer Tests hier geringer, so daß kein signifikanter Trend gefunden wird. Auch die Variationskoeffizienten sind nicht so unterschiedlich wie vorher, aber dennoch zeigt Abbildung 5 einen anfänglichen Konzentrationsanstieg in allen Leitungen, wobei jeweils der erste Wert ausgeprägt tiefer liegt als alle folgenden. Da die Leitungsmaterialien in diesem Fall vor der Füllung des Behälters verschlossen waren, so daß sie erst beim Start des Versuches mit Wasser gefüllt wurden, mußte kein Wasserfilm auf der inneren Oberfläche durch LHKW-Lösung ersetzt werden, was die Kinetik der LHKW-Aufnahme sicher beschleunigt hat.

Die Sonderstellung des Hart-PVC-Rohres zeigt sich auch in diesem Versuch anhand des flachsten Konzentrationsanstieges. Dieser ist jedoch weniger deutlich als in Versuchsreihe 1.

### 3.4 Fazit: Einfluß des Leitungsmaterials

Zur zusammenfassenden Darstellung der Ergebnisse sind in Abbildung 6 die kinetischen Messungen beim Zeitpunkt 1 Minute als helle Balken den ausreißerfreien Mittelwerten der Messungen zwischen 20 und 35 Minuten als dunkle Balken gegenübergestellt. Der Mittelwert der in den Referenzproben vor und nach den kinetischen Messungen gefundenen Konzentrationen sowie seine Standardabweichung sind als waagerechte Linien eingezeichnet.

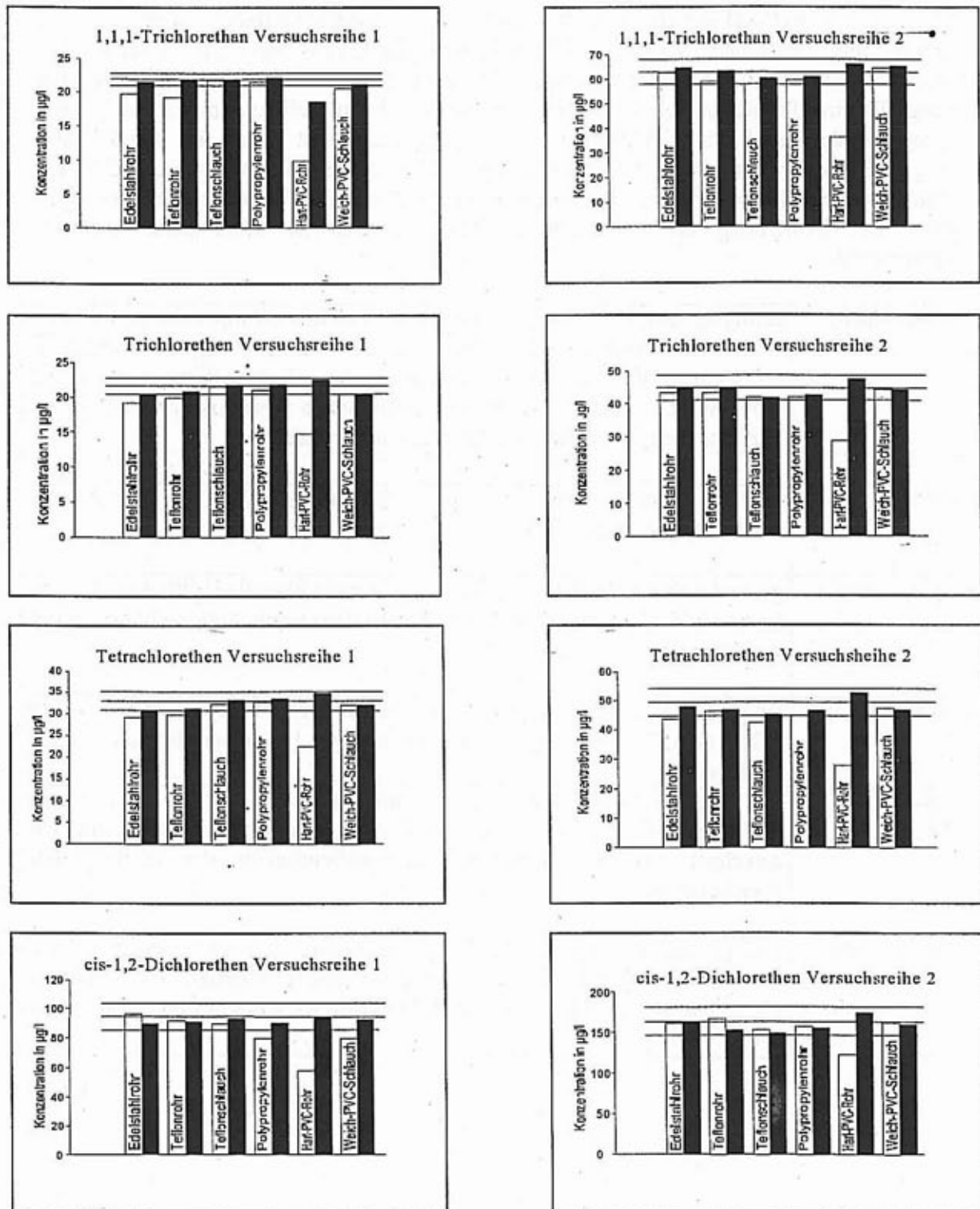


Abbildung 6: Vergleich der Konzentrationsmittelwerte der LHKW nach 1 min (helle Balken) und zwischen 20 und 35 min Auslaufzeit (dunkle Balken).

Man erkennt den asymptotischen Konzentrationsverlauf über die Zeit an der Höhendifferenz der zusammengehörigen Balken, wobei sich insbesondere das Hart-PVC-Rohr deutlich von allen anderen abhebt. Der Fall, daß der Mittelwert zwischen 20 und 35 min. niedriger liegt als bei 1 min, ist auf Zufallsschwankungen zurückzuführen und kommt daher hauptsächlich bei cis-1,2-Dichlorethen vor, dessen Meßwerte mit einer erheblich höheren Streuung behaftet sind als die der anderen LHKW.

Wenn man, um ein Maß für die Sorptionsaktivität der Leitungsmaterialien zu erhalten, die Beträge der relativen Höhendifferenzen beider Balken für alle LHKW und beide Versuchsreihen aufaddiert, so findet sich die geringste Summe der Abweichungsbeträge - und damit die beste Eignung für eine Probennahme ohne Sorptionsverluste - beim Teflonschlauch, gefolgt von Polypropylenrohr und Weich-PVC-Schlauch. Polypropylenrohr ist jedoch im Handel nach bisherigen Erfahrungen schwer erhältlich, und Weich-PVC sollte, wie bereits ausgeführt, aus anderen Gründen nicht verwendet werden. Damit ist dem Teflonschlauch eindeutig der Vorzug zu geben. Die Beurteilung der verschiedenen Rohrmaterialien ist nachfolgend nochmals zusammengefaßt.

Teflonschlauch:	geringste Sorptionsverluste, aufgrund der Knick-Empfindlichkeit keine kleinen Biegeradien möglich. Durch die oft vorhandene Eigenkrümmung ist evtl. eine Führung des Schlauches nötig. Trotz dieser nicht ganz problemlosen Handhabung und des relativ hohen Preises ist das Material im Interesse der unbeeinflussten Probennahme vorzuziehen.
Teflonrohr:	geringe Sorptionsverluste, die Handhabung hat aufgrund der Bruchempfindlichkeit vorsichtig zu erfolgen
Polypropylenrohr:	geringe Sorptionsverluste, das Material ist nicht überall erhältlich und etwas teurer als PVC, kann aber verwendet werden, wenn Teflonschlauch nicht verfügbar ist
Edelstahlrohr	bei gereinigten Rohren keine Sorptionsverluste, mechanisch sehr stabil, aber hohes Gewicht, das die Handhabung speziell bei hohen Entnahmetiefen erschwert
Weich-PVC-Schlauch	im fabrikneuen Zustand geringe Sorptionsverluste, jedoch muß durch Alterung und Entplastifizierung mit einer deutlichen Verschlechterung gerechnet werden, außerdem Kontaminationsgefahr der Probe durch Weichmacher
Hart-PVC-Rohr	höchste Sorptionsverluste aller getesteten Materialien, sowohl graues als auch türkisfarbenes Hart-PVC-Rohr besteht aus weichmacherfreiem PVC (PVC-U), so daß a priori für beide Sorten dieselben Sorptionsverluste zu erwarten sind



## 4 Einfluß des Pumpentyps

### 4.1 Charakterisierung der verwendeten Pumpen

Der **ISCO Well Sampler 2600 (WS)** ist eine gasdruck-betriebene Tauchpumpe von 44,5 mm Außendurchmesser mit Gasdruck- und Förderschlauch. Bei dieser Pumpe wechseln sich Phasen mit deutlichem Über- und Unterdruck bei relativ kleiner Frequenz ab. Das Fördergut kommt mit Polycarbonat, Silicon, Teflon, Polypropylen, Polyethylen und Acetalharz in Kontakt. Die Pumpe wurde bei einem Gasdruck von 50 psi und einer Impulsfolgezeit von 9 sec betrieben, wobei sie 1,67 l/min förderte.

Die **Comet Combi 2/12 (CO)** ist eine gekapselte, elektrisch betriebene, zweistufige Tauchpumpe mit 38 mm Außendurchmesser mit Vorsatzfilter und Förderschlauch. Der Pumpenkörper besteht aus Polystyrol, der Filtereinsatz aus Polyamid. Die Pumpe enthält keine Ventile; sie fördert das Wasser nach dem Prinzip der Kreiselpumpe mittels zweier Flügelräder mit jeweils eigenem Motor. Die Drehzahl beträgt im Leerlauf über 10 000 Umdrehungen/min, nimmt jedoch bei zunehmender Eintauchtiefe deutlich ab. Die Pumpe wurde mit 12 V Gleichspannung betrieben und förderte 6 l/min.

Die **Grundfos MP1 (MP)** ist eine zweistufige Kreiselpumpe aus Edelstahl, deren Pumpleistung über die Frequenz der anliegenden Spannung regelbar ist. Die Flügelräder besitzen je 4 Flügel bzw. Kanäle und sitzen auf einer gemeinsamen Achse. Zwischen den Laufrädern sind statische Leitapparate angeordnet. Die Pumpe wurde bei 50 Hz betrieben und förderte 4,3 l/min.

### 4.2 Versuchsdurchführung

An allen Pumpen wurde für die Untersuchung ein Teflonschlauch ohne sonstige Kunststoff-Materialien angebracht. Die Pumpen wurden direkt im Anschluß an die kinetischen Messungen bei dem hohen Konzentrationsniveau von oben rund einen Meter tief unter den Wasserspiegel eingetaucht und der Teflonschlauch über den Rand des Behälters rund 2,5 m nach unten geführt, wo über den bis zum Flaschenboden eingetauchten Schlauch je 6 Proben entnommen wurden. Dabei lief etwa ein Flaschenvolumen über.

### 4.3 Ergebnisse mit verschiedenen Pumpen

Die Kenndaten der aus den Pumpentests erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 8 aufgeführt.

**Tabelle 8:** Auswertung der Pumpentests (je 6 Einzelproben)

1,1,1-Tri-chlorethan	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Comet	69,96	5,52	7,9	-
Well Sampler	59,85	7,18	12,0	-
MP1	72,23	4,41	6,1	5
Referenzproben	65,79	5,79	8,8	-

Trichlorethen	Mittelwert µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Comet	49,69	4,06	8,2	-
Well Sampler	43,74	5,04	11,5	-
MP1	51,43	2,74	5,3	5
Referenzproben	46,84	4,01	8,6	-

Tetrachlorethen	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Comet	53,68	4,45	8,3	-
Well Sampler	48,22	4,89	10,1	-
MP1	55,49	2,93	5,3	5
Referenzproben	52,08	4,84	9,3	-

cis-1,2-Di-chlorethen	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Comet	156,61	16,57	10,6	-
Well Sampler	148,83	10,12	6,8	-
MP1	161,33	12,71	7,9	5
Referenzproben	170,41	18,40	10,8	-

Die Mittelwerte dieser Konzentrationen sind teilweise deutlich höher als bei den entsprechenden Referenzproben  $RF_{nachz}$ , was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Pumpen das Wasser mit einem gewissen Überdruck fördern. Dies steht in Übereinstimmung mit den geringeren Konzentrationen, die beim Auslaufenlassen durch Heberwirkung gefunden werden.

Für die Fragestellung der Verfälschung von Analyseergebnissen durch die Art der Pumpe werden die Ergebnisse der Pumpen in Tabelle 9 untereinander verglichen.

**Tabelle 9:** F- und t-Tests der Ergebnisse mit verschiedenen Pumpen

verglichene Datensätze	LHKW	Unterschied der Varianzen	Unterschied der Mittelwerte
CO-WS	T111	Zufall	wahrscheinlich
	Tri	Zufall	wahrscheinlich
	Per	Zufall	wahrscheinlich
	Cis	Zufall	Zufall
CO-MP	T111	Zufall	Zufall
	Tri	Zufall	Zufall
	Per	Zufall	Zufall
	Cis	Zufall	Zufall
WS-MP	T111	Zufall	signifikant
	Tri	Zufall	signifikant
	Per	Zufall	signifikant
	Cis	Zufall	Zufall

Die Varianzen sind statistisch gesehen in keinem Fall unterschiedlich, jedoch sind die Mittelwerte der Konzentrationen klar abgestuft:

- Die geringsten Konzentrationen, d.h. die größten Verluste an LHKW, werden in allen Fällen mit der Druckluft-Impulspumpe erreicht. Damit verbunden sind die höchsten Variationskoeffizienten bei 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen, nicht jedoch bei cis-1,2-Dichlorethen.
- Mit der Comet-Pumpe wird für alle LHKW eine mittlere Konzentration erreicht, wobei auch die Variationskoeffizienten, ebenfalls für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen, im mittleren Bereich liegen.
- Die höchste Konzentration aller LHKW sowie die geringsten Variationskoeffizienten für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen ergibt die Grundfos MP1.

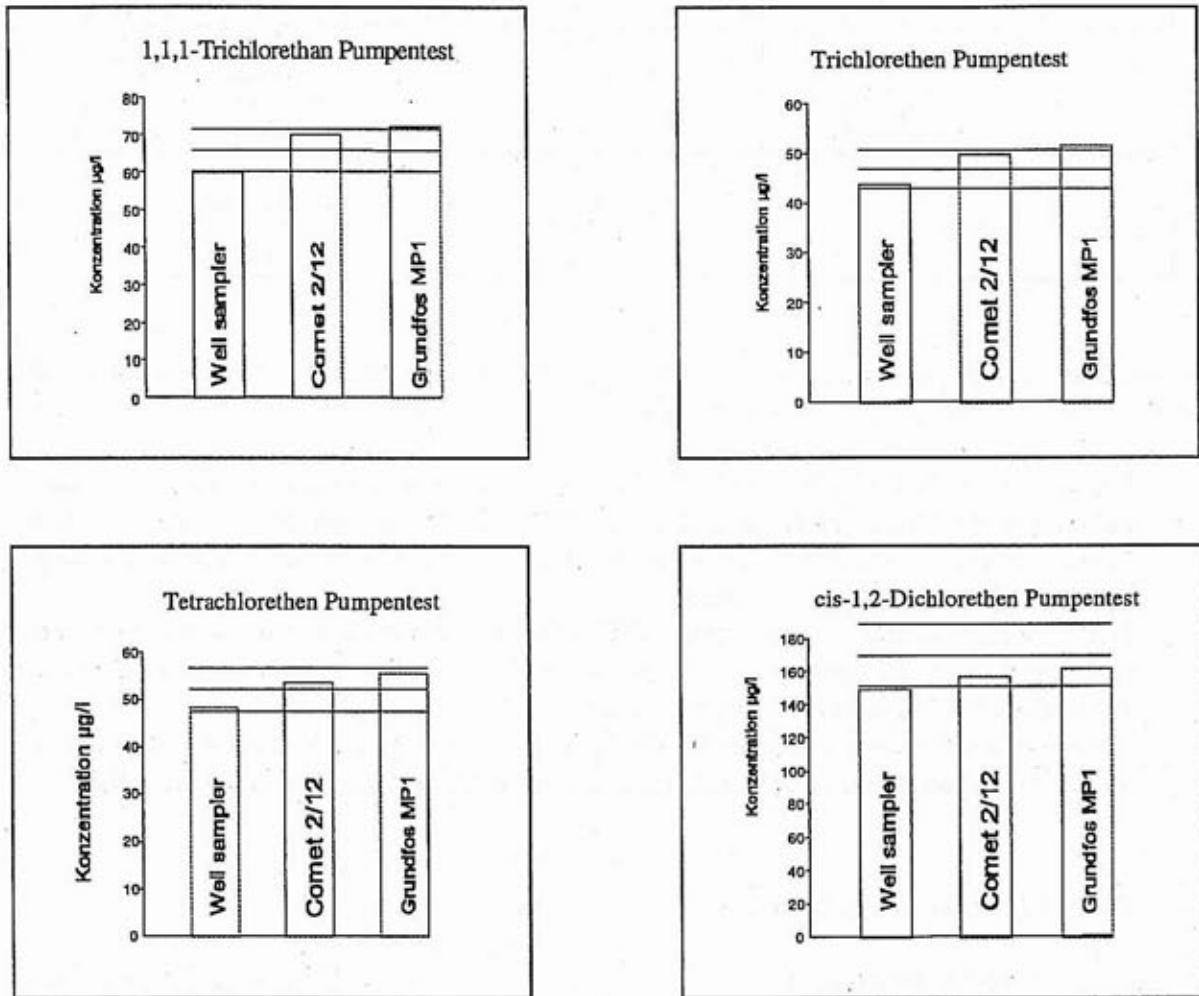
#### 4.4 Fazit: Einfluß des Pumpentyps

Die mit den verschiedenen Pumpen erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 10 graphisch dargestellt; Mittelwert und Standardabweichung der zugehörigen Referenzproben sind jeweils als waagerechte Linie eingetragen.

Man kann davon ausgehen, daß sich - abgesehen von Kontaminationen - durch die Probennahme verursachte Verfälschungen nur als Ausgasen von LHKW, d.h. Minderbefunde auswirken können. Das Ausmaß des Ausgasens von in Wasser gelösten LHKW wird von der Größe des thermodynamischen Ungleichgewichtes und von der Kinetik des Stoffüberganges bestimmt. Alle getesteten Pumpen sind Tauchpumpen, die im Wasser zwangsläufig auf irgendeine Art Druckwechsel unterschiedlicher Frequenz und Amplitude erzeugen. Diese Druckwechsel bewirken eine Störung des Lösungsgleichgewichtes, wobei um so mehr Ausgasungsverluste entstehen, je ausgeprägter der Ungleichgewichtszustand ist und je länger er andauert.

Setzt man demnach die in den Beschreibungen der Pumpen genannten Impulsfolgezeiten bzw. Drehzahlen zu den Ergebnissen der Tabelle 8 in Beziehung, so erhält man als Konsequenz die besten Ergebnisse, wenn die für die Förderung notwendigen Druckwechsel mit hoher Frequenz und möglichst kleiner Amplitude stattfinden. Die Amplitude entspricht bei der Druckluft-Impulspumpe der Volumenänderung der Silicongummiblase, bei einer Kreiselpumpe ist das durch Zahl und Höhe der Flügel sowie Durchmesser des Flügelrades bestimmte Volumen einer

der Kammern ein grobes Maß dafür. So erklärt es sich, daß die Comet-Pumpe und die MP1 sich sehr deutlich von der Druckluft-Impulspumpe abheben. Nach den von den Lieferfirmen mitgeteilten Daten sollte die Comet-Pumpe eine höhere Druckwechselfrequenz als die MP1 aufweisen, was aber offensichtlich nicht zu einem besseren Ergebnis führt.



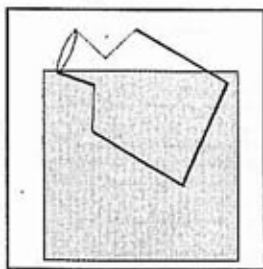
**Abbildung 10:** Vergleich der Analysenergebnisse nach Probennahme mit verschiedenen Pumpen.

In der MP1 wird der Wasserstrom durch beidseitig geschlossene Flügelräder und entsprechende statische Leitapparate restriktiv geführt, wogegen in der Comet-Pumpe aufgrund einseitig offener Laufräder und relativ großer angeschlossener Räume mehr Verwirbelung möglich ist, die ein schnelles Ausgasen begünstigt. Weiterhin kann die Tatsache, daß die in der Comet-Pumpe laufenden **zwei** Motoren wohl kaum absolut synchron zu betreiben sind, noch zusätzlich zu Verwirbelungen zwischen den beiden Stufen der Pumpe führen. Da das Wasser in der Comet-Pumpe den Motor der Pumpe passieren muß, kann evtl. auch die Erwärmung der Motoren bei längerer Pumpzeit das Ausgasen der LHKW zusätzlich fördern. Neben diesen Unterschieden kommt für die MP1 noch hinzu, daß sie unter allen getesteten Pumpen, bedingt durch ihr Material, sicherlich die geringsten Fehler durch Absorption erzeugt.

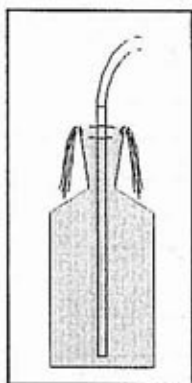
## 5 Einfluß der Einfülltechnik

### 5.1 Versuchsdurchführung

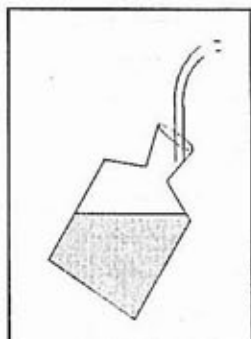
Der Vergleich der Einfülltechniken wurde bei dem niederen Konzentrationsniveau im Anschluß an die Kinetik-Versuche direkt nach Entnahme der Referenzproben  $RF_{misch}$  durchgeführt. Die Probennahme erfolgte mit Ausnahme der Flaschenfüllung durch Untertauchen an der ohne Pumpe frei auslaufenden Stahlrohr-Leitung.



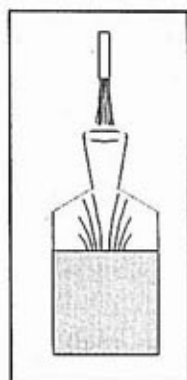
Beim Einlaufenlassen durch Untertauchen (UN) wurde darauf geachtet, die Flaschen ohne "Herausblubbern" von Luft zu füllen und sämtliche Luft mit Probelösung zu verdrängen.



Beim Überlaufenlassen (ÜB) mit dem Auslaufrohr am Flaschenboden wurde mindestens ein Flaschenvolumen überlaufen gelassen und dann wurde die Flasche so langsam von dem Rohr weggezogen, daß dabei ständiges Überlaufen gewährleistet war.



Beim laminaren Einlaufenlassen (LA) wurde das Auslaufrohr innen an den Schliff der Flasche angelegt, so daß die Lösung ohne Wirbel und Blasen am Glas entlang in die Flasche lief.



Beim turbulenten Einlaufenlassen (TU) wurde die Flasche rund 5 cm unter das Auslaufrohr gehalten, so daß das Wasser in die Flasche plätscherte, wobei Spritzer und Blasen auf der Oberfläche entstanden.

Abbildung 11: Darstellung verschiedener Einfülltechniken

## 5.2 Ergebnisse mit verschiedenen Einfülltechniken

Die statistische Auswertung der Probenahmen mit verschiedenen Einfülltechniken ist in den Tabellen 10 und 11 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Auswertung der Versuchsreihe verschiedener Einfülltechniken (je 10 Doppelproben, ausreißerfreie Daten)

1,1,1-Trichlorethan	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Untertauchen UN	20,82	1,37	6,7	-
Überlauf ÜB	22,74	0,37	1,6	9
laminar LA	20,18	0,52	2,6	3,7
turbulent TU	16,66	0,68	4,1	8
Referenzproben	21,83	0,83	3,8	12

Trichlorethen	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Untertauchen UN	20,40	1,32	6,5	-
Überlauf ÜB	22,390	0,42	1,9	9
laminar LA	19,92	0,43	2,1	3,7
turbulent TU	17,55	1,17	6,7	-
Referenzproben	22,34	0,54	2,4	12

Tetrachlorethen	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Untertauchen UN	31,33	1,94	6,2	-
Überlauf ÜB	33,98	0,66	1,9	9
laminar LA	30,53	0,36	1,2	3,5,7
turbulent TU	26,31	0,89	3,4	8
Referenzproben	34,89	0,82	2,4	12

cis-1,2-Dichlor- ethen	Mittel µg/l	SD µg/l	RSD %	Ausreißer Nr.
Untertauchen UN	88,51	8,36	9,4	-
Überlauf ÜB	105,31	8,99	8,5	-
laminar LA	83,55	6,67	8,0	-
turbulent TU	75,32	7,80	10,4	9
Referenzproben	93,93	9,18	9,8	-

Tab. 11: F- und t-Tests der Ergebnisse mit verschiedenen Einfülltechniken

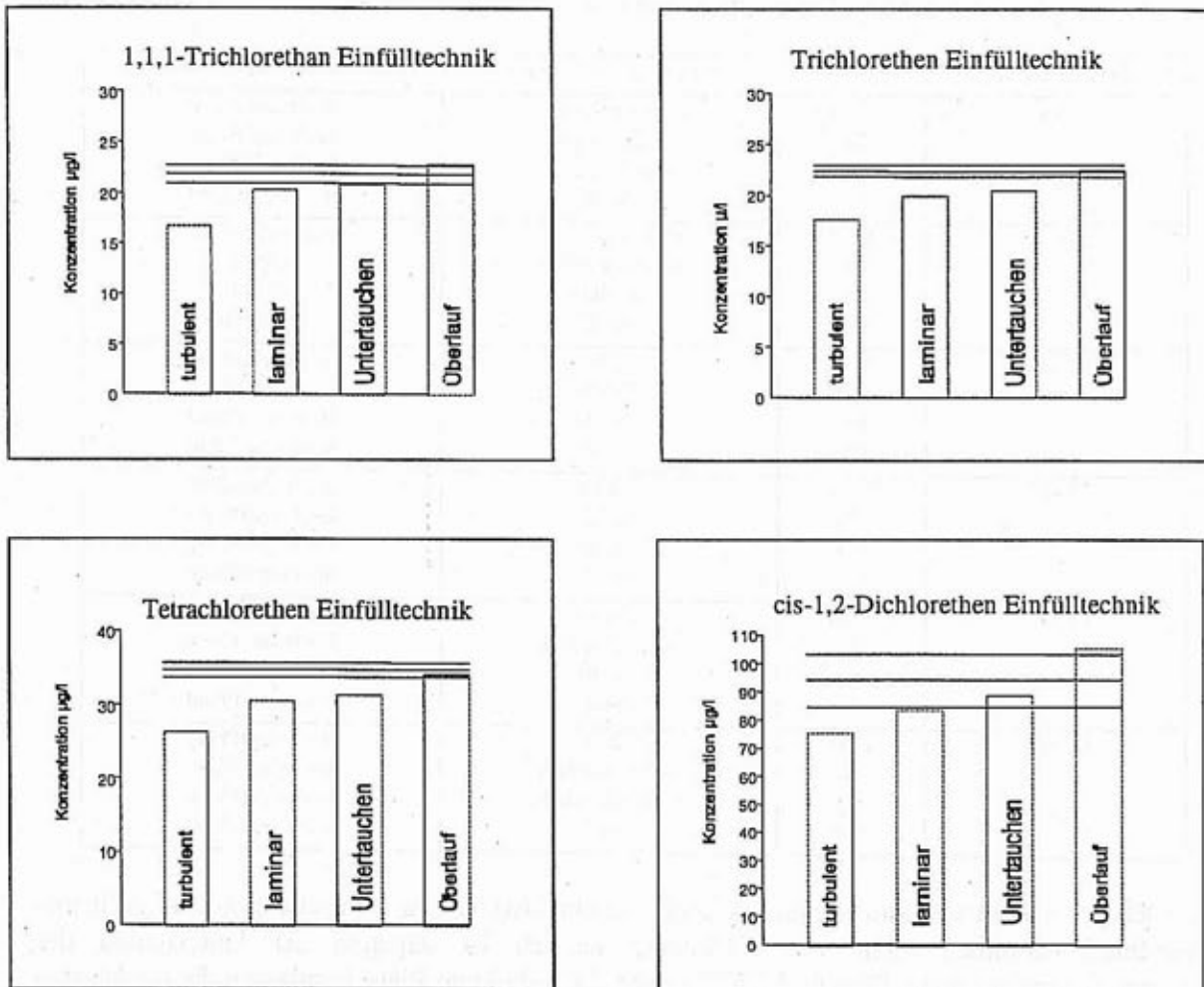
verglichene Datensätze	LHKW	Unterschied der Varianzen	Unterschied der Mittelwerte
UN-ÜB	T111	signifikant	hochsignifikant
	Tri	signifikant	hochsignifikant
	Per	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Cis	Zufall	hochsignifikant
UN-LA	T111	wahrscheinlich	wahrscheinlich
	Tri	wahrscheinlich	Zufall
	Per	signifikant	Zufall
	Cis	Zufall	wahrscheinlich
UN-TU	T111	Zufall	hochsignifikant
	Tri	Zufall	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	hochsignifikant
ÜB-LA	T111	Zufall	hochsignifikant
	Tri	Zufall	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	hochsignifikant
ÜB-TU	T111	Zufall	hochsignifikant
	Tri	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Per	Zufall	hochsignifikant
	Cis	Zufall	hochsignifikant
LA-TU	T111	Zufall	hochsignifikant
	Tri	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Per	wahrscheinlich	hochsignifikant
	Cis	Zufall	hochsignifikant

Die meisten Varianzen sind statistisch nicht unterschiedlich zu beurteilen; hochsignifikante Unterschiede kommen nicht vor. Überaus deutlich ist dagegen der Unterschied der Konzentrationsmittelwerte: Für alle LHKW ergibt das turbulente Plätschernlassen die niedrigsten Konzentrationen (zwischen 70 und 80% des Wertes für das Überlaufenlassen), dann folgt das laminare Einlaufenlassen am Schliff der Flasche (um 89%, außer für Cis: 79%) sowie das blasenfreie Untertauchen der Probenflasche (91-92%, außer für Cis: 84%) und schließlich das Überlaufenlassen mit dem Schlauch bzw. Rohr am Flaschenboden (100%).

### 5.3 Fazit: Einfluß der Einfülltechnik

Die mit den verschiedenen Einfülltechniken erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt; Mittelwert und Standardabweichung der Referenzproben sind jeweils als waagerechte Linie eingetragen.

Da die Veränderungen der LHKW-Konzentrationen durch Verluste an die Luft entstehen, ist der entscheidende Faktor beim Vergleich von Einfülltechniken die Art und Dauer des Kontaktes der Lösung mit der Luft. Die Verluste machen sich um so mehr bemerkbar, je länger und turbulenter die Probe der Luft ausgesetzt war und außerdem, je größer der der Luft ausgesetzte Anteil der zur Analyse mitgenommenen Probe ist. Hieraus erklärt sich die Reihenfolge der Konzentrationsmittelwerte.



**Abbildung 12:** Vergleich der Analyseergebnisse nach Probennahme mit verschiedenen Einfülltechniken.

- Bei turbulentem Einlaufenlassen kommt die gesamte Probenmenge mit einer relativ großen Grenzfläche unter Bedingungen mit Luft zusammen, die ein Ausgasen durch schnelle Gleichgewichtsverschiebung (Abtransport der ausgegasten LHKW) und strömungsbedingten Unterdruck fördern.
- Bei laminarem Einlaufenlassen ist zwar die Förderung des Ausgasens durch Turbulenzen weniger bedeutend, aber das Entlangfließen des Wassers als dünner Film mit sehr großer Oberfläche beschleunigt das Ausgasen erheblich, so daß insgesamt kaum ein besseres Ergebnis erreicht wird.
- Bei blasenfreiem Einlaufenlassen des Wassers durch Untertauchen der Probenflasche wird zwangsläufig ein an LHKW verarmter Teil der Flüssigkeitsoberfläche mitgenommen, der dann Bestandteil der Probe wird und die mittlere LHKW-Konzentration erniedrigt.
- Bei Überlaufenlassen der Probenflasche mit tief eingetauchtem Schlauch bzw. Rohr wird der später zur Analyse verwendeten Probenmenge der geringste Kontakt zur Luft geboten. Dies gilt speziell dann, wenn darauf geachtet wird, nach Füllung der Flasche



und Überlaufen von mindestens einem Flaschenvolumen den Schlauch nur so langsam aus der Flasche zu ziehen, daß sich der Flüssigkeitsspiegel in der Flasche nie senkt und außerdem ständig weiteres Wasser überläuft.

Diese Ergebnisse zeigen, daß für das Abfüllen von Proben nur die Technik des Überlaufenlassens empfohlen werden kann. Bezüglich der weiteren Bearbeitung der Proben folgt die Notwendigkeit, den Kontakt der Proben mit der Luft so kurz wie möglich zu halten und ausschließlich mit Pumppipetten zu arbeiten.







LANDESANSTALT FÜR  
UMWELTSCHUTZ  
BADEN-WÜRTTEMBERG