



**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH**  
Institut für Chemische Technologie

**Bestimmung toxischer organischer  
Bestandteile in radioaktiven Abfällen**

von

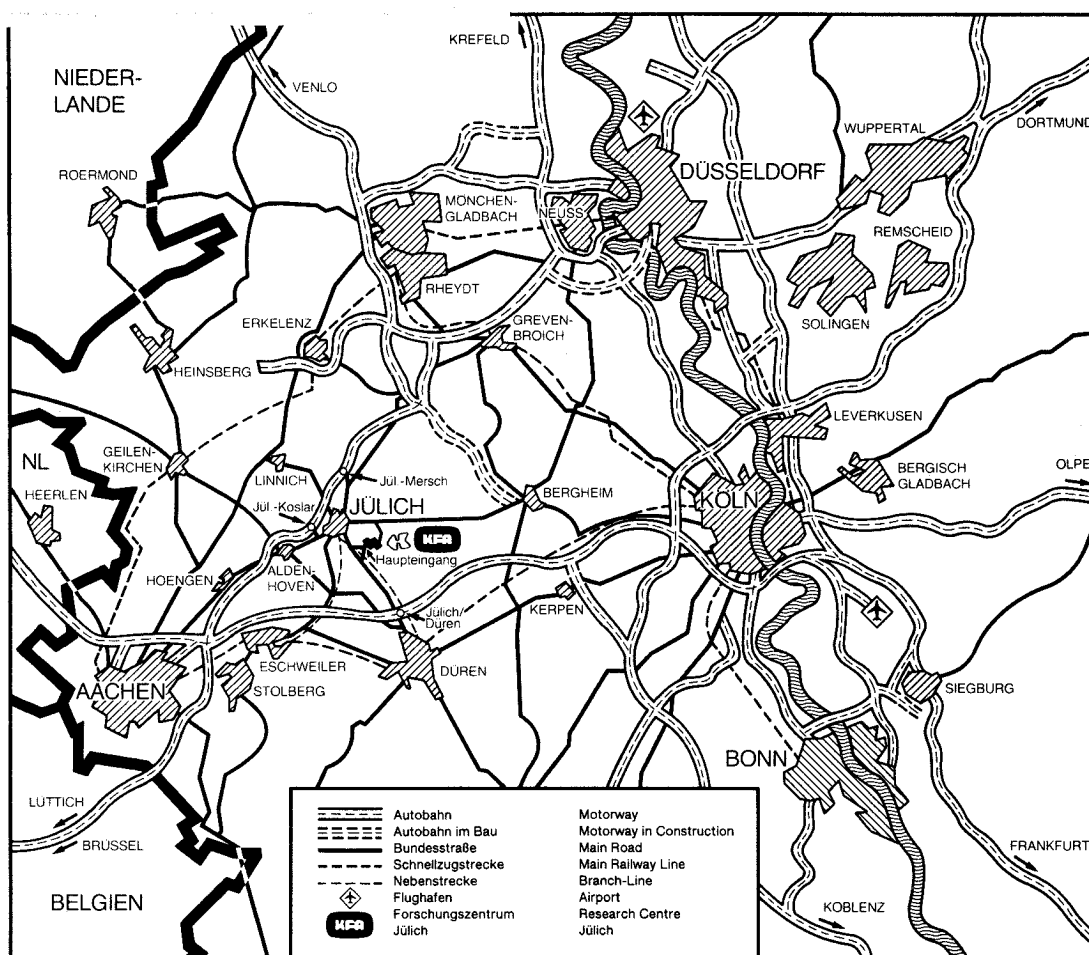
J. Fachinger

S. Dix

G. Linse

B.-G. Brodda

**Jül - 2383**  
**September 1990**  
ISSN 0366-0885



## Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2383

Institut für Chemische Technologie Jül – 2383

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/61-0 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

# **Bestimmung toxischer organischer Bestandteile in radioaktiven Abfällen**

von

J. Fachinger

S. Dix

G. Linse

B.-G. Brodda

Die Arbeit wurde ausgeführt im Rahmen des 3. Forschungs- und Entwicklungsprogramms (1985–1989) der European Atomic Energy Community: "Management and Storage of Radioactive Waste", Task 3: "Testing and Evaluation of Conditioned Waste and Engineered Barriers", Section 5: "Development of Test Methods for Quality Assurance", Contract F11W/0222/D(AM): "Destructive and Non-Destructive Tests for Radioactive Waste Packages".



## INHALT

|       |                                                                                                                                                          |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Einleitung . . . . .                                                                                                                                     | 5  |
| 2     | Aufgabenstellung . . . . .                                                                                                                               | 7  |
| 3     | Überblick über den Anfall und die Lagerung von radioaktiven Abfällen . . . . .                                                                           | 8  |
| 3.1   | Einteilung der radioaktiven Abfälle . . . . .                                                                                                            | 8  |
| 3.2   | Abfallmenge und Zusammensetzung . . . . .                                                                                                                | 8  |
| 3.3   | Verfestigung und Lagerung . . . . .                                                                                                                      | 10 |
| 4     | Auswahl der Modellsubstanzen . . . . .                                                                                                                   | 11 |
| 5     | Radiolytische Zersetzung organischer Substanzen . . . . .                                                                                                | 12 |
| 5.1   | Theoretische Grundlagen . . . . .                                                                                                                        | 12 |
| 5.2   | Radiolytische Zersetzung der Modellsubstanzen . . . . .                                                                                                  | 14 |
|       | Tetrachlorkohlenstoff . . . . .                                                                                                                          | 14 |
|       | Trichlorethen . . . . .                                                                                                                                  | 14 |
|       | Tributylphosphat . . . . .                                                                                                                               | 15 |
|       | Hexachlorcyclohexan (Lindan®) . . . . .                                                                                                                  | 15 |
|       | Polyaromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .                                                                                                             | 15 |
|       | Chlorierte aromatische Verbindungen . . . . .                                                                                                            | 16 |
| 6     | Methodischer Teil . . . . .                                                                                                                              | 17 |
| 6.1   | Probenherstellung . . . . .                                                                                                                              | 17 |
| 6.1.1 | Herstellung der Probenkörper . . . . .                                                                                                                   | 17 |
| 6.1.2 | Bestrahlung der Proben . . . . .                                                                                                                         | 18 |
| 6.2   | Probenvorbereitung . . . . .                                                                                                                             | 19 |
| 6.2.1 | Zerkleinerung der Proben . . . . .                                                                                                                       | 19 |
| 6.2.2 | Extraktion . . . . .                                                                                                                                     | 20 |
| 6.2.3 | Wasserdampfdestillation/Extraktion (WDE) . . . . .                                                                                                       | 22 |
| 6.2.4 | Dynamische Dampfraum-Analyse . . . . .                                                                                                                   | 24 |
| 6.3   | Analysen . . . . .                                                                                                                                       | 27 |
| 6.3.1 | Analyse der Gasphase der bestrahlten Proben . . . . .                                                                                                    | 27 |
| 6.3.2 | Qualitative Analyse der bestrahlten und unbestrahlten Proben . . . . .                                                                                   | 28 |
| 6.3.3 | Quantitative Analyse der unbestrahlten Proben mit den Modellsubstanzen Tributylphosphat, Hexachlorbenzol, Fluoranthen, Pyren und Trichlorbenzol. . . . . | 31 |
| 6.3.4 | Quantitative Analyse der OCDD- und OCDF-haltigen Proben . . . . .                                                                                        | 37 |
| 6.3.5 | Quantifizierung einzelner PCB-Isomere . . . . .                                                                                                          | 37 |
| 6.3.6 | Fehlerabschätzung . . . . .                                                                                                                              | 38 |
| 6.3.7 | Qualitative Untersuchungen mit "Dynamischer Dampfraum-Analyse" . . . . .                                                                                 | 43 |
| 7     | Ergebnisse und Diskussion . . . . .                                                                                                                      | 44 |
| 7.1   | Qualitative Ergebnisse . . . . .                                                                                                                         | 44 |
| 7.2   | Quantitative Bestimmungen der Modellsubstanzen . . . . .                                                                                                 | 46 |
| 7.2.1 | Extraktion der Proben . . . . .                                                                                                                          | 46 |
| 7.2.2 | Wasserdampfdestillation-Extraktion der Proben . . . . .                                                                                                  | 58 |
| 7.3   | Qualitative Untersuchung der bestrahlten Proben . . . . .                                                                                                | 64 |

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 7.4 Qualitative Analysen mittels Dynamischer Dampfraum-   |     |
| Analyse . . . . .                                         | 65  |
| 7.4.1 Modellsubstanzen . . . . .                          | 65  |
| 7.4.2 Einfluß der Badtemperatur auf die                   |     |
| Peakflächenverhältnisse . . . . .                         | 65  |
| 7.4.3 Einfluß der Wasserzugabe zur Zementprobe auf        |     |
| die Peakflächenverhältnisse . . . . .                     | 65  |
| 7.4.4 Einfluß der Inkubationszeit auf die Peak-           |     |
| flächenverhältnisse . . . . .                             | 69  |
| 7.4.5 Untersuchung von Störpeaks und                      |     |
| Memoryeffekten . . . . .                                  | 71  |
| 8 Zusammenfassung . . . . .                               | 75  |
| 9 Literaturverzeichnis . . . . .                          | 77  |
| Anhang A: Zusammensetzung der Proben . . . . .            | 80  |
| Tabelle 3: Vorproben . . . . .                            | 80  |
| Tabelle 4: Proben . . . . .                               | 82  |
| Anhang B: Zusammensetzung der Mischungen . . . . .        | 87  |
| Tabelle 5: Mischungen . . . . .                           | 87  |
| Anhang C: Liste der Extraktions- und WDE-Proben . . . . . | 90  |
| Tabelle 6: Liste der extrahierten Proben . . . . .        | 90  |
| Tabelle 7: Liste der WDE-Proben . . . . .                 | 95  |
| Anhang D: Gaschromatogramme und Massenspektren . . . . .  | 98  |
| Gaschromatogramme der Gasphasen über den bestrahlten      |     |
| Proben . . . . .                                          | 98  |
| Massenspektren . . . . .                                  | 104 |
| Gaschromatogramme der qualitativen Analysen . . . . .     | 109 |
| Anhang E: Quantitative Analysenergebnisse . . . . .       | 121 |
| Tabelle 8: Quantitative Analysenergebnisse . . . . .      | 121 |

## Liste verwendeter Abkürzungen

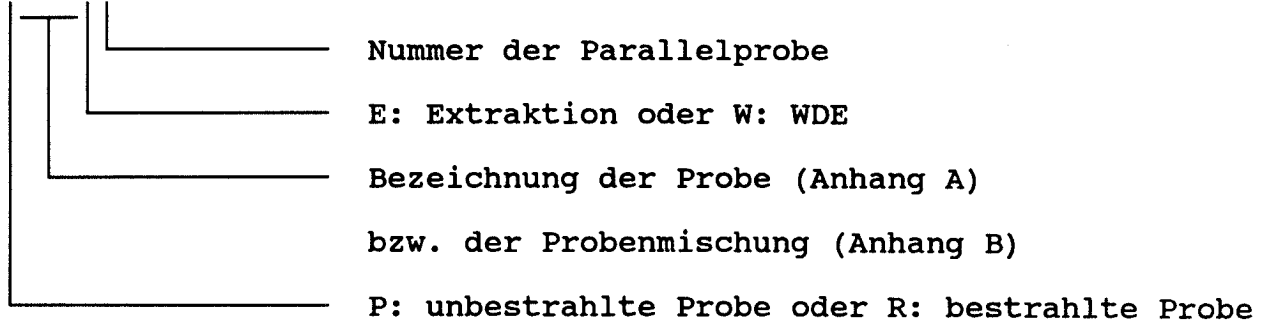
|              |                                                                                                          |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A_x$        | Fläche der Substanz X im Gaschromatogramm                                                                |
| $A_{st}$     | Fläche der Standardsubstanz im Gaschromatogramm                                                          |
| BMU          | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit                                          |
| BUTYL/PTFE   | Butylgummi/Polytetrafluorethylen                                                                         |
| CLO.         | Clophen®                                                                                                 |
| DHS          | Dynamische Headspace-(Dampfraum-)Analyse                                                                 |
| E            | Energie                                                                                                  |
| $E_a$        | Ablösearbeit eines Elektrons                                                                             |
| $E_e$        | Energie eines Elektrons                                                                                  |
| GC           | Gaschromatograph                                                                                         |
| GC/MS        | Gaschromatographie-Massenspektrometrikopplung                                                            |
| FLU.         | Fluoranthren                                                                                             |
| HCB          | Hexachlorbenzol                                                                                          |
| HCH          | Hexachlorcyclohexan                                                                                      |
| HexaCB       | Hexachlorbiphenyl                                                                                        |
| h            | Planck'sches Wirkungsquantum                                                                             |
| I            | Menge der organischen Substanz, die im Extrakt gefunden wurde.                                           |
| ITD          | Ion Trap Detector                                                                                        |
| LAW          | Low Active Waste                                                                                         |
| $M_{org.S.}$ | Masse der organischen Substanz                                                                           |
| $M_{Probe}$  | Masse der Probe                                                                                          |
| $M_{std}$    | Masse der Standardverbindung                                                                             |
| $M_x$        | Masse der Substanz X                                                                                     |
| MID          | Multiple Ion Detection                                                                                   |
| m/z          | Masse/Ladungszahlverhältnis                                                                              |
| NAGRA        | Nationale Genossenschaft für Lagerung radioaktiver Abfälle                                               |
| OCDD         | Octachlordibenzodioxin                                                                                   |
| OCDF         | Octachlordibenzofuran                                                                                    |
| PAK          | Polyaromatischer Kohlenwasserstoff                                                                       |
| PCB          | Polychlorierte Biphenyle                                                                                 |
| PentaCB      | Pentachlorbiphenyl                                                                                       |
| PTV          | Temperaturprogrammierbarer Verdampfer                                                                    |
| PTB          | Physikalisch-Technische Bundesanstalt                                                                    |
| PYR.         | Pyren                                                                                                    |
| RIC          | Reconstructed Ion Current                                                                                |
| S            | Menge an organischer Substanz in $\mu\text{g}$ , die sich in der untersuchten Probenmenge befinden soll. |
| SIL/PTFE     | Silikongummi/Polytetrafluorethylen                                                                       |
| SIM          | Single Ion Monitoring                                                                                    |
| TBP          | Tributylphosphat                                                                                         |
| TCE          | Trichlorethen                                                                                            |
| TCM          | Tetrachlormethan                                                                                         |
| TetraCB      | Tetrachlorbiphenyl                                                                                       |
| TIC          | Total Ion Current                                                                                        |
| TriCB        | Trichlorbiphenyl                                                                                         |
| u            | Atomare Masseneinheit                                                                                    |
| v            | Geschwindigkeit                                                                                          |
| WDE          | Wasserdampfdestillation/Extraktion                                                                       |
| WLD          | Wärmeleitfähigkeitsdetektor                                                                              |
| WR%          | Wiederfindungsrate in %                                                                                  |
| $\nu$        | Frequenz                                                                                                 |





## Erläuterung der Probenbezeichnung

P20aE1





## 1 Einleitung

Von dem in der Bundesrepublik anfallenden radioaktiven Abfall sind etwa 99% schwach radioaktiver Abfall (1) (Low Active Waste "LAW"). In ein Endlager, wie zum Beispiel das ehemalige Erzbergwerk Konrad in Salzgitter, dürfen nur konditionierte radioaktive Abfälle eingelagert werden. Daher müssen Flüssigkeiten oder nicht kompaktierbare Feststoffe (nicht bis 30 MPa formstabil) verfestigt werden. Ausgenommen von dieser Regelung sind metallische Reaktorkernteile, Feststoffe mit einem Schmelzpunkt oberhalb 300°C, wenn bei dieser Temperatur kein verflüssigtes Material freigesetzt wird, und Bitumenprodukte (2). Zur Verfestigung der schwach radioaktiven Abfälle wird meist Zement verwendet (3).

Bisher wurde bei den zementverfestigten, schwach radioaktiven Abfällen die Aktivität als Hauptgefahrenpotential angesehen. Diese Abfälle können aber auch organische und anorganische Substanzen enthalten, die durch ihre Chemotoxizität möglicherweise eine wesentlich größere Gefahr darstellen. Aus diesem Grund ist die Vermischung von radioaktiven Abfällen und toxischen Substanzen in der Bundesrepublik Deutschland verboten (4). Um diese Anforderung zu kontrollieren, insbesondere da ab 1993 das Endlager Konrad in Betrieb genommen werden soll, besteht ein großes Interesse der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) an einem Verfahren, mit dem toxische organische Substanzen in zementverfestigten, radioaktiven Abfällen nachgewiesen werden können (5). Eine Liste organischer Problemstoffe ist im technischen Bericht NTB 85-61 der Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA) aufgeführt (6). Es handelt sich dabei um Substanzen, die persistent und hochtoxisch, kanzerogen oder teratogen für Menschen oder andere Organismen sind.

Neben diesen organischen Substanzen, die aufgrund ihrer Toxizität problematisch sind, sind gemäß (6) auch solche Substanzen in die Liste der Problemstoffe aufzunehmen, die in größeren Mengen (mehr als 500 kg) im Endlager vorkommen können, stark ätzend, explosiv, leicht löslich oder flüssig sind.

Eine weitere mögliche Gefahrenquelle könnten die durch radioaktive Strahlung initiierten Reaktionen der organischen Substanzen sein.

Diese Reaktionen verlaufen im ersten Reaktionsschritt über Radikationen (7). Es ist daher denkbar, daß, wie bei den radikalisch verlaufenden Hochtemperaturverbrennungsprozessen, aus weniger gefährlichen Substanzen, hochtoxische Verbindungen entstehen (zum Beispiel die Bildung von polychlorierten Dioxinen aus Chlorkohlenwasserstoffen bei der Müllverbrennung) (8).

Auch können chemische Reaktionen der organischen Verbindungen mit der Zementmatrix nicht ausgeschlossen werden.

## 2 Aufgabenstellung

In diesem Vorhaben soll eine Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von organischen Substanzen in zementverfestigten, schwach radioaktiven Abfällen (LAWS) entwickelt werden. Dieses Verfahren soll dann hinsichtlich der praktischen Durchführbarkeit und der Zuverlässigkeit getestet werden. Dazu sollen keine realen, schwachradioaktiven Abfälle verwendet werden, sondern organische Modellsubstanzen, die mit Portlandzement zu verfestigen sind. Die Modellsubstanzen sollen in Anlehnung an die Liste der organischen Problemsubstanzen des NAGRA Berichts NTB 85-61 (6) ausgewählt werden.

Desweiteren soll die radiolytische Zersetzung von organischen Substanzen in zementverfestigten, schwach radioaktiven Substanzen untersucht werden. Um die radioaktive Strahlung in den schwach radioaktiven Abfällen zu simulieren, werden die Proben einer Strahlungsdosis ausgesetzt, die bei realen Abfällen nach einer etwa 10-jährigen Lagerzeit auftritt.

### 3 Überblick über den Anfall und die Lagerung von radioaktiven Abfällen

#### 3.1 Einteilung der radioaktiven Abfälle

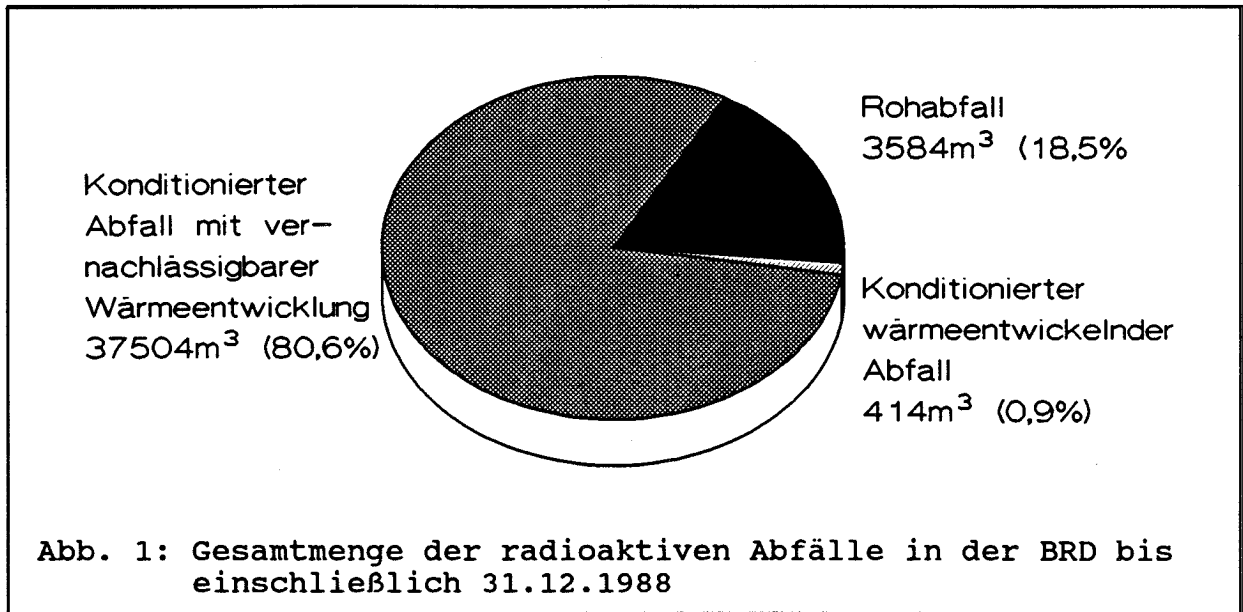
Die radioaktiven Abfälle werden aufgrund ihrer Wärmeentwicklung in "radioaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung" und "wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle" eingeteilt. Diese Bezeichnungen haben in der Bundesrepublik Deutschland die Einteilung der Abfälle auf der Grundlage der Aktivität in schwachradioaktiver Abfall ( $< 2,7 * 10^{10} \text{ Bq/m}^3$ ), mittelradioaktiver Abfall ( $2,7 * 10^{10}$  bis  $2,7 * 10^{15} \text{ Bq/m}^3$ ) und hochradioaktiver Abfall ( $> 2,7 * 10^{15} \text{ Bq/m}^3$ ) abgelöst (5). Solche Einteilungen sind aber international noch gebräuchlich. Sie basieren in erster Linie auf den Transportbestimmungen für radioaktiven Abfall. In erster Näherung entspricht jedoch der schwach radioaktive Abfall dem Abfall mit zu vernachlässigender Wärmeentwicklung. Diese neue Einteilung ist geschaffen worden, weil sie der Problematik in einem Endlager besser gerecht wird.

Die genauen Aktivitätsgrenzen für die einzelnen Radionuklide, die sich aus dieser Regelung ergeben, sind in "PTB informiert 2/87" aufgeführt (9). Sie ergeben sich aus der Forderung, daß sich die Temperatur im Endlager Konrad durch die eingelagerten radioaktiven Abfälle maximal um  $3^{\circ}\text{C}$  erhöhen darf (10).

#### 3.2 Abfallmenge und Zusammensetzung

Im Jahr 1987 fielen in der Bundesrepublik Deutschland  $5.885 \text{ m}^3$  radioaktive Abfälle an. Die Gesamtmenge an radioaktiven Abfällen betrug bis einschließlich 1987 ca.  $46.600 \text{ m}^3$  (5). Im Vergleich dazu fallen in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 5.000.000 und 10.000.000 t nachweispflichtiger, nicht radioaktiver Abfall pro Jahr an (10).

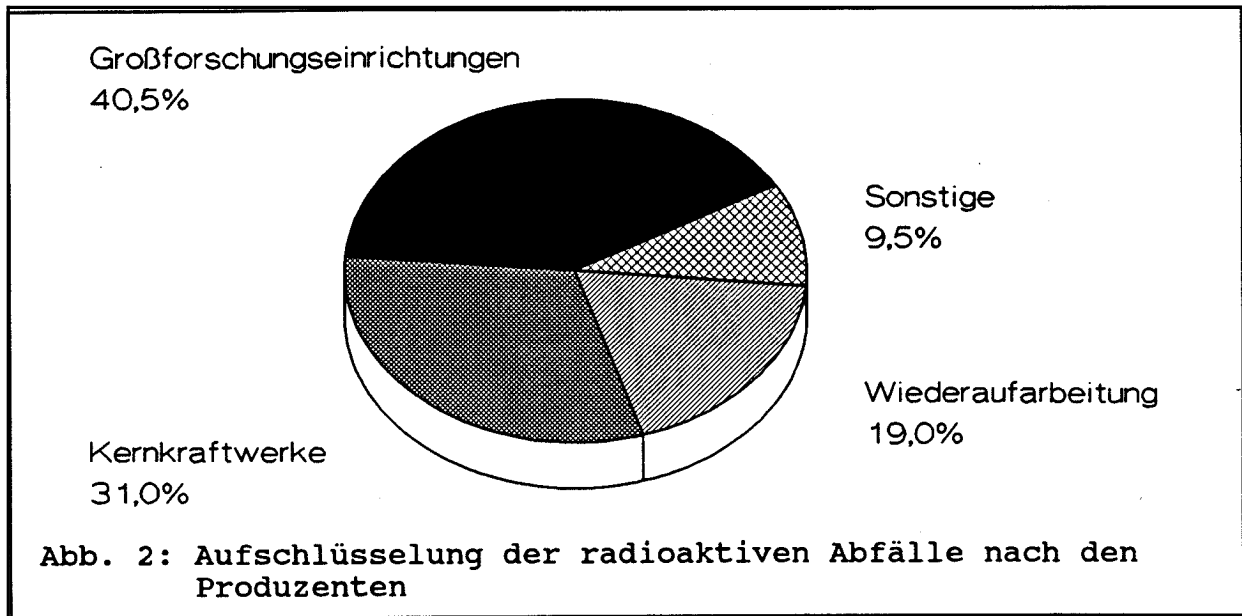
Die radioaktiven Abfälle werden in Rohabfälle, konditionierte Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung und konditionierte, wärmeentwickelnde Abfälle unterteilt (10). Der Anteil dieser drei



Abfallgruppen am Gesamtabfallvolumen ist in Abb. 1 dargestellt. Die Endlagerung von konditionierten, radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung ist zwar einfacher als die Lagerung der konditionierten, radioaktiven Abfälle mit Wärmeentwicklung. Aber aufgrund der wesentlich größeren Menge ist die Lagerung der schwach radioaktiven Abfälle (ca. 99 % der konditionierten Abfälle) mit mehr Aufwand verbunden.

Die Hauptproduzenten von radioaktivem Abfall mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung sind die Großforschungseinrichtungen, die Kernkraftwerke und die Wiederaufarbeitungsanlagen (1) (Abb. 2).

Der Anteil an organischen Substanzen in radioaktiven Rohabfällen kann bis zu 93 % betragen. Dabei handelt es sich in erster Linie um feste Abfälle wie zum Beispiel Plastik, Gummi, Papier und Holz. Die Menge der flüssigen, organischen Substanzen ist wesentlich geringer. Neben TBP als mittelradioaktiver Abfall aus der Wiederaufarbeitung fallen Öle aus Pumpen und Antriebsmaschinen, organische Szintillationsflüssigkeiten, die in der Analytik verwendet werden, und Lösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol oder Tetrachlormethan, als schwachradioaktiver Abfall an (11).



### 3.3 Verfestigung und Lagerung

Alle radioaktiven Abfälle müssen zur Endlagerung in fester oder verfestigter Form vorliegen. Bis auf unvermeidbare Restgehalte dürfen sie keine Flüssigkeiten oder Gase und keine selbstentzündlichen oder explosiven Stoffe enthalten. Um diese Anforderungen zu erfüllen, werden entsprechende radioaktive Abfälle verfestigt.

Radioaktive Abfalllösungen mit hoher Wärmeentwicklung werden durch Verglasung verfestigt. Zur Endlagerung wird das Glasprodukt in einem Metallbehälter eingeschlossen. Das gesamte Gebinde hat ein Gewicht von ca. 0.5 t.

Radioaktive Abfälle mit einer mittleren Wärmeentwicklung können als kompaktiertes Trockenprodukt mit Hohlraumversiegelung in einem Gußeisenbehälter oder als zement- oder bitumenverfestigtes Produkt im Stahlfaß gelagert werden.

Die radioaktiven Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung werden verpreßt und gegebenenfalls mit Zement verfestigt. Die Lagerung erfolgt in ca. 0.5 t schweren Rollrandfässern.

Die Anforderungen an die verwendeten Abfallbehälter sind in (2) aufgeführt.



#### 4 Auswahl der Modellsubstanzen

Als Grundlage für die Auswahl der Modellsubstanzen diente die Liste der organischen Problemstoffe in (6). Ein weiteres Auswahlkriterium war die Verfügbarkeit und die Handhabbarkeit der Substanzen. Aufgrund dieser Randbedingungen ergab sich folgende Liste von Modellsubstanzen:

- Tetrachlormethan
- Trichlorethen
- Tributylphosphat (TBP)
- Hexachlorcyclohexan (Lindan®)
- Hexachlorbenzol
- Pyren
- Fluoranthen
- Clophen® (Handelsbezeichnung für eine Mischung verschiedener polychlorierter Biphenyle mit einem Zusatz von 30% Trichlorbenzol)
- Octachlordibenzofuran (OCDF)
- Octachlordibenzodioxin (OCDD)

Tetrachlormethan und Trichlorethen wurden als Beispiele für offenkettige Chlorkohlenwasserstoffe in diese Liste aufgenommen.

Zusätzlich kann mit diesen Substanzen das Verhalten von niedrig siedenden, organischen Substanzen untersucht werden.

Organische Verbindungen, die in einer Menge von mehr als 500 kg im Endlager vorkommen, werden grundsätzlich als Problemsubstanzen angesehen (6). Weil Tributylphosphat in der Wiederaufarbeitung in größeren Mengen als Lösungsmittel verwendet wird, besteht die Möglichkeit, daß die Grenze von 500 kg überschritten wird.

Die restlichen sieben Substanzen bzw. Substanzgemische wurden aufgrund ihrer Einstufung als Problemstoffe ausgewählt.

## 5 Radiolytische Zersetzung organischer Substanzen

### 5.1 Theoretische Grundlagen

Durch den Beschuß von Materie mit energiereicher Strahlung entstehen Ionen und angeregte Moleküle. Die dabei zeitlich aufeinanderabfolgenden Vorgänge können in physikalische, physikalisch-chemische und chemische Prozesse eingeteilt werden. Die Art der physikalischen Primärprozesse ist in erster Linie von der Strahlungsenergie und nicht von der Absorption der Strahlung abhängig (12). Bei hohen Energien ( $> 1,2 \cdot 10^6$  eV) tritt der Paarbildungseffekt auf. Dabei tritt ein Photon mit dem Atomkern in Wechselwirkung und bildet ein Elektron und ein Positron (13).

Bei  $\gamma$ -Strahlung mit einer Energie von  $1,2 \cdot 10^6$  eV bis  $5 \cdot 10^5$  eV überwiegt der Compton-Effekt. Dabei schlägt ein  $\gamma$ -Photon mit der Energie  $h\nu_0$  ein Elektron aus dem Atom oder Molekül heraus. Das Elektron nimmt dabei die kinetische Energie  $E_e$  auf. Die Energie des gestreuten Photons ist um  $h\nu$  vermindert.

Energiebilanz :

$$E_e = \frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu_0 - h\nu \quad (12)$$

$m_e$ : Masse des Elektrons

Photonen mit geringer Energie ( $< 10^5$  eV) werden hauptsächlich durch den photoelektrischen Effekt absorbiert.

Energiebilanz :

$$E_e = h\nu - E_a \quad (12)$$

Die Totalabsorption  $\mu$  von  $\gamma$ -Strahlung setzt sich somit aus der Absorption durch den Paarbildungseffekt  $\mu_p$ , durch den Compton-Effekt  $\mu_c$  und durch den photoelektrischen Effekt  $\mu_{ph}$  zusammen. In Abb. 3 sind die partiellen linearen Absorptionskoeffizienten und der lineare Gesamtabsorptionskoeffizient für Aluminium in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt.

Die Wechselwirkung schneller Elektronen ( $\beta$ -Strahlung), die auch durch den Compton-Effekt entstehen, erfolgt durch Stöße (Stoßioni-

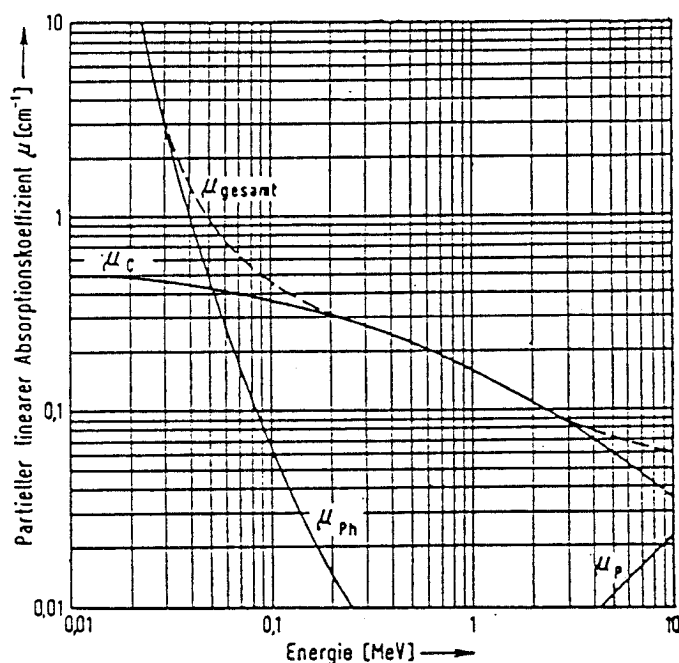


Abb. 3: Partielle lineare Absorptionskoeffizienten und linearer Gesamtabsorptionskoeffizient für Aluminium in Abhängigkeit von der  $\gamma$ -Energie

sation) und durch Abbremsung der Elektronen im Coulomb-Feld der Atomhülle unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung. Die oben beschriebenen physikalischen Effekte laufen in  $10^{-18}$  bis  $10^{-16}$  s ab. Die anschließenden physikochemischen und chemischen Prozesse verlaufen viel langsamer ( $10^{-14}$  bis  $10^{-12}$  s bzw.  $10^{-7}$  bis  $10^{-4}$  s). Diese Prozesse sind aber zu umfangreich, um in dieser Arbeit vollständig behandelt zu werden. Aus diesem Grund werden nur einige allgemeine Ausführungen zu Reaktionen bei organischen Systemen beschrieben und dann, in einem weiteren Abschnitt, mögliche Reaktionen der Modellsubstanzen beschrieben.

In organischen Systemen laufen bevorzugt radikalische und molekulare Reaktionen ab. Bei  $\gamma$ -Strahlung werden die radikalischen Reaktionen aufgrund der niedrigen Ionisationsdichte noch zusätzlich begünstigt. Ionische Prozesse spielen nur eine untergeordnete Rolle. Ihre Bedeutung nimmt aber in stark polaren Matrices und bei tiefen Temperaturen zu. Die von dem Molekül aufgenommene Energie führt häufig zur Dissoziation, aber auch gelegentlich zur Umlagerung des Moleküls

(zum Beispiel cis-Ethenderivate in trans-Ethenderivate). Die Spaltungswahrscheinlichkeit einer Bindung in Bezug auf andere Bindungen im Molekül ist näherungsweise um so größer, je geringer die Bindungsenergie ist. Eine große Rolle spielt dabei die Geschwindigkeit der intramolekularen und intermolekularen Energieverteilung. Dies ist der Grund, weshalb Verbindungen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen eine Schutzwirkung vor Radiolyse für die sie umgebende Matrix besitzen. Aufgrund der geringen Strahlungsempfindlichkeit von aromatischen Verbindungen finden sie Verwendung bei strahlungsbeständigen Werkstoffen und Schmiermitteln.

## 5.2 Radiolytische Zersetzung der Modellsubstanzen

### Tetrachlorkohlenstoff:

Aus dem primär gebildetem  $\text{CCl}_4^{+\bullet}$  entstehen  $\text{Cl}^\bullet$  und  $\text{CCl}_3^\bullet$  als Sekundärprodukte. In Gegenwart von Sauerstoff bilden sich  $\text{CCl}_3\text{O}_2^\bullet$ -Radikale. Cl-O-O $^\bullet$ -Radikale, die auf ein  $\text{Cl}^\bullet$ -Radikal hinweisen würden, können nicht nachgewiesen werden (14).

Bei der Bestrahlung von  $\text{CCl}_4$  in Gegenwart von Wasser wird die Bildung von HCl, HClO,  $\text{Cl}_2$  und Spuren von  $\text{COCl}_2$  beobachtet. Dabei kann jedoch nicht unterschieden werden, ob die Produkte durch die Radiolyse von Wasser mit anschließender Reaktion der entsprechenden Radiolyseprodukte mit Tetrachlormethan oder durch die Radiolyse von Tetrachlormethan mit den nachfolgenden Radikalreaktionen entstanden sind (15).

### Trichlorethen:

Bei der radiolytischen Zersetzung von Trichlorethen durch  $\gamma$ -Strahlen bei einer Dosisleistung von  $2,4 \cdot 10^5$  rad/h werden Chlorwasserstoff, Chlorethin, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Pentachlorethan, Hexachlorethan, 1,1,2,3,4,4-Hexachlorbutadien und verschiedene nicht genauer identifizierte Polymere gebildet. Bei diesen Reaktionen treten im Gegensatz zur Radiolyse von Tetrachlormethan sowohl Chloridionen als auch Chlorryadikale auf (16). In Wasser wird Trichlorethen vollständig zu HCl und  $\text{CO}_2$  neben Spuren von Ameisen- und Oxalsäure zersetzt (17).

**Tributylphosphat:**

Die radiolytische Zersetzung von Tributylphosphat wurde zumeist in den Systemen Tributylphosphat/Dodekan (oder Kerosin), Tributylphosphat/Salpetersäure und Tributylphosphat/Dodekan/Salpetersäure untersucht. Die Hauptprodukte der Radiolyse in diesen Systemen sind Mono- und Dibutylphosphat, Butanol und Butyraldehyd sowie verschiedene gesättigte, offenkettige Kohlenwasserstoffe (18). Wird reines Tributylphosphat radiolytisch zersetzt, so erhält man auch diese Produkte. Jedoch werden keine gesättigten Kohlenwasserstoffe kleiner  $C_4$  gefunden (19).

**Hexachlorcyclohexan (Lindan®):**

Bei Lindan® tritt bei  $\gamma$ -Bestrahlung Isomerisierung, Dechlorierung und Dehydrochlorierung auf. Als Abbauprodukte treten Pentachlorcyclohexan und Tetrachlorcyclohexen auf (20). Bei der Radiolyse in einer Lösung aus Wasser und Aceton sind wesentlich mehr Produkte identifiziert worden. Neben den organischen Produkten wird auch noch Salzsäure gefunden (21).

**Polyaromatische Kohlenwasserstoffe:**

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe sind relativ resistent gegenüber  $\gamma$ -Bestrahlung und werden zum Schutz vor radiolytischer Zersetzung von organischen Substanzen verwendet. Der Grund dieser Stabilität ist das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem, durch welches die aufgenommene Energie über das ganze Molekül verteilt werden kann. Werden jedoch durch die Radiolyse anderer organischer Substanzen Radikale gebildet, reagieren diese mit den polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (12). In Gegenwart von Sauerstoff können die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe zu alkylierten Produkten und zu Chinonen reagieren (22).

**Chlorierte aromatische Verbindungen:**

Chlorierte aromatische Verbindungen werden durch  $\gamma$ -Strahlung hauptsächlich dechloriert. In Wasser verläuft diese Reaktion unter Bildung von Salzsäure. Zum Beispiel findet man bei der Bestrahlung von

2,2'-Dichlorbiphenyl in Wasser Monochlorbiphenyl, Biphenyl, Salzsäure und ein nicht weiter identifiziertes unlösliches Produkt (21).

## 6 Methodischer Teil

### 6.1 Probenherstellung

#### 6.1.1 Herstellung der Probenkörper

Verwendete Waagen:

Oberschalenwaage: Sartorius 1518

Anzeigebereich: 500,000 g

Meßfehler:  $\pm 0,01$  g

Analysenwaage: Mettler H20T

Anzeigebereich: 160,00000 g

Meßfehler:  $\pm 0,00005$  g

Die organischen Modellsubstanzen, mit Ausnahme von OCDF und OCDD, wurden auf einer Analysenwaage in ein Becherglas eingewogen. Handelte es sich dabei um eine Flüssigkeit, wurde die entsprechende Menge Wasser im Becherglas vorgelegt. Dann wurde auf einer Oberschalenwaage eine bestimmte Menge Zement PZ 35 hinzugegeben. Handelte es sich bei der organischen Substanz um einen Feststoff, wurde zu der abgewogenen Menge in einem Becherglas auf einer Oberschalenwaage die entsprechende Menge Zement PZ 35 hinzugegeben und durch Rühren mit einem Spatel homogenisiert. Das Wasser wurde dann mit einer Meßpipette zugegeben. Das Gemisch wurde mit einem Spatel schnell gerührt, bis eine breiige, optisch homogen erscheinende Masse entstanden war. Diese wurde in Packard Probenfläschchen gefüllt und mit einem Schraubverschluß mit Aluminiumfolie als Dichtung verschlossen. Bei den Vorproben zur Untersuchung des Abbindevorgangs lag das Wasser/Zement-Verhältnis zwischen 0.47 und 0.25. Die zugegebene Menge organischer Substanz wurde zwischen 5 Gew.-% und 1 Gew.-%, bezogen auf die Zementmenge, variiert. Bei den weiteren Proben wurde ein konstantes Wasser/Zement-Verhältnis von 0.33 verwendet. Die Menge an organischer Substanz betrug 1, 0.5 und 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Zementmenge.

Die Substanzen OCDD und OCDF wurden zuerst in Hexan gelöst und eine

bestimmte Menge der jeweiligen Lösung in ein Packard-Probenfläschchen gegeben. Das Lösungsmittel wurde im Trockenschrank bei 50°C abgedampft. Danach wurden Zement und Wasser (Verhältnis 0,33) zugegeben und mit einem Rührer 5 min bei 200 U/min homogenisiert. Der Anteil an OCDD betrug 23,2 bzw. 11,6 ppm und an OCDF 38,9 bzw. 19,4 ppm, bezogen auf die Zementmenge.

Die genauen Mengen an organischer Substanz, Zement und Wasser sind in Tabelle 3 und 4 im Anhang A aufgeführt.

#### 6.1.2 Bestrahlung der Proben

Nachdem die Proben 20g bis 27g und 20h bis 27h nach 28 Tagen ausgehärtet waren, wurden die Probenfläschchen zerschlagen. Je zwei Proben, mit der gleichen Modellsubstanz dotiert, wurden in einen gasdichten Stahlbehälter gegeben. Ein Ventil am Stahlbehälter ermöglichte eine Gasprobenentnahme zur Untersuchung des Gasraums des Behälters nach der Bestrahlung. Die Proben wurden dann in einem Abklingbecken für bestrahlte Brennelemente eine Woche lang bestrahlt. Die aufgenommene  $\gamma$ -Gesamtdosis betrug  $4,2 \cdot 10^4$  Gy. Die OCDD- und OCDF-haltigen Proben wurden aus Zeitgründen nicht bestrahlt.



## 6.2 Probenvorbereitung

### 6.2.1 Zerkleinerung der Proben

Das Probenglas wurde mit einem Zellstofftuch umwickelt und dann das Glas mit einem Hammer zerschlagen. Die Probe wurde dann aus dem Zellstoff ausgewickelt und die restlichen Glassplitter vom Probenkörper abgewischt.

#### a) Zerkleinerung der Proben ohne Homogenisierung:

Die Probenkörper wurden zwischen zwei Metallplatten gelegt und zusammen mit diesen in Plastikfolie eingeschweißt. Die Probe wurde mit einem Hammer in kleinere Stücke zerschlagen. Von dieser grob zerkleinerten Probe wurden die kleinsten Stücke herausgesucht und in einem Mörser oder einer Planetenschnellmühle zu einem feinen Pulver gemahlen.

Proben, die Tetrachlormethan oder Trichlorethen enthielten, wurden vor der Grobzerkleinerung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die weitere Zerkleinerung erfolgte in einem Mörser unter flüssigem Stickstoff.

#### b) Zerkleinerung der Proben mit Homogenisierung:

Die Probenkörper wurden in einem unten verschlossenen Metallzylinder mit einer Höhe von ca. 30 cm und einem Durchmesser von ca. 15 cm mit einer Metallstange zerschlagen. Die zerkleinerte Probe wurde auf ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,6 mm gegeben. Der zurückbleibende Probenteil wurde auf die gleiche Art wie der Probenkörper zerkleinert. Dies wurde solange wiederholt, bis die ganze Probe aus Teilen kleiner 0,6 mm bestand. Mit Ausnahme der tetrachlormethan-, trichlorethen- und hexachlorcyclohexanhaltigen Proben wurden die zerkleinerten Proben, die den gleichen Anteil an organischer Substanz enthalten, vereinigt. Die Mischungen wurden dann 2 h auf einer Rollbank homogenisiert.

Eine Liste der erstellten Mischungen ist in Tabelle 5 im Anhang B aufgeführt. Die Proben, die mit Tetrachlormethan oder Trichlorethen dotiert waren, wurden unter flüssigem Stickstoff zerkleinert und gesiebt.

c) Probennahme an definierten Stellen des Probenkörpers:

Die Proben wurden in einem Metallzylinder eingespannt und der Zylinder mit einem Deckel verschlossen. Durch eine 6,5 mm Bohrung im Deckel wurde die Probe mit einem 6 mm Steinbohrer 1,5 cm tief angebohrt. Der entstehende Bohrstaub wurde in ein Packard-Glas gefüllt und durch Schütteln homogenisiert.

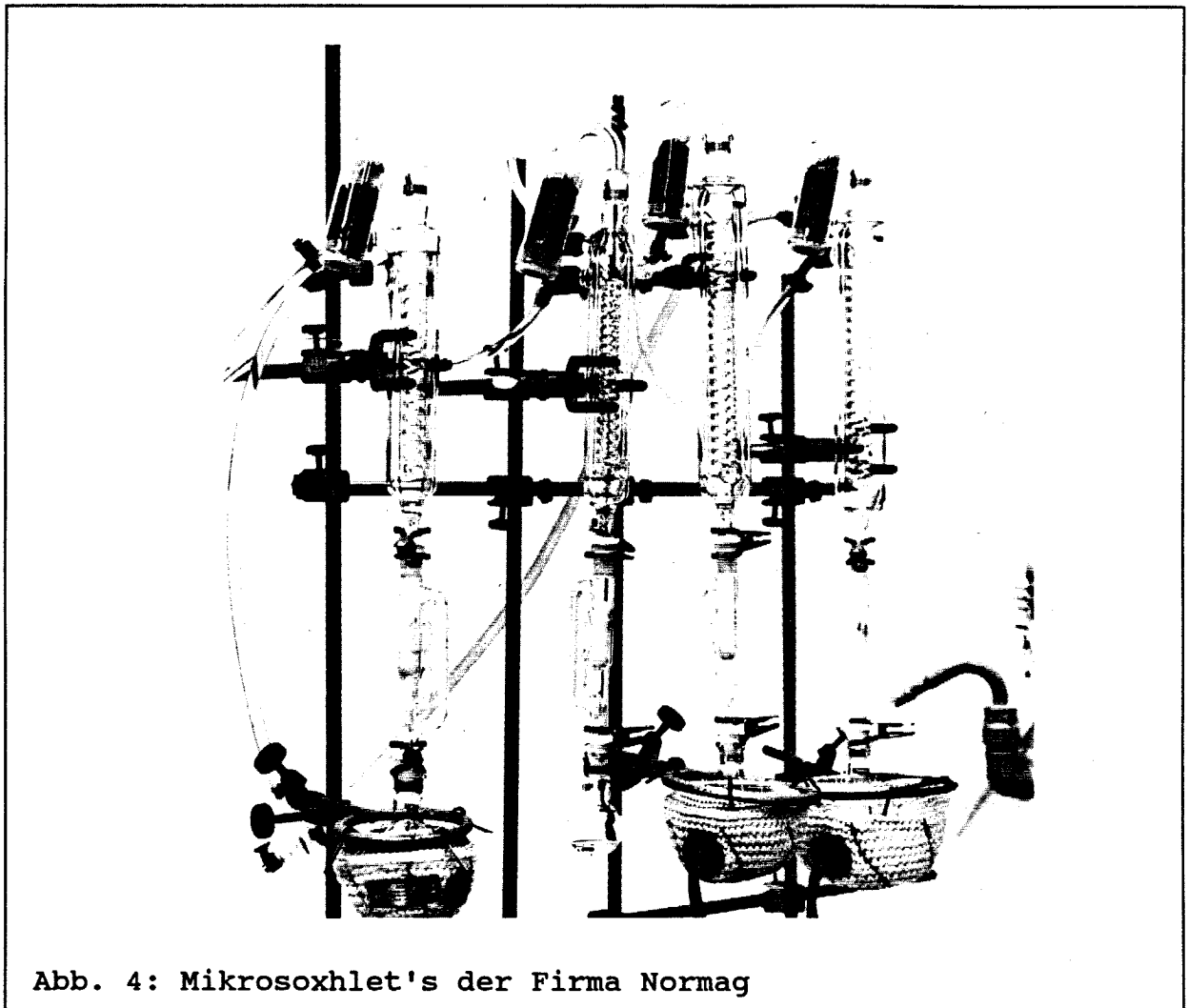
d) Zerkleinern der bestrahlten Proben :

Nachdem die Gasraumanalyse der bestrahlten Proben abgeschlossen war, wurde der Stahlbehälter aufgeschraubt und die Proben herausgenommen. Die Proben 20g bis 27g sowie die Probe 27h wurden dann, wie bereits in 6.2.1 b beschrieben, zerkleinert. Die Proben 20h bis 26h wurden nicht aufgearbeitet. Sie sind als Ersatzproben vorgesehen, die bei Bedarf untersucht werden können.

#### 6.2.2 Extraktion

Eine mit der Analysenwaage bestimmte Menge der gepulverten Zementprobe wurde in eine Extraktionshülse von 50 mm Höhe und 10 mm Durchmesser gegeben. Die Zementprobenmenge wurde dabei so gewählt, daß bei vollständiger Extraktion ca. 100 bis 1000 µg je Modellsubstanz im Extrakt wären. Die genaue Menge der extrahierten Zementproben ist in Tabelle 6 im Anhang C angegeben. Die Extraktionshülse wurde in einen Mikrosoxhlet der Firma Normag überführt (Abb. 4). Der Lösungsmittelkolben wurde mit 15 ml Lösungsmittel und 1 ml Standardlösung gefüllt. Für die Modellsubstanzen Tetrachlormethan und Trichlorethen wurde n-Pentan und für die anderen Substanzen n-Hexan als Lösungsmittel verwendet. Die Standardlösung für die OCDD- und OCDF-Extrakte enthielt 2,1 µg HCB pro ml n-Nonan. Für die anderen Modellsubstanzen wurde Dodekan als interner Standard verwendet. Die Konzentration betrug 1160 µg/ml.

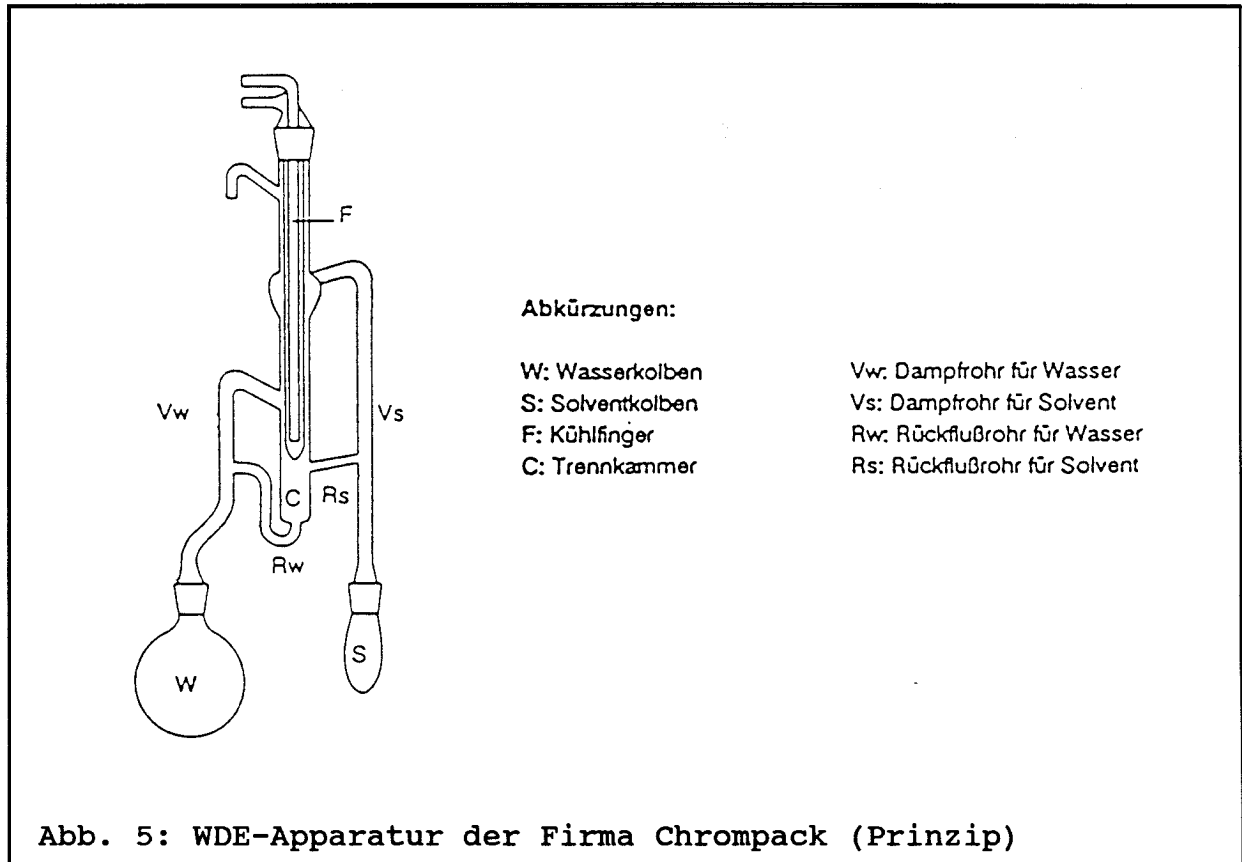
Nachdem die Zementprobe eine bestimmte Zeit extrahiert worden war, wurde die Extraktionslösung auf 20 ml verdünnt bzw. bei OCDD/OCDF-haltigen Proben das Hexan abdestilliert, so daß nur das n-Nonan aus der Standardlösung als Lösungsmittel zurückblieb.



Die Extraktionszeit und das Lösungsmittel der Proben sind in Tabelle 5 im Anhang C aufgeführt.

### 6.2.3 Wasserdampfdestillation/Extraktion (WDE)

Die WDE-Apparatur ist in Abb. 5 und 6 dargestellt.



Eine mit der Analysenwaage abgewogene Menge der pulverförmigen Zementprobe wird in den Wasserkolben W gegeben und mit ca. 50 ml Wasser aufgefüllt. Die Menge der Zementprobe ist in Tabelle 7 im Anhang C aufgeführt. In den Solventkolben S werden ca. 2 ml Hexan und 1 ml Hexanlösung mit 1160  $\mu\text{g/ml}$  Dodekan gegeben. Die Trennkammer wird so hoch mit Wasser gefüllt, daß es in den Wasserkolben zurückzulaufen beginnt. Anschließend wird langsam Hexan zugegeben, bis es die Kante des Lösungsmittelrücklaufes Rs erreicht hat. Nachdem der Kühlfinger wieder eingesetzt wurde, wird das Lösungsmittel zum Sieden gebracht. Die Badtemperatur soll dabei ca. 30°C oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittel liegen. Wenn das Lösungsmittel etwa 5 Minuten lang unter Rückfluß siedet, wird der Wasserkolben A auf ca. 150°C erhitzt. Die organischen Substanzen gelangen dadurch nach dem Prinzip der Wasserdampfdestillation in die Trennkammer S.

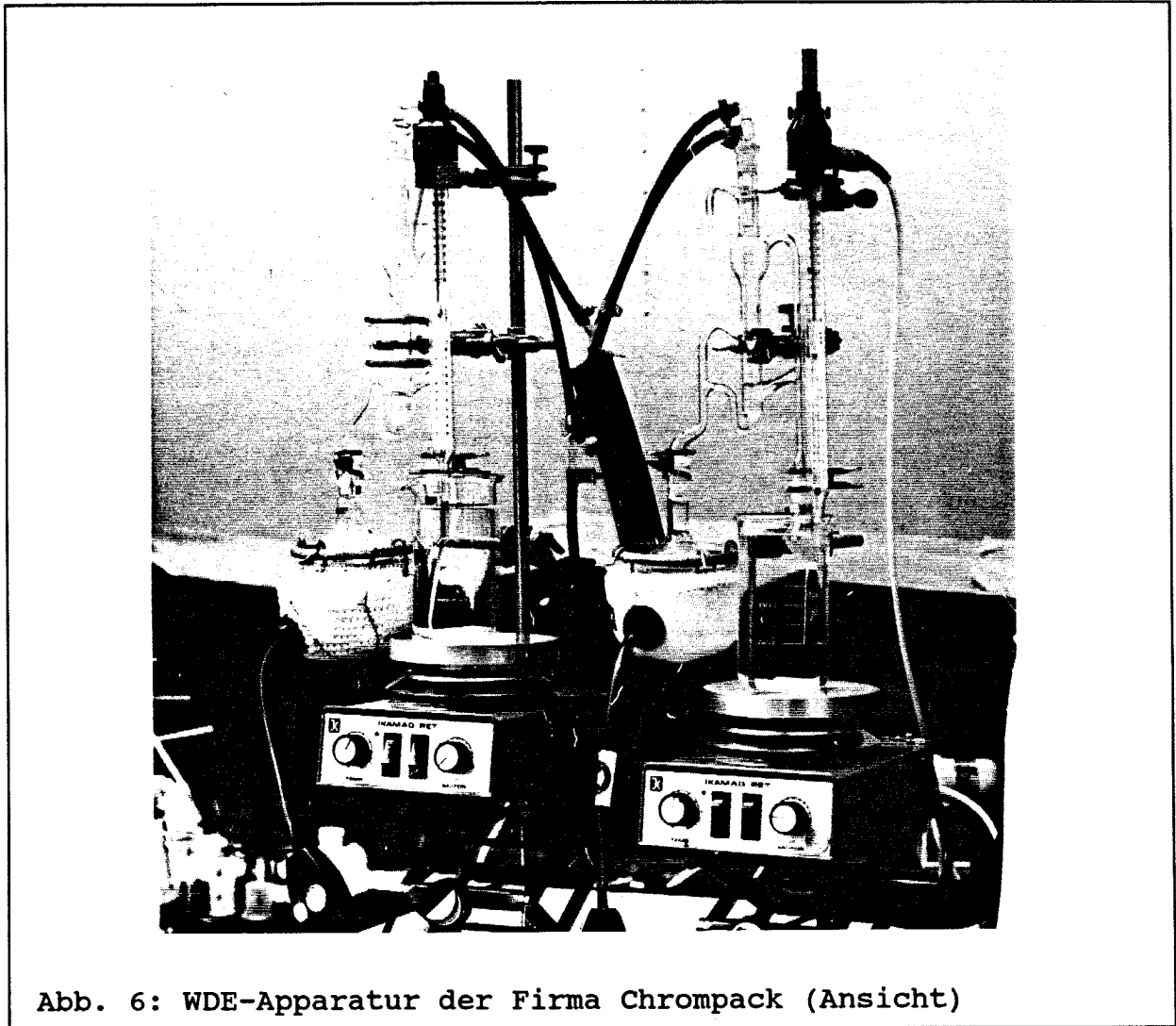


Abb. 6: WDE-Apparatur der Firma Chrompack (Ansicht)

Dort werden sie gleichzeitig kondensiert und vom Lösungsmittel aus der wässrigen Phase extrahiert. Wenn die Wasserdampfdestillation abgeschlossen ist, wird das Lösungsmittel noch 20 Minuten lang weiter gekocht, damit sich in der Trennkammer ein vollständiger Lösungsmittelaustausch vollzieht.

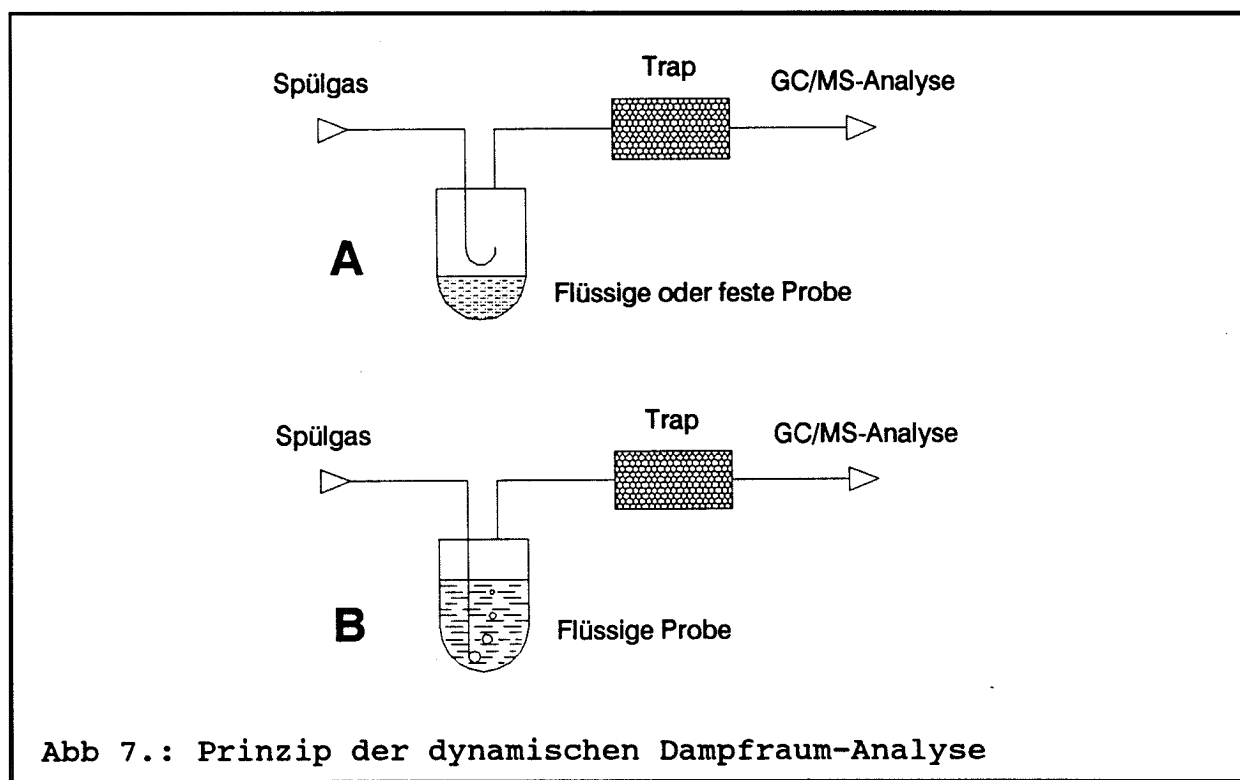
Die Wasserdampfdestillation-Extraktion wurde mit Zementproben durchgeführt, die die Modellsubstanzen Tributylphosphat, HCB, Pyren, Fluoranthene und Clophen® enthalten. Anschließend wurde die Extraktionslösung auf 20 ml verdünnt.

Die Wasserdampfdestillationszeit ist in Tabelle 7 im Anhang C aufgeführt.

#### 6.2.4 Dynamische Dampfraum-Analyse

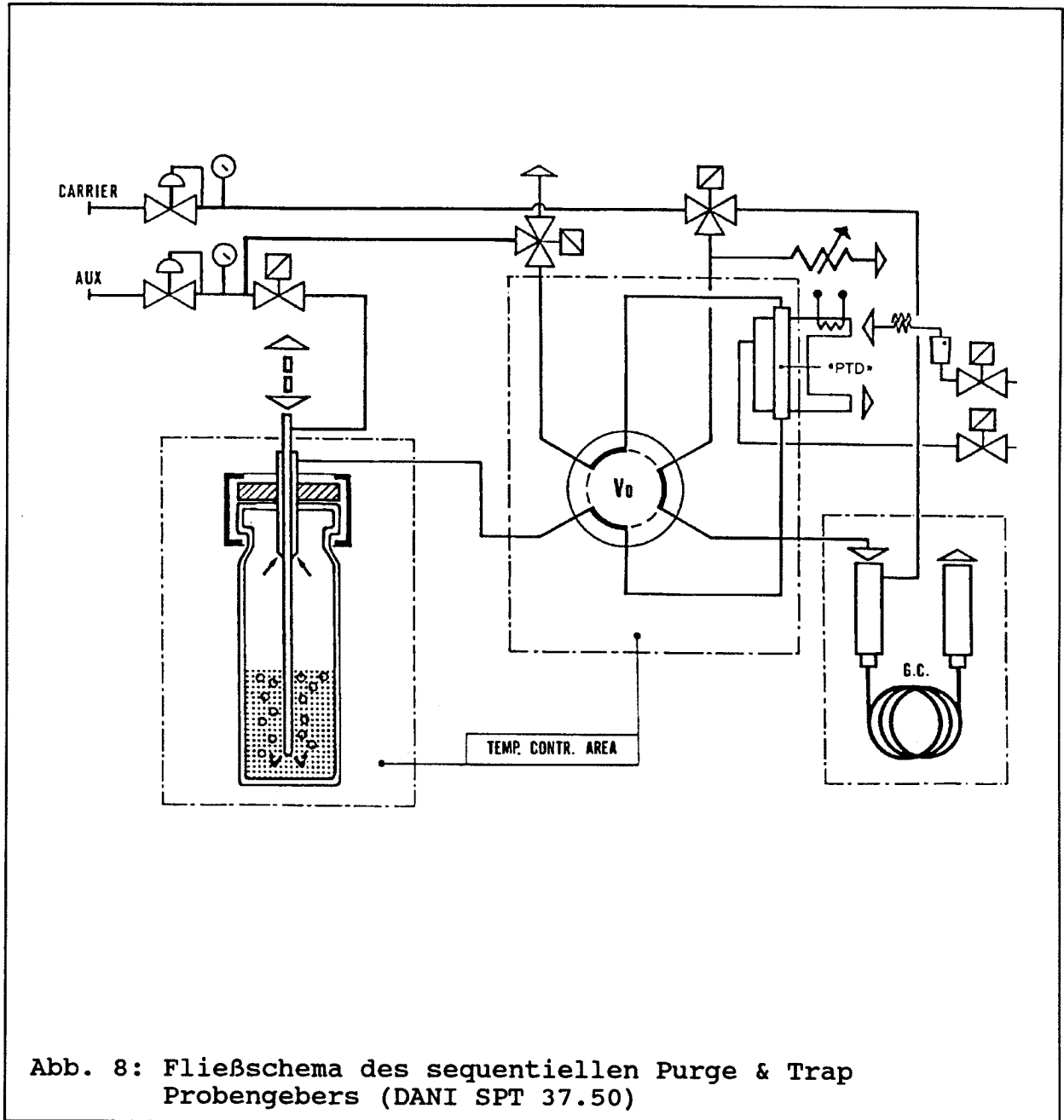
Für eine qualitative Schnellbestimmungsmethode von toxischen Inhaltsstoffen in einer Zementmatrix wird eine Kombination von "Purge & Trap" (Dynamische Headspace [Dampfraum-]Analyse, DHS) und Gaschromatographie-Massenspektrometriedkopplung (GC/MS) vorgeschlagen. Diese Kopplung wird nachfolgend mit "DHSGC/MS" abgekürzt.

Die matrixunabhängige dynamische Variante der HSGC kann im Hinblick auf die technische Durchführung in 2 Gruppen eingeteilt werden (Abb. 7) (23). Bei Methode A wird die Gasextraktion kontinuierlich "über" der Probe, d.h. im "Kopfraum" (Headspace) der Probe durchgeführt. Dieses Verfahren ist sowohl für feste als auch für flüssige Proben anwendbar. Bei Methode B dagegen wird das Spülgas unmittelbar durch die flüssige Probenmatrix geleitet. Man spricht hierbei auch von der Gasstripping-Methode.



Da es sich bei der vorgegebenen Aufgabenstellung um eine feste Probenmatrix handelte, wurde die Methode A angewendet.

Der verwendete dynamische Headspace "Purge & Trap" Probengeber (Abb. 8) erlaubt eine Anreicherung von flüchtigen, organischen Substanzen



aus Feststoffen und Flüssigkeiten auf einem Zwischenspeicher (Trap) mit Hilfe der kontinuierlichen Gasextraktion.

Dabei wird die Probe, flüssig oder fest, in eine 20 ml Glasampulle eingebracht, die mit einem gasdichten Septum verschlossen ist. Die Ampulle wird in ein Probenkarussell gestellt, das sich in einem temperierten Ölbad bewegt. Nach einer gewissen Inkubationszeit wird mit Hilfe eines Spül-/Injektionssystems das Stripgas (hier Helium) mit einer bestimmten Flußrate und Spüldauer durchgeleitet. Die

flüchtigen Bestandteile werden in einer Trap an einem Sorbens (hier Tenax TA) bei möglichst niedriger Temperatur fokussiert. Nach Ablauf der Extraktionszeit wird die Trap schnell aufgeheizt ( $> 1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), damit die absorbierten Komponenten als Probenpfropf in die Kapillarsäule des GC injiziert (hier gespült) werden. Die eluierten Komponenten erreichen dann über eine beheizte Transferline das beheizte Ionenvolumen des Massefilters, werden dort ionisiert und entsprechend ihrer Massenverteilung detektiert.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Dynamischen Dampfraum-Analyse ist hauptsächlich von den Arbeitsbedingungen, wie z.B. Ampullen- bzw. Badtemperatur, Traptemperatur, Purgeflußrate, Purgezeit abhängig. Daher ist eine exakte Einhaltung dieser Parameter für das Erreichen von korrekten Ergebnissen außerordentlich wichtig.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Anreicherungs-Methode liegt in der Matrixunabhängigkeit und der Möglichkeit, "off line" mit Hilfe des Zwischenspeichers (Trap), an jedem Ort eine Probenanreicherung vornehmen zu können.

Die Nachteile der dynamischen Methode liegen in den langen Analysenzeiten (hier 60 Minuten), da alle flüchtigen Bestandteile in den Zwischenspeicher überführt werden müssen, was ihre Verwendung für eine quantitative, automatisierte Routineanalytik deutlich einschränkt (24). Zu beachten sind auch die Memory-Effekte bei der Desorption der flüchtigen Komponenten aus dem Zwischenspeicher und damit die richtige Wahl der Sorbentien.

Zeitaufwendig sind ferner die notwendigen Versuche zur Bestimmung der Spülzeit, da von dieser die Konzentrationsverhältnisse (Peakverhältnisse) im Stripgas abhängen. So bevorzugt z.B. eine zu kurze Spülzeit die Überführung der leichtflüchtigen Komponenten (25). Für quantitative Analysen müssen daher die Durchbruchzeiten für jede zu analysierende Komponente bekannt sein, was mit relativ hohem Zeitaufwand durch Modellstudien ermittelt werden muß (26). Der zeitliche Rahmen dieser Arbeit ließ dies nicht mehr zu.



### 6.3 Analysen

#### 6.3.1 Analyse der Gasphase der bestrahlten Proben

Der Gasraum der Bestrahlungsbehälter wurde nach der Bestrahlung mit Gaschromatographen des Typs "SiCHROMAT 2" der Firma Siemens untersucht.

Gaschromatograph zur Bestimmung der Luftbestandteile, Wasserstoff und Methan mit einer Nachweisgrenze von ca. 500 vpm:

Säulen: 2,5 m Porapak Q als Vorsäule, Durchmesser 1/8",  
5 m Molsieb 5 A als Hauptsäule, Durchmesser 1/8"

Probenaufgabe: Volumen 1 ml (über Gasdosierschleife)

Ofentemperatur: 1. Ofen: 80°C, 2. Ofen: 60°C isotherm

Detektor 1: WLD (hinter Vorsäule)

Detektor 2: WLD (hinter Hauptsäule),

Trärgas: Argon

Druck Säule 1: 2,5 bar

Druck Säule 2: 2,0 bar

Gaschromatograph zur Bestimmung von niedrigen, aliphatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (bis C<sub>4</sub>):

Säulen: 10 m Poraplot Q-Kapillarsäule als Vorsäule,  
Innerer Durchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 10 µm;  
25 m Molsieb 5A PLOT-Kapillarsäule als Hauptsäule  
Innerer Durchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 30 µm

Probenaufgabe: Volumen 1 ml (über Gasdosierschleife)

Ofentemperatur: a) 1. Ofen: 70°C, 2. Ofen: 30°C isotherm  
b) 1. Ofen: 150°C, 2. Ofen: 30°C isotherm

Detektor 1: WLD (hinter Vorsäule)

Detektor 2: WLD (hinter Hauptsäule)

Trärgas: Helium

Druck Säule 1: 2,2 bar

Druck Säule 2: 2,0 bar

Die Gaschromatogramme sind in den Abb. 34 bis 42 im Anhang D abgebildet.

### 6.3.2 Qualitative Analyse der bestrahlten und unbestrahlten Proben

Zur qualitativen Analyse der Proben wurden folgende Geräte verwendet :

Gaschromatograph "SiCHROMAT 1" der Firma Siemens

Säule: 30 m DB 1 Kapillarsäule mit Methylsilikon als stationärer Phase,

Innerer Durchmesser: 0,32 mm,

Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$

Probenaufgabe: PTV - Probenaufgabesystem der Firma Siemens

a) Modellsubstanzen TBP, HCB, HCH, PYR., FLU. und CLO.:

3  $\mu\text{l}$  Probe in Hexan als Lösungsmittel;

1 min PTV 60°C, Aufheizen des PTV auf 250°C,

nach 4 min Abkühlen des PTV auf 60°C;

Splitöffnungszeit 1 min.

b) Modellsubstanzen TCM und TCE:

0,5  $\mu\text{l}$  Probe in Pentan als Lösungsmittel;

PTV 250°C, splitlos.

c) Modellsubstanzen OCDD und OCDF:

1  $\mu\text{l}$  Probe in Nonan als Lösungsmittel;

PTV umgebaut als On-Column Injektor.

Temp.-Programm: a) Modellsubstanzen TCE, TCM, TBP, HCB, HCH, PYR., FLU. und CLO.:

4 min isotherm bei 30°C, 30 - 280°C mit 10°C pro min, 5 min isotherm bei 280°C.

b) Modellsubstanzen OCDD und OCDF:

4 min isotherm bei 30°C, ballistisch aufheizen auf 220°C, 2 min isotherm bei 220°C, 220 bis 280°C mit 2°C pro min, 10 min isotherm bei 280°C.

Trägergas: Helium

Druck: 0,8 bar

Detektor: Ion Trap Massenspektrometer "ITD 800" der Firma Finnigan MAT (Abb. 9), mit dem GC über eine flexible Transferline gekoppelt.

## Interfacetemperatur

GC - MS: 280°C

## Temperatur

der Ionenquelle: 200°C

Scan-Bereich: 50 - 500 u, Einheitsmassenauflösung über den gesamten Massenbereich.

## Scan-

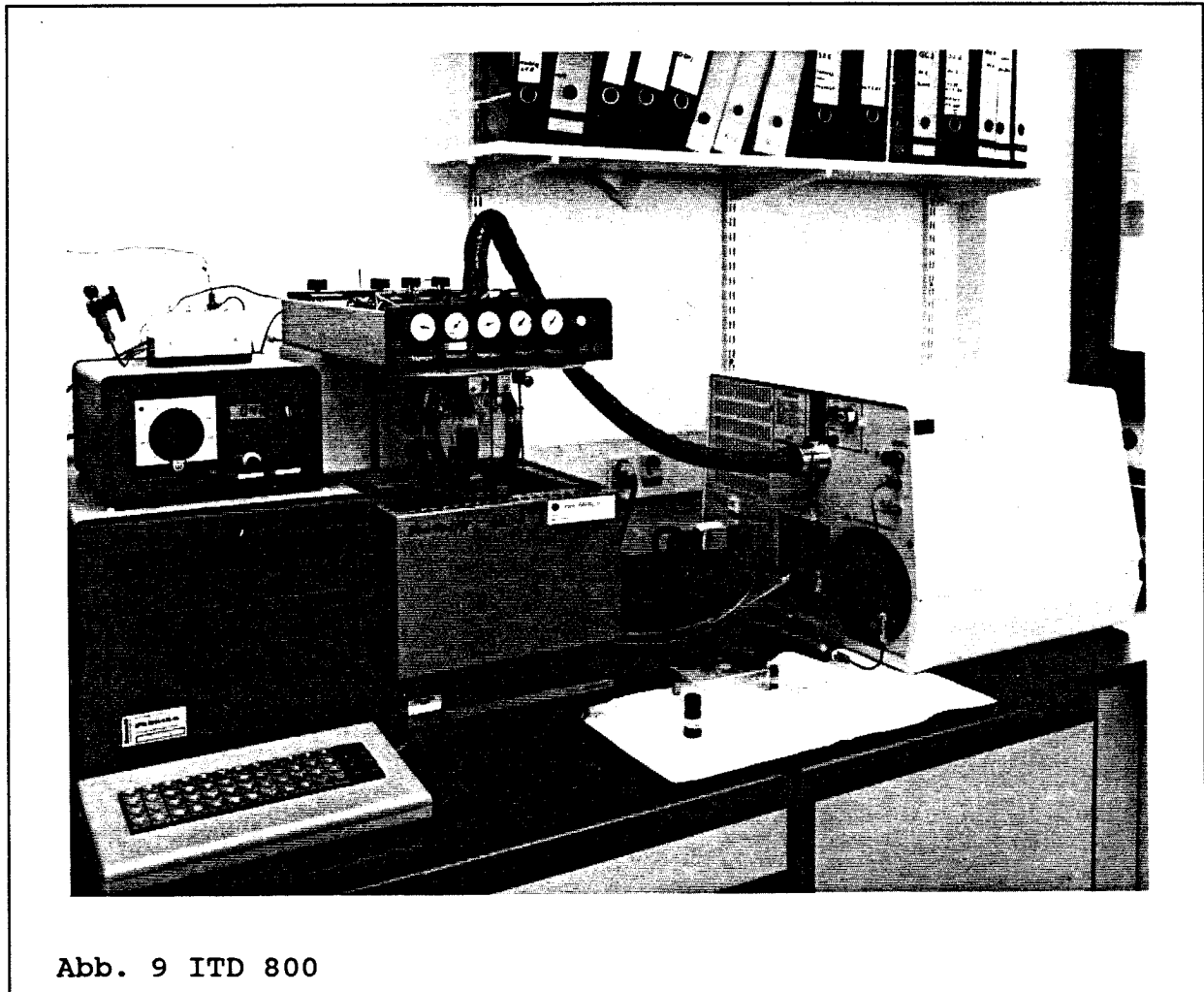
Geschwindigkeit: 1 Scan pro Sekunde

## Elektronenstoß-

Ionisation: 70 eV

## Arbeitsweise des ITD 800:

Bei dem Ion Trap Detektor ist die Arbeitsweise in eine Ionisierungs- und eine Scanphase unterteilt. Während der Ionisierungsphase werden die Substanzmoleküle, die aus dem Gaschromatographen über die Transferleitung in den Detektor gelangen, durch Elektronenbeschuss ionisiert. Die so gebildeten geladenen Molekülfragmente werden mit Hilfe eines in einer Ringelektrode erzeugten HF-Feldes gespeichert. In der Scanphase wird das HF-Feld verändert und die Ionen nach ihren Massen getrennt auf einen Multiplier abgelenkt. Jede Sekunde findet ein solcher Scan statt. Aus den zahlreichen Massenspektren wird dann über die Gesamtintensität der Ionen ein sogenanntes Totalionenstromchromatogramm erstellt. Zur Identifizierung der Substanzen kann neben der Retentionszeit wie bei der normalen Gaschromatographie nun auch das Massenspektrum der Substanz herangezogen werden. Zur Unterstützung bei der Interpretation der Massenspektren ist eine NBS-Spektrenbibliothek mit 42000 Vergleichssubstanzen vorhanden. Mit den oben beschriebenen Geräten wurden die Proben P20bE1 bis P27bE1, R20gE1 bis 27gE1, R27hE1, P22bW1 bis P27bW1, R22gW1 bis R27gW1 und R27hW1 qualitativ untersucht. Die Gaschromatogramme und zugehörigen Massenspektren sind im Anhang D abgebildet.



### 6.3.3 Quantitative Analyse der unbestrahlten Proben mit den Modellsubstanzen Tributylphosphat, Hexachlorbenzol, Fluoranthen, Pyren und Trichlorbenzol.

Die quantitativen Bestimmungen der unbestrahlten Proben wurden mit einem GC/MS-System bestehend aus einem Gaschromatographen Typ "Si-CHROMAT 2" der Firma Siemens und einem Quadrupol-Tischmassenspektrometer "INCOS 50" (Abb. 10) der Firma Finnigan MAT durchgeführt.

Säule: 60 m DB 5 Kapillarsäule mit 95% Dimethyl-(5)-diphenylpolysilikon als stationäre Phase.

Innerer Durchmesser: 0,32 mm

Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$ .

Probenaufgabe: On Column Probeaufgabesystem OCI 3 der Firma SGE, 5  $\mu\text{l}$  Probenvolumen

Temperaturprogramm: 4 min isotherm bei 30°C, 30 - 280°C mit 10°C pro min, 5 min isotherm bei 280°C

Trägergas: Helium

Druck: 1 bar

Detektor: INCOS 50 gekoppelt mit dem Gaschromatographen über eine starre Transferline.

Interfacetemperatur  
GC - MS: 280°C

Temperatur  
der Ionenquelle: 200°C

Scan-Bereich: siehe MID-Descriptor W7 (Abb. 12)

Scan-  
Geschwindigkeit: siehe MID-Descriptor W7 (Abb. 12)

Elektronenstoß-  
Ionisation: 70 eV

Arbeitsweise des INCOS 50 :

Die in das Ionenvolumen eintretenden Probenmoleküle werden mit Elektronen bombardiert. Dadurch entstehen aus den Molekülen Radikalkationen, die wiederum in Fragmentationen zerfallen. Die Ionen durchlaufen ein sog. Quadrupolmassenfilter, das zu einem bestimmten Zeitpunkt immer nur Ionen der gleichen Masse passieren läßt. Durch

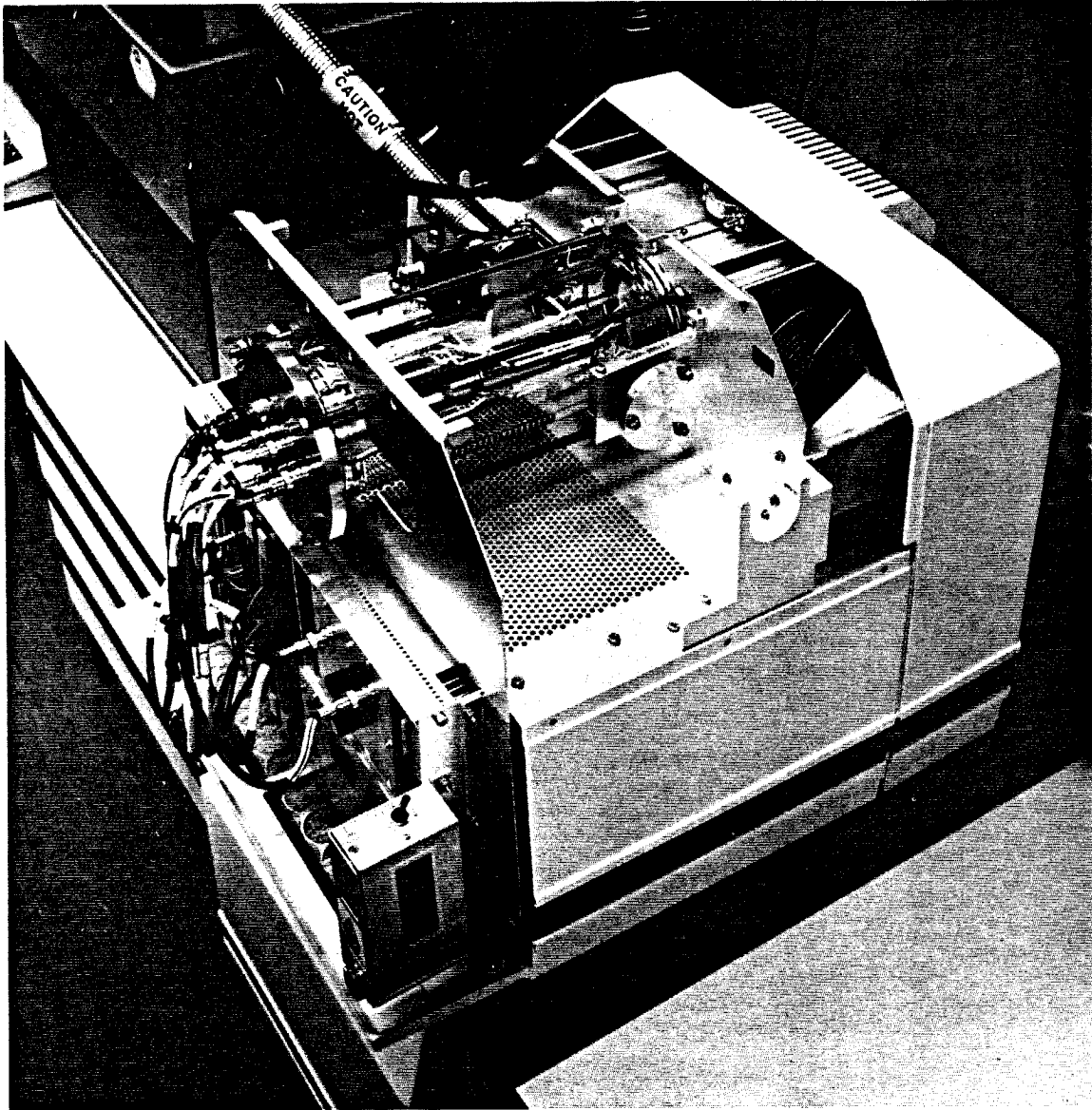
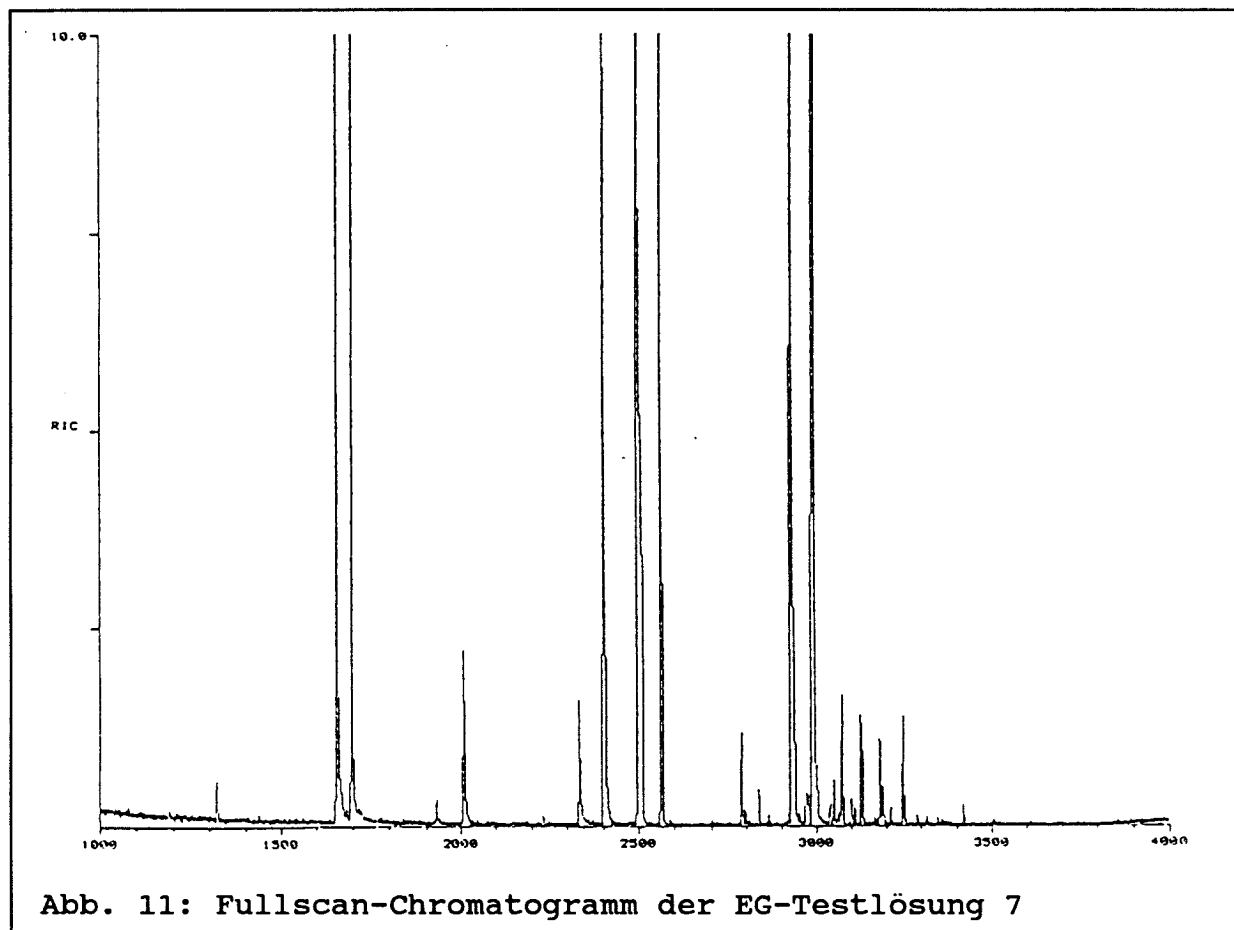
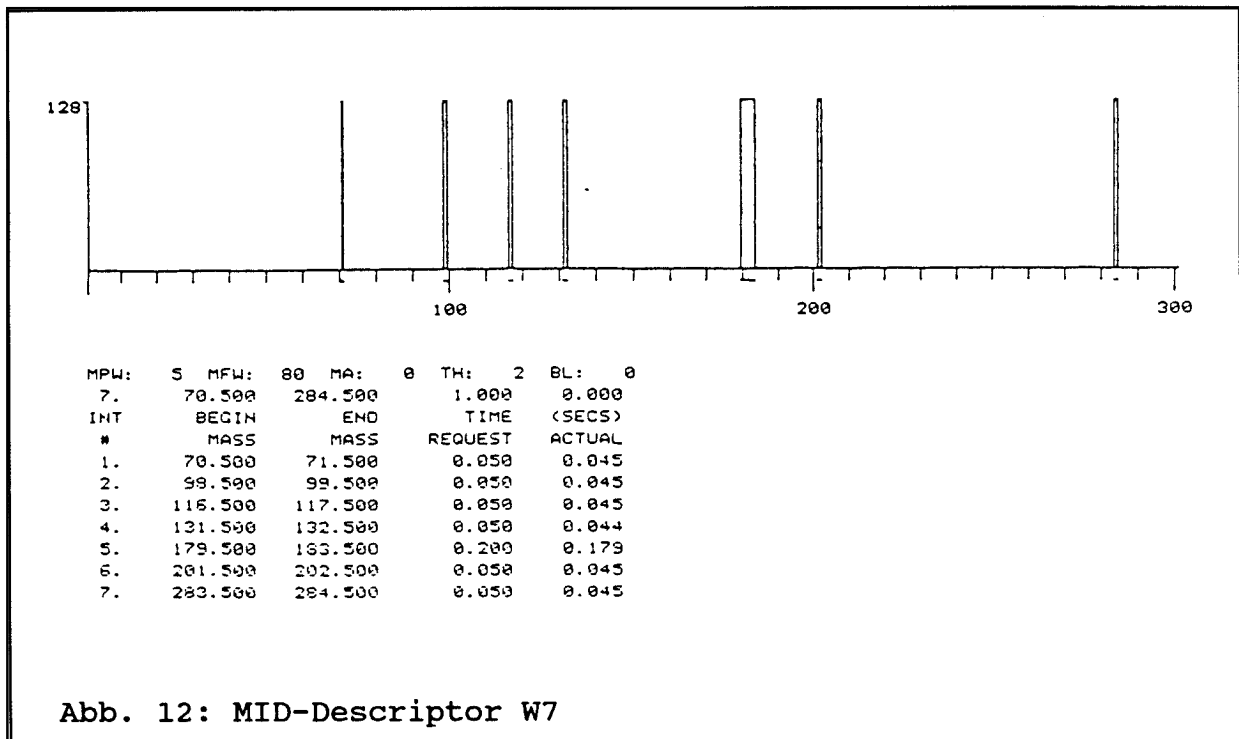


Abb. 10: INCOS 50

Variation der am Quadrupol angelegten Spannung kann eine andere Masse das Massenfilter passieren. Ein Massenscan von 50 bis 500 u erfolgt in einer Sekunde. Die Ionen treffen hinter dem Massenfilter auf einen Sekundärelektronenvervielfacher. Dessen Meßsignal wird nach entsprechender elektronischer Aufarbeitung von einem Computer registriert und weiterverarbeitet.



Für die Quantifizierung wurde auf der Basis einer qualitativen Messung im Fullscanbetrieb (Abb. 11) einer Testlösung, die alle Modellsubstanzen enthielt, ein MID-Descriptor (Abb. 12) (Multiple Ion Detection) entwickelt.



Für die zu untersuchenden Komponenten wurden entsprechende selektive Einzelmassen bzw. Massenbereiche ausgewählt. Dadurch konnte die Empfindlichkeit deutlich gesteigert werden. Vor allem konnten aber PAK's in Gegenwart von Clophen® nachgewiesen werden, ohne daß es zu Störungen bei der Quantifizierung führte. Dafür mußte jedoch auf eine Quantifizierung der PCB's verzichtet werden. Clophen®, eine Mischung aus vielen verschiedenen PCB's und Trichlorbenzol, wurde statt dessen anhand des Trichlorbenzols quantifiziert.

Die Quantifizierung wurde mit selbst hergestellten Eichmischungen verschiedener Konzentrationen (5 ng/µl, 10 ng/µl und 25 ng/µl je Komponente) und Dodekan als internem Standard durchgeführt. Um die Lösungen herzustellen, wurden die entsprechenden Substanzen mit der Analysenwaage in einen Meßkolben eingewogen und mit Hexan bzw. für Tetrachlormethan mit Pentan in mehreren Schritten verdünnt, bis die oben angegebenen Konzentrationen vorlagen. Mit Hilfe der INCOS-Software wurde eine Quantifizierungsprozedur erstellt, die es erlaubte, eine Multikomponentenanalyse durchzuführen. Dazu wurde eine eigene Spektrenbibliothek bzw. Datenbank eingerichtet, die für jede zu bestimmende Analysensubstanz und den Standard einen Datensatz enthält, der neben dem Namen die Retentionszeit, den bezogenen Stan-



dard, die Quantifizierungsmasse und das Referenzspektrum enthält. Basierend auf diesen Daten wird, unter Verwendung der Quantifizierungsprozedur, in einem festgelegten Zeitfenster um die geeichte Retentionszeit und Massenzahl, der entsprechende Substanzpeak isoliert und integriert. Die entsprechenden Daten werden in einem "Quanreport" abgelegt und zur Erstellung der Kalibriergeraden (Abb. 13) in sogenannte Responselisten eingetragen.

Der Responsefaktor ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$RF_x = ( A_x * M_{std} ) / ( A_{std} * M_{xe} )$$

$RF_x$ : Responsefaktor

$A_x$ : Fläche der Substanz x

$A_{std}$ : Fläche des inneren Standards

$M_{xe}$ : Menge der Substanz x in der Eichlösung

$M_{std}$ : Menge des inneren Standards

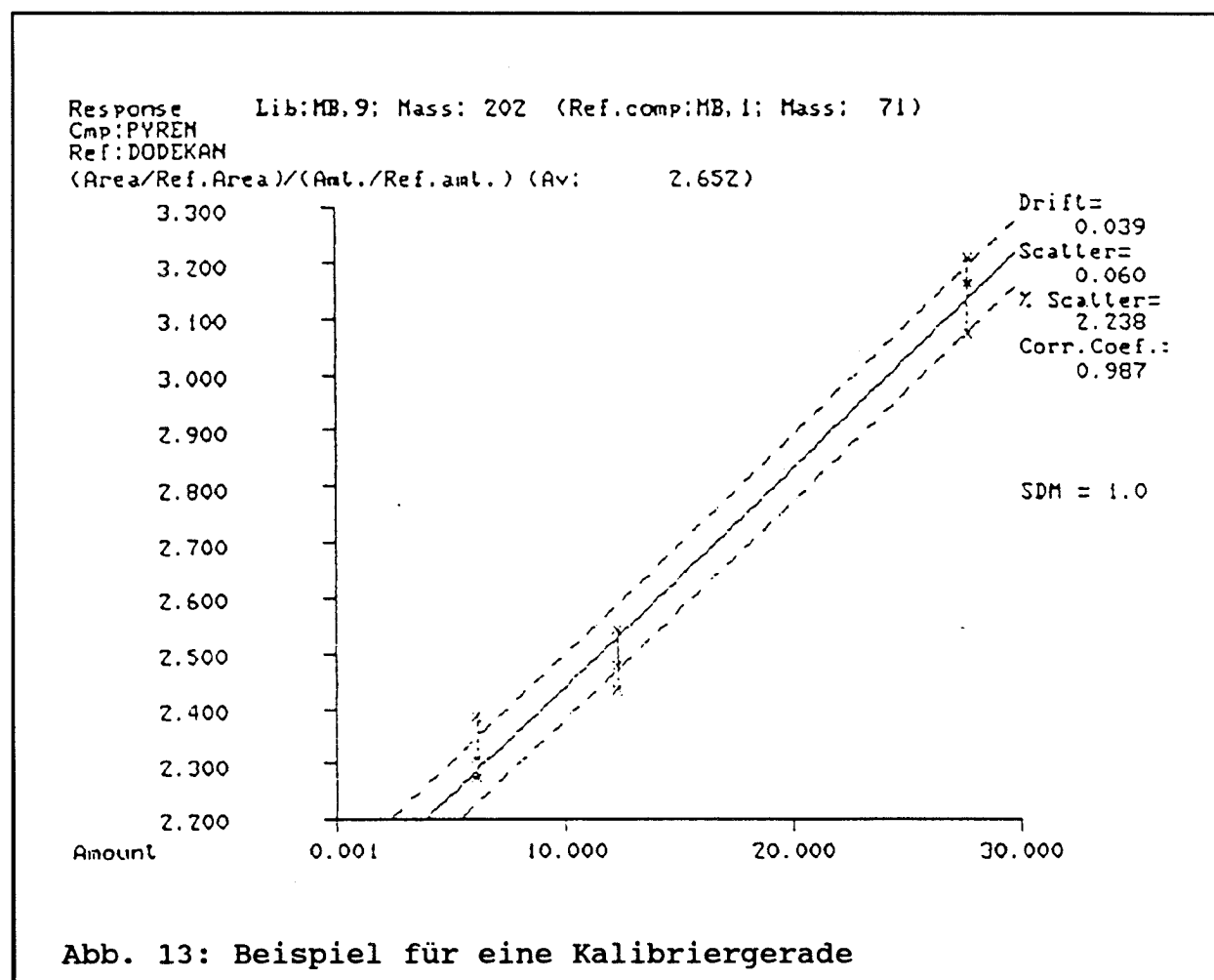


Abb. 13: Beispiel für eine Kalibriergerade

Die Quantifizierung unbekannter Substanzmengen erfolgt in der gleichen Weise. Die ermittelten Peakflächen werden unter Einbeziehung der Kalibrierung in den jeweiligen Substanzgehalt umgerechnet und in einem Quanreport aufgelistet.

Die Substanzmenge berechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$M_x = ( A_x * M_{std} ) / ( A_{std} * RF_x )$$

|                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| RF <sub>x</sub> :  | Responsefaktor               |
| A <sub>x</sub> :   | Fläche der Substanz x        |
| A <sub>std</sub> : | Fläche des inneren Standards |
| M <sub>x</sub> :   | Menge der Substanz x         |
| M <sub>std</sub> : | Menge des inneren Standards  |

Um die Menge I der Substanz x im Probenextrakt in ng/μl = mg/ml zu erhalten, muß die Menge M<sub>x</sub> noch mit 20 multipliziert werden, weil die Extrakte auf 20 ml verdünnt wurden.

Die Quantifizierungsergebnisse sind in Tabelle 8 im Anhang E aufgelistet. Zusätzlich sind dort Wiederfindungsraten aufgeführt, die wie folgt berechnet wurden :

$$WR\% = ( I / S ) * 100$$

|      |                                                                                              |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| WR%: | Wiederfindungsrate                                                                           |
| I:   | Menge der organischen Substanz, die im Extrakt gefunden wurde.                               |
| S:   | Menge an organischer Substanz in μg, die sich in der untersuchten Probenmenge befinden soll. |

#### 6.3.4 Quantitative Analyse der OCDD- und OCDF-haltigen Proben

Für diese quantitativen Analysen wurden die gleichen Geräte wie unter 6.3.2 verwendet. Bis auf einen geänderten Scan-Bereich wurden auch die gleichen GC-MS-Parameter benutzt.

Scan-Bereich: 282 - 287 u

440 - 464 u

Die Quantifizierung erfolgte dann wie für das INCOS-50-System beschrieben.

#### 6.3.5 Quantifizierung einzelner PCB-Isomere

Die Messungen wurden wie die qualitativen Analysen, siehe Kapitel 6.3.2, durchgeführt. Die Zuordnung der Isomeren erfolgte durch eine Vergleichsmessung einer Standard-PCB-Mischung, die die Isomeren PCB-28 (2,4,4'-Trichlorbiphenyl), PCB-52 (2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl), PCB-101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl), PCB-138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl), PCB-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl) und PCB-180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl) enthielt. Die Quantifizierung wurde mit den PCB's 52, 101 und 153 durchgeführt. Die Identifizierung dieser Isomeren erfolgte durch das Massenspektrum und die Retentionszeit. Als Bezugspunkt für die Quantifizierung wurde das TCB gewählt. Es wurde die Fläche der GC-Peaks aus den Basismassen der entsprechenden Substanzen rekonstruiert und durch eine automatische Integrationsroutine bestimmt. Zuerst wurde das Verhältnis des TCB-Peaks zu den drei PCB-Peaks in Eichlösungen mit bekanntem Clophen®-Gehalt ermittelt. Ebenso wurde mit den zu untersuchenden Lösungen verfahren. Dann wurde der Quotient aus den Flächenverhältnissen der drei PCB-Isomeren zu TCB in den Eichlösungen und den Probenlösungen gebildet. Dies ergibt einen Multiplikationsfaktor für die Clophen®-Menge (quantifiziert auf der Basis TCB), die mit der Quantifizierungsprozedur in Kapitel 6.3.3 ermittelt wurde. Man erhält durch diese Multiplikation eine Clophen®-Menge auf der Basis der drei PCB-Isomeren 53, 101 und 153. Teilt man die so berechnete Clophen®-Menge durch die Sollmenge an Clophen®, erhält man die Wiederfindungsraten für die drei PCB-Isomeren.

### 6.3.6 Fehlerabschätzung

Die Wiederfindungsrate ist als Quotient aus der Sollmenge und der gefundenen Menge definiert. Der relative Fehler der Wiederfindungsrate ergibt sich aus der Summe der relativen Fehler der Sollmenge  $S$  und der gefundenen Menge  $I$ .

$$| \Delta \text{WR\%} / \text{WR\%} | = | \Delta I / I | + | \Delta S / S |$$

Die Sollmenge  $S$  ist der Quotient aus der Einwaage der organischen Substanz und dem Gewicht des Probenkörpers. Der relative Fehler der Sollmenge ergibt sich somit aus der Summe des Fehler der Einwaage der organischen Substanz und des Fehlers, mit dem das Gewicht des Probenkörpers behaftet ist.

$$S = M_{\text{Org.S.}} / M_{\text{Probe}}$$

$$| \Delta S / S | = | \Delta M_{\text{Org.S.}} / M_{\text{Org.S.}} | + | \Delta M_{\text{Probe}} / M_{\text{Probe}} |$$

Die Menge der organischen Substanzen, außer der OCDD- und OCDF-Menge, wurde mit einer Analysenwaage ermittelt, deren absoluter Fehler mit  $\pm 0.05$  mg angegeben war. OCDD bzw. OCDF wurden in 50 ml Hexan gelöst. Die Substanzmengen betrugen  $2,322 \pm 0,05$  bzw.  $3,84 \pm 0,05$  mg. Der relative Fehler des Meßkolbens ist mit 0,12 % angegeben. Die Pipetten, mit der die Lösungen in die Packard-Gläser abgefüllt wurden, hatten einen relativen Fehler von 0,2 % (10 ml Pipette) bzw. 0,33% (6 ml Pipette).

Der Zement (30 g bzw. 20 g für OCDD/OCDF-haltige Proben) und das Wasser (9,9 g bzw. 6,6 g für OCDD/OCDF-haltige Proben) wurden auf einer Oberschalenwaage mit einem absoluten Fehler von  $\pm 0,01$  g abgewogen. Damit ergibt sich für den relativen Fehler der Sollmenge:

|                                         |        |
|-----------------------------------------|--------|
| Proben mit 300 mg organischer Substanz: | 0,07 % |
| Proben mit 150 mg organischer Substanz: | 0,08 % |
| Proben mit 30 mg organischer Substanz:  | 0,22 % |
| Proben mit 30 ppm OCDF:                 | 1,62 % |
| Proben mit 15 ppm OCDF:                 | 1,75 % |
| Proben mit 17,5 ppm OCDD:               | 2,48 % |
| Proben mit 8,5 ppm OCDD:                | 2,61 % |

Der relative Fehler der bestimmten Menge I ist gleich dem relativen Fehler der Quantifizierungsmenge  $M_x$ . Der Wert  $M_x$  wird aus den Größen  $RF_x$  (Responsefaktor),  $A_x$  (Fläche der Substanz x),  $A_{std}$  (Fläche des inneren Standards) und  $M_{std}$  (Menge des inneren Standards) berechnet. Damit ergibt sich :

$$\left| \Delta M_x / M_x \right| = \left| \Delta M_{std} / M_{std} \right| + \left| \Delta RF_x / RF_x \right| + \left| \Delta A_x / A_x \right| + \left| \Delta A_{std} / A_{std} \right|$$

Zur Herstellung der Dodekanlösung, die als innerer Standard außer bei OCDD- und OCDF-haltigen Proben verwendet wurde, wurden 1,46 g Dodekan auf der Analysenwaage eingewogen und in zwei Schritten mit Hexan bzw. Pentan auf 1168 µg/ml verdünnt. Die verwendeten Meßkolben hatten einen relativen Fehler von 0,2 % und die verwendete Eppendorfpipette von 0,6 %. Damit ergibt sich für  $\left| \Delta M_{std} / M_{std} \right|$  ein Wert von 1,2 %. Der Einwaagefehler kann vernachlässigt werden. Als Standard für die OCDD- und OCDF-haltigen Proben wurde eine Lösung von  $21 \pm 0,05$  mg HCB in 100 ml n-Nonan als Stammlösung verwendet. Für die Eichlösungen wurde diese Lösung dann noch einmal um den Faktor 10 verdünnt und je 1 ml dieser Lösung zu 9 ml Eichlösung gegeben. Die Meßkolben haben einen Fehler von 0,2 % und die verwendeten Eppendorfpipetten einen Fehler von 0,6 %. Somit ergibt sich für die HCB-Menge in den Eichlösungen ein Fehler von 1,8 %. Für die Extraktionen wurde die HCB-Stammlösung um den Faktor 100 verdünnt. Von dieser Lösung wurde dann 1 ml in den Lösungsmittelkolben der Soxhlet-Apparatur gegeben. Der verwendete Meßkolben hat einen Fehler von 0,12 % und die verwendeten Eppendorfpipetten einen Fehler von 0,6%. Für die HCB-Konzentration in den Proben ergibt sich somit ein Fehler von 1,6 %.

Um den relativen Fehler des Responsefaktors zu bestimmen, müssen die relativen Fehler der Größen  $A_x$  (Fläche der Substanz x),  $A_{std}$  (Fläche des inneren Standards),  $M_{xe}$  (Menge der Substanz x in der Eichlösung),  $M_{std}$  (Menge des inneren Standards) addiert werden.

Der relative Fehler der Menge der organischen Substanz in der Eichlösung ist, mit Ausnahme der OCDD- und OCDF-haltigen Eichlösungen, auf die Verdünnung zurückzuführen. Da drei Verdünnungsschritte notwendig waren, die jeweils mit 0,6% Fehler behaftet sind, ergibt sich

für  $|\Delta M_{xe} / M_{xe}|$  ein Wert von 0,018 bzw. 1,8 %. Auch hier kann der Einwaagefehler vernachlässigt werden. Bei den OCDD- und OCDF-Eichlösungen wurden  $0,82 \pm 0,05$  bzw.  $0,79 \pm 0,05$  mg Substanz in einen  $100 \pm 0,12$  ml Meßkolben eingewogen. Daraus ergibt sich für die Konzentration dieser Substanzen ein Fehler von 6,2 bzw 6,4 %. Von diesen Lösungen wurde eine bestimmte Menge mit Eppendorfpipetten, die einen relativen Fehler von 0,6 % besitzen, in 10 ml Meßkolben mit einem Fehler von 0,2 % gegeben. Somit ergibt sich für die Konzentration des OCDD in den Eichlösungen ein Fehler von 7 % und für die Konzentration des OCDF in den Eichlösungen ein Fehler von 7,2 %.

Der Fehler der Flächenbestimmungen kann nicht als Absolutwert angegeben werden. Um diesen Fehler abzuschätzen, können aber die Kalibrationskurven herangezogen werden. In den Kurven wurde  $RF_x$  gegen die Menge  $M_x$  aufgetragen. Die Abweichungen der Meßwerte bei einer Konzentration ergeben sich ausschließlich durch die Fehler, mit denen die Flächen  $A_x$  und  $A_{std}$  behaftet sind. Die beiden gestrichelten Linien in den Kalibrationskurven (vergl. Abb. 13) geben einen Bereich an, in dem 66 % der Meßwerte liegen. Der Abstand dieser Linien zur Eichgerade ist als Scatter angegeben. Verdoppelt man diesen Wert, so würden über 99,9 % der Meßwerte in diesem Bereich liegen. Der größte relative Fehler tritt bei den Messungen mit den kleinsten Konzentrationen auf. Setzt man den Scatter als absoluten Fehler in die Berechnung des relativen Fehlers bei der kleinsten Konzentration ein, so erhält man für

$$|\Delta A_x / A_x| + |\Delta A_{std} / A_{std}|$$

je nach Substanz die in Tabelle 1 aufgeführten relativen Fehler. Dieser Fehler geht zweimal in den Meßwert  $M_x$  ein, einmal bei der Messung selber und einmal durch die Eichung.

Bei der Quantifizierung der drei einzelnen PCB-Isomeren kann der Fehler, der durch die Integration der Peakflächen der Chromatogramme entsteht, mit < 20% angenommen werden.

Der relative Fehler der Wiederfindungsrate jeder Substanz, der sich aus diesen Einzelfehlern ergibt, ist in Tabelle 2 aufgelistet. Es handelt sich dabei um die relativen Fehler der Proben mit 30 mg organischer Substanz (außer bei OCDD und OCDF).

Tabelle 1: Relativer Fehler der Flächen  $A_x$  und  $A_{std}$ 

| Substanz         | rel. Fehler [%]               |                                   |
|------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
|                  | mit $\Delta = \text{Scatter}$ | mit $\Delta = 2 * \text{Scatter}$ |
| Tetrachlormethan | 3,1                           | 6,2                               |
| Trichlorethen    | 2,2                           | 4,3                               |
| Tributylphosphat | 1,7                           | 3,3                               |
| Lindan®          | 4,4                           | 8,8                               |
| Hexachlorbenzol  | 4,5                           | 9,0                               |
| Pyren            | 2,6                           | 5,2                               |
| Fluoranthen      | 6,1                           | 12,2                              |
| Trichlorbenzol   | 3,0                           | 6,0                               |
| OCDD             | 33                            | 66                                |
| OCDF             | 27                            | 54                                |

Tabelle 2: Relativer Fehler der Wiederfindungsrate

| Substanz                   | rel. Fehler [%]        |                            |
|----------------------------|------------------------|----------------------------|
|                            | mit $\Delta$ = Scatter | mit $\Delta$ = 2 * Scatter |
| Tetrachlormethan           | 10,6                   | 16,4                       |
| Trichlorethen              | 8,8                    | 13,0                       |
| Tributylphosphat           | 7,8                    | 11,0                       |
| Lindan®                    | 13,2                   | 21,8                       |
| Hexachlorbenzol            | 13,4                   | 22,4                       |
| Pyren                      | 9,6                    | 14,6                       |
| Fluoranthen                | 16,5                   | 26,8                       |
| Trichlorbenzol             | 10,2                   | 16,2                       |
| PCB 53                     | > 30                   | > 36                       |
| PCB 101                    | > 30                   | > 36                       |
| PCB 153                    | > 30                   | > 36                       |
| OCDD (C $\approx$ 100 ppb) | 39                     | 66                         |
| OCDF (C $\approx$ 100 ppb) | 46                     | 79                         |

Diese relativen Fehler gelten unter den oben gemachten Annahmen für die untere Grenze der Eichung. Bei höheren Konzentrationen wird der Fehler kleiner. Über den Fehler im nicht geeichten Konzentrationsbereich kann keine Aussage gemacht werden.



### 6.3.7 Qualitative Untersuchungen mit "Dynamischer Dampfraum-Analyse"

Es wurde folgende Geräte verwendet:

Sequentieller Purge & Trap - Probengeber SPT 3750 (Dani),  
 Gaschromatograph SiChromat 2 (Siemens),  
 Quadrupolmassenfilter INCOS 50 (Finnigan-MAT).

|                                 |                                                                                        |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Säule:                          | 50 m DB5 (vergleiche 6.3.3)                                                            |
| Probenaufgabe:                  | Purge & Trap - Probengeber SPT 3750<br>der Firma Dani                                  |
| Probentemperierzeit:            | variiert von 10 - 610 min                                                              |
| Badtemperatur:                  | 95°C                                                                                   |
| Ventiltemperatur:               | 140°C                                                                                  |
| Transferleitungstemperatur:     | 150°C                                                                                  |
| Traptemperatur (min):           | 35°C                                                                                   |
| Traptemperatur (max):           | 280°C                                                                                  |
| Trapkühlzeit:                   | PT-1: 17min<br>PT-2: 32 min                                                            |
| Purgezeit:                      | PT-1: 29 min<br>PT-2: 14 min                                                           |
| Purgefluß:                      | 20 ml/min                                                                              |
| Injektionsdauer:                | 3 min                                                                                  |
| Rückspülzeit:                   | 10 min                                                                                 |
| Temperaturprogramm:             | 4 min. isotherm bei 30°C, 30 - 280°C<br>mit 10°C pro min, 10 min isotherm bei<br>280°C |
| Trärgas:                        | Helium                                                                                 |
| Druck:                          | 1 bar                                                                                  |
| Detektor:                       | INCOS 50 (vergleiche 6.3.3)                                                            |
| Interfacetemperatur<br>GC - MS: | 280°C                                                                                  |
| Temperatur<br>der Ionenquelle:  | 200°C                                                                                  |
| Scan-Bereich:                   | siehe MID-Descriptor (Abb. 32)                                                         |
| Scan-Geschwindigkeit:           | siehe MID-Descriptor (Abb. 32)                                                         |
| Elektronenstoß-<br>Ionisation:  | 70 eV                                                                                  |

## 7 Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Qualitative Ergebnisse

Bei Vorproben zur Verfestigung der Modellsubstanzen hat sich gezeigt, daß bei einem zu hohen Anteil der organischen Substanzen diese nicht mehr vollständig in den Probenkörper eingebunden werden. Besonders bei Tributylphosphat war diese Grenze schnell erreicht. Bei 3 Massenprozent TPB, bezogen auf die Zementmenge, wurde oberhalb des Probenkörpers Flüssigkeit abgeschieden, die aus einer wässrigen und einer organischen Phase bestand. Aus diesem Grund ist auch im festen Teil zementverfestigter radioaktiver Abfälle nicht mit einem Anteil an organischen Substanzen zu rechnen, der wesentlich oberhalb dieser Konzentration liegt.

Bei der qualitativen Analyse der Hexanextrakte aus Soxhletextraktion und Wasserdampfdestillation-Extraktion von unbestrahlten Proben konnten alle Modellsubstanzen außer Tetrachlormethan, Trichlorethen und Lindan® nachgewiesen werden. Die beiden ersten Substanzen konnten mit den vorhandenen Konfigurationen der Gaschromatographen nicht eindeutig von Hexan getrennt werden. Daher wurden diese Proben mit Pentan extrahiert. In diesen Lösungen konnten dann auch diese beiden Modellsubstanzen in einigen Proben qualitativ nachgewiesen werden. Leider konnte die Wasserdampfdestillation-Extraktion mit Pentan nicht durchgeführt werden, weil der zur Kühlung verwendete Kryostat die notwendige Kühlmitteltemperatur von 5°C nicht über die ganze Betriebszeit halten konnte. Das Lösungsmittel konnte daher vollständig aus dem System entweichen. Die quantitativen Bestimmungen von Trichlorethen und Tetrachlormethan sind ohne Bedeutung, da die gefundenen Mengen weit unterhalb des Eichbereichs liegen. Die Aushärtung der Proben erfolgte in geschlossenen Gefäßen. Die Zerkleinerung von Proben mit den Modellsubstanzen Trichlorethen und Tetrachlormethan wurde unter flüssigem Stickstoff vorgenommen, damit diese sich nicht verflüchtigen konnten. Es ist daher anzunehmen, daß diese niedrig siedenden Verbindungen bei der Probenherstellung schon zum größten Teil verdampft sind.

Die Modellsubstanz Lindan® konnte bei der qualitativen Analyse nur noch als Spur im Untergrund nachgewiesen werden. Dafür konnten aber

bei diesen Proben größere Mengen Trichlorbenzol nachgewiesen werden. Daraus kann geschlossen werden, daß Hexachlorcyclohexan in der Zementmatrix durch eine dreifache Dehydrochlorierung fast vollständig zu Trichlorbenzol abgebaut wird. Die gleiche Reaktion findet auch in einer wässrigen Aufschlämmung von Zement statt.

Die Modellsubstanzen OCDD und OCDF konnten noch in einer Konzentration von 114 bzw. 149 ppb, bezogen auf die Probenmenge, nachgewiesen werden. Die Konzentration dieser Substanzen in der Extraktionslösung hätte bei einer 100%igen Extraktion, die aber nicht erreicht wird, etwa 300 pg/ $\mu$ l betragen. Das Verhältnis von Signal zu Rauschen lag bei dieser Analyse zwischen 2 zu 1 und 3 zu 1.

## 7.2 Quantitative Bestimmungen der Modellsubstanzen

Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 8 im Anhang E aufgeführt.

### 7.2.1 Extraktion der Proben

Zur Bestimmung der notwendigen Extraktionszeit wurden die Vorproben P8a, P13b, P16b und die Mischung M2 unterschiedlich lange extrahiert. Die Wiederfindungsraten sind in Abb. 14 und Abb. 15 dargestellt.

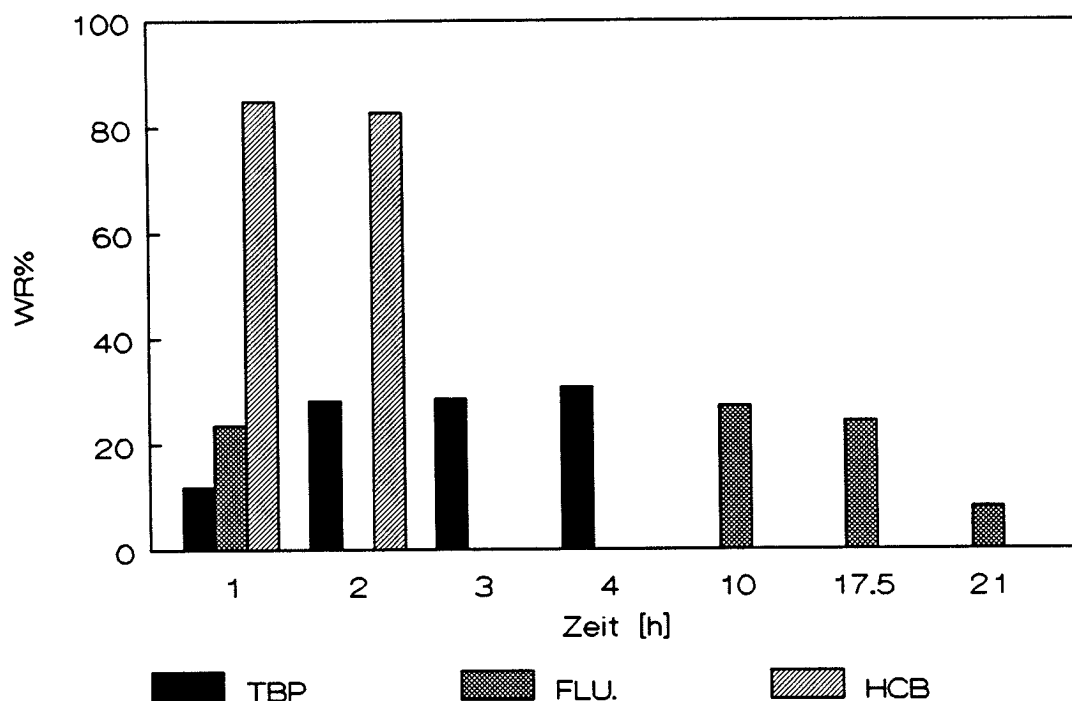


Abb. 14: Wiederfindungsraten der Modellsubstanzen TBP, HCB und Fluoranthen in Abhängigkeit von der Extraktionszeit. Extraktion der Einzelproben P8a, P13b und P16b

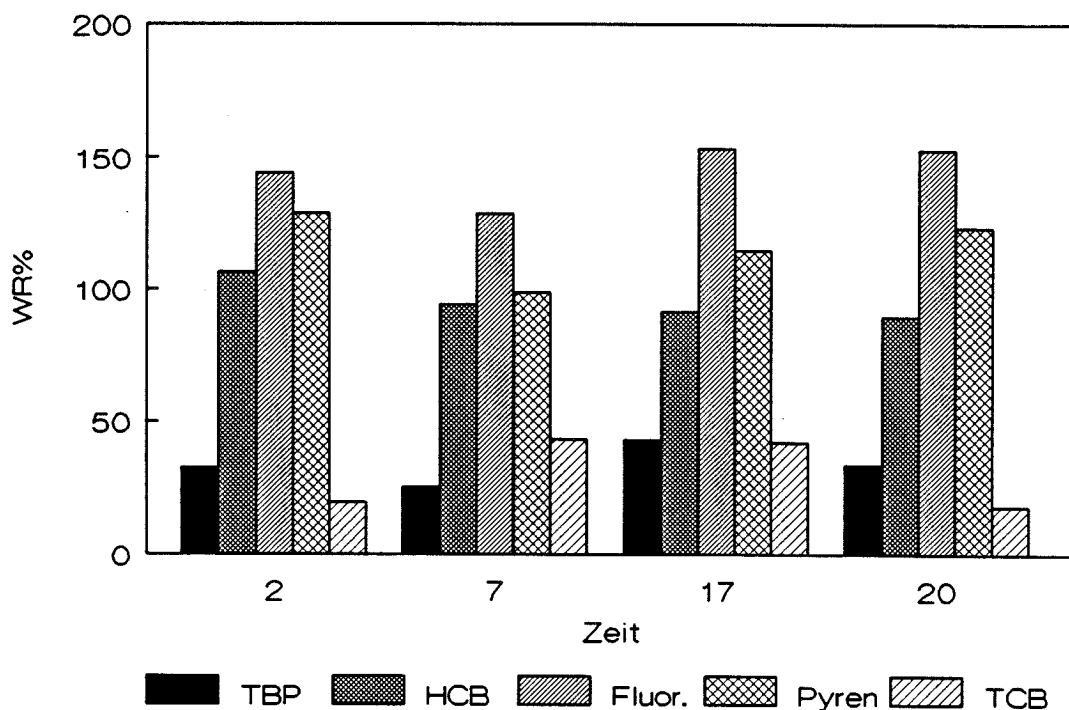


Abb. 15: Wiederfindungsraten der Modellsubstanzen TBP, HCB, Fluoranthen, Pyren und Trichlorbenzol in Abhängigkeit von der Extraktionszeit. Extraktion der Probenmischung M2.

Aus den Wiederfindungsraten in Abb. 14 und 15 geht hervor, daß die Extraktion bei den Modellsubstanzen nach zwei Stunden abgeschlossen ist. Trotzdem wurden weiterhin zur Sicherheit Parallelproben mit zwei und sechzehn Stunden Extraktionszeit hergestellt. Aus der Abb. 15 geht auch hervor, daß Hexachlorbenzol, Pyren und vor allem Fluoranthen in größeren Mengen gefunden wurden, als eigentlich in der Probe vorhanden sein dürften. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden die Proben wie in 6.2.1 a beschrieben zerkleinert. Aufgrund der zu hohen Wiederfindungsraten wurde vermutet, daß die Verteilung der organischen Substanz im Probenkörper nicht homogen ist. Daher wurden die weiteren Proben vollständig zerkleinert und zusätzlich noch homogenisiert.

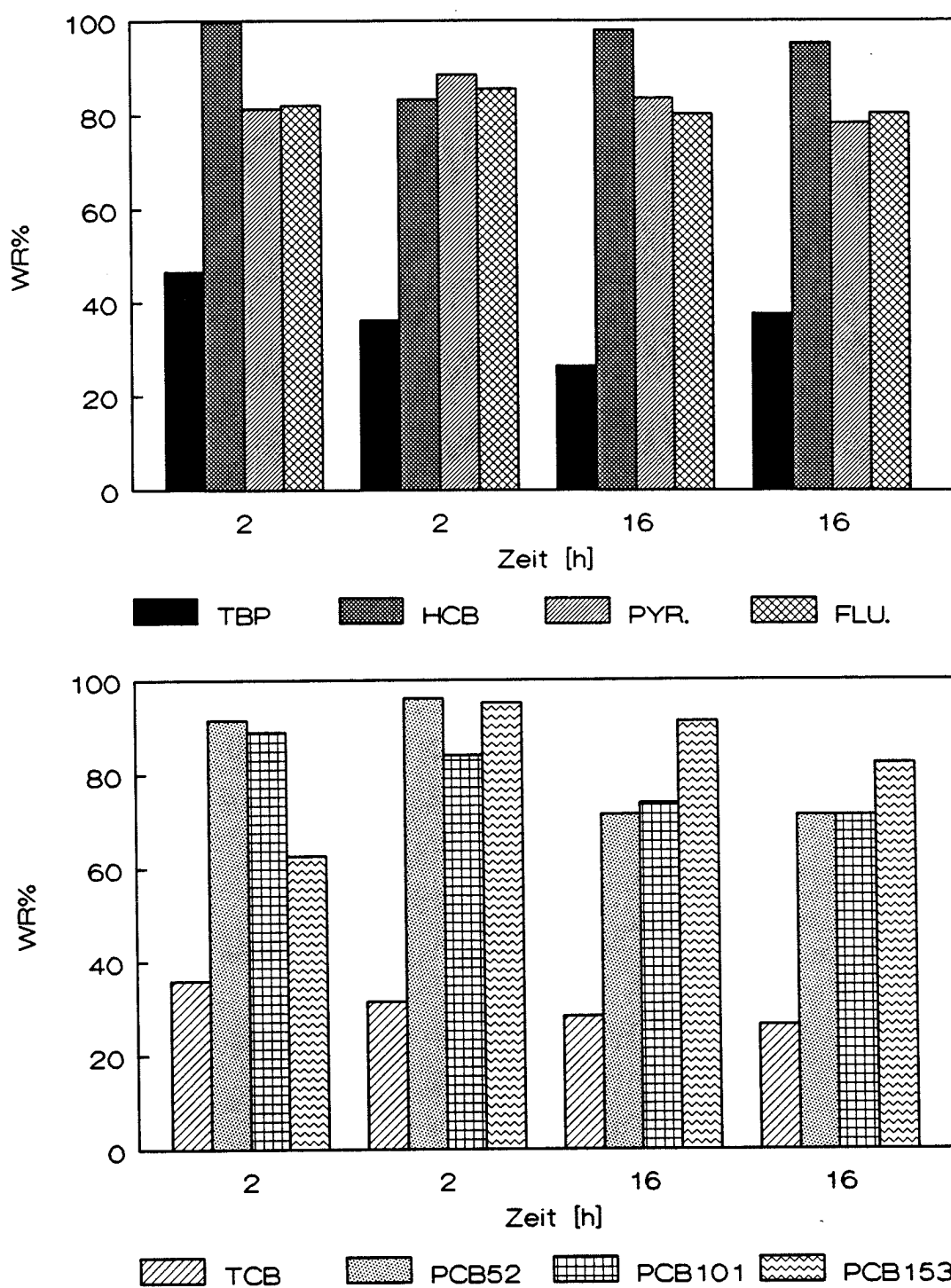


Abb. 16: Wiederfindungsraten von vollständig zerkleinerten Proben mit einem Gehalt von 1 % organischer Substanz, die zur Mischung M5 vereinigt wurden.

Durch diese Maßnahme sanken alle Wiederfindungsraten der nachfolgenden Probenmischungen und Proben unter die 100 %-Marke (siehe Abb. 16, 17, 18).

Bei allen Extraktionen liegen nach zwei Stunden innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Wiederfindungsraten wie nach 16 Stunden vor. Die Mischungen M2 und M3 sind aus den gleichen Ursprungsproben hergestellt worden (für die Extraktionen sind ca. 850 mg der Mischung M2 verbraucht worden; der Rest der Mischung M2 wurde mit M3 vermischt: der dadurch auftretende Fehler kann vernachlässigt werden). Vergleicht man die Wiederfindungsraten in den Abb. 15 und 17, so kann man sehen, daß auch die Wiederfindungsraten von TBP und TCB im Durchschnitt kleiner geworden sind. Daraus kann geschlossen werden, daß auch diese Substanzen nicht homogen im Probenkörper verteilt sind. Betrachtet man die Wiederfindungsraten der PCB's und des Trichlorbenzols, so sieht man, daß die PCB's höhere Wiederfindungsraten aufweisen als das Trichlorbenzol. Es wird vermutet, daß das Trichlorbenzol aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks gegenüber den PCB's (27) zum Teil verdampft und sich nicht mehr in der Probe befindet.

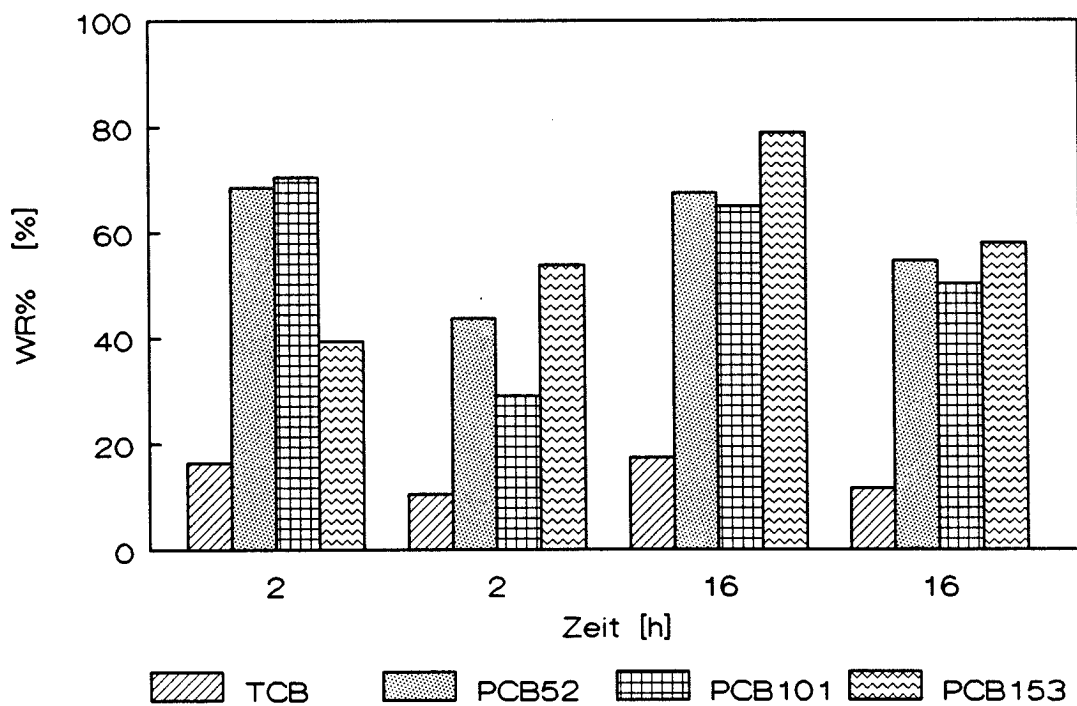
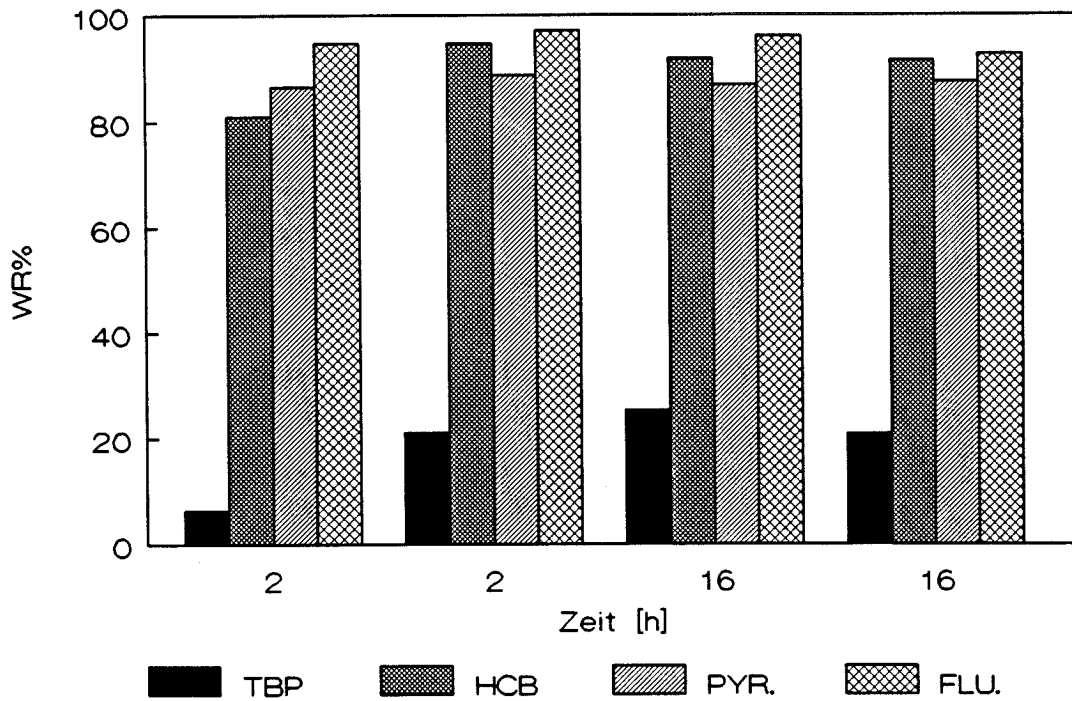


Abb. 17: Wiederfindungsraten von vollständig zerkleinerten Proben mit einem Gehalt von 0,5 % organischer Substanz, die zur Mischung M3 vereinigt wurden.



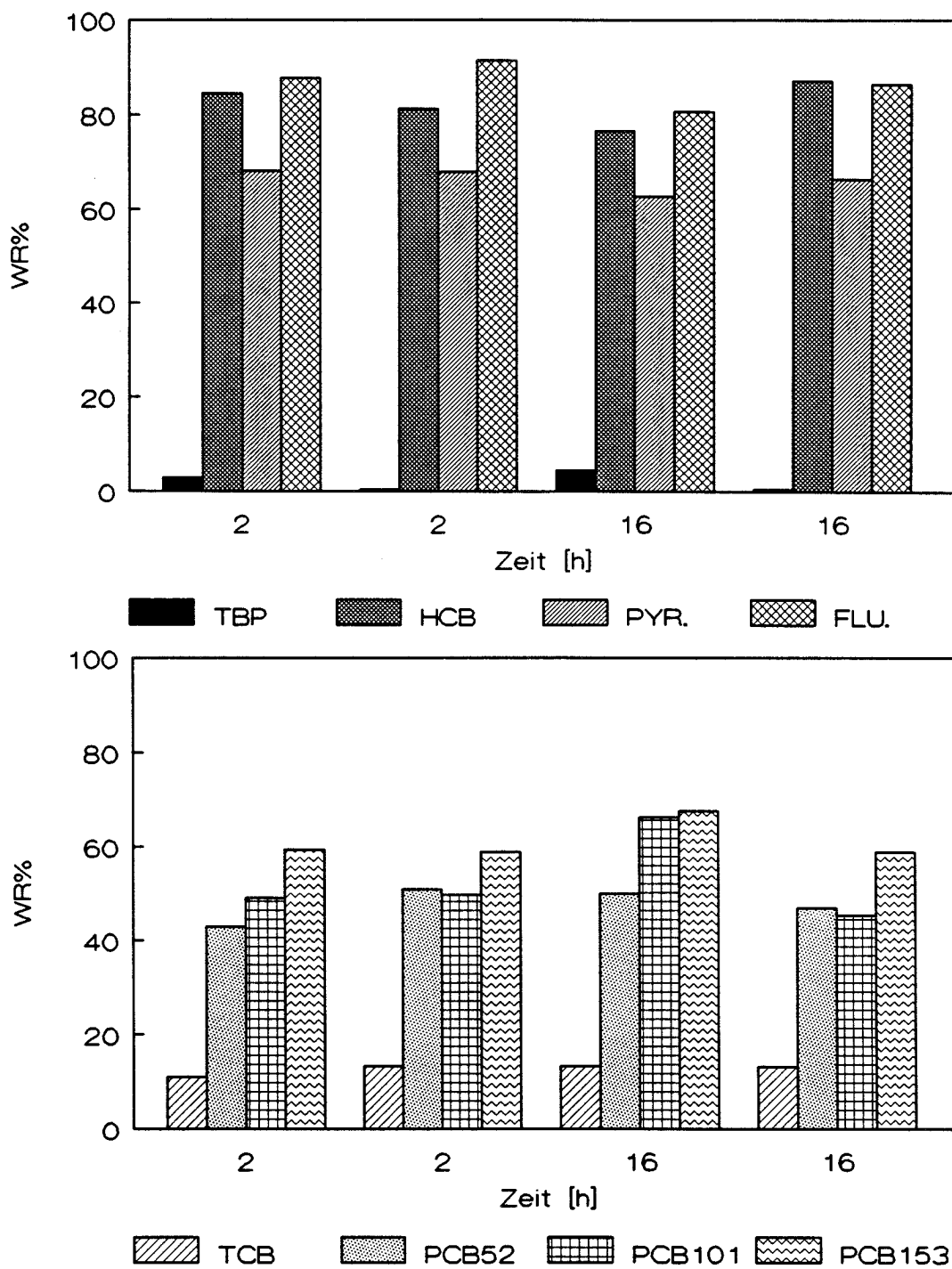


Abb. 18: Wiederfindungsraten von vollständig zerkleinerten Proben mit einem Gehalt von 0,1 % organischer Substanz, die zur Mischung M4 vereinigt wurden.

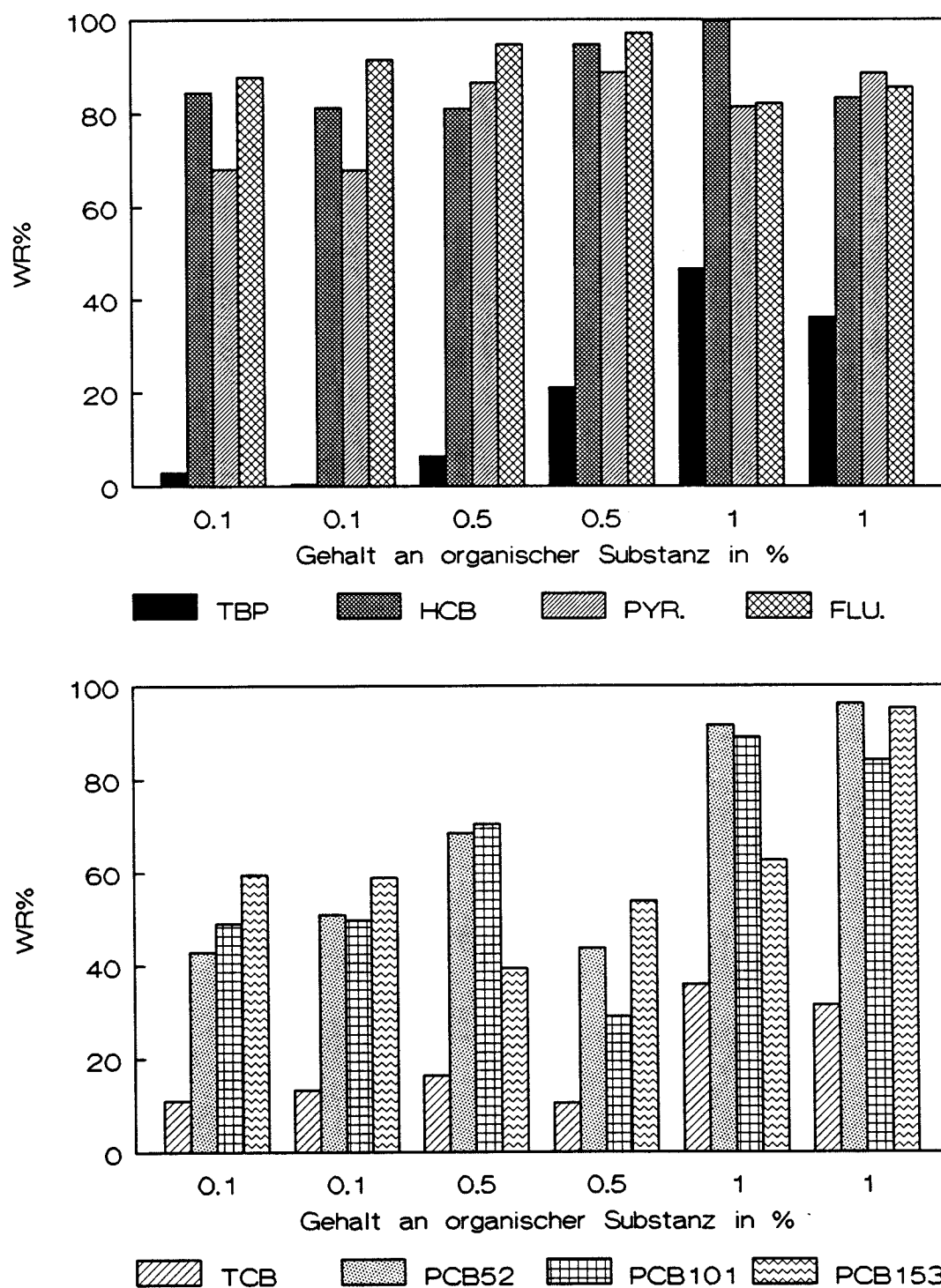


Abb. 19: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit vom Gehalt an organischer Substanz bei einer Extraktionszeit von zwei Stunden.

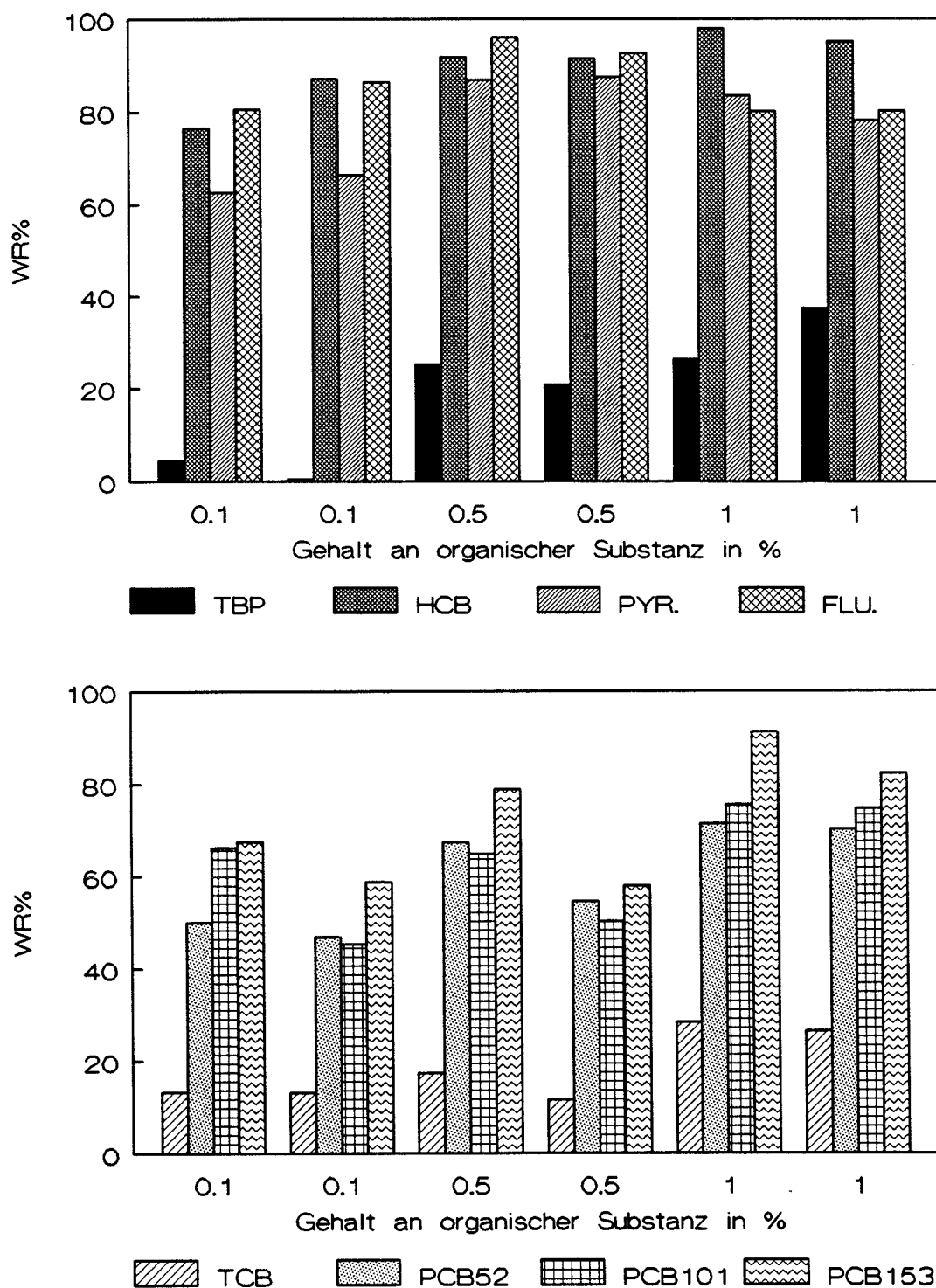


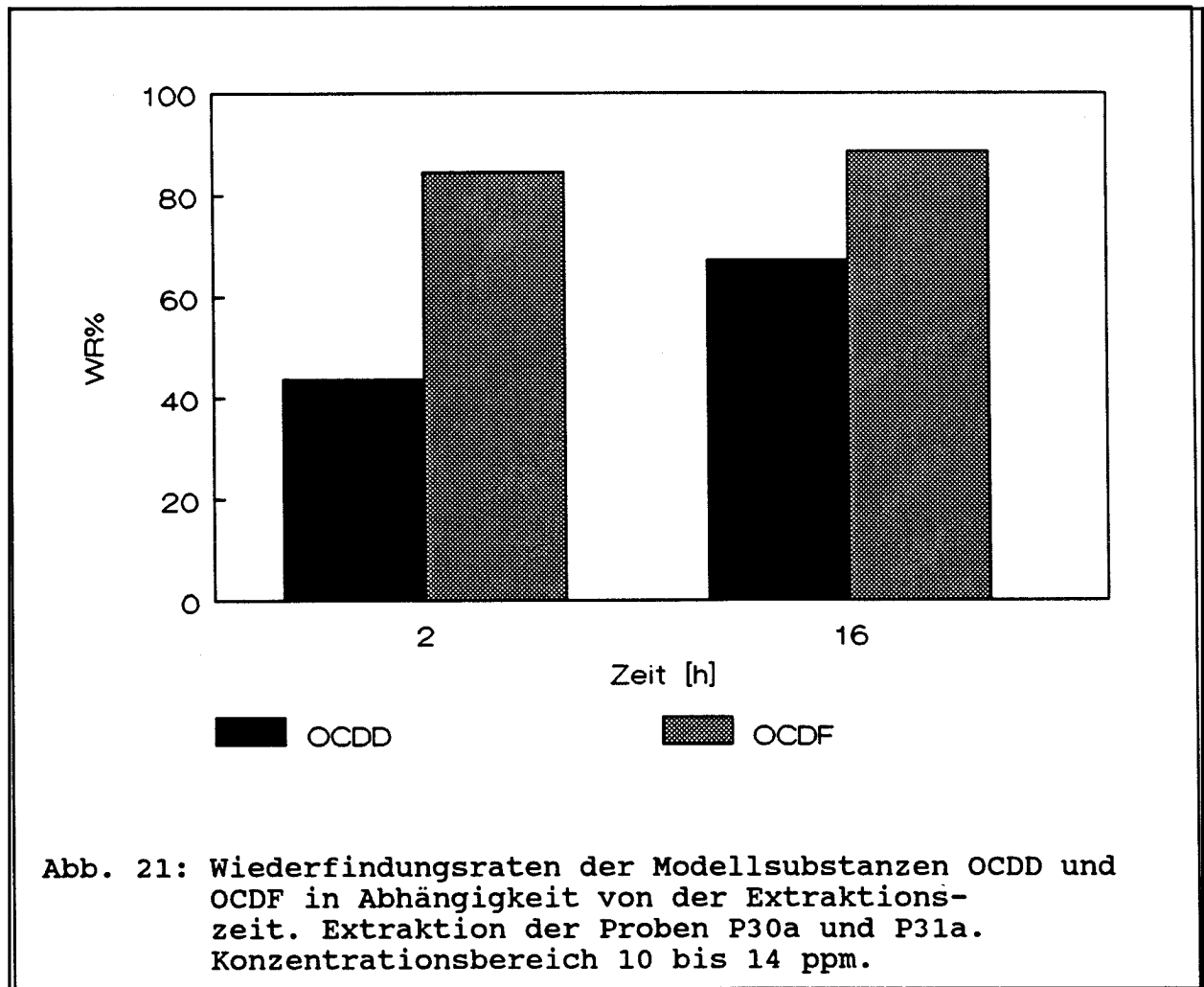
Abb. 20: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit vom Gehalt an organischer Substanz bei einer Extraktionszeit von 16 Stunden.

Trägt man die Wiederfindungsraten in Abhängigkeit vom Gehalt der organischen Substanz im Probenkörper auf (Abb. 19 und Abb. 20), so erkennt man, daß die Wiederfindungsrate von TBP und Trichlorbenzol bei steigendem Gehalt der organischen Substanz größer wird. Bei den Modellsubstanzen HCB, Pyren und Fluoranthen tritt dieser Effekt nicht auf, bzw. ist er aufgrund der hohen Wiederfindungsraten zu vernachlässigen. Da die drei PCB-Isomeren nur indirekt anhand des Flächenverhältnisses von PCB zu TCB quantifiziert wurden, ist der Fehler der Wiederfindungsrate wesentlich größer als bei Trichlorbenzol (siehe Tabelle 2, Seite 42). Daher ist die Tendenz, daß die Wiederfindungsrate mit der Probenkonzentration ansteigt, möglicherweise von geringerer Bedeutung, da sie im Rahmen der Fehlerbreite liegt. Eine genauere Aussage könnte nur gemacht werden, wenn eine große Zahl von Parallelproben untersucht werden würden.

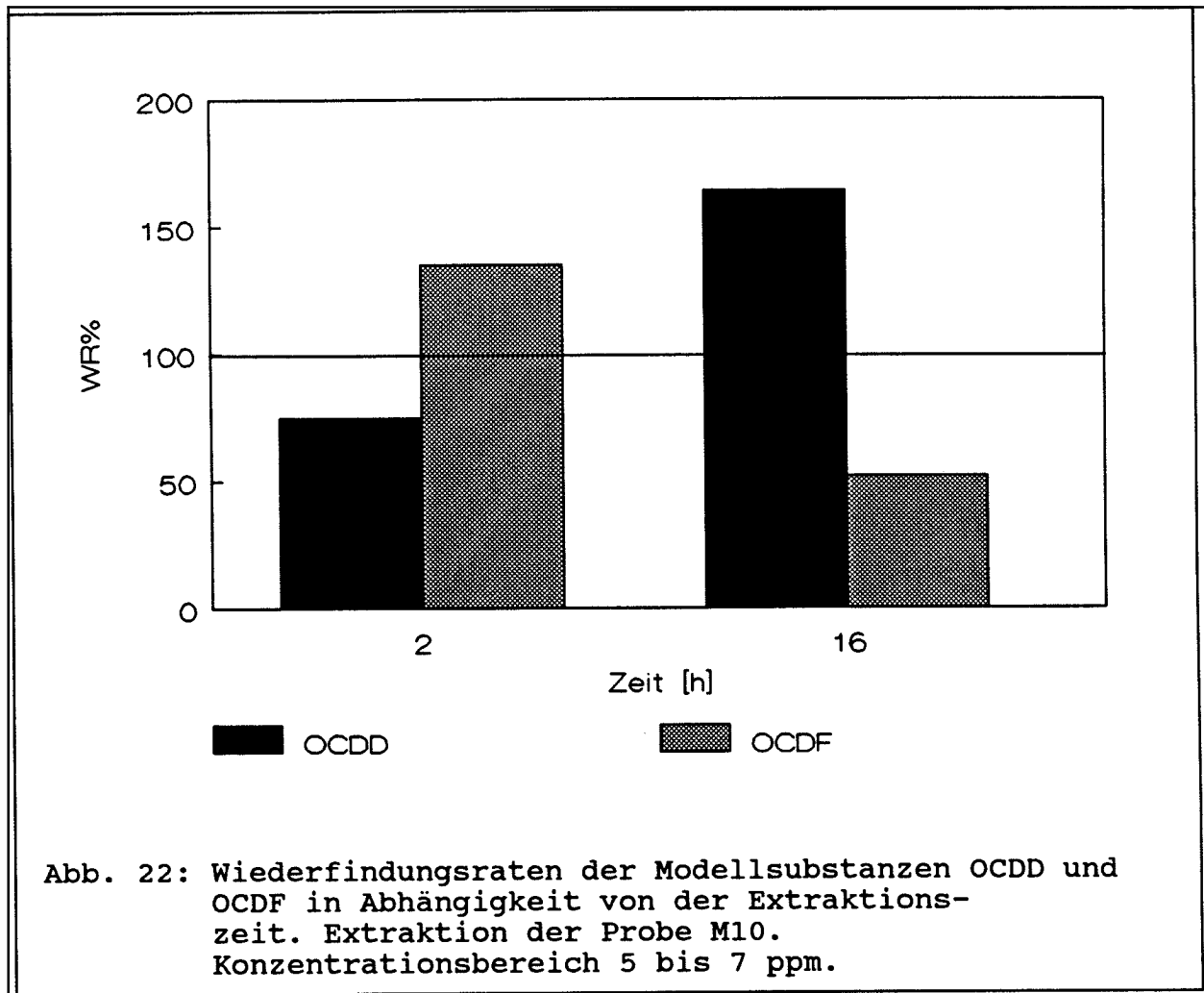
Die Abhängigkeit der Wiederfindungsrate von der Konzentration der Modellsubstanz in der Probe kann mehrere Ursachen haben. Zum einen kann bei der Aufarbeitung ein Teil der organischen Substanz verloren gehen (zum Beispiel durch Verdampfung); desweiteren könnte ein Teil der Modellsubstanz nicht extrahierbar sein, oder die Substanzen reagieren eventuell mit dem Zement zu nicht nachweisbaren Produkten. Letztere Möglichkeit ist beim TBP besonders gut denkbar. Die Substanz könnte zu Phosphorsäure und Butanol verseift werden. Phosphorsäure würde dann als Phosphat im Zement vorliegen, und Butanol würde, falls es aus der Zementmatrix extrahiert werden würde, im GC/MS vollständig von Hexan oder Pentan überdeckt werden.

Die Wiederfindungsraten der Modellsubstanzen OCDD und OCDF sind in Abb. 21, 22 und 23 dargestellt.

Bei dem extrahierten Probenmaterial handelt es sich um Bohrstaub aus der Mitte des Zylinders. Da die organischen Substanzen nicht homogen in der Probe verteilt sind, sind die oben gezeigten Wiederfindungsraten nicht repräsentativ für die Gesamtprobe. Um eine genauere Information über die Verteilung zu erhalten, müßten mehrere Bohrungen an verschiedenen Stellen mit unterschiedlichen Bohrtiefen durchgeführt werden. Diese Arbeiten waren aus Zeitgründen nicht durchführbar.



Aufgrund der niedrigen Konzentration des OCDD und des OCDF im Vergleich zu den anderen Modellsubstanzen, ist die Wiederfindungsrate mit einem wesentlich größeren relativen Fehler behaftet (siehe Tabelle 2, Seite 43). Aus diesem Grund können diese Ergebnisse nur als Angaben der Größenordnung betrachtet werden.



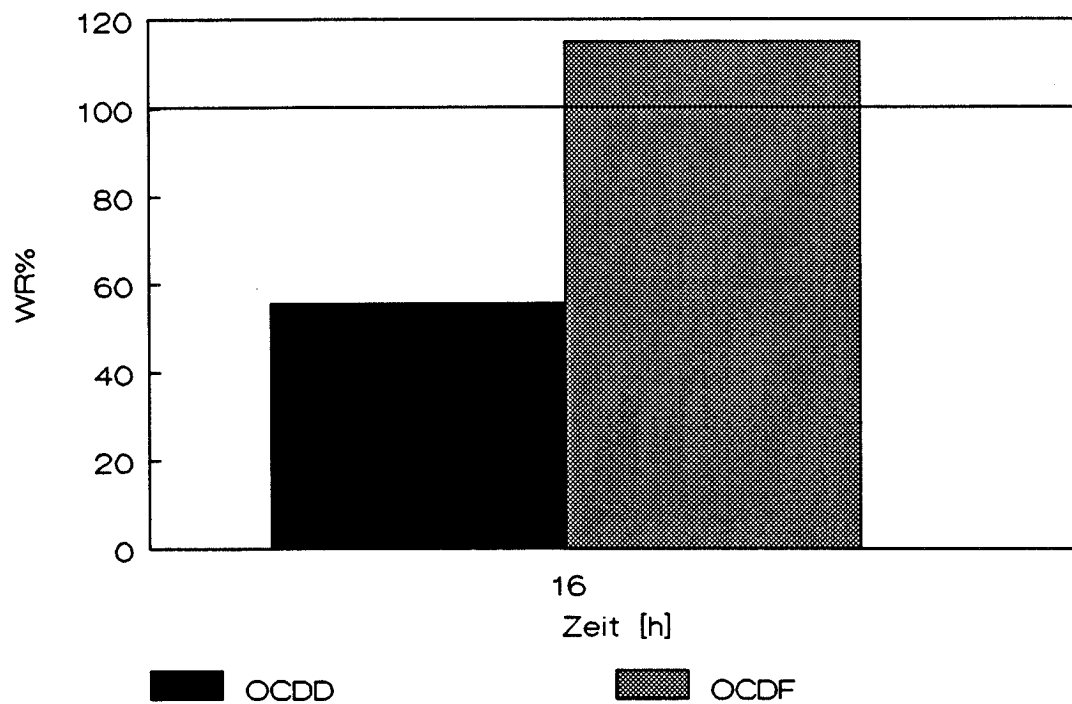


Abb. 23: Wiederfindungsraten der Modellsubstanzen OCDD und OCDF. Extraktion der Probe M11. Konzentrationsbereich 100 bis 140 ppb.

### 7.2.2 Wasserdampfdestillation-Extraktion der Proben

In dem Betriebshandbuch der Herstellerfirma der WDE-Apparatur ist eine Wasserdampfdestillationszeit von einer Stunde für eine vollständige Überführung der organischen Substanzen in das Lösungsmittel angegeben. Zur Sicherheit wurde diese Zeit auf 2,5 Stunden verlängert.

Mit diesen Bedingungen konnten die Modellsubstanzen Tributylphosphat, Hexachlorbenzol, Pyren, Fluoranthen und Clophen® quantitativ bestimmt werden. Trichlorethen und Tetrachlormethan können mit der vorhandenen Apparatur aus den bereits erwähnten Gründen nicht untersucht werden. Die Wiederfindungsraten der vollständig zerkleinerten und homogenisierten Proben sind in den Abb. 24 bis 26 graphisch dargestellt.



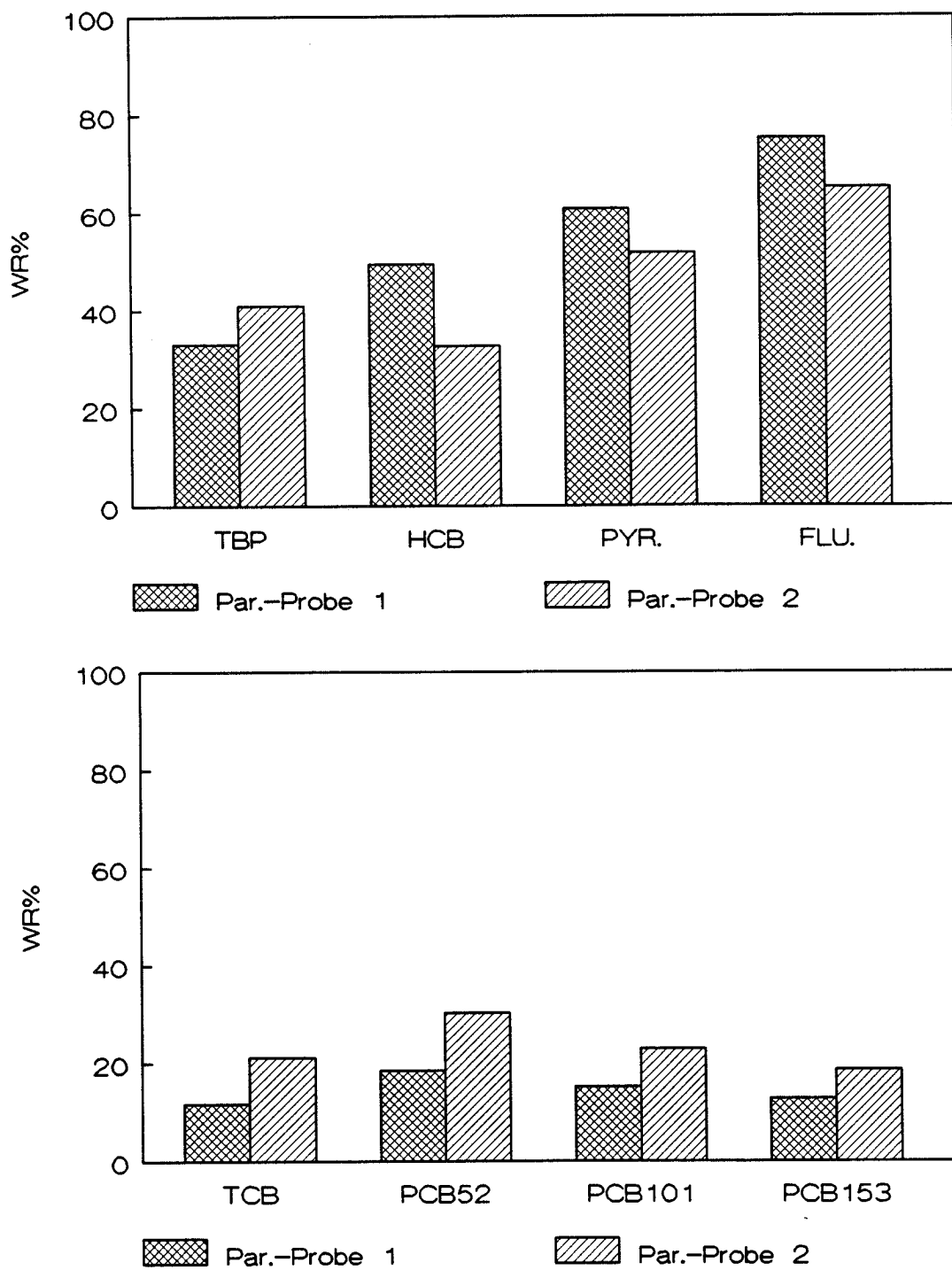


Abb. 24: Wiederfindungsrate der Mischung M5.

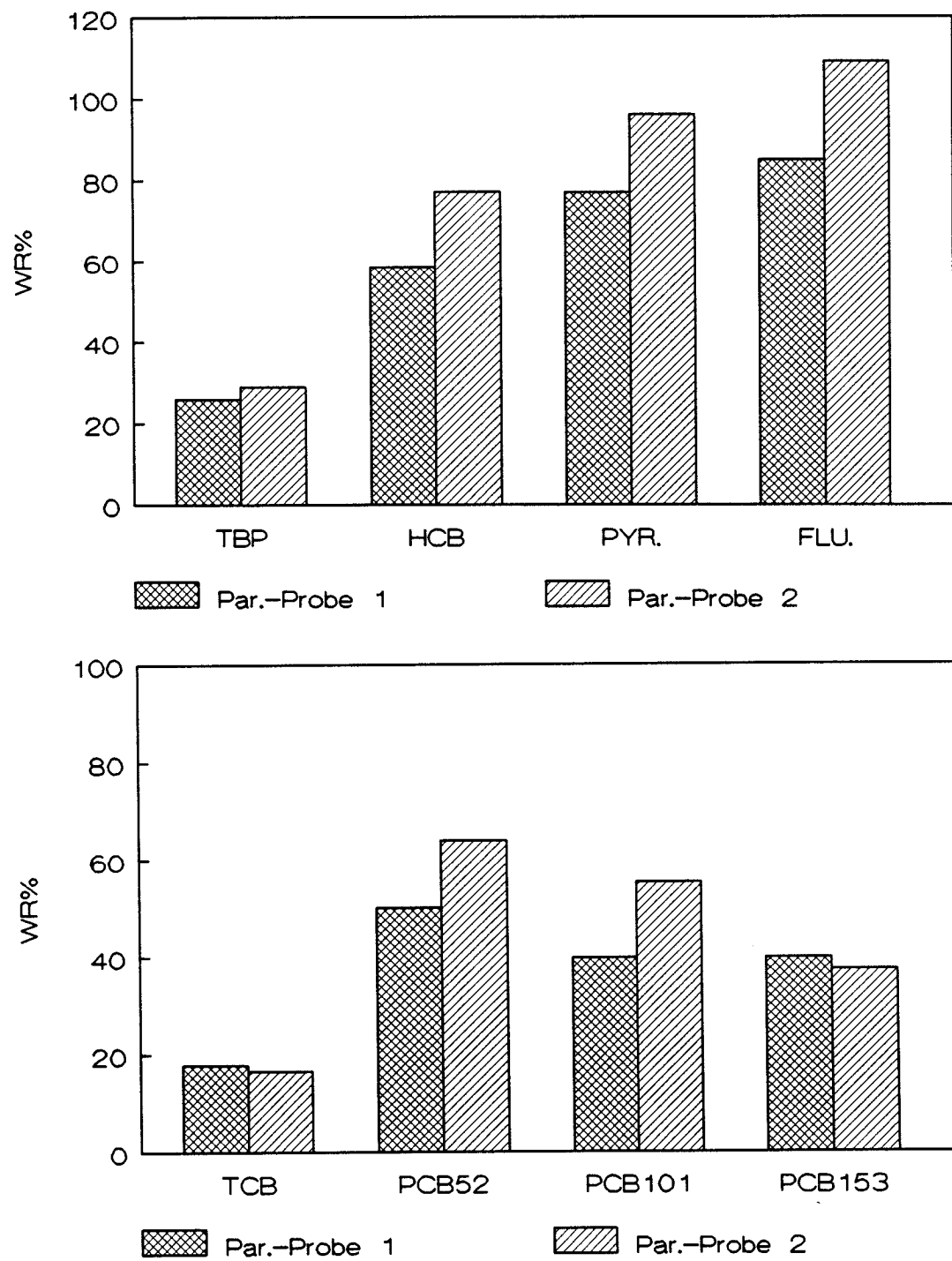


Abb. 25: Wiederfindungsrate der Mischung M3.

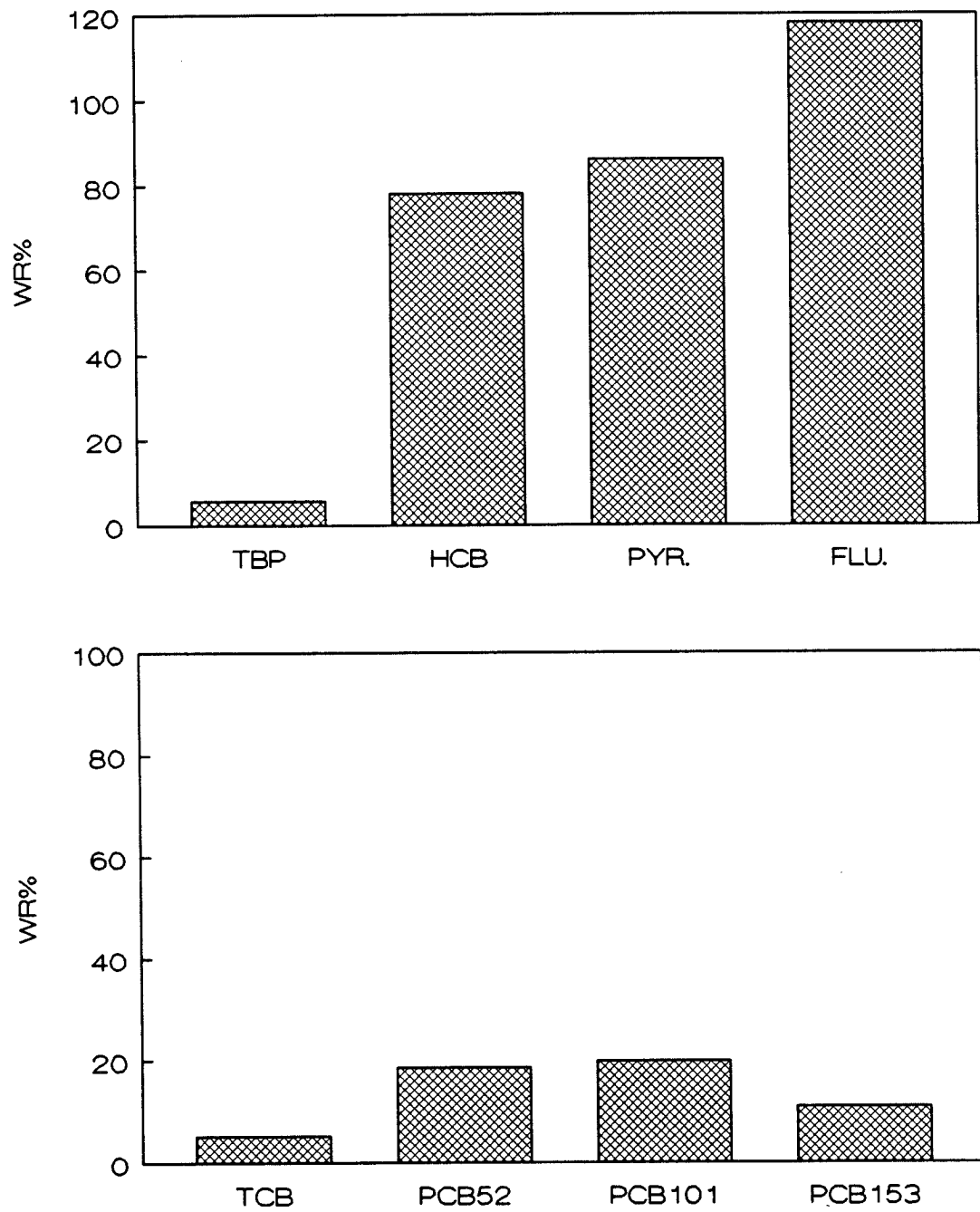
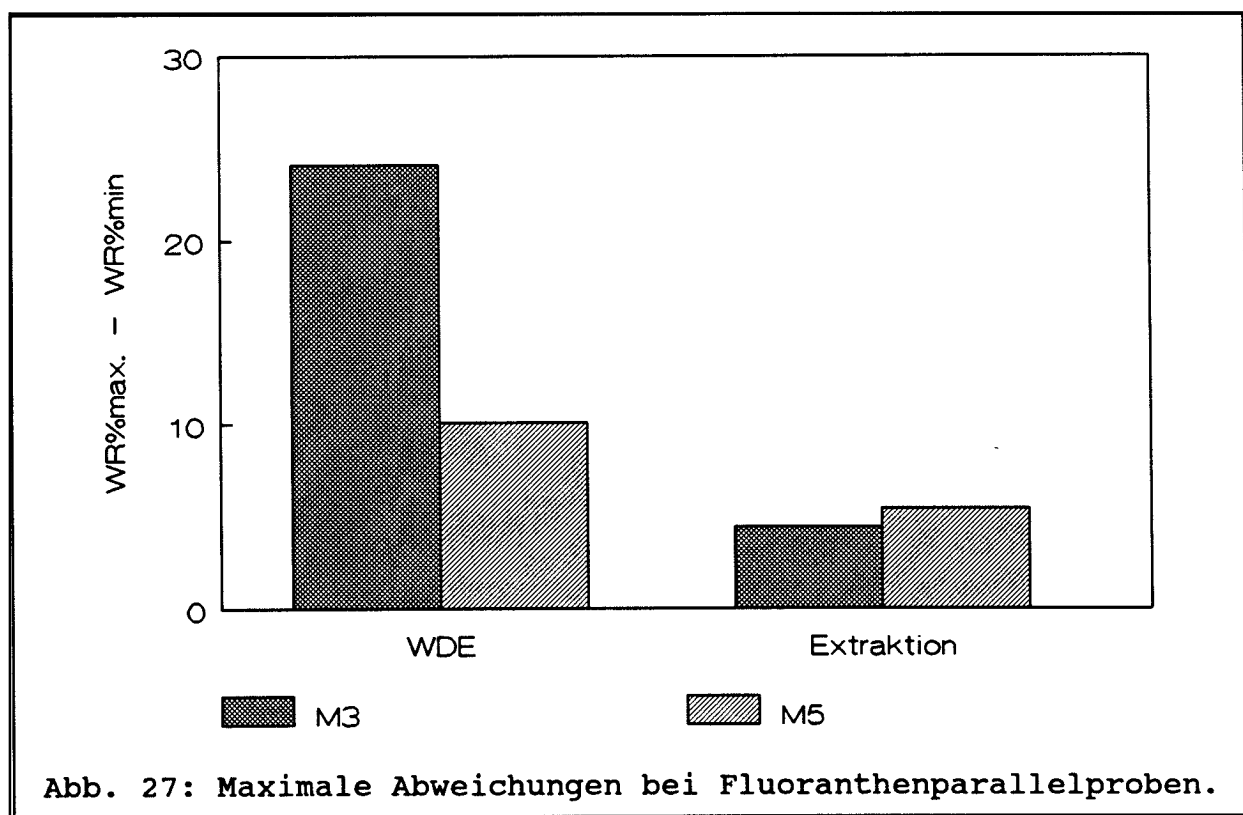


Abb. 26: Wiederfindungsrate der Mischung M4.

Vergleicht man die Wiederfindungsraten der Proben PM5W1 und PM5W2 in Abb. 25 mit den Wiederfindungsraten der Proben PM5E1 bis PM5E4 in Abb. 16, sieht man, daß in diesem Fall mit der WDE-Methode geringere Wiederfindungsraten erreicht wurden. Bei den Proben PM3W1 und PM3W2 (Abb. 25) und PM4W1 (Abb. 26) sind die Wiederfindungsraten größer. Die Überschreitung der 100 %-Marke bei der Substanz Fluoranthen liegt im Rahmen der Fehlergrenzen und weist eher auf eine sehr weitgehende Extraktion hin. Auch bei dieser Methode sind die Wiederfindungsraten der drei PCB-Isomere besser als die Wiederfindungsrate der Chlophenbegleitkomponente TCB. Vergleicht man aber die Wiederfindungsraten der PCB's, die bei der Extraktion erzielt werden können, mit denen der Wasserdampfdestillation/Extraktion, so schneidet hier die Extraktion eindeutig besser ab.

Bei der WDE-Methode fällt desweiteren auf, daß die Wiederfindungsraten der Parallelproben sehr stark voneinander abweichen. Die maximale Abweichung der Wiederfindungsraten von Parallelproben ist in Abb. 27 beispielhaft für Fluoranthen bei den Probenmischungen M3 und M5 dargestellt. Diese Abweichungen sind wesentlich größer als bei der Extraktionsmethode.



Für den quantitativen Nachweis können aus den aufgeführten Ergebnissen folgende Schlüsse gezogen werden:

Die WDE-Methode ist für den quantitativen Nachweis organischer Substanzen in Zementmatrices nicht so gut geeignet wie die Extraktionsmethode. Für die praktische Anwendung ist die Extraktionsmethode und auch die GC-MS-Analytik jedoch noch nicht ausgereift. Polare organische Verbindungen wurden noch nicht untersucht. Auch müßte die Methode noch mit verschiedenen Lösungsmitteln getestet werden. Um die Überdeckung bestimmter organischer Substanzen vom Lösungsmittel im Gaschromatogramm zu vermeiden, müßten verschiedene Säulen getestet werden. Die Untersuchungen von Extrakten aus realen Abfällen mit nur einer Kapillar-Trennsäule werden mit großer Wahrscheinlichkeit auch nicht möglich sein. Desweiteren ist bei dieser Methode ein relativ großer Aufwand bei der Probenaufarbeitung notwendig.

### 7.3 Qualitative Untersuchung der bestrahlten Proben

Außer bei den TBP-dotierten Proben wurden keine Radiolyseprodukte gefunden, die auf die Modellsubstanzen zurückgeführt werden können. Die Radiolyseprodukte des TBP wurden aber nicht in der Zementmatrix nachgewiesen, sondern im Gasraum des Bestrahlungsbehälters. Es handelt sich dabei um Ethan, Propan und zwei  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungen wurden ausschließlich aufgrund ihrer Retentionszeit identifiziert (Gaschromatogramme siehe Anhang D). Da die drei isomeren Butene und die zwei isomeren Butane bei den verwendeten Säulen ähnliche Retentionszeiten haben, konnten die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe auch nicht weiter identifiziert werden. Die entstandenen Radiolyseprodukte waren aufgrund literaturbekannter radiolytischer Zersetzungen des TBP zu erwarten gewesen. Andere literaturbekannte Radiolyseprodukte, wie zum Beispiel Mono- und Dibutylphosphat, Butanol oder Butyraldehyd, wurden nicht gesucht, da sie mit den vorhandenen Methoden nicht nachgewiesen werden konnten.

Bei den Gasraumuntersuchungen wurde außerdem in allen Bestrahlungsbehältern Wasserstoff nachgewiesen. In den tetrachlormethan- und trichlorethendotierten Proben konnten diese Substanzen erwartungsgemäß auch in der Gasphase nachgewiesen werden (Gaschromatogramme siehe Anhang D).

## 7.4 Qualitative Analysen mittels Dynamischer Dampfraum-Analyse

### 7.4.1 Modellsubstanzen

Es wurden Untersuchungen mit den Modellsubstanzen Tributylphosphat, Hexachlorbenzol, Fluoranthen, Pyren und Clophen® durchgeführt.

### 7.4.2 Einfluß der Badtemperatur auf die Peakflächenverhältnisse

Im Rahmen der Vorversuche wurde ein Aroclor 1260 Standard ( $1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$  in i-Oktan) bei Badtemperaturen von  $80^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  analysiert. Es wurde  $1 \mu\text{l}$  des Standards in 3 ml vollentsalztes Wasser überführt und 7 Minuten bei einem Purgegasfluß von  $10 \text{ ml}/\text{min}$  bei den vorgenannten Badtemperaturen extrahiert. Die Totalionenstromchromatogramme (TIC = Total Ion Current bzw. RIC = Reconstructed Ion Current) und die Massenchromatogramme von  $m/z$  360 (Hexachlorbiphenyle) zeigen deutliche Unterschiede in der Intensitätsverteilung (siehe Anhang D, Abb. 57). Wird die Intensität der Probe bei  $100^\circ\text{C}$  Badtemperatur auf 100 % gesetzt, so erreicht die Intensität der Probe bei  $80^\circ\text{C}$  Badtemperatur im RIC nur 1,9 % und im zugehörigen Massenchromatogramm beträgt sie lediglich 0,9 %. Die Retentionszeitverschiebung von +27 Scans (= ca. 30 Sekunden) ist bedingt durch die stärkere Wasserdampfentwicklung bei  $100^\circ\text{C}$  und die dadurch verursachte Verschleppung von Wasseranteilen über das Sorptionsmaterial in die GC-Säule und das Massenfilter. Um diesen Effekt zu verringern, wurde bei den Zementproben eine Temperatur von  $95^\circ\text{C}$  gewählt und nur die maximal benötigte Wassermenge zugefügt.

### 7.4.3 Einfluß der Wasserzugabe zur Zementprobe auf die Peakflächenverhältnisse

Die Zugabe von vollentsalztem Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zu der Zementmischung M4 (Tabelle: 5, Anhang B) hat eine deutliche Auswirkung auf die Konzentrationsverhältnisse der mit dem Stripgas ausgetriebenen Komponenten und damit auch auf die Peakverhältnisse der Komponenten im RIC des Massenfilters. Als Beispiel dienen RIC-Ausschnitte von zwei

# M4-Zementproben :

A = 11 mg M4-Mischung + 50  $\mu$ l H<sub>2</sub>O und

B = 13 mg M4-Mischung + ca. 5  $\mu$ l H<sub>2</sub>O (Anhang D, Abb. 58).

Die Peakflächen des unteren RIC's (B) wurden auf die Peakflächen von RIC (A) normiert. Die Komponenten Fluoranthren (Scan 1447) und Pyren (Scan 1478) sind nur noch angedeutet. Andere Komponenten wie Tributylphosphat und Clophen® (eine technische PCB-Mischung, hier nicht dargestellt), sind nur als Spuren vorhanden.

Zur Ermittlung der maximalen Freisetzungsrates von flüchtigen Bestandteilen aus der Zementmatrix wurden Versuche mit Mehrfachzugabe von unterschiedlichen Wassermengen zu einer M4-Zementprobe durchgeführt. Die gleichzeitige Variation der Purgegasflußmenge hatte ebenfalls einen Einfluß.

Ein ausgewählter Versuch zeigt einen Überblick über die unterschiedliche Freisetzung der einzelnen Komponenten (siehe Abb. 28).

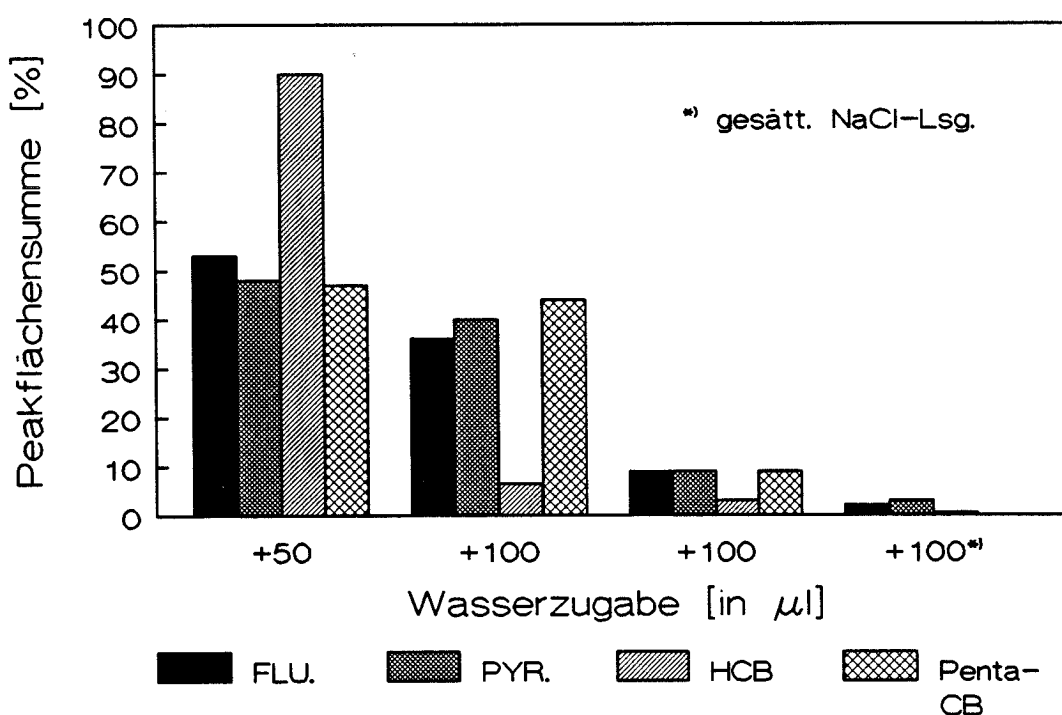


Abb. 28: Einfluß der sequentiellen Wasserszugabe zu einer M4-Zementprobe auf die relative Freisetzung von Fluoranthren, Pyren, Hexachlorbenzol und Pentachlorbiphenyl bei der dynamischen Dampfzugaanalyse.



Für die Darstellung wurde eine Auswahl der Hauptkomponenten (Hexachlorbenzol, Fluoranthen, Pyren und ein Pentachlorbiphenyl-Isomer) getroffen. Die Daten resultieren aus einer einzigen M4-Zementprobe, die sequentiell mit der entsprechenden Wassermenge bzw. gesättigter NaCl-Lösung beaufschlagt und analysiert wurde. Hier zeigt sich, daß Hexachlorbenzol schon bei der 1. Zugabe von 50  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  eine relative Freisetzung von 90 % erfährt, obwohl der Purgegasfluß nur 10 ml/min und nicht 20 ml/min, wie bei den weiteren Zugaben betrug, während sich bei den anderen Komponenten in der 1. Stufe Freisetzungen um 50 % bei den entsprechenden Betriebsbedingungen ergaben. Bei zweifacher Zugabe von je 100  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  zu einer anderen M4-Zementprobe (Purgegasfluß 20 ml/min) lag die relative Freisetzung nach der 1. Zugabe beim HCB bei > 90 % und bei den anderen Komponenten zwischen 75 und 85 %.

Für die Ermittlung der optimalen Wassermengenzugabe und deren Einfluß auf die Konzentrationsverhältnisse im Stripgas wurde die DHSGC/MS - Kopplung automatisiert, um die angefallene Probenmenge zu bewältigen. Dies erforderte die Erstellung einer Softwareprozedur im Massenspektrometer-Datensystem, sowie die zeitliche Abstimmung und Verschaltung des Purge & Trap - Probengebers (SPT) mit dem Gaschromatographen.

Die SPT-Parameter Badtemperatur (95°C) und Purgegasfluß (20 ml/min) waren für diese Versuche gleich. Variiert wurden nur die Purgezeit (14 bzw. 29 Minuten) und gerätespezifisch die Verweildauer (Inkubationszeit) der Probeampullen im Probenkarussell.

Die Proben wurden mit 50, 100, 150 oder 200  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  beaufschlagt. Die Einwaage der M4-Zementmischungen lag im Extrem bei 2,9 mg bzw. 5,3 mg und im Durchschnitt bei ca. 4 mg.

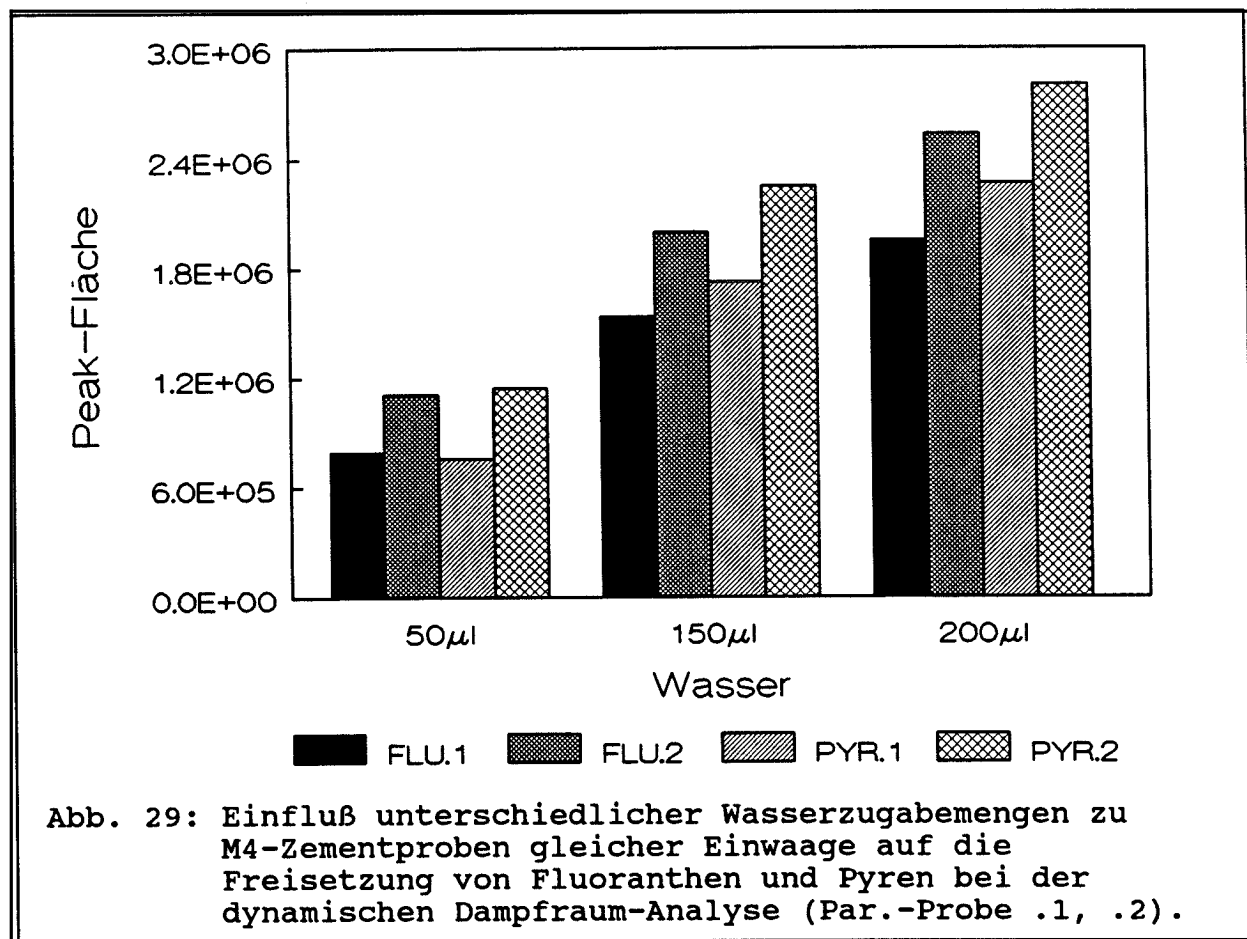
Das Ergebnis dieser Untersuchung führte zu keiner eindeutigen Aussage. Die große Streuung der Meßwerte in Bezug auf die Probeneinwaage deutete auf eine Inhomogenität der M4-Zementmischung hin. Außerdem war der Rückgang der Peakflächen aller Komponenten bei Zugabe von 200  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  zur M4-Zementprobe ein weiterer Grund für eine Änderung der Versuchsbedingungen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, daß speziell dieser Effekt immer dann auftrat, wenn der Wasserpeak durch

Retentionszeitverschiebungen nicht ausgeblendet wurde, und der für die Signalverarbeitung mitverantwortliche Sekundärelektronenvervielfacher sich dadurch im Sättigungsbereich befand. Es kam dann zu deutlichen Intensitätsverlusten der nachfolgenden Komponenten im RIC und damit zu Fehlinterpretationen beim Vergleich der Konzentrationsverhältnisse der Substanzen.

Da die Probeneinwaage im mg-Bereich liegt und die M4-Zementmischung neben Feinanteil auch gröberes Korn enthält, war nicht auszuschließen, daß Proben gleicher Einwaage unterschiedlich zusammengesetzt waren. Um diese Fehlerquelle zu minimieren, wurde das Probenmaterial in einer Mörsermühle (Typ MS, Fa. Retsch) aufgemahlen. Außerdem wurden die Proben immer nach der gleichen Verweildauer (Inkubationszeit), hier 70 min bei 95°C im SPT, bearbeitet.

Abbildung 29 zeigt, daß eine tendenzielle Proportionalität zwischen Wasserzugabemenge und den Peakflächen von Fluoranthen und Pyren



besteht. Allerdings ist auch nach Änderung der Versuchsbedingungen eine deutliche Streuung zwischen den Parallelproben (.1 und .2 mit gleicher Einwaage) zu sehen. Auf eine Steigerung der Wasserzugabe ( $> 200 \mu\text{l}$ ) wurde verzichtet, da nach dem Purge-Schritt im System verbleibendes Wasser zu Problemen im GC/MS-Bereich (z.B. Verschiebung von Retentionszeiten u.s.w.) führt, die sich negativ auf die Reproduzierbarkeit von Meßdaten auswirken.

#### 7.4.4 Einfluß der Inkubationszeit auf die Peakflächenverhältnisse

Die Untersuchung wurde mit Probeneinwaagen zwischen 4,0 und 4,3 mg und einer gleichbleibenden Wasserzugabe von  $100 \mu\text{l}$  pro Probenmenge durchgeführt. Zwischen zwei Proben wurde jeweils ein Blindversuch (nur  $100 \mu\text{l H}_2\text{O}$ ) gefahren, um Meßfehler durch Memoryeffekte möglichst klein zu halten. Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 30 dargestellt. Bei Fluoranthen und Pyren ist im Gegensatz zu den HCB-Peakflächen ein deutlicher Einbruch mit steigender Inkubationszeit zu sehen. Ob die Plateaubildung zufällig (Meßwertstreuung) oder systematisch ist, müßte durch weitere Untersuchungen abgesichert werden.

Die PCB-Isomere zeigen bis auf das PentaCB-Isomer keinen eindeutigen Einfluß der Inkubationszeit auf die Peakflächenverhältnisse.

Die Darstellung erlaubt eine weitere Interpretation in Bezug auf das Extraktionsverhalten der Komponenten. Alle aufgeführten Substanzen, ausgenommen die PCB-Isomere, die nur einen Bruchteil der eingesetzten Clophen-Menge ausmachen und hier nicht betrachtet werden, liegen in der M4-Zementmischung in der gleichen Konzentration vor. Das Signalgrößenverhalten der einzelnen Komponenten ist ähnlich. Trotzdem weichen die Peakflächen (Peakhöhen) von Fluoranthen/Pyren und Hexachlorbenzol um Größenordnungen voneinander ab. Dies deutet auf das unterschiedliche Extraktionsverhalten der verschiedenen Substanzen hin.

Tributylphosphat nimmt, wie die Ergebnisse der nachfolgenden Untersuchung des Memoryeffektes zeigen, eine Sonderstellung unter den verwendeten Substanzen ein und wurde deshalb hier nicht betrachtet.

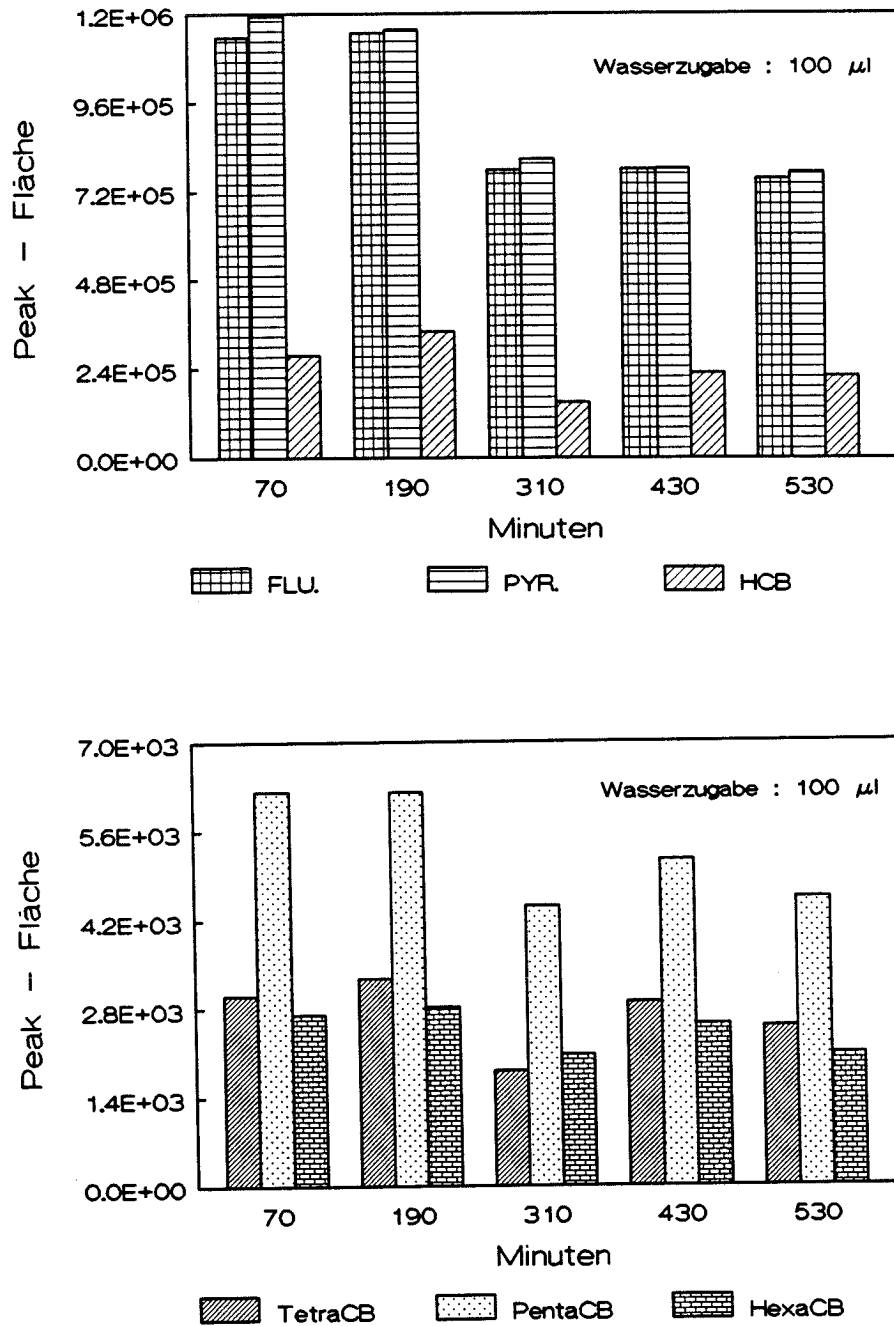


Abb. 30: Einfluß der Probenverweildauer im SPT auf die Freisetzung von Modellsubstanzen aus M4-Zementproben bei der dynamischen Dampfraum-Analyse.

#### 7.4.5 Untersuchung von Störpeaks und Memoryeffekten

Zu Beginn der Probemessungen wurden Blindproben, d.h. nur mit Luft gefüllte und einem Septum verschlossene Ampullen, gemessen. Das Totalionenstromchromatogramm zeigte eine Vielzahl von Peaks, die nur aus der Glasampulle, dem Septum, der Trap und dem Leitungssystem des SPT stammen konnten. Denn wenn nur der GC ohne Injektion mit dem gleichen Temperaturprogramm betrieben wurde, traten die meisten Peaks nicht mehr auf. Ein Peak trat allerdings im reinen GC-Betrieb in unterschiedlicher Konzentration immer auf. Es handelte sich um eine Substanz, die im Massenspektrum die höchste Intensität bei  $m/z$  149 hatte. Es handelt sich dabei um eine Phthalsäureesterverbindung (z.B. als Weichmacher in Plastikartikeln). Da das Trägergas auch über den SPT-Probengeber geleitet wird, muß auch dort eine Kontamination angenommen werden. Besonders stark war die Kontamination, wenn der Gaschromatograph im Standby-Betrieb längere Zeit (12 h) bei 30°C betrieben wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Substanz auf der Säule gesammelt und bei Ablauf des ersten Temperaturprogramms eluiert und gemessen. Abhilfe schaffte eine Erhöhung der Halte-Temperatur auf 150°C.

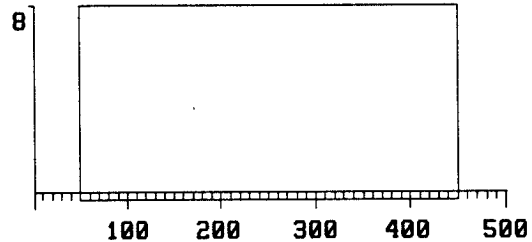
Wesentlich störender waren aber die Peaks, die im DHSGC/MS-Betrieb auftraten. Bei der hohen Badtemperatur lag der Verdacht nahe, daß die Peaks aus dem Septummaterial (BUTYL/PTFE) stammen. Der Verdacht bestätigte sich und selbst der Einsatz von sogenannten Hochtemperatursepten (SIL/PTFE) verschlechterte noch die Situation (Abb. 59, Anhang D). Die Intensität dieser Peaks nahm ebenfalls bei Zugabe von  $H_2O$  weiter zu.

Nachdem die Retentionszeiten der zu untersuchenden Substanzen im Fullscanbetrieb, d.h. mit Hilfe eines Massendescriptors "BP" (Abb. 31) der den Massendetektionsbereich von Masse  $m/z$  50 – 450 im MS-Datensystem festlegt, ermittelt waren, wurde ein anderer Massendescrptor "EG" mit Massenfensterbereichen erstellt (Abb. 32).

Damit wurden alle Störpeaks automatisch ausgeblendet und die Nachweisempfindlichkeit der Substanzen deutlich gesteigert. Im ersten Fall, der sog. Fullscan-Technik, wird von der Probe ein Totalionenstromchromatogramm aufgenommen, dessen Peaks anhand ihrer Massen-

SCAN Desc: BP  
Inst: FINN Cali: not xmitted

Mass defect at 100 u 30 mmu  
Master rate 16  
Total acqu time 1.116 s  
Total scan time 1.128 s  
Centroid sample time 0.100 ms

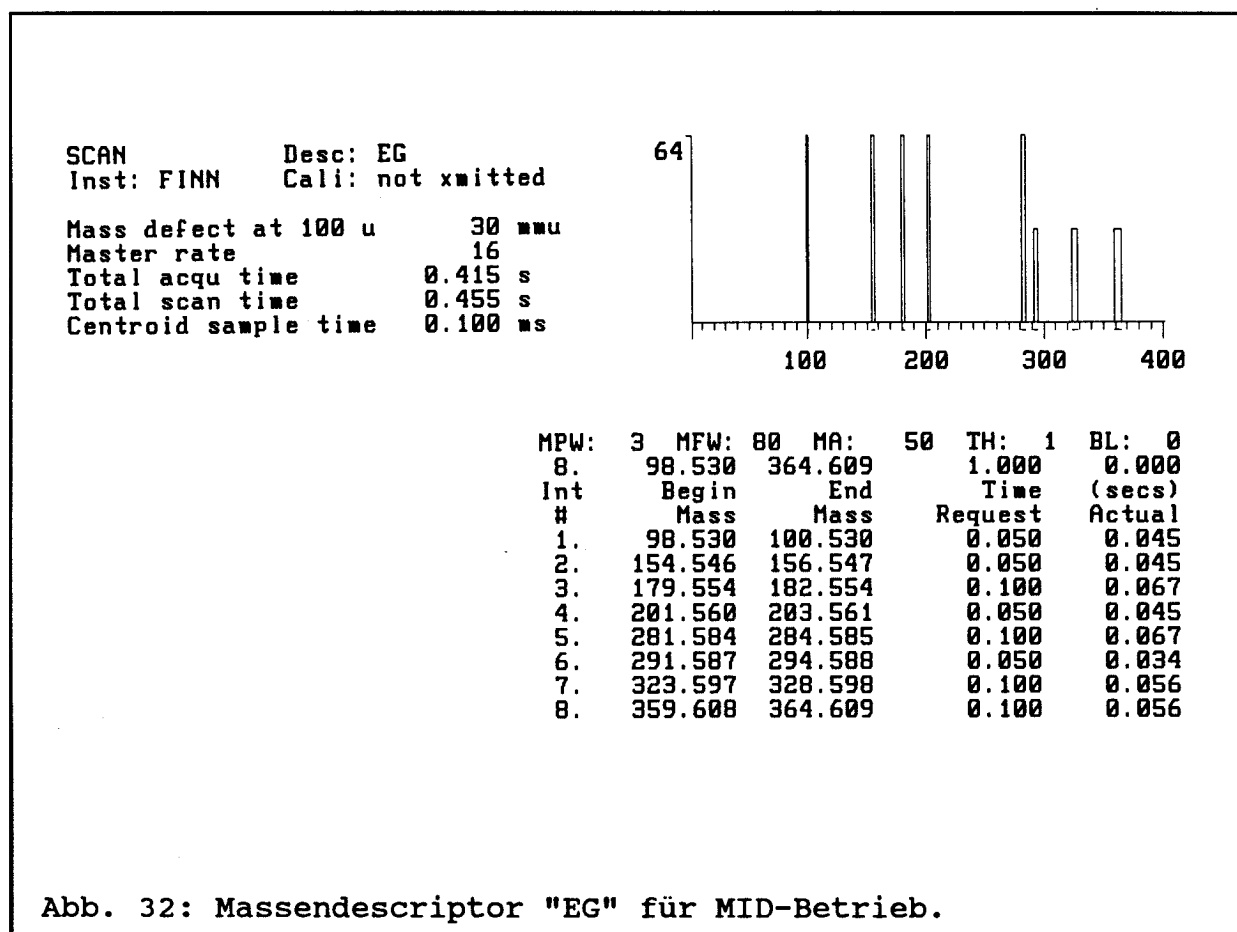


| MPW: | 3      | MFW:    | 80 | MA:     | 50 | TH: | 1 | BL:    | 0 |
|------|--------|---------|----|---------|----|-----|---|--------|---|
| 1.   | 49.515 | 450.635 |    | 1.000   |    |     |   | 0.000  |   |
| Int  | Begin  | End     |    | Time    |    |     |   | (secs) |   |
| #    | Mass   | Mass    |    | Request |    |     |   | Actual |   |
| 1.   | 49.515 | 450.635 |    | 2.000   |    |     |   | 1.116  |   |

Abb. 31: Massendescrptor "BP" für Fullscan-Betrieb.

spektren durch Bibliotheksvergleich identifiziert werden können. Beim Massendescrptor "EG" dagegen wird die MID-Technik (Multiple Ion Detection) angewendet. Sie benutzt ausgewählte signifikante Massen der Substanzspektren und zeichnet Massenchromatogramme auf. Diese dienen, basierend auf Retentionszeit, Massenzahl und dem Verhältnis Massenzahl zu Intensität, ebenfalls sowohl zur Substanzidentifizierung als auch zur Quantifizierung.

Die bei der dynamischen Dampfraum-Analyse bekannten Memoryeffekte wurden für die vorliegende Aufgabenstellung ebenfalls untersucht. Vor der eigentlichen Probe wurde eine Blindprobe (Ampulle mit Luft und 100  $\mu$ l H<sub>2</sub>O gefüllt) analysiert. Dann wurden die mit 100  $\mu$ l H<sub>2</sub>O dotierte M4-Zementprobe und anschließend zwei weitere Blindproben gemessen. Die Resultate zeigen, daß nach einem Versuch je nach Komponente ein Rückstand (hier Peakfläche) von ca. 2-5 % (1. Blindprobe) bzw. < 2 % (2. Blindprobe) der ursprünglich auf der Trap absorbierten Substanzmengen (hier Peakflächen) in den nachfolgenden



Blindproben erscheint (Abb. 33).

Eine Ausnahme stellt das Tributylphosphat dar, das auf Grund seines physikochemischen Verhaltens eine Sonderstellung einnimmt, aber trotzdem deutlich macht, daß es sich bei den Rückständen aller Substanzen nicht um einen Memoryeffekt des Sorptionsmaterials oder der Trap allgemein handeln kann. Denn nach jeder Desorption, die immer 3 Minuten betrug, schloß sich eine Rückspülphase von 10 Minuten an, wobei das Trägergas in umgekehrter Richtung bei max. Traptemperatur (hier 280°C) über die Trap geleitet wird. Vermutlich kommt es zur Rückhaltung von Substanzmaterial auf dem verbleibenden Leitungsweg, der u.a. aus einem beheiztem Mehrfachventilblock (130°C) und einer beheizten Transferleitung zum GC (150°C) besteht.

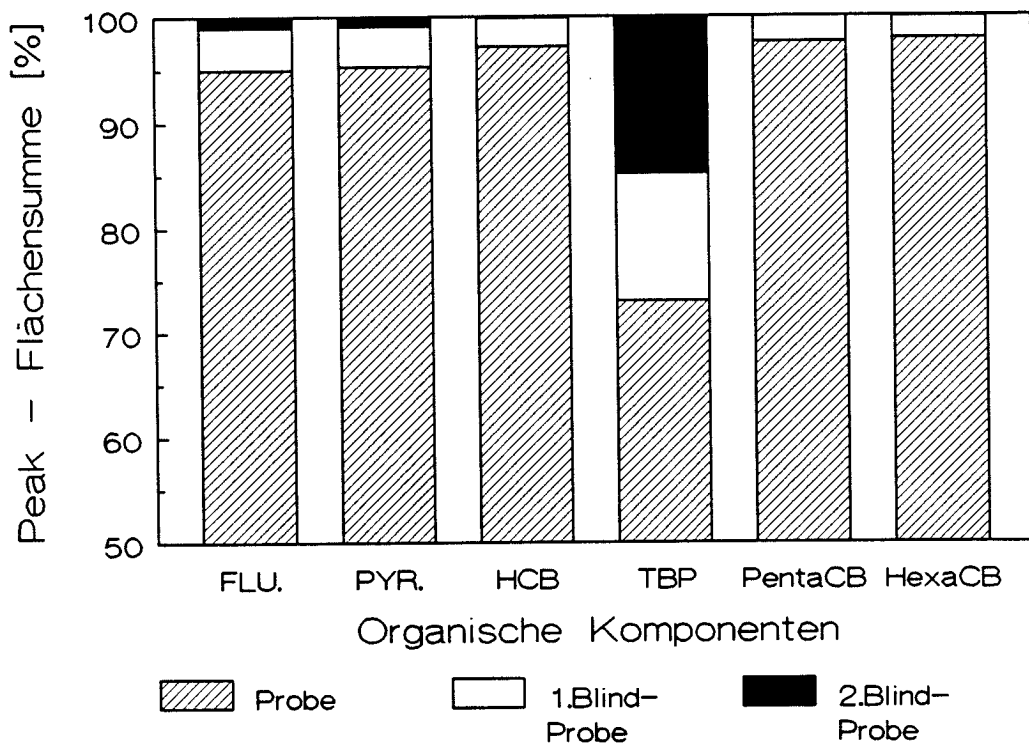


Abb. 33: Untersuchung des Memoryeffektes bei der dynamischen Dampfraum-Analyse einer mit organischen Komponenten dotierten M4-Zementprobe.



## 8 Zusammenfassung

1. Im Hinblick auf die Inbetriebnahme des Endlagers Konrad, eines ehemaligen Erzbergwerkes bei Salzgitter, für radioaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung und dem gesetzlichen Verbot der Einlagerung von Mischabfällen, besteht ein großes Interesse an einem Verfahren, mit dem toxische organische Abfälle in den zementverfestigten, radioaktiven Abfällen nachgewiesen werden können.
2. Zu den Untersuchungen wurden keine realen radioaktiven Abfälle verwendet, sondern Modellsubstanzen mit Zement verfestigt. Ein Teil dieser Proben wurde mit einer Gammastrahlen-Dosis von  $4,2 \cdot 10^5$  Gy bestrahlt, um den Einfluß der radioaktiven Strahlung zu untersuchen.
3. Nach dem Aushärten wurden die Proben zerkleinert. Bei den bestrahlten Proben wurde der Gasraum der Bestrahlungsbehälter mittels Gaschromatographie-Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) untersucht, bevor diese geöffnet wurden, um die Proben zum Zerkleinern herauszunehmen. Die organischen Substanzen wurden durch Extraktion bzw. Wasserdampfdestillation-Extraktion aus dem Zement isoliert. Die so gewonnenen Extrakte wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) untersucht.
4. In allen Bestrahlungsbehältern konnte radiolytisch gebildeter Wasserstoff nachgewiesen werden.
5. In der Gasphase des Bestrahlungsbehälter mit der TBP-dotierten Zementprobe konnten Ethan, Propan und zwei C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe als Radiolyseprodukte des TBP nachgewiesen werden.
6. Die Modellsubstanzen Tetrachlormethan und Trichlorethen konnten in den Proben nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß diese niedrig siedenden Verbindungen schon bei der Probenherstellung zum größten Teil verflüchtigt wurden.

7. Qualitative Untersuchungen der Extrakte ergaben, daß Lindan® ( $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan) in der Zementmatrix vollständig zu Trichlorbenzol dehydrochloriert wird. Radiolyseprodukte konnten in den Extrakten nicht nachgewiesen werden.
8. Durch quantitative GC-MS-Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Extraktion der organischen Substanzen mit n-Hexan nach 2 Stunden abgeschlossen ist. Desweiteren zeigte sich, daß die organischen Modellsubstanzen im Probenkörper nicht homogen verteilt sind.
9. Bei einem Vergleich der Methoden Extraktion und Wasserdampfdestillation-Extraktion anhand von Wiederfindungsraten konnte gezeigt werden, daß die Extraktion die geeignetere Methode ist und als Grundlage für die Entwicklung einer Analysenmethode verwendet werden kann.
10. Die geringste Konzentration, die untersucht und nachgewiesen wurde, betrug 114 ppb bei der Modellsubstanz OCDD in der Probe M11.
11. Die dynamische Dampfraum-Analyse in Kombination mit GC/MS ist für die Problemstellung unter gewissen Voraussetzungen ein geeignetes Verfahren. Es wurden alle zudotierten Substanzen in der Zementmischung M4 mit dieser Methode nachgewiesen. Die vorgeschlagene Methode eignet sich vorwiegend zu Identifizierungszwecken, Fingerprintvergleichen und dem qualitativen Nachweis von Spurenkomponenten. Für einen Einsatz dieser Methode zur quantitativen Analyse muß weitere Entwicklungsarbeit geleistet werden. Besonders auf Probenahme und Probenaufbereitung, die, wie sich gezeigt hat, schon bei einem übersichtlichen System zu Schwierigkeiten führen kann und die Aussagekraft entscheidend beeinflusst, muß äußerster Wert gelegt werden. Eine Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse auf komplexe Systeme, wie z.B. Proben aus einem "echten" zementierten Abfallgebinde, ist noch zu prüfen.

## 9 Literaturverzeichnis

1. P. Brennecke, J. Schumacher  
Anfall radioaktiver Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland  
PTB-Bericht SE-22, S. 9 ff (1987)
2. P. Brennecke, E. Warnecke  
Fachbeiträge zur Sicherstellung und zur Endlagerung  
radioaktiver Abfälle  
PTB informiert 2/87, S. 9 ff (1987)
3. P. Brennecke, E. Warnecke  
Anforderungen an radioaktive Abfälle für das Endlager Konrad  
und Produktkontrolle  
PTB-Bericht-SE-8, S. 87 (1985)
4. P. Brennecke, E. Warnecke  
Fachbeiträge zur Sicherstellung und zur Endlagerung  
radioaktiver Abfälle  
PTB informiert 2/87, S. 8 (1987)
5. Private Mitteilung Dr. Odoj, PKS KFA Jülich
6. B. Buchheim, H. Blümel, B. Couson, P. Furrer, K. Kurtz,  
J. Böhringer, G. Resele, I. Schwanner  
Inventar chemisch-toxischer Stoffe in nuklearen Endlagern und  
ihre Freisetzung in die Umwelt  
NTB-Bericht 85-61, A2-5 (1986)
7. H.D. Scharf, H. Frauenrath, A. Behr  
Grundreaktionen der organischen Chemie (Vorlesungsskript),  
S. 6 (1984)
8. K. Ballschmitter, W. Zoller, Ch. Scholz, A. Nottrodt  
Occurrence and Absence of Polychlorodibenzofuranes and  
Polychlorodibenzodioxins in Fly Ash from Municipal  
Incinerators  
Chemosphere, 12, S. 585 ff (1983)
9. P. Brennecke, E. Warnecke  
Fachbeiträge zur Sicherstellung und zur Endlagerung radioaktiver  
Abfälle  
PTB informiert 2/87, S. 30 ff (1987)
10. Daten zur Endlagerung  
PTB-Info-Blatt 2/88 (1988)
11. Options for the treatment and solidification of organic  
radioactive wastes  
IAEA, S. 2 ff (1989)
12. W.J. Moore, D.O. Hummel  
Physikalische Chemie, 3. Auflage  
Walter de Gruyter, Berlin - New York, S.966 ff (1983)

13. K. Bächmann  
Kernchemie in Einzeldarstellung Band 2  
Verlag Chemie, 7 ff (1970)
14. M.C.R. Symons, E. Albano, T.F. Slater, A. Tomasi  
Radiolysis of Tetrachloromethane  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **78**, 2205 (1982)
15. C. Cappadona, P. Guarino, E. Calderaro, S. Petuso, S. Ardica  
Possible Use of High Level Radiation for the Degradation of  
some Substances Present in Urban and Industrial Waters  
IAEA-SM-194/408 (1975)
16. R.K. Datta, K.N. Rao  
Gamma Radiolysis of Trichloroethylene (TCE)  
Irradiation effects, **7**, S. 153 ff (1971)
17. P. Gehringer, E. Proksch, W. Szinovatz, H. Eschweiler  
Der strahlenchemische Abbau von Trichloräthylen und  
Perchloräthylen in Trinkwasser  
Z. Wasser - Abwasser - Forsch., **19**, S. 196 ff (1986)
18. I.A. Kulikov, N.V. Kermanova, M.V. Vladimirova  
Radiolysis of TBP in the Presence of Plutonium and Uranium  
Translated from Radiokhimiya, **25**, S.330 ff (1983)  
E.V. Barelko, I.P. Solyanina, Z.N. Tsvetkova  
Influence of Aromatic-Hydrocarbon Additives on the  
Radiochemical Stability of Tributylphosphate in Dodecane  
Solutions  
Translated from Khimiya Vysokikh, **4**, S. 229 ff (1970)  
R. Broshkevich, E. Kozlovska-Mil'ner, Z. Novak  
Radiolysis of the System  $\text{HNO}_3$  - TBP  
Translated from Radiokhimiya, **15**, S. 280 ff (1973)  
P.G. Clay, M. Witort  
Radiolysis of Tri-n-butylphosphate in Aqueous Solutions  
Radiochem. Radioanal. Letters, **19**, S. 101 ff (1974)  
V.I. Andreev, R.I. Lyubtsev, G.S. Markow  
Some Features of Tributylphosphate Radiolysis in Aliphatic  
Hydrocarbon Solutions  
5th Symp. on Radiation Chemistry, S. 565 ff (1982)
19. T. Ladrielle, P. Wanet, D. Lemaire, D.J. Apres  
Alpha and Gamma Induced Radiolysis of Tributylphosphate  
Radiochem. Radioanal. Letters, **59**, S. 355 ff (1983)
20. M. Hamada, E. Kawano, S. Kawamura  
gamma-Radiolysis of gamma-Hexachlorocyclohexan  
Tetrahedron Letters, **28**, S. 2409 ff (1977)
21. L. Vollner, F. Korte  
Radiolyse von Chlor-Pestiziden  
Chemosphere, **6**, S.275 (1974)

22. Kh.M. Uibopuu, M.Ya. Gubergrits, O. Perin-Roussel, F. Perin, P.S. Jacquignon  
Radiation - Initiated Oxidative Degradation of Polycyclic Arenes  
Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, **55**, S. 2519 (1982)
23. H. Hachenberg  
Die Headspace Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode  
-Ein Überblick-  
Eigenverlag, Dani Analystechnik, Roonstr. 1,  
D-6503 Mainz-Kassel
24. E.D. Dietz, K.F. Singley  
Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Water by Headspace Gas Chromatography  
Anal. Chem., **51**, S. 1809 (1979)
25. S.G. Wyllie et al., in Charalmbous, G. (ed)  
Analysis of foods and beverages,  
Acad. Press, N.Y. S1
26. J. Drozd, J. Novak  
Headspace Gas Analysis by Gas Chromatography  
J. Chromatogra., **165**, 145, (1979)
27. Rizwanul Haque (Ed.),  
Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals,  
Ann Arbor Science, Mich. 48106, USA, P.O. Box 1425, S. 290.

## Anhang A: Zusammensetzung der Proben

Tabelle 3: Vorproben

| Name | Organ. Subst. | Zement [g] | Wasser [g] | Gesamtmenge Organ. Subst. [mg] |
|------|---------------|------------|------------|--------------------------------|
| 1a   | TCE           | 20         | 9,4        | 200                            |
| 1b   | TCE           | 20         | 9,4        | 1000                           |
| 2a   | TCE           | 20         | 8,0        | 200                            |
| 2b   | TCE           | 20         | 8,0        | 1000                           |
| 3a   | TCE           | 20         | 6,6        | 200                            |
| 3b   | TCE           | 20         | 6,6        | 1000                           |
| 4a   | TCE           | 20         | 8,0        | 200                            |
| 4b   | TCE           | 20         | 8,0        | 1000                           |
| 5a   | TCE           | 20         | 6,6        | 200                            |
| 5b   | TCE           | 20         | 6,6        | 1000                           |
| 6a   | TCM           | 20         | 6,6        | 200                            |
| 6b   | TCM           | 20         | 6,6        | 1000                           |
| 7a   | TCM           | 20         | 5,0        | 200                            |
| 7b   | TCM           | 20         | 5,0        | 1000                           |
| 8a   | TBP           | 20         | 8,0        | 200                            |
| 8b   | TBP           | 20         | 8,0        | 600                            |
| 9a   | TBP           | 20         | 6,6        | 200                            |
| 9b   | TBP           | 20         | 6,6        | 600                            |

Tabelle 3: Fortsetzung

| Name | Organ.<br>Subst. | Zement<br>[g] | Wasser<br>[g] | Gesamtmenge<br>Organ. Subst.<br>[mg] |
|------|------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| 10a  | TBP              | 20            | 5,0           | 200                                  |
| 10b  | TBP              | 20            | 5,0           | 600                                  |
| 11   | TCM              | 20            | 9,4           | 200                                  |
| 12a  | PYR.             | 20            | 6,6           | 102                                  |
| 12b  | PYR.             | 20            | 6,6           | 200                                  |
| 13a  | FLU.             | 20            | 6,6           | 100                                  |
| 13b  | FLU.             | 20            | 6,6           | 200                                  |
| 14a  | PYR.             | 20            | 5,0           | 100                                  |
| 14b  | PYR.             | 20            | 5,0           | 200                                  |
| 15a  | FLU.             | 20            | 5,0           | 100                                  |
| 15b  | FLU.             | 20            | 5,0           | 200                                  |
| 16a  | HCB              | 20            | 6,6           | 100                                  |
| 16b  | HCB              | 20            | 6,6           | 200                                  |

Tabelle 4: Proben

| Name | Organ.<br>Subst. | Zement<br>[g] | Wasser<br>[g] | Gesamtmenge<br>Organ. Subst.<br>[mg] |
|------|------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| 20a  | TCE              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 20b  | TCE              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 20c  | TCE              | 30            | 9,9           | 150,1                                |
| 20d  | TCE              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 20e  | TCE              | 30            | 9,9           | 30,0                                 |
| 20f  | TCE              | 30            | 9,9           | 30,0                                 |
| 20g  | TCE              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 20h  | TCE              | 30            | 9,9           | 300,1                                |
| 21a  | TCM              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 21b  | TCM              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 21c  | TCM              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 21d  | TCM              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 21e  | TCM              | 30            | 9,9           | 30,1                                 |
| 21f  | TCM              | 30            | 9,9           | 30,0                                 |
| 21g  | TCM              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 21h  | TCM              | 30            | 9,9           | 300,0                                |



Tabelle 4: Fortsetzung

| Name | Organ.<br>Subst. | Zement<br>[g] | Wasser<br>[g] | Gesamtmenge<br>Organ. Subst.<br>[mg] |
|------|------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| 22a  | TBP              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 22b  | TBP              | 30            | 9,9           | 300,1                                |
| 22c  | TBP              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 22d  | TBP              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 22e  | TBP              | 30            | 9,9           | 30,1                                 |
| 22f  | TBP              | 30            | 9,9           | 30,0                                 |
| 22g  | TBP              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 22h  | TBP              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 23a  | HCB              | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 23b  | HCB              | 30            | 9,9           | 300,2                                |
| 23c  | HCB              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 23d  | HCB              | 30            | 9,9           | 150,1                                |
| 23e  | HCB              | 30            | 9,9           | 30,1                                 |
| 23f  | HCB              | 30            | 9,9           | 30,3                                 |
| 23g  | HCB              | 30            | 9,9           | 299,9                                |
| 23h  | HCB              | 30            | 9,9           | 300,1                                |

Tabelle 4: Fortsetzung

| Name | Organ.<br>Subst. | Zement<br>[g] | Wasser<br>[g] | Gesamtmenge<br>Organ. Subst.<br>[mg] |
|------|------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| 24a  | HCH              | 30            | 9,9           | 300,1                                |
| 24b  | HCH              | 30            | 9,9           | 299,4                                |
| 24c  | HCH              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 24d  | HCH              | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 24e  | HCH              | 30            | 9,9           | 30,2                                 |
| 24f  | HCH              | 30            | 9,9           | 30,0                                 |
| 24g  | HCH              | 30            | 9,9           | 300,4                                |
| 24h  | HCH              | 30            | 9,9           | 299,9                                |
| 25a  | PYR.             | 30            | 9,9           | 300,2                                |
| 25b  | PYR.             | 30            | 9,9           | 300,1                                |
| 25c  | PYR.             | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 25d  | PYR.             | 30            | 9,9           | 150,0                                |
| 25e  | PYR.             | 30            | 9,9           | 30,2                                 |
| 25f  | PYR.             | 30            | 9,9           | 30,1                                 |
| 25g  | PYR.             | 30            | 9,9           | 300,1                                |
| 25h  | PYR.             | 30            | 9,9           | 299,9                                |

Tabelle 4: Fortsetzung

| Name | Organ.<br>Subst. | Zement<br>[g] | Wasser<br>[g] | Gesamtmenge<br>Organ. Subst.<br>[mg] |
|------|------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| 26a  | FLU.             | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 26b  | FLU.             | 30            | 9,9           | 300,0                                |
| 26c  | FLU.             | 30            | 9,9           | 150,4                                |
| 26d  | FLU.             | 30            | 9,9           | 150,1                                |
| 26e  | FLU.             | 30            | 9,9           | 30,1                                 |
| 26f  | FLU.             | 30            | 9,9           | 30,1                                 |
| 26g  | FLU.             | 30            | 9,9           | 300,1                                |
| 26h  | FLU.             | 30            | 9,9           | 299,8                                |
| 27a  | CLO.             | 30            | 9,9           | 292,8                                |
| 27b  | CLO.             | 30            | 9,9           | 302,3                                |
| 27c  | CLO.             | 30            | 9,9           | 152,7                                |
| 27d  | CLO.             | 30            | 9,9           | 148,4                                |
| 27e  | CLO.             | 30            | 9,9           | 29,9                                 |
| 27f  | CLO.             | 30            | 9,9           | 38,7                                 |
| 27g  | CLO.             | 30            | 9,9           | 299,8                                |
| 27h  | CLO.             | 30            | 9,9           | 297,5                                |

Tabelle 4: Fortsetzung

| Name | Organ.<br>Subst. | Zement<br>[g] | Wasser<br>[g] | Gesamtmenge<br>Organ. Subst.<br>[mg] |
|------|------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| 28a  | TCE              | 30            | 9,9           | 298,5                                |
| 28b  | TCE              | 30            | 9,9           | 153,0                                |
| 28c  | TCE              | 30            | 9,9           | 29,1                                 |
| 28d  | TCE              | 30            | 9,9           | 298,5                                |
| 28e  | TCE              | 30            | 9,9           | 298,5                                |
| 28f  | TCE              | 30            | 9,9           | 298,5                                |
| 30a  | OCDF             | 20            | 6,6           | 0,78                                 |
| 30b  | OCDF             | 20            | 6,6           | 0,78                                 |
| 30c  | OCDF             | 20            | 6,6           | 0,39                                 |
| 30d  | OCDF             | 20            | 6,6           | 0,39                                 |
| 31a  | OCDD             | 20            | 6,6           | 0,46                                 |
| 31b  | OCDD             | 20            | 6,6           | 0,46                                 |
| 31c  | OCDD             | 20            | 6,6           | 0,23                                 |
| 31d  | OCDD             | 20            | 6,6           | 0,23                                 |

## Anhang B: Zusammensetzung der Mischungen

Tabelle 5: Mischungen

| Name | Probe    | Menge der<br>Probe<br>[g] | Menge<br>Organ.<br>Subst.<br>[mg] | Menge<br>Organ. Subst.<br>pro g Misch.<br>[mg/g] |
|------|----------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| M1   |          | 3,9                       | 29,2                              | 7,49                                             |
|      | TBP:22a  | 1,0                       | 7,5                               | 1,92                                             |
|      | HCB:23a  | 0,9                       | 6,7                               | 1,72                                             |
|      | PYR.:25a | 1,0                       | 7,5                               | 1,92                                             |
|      | FLU.:26a | 1,0                       | 7,5                               | 1,92                                             |
| M2   |          | 5,1                       | 19,1                              | 3,75                                             |
|      | TBP:22c  | 1,0                       | 3,8                               | 0,75                                             |
|      | HCB:23c  | 1,0                       | 3,9                               | 0,76                                             |
|      | PYR.:25c | 1,0                       | 3,8                               | 0,75                                             |
|      | FLU.:26c | 1,0                       | 3,7                               | 0,73                                             |
|      | CLO.:27c | 1,0                       | 3,9                               | 0,76                                             |
| M3   |          | 162,4                     | 610,8                             | 3,76                                             |
|      | TBP:22c  | 32,8                      | 122,9                             | 0,76                                             |
|      | HCB:23c  | 30,6                      | 114,7                             | 0,70                                             |
|      | PYR.:25c | 33,4                      | 125,1                             | 0,77                                             |
|      | FLU.:26c | 30,7                      | 115,3                             | 0,71                                             |
|      | CLO.:27c | 34,8                      | 132,7                             | 0,82                                             |

Tabelle 5: Fortsetzung

| Name | Probe    | Menge der<br>Probe<br>[g] | Menge<br>Organ.<br>Subst.<br>[mg] | Menge<br>Organ. Subst.<br>pro g Misch.<br>[mg/g] |
|------|----------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| M4   |          | 166,5                     | 124,6                             | 0,75                                             |
|      | TBP:22e  | 33,0                      | 24,8                              | 0,15                                             |
|      | HCB:23e  | 34,1                      | 25,6                              | 0,15                                             |
|      | PYR.:25e | 32,9                      | 24,9                              | 0,15                                             |
|      | FLU.:26e | 31,7                      | 23,9                              | 0,15                                             |
|      | CLO.:27e | 34,8                      | 25,3                              | 0,15                                             |
| M5   |          | 165,7                     | 1231,1                            | 7,43                                             |
|      | TBP:22a  | 35,6                      | 265,6                             | 1,60                                             |
|      | HCB:23a  | 34,5                      | 257,5                             | 1,55                                             |
|      | PYR.:25a | 32,1                      | 239,8                             | 1,45                                             |
|      | FLU.:26a | 29,5                      | 220,4                             | 1,33                                             |
|      | CLO.:27a | 34,0                      | 247,7                             | 1,49                                             |

Tabelle 5: Fortsetzung

| Name    | Probe    | Menge der<br>Probe<br>[mg] | Menge<br>Organ.<br>Subst.<br>[µg] | Menge<br>Organ. Subst.<br>pro g Misch.<br>[µg] |
|---------|----------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| M10     |          | 590,2                      | 6,66                              | 11,28                                          |
|         | OCDF:30d | 259,2                      | 3,77                              | 6,39                                           |
|         | OCDD:31d | 331,0                      | 2,89                              | 4,89                                           |
| M11 [1] |          | 2547,1                     | 0,67                              | 0,26                                           |
|         | OCDD:M10 | 59,5                       | 0,29                              | 0,11                                           |
|         | OCDF:M10 | 59,5                       | 0,38                              | 0,15                                           |

---

[1] Die Mischung M11 wurde aus der Mischung M10 durch Hinzufügen von bereits abgebundenem Zement ohne zusätzliche organische Substanzen im Verhältnis von ca. 1 zu 50 hergestellt.

## Anhang C: Liste der Extraktions- und WDE-Proben

Tabelle 6: Liste der extrahierten Proben

| Name   | Zerkleinerungsmethode | Probe | Menge<br>[mg] | Zeit<br>[h] |
|--------|-----------------------|-------|---------------|-------------|
| P13bE1 | a                     | 13b   | 1140          | 21          |
| P13bE2 | a                     | 13b   | 116           | 1           |
| P13bE3 | a                     | 13b   | 101           | 10          |
| P13bE4 | a                     | 13b   | 115           | 10          |
| P13bE5 | a                     | 13b   | 99            | 17          |
| P8aE5  | a                     | 8a    | 126           | 1           |
| P8aE2  | a                     | 8a    | 117           | 2           |
| P16bE1 | a                     | 16b   | 112           | 1           |
| P16bE2 | a                     | 16b   | 115           | 2           |
| P28fE1 | a                     | 28f   | 71            | 1           |
| P28fE2 | a                     | 28f   | 106           | 2           |
| P8aE3  | a                     | 8a    | 105           | 2           |
| P8aE4  | a                     | 8a    | 106           | 3           |
| P8aE5  | a                     | 8a    | 107           | 4           |
| ZE1    |                       |       | 1000          | 4           |



Tabelle 6: Fortsetzung

| Name   | Zerkleinerungsmethode | Probe                                                | Menge<br>[mg]                                     | Zeit<br>[h] |
|--------|-----------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------|
| PA1E1  | a                     | 20a<br>21a<br>22a<br>23a<br>24a<br>25a<br>26a<br>27a | 525<br>634<br>83<br>84<br>92<br>112<br>134<br>100 | 21          |
| PA1E2  | a                     | 20a<br>21a<br>22a<br>23a<br>24a<br>25a<br>26a<br>27a | 549<br>640<br>74<br>130<br>65<br>55<br>101<br>93  | 2           |
| PA1E3  | a                     | 20a<br>21a<br>22a<br>23a<br>24a<br>25a<br>26a<br>27a | 720<br>764<br>178<br>78<br>94<br>56<br>107<br>100 | 20          |
| PA1E4  | a                     | 20a<br>21a<br>22a<br>23a<br>24a<br>25a<br>26a<br>27a | 445<br>436<br>83<br>64<br>77<br>64<br>107<br>100  | 2           |
| P22aE1 | a                     | 22a                                                  | 67                                                | 5           |
| P24aE1 | a                     | 24a                                                  | 71                                                | 5           |
| P25aE1 | a                     | 25a                                                  | 19                                                | 5           |
| P27aE1 | a                     | 27a                                                  | 15                                                | 5           |

Tabelle 6: Fortsetzung

| Name   | Zerkleinerungsmethode | Probe                    | Menge<br>[mg]        | Zeit<br>[h] |
|--------|-----------------------|--------------------------|----------------------|-------------|
| PM1E1  | a                     | 22a<br>23a<br>25a<br>26a | 52<br>47<br>53<br>53 | 17          |
| P23aE1 | a                     | 23a                      | 37                   | 5           |
| P26aE1 | a                     | 26a                      | 34                   | 5           |
| PM2E1  | a                     | M2                       | 110                  | 2           |
| PM2E2  | a                     | M2                       | 84                   | 20          |
| PM2E3  | a                     | M2                       | 193                  | 17          |
| PM2E4  | a                     | M2                       | 209                  | 7           |
| PM1+E2 | a                     | M1<br>27a                | 96<br>26             | 2           |
| PM1+E3 | a                     | M1<br>27a                | 109<br>30            | 2           |
| PM1+E4 | a                     | M1<br>27a                | 113<br>27            | 16          |
| PM1+E5 | a                     | M1<br>27a                | 108<br>23            | 16          |
| PM2E5  | a                     | M2                       | 201                  | 2           |
| PM2E6  | a                     | M2                       | 213                  | 16          |
| PM3E1  | b                     | M3                       | 211                  | 2           |
| PM3E2  | b                     | M3                       | 204                  | 2           |
| PM3E3  | b                     | M3                       | 308                  | 16          |
| PM3E4  | b                     | M3                       | 203                  | 16          |

Tabelle 6: Fortsetzung

| Name     | Zerkleinerungsmethode | Probe      | Menge<br>[mg] | Zeit<br>[h] |
|----------|-----------------------|------------|---------------|-------------|
| PM4E1    | b                     | M4         | 1471          | 2           |
| PM4E2    | b                     | M4         | 1438          | 2           |
| PM4E3    | b                     | M4         | 1487          | 16          |
| PM4E4    | b                     | M4         | 1510          | 16          |
| PM5E1    | b                     | M5         | 155           | 2           |
| PM5E2    | b                     | M5         | 150           | 2           |
| PM5E3    | b                     | M5         | 145           | 16          |
| PM5E4    | b                     | M5         | 150           | 16          |
| P24cE1   | b                     | 24c        | 551           | 2           |
| P24cE2   | b                     | 24c        | 34            | 16          |
| P24eE1   | b                     | 24e        | 1311          | 2           |
| P24eE2   | b                     | 24e        | 1249          | 16          |
| P2021eE1 | b                     | 20e<br>21e | 1921<br>1353  | 16          |
| P2021cE1 | b                     | 20c<br>21c | 1203<br>906   | 16          |
| P27bE1   | b                     | 27b        | 260           | 16          |
| P26bE1   | b                     | 26b        | 250           | 16          |
| P27bE2   | b                     | 27b        | 2461          | 16          |
| P25bE1   | b                     | 25b        | 291           | 16          |
| P23bE1   | b                     | 23b        | 310           | 16          |
| P24bE1   | b                     | 24b        | 332           | 16          |
| P22bE1   | b                     | 22b        | 1085          | 16          |

Tabelle 6: Fortsetzung

| Name           | Zerkleinerungsmethode | Probe      | Menge<br>[mg] | Zeit<br>[h] |
|----------------|-----------------------|------------|---------------|-------------|
| R27gE1         | d                     | 27g        | 40            | 1           |
| R27gE2         | d                     | 27g        | 41            | 16          |
| R26gE1         | d                     | 26g        | 35            | 1           |
| R26gE2         | d                     | 26g        | 43            | 16          |
| R27gE3         | d                     | 27g        | 259           | 16          |
| R26gE3         | d                     | 26g        | 251           | 16          |
| R27hE1         | d                     | 27h        | 2305          | 16          |
| R27gE4         | d                     | 27g        | 2468          | 16          |
| R25gE1         | d                     | 25g        | 295           | 16          |
| R23gE1         | d                     | 23g        | 318           | 16          |
| R24gE1         | d                     | 24g        | 338           | 16          |
| R22gE1         | d                     | 22g        | 1134          | 16          |
| R21gE1         | d                     | 21g        | 1662          | 16          |
| R20gE1         | d                     | 20g        | 1893          | 16          |
| P30a<br>/31aE1 | c                     | 30a<br>31a | 88<br>117     | 2           |
| P30a<br>/31aE2 | c                     | 30a<br>31a | 118<br>55     | 16          |
| PM10E1         | c                     | M10        | 113           | 2           |
| PM10E2         | c                     | M10        | 174           | 16          |
| PM11E1         | c                     | M11        | 2518          | 16          |

Tabelle 7: Liste der WDE-Proben

| Name               | Zerkleinerungsmethode | Probe                                                | Menge<br>[mg]                                      | Zeit<br>[h] |
|--------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------|
| P13bW1             | a                     | 13b                                                  | 1050                                               | 3           |
| P13bW2             | a                     | 13b                                                  | 1050                                               | 24<br>(21)  |
| P16aW1             | a                     | 16a                                                  | 103                                                | 3           |
| P16aW2             | a                     | 16a                                                  | 103                                                | 6<br>(3)    |
| P28fW1             | a                     | 28f                                                  | 62                                                 | 2           |
| P28fW2             | a                     | 28f                                                  | 62                                                 | 5<br>(3)    |
| PA1W1              | b                     | 20a<br>21a<br>22a<br>23a<br>24a<br>25a<br>26a<br>27a | 480<br>179<br>112<br>131<br>104<br>84<br>121<br>88 | 4           |
| PM2W1              | a                     | M2                                                   | 128                                                | 2,5         |
| PM2W2              | a                     | M2                                                   | 128                                                | 2,5         |
| PM1+W1<br>(PM127a) | a                     | M1<br>27a                                            | 128<br>34                                          | 2,5         |
| PM1+W2<br>(PM127a) | a                     | M1<br>27a                                            | 132<br>25                                          | 2,5         |
| PM3W1              | b                     | M3                                                   | 246                                                | 2,5         |
| PM3W2              | b                     | M3                                                   | 354                                                | 2,5         |
| PM4W1              | b                     | M4                                                   | 1365                                               | 2,5         |
| PM4W2              | b                     | M4                                                   | 1503                                               | 2,5         |

Tabelle 7: Fortsetzung

| Name   | Zerkleinerungsmethode | Probe | Menge<br>[mg] | Zeit<br>[h] |
|--------|-----------------------|-------|---------------|-------------|
| PM5W1  | b                     | M5    | 157           | 2,5         |
| PM5W2  | b                     | M5    | 219           | 2,5         |
| P24cW1 | b                     | 24c   | 784           | 2,5         |
| P24eW1 | b                     | 24e   | 1249          | 2,5         |
| P27bW1 | b                     | 27b   | 257           | 2,5         |
| P27bW2 | b                     | 27b   | 2503          | 2,5         |
| P26bW1 | b                     | 26b   | 278           | 2,5         |
| P25bW1 | b                     | 25b   | 249           | 2,5         |
| P24bW1 | b                     | 24b   | 1174          | 2,5         |
| P23bW1 | b                     | 23b   | 320           | 2,5         |
| P22bW1 | b                     | 22b   | 1224          | 2,5         |

Tabelle 7: Fortsetzung

| Name   | Zerkleinerungsmethode | Probe | Menge<br>[mg] | Zeit<br>[h] |
|--------|-----------------------|-------|---------------|-------------|
| R27gW1 | d                     | 27g   | 259           | 2,5         |
| R27hW1 | d                     | 27h   | 2410          | 2,5         |
| R26gW1 | d                     | 26g   | 245           | 2,5         |
| R25gW1 | d                     | 25g   | 242           | 2,5         |
| R24gW1 | d                     | 24g   | 1177          | 2,5         |
| R23gW1 | d                     | 23g   | 331           | 2,5         |
| R22gW1 | d                     | 22g   | 1040          | 2,5         |

Methoden der Probenzerkleinerung (siehe 6.2.1):

- a) Zerkleinerung der Proben ohne Homogenisierung
- b) Zerkleinerung der Proben mit Homogenisierung
- c) Probennahme an definierten Stellen des Probenkörpers
- d) Zerkleinern der bestrahlten Proben

## Anhang D: Gaschromatogramme und Massenspektren

## Gaschromatogramme der Gasphasen über den bestrahlten Proben

Temperatur : 150°C  
3.067 - 3.770 : Luftbestandteile  
4.383 : Propan  
6.300 - 6.633 : C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe  
9.000 : Unbekannt  
29.300 : Tetrachlorkohlenstoff  
30.850 : Trichlorethen

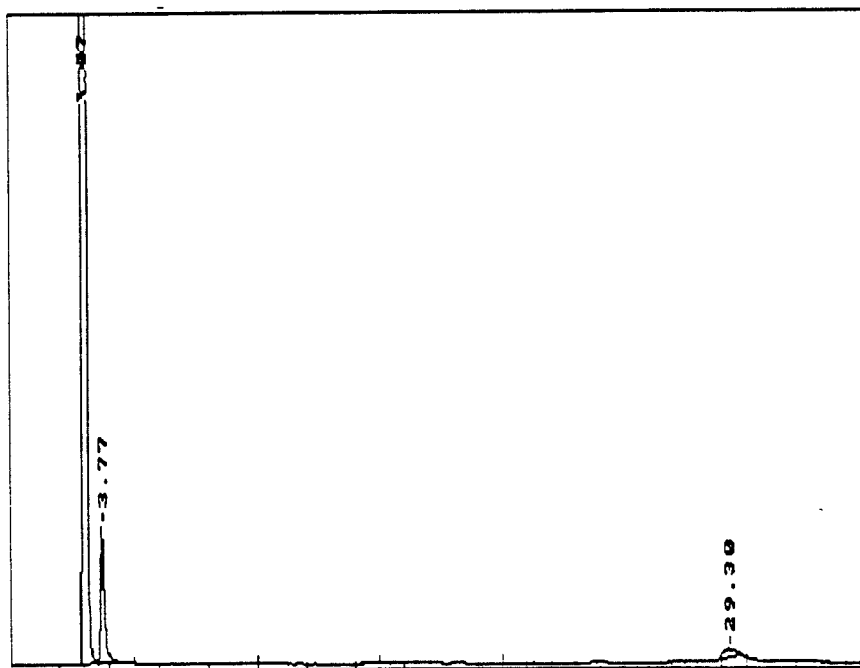


Abb. 34: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben  
20g und 20h.



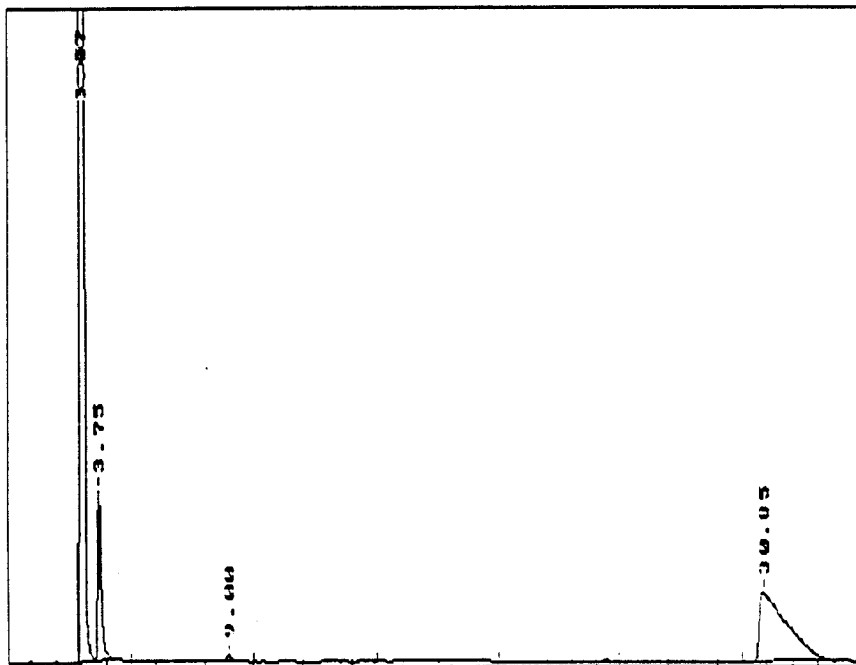


Abb. 35: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 21g und 21h.

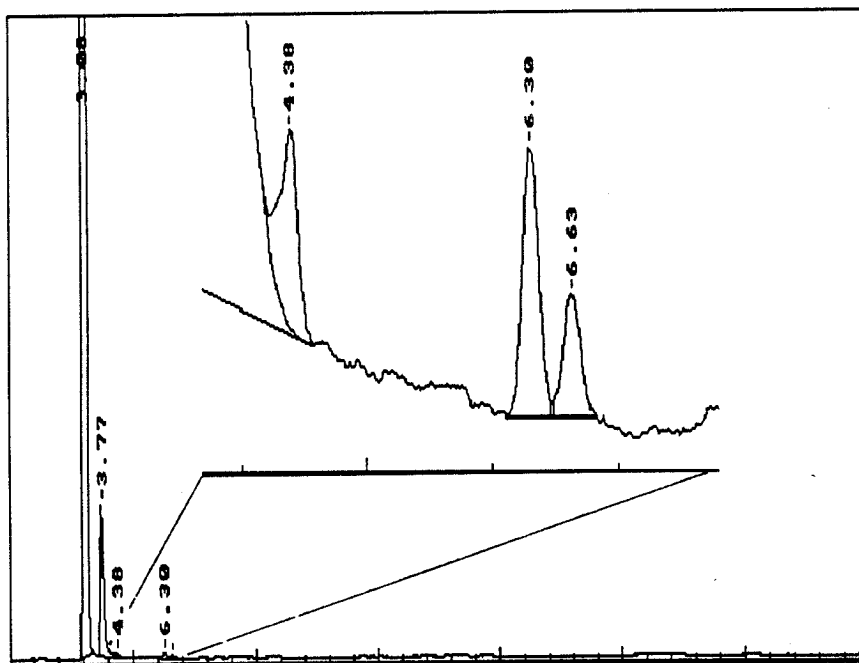


Abb. 36: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 22g und 22h.

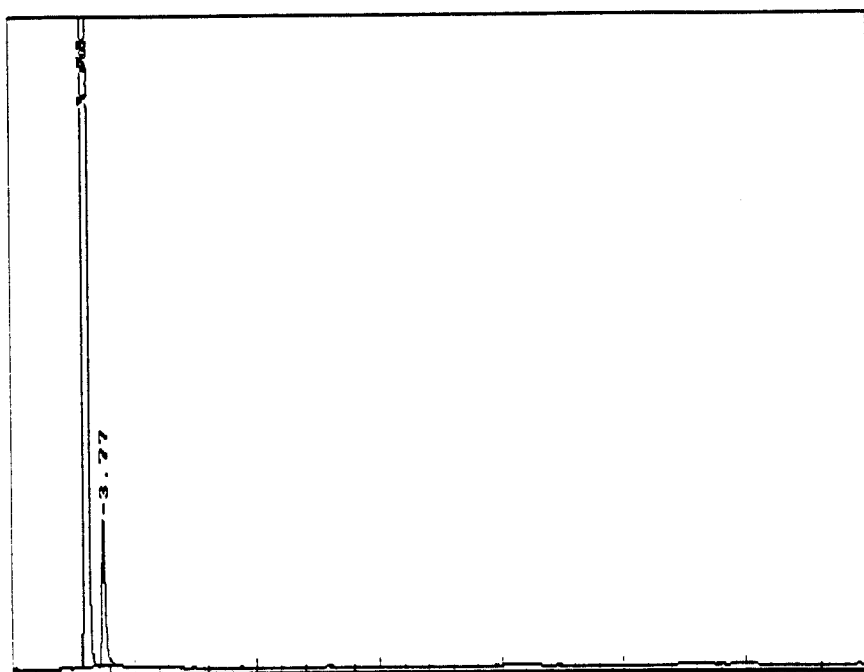


Abb. 37: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 23g und 23h.

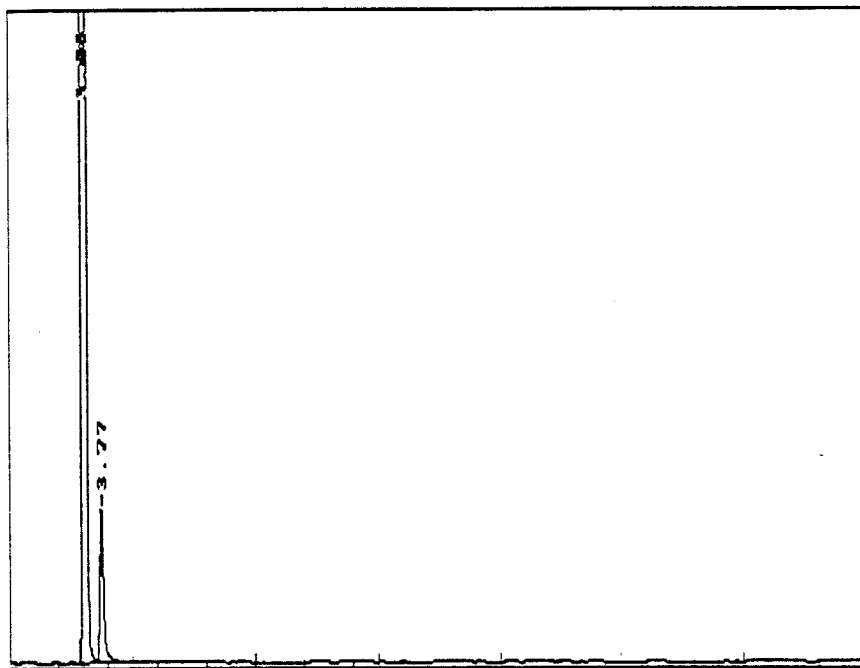


Abb. 38: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 24g und 24h.

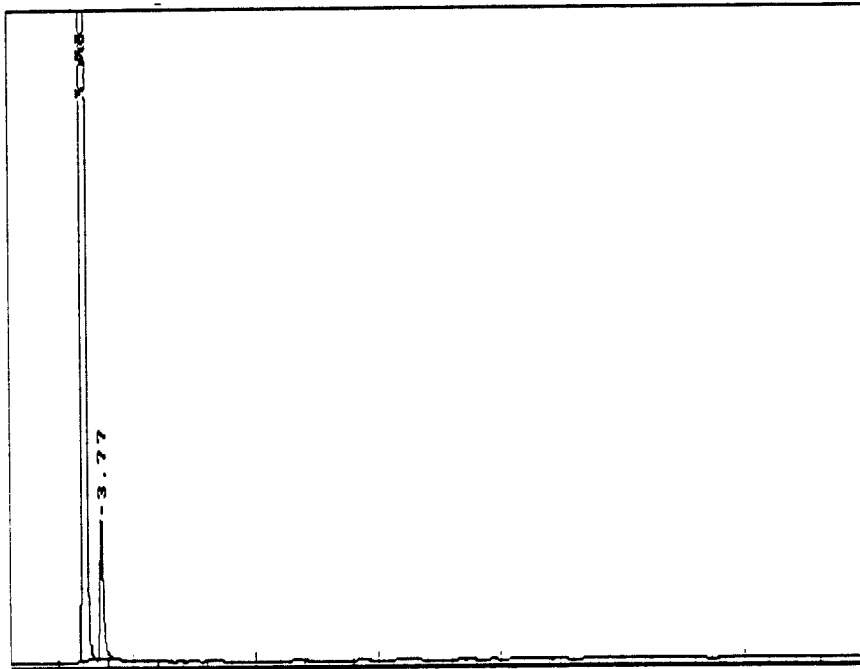


Abb. 39: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 25g und 25h.

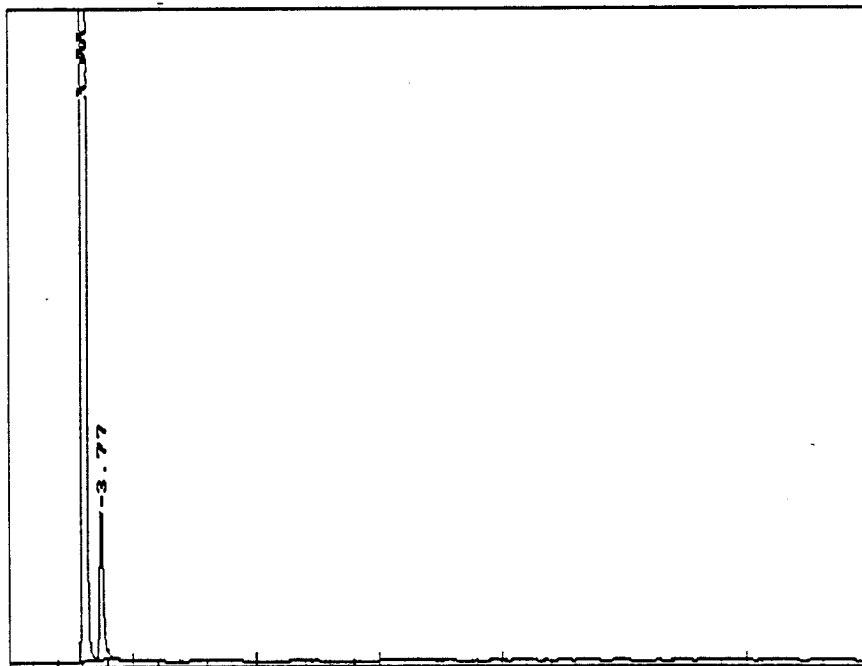


Abb. 40: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 26g und 26h.

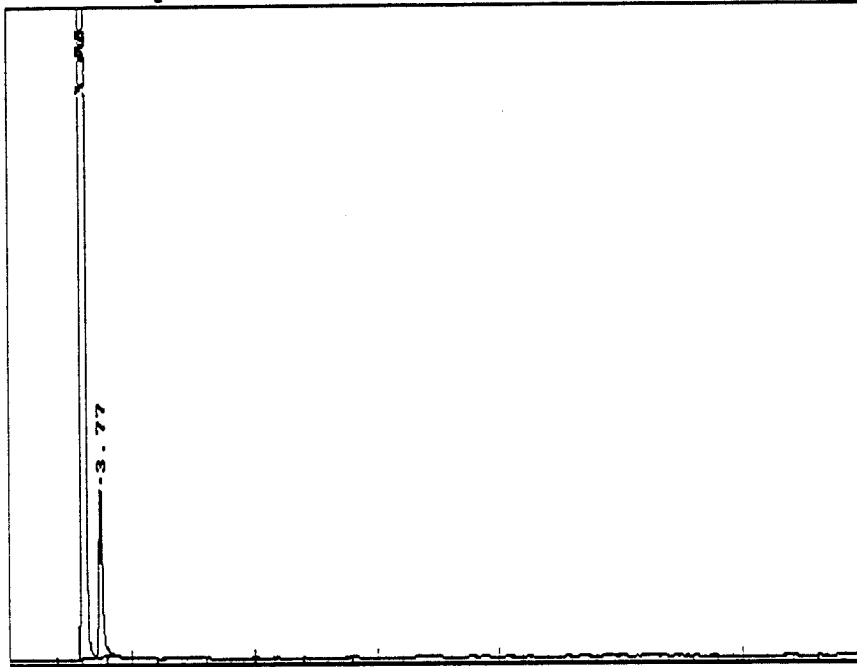


Abb. 41: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 27g und 27h.

Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten TBP-haltigen Proben mit einem geeigneteren Temperaturprogramm:

|               |                                     |
|---------------|-------------------------------------|
| Temperatur    | : 70°C                              |
| 2.500 - 3.733 | : Luftbestandteile                  |
| 4.233         | : Ethan                             |
| 5.483         | : Wasser                            |
| 9.617         | : C <sub>3</sub> -Kohlenwasserstoff |
| 10.667        | : Propan                            |

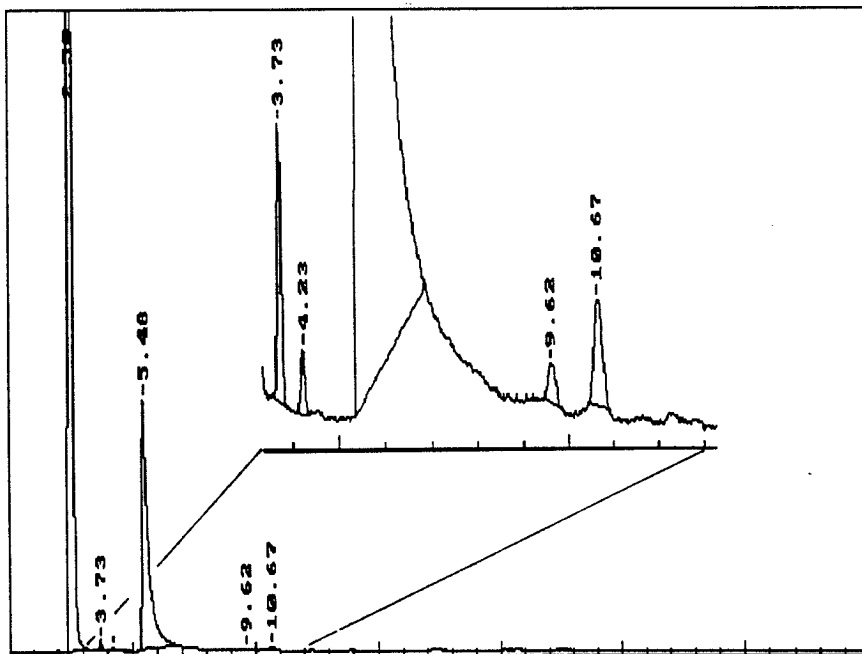


Abb. 42: Gaschromatogramm der Gasphase über den bestrahlten Proben 22g und 22h.

## Massenspektren: Aufgenommen mit dem ITD 800

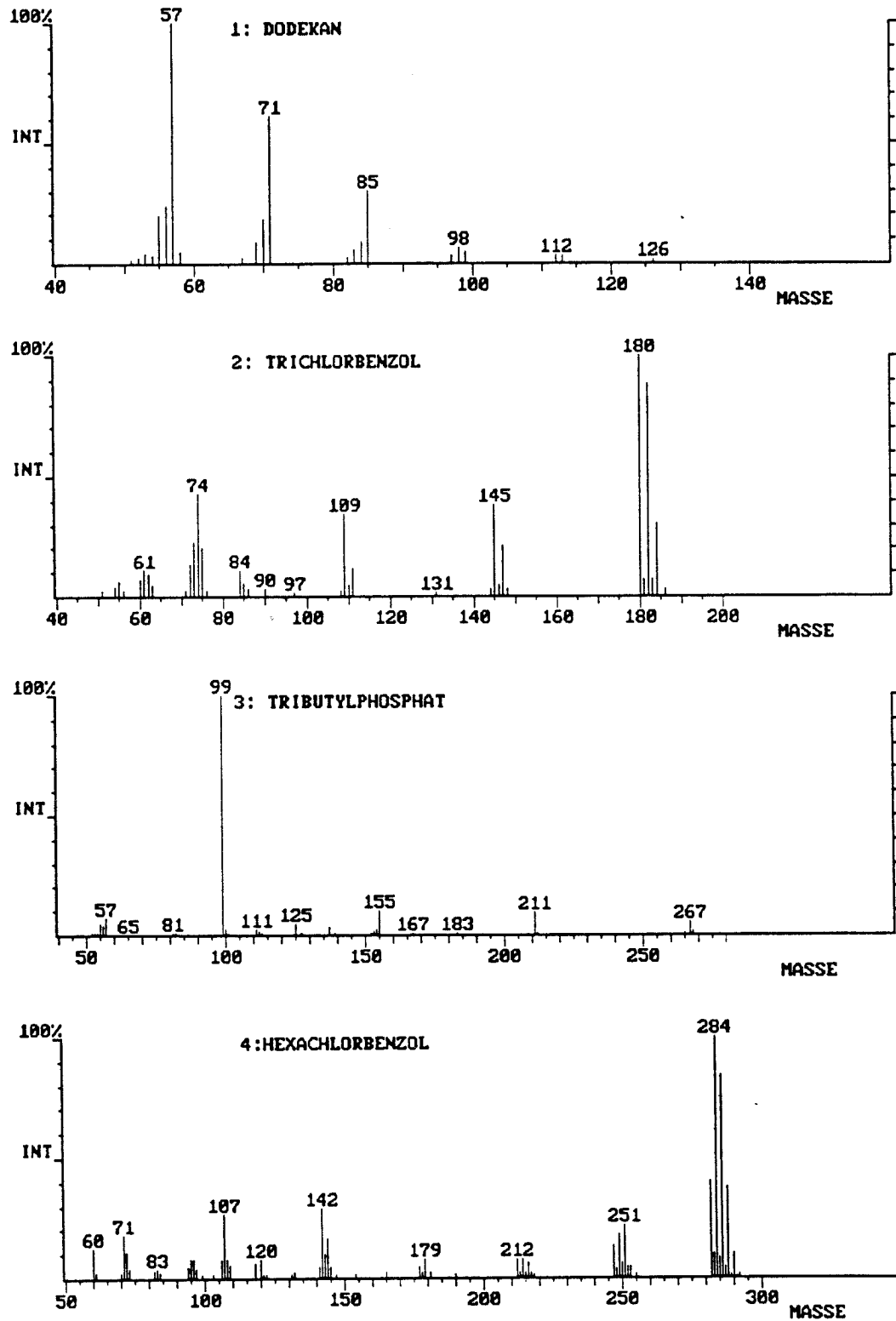


Abb. 43: Massenspektren von Dodekan, Trichlorbenzol, Tributylphosphat und Hexachlorbenzol.

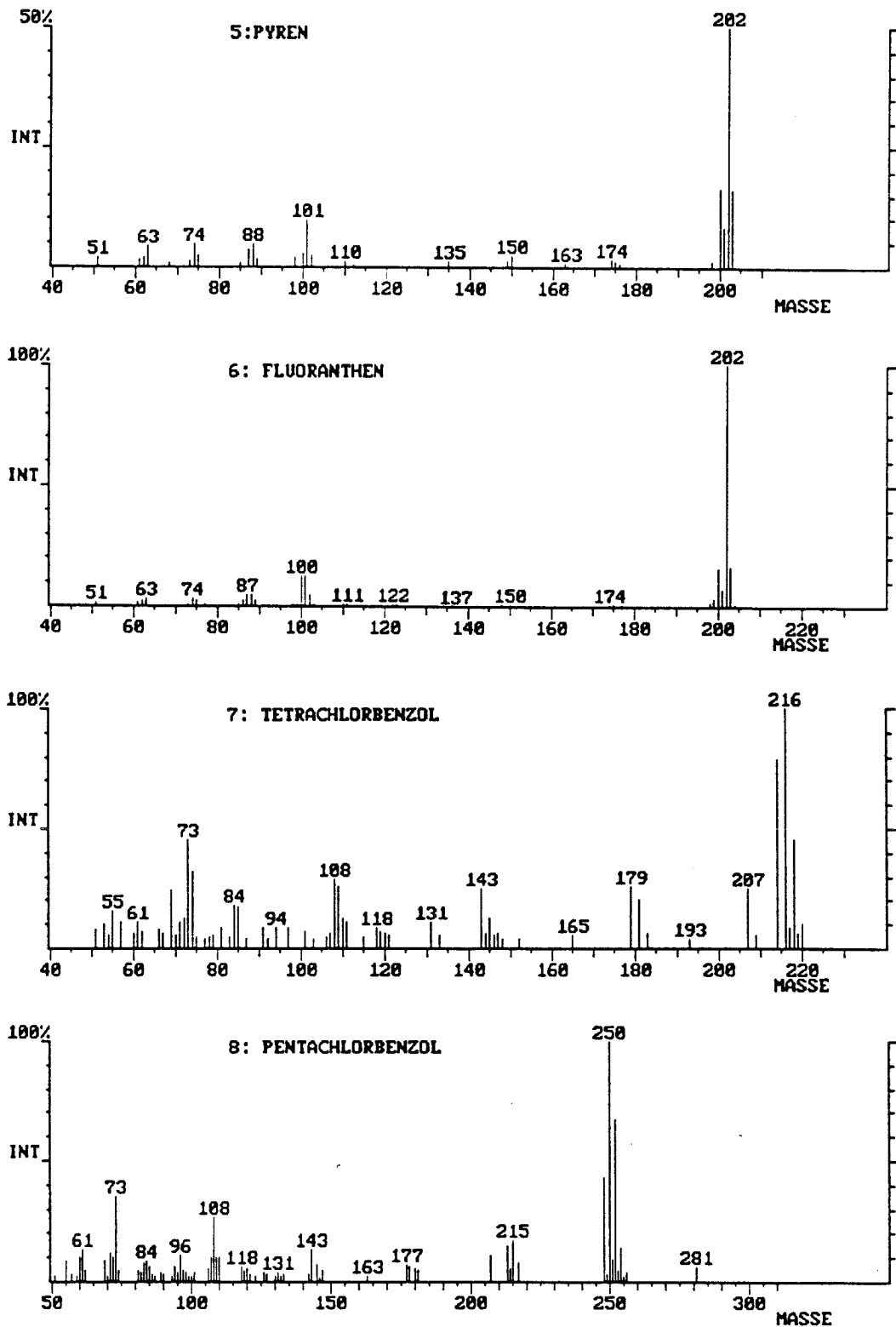


Abb. 44: Massenspektren von Pyren, Fluoranthren, Tetrachlorbenzol und Pentachlorbenzol.

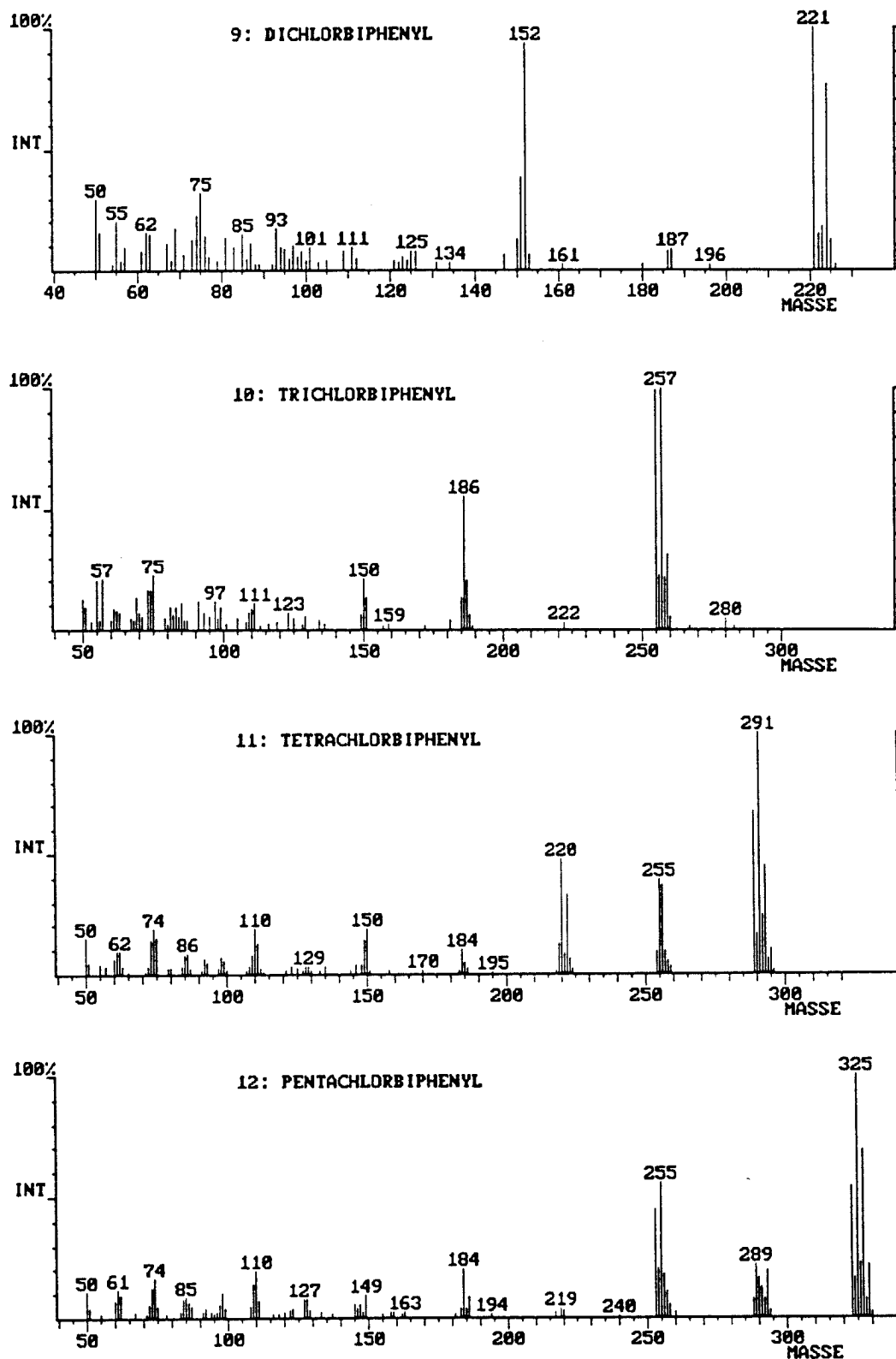


Abb. 45: Massenspektren von Dichlorbiphenyl, Trichlorbiphenyl, Tetrachlorbiphenyl und Pentachlorbiphenyl.



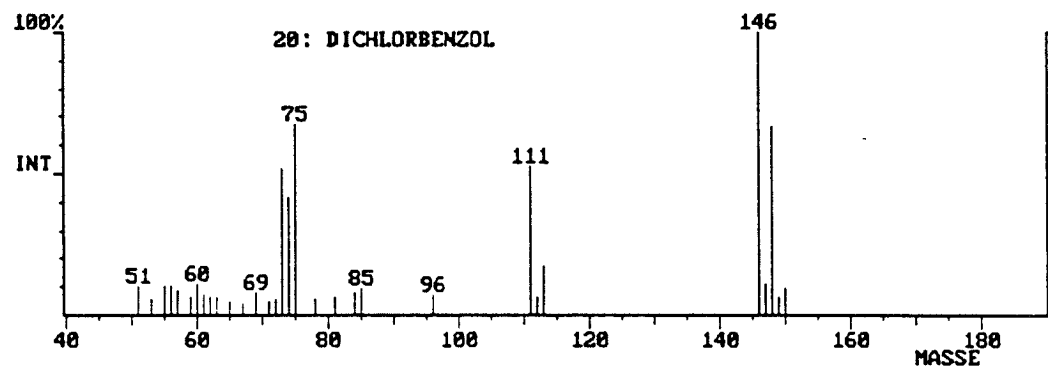
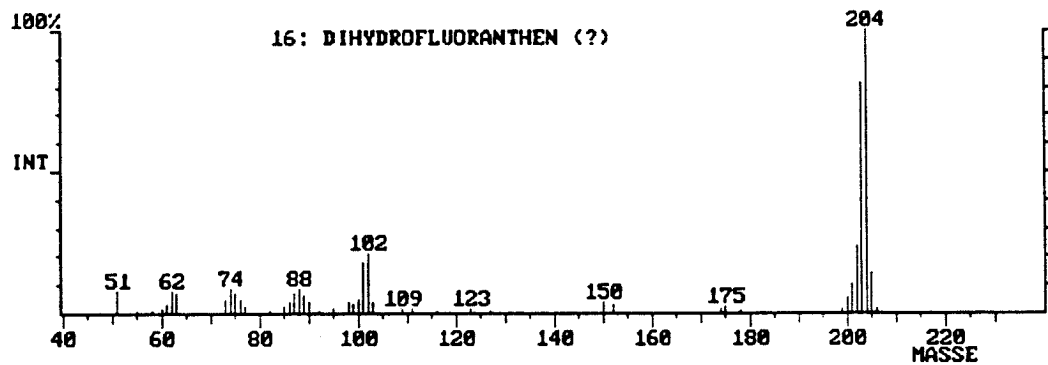
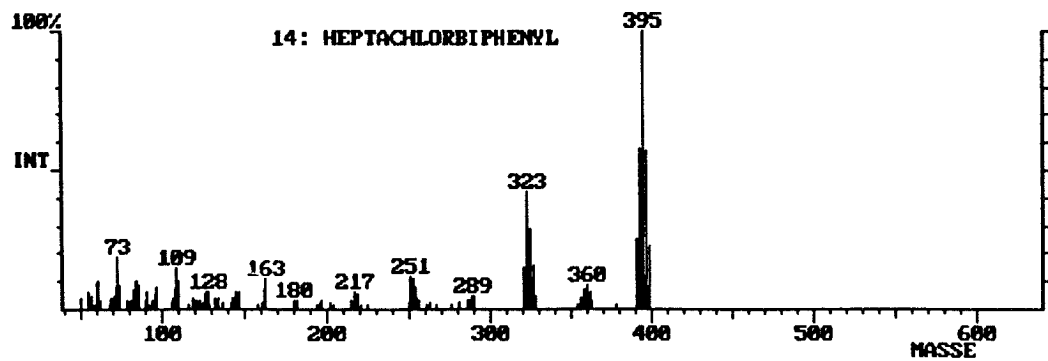
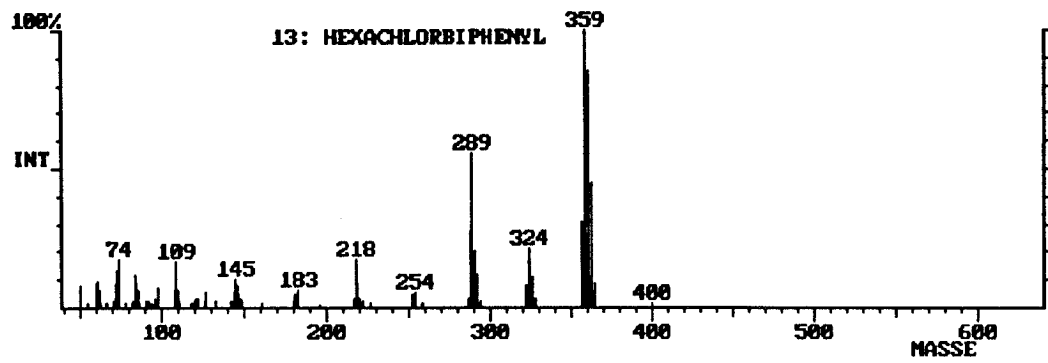


Abb. 46: Massenspektren von Hexachlorbiphenyl, Heptachlorbiphenyl, Dihydrofluoranthene(?) und Dichlorbenzol.

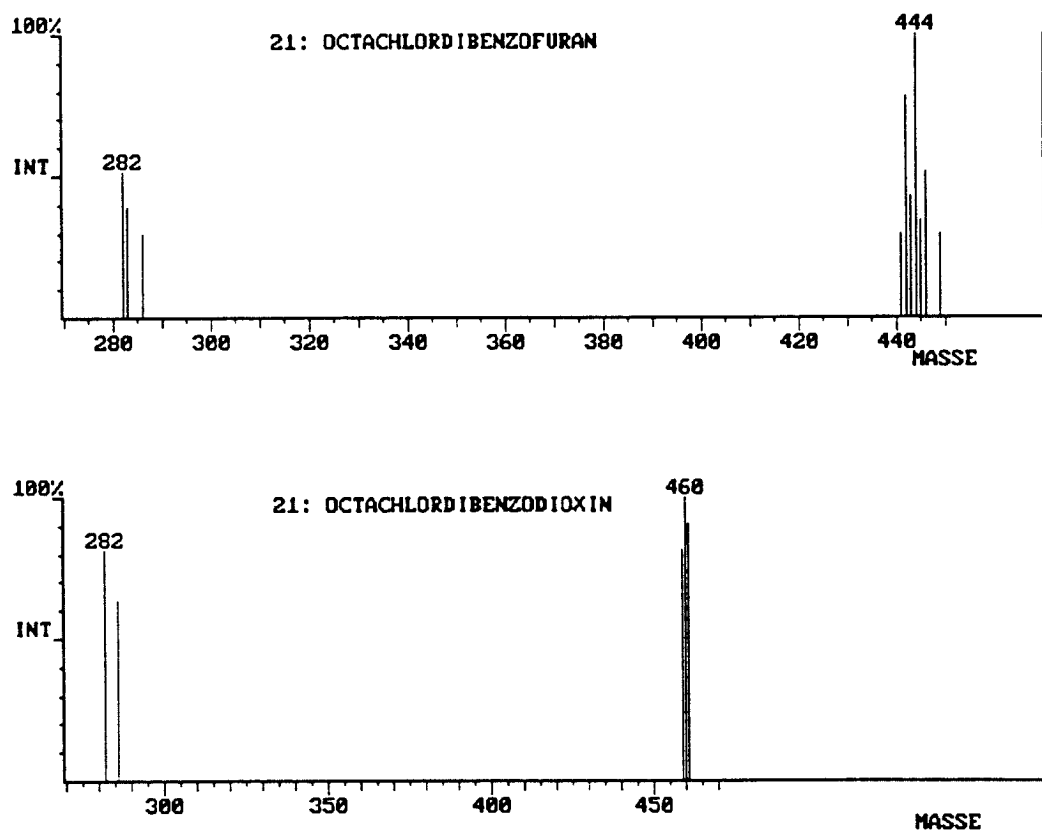


Abb. 47: Massenspektren von Octachlordibenzofuran und Octachlordibenzodioxin.

# Gaschromatogramme der qualitativen Analysen

Die in den Chromatogrammen aufgeführten Ziffern an den Substanz-  
peaks beziehen sich auf die Massenspektren in Abb. 43 bis 47.

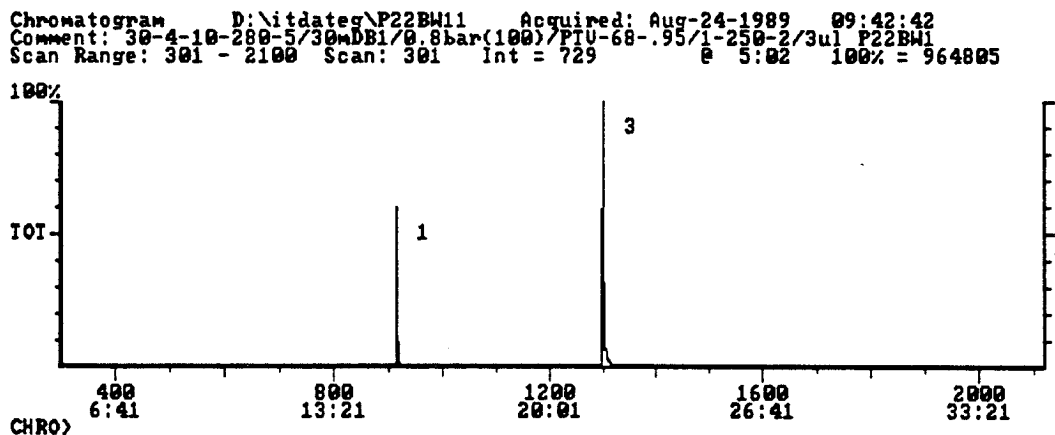
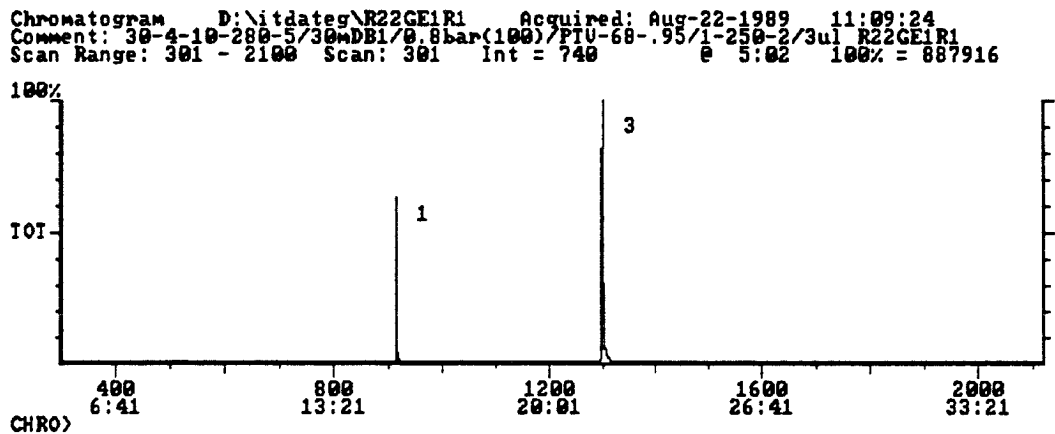
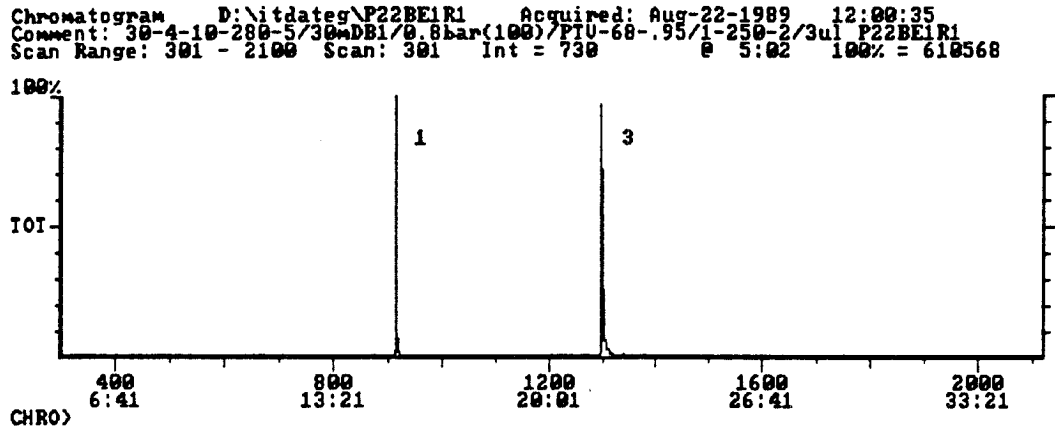
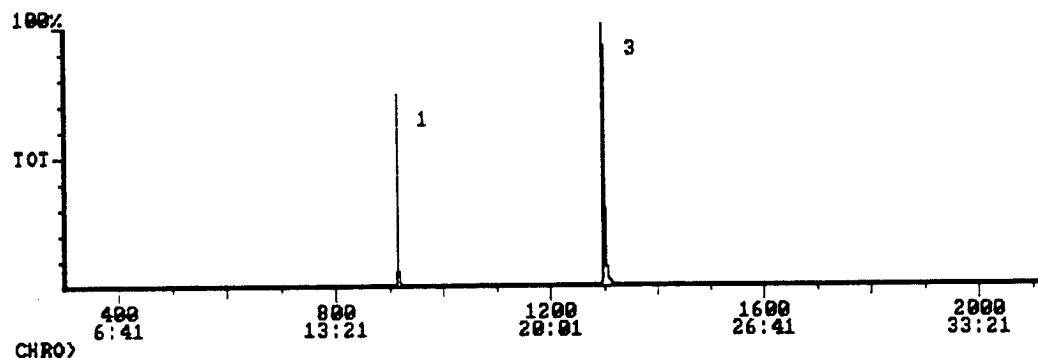
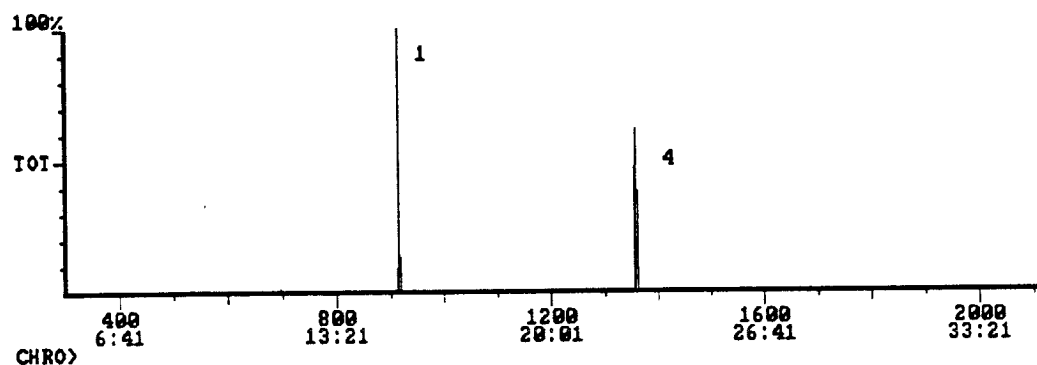


Abb. 48: Gaschromatogramme der Proben P22bE1, R22gE1 und P22bW1.

Chromatogram D:\itdateg\R22GW11 Acquired: Aug-24-1989 10:32:02  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R22GW1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 743 e 5:02 100% = 789960



Chromatogram D:\itdateg\P23BE1R1 Acquired: Aug-22-1989 10:18:58  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul P23BE1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 734 e 5:02 100% = 1483371



Chromatogram D:\itdateg\R23GE1R1 Acquired: Aug-22-1989 09:31:15  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R23GE1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 817 e 5:02 100% = 728017

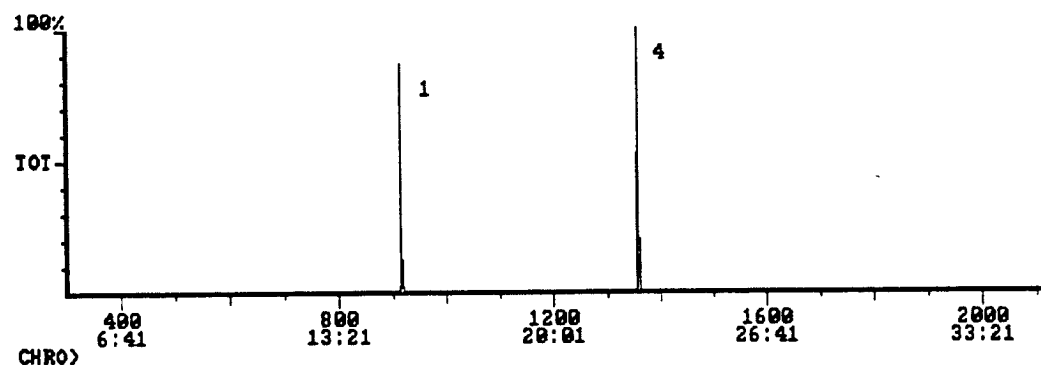
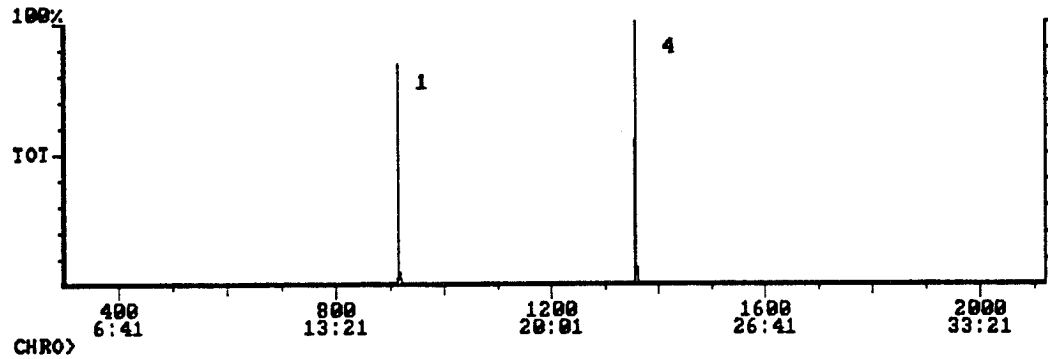
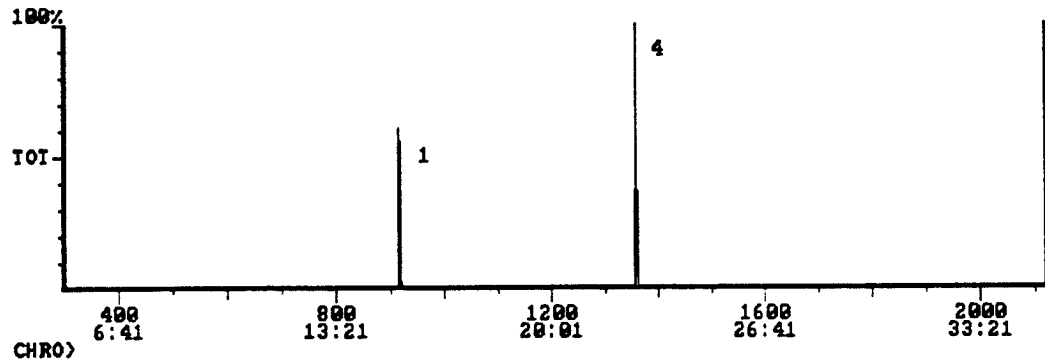


Abb. 49: Gaschromatogramme der Proben P22gW1, R23bE1 und P23gE1.

Chromatogram D:\itdateg\P23BW1R1 Acquired: Aug-23-1989 10:12:44  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul P23BW1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 683 e 5:02 100% = 649754



Chromatogram D:\itdateg\R23GW1R1 Acquired: Aug-23-1989 09:23:36  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R23GW1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 1263 e 5:02 100% = 645021



Chromatogram D:\itdateg\P24BE1R1 Acquired: Aug-21-1989 11:11:48  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul P24BE1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 765 e 5:02 100% = 607235

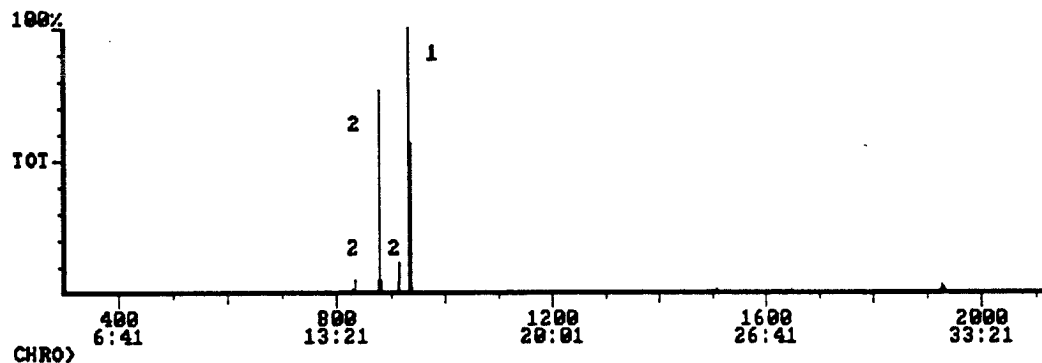
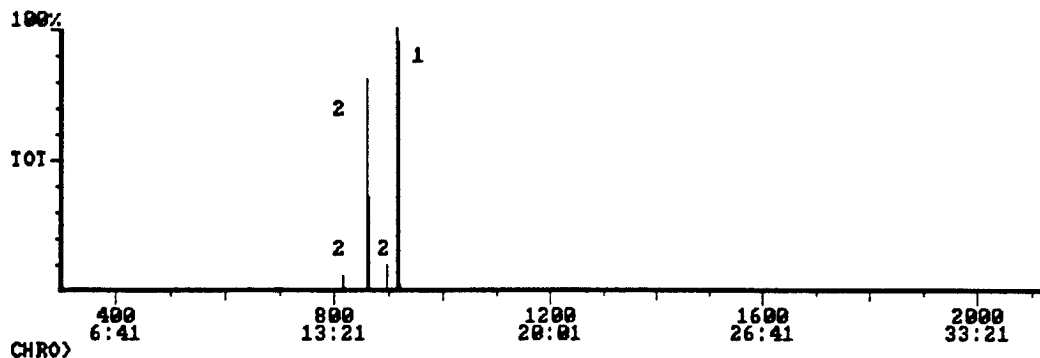
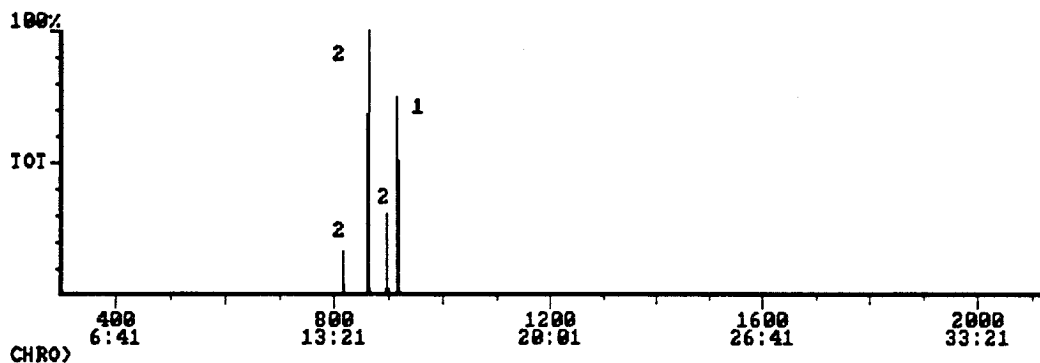


Abb. 50: Gaschromatogramme der Proben P23bW1, R23gW1 und P24bE1.

Chromatogram D:\itdateg\R24GE1R1 Acquired: Aug-21-1989 10:11:06  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R24GE1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 765 e 5:02 100% = 579679



Chromatogram D:\itdateg\R24BW1R1 Acquired: Aug-22-1989 08:36:12  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R24BW1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 1424 e 5:02 100% = 800217



Chromatogram D:\itdateg\R24GW1R1 Acquired: Aug-21-1989 12:03:53  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R24GW1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 710 e 5:02 100% = 600068

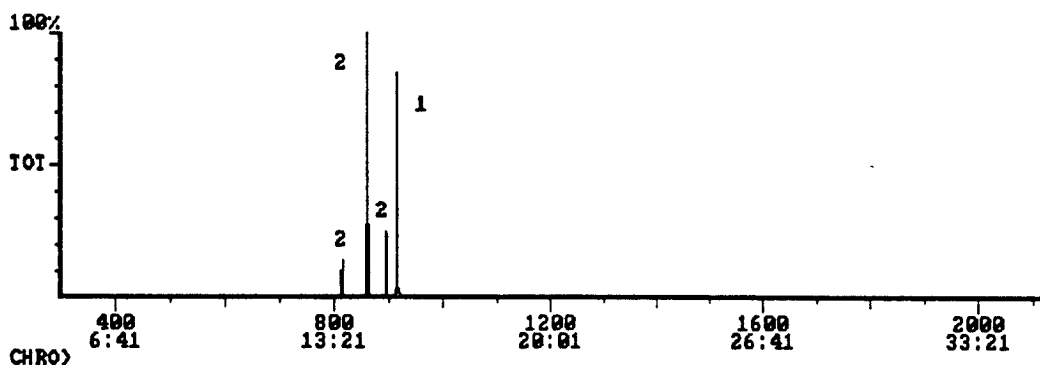
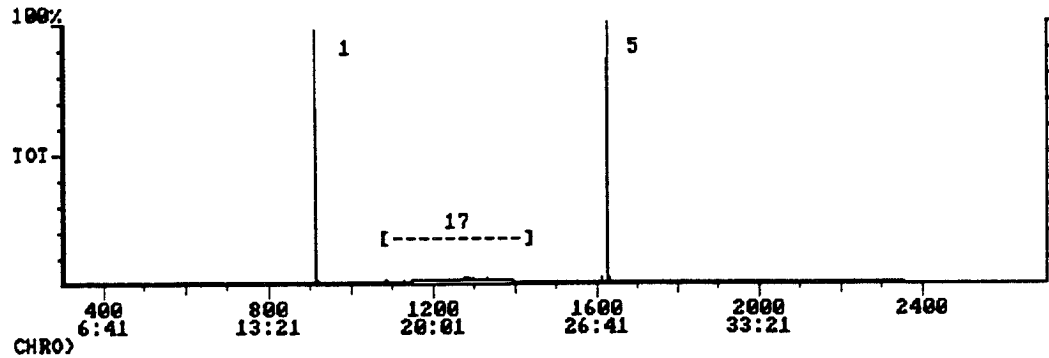
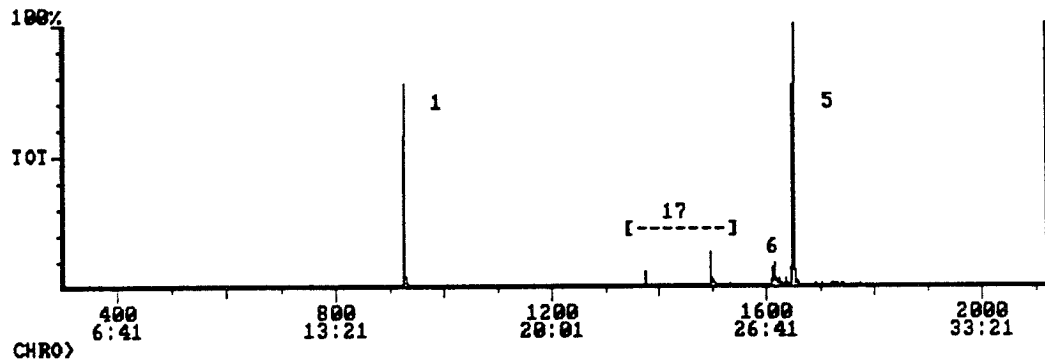


Abb. 51: Gaschromatogramme der Proben P24gE1, R24bW1 und P24gW1.

Chromatogram D:\itdateg\P25BE1R1 Acquired: Aug-18-1989 09:03:44  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul P25BE1  
 Scan Range: 301 - 2356 Scan: 301 Int = 1191 e 5:02 100% = 625649



Chromatogram D:\itdateg\R25GE1R1 Acquired: Aug-15-1989 10:31:44  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R25GE1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 803 e 5:02 100% = 822261



Chromatogram D:\itdateg\P25BW1R1 Acquired: Aug-18-1989 10:42:02  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul P25BW1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 735 e 5:02 100% = 605685

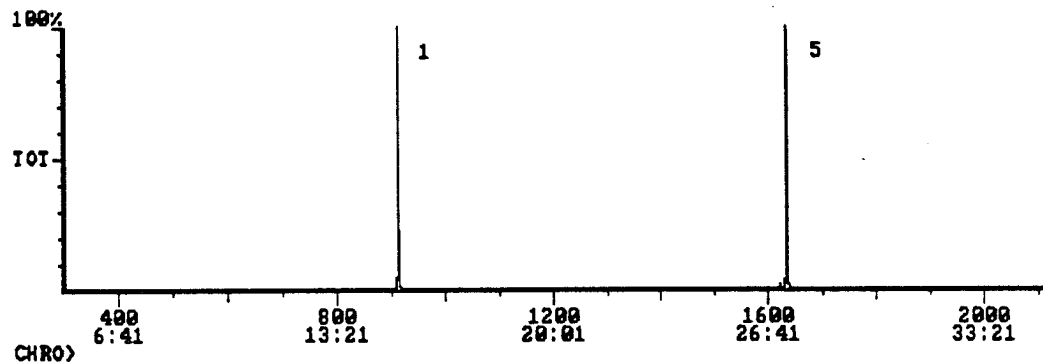
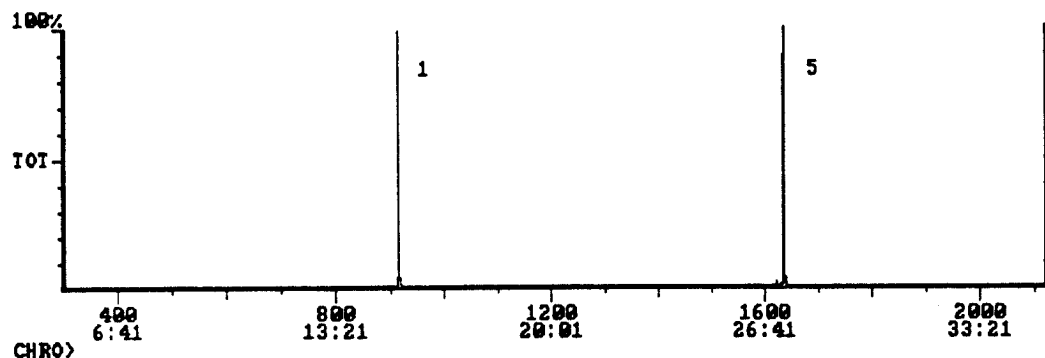
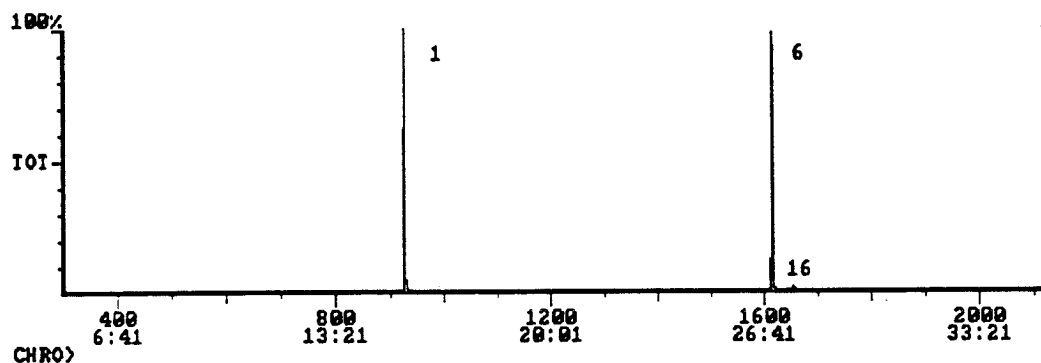


Abb. 52: Gaschromatogramme der Proben P25bE1, R25gE1 und P25bW1.

Chromatogram D:\itdateg\R25GW1R1 Acquired: Aug-18-1989 09:58:58  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R25GW1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 830 e 5:02 100% = 612588



Chromatogram D:\itdateg\R26BE1R1 Acquired: Aug-11-1989 11:57:08  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R26BE1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 854 e 5:02 100% = 664269



Chromatogram D:\itdateg\R26GE3R1 Acquired: Aug-11-1989 10:58:57  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R26GE3  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 755 e 5:02 100% = 714124

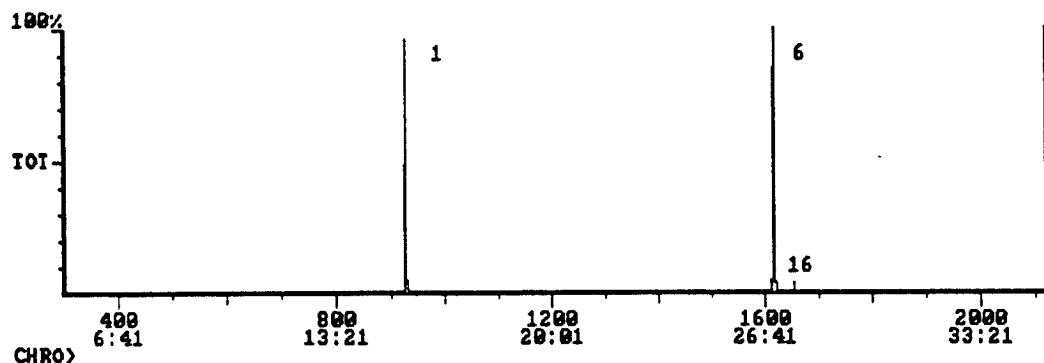
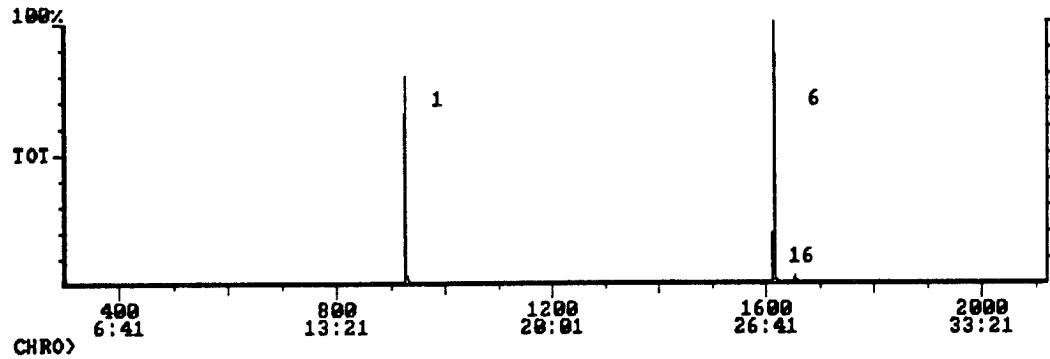


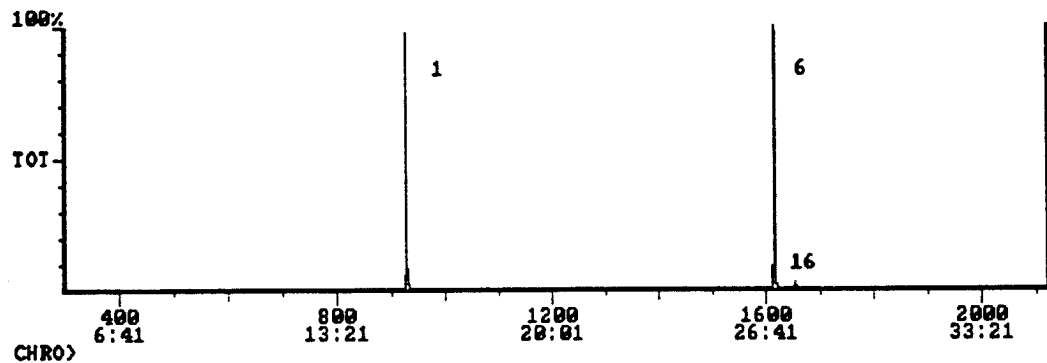
Abb. 53: Gaschromatogramme der Proben P25gW1, R26bE1 und P26gE3.



Chromatogram D:\itdateg\P26BW1R1 Acquired: Aug-15-1989 09:41:40  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul P26BW1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 751 e 5:02 100% = 748180



Chromatogram D:\itdateg\R26GW1R1 Acquired: Aug-15-1989 08:55:35  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R26GW1R1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 1414 e 5:02 100% = 590188



Chromatogram D:\itdateg\P27BE2R1 Acquired: Aug-14-1989 12:10:23  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul P27BE2  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 926 e 5:02 100% = 871063

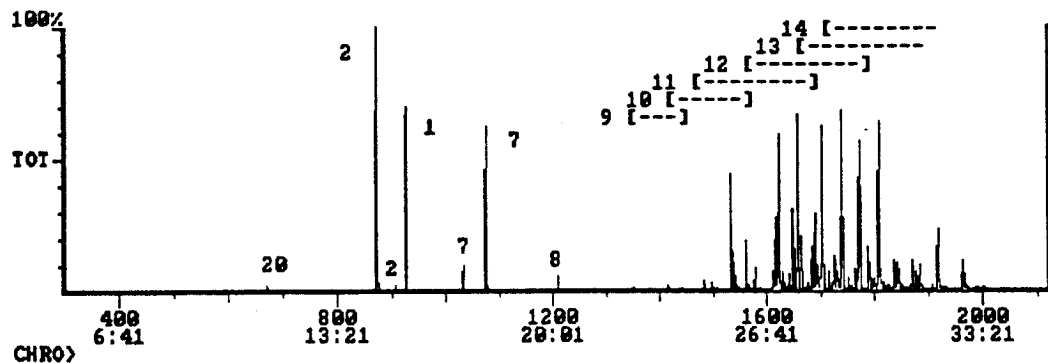
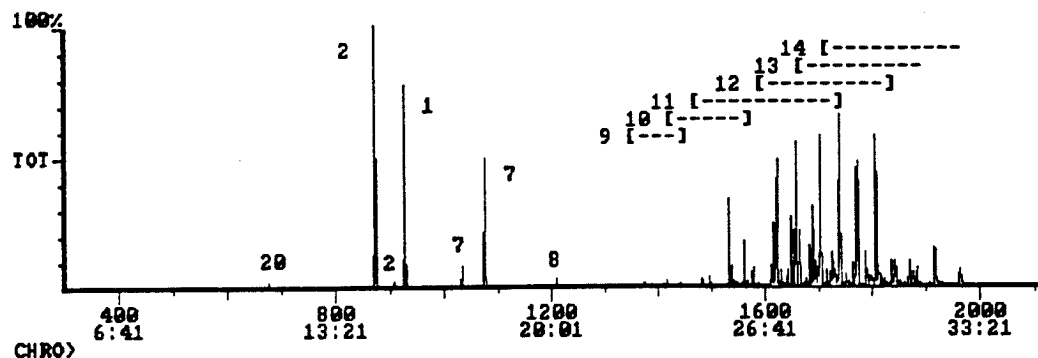
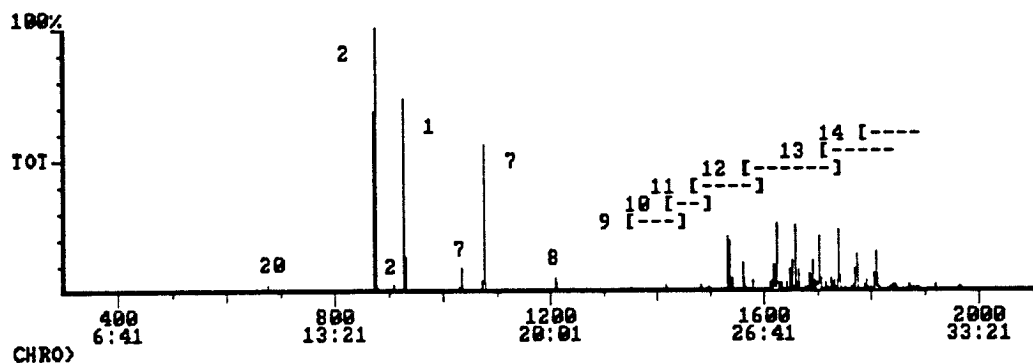


Abb. 54: Gaschromatogramme der Proben P26bW1, R26gW1 und P27bE2.

Chromatogram D:\itdates\R27HE1R1 Acquired: Aug-14-1989 10:11:20  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R27HE1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 1365 e 5:02 100% = 804706



Chromatogram D:\itdates\R27BW2R1 Acquired: Aug-14-1989 15:45:20  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R27BW2R2  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 843 e 5:02 100% = 878436



Chromatogram D:\itdates\R27HW1R1 Acquired: Aug-14-1989 14:11:32  
 Comment: 30-4-10-280-5/30mDB1/0.8bar(100)/PTU-68-.95/1-250-2/3ul R27HW1  
 Scan Range: 301 - 2100 Scan: 301 Int = 995 e 5:02 100% = 863339

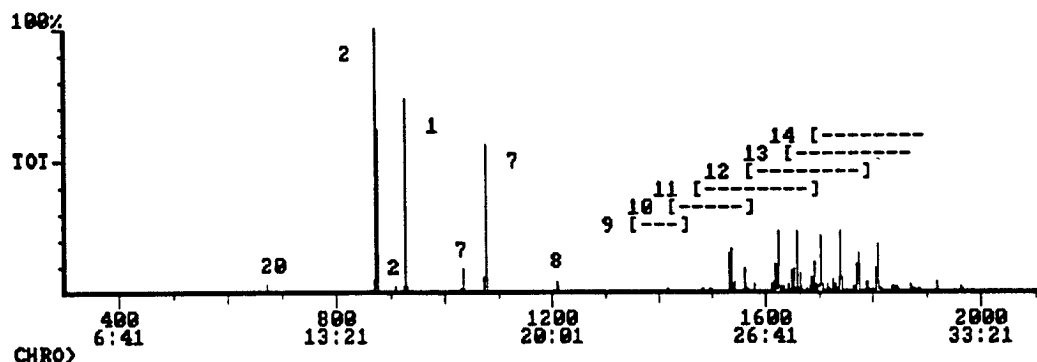


Abb. 55: Gaschromatogramme der Proben P27hE1, R27bW2 und P27hW1.

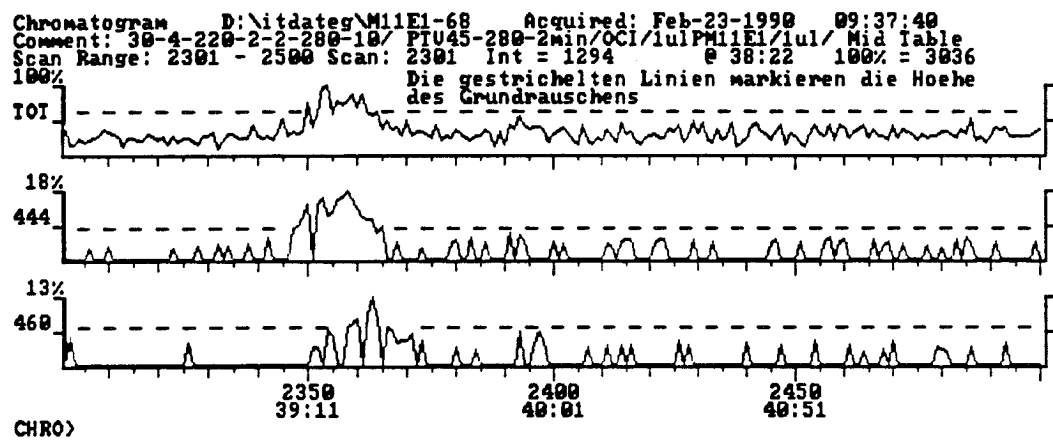


Abb. 56: Gaschromatogramm der Probe PM11E1.

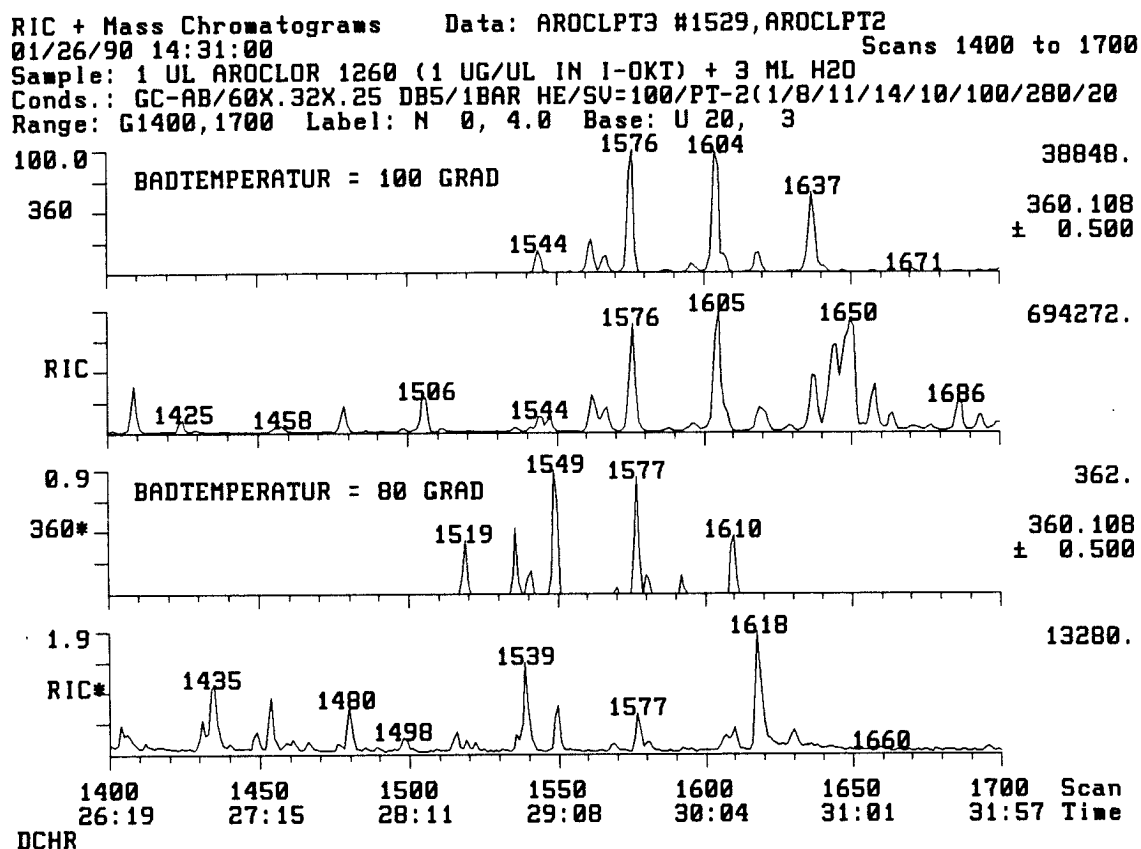


Abb. 57: Einfluß der Badtemperatur bei der Dynamischen Dampfraumanalyse von PCB-haltigen Wasserproben auf die Intensität im RIC bzw. Massenchromatogramm m/z 360

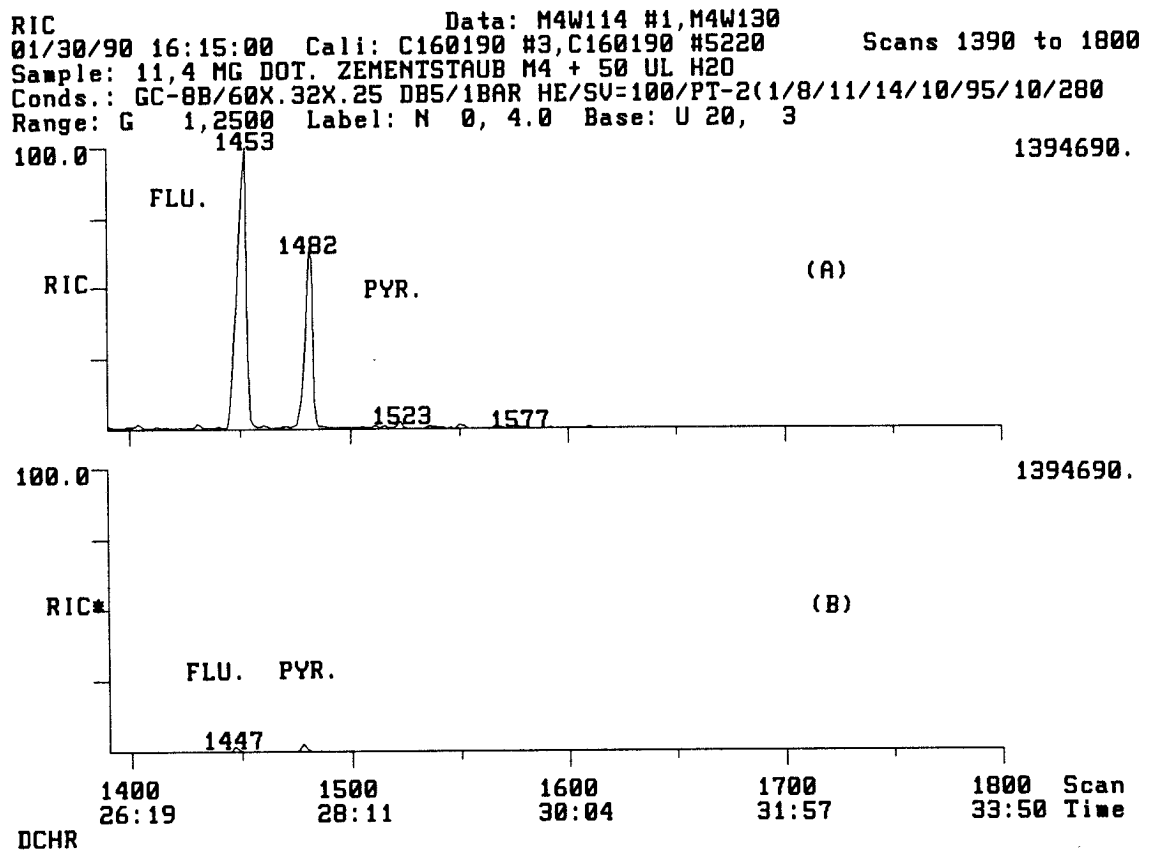


Abb. 58: Einfluß der Wasserzugabe (A = 50  $\mu$ l, B = 5  $\mu$ l) bei der Dynamischen Dampfraum-Analyse von M4-Zementproben auf die Intensität (Peakhöhe) im RIC

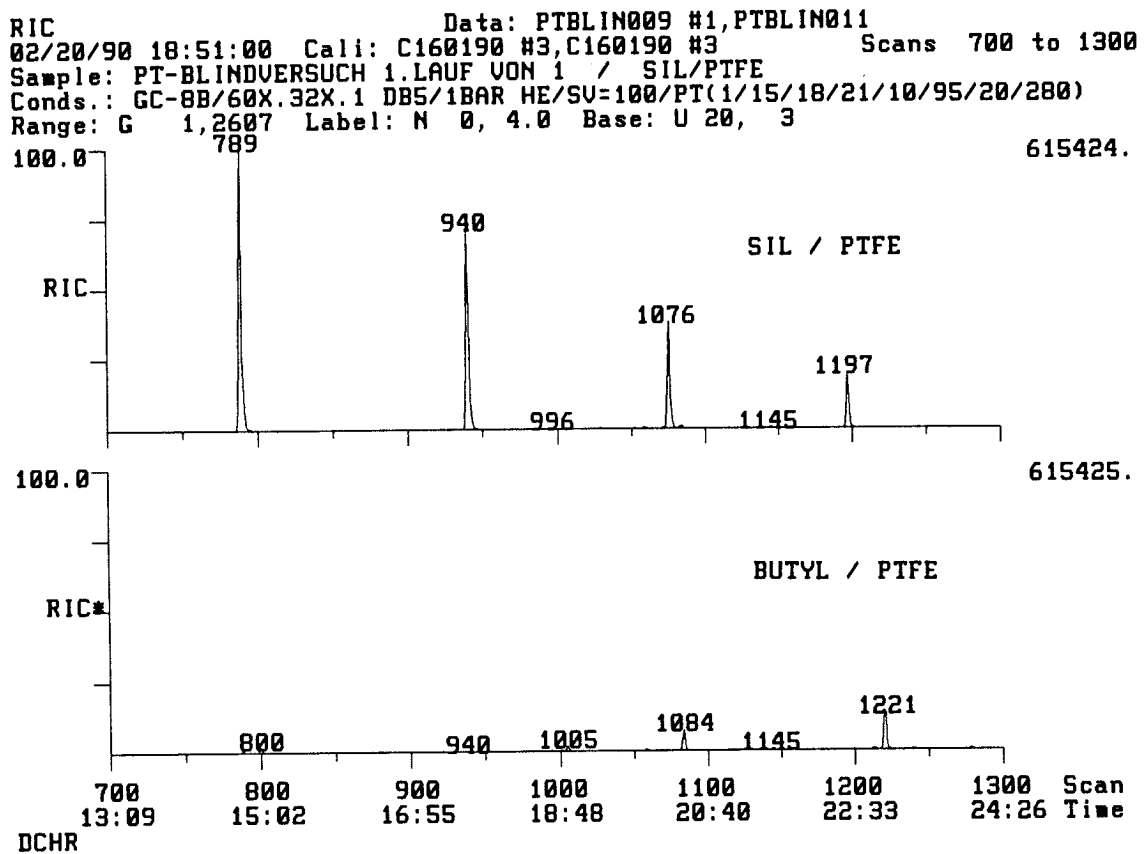


Abb. 59: Ermittlung von "Störpeaks" bei der Verwendung von Verschlußsepten aus Silikon/PTFE und Butylgummi/PTFE bei der Dynamischen Dampfraum-Analyse

## Anhang E: Quantitative Analysenergebnisse

Tabelle 8: Quantitative Analysenergebnisse

| Probe  | Run | TBP                       |                          |      | HCB                       |                          |              |
|--------|-----|---------------------------|--------------------------|------|---------------------------|--------------------------|--------------|
|        |     | Soll<br>[ $\mu\text{g}$ ] | Ist<br>[ $\mu\text{g}$ ] | WR%  | Soll<br>[ $\mu\text{g}$ ] | Ist<br>[ $\mu\text{g}$ ] | WR%          |
| P23aE1 | 1   | 0                         |                          |      | 275,9                     | 167,6                    | 60,7         |
|        | 2   | 0                         | 0,1                      |      | 275,9                     | 169,1                    | 61,3<br>61,0 |
| P26aE1 | 1   | 0                         | 1,3                      |      | 0                         |                          |              |
|        | 2   | 0                         | 1,2                      |      | 0                         |                          |              |
|        | 3   | 0                         | 1,8                      |      | 0                         |                          |              |
| P16bE1 | 1   | 0                         |                          |      | 835,8                     | 710,8                    | 85,0         |
| P16bE2 | 1   | 0                         |                          |      | 858,2                     | 710,8                    | 82,8         |
| P22aE1 | 1   | 506,0                     | 251,0                    | 49,6 | 0                         |                          |              |
| P8aE1  | 1   | 893,6                     | 105,0                    | 11,8 | 0                         |                          |              |
| P8aE2  | 1   | 829,8                     | 232,7                    | 28,0 | 0                         |                          |              |
| P8aE3  | 1   | 744,7                     | 211,4                    | 28,4 | 0                         |                          |              |
| P8aE4  | 1   | 751,8                     | 215,2                    | 28,6 | 0                         |                          |              |
| P8aE5  | 1   | 758,9                     | 234,1                    | 30,8 | 0                         |                          |              |
| P25aE1 | 1   | 0                         | 0,5                      |      | 0                         |                          |              |
| P27aE1 | 1   | 0                         | 6,4                      |      | 0                         |                          |              |
| PA1E1  | 7   | 621,3                     | 39,0                     | 38,5 | 627,3                     | 521,0                    | 83,1         |
|        | 8   | 621,3                     | 232,8                    | 37,5 | 627,3                     | 529,8                    | 84,5         |
|        | 9   | 621,3                     | 235,8                    | 38,0 | 627,3                     | 580,8                    | 92,6         |
|        | MW  |                           |                          | 38,0 |                           |                          | 86,7         |
| PA1E2  | 1   | 556,8                     | 215,6                    | 38,7 | 971,6                     | 973,6                    | 100,2        |
|        | 2   | 556,8                     | 182,6                    | 32,8 | 971,6                     | 776,0                    | 79,9         |
|        | 3   | 556,8                     | 178,3                    | 32,0 | 971,6                     | 708,6                    | 72,9         |
|        | MW  |                           |                          | 34,5 |                           |                          | 84,3         |

Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe  | Run | TBP          |             |      | HCB          |             |       |
|--------|-----|--------------|-------------|------|--------------|-------------|-------|
|        |     | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%  | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%   |
| PA1E3  | 1   | 1328,0       | 474,2       | 35,7 | 588,6        | 549,7       | 93,4  |
|        | 2   | 1328,0       | 420,8       | 31,7 | 588,6        | 524,2       | 89,1  |
|        | MW  |              |             | 33,7 |              |             | 91,2  |
| PA1E4  | 1   | 621,6        | 364,6       | 58,7 | 479,1        | 471,8       | 98,5  |
|        | 2   | 621,6        | 269,5       | 43,4 | 479,1        | 354,6       | 74,0  |
|        | MW  |              |             | 51,0 |              |             | 86,2  |
| PM1E1  | 1   | 389,9        | 179,6       | 46,1 | 351,7        | 378,4       | 107,6 |
|        | 2   | 389,9        | 178,4       | 45,8 | 351,7        | 387,6       | 110,2 |
|        | MW  |              |             | 45,9 |              |             | 108,9 |
| PM1+E1 | 1   | 205,7        | 24,8        | 12,1 | 185,5        | 163,8       | 88,3  |
| PM2E1  | 1   | 81,7         | 27,0        | 33,1 | 83,7         | 89,8        | 107,4 |
|        | 2   | 81,7         | 26,2        | 32,1 | 83,7         | 88,6        | 105,9 |
|        | MW  |              |             | 32,6 |              |             | 106,6 |
| PM2E2  | 1   | 62,3         | 22,4        | 35,9 | 63,8         | 57,4        | 89,9  |
|        | 2   | 62,3         | 19,6        | 31,4 | 63,8         | 57,2        | 89,6  |
|        | MW  |              |             | 33,7 |              |             | 89,8  |
| PM2E3  | 1   | 142,8        | 63,0        | 44,1 | 146,3        | 136,4       | 93,2  |
|        | 2   | 142,8        | 60,8        | 42,6 | 146,3        | 132,0       | 90,2  |
|        | MW  |              |             | 43,3 |              |             | 91,7  |
| PM2E4  | 1   | 154,5        | 40,0        | 25,9 | 158,2        | 146,9       | 92,9  |
|        | 2   | 154,5        | 38,2        | 24,7 | 158,2        | 151,2       | 95,6  |
|        | MW  |              |             | 25,3 |              |             | 94,2  |
| PM2E5  | 2   | 149,3        | 8,4         | 5,6  | 152,9        | 125,4       | 82,0  |
| PM2E6  | 1   | 158,3        | 14,5        | 9,2  | 162,1        | 159,2       | 98,2  |
| PM3E1  | 1   | 160,2        | 10,2        | 6,4  | 149,6        | 121,2       | 81,0  |
| PM3E2  | 1   | 154,0        | 32,5        | 21,1 | 143,8        | 136,1       | 94,7  |
| PM3E3  | 1   | 232,8        | 58,8        | 25,3 | 217,3        | 199,6       | 91,8  |
| PM3E4  | 1   | 153,3        | 32,0        | 20,9 | 143,1        | 130,8       | 91,4  |



Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe  | Run | TBP          |             |      | HCB          |             |      |
|--------|-----|--------------|-------------|------|--------------|-------------|------|
|        |     | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%  | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%  |
| PM4E1  | 1   | 219,1        | 6,6         | 3,0  | 226,6        | 191,3       | 84,4 |
| PM4E2  | 1   | 214,2        | 0,9         | 0,4  | 221,5        | 179,9       | 81,2 |
| PM4E3  | 1   | 221,5        | 9,9         | 4,5  | 229,0        | 175,1       | 76,5 |
| PM4E4  | 1   | 224,9        | 1,0         | 0,5  | 232,6        | 202,5       | 87,1 |
| PM5E1  | 1   | 248,4        | 115,6       | 46,6 | 240,8        | 239,8       | 99,6 |
| PM5E2  | 1   | 240,4        | 87,1        | 36,2 | 233,1        | 194,2       | 83,3 |
| PM5E3  | 1   | 232,3        | 61,4        | 26,4 | 225,3        | 220,9       | 98,0 |
| PM5E4  | 1   | 240,4        | 90,1        | 37,5 | 233,1        | 222,0       | 95,2 |
| P16bW1 | 1   | 0            |             |      | 768,7        | 728,1       | 94,7 |
| PA1W2  | 1   | 835,8        | 589,9       | 70,6 | 977,6        | 884,5       | 90,5 |
| PM2W1  | 1   | 243,5        | 18,3        | 7,5  | 219,7        | 45,5        | 20,7 |
|        | 2   | 243,5        | 19,4        | 8,0  | 219,7        | 46,3        | 21,1 |
|        | MW  |              |             | 7,7  |              |             | 20,9 |
| PM2W2  | 1   | 243,5        | 19,7        | 8,1  | 219,7        | 64,5        | 29,3 |
|        | 2   | 243,5        | 19,8        | 8,1  | 219,7        | 65,5        | 29,8 |
|        | MW  |              |             | 8,1  |              |             | 29,6 |
| PM3W1  | 1   | 186,2        | 49,4        | 26,5 | 173,8        | 103,5       | 59,6 |
|        | 2   | 186,2        | 47,6        | 25,5 | 173,8        | 99,9        | 57,5 |
|        | MW  |              |             | 26,0 |              |             | 58,5 |
| PM3W2  | 1   | 268,0        | 78,5        | 29,3 | 250,1        | 193,7       | 77,5 |
| PM4W2  | 1   | 223,9        | 11,7        | 5,2  | 231,5        | 180,7       | 78,0 |
| PM5W1  | 1   | 251,6        | 83,6        | 33,2 | 244,0        | 120,5       | 49,4 |
| PM5W2  | 1   | 350,9        | 143,7       | 40,9 | 340,3        | 111,0       | 32,6 |

Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe  | Run | Pyren                     |                          |       | Fluoranthren              |                          |       |
|--------|-----|---------------------------|--------------------------|-------|---------------------------|--------------------------|-------|
|        |     | Soll<br>[ $\mu\text{g}$ ] | Ist<br>[ $\mu\text{g}$ ] | WR%   | Soll<br>[ $\mu\text{g}$ ] | Ist<br>[ $\mu\text{g}$ ] | WR%   |
| P13bE1 | 1   | 0                         |                          |       | 8507,0                    | 689,8                    | 8,1   |
|        | 2   | 0                         |                          |       | 8507,0                    | 671,8                    | 7,9   |
|        | MW  |                           |                          |       |                           |                          | 8,0   |
| P13bE2 | 1   | 0                         |                          |       | 865,7                     | 102,9                    | 11,9  |
| P13bE3 | 1   | 0                         |                          |       | 753,7                     | 102,7                    | 13,6  |
| P13bE5 | 1   | 0                         |                          |       | 858,2                     | 104,7                    | 12,2  |
| P26aE1 | 1   | 0                         | 1,6                      |       | 253,8                     | 285,7                    | 112,6 |
|        | 2   | 0                         | 1,7                      |       | 253,8                     | 305,0                    | 120,2 |
|        | 3   | 0                         | 1,7                      |       | 253,8                     | 270,0                    | 106,4 |
|        | MW  |                           |                          |       |                           |                          | 113,1 |
| P25aE1 | 1   | 143,4                     | 148,0                    | 103,2 | 0                         | 0,2                      |       |
| PA1E1  | 7   | 824,4                     | 706,3                    | 85,7  | 1000,6                    | 626,5                    | 62,6  |
|        | 8   | 824,4                     | 661,4                    | 80,2  | 1000,6                    | 564,0                    | 56,4  |
|        | 9   | 824,4                     | 673,2                    | 81,7  | 1000,6                    | 570,0                    | 57,0  |
|        | MW  |                           |                          | 82,5  |                           |                          | 58,6  |
| PA1E2  | 1   | 416,2                     | 462,0                    | 111,0 | 758,4                     | 692,3                    | 91,3  |
|        | 2   | 416,2                     | 477,6                    | 114,8 | 758,4                     | 625,2                    | 82,4  |
|        | 3   | 416,2                     | 428,8                    | 103,0 | 758,4                     | 553,0                    | 72,9  |
|        | MW  |                           |                          | 109,6 |                           |                          | 82,2  |
| PA1E3  | 1   | 424,1                     | 488,6                    | 115,2 | 799,1                     | 702,0                    | 87,8  |
|        | 2   | 424,1                     | 435,5                    | 102,7 | 799,1                     | 520,2                    | 65,1  |
|        | MW  |                           |                          | 108,9 |                           |                          | 76,5  |
| PA1E4  | 1   | 658,7                     | 534,0                    | 81,1  | 656,8                     | 434,6                    | 66,2  |
|        | 2   | 658,7                     | 522,5                    | 79,3  | 656,8                     | 427,2                    | 65,0  |
|        | MW  |                           |                          | 80,2  |                           |                          | 65,6  |
| PM1E1  | 1   | 393,3                     | 451,0                    | 114,7 | 394,6                     | 402,0                    | 101,9 |
|        | 2   | 393,3                     | 470,0                    | 119,5 | 394,6                     | 416,6                    | 105,6 |
|        | MW  |                           |                          | 117,1 |                           |                          | 103,7 |
| PM1+E5 | 1   | 207,5                     | 210,8                    | 101,6 | 208,2                     | 190,4                    | 91,5  |

Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe | Run | Pyren        |             |       | Fluoranthren |             |       |
|-------|-----|--------------|-------------|-------|--------------|-------------|-------|
|       |     | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%   | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%   |
| PM2E1 | 1   | 83,5         | 108,4       | 129,9 | 81,4         | 118,2       | 145,3 |
|       | 2   | 83,5         | 107         | 128,2 | 81,4         | 116,2       | 142,8 |
|       | MW  |              |             | 129,0 |              |             | 144,1 |
| PM2E2 | 1   | 63,7         | 79,6        | 125,0 | 62,1         | 95,2        | 153,3 |
|       | 2   | 63,7         | 77,6        | 121,8 | 62,1         | 94,5        | 152,2 |
|       | MW  |              |             | 123,4 |              |             | 152,8 |
| PM2E3 | 1   | 145,9        | 171,2       | 117,3 | 142,3        | 222,4       | 156,3 |
|       | 2   | 145,9        | 163,8       | 112,2 | 142,3        | 213,4       | 150,0 |
|       | MW  |              |             | 114,8 |              |             | 153,2 |
| PM2E4 | 1   | 157,8        | 152,4       | 96,6  | 153,9        | 193,6       | 125,8 |
|       | 2   | 157,8        | 159,4       | 101,0 | 153,9        | 202,6       | 131,7 |
|       | MW  |              |             | 98,8  |              |             | 128,8 |
| PM2E5 | 2   | 152,5        | 169,8       | 111,3 | 148,7        | 194,8       | 131,0 |
| PM2E6 | 1   | 161,7        | 173,2       | 107,1 | 157,6        | 236,0       | 149,7 |
| PM3E1 | 1   | 163,1        | 141,1       | 86,5  | 150,3        | 142,4       | 94,7  |
| PM3E2 | 1   | 156,8        | 139,1       | 88,7  | 144,5        | 140,3       | 97,1  |
| PM3E3 | 1   | 237,0        | 205,9       | 86,9  | 218,4        | 209,7       | 96,0  |
| PM3E4 | 1   | 156,0        | 136,5       | 87,5  | 143,8        | 133,3       | 92,7  |
| PM4E1 | 1   | 220,2        | 149,9       | 68,1  | 211,4        | 185,3       | 87,7  |
| PM4E2 | 1   | 215,3        | 146,0       | 67,8  | 206,6        | 188,8       | 91,4  |
| PM4E3 | 1   | 222,6        | 139,5       | 62,7  | 213,7        | 172,3       | 80,6  |
| PM4E4 | 1   | 226,0        | 150,1       | 66,4  | 217,0        | 187,4       | 86,4  |
| PM5E1 | 1   | 224,3        | 182,4       | 81,3  | 206,1        | 169,1       | 82,1  |
| PM5E2 | 1   | 217,1        | 192,3       | 88,6  | 199,5        | 170,6       | 85,6  |
| PM5E3 | 1   | 209,8        | 175,3       | 83,5  | 192,8        | 154,6       | 80,2  |
| PM5E4 | 1   | 217,1        | 169,8       | 78,2  | 199,5        | 160,1       | 80,3  |

Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe  | Run | Pyren        |             |       | Fluoranthren |             |       |
|--------|-----|--------------|-------------|-------|--------------|-------------|-------|
|        |     | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%   | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%   |
| P13bW1 | 1   | 0            | 15,9        |       | 1050,0       | 1121,1      | 106,8 |
| P13bW2 | 1   | 0            |             |       | 1050,0       | 1168,9      | 111,3 |
| PA1W2  | 1   | 627,3        | 755,9       | 120,5 | 903,1        | 825,9       | 91,5  |
| PM2W1  | 1   | 245,7        | 74,8        | 30,4  | 246,5        | 125,7       | 51,0  |
|        | 2   | 245,7        | 71,4        | 29,1  | 246,5        | 124,1       | 50,3  |
|        | MW  |              | 29,8        | 29,8  |              |             | 50,7  |
| PM2W2  | 1   | 245,7        | 92,6        | 37,7  | 246,5        | 162,2       | 65,8  |
|        | 2   | 245,7        | 92,6        | 37,7  | 246,5        | 165,0       | 66,9  |
|        | MW  |              |             | 37,7  |              |             | 66,4  |
| PM3W1  | 1   | 189,5        | 148,6       | 78,4  | 174,7        | 154,0       | 88,1  |
|        | 2   | 189,5        | 142,9       | 75,4  | 174,7        | 143,7       | 82,2  |
|        | MW  |              |             | 76,9  |              |             | 85,2  |
| PM3W2  | 1   | 272,7        | 261,9       | 96,0  | 251,4        | 274,8       | 109,3 |
| PM4W2  | 1   | 225,0        | 193,4       | 86,0  | 216,0        | 254,8       | 118,0 |
| PM5W1  | 1   | 227,2        | 138,2       | 60,8  | 208,8        | 157,0       | 75,2  |
| PM5W2  | 1   | 316,9        | 164,3       | 51,8  | 291,3        | 189,5       | 65,1  |

Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe  | Run | Clophen®     |             |       |
|--------|-----|--------------|-------------|-------|
|        |     | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%   |
| P27aE1 | 1   | 107,8        | 53,8        | 49,9  |
| PA1E1  | 7   | 730,5        | 873,6       | 119,6 |
|        | 8   | 730,5        | 800,2       | 109,5 |
|        | 9   | 730,5        | 798,4       | 109,3 |
|        | MW  |              |             | 112,8 |
| PA1E2  | 1   | 682,1        | 559,6       | 82,0  |
|        | 2   | 682,1        | 552         | 80,9  |
|        | 3   | 682,1        | 503,4       | 73,8  |
|        | MW  |              |             | 78,9  |
| PA1E3  | 1   | 730,7        | 674,6       | 92,3  |
|        | 2   | 730,7        | 573,8       | 78,5  |
|        | MW  |              |             | 85,4  |
| PA1E4  | 1   | 483,7        | 499         | 103,2 |
|        | 2   | 483,7        | 493,7       | 102,1 |
|        | MW  |              |             | 102,6 |
| PM1+E5 | 1   | 171,2        | 59,8        | 34,9  |
| PM2E1  | 1   | 84,3         | 15,9        | 18,9  |
|        | 2   | 84,3         | 17          | 20,2  |
|        | MW  |              |             | 19,5  |
| PM2E2  | 1   | 64,3         | 12,7        | 19,7  |
|        | 2   | 64,3         | 10,6        | 16,5  |
|        | MW  |              |             | 18,1  |
| PM2E3  | 1   | 147,3        | 58,8        | 39,9  |
|        | 2   | 147,3        | 65,8        | 44,7  |
|        | MW  |              |             | 42,3  |
| PM2E4  | 1   | 159,4        | 70,3        | 44,1  |
|        | 2   | 159,4        | 68,4        | 42,9  |
|        | MW  |              |             | 43,5  |
| PM2E5  | 2   | 154,0        | 0           | 0     |
| PM2E6  | 1   | 163,3        | 0           | 0     |

Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe | Run | Clophen®     |             |              |                |                 |                 |
|-------|-----|--------------|-------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|
|       |     | Soll<br>[µg] | Ist<br>[µg] | WR%<br>(TCB) | WR%<br>(PCB52) | WR%<br>(PCB101) | WR%<br>(PCB153) |
| PM3E1 | 1   | 173,1        | 28,4        | 16,4         | 68,6           | 70,5            | 39,5            |
| PM3E2 | 1   | 166,4        | 17,5        | 10,5         | 43,7           | 29,1            | 53,9            |
| PM3E3 | 1   | 251,5        | 43,6        | 17,3         | 67,5           | 64,9            | 78,9            |
| PM3E4 | 1   | 165,5        | 19,3        | 11,7         | 54,6           | 50,3            | 58,0            |
| PM4E1 | 1   | 223,2        | 24,7        | 11,1         | 43,0           | 49,0            | 59,5            |
| PM4E2 | 1   | 218,2        | 29,1        | 13,3         | 51,0           | 49,8            | 59,0            |
| PM4E3 | 1   | 225,6        | 30          | 13,3         | 50,1           | 66,3            | 67,7            |
| PM4E4 | 1   | 229,1        | 30,2        | 13,2         | 46,9           | 45,3            | 58,8            |
| PM5E1 | 1   | 231,6        | 83,2        | 35,9         | 91,6           | 89,1            | 62,6            |
| PM5E2 | 1   | 224,1        | 70,6        | 31,5         | 96,1           | 84,1            | 95,2            |
| PM5E3 | 1   | 216,7        | 61,4        | 28,3         | 71,4           | 75,5            | 74,7            |
| PM5E4 | 1   | 224,1        | 59,2        | 26,4         | 70,3           | 74,7            | 82,3            |
| PA1W2 | 1   | 641,1        | 1072,7      | 167,3        |                |                 |                 |
| PM3W1 | 1   | 201,1        | 34,1        | 16,9         | 50,1           | 39,7            | 39,8            |
|       | 2   | 201,1        | 35,8        | 17,8         |                |                 |                 |
|       | MW  |              |             | 17,4         |                |                 |                 |
| PM3W2 | 1   | 289,4        | 48,0        | 16,6         | 63,9           | 55,3            | 37,3            |
| PM4W2 | 1   | 228,0        | 11,9        | 5,2          | 18,5           | 19,8            | 10,8            |
| PM5W1 | 1   | 234,6        | 27,3        | 11,6         | 18,5           | 15,2            | 12,7            |
| PM5W2 | 1   | 327,2        | 69,2        | 21,2         | 30,3           | 22,9            | 18,7            |

Tabelle 8: Fortsetzung

| Probe         | Run | OCDD         |             |      | OCDF         |             |       |
|---------------|-----|--------------|-------------|------|--------------|-------------|-------|
|               |     | Soll<br>[ng] | Ist<br>[ng] | WR%  | Soll<br>[ng] | Ist<br>[ng] | WR%   |
| P30/<br>31aE1 | 1   | 2090         | 914         | 43,7 | 2580         | 2182        | 84,6  |
| P30/<br>31aE1 | 1   | 960          | 645         | 67,2 | 3440         | 3046        | 88,5  |
| PM10E1        | 1   | 746          | 559         | 74,9 | 975          | 1319        | 135,3 |
| PM10E2        | 1   | 853          | 577         | 67,6 | 1114         | 1402        | 125,9 |
| PM11E1        | 1   | 291          | 162         | 55,7 | 380          | 437         | 115,0 |

