

**Begleitende analytische Untersuchungen bei der  
Entfernung von sprengstoffrelevanten Substanzen  
aus Gewässern durch Adsorption an Polymeren mit  
räumlich globularer Struktur (RGS)**

**Dissertation**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
im Department Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Diplom-Chemiker York Zimmermann**

Hamburg 2007

Diese Arbeit wurde im März 1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. J.A.C. Broekaert im Institut für Analytische Chemie der Universität Leipzig begonnen und im April 2005 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg beendet.

1. Gutachter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert

2. Gutachter: PD Dr. N.H. Bings

Disputation: 19. 10. 2007

## **Danksagung**

Mein Dank folgenden Personen:

- Prof. Dr. J.A.C. Broekaert für die Stellung des interessanten und herausfordernden Themas und seine Betreuung,
- dem Arbeitskreis Broekaert für das gute Arbeitsklima, fachliche Diskussionen und Anregungen und die regelmäßige moralische Unterstützung; dieser Dank gilt insbesondere Dr. Birgit Peschel, Mathieu Bauer, Arne Kiera, Angela Schlenker, Torborg Krugmann Gitta Hemken und Ilse Büns,
- Annette Weiske für die tolle und umfassende Unterstützung an der Universität Leipzig,
- Dr. Nicolas Bings, Dr. Frank Miller und Dr. Joachim Feuerborn und Dennis Lass für die Diskussionen und Unterstützung in fachlichen und anderen Fragen,
- Dr. Kevin Raiber und Prof. Dr. Andreas Terfort für die Bereitstellung des Sensors,
- Dr. Eleonora Petersohn und Friedrich Schlömp für die Bereitstellung der Polymere und die anregenden Diskussionen,
- Frau Zeise und der feinmechanischen Werkstatt für die schnelle und unkomplizierte Unterstützung,
- Dr. Uta Lewin-Kretschmer und Prof. Dr. Engewald für die gute Einarbeitung in das Thema,
- PD Dr. Frank-Michael Matysik und Petra Gläser für die Einarbeitung in die Voltammetrie
- Prof. Dr. Wolfgang Spyra für die Koordination des Gesamtprojekts,
- meinen Eltern für Ihre Motivation und ihre finanzielle Unterstützung meines Studiums,
- dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung des Projektes für die finanzielle Förderung des Projektes mit dem Förderkennzeichen 02 WT 0152-55 und die Bereitstellung der Arbeitsmittel und Reisen zu Tagungen.



## Inhaltsverzeichnis

<b>VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN.....</b>	<b>vi</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN.....</b>	<b>3</b>
2.1 SPRENGSTOFFE .....	3
2.1.1.1 . Herstellungsprozesse .....	4
2.1.1.2 Herstellung von 2,4,6-Trinitrotoluol .....	5
2.1.1.3 Herstellung von Hexogen und Oktogen .....	8
2.1.1.4 Herstellung von Hexyl .....	8
2.1.2 <i>Eintrag von Sprengstoffen in die Umwelt</i> .....	9
2.1.3 <i>Verhalten von STV in der Umwelt</i> .....	10
2.1.3.1 Mobilität .....	10
2.1.3.2 Abbauverhalten .....	12
2.1.4 <i>Toxikologie sprengstoffrelevanter Verbindungen</i> .....	15
2.1.4.1 Auswirkungen auf den Menschen .....	15
2.1.4.2 Phytotoxizität .....	16
2.1.4.3 Grenzwerte .....	16
2.2 ANALYTIK VON SPRENGSTOFFEN .....	18
2.2.1 <i>Chromatographische Methoden</i> .....	18
2.2.1.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.....	18
2.2.1.2 Gaschromatographie (GC) .....	22
2.2.1.3 Kapillarelektrophorese (CE) .....	22
2.2.1.4 Probenvorbereitung für die Chromatographie.....	23
2.2.2 <i>Voltammetrie</i> .....	24
2.2.2.2 Voltammetrische Messmethoden .....	27
2.2.2.3 Elektroden .....	30
2.2.2.4 Elektrolytlösungen für die Voltammetrie.....	33
2.2.2.5 Referenzelektroden.....	33
2.2.2.6 Gegenelektroden.....	34
2.2.3 <i>Weitere Bestimmungsmethoden für STV</i> .....	35
2.2.3.1 Enzymatische Bestimmungsmethoden.....	35
2.2.3.2 Chemische Schnelltests .....	36
2.3 DER MODELLSTANDORT ELSNIG .....	37

## Inhaltsverzeichnis

---

2.4 BESTEHENDE TECHNIKEN ZUR REINIGUNG SPRENGSTOFFBELASTETER WÄSSER.....	40
2.4.1 Passive hydraulische Sicherungsverfahren.....	40
2.4.2 "Natural Attenuation" .....	41
2.4.3 Adsorptive Verfahren .....	41
2.4.4 Abbauverfahren.....	42
2.4.4.1 Thermischer Abbau.....	42
2.4.4.2 Biologischer Abbau.....	43
2.4.4.3 Solarchemische Abbauverfahren.....	44
2.4.4.4 Alkalische Hydrolyse von Sprengstoffen.....	44
2.4.4.5 Weitere Reduktionsverfahren für Sprengstoffe.....	44
2.5 ADSORPTION .....	46
2.5.1 Thermodynamische Grundlagen .....	46
2.5.1.1 Langmuir-Isotherme .....	46
2.5.1.2 BET-Isotherme .....	47
2.5.1.3 Freundlich-Isotherme .....	47
2.5.2 Filtermaterialien .....	48
2.5.2.1 RGS-Polymere .....	48
2.5.2.2 Aktivkohle.....	54
2.5.2.3 Lichrolut EN.....	54
2.5.2.4 BMBF-Verbundvorhaben „GRURUS“ .....	55
<b>3 EXPERIMENTELLES.....</b>	<b>58</b>
3.1 BESTIMMUNG DER SPRENGSTOFFE .....	58
3.1.1 Entwicklung eines voltammetrischen Verfahrens .....	58
3.1.1.1 Auswertung der Peakflächen und Untergrundkorrektur .....	59
3.1.1.2 Bestimmung von Nachweisgrenzen .....	60
3.1.1.3 Nitroaromaten.....	61
3.1.2 Optimierung der voltammetrischen Parameter.....	64
3.1.2.1 Berechnung der Nachweisgrenze .....	65
3.1.2.2 Entlüftungszeit .....	65
3.1.2.3 Pufferzusatz.....	66
3.1.2.4 Tropfengröße.....	67
3.1.2.5 Vordruck.....	68
3.1.2.6 Vorschubgeschwindigkeit .....	71
3.1.2.7 Peaklagen und Nachweisgrenzen .....	72

---

3.1.2.8 Einfluss der Matrix auf die Nachweisgrenzen .....	74
3.1.3 Voltammetrische Simultanbestimmung von STV.....	76
3.1.3.1 Simultane Bestimmung von Sprengstoffen.....	76
3.1.4 Einsatz weiterer Elektrodentypen.....	77
3.1.5 Bestimmung von STV mittels HPLC.....	79
3.1.5.2 Entwicklung einer Vorschrift zur Bestimmung von STV .....	79
3.1.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der STV-Bestimmungen.....	86
3.2 ADSORPTIONSSCREENINGS .....	88
3.2.1 Vorbereitung der Polymere.....	88
3.2.1.1 Weitere Modifikationsmöglichkeiten für RGS-Polymere.....	88
3.2.2 Durchführung der Schüttelversuche.....	89
3.2.2.1 Analyse der Proben .....	90
3.2.3 Ergebnisse .....	90
3.2.3.1 Kapazitäten.....	91
3.2.3.2 Isothermen.....	94
3.2.4 Untersuchung der Oberfläche von RGS-Polymeren .....	100
3.2.4.1 Bestimmung der BET-Oberflächen von RGS-Polymeren .....	100
3.2.4.2 Elektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche von RGS-Polymeren .....	100
3.3 FLIEßVERSUCHE.....	102
3.3.1 Vorbehandlung der Polymere .....	102
3.3.2 Tabletten.....	103
3.3.3 Patronen.....	103
3.3.4 Probennahme .....	103
3.3.5 Vergleich der Kapazitäten bei Schüttel-, Durchfluss- und Kreislaufexperimenten .....	105
3.3.6 Einfluss von Härtekationen.....	107
3.3.7 Versuche zum Strömungsverhalten .....	109
3.3.8 Einfluss der Fließgeschwindigkeit .....	114
3.3.9 Einfluss der Porengröße.....	115
3.3.10 Einfluss der Konzentration.....	116
3.3.11 Adsorption von Gemischen.....	117
3.3.12 Zusammensetzung der untersuchten Wässer.....	119
3.3.13 Zusammenfassung und Diskussion der Adsorptionsexperimente.....	120
3.4 ELUTION DER PATRONEN.....	122
3.4.1 Elutionsversuche mit Patronen .....	122

## Inhaltsverzeichnis

---

3.4.2 Wahl des Elutionsmittels .....	123
3.4.2.1 Aceton .....	123
3.4.2.2 Ethanol .....	124
3.4.2.3 Methanol.....	124
3.4.3 Elution im Durchfluss.....	125
3.4.3.1 Modelleluat.....	130
3.4.3.2 Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf das Desorptionsverhalten.....	133
3.4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Elutionsversuche.....	137
3.5 KOMBINATION DER AUFREINIGUNG MITTELS RGS-POLYMEREN MIT AUFREINIGUNG AN AKTIVKOHLE.....	138
3.5.1 Fließversuche mit Aktivkohle .....	138
3.5.1.1 Optimierung der Strömungsbedingungen .....	138
3.5.1.2 Kapazitäten bei Aktivkohle.....	140
3.5.2 Kombination von Adsorption an Aktivkohle und an RGS-Polymeren.....	141
3.5.2.1 Versuchsaufbau .....	141
3.5.2.2 Versuche mit natürlichen Wässern.....	144
3.5.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der kombinierten Adsorption an Aktivkohle und an RGS-Polymeren.....	146
3.6 TECHNISCHE UMSETZUNG .....	147
3.6.1 Anlagenteil der Firma Utt (Ad- und Desorption).....	147
3.6.2 Anlagenteil der Firma UTS (biologischer Abbau).....	150
3.6.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer mittels RGS-Polymeren .....	151
<b>4</b> <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>153</b>
<b>5</b> <b>LITERATUR .....</b>	<b>155</b>
<b>A</b> <b>ANHANG .....</b>	<b>172</b>
A.1            VERZEICHNIS DER VERWENDETEN GERÄTE UND CHEMIKALIEN .....	172
A.1.1            Geräte.....	172
A.1.1.1            Voltammetrie.....	172
A.1.1.2            HPLC.....	172
A.1.2            Adsorbermaterialien.....	172
A.1.3            Chemikalien.....	173
A.1.3.1            Sprengstoffe .....	173

---

A.1.3.2	Abbauprodukte .....	173
A.1.4	<i>Lösungsmittel</i> .....	173
A.1.4.1	Lösungsmittel für die HPLC .....	173
A.1.4.2	Lösungsmittel für die Adsorptionsversuche.....	173
A.1.4.3	Pufferchemikalien .....	174
A.2	BEHANDLUNG DER POLYMERE .....	174
A.2.1	<i>Vorbereitung der Polymere als Ionentauscher</i> .....	174
A.2.1.1	Vorbereitung der schwach sauren RGS-Polymere.....	174
A.2.1.2	Vorbereitung der schwach basischen RGS-Polymere.....	175
A.2.2	<i>Modifizierung der Polymere</i> .....	175
A.2.2.1	Herstellung von RGS 80 .....	175
A.2.2.2	Herstellung von RGS 81 .....	176
A.2.2.3	Herstellung von RGS 82 .....	176
A.2.2.4	Herstellung von RGS 83 .....	177
A.2.3	<i>RGS-Konditionierung</i> .....	177
A.3	VERWENDETE LÖSUNGEN .....	178
A.3.1	<i>STV-Lösungen</i> .....	178
A.4	SICHERHEITSDATEN DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN UND ENTSORGUNG .....	178
A.4.1	<i>Verwendete Lösungsmittel</i> .....	178
A.4.2	<i>Verwendete Referenzsubstanzen</i> .....	179
A.4.3	<i>Entsorgung</i> .....	180
A.5	SPEKTREN .....	181
TABELLEN UND MESSWERTE.....		183
<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>		<b>188</b>
<b>SUMMARY.....</b>		<b>189</b>

### Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
ADNT	Aminodinitrotoluol
ANT	Aminomononitrotoluol
<i>c</i>	Konzentration
DNB	Dinitrobenzol
DNBS	Dinitrobenzoesäure
DNPh	Dinitrophenol
DNT	Dinitrotoluol
DPP	Differenzpulspolarographie
<i>E</i>	Potential
GC	Gaschromatographie
HMX	Oktogen
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
<i>I<sub>D</sub></i>	Diffusionsgrenzstrom
<i>I<sub>p</sub></i>	Peakstrom
<i>K</i>	K-Wert der Freundlich-Isotherme
MME	"Multi-Mode"-Elektrode
<i>n</i>	n-Wert der Freundlich-Isotherme
NB	Nitrobenzol
NBS	Nitrobenzoesäure
NT	Mononitrotoluol
NWG	Nachweisgrenze
<i>p</i>	Druck
PS	Pikrinsäure
RDX	Hexogen
SQW	“Square-Wave”-Voltammetrie
STV	sprengstofftypische Verbindungen
<i>t</i>	Zeit
<i>T</i>	Thermodynamische Temperatur
TNB	Trinitrobenzol
TNBS	Trinitrobenzoesäure
TNT	Trinitrotoluol

---

# 1 Einleitung

Nach mehr als einem halben Jahrhundert spielen die Rüstungsaltposten der beiden Weltkriege immer noch eine bedeutende Rolle für Mensch und Umwelt. Den größten Anteil dieser mit sehr spezifischen Gefahren verbundenen Altposten stellen Sprengstoffaltposten dar. Neben den akuten Gefahren, die Rüstungsaltposten darstellen, sind die langfristigen Gefahren, die von ihnen ausgehen, in der letzten Zeit immer mehr in den Blickpunkt geraten [1]. Auch von Menschen können diese Substanzen aufgenommen werden [2]. Insbesondere das knappe Schutzgut Trinkwasser ist im Einzugsbereich von Sprengstofffabriken mit intensiver Wassernutzung oder von ehemaligen Sprengstofffabriken, deren Produktionsreste ausgelaugt werden können, durch Niederschlags-, Fließ- oder Grundwasser gefährdet [3, 4].

Aufgrund der Bedeutung für das Schutzgut Wasser sind an einer Reihe von Altpostenstandorten umfangreiche Sanierungsmaßnahmen in Angriff genommen worden. Dabei ist die Kostenfrage von zentraler Bedeutung. Insbesondere in Hinblick auf das Kreislaufabfallwirtschaftsgesetz von 1985 ist bei solchen Sanierungen auch die Entstehung überwachungsbedürftiger Abfälle zu reduzieren bzw. zu vermeiden.

Mit bekannten standardisierten adsorptiven Reinigungsverfahren mit Aktivkohle kann nur im eingeschränkten Maße die große Vielfalt an polaren Verbindungen aus Gewässern eliminiert werden. Es treten dabei besonders auch die verschiedenen Abbauprodukte des Trinitrotoluols [5, 6] auf. Durch die schlechte Regenerierbarkeit der Adsorbentien fallen große Mengen an Abfall an. So besteht ein großer Bedarf an neuen regenerierbaren Polymermaterialien. Basierend auf Voruntersuchungen [7] wurden im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens "Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reinigung schadstoffhaltiger Wässer mit RGS-Polymeren am Beispiel einer TNT-Kontamination" mit dem Förderkennzeichen 02WT0152 regenerierbare Adsorbentmaterialien anhand von Polymeren mit räumlich globularer Struktur (RGS-Polymere) untersucht. Die erstmals 1979 von Lubjman in Alma-Ata hergestellten Polymere waren zunächst für die Buntmetallindustrie entwickelt worden. Durch ihre großen Mikroglobuli sowie die dadurch möglichen hohen spezifischen Durchflussraten können sie im Falle von unterschiedlichen Monomeren auch für die Reinigung von sprengstoffbelasteten Wässern eingesetzt werden. Im Rahmen des o. g. Verbundprojektes sollte eine Pilotanlage zur Adsorption der sprengstofftypischen Verbindungen aus Oberflächenwasser am Modellstandort Elsnig mit anschließender Elution und biologischem Abbau des Eluats betrieben werden.

## 1 Einleitung

---

Zur Auswahl der Polymere waren Adsorptionsexperimente im Labormaßstab erforderlich. Auch war ein schnelles und nachweisstarkes Analysenverfahren notwendig, da hier insbesondere für Einzelsubstanzen im Spurenbereich eine Vielzahl von Bestimmungen notwendig war. Hierfür bietet sich die Voltammetrie an, da aromatische Nitroverbindungen eine gute Reduzierbarkeit besitzen. Um die notwendigen Empfindlichkeiten und Bestimmungsfrequenzen zu erreichen, ist es erforderlich, bekannte voltammetrische Verfahren zu optimieren und – wenn möglich – Simultanbestimmungsverfahren oder Verfahren für die Bestimmung von Summenparametern zu erarbeiten.

Ziel des Projektes sollte der Einsatz der Polymere in eine Pilotanlage sein. Um die Kapazitäten der Polymere auch für unpolare Substanzen besser ausnutzen zu können, wurde in einem Verlängerungsantrag des Projektes die Kombination der Adsorption an RGS-Polymeren mit der Adsorption an Aktivkohle untersucht.

## 2 Grundlagen

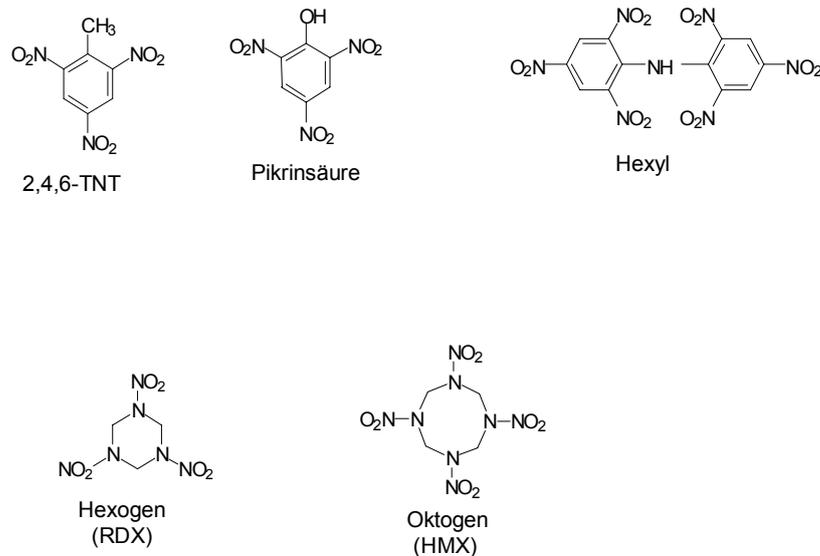
### 2.1 Sprengstoffe

Als Explosivstoffe werden Substanzen oder Stoffgemische bezeichnet, die sich durch Wärme, Schlag, Stoß oder Reibung zur Explosion bringen lassen. Die Gruppe der Explosivstoffe lässt sich in (brisante) Sprengstoffe, Initialsprengstoffe und Treibmittel einteilen. Brisante Sprengstoffe wie z. B. 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 1,3-Dinitrobenzol (DNB), 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), Cyclotrimethylen-trinitramin (Hexogen), Pentaerythrit-tetranitrat (Nitropenta) und N-Methyl-2,4,6,N-tetranitroanilin (Tetryl) sind handhabungssicher, besitzen aber hohe Detonationsgeschwindigkeiten. Brisante Sprengstoffe kommen hauptsächlich als militärische Sprengstoffe zum Einsatz. Als militärisch relevante Sprengstoffe sind organische Sprengstoffe wie Nitroaromaten, Nitramine und Nitratester bekannt [8]. Der bekannteste Vertreter aus der Gruppe der Nitroaromaten ist das 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT). Ein gemeinsames Merkmal dieser Sprengstoffe ist ihre hohe Sprengwirkung bei gleichzeitig hoher Handhabungssicherheit. Dieses beruht darauf, dass diese Sprengstoffe nur durch Initialzündung zur Explosion gebracht werden können [8, 9]. Initialsprengstoffe sind hochempfindlich und explodieren bereits bei schwachen mechanischen Stößen sowie bei Funken- und Flammenentzündung. Um eine möglichst hohe Sicherheit im Umgang mit diesen Stoffen zu gewährleisten, werden die Initialladungen separat in Sprengkapseln oder Detonatoren untergebracht.

Der erste in großen Mengen eingesetzte militärische nitroaromatische Sprengstoff war die Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol). Diese wurde hauptsächlich zur Füllung von Granaten verwendet. Aufgrund der hohen Reibempfindlichkeit von Salzen der Pikrinsäure und der leichteren Verfügbarkeit des Toluols ging die Verwendung ab dem 1. Weltkrieg zurück. Während des Zweiten Weltkrieges wurde hauptsächlich TNT als Sprengstoff verwendet. Ein Vorteil des TNT ist seine gute Verarbeitbarkeit, da es bei 80 °C schmilzt und der Verpuffungspunkt erst bei 280 °C liegt, sodass es in beliebige Formen gegossen werden kann [10]. Zu gleicher Zeit wurde auch schon mit der Herstellung und Nutzung von Nitraminsprengstoffen wie Hexogen und Oktogen begonnen, welche eine deutlich höhere Sprengkraft besitzen als das TNT [11]. Diese Sprengstoffe finden auch noch in aktueller Munition Verwendung. So werden moderne insensitive Munitionssorten aus polymergebundenem Hexogen oder Oktogen hergestellt. Diese haben neben einer deutlich höheren Leistung als TNT auch eine bessere Lagerstabilität und Handhabungssicherheit im

## 2 Grundlagen

Hinblick auf Feuer oder Explosionen. Eine Sonderstellung nimmt das Hexyl (2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylamin) ein. Dieses wurde aufgrund seiner Detonationseigenschaften bei der Marine in Gemischen für Unterwassersprengladungen [8, 10] eingesetzt. Das Werk in Elsnig war der einzige Produktionsstandort für Hexyl in Deutschland. Heutzutage findet Hexyl aufgrund seiner Giftigkeit keine Verwendung mehr.



**Abb. 1:** Strukturformeln einiger wichtiger am Standort Elsnig auftretender Sprengstoffe

Die im Sanierungsobjekt hergestellten und im Boden noch vorhandenen Sprengstoffe sind in Abb. 1 aufgeführt. Weitere kommen dort im Boden als Verbindungen und Vorstufen, wie z.B. das 2,4-Dinitrotoluol, welches auch als Ersatzsprengstoff Verwendung fand, vor. Auch Abbauprodukte wie das 1,3,5-Trinitrobenzol, welches zum einen ausgehend von TNT hergestellt wurde, oder zum anderen durch oxidative Abbauprozesse entsteht, sind dort vorhanden.

### 2.1.1.1 . Herstellungsprozesse

Sprengstoffe treten in der Umwelt besonders durch Reste bei den Herstellungsprozessen auf. Bei den militärischen Sprengstoffen handelt es sich in der Regel um Nitrierungsprozesse, bei denen das Ausgangsprodukt ein- oder mehrstufig nitriert wird. Insbesondere der Herstellungsprozess von TNT verdeutlicht die Vielfalt an möglichen STV, die im Bereich

ehemaliger Produktionsstätten auftreten können. Es können nämlich neben den eigentlichen Sprengstoffen eine breite Palette von Vor- und Nebenprodukten am Standort vorkommen. Auf die Besonderheiten der Herstellung von TNT und Hexogen wird im Folgenden eingegangen, da dieses die Grundlage für die Vielfalt der Belastungen am untersuchten Standort darstellt.

### **2.1.1.2 Herstellung von 2,4,6-Trinitrotoluol**

Der wichtigste Vertreter der Gruppe der militärischen Sprengstoffe - 2,4,6-Trinitrotoluol - wurde erstmals im Jahre 1863 durch direkte Nitrierung von Toluol mit rauchender Schwefel- und Salpetersäure synthetisiert [12]. Im Jahre 1891 begann man mit der TNT-Produktion in Deutschland. Ab 1902 löste TNT als Ersatzsprengstoff die Pikrinsäure ab. TNT war der wichtigste während des 2. Weltkrieges hergestellte Sprengstoff [13]. Auch heute ist es noch der am weitesten verbreitete militärische Explosivstoff [8, 14], da der Preis von TNT weniger als ein Zehntel, von dem von beispielsweise Hexogen beträgt, [15] und seine Verarbeitungseigenschaften aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes sehr günstig sind. Die Gesamtproduktionskapazität für militärische Sprengstoffe lag 1945 bei 32.000 Monatstonnen, wovon 20.600 Monatstonnen auf TNT entfielen. Die größten Werke wurden in Stadtallendorf, Hessisch-Lichtenau, Clausthal-Zellerfeld, Dömitz, Dragahn, Elsnig, Güsen, Krümmel und Schlebusch errichtet [16]. Boden- und Grundwasserkontaminationen mit Sprengstoffrückständen sind an vielen ehemaligen Produktions- und Verarbeitungsstandorten von TNT in den letzten Jahren bekannt geworden.

#### **2.1.1.2.1 Produktionsprozess nach der "Deutschen Methode"**

Während des 2. Weltkrieges wurden verschiedene Verfahren zur Produktion von TNT, meistens jedoch die so genannte "Deutsche Methode" [13], angewandt, die in Abb. 2 beschrieben wird. Bei diesem Prozess wird das Toluol dreistufig nitriert, dabei wird mit steigender Säurekonzentration bis hin zu einem Gemisch aus Oleum und reiner Salpetersäure gearbeitet. Die Säuren werden weitgehend im Produktionsprozess in den jeweiligen Vorstufen weiterverwendet. Die nach der Mononitrierung anfallende Abfallsäure wird denitriert.

Das rohe Trinitrotoluol, das sich nach Erkalten von der Abfallsäure abscheidet, liegt als ein Isomerengemisch vor, dessen Zusammensetzung in Abb. 2 wiedergegeben wird. Ein weiteres Nebenprodukt der Trinitrierung ist die 2,4,6-Trinitrobenzoesäure, aus der durch

## 2 Grundlagen

Decarboxylierung auch 1,3,5-Trinitrobenzol entsteht. Weiterhin kann nach Abspaltung der Methylgruppe Tetranitromethan entstehen.

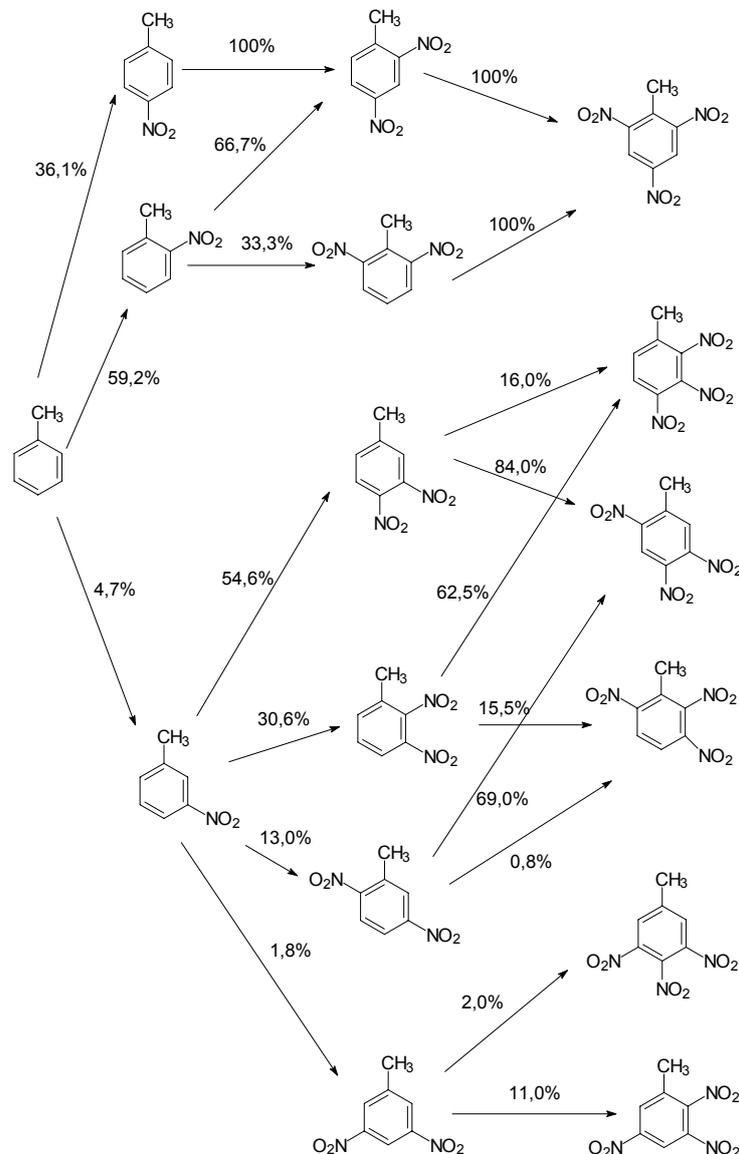


Abb. 2: Dreistufiger Herstellungsprozess von 2,4,6-TNT, mit der Isomerenverteilung nach De Beule [17]

Isomerenreines TNT wird durch Sulfitwäsche erhalten. Hierzu wird das rohe TNT zunächst mit warmer ca. 70 %-iger Schwefelsäure gewaschen, um es von Salpetersäure und nitrosen Gasen zu reinigen. Anschließend enthält es je 1-2 % an Schwefelsäure und Salpetersäure [13]. Das saure TNT wird mit einer Natriumcarbonat-Lösung neutral gewaschen. Die asymmetrischen TNT-Isomere werden dann durch eine Wäsche mit 70 °C heißer, 5-20 %-iger Natriumsulfit-Lösung entfernt. Diese Isomere reagieren mit Sulfit in einer Substitutionsreaktion unter Bildung von wasserlöslichen Dinitrotoluolsulfonsäuresalzen,

während 2,4,6-Trinitrotoluol praktisch nicht reagiert. Daneben können Nitroverbindungen zu aromatischen Aminen bzw. Azoverbindungen reduziert werden, die für die rote Farbe der TNT-Abwässer verantwortlich sind. Nicht abreagierte Dinitrotoluole, besonders die m-Isomere, werden durch Sulfit zu Nitrotoluolsulfonsäuren bzw. zu deren Salzen umgesetzt. Bei der Reinigung von 1 kg TNT fallen ca. 20-30 L Abwasser an [18]. Dieses rote Abwasser enthält verschiedene Nitroverbindungen, darunter etwa 3 % an 2,4,6-TNT und 4 % an Nitrosulfonsäuren [13]. Das gewaschene TNT wird getrocknet, indem heiße Luft unter Vakuum durch die geschmolzene Substanz gesaugt wird. Aus der Luft werden nach Passage des TNT in einem Trennverfahren TNT-Stäube abgetrennt, die Luft danach über einen Schornstein abgeführt [18].

Bei der TNT-Produktion sind drei Abwasserarten von besonderer Bedeutung: die Fabrikationswaschwässer, die Kondensate bei der Schwefelsäureaufbereitung und die Gebäudereinigungswässer. Die Fabrikationswaschwässer der Reinigung von mononitriertem Produkt enthalten neben den drei Mononitrotoluol-Isomeren auch Nitrokresole, die meist bei den Neutralisationen der Zwischenprodukte entstehen. Auch sind Di- und Trinitrokresole zu erwarten, da Kresole leichter nitriert werden als Toluole. Die roten Abwässer der Tri-Sulfitwäsche enthalten ca. 10 % an Nitroverbindungen. Dabei handelt es sich neben den zu wasserlöslichen Dinitrotoluolsulfonsäure-Salzen umgesetzten asymmetrischen Trinitrotoluolen um Nitrotoluolsulfonsäure-Salze, gelöstes 2,4,6-Trinitrotoluol, nicht abreagierte Dinitrotoluole sowie um reduzierte Nitroaromaten wie z. B. Nitrotoluidine und Diaminotoluole (aus Dinitrotoluolen) oder Reduktionsprodukte des Trinitrotoluols, z. B. Aminodinitrotoluole, Diaminonitrotoluole oder Triaminotoluole. Auch können Nitroaminosulfonsäure-Salze enthalten sein. Die Kondensate der Schwefelsäureaufbereitung sind mit Nitroverbindungen aller drei Nitrierungsstufen verunreinigt, das heißt, es sind Isomere des Mono-, Di- und Trinitrotoluols zu erwarten. Die sauren Abwässer werden in Neutralisationsanlagen mit Kalkmilchlösung neutralisiert. Das neutralisierte Abwasser wird entweder direkt in den Vorfluter eingeleitet, nachdem in Absetzbecken die festen Neutralisationsrückstände abgetrennt wurden, oder einer zusätzlichen Abtrennung von Nitroverbindungen mit Aktivkohle unterzogen. Die Neutralisationsschlämme enthalten ca. 70 % an Wasser und wurden in der Nähe der Neutralisationsanlagen abgelagert. Bei der Neutralisation mit  $\text{Ca(OH)}_2$  werden die Nitrosulfonsäuren als Calciumsalze gefällt, die reinen Sulfonsäuren gelangen mit dem Abwasser in den Vorfluter. In alkalischer Lösung können die Nitroverbindungen zu Stilbenen kondensieren.

## 2 Grundlagen

---

### 2.1.1.3 Herstellung von Hexogen und Oktogen

Hexogen (Cyclo-1,3,5-trimethylen-2,4,6-trinitramin) wurde erstmalig 1897 synthetisiert, jedoch wurde es militärisch erst im 2. Weltkrieg genutzt [9, 13]. In Deutschland wurde im Jahre 1935 mit der Produktion angefangen. Im industriellen Maßstab wurde Hexogen auch nach dem so genannten. "KA-Salz-Prozess", ausgehend von Hexamethylentetraamin, Ammoniumnitrat und Salpetersäure, hergestellt. Während des 2. Weltkrieges wurden in Elsnig rund 125 Tonnen Hexogen pro Monat und gegen Kriegsende in Deutschland bis zu 7.000 Monatstonnen produziert [13].

Oktogen (Cyclo-1,3,5,7-tetramethylen-2,4,6,8-tetranitramin) fällt je nach Herstellungsverfahren für 1-20 % als Nebenprodukt bei der Herstellung von Hexogen an [13]. Ursprünglich wurde es als energiereiche Verunreinigung des Hexogens angesehen. Als eigenständiger Sprengstoff wurde Oktogen erst spät hergestellt. Hierfür wurde es ausgehend von Hexamethylentetraamin und Ammoniumnitrat nach dem Bachmann-Verfahren produziert, wobei Oktogen-Gehalte von über 80 % im Hexogen-Oktogen-Gemisch erhalten werden konnten [13]. Die Abtrennung des Oktogen vom Hexogen kann einerseits durch alkalische Hydrolyse des Hexogens - wobei das Oktogen stabil bleibt - oder durch Umkristallisation in 55%-iger Salpetersäure erfolgen. Die Produktionskosten für Oktogen sind beinahe doppelt so hoch wie die von Hexogen [15], sodass es lediglich bei Anwendungen wie in Lenkflugkörpern eingesetzt wird, die das hohe Leistungsvermögen von Oktogen erfordern.

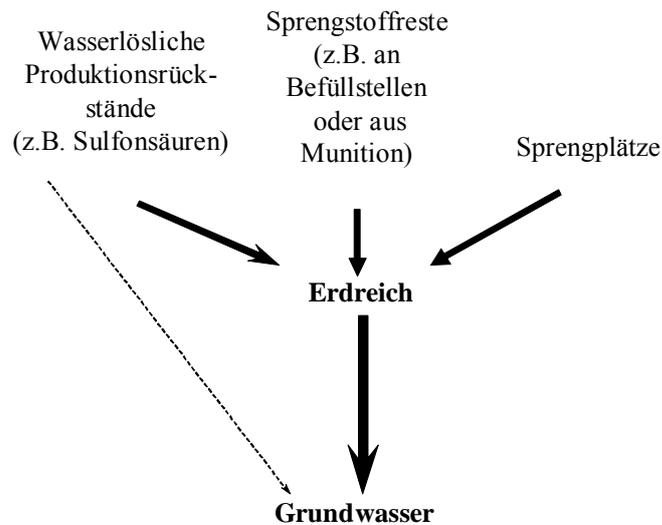
### 2.1.1.4 Herstellung von Hexyl

Hexyl wurde in Deutschland nach einem mehrstufigen Verfahren hergestellt. Aus der Kondensation von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und Anilin wurde 2,4-Dinitrodiphenylamin gewonnen, welches ein- oder zweistufig zu Hexyl nitriert werden kann [13, 19]. In Deutschland erfolgte die Produktion von Hexyl nur am WASAG-Standort Elsnig. Aufgrund seiner Giftigkeit wurde es nach dem 2. Weltkrieg nicht mehr verwendet.

Eine weitere Quelle für Nitrodiphenylamine sind Treibladungspulver für Rohr Waffen und Raketen. Diphenylamin bzw. niedrig nitrierte Diphenylamine werden häufig Treibladungspulvern als Stabilisatoren hinzugesetzt, um so die Nitrogruppen der Treibladungspulver bei ihrer Zersetzung während der Lagerung abzufangen [8, 20].

### 2.1.2 Eintrag von Sprengstoffen in die Umwelt

Sprengstoffe können auf verschiedenen Wegen in die Umwelt und in das Grundwasser gelangen (siehe Abb. 3). Dies kann zum einen beim Produktionsprozess durch abfließende Produktionswässer, wie Waschwässer, Säurereste etc. geschehen. Zum anderen können bei der Entfernung der asymmetrischen Isomere nach der letzten Nitrierungsstufe des TNT leicht wasserlösliche Sulfonsäuren entstehen, welche – je nach Entsorgungsweg – in die Umwelt gelangen.



**Abb. 3:** Eintragswege für Sprengstoffe und sprengstoffrelevante Verbindungen in das Grundwasser

Eine weitere Quelle bilden die Munitionsbefüllstellen, wo die Sprengstoffe in der Regel geschmolzen und flüssig in die Munition vergossen wurden. Hierzu zählen auch die verschiedensten Delaborierungseinrichtungen, wo z. T. aus erbeuteter oder nicht mehr aktueller Munition der Sprengstoff wiedergewonnen wurde und anschließend zum Befüllen neuer Munition verwendet wurde. Dort wurde auch das sogenannte Ausdüsen durchgeführt, wobei der Sprengstoff mit Heißdampf aus der Munition heraus geschmolzen wurde [16, 21]. So konnten sehr hohe Sprengstoffmengen ins Prozesswasser gelangen.

Die Entsorgung von Munition und Sprengstoffresten erfolgte oft durch Sprengung und Verbrennung. Dies wurde häufig an zentralen Stellen durchgeführt [22, 23]. Da diese Prozesse nur unvollständig ablaufen, wurden in diesen Bereichen Sprengstoff und Abbauprodukte zum Teil großflächig fein verteilt. Diese Depositionen können im Laufe der Zeit durch Auswaschung mobilisiert werden. Auch können Munition und Sprengstoff aus verschiedensten Gründen (Blindgänger, Ablagerungen) in die Umwelt gelangen. Offener

## 2 Grundlagen

---

Abbrand bzw. deflagrative Umsetzung oder Sprengung ist auch heute noch ein Standardverfahren zur Beseitigung von nicht mehr handhabbarer Fundmunition [24-26].

Besonders auf Sprengplätzen gelangen sehr große Mengen an Sprengstoff in fein verteilter Form in die Umwelt [27, 28].

### 2.1.3 Verhalten von STV in der Umwelt

Das Verhalten der Sprengstoffe in der Umwelt wird durch eine Reihe von physikochemischen Eigenschaften bestimmt. Besonders die Vielfalt der möglichen Abbauwege ist für ihre Mobilität wichtig. Eine Reihe dieser STV ist toxisch für Mensch und Natur.

#### 2.1.3.1 Mobilität

Die Mobilität der Sprengstoffe hat wesentliche Auswirkung auf die Ausbreitung in der Umwelt. Beim wässrigen Transportweg ist in erster Linie die Wasserlöslichkeit der Sprengstoffe von Bedeutung. Weiterhin wird die Mobilität durch die unterschiedliche Bindung an Bodenbestandteile beeinflusst. In die Betrachtung muss auch einbezogen werden, dass nicht nur die Mobilität des ursprünglichen Stoffes betrachtet werden muss, sondern auch die der sich z. T. sehr schnell bildenden Metabolite [29].

Die Polarität der Verbindungen ist von großer Bedeutung für ihre Löslichkeit und Mobilität. Ebenso bestimmt sie das Adsorptionsverhalten an Boden und die Aufnahme in Pflanzen und sie ist ein wichtiges Kriterium für die Auswahl verschiedener Adsorbentmaterialien bei Analysen oder Wasseraufbereitung. Die Polaritäten der im Rahmen dieser Arbeit betrachteter STV wurden mittels des Programmpaketes ChemOffice [30] berechnet und sind in Tab. 1 aufgelistet.

Tab. 1: Polaritäten von Sprengstoffen und Abbauprodukten

Substanz	Dipolmoment	Log(P)	Substanz	Dipolmoment	Log(P)
1,3,5-TNB	0,00	1,91	4-A-2,6-DNT	4,70	1,46
HMX*	0,00	12,35	2,4-DNBS	4,73	1,65
2,5-DNT*	0,75	2,42	1,3-DNB	4,85	1,95
2,4,6-TNT	1,38	2,37	3,5-DNPh	4,89	1,67
PS	1,53	1,62	2-NT	5,00	2,47
Hexyl	1,60	3,02	NB	5,25	2,00
2,4,6-TNBS	3,34	1,61	2,4-DNT	5,37	2,42
3,5-DNBS	3,61	1,65	Hexogen*	5,49	9,26
2,6-DNT	3,62	2,42	4-NT	5,74	2,47
2,4-DNPh	4,03	1,67	2-A-4-NT	6,15	1,68

Diese Zahlen geben zwar auf der einen Seite einen Hinweis für die Wasserlöslichkeit und damit für die Mobilisierbarkeit. Jedoch korrelieren sie nicht vollständig mit den in Tab. 2 aufgeführten Löslichkeiten. Auf der anderen Seite geben sie auch eine Erklärung für die sehr unterschiedliche Affinität bei der Adsorption an unterschiedlichen Filtermaterialien. Je höher die Polarität ist, umso stärker polar müssen geeignete Adsorbermaterialien sein. Hier fallen insbesondere die Nitramine Hexogen und Oktogen auf. Auch Hexyl hat im Vergleich zu den anderen STV eine bedeutend höhere Polarität und stellt somit höhere Anforderungen an die Adsorbermaterialien.

Die Wasserlöslichkeit der meisten Sprengstoffe ist relativ gering. Ausnahmen sind Pikrinsäure und Hexyl. Deren hohe Löslichkeit hängt mit ihrer hohen Polarität, aber auch mit ihren starken Säure-Base-Eigenschaften zusammen. Sie liegen in Lösung meist in ihrer dissoziierten bzw. protonierten Form vor. Auch befinden sich unter den Abbauprodukten eine Reihe sehr gut wasserlöslicher Stoffe, wie zum Beispiel die Nitrocarbonsäuren und Nitrophenole.

In der geringen Löslichkeit der Hauptkomponenten bei Rüstungsaltslasten liegt auch ihre Persistenz begründet. So können über Jahrzehnte hinweg kontinuierlich nur geringe Mengen der Schadstoffe mobilisiert werden.

## 2 Grundlagen

**Tab. 2** Löslichkeiten verschiedener STV in Wasser bei 20 °C (mg·L<sup>-1</sup>)

Substanz	Löslichkeit	log P <sub>ow</sub>	Substanz	Löslichkeit	log P <sub>ow</sub>
2,4,6-TNT	100 [31]	1,96	Hexyl	k.a.	
1,3,5-TNB	360 [32]	1,18	RDX	38 [31]	0,86
2,4-DNT	250 [33]	2,00	HMX	3,8 [31]	0,142
2,6-DNT	180 [34]	2,04	Tetryl	200 [35]	1,82
4-NT	450[32]	2,38	Pikrinsäure	11.000 [36]	1,81 protoniert) bzw.
2-NT	250 [32]	2,35			0 (deprontioniert) [32]
2-A-46-DNT	2800 [32]	1,25 [32]	4A-26-DNT	2800 [32]	1,08 [32]

Die realen Konzentrationen von STV in Rüstungsaltslasten sind jedoch wesentlich geringer als aufgrund der Löslichkeit erwartet werden könnte, da in der Regel die Zeiten für eine Einstellung des Gleichgewichts nicht ausreichen. Hinzu kommt eine kontinuierliche Metabolisierung der Verbindungen infolge verschiedener Prozesse, wie es in Kapitel 2.1.3.2 beschrieben wird. Auch können die Löslichkeiten der verschiedenen STV stark vom pH-Wert abhängen, wie es am Beispiel der Pikrinsäure erkennbar ist [37].

### 2.1.3.2 Abbauverhalten

Sprengstoffe können auf verschiedenen Wegen in der Umwelt abgebaut werden. Die Metabolisierung führt zu einer Reihe von z. T. toxischen Abbauprodukten mit oft erheblich unterschiedlicher Mobilität. Neben dem photochemischen Abbau und der Hydrolyse können auch verschiedene mikrobiologische Abbauprozesse stattfinden. Diese Abbauprozesse können bis hin zur vollständigen Mineralisation der Schadstoffe führen. Je nach Abbauweg ist aber ein Abbruch der Reaktionskette möglich, wenn die Substanzen beispielsweise an Huminstoffen fixiert werden [38-41], oder wenn sonstige Kopplungsreaktionen [42] stattfinden. Je nach Umgebungsbedingungen kann ein oxidativer oder reduktiver Abbau stattfinden. Unter Umständen kann es bei einem Wechsel der Reaktionsbedingungen zu einer Kombination beider Mechanismen kommen. In technischen Anlagen zum Abbau der STV können aerobe und anaerobe Verfahrensschritte im Wechsel eingesetzt werden, um einen möglichst vollständigen Abbau zu erreichen.

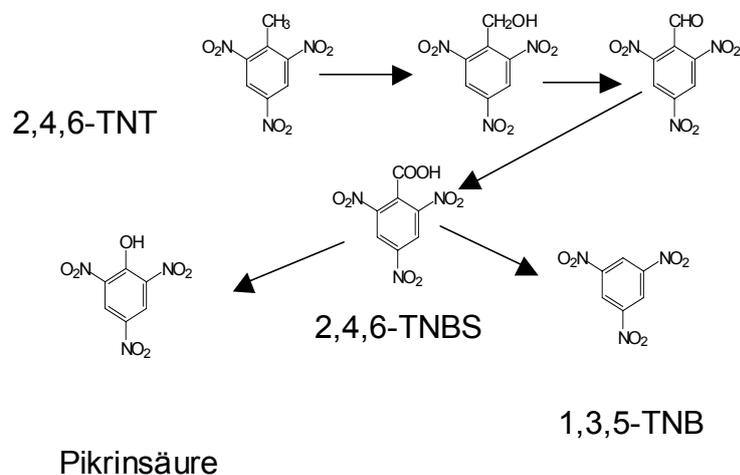
In Anwesenheit von größeren Sprengstoffkonzentrationen besteht die Möglichkeit, dass sich spezialisierte Mikroorganismen entwickeln, welche die Sprengstoffe oder auch ihre Abbauprodukte in ihren Stoffwechsel einbeziehen. Hier können sehr leistungsfähige bakterielle Kulturen entstehen. Neben dem Abbau in natürlicher Umgebung besteht auch die

Möglichkeit, diese Bakterien in Anlagen gezielt einzusetzen, um belastete Wässer oder Böden zu reinigen.

### 2.1.3.2.1 Oxidativer Abbau

TNT kann unter dem Einfluss von UV-Strahlung [43] oder mikrobiell oxidativ abgebaut werden. Dabei können eine große Anzahl verschiedener Abbauprodukte entstehen, indem eine oder mehrere funktionelle Gruppen in andere Gruppen umgewandelt oder abgespalten werden. So bilden sich unter Einwirkung von UV-Strahlung unter anderem 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB) und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure (TNBS). Hingegen werden beim mikrobiellen Abbau, wie er vornehmlich in verschmutztem Boden stattfindet, die Nitrogruppen über Nitroso- und Hydroxylaminogruppen zu Aminogruppen reduziert. In mit Abwässern aus der Produktion verschmutzten Böden ist außerdem mit den Reaktionsnebenprodukten (Mono- und Dinitrotoluole) zu rechnen.

Unter oxidativen Bedingungen kann TNT außerdem zu TNBS oxidiert werden, woraus dann wiederum durch Decarboxylierung TNB entstehen kann (Abb. 4). Entsprechende Reaktionen laufen auch für Dinitro- und Mononitroverbindungen ab.



**Abb. 4:** Oxidativer Abbau von TNT [5]

Neben Trinitrobenzol kann nach Abspaltung der Carboxylgruppe auch Pikrinsäure entstehen. Dieser Abbau stellt insbesondere bei alter TNT-haltiger Fundmunition wegen der Bildung instabiler Metallpikrate eine erhöhte Gefahr dar. Weiterhin ist es so zu erklären, dass die

## 2 Grundlagen

beiden als Sprengstoff bekannten Substanzen auch in Altlasten zu finden sind, bei denen nicht mit ihnen umgegangen wurde.

### 2.1.3.2.1.1 Anaerober Abbau

Der anaerobe Abbau tritt in der Natur häufiger auf als der aerobe Abbau, da die meisten Ansammlungen von Sprengstoffen im Erdreich und Grundwasser unter Luftabschluss zu finden sind. Die Hauptpfade werden in Abb. 5 schematisch dargestellt.

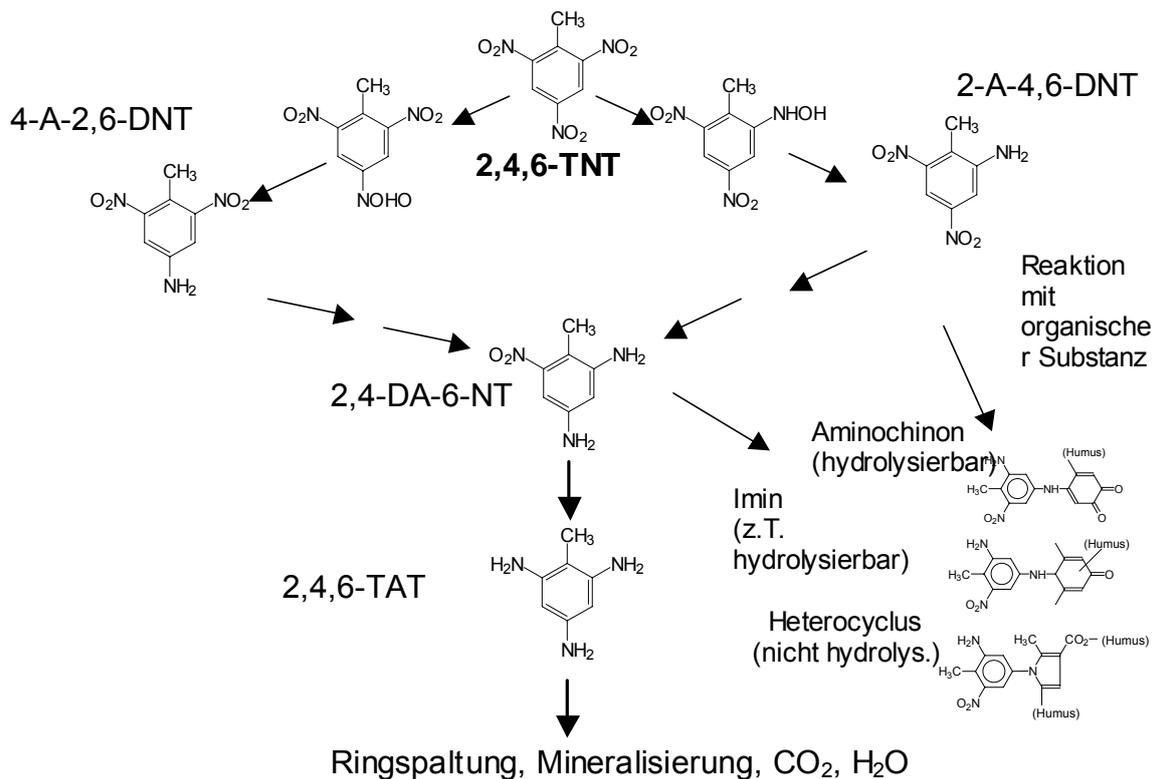


Abb. 5: Reduktiver Abbau von 2,4,6-TNT [44]

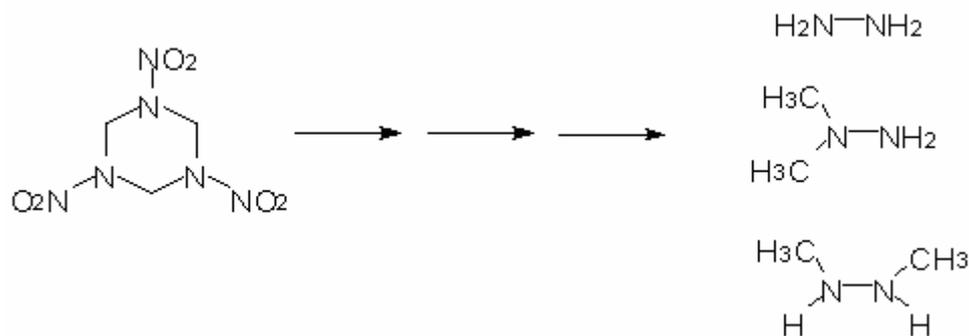
Beim reduktiven Abbau von TNT entstehen über die Hydroxylamine die Aminodinitrotoluole. Nach der Reduktion weiterer Nitrogruppen kann es einerseits zu Folgereaktionen mit Huminstoffen und anschließender Immobilisierung oder auch zur vollständigen Reduktion und endgültigen Mineralisierung kommen.

Die endgültige oder auch zeitweise Immobilisierung verhindert einen weiteren Abbau. Damit sind diese teilweise toxischen Verbindungen auch analytisch nicht mehr erfassbar. Dieses stellt bei einer Reihe von Verfahren zum biologischen Abbau von Sprengstoffen ein enormes Problem dar, da die fehlende Nachweisbarkeit von Abbauprodukten oft als Beweis des Abbaufolges angesehen wird.

### 2.1.3.2.1.2 Abbau von Hexogen und Oktogen

Der biologische Abbau von Hexogen läuft anaerob ab und führt zu mehreren Reaktionsprodukten. Dabei werden eine oder mehrere Nitrogruppen über Nitroso- und Hydroxylaminogruppen schrittweise zu Aminogruppen reduziert, worauf eine Ringöffnung folgt [45-47].

Als mögliche Abbauprodukte wurden Hydrazine identifiziert. Das Auftreten dieser z. T. toxischen Verbindungen in Altlasten sind ist jedoch in der Regel auf Pflanzenschutzmittel aus der landwirtschaftlichen Nutzung der Umgebung der Altlast zurückzuführen [48].



**Abb. 6:** Anaerober Abbau von Hexogen über zahlreiche Zwischenstufen zu verschiedenen Hydrazinen [49]

## 2.1.4 Toxikologie sprengstoffrelevanter Verbindungen

Da die meisten STV bzw. ihre Abbauprodukte toxisch sind, stellt eine Verschmutzung der Umwelt mit Rüstungsaltlasten nicht nur eine Gefahr für das gesamte Ökosystem dar, sondern auch eine Bedrohung für die Gesundheit des Menschen, besonders wenn Eintragungen in das Grundwasser auftreten.

### 2.1.4.1 Auswirkungen auf den Menschen

Bei toxikologischen Betrachtungen der STV stehen die Nitroaromaten im Vordergrund. Akute Exposition führt zu Schädigungen im Blutbild infolge von Methämoglobinbildung [50]. Es wird der Sauerstofftransport gehemmt, was wegen Sauerstoffunterversorgung zu Anämie, Zyanosen und Störungen des Nervensystems führen kann. Die hiermit verbundenen Symptome sind zumeist Schwäche, Kopfschmerzen, Appetitlosigkeit, Benommenheit, Übelkeit, Schlaflosigkeit, Gliederschmerzen, Gefühllosigkeit verschiedener Hautpartien und Diarrhoe [51].

## 2 Grundlagen

---

Bei langfristiger Exposition wurden für eine Reihe von Nitroaromaten bei Tierversuchen genotoxische und kanzerogene Wirkungen nachgewiesen, bei anderen gibt es den begründeten Verdacht der malignen Wirkung. Hauptursache für diese Effekte ist die Bildung hochreaktiver Metabolite, die eine hohe makromolekulare Bindungsfähigkeit besitzen. Als maligne Effekte werden u. a. hepatobiliäre Tumore, Leukämie und Schädigungen der männlichen Reproduktionsorgane (Veränderungen an Hoden und Nebenhoden und in der Spermienform und -zahl) diskutiert [23, 51, 52].

Vielen STV wird nicht nur eine akute Toxizität, sondern auch ein karzinogenes und mutagenes Potential zugeschrieben. Die krebserzeugende oder zytotoxische Wirkung der Nitroaromaten und Arylamine beruht dabei auf deren Metabolisierung zu *N*-Hydroxylaminen und Nitrosoaromaten, die mit Membranproteinen und Hämoglobin reagieren können. Eine TNT-Vergiftung kann zu schweren Krankheiten wie aplastischer Anämie oder Gelbsucht führen und tödliche Folgen haben. Hexogen kann wie TNT zu akuten Vergiftungen führen, jedoch wird es nicht als krebserregend eingestuft.

Vergiftungen mit anderen STV können ähnlich schwerwiegende Folgen haben und auch zum Tod führen. Allerdings haben z. B. Hexogen und Oktogen einen niedrigen Dampfdruck und können auch nicht die Haut durchdringen, sodass von ihnen nur eine relativ geringe Gefahr ausgeht. Derzeit stehen konkret die Substanzen 2,4-Dinitrotoluol und 2,4-Dinitrobenzoesäure unter Verdacht, Krebs auszulösen [53].

### 2.1.4.2 Phytotoxizität

In geringerem Maße haben Sprengstoffe auch Auswirkungen auf Pflanzen. Zum einen akkumulieren Pflanzen TNT, RDX und HMX [54]. Dieser Effekt kann auch zur Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer genutzt werden. Bei höheren Konzentrationen ( $>5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) an TNT und RDX wurden Hemmungen des Pflanzenwachstums und Störungen der Wurzel und Keimentwicklung beobachtet [55]. Für HMX wurden auch bei höheren Ausgangskonzentrationen keine Auswirkungen auf die Pflanzen beobachtet [55]. Die toxischen Effekte des TNT sind weitgehend auf die Bildung der Metabolite 2-Amino-4-6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol zurückzuführen [54].

### 2.1.4.3 Grenzwerte

Für sprengstofftypische Verbindungen bestehen derzeit keine verbindlichen Grenzwerte im Wasser. Ein Hilfsmittel für die Bewertung von STV in Rüstungsaltslasten ist der

Altlastenkoeffizient. Dieser basiert auf der Humantoxizität der Verbindungen und ihrer Akkumulierbarkeit [4, 35]. Lediglich Vorsorge-, Eingreif- und Prüfwerte [56] sind bis jetzt festgelegt worden.

Genormte Verfahren zur Bestimmung von Sprengstoffen und damit zur Kontrolle der Einhaltung dieser Werte sind erst im Jahre 2001 in Kraft getreten [57, 58]. Die zurzeit verwendeten Vorsorgewerte für Trinkwasser liegen bei  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  für die Einzelsubstanzen der Nitroaromaten und bei  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  für die Gesamtsumme der STV. Im Falle von Abwässern werden sie im Einzelfall von der zuständigen Behörde (z. B. Staatliches Umweltfachamt) festgelegt. Im Falle der Anlage in Elsnig gelten die o. g. Werte und zusätzlich wurde ein Vorsorgewert von  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  für Hexogen und Oktogen festgelegt [59].

### 2.2 Analytik von Sprengstoffen

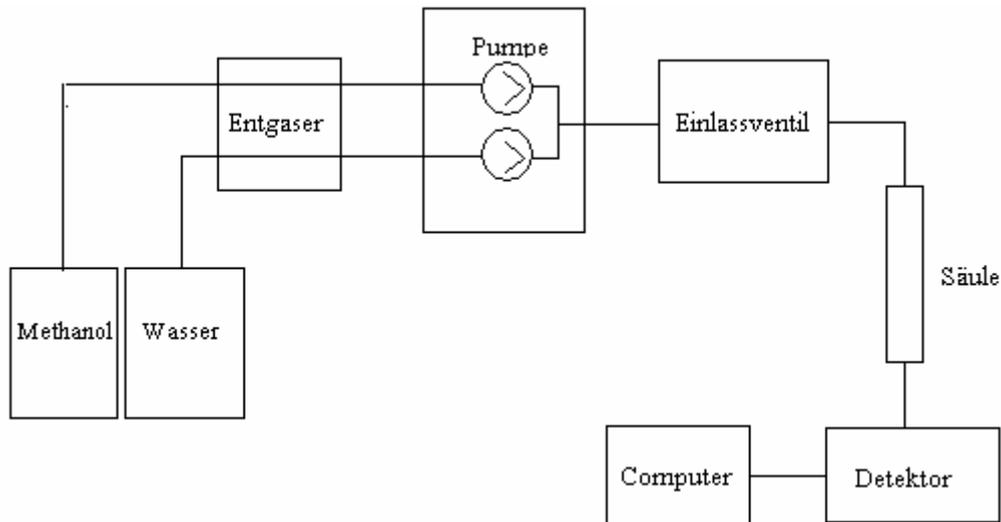
Die Bestimmung von Sprengstoffen in der Umwelt ist für viele Bereiche wichtig. Einen großen Bereich bilden die Verfahren zur kriminaltechnischen Untersuchung von Sprengstoffrückständen an Tatorten. Ein weiterer Bereich ist die Schnellanalytik mit dem Zweck der Sprengstoffdetektion in sicherheitsempfindlichen Zonen wie z. B. Flughäfen oder beim Aufspüren von unkonventionellen Spreng- und Brandvorrichtungen, von Minen und anderer Munition [60-62]. Bei der Beurteilung von Umweltgefahren bildet die Analytik die notwendige Grundlage zur Schadensermittlung und zur Feststellung des Sanierungserfolges. Aufgrund der Vielzahl von sprengstoffrelevanten Substanzen werden meistens chromatographische Methoden eingesetzt [62, 63]. Hierfür existieren bereits EPA- und DIN-Normen. Für die schnelle und empfindliche Gefährdungsbeurteilung werden auch Schnelltests auf der Basis einfacher chemischer Reaktionen [64, 65] oder Methoden auf elektrochemischer oder biochemischer Basis genutzt.

#### 2.2.1 Chromatographische Methoden

Die Vielzahl der Komponenten in sprengstoffbelasteten Proben macht für eine genaue und richtige Analyse die Verwendung chromatographischer Methoden erforderlich. Aufgrund der Thermolabilität einiger Verbindungen und der Anforderungen an die Probenvorbereitung findet die Gaschromatographie (GC) seltener Anwendung als die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC). In der Vor-Ort-Analytik von Sprengstoffen ist die Dünnschichtchromatographie (DC) aufgrund ihrer leichten Durchführbarkeit und des günstigen Preis-Leistungs-Verhältnisses noch die Standardmethode [65].

##### 2.2.1.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Aufgrund der thermischen Labilität und auch der Unterschiede in der Polarität der Sprengstoffe ist die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) die wichtigste Methode. Hauptsächlich wird die HPLC als Umkehrphasen-HPLC betrieben, also mit unpolarer stationärer und polarer mobiler Phase. Weiterhin ist es möglich, wässrige Proben direkt zu analysieren, sofern die Konzentrationen in der Probe keine weitere Probenanreicherung erfordern [62, 66].



**Abb. 7:** Aufbau der HPLC

Die HPLC ist die Standardmethode zur Bestimmung von Sprengstoffen in wässrigen Proben. Im Gegensatz zur Gaschromatographie ist es auch möglich, mit ihr thermolabile Substanzen wie Tetryl zu bestimmen, welche sich in der GC teilweise im Injektor oder auf der Säule zersetzen würden. Weiterhin ist bei ausreichend hohen Konzentrationen eine direkte Analyse von Wasserproben möglich, wogegen bei der Gaschromatographie der Analyt jeweils mit einem organischen Lösungsmittel aus der wässrigen Phase extrahiert werden muss. Das nach EPA und DIN beschriebene Standardverfahren zur Sprengstoffanalytik [57, 67] macht von der Umkehrphasenchromatographie und der anschließender UV-Detektion Gebrauch. Der Aufbau moderner HPLC-Systeme wird in Abb. 7 wiedergegeben.

### 2.2.1.1.1 Trennsäulen für die HPLC

Die Trennung der Substanzen erfolgt auf einer Säule. Hiervon gibt es eine Reihe, die sich nach Material und Größe voneinander unterscheiden. Für die hier verwendete Umkehrphasenchromatographie werden in der Regel RP-18-Phasen als Säulenmaterial verwendet. Bei diesem Material wurde an das Silicon eine C-18-Kette angehängt und so eine unpolare Oberfläche erzeugt. Teilweise werden auch Cyanopropyl-Phasen verwendet [68]. Standardmäßig beträgt die Partikelgröße 5  $\mu\text{m}$ . Zum Schutz der Säule vor Partikeln und schlecht eluierbaren Substanzen werden in der Regel Vorsäulen von wenigen bis zu 45 mm Länge eingesetzt.

In der Regel wird bei den Standardsäulen mit Flussraten im Bereich von  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  gearbeitet. Mittlerweile gibt es auch Trennsäulen mit sehr geringen Durchmessern, was als

## 2 Grundlagen

---

Nanobore-HPLC bekannt ist [69]. Jedoch müssen dann auch Pumpen für niedrige Durchflüsse und geeignete kleine Detektorzellen eingesetzt werden.

### 2.2.1.1.2 Detektoren für die HPLC

Die Substanzen in der HPLC können nach der Trennung auf verschiedene Arten detektiert werden. Hierzu gibt es eine Reihe von Detektorarten, mit denen z. T. unspezifisch detektiert wird, wie bei der UV-Detektion. Es gibt aber auch Detektoren, die sogar eine Identifikation zulassen, wie es beispielsweise bei der massenspektrometrischen oder UV-Array-Detektion möglich ist. Ebenso können zwei Detektorsysteme hintereinander vorgesehen werden, um eine bessere Identifizierung sicherzustellen. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass oft aufgrund der Rückvermischung in der Detektorzelle die chromatographische Auflösung verringert wird [70].

#### 2.2.1.1.2.1 UV-Detektion

Die am meisten verbreitete Art der Detektion für die HPLC ist der UV-Detektor. Hierbei wird die Flüssigkeit durch eine Quarzmessküvette geleitet. Durch diese wird die Strahlung einer Deuterium- oder einer Wolframlampe hindurchgeleitet. Messsignal ist die Absorption bei einer festen Wellenlänge. Üblicherweise werden diese Geräte mit einer Datenaufnahme von 1 Hz betrieben. Bei konventionellen HPLC-Anlagen mit einem Säulendurchmesser von 4,6 mm haben die Zellen in der Regel ein Volumen von 12  $\mu\text{L}$  [69].

#### 2.2.1.1.2.2 UV-Array-Detektion

Die UV-Array-Detektion basiert auf dem gleichen Funktionsprinzip wie die UV-Detektion, jedoch wird hier kein Monochromator eingesetzt, sondern ein Polychromator mit einem Diodenarray zur simultanen Erfassung des gesamten Spektrums. Dieses erlaubt neben der Konzentrationsbestimmung auch eine Identifikation mithilfe des UV-Spektrums. Zumeist ist bei der Software für die UV-Array-Detektion eine Funktion für die Erstellung von Spektrenbibliotheken und die damit verbundene Peakidentifizierung vorgesehen. Weiterhin lassen sich sogenannte Multichromatogramme, das heißt Chromatogramme bei mehreren Wellenlängen aufzeichnen. Dadurch wird es möglich, für verschiedene Substanzen unterschiedliche Wellenlängen zu verwenden. Die Nachweisgrenzen liegen je nach Substanz und Betriebsdauer der UV-Lampe im Bereich von 10 - 20  $\mu\text{gL}^{-1}$  [6, 62, 66, 71].

### 2.2.1.1.2.3 Fluoreszenzdetektion

Die Fluoreszenzdetektion ist eine sehr leistungsfähige Detektionsart für die HPLC. Ihr Prinzip beruht auf der Emission von Fluoreszenzstrahlung bei Bestrahlung mit UV-Strahlung. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von  $1 \mu\text{gL}^{-1}$  und damit um eine Größenordnung besser als die der UV-Detektion. Jedoch scheidet diese Methode für die direkte Detektion von Nitroaromaten aufgrund des Fluoreszenzquenchings durch die Nitrogruppen aus. Durch verschiedene Nachsäulenderivatisierungsmethoden lässt sich dieses Phänomen umgehen und so die hohe Empfindlichkeit dieser Detektionsart ausnutzen. Das Fluoreszenzquenching kann sogar zur indirekten Detektion von Nitroaromaten genutzt werden [72, 73].

### 2.2.1.1.2.4 Amperometrische Detektion

Aufgrund der guten elektrochemischen Reduzierbarkeit von Nitroaromaten (siehe Abschnitt 2.2.2.1.1) ist die amperometrische Detektion besonders nachweisstark [74]. Sie kann mithilfe verschiedenerer Messzellen genutzt werden. Alle Varianten haben gemeinsam, dass der Eluent entlang einer Arbeitselektrode strömt, an der gegenüber einer Gegenelektrode ein Potential angelegt ist. Häufig werden Zellen verwendet, die nach dem "Wall-Jet"-Prinzip arbeiten, wodurch weniger Ablagerungen auf der Elektrode entstehen. Sobald eine elektrochemisch aktive Substanz an der Elektrode vorbei transportiert wird, fließt bei ausreichend hoher Spannung ein Reduktionsstrom. Eine Selektivität in der Detektion kann durch Veränderung der Spannung erreicht werden. Die Nachweisgrenzen liegen z. T. bei  $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$ . Eine Schwierigkeit bei dieser Detektionsart ist jedoch die Notwendigkeit einer vollständigen Entgasung der Eluenten sowie die Passivierung des Systems, um störende Reduktionsreaktionen auszuschließen [71, 75].

### 2.2.1.1.2.5 Massenspektrometrie

Eine sehr gute Identifikation der Substanzen ist mithilfe der Massenspektrometrie (MS) möglich. Für die Kopplung mit der HPLC kann von verschiedenen Ionisationstechniken Gebrauch gemacht werden. Hauptsächlich wird die Atmosphärendruckionisation (API) oder auch die Elektrosprayionisation (ESI) verwendet. Die bei diesen Ionisationsarten erhaltenen Spektren unterscheiden sich grundlegend von denen der Elektronenstoßionisation, wie sie z. B. in der GC-MS eingesetzt wird [76]. Die Spektren weisen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit auf. Das gemeinsame Problem besteht in der Abtrennung des Eluenten. Daher wird die Massenspektrometrie teilweise mit miniaturisierten Systemen wie

## 2 Grundlagen

---

Microbore-HPLC betrieben, wo von geringen Flussraten im  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ -Bereich Gebrauch gemacht wird, oder es wird eine Volumenstromteilung vorgenommen. Weiterhin sind für die Verwendung der MS Eluenten erforderlich, die sich gut verdampfen lassen [77]. Dieses schränkt die Auswahl der Puffersalze ein und es werden hier hauptsächlich Ammoniumsalze eingesetzt.

### 2.2.1.2 Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie stellt ebenfalls eine Standardmethode für die Bestimmung von STV dar. So gibt es neben der EPA-Norm [78] auch eine DIN-Norm [58] zur Bestimmung von Sprengstoffen. Voraussetzung für die Verwendung der Gaschromatographie ist eine leichte Verdampfbarkeit der Substanzen. Jedoch bestehen für thermisch labile Substanzen Einschränkungen wie z. B. für das Tetryl (2,4,6,N-Tetranitromethylanilin). Es wird für die gaschromatographische Bestimmung die Probe in ein leicht flüchtiges Lösungsmittel überführt, weshalb Wasser für die GC ungeeignet ist. Somit scheidet eine direkte Untersuchung von STV-haltigen Proben durch GC aus. Außerdem ist eine Derivatisierung von z. B. Aminonitrotoluolen zur Nutzung verschiedener Trennsäulen erforderlich [79, 80]. Diese erhöht einerseits den Arbeitsaufwand für die Probenaufbereitung und es sind hier auch Verluste bei der Wiederfindung und damit schlechtere Nachweisgrenzen zu erwarten.

#### 2.2.1.2.1 Detektionsarten für die Gaschromatographie

Neben den einfachen relativ unselektiven Detektionsarten wie z. B. der Wärmeleitdetektion und der Flammenionisation gibt es auch den Elektroneneinfangdetektor (ECD) [81] und den NPD-Detektor. Besonders nachweisstark ist die massenspektrometrische Detektion. Neben dem Nachweisvermögen ist hier die hohe Selektivität sehr vorteilhaft. Insbesondere für die Elektronenstoß-Ionisation existiert eine Reihe von Datenbanken, mit denen eine Identifikation der Analyten ohne Vergleichssubstanzen möglich ist. Ebenso ermöglicht die GC-MS es, Nachweisgrenzen im  $\text{sub-}\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich zu erreichen [82].

### 2.2.1.3 Kapillarelektrophorese (CE)

Die Kapillarelektrophorese (CE) ist eine sehr leistungsstarke Trennmethode [83]. Sie bietet sich insbesondere für die Trennung stark polarer STV an. Auch für die Bestimmung der Hydrazine, die oft als Abbauprodukte des Hexogens gebildet werden, bietet sich die CE an.

Aufgrund ihrer hohen Trennstufenzahl können diese Substanzen sehr nachweisstark bestimmt werden.

Zur Detektion wird auch hier oft die UV-Detektion verwendet. Diese hat aber aufgrund des sehr geringen Säulendurchmessers nur ein sehr eingeschränktes Nachweisvermögen. Ein sehr hohes Nachweisvermögen lässt sich durch den Einsatz amperometrischer Mikroelektroden erreichen [84]. Eine Schwierigkeit liegt aber in der Trennung des Hochspannungsteils von der elektrochemischen Reduktion im Bereich von ca. 1 V. Mittlerweile sind sogar Detektoren in der Form von Sensorarrays mit mehreren simultanen Arbeitspotentialen erhältlich. Eine Erhöhung der Selektivität lässt sich auch durch die Nutzung der Cyclovoltammetrie erreichen, mit der qualitative Analysen möglich sind, ebenso bieten sich diese Detektionsarten und Verfahren für die Miniaturisierung an. So gibt es bereits Systeme mit einer Kombination von einer Trennung und einer Detektion auf einem Chip [85, 86].

### **2.2.1.4 Probenvorbereitung für die Chromatographie**

Da die Konzentrationen sprengstoffrelevanter Substanzen in Umweltproben häufig unterhalb der Nachweisgrenzen der chromatographischen Verfahren liegen, ist eine Anreicherung der Analyten bei der Probenvorbereitung unerlässlich. Diese kann mittels flüssig-flüssig-Extraktion mit Dichlormethan oder auch mittels Festphasenextraktion über unpolare C-18-Phasen [57, 58, 87, 88] geschehen. Hierbei können sowohl gepackte Extraktionssäulen als auch Adsorberfasern für Mikroextraktionen verwendet werden.

### 2.2.2 Voltammetrie

Insbesondere bei miniaturisierten Systemen findet für die Bestimmung sprengstofftypischer Verbindungen die Voltammetrie Anwendung. Hierbei werden die Strom-Spannungs-Kurven an stationären oder festen Arbeitselektroden aufgenommen [89]. In der Polarographie werden diese Kurven an einer tropfenden Quecksilberelektrode aufgenommen [90], deren Oberfläche sich periodisch oder kontinuierlich erneuert.

Mit der Voltammetrie können redoxaktive Verbindungen bestimmt werden. In der Regel wird sie zur Bestimmung von Metallkationen eingesetzt, jedoch ist sie ebenso für die Bestimmung von redoxaktiven organischen Substanzen geeignet [91-93].

In der Voltammetrie enthält eine Messzelle mindestens zwei Elektroden, eine Arbeitselektrode und eine Bezugs- oder Referenzelektrode. Bei der am meisten verwendeten Dreielektrodenaufstellung wird eine Hilfs- oder Gegenelektrode verwendet, mit der es möglich ist, das Potential der Arbeitselektrode stromlos zu messen. Bei der Voltammetrie wird die Spannung kontinuierlich zwischen zwei Elektroden geändert und der Strom bei den Reduktionspotentialen der Substanzen gemessen [89].

Durch die Nernst-Gleichung (Gl. 1) wird der Zusammenhang zwischen dem Potential an der Elektrode ( $E$ ) und den Aktivitäten der oxidierten ( $a_{Ox}$ ) und reduzierten ( $a_{Red}$ ) Form des Analyten im Übergangsbereich von der Elektrolytlösung zur Elektrodenoberfläche wiedergegeben.

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{Gl. 1}$$

$E_0$  ist das Standardpotential,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $z$  die Zahl der ausgetauschten Elektronen und  $F$  die Faraday-Konstante.

In der vereinfachten Form und bei 25 °C wird das Potential in Abhängigkeit der unterschiedlichen Konzentrationen gegeben durch:

$$E = E_0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \log \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad \text{Gl. 2}$$

Bei einer Änderung des Potentials an der Arbeitselektrode ändern sich die Konzentrationsverhältnisse der Substanz in der oxidierten und in der reduzierten Form an der

Elektrodenoberfläche. Es findet die in Gl. 3 angegebene Redoxreaktion statt. Dabei wird an der Arbeitselektrode ein Stromfluss registriert.

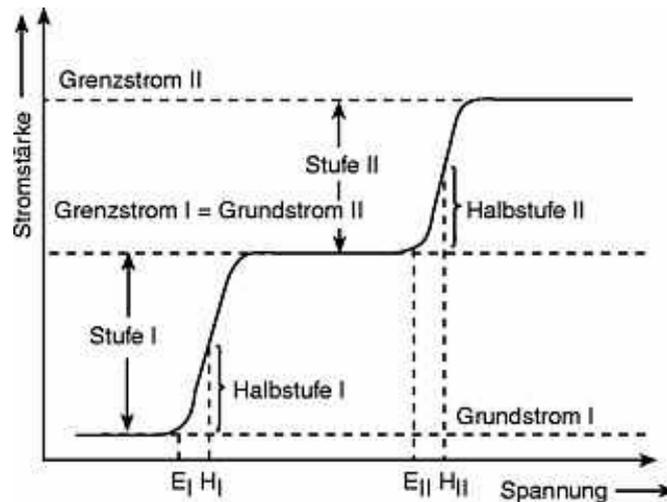


Bei hinreichend großer Spannung werden alle die Elektrode erreichenden Depolarisatoren reduziert. Der Stromfluss hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen ab. Daher nennt man den maximalen Strom auch Diffusionsgrenzstrom. Dieses beruht darauf, dass die Grenzschicht an den Elektroden polarisiert wird und der Strom so nur durch Diffusion geladener Teilchen aufrechterhalten werden kann. Aufgrund der Diffusionseffekte werden die charakteristischen Redoxpotentiale der Substanzen konzentrationsunabhängig. Das für eine Substanz charakteristische Potential ist das Halbstufenpotential. Der Diffusionsgrenzstrom ( $I_G$ ) ist proportional zur Konzentration des Analyten, zur Fläche der Elektrode ( $A$ ) und zum Diffusionskoeffizienten des Analyten ( $D$ ).

$$I_G = \frac{z \cdot F \cdot A \cdot D}{\delta} \cdot c \quad \text{Gl. 4}$$

Für die Quecksilbertropfelektrode wird  $I_G$  nach der Ilkovic-Gleichung (Gl. 5) gegeben. Hier wird die Tropfenbildung der klassischen Tropfelektrode mit der Stömungsgeschwindigkeit des Quecksilbertropfens ( $m$ ) und der Tropfzeit ( $t$ ) berücksichtigt.

$$I_G = 3,57 \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/8} \cdot c \quad \text{Gl. 5}$$



**Abb. 8:** Polarogramm bei einer Lösung, die zwei reduzierbare Komponenten (I und II) enthält.  $E_I$  und  $E_{II}$  sind die Abscheidungspotentiale der beiden verschiedenen Ionen,  $H_I$  und  $H_{II}$  ihre Halbstufenpotentiale [94].

Die Hauptanwendung der Polarographie ist die Bestimmung von Schwermetallen. Außer Metallen lassen sich auch verschiedene anorganische und eine Vielzahl organischer Verbindungen nachweisstark bestimmen. Sprengstoffe können aufgrund der leichten Reduzierbarkeit nitroaromatischer Verbindungen und Nitramine voltammetrisch bestimmt werden. Die Polarographie und Voltammetrie organischer Substanzen ist hinsichtlich der Selektivität zwar solchen Methoden unterlegen, die auf Basis einer Trennung (z. B. Gas-, Dünnschicht- oder Flüssigchromatographie) arbeiten, sie kann jedoch aufgrund ihres Nachweisvermögens und der Möglichkeit zur Gruppen- und Summenbestimmung (als Screening-Methode) in vielen Fällen vorteilhaft eingesetzt werden. Neben diesen Methoden zur quantitativen Analyse kann die Cyclovoltammetrie oft als "elektrochemische Spektroskopie" zur Aufklärung des Redoxverhaltens in einem breiten Potentialbereich und kinetischer Effekte bei Oxidations- oder Reduktionsreaktionen verwendet werden.

### 2.2.2.1.1 Reduktion von Nitroaromaten

Nitroaromaten besitzen eine gute Reduzierbarkeit. In schwach saurer Lösung kann die Nitrogruppe in mehreren Schritten über das Hydroxylamin bis zum Amin reduziert werden (siehe Abb. 9). Je nach Anzahl von Nitrogruppen ergibt sich dann eine unterschiedliche Zahl von Reduktionspeaks.

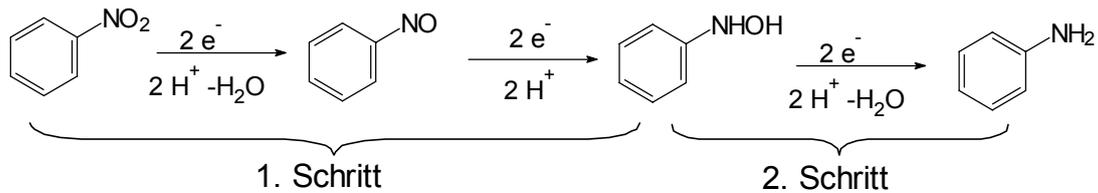


Abb. 9: Reduktion von Mononitrobenzol

Aus den in Abb. 10 und Abb. 11 dargestellten Reaktionen wird die starke Abhängigkeit des Reduktionsverhaltens vom pH verständlich. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Zahl der Reduktionsschritte mit steigendem pH-Wert zunimmt.

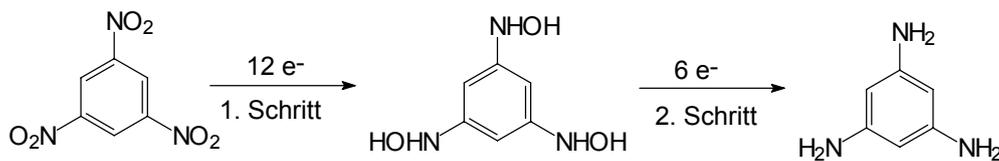


Abb. 10: Reduktion von TNT, pH < 3,2 [95, 96]

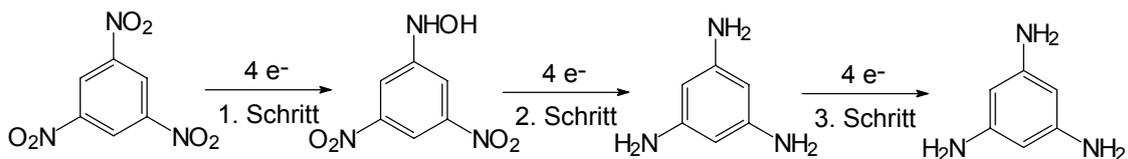


Abb. 11: Reduktion von TNB, pH > 3,2 [95, 96]

In alkalischer Lösung ist diese Reduktion nicht mehr möglich. Für voltammetrische Bestimmungen muss daher der pH-Wert stabil gehalten werden, sodass die Reduktion nach einem bestimmten Mechanismus bei konstantem Potential abläuft.

Bei den Nitroaromaten ist jeweils ein Reduktionspeak pro Nitrogruppe zu beobachten. Für die Lage und Anzahl der Reduktionspeaks ist aber auch das Substitutionsmuster von Bedeutung. Dieses äußert sich in den unterschiedlichen Reduktionspotentialen der Isomere der Di- und Trinitroverbindungen.

### 2.2.2.2 Voltammetrische Messmethoden

Bei der klassischen Gleichstrompolarographie (direct current polarography - DCP), die heute nur noch in Ausnahmefällen Anwendung findet, wird eine tropfende Quecksilberelektrode (DME) verwendet und die Strom-Spannungs-Kurve bei linearer Spannungsänderung aufgenommen. Dabei werden stufenförmige Polarogramme mit regelmäßigen Oszillationen

## 2 Grundlagen

---

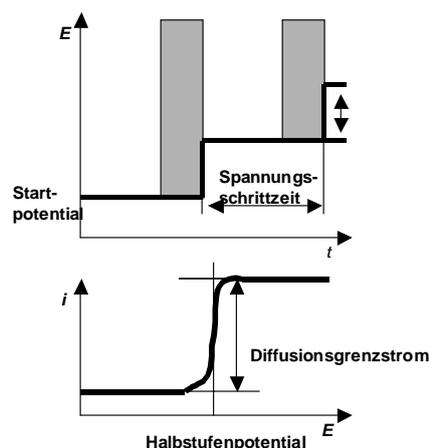
erhalten, die durch das Anwachsen und den Abfall der Quecksilbertropfens verursacht werden.

Die Höhe der polarographischen Stufe entspricht dem Diffusionsgrenzstrom und dieser ist der Konzentration eines an der Elektrode umsetzbaren Analyten proportional. Das Potential, bei dem die Hälfte des Diffusionsgrenzstromes erreicht wird, wird als Halbstufenpotential ( $E_{1/2}$ ) bezeichnet. Die Steilheit der polarographischen Stufe hängt von der Anzahl ( $n$ ) der ausgetauschten Elektronen ab. Sie ist umso steiler, je mehr Elektronen ausgetauscht werden. Bei irreversiblen Elektrodenvorgängen nimmt die Steigung der polarographischen Stufe ab.

Das Halbstufenpotential ist für alle polarographisch bestimmbar Ionen oder Moleküle eine charakteristische Größe. Die Lage des Halbstufenpotentials ist aber von der Zusammensetzung der Grundlösung (pH-Wert, Art und Konzentration des verwendeten Leitsalzes) abhängig.

### 2.2.2.1 Normalpuls polarographie

In der Normalpuls polarographie werden gleichmäßig aufeinander folgende Spannungspulse mit stetig ansteigender Potentialsprunghöhe verwendet. Das Anfangspotential wird so gewählt, dass in der zu untersuchenden Lösung keine Elektrodenreaktion stattfindet. Die sich ergebende Strom-Spannungs-Kurve hat eine Form, wie sie in Abb. 12 dargestellt ist. Auch hier ist der Diffusionsgrenzstrom der Konzentration proportional. Diese Methode ist bis zu einer halben Größenordnung nachweisstärker als die un gepulste Polarographie.



**Abb. 12:** Prinzip der Normalpuls polarographie

### 2.2.2.2 Differenzpulspolarographie

Die Differenzpulspolarographie (DPP) ist eine sehr empfindliche Methode, die auch zur Detektion von Spuren organischer Verbindungen genutzt werden kann [97]. Hier wird die Spannung schrittweise erhöht. Jeder Spannungsanstieg ist von einem kurzen Spannungspuls überlagert. Der Strom wird, wie in Abb. 13 dargestellt, zu Beginn und zum Ende eines jeden Pulses gemessen und die Änderung des Stromflusses gegenüber der Spannung aufgetragen.

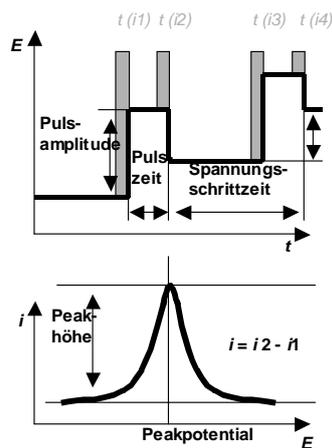


Abb. 13: Strom-Spannungs-Kurve bei der Differenzpulspolarographie

Bei einer reversiblen Elektrodenreaktion und kleiner Pulsamplitude besteht zwischen dem Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  und dem Spitzenpotential  $E_P$  folgender Zusammenhang:

$$E_P = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad \text{Gl. 6}$$

Die Peakhöhe entspricht einer definierten Spitzenstromstärke  $I_P$ , die direkt proportional zur Konzentration des zu bestimmenden Depolarisators ist:

$$I_P = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot q}{4 \cdot R \cdot T} \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \cdot U_P \cdot c_{Dep} \quad \text{Gl. 7}$$

Dabei ist  $q$  die Elektrodenoberfläche,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $t$  die Messzeit nach der Impulsaufgabe,  $U_P$  die Pulsamplitude und  $c_{Dep}$  die Konzentration des Depolarisators.

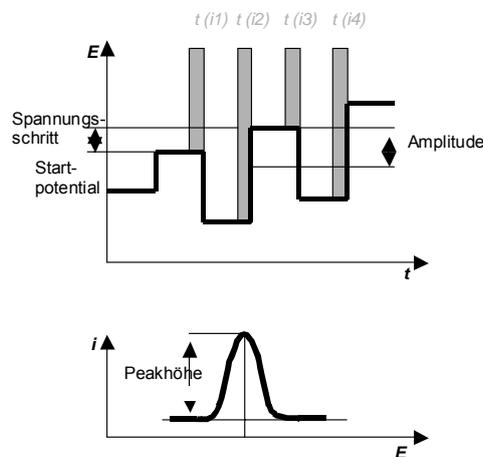
Der Vorteil der DPP gegenüber der Normalpuls-, Gleichspannungs- oder Wechselstrompolarographie liegt in der weitgehenden Eliminierung unerwünschter kapazitiver Ladeströme. Der Spitzenstrom ist unabhängig vom Reversibilitätsgrad, da die Strommessungen aufgrund des Vorzeichens des Rechteckimpulses entweder in der reduzierenden oder oxidierenden Richtung vorgenommen werden.

## 2 Grundlagen

### 2.2.2.3 "Square-Wave"-Voltammetrie

Die "Square-Wave"-Voltammetrie (SQW-Voltammetrie) ist ein Sonderfall der Pulsvoltammetrie. Hier wird einer ansteigenden Gleichspannungsrampe eine symmetrische Rechteckspannung überlagert (Abb. 14) [98]. Es wird der Spannungsunterschied nach zwei aufeinanderfolgenden Halbzyklen gemessen. Anstelle von Reduktionsstufen erhält man wie bei der Wechselstrompolarographie Stromspitzen. Beim Einsatz computergesteuerter Messgeräte bietet die "Square-Wave"-Voltammetrie ein hohes Nachweisvermögen für die an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Reaktionen. Sie wird bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten von bis zu  $1 \text{ V s}^{-1}$  durchgeführt. Damit wird gegenüber der Differenz-Puls-Polarographie eine Steigerung der Messgeschwindigkeit um mehr als das Zehnfache erreicht.

Bei diesen Messungen wird ein hängender Quecksilbertropfen benutzt. Im Unterschied zur Quecksilbertropfenelektrode, bei der der Hg-Tropfen ständig abgeschlagen und erneuert wird und sich eine ständig wechselnde Tropfengröße ergibt, wird hier bei konstanter Tropfengröße gemessen. Damit ist auch der Quecksilberverbrauch im Vergleich zur DPP niedriger, und in der SQW-Voltammetrie können Festelektroden verwendet werden.



**Abb. 14:** Prinzip der "Square-Wave"-Voltammetrie

### 2.2.2.3 Elektroden

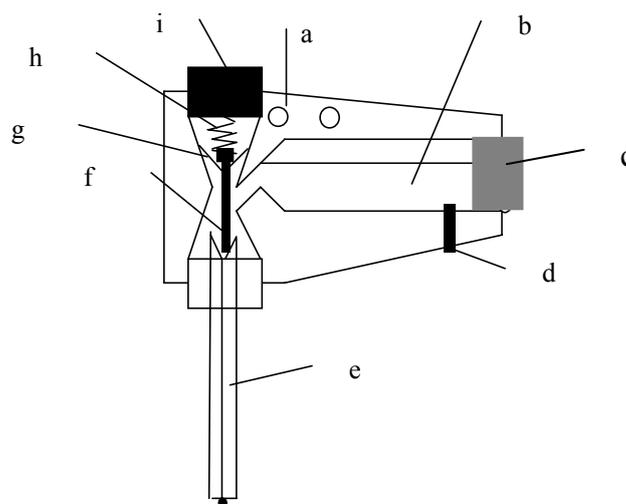
Für elektrochemische Bestimmungen können verschiedene Arten von Elektroden verwendet werden. Hierbei kann zunächst in Festelektroden und Elektroden mit sich selbst regenerierender Oberfläche unterschieden werden. Festelektroden bieten eine gute mechanische Stabilität, jedoch ist hier das Risiko der Kontamination hoch, da sich bei

elektrochemischen Reaktionen Beläge bilden können, die unter Umständen die Eigenschaften der Elektrode stark beeinflussen.

### 2.2.2.3.1 Quecksilberelektroden

Aufgrund seiner einzigartigen physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften ist Quecksilber das wichtigste und am universellsten einsetzbare Elektrodenmaterial in der elektrochemischen Spurenanalyse. Die hohe Überspannung für Wasserstoff, die einfache Oberflächenerneuerung und die Amalgambildung können vielfach genutzt werden. In der klassischen Polarographie wurde lediglich eine Kapillare mit Vorratsgefäß verwendet, aus der das Quecksilber kontinuierlich heraustropfte.

Die stationäre Quecksilbertropfelektrode (Hanging Mercury Drop Elektrode, HMDE) in der Voltammetrie ist die am universellsten anwendbare Elektrode für mittlere und hohe Empfindlichkeiten. Da alle voltammetrischen Signale von der Elektrodengröße abhängig sind, muss die Größe des für jede Messung neu gebildeten Quecksilbertropfens konstant gehalten werden. Eine Kombination aus der klassischen Tropfelektrode und einer Elektrode für Messungen am hängenden Tropfen bietet die "Multi-Mode"-Elektrode der Firma Metrohm. Hier wird das Quecksilber aus einem Vorratsgefäß pneumatisch in eine Glaskapillare gedrückt. Die Ausbildung des Tropfens wird durch ein pneumatisches Ventil gesteuert. Dadurch können konstante Tröpfchengrößen erreicht werden. Der Aufbau der Elektrode ist in Abb. 15 wiedergegeben.



**Abb. 15:** Aufbau der "Multi-Mode"-Elektrode von Metrohm [99] a) N<sub>2</sub>-Zuleitung, b) Quecksilbervorrat; c) Verschlusschraube, d) Elektrodenverbindung; e) Glaskapillare, f) PTFE Membran; g) Stahlnadel; h) Dichtung, i) Feder; i) Justierschraube

## 2 Grundlagen

Je nach Messmodus lassen sich die Tropfen wie in Abb. 16 wiedergegeben erzeugen. Dabei wird das Quecksilber pneumatisch aus der Kapillare herausgepresst und der Tropfen wird mithilfe eines pneumatischen Klopfmechanismus abgeschlagen, sodass ein definiertes Tropfenwachstum eingestellt werden kann, wie es beispielsweise bei der Differenzpulsolarographie erforderlich ist.

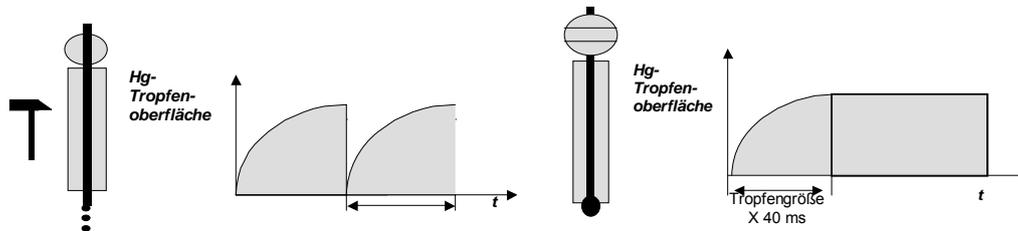


Abb. 16: Schema der Tropfenbildung bei der "Multi-Mode"-Elektrode

### 2.2.2.3.2 Festelektroden

Neben der Quecksilbertropfelektrode und ihren Weiterentwicklungen werden auch eine Reihe von Festelektroden eingesetzt. Gängige Elektrodenmaterialien sind Gold, Glaskohlenstoff und Platin. Insbesondere in geschlossenen und miniaturisierten sowie in stark durchströmten dynamischen Systemen müssen Festelektroden verwendet werden. Grundsätzlich besitzen sie aber den Nachteil der Kontamination der Elektrodenoberfläche. Dies kann teilweise durch elektrochemische Konditionierung eingeschränkt werden.

Eine Variante der Festelektrode ist die Quecksilberfilmelektrode, bei der durch Elektrolyse ein Quecksilberfilm aufgebracht wird. So erhält man Festelektroden mit den elektrochemischen Eigenschaften von Quecksilber. Jedoch sind auch diese gegenüber Memoryeffekten nicht stabil und sie müssen regelmäßig regeneriert werden.

Für die Überwachung von Konzentrationen von Substanzen in Gewässern wurden eine Reihe von voltammetrischen Detektionssystemen entwickelt. Diese machen oft von der "Square-Wave"-Voltammetrie Gebrauch. Als Elektrodenmaterialien können z. B. Kohlefaser-elektroden [100-102] verwendet werden. Die Nachweisgrenzen für STV liegen in der Regel bei bis zu  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Niedrigere Nachweisgrenzen bis unter  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  können mit Kohlenstoff-Nano-Röhrchen als Elektrodenmaterial [103] erreicht werden.

Weiterhin finden Mikroelektroden Anwendung. Sie besitzen eine Oberfläche im  $\text{mm}^2$ -Bereich. Anders als bei den Makroelektroden, bei denen der Stofftransport durch lineare

Diffusion erfolgt, tritt bei den Mikroelektroden zusätzlich eine sphärische Diffusion auf, weshalb der Stofftransport höher ist.

### 2.2.2.4 Elektrolytlösungen für die Voltammetrie

Die bei der Bestimmung von Sprengstoffen mittels voltammetrischer Verfahren eingesetzte Grundlösung hat zwei Funktionen. Zum einen wird ein Leitelektrolyt benötigt, um Migrationsströme zu verhindern und den bei Stromfluss entstehenden Ohmschen Spannungsabfall in der Messanordnung herabzusetzen. Ebenso ist die Reduktion von Nitroverbindungen stark pH-abhängig. Der bei einem polarographischen oder voltammetrischen Verfahren nutzbare Spannungsbereich in wässrigen Lösungen hängt ebenfalls vom Leitsalz bzw. vom verwendeten Grundelektrolyten ab. Die Reduktion des Kations des Leitelektrolyten (in sauren Lösungen des Protons) begrenzt den Spannungsbereich im negativen Bereich, während die Oxidation der Anionen der Grundlösung oder die Oxidation des Elektrodenmaterials die an der Anode verwendbare Spannung begrenzt. Es können die gängigen Puffer eingesetzt werden, sofern im relevanten Potentialbereich keine Redoxreaktionen auftreten. Da in der Regel eine hohe Leitsalzkonzentration benutzt wird, müssen diese Salze eine hohe Reinheit haben.

Aufgrund seines Redoxverhaltens ist für die meisten Analysen die Entfernung von Sauerstoff erforderlich, da für viele Bestimmungen Interferenzen mit der Reduktion zum  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Potentialbereich bei -100 bis -300 mV und mit der Reduktion des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}^-$  im Bereich von -700 bis -1300 mV auftreten [89]. Eine Entfernung von Sauerstoff kann durch eine vorherige Entlüftung mit einem Schutzgas wie Stickstoff oder Argon erreicht werden. Auch werden oft Gemische mit organischen Lösungsmitteln oder auch reine organische Lösungsmittel eingesetzt. Diese lassen sich in protonenaktive wasserähnliche Lösungsmittel wie die niederen Alkohole und Carbonsäuren und aprotische Lösungsmittel (z. B. Acetonitril, Dimethylformamid oder Aceton) unterscheiden. Besonders in aprotischen Lösungsmitteln lassen sich im Vergleich zu wässrigen Lösungen oft größere nutzbare Spannungsbereiche erzielen.

### 2.2.2.5 Referenzelektroden

Als Referenzelektroden werden Elektroden zweiter Art eingesetzt. Am häufigsten wird die Silber-Silberchlorid-Elektrode verwendet, die ein Potential von +197 mV gegenüber der

## 2 Grundlagen

---

Normalwasserstoffelektrode hat. Um voltammetrische Messungen miteinander vergleichen zu können, muss die Art der verwendeten Referenzelektrode angegeben werden.

Die Referenzelektrode ist im Normalfall als getrenntes System mit einem Diaphragma ausgestattet. In miniaturisierten Systemen beschränkt man sich aber u. U. auf einen Silberdraht mit Silberchlorid-Schicht und eine chloridhaltige Lösung.

### 2.2.2.6 Gegenelektroden

Als Gegenelektroden werden in der Polarographie und Voltammetrie heute überwiegend großflächige Glaskohlenstoff- oder Edelmetallelektroden (Platin, Gold) verwendet.

### 2.2.3 Weitere Bestimmungsmethoden für STV

#### 2.2.3.1 Enzymatische Bestimmungsmethoden

Biosensoren haben den Vorteil, dass sie eine einfache Messung der Analytkonzentration erlauben, während bei den kommerziell erhältlichen Test-Kits (z. B. ELISAs) die Messung wesentlich aufwendiger ist. Sie erfordern mehrere Waschschritte, sind relativ zeitaufwendig und produzieren erhebliche Mengen an Abfall. Zwei Biosensoren wurden vom Naval Research Institute und Research International entwickelt. Diese wurden auf dem Umatilla Army Depot und der Naval Submarine Base in Bangor im Feld getestet [15].

##### 2.2.3.1.1 Durchfluss-Immunsensor

Unter dem Namen FAST 2000 wurde ein Durchfluss-Immunsensor zur Analytik von Explosivstoffen entwickelt und vermarktet; inzwischen wurde er vom Nachfolgemodell FAST 6000 abgelöst [16]. Er beruht auf einem Verdrängungs-Immunoassay. Hier werden Fluorophor-markierte Analyten an Antikörper gebunden, die auf einer Membran immobilisiert sind. Wenn nicht-markierter Analyt durch die Membran fließt, verdrängt er einen Teil der markierten Analyten von den Antikörpern. Diese werden in einem Fluorometer, das eine Laserdiode enthält, bestimmt. Der Vorteil ist die im Vergleich zu anderen Feldmethoden niedrigere Nachweisgrenze (bis zu  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und die Möglichkeit zur rechnergestützten Auswertung und Speicherung der Analysendaten.

##### 2.2.3.1.2 Faseroptischer Biosensor

Beim Faseroptischen Biosensor werden auf der Spitze einer Glasfaser Antikörper immobilisiert. Direkt auf der Antikörper-beschichteten Faser wird ein kompetitiver Immunoassay durchgeführt, indem ein fluoreszierendes Antigen mit dem freien Antigen aus der Probe um die Bindungsstellen konkurriert. Zunächst wird eine Lösung des fluoreszierenden Antigens über die Faser geleitet, um ein 100%-Signal zu erhalten. Anschließend wird die fluoreszierende Verbindung mithilfe eines Regenerationspuffers entfernt. Nach der Regeneration wird die Faser in Kontakt gebracht mit einer Mischung aus fluoreszierendem Antigen und der zu untersuchenden Probe. Dadurch nimmt das Signal proportional zu der Konzentration unmarkierter Analytmoleküle ab [104].

## 2 Grundlagen

---

Zur Auswertung wird ein 4-kanaliges Fluorometer (Analyte 2000) verwendet, bei dem die Fluoreszenz über eine 635-nm-Laserdiode angeregt wird und die Fluoreszenzstrahlung, die über die Glasfaser zum Gerät zurückgeleitet wird, mithilfe eines Photomultipliers gemessen wird. Dieses Gerät ermöglicht die Simultanbestimmung mehrerer Analyten, wenn mit verschiedenen Antikörpern beschichtete Fasern parallel eingesetzt werden, z. B. für TNT und Hexogen. Die Kreuzempfindlichkeit zwischen diesen beiden Analyten ist sehr gering, dagegen reagieren TNT-Antikörper auch auf TNB, DNT und Nitroglycerin, während der Hexogen-Antikörper auch auf Oktogen reagiert.

### 2.2.3.1.3 Teststäbchen

An der TU München wurde ein Teststreifen entwickelt, um die Konzentration von TNT in Wasser zu messen. Dieser Teststreifen muss lediglich in die Wasserprobe eingetaucht werden und entwickelt bei Anwesenheit von TNT eine blaue Farbe. Dieses Stäbchen beruht auf dem Prinzip eines homogenen Apoenzym-Reaktivierungs-Immunoassay-Systems (ARIS). Hier wird ein inaktives Enzym durch ein Analyt-FAD-Konjugat (Flavin-adenin-dinucleotid) aktiviert, aus sterischen Gründen aber nur, wenn es nicht an einen Antikörper gebunden ist. Durch freie Analyten aus der Testlösung werden markierte Analyten und damit aktive Enzyme freigesetzt. Die Enzyme bewirken eine Farbreaktion, bei der die Intensität proportional zur Analytkonzentration ist. Die Nachweisgrenze für TNT beträgt ca.  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [105]. Zeitweise wurden die Teststreifen unter der Handelsbezeichnung D Tech Explosivstofftest von der Firma Merck vertrieben. Sie wurden von der EPA für das Screening von Sprengstoffbelastungen im Boden empfohlen [106].

### 2.2.3.2 Chemische Schnelltests

Hohe Konzentrationen von Nitroaromaten in Böden oder auch im Wasser können mithilfe einer einfachen Farbreaktion mit NaOH in Aceton bestimmt werden. Dieses Verfahren kann bis in den  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich eingesetzt werden, wobei die Bestimmung photometrisch durchgeführt wird [65]. Jedoch treten Querstörungen zwischen verschiedenen Nitroaromaten auf, sodass das Verfahren nur als Schnelltest vor Ort für ein Screening genutzt werden kann.

### 2.3 Der Modellstandort Elsnig

Der Modellstandort Elsnig, bei dem die dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen durchgeführt wurden, ist eine Rüstungsalblast des II. Weltkrieges. Hier wurde durch die Westfälisch-Anhaltinische Sprengstoffgesellschaft (WASAG) von 1936 bis 1945 auf einer Fläche von 560 ha rund 1/6 des deutschen Sprengstoffes produziert. Damit war es das drittgrößte Sprengstoffwerk des Deutschlands. Vorwiegend wurden ca. 113.000 t TNT, 3.700-3.900 t Hexyl und rund 2.600 t Hexogen [107] produziert. Während des Krieges wurden durch Produktionsabwässer Schadstoffe in die Umwelt eingetragen. Neben der Sprengstoffproduktion befand sich am Standort auch eine Munitionsbefüllstelle mit einer Kapazität von 4050 Monatstonnen [108]. Nach Kriegsende erfolgte im Jahr 1945 eine Sprengung und Demontage des Werkes durch die russischen Streitkräfte [107]. Teilweise wurde dort die verbliebene Munition und Sprengstoff auf der Brandplatzhalde gesprengt bzw. verbrannt. Da Spreng- und Verbrennungsprozesse in der Regel Umsetzungen von teilweise weit unter 90 % bewirken, wurden so Sprengstoffe großflächig verteilt [27, 28, 109]. Durch diese Beladung mit festen Sprengstoffpartikeln konnte dann langfristig Sprengstoff gelöst und in die Oberflächenwässer eingetragen werden [110].

Bis 1990 lag das Gelände brach und es wurde lediglich als Depot der Nationalen Volksarmee und bis 1997 noch von der Bundeswehr genutzt. Ab der deutschen Wiedervereinigung begann eine Sanierung im Rahmen verschiedener Projekte. Bei intensiven Beprobungen wurden starke Belastungen des Bodens und auch von Grund- und Oberflächenwässern des Geländes festgestellt. In diesem Zusammenhang wurde die Elsniger 15er-Liste aufgestellt, in welcher die zu dem damaligen Zeitpunkt 15 wichtigsten STV vor Ort aufgelistet waren [111].

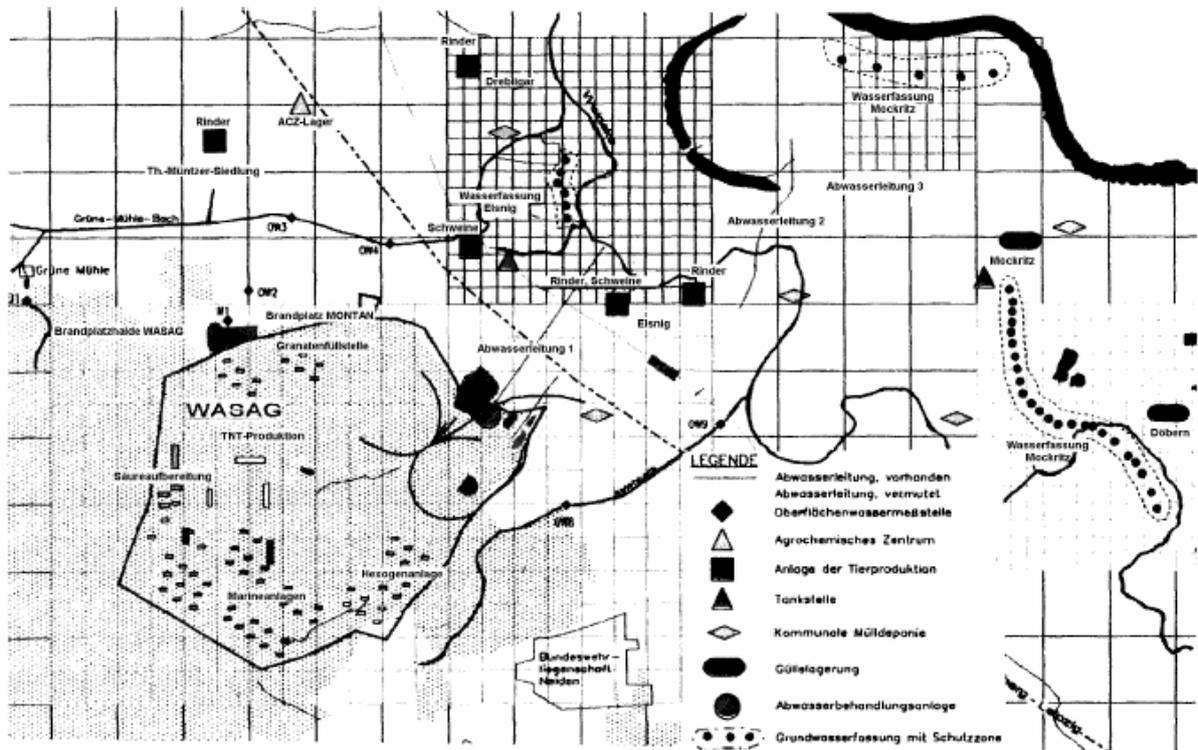


Abb. 17: Lageplan der Anlage in Elsnig [112]

Aufgrund der in unmittelbarer Nähe befindlichen (siehe Abb. 17) Trinkwassergewinnung, in der sowohl für den örtlichen Bereich als auch für die Stadt Leipzig Wasser gewonnen wird, entstand ein enormer Handlungsdruck. Als Präventivmaßnahme wurde die Wasserfassung Elsnig geschlossen.

Seitdem wurde die Sanierung der Altlast durch eine Reihe unterschiedlicher Maßnahmen zur Bodensanierung und auch zur Reinigung belasteter Wässer durchgeführt. Ebenso wurden im Rahmen eines EG-Phare-Projektes [113] grundlegende Forschungsarbeiten zu einer Vereinheitlichung der Analytik von Sprengstoffen, zum Abbauverhalten und zu den Sanierungsmöglichkeiten durchgeführt [114].

Neben verschiedenen Forschungsvorhaben wird von der Firma HGN eine Aktivkohlefilteranlage betrieben, in der das abfließende stark mit STV belastete Drainagewasser von der Brandplatzhalde in den benachbarten Grüne-Mühle-Bach aufgereinigt wird [115].

Von dieser Brandplatzhalde geht ein besonders hohes Gefährdungspotential aus, da sich im Abstrombereich östlich der Brandplatzhalde ein altes Drainagenetz befindet. Das hier erhaltene Drainagewasser ist hochgradig mit STV belastet.

Die meisten in Elsnig auftretenden STV sind nitroaromatische Verbindungen. Ein typisches Stoffspektrum eines ehemaligen Sprengstoffproduktionsstandortes wird in Tab. 3 für den Rüstungsaltslastenstandort WASAG Elsnig aufgezeigt. Es umfasst die bereits erwähnten 15 sprengstofftypischen Verbindungen.

**Tab. 3:** 15er-Liste für den Standort Elsnig

<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>
2-Mononitrotoluol	2-NT	2,4,6-Trinitrotoluol	TNT
3-Mononitrotoluol	3-NT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4-A-2,6-DNT
4-Mononitrotoluol	4-NT	2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-A-4,6-DNT
2,4-Dinitrotoluol	2,4-DNT	Hexahydro-1,3,5-trinitro-	Hexogen (RDX)
2,6-Dinitrotoluol	2,6-DNT	1,3,5-triazin	
3,4-Dinitrotoluol	3,4-DNT	Hexanitrodiphenylamin	Hexyl
3,5-Dinitrotoluol	3,5-DNT	1,3,5-Trinitrobenzol	TNB
Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazin	Oktogen (HMX)	1,3-Dinitrobenzol	DNB

Neben den Substanzen der 15er-Liste sind im Rahmen der in den letzten Jahren am Standort Elsnig durchgeführten Forschungsvorhaben noch eine Reihe weiterer STV identifiziert worden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Pikrinsäure, 2,4-Dinitrobenzoesäure und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure.

### 2.4 Bestehende Techniken zur Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer

Grundsätzlich wird für Wässer die eingesetzte Sanierungstechnik nach der Art der Kontamination ausgerichtet. Zum einen bestimmen das Schadstoffspektrum und der Konzentrationsbereich der Belastung die Wahl der einzusetzenden Sanierungstechnik. Zum anderen wird der Aufwand der Sanierung von der Art der betroffenen Schutzgüter abhängig gemacht. Hierbei kann es sich z. B. um die Gefährdung von Grund- und insbesondere Trinkwasser handeln.

Für die Aufreinigung sprengstoffbelasteter Wässer können je nach Schadenslage unterschiedliche Sanierungsansätze gewählt werden. Ein wichtiges Entscheidungskriterium ist, ob es sich um fließende oder stehende Gewässer handelt. Bei fließenden Gewässern ist die Wahl des Sanierungsverfahrens in hohem Maße von der Durchflussmenge abhängig.

Grundsätzlich muss aber die Reinigung von sprengstoffbelasteten Wässern möglichst als begleitende Maßnahme zur Beseitigung der Hauptkontamination des Bodens einer Altlast betrachtet werden.

#### 2.4.1 Passive hydraulische Sicherungsverfahren

Zur Sanierung von Rüstungsaltslasten sind passive hydraulische Sicherungsverfahren in der Regel die ersten Maßnahmen. Sie finden insbesondere bei der Eindämmung der Ausbreitung über den Wasserweg Anwendung. Beispiele sind die Überbauung einer Brandplatzhalde, um weitere Auswaschung des Bodens durch Regen zu verhindern, wie es in Elsnig geschah, oder die Einbringung von Spundwänden, um weitere Ausbreitung von Schadstofffahnen über den Aquifer zu unterbinden. Diese passiven Sicherungsmaßnahmen werden nach ihrer Durchführung häufig durch weitergehende Maßnahmen wie beispielsweise Bodensanierung, Beräumung der Areale oder Reinigung belasteter Abwässer ergänzt. Da sprengstoffbelastete Rüstungsaltslasten in unterschiedlichster Form vorliegen, gibt es auch eine breite Palette von Sanierungsmöglichkeiten. Ihre Anwendung hängt von der Form der Belastung und auch vom Grad der Gefährdung der Umwelt ab. Es beginnt bei rein passiver Beobachtung der Selbstreinigungsprozesse (Natural Attenuation), über passive Sicherungsmaßnahmen, hin zur vollständigen Entsorgung des kontaminierten Erdreiches als Sonderabfall.

### 2.4.2 "Natural Attenuation"

"Natural Attenuation" ist ein Sanierungsverfahren für Umweltbelastungen, von denen keine unmittelbare Bedrohung für Schutzgüter ausgeht. Bei diesem Verfahren wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass natürlicherweise im Untergrund ablaufende Abbau- und Rückhalteprozesse eine Ausbreitung von Schadstoffen in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone verlangsamen und unter günstigen Bedingungen zu einem Schrumpfen von Schadstofffahnen führen können. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich nach ausreichender Zeit am Schadensort Mikroorganismen ansammeln, die sich auf die Kontaminanten spezialisieren und diese in ihren Stoffwechsel mit einbeziehen [116, 117]. Derartige Verfahren werden mit dem von der EPA eingeführten Begriff "Natural Attenuation" bezeichnet. Als Voraussetzung für die Akzeptanz von "Natural Attenuation" ist eine Langzeitüberwachung der Prozesse erforderlich. Daher ist oft von einer "Monitored Natural Attenuation" die Rede. Der Übergang zwischen "Natural Attenuation" und aktiven Sanierungsmaßnahmen ist fließend. In der EPA-Definition ist der Ausschluss der menschlichen Einflussnahme ein wesentliches Merkmal. Für Maßnahmen, welche die natürlichen Prozesse unterstützen und ihre Leistung steigern, wurde der Begriff "Enhanced Natural Attenuation" eingeführt.

In Deutschland existiert trotz intensiver Diskussion bislang noch keine eigenständige begriffliche und inhaltliche Definition von "Natural Attenuation". Die Akzeptanz einer Schadstofffahne im Grundwasser als Reaktionsraum für "Natural Attenuation" steht im Konflikt mit dem Wasserrecht. Die zu betrachtenden langen Zeiträume von mehreren Jahrzehnten werfen auch die Frage nach der Sicherstellung der Verantwortlichkeit über Generationen auf.

Damit steht auch der gesellschaftliche Umgang mit "Natural Attenuation" im Zusammenhang. Mit Förderung durch das BMBF wird im Rahmen des KORA-Programmes die Ausbreitung und der Abbau von Nitroaromaten untersucht [116]. Diese Behandlungsweise bietet sich für Altlasten an, deren Sanierung aufgrund der geringen Gefährdung von Menschen oder dem Grund- und Trinkwasser nicht erforderlich ist und wo andere Maßnahmen zu kostenintensiv sind.

### 2.4.3 Adsorptive Verfahren

Zur Sanierung fließender Punktbelastungen bieten sich adsorptive Verfahren an. Ihr Vorteil ist die relativ breite Anwendbarkeit und die z. T. sehr unspezifische Abreinigung der Wässer,

## 2 Grundlagen

---

sodass auch andere Schadstoffe entfernt werden können, die häufig neben den Sprengstoffbelastungen vorliegen. Adsorptive Verfahren können auf verschiedene Arten betrieben werden. Zum einen können belastete Oberflächenwässer kanalisiert und anschließend über Adsorptionsfilter geleitet werden, andererseits können Grundwasserbelastungen durch gezielte diskontinuierliche ("Pump-and-treat") Verfahren über Filter entfernt werden.

Weiterhin gibt es passive hydraulische Verfahren, die die Eigenströmung des Grundwassers ausnutzen. Diese haben den Zweck, die Ausbreitung einer Schadstofffahne zu verhindern. Dabei wird der Schadstoffstrom über in den Aquifer eingelassene Barrieren kanalisiert und durch Filterelemente gelenkt. Als Füllung können entweder reine Adsorbermaterialien wie z. B. Aktivkohle [118-120] oder auch als so genannte "Reactive Walls" Reaktionsmaterialien wie Eisen zur Reduktion von Schadstoffen verwendet werden. Generell ist jedoch das Einbringen aktiver Elemente in das Grundwasser eine sorgfältig abzuwägende Entscheidung, da hier ein Eingriff in das Grundwasser vorliegt. In Kapitel 2.5 wird auf dieses Verfahren weiter eingegangen.

### 2.4.4 Abbauverfahren

Abbauverfahren zur Behandlung sprengstoffbelasteter Wässer können auch nach verschiedenen Ansätzen durchgeführt werden. Oft wird lediglich das abfließende belastete Wasser gereinigt. Weiterhin können aktive so genannte „Pump-and-Treat“-Verfahren zur Anwendung kommen. Hier werden belastete Wässer aktiv durch Reinigungsprozesse gepumpt.

#### 2.4.4.1 Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von Sprengstoffen ist gleichzeitig das zuverlässigste aber auch das kostenintensivste Verfahren. Hierbei wird das kontaminierte Material in der Regel einer Hochtemperaturverbrennung unterzogen. Diese Verfahrensweise ist z. B. für kleinere, gut lokalisierbare Belastungen geeignet. Weiterhin kann es beispielsweise zur Behandlung stark belasteter Böden eingesetzt werden, sofern keine anderen Verfahren oder Deponiekapazitäten zur Verfügung stehen. Damit eine vollständige Entsorgung gewährleistet ist, muss der Boden vorher aufwendig mechanisch vorbereitet werden. Generell ist die Verbrennung der sicherste Weg zur Entsorgung von Sprengstoffen und auch von funktionsfähiger Fundmunition [121-123]. Hier ist zu bemerken, dass sich Gemische aus Boden und TNT schon ab TNT-Gehalten

von 10 % noch als detonationsfähig erwiesen haben und damit noch als Sprengstoff betrachtet werden müssen [124].

### 2.4.4.2 Biologischer Abbau

Der biologische Abbau von Sprengstoffen setzt einerseits selbstständig ein und sorgt so sowohl für den Abbau als auch für das breite Schadstoffspektrum, wie es auf Sprengstoffaltlasten zu finden ist. Zum anderen kann er auch gezielt eingesetzt und so zur Sanierung genutzt werden. Für den biologischen Abbau von Sprengstoffen sind eine Reihe von Mikroorganismen wichtig. Diese können sich zum einen auf natürliche Art durch Spezialisierung auf der Altlast entwickeln, zum anderen können sie gezielt angezüchtet werden, um dann mit ihrer Hilfe eine Belastung zu beseitigen. Wichtige Vertreter dieser Mikroorganismen sind die Weißfäulepilze [125].

Ein schwerwiegender Nachteil biologischer Abbauprozesse ist, dass sie zum Teil nur unvollständig abbauen. Ursachen für den unvollständigen Abbau können zum Beispiel Temperaturschwankungen oder auch Adsorptionsprozesse an Huminstoffen in Boden und Wasser sein, in deren Folge die Schadstoffe immobilisiert werden.

Für einen effektiven biologischen Abbau in einem Reaktor ist es unter Umständen erforderlich, zwischen anaerober und aerober Prozessführung zu wechseln. Durch einen solchen Wechsel können die Abbauraten oft stark gesteigert werden. Als weitere Maßnahme zur Steigerung der Abbauraten können Nährstoffe wie beispielsweise Melasse zu den sprengstoffhaltigen Wässern zugegeben werden, da in der Regel der im Wasser gelöste Sprengstoff als Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen nicht ausreicht. Diesen Zusatz bezeichnet man als Co-Metabolisierung.

#### 2.4.4.2.1 Reinigung von Abwässern in "Constructed Wetlands"

Zur Beseitigung von Sprengstoffen aus kleinen Quellen - wie Handgranatenwurfständen -, von denen in unmittelbarer Nähe keine weitere direkte Gefährdung für die Umwelt ausgeht, können so genannte "constructed wetlands" verwendet werden. Hierbei werden die Schadstoffe zum Teil pflanzlich gebunden und auch abgebaut [126, 127]. Hierfür werden die Stoffe über bepflanzte Becken geleitet.

### 2.4.4.3 Solarchemische Abbauprozesse

Da Nitroaromaten sehr empfindlich auf UV-Strahlung reagieren, lassen sie sich auch durch Bestrahlung mit UV-Strahlung abbauen. Dieser Abbau kann unter günstigen Umständen bis zur vollständigen Mineralisation führen, jedoch sind photochemische Abbauprozesse relativ langsam, und ohne Hilfsmittel tritt die vollständige Mineralisation nur nach langer Zeit ein. Solarchemische Verfahren sind außerdem sehr von der Sonneneinstrahlung abhängig. Insbesondere durch Zusatz von  $\text{TiO}_2$  als Katalysator kann der Abbau beschleunigt werden [128-130]. Der Vorteil dieser Systeme besteht im geringen logistischen Aufwand, da lediglich Energie zum Umwälzen der Lösungen bereitgestellt werden muss. So können derartige Anlagen auch dezentral, wie z. B. an Spreng- und Schießplätzen, aufgestellt werden. Nachteile dieser Methode sind die Abhängigkeit von der Sonne, welche sich jedoch durch verschiedene Reaktortypen verringern lässt, und der unselektive Abbau aller organischen Bestandteile. Durch den unselektiven Abbau wird das Reaktorsystem häufig belastet, ohne dass die relevanten Polluenten beseitigt werden.

### 2.4.4.4 Alkalische Hydrolyse von Sprengstoffen

Zum Abbau von Sprengstoffen kann auch eine alkalische Hydrolyse durchgeführt werden. Im stark alkalischen Milieu findet eine Hydrolyse der Nitroaromaten statt [131-134]. Hierbei können als alkalische Zusätze  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eingesetzt werden. Diese Technik findet auch für die Nitramine Hexogen, Oktogen sowie Hexanitroisowurtzitan (CL-20) Anwendung [135]. Der vollständige Abbau aller Sprengstoffe und sprengstofftypischer Verbindungen lässt sich jedoch nur bei höheren Temperaturen erreichen. Da der pH wenigstens 11 betragen soll, ist diese Technik für die Reinigung belasteter Böden oder Gewässer vor Ort ungeeignet.

### 2.4.4.5 Weitere Reduktionsverfahren für Sprengstoffe

Wegen ihrer guten Reduzierbarkeit lassen sich sprengstoffrelevante Verbindungen mittels verschiedener Reduktionsmittel abbauen. Eines dieser Hilfsmittel ist Eisen [136], das beispielsweise direkt in den Aquifer von Sanierungsobjekten eingebracht werden kann. So lassen sich auch Grundwasserströme nach der so genannten "Funnel and Gate"-Technologie aufreinigen. Das bei dieser Reaktion entstehende gelöste Eisen flokkt als Eisen(III)-hydroxid aus und trägt zur weiteren Bindung der Schadstoffe bei.

Bei der elektrochemischen Reduktion von Nitroaromaten [137, 138] sowie von Hexogen und Oktogen [139] wird die Reduzierbarkeit dieser Verbindungen direkt genutzt. Hier können durch Anlegen von Spannungen die STV direkt an Elektrodenoberflächen reduziert werden.

### 2.5 Adsorption

Vorwiegend werden adsorptive Verfahren bei der Reinigung mit Sprengstoff belasteter Wässer eingesetzt. Grundlage ist die Sorption von Substanzen aus der flüssigen Phase an ein festes Adsorbermaterial (Abb. 18).

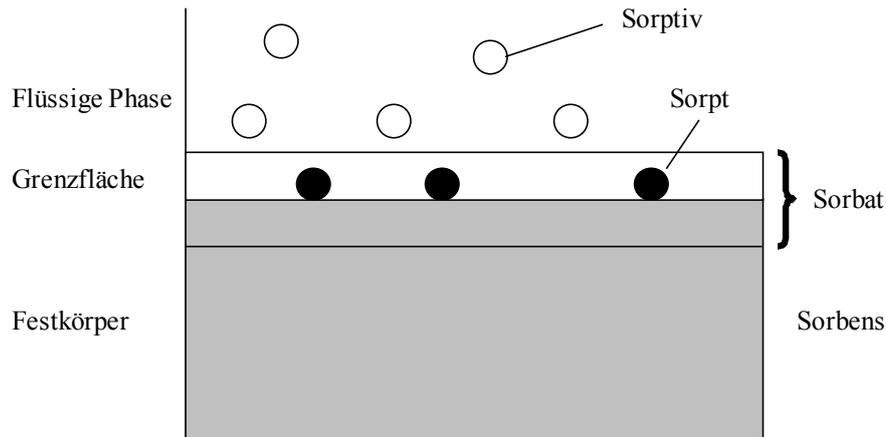


Abb. 18: Sorption

#### 2.5.1 Thermodynamische Grundlagen

Die Adsorption von Substanzen an Festkörpern kann durch verschiedene mathematische Ansätze beschrieben werden. Gebräuchlich sind die Langmuir-Isotherme sowie die BET-Isotherme.

##### 2.5.1.1 Langmuir-Isotherme

Am einfachsten wird die Adsorption mithilfe der Langmuir-Isotherme beschrieben. Diese geht von einer gleichmäßigen Bedeckung der Oberfläche mit gleichwertigen Adsorptionsstellen aus. Der Bedeckungsgrad  $\Theta$  hängt vom Druck und dem Verhältnis der Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit ab.

Für die Adsorption von Gasen oder in Flüssigkeiten gelösten Stoffen an Festkörpern wird der Bedeckungsgrad gegeben durch:

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p} \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_{Ad}}{k_{De}} \quad \text{Gl. 8}$$

Dabei ist  $K$  die Gleichgewichtskonstante,  $k_{Ad}$ : Geschwindigkeitskonstante der Adsorption,  $k_{De}$  die Geschwindigkeitskonstante der Desorption,  $\theta$  der Bedeckungsgrad und  $p$  der Druck.

Diese Isotherme geht jedoch vom Idealfall einer geordneten Monoschicht aus und ist nicht auf die Problematik der Adsorption von Schadstoffen auf einer nicht homogenen Oberfläche anwendbar.

### 2.5.1.2 BET-Isotherme

Falls die erste Deckschicht als Substrat für weitere Adsorption dienen kann, ist die Adsorption nicht mehr durch die Langmuir-Isotherme beschreibbar. Die Mehrschichtadsorption wird durch die Isotherme von Brunauer, Emmet und Teller beschrieben und ist unter dem Namen BET-Isotherme bekannt.

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{cz}{(1-z)(1-(1-c)z)} \quad \text{mit} \quad z = \frac{p}{p^*} \quad \text{Gl. 9}$$

Die BET-Isotherme findet häufig Anwendung bei der Charakterisierung von Oberflächen, und anhand experimentell ermittelter BET-Oberflächen können Adsorbentmaterialien miteinander verglichen werden. Dabei ist  $V$  das Volumen der Adsorptionsschicht,  $V_{Mono}$  das Volumen der Monoschicht und  $p^*$  der Dampfdruck des flüssigen Adsorbats.

### 2.5.1.3 Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme beschreibt die Adsorption von Multilagen. Hierbei wird berücksichtigt, dass die Adsorptionenthalpie bei steigendem Bedeckungsgrad häufig weniger negativ wird. Für den Fall der Adsorption von Gasen gilt:

$$\theta = K \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad \text{Gl. 10}$$

## 2 Grundlagen

---

Die Konstante  $n$  ist eine empirisch ermittelte Konstante für die jeweilige Adsorption und stellt den Korrekturfaktor für die Freundlich-Isotherme dar.

In Flüssigkeiten wird als Bedeckungsgrad  $\Theta$  das Massenverhältnis von Adsorbat  $m_{\text{Adsorbat}}$  zu Adsorbermaterial  $m_{\text{Adsorbermaterial}}$  bei erreichter Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  betrachtet.

$$\frac{m_{\text{Adsorbat}}}{m_{\text{Adsorbermaterial}}} = K \cdot c_{eq}^n \quad \text{Gl. 11}$$

$c_{eq}$  ist Konzentration STV im Gleichgewicht ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $K$  der Kapazitätswert der Freundlich-Isotherme ( $\text{g}^{-1}$ ) und  $n$  der dimensionslose Korrekturfaktor der Freundlich-Isotherme.

Die Werte  $K$  und  $n$  der Freundlich-Isotherme können durch Messungen von Konzentrationsreihen und anschließender doppelt-logarithmischer Auftragung der Ergebnisse durch lineare Regression ermittelt werden. Anhand dieser Werte lassen sich die Adsorptionseigenschaften in Flüssigkeiten gelöster STV an Polymeren beschreiben und eine grundsätzliche Bewertung ihrer Eignung zur Wasserreinigung vornehmen.

### 2.5.2 Filtermaterialien

Für die adsorptive Reinigung schadstoffbelasteter Wässer steht eine Reihe von Adsorbermaterialien zur Verfügung. Neben der universell einsetzbaren Aktivkohle haben auch verschiedene Polymertypen Anwendung gefunden. Grundsätzlich muss entschieden werden, ob die Filter nur für den einmaligen Gebrauch oder aber für eine Regeneration bestimmt sind. Diese Entscheidung wird sicher von den Kosten für die Filtermaterialien aber auch von den Auflagen für die entstehenden Abfälle abhängen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polymere mit räumlich-globularer Struktur (RGS-Polymere) sowie Aktivkohle als Adsorbermaterialien näher betrachtet.

#### 2.5.2.1 RGS-Polymere

RGS-Polymere sind kompakte Filtermaterialien, die durch Polymerisation verschiedener Monomere hergestellt werden. Sie wurden ursprünglich von Ljubman in Kasachstan entwickelt. Verschiedene Polymertypen und Herstellungsverfahren sind patentiert worden [140, 141]. Sie wurden ursprünglich in der Buntmetallindustrie eingesetzt, wo sie für die Rückgewinnung von Metallen bei Aufbereitungsprozessen dienen. Derzeit werden sie vom

Institut KAZEMACHOR in Alma Ata und der Firma Geizer in St. Petersburg in verschiedenen Formen (siehe Abb. 19 und Abb. 20) hergestellt und vertrieben.



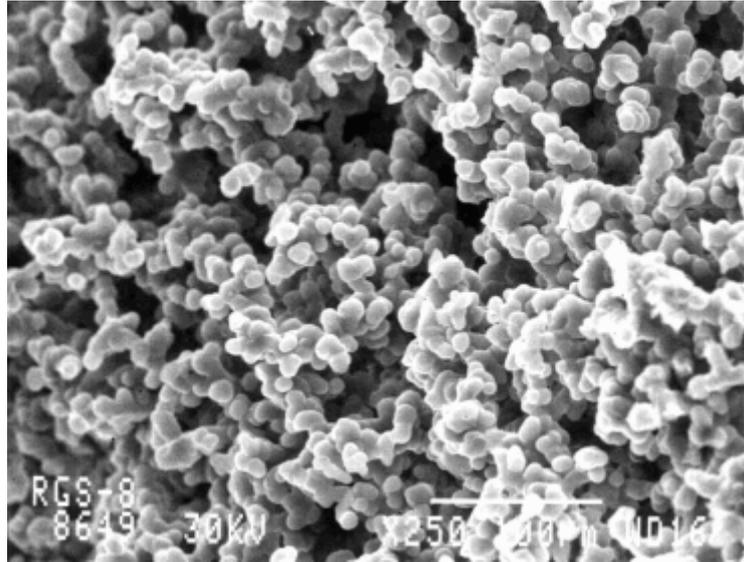
**Abb. 19:** Technische RGS-Patrone mit einem spezifischen Volumen von 0,6 L



**Abb. 20:** Laborpatrone mit einem spezifischen Volumen von 30 mL

### 2.5.2.1.1 Eigenschaften von RGS-Polymeren

In Folge des Herstellungsprozesses haben die Polymere eine besondere dreidimensionale Struktur, in der kugelförmige Globuli mit einer bestimmten Größe, welche an Kontaktpunkten untereinander chemisch verbunden sind, einen räumlich hochgradig durchlässigen, kompakten Körper bilden. Die Globuligröße lässt sich in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen zwischen  $0,003 \mu\text{m}$  und  $15 \mu\text{m}$  variieren, sodass Filtermaterialien entstehen, deren Porengrößen in etwa den Globuligrößen entsprechen ( $0,001 - 10 \mu\text{m}$ ). In der in Abb. 21 wiedergegebenen Aufnahme ist die Struktur dieser Materialien deutlich sichtbar. Die funktionellen Gruppen befinden sich auf der Oberfläche der Mikroglobuli. Der Gehalt an funktionellen Gruppen kann zwischen  $2$  und  $14 \text{ mVal}\cdot\text{g}^{-1}$  betragen [142].



**Abb. 21:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines RGS-Polymers Typ 8 [143]

In Abhängigkeit der funktionellen Gruppen ergeben sich Polymere mit ionenaustauschenden, komplexbildenden, reduzierenden, adsorbierenden oder koaleszenten Eigenschaften.

Die RGS-Polymere haben die folgenden Eigenschaften:

- ihre poröse Struktur ist stark abhängig von den Synthesebedingungen,
- die erreichte poröse Struktur hat eine geringe Porengrößentoleranz (10%),
- das Summenvolumen der Poren erreicht Werte bis  $2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,
- Die durchschnittliche Oberfläche der Poren beträgt bis zu  $500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

In Abhängigkeit von den eingesetzten Monomeren und den Synthesebedingungen entstehen Filter mit unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften. Sie sind chemisch stabil, nicht schmelzbar und in den üblichen Lösungsmitteln nicht löslich. Aufgrund der regelmäßigen porösen Struktur der Materialien haben diese eine gute Durchlässigkeit für Flüssigkeiten und Gase, gute Filtrationseigenschaften und eine hohe Rückhaltefähigkeit für disperse Systeme bei geringen Druckverlusten.

RGS-Polymere zeichnen sich durch hohe Effektivität bei hohen Durchflussgeschwindigkeiten aus. Dieses Wirkprinzip liegt in ihrer Struktur begründet. Die funktionellen Gruppen befinden sich an der Oberfläche der Mikroglobuli und der Massenaustausch erfolgt an der Oberfläche, sodass die Austauschgeschwindigkeit durch Filmkinetik bestimmt wird. Bei konventionellen gekörnten Ionenaustauschern und Adsorberharzen erfolgt der Massenaustausch durch Diffusion aus der Lösung in die Tiefe des Polymerkörpers (Gelkinetik) und die Austauschgeschwindigkeit ist begrenzt.

Bei RGS-Polymeren ist der Massenaustausch in Folge der schnellen Erneuerung der Lösung in den Mikroporen (Filmkinetik) sehr effektiv. Bei Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit verringert sich die Dicke der Diffusionsschicht an der Oberfläche der Mikroglobuli. Dadurch erhöht sich die relative Austauschgeschwindigkeit. Da die Größe der Mikroglobuli der RGS-Polymere um ca. 2 Größenordnungen kleiner ist als bei Ionenaustauschern mit Standardkörnung, können die Durchflussgeschwindigkeiten, im Vergleich zu konventionellen gekörnten Ionenaustauschern, um das 100-fache größer sein.

Die sehr hohen anwendbaren Durchflussgeschwindigkeiten von bis zu 3000 spezifischen Volumen pro Stunde sind der Hauptvorteil der RGS-Polymere.

Für alle Prozesse, bei denen RGS-Polymere eingesetzt werden, ermöglichen die hohe Porosität und die Struktur der Polymere hohe Durchflussgeschwindigkeiten, und die Sorptions- und Regenerierungsprozesse erfolgen bei spezifischen Volumengeschwindigkeiten, die die mit konventionellen Ionenaustauschern erreichbaren Werte um ein Vielfaches übersteigen.

### **2.5.2.1.2 Herstellungsprozess**

Die Polymere werden durch Kondensationsreaktionen von Formaldehyd und verschiedenen funktionalisierten Monomeren (siehe Tab. 4) hergestellt. Dabei werden sie bereits in ihre Anwendungsformen gebracht. Die Mikroglobuli bilden sich durch die Gasentwicklung während der Kondensationsreaktion.

### **2.5.2.1.3 Polymertypen und bisherige Anwendungsbeispiele**

RGS-Polymere werden seit den siebziger Jahren für zahlreiche Anwendungen genutzt. Sie werden durch Polymerisations- bzw. Polykondensationsreaktionen unter Einsatz unterschiedlicher Ausgangsstoffe, wie z.B. Styrol, Phenole, Amine, Melamine, Methacrylate, hergestellt.

Mit dem Ziel, poröse Materialien mit den Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen und Adsorbentien zu erhalten, wurde ein neues Prinzip der Herstellung polymerer Filter entwickelt. Bei den dafür entwickelten Verfahren läuft die Bildung des porösen kompakten Materials parallel zu den Prozessen der Polymerisation bzw. der Polykondensation ab.

Die Reaktionen zur räumlichen Polymerbildung und die Prozesse der phasenweisen Bildung polymerer Produkte laufen in kolloid-dispersen Systemen ab. Während des Syntheseprozesses kann die Formgebung des Polymerkörpers durch Verwendung entsprechender

## 2 Grundlagen

---

Reaktionsgefäße erfolgen. Die Erzeugnisse lassen sich leicht mechanisch bearbeiten. Um ihre mechanische Stabilität zu verbessern, können sie mit Geweben, Metall- oder Kunststoffkarkassen bewehrt werden. Häufig werden Filterpatronen angefertigt. Die patronenförmige Ausführung erlaubt eine wesentlich einfachere Technologie im Vergleich zu herkömmlichen Ionenaustauschern, indem herkömmliche Säulen durch frei in der Flüssigkeit hängende Filterpatronen ersetzt werden können. Die Patronen lassen sich beliebig kombinieren, verschrauben oder in Batterien einsetzen [142, 144]. In Tab. 4 wird eine Übersicht über die einzelnen Poylmertypen, ihre Monomere und bisherige Anwendungsgebiete wiedergegeben.

Tab. 4: Anwendungen von RGS-Polymeren [143]

Typ	Struktureinheit	Monomer	Sorbierte Stoffe und Elemente	Anwendungsgebiete
7		Phenol, Benzyl- alkohol	Tl, organische Verbindungen hoher und mittlerer Polarität, Farbstoffe, Phenole, Pestizide, Flotoreagenzien	Filtration, Mikrofiltration (pH <9,5) Sorptions- und Koaleszenzabtrennung der links genannten Stoffe
8		Resorcin	Pb, Tl, organische Verbindungen	Filtrationsreinigung saurer und neutraler Suspensionen, Koaleszenztrennung, Trinkwasserreinigung
80		Resorcyll- säure	Härtekationen, Ag, Cd, Cu, Pb, Zn	Abfallfreie Wasserenthärtung, Abwasserreinigung von Buntmetallionen
81		Resorcin- sulfonsäure	Hydrophile Organika, Lanthanoide, Ag, Cd, Cu, Pb, Zn	Abwasserreinigung hinsichtlich Phenolen bzw. Buntmetallionen
10		Karbamid	Hydrophile Organika	Filtrationsreinigung, Koaleszenz, Sorption von Flotoreagenzien
11		Brenz- katechin	As, Sb, Bi, Mo, Wo, Organika	Filtrationsreinigung saurer Suspensionen, Reinigung von Waschsäuren hinsichtlich Arsen und Bismut, Reinigung von Elektrolytflüssigkeiten bei der Kupferherstellung hinsichtlich As, Sb
110		Orthochinon	Ge	Extraktion von Ge aus Lösungen komplizierter Zusammensetzung
15		Melamin	Anionen, Mo, Wo	Mikrofiltrationsreinigung stark basischer und stark saurer (auch HNO <sub>3</sub> ) Suspensionen, Extraktion von Mo aus Abwässern, Entfernung überschüssiger Säure aus Abwässern

## 2 Grundlagen

---

### 2.5.2.2 Aktivkohle

Das Standardadsorbermaterial für die Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer ist die Aktivkohle [118, 145, 146]. Aktivkohle ist ein Sammelbegriff für hochporöse Kohlenstoffmaterialien mit einer schwammartigen Struktur. Sie weisen spezifische Oberflächen von  $800-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  auf. Aufgrund ihrer sehr großen Oberfläche und Porosität bieten sie sehr gute Adsorptionseigenschaften. Die hohe Porosität wird durch das Entfernen der flüchtigen Verunreinigungen wie z.B. Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff mithilfe von Wasserdampf bei  $900-1100 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Außerdem wird von den Oberflächen der Poren Kohlenstoff durch Oxidation entfernt.

Die Porengröße kann für die verschiedenen Anwendungsfälle durch Variation der Verfahrensparameter (Temperatur, Zeit etc.) maßgeschneidert werden [119, 120]. Weltweit werden pro Jahr etwa 250.000 Tonnen an Aktivkohle erzeugt.

Im Sanierungsbereich werden überwiegend säulenförmige Festbett-Adsorber eingesetzt. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um zylindrische Behälter mit einer Aktivkohlefüllung und mit Ein- und Ausgang. Diese Filteranlagen können mehrere Meter hoch sein und ein Volumen bis über  $20 \text{ m}^3$  einnehmen. Auf länger eingesetzten Aktivkohlefiltern kann oft auch gleichzeitig ein mikrobiologischer Abbau der Explosivstoffe beobachtet werden, sodass sie ebenfalls als eine Art Bioreaktor fungieren und sich unter Umständen das Schadstoffspektrum hinter dem Filter von dem Schadstoffspektrum vor dem Filter unterscheidet [147].

Beladene Aktivkohle wird in der Regel deponiert oder thermisch behandelt. Eine Regeneration z.B. mit heißen alkalischen Lösungen [148] ist zwar möglich, wird jedoch meist aus Gründen der Wirtschaftlichkeit nicht verfolgt.

### 2.5.2.3 Lichrolut EN

Das technische Adsorberpolymer Lewatit<sup>®</sup> EP 63 ist ein hydrophiles, mikroporöses Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat ohne weitere funktionelle Gruppen. Wegen der kleinen Porendurchmesser können BET-Oberflächen von  $1000-1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erreicht werden, die im Bereich derer von Aktivkohlen liegen. Die Kapazitäten können 2 bis 5 mal höher sein als bei makroporösen Typen [57].

Lewatit<sup>®</sup> EP 63 (Entwicklungsname Wofatit Y 77) wurde 1985 im Chemiekombinat Bitterfeld entwickelt. Bei Wofatit Y99 handelt es sich um ein Produkt, auf dessen Basis das hochgereinigte Festphasenadsorbens LiChrolut<sup>®</sup> EN von MERCK entwickelt wurde. Der

Einsatz dieser Polymere als regenerierbare Adsorbermaterialien wurde an der Rüstungsalblast Elsnig bereits in Laborversuchen erprobt [118].

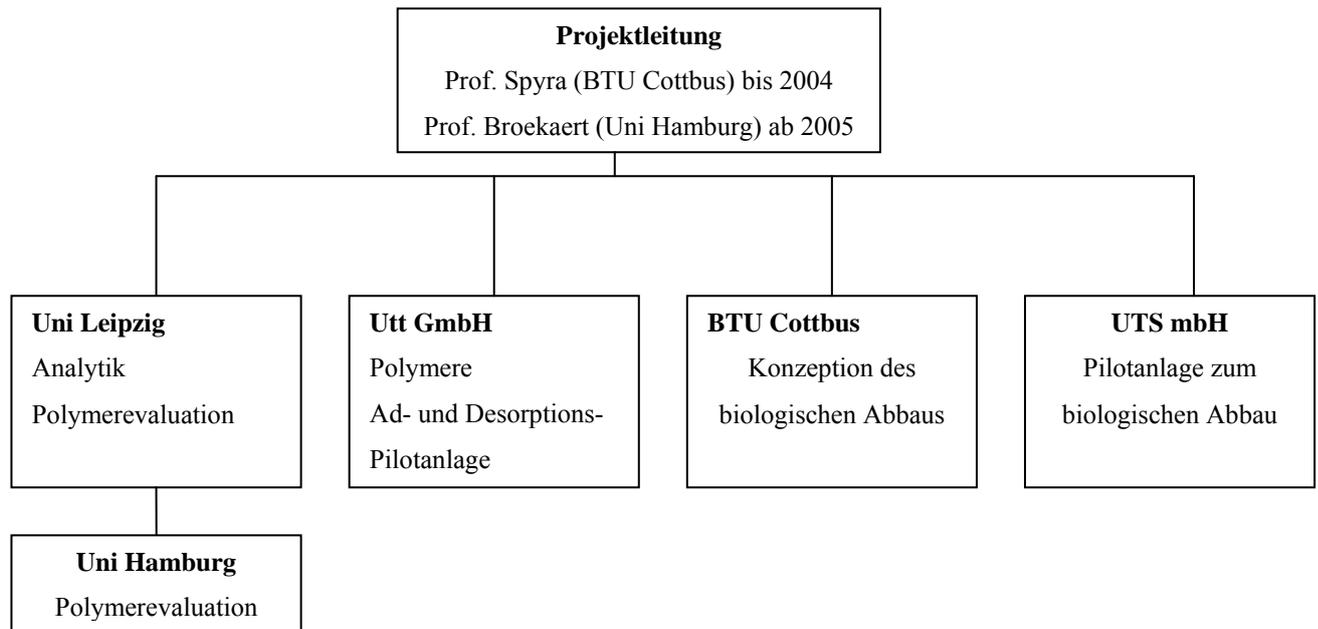
### **2.5.2.4 BMBF-Verbundvorhaben „GRURUS“**

Im Rahmen eines Verbundvorhabens wurde von 2001-2005 unter dem Förderkennzeichen 02 WT 0152-55 durch das BMBF ein Verfahren zur adsorptiven Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer mit anschließendem biologischen Abbau des Eluats untersucht [149-152]. Der ursprüngliche Arbeitstitel lautete "Grundwasserreinigungssystem – GRURUS". Am Verbundvorhaben waren 4 Partner beteiligt, davon 2 Universitäten und 2 Firmen. Die Unternehmen haben – basierend auf den Ergebnissen der Universitäten – am Modellstandort Elsnig eine Pilotanlage errichtet. Das erprobte Verfahren macht von der Adsorption von Sprengstoffen an RGS-Polymeren Gebrauch. Diese Polymere ermöglichen sehr hohe Fließgeschwindigkeiten bei gleichzeitig hoher Abreinigung. Da diese Polymere aus unterschiedlichen Monomeren hergestellt werden können, lassen sie sich gezielt für die Adsorption spezifischer Substanzen adaptieren. Die kompakten Filtermaterialien lassen sich mithilfe eines Lösungsmittels regenerieren. Die im Eluat befindlichen Schadstoffe werden anschließend biologisch abgebaut.

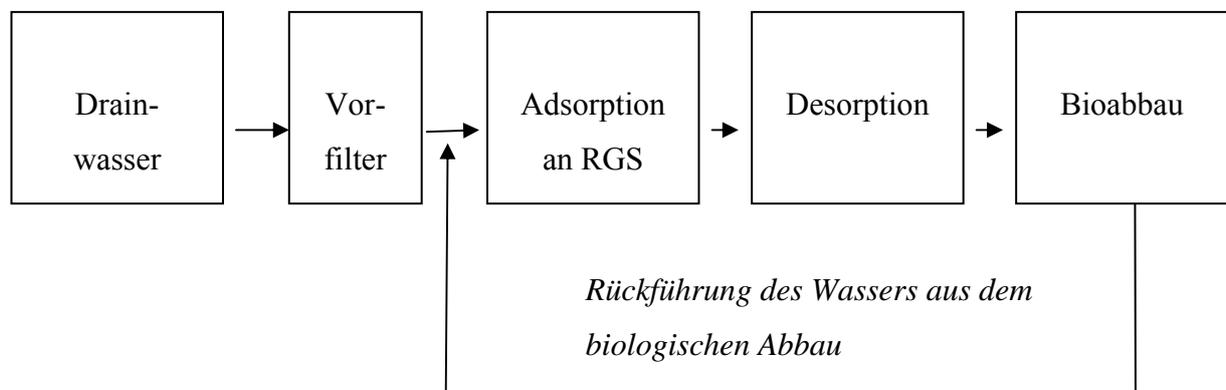
Durch einen effizienten Elutionsprozess und teilweise Rückgewinnung des Lösungsmittels lässt sich eine abfallfreie Reinigung von sprengstoffbelastetem Wasser erreichen. Die Schnittstellen der Zusammenarbeit der Projektpartner und das Anlagenschema sind in Abb. 22 bzw. Abb. 23 dargestellt.

## 2 Grundlagen

---



**Abb. 22:** Zusammenarbeit der Verbundpartner im Rahmen der Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reinigung schadstoffhaltiger Wässer mit RGS-Polymeren am Beispiel einer TNT-Kontamination; BMBF FKZ 02 WT 0152-55



**Abb. 23:** Aufbau der Drainagewasser-Reinigungsanlage im BMBF-Projekt 02WT 0152-55

An der Universität Leipzig (und später Hamburg) wurden im Labormaßstab Experimente zur Ad- und Desorption an RGS-Polymeren durchgeführt. Hier wurden die geeigneten Polymertypen und die grundlegenden Parameter für den Ad- und Desorptionsprozess ermittelt. Darauf aufbauend wurde anschließend von der Firma Utt GmbH eine automatisierte Pilotanlage am Modellstandort Elsnig realisiert. Weiterhin wurde in der Arbeitsgruppe von Professor Engewald die schnelle Analytik der sprengstoffbelasteten Wässer weiterentwickelt

sowie die Routineanalytik für die Adsorptionsanlage und den biologischen Abbau durchgeführt.

Der biologische Abbau der STV im Eluat wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Spyra an der BTU Cottbus [151] untersucht. Die technische Umsetzung in der Pilotanlage wurde durch die Firma UTS mbH [152] realisiert.

Im Rahmen einer Projektverlängerung wurde weiterhin die Möglichkeit untersucht, die Aufreinigung mit RGS-Polymeren in Verbindung mit einer vorgeschalteten Aktivkohlefiltration zu betreiben. Ziel dieses Projektteiles war es, die Kapazität der kostengünstigen Aktivkohle für unpolare Verbindungen zu nutzen, und so die Polymere gezielt für die Abreinigung polarer STV einzusetzen. Dieses bietet auch die Möglichkeit, bestehende Aktivkohlefilteranlagen weiter zu nutzen und die Standzeiten ihrer Filter zu erhöhen.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Bestimmung der Sprengstoffe

Bei der Konzentrationsbestimmung der sprengstoffrelevanten Verbindungen musste zwischen der Bestimmung von Einzelsubstanzen und der Bestimmung von Gemischen unterschieden werden. Für die Bestimmung von Einzelsubstanzen wurde meistens die "Square-Wave"-Voltammetrie angewendet, für Gemische in der Regel die HPLC. Jedoch sind die Unterschiede im Nachweisvermögen beträchtlich. Während die HPLC ohne vorherige Probenaufbereitung in der Regel nur Bestimmungen bis in den Bereich von  $10 - 20 \mu\text{gL}^{-1}$  zuließ, können mit der Voltammetrie Nachweisgrenzen bis unterhalb des  $1 \mu\text{gL}^{-1}$ -Bereiches erzielt werden [153].

Bei der Bestimmung der Sprengstoffe selbst wurde für Einzelsubstanzen und einfache Gemische die Voltammetrie verwendet. Bei komplexeren Gemischen oder bei Interferenzen in Falle der Voltammetrie wurde die HPLC eingesetzt.

Nachdem für die ersten Versuche die Differenz-Puls-Polarographie verwendet wurde, wurde anschließend die "Square-Wave"-Voltammetrie genutzt. Letztere Methode war für die Bestimmung der Sprengstoffe und ihrer Abbauprodukte wesentlich schneller und teilweise auch empfindlicher.

Um bei Fließversuchen möglichst schnell den Durchbruch bestimmen zu können, wurde für die Detektion der ersten durchbrechenden Substanzen häufig die Voltammetrie eingesetzt, sodass die länger dauernden Messungen mit der HPLC gezielter eingesetzt werden konnten.

##### 3.1.1 Entwicklung eines voltammetrischen Verfahrens

Für jede Substanz muss zunächst ein Messverfahren entwickelt werden. Ausgehend von der Literatur wurde anfangs eine Methode ausgewählt. Das in der Anfangsphase verwendete System von AUTOLAB in Verbindung mit dem Elektrodenstand VA 663 ermöglichte jedoch keine schnelle Aufnahme von Mehrfachbestimmungen oder die Erstellung von Kalibriergeraden. Erst mit dem im Rahmen des Projektes beschafften System 757 Computrace (Metrohm) mit der dazugehörigen Software konnten die Verfahren mit einer schnellen Datenerfassung erarbeitet werden. Da im weiteren Verlauf des Projektes am Computrace nur noch die "Square-Wave"-Voltammetrie eingesetzt wurde, wird hier nicht

näher auf die DPP-Messungen eingegangen. Der verwendete Messaufbau ist in Abb. 24 wiedergegeben.



**Abb. 24:** Messaufbau mit Voltammetriesystem Computrace 757, Dosimat 693 und Zusatzdruckminderer (im Hintergrund)

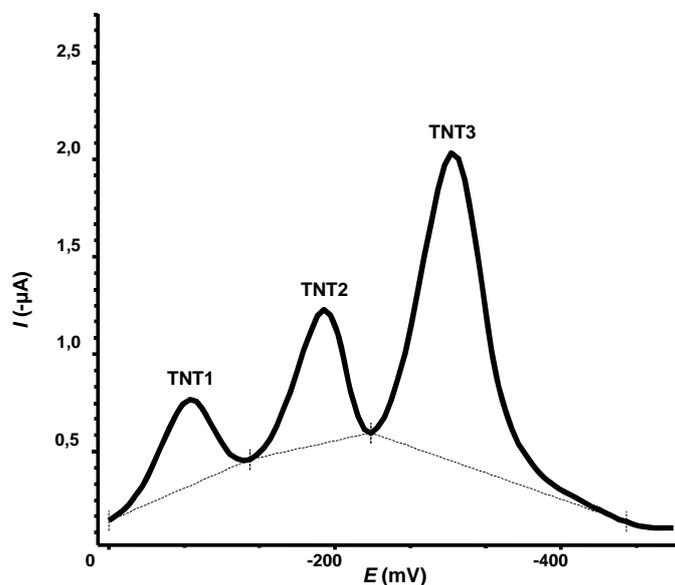
Die Entwicklung des Verfahrens erfolgte in mehreren Schritten. Dafür wurden die Reduktionspotentiale der Verbindungen zunächst im "Exploratory-Modus" des Programms ermittelt. Dieser stellte lediglich die Elektrodensteuer- und Potentiostatfunktion des Gerätes dar. Dabei wurde nur eine Kurve aufgezeichnet. Durch die anschließende Peakauswertung konnten die Reduktionspotentiale bestimmt werden. Die einzelnen voltammetrischen Parameter wie z.B. die Tropfengröße, Pulsamplitude und Vorschubgeschwindigkeit wurden vorläufig gewählt. Eine genauere Optimierung dieser Einstellungen erfolgte erst bei den quantitativen Messungen. Die Ergebnisse wurden auf das Hauptprogramm übertragen, und unter Einsatz des Dosimaten wurde mit automatischer Dosierung des Kalibrierstandards eine Kalibrierfunktion ermittelt. Nach Erstellung der Kalibriergeraden war es möglich, Gehalte von STV bei späteren Proben automatisch zu bestimmen.

#### 3.1.1.1 Auswertung der Peakflächen und Untergrundkorrektur

Die Auswertung der Peakflächen erfolgte mithilfe der Voltammetrie-Software 757 VA Computrace Version 2.0 von Metrohm [154]. In der Regel wurde die Auswertung automatisch über die im Programm definierten Peaklagen und die dazugehörigen

### 3 Experimentelles

Toleranzbereiche durchgeführt. Unter den Peaks wurde die Existenz einer linearen Basislinie angenommen. Lediglich bei Bestimmungen im Spurenbereich und bei Parallelbestimmungen mussten die Peakposition und die Grenzen manuell festgelegt werden. Aufgrund von Matrixeffekten bzw. wegen einer Drift der Bezugselektrode war es notwendig, bei der Peakerkennung eine Toleranzgrenze von  $\pm 30$  mV vorzugeben, da sonst wegen leichter Verschiebungen des Reduktionspotentials Peaks nicht festgestellt werden können. Diese Toleranzgrenze ist niedrig gewählt, sodass die Gefahr für Interferenzen mit weiteren Reduktionspeaks (z.B. TNT<sub>2</sub> bei -240 mV und TNT<sub>3</sub> -300 mV) gering ist. In der Regel wurden Peakflächen zur Auswertung herangezogen. In Abb. 25 sind die automatisch ermittelten Basislinien der Peaks bei der Bestimmung von TNT dargestellt. In den folgenden Voltammogrammen wird auf die Darstellung der Basislinien verzichtet.



**Abb. 25:** "Square-Wave"-Voltammogramm für 2,4,6-Trinitrotoluol ( $c = 18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Acetatpuffer: 0,2 M, pH: 4,5, Entlüftungszeit: 6 min)

#### 3.1.1.2 Bestimmung von Nachweisgrenzen

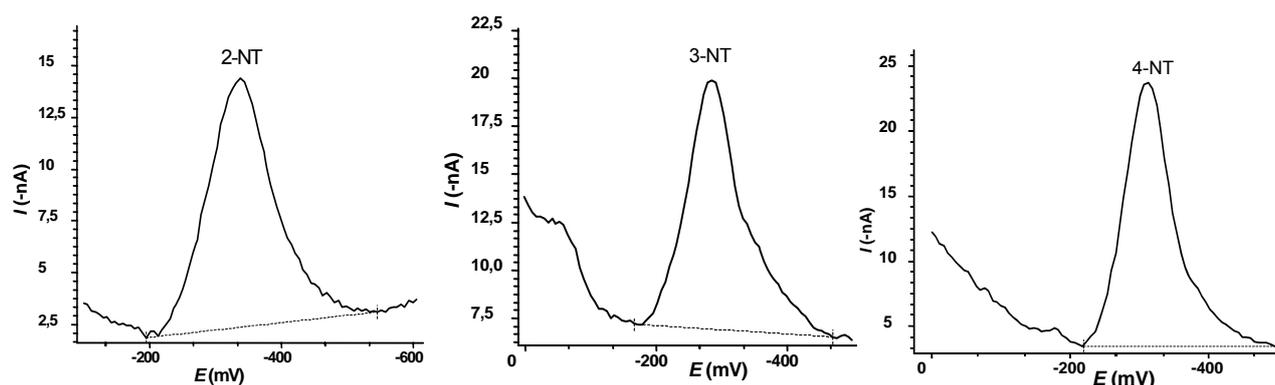
Um die Nachweisgrenzen der Nitroaromaten zu bestimmen, wurden Kalibrationen mit zehn Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Kalibrationen wurden automatisch über die Computrace 2.0 Software vorgenommen. Hierbei wurden die Signale manuell ermittelt, da im Spurenbereich eine automatische Basislinienkorrektur nicht zuverlässig ist. Die Nachweisgrenzen wurden während der gesamten Optimierungsphase laufend mitbestimmt. Sie werden in Tab. 6 für alle untersuchten Substanzen zusammen mit deren Reduktionspotentialen aufgelistet.

### 3.1.1.3 Nitroaromaten

In Anbetracht der in Kapitel 2.2.2.1.1 beschriebenen Reaktionen für die Reduktion von Nitroaromaten sollten diese Messungen in schwach saurer Lösung durchgeführt werden. Auch in der Literatur über die differenzpulspolarographische Bestimmung von STV wird ein pH-Bereich von 4-5 empfohlen [155, 156]. Um diesen pH-Wert zu erreichen, wurde ein Acetatpuffer mit einem pH von 4,5 verwendet. Im Folgenden werden einige Voltammogramme der untersuchten Nitroaromaten wiedergegeben. Eine Übersicht über die Lage der Reduktionspotentiale und der Nachweisgrenzen ist in Tab. 6 zu finden. Die in Abb. 26 bis Abb. 28 wiedergegebenen Voltammogramme wurden unter den in Tab. 5 angegebenen Messbedingungen registriert.

**Tab. 5:** Verwendete Messbedingungen für die "Square-Wave"-Voltammetrie am Computrace-System

Parameter	Einstellung	Parameter	Einstellung
Tropfengröße	Nr. 6	Vorschubgeschwindigkeit	1 V·s <sup>-1</sup>
Elektrodenmodus	HMDE	Entlüftungszeit	6 min
Pulsamplitude	50 mV	pH	4,5
Stufenhöhe	5,95 mV	Pufferkonzentration	0,1 M
Frequenz	50 Hz		

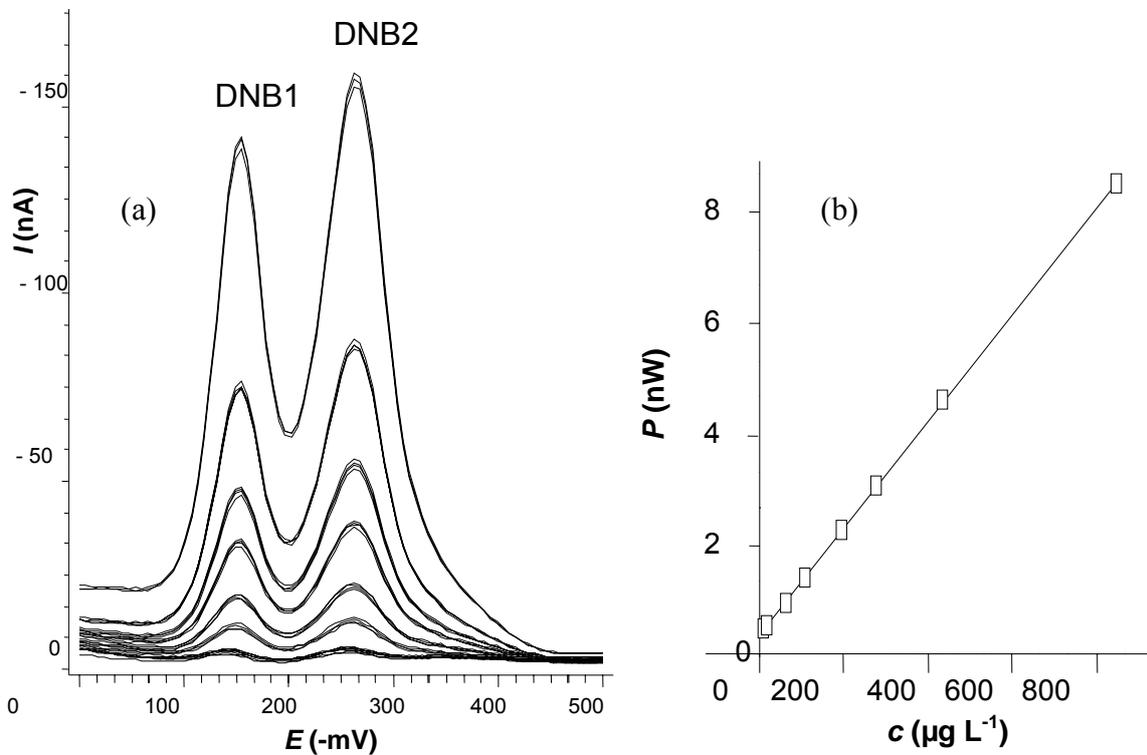


**Abb. 26:** Voltammogramme der Mononitrotoluole ( $c = 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Acetatpuffer: 0,1 M, pH: 4,5, Entlüftungszeit: 6 min)

Bei den Mononitroaromaten tritt ein Reduktionspeak auf. Bei den Toluolen ändert sich das Reduktionspotential von einem Isomer zum andern.

### 3 Experimentelles

Auch bei den Dinitroverbindungen tritt jeweils ein Reduktionspeak pro Nitrogruppe auf. Als Beispiel wird das Voltammogramm für 1,3-DNB in Abb. 27 dargestellt.



**Abb. 27:** Bestimmung von 1,3-DNB in Acetatpuffer (a) und Kalibriergerade für DNB 1 bei  $-149$  mV (b)

Auch hier sind die Reduktionspotentiale für verschiedene Substitutionsmuster unterschiedlich (Tab. 6).

Bei den Trinitroverbindungen gibt es jeweils drei Reduktionspeaks. Trinitrotoluol, -benzol und -phenol verhalten sich sehr ähnlich. Bei allen treten drei Reduktionspeaks auf. Bei diesen Substanzen ist die Empfindlichkeit im Falle der Peaks bei  $-300$  mV am größten. Ein Voltammogramm von TNT wird als Beispiel in Abb. 28 dargestellt.

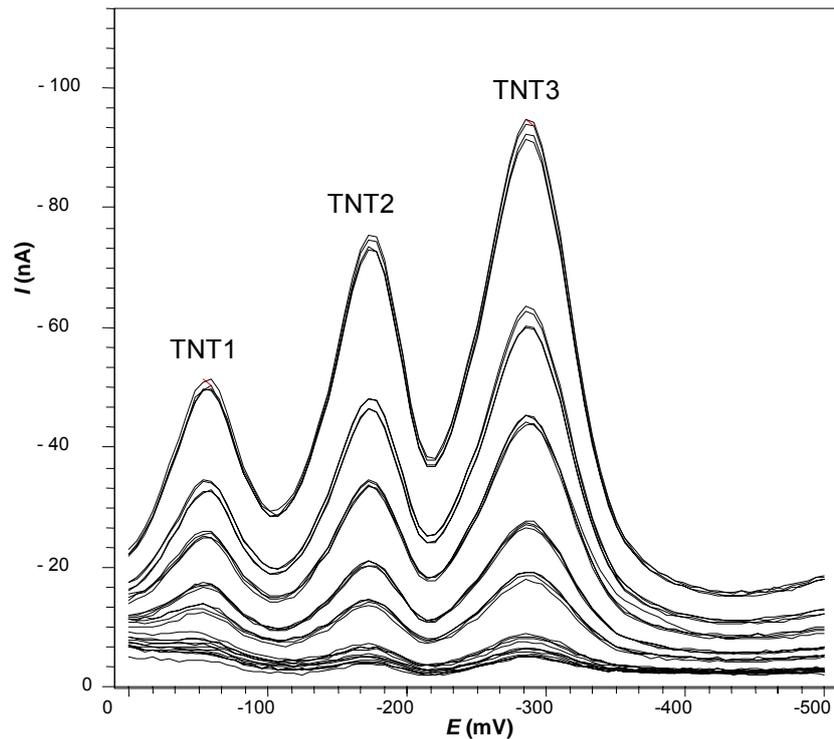


Abb. 28: Voltammogramm von 2,4,6-TNT (pH: 4,5, 0,01 M Acetatpuffer, Entlüftungszeit: 5 min)

### 3.1.1.3.1 Nitramine

Die beiden Nitraminsprengstoffe Hexogen und Oktogen haben eine deutlich geringere Redoxaktivität als die Nitroaromaten. Ihre Reduktion erfolgt bei deutlich negativeren Potentialen als bei den Nitroaromaten. In Abb. 29 ist für Hexogen ein Voltammogramm wiedergegeben (Messbedingungen gemäß Tab. 5).

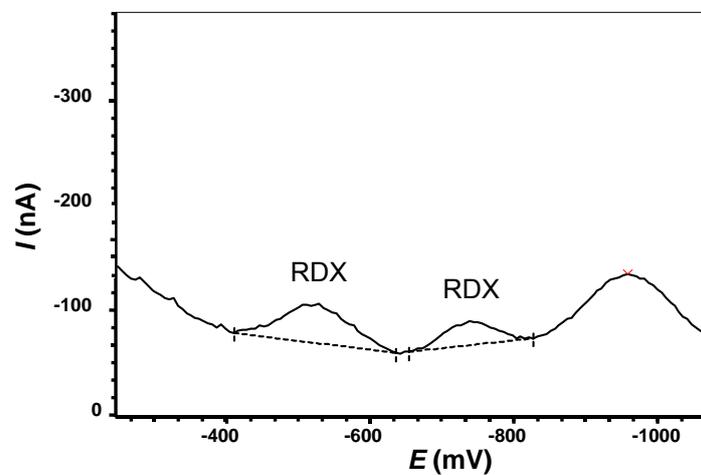


Abb. 29: SQU-Voltammogramm von RDX ( $c = 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

### 3 Experimentelles

Um eine störungsfreie Bestimmung zu ermöglichen, wurden die Peaks bei 600 und 800 mV verwendet. Zur Optimierung wurde ihre Abhängigkeit vom pH untersucht (siehe Abb. 30) mithilfe von Britton-Robinson-Pufferlösungen untersucht.

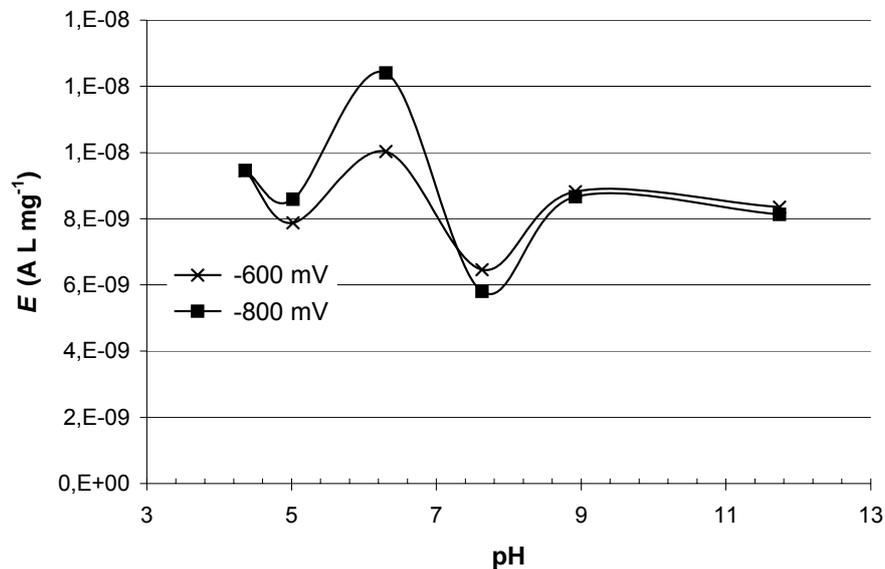


Abb. 30: Optimierung des pH-Wertes für Hexogen

Die Britton-Robinson-Puffer wurden durch die Mischung der Lösungen (A) mit 0,08 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,04 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,04 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und (B) mit 0,04 M NaOH hergestellt. Aus den Ergebnissen bei einer Variation des pH von 4-12 wird deutlich, dass sich auch beim für Nitroaromaten günstigen pH von 4,5 durchaus befriedigende Ergebnisse für Hexogen erreichen lassen. Ähnlich verhält es sich für Oktogen. Daher können die beiden Nitramine auch im Acetatpuffer bestimmt werden.

#### 3.1.2 Optimierung der voltammetrischen Parameter

Um Spuren von STV mit einer guten Messstabilität bestimmen zu können, müssen die voltammetrischen Parameter sorgfältig optimiert werden. Auch sollte darauf geachtet werden, dass bei wechselnder Matrix zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können. Die zu optimierenden Parameter umfassen die Entlüftungszeit, die Pufferzusätze, die Tropfengröße und die voltammetrischen Parameter Amplitude, Pulszeit und Vorschubgeschwindigkeit.

### 3.1.2.1 Berechnung der Nachweisgrenze

Bei der Einstellung einer guten Messempfindlichkeit an den Geräten wird auch bei Blindproben ein von 0 verschiedenes Signal, der Blindwert, erhalten [157]. Er ist auch eine Zufallsgröße mit einem Mittelwert  $\mu_B$  und einer Standardabweichung  $\sigma_B$ . Um einen Stoff mit hinreichender Sicherheit nachweisen zu können, muss die Differenz zwischen dem Analysensignal und dem Mittelwert des Blindwertes  $\mu_B$  um ein Vielfaches  $k$  der Standardabweichung  $\sigma_B$  des Blindwertes betragen. Die Größe  $k$  ist dabei mit Rücksicht auf die geforderte statistische Sicherheit zu wählen. Nach dem  $3\sigma$ -Kriterium [158] ist die Nachweisgrenze die Konzentration, für die der Messwert  $x$  mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,7 % ( $k = 3$ ) eine von Null verschiedene wahre Konzentration anzeigt und:

$$\text{NWG} = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_B \cdot E^{-1} \quad \text{Gl. 12}$$

$E$  ist die Empfindlichkeit. Die Nachweisgrenze (NWG) ist ein wichtiges Charakteristikum für die Leistungsfähigkeit eines Analysenverfahrens. Für die voltammetrischen Messungen wurde als  $\sigma_B$  die Standardabweichung des kleinsten erfassbaren Peaks genommen, da die Voltammogramme von Messung zu Messung parallele Verschiebungen aufwiesen.

### 3.1.2.2 Entlüftungszeit

Die Entlüftungszeit ist von großer Bedeutung bei der Vorbereitung der Analyse. Aufgrund des Restsauerstoffgehaltes wird die Reduktion des Analyten durch den Reduktionsstrom der Sauerstoffreduktion überlagert. Daher muss vor Analysenbeginn der Sauerstoff durch hinreichend langes Spülen mit Stickstoff entfernt werden. Da es sich hier unter Umständen um den zeitbestimmenden Schritt der gesamten Analyse handelt, muss die Spülzeit sorgfältig optimiert werden. Bei zu langen Spülzeiten besteht andererseits ein Risiko, dass flüchtige Analyten wie z. B. Mono- oder Dinitrotoluole mit dem Stickstoff entfernt werden [74].

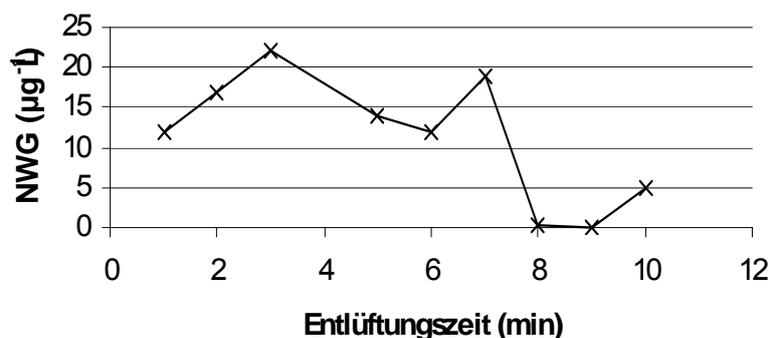


Abb. 31: Optimierung der Entlüftungszeit bei der Bestimmung von 2,4,6-TNT (3. Peak: -300 mV)

### 3 Experimentelles

Für TNT stellte sich, wie in Abb. 31 dargestellt, eine Entlüftungszeit von 8 min als optimal heraus.

#### 3.1.2.3 Pufferzusatz

Da die Reduktion von Nitroaromaten und Nitraminen stark pH-abhängig ist, musste der pH optimiert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeiten und Puffereigenschaften der Proben muss außerdem eine Optimierung der Puffermenge durchgeführt werden.

##### 3.1.2.3.1 pH-Wert

Zunächst wurde das Reduktionsverhalten der STV bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Als Vertreter der Nitroaromaten wurde das TNT und als Vertreter der Nitramine das Hexogen gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 32 dargestellt.

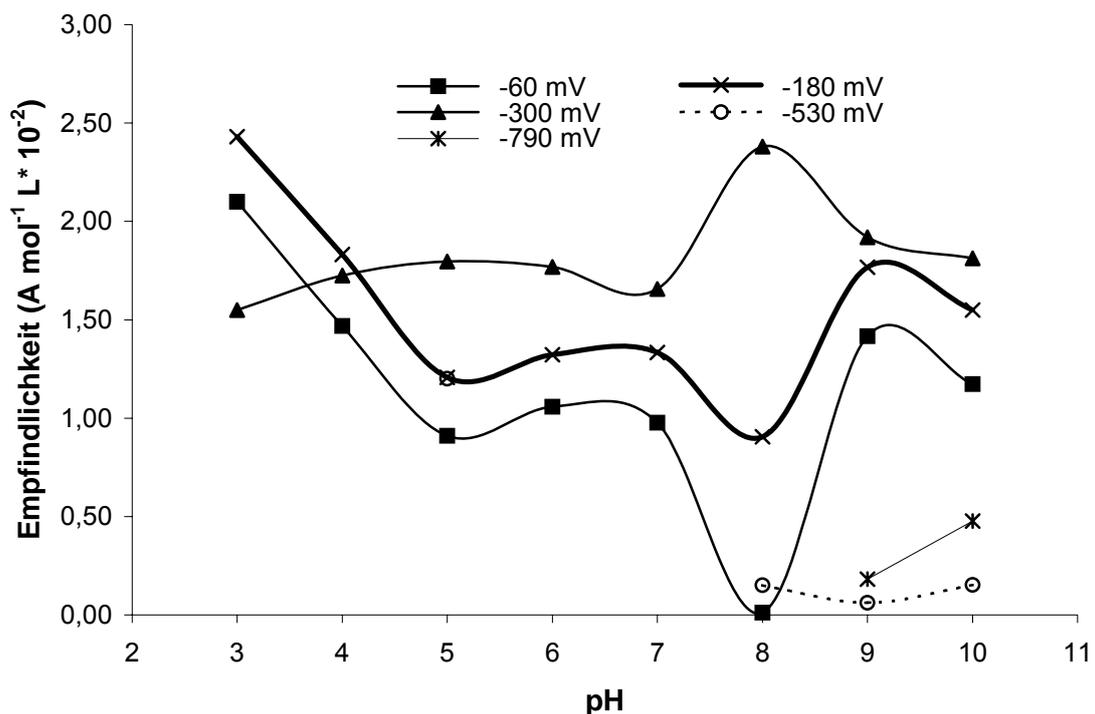
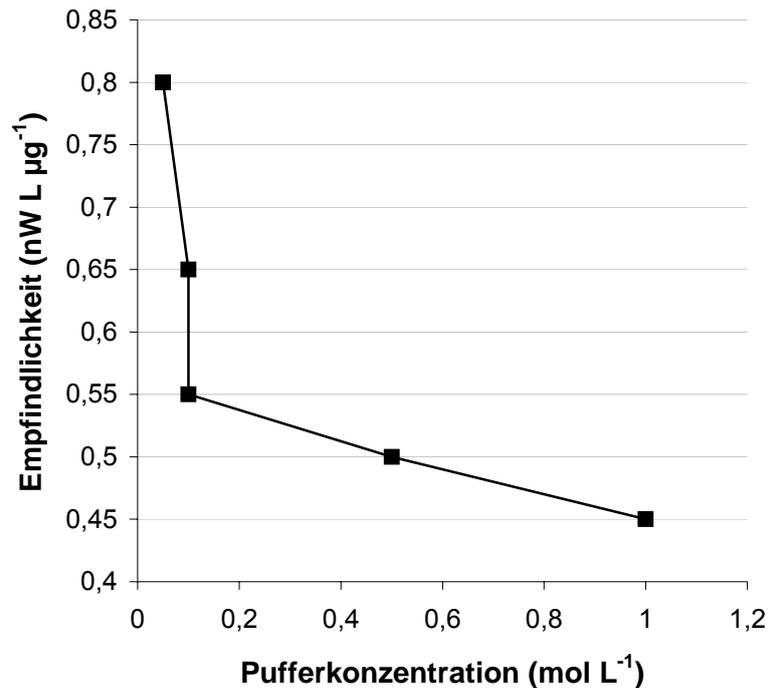


Abb. 32: Optimierung des pH-Wertes bei der Bestimmung von TNT in Britton-Robinson-Puffer (0,1 M)

Für Mono- und Dinitrotoluole stellte sich ein pH von 4,5 als optimal heraus. Besonders interessant ist es, dass in beiden Fällen die drei Peaks bei -60, -240 und -300 mV liegen.

### 3.1.2.3.2 Pufferkonzentration

Die in den Proben anwesenden Begleitstoffe, wie z.B. Huminstoffe bei natürlichen Wässern, oder Unterschiede in der Leitfähigkeit können die Reduktionsbedingungen und somit die Potentiallagen und die Signalhöhen stark beeinflussen. Um diesen Einfluss zu minimieren, wurde untersucht, ab welcher Pufferkonzentration keine erhebliche Verbesserung der Empfindlichkeit mehr erreicht wird.



**Abb. 33:** Einfluss der Pufferkonzentration auf die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von TNT

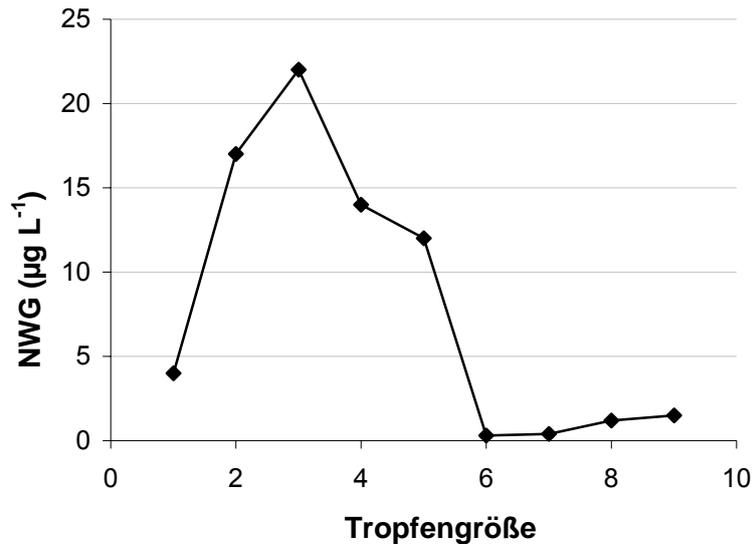
Die zusetzbare Puffermenge wird letztendlich durch die Löslichkeit der Pufferchemikalien (z. B. Natriumacetat) bestimmt. Der Puffer sollte möglichst konzentriert sein, um nur ein geringes Volumen zusetzen zu müssen und damit die Probe nicht unnötig zu verdünnen. Die Optimierung der zugesetzten Menge ist in Abb. 33 wiedergegeben. Es stellten sich im Fall von TNT 0,1 M an Acetatpuffer als optimal heraus. Dazu musste eine 1,1 M Pufferlösung dem zehnfachen Probenvolumen zugegeben werden.

### 3.1.2.4 Tropfengröße

Die Elektrodenfläche und damit die Tropfengröße hat einen großen Einfluss auf den Diffusionsgrenzstrom (siehe Gl. 4). Da der Diffusionsgrenzstrom mit der Elektrodenfläche zunimmt, sollte die Tropfengröße möglichst groß gewählt werden.

### 3 Experimentelles

---



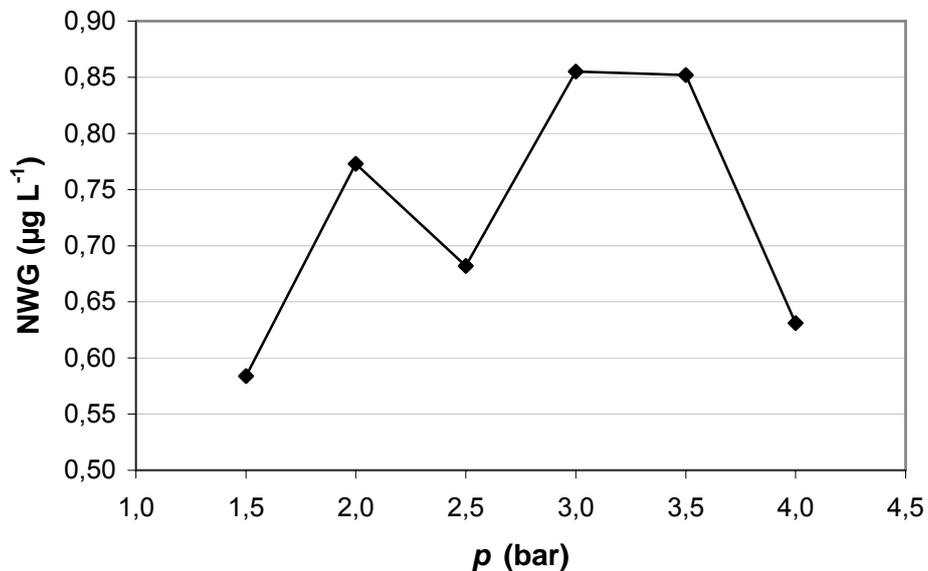
**Abb. 34:** Optimierung der Tropfengröße bei der Bestimmung von 2,4,6-TNT (Peak bei -300 mV, 0,1 M Acetatpuffer)

Beim verwendeten Gerät konnte die Tropfengröße in neun Schritten von 0,15 mm<sup>2</sup> bis zu 0,60 mm<sup>2</sup> variiert werden. Bei der Optimierung der Tropfengröße wurden die anderen voltammetrischen Messbedingungen konstant gehalten. Die Nachweisgrenze war optimal bei der Tropfengröße 6 (Abb. 34). Diese Einstellung wurde bei den weiteren Messungen verwendet.

#### 3.1.2.5 Vordruck

Bei den meisten Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurden jeweils 10 mL Probe verwendet und 2 mL Acetatpuffer (pH = 4,5) zugesetzt. Vor Beginn der Messung wurde die Probe zur Entlüftung 300 s lang mit Stickstoff durchströmt. Es stellte sich heraus, dass der Stickstoffdruck einen Einfluss auf die Messergebnisse hat. Dies ist verständlich, da die Größe des Hg-Tropfens über den gleichen Anschluss, über den die Entlüftung stattfindet, pneumatisch gesteuert wird. Entscheidend für die Tropfengröße ist der Moment, in dem die Stickstoffspülung beendet wird, da der Stickstoffdruck von der Membran nur mit einer geringen Verzögerung heruntergeregelt wird und so kurzzeitig ein höherer Druck auf den Hg-Vorratsbehälter wirkt, was zu einem größeren Tropfen führen kann. Die Tropfenoberfläche ist nach der Ilkovic-Gleichung proportional zum Stromfluss und sollte deswegen konstant gehalten werden, um die Messung nicht zu verfälschen. Um den Einfluss des Stickstoffvordrucks auf die Nachweisgrenze zu bestimmen, wurde bei fünf verschiedenen

Drücken eine Kalibrationsgerade für TNT erstellt. Für jeden Punkt wurde eine zehnfache Messung durchgeführt. Die Nachweisgrenze wurde dann jeweils nach dem  $3\sigma$ -Kriterium (Gl. 12) berechnet. Dazu wurde die Standardabweichung für den untersten erfassbaren Wert als Standardabweichung des Blindwertes gleichgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 35 wiedergegeben.

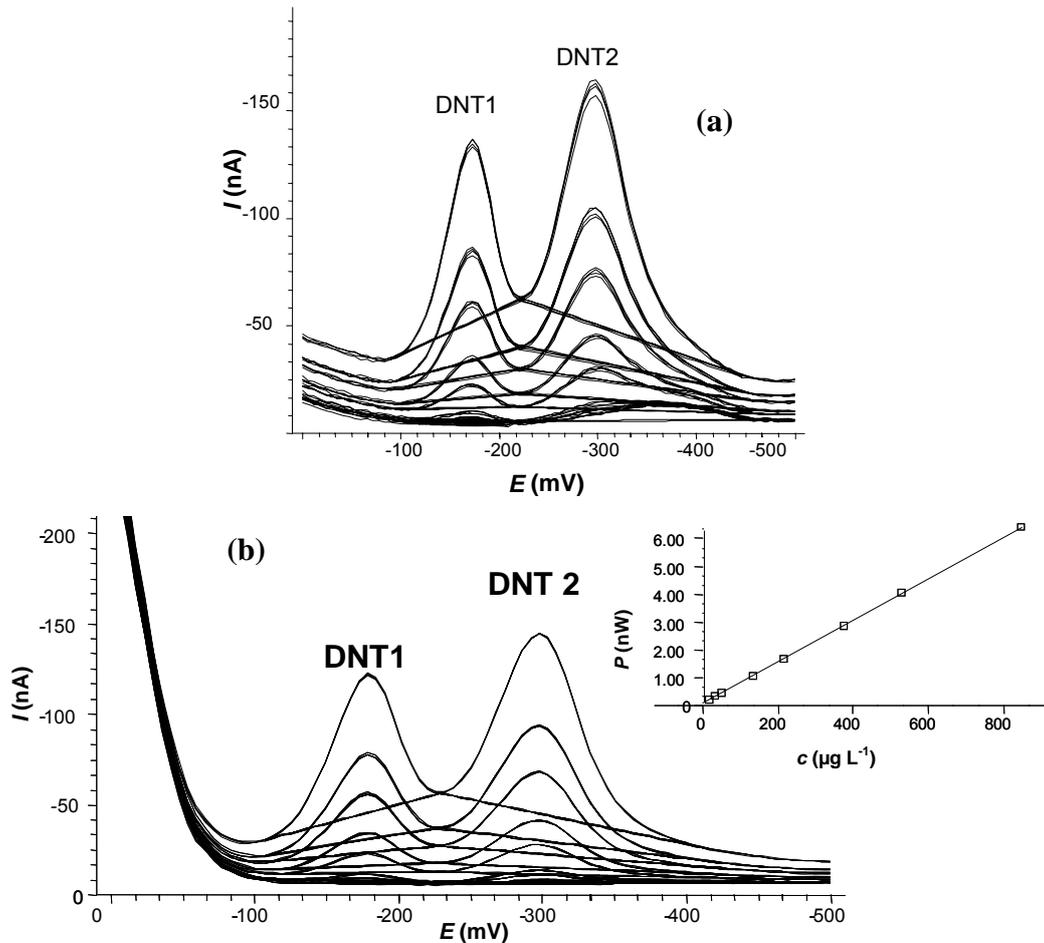


**Abb. 35:** Einfluss des  $\text{N}_2$ -Vordrucks auf die Nachweisgrenze für TNT

Da ein Vordruck von 1,5 bar wegen der Einstellbarkeit des Manometers nicht ausreichend stabil und auch bei 4,0 bar die Langzeitstabilität nicht gesichert ist, wurde der Druck von 2,5 bar als optimal betrachtet. Alle folgenden Messungen wurden deshalb bei diesem Druck durchgeführt.

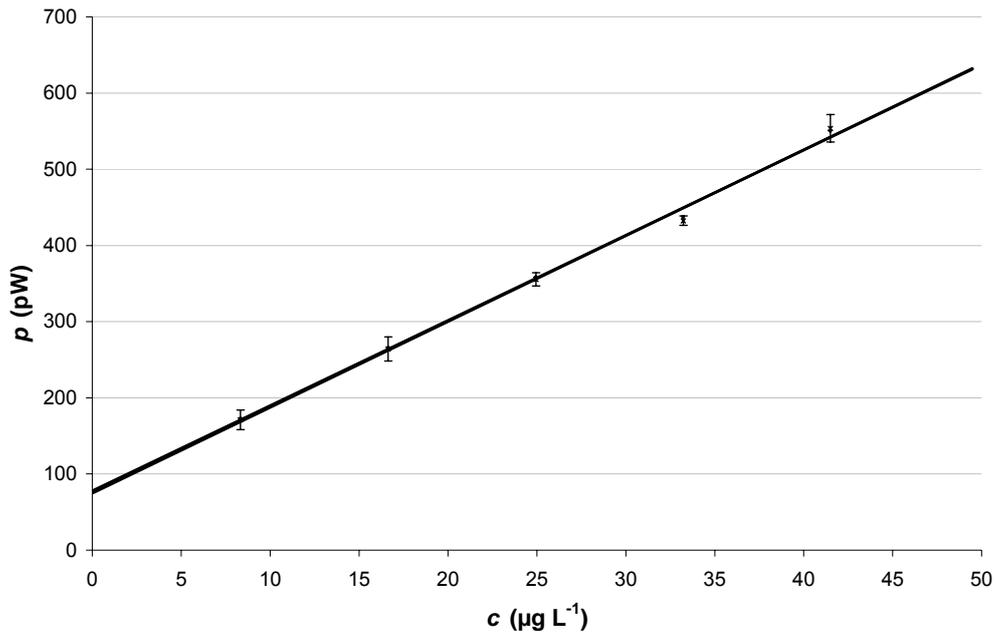
Durch den Einbau eines zusätzlichen Druckminderers konnte eine Verbesserung der Präzision erreicht werden. Die Ergebnisse werden in Abb. 36 wiedergegeben. Obwohl im ersten Fall ein Puffervolumen vorgesehen wird, sind die stärkeren Schwankungen der Signale in Abb. 36a zu erkennen, während die Kurven in Abb. 36 b, die unter Einsatz eines zusätzlichen Druckminderers erhalten wurden, praktisch deckungsgleich sind.

### 3 Experimentelles



**Abb. 36:** (a) Kalibration von 2,4-Dinitrotoluol im Bereich von  $20\text{-}900\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (5 Wiederholungen) (a) über ein Puffergefäß und (b) beim Einsatz eines zusätzlichen Druckminderers (5 Wiederholungen)

Die Computrace Software erlaubt es, Kalibrierfunktionen abzuspeichern und zu beliebigen Zeitpunkten zu verwenden. Dieses ist jedoch nur nutzbar, wenn eine ausreichende Signalstabilität gewährleistet ist. Insbesondere Druckschwankungen verursachen Schwankungen in den Messwerten und eine regelmäßige Kalibration ist erforderlich. Nach Einführung des zusätzlichen Druckminderers konnten diese Schwankungen eliminiert werden. Es wurde die Langzeitstabilität im Falle der Kalibration für Pikrinsäure über einen Zeitraum von zwei Wochen untersucht. Dabei wurde täglich eine Kalibration durchgeführt. Über den gesamten Zeitraum wurde in der Steigung und im Achsenabschnitt lediglich eine Standardabweichung von 3 % beobachtet. Zwei der an aufeinanderfolgenden Tagen ermittelten Kalibriergeraden werden in Abb. 37 wiedergegeben.



**Abb. 37:** Untersuchung zur Konstanz der Kalibration von Pikrinsäure (Peak 3: -339 mV; Acetatpuffer: 0,2 M; pH: 4,5)

Parallel zur täglichen Aufnahme der Kalibrierkurve wurde täglich eine frisch angesetzte Probe mit einer Konzentration von  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  mit der ersten Kurve untersucht. Es stellte sich heraus, dass die hier erhaltenen Ergebnisse immer bei  $19,5 \pm 1,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  lagen.

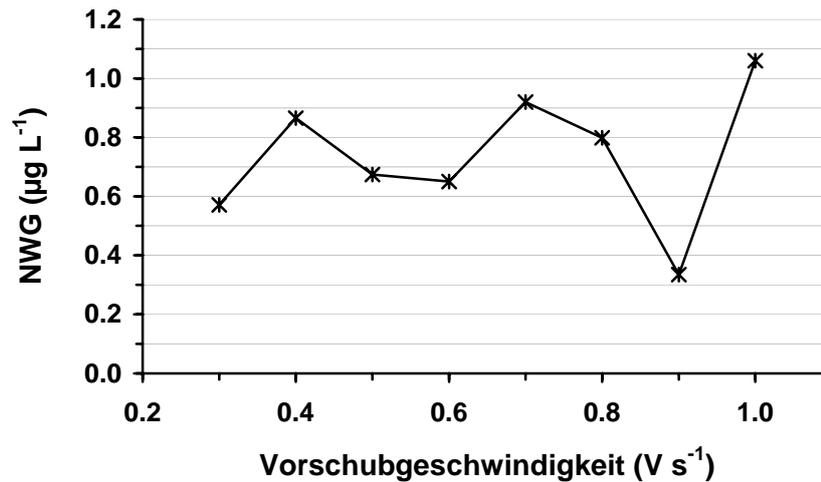
Trotz dieser guten Ergebnisse wurde es als notwendig angesehen, täglich zu recalibrieren. Wegen der hohen Konstanz können aber alte Kalibrationen immer für eine erste Schnellbestimmung genutzt werden, sodass man dann auf eine Kalibrierung mit allen damit verbundenen Operationen wie z. B. dem Umfüllen und Reinigen des Dosimaten verzichten kann.

### 3.1.2.6 Vorschubgeschwindigkeit

Die Empfindlichkeit voltammetrischer Messungen wird auch durch die Vorschubgeschwindigkeit der Spannung beeinflusst. Besonders schnell ablaufende Redoxprozesse können so besser ablaufen, da eine Reversibilität der Reaktion infolge des schnellen Anstiegs der Spannung nicht gegeben ist. Neben einem Gewinn an Empfindlichkeit wird außerdem die Analysenzeit verkürzt. Daher wurde die Vorschubgeschwindigkeit im Bereich von  $0,2$  bis  $1,0 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  optimiert. Alle anderen Parameter wurden dabei konstant belassen.

### 3 Experimentelles

---



**Abb. 38:** Optimierung der Vorschubgeschwindigkeit bei der Bestimmung von TNT (Acetatpuffer: 0,1 M; pH: 4,5; Tropfengröße: 6; Vordruck: 2,5 bar)

Aus den in Abb. 38 wiedergegebenen Ergebnissen geht hervor, dass bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,9 V \cdot s^{-1}$  das höchste Nachweisvermögen erreicht wird.

#### 3.1.2.7 Peaklagen und Nachweisgrenzen

Ziel der folgenden Arbeiten war die Ermittlung der Reduktionspotentiale für die einzelnen STV. Dieses geschah bei den vorher optimierten Bedingungen. In Tab. 6 sind die Lagen der Reduktionspeaks sowie die Nachweisgrenzen für die empfindlichsten Peaks der verschiedenen STV im Falle von destilliertem Wasser unter Zusatz von Acetatpuffer aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass für die meisten Nitroaromaten die analytisch nutzbaren Reduktionspeaks im Potentialbereich von -60 bis -350 mV liegen.

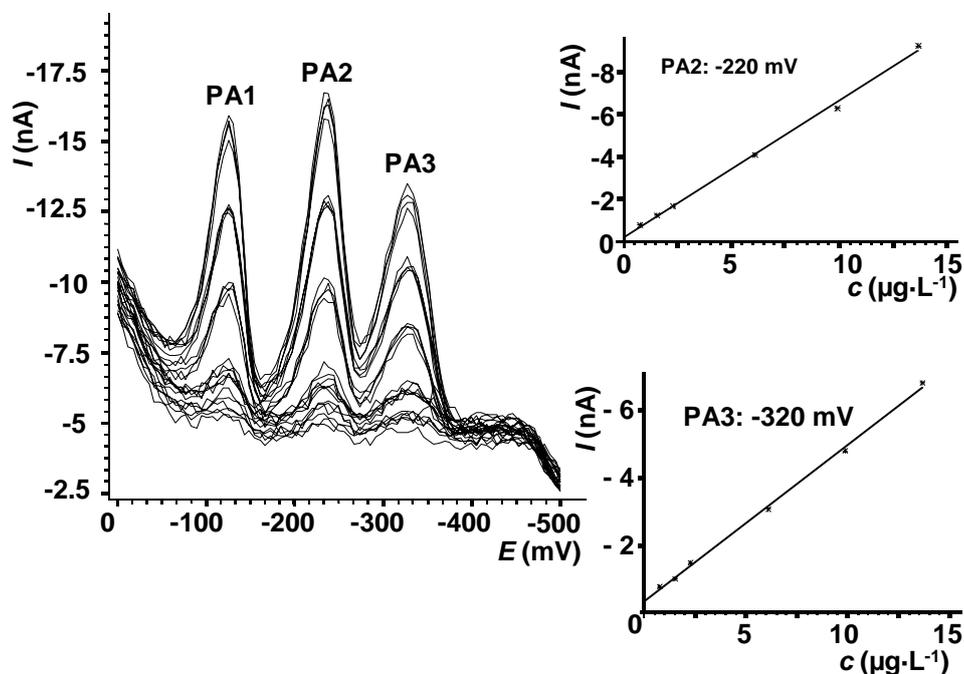
**Tab. 6:** Reduktionspotentiale für STV in 0,1 M Acetatpuffer. Die für die Bestimmung der NWG verwendeten Peaks sind mit einem\* versehen.

Substanz	Peak 1 (-mV)	Peak 2 (-mV)	Peak 3 (-mV)	NWG ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
2,4,6-TNT	60	180	298*	0,3
1,3,5-TNB	55	155	256*	1,2
2,4- DNT	167	292*		1,2
2,6-DNT	190	321*		2
3,4-DNT	107	339*		3
3,5-DNT	149	262*		10
1,3-DNB	149	262*		1,5
2-A-4,6-DNT	202*	309		1,3
4-A-2,6-DNT	190*	321		1,8
2-A-5NT	393			3
4-A-3-NT	380			2
4-NA	390			4
2,6-DNA	196	363		3
2-NT	338			6
3-NT	286			10
4-NT	238*			8
NB	298			18
Hexyl	47	232*	339	1,5
RDX	101	286*		15
HMX	101	286	452	24
PS	131	244	339	0,2
2,4,6-TNBS	65	161	238*	0,8
2,4-DNBS	140	238*		0,6
3,5-DNBS	140	250*		3

### 3 Experimentelles

#### 3.1.2.8 Einfluss der Matrix auf die Nachweisgrenzen

Da im Laufe des Projektes die Adsorptionsuntersuchungen mit Leitungswasser und mit natürlichen Wässern durchgeführt werden sollten, musste der Einfluss der Zusammensetzung der Wässer auf die analytischen Möglichkeiten der Voltammetrie untersucht werden. Ziel war es festzustellen, ob es Interferenzen bei den Bestimmungspotentialen gibt und die Pufferzusätze ausreichen, um bei matrixhaltigen Proben noch ein ausreichendes Nachweisvermögen zu erhalten. Vor den Adsorptionsuntersuchungen wurde zunächst die Bestimmung der STV in Leitungswasser untersucht. Als Beispiel ist die Bestimmung von Pikrinsäure in Abb. 39 dargestellt. Hier stellt sich im Spurenbereich heraus, dass die Ionen des Leitungswassers die Signale nicht beeinträchtigen.



**Abb. 39:** Voltametrische Bestimmung von Pikrinsäure in Leitungswasser (Acetatpuffer: 0,1 M, pH: 4,5, Vorschubgeschwindigkeit  $0,9 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Da die meisten Fließversuche in Leitungswasser durchgeführt wurden, sind im Folgenden auch die Nachweisgrenzen in Leitungswasser ermittelt worden. Die Zusammensetzung des Leitungswassers ist in Tab. 18 wiedergegeben. Die erhaltenen Nachweisgrenzen liegen bis auf die für die Nitramine Hexogen und Oktogen im Bereich von  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  oder sogar darunter (siehe Tab. 7). Die Nachweisgrenzen der Nitramine liegen jedoch auch im Bereich derer der HPLC.

Tab. 7: Nachweisgrenzen für einige STV in Leitungswasser

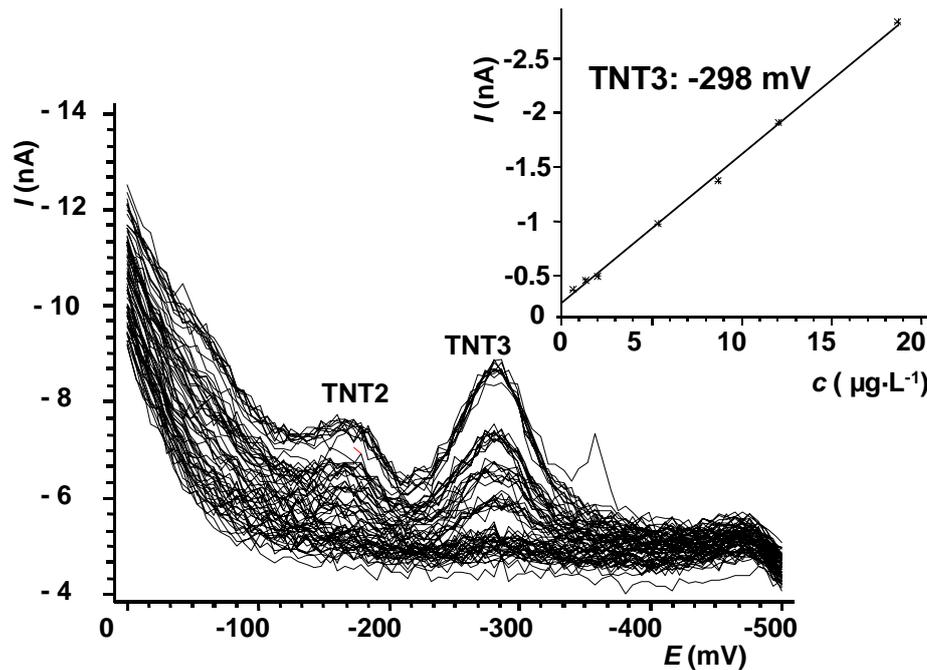
Substanz	NWG ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Substanz	NWG ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2,4,6-TNT	0,3	Hexyl	1,5
PS	0,2	1,3,5-TNB	1,2
2,4-DNT	1,2	2-A-4,6-DNT	1,3
RDX	15	2,6-DNT	2,0
HMX	24	2,4,6-TNBS	0,8
4-NT	8	2,4-DNBS	0,6

Ein wesentlicher Aspekt ist die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse bei destilliertem Wasser und bei Leitungswasser. Daher wurden Proben mit einer Konzentration von  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  jeweils in Leitungswasser und in destilliertem Wasser angesetzt. Die Ergebnisse der voltammetrischen Analyse sind in Tab. 8 wiedergegeben. Durch den Pufferzusatz konnte erreicht werden, dass die Abweichungen der Analysedaten unterhalb von 10 % blieben.

Tab. 8: Bestimmung einiger STV in Proben, die mit destilliertem Wasser und mit Leitungswasser angesetzt sind.

Substanz	zugesetzte Konzentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Destilliertes Wasser ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Leitungswasser ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2,4,6-TNT	50	48	53
2,4-DNT	50	47	48
PS	50	49	50
RDX	50	53	55

Um die Matrixeffekte von Oberflächenwässern zu erkunden, wurde eine Flusswasserprobe aus der Hamburger Alster verwendet. In Abb. 40 sind die Voltammogramme und die dazugehörige Kalibrationskurve aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Signale für den Reduktionspeak bei  $-298 \text{ mV}$  bis in den unteren  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich sicher detektiert werden können.



**Abb. 40:** Kalibrierkurve für TNT-Kalibration in einer Flusswasserprobe (20 mL, 2 mL Acetatpuffer 1 M, die Basislinien sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass bei der "Square-Wave"-Voltammetrie die Empfindlichkeit wesentlich besser ist als bei der Differenz-Puls-Polarographie. Außerdem ist die Messgeschwindigkeit höher. So kann eine Probe unter Durchführung einer Kalibrierung mit synthetischen Standardproben und einer 5-fachen Bestimmung bereits innerhalb von 6 Minuten analysiert werden.

#### 3.1.3 Voltammetrische Simultanbestimmung von STV

Ein wesentlicher Nachteil der Voltammetrie gegenüber den chromatographischen Methoden ist ihre mangelnde Fähigkeit, in Multikomponentengemischen die STV nebeneinander zu bestimmen. Dieses ist nur möglich bei ausreichenden Unterschieden in den Peaklagen, was bei komplexen Sprengstoffgemischen aber nicht gegeben ist.

##### 3.1.3.1 Simultane Bestimmung von Sprengstoffen

Da die Lagen der Reduktionspeaks sich zum Teil ausreichend voneinander unterscheiden, können auch einzelne STV nebeneinander bestimmt werden. Zunächst wurden STV ausgewählt, für die die Signale keine bzw. nur eine geringe Überlappung aufweisen.

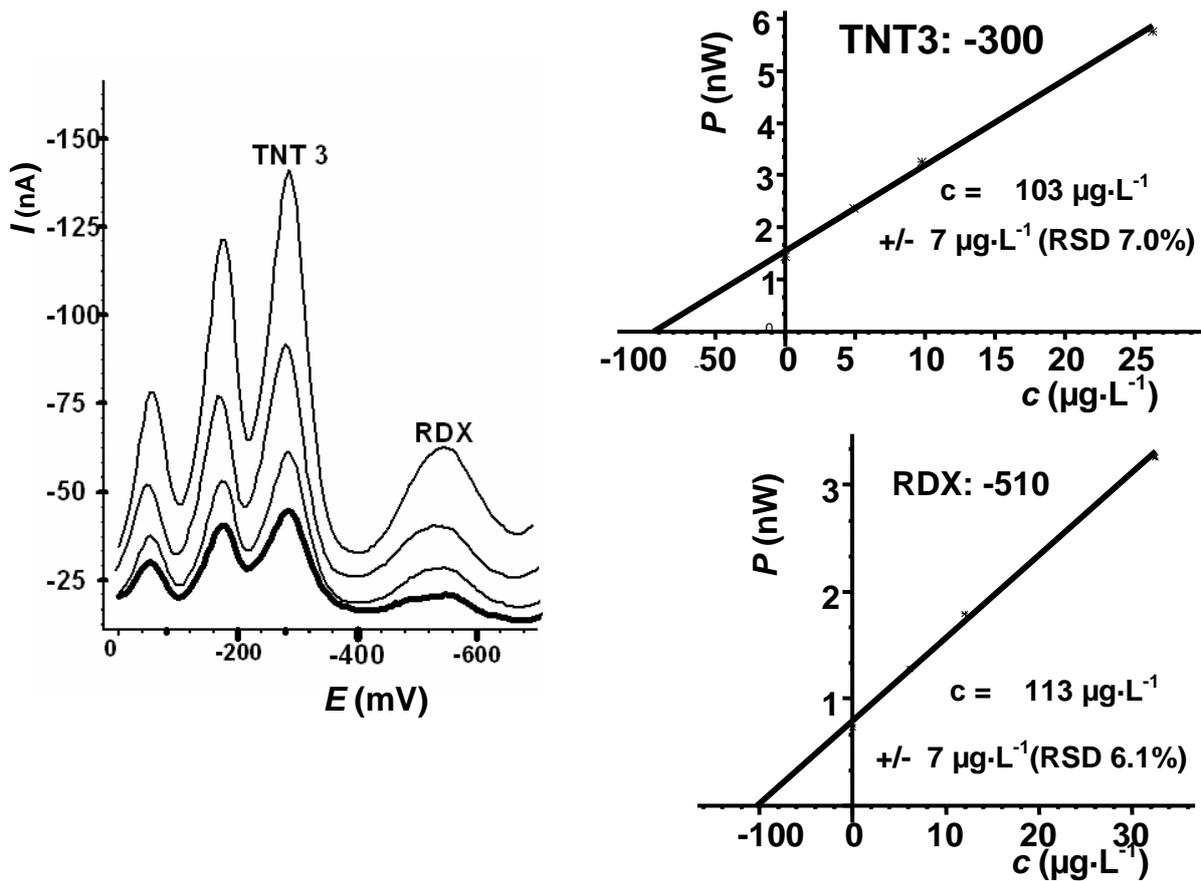


Abb. 41: Simultane Bestimmung von 2,4,6-TNT und RDX

Im Falle der zwei Leitsubstanzen bei Sprengstoffbelastungen, nämlich TNT und Hexogen, wurde überprüft, ob Simultanbestimmungen möglich sind. Es stellte sich heraus, dass die Ergebnisse von simultanen und sequenziellen Bestimmungen gut übereinstimmen. Jedoch treten bei stärkeren Konzentrationsdifferenzen größere Überlagerungen und damit systematische Fehler auf. Somit konnte diese Methode im Folgenden nur für eine schnelle Bestimmung des Durchbruches bei Gemischen verwendet werden und eine genauere Analyse muss mittels der HPLC geschehen. Es bleibt für die vorliegende Arbeit aber wichtig, schnell die Endpunkte bei Durchflussversuchen zu erkennen. Dieses ist bei den Analysenzeiten der HPLC nicht immer möglich gewesen.

### 3.1.4 Einsatz weiterer Elektrodentypen

Die "Square-Wave"-Voltammetrie ist eine geeignete Methode, um Sprengstoffe z. B. bei Filterdurchbrüchen zu detektieren. In diesem Falle ist die Quecksilbertropfelektrode aufgrund ihrer Größe sowie aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften nicht geeignet. Hier müssen Festelektroden, wie etwa konventionelle Festelektroden aus Glaskohlenstoff oder Metallen

### 3 Experimentelles

verwendet werden. Hiermit können auch kleine Sensorbauformen realisiert werden. Aufgrund der Kontamination durch STV und ihrer elektrochemischen Reaktionsprodukte (z. B. Lackbildung) ist die Standzeit und Stabilität solcher Vorrichtungen aber sehr eingeschränkt. Hier bieten sich Sensoren an, die kostengünstig sind und als Einwegsensoren genutzt werden können. Ein derartiger Sensor ist im Arbeitskreis von Herrn Prof. Terfort entwickelt worden. Hierbei handelt es sich um eine vollständige Dreielektrodenanordnung auf einem Chip. Dieser besteht aus einer Mikroelektrode mit interdigitierenden Kämmen aus Gold [159] (Abb. 42).

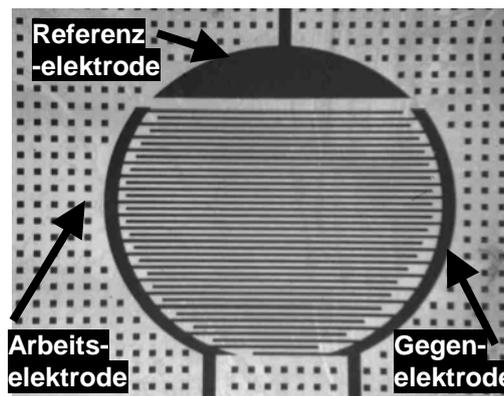


Abb. 42: Chipelektrode mit interdigitierenden Kämmen und Ag/AgCl-Referenzelektrode

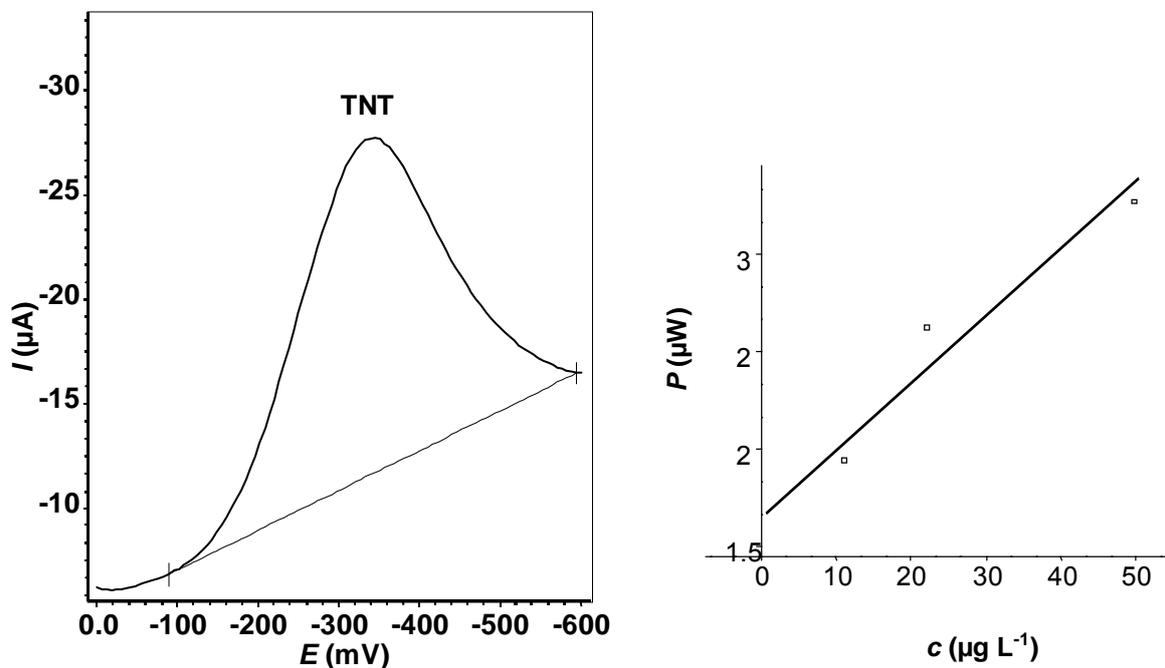


Abb. 43: Reduktionssignal für TNT bei einer Chipelektrode (Abb. 42) (Acetatpuffer: 0,1 M, pH: 4,5; KCl-Lösung: 1 M).

Mit diesem Sensor konnte TNT bis im Bereich von  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  detektiert werden (Abb. 43). Leider war die Stabilität dieses Sensors nicht ausreichend, und aufgrund von Memoryeffekten stellten sich sehr rasch Sättigungseffekte ein.

### 3.1.5 Bestimmung von STV mittels HPLC

Gemische von STV müssen in den meisten Fällen mittels HPLC bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden Analysen mittels HPLC in Anlehnung an die EPA-Norm 8330 [67] und die DIN-Norm 38407-21 [57] durchgeführt. Hierzu stand ein HPLC-System mit einem Autosampler, einem thermostatisierbaren Säulenschrank und einem UV- sowie einem UV-Array-Detektor zur Verfügung. Die Eluenten wurden zunächst durch einen Entgaser geleitet. Im Pumpenmodul tritt eine hochdruckseitige Mischung der Eluenten auf. In den meisten Fällen wurde eine 20-mL-Probenschleife verwendet. Als Standardeluent wurde ein Gemisch aus Methanol und 0,01 M Phosphatpuffer bei pH 3 gewählt. Der Eluent wurde zuvor im Ultraschallbad entgast. Für die Erstellung der Analysenvorschrift wurde zunächst der UV-Array-Detektor benutzt. Er kam auch zum Einsatz für Messungen in niedrigen Konzentrationsbereichen, wenn die jeweiligen optimalen Detektionswellenlängen genutzt werden mussten, sowie bei der Untersuchung von Rohwässern. Die Ansteuerung und Datenverarbeitung des Systems erfolgte über die Chromatographie-Software Beckmann Gold Nouveau.

#### 3.1.5.1.1 Probenvorbereitung

Um den Injektionspeak klein zu halten, wurden die Kalibrierstandards in einem 1:1-Gemisch von Wasser und Methanol angesetzt. Für die wässrigen Proben, die bei den Adsorptionsversuchen mit RGS-Polymeren anfallen, ist keine weitere Probenvorbereitung notwendig, da durch die RGS-Kartusche bereits für eine ausreichende Filtration gesorgt wird. Lediglich bei den natürlichen Wässern aus Elsnig und bei den anderen Oberflächenwässern musste das Rohwasser durch Spritzenfilter filtriert werden, um eine Störung der Säule durch Partikel zu vermeiden.

#### 3.1.5.2 Entwicklung einer Vorschrift zur Bestimmung von STV

Für die Durchführung der Adsorptionsuntersuchungen war es notwendig, Vorschriften zu entwickeln, mit denen ein ausreichendes Nachweisvermögen und eine gute Trennung der

### **3 Experimentelles**

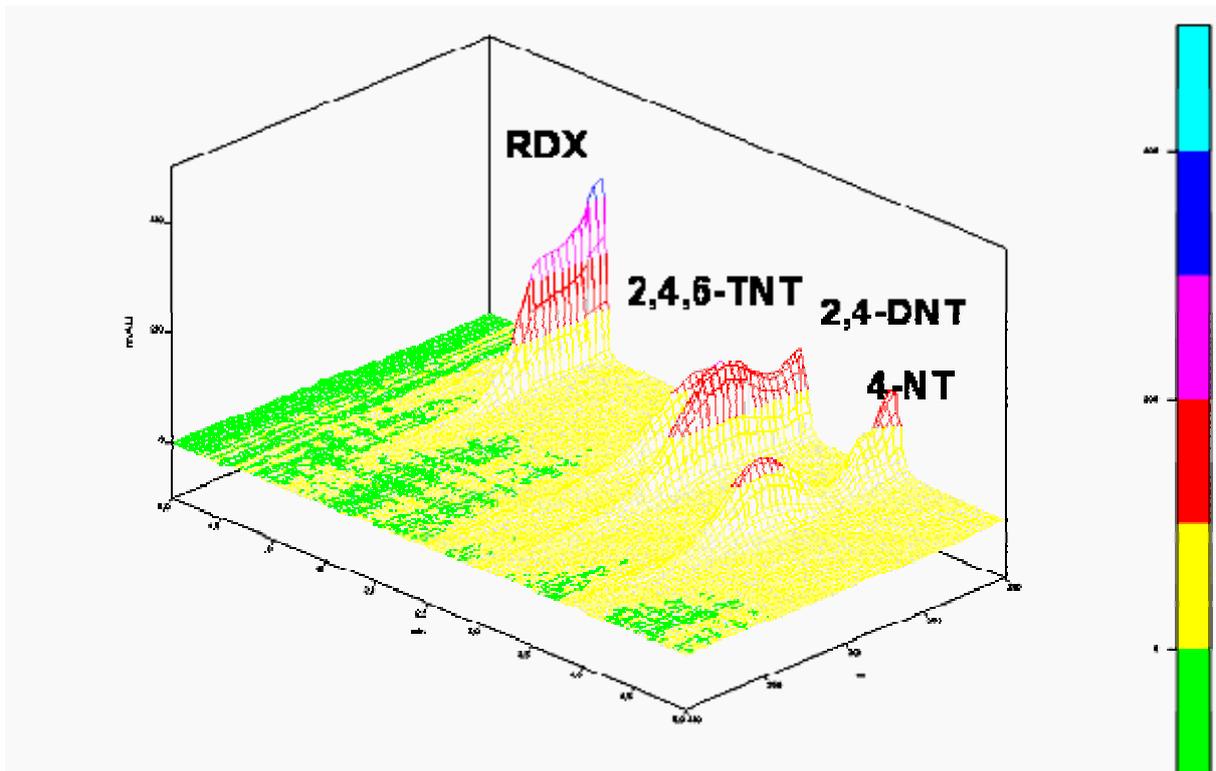
---

eingesetzten Substanzen erhalten werden. Aufgrund der Vielzahl der Proben ist die Analysenzeit ein wichtiger Faktor. Bei Adsorptionsversuchen mit Einzelsubstanzen oder mit wenigen Substanzen konnte auf eine Trennung mittels einer HPLC-Standardsäule verzichtet werden und es wurde lediglich eine Vorsäule mit 45 mm Länge eingesetzt.

Komplexe Gemische sowie Proben aus Elsnig wurden mittels HPLC mit UV-Detektion analysiert. Hierfür wurden HPLC-Standardsäulen mit einer Länge von 250 mm verwendet. Je nach Probenart wurde zusätzlich eine Vorsäule mit 10 bzw. 45 mm Länge genutzt. Um die Analysenzeit für Einzelkomponenten und Mehrstoffgemische niedrig zu halten und möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erzielen, wurden diese Substanzen, wenn möglich, nur über die 45-mm-Säule getrennt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass neben der Einsparung von Analysenzeit und Lösungsmittel auch niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden, da bei kürzeren Retentionszeiten die Peakverbreiterung durch Diffusion geringer ist. So konnten Analysenzeiten von 2-5 Minuten erhalten werden.

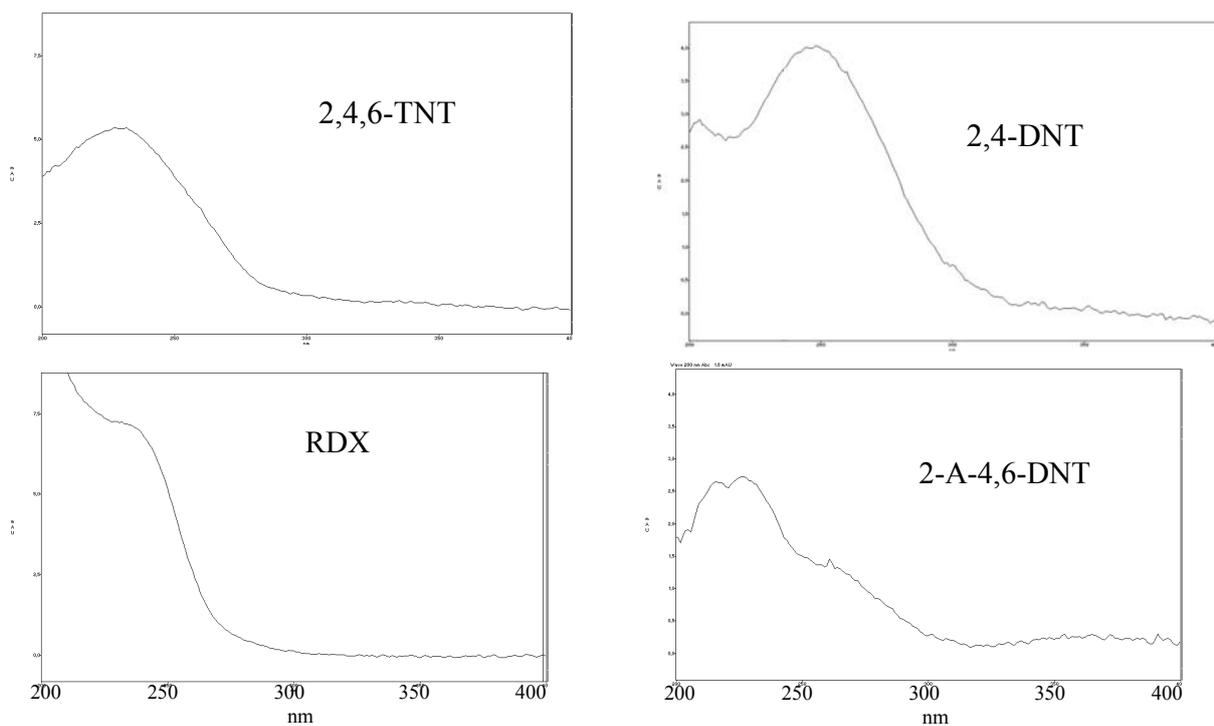
#### **3.1.5.2.1 Auswahl der Wellenlänge**

Da für die Messungen ein Diodenarraydetektor zur Verfügung stand, konnten zunächst die UV-Spektren der einzelnen Verbindungen aufgenommen werden. Diese wurden in eine Spektrenbibliothek eingefügt, um so bei der Optimierung der Trennbedingungen eine Identifizierung der STV zu gewährleisten. Ein solches dreidimensionales Chromatogramm wird in Abb. 44 wiedergegeben.



**Abb. 44:** 3-D-Chromatogramm für  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  an RDX, 2,4,6-TNT, 2,4-DNT und 4-NT (Beckmann ODS-Säule mit 4,5 mm Durchmesser und 45 mm Länge;  $1 \text{ mL min}^{-1}$  an Eluent mit 1/1-Gemisch aus Methanol und 0,01 M Phosphatpuffer bei pH 4)

Einige UV-Spektren sind als Beispiele in Abb. 45 und in Abb. 104 im Anhang wiedergegeben.



**Abb. 45:** UV-Spektren für einige STV (aufgenommen in 1/1-Methanol-0,01M Phosphatpuffer, pH 3)

### 3 Experimentelles

---

Anhand der Spektren ist eine eindeutige Identifikation möglich, und es können auch die jeweils optimalen Detektionswellenlängen ermittelt werden. Für Analysen mit dem Array-Detektor können beim Multichromatogramm-Modus verschiedene Wellenlängen ausgewählt werden. Der Multichromatogramm-Modus bietet auch die Möglichkeit, eventuelle Überlagerungen von Signalen mehrerer Substanzen innerhalb eines Peaks zu erkennen. Hierzu kann man das Verhältnis der Signale in zwei Chromatogrammen bestimmen. Abweichungen weisen dann auf eine Substanzüberlagerung hin. Die für die verschiedenen Substanzen geeigneten Wellenlängen sind in Tab. 9 wiedergegeben.

**Tab. 9:** Wellenlängen für die Bestimmung von STV mittels HPLC und UV-Detektion

<b>Substanz</b>	<b><math>\lambda_1</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_2</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_3</math> (nm)</b>
2,4,6-TNT	254	235	-
2,4-DNT	254	235	-
2,4,6-TNBS	254	235	240
Hexyl	254	420	-
RDX	254	235	220
HMX	254	235	220

Da jedoch die Spektren auch von den verwendeten Eluenten, die ypsochrome bzw. bathochrome Verschiebungen verursachen, muss beim Erstellen der Spektrenbibliothek darauf geachtet werden, dass die Vergleichsspektren unter den jeweiligen Trennbedingungen erstellt werden. Die Übereinstimmung der Spektren wird vom Programm über einen Korrelationsfaktor angegeben.

#### 3.1.5.2.2 Nachweisgrenzen

Für zwei verschiedene Säulentypen wurden die Nachweisgrenzen der HPLC bestimmt. Messungen wurden für die kurzen 45-mm-Säulen und für die 250-mm-Standard-Säulen durchgeführt. Erwartungsgemäß waren die Nachweisgrenzen für 45-mm-Säulen niedriger, da aufgrund der kürzeren Laufzeit die Peakverbreiterung durch Axialdiffusion wesentlich geringer ist. Auch in Folge der Verwendung von Vorsäulen kann sich durch zusätzliche Totvolumina das Nachweisvermögen verschlechtern. Die bei der Standarddetektionswellenlänge von 254 nm erhaltenen Nachweisgrenzen sind in Tab. 10 wiedergegeben.

**Tab. 10:** Nachweisgrenzen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) bei der Bestimmung von STV mittels HPLC für verschiedene Säulenlängen, (Detektionswellenlänge 254 nm)

<b>Substanz</b>	<b>NWG<sub>45 mm</sub></b>	<b>NWG<sub>250 mm</sub></b>	<b>Substanz</b>	<b>NWG<sub>45 mm</sub></b>	<b>NWG<sub>250 mm</sub></b>
2,4,6-TNT	15	24	RDX	15	25
1,3,5-TNB	21	30	HMX	30	35
2,4-DNT	28	32	PS	20	25
2,6-DNT	27	33	Hexyl	16	40
4-NT	29	35	2-A-4,6-DNT	14	19

Bei den Wellenlängen von 220 und 235 nm sind die Nachweisgrenzen für einige Substanzen niedriger, wie es in Tab. 11 ersichtlich wird.

**Tab. 11:** Nachweisgrenzen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) einiger Verbindungen für die Bestimmung von STV mittels HPLC für verschiedene Säulenlängen und alternativen Wellenlängen

<b>Substanz</b>	<b>220 nm</b>		<b>235 nm</b>	
	<b>NWG<sub>45 mm</sub></b>	<b>NWG<sub>250 mm</sub></b>	<b>NWG<sub>45 mm</sub></b>	<b>NWG<sub>250 mm</sub></b>
2,4,6-TNT	28	36	16	22
2,4-DNT	16	35	10	31
2-A-4,6-DNT	13	18	15	18
RDX	20	26	15	20
Hexyl	18	-	15	-
2,4-DNBS	-	-	25	35
2,4,6-TNBS	-	-	40	300

Die bei verschiedenen Säulenlängen und Detektionswellenlängen erhaltenen Nachweisgrenzen (Tab. 11 und Tab. 10) unterscheiden sich deutlich. Ebenso ist der Einfluss der Detektionswellenlänge erkennbar. Im Laufe der Messreihen musste die Wellenlänge optimiert werden, da die Leistung der Deuteriumlampe während der Messungen stark abfiel. Da für 2,4-DNBS und 2,4,6-TNBS aufgrund der chromatographischen Bedingungen keine konstanten Signale auftreten und die Peaks sehr dicht am Injektionspeak liegen, konnten hier nur sehr schlechte Nachweisgrenzen erreicht werden.

### 3 Experimentelles

---

#### 3.1.5.2.3 Stabilität der Säulen

Die Stabilität der Säulen ist ein wesentlicher Aspekt bei der Analyse von STV. Da es sich bei Hexyl und auch bei einigen polaren Abbauprodukten um Substanzen handelt, die z. T. eine hohe Retentionszeit auf der Säule haben, muss regelmäßig mit reinem Lösungsmittel gespült werden. Dieses äußerte sich gerade bei längeren Messreihen. Im Laufe der Messungen änderten sich die Retentionszeiten, und die Peaks wiesen ein deutliches Tailing auf. Insbesondere nach der Injektion einer Reihe von Proben mit höheren Konzentrationen an Hexyl war dieses zu beobachten. Besonders trat das Tailing nach Messreihen auf, in denen regelmäßig Hexyl in Konzentrationen von bis zu  $10 \text{ mg L}^{-1}$  bestimmt wurde. Eine Regeneration der Säule war dann nur bedingt möglich. Durch Spülen mit reinem Lösungsmittel und auch mit Chloroform konnten nur kurzfristig Verbesserungen erreicht werden. Aufgrund der rapide gesunkenen Trennleistung war ein Säulenwechsel zwingend erforderlich geworden. Ähnliches war auch bei der regelmäßigen Bestimmung größerer Mengen an 2,4-Dinitrobenzoesäure und an 2,4,6-Trinitrobenzoesäure zu beobachten. Dieses Phänomen war auch bei der Routineanalytik von STV an der Universität Leipzig beobachtet worden [160].

Für die Trennung komplexer Gemische wurden unter Verwendung einer Beckmann ODS-18-Säule mit 250 mm Länge die in Tab. 12 aufgeführten Trennbedingungen verwendet. Hiermit wurden im weiteren Verlauf der Arbeiten die Proben aus Elsnig sowie komplexe synthetische Gemische untersucht.

**Tab. 12:** Optimierte Trennbedingungen für die Analyse komplexer Proben

<b>Parameter</b>	<b>Verwendete Einstellung</b>
Säulentyp	Beckmann ODS Ultrasphere, 4,5·250 mm
Eluent	46 %Methanol 54 % Natriumhydrogenphosphat / Phosphorsäure 0,01 M, pH 3
Flussrate	$1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Säulentemperatur	25 °C
Detektionswellenlänge	254 nm bzw. Multichromatogramm mit $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$ , $\lambda_2 = 235 \text{ nm}$ , $\lambda_3 = 220 \text{ nm}$ , $\lambda_4 = 420 \text{ nm}$

Ein Beispiel für ein Chromatogramm im Falle einer STV-Mischung mittels der in Tab. 12 aufgeführten Trennbedingungen ist in Abb. 46 wiedergegeben.

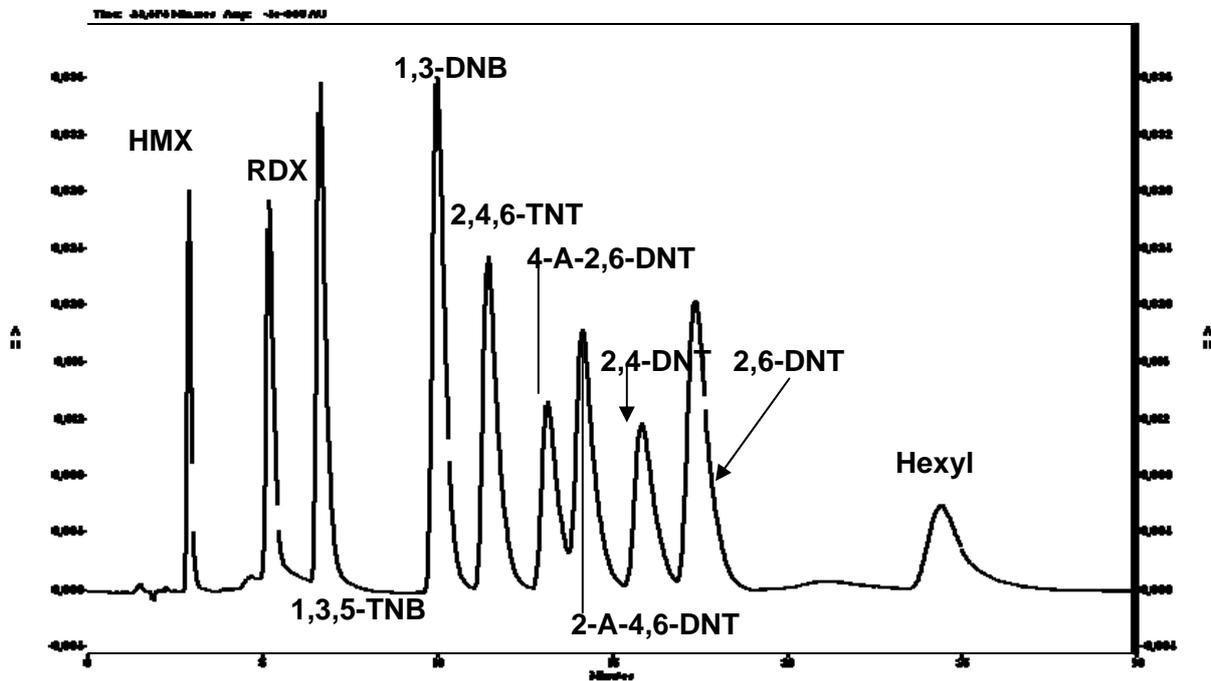


Abb. 46: Trennung und Bestimmung von STV in einem Gemisch (Konzentration der STV:  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Detektionswellenlänge: 254 nm)

Die Bestimmung der Nitrobenzoesäuren zusammen mit den anderen STV stellte eine weitere Herausforderung an die Trennbedingungen dar. Bei den bisher verwendeten Vorschriften mit den Beckman ODS-Phasen konnten 2,4-Dinitrobenzoesäure sowie 2,4,6-Trinitrobenzoesäure nicht detektiert werden. Ihre Retentionszeiten lagen im Bereich des Totvolumens. Somit verschwanden die Peaks, oder sie wurden durch den negativen Injektionspeak überlagert. Damit war eine sichere Quantifizierung nicht mehr möglich. Aufgrund der Erfahrungen mit diesen Verbindungen an der Universität Leipzig wurde die "Symmetry" C-18-Säule der Fa. Waters herangezogen. Ebenso wurde der Eluent angepasst. Die neu optimierten Bedingungen werden in Tab. 13 aufgeführt.

### 3 Experimentelles

---

**Tab. 13:** Optimierte Trennbedingungen für die Analyse von Proben mit 2,4-DNBS und 2,4,6-TNBS

<b>Parameter</b>	<b>Verwendete Einstellung</b>
Säulentyp	Waters Symmetry C18 4,5·150 mm, 10-mm-Vorsäule
Eluent	54 % Acetonitril 46 % Natriumhydrogenphosphat / Phosphorsäure 0,01 M, pH 4
Flussrate	1,4 mL·min <sup>-1</sup>
Säulentemperatur	25 °C
Detektionswellenlänge	254 nm bzw. Multichromatogramm mit $\lambda_1= 254 \text{ nm}$ , $\lambda_2= 235 \text{ nm}$ , $\lambda_3=220 \text{ nm}$ , $\lambda_4 = 420 \text{ nm}$

Für die simultane Bestimmung der STV zusammen mit Hexyl wurde eine Gradientenelution durchgeführt. Diese hat den Vorteil, dass innerhalb von 20 min alle relevanten STV bestimmt werden können. Durch die Verringerung der Retentionszeit für Hexyl wird auch die Peakverbreiterung durch Axialdiffusion verringert und damit das Nachweisvermögen für Hexyl gesteigert.

#### **3.1.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der STV-Bestimmungen**

Die Bestimmung der Sprengstoffe mittels Voltammetrie lieferte gute Verfahrenskenndaten. Nach umfangreichen Optimierungen wurden Nachweisgrenzen bis in den sub- $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich erreicht. Insbesondere die kurzen Analysenzeiten von 7 Minuten und die gute Reproduzierbarkeit in Folge der höheren Konstanz der Tropfengröße waren hierfür wichtig. Diese Nachweisgrenzen waren bis auf die der Nitramine um eine Dekade niedriger als die mit der HPLC erreichbaren. Ein Vergleich der Nachweisgrenzen ist für die wesentlichen Substanzen in Tab. 14 wiedergegeben. Jedoch ist aufgrund der Überlagerung der Reduktionspeaks in den meisten Fällen eine chromatographische Trennung der Substanzen unerlässlich.

**Tab. 14:** Nachweisgrenzen für STV im Falle der Voltammetrie und der HPLC mit UV-Detektion (45-mm-Säule, optimierte Wellenlänge)

Substanz	NWG <sub>volt</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	NWG <sub>HPLC</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2,4,6-TNT	0,3	16
1,3,5-TNB	0,6	21
2,4-DNT	1,2	10
RDX	15	15
HMX	24	30
Hexyl	1,5	15
Pikrinsäure	0,2	20
2-A-4,6-DNT	1,3	13
2,4,6-TNBS	0,8	40

Für die Trennung der Substanzen mittels Flüssigchromatographie wurden zunächst die vorhandenen RP-Phasen der Firma Beckman eingesetzt. Um auch STV-Gemische, welche unter anderem Nitrobenzoesäuren enthielten, zu trennen, war deren Trennleistung jedoch nicht ausreichend. Hierfür wurden schließlich die Säulen der Fa. Waters verwendet, womit an der Universität Leipzig bereits erfolgreich Trennungen im Rahmen des Verbundprojekts durchgeführt wurden.

Die Nutzung der HPLC wurde auch durch die mangelnde Stabilität der Säulen bei regelmäßigen Injektionen von Hexyl, Pikrinsäure und Nitrobenzoesäuren eingeschränkt. Die niedrigen  $pK_S$ -Werte dieser Substanzen verursachten bei der Aufgabe hoher Mengen im Falle von RP-18-Säulen starke Tailings, und bei weiterer Beladung mit diesen Substanzen änderte die Säule ihre Trenneigenschaften vollständig. Daher wurde insbesondere bei Versuchen mit derartigen polaren Einzelsubstanzen die Voltammetrie bevorzugt eingesetzt. Falls diese aufgrund der Peaküberlappung verschiedener Substanzen nicht anwendbar war, wurden möglichst nur kurze Trennsäulen verwendet.

Insgesamt sind die Bestimmungen mittels HPLC aufwendiger und weniger nachweisstark als die mittels Voltammetrie. Jedoch können nur mit der HPLC Gemische zuverlässig analysiert werden. Die Voltammetrie bietet sich jedoch an, um Durchbrüche bei Filtrationsexperimenten im Spurenbereich zu detektieren, sodass an der HPLC Messungen gezielter durchgeführt werden können.

### 3.2 Adsorptions screenings

Um über die Vielzahl von Polymertypen und ihren Kombinationsmöglichkeiten für die Adsorption einer großen Zahl von STV einen Überblick zu erhalten, wurden Adsorptions screenings durchgeführt. Dabei handelte es sich um Schüttelexperimente mit pulverisierten Polymeren für eine Vielzahl von STV. Ziel dieser Versuche war die Ermittlung der Adsorptionsisothermen im Falle der jeweiligen Kombinationen von Polymeren und STV.

#### 3.2.1 Vorbereitung der Polymere

Nach der Entfernung von Monomeren durch Spülen mit mehreren spezifischen Volumina an Ethanol sowie anschließendem Ausblasen mit Druckluft und Spülen mit destilliertem Wasser wurden die Polymere je nach Typ als schwach saure bzw. alkalische Ionentauscher vorbehandelt (siehe A.2.1). Die Polymertypen 80, 81, 82 und 83 wurden durch Salpetersäurezusatz oder Sulfonierung mit Schwefelsäure (siehe A.2.2) aus dem Typ 8 erhalten.

Für die Schüttelversuche wurden die Polymere anschließend bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Danach wurden sie gemahlen und gesiebt. Für die Versuche wurde die Korngrößenfraktion 25-38 µm gewählt, weil die Mikroglobuli eine Größe von 5 bis zu 12 µm besitzen. Damit waren eine ausreichende Oberfläche und gleichzeitig intakte Mikroglobulistrukturen gegeben, sodass die Ergebnisse mit denen fester Polymere verglichen werden konnten. Die gesiebten Polymere wurden bis zum Gebrauch im Exsikkator aufbewahrt.

Für die Vorbereitung der Polymere konnte zum einen lediglich eine Entfernung der Rückstände von Monomeren und Oligomeren aus dem Polymerisationsprozess oder zum anderen eine Vorbehandlung als Ionentauscher durchgeführt werden. In beiden Fällen wurde mit Methanol bzw. Ethanol ausgewaschen, was mehrfach im Kreislauf oder direkt im Durchfluss erfolgte, bis keine Färbung des Lösungsmittels mehr erkennbar war.

##### 3.2.1.1 Weitere Modifikationsmöglichkeiten für RGS-Polymere

Neben den bereits genannten Polymertypen und den in 2.5.2.1.3 und A.2.2 detailliert beschriebenen Modifikationsmöglichkeiten existieren noch eine Reihe weiterer Behandlungsweisen. Dazu zählt auch die Vorbehandlung mit Säuren. Die hierbei z. T. entstehenden Ionenaustauschereigenschaften hatten zur Folge, dass die Adsorptionskapazität

gegenüber polaren Verbindungen zunimmt. Diese ist jedoch bei natürlichen Wässern irrelevant, da hier eine sehr starke Beladung mit Ca und Mg als Härtekationen besteht. Dieses führt zu einer kurzfristigen Enthärtung des Wassers und anschließend zu einer Veränderung der Oberfläche der Polymere und damit der Adsorptionseigenschaften.

### 3.2.2 Durchführung der Schüttelversuche

Um einen besseren Überblick über die Adsorptionseigenschaften der Polymere zu erhalten, wurde das Screening nicht nur bei einer einzelnen Konzentration, sondern bei vier verschiedenen Konzentrationen durchgeführt, um so - im Ansatz - die Freundlich-Isothermen bestimmen zu können. Diese Versuche erfolgten mit tri-distilliertem Wasser.

Von den Polymeren wurden jeweils 15 mg in 20-mL-Spitzgefäße mit Schliffstopfen eingewogen. Nach Zugabe von 15 mL der STV-Lösungen mit vier verschiedenen Konzentrationen (10; 5; 1 und 0,5 mg L<sup>-1</sup> bzw. 5; 2,5; 0,5 und 0,05 mg L<sup>-1</sup> für Hexogen und Oktogen) wurden die Proben bei Dunkelheit (um eventuelle UV-Abbaureaktionen zu vermeiden) über 16 h mit einer Frequenz von ca. 4 Hz in Längsrichtung geschüttelt. Diese Dauer wurde entsprechend der Ergebnisse von Experimenten zur Gleichgewichtseinstellung ermittelt, wie es in Abb. 47 dargestellt ist. Aus praktischen Erwägungen wurde daraus eine Schüttelzeit von 16 h als optimal festgelegt.

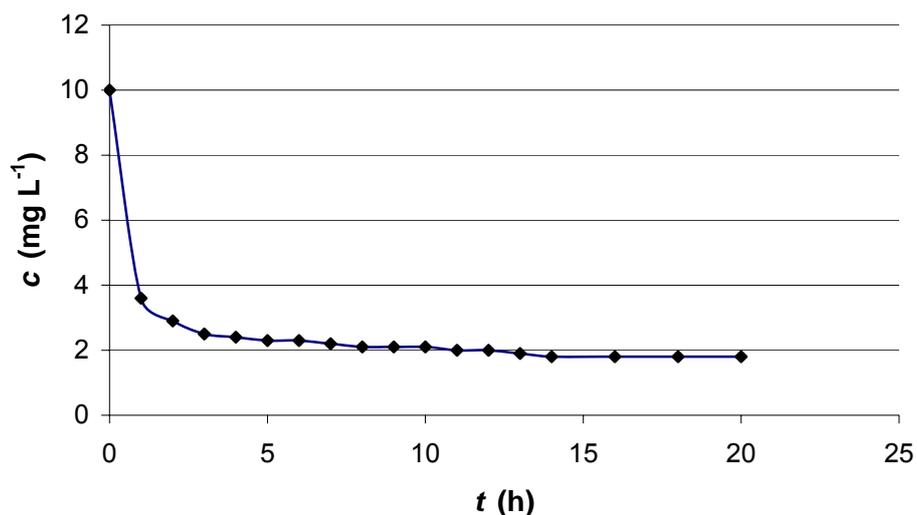


Abb. 47: Gleichgewichtseinstellung bei Schüttelversuchen für 2,4-DNT ( $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

### 3 Experimentelles

---

Zur Probenaufbereitung wurde zentrifugiert, um eventuelle Adsorptionserscheinungen an Spritzenfiltern zu vermeiden. Außerdem führten die feinen Polymerpartikel sehr schnell zur Verstopfung der Filter.

Die Konzentrationsbestimmung wurde unmittelbar nach der Probenaufbereitung durchgeführt. Die Konzentrationen wurden je nach Konzentrationsbereich durch eine Kalibrierung mit synthetischen Lösungen bzw. mittels Standardadditionsverfahren bestimmt.

#### 3.2.2.1 Analyse der Proben

Die Konzentrationsbestimmungen wurden hauptsächlich voltammetrisch durchgeführt. Wenn durch die Probenmatrix Störungen (z. B. bei Hexyl) auftraten, wurde aber auch die HPLC mit UV-Detektion eingesetzt.

Die Messungen erfolgten in 0,1 M Acetatpuffer für die Nitroaromaten bei pH 4,5 bzw. im Britton-Robinson-Puffer bei pH 6,0 für die Nitramine im "Square-Wave"-Modus am hängenden Quecksilbertropfen. Es wurde mithilfe von synthetischen Lösungen kalibriert. Für die Bestimmung der Nitramine und des Hexyls wurde zusätzlich die HPLC mit UV-Detektion eingesetzt. Dabei kam eine Anlage der Fa. Beckman mit einem Autosampler Typ 502 (20 µL-Probenschleife), einem binären Pumpenmodul Typ 125 und einem UV-Detektor Typ 166 bzw. einem UV-Dioden-Array-Detektor Typ 168 zum Einsatz. Als Eluent wurde ein Methanol-Wasser-Gemisch verwendet. Die wässrige Phase bestand aus einem 0,01 M Phosphatpuffer bei pH 3,0 und einer RP-18-Säule. Hexyl wurde an einer HPLC-Anlage der Firma Knauer durch UV-Detektion mittels Wolfram-Lampe bei einer Wellenlänge von 420 nm bestimmt. Die Injektion erfolgte hier manuell.

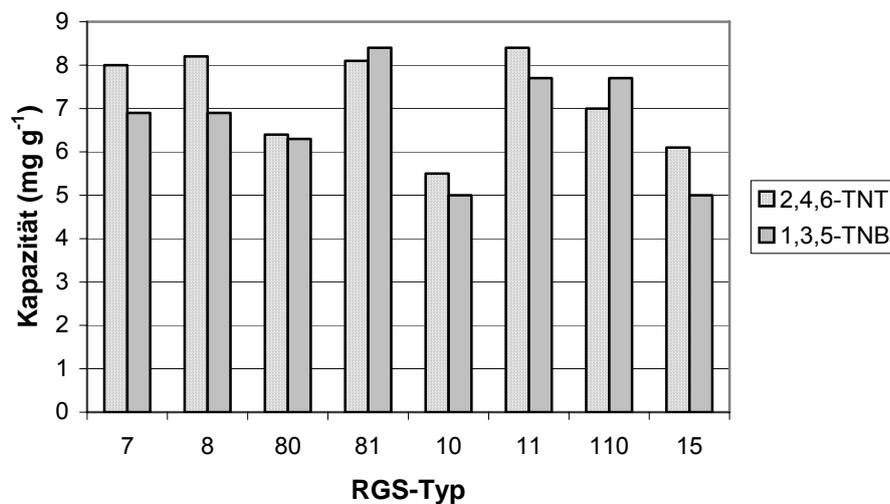
#### 3.2.3 Ergebnisse

Im Screening wurden für insgesamt 21 Substanzen die Adsorptionskapazitäten sowie die Parameter der Freundlich-Isothermen bei konstanter Masse Adsorbens und einer festen Ausgangskonzentration an STV bestimmt. Nitrobenzol und 4-Nitrobenzoesäure wurden zwar ebenfalls untersucht, jedoch war die Streuung der Messwerte hier zu hoch, dass diese Messungen nicht weiter ausgewertet wurden.

### 3.2.3.1 Kapazitäten

Mithilfe von 15 mL einer Lösung mit  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  der einzelnen STV und 15 mg pulverisiertem und getrocknetem Polymer wurden die Adsorptionskapazitäten ermittelt, sodass ihre adsorbierbaren Mengen verglichen werden konnten.

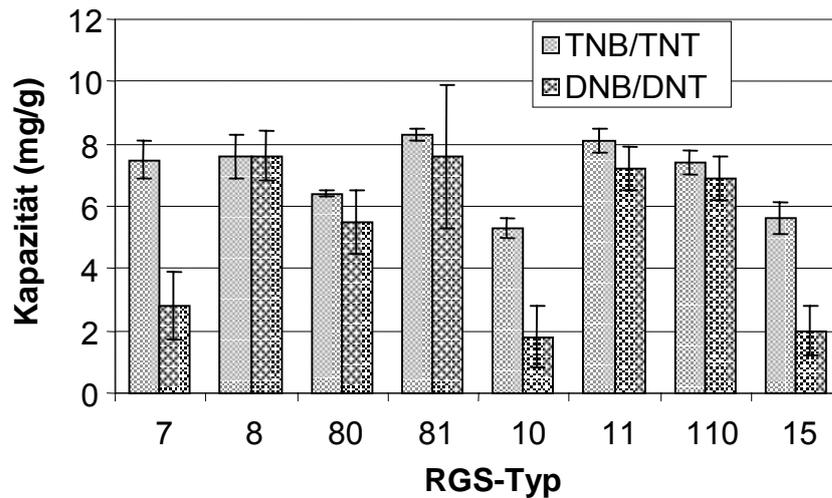
Die bei einer Startkonzentration von  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen der STV für die verschiedenen Polymertypen sind in Tab. 28 im Anhang als Adsorptionskapazitäten aufgeführt. Für die beiden Trinitroverbindungen TNT und TNB werden sie in Abb. 48 dargestellt.



**Abb. 48:** Adsorptionskapazitäten für 2,4,6-TNT und 1,3,5-TNB an verschiedenen RGS-Polymeren.

Bei einer Zusammenfassung zu Stoffgruppen lassen sich Ähnlichkeiten bei den Adsorptionseigenschaften innerhalb der verschiedenen Stoffgruppen erkennen. In Abb. 49 sind die Werte für die Dinitrobenzol und -toluole sowie für Trinitrobenzol und -toluol zusammengefasst.

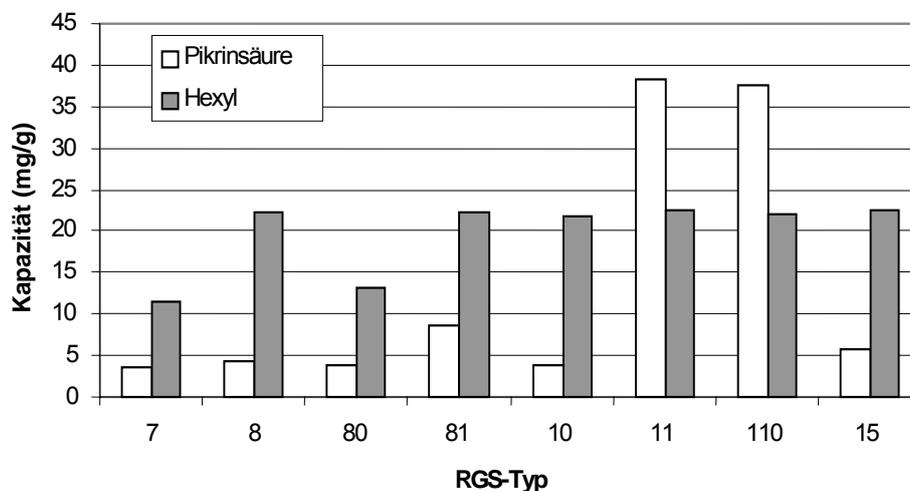
### 3 Experimentelles



**Abb. 49:** Adsorptionskapazitäten für die Trinitroverbindungen (1,3,5-TNB, 2,4,6-TNT) sowie Dinitrotoluole und -benzole (1,3-DNB, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2,5-DNT). Die Fehlerbalken stellen jeweils die Standardabweichungen innerhalb der Stoffgruppierung dar.

Es ist klar erkennbar, dass TNB und TNT jeweils relativ ähnlich sind in ihrer Adsorptionskapazität. Bei den Dinitroverbindungen ist aufgrund der höheren Anzahl der betrachteten Substanzen und ihren teilweise sehr unterschiedlichen Polaritäten eine stärkere Abweichung zu beobachten.

Eine Sonderstellung nehmen aufgrund ihrer hohen Polarität und Säure-Base-Eigenschaften die Pikrinsäure und das Hexyl ein. Teilweise ist die Kapazität fünfmal größer als bei TNT. Besonders interessant ist die Umkehr des Verhältnisses bei Pikrinsäure gegenüber Hexyl für die Polymere des Typs 11 und 110 im Vergleich zu den anderen (Abb. 50).



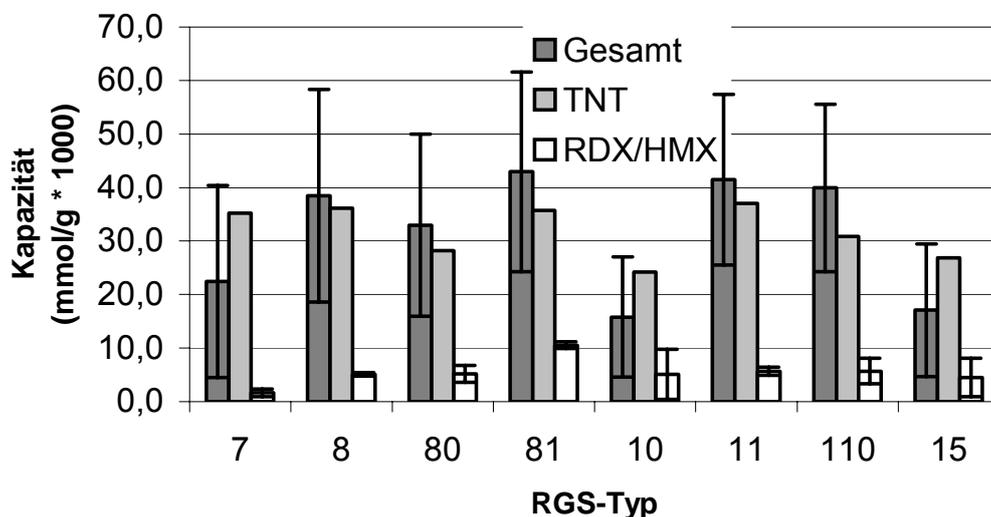
**Abb. 50:** Adsorptionskapazitäten für Hexyl und Pikrinsäure an verschiedenen RGS-Polymeren

Um die Adsorptionskapazitäten besser vergleichen zu können, wurden sie auf molare Konzentrationen (siehe Tab. 29 im Anhang) umgerechnet. Hier lässt sich bereits ein starker Unterschied zwischen den STV verschiedener Stoffgruppen erkennen.

Da der Mechanismus auf der Adsorption von Teilchen beruht, ist die Betrachtung von molaren Adsorptionskapazitäten sinnvoll. Bei einer Gruppierung der molaren Adsorptionskapazitäten reduzieren sich die Streuungen erheblich (siehe Tab. 30 im Anhang).

Der Vergleich der Adsorptionskapazitäten innerhalb von Stoffgruppen zeigt die Ähnlichkeiten auf. So wird es möglich, für die einzelnen Stoffgruppen jeweils Modellverbindungen festzulegen und die Experimente auf eine durchführbare Anzahl zu beschränken.

Besonders interessant sind die Gruppierungen TNB/TNT sowie die beiden Nitramine Hexogen und Oktogen, deren Adsorption an den meisten Polymeren ähnlich ist. Die erhaltenen Ergebnisse sind zusammengefasst in Abb. 51, nachdem sie auf die Stoffmenge an RDX/HMX und TNT bezogen wurden. Hier ist gut erkennbar, dass die Nitrotoluole ein relativ ähnliches Adsorptionsverhalten aufweisen. Vollkommen anders verhalten sich die beiden Nitramine. Sie adsorbieren an allen Polymertypen deutlich schlechter, wie in Abb. 51 dargestellt ist.



**Abb. 51:** Mittlere molare Adsorptionskapazitäten für die Nitramine RDX/HMX und TNT. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung innerhalb der Stoffgruppen dar.

So wird deutlich, dass die verschiedenen Stoffgruppen der Trinitro-, Dinitro-, Mononitrotoluole bzw. -benzole, die Nitramine und Aminodinitrotoluole ähnliche Adsorptionseigen-

### 3 Experimentelles

---

schaften haben. Durch den Bezug auf die Stoffmenge relativieren sich aber die hohen Adsorptionskapazitäten von Hexyl.

#### 3.2.3.2 Isothermen

Um den Einfluss der Konzentration zu untersuchen, wurden die Ergebnisse der Schüttelversuche mit den unterschiedlichen Startkonzentrationen der STV herangezogen. Es wurde dabei von einem Adsorptionsverhalten nach Freundlich ausgegangen. Für alle STV wurden die Startkonzentrationen  $c_0$  von 10; 5; 1 und  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$  und für RDX und HMX von 5; 2,5;  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  gewählt und bei 15 mL Lösung eine konstante Polymermasse von  $15,0 \pm 0,5 \text{ mg}$  zugefügt. Nach einer Auswertung nach Gl. 11 wurden die in Tab. 31 im Anhang aufgeführten K-Werte erhalten. Über die aus den Freundlich-Isothermen ermittelten Konstanten lassen sich Vorhersagen über einen breiten Konzentrationsbereich machen.

Aufgrund der Vielzahl von Kombinationen an Polymertypen und Substanzen und den Schwierigkeiten bei der Probenaufbereitung wurden lediglich jeweils vier Konzentrationen für die Bestimmung der Parameter herangezogen. Exemplarisch sind die doppelt logarithmischen Auftragungen die Isothermen für TNT und Pikrinsäure an RGS 110 in Abb. 52 (a) und (b) wiedergegeben.

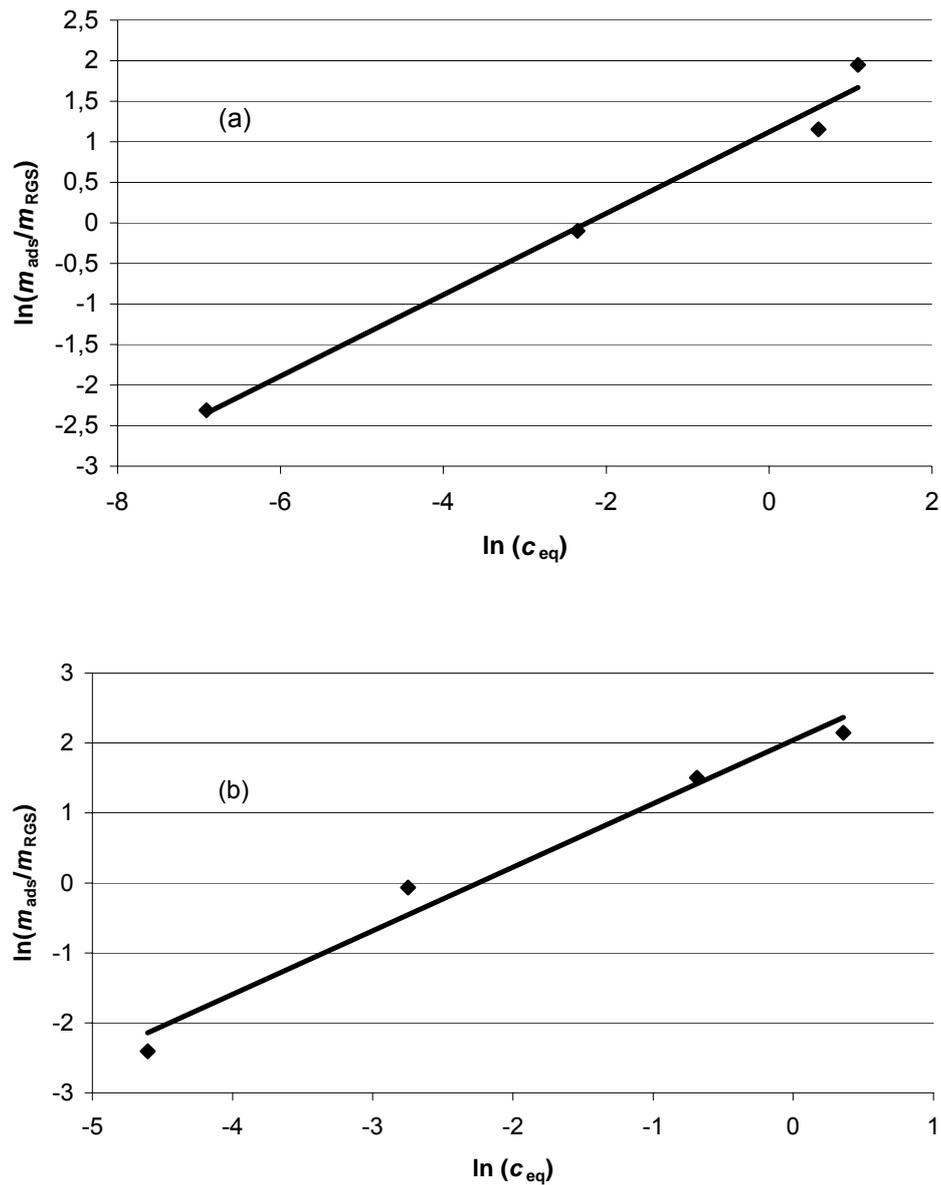
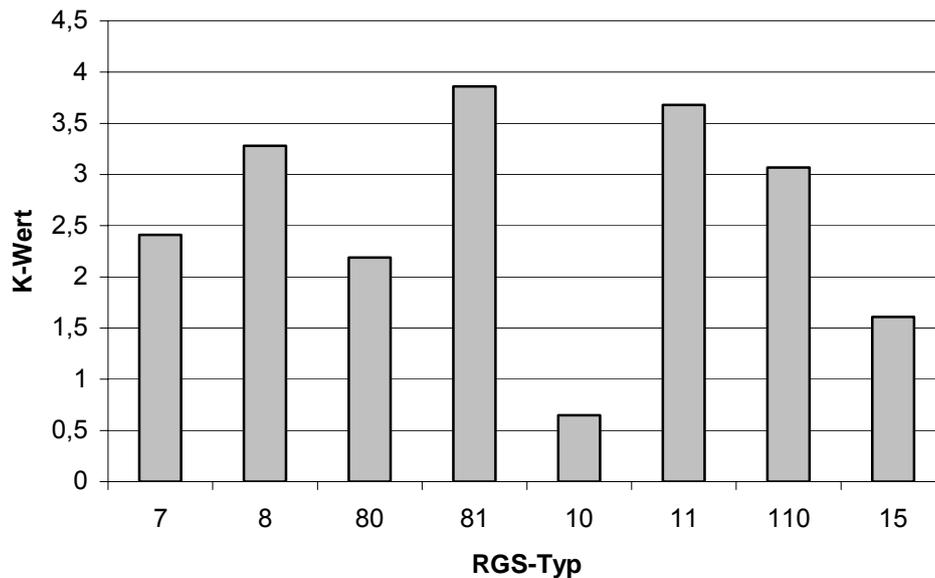


Abb. 52: Freundlich-Isothermen für RGS 110 für 2,4,6-TNT (a) und Pikrinsäure (b)

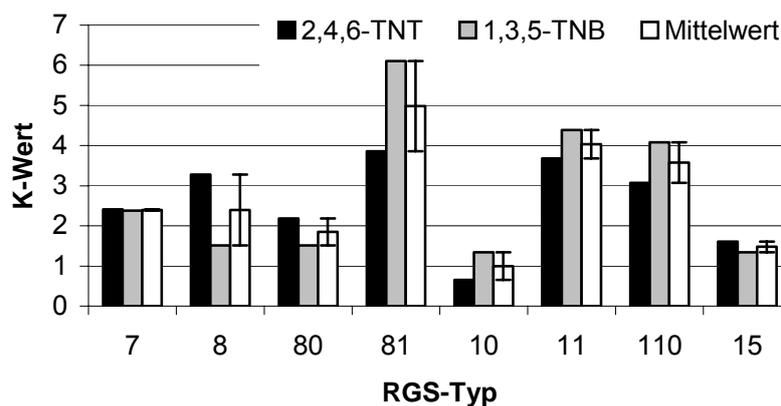
Aus einem Vergleich des Parameters K der Freundlich-Isotherme für die Adsorption von TNT an verschiedenen Polymeren in Abb. 53 stellte sich heraus, dass der RGS-Typ 81 die besten Adsorptionseigenschaften hat.

### 3 Experimentelles



**Abb. 53:** K-Werte für die Adsorptionsisothermen nach Freundlich bei der Adsorption von 2,4,6-TNT an verschiedenen RGS-Typen

Um die Polymere entsprechend den Adsorptionseigenschaften in Gruppen zusammenfassen zu können, wurden die Mittelwerte für STV mit ähnlicher Struktur wie in Kapitel 3.2.3.1 zusammengefasst. Daher wurden die Werte für 2,4,6-TNT und 1,3,5-TNB zusammengefasst. Aus den Daten in Abb. 54 ist eine relativ gute Übereinstimmung erkennbar.



**Abb. 54:** Vergleich der K-Werte von 2,4,6-TNT und 1,3,5-TNB

Größere Unterschiede treten zwischen den einzelnen Dinitrotoluolen auf (Abb. 55).

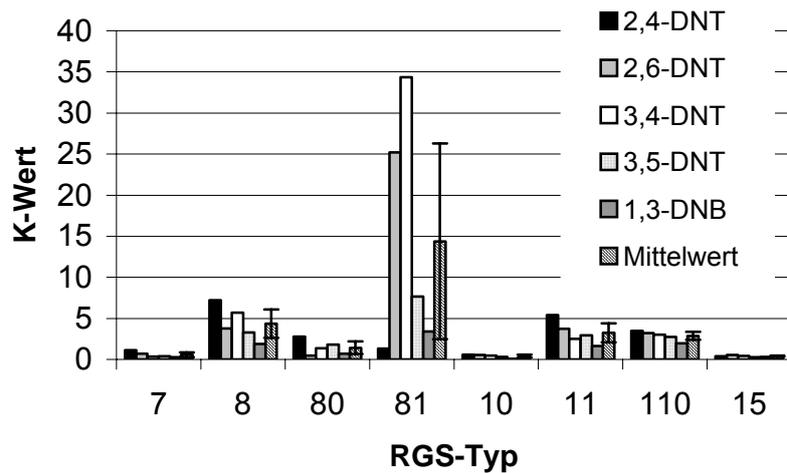


Abb. 55: K-Werte für Dinitrotoluole und Dinitrobenzol

Bei der Adsorption von Hexogen an verschiedenen Polymertypen treten deutliche Unterschiede auf. Besonders auffällig ist die sehr geringe Adsorption an den Typen 7 und 10 (Abb. 56 (a)).

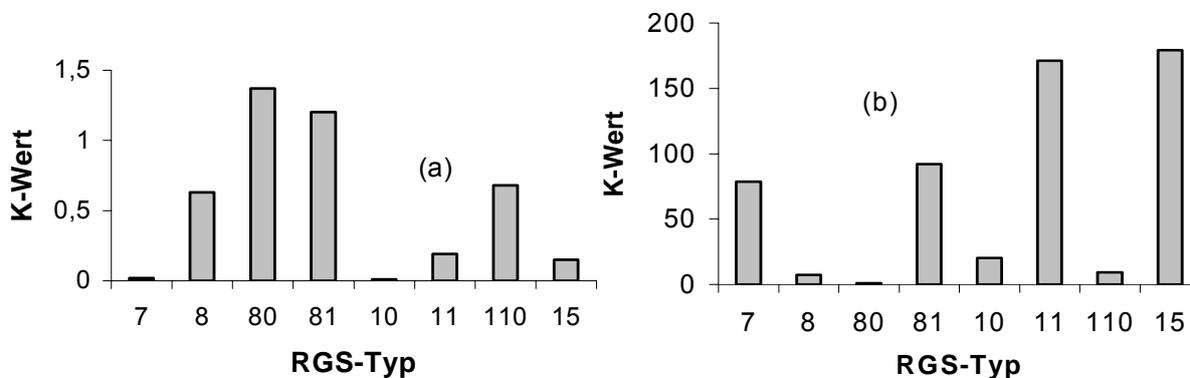


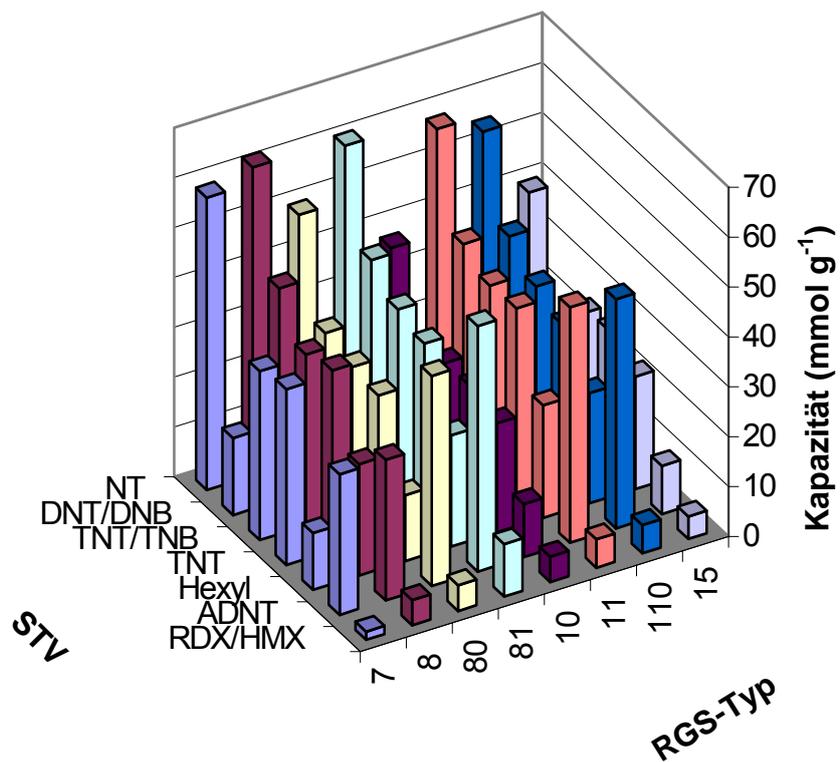
Abb. 56: K-Werte für Hexogen (a) und Hexyl (b) an den verschiedenen RGS-Typen

Die z.T. großen Unterschiede bei dem Parameter  $n$  der Freundlich-Isotherme können teilweise auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden. Hierbei ist insbesondere der Einwaagefehler zu berücksichtigen. Dieser kann u.U. mit den wasseranziehenden Eigenschaften des getrockneten Polymerpulvers zusammenhängen. Während des Einwaagevorgangs wurde zeitweise eine Gewichtsänderung festgestellt. Weiter können während der Probenaufbereitung Fehler aufgetreten sein. Umfangreichere Messreihen, die eine bessere statistische Absicherung der Daten ermöglichen würden, konnten leider nicht durchgeführt werden. Zum

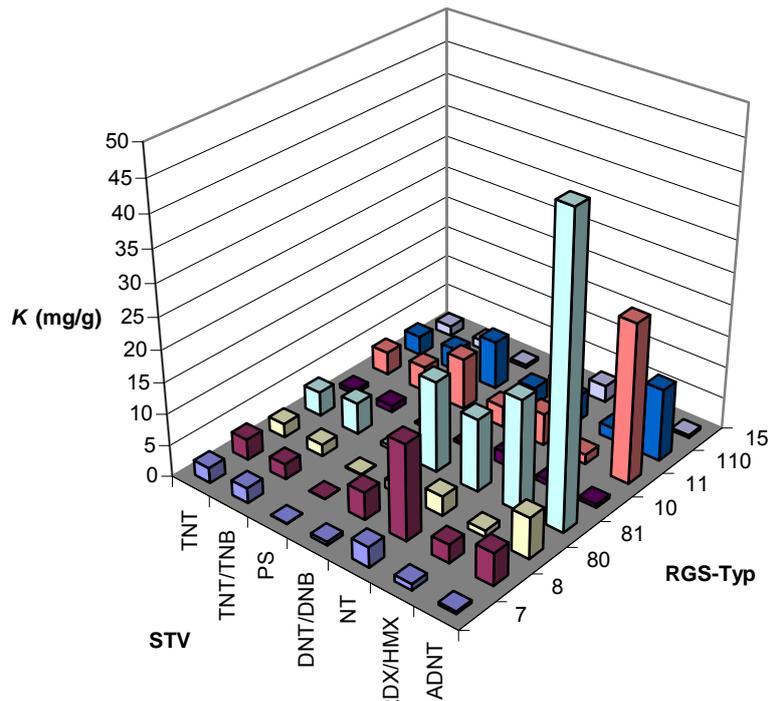
### 3 Experimentelles

einen handelte es sich hier lediglich um ein Screening der unterschiedlichen Kombinationen von Polymeren und STV. Des Weiteren war der hierfür in der Projektplanung vorgesehene Zeitraum bereits ausgereizt.

Insgesamt konnten für einige Stoffgruppen Ähnlichkeiten im Adsorptionsverhalten festgestellt werden. Dieses wird aus den Abb. 57 und Abb. 58 deutlich.



**Abb. 57:** Molare Adsorptionskapazitäten der STV bei den verschiedenen Polymeren



**Abb. 58:** K-Werte der Freundlich-Isothermen für die Adsorption der unterschiedlichen STV an den RGS-Polymeren (aufgrund der außerordentlich hohen Adsorption wurde Hexyl aus der Darstellung herausgenommen)

Diese Gruppierungen ermöglichten einerseits eine erste problemorientierte Klassifizierung der Polymere. Andererseits wird aufgrund der Ähnlichkeiten im Adsorptionsverhalten deutlich, dass die Auswahl einiger Vergleichssubstanzen möglich ist, sodass nicht die gesamte Vielfalt der Verbindungen untersucht werden muss.

Die Polymere der Typen 7, 10 und 15 adsorbieren die STV nur in geringer Menge. TNT und TNB werden von den Typen 8, 81, 11 und 110 gut adsorbiert, aber DNT und DNB werden von ihnen wesentlich stärker adsorbiert. Die Polymere des RGS-Typs 7 adsorbieren die STV nur wenig. Die Nitramine RDX und HMX werden am stärksten vom Polymer des Typs 81 adsorbiert und die Pikrinsäure wird lediglich von den Polymeren der Typen 11 und 110 stark adsorbiert. Hexyl wird von allen Polymeren stark adsorbiert, jedoch am besten von den Typen 11, 15, 81 und 7.

Dinitro- und Trinitrobenzoesäuren wurden erst im späteren Verlauf des Vorhabens und nicht bei den Voruntersuchungen berücksichtigt, da sie zum Zeitpunkt der Screeningexperimente am Modellstandort nicht gefunden worden waren.

Ebenso wurde für die Vorauswahl nicht zwischen dem statischen und dem dynamischen Adsorptionsverhalten der Polymere unterschieden.

### **3 Experimentelles**

---

Für die folgenden Versuche wurden vorwiegend die Polymere der 8er-Reihe verwendet, das heißt die Typen 8, 80 und 81. Erst später wurden die Polymertypen 11 und 110 untersucht.

#### **3.2.4 Untersuchung der Oberfläche von RGS-Polymeren**

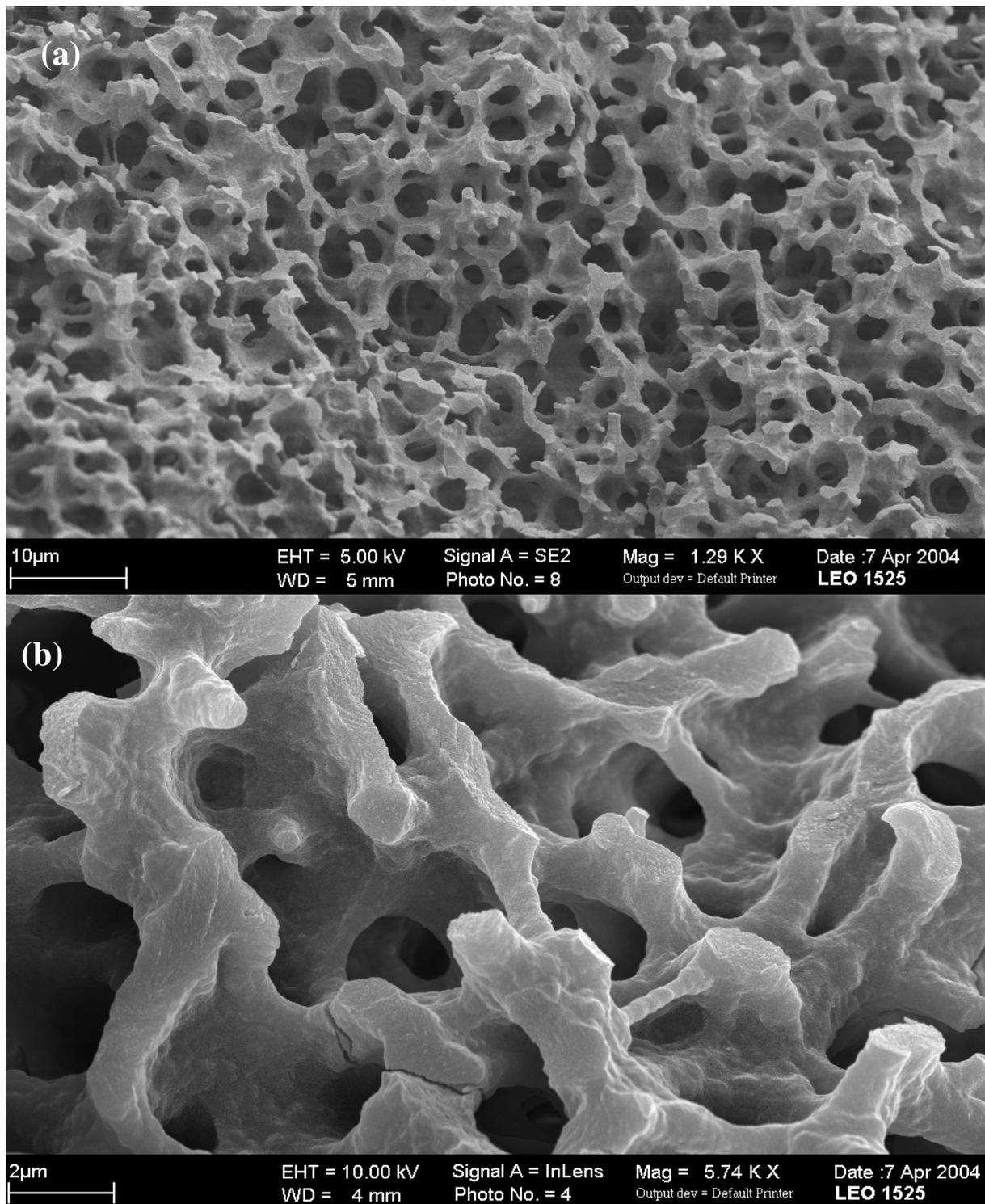
Die Adsorptionseigenschaften der RGS-Polymere hängen stark von ihren Oberflächeneigenschaften ab. Da aus Voruntersuchungen [7] nur Daten für die Polymertypen der 8er-Reihe vorlagen, wurden die verwendeten Polymere der 11er-Reihe in ihrer Oberflächenstruktur untersucht.

##### **3.2.4.1 Bestimmung der BET-Oberflächen von RGS-Polymeren**

Um die Oberflächeneigenschaften von RGS-Polymeren mit denen anderer Adsorbentmaterialien vergleichen zu können, wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg BET-Isothermen aufgenommen und die dazugehörigen Oberflächen verschiedener Polymertypen bestimmt. Dazu wurden Polymerproben zunächst mehrfach mit Methanol eluiert und zerkleinert. Anschließend wurden die Proben im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und in die Versuchsanordnung eingebracht. Jedoch war diese Trocknung zur Messung der Isothermen nicht ausreichend. Eine Trocknung bei höheren Temperaturen hätte jedoch die Struktur der Polymere zerstört. Daher konnte die BET-Oberfläche nicht ermittelt werden.

##### **3.2.4.2 Elektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche von RGS-Polymeren**

Ein wesentliches Merkmal der RGS-Polymere ist ihre Mikroglobulstruktur. Diese ist sehr gut dokumentiert für die Polymertypen der 8er-Serie. Die in unseren Untersuchungen verwendeten Typen RGS 11 und RGS 110 wurden am Institut für Zoologie der Universität Hamburg mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Auch hier ist eine deutliche Ausprägung der Mikroglobuli zu erkennen (siehe Abb. 59). Die Durchmesser der Mikroglobuli liegen im Bereich von 4-8 µm. Damit sind die Polymere des Typs 11 und 110 in ihrem Gerüstaufbau den bereits beschriebenen Polymeren des Typs 8 ähnlich.

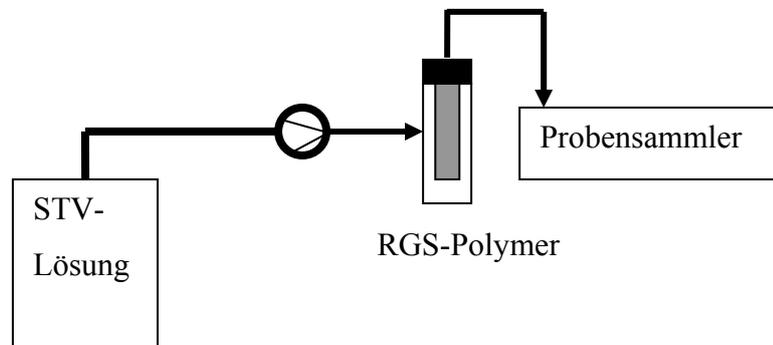


**Abb. 59:** REM-Aufnahme eines RGS-11-Polymers (a) und eines RGS-110-Polymers (b)

Die hier erhaltenen Aufnahmen zeigen deutlich, warum sich die Polymere trotz ihrer Kompaktheit relativ widerstandsarm durchströmen lassen.

### 3.3 Fließversuche

Für die Durchführung der Fließversuche stand eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung. Es wurden sowohl Messungen an Laborpatronen mit einem spezifischen Volumen von 30 mL als auch an Filtertabletten mit 2 mL spezifischem Volumen, die aus stabförmigen Laborpatronen hergestellt wurden, durchgeführt. Die Lösung musste durch die Polymere gedrückt werden, das heißt, dass die Pumpe sich vor der Patrone befinden musste, um nicht durch eventuell im Polymer entstehende Unterdrücke das Wasser zu entgasen und damit Einbußen in der Förderleistung zu verursachen.



**Abb. 60:** Durchflussversuche mit RGS-Patronen

Je nach Fließgeschwindigkeit wurden unterschiedliche Pumpen verwendet. Für niedrige Flussraten wurden z.T. peristaltische Pumpen eingesetzt. Diese konnten jedoch bei höherem Rückdrücken, welche beispielsweise bei Verstopfungen in der Patrone auftraten, nicht mehr verwendet werden. Alternativ dazu wurden Membranpumpen und Zahnradpumpen eingesetzt, wobei die Zahnradpumpen auch bei wechselnden Rückdrücken eine konstante Förderleistung gewährleisteten.

#### 3.3.1 Vorbehandlung der Polymere

Die Filtermaterialien enthalten bei der Anlieferung noch einen hohen Anteil von Mono- und Oligomeren. Daher ist ein längerer Spülprozess notwendig, um gute und reproduzierbare Adsorptionseigenschaften zu erzielen. Bei diesem Spülprozess ist das verwendete Lösungsmittel zunächst stark bräunlich gefärbt. Die Rückstände aus dem Produktionsprozess belegen zum Teil die Adsorptionsplätze der Polymere für STV. Auch verursachen sie insbesondere bei der voltammetrischen Analyse Querstörungen, wodurch eine zuverlässige

Bestimmung der STV unmöglich wird. Eine Untersuchung der Spülrückstände mittels Massenspektrometrie führte aber zu keinen Ergebnissen, da die Inhaltsstoffe nicht ionisierbar waren.

### 3.3.2 Tabletten

Tabletten wurden aus Stabpatronen unter fließendem Wasser zurechtgeschnitten und vorsichtig mit Reduzierhülsen auf den Durchmesser der Patronenhalterung geschliffen. Anschließend erfolgte eine Spülung mit Methanol, um eventuelle Monomere zu entfernen. Nach einer weiteren Spülung mit Wasser standen sie für die Fließexperimente zur Verfügung. Hierbei musste bereits beim Einpassen auf eventuelle Undichtigkeiten im System geachtet werden.

### 3.3.3 Patronen

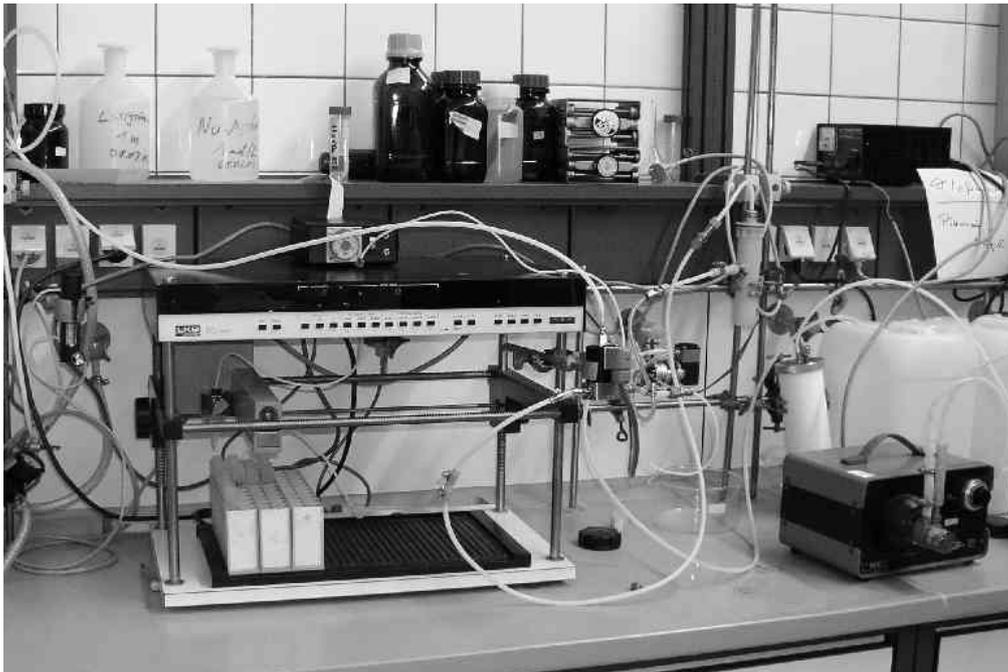
Des Weiteren wurden RGS-Laborpatronen mit einem Volumen von ca. 30 mL für die Adsorptions- und Desorptionsversuche verwendet. Diese Patronen bestehen aus einem ca. 18 cm langen zylindrischen Hohlkörper, in dessen Mitte sich eine Bohrung mit 6 mm Durchmesser befindet. Diese Patronen wurden in Filterhaltern befestigt, die im Haushaltsbereich zur Wasserreinigung mittels RGS-Polymeren eingesetzt werden.

### 3.3.4 Probennahme

In der Anfangsphase des Projektes erfolgte die Probennahme manuell. Aufgrund der Vielzahl von Proben wurde die Probennahme bei den Fließversuchen automatisiert. Hierzu wurde ein Probensammler für die Säulenchromatographie der Firma LKB und ein Magnetventil in Verbindung mit einer Zeitschaltuhr eingesetzt.

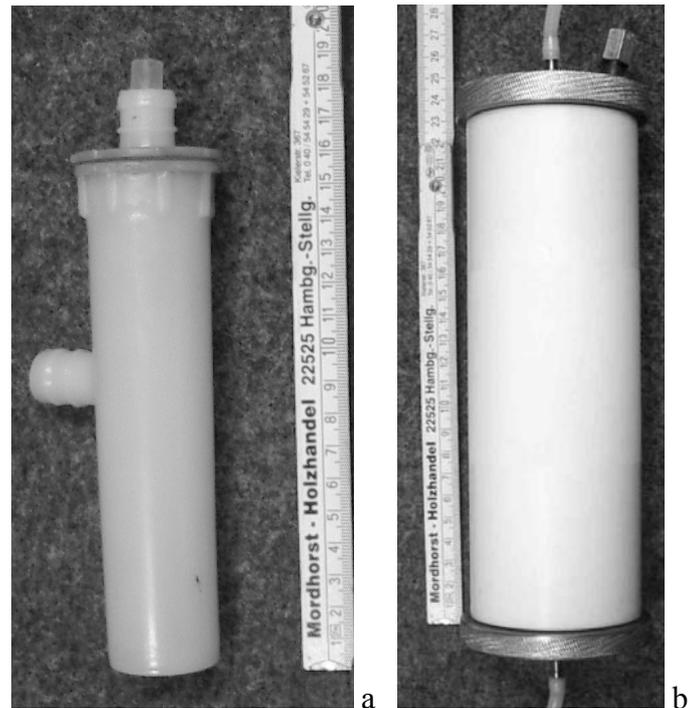
### 3 Experimentelles

---



**Abb. 61:** Apparatur für die Durchführung der Fließversuche

Mithilfe dieses Laboraufbaus war ein zeitgesteuerter Probenwechsel möglich. Bei jedem Probenwechsel wurde ein Impuls an die Zeitschaltuhr gegeben, sodass über das angeschlossene Dreiwege-Magnetventil beim Fraktionensammler eine Probe genommen werden konnte. Über die Einstellung der Probenahmezeit an der Zeitschaltuhr wurde die Fraktionsgröße gesteuert. Üblicherweise wurden Proben von 13 mL genommen, sodass genügend Probe für Messungen bei zwei unterschiedlichen Verdünnungen zur Verfügung stand. Weiterhin ermöglichte dieses eine vollständige Füllung der Probengefäße und damit ein luftfreies Verschließen der Gefäße. So konnte die Lagerdauer erhöht werden, falls nicht unmittelbar nach der Probenahme eine Analyse durchgeführt werden konnte.



**Abb. 62:** Patronenhalterungen

Für die folgenden Versuche wurden zwei verschiedene RGS-Polymer-Patronen verwendet. Ihre Abmessungen sind in Tab. 15 aufgelistet.

**Tab. 15:** Maße der verwendeten RGS-Polymer-Patronen

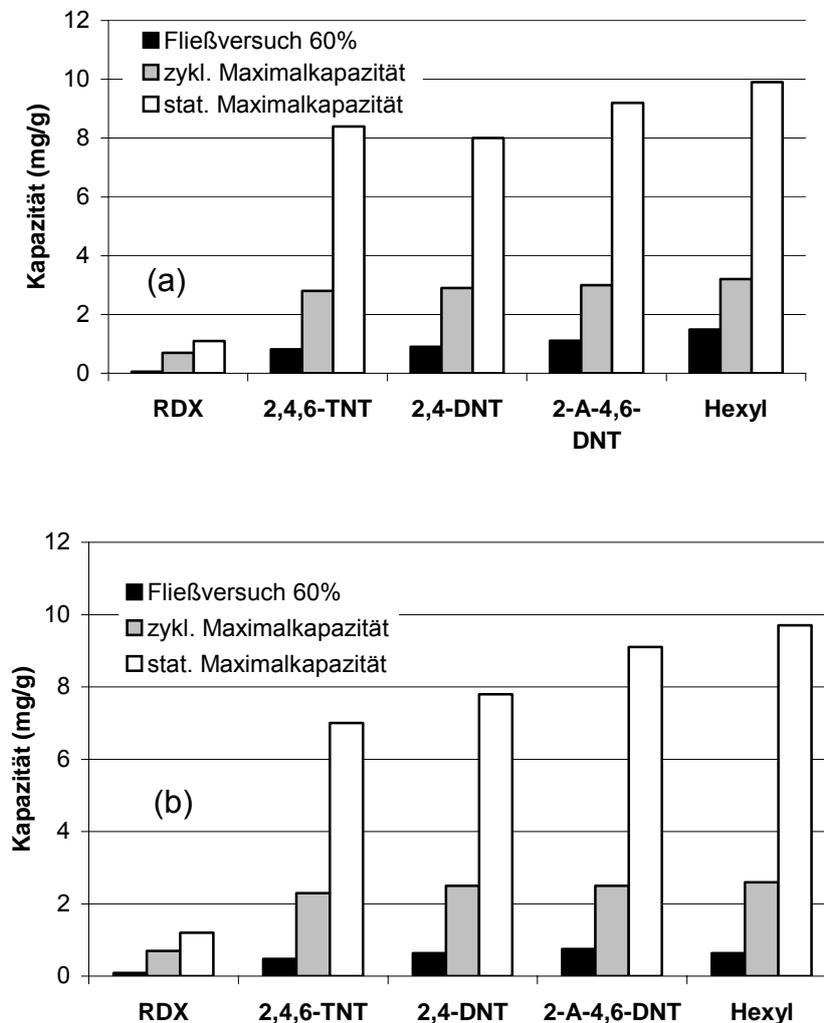
<b>Patrone</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Außendurchmesser	19 mm	18 mm
Innendurchmesser	6 mm	6 mm
Außenlänge	111 mm	125 mm
Innenlänge	99 mm	106 mm
Volumen	28,7 mL	28,8 mL

### 3.3.5 Vergleich der Kapazitäten bei Schüttel-, Durchfluss- und Kreislaufexperimenten

Um einen Vergleich der in den Schüttel- und Fließversuchen gewonnenen Ergebnissen zu ermöglichen, wurden zusätzlich noch Fließversuche im Kreislauf durchgeführt. Diese hatten den Zweck, Informationen über eventuelle Ungleichmäßigkeiten im Strömungsverhalten sowie über Unterschiede zwischen der dynamischen und statischen Prozessführung zu erhalten.

### 3 Experimentelles

Diese Versuche wurden mit den Polymeren RGS 11 und 110 und den 4 Komponenten TNT, RDX, Hexyl, 2,4-DNT und 2-A-4,6-DNT durchgeführt. Die Ergebnisse sind in und Abb. 63 (a) und (b) dargestellt.



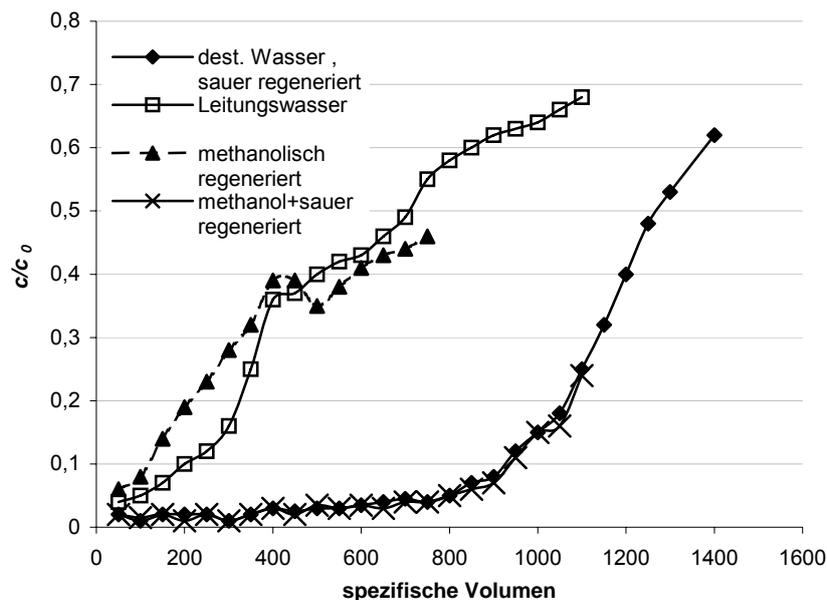
**Abb. 63:** Vergleich der Kapazitäten von RGS 11 (a) und RGS 110 (b) bei dynamischen Fließversuchen, Kreislaufversuchen (zyklische Maximalkapazität) sowie bei statischen Schüttelversuchen (statische Maximalkapazität)

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass es enorme Unterschiede gibt zwischen den Versuchen im statischen und dynamischen Regime. Diese Unterschiede zeigen, dass die in Schüttelversuchen gewonnenen Daten nicht direkt mit den Ergebnissen im Fließversuch vergleichbar sind. Jedoch stimmen die Verhältnisse überein, sodass eine Auswahl der Polymere auf Basis der Schüttelversuche als solide betrachtet werden kann.

Ein Grund für die deutlich höheren Werte bei den Schüttelexperimenten kann in der größeren Oberfläche der Polymerpulver gegenüber den Filterpatronen liegen.

### 3.3.6 Einfluss von Härtekationen

Die Vorversuche mit den pulverisierten RGS-Polymeren wurden mit destilliertem Wasser durchgeführt. Für deren Vorbehandlung wurden zum Teil die Vorschriften eingehalten, wie sie für andere Anwendungen wie zum Beispiel für den Ionenaustausch existierten. Um das Adsorptionsverhalten ohne den Einfluss der Ionen im Leitungswasser studieren zu können, wurden die Fließversuche zunächst ebenfalls mit destilliertem Wasser durchgeführt. Es traten keinerlei Auffälligkeiten auf. So wurden weitere Versuche unter Einsatz von Leitungswasser durchgeführt. Dabei traten deutliche Veränderungen des Adsorptionsverhaltens gegenüber der Adsorption in destilliertem Wasser auf.



**Abb. 64:** Adsorptionsverhalten von TNT an RGS-81 in Gegenwart von Härtekationen und in Abhängigkeit vom Regenerationsverfahren ( $c_0(\text{DNT}) = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Fließgeschwindigkeit: 200 spezifische Volumen $\cdot\text{h}^{-1}$ )

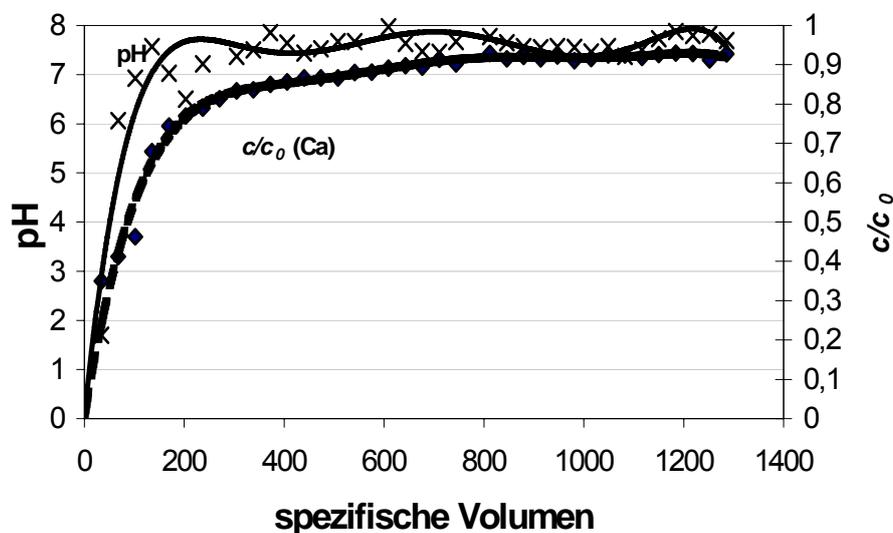
In Abb. 64 sind für 2,4-DNT mehrere Adsorptionskurven an einer RGS-81-Patrone dargestellt. Zunächst wurde eine mit Säure vorbehandelte RGS-81-Patrone verwendet und das 2,4-DNT wurde in destilliertem Wasser gelöst. Anhand der erhaltenen Kurve konnte auf ein gutes Adsorptionsverhalten rückgeschlossen werden. Für den nächsten Durchlauf wurde die Patrone mit Methanol regeneriert. Anschließend wurde eine Lösung von 2,4-DNT in

### 3 Experimentelles

Leitungswasser (Leipziger Leitungswasser, Zusammensetzung siehe Tab. 18) eingesetzt. Hier trat ein sofortiger Durchbruch von 2,4-DNT auf. Im Anschluss wurde die Patrone lediglich mit Methanol regeneriert und es wurde anschließend eine Durchbruchskurve mit 2,4-DNT in destilliertem Wasser aufgenommen. Hierbei trat der Durchbruch noch früher auf. Für den letzten Schritt wurde die Patrone mit Methanol und Säure regeneriert. Beim anschließenden Fließversuch mit 2,4-DNT in destilliertem Wasser verhielt sich die Patrone wie beim ersten Durchlauf.

Dieses Ergebnis stellte die Verwendung der Polymere mit Ionenaustauschereigenschaften in Frage. Besonders aufgrund der hohen Konzentrationen an Erdalkalitionen im Leipziger Trinkwasser und im Wasser an der geplanten Pilotanlage würde dann vorwiegend Ionenaustausch auftreten. Dadurch wären innerhalb kürzester Zeit die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze durch  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  belegt.

Dieses Verhalten korreliert mit der Ionenaustauschfähigkeit, die im Folgenden noch mittels AAS und Verfolgung des pH-Wertes untersucht wurde. Der Anstieg der Konzentration von Ca geht klar aus den in Abb. 65 wiedergegebenen Ergebnissen hervor.



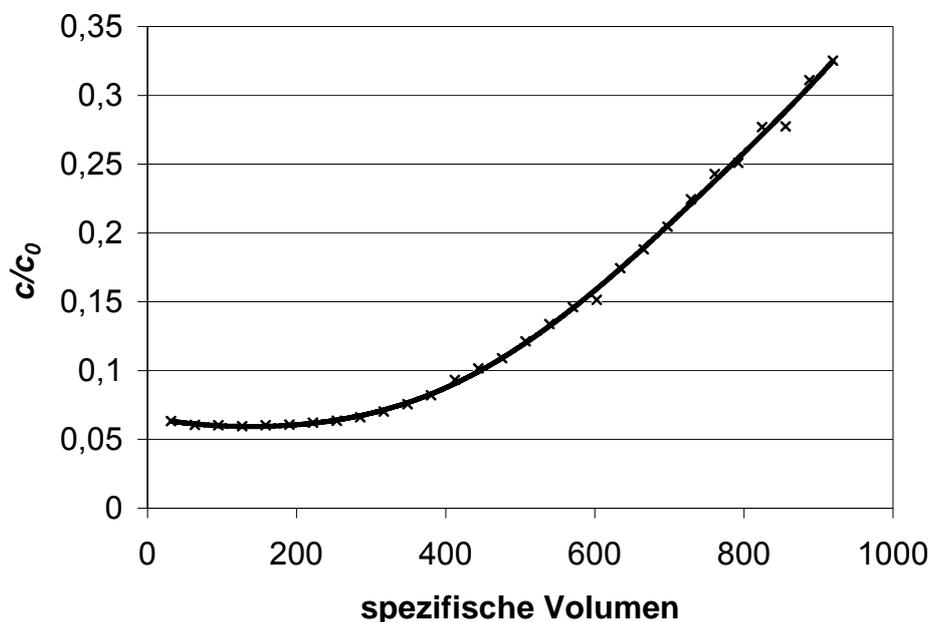
**Abb. 65:** Untersuchung des Ionenaustauschverhaltens von RGS-81 bei Leitungswasser ( $c_0(\text{Ca}) = 72 \text{ mgL}^{-1}$ , Durchflussgeschwindigkeit:  $200 \text{ spezifische Volumen h}^{-1}$ , Bestimmung von Ca mittels Flammen-AAS)

Daher wurde an dieser Stelle auf die Polymere des Typs 11 und 110 gewechselt, welche ebenfalls gute Adsorptionseigenschaften für STV aufweisen, jedoch sich kaum als Ionenaustauscher verhalten.

### 3.3.7 Versuche zum Strömungsverhalten

Im Hinblick auf eine Minimierung des Chemikalien- und Lösungsmittelverbrauchs, die linear mit dem spezifischen Volumen der verwendeten Filtermaterialien zunimmt, wurden zunächst Fließversuche an RGS-Polymeren in Tablettenform mit einem spezifischen Volumen von 3 mL durchgeführt.

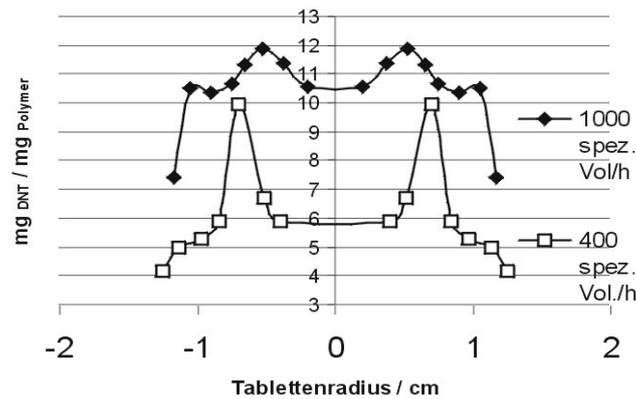
Die Versuche zeigten jedoch, dass Tabletten ein anderes Strömungsverhalten als die in der Praxis zu verwendenden Patronen besitzen. Es zeigte sich, dass analog zur Geschwindigkeitsverteilung bei laminarer Strömung in einem Rohr die Strömung in der Mitte am höchsten und zum Rand niedriger ist. Dies äußerte sich in schleppenden Durchbrüchen (siehe Abb. 66).



**Abb. 66:** Durchbruch bei der Adsorption von 2,4,6-TNT an einer RGS-81-Tablette ( $V_{\text{Tablette}}$ : 2,84 mL,  $c_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Fließgeschwindigkeit: 300 spezifische Volumen $\cdot\text{h}^{-1}$ )

Diese verschleppten Durchbrüche könnten mit einer ungleichmäßigen Durchströmung der Polymertablette zusammenhängen. Dieses konnte durch das Erstellen von Beladungsprofilen bestätigt werden. Dazu wurden Polymertabletten bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten beladen, getrocknet, kreisförmig Proben genommen und anschließend mit Methanol eluiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 67 dargestellt.

### 3 Experimentelles

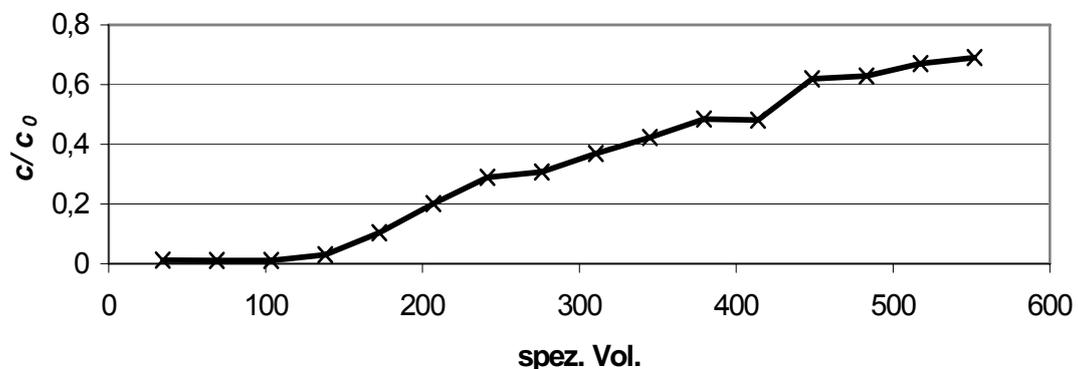


**Abb. 67:** Beladungsprofile von RGS-Tabletten mit 2,4-DNT (Beladen mit 200 spezifischen Volumen,  $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , Tablettendurchmesser ca. 1 cm)

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die weiteren Untersuchungen an Laborpatronen durchgeführt. Auch hier wurde eine ungleichmäßige Ausnutzung des Filtermaterials mit Werten von z. T. unter 50 % festgestellt. Auch dieses kann zu vorzeitigen Durchbrüchen führen.

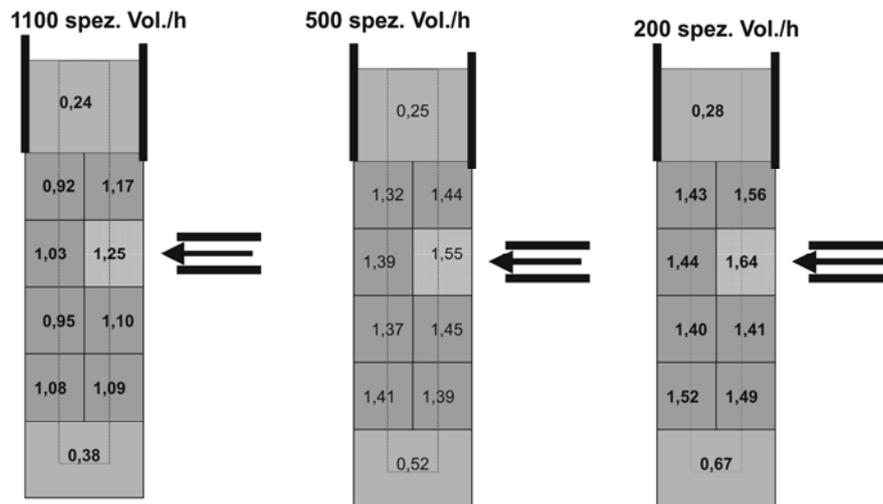
Die Untersuchungen der Adsorptionskurven zeigten, dass die Strömungseigenschaften der Laborpatronen sich stark von denen der großflächigen technischen Filtermodule unterscheiden können.

Regelmäßig auftretende schleppende Durchbrüche deuteten dabei auf eine ungleichmäßige Durchströmung der Patrone hin. Ein besonders ungünstiges Beispiel für einen derartigen schleppenden Durchbruch wird in Abb. 68 wiedergegeben.



**Abb. 68:** Lokaler Durchbruch bei unzureichender Auslastung des Adsorbentmaterials ( $c_0(\text{DNT}) = 500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , Strömungsgeschwindigkeit: 200 spezifische Volumen  $\text{h}^{-1}$ , Polymertyp RGS-11).

Zur Verifizierung dieses Sachverhaltes wurden Patronen bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten mit einer konstanten Menge an 2,4-DNT beladen, in Kompartimente geteilt, zerkleinert, im Exsikkator getrocknet und anschließend mit Methanol eluiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 69 dargestellt. Unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit betrug der mittlere Auslastungsgrad der Patrone 66 %. Es zeigten sich aber Unterschiede in der Verteilung. Während der Bereich des Zulaufs bereits gesättigt war, waren die Auslastungen im Halter und im Bodenteil sehr gering.



**Abb. 69:** Beladungsprofile bei seitlicher Anströmung und unterschiedlichen Geschwindigkeiten (Beladung mit 200 spezifischen Volumen an 2,4-DNT-Lösung,  $c_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , anschließende Elution der zerkleinerten Patronenbruchstücke mit Methanol).

Dieses Ergebnis korreliert mit der Annahme, dass der dickere Patronenteil einen stärkeren Strömungswiderstand darstellt und daher auch einen geringeren Flüssigkeitsdurchsatz hat. Ebenso werden die Bereiche in der Halterung und im Strömungsschatten geringer beladen.

Um eine gleichmäßigere Beladung zu erreichen, wurde die Halterung der Laborpatronen modifiziert. Dieses wäre u. U. über eine Ansaugung durch die Patrone leichter zu erreichen. Diese Option scheidet jedoch wegen der Bildung von Gasblasen bei stärkeren Strömungswiderständen aus.

Um bei den weiteren Versuchen die hier aufgezeigten lokalen Durchbrüche zu minimieren, wurde eine neue Patronenhalterung angefertigt. Hier erfolgte der Zulauf von unten. Unten am Boden wurde ein Prallblech vorgesehen, das für eine Verwirbelung und damit ein gleichmäßigeres Anströmverhalten sorgte. So wurde ein gleichmäßigeres Strömungsprofil erhalten. Jedoch sind die Druckverhältnisse im Patronengehäuse infolge der größeren Fläche

### 3 Experimentelles

---

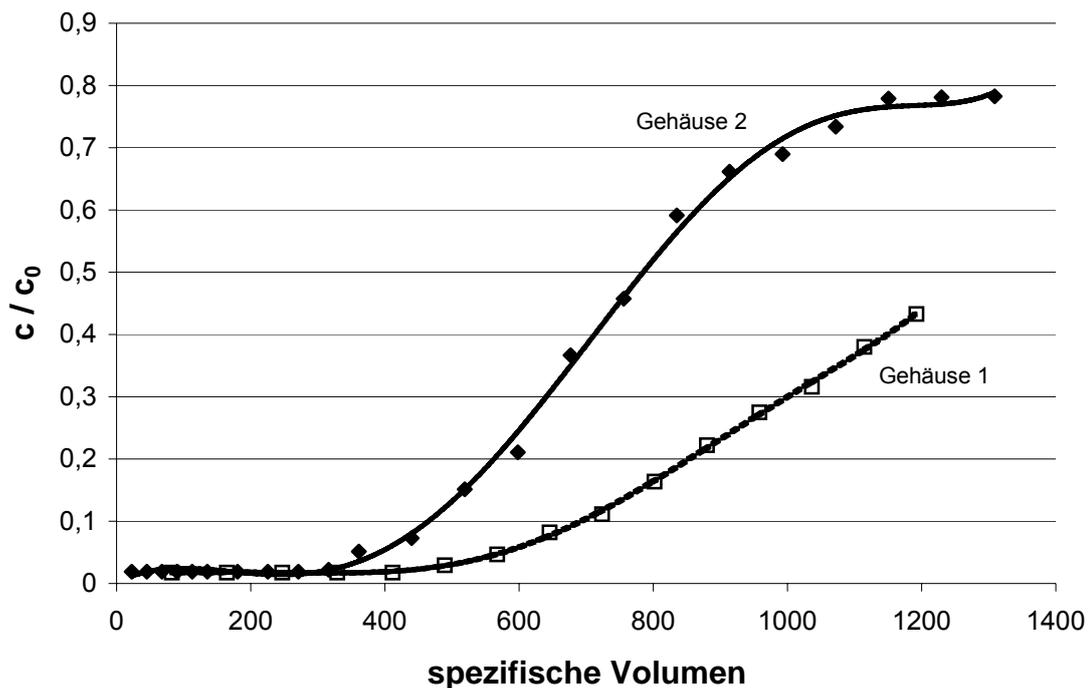
ungünstiger, sodass die Flussrate bei steigenden Gegendrücken stark abfällt. Diese Patronenhalterung ist in Abb. 62 b abgebildet.

Auch mit dieser Halterung wurde die Verteilung der Beladung bei Fließversuchen untersucht und die Ergebnisse eines Versuchs sind in Abb. 70 dargestellt.

15	
82	79
85	86
100	97
96	97
20	

**Abb. 70:** Beladung der RGS-Patrone bei Halterung 2. Die Anströmung erfolgte mit 200 spezifischen  $\text{Volumen} \cdot \text{h}^{-1}$  von unten über ein Prallblech. Alle Werte sind (%) auf die Höchstbeladung ( $3,75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) normiert.

Insgesamt lagen hier die durchschnittlichen Beladungen bei 66 %. Trotz des geringeren Einflusses des Strömungsverhaltens sind immer noch unregelmäßige Bauformen der Patrone wie z. B. eine schief verlaufende Bohrung und eine ungleichmäßige Bohrlochtiefe Gründe für einen unscharfen Durchbruch. Weiterhin hatte der Bodenbereich infolge des Strömungsschattens weniger Lösungsdurchsatz. Die Auswirkungen werden durch den Vergleich der Durchbruchkurven bei den beiden Gehäusetypen in Abb. 71 aufgezeigt.



**Abb. 71:** Durchbruchkurven für TNT bei Verwendung der Patronengehäuse 1 und 2 ( $c_0 = 150 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Strömungsgeschwindigkeit: 300 spezifische Volumen  $\text{h}^{-1}$ , Polymertyp: RGS-11)

In Tab. 16 werden die effektiven Beladungen bei unterschiedlichen spezifischen Volumenen für die Patronenhalterung 1 und bei 200 spezifischen Volumenen für die Patronenhalterung 2 aufgeführt. Bei beiden Halterungstypen liegt die mittlere Beladung nur bei ca. 66 %. Für den Typ 2 konnten keine höheren Anströmgeschwindigkeiten realisiert werden, da hier durch das große Halterungsgehäuse für eine sehr große Fläche sorgt, die den maximal erreichbaren Druck zu gering werden ließ.

**Tab. 16:** Effektive Beladung von RGS-Patronen in den beiden Halterungstypen (RGS-Typ 8, 200 spezifische Volumen  $\text{h}^{-1}$ )

Patronenhalterung	1	1	1	2
Flussrate (spezifische Volumen $\text{h}^{-1}$ )	1100	500	200	200
Effektive Beladung (%)	64 %	71 %	66 %	66 %

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann gefolgert werden, dass die Laborpatronen lediglich mit durchschnittlich 66 % der maximalen Kapazität beladen werden. Dieser Faktor nimmt beim Scale-up in der technischen Anlage erheblich zu, da das Strömungsprofil der

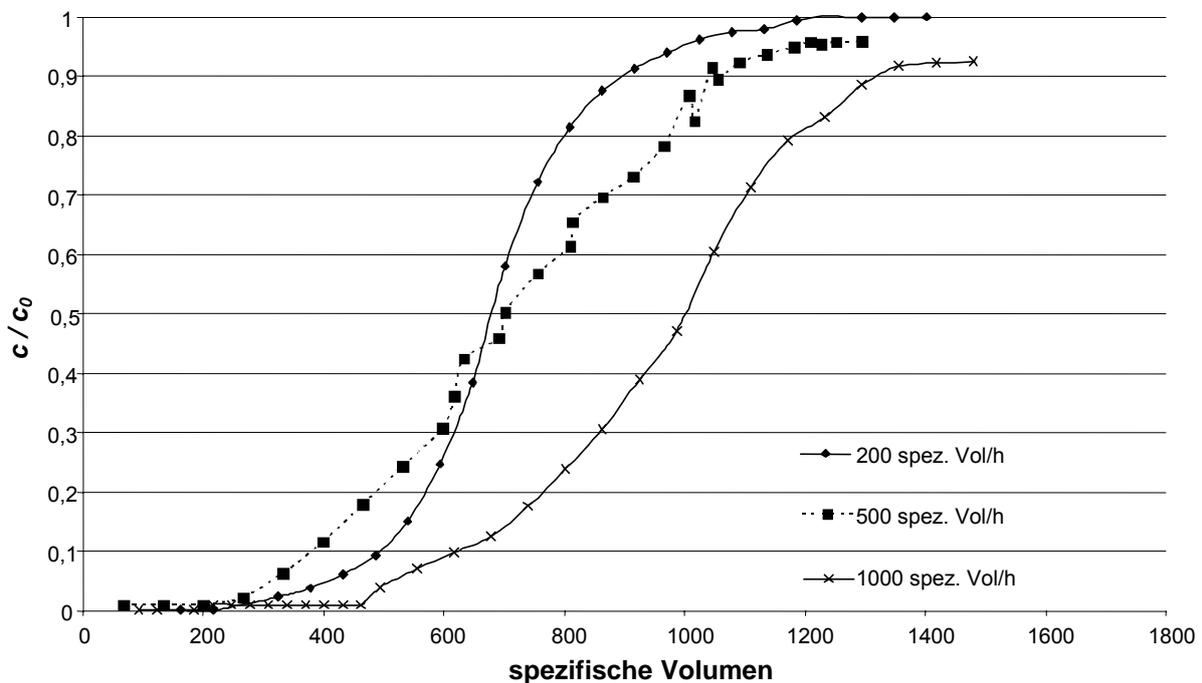
### 3 Experimentelles

technischen Patronen deutlich günstiger ist. Aufgrund der Bauweise ist hier der Strömungswiderstand über die gesamte Fläche konstant, sodass eine gleichmäßigere Auslastung erreicht wird.

#### 3.3.8 Einfluss der Fließgeschwindigkeit

Die Fließgeschwindigkeit hat einen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten. Durch sie wird zum einen die Kapazität der Anlage bestimmt. Wünschenswert ist eine möglichst hohe optimale Geschwindigkeit, um bei geringer Anzahl von Adsorberpatronen einen möglichst hohen Durchsatz zu erzielen. Die Adsorption der STV an den RGS-Polymeren steht in direktem Zusammenhang mit der Adsorptionskinetik, aber auch mit der Strömungsdynamik in der Adsorptionsapparatur.

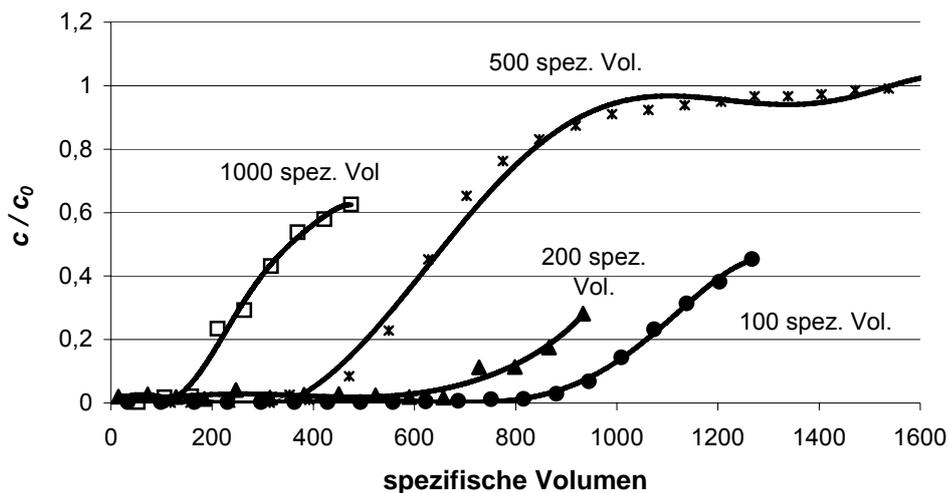
Die Adsorptionskurven in Abb. 72 weisen auf eine deutliche Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens von der Fließgeschwindigkeit. Die höchste Beladung wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 1000 spez. Vol./h erzielt.



**Abb. 72:** Adsorptionsverhalten von 2,4-DNT an RGS-11, bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten ( $c_0 = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Leider erwiesen sich die Druckdifferenzen - insbesondere wegen Verstopfungen der Patronen durch Schwebstoffpartikel - als zu hoch, sodass es oft nicht möglich war, die Fließgeschwindigkeit konstant auf diesem hohen Niveau zu halten.

Bei niedrigeren Konzentrationen wurden bei langsameren Durchflussraten bessere Ergebnisse erreicht. Dieses wird in Abb. 73 am Beispiel der Adsorption von TNT an einen RGS-110-Polymer dokumentiert.



**Abb. 73:** Vergleich der Adsorption an RGS 110 bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und einer Startkonzentration von  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Damit zeigt sich, dass im Labormaßstab für niedrigere Konzentrationen eine effektivere Nutzung der Polymere bei niedrigeren Flussraten und bei sehr hohen Konzentrationen die besten Ergebnisse bei hohen Flussraten erreicht werden.

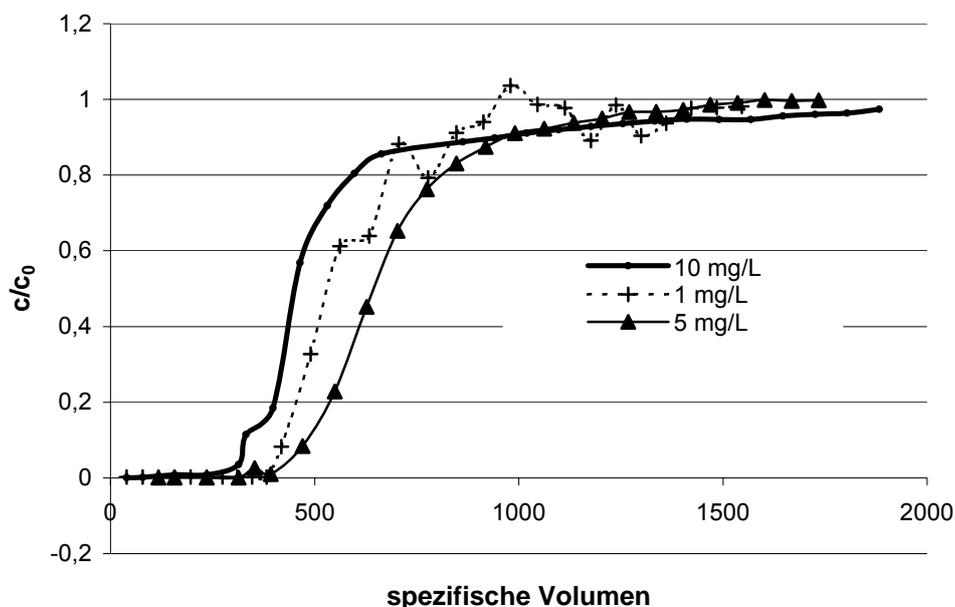
#### 3.3.9 Einfluss der Porengröße

Über den Hersteller aus St. Petersburg war es möglich, RGS-Polymere mit unterschiedlichen Porengrößen zu erhalten. Hiermit konnten jedoch nur bedingt Vergleiche durchgeführt werden, da insbesondere bei kleinen Porengrößen schnell Verstopfung auftritt. Da eine Reinigung der Polymere von Partikeln nur eingeschränkt möglich war, konnten die Experimente aufgrund des plötzlich steigenden Rückdrucks oft nicht durchgeführt bzw. nicht wiederholt werden.

### 3 Experimentelles

#### 3.3.10 Einfluss der Konzentration

Um den Einfluss der Konzentration auf die Adsorption beim dynamischen Regime zu untersuchen, wurde 2,4-DNT in verschiedenen Konzentrationen (1, 5 und 10 mg·L<sup>-1</sup>) bei verschiedenen Patronentypen eingesetzt und alle anderen Parameter (Durchflussrate: 500 spezifische Volumen·h<sup>-1</sup>, Halterung 1) konstant gehalten.



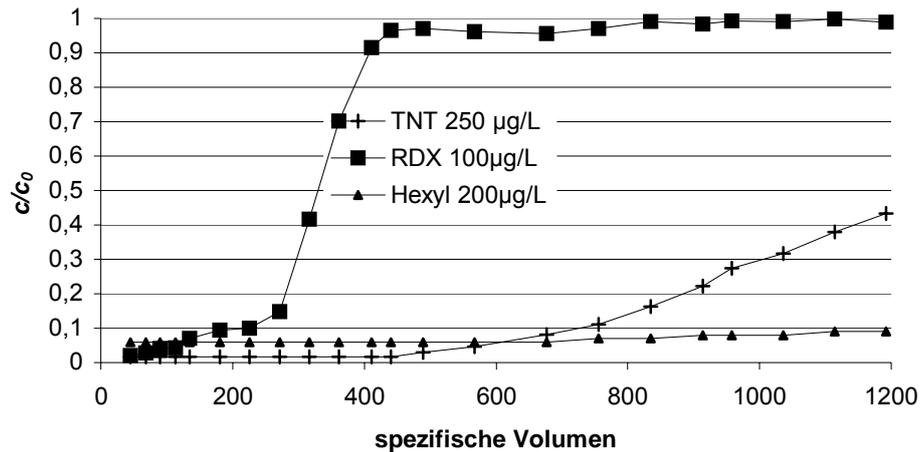
**Abb. 74:** Einfluss der Konzentration auf die Durchbruchkurve (Polymertyp: RGS 110; Fließgeschwindigkeit: 500 spezifische Volumen·h<sup>-1</sup>)

**Tab. 17:** Einfluss der Konzentrationen an 2,4-DNT auf die Durchbrüche (spezifische Volumen) und die Adsorptionskapazitäten (in mg·g<sup>-1</sup> Polymer)

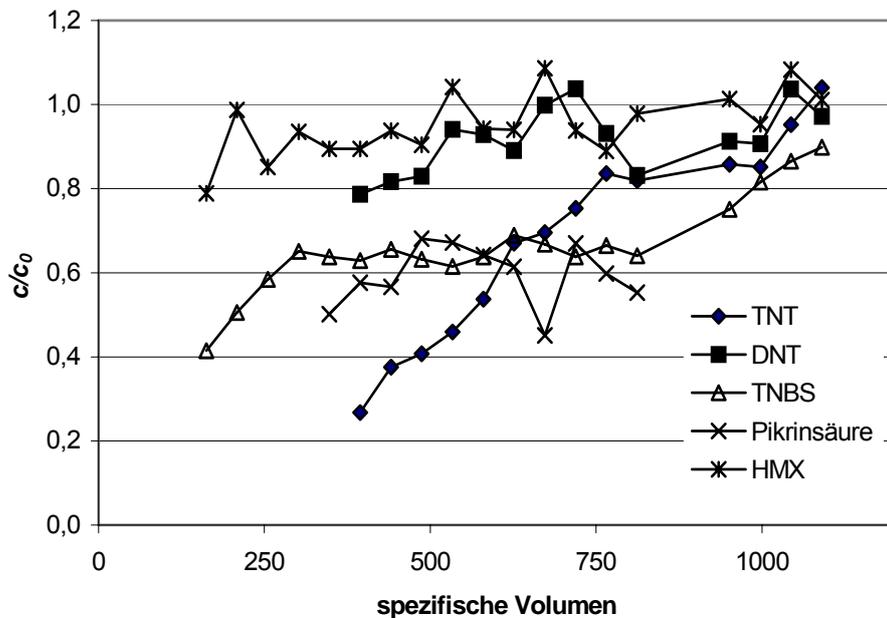
RGS 11			
$c_{0DNT}$ (mg·L <sup>-1</sup> )	1. Durchbruch	20 % Durchbruch	50 % Durchbruch
1	355 (0,43 mg·g <sup>-1</sup> )	500 (0,60 mg·g <sup>-1</sup> )	640 (0,69 mg·g <sup>-1</sup> )
5	325 (2,0 mg·g <sup>-1</sup> )	420 (2,4 mg·g <sup>-1</sup> )	550 (3,0 mg·g <sup>-1</sup> )
10	230 (2,8 mg·g <sup>-1</sup> )	330 (3,8 mg·g <sup>-1</sup> )	480 (5,4 mg·g <sup>-1</sup> )
RGS 110			
1	335 (0,37 mg·g <sup>-1</sup> )	480 (0,58 mg·g <sup>-1</sup> )	610 (0,62 mg·g <sup>-1</sup> )
5	250 (1,5 mg·g <sup>-1</sup> )	400 (2,1 mg·g <sup>-1</sup> )	540 (2,7 mg·g <sup>-1</sup> )
10	160 (2,1 mg·g <sup>-1</sup> )	260 (3,3 mg·g <sup>-1</sup> )	390 (4,6 mg·g <sup>-1</sup> )

### 3.3.11 Adsorption von Gemischen

Für den Einsatz von RGS-Polymeren für die Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer ist die Adsorption von Gemischen an STV sehr wichtig. Hier konkurrieren die einzelnen STV um die Adsorptionsplätze am Polymer. Um diese Effekte zu untersuchen, wurde das Adsorptionsverhalten bei verschiedenen Gemischen mit unterschiedlichen Konzentrationen an einzelnen STV untersucht. Beispiele hierfür sind in Abb. 75 und Abb. 76 dargestellt.



**Abb. 75:** Adsorption von STV in Leitungswasser auf einer RGS-11 Patrone (30 mL) bei 300 spezifischen Volumen $\cdot$ h<sup>-1</sup>.

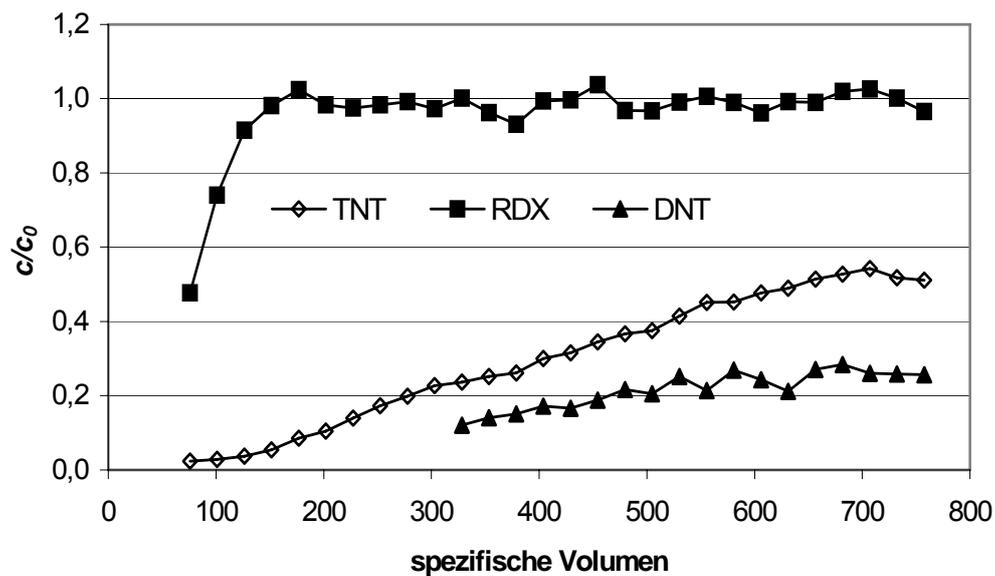


**Abb. 76:** Fließversuch mit Wasser aus Elsnig. (Fließgeschwindigkeit: 174 spezifische Volumen $\cdot$ h<sup>-1</sup>; Ausgangskonzentrationen der STV im Wasser ( $c_0$ ) für TNT: 200, RDX: 50, DNT: 50, TNBS: 50, DNBS: 25 µg $\cdot$ L<sup>-1</sup>).

### 3 Experimentelles

Die Signale für TNBS erwiesen sich in diesem und einigen anderen Fällen als zu gering, um sie vom Untergrund zu unterscheiden, sodass diese Konzentrationen nicht bestimmt werden konnten. Da DNBS eine sehr geringe Retentionszeit auf der verwendeten Säule hat, überlagerte sich das Signal für DNBS bei allen Messungen mit dem Injektionspeak, sodass auch diese Konzentrationen nicht bestimmt werden konnten.

Der Fließversuch wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 202 spezifischen Volumen $\cdot$ h $^{-1}$  (96 mL $\cdot$ min $^{-1}$ ) durchgeführt. Alle erhaltenen Werte werden in Abb. 77 dargestellt.



**Abb. 77:** Fließversuch mit dem ersten STV-Gemisch (Fließgeschwindigkeit: 202 spezifische Volumen $\cdot$ h $^{-1}$ ; Ausgangskonzentrationen:  $c_0$  (TNT): 400,  $c_0$  (RDX): 100,  $c_0$  (DNT): 100,  $c_0$  (TNBS): 100,  $c_0$  (DNBS): 50  $\mu$ g $\cdot$ L $^{-1}$ ).

Beim vorliegenden Gemisch wurde RDX deutlich schlechter adsorbiert als TNT und DNT. Es trat nur zu Anfang eine Teiladsorption auf, und der Durchbruch erfolgte schon bei ca. 100 spezifischen Volumen. Ab ca. 175 spezifischen Volumen wird RDX überhaupt nicht mehr adsorbiert. Bei TNT und DNT kann man nicht von einem Durchbruch bei einem bestimmten Volumen sprechen. Vielmehr steigen die Kurven kontinuierlich an. Einerseits zeigt dies, dass diese STV deutlich besser adsorbiert werden als RDX, andererseits ist nur das ganz zu Anfang durch die RGS-Polymer-Patrone gepumpte Wasser völlig frei von TNT und schon bald tritt eine steigende Konzentration der beiden STV auf. Dass von TNT ein größerer Anteil durchgelassen wird als von DNT, mag auch an der vierfach höheren absoluten Konzentration von TNT liegen.

### 3.3.12 Zusammensetzung der untersuchten Wässer

Für die Adsorptionsversuche wurden vier Wässer unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet. Um Matrixeinflüsse zu vermeiden, wurden die Vorversuche mit destilliertem Wasser durchgeführt. Bei weitergehenden Fließversuchen im Labormaßstab wurde das lokale Leitungswasser von Leipzig bzw. Hamburg benutzt. Hinzu kamen noch Versuche mit Wasserproben, die der Anlage in Elsnig entnommen wurden.

Die Kationen wurden mittels ICP-OES bzw. AAS bestimmt. Für die Bestimmung der wichtigsten Anionen wurde die Ionenchromatographie verwendet.

**Tab. 18:** Anorganische Bestandteile der bei den Fließversuchen verwendeten Wässer (Ergebnisse von AAS, ICP-OES und Ionenchromatographie)

Ion	Leitungswasser Leipzig (mg L <sup>-1</sup> )	Leitungswasser Hamburg (mg L <sup>-1</sup> )	Drainwasser Elsnig nach Mehrschichtfilter (mg L <sup>-1</sup> )
Ca <sup>2+</sup>	91	75	90
Mg <sup>2+</sup>	16	10	15
Na <sup>+</sup>	29	25	22
Fe <sup>2+/3+</sup>	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Mn <sup>2+</sup>	-	-	0,75
Pb <sup>2+</sup>	-	-	< 0,0005
Zn <sup>2+</sup>	-	-	< 0,0005
Cl <sup>-</sup>	45	40	41
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	235	160	188
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	15	67
pH	7,5	7,2	6,8

Das Wasser in Elsnig weist eine ähnliche Konzentration an anorganischen Bestandteilen auf wie das Leitungswasser in Leipzig. Daher ist Letzteres grundsätzlich als Modellwasser für die Durchführung der Versuche geeignet. Wichtig für die Adsorptionsversuche sind vor allem die hohen Konzentrationen an Erdalkalitionen, welche sich besonders bei den Polymeren auswirken können, die Ionenaustauschereigenschaften haben (8er-Reihe).

### 3 Experimentelles

---

Beispielhaft werden die Konzentrationen an STV in einer Wasserprobe vom 11.09.2001 aus Elsnig in Tab. 19 wiedergegeben. Diese wurden sauer bzw. basisch über flüssig-flüssig-Extraktion mit Dichlormethan angereichert und anschließend mittels HPLC unter Einsatz der UV-Detektion bestimmt.

**Tab. 19:** Zusammensetzung der STV-Belastung der Wasserprobe vom 11.09.2001 aus Elsnig. Die Bestimmung erfolgte nach flüssig-flüssig-Extraktion mit HPLC-UV (254, 420 nm), einer Beckman ODS-Ultrasphere-Säule mit 250mm \*4,6 mm. Der Eluentenstrom betrug 1 mL·min<sup>-1</sup> mit einem 46/54-Gemisch von MeOH und 0,01 M Phosphatpuffer bei pH 3.

STV	$c$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	STV	$c$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
HMX	2,3	2,4-DNT	1,7
RDX	63	2,6-DNT	3,5
2,4,6-TNT	145	1,3-DNB	6,5
1,3,5-TNB	4,0	2-NT	0,1
Hexyl	2,1	3-NT	1,5
		4-NT	0,2
		2-A-4,6-DNT	1,6
		4-A-2,6-DNT	3,4

Den Hauptanteil der Belastung stellt das 2,4,6-TNT dar, und Hexogen ist mit über 60  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  die zweitstärkste Komponente. Oktogen und Hexyl sind lediglich in Spurenkonzentrationen vorhanden. Die übrigen Substanzen stammen aus dem Produktionsprozess von TNT und aus den Abbaureaktionen.

Regelmäßige Kontrolluntersuchungen der Firma HGN sowie der Universität Leipzig über den Zeitraum des Projektes zeigten, dass sowohl beachtliche Schwankungen der Konzentrationen einzelner STV als auch ihrer Verhältnisse auftraten [149, 150].

#### 3.3.13 Zusammenfassung und Diskussion der Adsorptionsexperimente

Durch die Fließversuche konnte gezeigt werden, dass STV reproduzierbar an RGS-Polymeren adsorbieren. Die maximalen Fließgeschwindigkeiten liegen bei mehreren 100 bis 1000 spezifischen Volumen·h<sup>-1</sup>. Bei den Laborversuchen stellte sich heraus, dass aufgrund des nichtidealen Strömungsverhaltens in den Laborpatronen nur 2/3 der maximalen

Adsorptionskapazität der Patronen ausgenutzt werden konnten. Für die Polymertypen RGS 11 und 110 werden für verschiedene STV in Tab. 20 die Durchbruchskapazitäten aufgelistet. Auch aus Gemischen konnten STV reproduzierbar adsorbiert werden, wobei die Komponenten mit der höchsten Konzentration das Durchbruchverhalten bestimmten.

**Tab. 20:** Adsorptionskapazitäten an RGS 11 (a) und RGS 110 (b)

(a) Substanz	Kapazität (spezifische Volumen)	$c_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Kapazität (spezifische Volumen)	$c_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2,4,6-Trinitrotoluol	950	500		
Hexogen	200	250	210	100
Pikrinsäure	1050	100	950	250
2,4,6-Trinitrobenzoesäure	48	500	45	200
2,4-Dinitrobenzoesäure	50	500	65	100

(b) Substanz	Kapazität (spezifische Volumen)	$c_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Kapazität (spezifische Volumen)	$c_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2,4,6-Trinitrotoluol	950	500		
Hexogen	200	250	220	100
Pikrinsäure	1200	200	1200	100
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	1250	250	1250	250
2,4-Dinitrobenzoesäure	220	500	220	500
Hexyl	1500	500	1450	200

### 3.4 Elution der Patronen

Die Elution der Patronen ist der entscheidende Schritt bei der Nutzung von RGS-Polymeren für die Aufreinigung sprengstoffbelasteter Wässer. Zum einen ist der Kostenanteil für die RGS-Polymere zu hoch für eine einmalige Nutzung, zum anderen wird durch die Regeneration der Polymere der Schadstoff in leicht bearbeitbarer flüssiger Form erhalten. Als Flüssigkeit kann er einerseits der Entsorgung zugeführt werden, andererseits lässt er sich auch im Sinne des Forschungsvorhabens dem biologischen Abbau zuführen.

In diesem Kapitel wird nur die Regeneration der Polymere der Typen 11 und 110 behandelt, da nur diese beiden Varianten zum Zeitpunkt der Studien des Desorptionsverhaltens noch genutzt wurden.

Die Polymere vom Typ RGS 11 sind in verschiedener Hinsicht problematisch. Zum einen weisen sie ungünstige mechanische Eigenschaften auf. Sie sind sehr brüchig und werden von Regenerationsschritt zu Regenerationsschritt brüchiger. Dieses hat zahlreiche Ausfälle bei der Vorbereitung der Polymere und bei der Regeneration zur Folge. Ein weiteres Problem stellt die große Menge an Mono-, Di- und Trimeren dar. Bei der erstmaligen Vorbereitung der Polymere werden sehr große Mengen an Ethanol und Methanol benötigt, um eine farblose Spüllösung zu erhalten. Unklar ist hierbei, ob es sich hier um Polymerisationsrückstände, Zersetzungsprodukte aufgrund der Lagerdauer oder durch das Lösungsmittel aufgelöstes Polymer handelt.

Je häufiger die Polymere mit Methanol regeneriert werden, desto wahrscheinlicher werden Brüche, insbesondere an der Dichtung im Bereich des Patronenhalters. Dieses kann auf unterschiedliche Quellung beim Wechsel von Wasser zu Methanol und umgekehrt zurückzuführen sein.

#### 3.4.1 Elutionsversuche mit Patronen

Die Elution der RGS-Polymere erfolgte auf zwei Wegen: zum einen im kontinuierlichen Durchflussverfahren bei geringer Fließgeschwindigkeit und zum anderen in einem schrittweisen Batch-Verfahren. Die Elutionsversuche konnten im Gegensatz zu den Adsorptionsversuchen nur mit kompakten Filtermaterialien durchgeführt werden, da der Umgang mit feuchten, pulverisierten RGS-Polymeren zu großen Verlusten führte.

### 3.4.2 Wahl des Elutionsmittels

Das Ziel der Elution ist die vollständige Regeneration der Polymere. Jedoch wurde von Beginn des Projektes an ein biologischer Abbau der Eluate geplant. Daher wurde auch die Elution der Polymere mit heißem Wasser in Erwägung gezogen. Dieses ist aber nur eingeschränkt machbar, da die Polymere lediglich bis zu Temperaturen von ca. 70 °C stabil sind. So wurde eine Heißwasserextraktion der Polymere nicht weiter in Betracht gezogen.

Zur Auswahl standen ursprünglich verschiedene kostengünstige und leicht verfügbare Elutionsmittel. Dieses sind Aceton, Ethanol und Methanol.

Für die Regeneration von Adsorbermaterialien ist die Löslichkeit der STV in organischen Lösungsmitteln sehr wichtig. Einige Angaben aus der Literatur sind in Tab. 21 aufgeführt.

**Tab. 21:** Löslichkeiten verschiedener STV in Lösungsmitteln bei 20 °C (g/100 g Lösungsmittel) [37]

Substanz	Methanol	Ethanol	Aceton
2,4,6-TNT		1,2	110
1,3,5-TNB	3,8	2,1	59
RDX	0,24	0,11	68
1,3 DNB	6,8	3,5	
PS		7,5	

Neben der Löslichkeit der jeweiligen Komponente muss auch berücksichtigt werden, inwieweit diese überhaupt auf den Patronen adsorbiert wird. So kann die aufgrund der Dimensionierung anfallende Flüssigkeitsmenge auch bei schlechteren Löslichkeiten bereits ausreichend sein.

#### 3.4.2.1 Aceton

Aceton ist das Lösungsmittel, in dem die meisten STV am besten löslich sind. Dazu ist es mit ca. 500 € m<sup>-3</sup> auch sehr kostengünstig. Ein Nachteil von Aceton ist jedoch die Quellung, die es bei den Polymeren verursacht. Um diese zu überprüfen, wurde eine RGS-8 Tablette in Aceton eingelegt und das Quellverhalten des Polymers untersucht. Dabei ergab sich innerhalb der ersten Stunde ein Längenzuwachs von 5 % und innerhalb von 24 h von 10%.

Aufgrund des Quellverhaltens der RGS-Polymere in Aceton schied Aceton als Elutionsmittel aus. Die zu erwartenden mechanischen Veränderungen in Folge der Quellung würden zu

### 3 Experimentelles

---

Undichtigkeiten bei der Einpassung der Polymere und im späteren Verlauf auch zu Brüchen im Filtermaterial führen.

#### 3.4.2.2 Ethanol

Die Elutionskraft von Ethanol liegt zwischen der von Aceton und der von Methanol. Grundsätzlich vertragen die Polymere Ethanol gut. Der Nachteil von Ethanol liegt bei nicht in den grundsätzlichen Kosten (ca. 800 €·m<sup>-3</sup>) sondern in der Besteuerung dieses Lösungsmittels. Da unvergälltes Ethanol durch die Besteuerung unvertretbare Kosten (1303 €·hL<sup>-1</sup>) [161] verursacht, bliebe lediglich technisches Ethanol übrig. Dieses ist jedoch mit wechselnden, nicht genau definierten Zusätzen, wie z. B. Toluol oder Pyridin vergällt. Diese haben eine starke Ähnlichkeit mit den Substanzen, die adsorbiert werden sollen, sodass Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden können. Weiterhin stellen diese Zusätze u. U. eine noch nicht untersuchte Belastung für den mikrobiologischen Abbau des Eluats dar. Außerdem liegt selbst der Preis von vergälltem Ethanol noch deutlich über dem von Methanol.

#### 3.4.2.3 Methanol

Methanol ist ein preisgünstiges Lösungsmittel (ca. 700 €·m<sup>-3</sup>). Die Polymere sind beständig gegenüber Methanol und weisen anders als bei Aceton kein Quellverhalten auf. Außerdem ist Methanol leicht mischbar mit Wasser. Dieses führt zu einer höheren Stabilität der Polymere bei häufigem Phasenwechsel, also bei regelmäßiger Regeneration. Die Löslichkeit einzelner STV in Methanol ist ausreichend hoch, liegt jedoch unter der in Ethanol und Aceton. Methanol ist zum einen über den Hauptherstellungsweg aus Methan, zum anderen aus verschiedenen Recyclingverfahren verfügbar. Hinzu kommt, dass sogar technisches Methanol rein genug ist, sodass keine zusätzlichen Störungen des Verfahrens durch das Lösungsmittel zu erwarten sind, welches insbesondere bei wechselnden Lieferanten zu Einschränkungen führen könnte.

Jedoch muss bei der Nutzung von Methanol beachtet werden, dass dieses Lösungsmittel in Konzentrationen oberhalb von 5 % eine Hemmung des biologischen Abbaus der STV bewirken kann. Konzentrationen oberhalb von 10 % können sogar zum Absterben der im Reaktor kultivierten Mikroorganismen führen [152]. Daher mussten die methanolischen Eluate für den Einsatz im Reaktor verdünnt werden. Jedoch sind ähnliche Effekte bei höheren Ethanolkonzentrationen ebenfalls zu erwarten.

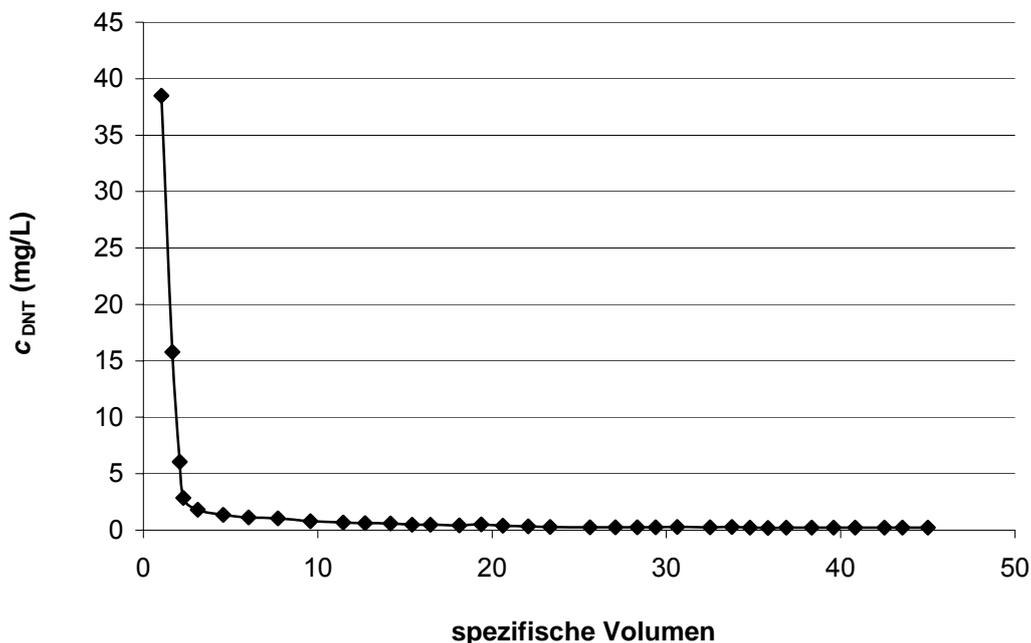
### 3.4.3 Elution im Durchfluss

Das einfachste Elutionsverfahren ist die Elution im Durchfluss. Grundsätzlich wäre eine Elution im Gegenstrom noch besser. Dieses konnte jedoch aufgrund der Befestigung der Laborpatronen nicht durchgeführt werden, da sonst die Patrone aus der Halterung gedrückt worden wäre.

Die Elution der Patronen im Durchfluss wurde in der zweiten Patronenhalterung (siehe Kapitel 3.3.7) durchgeführt. Diese besitzt am Oberteil ein Entlüftungsventil, welches eine sofortige vollständige Füllung und Durchströmung ermöglicht. Damit konnten die bei der ersten Halterung auftretenden Verschleppungseffekte vermieden werden.

Um eine möglichst effektive Elution zu ermöglichen, mussten die Patronen zunächst trocken gepumpt werden, sodass die Elutionskraft des Methanols nicht zusätzlich geschwächt wurde. Dennoch waren Restwassergehalte nicht zu vermeiden.

Für die ersten Elutionsversuche wurde eine beladene Patrone direkt in ein Becherglas mit Methanol getaucht. Zur Vermeidung einer Rückvermischung wurde dieses bei laufender Pumpe vorgenommen. Der Konzentrationsverlauf im Eluat ist in Abb. 78 dargestellt.

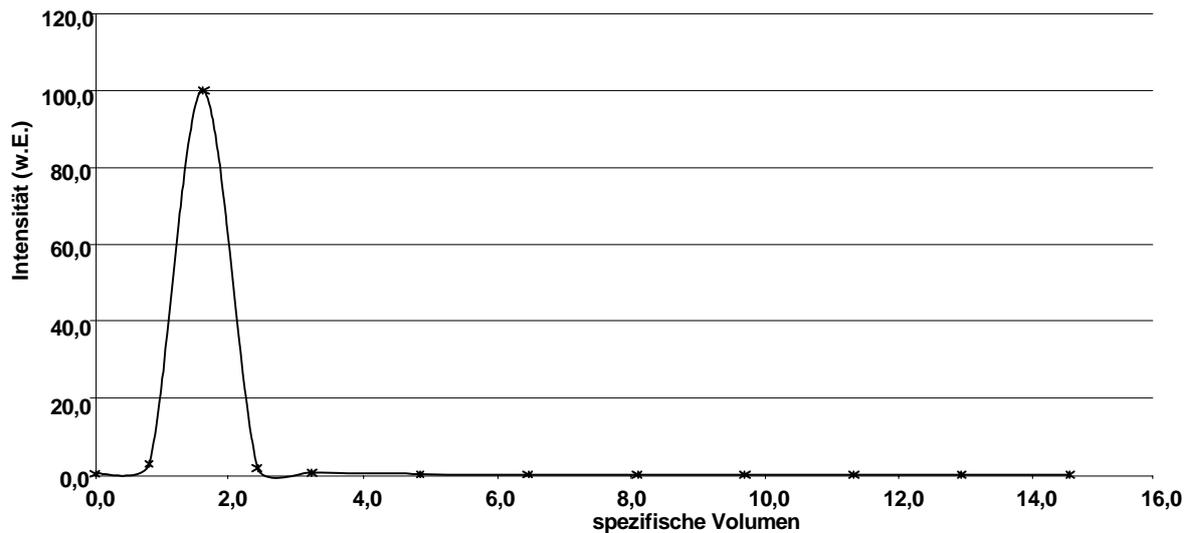


**Abb. 78:** Elution eines mit 13 mg 2,4-DNT beladenen RGS-11-Polymers mit Methanol bei einer Fließgeschwindigkeit von 11 spezifischen Volumen $\cdot$ h $^{-1}$  ( $V_{\text{Patrone}} = 30,9$  mL)

Nach ca. 5 spezifischen Volumen war die Elution abgeschlossen. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten ließen sich die Elutionen sogar nach weniger als 3 spezifischen Volumina abschließen. Der Verlauf einer derartigen Elution ist in Abb. 79 dargestellt.

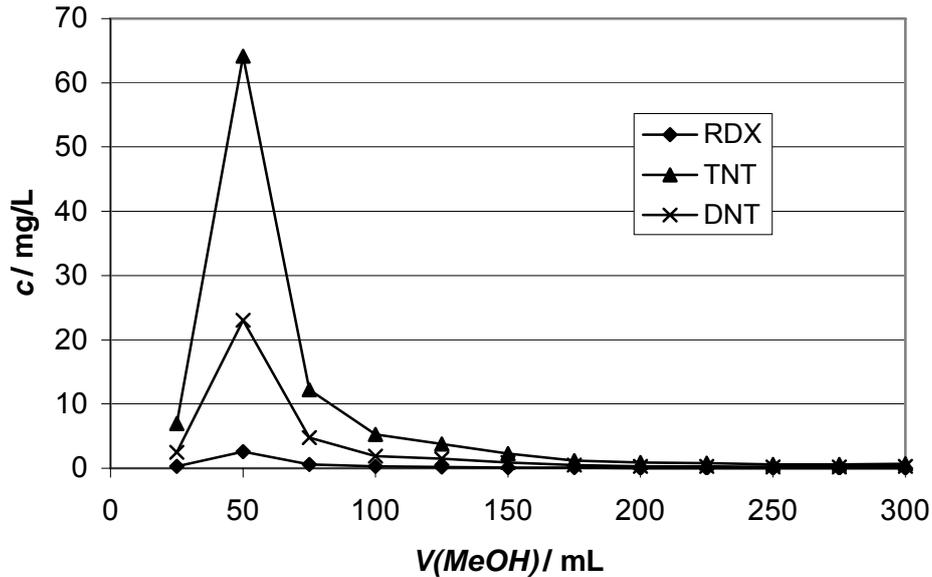
### 3 Experimentelles

---



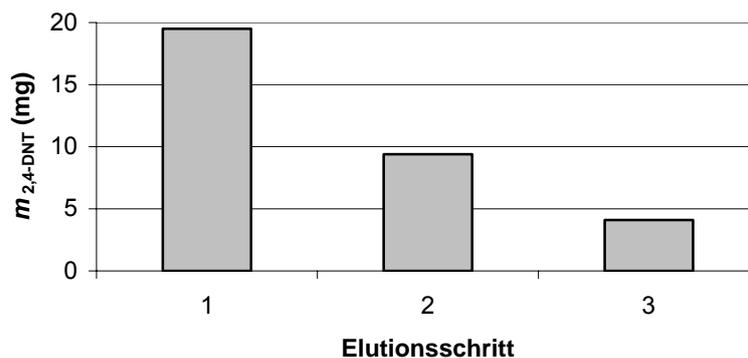
**Abb. 79:** Elution einer mit 25 mg TNT beladenen Patronen RGS-11 bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 23 spezifischen Volumen $\cdot$ h $^{-1}$ .

Auch bei der Elution von Gemischen wird ein ähnliches Elutionsprofil erhalten. Ein Beispiel ist in Abb. 80 dargestellt. Für diesen Versuch wurde eine Patrone mit TNT, DNT und RDX beladen (Adsorptionskurve in Abb. 77). Hier wurde für alle drei untersuchten STV fast das gleiche Elutionsprofil erhalten. Alle Substanzen werden sehr schnell eluiert. Die Gesamtmenge an eluiertem RDX ist deutlich kleiner als die bei DNT, was mit der Tatsache zusammenhängt, dass RDX schlechter adsorbiert wird. Die große Menge an eluiertem TNT hängt mit der höheren Konzentration an TNT, die am RGS-Polymer adsorbiert wurde, zusammen, was auf die gute Adsorption von TNT zurückzuführen ist. Die Tatsache, dass das Maximum erst in der zweiten Fraktion auftritt, ist darauf zurückzuführen, dass die Patrone zu Beginn der Elution noch etwas Wasser enthält, das in der ersten Fraktion mit herausgespült wird und dieses Eluat stark verdünnt.



**Abb. 80:** Elution einer mit 5 mg TNT, 1 mg RDX und 1 mg DNT beladenen Patrone des Typs RGS 11, bei einer Stömungsgeschwindigkeit von 15 spezifischen Volumen $\cdot$ h $^{-1}$ .

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Elution der Patronen im Batch-Verfahren untersucht. Hier wurde Methanol jeweils vollständig ausgetauscht und für längere Zeit im Kreislauf geführt. Nach jedem Schritt wurde die Patrone - soweit möglich - trocken gesaugt. Die Ergebnisse einer solchen Elution werden in Abb. 81 wiedergegeben.



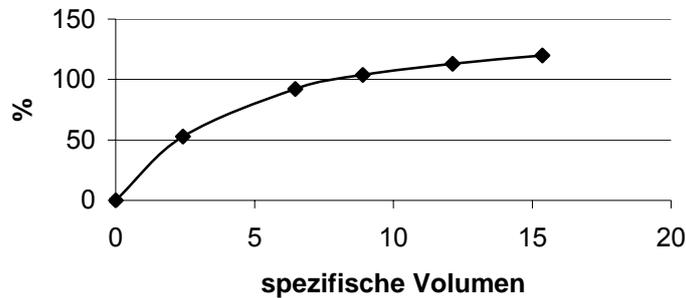
**Abb. 81:** Elution einer mit 36 mg 2,4-DNT beladenen Patrone des Polymertyps RGS 11 in drei Schritten. Es wurden pro Elutionsschritt jeweils 150 mL Methanol über 1 h im Kreislauf geführt.

In Abb. 82 ist klar erkennbar, dass bereits nach dem dritten Elutionsschritt das Polymer zu mehr als 90% regeneriert ist. Die folgenden Schritte bis hin zur vollständigen Regeneration sind für Versuchsbedingungen erforderlich gewesen. Sie stehen aber im Vergleich zur

### 3 Experimentelles

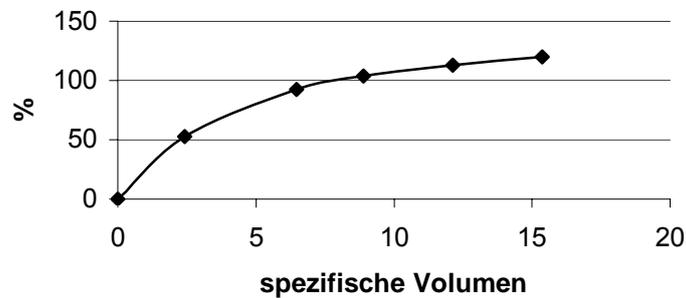
---

gewonnenen Kapazität des Polymers und zum Methanolverbrauch in einem ungünstigen Verhältnis.



**Abb. 82:** Elution einer mit 46 mg 2,4-DNT beladenen Patrone des Polymertyps RGS 11 in drei Schritten. Es wurden pro Elutionsschritt jeweils 150 mL Methanol über 1 h im Kreislauf geführt.

In Abb. 83 ist ein Beispiel für die Elution einer unvollständig regenerierten Patrone dargestellt. Bei der auf die Regeneration folgenden Elution war die Wiederfindungsrate deutlich erhöht. Um dieses zu vermeiden, wurden die Polymere jeweils in 5 Schritten mit jeweils 5 spezifischen Volumen regeneriert.



**Abb. 83:** Elution von 2,4-Dinitrotoluol im Batch-Verfahren bei einer unvollständig regenerierten Patrone (jeweils 1-1,5 h im Kreislauf).

Um das Verfahren mit möglichst geringem Lösungsmittelverbrauch zu betreiben, hat sich das Batch-Verfahren für die Elution am geeignetsten erwiesen. Dieses kann wie in Tab. 22 organisiert werden, um das Lösungsmittel möglichst effizient zu nutzen und aufzukonzentrieren. Dieses Schema ist in Abb. 84 grafisch dargestellt.

Tab. 22: Gliederung des Elutionsprozesses bei regelmäßig aufeinanderfolgenden Regenerationen

	Elutionsprozess 1	Elutionsprozess 2	Elutionsprozess 3
Umlauf 1	zur Wasserentfernung und Vorelution	Eluat 2 (aus Prozess 1) zur Wasserentfernung und Vorelution	Eluat 3 (aus Prozess 2) zur Wasserentfernung und Vorelution
Umlauf 2	Eluat 1	Eluat 2 (aus Prozess 1)	Eluat 4 (aus Prozess 2)
Umlauf 3	Eluat 2	Eluat 3 (aus Prozess 1)	...
Umlauf 4	Eluat 3	Eluat 4 (aus Prozess 1)	...
Umlauf x	Eluat 4	...	...

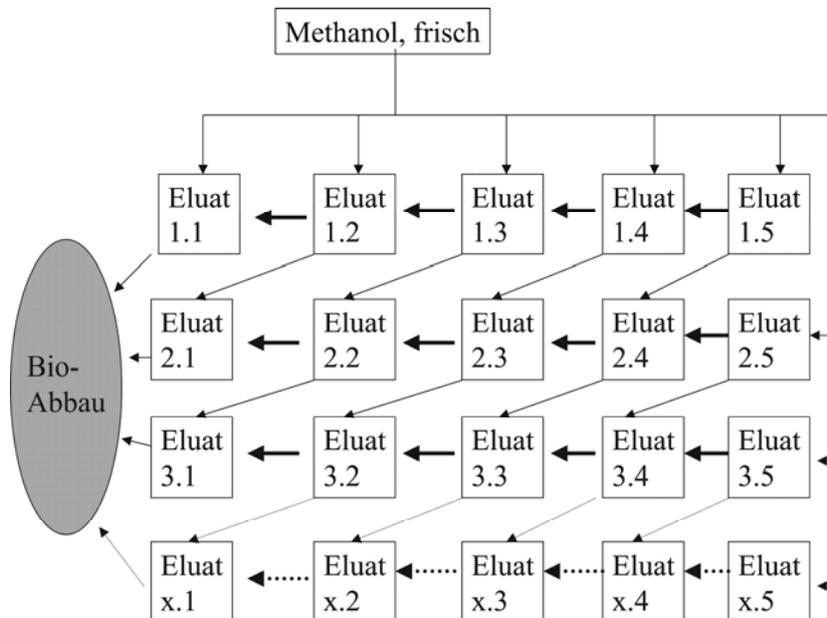
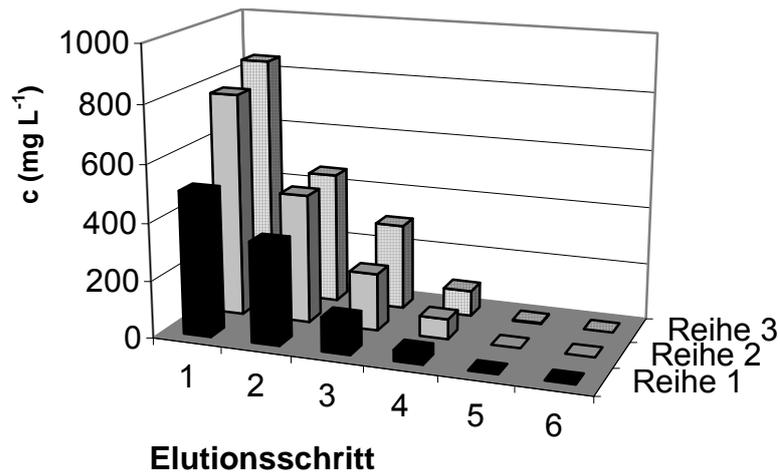


Abb. 84: Ablaufschema der Elution im Kreislauf

Höhere Konzentrationen im Eluat sind erst bei stärkerer Beladung der Polymere zu erwarten. Da jedoch die Kapazitäten der RGS-11-Polymere recht begrenzt sind, sind hier keine hohen Konzentrationen zu erwarten.

### 3 Experimentelles

---



**Abb. 85:** Elution von RGS-11 mit Methanol nach dem Schema aus Abb. 84 (Beladung: Reihe 1: 118, Reihe 2: 125, Reihe 3: 95 mg an 2,4-DNT, Elutionsgeschwindigkeiten ca. 500 spezifische Volumen $\cdot$ h<sup>-1</sup> über jeweils 15 min im Kreislauf, 120 mL Elutionsmittel).

Dieses Elutionsschema wurde im Labor durchgeführt. Hierzu wurde jeweils eine Patrone vom Typ RGS-11 mit einer definierten Menge 2,4-Dinitrotoluol beladen. Die Beladungsmenge wurde anhand der Ablaufkonzentration nach dem Adsorber ermittelt. Die Patrone wurde jeweils mit 120 mL Methanol im Kreislauf gespült. Vor und nach jedem Schritt wurde die Patrone mittels einer Membranpumpe ausgeblasen, um die Flüssigkeit des vorangegangenen Schrittes zu entfernen. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Abb. 85 dargestellt.

#### 3.4.3.1 Modelleluat

Für den Projektpartner BTU Cottbus war es notwendig, Informationen über die Zusammensetzung der Eluate zu erhalten. Da zu dem Zeitpunkt der Untersuchungen noch keine Erkenntnisse über die in der Praxis mit den Elsniger Wässern erreichbaren Eluate vorlagen, wurden auf Basis der Schadstoffzusammensetzung im Drainwasser und der erreichbaren Anreicherung bei den Elutionen beladener Patronen Abschätzungen durchgeführt. Die bei der Elution ermittelten Maximalkonzentrationen und die Verhältnisse der Konzentrationen einzelner STV bei der Schadstoffzusammensetzung erlaubten die Festlegung einer Modelllösung für den Bioabbau.

Diese ergab sich aus Elutionsversuchen mit der typischen Schadstoffzusammenstellung aus der Probennahme in Elsnig vom 11.09.2001. Hierzu wurde ein Gemisch der Hauptkomponenten des Drainwassers für Adsorptionsversuche eingesetzt. Die Schadstofflösung wurde im Kreislauf durch die Patrone gepumpt.

Die Elution erfolgte nach dem in Abb. 84 beschriebenen Kreislaufverfahren. Anschließend wurden die STV im Eluat über HPLC mit UV-Detektion bestimmt. Nach den erhaltenen Daten wurden die Konzentrationen für ein Modelleluat (siehe Tab. 23) festgelegt, welches für die Vorversuche zum mikrobiologischen Abbau des Eluats bei der BTU Cottbus verwendet wurde.

**Tab. 23:** Zusammensetzung des methanolischen Eluats als Modelllösung für den biologischen Abbau.

STV	$c$ (mg·L <sup>-1</sup> )	STV	$c$ (mg·L <sup>-1</sup> )
2,4,6-Trinitrotoluol	500	Hexogen	200
1,3,5-Trinitrobenzol	10	Hexyl	10
2,4-Dinitrotoluol	20	3-NT	6
1,3-Dinitrobenzol	20	2-A-4,6-DNT	20

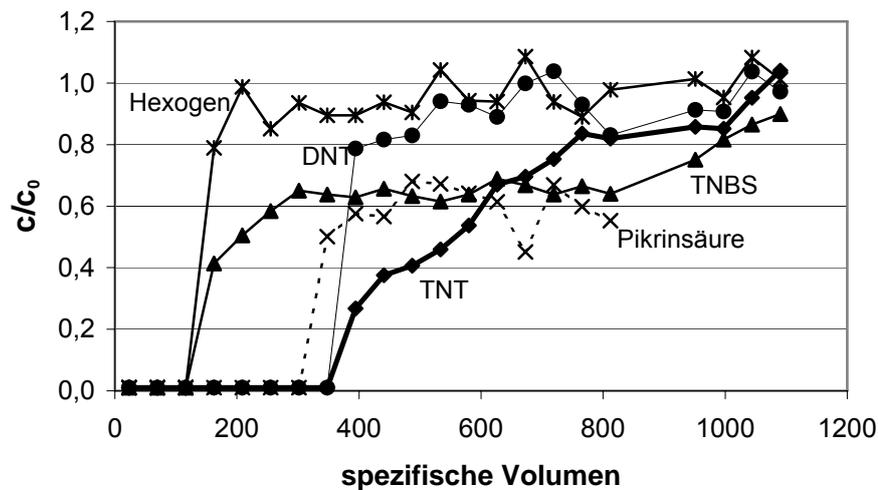
Auf den Einsatz von 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol wurde verzichtet, da es im Eluat nur in sehr geringer Menge auftritt und beim biologischen Abbau, wie es die Vorversuche bei der BTU Cottbus zeigten, als primäres Abbauprodukt entsteht [151].

#### 3.4.3.1.1 Elution einer Drainwasserprobe

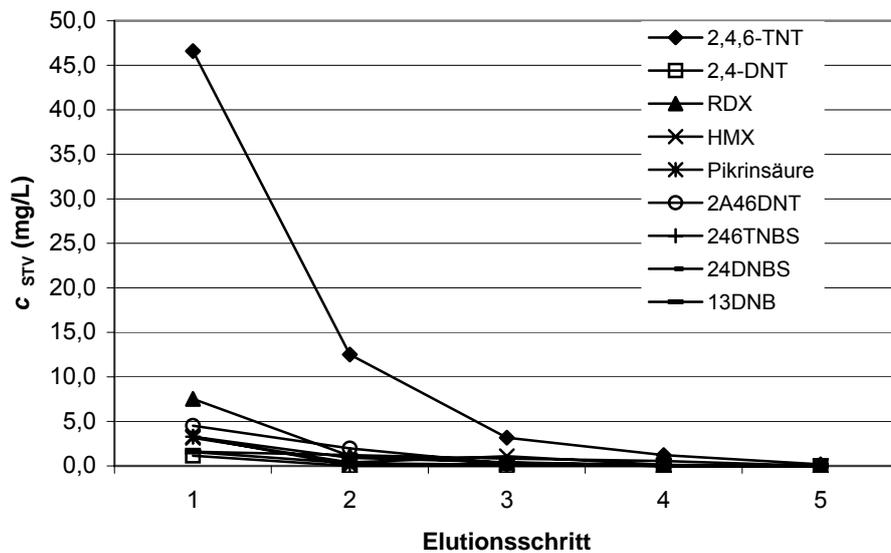
Aufgrund der starken Belastung mit Partikeln bei Drainwasserproben und der damit verbundenen Verstopfungen war die Durchführung repräsentativer Wiederholungsversuche schwierig. Daher wurden die mit synthetischen Modelllösungen erhaltenen Ergebnisse mittels einzelner Versuche bei Drainwasserproben überprüft.

Um Abweichungen in Folge einer Veränderung der biologischen Inhaltsstoffe niedrig zu halten zu halten, wurden die Versuche innerhalb der ersten Woche nach der Probenahme durchgeführt. Hierzu wurden zunächst Adsorptionsexperimente durchgeführt und im Anschluss die Patrone eluiert. Die erhaltenen Durchbruchkurven sind in Abb. 86 dargestellt.

### 3 Experimentelles



**Abb. 86:** Fließversuch mit Drainwasser aus Elsnig, Analyse mittels HPLC mit UV-Detektion bei 254 nm, Flussrate  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  mit einem 50/50-Gemisch von Methanol/0,01 M Phosphatpuffer bei pH 3 ( $c_0$  in  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ : TNT: 64, 2,4-DNT 33; TNBS 48; PS 33, 2-A-4,6-DNT 89; RDX 69 und HMX 82)



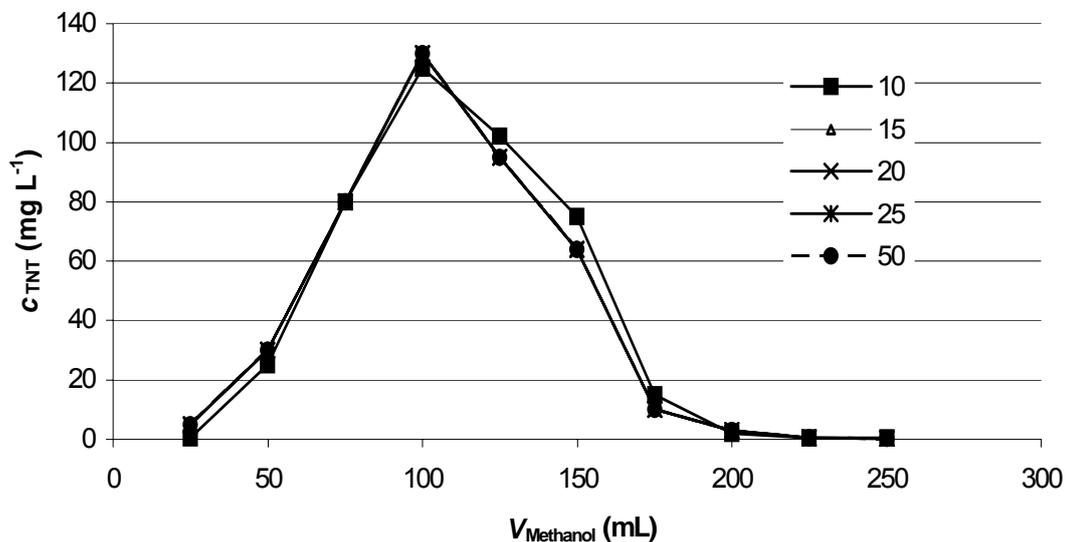
**Abb. 87:** Konzentrationen bei der Elution im Kreislauf bei einer Durchflussrate von  $50$  spezifischen  $\text{Volumen} \cdot \text{h}^{-1}$ , und  $150 \text{ mL}$  Methanol pro Elutionsschritt

In Abb. 87 ist die dazugehörige Elution mittels Methanol im Kreislauf dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Elution nach dem 3. Schritt im Wesentlichen abgeschlossen ist. Die Schritte 4 und 5 dienen hier lediglich zur Sicherheit, dass eine vollständige Regeneration der Patrone stattgefunden hat. Diese Ergebnisse waren bei Wiederholung des Versuches

reproduzierbar. Dieses belegt, dass die Polymere auch bei Beladung mit sehr unterschiedlichen Gemischen vollständig regenerierbar sind.

### 3.4.3.2 Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf das Desorptionsverhalten

Auch bei der Elution spielt die Fließgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Hier steht aufgrund des relativ kleinen Volumens der Patronenhalterung im Vergleich zur insgesamt eingesetzten Menge an Methanol eine gleichmäßige Durchströmung und Auswaschung der Patrone im Vordergrund. Wie in Abb. 88 gezeigt wird, ist die Elution im Durchfluss bei Geschwindigkeiten zwischen 10 und 50 spezifischen Volumen $\cdot$ h $^{-1}$  kaum von der Fließgeschwindigkeit abhängig.



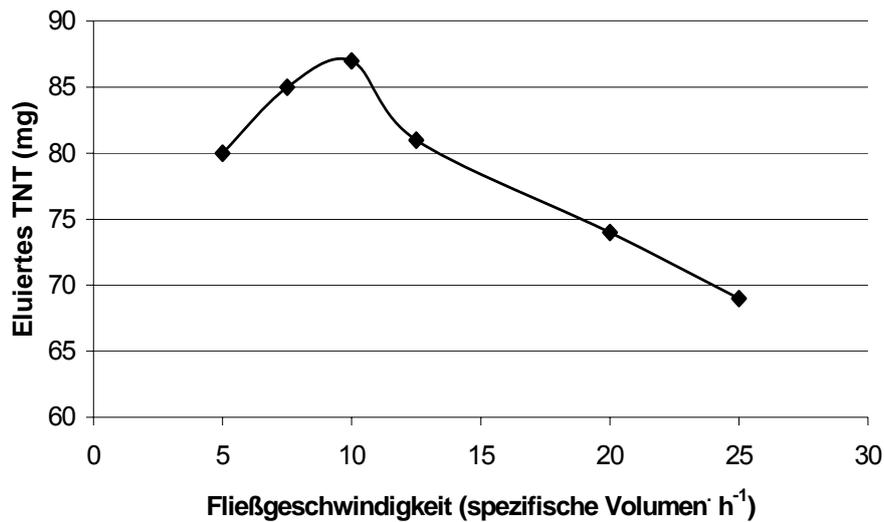
**Abb. 88:** Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Elution im Durchfluss. RGS 110-Patrone beladen mit 200 spezifischen Volumen einer Lösung von 5 mg $\cdot$ L $^{-1}$  an TNT bei einer Fließgeschwindigkeit von 300 spezifischen Volumen $\cdot$ h $^{-1}$ ).

Die Ergebnisse zeigen, dass mit ca. 210 mL bzw. 7 spezifischen Volumen die Elution weitestgehend abgeschlossen ist.

Um den Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Elution genauer zu untersuchen, wurde eine Patrone mehrmals mit demselben Volumen an TNT-Lösung beladen, eluiert und anschließend noch einmal mit Methanol nachgespült. Die Elution erfolgte direkt in einem Becherglas mit Methanol, um den Effekt der Totvolumina zu vermeiden. So konnten auch niedrige Fließgeschwindigkeiten realisiert werden. Das Ergebnis wird in Abb. 89 wiedergegeben.

### 3 Experimentelles

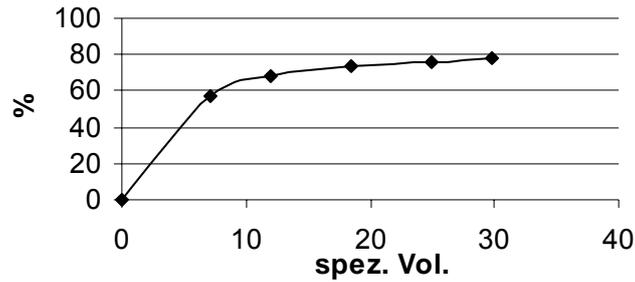
---



**Abb. 89:** Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Elution einer mit TNT-Lösung beladenen RGS-110-Patrone (200 spezifische Volumen mit  $c_{\text{TNT}} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , und einer Fließgeschwindigkeit von 300 spezifischen Volumen  $\cdot \text{h}^{-1}$ ).

Das Maximum an eluiertem TNT wurde bereits bei einer Fließgeschwindigkeit von 10 spezifischen Volumen  $\cdot \text{h}^{-1}$  erreicht. Aufgrund der z. T. ungünstigen Strömungseigenschaften lässt sich nicht erkennen, ob die Veränderung des Strömungsverhaltens oder die Sorptionskinetik für eine optimale Elution entscheidend sind.

Aufgrund der schwierigen Handhabung und der Dichtigkeitsprobleme beim regelmäßigen Öffnen und Schließen der Halterungen bei den Laborpatronen wurden die Polymere in der Regel im Batch-Verfahren regeneriert. Auch hier war eine Anpassung der Fließgeschwindigkeit notwendig. In der Regel wurden mittlere Geschwindigkeiten von 20-30 spezifischen Volumen  $\cdot \text{h}^{-1}$  gewählt. Diese lieferten zufrieden stellende Ergebnisse, wie es in Abb. 82 gezeigt wird. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten war jedoch keine vollständige Regeneration möglich. Ein derartiges Beispiel ist in Abb. 90 dargestellt. Bei einer Geschwindigkeit von 90 spezifischen Volumen  $\cdot \text{h}^{-1}$  konnte selbst nach 5 Schritten nur eine Regeneration von 80 % erreicht werden.



**Abb. 90:** Elution einer mit 51 mg 2,4-DNT beladenen RGS-11-Patrone im Kreislauf bei 90 spezifischen Volumen $\cdot$ h<sup>-1</sup> (1. Schritt 1,5 h , 2.-5. Schritt jeweils 45 min)

### 3.4.3.2.1 Restwassergehalt

Es zeigte sich, dass der Restwassergehalt der Polymere einen starken Einfluss auf die Elutionskraft des Methanols hat. Um das Restwasser wenigstens teilweise zu entfernen, ist das Ausblasen der Polymere zwingend notwendig. Jedoch ist es im Laborversuch mit den kleinen Patronen nicht möglich, dieses mit Druckluft durchzuführen, da die Dichtigkeit des Systems beeinträchtigt wird. In der Pilotanlage kann dieses jedoch mit Druckluft durchgeführt werden. Bei den Laborversuchen wird lediglich Luft mittels einer Membranpumpe im Leerlauf eingeblasen. Hierbei wurde ein Teil des Restwassers entfernt. Dieser Schritt durfte nicht zu lange ausgedehnt werden, da neben dem zeitlichen Aspekt auch eine zu starke Trocknung der Polymere zu Schäden in den Patronen führen kann.

So wird bei der Elution im ersten Schritt das Methanol auch zum Auswaschen des Restwassers benötigt. Dieses zeigt, dass bei der Elution im Kreislauf auch Methanol aus späteren Elutionsschritten eingesetzt werden sollte, da hier die Elutionskraft von reinem Methanol nicht benötigt wird. Der Restwassergehalt konnte durch Dichtemessungen bestimmt werden.

**Tab. 24:** Restwassergehalt im Methanol nach den jeweiligen Elutionsschritten (Patronenvolumen: 30 mL, Ausblasen: 1 min mittels Membranpumpe, 120 mL Methanol pro Schritt) [162]

Elutionsschritt	$\rho$ (g $\cdot$ cm <sup>-3</sup> )	% Wasser
1	0,805	5,5
2	0,799	2,5
3	0,796	1
4	0,790	0,8

### 3 Experimentelles

---

Aus Tab. 24 wird ersichtlich, dass während des ersten Elutionsschrittes die Patrone nur unvollständig regeneriert werden kann. Es ist noch ein sehr hoher Restwassergehalt vorhanden, welcher die Elutionskraft des Methanols erheblich vermindert. Erst im zweiten Schritt lag der Restwassergehalt unterhalb von 3 %. Bei Schritt 3 und 4 war die Lösung annähernd wasserfrei. Die hier anfallenden Eluate können also noch problemlos für weitere Elutionsschritte Anwendung finden.

#### 3.4.3.2.2 Restmethanolgehalt

Im Anschluss an die Elution der Patronen muss der Methanolgehalt im Spülwasser bestimmt werden. Da nach einer vollständigen Füllung der Patrone mit Methanol das Methanol bei den Spülschritten nicht vollständig entfernt wird (siehe Tab. 25), muss auch ein Teil des nach der Elution anfallenden Spülwassers gesondert entsorgt werden. Methanolhaltiges Wasser darf zum einen nicht direkt als Abwasser abgegeben werden. Zum anderen darf dieses Wasser auch nicht über bereits beladene Polymere geleitet werden.

Da jedoch beim biologischen Abbau des Eluats der Methanolgehalt auf unter 10 % abgesenkt werden muss, kann dieses Wasser zum Verdünnen des Eluats eingesetzt werden.

**Tab. 25:** Spülung einer methanolbeladenen RGS-Patrone mit Wasser. Patronentyp: RGS-11, Volumen: 27,8 mL, Bestimmung des Methanolgehaltes aus der Dichte gemäß Tabelle in Ref. [162]

mL Wasser	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	% Wasser
30	0,982	10
60	0,988	6
80	0,996	1
120	0,997	0,5

Um das Ergebnis nicht durch das Totvolumen der Patronenhalterung zu beeinflussen, wurde die Patrone nach dem Einschalten der Pumpe nur mit Saugstutzen in den Wasservorrat gelegt. Um die Patrone vollständig methanolfrei zu waschen, waren jedoch mehr als 4 spezifische Volumen notwendig.

### 3.4.3.2.3 Elution im Gegenstrom

Bei größeren Filterschichten ist die Elution im Gegenstrom am effektivsten. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass das Eluat mit dem gelösten STV nicht wieder über unbeladenen Adsorber geführt wird.

Bei den Laborversuchen wurde bei der Elution im Gegenstrom eine eindeutige Verbesserung der Desorption erhalten. Aufgrund der Patronenhalterung entstanden aber beim Durchströmen der Patrone in Gegenrichtung Probleme, da der hierbei entstehende Gegendruck die Patronen aus der Halterung drückte. Daher wurden die Experimente zur Elution im Gegenstrom im Labormaßstab abgebrochen. Jedoch konnte dieses in der Pilotanlage realisiert werden.

### 3.4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Elutionsversuche

Es konnte gezeigt werden, dass die Patronen mit Methanol als Lösungsmittel vollständig regeneriert werden können. Ziel der Regeneration war es, neben der vollständigen Reinigung eine möglichst hohe STV-Konzentration im Eluat zu erhalten. Dieses konnte mithilfe des in Abb. 84 beschriebenen Elutionszyklus erreicht werden. Vor Beginn der Elution und vor den nächsten Schritten musste das Restwasser durch Ausblasen entfernt werden. Bei den Versuchen mit Laborpatronen konnte das als optimal erkannte Spülen im Gegenstrom nicht durchgeführt werden.

Es stellte sich heraus, dass Patronen, die mit Einzelsubstanzen und Gemischen beladen waren, vollständig regeneriert werden konnten. Auf Basis der Vorversuche konnte ein Vorschlag für ein Modelleluat für den biologischen Abbau gemacht werden.

### 3.5 Kombination der Aufreinigung mittels RGS-Polymeren mit Aufreinigung an Aktivkohle

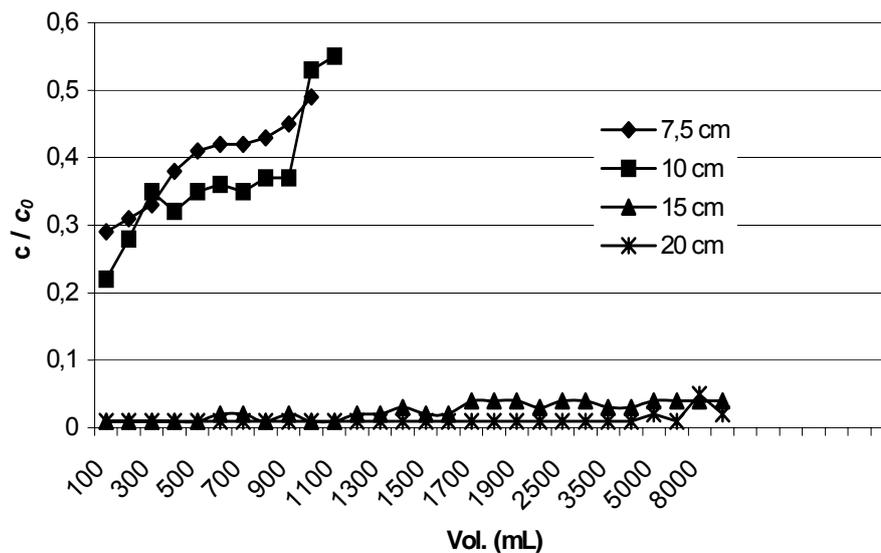
Im Anschluss an das ursprüngliche Projekt wurde als Erweiterung untersucht, inwieweit sich eine Adsorption an RGS-Polymeren als Zusatzverfahren nach der Reinigung über Aktivkohlefiltern eignet. Die Adsorption an Aktivkohle stellt ein etabliertes und leistungsstarkes Verfahren dar. Jedoch gibt es Hinweise auf verschiedene polare STV, welche bei Aktivkohle vorzeitig durchbrechen. Für diese Fälle könnte die Kombination von Adsorption an RGS-Polymeren und Aktivkohlefiltration interessant sein. Um dieses genauer zu betrachten, mussten zunächst einige Parameter für die Adsorption ausgewählter STV an Aktivkohle ermittelt werden.

#### 3.5.1 Fließversuche mit Aktivkohle

Aktivkohle ist ein Adsorbermaterial mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche. Die BET-Oberfläche von Aktivkohle liegt bei bis zu  $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Jedoch liegt Aktivkohle nur als gekörntes Adsorbermaterial vor. Auch ist eine Regeneration der Aktivkohle mit einfachen Mitteln nicht durchführbar, bzw. aufgrund des geringen Preises der Aktivkohle auch nicht wirtschaftlich. Weiter muss wegen der losen Kornstruktur ein relativ großes Volumen eingesetzt werden, um Randgängigkeiten zu vermeiden. Zur Durchführung der Fließversuche im Labormaßstab wurde die Laboraktivkohle der Firma Merck mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1,5 mm genutzt, da diese die Nutzung kleinerer Mengen für Laborversuche erlaubte.

##### 3.5.1.1 Optimierung der Strömungsbedingungen

Als Modellsubstanz für die Untersuchung der Adsorption an Aktivkohle wurde 2,4,6-TNT verwendet, welches sehr gut an Aktivkohle adsorbiert wird. Aufgrund der hohen Kapazitäten wurden die Versuche mit hohen Konzentrationen an TNT durchgeführt. Für erste Abschätzungen wurde als Halterung für die Aktivkohle ein Gewebeschlauch mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Hiermit konnten leicht Versuche mit verschiedenen Schütthöhen gemacht werden. Die Versuche wurden zunächst bei einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von ca.  $20 \text{ mL}\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Die hierbei erzielten Durchbruchkurven sind in Abb. 91 aufgeführt. Dort ist zu erkennen, dass eine ausreichende Adsorption erst bei einer Schütthöhe von 15 cm erreicht wird.



**Abb. 91:** Fließversuche mit 2,4,6-TNT zur Ermittlung der optimalen Füllhöhe durch von ( $c_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , Durchflussgeschwindigkeit:  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , Packungsdurchmesser: 10 mm)

Da aufgrund der hohen Adsorptionskapazitäten für STV bei einer zu großen Menge an Aktivkohle keine Durchbrüche zu erzielen sind, wurde als Kompromiss eine Schütthöhe von 15 cm ausgewählt.

Um das Phänomen der Randgängigkeit weiter einzugrenzen und besser reproduzierbare Bedingungen zu erhalten, wurde ein Halter aus Edelstahl mit 15 mm Innendurchmesser angefertigt. Somit war der Packungsdurchmesser zehnmal so groß wie die Korngröße, wodurch die Randgängigkeit stark eingeschränkt wird. Hierdurch sank auch die minimal erforderliche Schütthöhe auf 10 cm. Es wurden jedoch weiterhin 15 cm eingesetzt, um so z. B. Abweichungen in der Packung der Aktivkohle oder andere Veränderungen in den Strömungsbedingungen auszugleichen.

Nach Optimierung der Füllhöhe mit einer frei gewählten Strömungsgeschwindigkeit musste die Strömungsgeschwindigkeit optimiert werden. Hierzu wurden Fließversuche bei einer konstanten Füllhöhe von 15 cm Aktivkohle durchgeführt. Dabei wurde die Geschwindigkeit im Bereich von  $10$  bis  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  variiert. Fließgeschwindigkeiten bis  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  erwiesen sich noch als praktikabel. Um für die RGS-Polymere möglichst hohe Durchflussgeschwindigkeiten zu erhalten, wurden die folgenden Experimente mit  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt.

### 3 Experimentelles

#### 3.5.1.2 Kapazitäten bei Aktivkohle

Um grundsätzliche Einstufungen zum Adsorptionsverhalten der polaren STV an Aktivkohle zu gewinnen, wurden nach Festlegung der Strömungsbedingungen für 2,4,6-TNT Fließversuche mit hohen Konzentrationen durchgeführt. Es konnten daraus die in Tab. 26 aufgelisteten Durchbruchkapazitäten ermittelt werden.

**Tab. 26:** Durchbruchvolumina und Kapazitäten für verschiedene STV bei Aktivkohle ( $c_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Fließgeschwindigkeit:  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )

<b>Substanz</b>	<b>Durchbruch (spezifische Volumen) (<math>c_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Kapazität (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Durchbruch (spezifische Volumen) (<math>c_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Kapazität (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>
2,4,6-TNT	> 1200	>15	n.b.	>3
2,4-DNT	>1100	>14	n.b.	>2,5
2,4-DNBS	125	1,6	155	0,3
2,4,6-TNBS	190	2,4	185	0,5
Pikrinsäure	270	3,5	310	0,8
Hexyl	245	3,2	270	0,7
2-A-4,6-DNT	450	5,8	560	1,3
RDX	150	1,9	170	0,4
HMX	125	1,6	160	0,4

Die Werte für Lösungen mit Konzentrationen von 1 und  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  zeigten keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit des Durchbruchs auf, jedoch führt die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption zu niedrigen Kapazitäten bei den niedrigeren Konzentrationen.

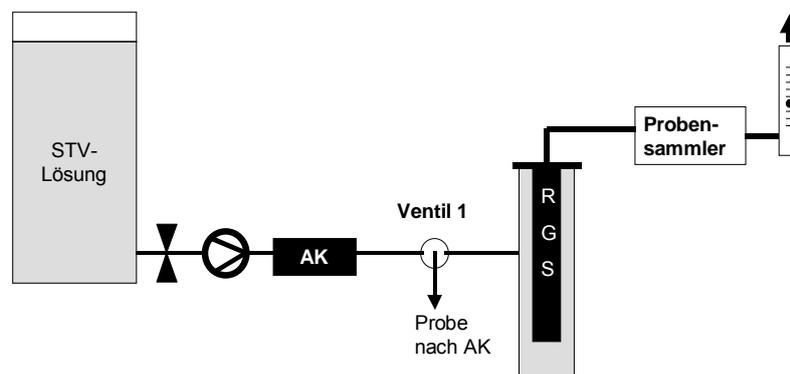
Auch hier ist klar erkennbar, dass unpolare Substanzen wie TNT oder DNT sehr gut zurückgehalten werden, wogegen die Nitramine, Hexyl und die Nitrobenzoesäuren bei Aktivkohle früher durchbrechen. Die hier ermittelten Werte sind jedoch keine Absolutwerte, sondern dienen lediglich zur Abschätzung der Zusammensetzung der STV bei nachgeschalteter Nutzung von RGS-Polymeren.

### 3.5.2 Kombination von Adsorption an Aktivkohle und an RGS-Polymeren

Nachdem erste Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten von STV an Aktivkohle gewonnen wurden, konnten die Bedingungen für kombinierte Versuche mit RGS-Polymeren festgelegt werden.

#### 3.5.2.1 Versuchsaufbau

Zunächst mussten Vorversuche durchgeführt werden, um die optimalen Bedingungen für eine Adsorption von STV an Aktivkohle zu ermitteln. Anschließend wurden Versuche mit einer Kombination aus Adsorption an Aktivkohle und an nachgeschalteter RGS-Patrone durchgeführt. Hierzu wurde die automatische Probenahmevorrichtung hinter dem RGS-Polymer betrieben. Die Probenahme hinter der Aktivkohle hingegen erfolgte manuell über ein Dreiwegeventil.



**Abb. 92:** Aufbau für Fließversuche an RGS-Patronen mit vorgeschalteter Adsorption an Aktivkohle

Aufgrund der niedrigen Fließraten und der hohen Versuchslaufzeiten wurden relativ lange Probenahmeintervalle gewählt, sodass der zeitliche Versatz der beiden Probenahmen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ebenso wurde auf eine Minimierung von Totvolumina geachtet, um die zeitliche Auflösung der Probenahme nicht zu stark zu verzerren.

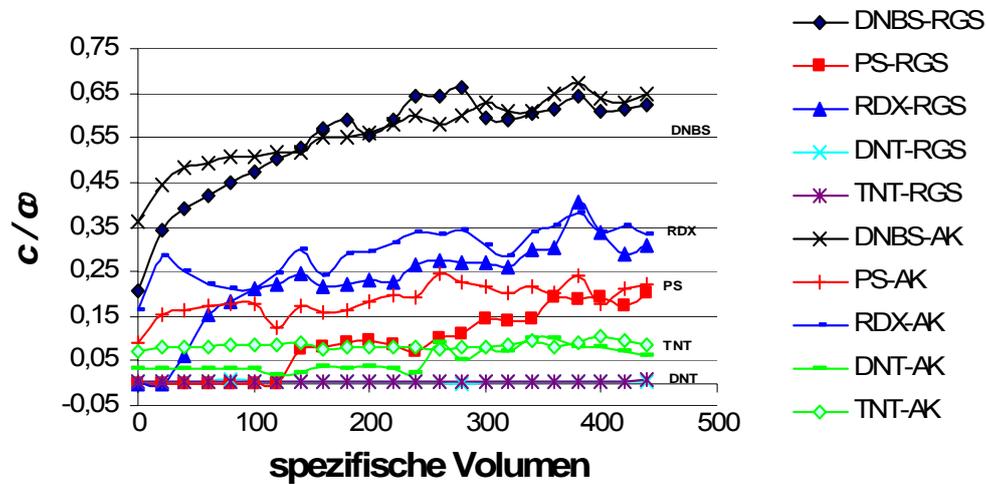
#### 3.5.2.1.1 Ergebnisse der kombinierten Versuche

Für erste Vorversuche wurden Einzelsubstanzen verwendet, die frühe Durchbrüche liefern. Es handelte sich dabei um 2,4-DNBS, RDX, Hexyl und Pikrinsäure.

Da diese Versuche jedoch keine neuen Erkenntnisse in Bezug auf die wechselnde Zusammensetzung der Schadstoffgemische liefern, wurden sie nur zur Überprüfung des Verfahrens genutzt.

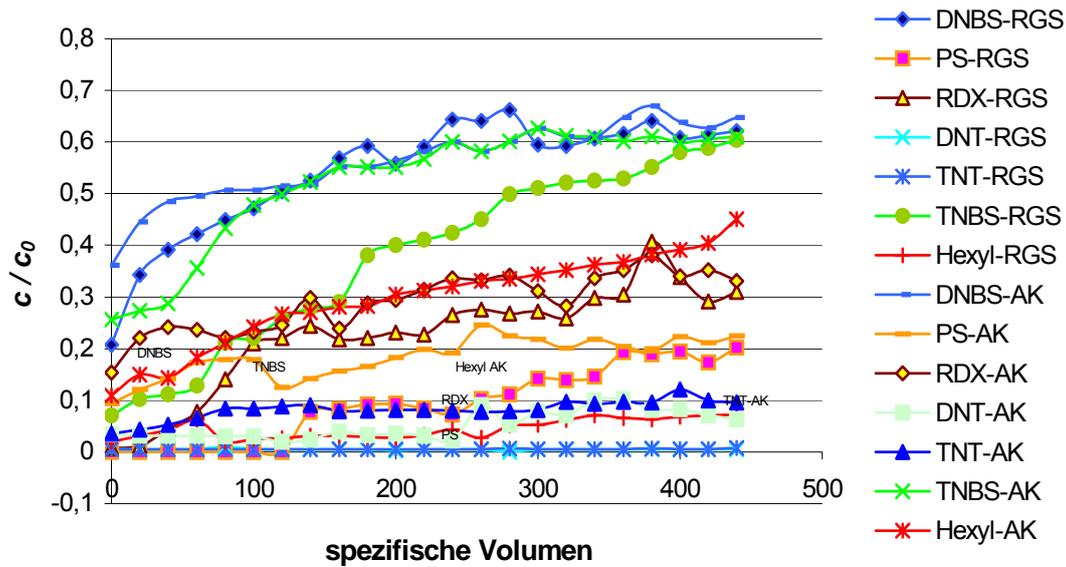
### 3 Experimentelles

In den folgenden Diagrammen wurde das Volumen der RGS-Patronen (in der Regel 30 mL) als spezifisches Volumen angesetzt, da es sich nur unwesentlich vom Volumen der Aktivkohleschüttung unterschied.



**Abb. 93;** Adsorption von STV an Aktivkohle (15 cm\*1,5 cm) und am RGS-Polymer (AK-Filtergröße 1,5 cm\*15 cm, RGS-Typ 11; Flussrate: 30 mL min<sup>-1</sup>;  $c_0$ : Ausgangskonzentrationen TNT: 4,0 mg L<sup>-1</sup>, DNT: 0,50 mg L<sup>-1</sup>, DNBS: 0,50 mg L<sup>-1</sup>, RDX: 1,0 mg L<sup>-1</sup>, PS: 1,0 mg L<sup>-1</sup>)

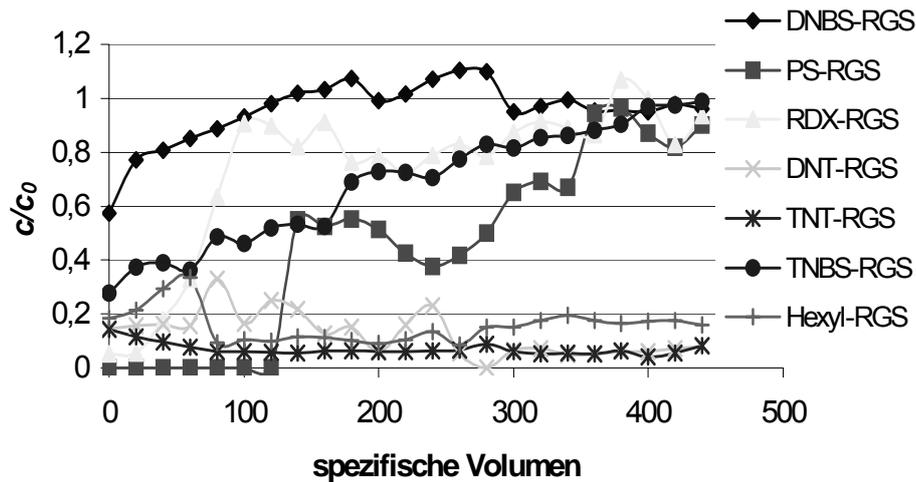
In Abb. 93 ist zu sehen, dass auch bei der Zugabe mehrerer STV die Adsorptionskurven der STV an AK und an RGS relativ ähnlich verlaufen. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die kritischen Substanzen 2,4-DNBS und RDX sehr frühzeitig bei beiden Materialien durchbrechen.



**Abb. 94:** Adsorption von STV an Aktivkohle (15 cm\*1,5 cm) und am RGS-Polymer (AK-Filtergröße 1,5 cm\*15 cm, RGS-Typ 11; Flussrate: 30 mL min<sup>-1</sup>; Ausgangskonzentrationen TNT: 4,0 mg L<sup>-1</sup>, DNT: 0,50 mg L<sup>-1</sup>, DNBS: 0,50 mg L<sup>-1</sup>, RDX: 1,0 mg L<sup>-1</sup>, PS: 1,0 mg L<sup>-1</sup>; TNBS: 0,5 mg L<sup>-1</sup>, Hexyl: 0,5 mg L<sup>-1</sup>

Die Kurven in Abb. 94 zeigen, dass auch die Adsorptionskurven der STV an AK und RGS bei der Zugabe weiterer Substanzen relativ ähnlich verlaufen. Auch ist keine deutliche Beeinflussung des Adsorptionsverhaltens der anderen Substanzen erkennbar. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass DNBS, TNBS und RDX sehr frühzeitig durchbrechen. Zu DNT und TNT lässt sich aufgrund der guten Adsorption an Aktivkohle hier keine Aussage machen. Wenn die Konzentration hinter dem Aktivkohlefilter als Eingangskonzentration und damit als  $c_0$  für die Adsorption an dem RGS-Polymer betrachtet wird, ergibt sich das in Abb. 95 wiedergegebene Bild.

### 3 Experimentelles



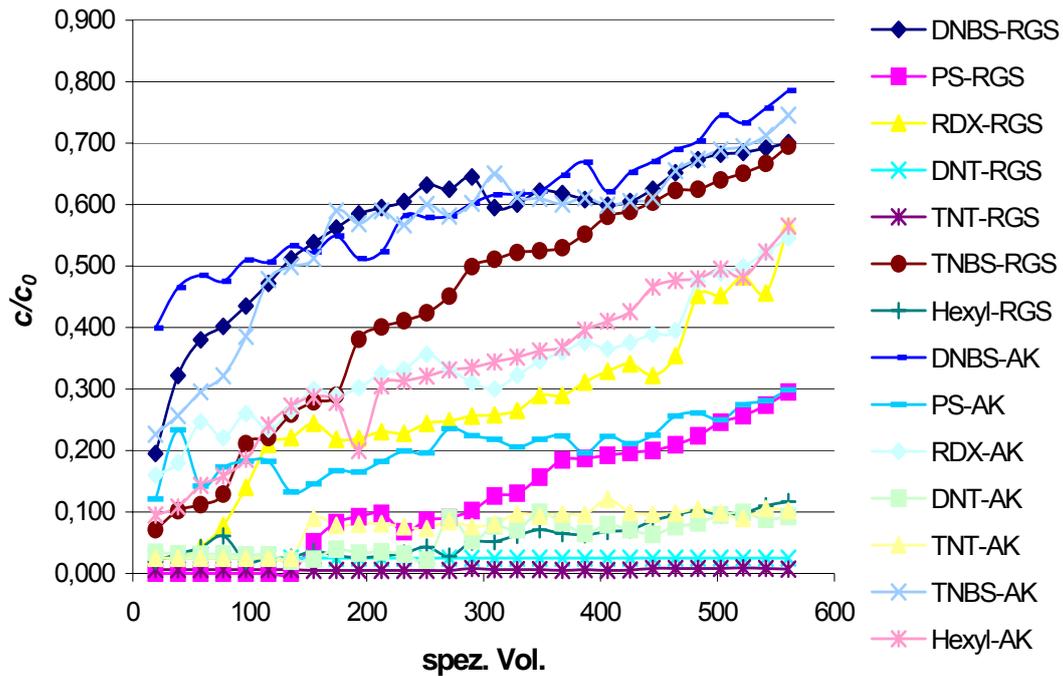
**Abb. 95:** Kombinierte Adsorption von STV an Aktivkohle und RGS-Polymer Kombination aus AK (15\*1,5 cm) + RGS-11, Durchflussrate:  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , Ausgangskonzentrationen  $c_0$ : TNT  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , DNT  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , DNBS  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , RDX  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , PS  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , TNBS  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , Hexyl  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Darstellung der STV-Konzentrationen hinter RGS-Polymer, bezogen auf die Konzentration hinter der Aktivkohle als  $c_0$ .

Die Ergebnisse in Abb. 95 zeigen sehr deutlich das Adsorptionsverhalten der STV, die durch Aktivkohle durchbrechen. Es ist deutlich zu erkennen, dass DNBS nur wenig zurückgehalten wird, gefolgt von RDX und TNBS. Deutlich stärker wird Pikrinsäure zurückgehalten. Das Hexyl weist lediglich eine sehr geringe Konzentration auf, welche auf lokale Durchbrüche zurückzuführen ist. Für TNT und DNT kann keine Aussage über die Adsorption an RGS-Polymeren getroffen werden, da hierfür zu geringe Eingangskonzentrationen vorliegen.

#### 3.5.2.2 Versuche mit natürlichen Wässern

Um die Adsorption auch in Anwesenheit eines natürlichen Wassers zu studieren, wurden Adsorptionsversuche mit Wasser aus der Hamburger Außenalster, das mit STV dotiert wurde, durchgeführt. Die sehr starke Beladung mit Partikeln und Huminstoffen hatte offensichtlich keinen merklichen Einfluss auf die Adsorption an den RGS-Polymeren, wie in beispielsweise Abb. 96 zu erkennen ist.

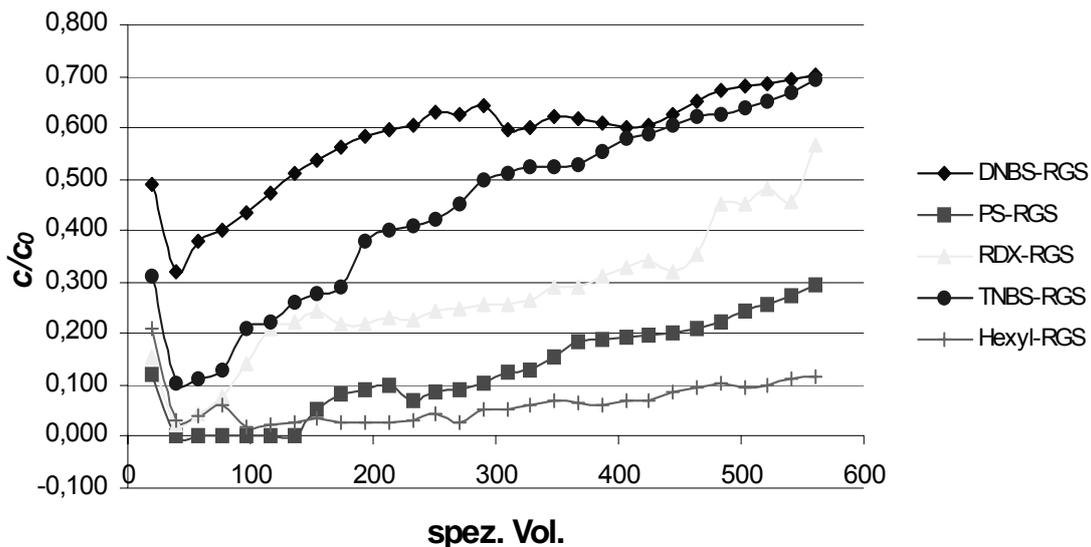
Im Vergleich zu früheren Versuchen zur Adsorption von STV aus natürlichen Gewässern bei RGS-Patronen konnte der störende Einfluss der Partikel auf die RGS-Patronen deutlich reduziert werden durch die vorgeschaltete Aktivkohle, welche als Feinfilter diente. So konnten die Versuche mit konstanten Flussraten und ohne kritische Drucksteigerungen durchgeführt werden. Die Durchbrüche der Substanzen (siehe Abb. 96) waren ähnlich wie bei Leitungswasser.



**Abb. 96:** Kombinierte Adsorption von STV an Aktivkohle und RGS-Polymer mit einem natürlichen Oberflächenwasser (AK-Filter: 15 cm\*1,5 cm, RGS-Typ 11, Flussrate: 29 mL·min<sup>-1</sup>;  $c_0$ : TNT: 4,01 mg·L<sup>-1</sup>; DNT: 0,58 mg·L<sup>-1</sup>, DNBS: 0,47 mg·L<sup>-1</sup>, RDX: 1,03 mg·L<sup>-1</sup>, PS: 0,99 mg·L<sup>-1</sup>; TNBS: 0,47 mg·L<sup>-1</sup>, Hexyl: 0,58 mg·L<sup>-1</sup>)

Wohl erweisen sich die Strömungseigenschaften der Aktivkohle nicht als ideal. Insbesondere für die polaren Substanzen treten lokale Durchbrüche auf. Diese sind insbesondere an den sehr hohen Anfangskonzentrationen zu erkennen. Dahingegen werden TNT und DNT über die gesamte Laufzeit des Versuches einwandfrei adsorbiert.

### 3 Experimentelles



**Abb. 97:** Kombinierte Adsorption von STV an Aktivkohle und RGS-Polymer mit einem natürlichen Oberflächenwasser mit der Konzentration hinter dem Aktivkohlefilter als  $c_0$  (AK-Filter: 15 cm\*1,5 cm, RGS-Typ 11, Flussrate: 29 mL min<sup>-1</sup>;  $c_0$ : TNT: 4,01 mgL<sup>-1</sup>, DNT: 0,58 mgL<sup>-1</sup>, DNBS: 0,47 mgL<sup>-1</sup>, RDX: 1,03 mgL<sup>-1</sup>, PS: 0,99 mgL<sup>-1</sup>; TNBS: 0,47 mgL<sup>-1</sup>, Hexyl: 0,58 mgL<sup>-1</sup>, TNT und DNT wurden nicht im Diagramm dargestellt).

Die auf die Konzentration hinter der Aktivkohle bezogenen Konzentrationen nach der RGS-Adsorption an RGS Polymeren (Abb. 97) zeigen annähernd dieselben Verläufe wie bei den Versuchen mit Leitungswasser. Somit können die Ergebnisse der Versuche mit Leitungswasser als repräsentativ und für technische Anwendungen als übertragbar angesehen werden.

#### 3.5.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der kombinierten Adsorption an Aktivkohle und an RGS-Polymeren

In den kombinierten Versuchen wurden zwei grundsätzlich unterschiedliche Adsorbentmaterialien verwendet. Die Schwierigkeit bestand darin, die Durchströmung von zwei Materialien mit vollkommen unterschiedlichen optimalen Flussraten zu kombinieren.

Nach der Ermittlung der optimalen Strömungsgeschwindigkeit für einen Kleinfilter mit Aktivkohle konnten die Durchbrüche verschiedener STV an diesem Filter ermittelt werden. Damit konnte hier experimentell ermittelt werden, welche Substanzen anders als das unpolare TNT vorzeitig durch den Aktivkohlefilter durchbrechen.

Die Elution der Patronen bei kombinierten Versuchen konnte vollständig und mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt werden.

### 3.6 Technische Umsetzung

Die in dieser Arbeit ermittelten Daten dienen, wie in Kapitel 2.5.2.4 beschrieben, der Konzeption einer Pilotanlage. Das Grundkonzept der Anlage wurde von den Firmen Utt GmbH und UTS Teltow realisiert. Die Anlage besteht aus zwei Anlagenteilen in zwei Containern mit gemeinsamer Steuerungs- und Regeltechnik. Der von der Fa. Utt GmbH betriebene Anlagenteil besteht aus der Adsorption und der Desorption. Anschließend wird das Eluat in den von der Fa. UTS betriebenen Teil überführt und dort in den Bioreaktoren abgebaut. Die Wasserzufuhr erfolgt aus der bestehenden Drainwasseraufbereitungsanlage, und das aufgereinigte Wasser wird anschließend in die Drainwasseraufbereitungsanlage zurückgeführt, sodass diese als Sicherheitsfilter verwendet wird.

Die zusätzliche Filterung war auch eine Auflage für die wasserrechtliche Genehmigung der Anlage durch das Landratsamt Torgau-Oschatz sowie durch das Staatliche Umweltfachamt in Leipzig. Beide Anlagenteile werden über eine gemeinsame Steuerung betrieben.

#### 3.6.1 Anlagenteil der Firma Utt (Ad- und Desorption)

Die Adsorption und Desorption der STV an RGS-Polymeren wurde von der Fa. Utt GmbH in Berlin realisiert. Die Anlage wurde in einem Standard-Industriecontainer aufgebaut. Das Fließschema der Anlage ist in Abb. 98 dargestellt. Es zeigt im oberen Bereich die Reinigung des STV-belasteten Wassers, im unteren Bereich die Nutzung des Methanols. Im Probebetrieb wurde auch die Regeneration des Methanols untersucht, jedoch technisch nicht umgesetzt.

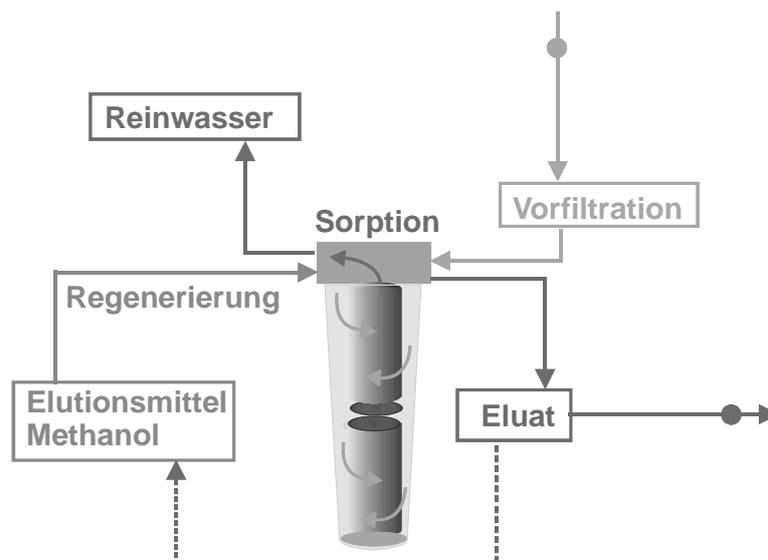


Abb. 98: Verfahrensschema der Ad- und Desorption in der Pilotanlage.

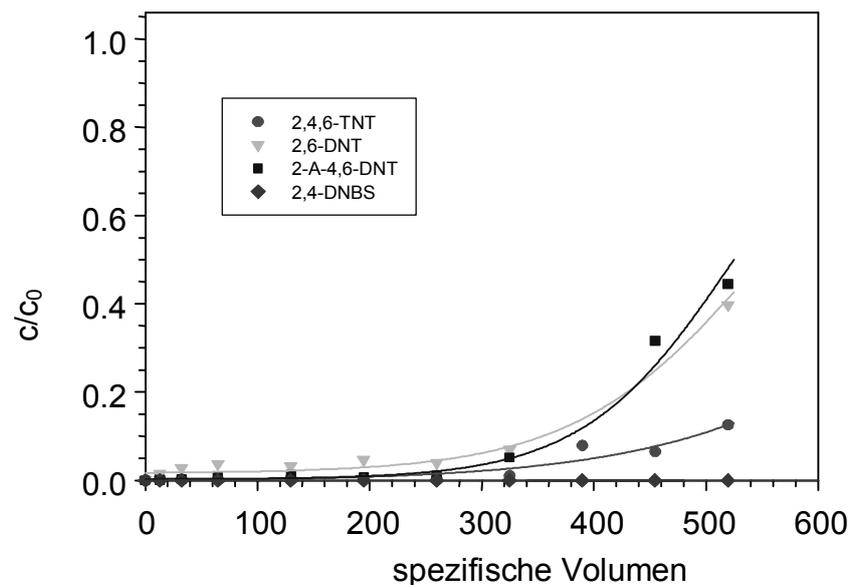
### 3 Experimentelles

In Abb. 99 sind die RGS-Adsorbermodule mit den Methanolbehältern in der Pilotanlage zu sehen.



**Abb. 99:** RGS-Kartuschen und Eluentenbehälter im Container in Elsnig [150]

Im Betrieb wurden die Ein- und Ausgangskonzentrationen der STV an der Filteranlage durch regelmäßige manuelle Probennahme und anschließende Analyse an der Universität Leipzig bestimmt. Beispiele für die ermittelten Durchbruchkurven sind in Abb. 100 wiedergegeben.



**Abb. 100:** Durchbruchkurven für 2,4,6-TNT, 2,6-DNT, 2-A-4,6-DNT und 2,4-DNBS bei einer Durchflussrate von 200 spezifischen Volumen $\cdot$ h $^{-1}$  in der Pilotanlage in Elsnig [150]

Die im praktischen Betrieb ermittelten Durchbruchvolumina und Reinigungsgrade für den Polymertyp RGS-11 sind in Tab. 27 aufgelistet.

**Tab. 27:** Durchbruchvolumina, effektiver Reinigungsgrad und Beladung für RGS-11 Patronen in der Pilotanlage in Elsnig [150].

<b>STV</b>	<b><math>V_D</math> (<math>c = 1\mu\text{gL}^{-1}</math>) (spezifische Volumen)</b>	<b>Reinigungsgrad (%)</b>	<b><math>e_D</math> (<math>\text{mg}_{\text{STV}}/\text{L}_{\text{RGS}}</math>)</b>
Hexyl	> 8925	100	> 26.5
2,4-DNBS	> 8925	100	> 808.8
1,3-DNB	> 8925	100	> 22.0
2,4-DNT	> 2430	100	> 4.5
1,3,5-TNB	> 8925	100	> 8.4
2,4,6-TNT	345	98.9	33.0
2,6-DNT	334	99.4	53.6
2-A-4,6-DNT	420	89,1	3,9
4-A-2,6-DNT	539	93,4	8,1
2,4-DNP	291	81.8	1,6
3,5-DNP	323	95,3	6,8
Oktogen	129	93,8	2,1
Hexogen	81	78,3	3,7

Als Durchbruchkonzentration für die Anlage waren die vom Staatlichen Umweltfachamt in Leipzig bekannt gegebenen Richtwerte für  $1\mu\text{gL}^{-1}$  der Einzelsubstanzen bei Nitroaromaten bzw.  $10\mu\text{gL}^{-1}$  für Hexogen und Oktogen angesetzt worden.

Für die Regeneration der RGS-Polymere wurden im Durchschnitt 2 spezifische Volumen an Methanol verbraucht. Durch die Kreislaufführung für das Methanol konnte der Methanolverbrauch erheblich reduziert werden. Das bei den Prozessen anfallende Spülwasser wurde für die Verdünnung des Eluats beim biologischen Abbau eingesetzt. Der Konzentrationsverlauf bei einer sequenziellen Elution von TNT an RGS 11 ist in Abb. 101 wiedergegeben.

### 3 Experimentelles

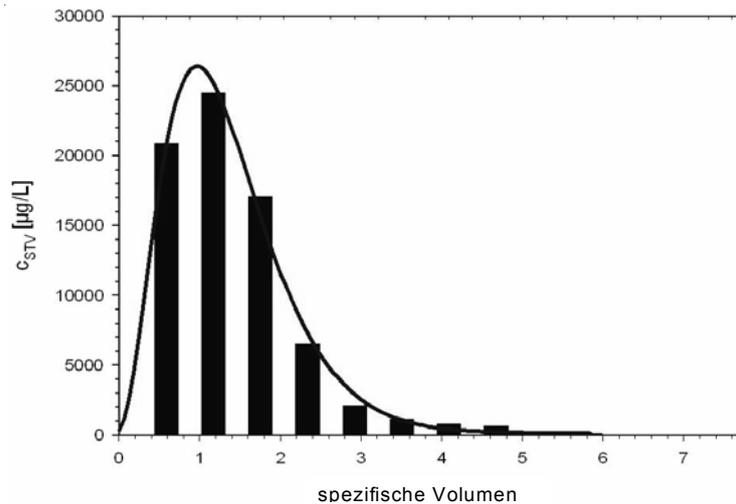


Abb. 101: Elutionskurve für 2,4,6-TNT bei RGS 11 in der Pilotanlage [150]

#### 3.6.2 Anlagenteil der Firma UTS (biologischer Abbau)

Das methanolische Eluat aus dem Adsorptionsprozess wurde im Anlagenteil der Firma UTS biologisch abgebaut. Der Abbau wird in 2 Reaktoren durchgeführt. Diese sind hintereinander geschaltet und kombinieren eine anaerobe und eine aerobe Prozessführung. Das Ablaufschema wird in Abb. 102 wiedergegeben. Da die optimale Methanolkonzentration für diesen Abbau bei ca. 5% liegt, kann sogar das bei der Regeneration der Polymere anfallende Spülwasser zur Verdünnung eingesetzt werden.

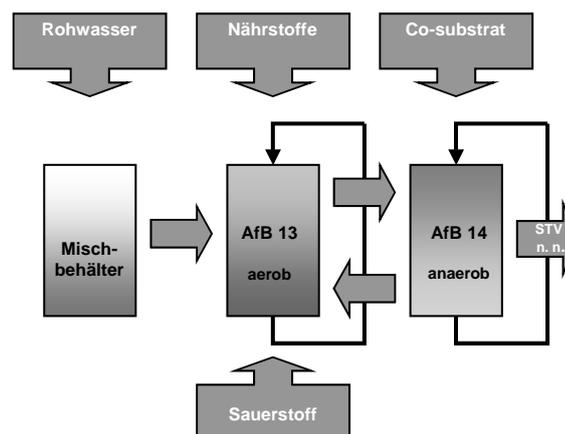


Abb. 102 Fließschema des biologischen Abbaus des Eluats im Anlagenteil der UTS GmbH [152]

Im Ablauf des anaeroben Reaktors konnten keine STV mehr festgestellt werden, daher konnte das dort anfallende Wasser im Ablauf der Anlage entsorgt werden. In den durch den biologischen Abbau entstandenen Eiweißprodukten konnten ebenfalls keine STV nachgewiesen

werden, woraus geschlossen werden kann, dass entweder ein vollständiger Abbau oder eine Immobilisierung der STV stattgefunden hatte. Der Aufbau im Anlagencontainer wird in Abb. 103 abgebildet.



**Abb. 103:** Reaktoren für den Bioabbau in der Modellanlage in Elsnig

#### **3.6.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer mittels RGS-Polymeren**

Die Reinigung von mit STV belasteten Wässern durch Adsorption an RGS-Polymeren konnte nach gründlicher Auswahl eines geeigneten Polymers im Labormaßstab erfolgreich umgesetzt werden. Zwar war die Adsorption von STV an RGS insgesamt geringer als bei Aktivkohle, jedoch konnten die Polymere mit relativ geringen Mengen an Lösungsmittel wieder regeneriert werden.

Das nach erfolgter Elution für das Nachspülen der Polymere erforderliche Spülwasser stellte bei der Umsetzung des Verfahrens in einer Pilotanlage kein Problem dar, da es für die anschließende Verdünnung des Eluats zwecks mikrobiologischen Abbaus eingesetzt werden konnte. Das bei der Regeneration der Polymere erforderliche Volumen an Methanol kann bei der technischen Umsetzung reduziert werden, indem beispielsweise eine Destillation des Elutionsmittels durchgeführt wird. Diese Destillation ist zwar energieintensiv, jedoch kann das Prozesswasser vor Ort als Kühlwasser eingesetzt werden. Durch die Destillation erfolgt weiterhin eine Aufkonzentrierung des Eluats, wodurch die Belastung des biologischen Ab-

### **3 Experimentelles**

---

baus durch Methanol verringert wird. Ebenso verringert sich der logistische Aufwand für die Bereitstellung des Methanols.

### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, sprengstoffbelastete Wässer mithilfe der Adsorption dieser Stoffe an RGS-Polymeren aufzureinigen. Aus einer Vielzahl von Polymeren wurden zwei geeignete Typen ermittelt, welche auch in Gegenwart hoher Erdalkaliionenkonzentrationen, wie sie am Modellstandort vorliegen, eine gute Adsorption aufweisen. Durch eine effektive Elution im Kreislaufverfahren konnten die notwendigen Lösungsmittelvolumina bereits im Labormaßstab gesenkt werden, welches an der Modellanlage sogar durch die destillative Rückgewinnung des Methanols verbessert wurde. So konnte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem die Schadstoffe zuverlässig aus dem Wasser entfernt und abfallfrei aufkonzentriert werden können. Das bei der Regeneration anfallende Eluat konnte problemlos dem biologischen Abbau im zweiten Anlagenteil zugeführt werden.

Jedoch sind die Kapazitäten für die Adsorption unpolarer Substanzen geringer als bei Aktivkohle. Daher sollte überlegt werden, ob die RGS-Polymere im Tandemverfahren mit Aktivkohle zur Abreinigung der belasteten Wässer eingesetzt werden können. Dieses wurde auch in Vorversuchen erprobt.

Die voltammetrische Bestimmung der Sprengstoffe mittels "Square-Wave"-Voltammetrie hat sich als zuverlässig, schnell und nachweisstark erwiesen. Hierbei wurden Nachweisgrenzen unterhalb von  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  für Nitroaromaten und  $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  für Hexogen erzielt. Durch den Verzicht auf eine chromatographische Trennung konnte bei Versuchen mit Einzelsubstanzen eine Belastung des Säulenmaterials durch Verbindungen wie Hexyl, Nitrobenzoesäuren oder Pikrinsäure umgangen werden. Weiterhin ermöglichte die "Square-Wave"-Voltammetrie es, ohne Probenaufbereitung sehr niedrige Nachweisgrenzen zu erhalten, was insbesondere eine hohe Anzahl von Messungen bei Durchbruchexperimenten ermöglichte. Die hier ermittelten Grundlagen lassen sich in einen automatisierten Voltammetrie-Stand für die Prozessanalyse, wie er z. B. von Metrohm als Process Lab [163] geliefert wird, realisieren. So kann die Voltammetrie als stabiles und kontinuierliches Überwachungssystem im Spurenbereich in einer automatisierten Anlagensteuerung genutzt werden.

Für die Konzentrationsbestimmung komplexer STV-Gemische war die HPLC erforderlich. Hierbei wurde ein Verfahren für die simultane Bestimmung von 20 STV entwickelt, womit sogar die Bestimmung von Nitrobenzoesäuren möglich ist. Jedoch war das Nachweisvermögen der HPLC ohne Probenanreicherung für Spurenbestimmungen nicht ausreichend. Für diese Konzentrationen musste der Durchbruch mithilfe der Voltammetrie bestimmt werden.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

---

Ein weiterer Nachteil war die mangelnde Stabilität der Säulen bei höheren Konzentrationen an Nitrobenzoesäuren sowie an Hexyl.

Mithilfe der entwickelten analytischen Verfahren konnte das Ad- und Desorptionsverhalten der STV an RGS-Polymeren untersucht werden. Nach den Vorversuchen mit pulverisierten Polymeren sowie ersten Fließversuchen mit Tabletten und Laborpatronen konnten die für die Pilotanlage geeigneten Polymertypen ausgewählt werden. Zunächst wurden die optimalen Fließbedingungen und Kapazitäten für Einzelsubstanzen ermittelt. Parallel zu diesen Versuchen wurde das Desorptionsverhalten untersucht und optimiert.

In Zusammenarbeit mit den Firmen Utt GmbH und UTS mbH wurden Versuche mit natürlichen Wässern und synthetischen Lösungen durchgeführt, um im Labor die für die Pilotanlage optimalen Betriebsbedingungen zu ermitteln. Aus den Ergebnissen der Laborversuche wurden direkt neue Prozessparameter für die Pilotanlage abgeleitet.

Ergänzend zu den RGS-Polymeren wurde die Vorschaltung eines Aktivkohlefilters vor RGS-Polymeren erprobt. Hier konnte gezeigt werden, dass RGS-Polymeren die Lücke schließen, welche durch vorzeitig an Aktivkohle durchbrechende Substanzen entsteht.

---

## 5 Literatur

- [1] Weibels, M.,  
*Entwicklung und Optimierung eines Differential-Puls-Polarographischen Verfahrens zur Bestimmung eines Summenparameters für Nitro-Verbindungen*, Dissertation Philipps-Universität Marburg, 1995, Marburg
- [2] Weiß, T., Angerer, J.,  
*Belastung der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland durch amino- und nitroaromatische Verbindungen - Abschlussbericht (PUG U97009)*, Institut für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2001, Erlangen
- [3] Mulisch, H.-M.,  
*Modulares System zur Bewertung gesundheitlicher Risiken von Umweltkontaminanten in Trinkwasser*, Dissertation Technische Universität Berlin, 2004, Berlin
- [4] Mulisch, H.-M., Winter, W., Dieter, H.H., Kerndorff, H.,  
*Kriterienkatalog zur Beurteilung von Gefahren in Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen am Beispiel militärischen Altlasten*. WaBoLu-Hefte, 1999, **6/99**.
- [5] Spiegel, K., Welsch, T.,  
*Monitoring degradation processes of explosives by HPLC analysis with UV and amperometric detection*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997, **357**: 333-337.
- [6] Lewin, U., Wennrich, L., Efer, J., Engewald, W.,  
*Determination of highly polar compounds in water samples around former ammunition plants*. Chromatographia, 1997, **45**: 91-98.
- [7] Kind, T.,  
*Untersuchungen zur Sorption sprengstofftypischer Verbindungen*, Diplomarbeit. 1997: Universität Leipzig.
- [8] Köhler, J., Meyer, R.,  
*Explosivstoffe*. 9. Auflage, Wiley VCH, 1998, Weinheim.
- [9] Urbanski, T.,  
*Chemistry and Technology of Explosives - Volume 3*. Pergamon Press, 1983, Oxford.

## 5 Literatur

---

- [10] Urbanski, T.,  
*Chemie und Technologie der Explosivstoffe - Band I*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1961, Leipzig.
- [11] Urbanski, T.,  
*Chemie und Technologie der Explosivstoffe - Band III*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1964, Leipzig.
- [12] Wilbrand, J.,  
*Notiz über Trinitrotoluol*. Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie, 1863, **128**: 178-179.
- [13] Urbanski, T.,  
*Chemistry and Technology of Explosives*. Band 4, Pergamon Press, 1984, Oxford.
- [14] Akhavan, J.,  
*The Chemistry of Explosives*. The Royal Society of Chemistry, 1998, Cambridge.
- [15] Wanninger, P.,  
*Konversion von Explosivstoffen*. Chemie in unserer Zeit, 1995, **29**: 135-140.
- [16] Thieme, J., Appler, B., Bassek, H., Haas, R., Kopecz, P., Niclauß, M.,  
*Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf Rüstungsalblaststandorten -Band 1+2*, Umweltbundesamt, 1993, Berlin
- [17] De Beule, P.,  
*Les Substitués Nitrés obtenues par Nitration directe du Toluène dans la Préparation du T.N.T.* Bulletin de la Société Chimique de Belgique., 1933, **43**: 27-79.
- [18] Preuß, J.,  
*Vorerkundung und Bewertung des Gefährdungspotentials altlastenverdächtiger Betriebsflächen der ehemaligen chemischen Rüstungsindustrie -Stadtallendorf, Landkreis Marburg/Biedenkopf-*. Habilitationsschrift, 1990, Marburg.
- [19] Bausinger, T., Dehner, U., Preuß, J.,  
*Bestimmung von Nitrodiphenylaminen und verwandten Verbindungen im Sickerwasser einer Rüstungsalblast*. UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 2005, **17**: 7-12.
- [20] Germershausen, R.,  
*Waffentechnisches Handbuch*. 9. Auflage, Rheinmetall Industrie GmbH, 1995, Ratingen.

- [21] Okusu, N.M., Cerar, R.J., Kerpen, H.-U.,  
*Sanierungsuntersuchung, Durchführbarkeitsstudie und Sanierungsplanung für die Munitionsfabrik der U.S. Army in Milan*, in *Rüstungsaltslasten: Untersuchung, Probennahme, Sanierung*, A. Brand, J. Beudt, and R. Bousonville, Editors. Springer, 1996: Heidelberg.
- [22] Spyra, W., Kurka, M., Braedt, M., Hoppe, C., Martens, H.,  
*Rüstungsaltslasten*. Expert Verlag, 1998, Renningen.
- [23] Schneider, K., von der Trenck, K.T., Wollin, K.M.,  
*Bewertung von Rüstungsaltslasten*, in *Handbuch der Rüstungsaltslasten*, D. Martinetz and G. Rippen, Editors. ecomed, 1996: Landsberg/Lech.
- [24] *Unterlagen für die EOD-Ausbildung*. 2006: Aachen.
- [25] Duijm, N.J.,  
*Hazard analysis of technologies for disposing explosive waste*. Journal of Hazardous Materials, 2002, **90**: 123-135.
- [26] Duijm, N.J., Markert, F.,  
*Assessment of technologies for disposing explosive waste*. Journal of Hazardous Materials, 2002, **90**: 137-153.
- [27] Hewitt, A.D., Jenkins, T.F., Walsh, M.E., Walsh, M.R., Taylor, S.,  
*RDX and TNT residues from live-fire and blow-in-place detonations*. Chemosphere, 2005, **61**: 888-894.
- [28] Taylor, S., Hewitt, A., Lever, J., Hayes, C., Perovich, L., Thorne, P., Daghljan, C.,  
*TNT particle size distributions from detonated 155-mm howitzer rounds*. Chemosphere, 2004, **55**: 357-367.
- [29] Weissmahr, K.W., Hildenbrand, M., Schwarzenbach, R.P., Haderlein, S.B.,  
*Laboratory and field scale evaluation of geochemical controls on groundwater transport of nitroaromatic ammunition residues*. Environmental Science & Technology, 1999, **33**: 2593-2600.
- [30] Chem Office, Cambridge Soft,
- [31] Lynch, J.C., Brannon James, M., Delfino Joseph, J.,  
*Dissolution rates of three high explosive compounds: TNT, RDX, and HMX*. Chemosphere, 2002, **47**: 725-34.
- [32] Rippen, G.,  
*Handbuch der Umweltchemikalien*. ecomed, 1995, Landsberg.

- [33] Wenzel, A., Grundmann, B., Diedrich, M.,  
*Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminoaromaten, Nitroaromaten und Nitramine*, Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxologie, 1991, Schmallenberg
- [34] Mabey, W.R., Smith, J.H., Podoll, R.T., al., e.,  
*Aquatic fate process data for organic priority pollutants*, U.S. Environmental Protection Agency, 1982, Washington, DC
- [35] Mulisch, H.-M., Winter, W., Dieter, H.-H.,  
*Beurteilung von Gefahren aus militärischen Altlasten in Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen auf der Basis eines Kriterienkataloges*. UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 2000, **12 (2000)**: 1-10.
- [36] Bauer, D., Hempfling, R., Simmleit, N.,  
*Ökochemische Eigenschaften und umweltchemisches Verhalten von Explosivstoffen in Rüstungsaltlasten, Taunusstein*. 1991, Taunusstein.
- [37] Urbanski, T.,  
*Chemistry and Technology of Explosives - Volume 1*. Pergamon Press, 1983, Oxford.
- [38] Ahmad, F., Hughes, J.B.,  
*Reactivity of partially reduced arylhydroxylamine and nitrosoarene metabolites of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) toward biomass and humic acids*. Environmental Science & Technology, 2002, **36**: 4370-4381.
- [39] Bruns-Nagel, D., Knicker, H., Drzyzga, O., Butehorn, U., Steinbach, K., Gemsa, D., Von Löw, E.,  
*Characterization of N-15-TNT residues after an anaerobic/aerobic treatment of soil/molasses mixtures by solid state N-15 NMR spectroscopy. 2. Systematic investigation of whole soil and different humic fractions*. Environmental Science & Technology, 2000, **34**: 1549-1556.
- [40] Thorn, K.A., Kennedy, K.R.,  
*15N NMR investigation of the covalent binding of reduced TNT amines to soil humic acid, model compounds, and lignocellulose*. Environmental Science & Technology, 2002, **36**: 3787-3796.
- [41] Li, A., Marx, K.A., Walker, J., Kaplan, D.L.,  
*Trinitrotoluene and Metabolites Binding to Humic Acid*. Environmental Science & Technology, 1997, **31**: 584-589.

- [42] Elovitz, M.S., Weber, E.J.,  
*Sediment mediated reduction of 2,4,6-trinitrotoluene and fate of the resulting aromatic (poly)amines*. Environmental Science & Technology, 1999, **33**: 2617-2625.
- [43] Martinetz, D.,  
*Chemie, Toxikologie, Ökotoxikologie und Beseitigung von Explosivstoffen*, in  
*Handbuch der Rüstungsalutlasten*, D. Martinetz and G. Rippen, Editors. ecomed, 1996:  
Landsberg/Lech.
- [44] Nahen, M., Bahnemann, D., Dillert, R., Fels, G.,  
*Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways*.  
Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1997, **110**: 191-199.
- [45] Zhang, C., Hughes, J.,  
*Biodegradation pathways of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by  
clostridium acetobutylicum cell-free extract*. Chemosphere, 2003, **50**: 665-671.
- [46] Müller, M., Harksen, E., Lewin, U.,  
*Microbiodegradation of the explosives Hexyl and Hexogen in soil and water -  
development of methods for degradation and evaluation. First results of degradation  
of Hexyl and Hexogen by bacteria, including ecotoxicological tests*. Verbundvorhaben  
Biologische Sanierung von Rüstungsalutlasten, Tagungsband zum 3.Statusseminar, 26.-  
27.2.1997, Berlin, 1997, 1997L/1-L/21.
- [47] Steuckart, C., Berger-Preiss, E., Levsen, K.,  
*Determination of explosives and their biodegradation products in contaminated soil  
and water from former ammunition plants by automated multiple development high-  
performance thin-layer chromatography*. Analytical Chemistry, 1994, **66**: 2570-2577.
- [48] Guo, L., Matysik, F.-M., Gläser, P., Engewald, W.,  
*Determination of hydrazine, Monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, and 1,2-  
dimethylhydrazine by nonaqueous capillary electrophoresis with amperometric  
detection*. Electrophoresis, 2005, **26**: 3341-3348.
- [49] McCormick, N.G., Cornell, J.H., Kaplan, A.M.,  
*The Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine(RDX)*. Applied and  
Environmental Microbiology, 1981, **42**: 817-823.

- [50] Ewers, U., Zwirner-Baier, I., Neumann, H.-G., Futtig, E., Seuren-Kronenberg, K., Luken, B.O.,  
*Hemoglobin-adducts of nitroarenes in blood samples of subjects living in the area of a former chemical plant producing military explosives. I. Hirschagen/Waldhof - study.* Umweltmedizin in Forschung und Praxis, 2000, **5**: 267-275.
- [51] Möschwitzer, G.,  
*Zu ausgewählten toxikologischen Problemen bei der Erkundung, Bewertung und Sanierung von Rüstungsaltslasten*, in *Rüstungsaltslasten, Beiträge des Fachseminars "Rüstungsaltslasten" am 22.Juni 1995 in Potsdam*, L. Brandenburg, Editor. Landesumweltamt Brandenburg, 1995: Potsdam.
- [52] *Forschungsbericht 1998 -Toxikologische Bewertung von mit sprengstofftypischen Verbindungen (STV) kontaminiertem Grundwasser*, Sächsisches Umweltamt für Umwelt und Geologie, 1998,
- [53] Letzel, S., Goen, T., Bader, M., Angerer, J., Kraus, T.,  
*Exposure to nitroaromatic explosives and health effects during disposal of military waste.* Occupational and Environmental Medicine, 2003, **60**: 483-488.
- [54] Pennington, J.C.B.J.M.,  
*Environmental fate of explosives.* Thermochemica Acta, 2002, **384**: 163-172.
- [55] Robidoux, P.Y., Bardai, G., Paquet, L., Ampleman, G., Thiboutot, S., Hawari, J., Sunahara, G.I.,  
*Phytotoxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in spiked artificial and natural forest soils.* Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, **44**: 198-209.
- [56] Von der Trenck, K.T., Ruf, J., Jaroni, H.,  
*Orientierungswerte für Umwelrelevante Schadstoffe in Rüstungsaltslasten*, in *Handbuch der Rüstungsaltslasten*, D. Martinetz and G. Rippen, Editors. ecomed, 1995: Landsberg/Lech.
- [57] *DIN 38407-21, Ausgabe:2001-12: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 21: Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion (F 21).* 2001.

- [58] DIN 38407-17, Ausgabe:1999-02: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie (F 17). 2001.
- [59] Petersohn, E.,  
Persönliche Mitteilung, 2004
- [60] Yinon, J.,  
*Field detection and monitoring of explosives*. Trends in Analytical Chemistry, 2002, **21**: 292-301.
- [61] Yinon, J.,  
*Detection of explosives by electronic noses*. Analytical Chemistry, 2003, **75**: 99-105.
- [62] Yinon, J., Zitrin, S.,  
*Modern methods and applications in the analysis of explosives*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK, 1996/1996.
- [63] Schmidt, A.-C., Niehus, B., Matysik, F.-M., Engewald, W.,  
*Analytik von sprengstofftypischen Verbindungen*. LaborPraxis, 2005, **Oktober**: 38-41.
- [64] Medary, R.T.,  
*Inexpensive, rapid field screening test for 2,4,6-trinitrotoluene in soil*. Analytica Chimica Acta, 1992, **258**: 341-6.
- [65] Haas, R., Stork, G.,  
*Conception for the investigation of contaminated munition plants. 1. Investigation of former TNT-plants and filling stations*. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 1989, **335**: 839-46.
- [66] Lewin, U., Mueller, S., Schaefer, B., Struppe, C., Efer, J., Engewald, W.,  
*Analytik von Rüstungsaltslasten*. LaborPraxis, 1994, **18**: 26-30.
- [67] EPA,  
*EPA SW-846 Method 8330: Determination of Concentration of Nitroaromatics and Nitramines by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)*. 1988.
- [68] Kaiser, M.,  
*HPLC investigation of explosives and nitroaromatic compounds with a cyanopropyl phase*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, **23**: 309-312.
- [69] Meyer, V.R.,  
*Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*. Wiley-VCH, 2004, Weinheim.

- [70] Gottwald, w.,  
*RP-HPLC für Anwender*. VCH, 1993, Weinheim.
- [71] Lewin, U., Efer, J., Engewald, W.,  
*High-performance liquid-chromatographic analysis with electrochemical detection for residues of explosives in water samples around a former ammunition plant*. Journal of Chromatography A, 1996, **730**: 161-167.
- [72] Goodpaster, J.V., McGuffin, V.L.,  
*Fluorescence quenching as an indirect detection method for nitrated explosives*. Analytical Chemistry, 2001, **73**: 2004-2011.
- [73] Wallenborg, S.R., Bailey, C.G.,  
*Separation and detection of explosives on a microchip using micellar electrokinetic chromatography and indirect laser-induced fluorescence*. Analytical Chemistry, 2000, **72**: 1872-1878.
- [74] Lewin, U.,  
*Untersuchungen zur Analytik von Sprengstoffen sowie deren Neben- und Abbauprodukten in Wasserproben der Rüstungsalzlast Elsnig*, Dissertation Universität Leipzig, 1997, Leipzig
- [75] Hilmi, A., Luong, J.H.T., Nguyen, A.-L.,  
*Determination of explosives in soil and ground water by liquid chromatography-amperometric detection*. Journal of Chromatography, A, 1999, **844**: 97-110.
- [76] Schreiber, A., Efer, J., Engewald, W.,  
*Application of spectral libraries for high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry to the analysis of pesticide and explosive residues in environmental samples*. Journal of Chromatography, A, 2000, **869**: 411-425.
- [77] Schmidt, T.C., Buetehorn, U., Steinbach, K.,  
*HPLC-MS investigations of acidic contaminants in ammunition wastes using volatile ion-pairing reagents (VIP-LC-MS)*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, **378**: 926-931.
- [78] EPA,  
*EPA SW-846 Method 8095: Explosives by Gas Chromatography*. 1998.

- [79] Haas, R., Schmidt, T.C., Steinbach, K., von Löw, E.,  
*Derivatization of aromatic amines for analysis in ammunition wastewater .2.*  
*Derivatization of methyl anilines by iodination with a Sandmeyer-like reaction.*  
Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997, **359**: 497-501.
- [80] Schmidt, T.C., Haas, R., Steinbach, K., von Löw, E.,  
*Derivatization of aromatic amines for analysis in ammunition wastewater .I.*  
*Derivatization via bromination of the aromatic ring.* Fresenius Journal of Analytical  
Chemistry, 1997, **357**: 909-914.
- [81] Walsh, M.E.,  
*Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas  
chromatography and an electron capture detector.* Talanta, 2001, **54**: 427-438.
- [82] Yinon, J.,  
*Trace Analysis of Explosives in Water By Gas Chromatography Mass Spectrometry  
With a Temperature-Programmed Injector.* Journal of Chromatography, 1996, **742**:  
205-209.
- [83] Oehrle, S.A.,  
*Analysis of nitramine and nitroaromatic explosives by capillary electrophoresis.*  
Journal of Chromatography, A, 1996, **745**: 233-237.
- [84] Hilmi, A., Luong, J.H.T.,  
*In-line coupling capillary electrochromatography with amperometric detection for  
analysis of explosive compounds.* Electrophoresis, 2000, **21**: 1395-1404.
- [85] Wang, J., Polsky, R., Tian, B., Chatrathi, M.P.,  
*Voltammetry on microfluidic chip platforms.* Analytical Chemistry, 2000, **72**: 5285-  
5289.
- [86] Wang, J., Chen, G., Chatrathi, M.P., Fujishima, A., Tryk, D.A., Shin, D.,  
*Microchip capillary electrophoresis coupled with a boron-doped diamond electrode-  
based electrochemical detector.* Analytical Chemistry, 2003, **75**: 935-939.
- [87] Wennrich, L., Lewin, U., Efer, J., Engewald, W.,  
*Analytik von Diamino- und Aminonitroaromaten in Wasser mittels  
Festphasenextraktion und HPLC.* Vom Wasser, 1996, **86**: 341-52.
- [88] Efer, J., Wennrich, L., Lewin, U., Blasberg, L., Engewald, W.,  
*Untersuchungen zum Einfluß der Matrix bei der Analyse sprengstoffrelevanter  
Verbindungen im Grundwasser einer Rüstungsalblast.* Vom Wasser, 1996, **87**: 125-  
143.

- [89] Henze, G.,  
*Polarographie und Voltammetrie - Grundlagen und analytische Praxis*. Springer, 2001, Berlin.
- [90] Heyrovsky, J.K., J.,  
*Grundlagen der Polarographie*. Akademie-Verlag, 1965, Berlin.
- [91] Hamann, C.H., Vielstich, W.,  
*Elektrochemie*. 4. Auflage, Wiley-VCH, 2005, Weinheim.
- [92] Bersier, P.M.,  
*Voltammetrische, polarographische und tensammetrische Analytik organischer und metallorganischer Stoffe*, in *Analytiker Taschenbuch*, G.e. al., Editor. Springer, 1998: Heidelberg.
- [93] Wawzonek, S.,  
*Organic Polarography*. Analytical Chemistry, 1962, **34**: R182-&.
- [94] *Römpf-Lexikon online*, Thieme Verlag, 2006
- [95] Perret, G., Holleck, L.,  
*Die Bildung und elektrochemische Auswirkung von Acinitrogruppen in Derivaten des S-Trinitrobenzols*. Zeitschrift f. Elektrochemie, 1956, **60**: 463-469.
- [96] Holleck, L., Perret, G.,  
*Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen an der Quecksilbertropfkathode III. Die Bildung und elektrochemische Auswirkung von Acinitrogruppen im S-Trinitrobenzol*. Zeitschrift f. Elektrochemie, 1955, **59**: 114-119.
- [97] Stojek, Z.,  
*Pulse Voltammetry*, in *Elektroanalytical Methods*, F. Scholz, Editor. Springer, 2002: Heidelberg.
- [98] Lovric, M.,  
*Square-Wave-Voltammetry*, in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Editor. Springer, 2002: Heidelberg.
- [99] Henze, G.,  
*Analytical Voltammetry and Polarography*, in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley VCH, 2006: Weinheim.
- [100] Wang, J., Lu, F., MacDonald, D., Lu, J., Ozsoz, M.E.S., Rogers, K.R.,  
*Screen-printed voltammetric sensor for TNT*. Talanta. Aug, 1998, **46**: 1405-1412.

- [101] Wang, J., Bhada, R.K., Lu, J., MacDonald, D.,  
*Remote electrochemical sensor for monitoring TNT in natural waters.* Analytica Chimica Acta, 1998, **361**: 85-91.
- [102] Wang, J., Thongngamdee, S.,  
*On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters.* Analytica Chimica Acta, 2003, **485**: 139-144.
- [103] Wang, J., Hocevar, S.B., Ogorevc, B.,  
*Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene.* Electrochemical Communications, 2004, **6**: 176-179.
- [104] Bakaltcheva, I.B., Ligler, F.S., Patterson, C.H., Shriver-Lake, L.C.,  
*Multi-analyte explosive detection using a fiber optic biosensor.* Analytica Chimica Acta, 1999, **399**: 13-20.
- [105] Heiss, C., Weller, M., Niessner, R.,  
*Dip-and-read test strips for the determination of trinitrotoluene (TNT) in drinking water.* Analytica Chimica Acta, 1999, **396**: 309-316.
- [106] Dremel, B.,  
*Validierung und Felderprobung eines TNT-Schnelltest anhand von Altlastenuntersuchungen auf dem Gelände einer ehemaligen Munitionsanstalt, in Rüstungsaltlasten: Untersuchung, Probennahme, Sanierung, A. Brand, J. Beudt, and R. Bousonville, Editors. Springer, 1996: Heidelberg.*
- [107] Goldbach, E.,  
*Ergebnisse des Modellstandort-Projekts "Rüstungsaltlast WASAG Elsnig".* WaBoLu-Hefte, 1997, **6/97**: 25-42.
- [108] Preuß, J., Haas, R.,  
*Die Standorte der Pulver-, Sprengstoff-, Kampf- und Nebelstofferzeugung im ehemaligen Deutschen Reich.* Geographische Rundschau, 1987, **39**: 578-584.
- [109] Heinze, H.,  
*Sprengtechnik - Anwendungsgebiete und Verfahren.* 2. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993, Leipzig.
- [110] Lever, J.H., Taylor, S., Perovich, L., Bjella, K., Packer, B.,  
*Dissolution of composition B detonation residuals.* Environmental Science & Technology, 2005, **39**: 8803-8811.
- [111] Wollin, K.M.,

- (Summen)Bewertung von Nitroaromaten bei der Gefährdungsabschätzung von Rüstungsaltslasten. In: H.H. Dieter (Hrsg.): Summenbewertung von nitro(amino)aromatischen Verbindungen. Dokumentation des 1. Elsteraner Fachgesprächsts vom 3./4. Juni 1993. WaBoLu-Hefte, 1994/79-98.*
- [112] Luckner, L., Nitzsche, I.,  
*Trinkwasserversorgung im Raum Torgau unter den Bedingungen der Rüstungsaltslast WASAG Elsnig. Das Gas- und Wasserfach, 1995, 136: 124-130.*
- [113] *EG-Phare-Projekt Nr. 90/058/030/001 (Studie zur Verbesserung der Umweltsituation im Oberen Elbtal, Los II: Grundwasserbeschaffenheit Elbaue Torgau), 1994,*
- [114] *ehem. WASAG Elsnig /MUNA Süptitz (Stand 07/00), Umweltministerium Sachsen, <http://www.umwelt.sachsen.de/lfug/SalfaWeb/salfaweb-nt/mostweb/dateien/wasag/wasag.html>, 2006*
- [115] *Drainagewasseraufbereitung zur Eliminierung von Sprengstoffen, HGN - Hydrogeologie GmbH, 2005, Nordhausen*
- [116] Michels, J., Förster, A., Wachinger, G.,  
*Förderschwerpunkt "Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden" (KORA); Eine Zusammenstellung der Projekt-Kurzbeschreibungen, 2003,*
- [117] Michels, J.,  
*Naturnahe Strategien zur Grundwassersanierung. in Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden 1; Fachtagung "Grundwasser und EU-Wasserrahmenrichtlinie". 2004.*
- [118] Saft, A.,  
*Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser: Analytik und Verfahrensentwicklung, Dissertation Universität Hannover, 1999, Hannover*
- [119] Zhu, D., Pignatello, J.J.,  
*Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 2033-2041.*
- [120] Zhu, D., Kwon, S., Pignatello, J.J.,  
*Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 3990-3998.*

- [121] Hiyoshi, R.I., Brill, T.B.,  
*Thermal decomposition of energetic materials 83. Comparison of the pyrolysis of energetic materials in air versus argon.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, **27**: 23-30.
- [122] Brill, T.B., James, K.J.,  
*Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives.* Chemical Reviews, 1993, **93**: 2667-2692.
- [123] GEKA,  
*Homepage der GEKA mbH, www.geka-munster.de, 2006*
- [124] Bohn, M.A.,  
*Gefährdungsabschätzung von Altmunition und Boden-Sprengstoff-Gemischen.* in CCG-Seminar WB 7.12 "Probleme der Kampfmittelbeseitigung". 1996. Weil am Rhein.
- [125] Michels, J., Track, T., Gehrke, U., Sell, D.,  
*Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung; BMBF-Förderkennzeichen: 1491064, DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., 2001, Berlin*
- [126] Xiang, X.,  
*Treatment of Trinitrotoluene (TNT)-contaminated Wastewater in Constructed Wetland,* Dissertation Technische Universität München, 2001, München
- [127] Hoffmann, I.,  
*Reinigung sprengstoffbelasteter Wässer mit Hilfe einer Pflanzenkläranlage,* Dissertation Technische Universität München, 2002, München
- [128] Vohra, M.S., Tanaka, K.,  
*Photocatalytic degradation of nitrotoluene in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension.* Water Research, 2002, **36**: 59-64.
- [129] Dillert, R., Fornefett, I., Siebers, U., Bahnemann, D.,  
*Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: Influence of hydrogen peroxide.* Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1996, **94**: 231-236.
- [130] Klapproth, A., Linnemann, S., Bahnemann, D., Dillert, R., Fels, G.,  
*C-14-trinitrotoluene: Synthesis and photocatalytic degradation.* Journal of Labelled Compounds & Radiopharmaceuticals, 1998, **41**: 337-343.

- [131] Emmrich, M.,  
*Influence of Ca(OH)<sub>2</sub> on the extraction efficiency of nitroaromatic compounds from soils.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2003, **83**: 769-776.
- [132] Emmrich, M.,  
*Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of 2,4,6-Trinitrotoluene in Aqueous Solution and Highly Contaminated Soils.* Environmental Science and Technology, 1999, **33**: 3802-3805.
- [133] Emmrich, M.,  
*Kinetics of the alkaline hydrolysis of important nitroaromatic co-contaminants of 2,4,6-trinitrotoluene in highly contaminated soils.* Environmental Science and Technology, 2001, **35**: 874-877.
- [134] Mills, A., Seth, A., Peters, G.,  
*Alkaline hydrolysis of trinitrotoluene, TNT.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, **5**: 3921-3927.
- [135] Balakrishnan, V.K., Halasz, A., Hawari, J.,  
*Alkaline hydrolysis of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX, and CL-20: new insights into degradation pathways obtained by the observation of novel intermediates.* Environmental Science and Technology, 2003, **37**: 1838-1843.
- [136] Bandstra, J.Z., Miehr, R., Johnson, R.L., Tratnyek, P.G.,  
*Reduction of 2,4,6-Trinitrotoluene by Iron Metal: Kinetic Controls on Product Distributions in Batch Experiments.* Environmental Science and Technology, 2005, **39**: 230-238.
- [137] Palaniswamy, D.K., Sorial, G.A., Maloney, S.W.,  
*Electrochemical reduction of 2,4,6-trinitrotoluene.* Environmental Engineering Science, 2004, **21**: 203-218.
- [138] Rodgers, J.D., Bunce, N.J.,  
*Electrochemical treatment of 2,4,6-trinitrotoluene and related compounds.* Environmental Science & Technology, 2001, **35**: 406-410.
- [139] Bonin, P.M.L., Bejan, D., Schutt, L., Hawari, J., Bunce, N.J.,  
*Electrochemical Reduction of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in Aqueous Solutions.* Environmental Science & Technology, 2004, **38**: 1595-1599.

- [140] Lyubman, N.e.a.,  
*Polymer material for physicochemical material separation*, 1985, Patent Nr. DE 83-3326909 19830726
- [141] Ljubman, N.,  
*Polymereic Material Adadpted for Physico-chemical Spearation of Substances and Method for Producing Same*, 1986, Patent Nr. 4,567,207
- [142] Petersohn, E.,  
*Entwicklung eines Verfahrens zur Abtrennung von Quecksilber und Silber aus Abwasser von Zahnarztpraxen*, Utt GmbH, 1999, Berlin
- [143] Petersohn, E.,  
*Internetseite der Utt GmbH*, <http://www.utt-gmbh.de>, 2005
- [144] *Webseite der Firma Geizer*, Geizer, [www.geizer.com](http://www.geizer.com), 2006
- [145] Böhme, C.,  
*Untersuchungen zur Aktivkohlefilterung und Analytik von Amino – und Nitroaromaten*, Dissertation Universität Marburg, 2000, Marburg
- [146] Marinovic, V., Ristic, M., Dostanic, M.,  
*Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2005, **117**: 121-128.
- [147] Maloney, S.W., Adrian, N.R., Hickey, R.F., Heine, R.L.,  
*Anaerobic treatment of pinkwater in a fluidized bed reactor containing GAC*. Journal of Hazardous Materials, 2002, **92**: 77-88.
- [148] Misra, K., Kapoor, S.K., Bansal, R.C.,  
*Regeneration of granular activated carbon loaded with explosives*. Journal of Environmental Monitoring, 2002, **4**: 462-464.
- [149] Broekaert, J.A.C., Engewald, W., Matysik, F.-M., Lewin-Kretschmer, U., Zimmermann, Y.,  
*Verbundprojekt: Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reinigung schadstoffhaltiger Wässer mit RGS-Polymeren am Beispiel einer TNT-Kontamination - Teilprojekt I: Untersuchung und Adaption von RGS-Polymeren für die Reinigung sprengstoffbelasteter Grundwässer; BMBF-FKZ 02 WT 0152*, Universität Leipzig und Universität Hamburg, 2005, Leipzig und Hamburg

- [150] Petersohn, E., Schlömp, F.-A.,  
*Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reinigung schadstoffhaltiger Wässer mit RGS-Polymeren am Beispiel einer TNT-Kontamination, TP 2: Entwicklung und Erprobung des Prototyps einer Reinigungsanlage für sprengstoffkontaminierte Grundwässer : Schlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben; Förderkennzeichen 02WT0153 ; Projektzeitraum: April 2001 - Mai 2005;*, Utt-Umwelttechnologietransfer GmbH, 2005, Berlin
- [151] Spyra, W.,  
*Verbundprojekt: Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reinigung schadstoffhaltiger Wässer mit RGS-Polymeren am Beispiel einer TNT-Kontamination, Teilprojekt 3: Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Sprengstoffverbindungen als Voraussetzung für die Regenerierung von Adsorbermaterialien; BMBF-FKZ 02 WT 0154*, BTU Cottbus, 2005, Cottbus
- [152] Beitz, H., Erber, H.-J.,  
*Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reinigung schadstoffhaltiger Wässer mit RGS-Polymeren am Beispiel einer TNT-Kontamination, TP 4: Entwicklung, Bau und Erprobung einer Pilotanlage zum mikrobiellen Abbau von Sprengstoffen in Regeneraten der RGS-Filter : Schlussbericht zum Verbundthema ; Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2001 - 31.03.2005 / [Autoren des Berichts]: BMBF-Förderkennzeichen 02 WT 0155*, UTS, Umwelttechnik- und Sanierungsges. mbH, 2005, Potsdam
- [153] Zimmermann, Y., Broekaert, J.A.C.,  
*Determination of TNT and its metabolites in water samples by voltammetric techniques*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, **383**: 998-1002.
- [154] 757 VA Computrace, Metrohm, 2001
- [155] Brömer, S.,  
*Polarographische und gaschromatographische Bestimmung von Nitroaromaten in Bodenproben: Neue Verfahren für die Vor-Ort-Analytik*. Wissenschaft in Dissertationen, Band 404, Verlag Grörich und Weiershäuser GmbH, 1998, Marburg.
- [156] Finkeldei, S.,  
*Untersuchung des polarographischen Reduktionsverhaltens von 2,4,6-Trinitrotoluol und Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung eines Summenparameters für Nitroaromaten*, Dissertation Universität Marburg, 1993, Marburg

- [157] Doerffel, K.,  
*Statistik in der analytischen Chemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,  
1966, Leipzig.
- [158] Kaiser, H., Specker, H.,  
*Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren*. Z. Anal. Chem., 1956, **149**: 46-66.
- [159] Raiber, K.,  
*Herstellung von Mikrosensoren durch Softlithographie  
unter Verwendung organischer Monoschichten*, Dissertation Universität Hamburg, 2005,  
Hamburg
- [160] Niehus, B.,  
Universität Leipzig, Persönliche Mitteilung, 2004
- [161] *Gesetz über das Branntweinmonopol - BranntwMonG*. 2004.
- [162] Lide, D.R.,  
*Handbook of Chemistry and Physics*. 58. Auflage, CRC Press, 1977, Cleveland.
- [163] *Produktbeschreibung ProcessLab*. Deutsche Metrohm AG, 2004, Filderstadt.
- [164] Atkins, R.L., Wilson, W.S.,  
*Synthesis of Polynitrodiazophenols*. Journal of Organic Chemistry, 1986, **51**: 2572-  
2578.
- [165] Terfort, A.,  
Universität Hamburg, Persönliche Mitteilung, 2003
- [166] Petersohn, E.,  
Utt GmbH, Persönliche Mitteilung, 1999

# A Anhang

## A.1 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Chemikalien

### A.1.1 Geräte

#### A.1.1.1 Voltammetrie

Voltammetriesystem Computrace 757 (Fa. Metrohm)

mit Hg-"Multi-Mode"-Elektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Pt-Hilfselektrode

Dosimat 765 (Fa. Metrohm)

Steuersoftware 757 VA Computrace Version 2.0

Zusätzlicher Druckminderer mit 10- cm-Membran und Feineinstellung bis 0,1 MPa (Fa. Dräger, Lübeck)

#### A.1.1.2 HPLC

Fa. Beckman Coulter

System Gold mit

Pumpe Modul 125 Gold

Autosampler 502

UV-Detektor 166

UV-Array-Detektor 168

Säulen: ODS-Ultrasphere, 250 x 4,5 mm, Fa. Beckman,

ODS-Ultrasphere, 45 x 4,5 mm, Fa. Beckman

Symmetry-C18: 150 x 4 mm dazu 2 mm Vorsäulen

#### A.1.2 Adsorbermaterialien

Alle RGS-Polymere wurden über die Fa. Utt GmbH bezogen.

Als Aktivkohle wurde die Laboraktivkohle der Fa. Merck KGA mit einer Körnung von 1,5 mm verwendet.

### A.1.3 Chemikalien

#### A.1.3.1 Sprengstoffe

Substanz	
2,4,6-TNT	WIWEB, Heimerzheim
RDX	WIWEB, Heimerzheim
HMX	WIWEB, Heimerzheim
Pikrinsäure	Fa. Merck, p. A.
Hexyl	Fa. Merck, p. A.

#### A.1.3.2 Abbauprodukte

2-A-4,6-DNT	Institut für Org. Chemie der Universität Leipzig, gem. [164]
4-A-2,6-DNT	Institut für Org. Chemie der Universität Leipzig, gem. [164]
2,4,6-TNBS	Institut für Anorg. u. Angewandte Chemie Uni Hamburg [165]
2,4-DNBS	Fluka, p. A.
2,4-DNT	Fa. Fluka, p. A.
2,6-DNT	Fa. Fluka, p. A.
2-NT	Fa. Merck, p. A.
3-NT	Fa. Merck, p. A.
4-NT	Fa. Merck, p. A.

### A.1.4 Lösungsmittel

#### A.1.4.1 Lösungsmittel für die HPLC

Methanol Fa. Merck, gradient grade HPLC

Acetonitril Fa. Merck, gradient grade HPLC

#### A.1.4.2 Lösungsmittel für die Adsorptionsversuche

Methanol Fa. Merck, techn.

Ethanol Fa. Merck, techn.

Aceton Fa. Merck, techn.

### A.1.4.3 Pufferchemikalien

Zum Ansetzen der Pufferlösungen für HPLC und Voltammetrie wurden Säuren und Salze im Reinheitsgrad Suprapur (Fa. Merck) verwendet.

## A.2 Behandlung der Polymere

### A.2.1 Vorbereitung der Polymere als Ionentauscher

#### A.2.1.1 Vorbereitung der schwach sauren RGS-Polymere

Die Polymertypen vom Typ 7, 8, 80,81, 82, 83, 10, 11, 110 wurden zunächst als schwach saure Ionentauscher vorbereitet. Dieses geschah nach dem folgenden Ablaufschema:

- Vorsichtiges Anfeuchten mit Ethanol
- Zum Entfernen von eventuell noch vorhandenen Monomeren Spülen mit ca. 5-6 spezifischen Volumen Ethanol bzw. bis zum Verschwinden der Färbung
- Spülen mit dest. Wasser zum Entfernen des Ethanols (evtl. in beiden Richtungen).
- Spülen mit 2 spezifischen Volumen verd. Schwefelsäure (0,6 N bzw. 0,3 M)
- Spülen mit 2 spezifischen Volumen dest. Wasser
- Spülen mit 2 spezifischen Volumen 2 N/ 1 M Schwefelsäure
- Spülen mit 2 spezifischen Volumen dest. Wasser
- Überführen in die Na-Form, spülen mit 5-6 spezifischen Volumen 5%-ige Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder NaCl-Lösung.
- Wiederholen der Schritte nach dem Spülen mit Methanol
- Spülen mit dest. Wasser

Zwischen den einzelnen Operationen kann mit Druckluft (< 4 bar) Restflüssigkeit aus dem Filter ausgeblasen werden.

Insbesondere bei trockenen Polymerkörpern ist es wichtig, dass die Patronen schnell und gleichmäßig mit Wasser gespült werden, damit ein ungleichmäßiges Quellen und Zerschneiden der Polymere vermieden wird.

### **A.2.1.2 Vorbereitung der schwach basischen RGS-Polymere**

Der Polymer-Typ RGS-15 findet auch als basischer Ionentauscher Verwendung, hierzu musste er entsprechend vorbereitet werden:

- Vorsichtiges Anfeuchten mit Ethanol
- Zum Entfernen von eventuell noch vorhandenen Monomeren Spülen mit ca. 5-6 spezifischen Volumen Ethanol bzw. bis zum Verschwinden der Färbung
- Zum Entfernen von evl. noch vorhandenen Monomeren Spülen mit ca. 5-6 spezifischen Volumen Ethanol bzw. bis zum Verschwinden der Färbung
- Spülen mit dest. Wasser zum Entfernen des Ethanols (evl. in beiden Richtungen).
- Spülen mit 3-4 spezifischen Volumen 1N HL
- Spülen mit 3 spezifischen Volumen dest. Wasser
- Spülen mit 6-8 spezifischen Volumen 0,5 N NaOH
- Spülen mit 4 spezifischen Volumen dest. Wasser
- Wiederholen der Schritte nach dem Spülen mit Methanol
- Überführen in die Cl-Form, Spülen mit 1N NaCl-Lösung.
- Zwischen den einzelnen Operationen kann mit Druckluft (< 4 bar) Restflüssigkeit aus dem Filter ausgeblasen werden.

Am Ende dieser Prozedur lag der Typ 15 als schwach basischer Ionentauscher vor.

## **A.2.2 Modifizierung der Polymere**

Da die RGS-Polymere der Typen 81, 82 und 83 nicht kommerziell erhältlich waren, wurden sie aus Patronen des Typs RGS-8 hergestellt. Dieses geschah nach einer Anleitung der Utt GmbH [166].

### **A.2.2.1 Herstellung von RGS 80**

In Anlehnung an die Herstellung von Salizylsäure aus Phenol und CO<sub>2</sub> nach Kolbe kann Resorcylsäure aus Resorcin gewonnen werden. Im vorliegenden Fall soll auf dieser Basis RGS-80 hergestellt werden.

RGS-8 wird mit Sodalösung behandelt. Der RGS-8-Filter wird mit einem Volumen von 20 spezifischen Volumen 5%-iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gespült. Anschließend wird der Filter ohne Luft durchzublasen 1 Woche in der Sodalösung unter Drehen des Gefäßes bei

Zimmertemperatur aufbewahrt. Der Filter wird danach aus der Lösung entnommen, mit Wasser gespült und konditioniert.

Zur Nachbehandlung des entstandenen RGS-80-Polymers werden 50 spezifischen Volumen 2%ige Sodalösung mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 500 spezifischen Volumen $\cdot$ h<sup>-1</sup> durch den Filter gepumpt. Der Filter wird anschließend mit H<sub>2</sub>O gespült und in H<sub>2</sub>O aufbewahrt.

### A.2.2.2 Herstellung von RGS 81

Die Herstellung von RGS-81 aus RGS-8 erfolgt durch Sulfonierung mit Schwefelsäure.

Die RGS-Filter werden nach dem Spülen mit Wasser jeweils 2 - 3 Stunden bei Zimmertemperatur nacheinander in fünf Schwefelsäurelösungen mit steigenden Konzentrationen getaucht:

1. 1,7 molL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
2. 3,0 molL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
3. 7,1 molL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
4. 11,5 molL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
5. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Danach werden die Filter, nachdem sie zwei Stunden in der Lösung waren, auf 70 – 80 °C erwärmt. Nach zwei Stunden lässt man die Proben langsam wieder auf Zimmertemperatur abkühlen. Anschließend erfolgt erneut die Behandlung mit Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in umgekehrter Reihenfolge, d. h. bei abnehmenden Säurekonzentrationen von 11,5 molL<sup>-1</sup> bis 1,7 molL<sup>-1</sup>. Zum Schluss werden die Filter in Wasser gelegt und später mit Wasser gespült.

Die Konditionierung erfolgt wie für RGS-80 beschrieben (siehe unten).

### A.2.2.3 Herstellung von RGS 82

Der RGS-8-Filter wird mit Wasser gewaschen, mit Luft ausgeblasen und gewogen. Anschließend wird der Filter für 1-2 Minuten in 5 %-ige HNO<sub>3</sub> gelegt, danach wird er direkt in der Lösung ausgeblasen und in eine auf 5 °C abgekühlte 10 %-ige HNO<sub>3</sub> gegeben, die sich im Verlaufe von 2 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmen soll. Kommt es zum schnelleren Erwärmen und entstehen intensive braune Gase, so ist der Filter aus der Säure zu entfernen.

Nach 2 Stunden wird der Filter aus der Lösung genommen und 1 Stunde im Exsikkator aufbewahrt. Anschließend wird ausgeblasen und 10 min mit Wasser gespült, erneut ausgeblasen und gewogen.

Die theoretische Gewichtszunahme soll 20 – 30 % betragen, auf 2 Resorcingruppen kommt eine NO<sub>2</sub>-Gruppe. Der RGS-Filter soll gelb sein.

#### **A.2.2.4 Herstellung von RGS 83**

Das RGS-83-Polymer wird aus RGS-82 hergestellt.

Dafür wird eine 10 %-ige Na<sub>2</sub>S- oder besser NaHS-Lösung (Na<sub>2</sub>S reagiert stark alkalisch) auf 60 °C erwärmt. Der RGS-Filter wird ca. 2 Stunden bei 60 °C in dieser Lösung im Rückfluss behandelt, anschließend aus der Lösung entfernt und mit Wasser gewaschen. Es entsteht ein hell rotbrauner gequollener Filter.

#### **A.2.3 RGS-Konditionierung**

RGS-Polymere müssen ebenso wie konventionelle Ionenaustauscher vor der ersten Nutzung eingefahren werden.

RGS-80 ist ein schwach saurer Kationenaustauscher mit Carboxylgruppen. Zum Einfahren des Austauschers verfährt man wie folgt:

1. Spülen mit Wasser zur Beseitigung von eventuell vorhandenem Abrieb. Dazu ist es günstig, diesen Spülvorgang der Patrone sowohl von innen nach außen als auch in umgekehrter Richtung von außen nach innen durchzuführen.
2. Spülen mit 2 spezifischen Volumen verd. Schwefelsäure (0,6 N). Das Volumen der Filter beträgt bei 220 mm Länge und 40 mm Innendurchmesser ca. 0,6 L.
3. Spülen mit 2 spezifischen Volumen dest. Wasser
4. Spülen mit 2 spezifischen Volumen 2 N Schwefelsäure
5. Spülen mit 2 spezifischen Volumen dest. Wasser
6. Überführen in die Na-Form, spülen mit 5-6 spezifischen Volumen 5 %iger Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder NaCl-Lösung.
7. Wiederholen der Schritte 4-6
8. Spülen mit destilliertem Wasser.

Anmerkung: zwischen den einzelnen Operationen kann mit Druckluft (<4 bar) Restflüssigkeit aus dem Filter ausgeblasen werden.

Die Konditionierung von RGS-15-Polymeren erfolgt entsprechend der Standardprozedur für Anionenaustauscher durch abwechselndes Waschen mit Säure und Lauge:

1. Spülen mit H<sub>2</sub>O

2. Spülen mit 3-4 spezifischen Volumen 1 N HCl
3. Spülen mit H<sub>2</sub>O
4. Spülen mit 6-8 spezifischen Volumen 0,5 N NaOH
5. Spülen mit H<sub>2</sub>O
6. Wiederholen der Schritte 2-5
7. Überführen in Chlorid-Form durch Behandlung mit 1 N NaCl.

### A.3 Verwendete Lösungen

#### A.3.1 STV-Lösungen

Die Lösungen der Vergleichssubstanzen wurden auf zwei Wegen hergestellt. Einerseits wurden Stammlösungen bis in den g·L<sup>-1</sup>-Bereich in Acetonitril hergestellt und für den jeweiligen Verwendungszweck verdünnt. Diese Lösungen konnten längerfristig im Kühlschrank gelagert werden.

Für die Fließexperimente wurden direkt wässrige Lösungen hergestellt. Hierzu wurde eine konzentrierte Lösung mit bis zu 10 mg·L<sup>-1</sup> hergestellt. Diese wurde durch das Einwiegen von 10 mg Substanz, unter Zufügung von 5 mL Acetonitril und anschließendes Auffüllen mit Wasser gewonnen. Anschließend wurden alle Lösungen für max. 2 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Verwendung des Lösungsmittels war notwendig, um eine ausreichend feine Dispersion der Vergleichssubstanz zu erzielen, sodass nur eine kurze Ultraschallbehandlung notwendig war. Längere Ultraschallbehandlungen verursachten bei einigen Substanzen einen Abbau.

### A.4 Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien und Entsorgung

#### A.4.1 Verwendete Lösungsmittel

Substanz	Gefahrensymbole	R-Sätze	S-Sätze
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	16-36/37
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Ethanol	F	11	7-16

## A.4.2 Verwendete Referenzsubstanzen

Substanz	Gefahrensymbole	R-Sätze	S-Sätze
2,4,6-Trinitrotoluol	E, T, N	2-23/24/25-33-51/53	35-45-61
2,4-Dinitrotoluol	T, N	45, 23/24/25, 48/22, 51/53, 62, 68	53, 45, 61
Hexogen	E, Xn	2-25	2-15-16-17
Oktogen	E, Xn	2-25	2-15-16-17
Pikrinsäure	E, T	2-4-23/24/25	28-35-37-45
Hexyl	E, T+, N	2-26/27/28-33-51/53	35-36-45-61
2,4-Dinitrobenzoesäure	Xi	R 36/37/38	26-36/37
2,4,6-Trinitrobenzoesäure	T	R 36/37/38	26-36/37
1,3-Dinitrobenzol	T+, N	26/27/28-33-50/53	28-36/37-45-60-61
1,3,5-Trinitrotoluol	T+, N	1-26/27/28-33-37/38- 41-50/53	35-45-60-61
2,6-Dinitrotoluol	T	45-23/24/25-48/22- 52/53-62-68	53-45-61
2-Nitrotoluol	T, N	45-46-E22-62-51/53	53-45-61
3-Nitrotoluol	Xn, N	R 20/21/22-33-51/53	S 28.1-36/37-61
4-Nitrotoluol	T, N	R 23/24/25-33-51/53	S 28.1-37-45-61
Nitrobenzol	T, N	R 23/24/25-40- 48/23/24-51/53-62	S 28.3-36/37-45-61
3,4-Dinitrotoluol	T, N	53-45-61	53, 45, 61
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	T, N	23/24/25-40- 48/23/24-51/53-62	28.3-36/37-45-61
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	T, N	23/24/25-40- 48/23/24-51/53-62	28.3-36/37-45-61
Quecksilber	T, N	23-33-5/53	7-45-60-61

Die Sprengstoffe fallen unter das Sprengstoffgesetz. Für Forschungszwecke ist gem. §5 Abs. 3 der 1. SprengV eine Ausnahme für Universitäten vorgesehen. Auf dieser Grundlage durfte mit den Substanzen umgegangen werden.

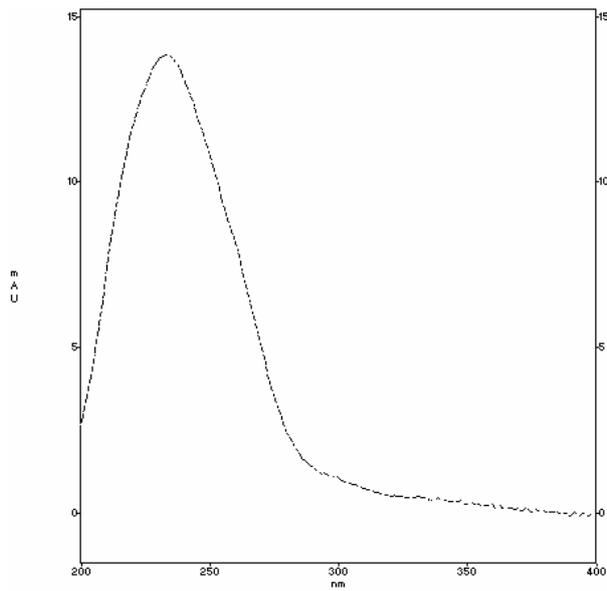
### **A.4.3 Entsorgung**

Die Lösungsmittel und wasserhaltigen Lösungsmittelabfälle wurden nach der Benutzung in gekennzeichneten Behältern gesammelt und als halogenfreie Lösungsmittelabfälle entsorgt. Wässrige STV-Lösungen wurden nach Versuchsende über Aktivkohle filtriert und die Flüssigkeit in das Abwasser entsorgt. Die belastete Aktivkohle wurde als Feststoffabfall entsorgt.

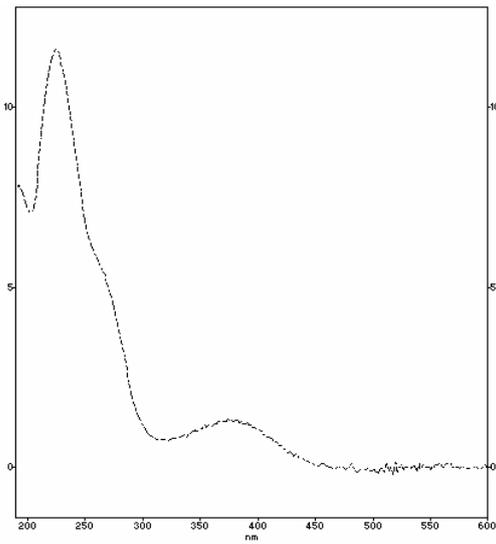
Quecksilber aus der Voltammetrie wurde separat gesammelt und entsorgt.

Feste Sprengstoffabfälle wurden gelöst und in Konzentrationen unterhalb von 2 % mit dem Lösungsmittelabfall entsorgt.

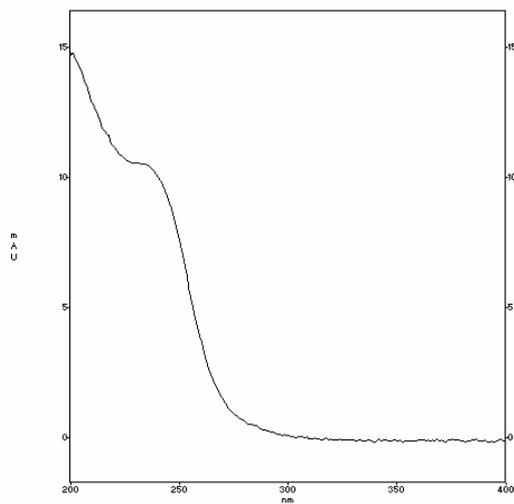
## A.5 Spektren



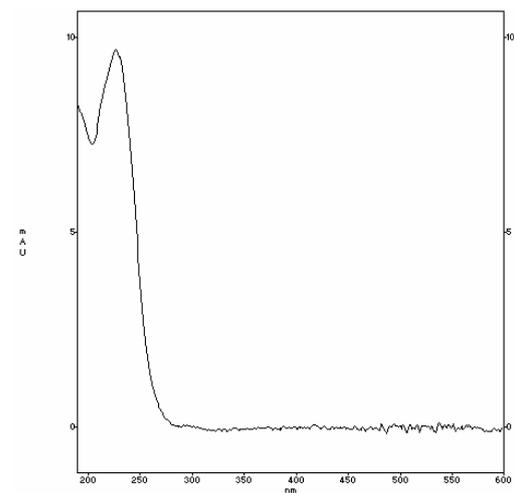
(a) 2,4,6-TNT



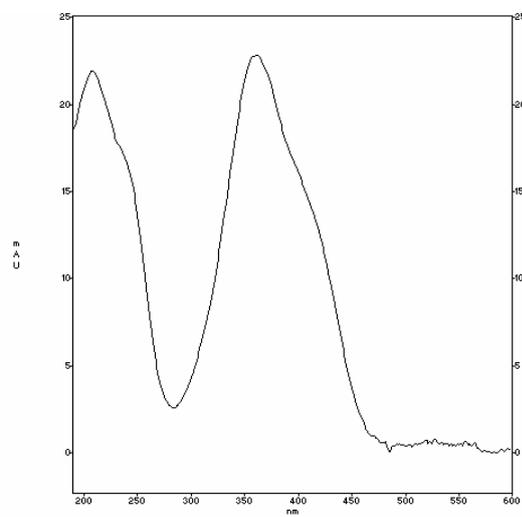
(b) 2-A-4,6-DNT



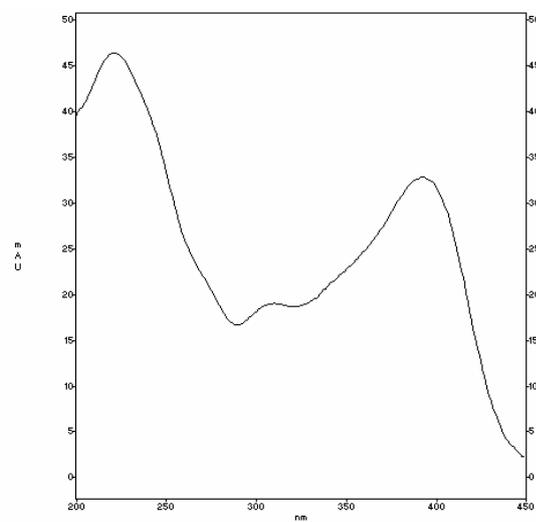
(c) Hexogen



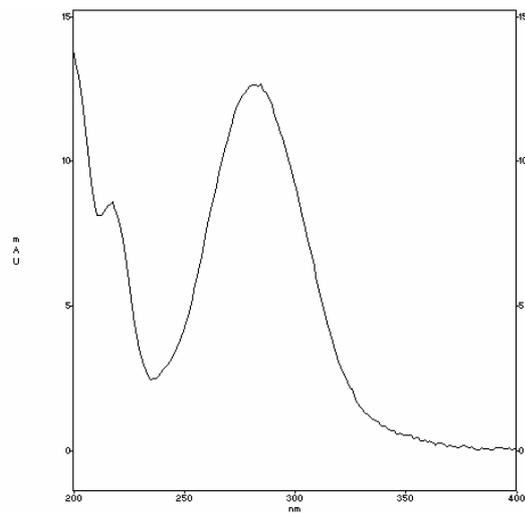
(d) Oktogen



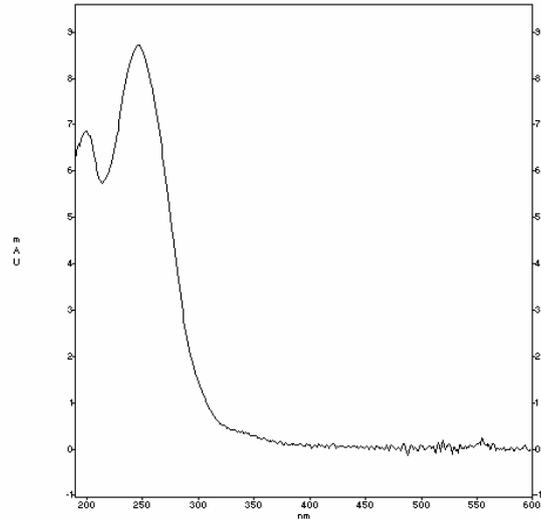
(e) Pikrinsäure



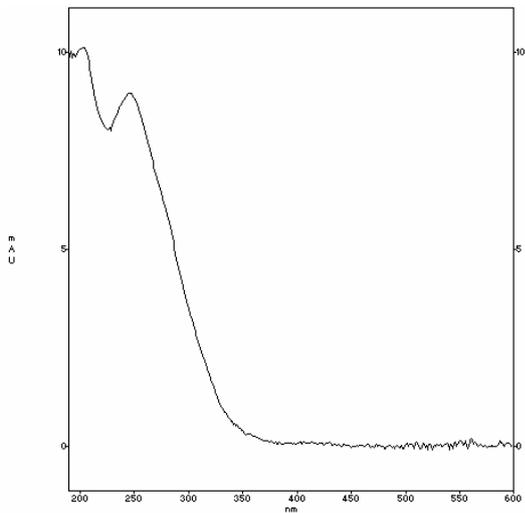
(f) Hexyl



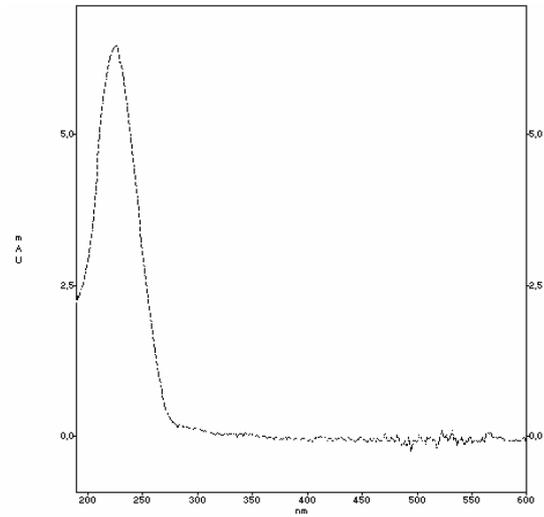
(g) 4-NT



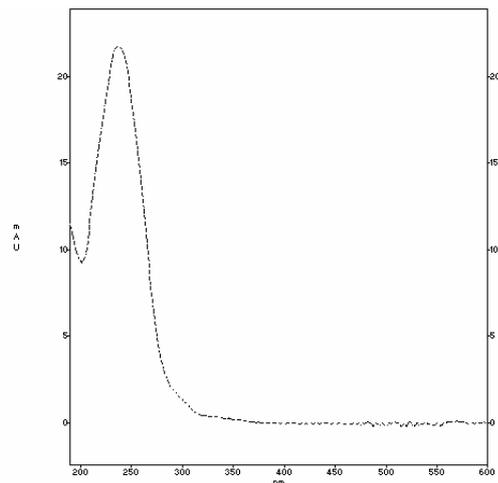
(h) 2,4-DNT



(i) 2,4-DNBS



(j) 2,4,6-TNBS



(k) 1,3-TNB

**Abb. 104:** UV Spektren einiger wichtiger STV, aufgenommen mittels eines UV-Array-Detektors (Eluent MeOH / 0,01M Phosphatpuffer bei pH 3 im Mischungsverhältnis von 50:50 und einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , STV-Konzentrationen ca.  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ .)

## Tabellen und Messwerte

**Tab. 28:** Adsorptionskapazitäten der STVs an den verschiedenen RGS-Polymeren ( $\text{mg}_{\text{STV}} / \text{g}_{\text{Polymer}}$ ); ermittelt über  $c_{\text{eq}}$  bei 15 mL Lsg.,  $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  (Ausnahme RDX, HMX  $c_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ) und  $m_{\text{RGS}} = 15,0 \pm 0,5 \text{ mg}$  nach 16 h bei 4 Hz

STV	7	8	80	81	10	11	110	15
2,4,6-TNT	8,0	8,2	6,4	8,1	5,5	8,4	7,0	6,1
1,3,5-TNB	6,9	6,9	6,3	8,4	5,0	7,7	7,7	5,0
Pikrinsäure	0,8	1,0	0,9	2,0	0,9	8,8	8,6	1,3
Hexyl	5	9,8	5,8	9,8	9,6	9,9	9,7	9,9
1,3-DNB	1,9	6,4	4,2	7,6	0,6	6,0	5,6	1,5
2,4-DNT	4,6	8,8	7,3	3,2	1,6	8,0	7,8	2,3
2,6-DNT	2,6	7,7	5,0	9,2	2,4	7,3	7,2	1,6
3,4-DNT	3,2	8,2	5,8	9,2	3,3	7,0	6,9	3,4
3,5-DNT	1,6	7,1	5,3	8,8	1,1	7,5	7,1	1,0
2-NT	8,2	8,3	7,1	9,4	5,1	7,8	7,0	6,4
3-NT	7,4	7,4	5,2	6,0	3,6	6,7	6,2	2,8
4-NT	8,5	9,7	8,0	9,4	6,5	9,3	9,2	7,0
3,5-DNBS	0,8	2,3	1,9	6,5	1,1	4,7	3,0	4,2
RDX	0,2	1,2	0,8	2,2	0,1	1,1	1,2	0,2
HMX	0,7	1,4	2,0	3,3	2,9	1,9	3,0	2,4
2-A-5-NT	2,2	8,9	7,7	9,7	1,9	8,8	8,6	1,3
4-A-3-NT	3,0	8,5	6,9	9,5	2,6	8,4	8,1	2,5
2-A-4,6-DNT	2,4	2,4	8,1	9,7	2,0	9,2	9,1	1,9
4-A-2,6-DNT	8,7	8,7	8,5	9,7	2,2	9,4	9,0	1,9
4-NA	3,8	8,2	7,5	9,3	3,4	8,5	8,4	3,1
2,6-DANT	3,3	7,7	6,5	9,2	2,2	8,1	8,5	2,2

**Tab. 29** Adsorptionskapazitäten der STVs an den verschiedenen RGS-Polymeren  
( $\text{mmol}_{\text{STV}} / \text{g}_{\text{Polymer}} \cdot 1000$ ); ermittelt über  $c_{\text{eq}}$  bei 15 mL Lsg.,  $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  (Ausnahme RDX,  
HMX  $c_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ) und  $m_{\text{RGS}} = 15,0 \pm 0,5 \text{ mg}$  nach 16 h bei 4 Hz

STV	7	8	80	81	10	11	110	15
<b>2,4,6-TNT</b>	35,2	36,1	28,2	35,7	24,2	37,0	30,8	26,9
<b>1,3,5-TNB</b>	32,4	32,4	29,6	39,4	23,5	36,2	36,2	23,5
<b>PS</b>	3,5	4,4	3,9	8,7	3,9	38,4	37,6	5,7
<b>Hexyl</b>	11,4	22,3	13,2	22,3	21,9	22,6	22,1	22,6
<b>1,3-DNB</b>	11,3	38,1	25,0	45,2	3,6	35,7	33,3	8,9
<b>2,4-DNT</b>	25,3	48,4	40,1	17,6	8,8	44,0	42,9	12,6
<b>2,6-DNT</b>	14,3	42,3	27,5	50,5	13,2	40,1	39,6	8,8
<b>3,4-DNT</b>	17,6	45,1	31,9	50,5	18,1	38,5	37,9	18,7
<b>3,5-DNT</b>	8,8	39,0	29,1	48,4	6,0	41,2	39,0	5,5
<b>2-NT</b>	59,9	60,6	51,8	68,6	37,2	56,9	51,1	46,7
<b>3-NT</b>	54,0	54,0	38,0	43,8	26,3	48,9	45,3	20,4
<b>4-NT</b>	62,0	70,8	58,4	68,6	47,4	67,9	67,2	51,1
<b>3,5-DNBS</b>	3,8	10,8	9,0	30,7	5,2	22,2	14,2	19,8
<b>RDX</b>	0,9	5,4	3,6	9,9	0,5	5,0	5,4	0,9
<b>HMX</b>	2,4	4,7	6,8	11,1	9,8	6,4	10,1	8,1
<b>2-A-5-NT</b>	14,5	58,6	50,7	63,8	12,5	57,9	56,6	8,6
<b>4-A-3-NT</b>	15,1	59,2	59,2	51,3	10,5	57,9	56,6	0,0
<b>4-A-3-NT</b>	19,7	55,9	45,4	62,5	17,1	55,3	53,3	16,4
<b>2-A-4,6-DNT</b>	12,2	12,2	41,1	49,2	10,2	46,7	46,2	9,6
<b>4-A-2,6-DNT</b>	44,2	44,2	43,1	49,2	11,2	47,7	45,7	9,6
<b>4-NA</b>	27,5	59,4	54,3	67,4	24,6	61,6	60,9	22,5
<b>2,6-DNA</b>	18,1	42,3	35,7	50,5	12,1	44,5	46,7	12,1

**Tab. 30:** Mittelwerte der Adsorptionskapazitäten ( $\text{mmol g}^{-1} \cdot 1000$ ), zusammengefasst nach Stoffgruppen und Vergleich mit verschiedenen Einzelsubstanzen

<b>RGS</b>	<b>7</b>	<b>+/-</b>	<b>8</b>	<b>+/-</b>	<b>80</b>	<b>+/-</b>	<b>81</b>	<b>+/-</b>	<b>10</b>	<b>+/-</b>	<b>11</b>	<b>+/-</b>	<b>110</b>	<b>+/-</b>
Gesamt	22,5	17,9	38,5	19,9	33,0	17,0	43,0	18,6	15,8	11,2	41,5	16,0	39,9	15,7
NT	58,6	3,4	61,8	6,9	49,4	8,5	60,3	11,7	37,0	8,6	57,9	7,8	54,5	9,3
DNT/DNB	15,4	5,7	42,6	3,8	30,7	5,2	42,5	12,6	9,9	5,2	39,9	2,7	38,5	3,1
TNT/TNB	33,8	1,4	34,3	1,9	28,9	0,7	37,6	1,9	23,9	0,4	36,6	0,4	33,5	2,7
ADNT	28,2	16,0	28,2	16,0	42,1	1,0	49,2	0,0	10,7	0,5	47,2	0,5	45,9	0,3
RDX/HMX	1,6	0,7	5,1	0,3	5,2	1,6	10,5	0,6	5,1	4,7	5,7	0,7	5,7	2,4
TNT	35,2	-	36,1	-	28,2	-	35,7	-	24,2	-	37,0	-	30,8	-
Hexyl	11,4	-	22,3	-	13,2	-	22,3	-	21,9	-	22,6	-	22,1	-
RDX	0,9	-	5,4	-	3,6	-	9,9	-	0,5	-	5,0	-	5,4	-

## Anhang

**Tab. 31:** Bestimmung der K- und n-Werte aus Schüttelversuchen; Startkonzentrationen  $c_0 = 10; 5; 1$  und  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$  bzw.  $c_0 = 5; 2,5; 0,5 \text{ mgL}^{-1}$  für RDX und HMX bei 15 mL Lösung und einer konstanten Polymermasse von  $15,0 \pm 0,5 \text{ mg}$

STV		7	8	80	81	10	11	110	15
2,4,6-TNT	K	2,41	3,28	2,19	3,86	0,65	3,68	3,07	1,61
	n	0,78	0,84	0,46	0,56	0,90	1,67	0,50	0,69
1,3,5-TNB	K	2,38	1,51	1,51	6,11	1,34	4,39	4,08	1,34
	n	1,29	1,34	1,34	0,89	0,93	0,80	0,81	0,89
Pikrinsäure	K	0,11	0,08	0,18	0,58	0,21	8,19	7,68	0,49
	n	0,67	0,64	0,30	0,65	0,39	1,24	0,91	0,39
Hexyl	K	78,64	7,31	0,87	92,16	20,20	171,2	9,19	179,2
	n	3,20	1,16	0,73	1,26	2,21	1,18	0,88	1,45
2,4-Dinitrotoluol	K	1,15	7,24	2,77	1,32	0,59	5,42	3,48	0,41
	n	0,39	0,97	0,78	0,48	0,80	0,84	0,83	1,14
2,6-Dinitrotoluol	K	0,71	3,75	0,48	25,19	0,54	3,71	3,23	0,53
	n	0,52	1,23	1,73	1,53	0,84	1,05	1,19	0,70
3,4-Dinitrotoluol	K	0,37	5,69	1,37	34,33	0,49	2,52	3,02	0,44
	n	1,30	1,31	1,45	3,12	0,90	1,59	0,90	1,06
3,5-Dinitrotoluol	K	0,39	3,30	1,82	7,65	0,33	2,96	2,73	0,28
	n	0,62	0,85	0,75	1,61	0,53	1,47	0,91	0,57
1,3-Dinitrobenzol	K	0,26	1,87	0,72	3,42	0,09	1,65	1,95	0,30
	n	1,22	1,14	1,12	1,07	1,25	0,91	0,68	0,78
2-NT	K	2,46	6,05	2,69	6,67	1,37	3,46	2,63	2,81
	n	0,85	1,72	0,74	1,08	0,93	0,54	0,77	1,34
3-NT	K	0,58	2,72	1,25	6,94	0,88	3,19	2,35	0,64
	n	1,08	1,19	1,09	0,77	1,02	0,81	0,74	0,81
4-NT	K	6,52	36,5	5,34	20,8	3,74	8,46	7,43	4,54
	n	1,02	1,32	0,53	0,80	0,68	0,66	0,46	0,89

**Tab. 31 Fortsetzung:** : Bestimmung der K- und n-Werte aus den Schüttelversuchen; Startkonzentrationen  $c_0 = 10; 5; 1$  und  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$  bzw.  $c_0 = 5; 2,5; 0,5 \text{ mgL}^{-1}$  für RDX und HMX bei 15 mL Lösung und einer konstanten Polymermasse von  $15,0 \pm 0,5 \text{ mg}$

STV		7	8	80	81	10	11	110	15
3,5-DNBS	K	0,04	0,13	0,32	2,64	0,28	1,28	0,73	1,44
	n	0,90	1,61	0,75	0,86	0,54	0,71	0,71	0,54
RDX	K	0,02	0,63	1,37	1,20	0,01	0,19	0,68	0,15
	n	1,21	0,35	0,92	0,53	0,92	1,30	0,32	0,30
HMX	K	1,63	0,14	0,70	0,73	1,07	0,54	0,82	0,84
	n	0,02	0,13	0,55	1,97	0,82	1,21	2,07	1,10
2-A-3-NT	K	0,37	7,60	2,88	34,99	0,35	6,29	5,33	0,36
	n	1,22	1,06	0,84	1,25	0,91	1,11	1,29	0,92
2-A-5-NT	K	0,51	10,90	4,34	69,39	0,41	9,43	7,68	0,49
	n	0,74	1,09	0,94	1,43	0,68	1,04	0,91	0,39
4-NA	K	0,22	6,26	4,13	21,49	0,60	6,33	7,41	0,51
	n	1,93	0,84	0,84	1,42	0,90	1,06	1,04	0,98
2,6-DANT	K	0,73	4,42	2,53	13,79	0,66	5,53	7,29	0,62
	n	0,79	0,93	0,89	1,26	0,68	0,90	1,13	0,65
2-A-4,6-DNT	K	0,37	1,62	5,39	64,06	0,52	18,99	13,65	0,43
	n	0,87	0,57	1,10	1,40	0,70	1,36	1,03	0,78
4-A-2,6-DNT	K	0,49	8,61	7,53	31,24	0,62	31,26	9,13	0,47
	n	0,78	1,15	1,27	1,02	0,70	1,43	1,17	0,73

### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wieweit sich sprengstoffbelastete Wässer mithilfe von Polymeren mit räumlich globularer Struktur (RGS) abreinigen lassen. Aus einer Vielzahl von Polymeren wurden zwei geeignete Typen ermittelt, welche auch in Gegenwart hoher Erdalkaliionenkonzentrationen, wie sie am Modellstandort Elsnig vorliegen, gute Adsorptionseigenschaften besitzen. Durch eine effektive Elution im Kreislaufverfahren konnten die notwendigen Lösungsmittelvolumina bereits im Labormaßstab gesenkt werden. So konnte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem die Schadstoffe zuverlässig aus dem Wasser entfernt und abfallfrei aufkonzentriert werden können. Das bei der Regeneration anfallende Eluat konnte problemlos dem biologischen Abbau im zweiten Anlagenteil zugeführt werden.

Die Kapazitäten für die Adsorption unpolarer Substanzen sind jedoch geringer als bei Aktivkohle. Daher sollte überlegt werden, ob die RGS-Polymere im Tandemverfahren mit Aktivkohle zur Abreinigung der belasteten Wässer eingesetzt werden können. Dieses wurde in Vorversuchen erprobt.

Die voltammetrische Bestimmung der Sprengstoffe mittels "Square-Wave"-Voltammetrie hat sich als zuverlässig, schnell und nachweisstark erwiesen. Hierbei wurden Nachweisgrenzen unterhalb von  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  für Nitroaromaten und  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  für Hexogen erzielt. Durch den Verzicht auf eine chromatographische Trennung konnte bei Versuchen mit Einzelsubstanzen eine Belastung des Säulenmaterials durch Verbindungen wie Hexyl, Nitrobenzoesäuren und Pikrinsäure umgangen werden. Weiterhin ermöglichte die "Square-Wave"-Voltammetrie es, ohne Probenaufbereitung sehr niedrige Nachweisgrenzen zu erhalten, was insbesondere eine hohe Anzahl von Messungen bei Durchbruchexperimenten ermöglichte. Die hier ermittelten Grundlagen lassen sich in einem automatisierten Voltammetriestand für die Prozessanalyse, wie er z. B. von Metrohm als Process Lab geliefert wird, anwenden. So kann die Voltammetrie als stabiles und kontinuierliches Überwachungssystem im Spurenbereich in einer automatisierten Anlagensteuerung genutzt werden.

Für die Konzentrationsbestimmung komplexer Gemische sprengstofftypischer Verbindungen war die HPLC erforderlich. Hierbei wurde ein Verfahren für die simultane Bestimmung von 20 STV entwickelt, womit sogar die Bestimmung von Nitrobenzoesäuren möglich ist. Jedoch war das Nachweisvermögen der HPLC ohne Probenanreicherung für Spurenbestimmungen nicht ausreichend. Für diese Konzentrationen musste der Durchbruch mithilfe der Voltammetrie bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil war die mangelnde Stabilität der Säulen bei höheren Konzentrationen an Nitrobenzoesäuren sowie an Hexyl.

Mithilfe der entwickelten analytischen Verfahren konnte das Ad- und Desorptionsverhalten der STV an RGS-Polymeren untersucht werden. Nach den Vorversuchen mit pulverisierten Polymeren sowie ersten Fließversuchen mit Tabletten und Laborpatronen konnten die für die Pilotanlage geeigneten Polymertypen ausgewählt werden. Zunächst wurden die optimalen Fließbedingungen und Kapazitäten für Einzelsubstanzen ermittelt. Parallel zu diesen Versuchen wurde die Desorption untersucht und optimiert.

In Zusammenarbeit mit den Firmen Utt GmbH und UTS mbH wurden Versuche mit natürlichen Wässern und synthetischen Lösungen durchgeführt, um im Labor die für die Pilotanlage optimalen Betriebsbedingungen zu ermitteln. Aus den Ergebnissen der Laborversuche wurden direkt neue Prozessparameter für die Pilotanlage abgeleitet.

Ergänzend zu RGS-Polymeren wurde die Vorschaltung eines Aktivkohlefilters vor RGS-Polymere erprobt. Hier konnte gezeigt werden, dass RGS-Polymere die Lücke schließen, welche durch vorzeitig an Aktivkohle durchbrechende Substanzen entsteht.

## Summary

Within this work it was investigated if it is possible to clean contaminated waters with explosives by adsorption on polymers with spatial globular structure (SGS). From a number of polymer types two polymers could be selected, which exhibit a good adsorption of explosives even in the presence of high concentrations of alkaline earth ions which is the case at the location of the pilot plant.

By an effective stepwise elution the amount of methanol for the regeneration of the polymers could be reduced. The resulting eluate was afterwards biodegraded. Based on these results a procedure could be developed which allows a waste free cleanup of the water.

The capacities for the adsorption of unpolar explosive related substances on the polymers are nevertheless lower than on activated carbon. This leads to the conclusion, that SGS-polymers should be used in combination with activated carbon. This combination was tested on the laboratory scale.

The voltammetric determination of explosives by square-wave-voltammetry has proven to be reliable, fast and sensitive. Limits of detection below  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  for nitroaromatic compounds and  $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  for hexogen were achieved. When chromatographic separation was not needed, especially the wear of the HPLC-column material by substances like hexyl and nitrobenzoic acids could be bypassed by the use of voltammetry. Furthermore the use of square-wave voltammetry provided low limits of detection without sample preparation, which allowed a high number of measurements necessary for breakthrough experiments. These results could be the base for a continuous automatic monitoring system based on commercial instrumentation like the Process Lab from Metrohm, which can be implemented in the plant control.

For the determination of complex mixtures HPLC was required. Here a procedure for the simultaneous determination of 20 explosive related substances was developed, which also allowed the determination of nitrobenzoic acids. But the sensitivity of HPLC without sample enrichment was not sufficient for trace analysis. Therefore the breakthrough had to be determined first by voltammetry. Another disadvantage of HPLC was the lack of stability of the columns in the presence of higher concentrations of nitrobenzoic acids and hexyl.

By the aid of the developed analytical procedures the adsorption and desorption of explosive related substances on SGS-polymers could be investigated. After tests with pulverised polymers and laboratory-size cartridges the optimal polymer types for the pilot plant could be selected. First the optimum flow parameters for adsorption and desorption were determined for single components. Afterwards the parameters for the cleanup of mixtures of explosive related substances were investigated and optimized.

In cooperation with the companies Utt GmbH and UTS mbH experiments with natural waters and synthetic solutions were carried out, in order to evaluate the optimum conditions for the application at the pilot plant. From the result of the laboratory experiments new process parameters were transferred to the pilot plant.

Additional to the SGS-polymers the combination with activated carbon as primary filter was tested. It could be shown that SGS-polymers are able to close the gap which consists of substances with an early breakthrough on activated carbon.