



österreichisches
patentamt

(10) **AT 503 665 B1 2007-12-15**

(12)

Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 159/2007 (51) Int. Cl.⁸: **G01N 21/35** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2007-01-31
(43) Veröffentlicht am: 2007-12-15

(73) Patentanmelder:
JORDAN PHILIPP MAG.
A-1220 WIEN (AT)
ASCHAUER ROLAND DR.
A-1220 WIEN (AT)
HAMANN ERNST ING.
A-1220 WIEN (AT)
SCHWARZMANN ANDREAS ING.
A-1220 WIEN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR MESSUNG DER KONZENTRATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN
IN PROBEN**

- (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen in Proben wie zB Wasser- und Erdproben durch Extraktion und nachfolgende IR-Absorptionsmessung, gekennzeichnet durch:
- Extraktion der Kohlenwasserstoffe aus der Probe mit einem Lösungsmittel aus der Klasse der Cycloalkane oder deren Derivaten ohne CH₃-Gruppen.
 - Quantitative Messung der extrahierten Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel durch Messung der IR- oder NIR-Absorption bei Wellenzahlen im Bereich von 400 cm⁻¹ bis 13000 cm⁻¹, bei denen die CH₃-Gruppe IR- oder NIR-Strahlung absorbiert und das Lösungsmittel keine oder keine starken Absorptionen aufweist.

AT 503 665 B1 2007-12-15

DVR 0078018

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen in Proben wie zB Wasser- und Erdproben durch Extraktion und nachfolgende IR-Absorptionsmessung. Um die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte für Kohlenwasserstoffe zu prüfen, ist die Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration in Wasser oder Erdreich bei vielen industriellen Prozessen und Anlagen vorgeschrieben wie zB Raffinerien, Bohrplattformen, Sanierung von Tankstellen, Werkstätten und Mülldeponien. Mehrere Verfahren werden dabei verwendet.

Bei einer häufig angewendeten Klasse von Verfahren werden die Kohlenwasserstoffe aus der Probe mit voll halogenierten Lösungsmitteln (wie zB Freon oder Tetrachlorethylen) extrahiert, und danach wird die Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel über die Messung der Absorption von Infrarot (IR)-Strahlung bei Wellenzahlen zwischen etwa 2800 und 3000 cm^{-1} bestimmt. Die dort befindliche Absorptionsbande der CH-Streckschwingung ist sehr intensiv und daher gut für die IR-Messung geeignet. Diese Verfahren sind genau, einfach durchzuführen, für Feldmessungen geeignet und waren daher sehr weit verbreitet. Allerdings schädigen die Dämpfe der bei diesen Verfahren verwendeten halogenierten Lösungsmittel die Ozonschicht. Deshalb ist ihre Verwendung in vielen Staaten bereits verboten, und es ist zu erwarten, dass in weiteren Staaten bald entsprechende Verbote erlassen werden.

Ein anderes bekanntes Verfahren beruht auf der Messung der UV-Fluoreszenz der Kohlenwasserstoffe direkt im Wasser. Dadurch entfällt der Schritt der Extraktion, aber der Nachteil ist, dass nur aromatische Kohlenwasserstoffe erfasst werden können, nicht aber die Alkane und Alkene. Aromatische Kohlenwasserstoffe machen aber oft nur einen kleinen Teil der Probe aus so zB wenige Prozent bei Erdöl, 15 bis 40% bei Treibstoffen und 0% bei Schmierstoffen, und in der Regel ist der Anteil der Aromaten an der Kohlenwasserstoffverunreinigung nicht bekannt. Daraus resultieren große Unsicherheiten beim Messresultat.

Bei einer anderen Klasse von Verfahren werden die Kohlenwasserstoffe mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel wie Pentan oder Hexan aus der Probe extrahiert. Das Lösungsmittel wird dann verdampft, und der Nachweis der Kohlenwasserstoffe erfolgt entweder gravimetrisch (durch Wägen) oder wieder durch Messung der IR-Absorption im Bereich von etwa 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} in einer ATR-Zelle (Attenuated Total Reflexion, abgeschwächte Totalreflexion) oder durch eine dünne PTFE-Folie. Diese Methoden leiden daran, dass erstens immer ein Teil der Probe mit verdampft, wodurch die Messung systematisch verfälscht wird, und dass sie ungenau und schlecht wiederholbar sind.

Bei einer weiteren Methode werden die Kohlenwasserstoffe ebenfalls mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel wie Pentan oder Hexan aus der Probe extrahiert, und der Nachweis der Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel erfolgt dann über eine Messung mit einem Gaschromatographen (GC) und eventuell einem nachgeschalteten Massenspektrometer (MS). Dieses GC-MS-Verfahren ist recht genau, aber die Messung dauert länger als bei den oben beschriebenen Methoden, und die dazu notwendigen Apparaturen sind groß und teuer und nur von gut qualifiziertem Personal zu bedienen. Darüber hinaus ist diese Methode für Messungen im Feld nicht geeignet und somit hat dieses Verfahren bisher keine weite Verbreitung gefunden.

Mit vorliegender Erfindung wird eine neues Messverfahren vorgeschlagen, welches die vorgenannten Nachteile überwindet und die Analysen im Feld mit der nötigen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit unter Vermeidung teurer und/oder empfindlicher Apparaturen erlaubt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch,

- Extraktion der Kohlenwasserstoffe aus der Probe mit einem Lösungsmittel aus der Klasse der Cycloalkane oder deren Derivaten ohne CH_3 -Gruppen.
- Quantitative Messung der extrahierten Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel durch Messung der IR- oder NIR-Absorption bei Wellenzahlen im Bereich von 400 cm^{-1} bis 13000 cm^{-1} , bei

denen die CH_3 -Gruppe IR- oder NIR-Strahlung absorbiert und das Lösungsmittel keine oder keine starken Absorptionen aufweist.

Weitere vorteilhafte Merkmale sind den Ansprüchen und der Beschreibung zu entnehmen.

Bei dem hier beschriebenen Verfahren werden die Kohlenwasserstoffe aus der Probe mit einem Lösungsmittel extrahiert, das zur Klasse der Cycloalkane (ringförmige Alkane, mono- oder polyzyklisch) gehört (z.B. Cyclopentan, Cyclohexan, Decahydronaphthalin) und daher keine CH_3 -Gruppen aufweist. Es können auch Derivate dieser Cycloalkane als Lösungsmittel (z. B. ringförmige Alkohole oder ringförmige Alkene, wie Cyclopentanol oder Cyclohexen) oder andere Lösungsmittel, die keine CH_3 -Gruppen besitzen, verwendet werden.

Durch die fehlende CH_3 -Gruppe sind diese Lösungsmittel bei den IR-Wellenzahlen, bei denen IR-Strahlung von der CH_3 -Gruppe absorbiert wird (um jeweils etwa 725 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , und 2970 cm^{-1}) transparent für IR-Strahlung, und im IR-Spektrum der Lösungsmittel sind keine Absorptionslinien bei diesen Wellenzahlen vorhanden.

Kohlenwasserstoffe aller Art sind in Cycloalkanen sehr gut löslich, sodass die Extraktion der Kohlenwasserstoffe aus der Probe mit sehr hoher Ausbeute ($>90\%$) erfolgt.

Typische Kohlenwasserstoffe in Wasser oder Erdreich bestehen beinahe ausschließlich aus Alkanen, Aromaten oder Alkenen. Die Konzentration von ringförmigen Alkanen ist in der Regel Null oder nahezu Null, sodass der Einfluss bereits in der Probe vorhandener Cycloalkane auf das Messergebnis vernachlässigt werden kann.

Die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel erfolgt dann über eine Messung der IR-Absorption bei einer Wellenzahl oder bei den Wellenzahlen, bei der oder bei denen die CH_3 -Gruppe absorbiert, das Lösungsmittel aber nicht (z. B. bei etwa 1375 cm^{-1} und etwa 1470 cm^{-1}). Prinzipiell können dafür auch entsprechende Linien im nahen Infrarot (NIR) verwendet werden.

Die Absorption bei diesen Wellenzahlen ist schwächer als die Absorption im Bereich der CH -Streckschwingung um 2900 cm^{-1} . Allerdings kann durch Verwendung moderner, leistungsfähiger IR-Detektoren oder neuartiger IR-Quellen (z. B. IR-Laser) auch dieses Signal mit hoher Genauigkeit und gutem Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt werden. Außerdem kann durch Vergrößerung des Verhältnisses von verwendeter Probenmenge zu verwendeter Lösungsmittelmenge die Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel erhöht werden, was ebenfalls das Signal-Rausch-Verhältnis der IR-Messung erhöht.

Um die Genauigkeit zu steigern, kann auch die IR-Absorption des Lösungsmittels bei den entsprechenden Wellenzahlen vor der Extraktion bestimmt werden, um einen exakten Leerwert zu erhalten.

Die bisher festgestellte Nachweisgrenze dieses Verfahrens für Kohlenwasserstoffe in Wasser beträgt etwa 10 ppb.

Dieses Verfahren ist für die Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration sowohl in Wasser als auch in Erdreich geeignet. Das verwendete Lösungsmittel ist ungiftig und unbedenklich für die Umwelt, darüber hinaus billig und leicht erhältlich. Die Methode liefert genaue und gut reproduzierbare Ergebnisse und ist im Feld anwendbar. Sie ist einfach genug, um in einem vollautomatisch arbeitenden, tragbaren und robusten Analysegerät angewendet zu werden, das aufgrund der Automatisierung auch von angelerntem Personal bedient werden kann. Die Messzeit für Extraktion und IR-Messung beträgt unter drei Minuten, und damit ist diese Methode wesentlich rascher durchführbar als eine Messung mit GC-MS.

Als Lösungsmittel sind folgende Verbindungen vorteilhaft einzusetzen, weil sie nicht nur gute Resultate liefern, sondern auch leicht und kostengünstig erhältlich sind: Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan und/oder Cyclooctan.

- 5 Als Absorptionsspektrometer kann vorteilhaft eingesetzt werden ein Laserspektrometer, nicht-dispersives IR-Filterspektrometer oder FTIR-Spektrometer.

Die Messungen erfolgen vorteilhaft bei Wellenzahlen zwischen 1340 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} und/oder 1450 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} .

10

Anwendungsbeispiele:

A) Messung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration im Abwasser einer Raffinerie.

- 15 1) Probennahme

Mittels eines graduierten Zylinders wird im Abwasserkanal an einer Stelle, an der eine verhältnismäßig starke Strömung herrscht, eine Abwasserprobe von 250 ml gezogen und in eine entsprechende Glasflasche gefüllt.

20

- 2) Extraktion

In der Glasflasche mit der Probe werden mittels einer geeichten Glasspritze 25 ml des Lösungsmittels Cyclohexan zur Probe gegeben. Die Flasche wird verschlossen und ca. 15 Sekunden lang kräftig geschüttelt. Dann wird die Flasche mindestens eine Minute lang ruhig stehen gelassen. Anschließend werden mittels einer Glasspritze 10 ml des Lösungsmittels, in welchem jetzt die Gesamtkohlenwasserstoffe gelöst sind und welches sich im Glasbehälter vom Wasser separiert hat, gezogen.

25

- 30 3) Messung

Das Lösungsmittel wird anschliessend mit einem Infrarotanalysegerät (Laserspektrometer, Filterspektrometer bzw FTIR-Spektrometer) analysiert und so der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt im Lösungsmittel gemessen. Der Kohlenwasserstoffgehalt im Wasser in $\mu\text{l/l}$ ist dann ein Zehntel des im Lösungsmittel gemessenen Wertes, ebenfalls in $\mu\text{l/l}$. Als Spektrometer wurde eingesetzt ein VEKTOR 22 FTIR-Spektrometer der Firma BRUKER OPTICS.

35

B) Messung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration im Erdreich im Zuge einer Tankstellensanierung.

40

- 1) Probennahme

Es werden an unterschiedlichen Stellen fünf Erdproben à 20 g gezogen und in einem Glasbehälter zusammengemischt.

45

- 2) Extraktion

In den Glasbehälter mit der Erdprobe werden mittels einer geeichten Glasspritze 500 ml des Lösungsmittels Cyclohexan hinzugegeben. Die Flasche wird verschlossen und ca. 15 Sekunden lang kräftig geschüttelt. Dann wird die Flasche mindestens eine Minute lang ruhig stehen gelassen. Auf eine 10 ml-Spritze wird ein Spritzenvorsatzfilter, Porengröße $0,45\text{ }\mu\text{m}$, Membran aus hydrophiler regenerierender Cellulose, aufgesetzt.

50

Anschließend werden 10 ml des Lösungsmittels, in welchem jetzt die Gesamtkohlenwasserstoffe gelöst sind und welches sich im Glasbehälter vom Erdreich separiert hat, abgezogen.

55

3) Messung

Das Lösungsmittel wird anschließend mit einem Infrarotanalysegerät (Laserspektrometer, Filterspektrometer bzw FTIR-Spektrometer wie zuvor genannt) analysiert und so der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt im Lösungsmittel gemessen. Der Kohlenwasserstoffgehalt im Erdreich in $\mu\text{g/g}$ ist dann das 3.87-fache des im Lösungsmittel in $\mu\text{g/g}$ gemessenen Wertes. Der Faktor 3.87 ergibt sich durch Berücksichtigung der Dichte von Cyclohexan von $0,774 \text{ gcm}^{-3}$.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen in Proben wie zB Wasser- und Erdproben durch Extraktion und nachfolgende IR-Absorptionsmessung, *gekennzeichnet durch*:
 - Extraktion der Kohlenwasserstoffe aus der Probe mit einem Lösungsmittel aus der Klasse der Cycloalkane oder deren Derivaten ohne CH_3 -Gruppen.
 - Quantitative Messung der extrahierten Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel durch Messung der IR- oder NIR-Absorption bei Wellenzahlen im Bereich von 400 cm^{-1} bis 13000 cm^{-1} , bei denen die CH_3 -Gruppe IR- oder NIR-Strahlung absorbiert und das Lösungsmittel keine oder keine starken Absorptionen aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *gekennzeichnet dadurch*, dass als Lösungsmittel eine Verbindung aus der Gruppe mono- oder polyzyklischer Cycloalkane, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan und Cyclooctan, Decahydronaphthalin, ringförmige Alkohole oder Alkene wie Cyclopentanol und Cyclohexen oder ein Gemisch davon verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *gekennzeichnet dadurch*, dass die Absorption der extrahierten Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel bei Wellenzahlen zwischen 1340 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} und/oder bei Wellenzahlen zwischen 1450 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} gemessen und zur Bestimmung der Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittel verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Proben aus Erdreich oder Wasser mit dem Lösungsmittel geschüttelt und dann der Lösungsanteil - gegebenenfalls nach Reinigung von Schwebstoffen - der IR-Absorptionsmessung unterzogen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass Vergleichsmessungen mit Leerproben, die nur das Lösungsmittel enthalten, durchgeführt werden.

Keine Zeichnung