

**Francis Hilscher**

# Untersuchungen zur Sorption von TNT-Metaboliten an Ringpolymeren

**Diplomarbeit**

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2003 Diplomica Verlag GmbH  
ISBN: 9783832478926

**Francis Hilscher**

# **Untersuchungen zur Sorption von TNT-Metaboliten an Ringpolymeren**

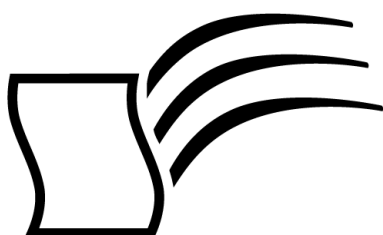


---

Francis Hilscher

# Untersuchungen zur Sorption von TNT-Metaboliten an Ringpolymeren

Diplomarbeit  
Universität Hamburg  
Fachbereich Chemie  
Abgabe April 2003



***Diplom.de***

Diplomica GmbH ———  
Hermannstal 119k ———  
22119 Hamburg ———

Fon: 040 / 655 99 20 ———  
Fax: 040 / 655 99 222 ———

agentur@diplom.de ———  
www.diplom.de ———

ID 7892

Hilscher, Francis: Untersuchungen zur Sorption von TNT-Metaboliten an Ringpolymeren  
Hamburg: Diplomica GmbH, 2004

Zugl.: Universität Hamburg, Universität, Diplomarbeit, 2003

---

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Diplomica GmbH  
<http://www.diplom.de>, Hamburg 2004  
Printed in Germany

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 2002 bis Februar 2003 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Broekaert danke ich herzlich für die Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit, seine wissenschaftliche Förderung sowie für das Vertrauen und die weitgehenden Freiheiten, von denen mein Arbeiten geprägt war.

Für die freundliche Übernahme des Korreferates möchte ich Herrn Prof. Dr. Rehder ebenso meinen Dank aussprechen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bei der Erstellung der Diplomarbeit und die herzliche Aufnahme in ihren Reihen. York Zimmermann danke ich dafür, dass er bei auftretenden Schwierigkeiten jeglicher Art hilfreich zur Seite gestanden hat. Meinem „Uni-Nachbar“ Heiko Schneider danke ich für die vielen guten Gespräche beim gemeinsamen Essen in der Mensa. Meiner Mutter (Vater verstorben) und meiner Verwandtschaft möchte ich für die moralische und finanzielle Unterstützung über alle Phasen meines Studiums herzlichst danken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Herrn und Heiland Jesus Christus, der nunmehr seit 14 Jahren der Mittelpunkt meines Lebens ist.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

*Francis Hilscher*

*Hamburg, den 25. Februar 2003*



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>i</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>iii</b>
<b>Abkürzungen</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b> .....	<b>2</b>
<b>2 Allgemeiner Teil</b> .....	<b>5</b>
2.1 Polymere räumlich globularer Struktur (RGS-Polymere).....	5
2.1.1 Vorteile der RGS-Polymere gegenüber herkömmlichen Adsorbentien.....	7
2.1.2 Wirkungsprinzip der RGS-Polymere .....	7
2.1.3 Verwendete Typen von RGS-Polymeren.....	10
2.1.4 Adsorbate: Sprengstoffe der „15er-Liste Elsnig“.....	11
2.2 Rüstungsaltslasten.....	13
2.3 2,4,6-Trinitrotoluol.....	13
2.3.1 Herstellung .....	14
2.4 Umweltchemie von TNT.....	15
2.4.1 Emissionen am Rüstungsaltslastenstandort WASAG Elsnig .....	15
2.4.2 Exposition: Persistenz und Reichweite .....	16
2.4.3 Wirkung: Toxikologie .....	18
2.4.4 Mikrobieller Abbau .....	19
2.4.5 Photolyse .....	20
2.5 Sanierungsmethoden .....	21
2.5.1 Die Sanierung von TNT-belasteten Böden .....	22
2.5.2 Die Aufreinigung von TNT-belasteten Abwässern.....	23
2.6 Bestimmung von sprengstofftypischen Verbindungen .....	24
2.6.1 Laboranalytische Methoden .....	25
2.6.2 Analysen im Feld / Schnellmessmethoden.....	29
2.7 Theoretische Grundlagen zu Adsorptionsfiltern .....	30
2.7.1 Adsorptionsgleichgewichte .....	30
2.7.2 Adsorptionsisothermen.....	30
2.7.3 Adsorptionskinetik .....	32
2.7.4 Durchbruchkurven .....	35
2.8 Statistische Grundlagen.....	36

---

<b>3 Untersuchung der Sorption von TNT-Metaboliten an Ringpolymeren .....</b>	<b>38</b>
3.1 Voruntersuchungen .....	39
3.1.1 Auswahl der RGS-Polymere und der zu untersuchenden sprengstofftypischen Verbindungen .....	39
3.1.2 Adsorptionskapazitäten im dynamischen Regime: Fließversuche im Kreislauf.....	42
3.1.3 Validierung der Messmethoden zur quantitativen Bestimmung der ausgewählten sprengstofftypischen Verbindungen.....	45
3.1.4 Nachweisgrenzen der verwendeten Methoden.....	55
3.2 Sorptionsuntersuchungen von sprengstofftypischen Verbindungen an RGS-Polymeren .....	57
3.2.1 Durchführung der Fließversuche mit anschließender Regenerierung.....	58
3.2.2 Reproduzierbarkeit der Fließversuche .....	59
3.2.3 Fließversuche mit unterschiedlichen Durchflussraten .....	61
3.2.4 Fließversuche mit unterschiedlichen Adsorbatkonzentrationen .....	63
3.2.5 Fließversuche mit unterschiedlichen sprengstofftypischen Verbindungen.....	67
3.2.6 Fließversuche mit der Modelllösung.....	71
3.2.7: Konkurrierende Adsorption: .....	72
3.2.8 Optimierung der Fließversuche.....	73
3.3 Desorptionsversuche .....	77
3.3.1 Auswahl des Lösungsmittels zur Regeneration .....	77
3.3.2 Durchführung der Elution im Batch-Verfahren .....	78
3.3.3 Optimierung der Elution.....	79
3.3.4 Ergebnisse der Elutionsversuche.....	80
<b>4 Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>81</b>
4.1 Beurteilung der Ergebnisse .....	81
4.1.1 Güteziffern der verwendeten Analysemethoden .....	81
4.1.2 Reproduzierbarkeit der Fließversuche .....	82
4.1.3 Fließversuche mit unterschiedlichen Durchflussraten .....	83
4.1.4 Fließversuche mit unterschiedlichen Konzentrationen .....	84
4.1.5 Fließversuche mit unterschiedlichen sprengstofftypischen Verbindungen.....	85
4.1.6 Fließversuche mit Modelllösungen .....	86
4.1.7 Konkurrierende Adsorption.....	87
4.1.8 Untersuchung der Patronen auf lokale Durchbrüche .....	87

4.1.9 Desorptionsversuche .....	88
4.2 Ausblick .....	89
<b>5. Verwendete Materialien .....</b>	<b>91</b>
5.1 Geräte .....	91
5.2 Chemikalien und Adsorbentien.....	91
<b>6 Zusammenfassung.....</b>	<b>93</b>
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>94</b>

---

## Abkürzungen

A-DNT	Amino-dinitrotoluol
DAD	Diodenarray Detektor
DNB	Dinitrobenzol
E	Spannung
ELISA	Enzyme-Linked Immunosorbent Assay
GC	Gaschromatographie
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan (Hexogen)
Hexyl	Dipicrylamin, 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
I	Strom
$K_F$	Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion
$K_S$	Stoffübergangskoeffizient der Oberflächendiffusion
$LD_{50}$	Parameter für die akute Toxizität (tödliche Dosis für 50% der Individuen)
$\log K_{ow}$	Octanol-/Wasserverteilungskoeffizient
$\mu$	mikro
MME	Multi-Mode-Elektrode (spezielle Quecksilberelektrode der Fa. Metrohm)
MPPE	Makro-Poröse Polymer-Extraktion
MS	Massenspektrometer, auch: Massenselektiver Detektor
nm	Nanometer
NT	Nitrotoluol
NWG	Nachweisgrenze
ODS	Octadecylsilan (spezielles Säulenmaterial für die HPLC)
HMX	Octahydro-1,3,5,7-teranitro-1,3,5,7-tetrazocin (Octogen)
Pa	Pascal (Druckeinheit)
ppm	parts per million
RDX	auch Hexogen, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
RP	Phase mit umgekehrter Polarität (Reversed-Phase)
spez. Vol.	spezifisches Volumen, Eigenvolumen einer Patrone aus RGS-Polymer.
STV	Sprengstofftypische Verbindung
SWV	Square-Wave-Voltammetrie (Rechteckwellenvoltammetr.)
t	Tonne
TAT	2,4,6-Triaminotoluol
1,3,5-TNB	1,3,5-Trinitrobenzol
2,4,6-TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
UV	Ultraviolett