

This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

### Beiträge zur Ökologischen Chemie XL Zur Frage der Automatischen Trendbestimmung von Halogenhaltigen Organischen Umweltchemikalien in Trink-und Abwässern

I. Kerner<sup>a</sup>; M. Goto<sup>a</sup>; F. Korte<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Organisch Chemisches Institut der Universität Bonn 53 Bonn, Meckenheimer Allee, Deutschland

**To cite this Article** Kerner, I. , Goto, M. and Korte, F.(1971) 'Beiträge zur Ökologischen Chemie XL Zur Frage der Automatischen Trendbestimmung von Halogenhaltigen Organischen Umweltchemikalien in Trink-und Abwässern', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1: 2, 57 — 62

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03067317108076489

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03067317108076489>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Beiträge zur Ökologischen Chemie XL Zur Frage der Automatischen Trendbestimmung von Halogenhaltigen Organischen Umweltchemikalien in Trink- und Abwässern

I. KERNER, M. GOTO, und F. KORTE

*Organisch Chemisches Institut der Universität Bonn 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168, Deutschland*

*(Received March 3, 1972)*

Zur Qualitätskontrolle von Abwasser und Oberflächenwasser wäre es wichtig, eine einfache kontinuierliche Methode zu haben, die zur Routineüberwachung der Konzentration ganzer Substanzklassen dient. In der vorliegenden Arbeit werden die Möglichkeiten experimentell untersucht, ein derartiges einfaches Überwachungsgerät für organische Halogenverbindungen zu konzipieren.

To measure the water quality of both waste and surface waters, it would be desirable to have simple monitoring devices for continuous measurement of concentration trends of whole classes of compounds. Possibilities for building such a monitor are discussed based on continuous extraction experiments and on automatic trend measurement with an electron capture detector.

## EINLEITUNG

Die zunehmende Konzentration von Umweltchemikalien in Flüssen und Seen verursacht immer größere Probleme. Zu den wichtigsten dieser Probleme gehört die Trinkwasserversorgung. Um den ständig wachsenden Bedarf decken zu können, müssen immer mehr Uferfiltrate aufbereitet werden, deren Qualität unmittelbar von der Verschmutzung der Gewässer abhängt.

Die Anwesenheit von halogenierten organischen Umweltchemikalien, die zum Teil unerwünschte biologische Effekte zeigen, kann als Maß für die Gesamtverschmutzung des Wassers und seine Qualität dienen. Deshalb ist die kontinuierliche Bestimmung des Konzentrationstrends der halogenierten organischen Umweltchemikalien für die Qualitätskontrolle der Trink- und Abwässer wünschenswert. Zur Zeit gibt es keine Geräte, die die notwendig gewordene Qualitätskontrolle ausführen könnten.

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, geeignete automatische Trendüberwachungsgeräte zu konzipieren. Ein solches Gerät hat die folgenden Aufgaben zu lösen:

1. Wasserentnahme und Filtration,
2. Abtrennung und Anreicherung der halogenierten organischen Umweltchemikalien,
3. Quantitative kontinuierliche Bestimmung.

PUNKT 1. Ist bereits gelöst, es gibt mehrere handelsübliche Geräte für kontinuierliche Flüssigkeitsentnahme und Filtration.

ZU PUNKT 2. Die meisten halogenierten organischen Chemikalien sind in Wasser schwer löslich, die Sättigungskonzentrationen liegen im ppm-Bereich. Um die Veränderung der Wasserqualität zu messen, ist es notwendig, Methoden zu entwickeln, die quantitative Bestimmungen bis zum ppb-Bereich ermöglichen. In den staatlichen "Drinking Water Standards" der USA wird die Adsorption an Aktivkohle verwendet, um die halogenierten organischen Umweltchemikalien von den anorganischen Chemikalien abzutrennen und anzureichern. Die Methode hat den Nachteil, daß große Wassermengen durch die mit Aktivkohle gefüllte Säule geleitet werden müssen (bis zu 10.000 l) und die dadurch auftretenden Wartezeiten zu lang sind.

Kahn und Wayman<sup>1</sup> haben eine geeignete, kontinuierliche Extraktion der Wasserproben mit n-Hexan ausgearbeitet, die eine Anreicherung der organischen halogenierten Chemikalien bei gleichzeitiger Abtrennung von den anorganischen Chemikalien ermöglicht. Es schien uns notwendig, die Probleme, die pro Stunde durch den Extraktionsapparat geleitet wird, und die Rührintensität zu optimieren. Wir haben außerdem den Aufbau der Extraktionsapparatur geändert, indem wir nach den Extraktionsgefäßen je einen Rundkolben geschaltet haben. In diesen Kolben wird die Strömungsgeschwindigkeit der Wasserprobe durch die Zunahme des Strömungsquerschnittes verlangsamt, wodurch die manchmal auftretende Wasser-n-Hexan-Emulsion leichter getrennt werden kann.

Es konnte festgestellt werden, daß anorganische Salze wegen des sehr günstigen Verteilungskoeffizienten die Extraktion von halogenierten organi-

schen Chemikalien, die in ppb- bis ppm-Konzentrationen in Wasser vorhanden sind, nicht beeinflussen.

Bei der Extraktion von Abwässern, die durch Öle und Fette stark verschmutzt sein können, ist es notwendig, den Extrakt über eine mit inaktiviertem Aluminiumoxyd gefüllte Säule zu reinigen.

ZU PUNKT 3. Nach der Extraktion befinden sich die zu bestimmenden Stoffe in ca. 400 ml n-Hexan. Eine weitere Anreicherung erfolgt durch Einengen in der Extraktionsapparatur bis auf einige ml. Die quantitative Bestimmung kann nach zwei Methoden erfolgen:

1. Mit Hilfe des Dohrmann-Mikrocoulometers,
2. mit einem  $^{63}\text{Ni}$ -Elektronenfangdetektor.

Das Mikrocoulometer besitzt eine sehr gute Spezifität, weil nach der Verbrennung der Probe nur Halogene bestimmt werden. Es ist jedoch wegen Störanfälligkeit für automatischen Betrieb wenig geeignet.

Der  $^{65}\text{Ni}$ -EC ist als sehr empfindlicher Detektor bekannt. Angezeigt werden außer halogenierten Substanzen einige organische Doppelbindungssysteme. Die quantitative Reproduzierbarkeit ist problematisch, da bei wiederholter Einspritzung von Standardproben Abweichungen bis zu 30% auftreten können.

Bei der Trendbestimmung der Gesamtkonzentration halogener organischer Chemikalien in Wasser kann auf eine Trennung verzichtet werden. Die Identifizierung der Einzelsubstanzen muß—wenn nötig—separat erfolgen. Aus diesen Gründen ist es möglich, den gesamten Extrakt kontinuierlich zu verdampfen, und durch den EC-Detektor (ECD) zu leiten. Voraussetzung für die richtige Funktion des ECD bei der kontinuierlichen Einspritzung der Probe ist, daß durch den ECD immer dieselbe Menge Lösungsmittel (n-Hexandampf) fließen muß, damit sich eine stabile Null-Linie einstellen kann. Wenn der n-Hexanstrom unterbrochen wird und stattdessen exakt dieselbe Menge Extrakt durch den ECD fließt, wird direkt der Gesamtgehalt der Probe quantitativ angezeigt. Vorteilhaft ist bei dieser Methode der einfache Bau des Detektors. Da der Detektor höher geheizt ist, als andere Teile des Gerätes, ist die Gefahr der Verschmutzung weit geringer als bei anderen Detektorsystemen. Da außerdem der gesamte Extrakt eingespritzt wird, entfällt auch der Fehler, der durch die Entnahme eines aliquoten Teiles für die Einspritzung entstehen kann. Durch das einfache Bild des Chromatogramms ist es möglich, für die Auswertung der Flächen den einfachsten elektronischen Integrator einzusetzen. Bei der wiederholten kontinuierlichen Einspritzung von Standardextrakten wurde als maximale Abweichung 5% gemessen.

**EXPERIMENTELLER TEIL**

Zu den Extraktionen wurde die von Kahn und Wayman entwickelte Apparatur in der oben beschriebenen abgeänderten Form benutzt. Um die Dauer der Extraktion so kurz wie möglich zu halten, mußte die Rührgeschwindigkeit optimiert werden. Zu diesem Zweck wurden 10 l Standardlösung (1 mg Lindan und 1 mg Dieldrin in 10 l dest. Wasser gelöst) mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,5 l pro Stunde bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten mit 3 mal 400 ml n-Hexan extrahiert und gaschromatisch ausgewertet. Bei zu langsamer Rührung stiegen die am Boden austretenden n-Hexantropfen

TABELLE I

Extraktion von Insektiziden in Abhängigkeit von der Durchflußmenge

Liter/Stunde	Insektizide extrahiert
0,25	98
0,5	97
1,0	92
2,0	87
4,0	64
8,0	39

sofort hoch, es konnten nur 92% des Insektizidgehaltes wiedergefunden werden. Bei sehr schneller Rührung wurden die n-Hexantröpfchen in Wasser zu fein verteilt und die so gebildete Emulsion wurde teilweise von der Strömung aus dem Extraktionsgefäß herausgetragen; 91% der Insektizide konnten im n-Hexanextrakt wiedergefunden werden. Die besten Ergebnisse (97%) konnten bei der Geschwindigkeit gefunden werden, bei der die n-Hexantröpfchen noch nicht fein verteilt aber durch die Rührung ausreichend lange im Wasser gehalten wurden.

Um die Durchflußgeschwindigkeit der Wasserprobe zu ermitteln, bei der die Extraktion noch befriedigend ist, wurden je 10 l der Standardlösung bei der optimalen Rührgeschwindigkeit verschieden schnell extrahiert, und der Extrakt quantitativ ausgewertet. (S. Tabelle I). Für die kontinuierliche Einspritzung des Extrakts wurde die folgende Anordnung (Abbildung 1a, b) verwendet. In zwei 50 cm langen Glasgefäßen, Durchmesser 2,0 cm, befinden sich der Extrakt und n-Hexan (p.a. Merck). Beide Gefäße stehen unter dem gleichen  $N_2$ -Druck (0,2 atü). Bis zum Boden der beiden Gefäße ist je eine Metallkapillare der gleichen Dimension und Länge eingesteckt.

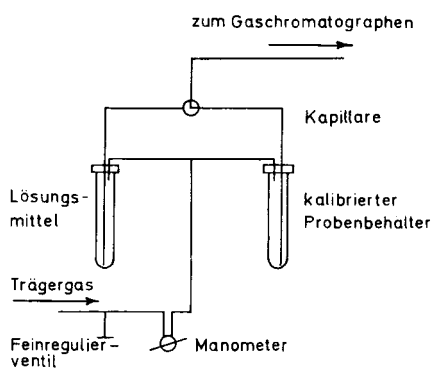
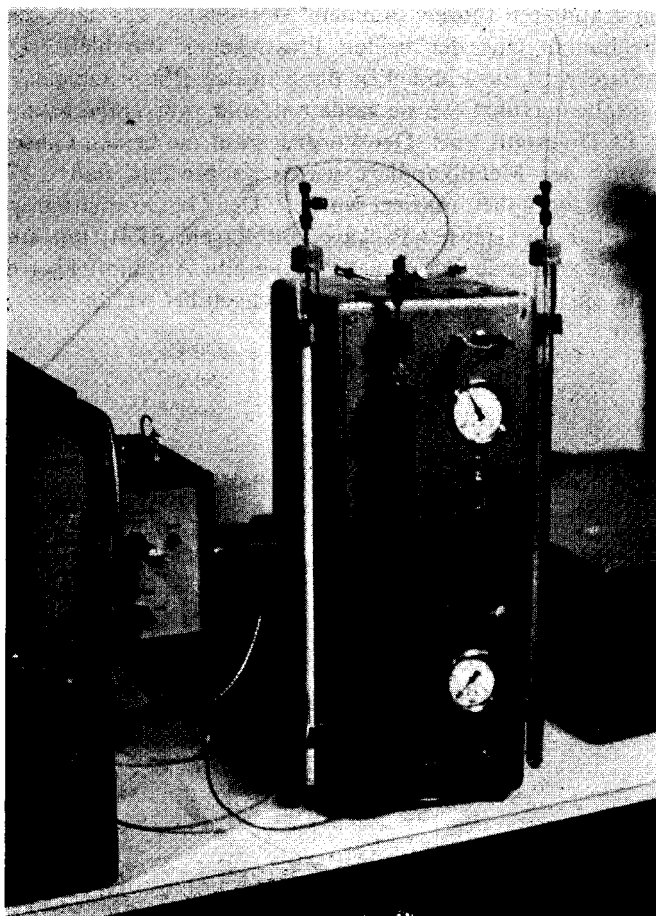


ABBILDUNG 1a, b  
Apparatur zur kontinuierlichen  
Einspritzung des Extraktes.

Die beiden Kapillaren führen zu einem Metallhahn, der nach dem Prinzip des Dreiweghahnes eine der beiden Flüssigkeiten durchläßt. Durch eine Metallkapillare wird die Flüssigkeit dann in den Einspritzblock eines Gaschromatographen geführt, wo sie verdampft und vom Trägergasstrom direkt durch den ECD gespült wird. Der Vordruck auf die beiden Glasgefäße und die Dimension der Metallkapillare wurde so gewählt, daß 0,2 ml/min in den Gaschromatographen injiziert wurden. Der Gaschromatograph war ein Modell 5750 der Fa. Hewlett-Packard, Böblingen, BDR, mit einem  $^{63}\text{Ni}$ -ECD. Die untenstehende Zusammenstellung gibt Auskunft über die Daten, bei denen die quantitative Auswertung durchgeführt wurde.

Einspritzblocktemperatur	270°C
Säulenofentemperatur	280°C
Detektorentemperatur	300°C
Trägergas:	Helium, 80 ml/min
Spülgas:	10% Methan in Argon, 250 ml/min.

Die Auswertung der Flächen erfolgte mit einem Digitalintegrator der Fa. Varian, Darmstadt. Zur Kontrolle wurden die Peaks ausgeschnitten und gewogen.

## Reference

1. L. Kahn and C. H. Wayman, *Anal. Chem.* **36**, 1340 (1964).