

BESTIMMUNG VON FLÜCHTIGEN CHLORKOHLENWASSERSTOFFEN MIT REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE

ROLF BOOS und THEODOR PREY*

Institut für Angewandte Botanik, Technische Mikroskopie und Organische Rohstofflehre an der Technischen Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien (Österreich)

und

AXEL BEGERT

Institut für Umweltanalytik, A-4672 Bachmanning, Oberösterreich (Österreich)

(Eingegangen am 3. Januar 1985; geänderte Fassung eingegangen am 5. März 1985)

SUMMARY

Determination of volatile chlorinated hydrocarbons by reaction gas chromatography

A new method for the determination of volatile chlorinated hydrocarbons is described, which makes it possible to convert water quantitatively to acetylene after direct injection of aqueous samples onto a calcium carbide-precolumn. Acetylene produces a sharp peak which can be easily separated from the chlorinated hydrocarbons and the electron-capture detection is not affected by greater amounts of water. Different types of precolumns were tested and the most convenient conditions for a quantitative conversion of water were determined. The application of the method shows, that six important chlorinated substances can be analyzed simultaneously and detection limits ($3 \mu\text{g/l}$, except methylene chloride), standard deviation and recovery were satisfactory.

EINLEITUNG

Die weltweite Produktion und Anwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen führt oft zu einer Kontaminierung der Gewässer durch punktuelle Belastungen von Industrie und diffuse Einträge kleinerer Betriebe und Gewerbe. Der Analyse von kontaminierten Wasserproben kommt ein wichtiger Stellenwert bei der Verhinderung bzw. Sanierung von Umweltschäden zu. Für die Quantifizierung dieser chlorierten Kohlenwasserstoffe ist es infolge gesetzlicher Regelungen notwendig, diese im Konzentrationsbereich von $\mu\text{g/l}$ (ppb) zu bestimmen. Dafür gibt es eine Reihe von gaschromatographischen Verfahren mit Elektroneneinfangdetektion (ECD) oder Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) wie z.B. die statische oder dynamische Dampfraumanalyse, flüssig-flüssig-Extraktion und die Adsorption an festen Sorptionsmitteln. Diese Anreicherungsverfahren unterscheiden sich in erster Linie nur durch die Vorbehandlung der Proben. Die direkte Injektion von wässrigen Pro-

ben (DAI = direct aqueous injection) hat den Vorteil, dass sie sehr rasch durchzuführen ist und somit eine grosse Anzahl von Proben in kurzer Zeit analysiert werden kann. Ein Vergleich dieser Methode mit der dynamischen Dampfraumanalyse¹ zeigt mit Ausnahme der dihalogenierten Verbindungen Detektionsgrenzen um ca. 2 µg/l. Der unsymmetrische breite Wasserpeak im Chromatogramm überdeckt meist die niedrig siedenden Verbindungen und macht ihre Bestimmung unmöglich. Nur ganz wenige Trennsäulentypen können dieses Problem lösen, wobei dann unter Umständen chlorierte Verbindungen in Konzentrationen unter 1 ppm irreversibel adsorbiert werden können². Eine andere Möglichkeit der Abtrennung des Wassers ist durch die Verwendung von mit Diglycerol gefüllten Vorsäulen gegeben^{3,4}. Neben der Verwendung von mit Trockenmaterialien gefüllten Vorsäulen⁵ wurde auch versucht das Wasser mittels Diffusion durch eine Membran selektiv zu entfernen^{6,7}.

Eine Alternative stellt die Verwendung einer Vorsäule, gefüllt mit Calciumcarbid dar, in der das Wasser zu Acetylen umgesetzt wird. Diese Methode wurde schon für die Bestimmung geringer Wassermengen in Kohlenwasserstoffen verwendet^{8,9}, wobei auch Untersuchungen über die Reaktionsführung vorliegen^{10,11}. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob bei der Bestimmung von häufig vorkommenden chlorierten Kohlenwasserstoffen (Metylchlorid, Chloroform, 1,1,1-Trichloräthan, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Perchlорäthylen) mit der DAI Methode unter Verwendung einer mit Calciumcarbid gefüllten Vorsäule eine quantitative Umwandlung des Wassers möglich ist. Des weiteren wurden verschiedene Vorsäulentypen getestet und untersucht ob die Bestimmung der chlorierten Kohlenwasserstoffe störungsfrei, bei zufriedenstellender Detektionsgrenze und Reproduzierbarkeit, möglich ist.

MATERIAL UND METHODIK

Die Analysen wurden mit einem Perkin Elmer 900 Universalgaschromatographen durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon-Methan (90:10) verwendet und die Detektion erfolgte mit einem ⁶³Ni Elektroneneinfangdetektor. Als Trennsäule diente eine Stahlsäule (6 m × 3 mm I.D.) der Firma Chrompack, gefüllt mit 3% Phenylmethyldisilikonöl SE 52 auf Chromosorb W AW DMCS (80–100 mesh). Die Aufzeichnung der Detektorsignale erfolgte auf einem 2-Kanal-Schreiber, wobei ein Kanal direkt an den Verstärker des Detektors angeschlossen war. Der andere Kanal diente zur Aufzeichnung der Signale aus einem ebenfalls angeschlossenen Integrator (Autolab Minigrator, Spectra Physics), der für die quantitative Auswertung verwendet wurde.

Für alle Versuche wurde das Trägergasleitungssystem (Fig. 1) so gestaltet, dass der Trägergasstrom geteilt wird, wobei ein Strömungszweig direkt nach der Trennsäule zugespeist wird, um die für den ECD erforderliche Strömungsgeschwindigkeit zu erreichen. Im Strömungszweig, der über die Trennsäule führt, befindet sich ein Umschaltgerät (PE 046.560) das die Überbrückung der Vorsäule ermöglicht.

Als Vorsäule wurde zunächst der Glaseinsatz des serienmässigen Einspritzblocks verwendet (Vorsäule A, Fig. 2). Als zweiter Vorsäulentyp wurde ein Glasrohr (18.5 cm × 3 mm I.D.) nach Aufbohren des Metallteiles des Einspritzblocks in den Ofenraum geführt und direkt über eine Swagelockverbindung mit der Trennsäule verschraubt (Vorsäule B, Fig. 3).

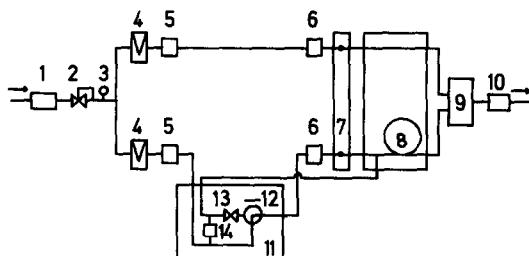


Fig. 1. Das Trägergasleitungssystem. 1 = Trockenfilter; 2 = Druckregler; 3 = Manometer; 4 = Strömungsmesser; 5 = Strömungsregler; 6 = Filter; 7 = Einspritzblock; 8 = Trennsäule; 9 = Verteilerraum; 10 = Detektor; 11 = Umschaltgerät; 12 = Magnetventil; 13 = Nadelventil; 14 = By-pass Kapillare.

Die Vorsäulen wurden mit Calciumcarbid (Fisher, 1.402, electrolite, 10–40 mesh), das in einer Kugelmühle fein gemahlen wurde, so gefüllt, dass die Füllung etwa 5 cm lang war (*ca.* 0.2 g Calciumcarbid). Die mit Glaswollepfropfen verschlossene Füllung war vom Einspritzseptum *ca.* 50 mm und vom Säulenbeginn *ca.* 20 mm entfernt.

Die Eichlösungen wurden aus p.A. Chemikalien von Merck durch Injektion definierter Mengen in 1 ml Äthanol hergestellt. In einem 100-ml Messkolben wurde 50 ml gekühltes Wasser vorgelegt, die alkoholische Lösung zugegeben, zur Marke aufgefüllt und mindestens 3 min geschüttelt. Die Aufbewahrung der Eichlösungen erfolgte im Kühlschrank bei 2°C¹.

Die Einspritzung erfolgte mit kalter Nadel mit einer 10-µl Hamiltonspritze nach luftblasenfreiem Aufsaugen der Probe. Das Einspritzvolumen wurde durch Differenzablesung vor und nach dem Einspritzen bestimmt.

Am Trägergasausgang des Detektors war über eine Schlauchleitung eine Minigaswaschapparatur (Volumen *ca.* 20 ml) angeschlossen, in der zwecks eindeutiger Identifizierung des Acetylenpeaks ein zusätzlicher Nachweis durchgeführt wurde. Die Gaswaschapparatur war mit einer mit Hydroxylaminhydrochlorid versetzten am-

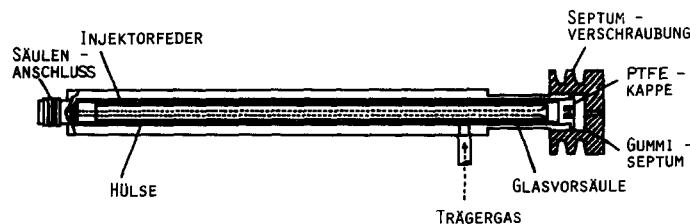


Fig. 2. Die Vorsäule A.

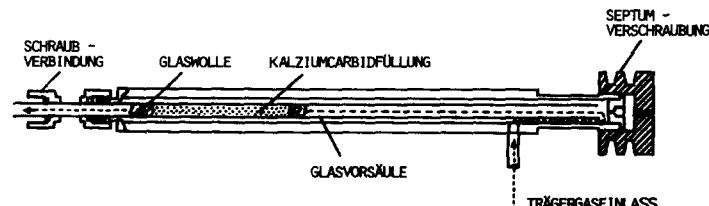


Fig. 3. Die Vorsäule B.

moniakalischen Kupfer(II)chloridlösung gefüllt. Unmittelbar nach Erscheinen eines Acetylenpeaks am Schreiber tritt eine rote Färbung durch die Bildung von Kupferracytid auf.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Umsetzung von Wasser zu Acetylen verläuft nach folgender Gesamtreaktion:



Calciumhydroxyd tritt nur intermediär auf⁹. Die Untersuchung bestätigte dies, da sich bei Vorsäulentemperaturen von 150–180°C stets ein schmaler Acetylenpeak bildete, der bei niedrigen Temperaturen zu einem starken Tailing neigte. Der positive Acetylennachweis nach dem Detektor in der Tailingphase deutet auf eine nicht augenblicklich quantitativ verlaufende Umsetzung hin. Nach Einspritzen von reinem Wasser bei einer Vorsäulentemperatur von 150°C konnten nach dem Acetylenpeak keine Störpeaks festgestellt werden (Fig. 4). Eine Verlängerung der Reaktionszeit durch Überbrücken der Vorsäule führte in allen Fällen zu einer Peakverbreiterung, die auf eine Verteilung des Acetylen auf das ganze Vorsäulenvolumen zurückzuführen ist. Die Vorsäule A hatte den Nachteil, dass es bei der Abdichtung des Glaseinsatzes zum Trennsäulenbeginn bei zu dichter Füllung bzw. höheren Trägergasströmen leicht zu Undichtigkeiten kam, die sich in schlechten Wiederfindungsraten bemerkbar machten. Die Glasvorsäule B brachte die besseren Ergebnisse, da jegliche Undichtigkeiten zwischen Einspritzseptum und Trennsäule ausgeschaltet waren.

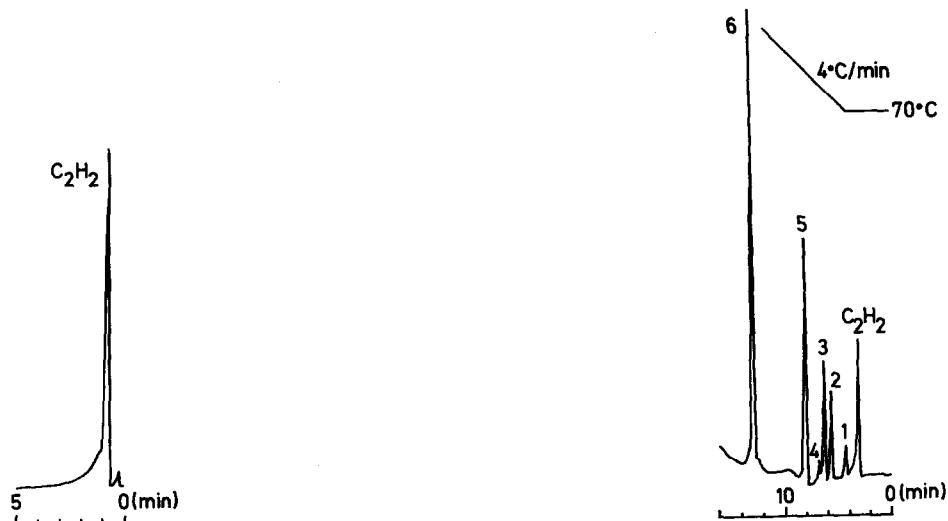


Fig. 4. Gaschromatogramm. 6.6 µl Wasser, 40 ml/min Argon-Methan (90:10), 10 × 64, Vorsäulentemperatur 150°C, Trennsäulentemperatur 150°C.

Fig. 5. Gaschromatogramm einer Eichlösung. 0.65 µl, 7 ml/min Argon-Methan (90:10), 1 × 256, Vorsäulentemperatur 185°C, ECD 230°C. 1 = Methylenchlorid; 2 = Chloroform; 3 = 1,1,1-Trichloräthan; 4 = Tetrachlorkohlenstoff; 5 = Trichloräthylen; 6 = Tetrachloräthylen.

Diese Versuchsanordnung entspricht im Prinzip einer "on column Einspritzung" die schmälere Peaks bedingt.

Für die ausreichende Trennung (Fig. 5) der in Frage kommenden Substanzen (Methylenchlorid, Chloroform, 1,1,1-Trichloräthan, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen) erwies sich bei der verwendeten Trennsäule folgendes Temperaturprogramm für den Säulenofen am günstigsten:

Isotherme Anfangszeit bei 70°C: 4 min; Heizrate: 4°/min bis 120°C Endtemperatur; 7 ml/min (Strömungszweig über die Trennsäule), 33 ml/min (Beschleunigungsgas für ECD); Überbrückung der Vorsäule: keine.

Die Reproduzierbarkeit der Peakflächen und der Retentionszeiten für die zwei Vorsäulentypen wurden durch mehrmaliges Einspritzen von Eichlösungen der Einzelkomponenten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I dargestellt.

Die offensichtliche Zunahme der relativen Standardabweichung der Retentionszeiten bei später eluierten Substanzen erklärt sich aus dem höheren Anteil der Streudiffusion von Verbindungen mit langer Verweilzeit in der Trennsäule. Die Standardabweichung der Peakflächen liegt im allgemeinen um 10% nur für Tetrachlorkohlenstoff über 20%.

Zur Bestimmung der Detektionsgrenzen wurden Verdünnungsreihen im zu erwartenden Bereich hergestellt, von denen 2- μ l Aliquotteile eingespritzt wurden bis bei einer elektronischen Signalabschwächung von 1 × 128 ein Signal zu Rauschverhältnis von 3:1 erreicht wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

Die Wiederfindungsraten wurden durch vergleichende Einspritzung der Einzelkomponenten mit und ohne Kalziumcarbidvorsäule untersucht. Das Ergebnis ohne Vorsäule wurde mit 100% angenommen und die Wiederfindung in Prozentensatz dieses Wertes angegeben (Tabelle III).

TABELLE I

STANDARDABWEICHUNGEN DER RETENTIONSZEITEN UND PEAKFLÄCHEN

Verbindung	Konzentrationsbereich (ppm)	Zahl der Bestimmungen	Standardabweichung (%)		Vorsäule
			Retentionszeit	Peakfläche	
Methylenchlorid	53.4–534.4	5	0.66	12.87	A
	53.4–534.4	8	1.22	10.65	B
Chloroform	0.178–17.78	15	1.88	14.09	A
	0.178–177.8	11	1.39	12.62	B
1,1,1-Trichloräthan	0.007–0.0789	15	2.26	4.37	A
	0.007–0.789	11	1.74	8.68	B
Tetrachlorkohlenstoff	0.232–2.328	14	3.26	23.56	A
	0.232–23.28	11	1.99	31.75	B
Trichloräthylen	0.294–2.939	14	2.31	8.93	A
	0.294–29.39	11	3.44	6.91	B
Tetrachloräthylen	0.006–0.065	15	3.33	7.29	A
	0.097–0.972	7	3.50	26.45	B

TABELLE II
DETEKTIONSGRENZEN

<i>Verbindung</i>	<i>Konzentration ($\mu\text{g/l}$)</i>
Methylenchlorid	400
Chloroform	1.15
1,1,1-Trichloräthan	0.1
Tetrachlorkohlenstoff	0.15
Trichloräthylen	1.0
Tetrachloräthylen	3.0

TABELLE III
WIEDERFINDUNGSRÄTEN

<i>Verbindung</i>	<i>Prozentsatz</i>
Methylenchlorid	95.61
Chloroform	59.63
1,1,1-Trichloräthan	87.15
Trichloräthylen	96.80
Tetrachloräthylen	106.80
Tetrachlorkohlenstoff	31.15

TABELLE IV
UNTERSUCHUNG VON UMWELTPROBEN

<i>Probe Nr.</i>	<i>Herkunft</i>	<i>Konzentration ($\mu\text{g/l}$)</i>				
		<i>Methylen-chlorid</i>	<i>Chloroform</i>	<i>1,1,1-Trichlor-äthan</i>	<i>Trichlor-äthylen</i>	<i>Tetrachlor-äthylen</i>
1	Hochquelle	—*	—	—	—	—
2–4	Brunnen 1–3	—	—	—	—	—
5	Industrie	—	—	—	—	26.43
6	Industrie	—	—	—	—	81.57
7	Industrie	—	—	—	—	126.68
8	Industrie	—	—	—	—	104.66
9	Industrie	—	—	—	906.20	49.06
10	Mülldeponie	—	—	—	—	—
11	Kläranlage	—	—	—	—	—
12	Industrie**	236.65	12.92	26.77	0.2	—

* Nicht nachweisbar; für Nachweisgrenzen siehe Tabelle II.

** Angaben in mg/l.

Die deutlich schlechteren Wiederfindungsraten für Chloroform und Tetra-chlorkohlenstoff sind vorläufig nicht zu deuten. Bei der quantitativen Bestimmung durch Peakflächenvergleich von Standardlösung und Probe gehen diese Verluste jedoch nur zu Lasten der Empfindlichkeit, da die Reproduzierbarkeit für Probe und Standard gleich ist.

Die Anwendung dieser Methode auf verschiedene Proben aus Grundwässern und Abwässern (Tabelle IV) zeigt, dass auch stark unterschiedliche Konzentrationen der einzelnen Komponenten gut nebeneinander bestimmt werden können.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Empfindlichkeit dieser Methode anderen Verfahren durchaus ebenbürtig ist. Mit einer Vorsäulenfüllung von 0.2 g Calciumcarbid können ungefähr 40 Injektionen bei einem Injektionsvolumen von ca. 1 μl vorgenommen werden. Neben dem geringen Zeitbedarf für die Analyse ist hervorzuheben, dass durch die quantitative Umsetzung von Wasser zu Acetylen die Trennsäule und der ECD-Detektor geschont werden. Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe mit geringen Retentionszeiten können gut bestimmt werden, da das Auftreten eines breiten Wasserpeaks vermieden wird und der schmale Acetylenpeak leicht von diesen Verbindungen abgetrennt werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung von flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen vorgestellt die es ermöglicht, bei der direkten Einspritzung einer wässrigen Probe auf eine Calciumkarbidvorsäule das Wasser quantitativ zu Acetylen umzusetzen. Der schmale Acetylenpeak kann leicht von den chlorierten Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden und die Elektroneneinfangdetektion wird durch grössere Wassermengen nicht gestört. Es wurden verschiedene Vorsäulentypen erprobt und die günstigsten Bedingungen für eine quantitative Umsetzung des Wassers gesucht. Die Anwendung dieser Methode ergab, dass sechs verschiedene Verbindungen gleichzeitig analysiert werden können, wobei Detektionsgrenzen (3 $\mu\text{g/l}$, ausser Methylenechlorid), Reproduzierbarkeit und Wiederfindungsraten zufriedenstellend sind.

LITERATUR

- 1 A. A. Nicholson, O. Meresz und B. Lemyk, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 814.
- 2 W. R. Supina, *The Packed Column in Gas Chromatography*, Supelco, Bellefonte, PA, 1974, p. 49.
- 3 T. Fujii, *Anal. Chim. Acta*, 92 (1977) 117.
- 4 T. Fujii, *J. Chromatogr.*, 139 (1977) 297.
- 5 E. S. Jacobs, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2035.
- 6 P. G. Simmonds und E. Kerns, *J. Chromatogr.*, 186 (1979) 785.
- 7 P. G. Simmonds, *J. Chromatogr.*, 289 (1984) 117.
- 8 H. S. Knight und S. T. Weiss, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 749.
- 9 A. Goldup und M. T. Westaway, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1657.
- 10 S. T. Abrams und V. N. Smith, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1125.
- 11 B. M. Luskina, V. D. Merkulov und S. V. Syavtsillo, *Gazovaya Khromatografiya*, Vol. 5, NIITEKhim, Moscow, 1967, p. 83.