

Eine Feldmethode zur Bestimmung von Phenolen im Gewässer und Abwasser

L. J. OTTENDORFER, F. EBNER, H. GAMS und H. MUHR

Übersicht

Die in Gaswerken, Kokereien, Steinkohlen- und Braunkohlenschwelereien, Teerdestillationen, Hydrierwerken, Generatoranlagen, Betrieben der chemischen Industrie, welche sich mit der Synthese und Verarbeitung von Phenolen befassen – wie Dachpappenfabriken, Phenoplaste u. a. – mit den Abwässern anfallenden Phenole, stellen in vieler Hinsicht eine Gefahrenquelle dar.

Aus der Phenolbestimmung nach Martin (6), (1), mit 4-Aminoantipyrin wurde eine schnell und leicht ausführbare kolorimetrische Feldmethode zur orientierenden Abwasseruntersuchung auf Phenol abgeleitet. Es kann ohne zeitraubende Vorbehandlung ein Überblick über die Toxizität eines Abwassers durch direkte semiquantitative Bestimmung der Gesamtphenole durch Vergleich mit anorganischen Farblösungen erhalten werden.

Einleitung

Phenolhaltige Abwässer findet man in den meistens sehr verschieden belasteten Abläufen der in der Übersicht aufgezählten Betriebe, wobei sich vor allem die Phenole am unangenehmsten bemerkbar machen. Als Hauptvertreter der flüchtigen Phenole treten in phenolhaltigen Abwässern zumeist Karbolsäure und Kresole auf, während von den mehrwertigen Phenolen in erster Linie Brenzkatechin und Hydrochinon zu nennen sind.

Die schädigende Wirkung der Phenolabwässer beruht auf ihrer Giftigkeit, dem Reduktionsvermögen und dem biochemischen Sauerstoffbedarf, so daß selbst nach beträchtlicher Verdünnung im Vorfluter noch Schäden verursacht werden. Konzentrationen von 0,1 bis 0,2 mg/l beeinflussen den Wohlgeschmack der Fische und machen sie ungenießbar (Phenolgeschmack). Wenn die Konzentration der Phenole in einem Gewässer 3 bis 5 mg/l überschreitet, werden

Fische bereits getötet (8), (4). Trinkwasserversorgungen sind jedoch bei Phenolverunreinigungen am meisten gefährdet. Bei der Chlorung des Wassers bilden sich Chlorphenole, die schon bei einer Konzentration von 0,0005 mg/l dem Trinkwasser einen unangenehmen, stark störenden Geschmack verleihen. Die einzelnen Phenole verhalten sich jedoch in dieser Hinsicht nicht gleichartig. Die Geschmacksbeeinflussung tritt bei den unwertigen Phenolen viel stärker in den Vordergrund als bei den mehrwertigen Verbindungen (7), (9).

A n a l y t i s c h e r T e i l

Zur quantitativen Erfassung der Phenole sind eine Reihe von Verfahren bekannt. Zu den Methoden, die den Gesamtphenolgehalt erfassen, gehören die Gravimetrie (2,4-Dinitrofluorbenzol),

Halogenometrie (Bromometrie, Jodometrie),

Spektrometrische Methoden im sichtbaren und UV-Bereich (Indophenolfarbstoffe, Azofarbstoffe, Metallkomplexe, Phenol als Reduktionsmittel),

Elektrische Methoden (Konduktometrie, Potentiometrie, Amperometrie, Coulometrie).

Von den Methoden zur Identifizierung der einzelnen Phenole sind die IR-Spektroskopie, Polarographie, Chromatographie (Papier- und Gaschromatographie) und die Elektrophorese zu nennen. Der größte Teil dieser Verfahren wird jedoch nur für die Phenolbestimmung in Abwässern mit höheren Konzentrationen (über 50 bis 100 mg/l) angewandt. Die quantitative Erfassung der weit geringeren Konzentrationen in einem Gewässer erfolgt in erster Linie durch photometrische Methoden, wobei der Gesamtgehalt der phenolartigen Verbindungen bestimmt wird. Von den photometrischen Verfahren werden am häufigsten die Methoden mit p-Nitranilin (Azofarbstoffbildung) und 4-Aminoantipyrin (Indophenolfarbstoffbildung) herangezogen. Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung mit p-Nitranilin besteht darin, daß auch Amine die Kupplungsreaktion zum Azofarbstoff geben, wodurch diese miterfaßt werden und einen zu hohen Wert vortäuschen. In diesem Falle ist eine Abtrennung der Amine erforderlich.

Bei der 4-Aminoantipyrin-Methode ist die Störung durch gleichzeitig anwesende Amine ausgeschaltet. Die Farbreaktion, die photometrisch ausgewertet werden kann, beruht auf der Ausbildung eines rotgefärbten Derivates des Indophenols. Durch diese direkte Bestimmung der Gesamtphenole (Stoffe wie Kresole, Xylenole, Naphtole werden miterfaßt) kann man sogleich einen Überblick über die Toxizität des anfallenden Abwassers erhalten. In der Praxis wird kaum eine Auftrennung in die einzelnen Phenolkomponenten verlangt

werden. Selbstverständlich kann diese Methode auch zur Bestimmung der wasserdampfflüchtigen Phenole herangezogen werden. Weiters ist es möglich, den zur Ausbildung kommenden roten Farbstoff mit Chloroform auszuschütteln und die Extinktion der organischen Phase zu messen (6), (1), (5), (3), (2).

Ausarbeitung einer Feldmethode zur Phenolbestimmung

Die Notwendigkeit, ein schnelles und einfaches kolorimetrisches Verfahren zur Hand zu haben, ist in vielen Fällen gegeben und insbesondere bei der Erfassung der Gesamtphenole angebracht. Bei Untersuchungen über die Ursache von Fischsterben können Verunreinigungen des Gewässers mit Sicherheit festgestellt oder ausgeschlossen werden. Die Bestimmung der Gesamtphenole erfolgt in wäßriger Lösung, wobei die nachstehende Vorschrift aus der Martin-Methode bzw. aus den Arbeiten von M. B. Ettinger und Mitarbeiter abgeleitet wurde (6), (1).

Die Reagenszusätze wurden bei dieser Feldmethode auf ein einheitliches Volumen von 0,1 ml gebracht, die zu untersuchende Wassermenge wurde mit 15 ml festgelegt.

Die Menge der Gesamtphenole ergibt sich aus dem Farbvergleich mit einer anorganischen Farbskala, die einen Bereich von 0 bis 2 mg/l umfaßt und eine Graduierung von 0,2; 0,4; 0,7; 1,0 und 2,0 mg/l aufweist.

Ausführung der Reaktion:

15 ml der zu untersuchenden wäßrigen Probe werden in einer Eprovette der Reihe nach (unter Umschütteln) mit je 0,1 ml Pufferlösung, organischem Reagens und zuletzt mit Kaliumferricyanidlösung versetzt. Nach 10 Minuten kann der ausgebildete Farbton mit der anorganischen Farbskala verglichen werden. Da in wäßrigen Lösungen ein „Altern“ des Farbtones eintritt, muß der Farbvergleich innerhalb von 20 Minuten durchgeführt werden.

Reagenzien:

Pufferlösung: 28 ml Ammoniak konz. p. a. und 4,4 g Ammoniumchlorid p. a. werden auf 40 ml mit Wasser dest. aufgefüllt.

4-Aminoantipyrin-Reagens: zweiprozentige Lösung von 4-Aminoantipyrin in Wasser dest.

Kaliumferricyanidlösung: sechsprozentige Lösung von Kaliumferricyanid p. a. in Wasser dest.

Um den Farbvergleich zwischen der phenolhaltigen Wasserprobe und der anorganischen Farbskala möglichst unabhängig von den herrschenden Lichtverhältnissen durchführen zu können, wurden die Extinktionskurven (Extinktion

in Abhängigkeit von der Wellenlänge) der organischen Farblösungen mit phenolhaltigen Eichlösungen und die entsprechenden anorganischen Farblösungen weitgehend zur Deckung gebracht. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Extinktionskurven von Phenol-Kresol-Eichlösungen im Wellenlängenbereich von 350 bis 850 m μ aufgenommen. Als Photometer stand das Zeiß-Gerät PMQ II zur Verfügung.

Herstellung der Phenol-Kresol-Eichlösungen:

Als Eichlösung diente eine Lösung von 0,5 g m-Kresol und 0,5 g Phenol in 1 Liter Wasser dest.; 1 ml enthielt demnach 1 mg Phenole. Diese Standardlösung wurde sodann mit Wasser dest. auf Stammlösungen mit den Gehalten von 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0; 2,0 und 4,0 mg/l Phenol verdünnt.

Von diesen Eichlösungen wurden jeweils 15 ml entnommen und wie in der Ausführung beschrieben zur Reaktion gebracht. Wegen der Flüchtigkeit der Eichsubstanzen ist die Aufnahme der Extinktionskurven sogleich nach Fertigstellung der Stammlösungen durchzuführen.

Herstellung der anorganischen Farbskala:

Die Aufnahme der Extinktionskurven von lichtbeständigen, anorganischen Farblösungen sollte in erster Linie dazu dienen, eine kolorimetrische Vergleichsskala für die Phenolbestimmung zu finden. Darüber hinaus wurde aber auch versucht, alle anorganischen Substanzen herauszufinden, die zur Herstellung haltbarer Farblösungen geeignet sind und somit als Grundlage für andere kolorimetrische Farbskalen herangezogen werden können.

Es wurden daher Lösungen von Kobalt(II)chlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Eisen(III)chlorid, Nickelchlorid, Kupfersulfat und Kaliumchromalaun in verschiedenen Konzentrationen hergestellt und deren Extinktionskurven zwischen 350–850 m μ aufgenommen. Als Photometer diente wieder das Zeiß-Gerät PMQ II.

Durch Vergleich der aufgenommenen Extinktionskurven mit dem Kurvenverlauf der Phenoleichlösungen konnten die ersten Anhaltspunkte über die Auswahl der anorganischen Farblösungen abgeleitet werden.

Die größte Annäherung zwischen den Extinktionskurven der Phenoleichlösungen einerseits und den anorganischen Farblösungen andererseits wurde durch Mischungen von Kobaltchlorid, Kaliumbichromat und Wasser dest. erreicht. Die Extinktionskurve des Blindwertes wurde durch eine Mischung von Kaliumbichromat, Kupfersulfat und Wasser dest. erzielt. Die Einstellung der jeweils richtigen Farbmischung, die einem bestimmten Phenolgehalt entspricht, erfolgte so, daß die entsprechenden Farblösungen in Büretten gefüllt wurden, wodurch die verschiedenen Volumina leicht variiert und gleichzeitig festgehalten werden konnten. Es wurde sodann von jeder Versuchsmischung die Extinktionskurve aufgenommen, bis ein Kurvenverlauf mit der Extinktions-

kurve der Phenoleichlösung zur bestmöglichen Übereinstimmung gebracht werden konnte.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Konzentrationen und Volumina der einzelnen anorganischen Farblösungen festgehalten, welche nach ihrer Vermischung dem Farbton der Phenoleichlösungen entsprechen.

Ein Vergleich zwischen den Extinktionskurven der phenolhaltigen Stammlösungen und den dazugehörigen anorganischen Farblösungen (siehe das beiliegende Diagramm) zeigt, daß die Maxima und Minima der Extinktionskurven über den ganzen Konzentrationsbereich von 0,2 bis 2,0 mg/l bei denselben Wellenlängen durchlaufen werden und daß die Kurvenzüge im Bereich von etwa 450 bis 850 m μ weitgehend zur Deckung gebracht werden konnten. Dies ist aber die Gewähr dafür, daß ein quantitativer, kolorimetrischer Vergleich unabhängig von den jeweils herrschenden Lichtverhältnissen tatsächlich durchgeführt werden kann.

Eine Erweiterung der Farbskala auf 4 mg/l Gesamtphenole war durch Mischungen der anorganischen Farblösungen nicht möglich (es wurden Versuchsreihen mit Kobaltchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Eisenchlorid und Wasser dest. getestet), da der intensive rötliche, richtige Farbton der Phenol-Kresol-Eichlösung nicht erreicht werden konnte.

F e l d m ä ß i g e r E i n s a t z

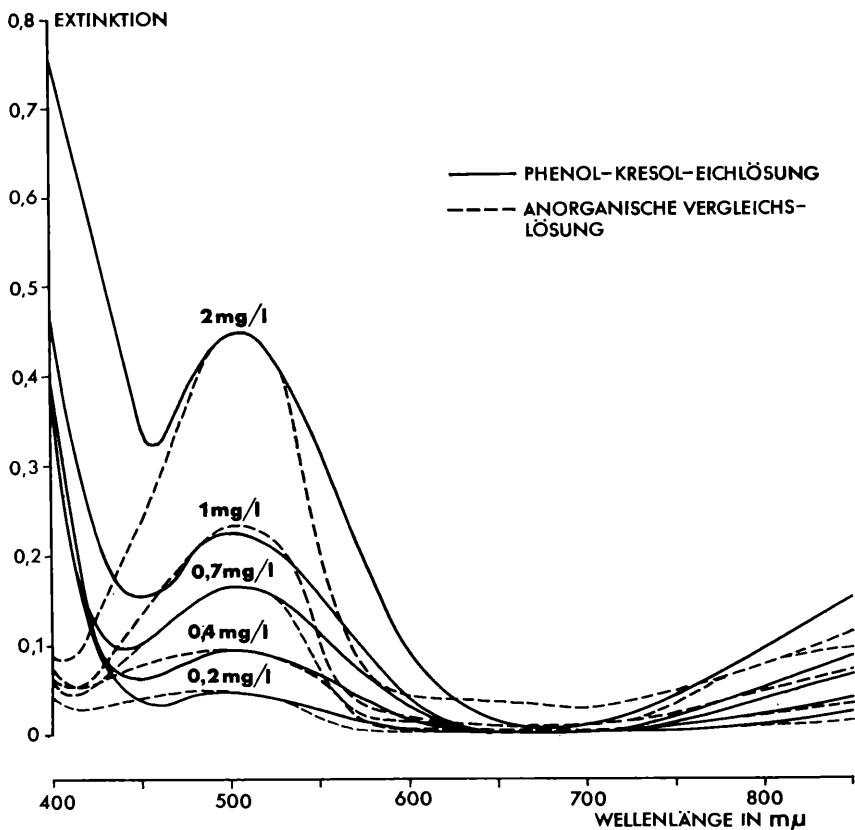
Zu diesem Zwecke können die anorganischen Farblösungen in starkwandige Eprouvetten aus farblosem Glas eingeschmolzen und einzeln mitgeführt werden, oder nach Art der bekannten Czerny-Skala (pH-Bestimmung) montiert und bezeichnet werden. Als Reaktionsgefäße werden gleichartige Eprouvetten mit einer Marke bei 15 ml mitgeführt, das weitere Zubehör besteht aus den genannten Chemikalien und zweckmäßigerweise aus drei Stück Pipetten mit einer Marke bei 0,1 ml. Am günstigsten dürfte die Unterbringung aller Utensilien in einem handlichen kleinen Kistchen sein, das individuell gestaltet werden kann.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Abwässer vieler Industriebetriebe enthalten Phenole, die in verschiedener Hinsicht eine schädigende Wirkung auf Vorfluter, Fischbestand und im besonderen Maße auf Trinkwasserversorgungen ausüben können. Weiters werden bei zu hohen Phenolkonzentrationen die Abbauvorgänge in biologischen Kläranlagen gestört.

Für die quantitative Bestimmung der Phenole kann eine Reihe von Methoden herangezogen werden. Die Bestimmung der geringen Konzentrationen in einem Gewässer erfolgt zumeist nach einem photometrischen Verfahren, wobei der Gesamtgehalt der Phenole erfaßt wird.

Aus der Bestimmung der Gesamtphenole nach MARTIN mit 4-Aminoantipyrin wurde eine quantitative kolorimetrische Feldmethode abgeleitet. Die Reaktion erfolgt in wäßriger Lösung und zeigt nach Farbvergleich mit einer



Extinktionskurven der Phenol-Kresol-Eichlösungen und der anorganischen Vergleichslösungen. — Konzentrationsbereich: 0,2 – 2,0 mg/l. Gerät: ZEISS-Spektralphotometer PMQ II. Küvettenlänge: 20 mm.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) ETTINGER, M. B., u. MITARB. (1951): *Anal. Chem.* 23, 1783.
- (2) HERRIG, H. (1965): Photometrische Bestimmung der Phenole im Wasser und Abwasser. — *Gesundheits-Ingenieur*, 86. Jg., H. 6, 180.
- (3) HÖLL, K. (1968): *Wasser, Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Biologie.* — Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin, 4. Aufl., S. 228.
- (4) LIEBMANN, H. (1960): *Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie*, Bd. II, R. Oldenbourg, München.
- (5) MALZ, W. (1964): Bestimmung von Phenolen und Detergenzien im Gewässer und im Abwasser: — Föderation Europäischer Gewässerschutz (FEG), Informationsblatt Nr. 11, S. 19.
- (6) MARTIN, R. W. (1949): *Anal. Chem.* 21, 1419.
- (7) MEINCK, F., SPALTENSTEIN, A. (1947): Abwässer der Kohleveredlungsindustrien und Trinkwasserversorgung. — *Ges. Ing.* 68, 7–11.
- (8) MEINCK, F., STOOFF, H., KOHLSCHÜTTER, H. (1960): *Industrieabwässer.* — 3. Aufl., Gustav Fischer-Verlag, Stuttgart.
- (9) STUNDL, K. (1955): Auswirkungen phenolhaltiger Abwässer auf Vorflut- und Grundwasser. — *Schweizerische Zeitschrift für allgemeine Pathologie und Bakteriologie*, Nr. 18, 1012.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1970

Band/Volume: [1970](#)

Autor(en)/Author(s): Ottendorfer Lambert J., Ebner Franz, Gams Heinrich, Muhr H.

Artikel/Article: [Eine Feldmethode zur Bestimmung von Phenolen im Gewässer und Abwasser 43-50](#)