

Untersuchungen der Organohalogenverbindungen

W. BOLZER

1. Einleitung

Organohalogenverbindungen, das sind organische Kohlenstoffverbindungen, die sich neben dem etwaigen Vorhandensein diverser funktioneller Gruppen durch den Einbau von Halogenatomen wie F, Cl, Br oder J auszeichnen, waren noch vor etwa 10 Jahren von untergeordneter Bedeutung bei der Bemessung der Güte von Gewässern und der Wasserressourcen.

Solche Verbindungen entstehen durch Addition unter Absättigung von ungesättigten Kohlenstoffbindungen in Alkenen und Alkinen oder aromatischen Systemen (Arenen) oder durch Substitution, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome der organischen Verbindung durch Halogene ausgetauscht werden. Dieser Vorgang heißt im allgemeinen "Halogenierung", speziell im Fall des häufigsten Halogens, des Chlors, Chlorierung.

Im Gegensatz hiezu nennt man die Behandlung von Trink-, Brauch- und Abwasser mit Chlor oder chlorabspaltenden Chemikalien "Chlorung". Als Anfang der siebziger Jahre erkannt wurde, daß bei der Chlorung auch eine Chlorierung natürlicher Wasserinhaltsstoffe erfolgt, bekam die Verbindungsgruppe der Organohalogenverbindungen besondere Relevanz.

Die Systematik der Organohalogenverbindungen kann nach der Art des in die Kohlenstoffverbindung eingebauten Halogen-

atomes oder nach der Gruppe der organischen Verbindung, in die das Halogen eingeführt wurde, ausgerichtet werden.

Fluorkohlenwasserstoffe der Methan- und Äthanreihe werden wegen ihres niedrigen Siedepunktes, Ungiftigkeit und chemischer Widerstandsfähigkeit als Kältemittel für Kühlaggregate und als Treibmittel für Aerosole und Plastiksäume verwendet. Es sind dies die Frigene oder Freone.

Zu den offenkettigen Chlorkohlenwasserstoffen zählt eine Reihe wichtiger Lösungsmittel:

- z. B. Dichlormethan
- Trichlormethan
- Tetrachlormethan
- 1,1,1-Trichloräthan
- 1,1,2,2-Tetrachloräthan
- Trichloräthen
- Tetrachloräthen

und die als Nebenprodukte der Chlorung entstehenden Haloforme

- Trichlormethan
- Dichlorbrommethan
- Chlordibrommethan
- Tribrommethan

Zu den cyclischen Chlorkohlenwasserstoffen gehören eine Reihe bekannter Insektizide und die polychlorierten Biphenyle (PCB).

- B. Aldrin
- Dieldrin
- DDT
- Lindan
- Decachlorbiphenyl

Cyclische Chlorkohlenwasserstoffe mit weiteren funktionellen Gruppen sind die geschmacksintensiven Chlorphenole und die herbiziden Phenoxyessigsäuren.

Hochmolekulare Organohalogenverbindungen sind chlorierte Humine und Lignine, wie sie z.B. bei der Chlorbleiche von Zellstoff anfallen.

2. Analytik

Von der Analytik her ist eine Systematisierung nach den Vektoren

Flüchtigkeit
Molekulargewicht und
Polarität

zweckmäßig.

Nach diesen Vektoren richtet sich auch die jeder Analyse vorhergehende Anreicherung und Isolierung der nachzuweisenden Organohalogenverbindungen sowie die Wahl der Analysetechnik selbst.

Die niedermolekularen, unpolaren und leichter flüchtigen Lösungsmittel und Haloforme können mittels Ausgasetechniken isoliert werden, wobei im Falle der früher angewandten dynamischen head-space Methode die Verbindungen durch Strippen mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, aus dem Wasser ausgetrieben, auf einem Adsorbens gesammelt (z.B. Tenax GC) und durch Ausheizen des Adsorbens die gesammelten Verbindungen in den Gaschromatographen überführt werden. Bei der statischen Head-space Methode wird die Wasserprobe in gasdichte Fläschchen etwa halb eingefüllt und thermostatisiert. In der Gasphase über der Wasserprobe stellt sich ein Gleich-

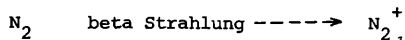
gewicht zu den Konzentrationen im Wasser ein. Von der Gasphase kann nun direkt in den Gaschromatographen injiziert werden. Auch die flüssig-flüssig Extraktion ist für chlorierte Lösungsmittel und Haloforme eine gute Methode der Isolierung und Anreicherung.

Unpolare, aber bereits weniger flüchtige Chlorverbindungen wie Pestizide mittleren Molekulargewichts, werden mittels flüssig-flüssig Extraktion angereichert und gegebenenfalls im Rotationsverdampfer aufkonzentriert, bevor sie gaschromatographisch aufgetrennt und detektiert werden.

Die gaschromatographische Technik der Analyse der Organohalogenverbindungen bedient sich der gepackten und in zunehmendem Maße der Kapillarsäulen.

Als Detektor findet heute generell der Elektronen-Einfangdetektor (EED, engl. electron capture detector = ECD) Verwendung, der Empfindlichkeiten bis $2 \cdot 10^{-14}$ g/sec aufweist.

Der EED ist im Prinzip eine Ionisationskammer, in der durch eine radioaktive Quelle (Ni 63) ein Strom von Inertgas (Trägergas Stickstoff) ionisiert wird:

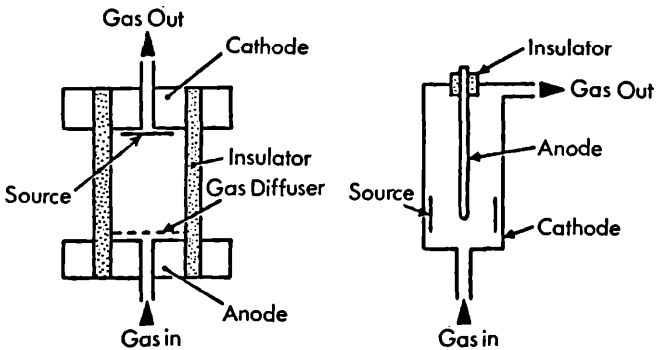


An zwei Elektroden (Kathode, Anode), die sich in dieser Kammer befinden, kann eine niedrige Spannung angelegt und derart adjustiert werden, daß die freien Elektronen im Gleichgewicht zu ihrer Erzeugung durch die Anode abfließen. Durch die höhere Mobilität der freien Elektronen gegenüber den Kationen ist es möglich, daß die freien Elektronen in die Anode migrieren, bevor sie sich mit den Kationen rekombinieren. Tritt nun eine elektrophile Substanz in die Detektor-Ionisationskammer ein, werden durch die Reaktion dieser

Substanz mit den freien Elektronen, diese durch langsamere Anionen ersetzt. Da diese langsameren Anionen länger brauchen als die Elektronen, um zur Anode zu gelangen, besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Rekombination mit den positiven Ionen.

Die Folge davon ist eine Abnahme des Stromflusses im System, die verstärkt und über ihren peak-förmigen Verlauf integriert der Stoffmenge proportional ist. Proportionalitätsfaktor zur Errechnung der gemessenen Substanzmenge ist der Empfindlichkeitsfaktor des EED für die jeweilige Substanz.

Abb. 1: Parallelplatten- und konzentrischer EED
(Quelle PYE - Unicam Ltd.)



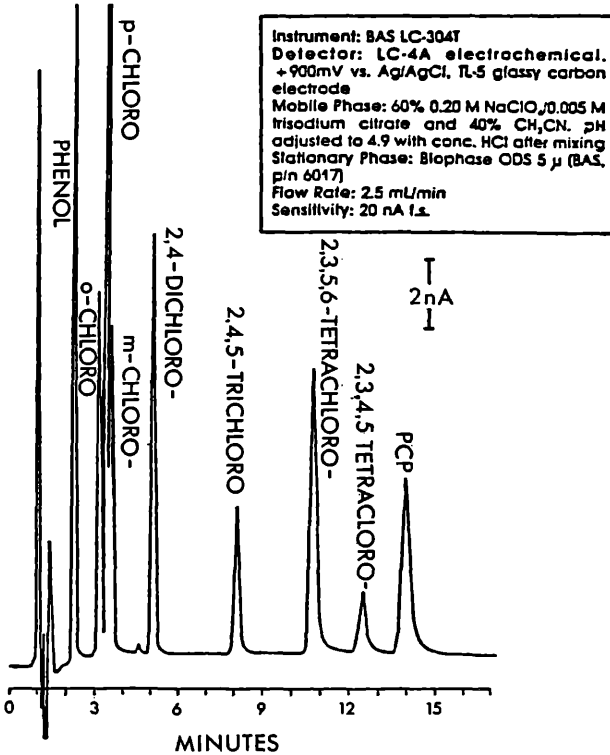
Bei der Spurenanalyse - es handelt sich meistens um eine solche bei der Bestimmung der Halogenverbindungen im Wasser - ist die Methode des Verfahrens mit internem Standard unerlässlich. Der interne Standard ist so zu wählen, daß er in der Wasserprobe selbst nicht vorkommt und er muß ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften aufweisen wie die zu

bestimmenden Substanzen. So können diverse Extraktions- und Einspritzverluste sicher kompensiert werden. Bei der Analyse der chlorierten Lösungsmittel und Haloforme kommt hierfür z.B. Trichlorbrommethan in Frage.

Schwieriger gestaltete sich bereits die Analyse von polaren halogenierten Verbindungen, wie der Chlorphenole. Sie sind zwar schon im Mikrogrammbereich organoleptisch wahrnehmbar, der Nachweis mittels der gängigen Phenolbestimmungsmethoden (p-Nitroanilin - DEV und Aminoantipyrin - US Standards) versagt aber im gewünschten Spurenbereich, da die vorgesehenen Farb-Kopplungsreaktionen durch die Chlorsubstitution behindert werden. Mittel der Wahl ist hier die hochauflösende Hochdruckchromatographie unter Verwendung von "reversed-phase" Säulen zur Anreicherung und Auftrennung. Bei den reversed-phase Materialien wird durch die chemische Bindung der funktionellen Gruppen an das Füllmaterial (Silicagel) eine wenig oder gar nicht polare stationäre Phase erreicht, die mit einem polaren Laufmittel kombiniert werden kann. Als Detektor kann hier der hochempfindliche elektrochemische Detektor eingesetzt werden. Im elektrochemischen Detektor strömt das Laufmittel über eine Elektrode fixen Potentials: unterscheidet sich dieses Potential von der Zersetzungsspannung der aufgetrennten Substanzen, findet ein Ladungsaustausch statt, die Elektrode ist also elektrophiler oder nukleophiler Reaktionspartner.

Die hochmolekularen Chlororganica, z.B. chlorierte Humine und Lignine, wie sie bei diversen Chlorungsprozessen, z.B. der Zellstoffbleiche mittels Chlor anfallen, entziehen sich der Einzelanalytik. Das einzige Mittel des Nachweises ist hier eine Gruppenbestimmung, die den DOCl-Wert (dissolved organic chlorine) ergibt.

Abb. 2: Nachweis von Chlorphenolen mittels Hochdruckchromatographie (Quelle Bioanalytical Systems Inc.)

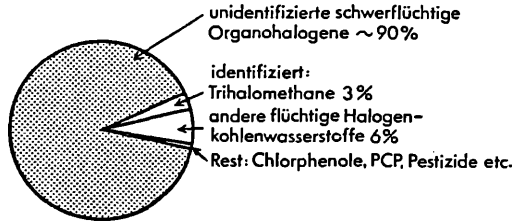


Der Wert des DOCl gibt die Konzentration des in allen gelösten organischen Verbindungen enthaltenen Chlors an. Die Analyse des DOCl umfaßt also neben dem, der Einzelanalyse zugänglichen Teil der Organohalogenverbindungen (Trihalomethane, Lösungsmittel, Chlorphenole, Pestizide) auch die unidentifizierbaren, schwerflüchtigen Organochlorverbin-

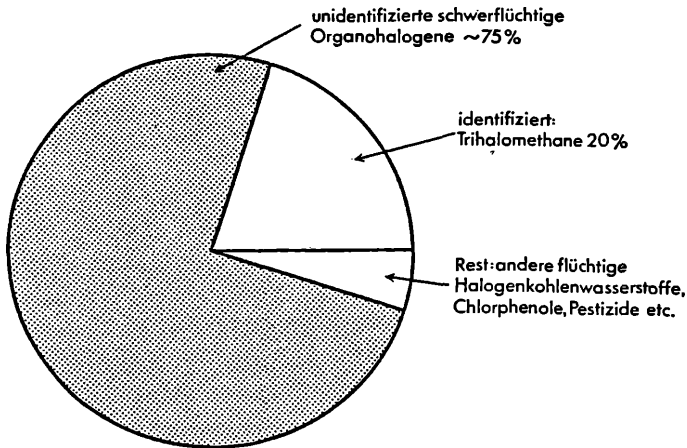
dungen des Wassers, z.B. die chlorhaltigen Lignine und Humine, die den Hauptbestandteil dieser Verbindungsklasse im Wasser ausmachen können.

Abb. 3: Durchschnittliche Verteilung von Organohalogenverbindungen in einem Wasser vor und nach Chlorung (Quelle OECD)

vor Chlorung: Totales organisches Chlor 10 bis 100 µg/l



nach Chlorung: Totales organisches Chlor 50 bis 500 µg/l



Vor der eigentlichen Analyse des DOCl müssen die zu bestimmenden Chlorverbindungen angereichert werden. Die Anreicherung kann mittels flüssig-flüssig Extraktion oder mittels Adsorption durchgeführt werden.

Bei der flüssig-flüssig Extraktion erhält man den sogenannten EOCl-(extractable organic chlorine) Wert, bei der Anreicherung mittels Adsorption (hier kommt meist granuliert Aktivkohle - GAC - zum Einsatz) wird der erhaltene DOCl-Wert auch als AOCl (adsorbierbares organisches Chlor) bezeichnet.

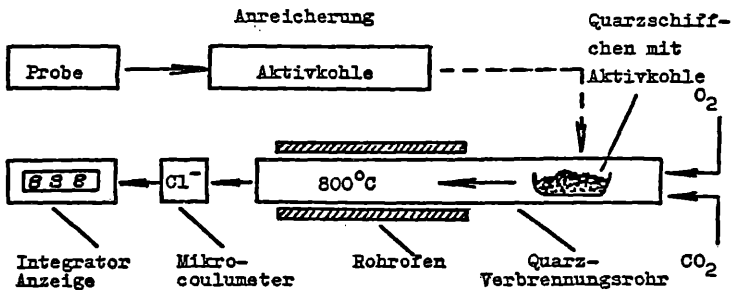
Die so erhaltenen Werte umfassen aber nicht absolut alle organischen Chlorverbindungen eines Wassers, da sich manche Stoffe infolge hoher Polarität oder schlechter Absorbierbarkeit der Anreicherung entziehen.

Die Anreicherung an Aktivkohle (AK), die sich praxisbezogen an das in der Wassertechnologie gebräuchliche Aufbereitungsverfahren der AK-Filtration anlehnt, kann in Rührgefäßen (batch-wise) oder in Säulen (Kontrollfilter) erfolgen. Vor der Bestimmung des an die AK adsorbierten organischen Chlors muß diese vom anorganischen Chlor - den Chloriden - befreit werden. Dies geschieht mittels Wäsche der AK mit einer wäßrigen Lösung von Nitrat, das infolge wesentlich höherer Affinität gegenüber der Aktivkohle das Chlorid verdrängt.

Die beladene AK wird im Pyrohydrolyseverfahren oxidativ bei ca. 900 °C im Sauerstoffstrom aufgeschlossen und das organische Chlor in Chlorwasserstoff übergeführt. Der entstandene Chlorwasserstoff wird mit dem Trägergas in eine Titrationszelle gespült, wo im Elektrolyten (70 % Essigsäure) durch die Anwesenheit von Silberionen AgCl ausfällt. Der dadurch entstandene Abfall der Silberionen-Konzentration wird von einer Sensor- und einer Referenzelektrode registriert und

solange von einer Silber-Generatorelektrode Silber abgeschieden, bis das Silberionen-Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die zur Abscheidung der Silberionen benötigte Menge an Coulomb wird elektronisch registriert und als μg Chlor ausgeworfen.

Abb.4: Schema einer Pyrohydrolyseapparatur zur DOCl -Bestimmung



3. Bedeutung und Bewertung der Analyse der Organohalogenverbindungen im Wasser

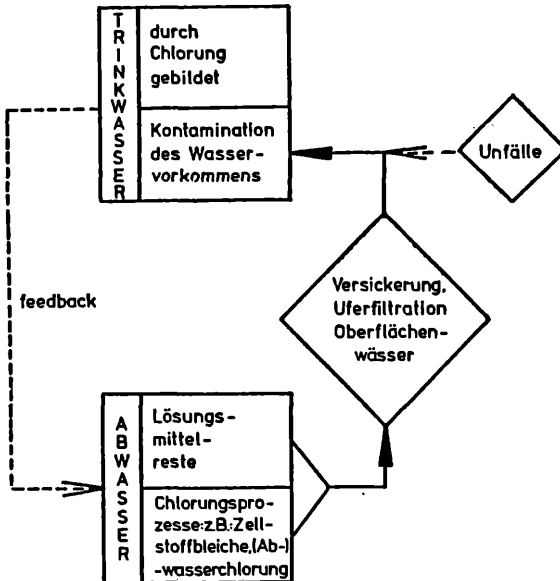
Das Auftreten von Organohalogenverbindungen in Wasser kann zwei Ursachen haben, die meist gemeinsam auftreten.

- a) Kontamination
- b) Chlorung von Wässern

Bei der Kontamination der Gewässer und Wasserressourcen spielen insbesondere die chlorierten Lösungsmittel eine bedeutende Rolle, die infolge ihrer massiven und weitverbreiteten Anwendung ein erhebliches Kontaminationspotential besitzen. Gelangen diese in Oberflächengewässer, so kommen sie im Zuge der Uferfiltration, die für diese

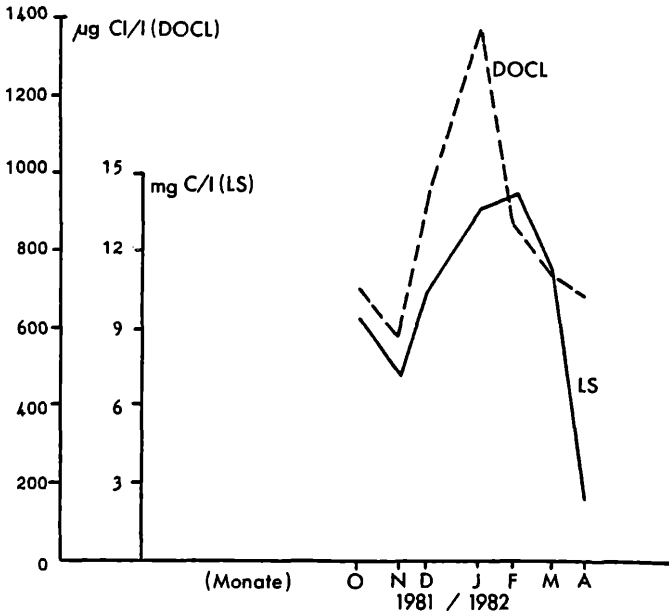
Stoffe praktisch keine Barriere darstellt, in die Brunnen und somit in das Trinkwasser. Versickerung chlorierter Lösungsmittel direkt in das Grundwasser bedingt kilometerlange Kontaminationsfahnen, die über Jahrzehnte beständig sind (kein Abbau, nur Verdünnung); als Beispiele hierfür seien nur die Kontaminationen im Wiener Becken, im Norden Wiens und in Salzburg genannt.

Abb. 5: Auftreten von Organohalogenverbindungen im Wasserkreislauf



Die hochmolekularen Chlorverbindungen, die infolge der Chloranwendung entstehen, werden hauptsächlich mit den Abwässern der Papierindustrie in die Gewässer emittiert. Die Belastung der Mur sei hierfür ein Beispiel.

Abb. 6: Belastung der Mur mit DOCl und Ligninsulfonsäuren



Als besonderes Qualitätskriterium zeichnen sich die Organochlorverbindungen deswegen aus, weil sie ein zweifelsfreier Indikator für die anthropogene Beeinflussung unserer Gewässer und Wasserressourcen sind. Ihr Vorkommen im Wasser kann die darin enthaltenen Organismen in hoher Konzentration schädigen, sie in ihrem Brauchwert (z.B. der Genießbarkeit) schmälern und die Nutzung der Wässer für den menschlichen Gebrauch zunichte machen. Wegen des möglichen cancerogenen Potentials verdienen chlorierte Lösungsmittel und Haloforme besondere Beachtung bei der Kontamination des Trinkwassers.

Anschrift des Verfassers: Mag.Rat Dipl.-Ing. Wolfgang BOLZER, Hygienisch-bakteriologische Untersuchungsanstalt, Feldgasse 9, 1080 W i e n

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1984

Band/Volume: [1984](#)

Autor(en)/Author(s): Bolzer W.

Artikel/Article: [Untersuchungen der Organohalogenverbindungen 93-104](#)