

Applikationsschrift · multi X 2500



Herausforderung

Der POX-Wert wird üblicherweise mit einem AOX-Analysator bestimmt, der für diese Zwecke adaptiert werden muss. Ein schneller Wechsel zwischen AOX- und POX-Analytik ist notwendig

Lösung

Der AOX-Analysator multi X 2500 kann schnell zur POX-Bestimmung umgerüstet werden. Das Gerät ist so für die Analytik organisch gebundener Halogene bestens geeignet.

Zielpublikum

Industrielle Wasser-/Abwasserlabore, industrielle Kläranlagen, Überwachungsbehörden, Auftragslabore

POX-Bestimmung in Wasserproben

Einleitung

Der Parameter POX dient der Bestimmung ausblasbarer organisch gebundener Halogene. Die Stoffgruppe umfasst vor allem leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, kurz LHKW. Diese sind als halogenierte C1 -und C2-Kohlenwasserstoffe definiert, wie z.B. Dichlormethan oder Vinylchlorid. Auch Freone (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, kurz FCKW) zählen zur Stoffklasse der LHKW. Der Einsatz von FCKW ist in vielen Anwendungsbereichen verboten, und die Anwendung weiterer LHKW ist streng reguliert. So werden unter besonderen Auflagen zur Emissionsbegrenzung viele LHKW in Reinigungs- und Extraktionsanlagen, in der Textilindustrie oder bei der Oberflächenbehandlung verschiedenster Materialien verwendet. LHKW dienen auch als Rohstoff für die Synthese weiterer Produkte, wie z.B. Vinylchlorid zur Herstellung von PVC. Trotz vielfältiger Gesetze, Verbote und Auflagen gelangen immer wieder leichtflüchtige Halogenverbindungen auf verschiedenen Wegen (z.B. unsachgemäßes Recycling von Altkühlschränken) in die Umwelt. Kontamination von Böden und Wasser ist die Folge.

Neben der Bestimmung einzelner Substanzen aus der Stoffgruppe der LHKW findet in der Praxis auch die sogenannte Summenparameteranalytik Anwendung. Der POX ist ein solcher Summenparameter und dient unter anderem der schnellen Abschätzung des Gefährdungspotentials als Ausgangspunkt für weiterführende Untersuchungen oder als Screening-Parameter. Der POX kann in der Regel mit Hilfe eines AOX-Analysators bestimmt werden, der in vielen Wasserlaboren vorhanden ist und zur Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene eingesetzt wird. Während das Verfahren für die AOX-Bestimmung weltweit in verschiedenen Standards beschrieben wird (z.B. DIN EN ISO 9562), ist die Bestimmung des POX häufig „nur“ als laborinternes Verfahren in Form einer Standardarbeitsanweisung (SOP) etabliert. Allen Bestimmungsmethoden liegt das Ausblasen/Ausstrippen der Wasserprobe mit einem Inertgas, meist Argon, zu Grunde. Hierzu wird die Wasserprobe in einer geeigneten Gaswaschflasche auf eine spezifische Temperatur erwärmt. Die ausgetriebenen LHKW werden

im gasförmigen Zustand in einen Ofen überführt, dort bei Temperaturen $\geq 900\text{ °C}$ im Sauerstoffstrom verbrannt und dabei zu Halogenwasserstoffen umgesetzt. Diese werden im Anschluss in einem Mikrocoulometer detektiert.

Eine POX-Analyse ist immer dann sinnvoll, wenn in der Wasserprobe viele leichtflüchtige halogenierte Substanzen vermutet werden, die möglicherweise bei

der AOX-Bestimmung nicht erfasst werden können. Die Ergebnisse beider Parameter gemeinsam (POX und AOX) erlauben in Summe eine bessere Abschätzung des Gefährdungspotentials der untersuchten Probe. Können beide Parameter mit Hilfe nur eines Analysators, ohne größere Umbauten oder Anpassungen vorzunehmen, bestimmt werden, bedeutet dies einen Vorteil für die Routineanalytik.

Material und Methoden

Die Bestimmung des POX wurde am AOX-Analysator multi X 2500 durchgeführt. Der Analysator wurde mit einem senkrecht angeordnetem Verbrennungsrohr aus Quarzglas betrieben. Die Detektion der gebildeten Halogenwasserstoff-Verbindungen erfolgte mikrocoulometrisch mit der sensitiven Messzelle. Die Proben wurden in einem handelsüblichen thermostatischen Wasserbad auf 60 °C temperiert.

Proben und Reagenzien

- Stammlösung (Dichlormethan in Reinstwasser) mit $22,2\text{ mg/l POX}$
- 3 Wasserproben: zwei Prozesswässer, ein behandeltes Abwasser

Probenvorbereitung

Die Probenahme sollte so erfolgen, das saubere Glasflaschen (500 ml Nennvolumen) randvoll befüllt und dicht verschlossen werden. Die Untersuchung auf den POX-Gehalt sollte zeitnah nach der Probenahme erfolgen. Eine weitere Probenvorbereitung ist in der Regel nicht notwendig. Liegen hohe Konzentrationen an LHKW in der Probe vor und/oder werden Substanzen vermutet, die explosive Gemische bilden, ist eine Probenverdünnung vor der Bestimmung angeraten. Die Herstellung der POX-Stammlösung sollte ebenfalls am Messtag erfolgen. Hierbei ist wie folgt vorzugehen: In einem 50 ml-Maßkolben werden etwa 30 ml Methanol vorgelegt. Mit Hilfe einer Mikroliterspritze werden 0,5 ml Dichlormethan dosiert und der Maßkolben wird im Anschluss bis zur Marke mit Methanol aufgefüllt. Danach werden etwa 490 ml Reinstwasser in einem Maßkolben mit dem Nennvolumen 500 ml vorgelegt und 1 ml der vorbereiteten methanolischen Dichlormethan-Lösung wird direkt unter die Wasseroberfläche dosiert. Im Anschluss wird der Kolben bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt.

Kalibrierung

Da die zur Detektion des POX verwendete Mikrocoulometrie ein absolutes Nachweisverfahren ist, kann auf eine Kalibrierung des Analysators verzichtet werden. Zur Kontrolle seiner Funktionsfähigkeit wird zum einen die coulometrische Messzelle mit einer $0,01\text{ mol/l HCl}$ -Lösung überprüft. Hierzu werden $50\text{ }\mu\text{l}$ dieser Lösung mittels einer Mikroliterspritze direkt in die Coulometerzelle injiziert. Dabei sollten $17,73\text{ }\mu\text{g} \pm 0,53\text{ }\mu\text{g}$ Chlorid vom System detektiert werden.

Mit Hilfe der POX-Stammlösung wird nun die Funktionstüchtigkeit des POX-Analysators als Gesamtsystem überprüft. Hierzu wird eine POX-Flasche nahezu komplett mit Reinstwasser befüllt und im Wasserbad platziert. Unmittelbar vor dem Beginn der Messung wird 1 ml der POX-Stammlösung unter die Wasseroberfläche injiziert und der POX-Aufsatz wird sofort auf die Flasche gesetzt. Die Wiederfindung sollte $22,2 \pm 2,22\text{ }\mu\text{g}$ Chlorid betragen. Am Thermostat wurden 60 °C eingestellt, um die Proben bei einer konstanten Temperatur im Wasserbad zu erwärmen. Das Wasserbad wurde rechts neben dem AOX-Analysator platziert.

Das Probevolumen betrug jeweils 150 ml, hierfür wurde eine volumenkalibrierte POX-Glasflasche randvoll befüllt.

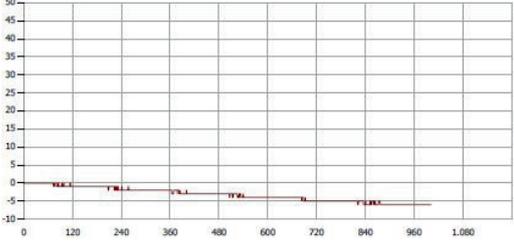
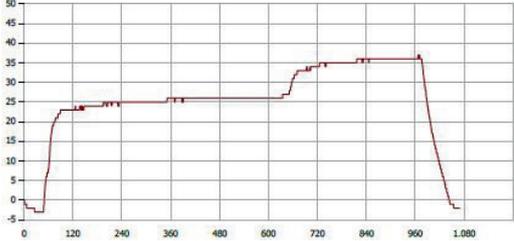
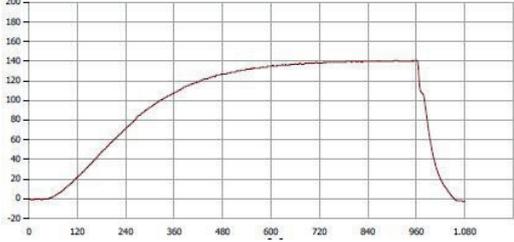
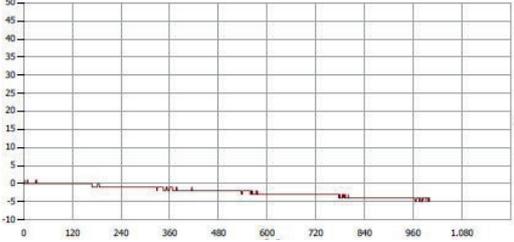
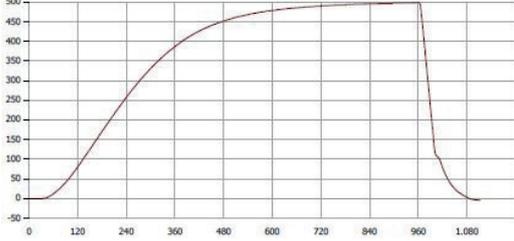
Tabelle 1: multi X 2500 Parameter für die POX-Bestimmung

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	950 °C
Titrationverzögerung	60 s
Ausblaszeit	900 s
Ausblasfluss (Ar)	250 ml/min
Benötigte Gase	Sauerstoff 99,995 %, Argon 99,996 %
Temperatur der Coulometerzelle	21 °C
Arbeitsbereich der sensitiven Coulometerzelle	$1\text{ }\mu\text{g}$ bis $100\text{ }\mu\text{g Cl}^-$

Ergebnisse und Diskussion

Vor der Bestimmung des POX-Gehalts der Wasserproben wurden Blindwertbestimmungen sowie Messungen mit der POX-Stammlösung durchgeführt. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen und die Messkurven sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der POX-Bestimmung

Probenbezeichnung	POX	Messkurve
Blindwert POX	0,00 $\mu\text{g Cl}$	
Prozesswasser 1	9,5 $\mu\text{g/l}$	
Prozesswasser 2	29,3 $\mu\text{g/l}$	
Abwasser, behandelt	0,00 $\mu\text{g/l}$	
POX-Stammlösung, (1 ml enthält 22,2 $\mu\text{g Cl}$)	20,7 $\mu\text{g Cl}$ (Wiederfindungsrate = 93%)	

Die Messkurven zeigen typische Verläufe ohne Auffälligkeiten und belegen, dass die Ausblasdauer mit 900 s ausreichend hoch gewählt wurde. Dies ist erkennbar am Erreichen eines Signal-Plateaus, welches nach etwa 12 bis 13 min in allen Proben erreicht wurde, und sich bis zum Ende der Ausblasdauer von 15 min nicht mehr signifikant verändert hat. Die Titration der in der coulometrischen Messzelle angesammelten Halogenid-Ionen schreitet schnell voran, gut sichtbar durch den schnellen Signalabfall am Ende der Messkurve, und ist, je nach POX-Gehalt, innerhalb von ein bis zwei Minuten beendet.

Zusammenfassung

Die POX-Messung ist einfach und schnell durchzuführen. Zu beachten ist, dass sowohl die Temperatur der Probe während des Ausblasvorgangs als auch der Ausblasfluss (Argon-Flussgeschwindigkeit) sowie die gewählte Dauer Einfluss auf das POX-Ergebnis haben.

Am senkrecht konfigurierten multi X 2500 lässt sich der Wechsel vom AOX- zum POX-Betrieb innerhalb weniger Minuten durchführen. Hierfür muss am Eingang des Verbrennungsrohres die Gasschleuse (ein Glas-Bauteil) ausgetauscht werden, was ohne Werkzeug selbst im heißen Ofenzustand vorgenommen werden kann. Praktische Steckverbindungen, sogenannte FAST-Verbinders, ermöglichen eine schnelle und sichere Einbindung der POX-Flasche, in der sich die zu analysierende Probe befindet, inklusive Aufsatz, in den Gasfluss. Über die multiWin Software kann eine POX-Methode geladen werden, die die dialoggeführte Messung der Proben gestattet. Der Analysator multi X 2500 zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität der Anwendungsmöglichkeiten (AOX, TOX, EOX, POX) und seinen Automatisierungsgrad aus.



Abbildung 1: multi X 2500 in vertikaler Gerätekonfiguration mit autoX 36 (Probengeber für AOX-Bestimmung)

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi X 2500	450-126.430	AOX/TOX, EOX, POX-Analysator
multiWin Software	450-011.803	Steuer- und Auswertesoftware
POX-Kit	450-889.620	Zubehör für die Bestimmung des Parameters POX
Thermostatisiertes Wasserbad	Laborfachhandel	Zur Temperierung der POX-Proben

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.
 Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.