

Chlor-Speziesanalytik für die Wasserdeseinfektion

Wirksamkeit und Abbau mit der Ionenanalyse im Blick

Zur Trinkwasserdeseinfektion sind thermische Verfahren, UV-Bestrahlung, Ozonierung und die Zugabe von Chlor und Chlordioxid in verschiedenen Formen zugelassen. Jedes dieser Deseinfektionsverfahren hat Vor- und Nachteile. So wurden bei der Chlorung von Trinkwasser neben dem schlechten Geschmack, dem üblen Geruch halogenierte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen [1], darunter das kanzerogene Trihalogenmethan. Bei Untersuchungen zur Ozonierung, die lange Zeit als perfekt angesehen wurde, wies man bei ungünstigen Bedingungen eine Oxidation von Bromid zum potentiell krebserregenden Bromat nach. Auch für die Aufbereitung mit Chloramin und Chlordioxid wurden Deseinfektionsbeiprodukte (DBPs) in veränderlichen Anteilen gefunden [2]. Zur Minimierung der DBPs und nicht erwünschter Reaktionen sowie zur Einhaltung der Grenzwerte ist eine Reaktionsführung unter optimalen Bedingungen wichtig. Für die Anwender der Deseinfektionsmittel sind neben der Wirksamkeit, die Haltbarkeit, Verwendbarkeit, Arbeitsschutz, Umwelt- und Materialverträglichkeit und ein kostengünstiger Einsatz von Interesse. Diese Faktoren sind beim Einsatz der Deseinfektionsverfahren zu berücksichtigen.



Prof. Dr. Rüdiger Feilcke,
Philipps-Universität Marburg



Prof. Dr. Andreas Seubert,
Philipps-Universität Marburg

Wasseraufbereitung mit Chlordioxid

Seit mehr als 40 Jahren wird das Chlordioxidverfahren in Deutschland zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Als Reagenzien zur Erzeugung von Chlordioxid werden Chlorgas, Salzsäure, Natriumperoxodisulfat und Natriumchlorit eingesetzt [3]. In diesen Untersuchungen wird Chlordioxid mittels eines Zweikomponenten-Verfahrens aus den DK-DOX-Eduktkomponenten Natriumperoxodisulfat und Natriumchlorit generiert und der Temperatureinfluss untersucht. Die entstehenden Chlorspezies unterscheiden sich sehr stark in ihrer Umweltverträglichkeit und damit in ihren Grenzwerten. So liegt der Grenzwert für Chlorit bei 0,2 mg/l und für Chlorat wird ein vorläufiger Richtwert von 0,7 mg/l [4] angegeben. Die Dosiermenge der Deseinfektionslösung darf zu keiner Überschreitung der Grenzwerte führen. Da das Deseinfektionsvermögen von Chlordioxid vom pH-Wert weitgehend unabhängig ist, erweitert sich sein Anwendungsspektrum im Gegensatz zu den Konkurrenzverfahren auch auf saure und alkalische Wässer. Jedoch sollte der pH Wert der Deseinfektionslösung aus Gründen der Materialverträglichkeit bei pH 7 liegen.

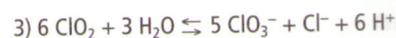
In wässriger Lösung zerfällt Chlordioxid gemäß Gleichung 1, diese Reaktion ist pH abhängig.



In schwach sauren Lösungen (pH > 2) reagiert die Eduktkomponente Chlorit gemäß Gleichung 2.



Konzentrierte Chlordioxidlösungen wiederum reagieren nach Gleichung 3.



Analytik

Die Entwicklung von Chlordioxid wurde in geschlossenen thermostatisierten Behältern durchgeführt. Für die Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen und der Dosiermenge werden die Geschwindigkeiten der Chlordioxidbildung, seiner Zersetzung und der Entstehung der Abbauprodukte bestimmt. Diese Bestimmungen können mit der üblichen Laborausstattung eines Wasserwerkes ausgeführt werden. Es wer-



Dipl.-Chem. Maik Bierschenk,
Philipps-Universität Marburg



Dr. Fritz Kücke,
Dr. Kücke GmbH, Hannover

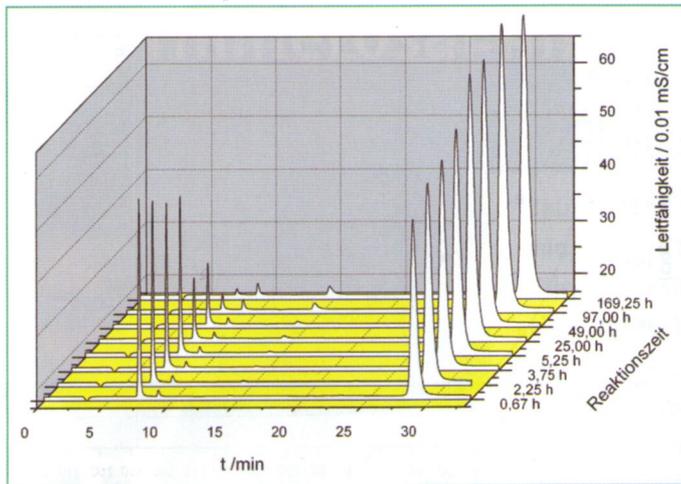


Abb. 1: IC-Übersichtschromatogramm der Analyten Chlorit (bei 7,4 min), Chlorid (bei 8,9 min), Chlorat (bei 14,3 min) und Sulfat (bei 29,0 min) nach Reaktionszeiten bei T=25 °C

den die Konzentrationen der Edukte Natriumchlorit und Natriumperoxodisulfat und ihrer Abbauprodukte Chlordioxid, Chlorid, Chlorat und Sulfat in kurzen Zeitabständen über einen Zeitraum von bis zu 540 Stunden bestimmt. Aus der Überwachung des pH-Wertes können Rückschlüsse auf die Materialverträglichkeit gewonnen werden.

Die Analytik gliedert sich in 4 Schritte:

Die Quantifizierung von Chlordioxid erfolgt mittels iodometrischer Titration nach EN 12671, mit einem Metrohm-Titrator 785 DMP Titrimo.

Die Abbauprodukte Chlorit, Chlorat, Chlorid und Sulfat wurden ionenchromatographisch in einem

Lauf binnen 35 min. quantifiziert. Abbildung 1 zeigt die Chromatogramme für eine zeitabhängige Messung. Dazu wurde eine Metrohm Compact IC mit Säulensuppression und Leitfähigkeitsdetektion unter folgenden Bedingungen verwendet: Trennsäule: Metrosep A Supp 5-250; Eluent: 3,2 mmol/l Na₂CO₃ und 1mmol/l NaHCO₃; Fluss: 0,7 ml/min.

Die Konzentration des Peroxodisulfats wurde mit einer zweiten parallel ausgeführten ionenchromatographischen Trennung ermittelt. Dabei wurde eine Metrohm Compact IC mit Leitfähigkeitsdetektion verwendet. Die Analysenparameter waren: Trennsäule: A Supp 5-150; Membransuppressor,

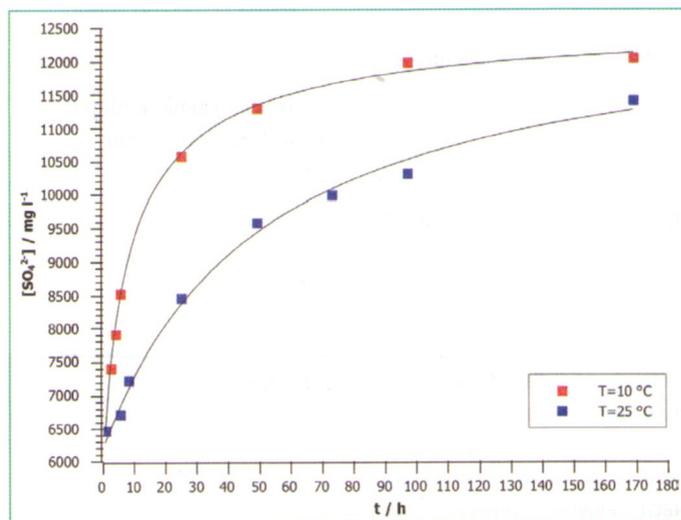
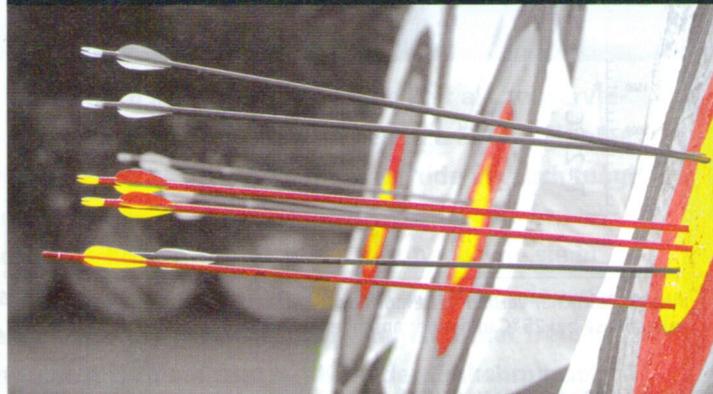


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Sulfat-Konzentration bei den Reaktionstemperaturen 10 °C und 25 °C

contrAA® Hit the Mark!



High-Resolution Continuum Source AAS
Intelligente AAS Technologie für den Markt von morgen



contrAA® 300
HR-CS AAS für die Flammen- und Hydrid-technik



contrAA® 700
HR-CS AAS für die Flammen-, Hydrid- und Graphitrohrtechnik

Beide Systeme vereinen intelligentes Design mit höchster Funktionalität und überzeugenden Leistungsmerkmalen:

- Nur eine Lichtquelle für alle Elemente
- Sequentielle Multielementanalytik standardmäßig
- Einzigartige simultane Untergrundkorrektur
- Hoher Probendurchsatz
- Schnellste Messbereitschaft
- Einfache Bedienbarkeit und Robustheit
- Neuer Informationsgehalt
- Verbesserte analytische Performance

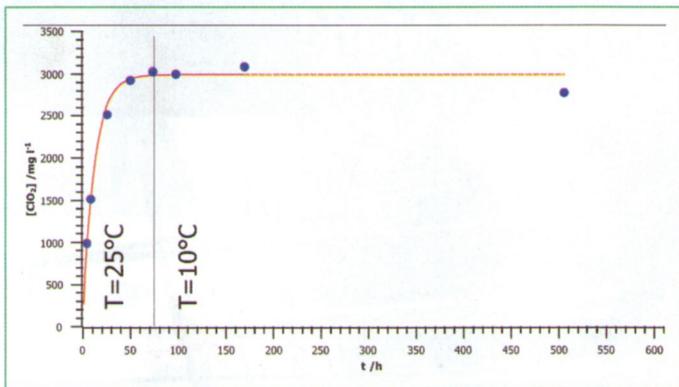


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Chlordioxid-Entwicklung mit einer Entwicklungsphase bei 25 °C und einer anschließenden Lagerung bei 10 °C

Eluent: 30 mmol/l NaOH; Fluss: 1,0 ml/min.

Der pH-Wert wurde mit einem Metrohm pH-Meter 744 ermittelt.

Ergebnis

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, nimmt die Chlorit-Konzentration ab, während die Konzentrationen von Chlorat, Chlorid und Sulfat im Laufe der Reaktion ansteigen. Man beobachtet weiterhin eine exponentielle Abnahme des Peroxodisulfats. Der zeitliche Verlauf der Konzentration des Sulfats, dem Abbauprodukt von Peroxodisulfat, ist in Abbildung 2 gezeigt. Die quantitative Verfolgung der Ionenkonzentrationen mit der Ionenchromatographie erfordert allerdings die Verwendung zweier Elutionssysteme, da Peroxodisulfat sehr viel stärker retardiert wird als die übrigen relevanten Anionen.

Chlordioxid als „aktives Reagenz“ wird aus dem Zweikomponenten-Gemisch DK-DOX in angemessener Zeit bis zu einer Maximalkonzentration bis ca. 3 g/l gebildet. Die Bildungsrate bis zur Maximalkonzentration und ihr Abbau lassen sich über die Temperatur beeinflussen. Unter Kühlung der aktivierten Reagenzlösungen ist die Chlordioxid-Maximalkonzentration über mehrere Tage stabil. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, ist bei Kühlung auf 10 °C die Chlordioxid-Konzentration über vier Tage haltbar, danach zersetzt sich das Chlordioxid langsam zu

seinen Abbauprodukten Chlorit, Chlorat und Chlorid.

Der pH-Wert liegt während des gesamten Reaktionsverlaufs bei pH 6,5-7, lediglich nach 45 Stunden (bei 25 °C) fällt er auf pH 4 ab. Bei 10 °C ist der pH-Wert bis zu 165 Stunden im Bereich von 6,5-7 stabil. Für typische Desinfektionsbehandlungen in einem Zeitraum von 1 bis 2 Monaten ist somit ausreichende pH-Wert-Stabilität gegeben. Die Chlordioxid-Bildungsrate aus Chlorit kann bequem über die Temperatur gesteuert und mittels Ionenanalyse verfolgt werden. Die Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Konzentrationen von Chlorit bei den Reaktortemperaturen 10 °C und 25 °C in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Ausblick

Die Ionenchromatographie bietet exzellente Voraussetzungen zur Kontrolle der Edukte und Produkte als Kontrollparameter zur temperaturgesteuerten Freisetzung von Chlordioxid aus den DK-DOX-Lösungen. Des Weiteren können mit Ihrer Hilfe die optimalen Betriebsbedingungen für eine automatisierte Herstellung von DK-DOX Chlordioxidlösungen ermittelt werden. Zur Einhaltung der gültigen Grenzwerte kann die Dosiermenge der Desinfektionslösung mittels der Analysenwerte exakt eingestellt werden.

Mittels der Ionenchromatographie werden die drei ionischen

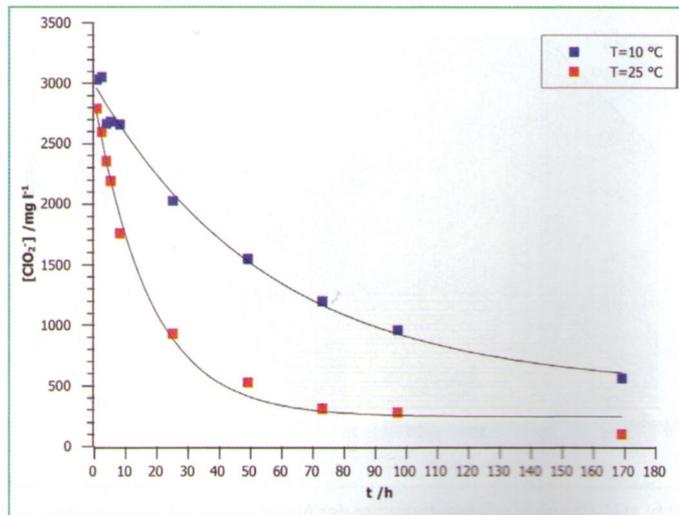


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der Chlorit-Konzentration bei den Reaktionstemperaturen 10 °C und 25 °C

Chlor-Spezies Chlorit, Chlorat und Chlorid sowie Sulfat binnen weniger Minuten getrennt und quantifiziert. Unter den gleichen Bedingungen ist eine Analyse des zu desinfizierenden Wassers auf die Ionen, die üblicherweise im Wasser vorkommen, möglich. Die Ionenchromatographie kann bei dieser Fragestellung gleich vierfach als Analysenmethode eingesetzt werden. Vor Beginn der Desinfektion zur Kontrolle des Trinkwassers, beim Mischen der Reagenzlösungen DK-DOX zum Einstellen der gewünschten Chlordioxid-Konzentration, während der Desinfektion zur Kontrolle der Einhaltung der Grenzwerte und nach der Desinfektion zur Analyse der Chlordioxid-Zersetzungsprodukte. Eine moderne Gerätekombination ermöglicht die Titration und Ionenchromatographie in einem Arbeitsschritt, wie z.B. TitrIC von Metrohm. Die beschriebene Methode stellt für Chlordioxid und die ionischen Analyten eine Konkurrenz zur DPD-Methode nach Palin [5] und zur potentiometrischen Messung nach Weil [6] dar. Die Methode nach Palin und die Messung nach Weil erfassen u.a. freies Chlor, welches die hier beschriebene Methode nicht erfassen kann. Nach eigenen Untersuchungen entsteht in den DK-DOX-Lösungen jedoch kein freies Chlor.

Literatur

- [1] Bellar T.A. und Lichtenberg J.J.: J. Am. Water Works Assoc. 66, 739-44 (1974)
- [2] Weinberg H.: Anal. Chem. 71, 801A-08A (1998)
- [3] Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren nach § 11 der Trinkwasserverordnung (2001), 10. Änderung, Dezember 2008
- [4] Weltgesundheitsorganisation (WHO), www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/chloritesumstat.pdf, Abgerufen am 26.1.2009
- [5] Palin T.A.: Vom Wasser 40, 151-163 (1973)
- [6] Weil D.: Z. Wasser-Abwasser-Forschung 13, 188-192 (1980)

Autoren:
Maik Bierschenk, Rüdiger Penzel, Fritz Küke und Andreas Seubert

► KONTAKT
Prof. Dr. Andreas Seubert
Fachbereich Chemie,
Analytische Chemie
Philipps-Universität Marburg
Marburg
seubert@staff.uni-marburg.de