



Direktverbindung GmbH

environmental.measurement

STAND JANUAR 2004

**ARBEITSVORSCHRIFT UND LABORANWEISUNG
FÜR DIE MESSUNG VON ÖL- IN WASSER,
SCHLAMM UND IM BODEN.
MESSUNG VON LUFT AUF ANFRAGE.**

**MIT HILFE DES OMS- SYSTEMS
TYP PW-2**



**TECHNISCHE FRAGEN BITTE AN UNSEREN
VERTRETER ODER AN**

OMS-SUPPORT@DVB-ENV.COM

**DAS GERÄT BRAUCHT EINE KALIBRIERUNG, DER 0-PUNKT UND DER ENTWERT
MUSS ANGEGEBEN WERDEN.**



Folgendes Zubehör sollten Sie als Grundausrüstung für die
Messungen bereit halten:

Zusammengefasst in unserem Optionspaket Nr. 1 A

Stückzahl	Bezeichnung	Art.-Nr.
2	Bechergläser, 25 ml	OMS-10001
1	Becherglas, 100 ml	OMS-10002
6	Reagenzgläser, 18 x 180 mm	OMS-10003
6	Korkstopfen, 16/19/22 mm	OMS-10004
1	Reagenzglasgestell für 12 Gläser	OMS-10005
1	Bürettenflasche, 1000 ml	OMS-10011
1	Kippautomat, 25 ml, NS 29/32	OMS-10010
1	Glasstopfen, NS 29/32	OMS-10011a
2	Messzylinder, hohe Form, 25 ml	OMS-10007
2	Messzylinder, hohe Form, 50 ml	OMS-10008
2	Messzylinder, hohe Form, 250 ml	OMS-10009
1	Kristallschale, 500 ml	OMS-10014
1	Messkolben, 100 ml, mit NS-PE-Stopfen 12/21	OMS-10006
1	Glasstopfen, NS 12/21	OMS-10006a
1	Mikroliterspritze, 25µl	OMS-10012
1	Squalan, ca. 2 ml	OMS-11002
1	Vinylhandschuhe (100 Stck./Pack.)	OMS-11001
1	Teflon filter (50 Stck./Pack.)	OMS-11101
1	Stahlpinzette, spitz, 18/8	OMS-10013
1	1,1,2-Trichlortrifluoroethan zur Spektroskopie 2,5 l/Fl.	OMS-

Weitere Informationen zum Gerät entnehmen Sie aus dem
Handbuch-Gerätevorschrift PW-2



INHALTSVERZEICHNIS DER ARBEITSVORSCHRIFT

Inbetriebnahme des PW-2	Seite 4
Vorbereitung zur Messung	Seite 4
Betriebstemperatur des PW-2	Seite 5
Abb. Infrarotspektrometer	Seite 5
Null-Kalibrierung des PW-2	Seite 6
Endwert-Kalibrierung des PW-2	Seite 8
Wahl des Messbereichs	Seite 11
Leicht extrahierbare Wasserproben	Seite 13
Schwer extrahierbare Wasserproben	Seite 15
Messungen von Schlammproben	Seite 17
Formel für Schlammproben	Seite 20
Berechnungsbeispiel für Schlammproben	Seite 21
Vorbereitung von Schlammproben	Seite 22
Messungen von Bodenproben	Seite 24
Formel für Bodenproben	Seite 26
Benutzung der Chromatographiesäule	Seite 29
Recycling des Lösungsmittels	Seite 30



INBETRIEBNAHME PW-2

Achten Sie beim Auspacken des Gerätes auf Sonderverpackungen innerhalb des Gerätes. Öffnen Sie den Seitendeckel an der CAMLOC- Verschraubung. Entfernen Sie die Stützverpackungen und entnehmen Zubehörteile.

Stecken Sie grundsätzlich die Stromverbindung (Anschlusskabel) zuerst in das Gerät und dann in die Steckdose.

Vorbereitung zur Messung

Machen Sie jetzt eine Vorprobe von dem Abwasser, welches Sie messen wollen. Nehmen Sie dazu eines Ihrer Reagenzgläser, 18 x 180 mm (OMS-10003) Füllen Sie ca. ein Drittel Lösemittel und zwei Drittel Probenwasser ein. Jetzt Schütteln Sie das Reagenzglas kräftig. Danach stellen Sie das Reagenzglas in das Reagenzglasgestell (OMS-10005) Jetzt beobachten Sie, wie schnell sich das Lösemittel vom Abwasser trennt.

Bei sehr schneller Trennung, ca. 2-3 sec. Haben Sie ein leicht verunreinigtes Abwasser, aber der reine Öl-Gehalt kann hoch sein, um ihn vollständig zu erfassen, stellen Sie eine hohe Extraktionszeit ein (ca. ab 4 Minuten oder noch höher, Erfahrungswerte)

Bei Trennung, über. 2-3 sec.(ca. bis 8 sec.) Haben Sie ein, auch z.B mit Tensiden (Waschmittel) (CH-) verunreinigtes Abwasser, dennoch kann der Öl-Gehalt hoch sein, um ihn vollständig zu erfassen, stellen Sie eine Extraktionszeit ca. bis 4 Minuten ein, Erfahrungswerte)

Bedenken Sie: Je höher die Zeit der Trennung des Lösemittels vom Wasser ist, desto niedriger sollte die Extraktionszeit sein.

Sollte sich das Abwasser nicht mehr vom Lösemittel trennen (sieht aus wie Fisch/Frischeier), dann beachten Sie die Vorschrift schwer Extrahierbare Abwässer auf Seite 15.



Betriebstemperatur PW-2

Wählen Sie zunächst die Extraktionszeit und schalten das Gerät ein.

Das Gerät wählt jetzt die geringste Warmlaufzeit und Anpassung an die Umgebungstemperatur selber.

Für einen Tageseinsatz, Wocheneinsatz im Labor empfehlen wir Ihnen, dem Gerät, eine Vorlaufzeit von min. 30 Minuten zu gewähren, bevor der Null-Punkt kalibriert wird.

Bei Betriebszeiten unter 3 Stunden ist die Vorlaufzeit nicht erforderlich !

Beispiel: Feldeinsatz.

Fehler:

Das PW-2 fordert, obwohl es schon zwei oder mehr Stunden im Einsatz ist eine Kalibrierung an, im Display erscheint cal.

Ursache:

Das Gerät kann die erforderliche Temperatur, die für den Infrarotstrahler und die optimale Auswertung der Ergebnisse notwendig ist, nicht gewährleisten.

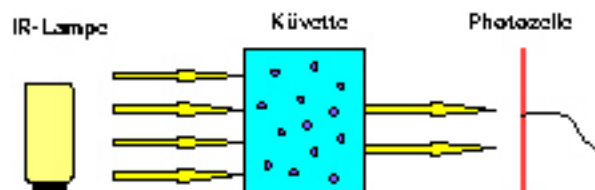
Da es keine Erhöhung der Messwertfehler zulassen darf, fordert es eine neue Kalibrierung an, gemeint ist die Null- Kalibrierung. Die Endwert Kalibrierung ist stabiler, je nach Situation sollte diese jedoch geprüft werden.

Fehlerbehebung:

Für einen Tageseinsatz, Wocheneinsatz im Labor empfehlen wir, das Gerät, nach eigener Anforderung zur Kalibrierung, noch weitere 30 Minuten laufen zu lassen bevor der Null-Punkt kalibriert wird.

Das Prinzip des Infrarotspektrometers:

Infrarotspektrometer





Kalibrierung PW- 2

Die Aufgabe ist zunächst den Gesamtkohlenwasserstoff in der Probe zu finden.

Dafür haben wir unsere Geräte auf folgende Wellenlänge eingestellt:

CH - Bande 3030 cm^{-1} bzw. $3,30\text{ }\mu\text{m}$

Die Aromatengruppen (CH-), die ein sehr schwaches Absorptionsverhalten besitzen, werden zum Teil miterfasst.

CH₂ - Bande 2924 cm^{-1} bzw. $3,42\text{ }\mu\text{m}$

CH₃ - Bande 2958 cm^{-1} bzw. $3,38\text{ }\mu\text{m}$

Innerhalb der angegebenen Wellenlängen sind die Geräte nicht festgelegt, daher haben wir viele Möglichkeiten auch spezielle Öle zu finden oder durch die Kalibrierung entsprechende Wellenlängen auszuwählen.

Es muss daher in der Kalibrierung ein Null-Punkt und ein Endwert angegeben werden um die gesuchten Kohlenwasserstoffe vollständig in der Probe zu finden.

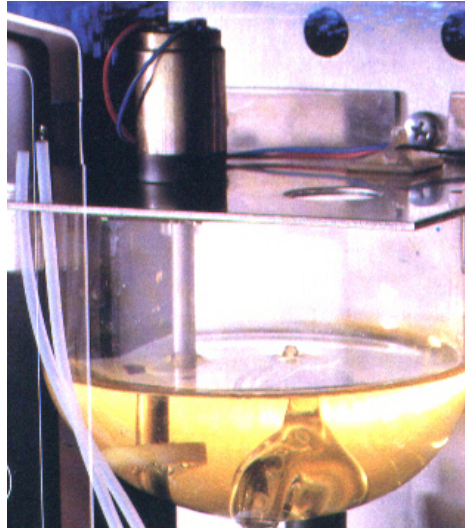
Nullpunktkalibrierung

Eine Nullpunktkalibrierung erfolgt immer direkt nach dem Einschalten. Das Gerät fordert "CAL" an.

Bevor die Nullpunktkalibrierung durchgeführt wird, sollte darauf geachtet werden, dass das Gerät im Laborbetrieb, Tages und Wocheneinsatz, ca. 30 Min. warm läuft. Ansonsten fordert das Gerät evtl. im Laufe des Tages eine neue Nullpunktkalibrierung an.



Durchführung:



1. Über den Einfülltrichter werden in das Extraktorglas folgende Flüssigkeitsvolumina gegeben:

25 ml reines 1,1,2-Trichlortrifluorethan

Nutzung der Bürettenflasche, 1000 ml (OMS-10011)

und Kippautomat, 25 ml, NS 29/32 (OMS-10010)

250 ml sauberes, ölfreies Wasser (Trinkwasser)

Nutzung der Messzylinder, hohe Form, 250 ml (OMS-10009)

2. Einfülltrichter mit Deckel verschließen und die Taste "Null-CAL" betätigen.

Das Gerät öffnet Ventile und spült alle Verbindungen wie Schläuche, damit ein wirklicher Null-Punkt gesetzt wird.

3. Die Messung im Gerät läuft automatisch ab. Im Display erscheint die Anzeige 0 und die "Auto Start" Taste leuchtet auf.

Im Allgemeinen gilt, immer die Taste leuchtet, die als nächstes bedient werden sollte.



Entwertkalibrierung

Zunächst sind folgende Vorbereitungen erforderlich:

Erstellen von Standardlösungen

Es werden benötigt: 1 Mikroliterspritze für 25 µl
(OMS-10012)

1 Messkolben mit Glasstopfen für 100 ml
(OMS-10006)

Squalan 25 µl
(OMS-11002)

1,1,2-Trichlortrifluorethan 100 ml

1. In der Mikroliterspritze werden 25 µl Squalan aufgezogen, die Nadel der Spritze ist anschließend abzuwischen.
2. Das aufgezogene Squalan wird in den 100 ml Messkolben gegeben. Den letzten Tropfen an der Nadelspitze an der Innenwand des Kolbenhalses abstreifen.
3. Der Messkolben wird bis zum Eichstrich mit Lösemittel aufgefüllt.
4. Den Messkolben mit einem Glasstopfen verschließen und gut durchschütteln (dabei mehrmals auf den Kopf drehen).



Kalibrierung auf mg/l

Die so angesetzte Lösung entspricht unter Berücksichtigung der Dichte von Squalan (Dichte = 0,81 kg/l) einer Standardkonzentration von 203 mg/l (siehe Ausrechnungsbeispiel Kalibrierlösung Seite 10).

Kalibrierung auf ppm (parts per million)

Die so angesetzte Lösung entspricht einer Standardkonzentration von 250 µl/l (= 250 ppm). Bei der Kalibrierung auf ppm ist es sinnvoller, einen Standard auf 200 ppm anzusetzen (= 20 µl Eichöl auf 100 ml Lösemittel), da der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration bei Konzentrationen über 200 mg/l in eine nichtlineare Beziehung übergeht.

Kalibrierhinweis:

Außer Squalan können auch andere Einzelkohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische zur Kalibrierung (Erstellung der Standardlösung) verwendet werden.

Mit Bezug auf das Mess- Detektions - und Berechnungsprinzip (Lambert-Beer-Gesetz) ist der erhaltene Messwert umso genauer, umso ähnlicher der vermessene Kohlenwasserstoff (oder das Kohlenwasser- Stoffgemisch) dem Kalibrieröl ist (d. h. je ähnlicher sich die Gruppenextinktionskoeffizienten von zu vermessenden Kohlenwasserstoff und Kalibrierkohlenwasserstoff sind).

HINWEIS:

Es ist auch möglich, einen Standard von z. B.: 100 mg/l anzusetzen und das Gerät auf diesen zu eichen.

In diesem Falle sind Verdünnungsreihen zu empfehlen, weil das Ansetzen mit der Mikroliterspritze bei kleineren Standards zu ungenau wird.



Ausrechnungsbeispiel Kalibrierlösung

Dichte von Squalan: 0,81 kg/l

0,81 kg entsprechen einem Volumen von 1 Liter

810 g entsprechen einem Volumen von 1000 ml

20,25 g entsprechen einem Volumen von 25 ml

202,5 mg entsprechen einem Volumen von 250 µl

20,25 mg entsprechen einem Volumen von 25 µl

Das heißt:

25 µl Squalan gelöst in 1 Liter Flüssigkeit entspricht einer Konzentration von 20,25 mg/l, woraus sich ergibt, dass 25 µl Squalan gelöst in 100 ml der Flüssigkeit einer Konzentration von 202,5 mg/l entspricht.

Wie oft muss ich eine Endwertkalibrierung durchführen.

je nach Bedienung (leicht oder stark verschmutzte Proben) unterschiedlich (täglich bis monatlich) --> Erfahrungswert!

bei Gebrauch von Lösemittel aus einer anderen Charge (Flasche, Faß etc.) oder Verwendung eines anderen Lösemittels.

Im Allgemeinen ca. alle 6 Wochen.



Wahl des Messbereiches

Der Messbereich wird durch die Zusammensetzung
Abwasser (Probe) und Lösemittel bestimmt.
Mit dem Schalter Messbereich kann eine Kommastelle zugefügt werden.

1. Großer Meßbereich: 0 - 200 mg/l
2. Kleiner Meßbereich: 0 - 20 mg/l

1. Großer Meßbereich

Im Falle des Verhältnisses Lösemittel/Probe 1:1 ist der große Meßbereich zu wählen.

Lösemittel: 25 ml
Probe: 25 ml (Abwasser)
Trinkwasser: 225 ml wird nur aufgefüllt, damit der Verdünnungsgrad
und der statische Druck gewährleistet ist.

Ergebnis: mg/l

Beispiel:

Es werden 25 ml Lösemittel in das Gerät gegossen, danach wird 25 ml des zu messenden Abwassers zugeführt, jetzt werden, um das Gesamtvolumen von immer 275 ml zu erreichen, weitere 225 ml an unbelastetem Wasser (Trinkwasser) zugeführt. Diese Zusammenstellung ist als Grundlage das Mischverhältnis 1:1, daher der normale (große) Messbereich.
Das Messergebnis ist 10 mg/l

Eine mit 10 mg/l KW belastete Abwasserprobe wird im Verhältnis 1:1 extrahiert, Ergebnis: 10 mg/l



Das bedeutet, dass das Gerät 25 ml an Probe benötigt um exakt die Kohlenwasserstoffe (Öle) in der Probe zu ermitteln und auf einen Liter hochrechnet.

In dem Fall wo sicher ist, dass nur ein sehr geringer Anteil an Öl vorhanden ist, besteht die Möglichkeit „ hinter dem Komma“ zu messen.
Oder wenn nach einer Messung von (im großen Messbereich)
Z.B 15 mg/l noch genauer gemessen werden soll.

Es ist ganz einfach:

Statt 25 ml Probe wird 250 ml Probe in den Extraktor, mit 25 ml Lösemittel gegossen. Hier muss der Schalter Messbereich (kleiner Messbereich) gedrückt werden, da das Verhältnis jetzt 1: 10 ist.

Jetzt könnte das Ergebnis zwischen 14,6 mg/l bis 15,4 mg/l sein.
Im Normalen großen Messbereich wird ab 0,5 aufgerundet, bzw. bei 0,4 abgerundet.

Im kleinen Messbereich wird genau mit Kommazahl ermittelt.

Fehler beim Messen, nach dem Kalibrieren:

Beispiel:

Bei einer Probenmessung erscheint anstelle eines Messwertes "CAL" im Display.

Ursache:

1. Nullpunktkalibrierung wurde im kalten Zustand des Gerätes durchgeführt (Warmlaufzeit < 30 Min.).
2. Probe befindet sich im Negativbereich (< 0) d. h.: Die infrarotspektroskopische Absorption ist geringer als die der vorhergehenden Nullpunktkalibrierung --> Messwert geringer als 0 = Anzeige im Display: "CAL".
3. Es wurde mit einem anderen Lösemittel (aus einer anderen Flasche) kalibriert, und das neue Lösemittel besitzt einen höheren Reinheitsgrad als das vorherig genutzte.
4. Der Reinheitsgrad des verwendeten Lösemittels wurde durch Aluminiumoxid erhöht.



Beispiel zu Punkt 3:

Das Gerät wurde nullpunktkalibriert. Danach wurde die Probe (Ölgehalt: 0 mg/l) extern extrahiert und über Aluminiumoxid gegeben. Nach der Messung fordert das Gerät "CAL" an, weil das Lösemittel durch das Aluminiumoxid aufbereitet wurde, d. h. infrarotaktive Restkonzentrationen wurden entfernt.

Leicht Extrahierbare Wasserproben

Die Vorprobenprüfung hat ergeben, dass eine Phasentrennung eintritt. Das bedeutet, Lösemittel und Wasser trennen sich einigermaßen gut oder eindeutig.

Das Abwasser kann dann ohne weitere Probenvorbereitung direkt im Gerät gemessen werden.

Weitere Voraussetzung:

Probe schäumt nicht beim Schütteln und
der Feststoffgehalt ist < 20 mg/l und
es gibt keine sichtbaren Öl- und Fett- Bestandteile
und es sinken keine Feststoffe in die Lösemittelphase ab.

1. Deckel vom Einfülltrichter nehmen.
2. Über den Einfülltrichter in den Extraktor geben:

Beim Verhältnis Lösemittel/Wasser 1:10 Meßbereich 0 - 20 mg/l	Beim Verhältnis Lösemittel/Wasser 1:1 Meßbereich 0 - 200 mg/l
25 ml Lösemittel 250 ml Probenwasser	25 ml Lösemittel 25 ml Probenwasser 225 ml Trinkwasser



HINWEIS:

Es muss sich zur korrekten Durchführung von 3 Spülungen und einer Messung bei Messvorgängen auf jedes Mal ein Gesamtflüssigkeitsvolumen von 275 ml (zur Erzeugung des notwendigen hydrostatischen Druckes) im Extraktorglas befinden.

Darauf achten, daß immer zuerst das Lösemittel, danach das Wasser eingefüllt wird.

stellen Sie eine Extraktionszeit von 4 Minuten ein, (Erfahrungswerte)

6. Deckel auf Einfülltrichter legen.
Taste "Auto-Start" drücken. Das Messprogramm läuft jetzt automatisch ab:

- Extraktion
- Absetzvorgang
- 3 Spülvorgänge
- Messung

7. Im Display erscheint der Messwert in mg/l.

- Extraktor und Messküvette werden automatisch separat entleert, um eine getrennte Sammlung von Ölbelastetem Lösemittel und extrahiertem Probenwasser zu ermöglichen.

8. Erneutes Aufleuchten der Taste "Auto Start":
Das Gerät ist zur nächsten Messung bereit.



Schwer Extrahierbare Wasserproben

Die Vorprobe hat ergeben, dass keine Phasentrennung eintritt. Das heißt, Lösemittel und Wasser trennen sich nicht deutlich genug oder gar nicht, es liegt also eine Emulsion vor.

Das Abwasser muss vorbehandelt werden:

Beispiele:

Probe schäumt beim Schütteln oder/und
der Feststoffgehalt ist > 20 mg/l oder/und
es existiert ein sichtbarer Ölfilm oder/und
es sinken Feststoffe in die Lösemittel-
phase ab oder/und

es befinden sich Nichtkohlenwasserstoffe
in der Probe.

1. die Extraktionszeit auf 0 Min. stellen.
2. Die Probe wird extern in einem Scheidetrichter extrahiert. 50 - 1000 ml Abwasserprobe in einen Scheidetrichter geben. Es ist darauf zu achten, daß die Probe homogen ist, ansonsten ist zu empfehlen, die Abwasserprobe direkt in der Probenflasche zu extrahieren. Danach das Gemisch in einen Scheidetrichter überführen und die Phasentrennung abwarten. Jetzt nach Punkt 8 weiterarbeiten.

homogen: gleichmäßig verteilte Schmutzstoffe.
z. B.: Öle sind gleichmäßig in der Probe verteilt.



3. Für die Emulsionsbrechung wird Magnesiumsulfat Heptahydrat zur Abwasserprobe gegeben.
(Auf ca. 500 ml Probe ca. 100 g Magnesiumsulfat Heptahydrat geben).
4. Das Gemisch mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 bis 1 ansäuern.
5. 50 bis 100 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan zum Gemisch in den Scheidetrichter geben.

Das Probe- und das Lösemittelvolumen kann je nach Bedarf geändert werden (Mengen notieren).

6. Probe maschinell oder von Hand 4 Min. schütteln.

HINWEIS:

Durch das Lösemittel baut sich ein Dampfdruck im Scheidetrichter auf. Deshalb ist darauf zu achten, den Scheidetrichter regelmäßig zu entlüften. Hierbei sollte gleichzeitig auf die Verdunstung geachtet werden --> kann zu Messungenauigkeiten führen.

Messungenauigkeiten können verhindert werden, indem entsprechend den Volumina von Probenwasser und Lösemittel ein Scheidetrichter gewählt wird, bei dem nach dem Einfüllen der Flüssigkeiten ein möglichst kleines Gasvolumen übrig bleibt. Eine weitere Maßnahme ist die Behandlung der vorher zur Endwertkalibrierung benutzten Standardlösung nach demselben Schema.

7. Scheidetrichter in einen Stativring stellen, Phasentrennung abwarten.
Zwischenzeitlich kann die Chromatographiesäule vorbereitet werden:
 - Chromatographiesäule am Stativ befestigen
 - 50 oder 100 ml Messkolben unter die Säule stellen.
 - Auf die Fritte der Chromatographiesäule wird mit Hilfe eines Pulvertrichters 8 g Aluminiumoxid 90 aktiv (6 gehäufte Apothekerlöffel) gegeben.



8. Die Lösemittelphase wird über Natriumsulfat wasserfrei abgelassen. Dazu einen Glastrichter in einen Erlenmeyerkolben stellen und mit einem Faltenfilter auslegen, ca. 10 g Natriumsulfat wasserfrei auf den Filter geben. Lösemittel aus dem Scheidetrichter über das Natriumsulfat wasserfrei in den Erlenmeyerkolben ablassen.

Von dem erhaltenen Extrakt 25 ml in den Einfülltrichter des Messgerätes geben. 250 ml Trinkwasser zur Auffüllung auf das gesamt benötigte Flüssigkeitsvolumen von 275 ml (notwendiger Druck) auf das Lösemittel geben. Trichter mit Deckel verschließen. Taste "Auto Start" betätigen. Messung im Gerät läuft automatisch ab. Im Display erscheint nach 3 Spülvorgängen der Messwert in mg/l.

Das Messergebnis wird entsprechend in die gleiche Formel wie zur Berechnung des Kohlenwasserstoffgehaltes von Schlammproben eingesetzt.

Der angezeigte Messwert kann so übernommen werden, wenn im großen Messbereich

0 -200 mg/l im Mengenverhältnis 1:1 (Lösemittel zu Probenwasser) extrahiert wurde.

Im kleinen Messbereich 0 - 20 mg/l muss im Verhältnis 1:10 extrahiert worden sein.

Bemerkung:

Bei stark belasteten Abwasserproben kann im Vorfeld schon eine Verdünnung erreicht werden, indem man bei der Probenvorbereitung eine höhere Lösemittelmenge und eine geringere Abwassermenge wählt.

Messung von Schlammproben

HINWEIS:

Die Beschaffenheit von Schlammproben kann von sehr wässriger (ähnlich Abwasserproben) bis hin zu sehr fester (ähnlich Bodenproben) Konsistenz variieren.

Je nach Konsistenz der Probe sollte entweder die Arbeitsvorschrift für schwer extrahierbare Abwasserproben oder die Vorschrift für Bodenproben befolgt werden.



Schlammprobenvorbereitung

(Konsistenz wie schwer extrahierbare Abwasserproben:

Extraktionszeit auf 0 Min. stellen.

Messbereich: 0 - 200 mg/l

1. Eine bestimmte Menge Schlammprobe in einem Messzylinder abmessen und in einen Scheidetrichter oder Erlenmeyerkolben einfüllen, Menge notieren. (Volumen der Schlammprobe = VS)
2. Eine definierte Menge Lösemittel zur Schlammprobe geben (mind. jedoch 50 ml), Menge notieren = V1.

HINWEIS:

Wenn die Schlammprobe in dem Messzylinder abgemessen wurde, ist zu empfehlen, das Lösemittel, welches zugefügt werden soll, in demselben Meßzylinder abzumessen, um evtl. Rückstände der Schlammprobe mitzuspülen.

3. Die Schlammprobe mit dem Lösemittel maschinell oder mit Hand 4 Min. schütteln.
4. Scheidetrichter am Stativ befestigen und Phasentrennung beobachten. Wenn die Probe in einem Erlenmeyerkolben extrahiert wurde, das Gemisch in einen Scheidetrichter überführen und die Phasentrennung beobachten.

Sollte sich die Lösemittelphase nicht eindeutig trennen, wird diese mitsamt den Feststoffanteilen über einen Faltenfilter in ein Zentrifugenglas gegeben und zentrifugiert.

Der so gewonnene Extrakt, der u. U. noch stark wasserhaltig ist, muß durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet werden. Hierfür werden einige Apothekerlöffel

Natriumsulfat wasserfrei zum Extrakt gegeben, die Probe leicht schwenken. Danach das Natriumsulfat von der Lösemittelphase mit einem Faltenfilter abfiltrieren.



Zwischenzeitlich kann die Chromatographiesäule vorbereitet werden.
Chromatographiesäule am Stativ befestigen

- 50 oder 100 ml Messkolben unter die Säule stellen
- Auf die Fritte der Chromatographiesäule wird mit Hilfe eines Pulvertrichters 8 g Aluminiumoxid 90 aktiv (6 gehäufte Apothekerlöffel) gegeben.

5. Die Lösemittelphase wird über Natriumsulfat wasserfrei abgelassen. Dazu einen Glastrichter in einen Erlenmeyerkolben stellen und mit einem Faltenfilter auslegen, ca. 10 g Natriumsulfat wasserfrei auf den Filter geben. Lösemittel aus dem Scheidetrichter über das Natriumsulfat wasserfrei in den Erlenmeyerkolben ablassen.

6. Dann den getrockneten Extrakt mit Hilfe eines Glastrichters in die vorbereitete Chromatographiesäule füllen und diese mit Bogenstück und Klemme verschließen. Das Lösemittel durchläuft die Chromatographiesäule und wird im Messkolben aufgefangen.

7. Soll auf die Abtrennung der polaren Substanzen (Chromatographiesäule) verzichtet werden, kann nach Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat die Probe vermessen werden.

8. Der Extrakt kann jetzt unverdünnt oder verdünnt (mit Lösemittel) im PW-2 gemessen werden.

Von dem erhaltenen Extrakt 25 ml in den Einfülltrichter des Messgerätes geben. 250 ml Trinkwasser zur Auffüllung auf das gesamt benötigte Flüssigkeitsvolumen von 275 ml (notwendiger Druck) auf das Lösemittel geben. Trichter mit Deckel verschließen. Taste "Auto Start" betätigen. Messung im Gerät läuft automatisch ab. Im Display erscheint nach 3 Spülvorgängen der Messwert in mg/l.



HINWEIS:

Bei einer Verdünnung ist darauf zu achten, daß der Lösemittelextrakt ausreichend durchmischt wird.

9. Die Volumina zur Erzielung der gewünschten Verdünnung werden im Protokollblatt notiert.

10. Im Display erscheint das Meßergebnis in mg/l, das in die folgende Formel einzusetzen ist.

FORMEL 1:

Formel für Schlammproben

$$\frac{A \times V1 \times V3}{VS \times V2} = \text{mg KW/l Schlammprobe}$$

A = Anzeigewert

V1 = Volumen des Lösemittels in ml, welches zur Extraktion eingesetzt wird

V2 = Volumen des Lösemittels in ml, welches zur Verdünnung von V1 entnommen wird

V3 = Volumen des Lösemittels in ml, auf welches V2 aufgefüllt wird

VS = Volumen der Schlammprobe



Berechnungsbeispiele für Schlammproben

1. Beispiel: Lösemittel verdünnt

Es wurden 500 ml Schlammprobe mit 50 ml Lösemittel extrahiert. Von diesem Lösemittelextrakt wurde 1 ml auf einen 100 ml Meßkolben verdünnt und im PW-2/OMS-1 gemessen. Die Anzeige ergab 125 mg/l.

$$A = 125$$

$$V1 = 50$$

$$V2 = 1 \quad \frac{125 \times 50 \times 100}{500 \times 1} = 1250 \text{ mg/l}$$

$$V3 = 100$$

$$VS = 500$$

2. Beispiel: Lösemittel unverdünnt

Es wurden 5 ml Schlammprobe mit 200 ml Lösemittel extrahiert und dieser Extrakt unverdünnt im PW-2/OMS-1 gemessen. Die Anzeige ergab 23 mg/l.

$$A = 23$$

$$V1 = 200$$

$$V2 = 1 \quad \frac{23 \times 200 \times 1}{5 \times 1} = 920 \text{ mg/l}$$

$$V3 = 1$$

$$VS = 5$$



3. Beispiel: Schwach belastete Proben

Es wurden 500 ml Schlammprobe mit 100 ml Lösemittel extrahiert und dieser Extrakt unverdünnt im PW-2/OMS-1 gemessen. Die Anzeige ergab 9 mg/l.

$$A = 9$$

$$V1 = 100$$

$$V2 = 1 \quad \frac{9 \times 100 \times 1}{500 \times 1} = 1,8 \text{ mg/l}$$

$$V3 = 1$$

$$VS = 500$$

Vorbereitung von Schlammproben (Konsistenz wie Bodenproben)

Extraktionszeit auf 0 stellen.

Messbereich: 0 - 200 mg/l

1. 5 - 50 g Schlammprobe in einen 250 ml Erlenmeyerkolben (mit Schliffstopfen) einwiegen.
E = Einwaage Schlammprobe in mg.
2. Solange wasserfreies Natriumsulfat zu der Probe geben und vermischen (evtl. Klümpchen mit dem Glasstab zerstoßen), bis diese pulvrig-trocken erscheint. (Erkennbar dadurch, daß an der Wandung des Kolbens keine Probe mehr haften bleibt und sich keine Klümpchen mehr beim Schütteln bilden).
3. 50 - 100 ml Lösemittel zur trockenen Schlammprobe geben.
4. Probe maschinell oder von Hand 4 Min. schütteln.
Zwischenzeitlich kann die Chromatographiesäule vorbereitet werden:



- Chromatographiesäule am Stativ befestigen
- 50 oder 100 ml Meßkolben unter die Säule stellen.
- Auf die Fritte der Chromatographiesäule wird mit Hilfe eines Pulvertrichters 8 g Aluminiumoxid 90 aktiv (6 gehäufte Apothekerlöffel) gegeben.

5. Einen Glasrichter in ein trockenes, fettfreies Gefäß stellen und mit einem trockenen, fettfreien Faltenfilter auslegen. Dann die Probe über den Filter filtrieren. Lösemittelextrakt in die Säule füllen und die Säule mit Bogenstück und Klemme verschließen.

oder

Einen Glasrichter mit einem trockenen, fettfreien Faltenfilter auslegen und die Probe direkt in die Chromatographiesäule filtrieren. Danach die Säule mit Bogenstück und Klemme verschließen.

6. Soll auf die Abtrennung der polaren Substanzen (Chromatographiesäule) verzichtet werden, kann nach der Filtration des Lösemittelextraktes die Probe vermessen werden.

7. Der Extrakt kann jetzt unverdünnt oder verdünnt (mit Lösemittel) im PW-2 vermessen werden.

AUSWERTUNG:

Von dem erhaltenen Extrakt 25 ml in den Einfülltrichter des Meßgerätes geben. 250 ml Trinkwasser zur Auffüllung auf das gesamt benötigte Flüssigkeitsvolumen von 275 ml auf das Lösemittel geben. Trichter mit Deckel verschließen. Taste "Auto Start" betätigen. Messung im Gerät läuft automatisch ab. Im Display erscheint nach 3 Spülvorgängen der Meßwert in mg/l.



HINWEIS:

Bei einer Verdünnung ist darauf zu achten, daß der Lösemittelextrakt ausreichend durchmischt wird.

8. Die Volumina zur Erzielung der gewünschten Verdünnung werden im Protokollblatt notiert.

Das Meßergebnis wird entsprechend in die gleiche Formel wie zur Berechnung des Kohlenwasserstoffgehaltes von Bodenproben eingesetzt (Seite 27).

Messung von Bodenproben

Extraktionszeit auf 0 Min. stellen.

1. 5 - 50 g Bodenprobe in einen 250 ml Erlenmeyerkolben (mit Schliffstopfen) geben. E = Einwaage der Bodenprobe in mg.
2. Solange Natriumsulfat wasserfrei zu der Probe geben und vermischen (evtl. Klümpchen mit dem Glasstab zerstoßen), bis diese pulvrig-trocken erscheint. (Erkennbar dadurch, dass an der Wandung des Kolbens keine Probe mehr haften bleibt und sich keine Klümpchen beim Schütteln mehr bilden).
3. 50 - 100 ml Lösemittel zur trockenen Bodenprobe geben.
4. Probe maschinell oder von Hand 4 Min. schütteln.

Zwischenzeitlich kann die Chromatographiesäule vorbereitet werden.

- Chromatographiesäule am Stativ befestigen
- 50 oder 100 ml Messkolben unter die Säule stellen
- Auf die Fritte der Chromatographiesäule wird mit Hilfe eines Pulvertrichters 8 g Aluminiumoxid 90 aktiv (6 gehäufte Apothekerlöffel) gegeben.



5. Einen Glasrichter in ein trockenes, fettfreies Gefäß stellen und mit einem Faltenfilter auslegen. Dann die Probe über den Filter filtrieren. Lösemittelextrakt in die Säule füllen und die Säule mit Bogenstück und Klemme verschließen.

oder

einen Glasrichter mit einem trockenen, fettfreien Faltenfilter auslegen und die Probe direkt in die Chromatographiesäule filtrieren. Danach die Säule mit Bogenstück und Klemme verschließen.

6. Soll auf die Abtrennung der polaren Substanzen verzichtet werden, kann nach der Filtration des Lösemittelextraktes die Probe vermessen werden.

7. Messbereich 0 - 200 mg/l wählen.

8. Der Extrakt kann jetzt verdünnt oder unverdünnt im PW-2 gemessen werden.

25 ml von dem verdünnten oder unverdünnten Extrakt ins Gerät geben. 250 ml Trinkwasser zugeben und die Taste "Auto Start" betätigen.

HINWEIS:

Bei einer Verdünnung ist darauf zu achten, daß der Lösemittelextrakt ausreichend durchmischt wird.

9. Die Volumina zur Erzielung der gewünschten Verdünnung werden im Protokollblatt notiert.

10. Im Display erscheint das Messergebnis in mg/l, das in die Formel für Bodenproben einzusetzen ist.

11. Zusätzlich wird der TS-Gehalt der Bodenprobe ermittelt und zum Endergebnis angegeben.



Formel für Bodenproben:

Wurde die Probe verdünnt oder ein anderes Verhältnis Probe zu Lösemittel gewählt, so gilt folgende Berechnungsformel:

Schritt a)

$$\frac{A \text{ (mg/1000 ml)} \times V1 \text{ (ml)} \times V3 \text{ (ml)}}{V2 \text{ (ml)} \times E \text{ (mg)}} = X$$

Schritt b)

$$\begin{aligned} X \times 100 &= X \text{ Gew. \% Kohlenwasserstoffe in der Bodenprobe} \\ X \times 100 \times 10 &= X \text{ g KW/kg} \end{aligned}$$

Erläuterungen der verwendeten Größen s. Berechnung Schlammproben

E = Einwaage der Bodenprobe in mg.

Formel für Trockensubstanz - Gehalt (TS-Gehalt)

$$\text{TS} = \frac{\text{Einwaage (trocken)}}{\text{Einwaage (feucht)}} \times 100 \%$$

$$\text{TS} = X \%$$

**Formel für KW-Gehalt bezogen auf TS:**

$$\text{KW (TS)} = \frac{100 \%}{\text{TS \%}} \times \text{KW-Gehalt (feucht)}$$

KW-Gehalt (bezogen auf TS) = X (Gew. % KW) oder (g KW/kg)

Berechnungsbeispiele für Bodenproben**1. Beispiel:**

Es wurden 5105 mg Bodenprobe mit 25 ml Lösemittel ausgeschüttelt.
1 ml des Extraktes wurde auf 100 ml aufgefüllt und diese Verdünnung
im PW-2, gemessen. Die Anzeige ergab 83 mg/l.
Der TS-Gehalt beträgt 67 %.

A	=	83		
V1	=	25		
V2	=	1	$\frac{83 \times 25 \times 100}{1000 \times 1 \times 5105}$	= 0,0406
V3	=	100		
E	=	5105	$0,0406 \times 100 =$	4,06 Gew. %

Kohlenwasserstoffe in der Bodenprobe

TS	=	67		
			$\times 10 =$	40,6 g KW/kg

$$\text{KW (TS)} = \frac{100}{67} \times 40,6 \text{ g KW/kg}$$

$$\text{KW (TS)} = 60,59 \text{ g KW/kg}$$



2. Beispiel:

Wegen hoher Inhomogenität der Bodenprobe wurden 101,37 g Probe eingewogen und mit 250 ml Lösemittel ausgeschüttelt. Es wurde 1 ml des Extraktes auf 250 ml aufgefüllt und diese Verdünnung im PW-2, gemessen. Die Anzeige ergab 57 mg/l. Der TS-Gehalt der Bodenprobe beträgt 73,6 %.

$$\begin{aligned} A &= 57 \\ V1 &= 250 \\ V2 &= 1 \\ V3 &= 250 \\ E &= 101370 \end{aligned} \quad \begin{aligned} & \\ & \\ & \frac{57 \times 250 \times 250}{1000 \times 1 \times 101370} = 0,035 \\ & \\ & 0,035 \times 100 = 3,5 \text{ Gew. \%} \end{aligned}$$

Kohlenwasserstoffe in der Bodenprobe

$$\begin{aligned} \text{TS} &= 73,6 \\ & \quad \quad \quad \times 10 = 35 \text{ g KW/kg} \end{aligned}$$

$$\text{KW (TS)} = \frac{100}{73,6} \times 35 \text{ g KW/kg}$$

$$\text{KW (TS)} = 47,55 \text{ g KW/kg}$$

HINWEIS:

Wenn keine Verdünnung vorliegt, darf für V2 und V3 keine 0 eingesetzt werden. Hier führt die Ausrechnung der Gleichung mit dem Zahlenwert 1 bei V2 und V3 zum korrekten Ergebnis.



Benutzung der Chromatographiesäule

An dem Stativ werden der untere Zweihalsaufsatz (2) und das Glasrohr mit Fritte mittels einer Klemme befestigt.

Der Messkolben (1) wird auf die Platte des Stativs gestellt und in den unteren Zweihalsaufsatz gesteckt.

Die Klemme (5) und das Bogenstück (4) liegen neben dem Stativ bereit. Die Befüllung der Chromatographiesäule mit Aluminiumoxid erfolgt mit einem Pulvertrichter, der auf das Glasrohr (3) gesetzt wird.

Dann die Säule mit einer kleinen Menge Probe (Lösemittel) spülen. Eine ca. 3 cm hohe Lösemittelsäule auf das Aluminiumoxid geben. Nachdem das Lösemittel das Aluminiumoxid durchlaufen hat, das Lösemittel verwerfen. Jetzt die Säule mit der Probe auffüllen.

Nachdem das Lösemittel eingefüllt ist, wird die Säule mit dem Bogenstück verschlossen und mit der Klemme (5) befestigt.

Ist der Lösemittel-Extrakt vollständig über das Aluminiumoxid gelaufen, kann der Messkolben unter der Säule hervorgehoben werden.

Gereinigt wird die Säule, indem man die Klemme (5) und das Bogenstück (4) abnimmt.

Das Glasrohr mit Fritte wird aus dem Stativ herausgenommen und das Aluminiumoxid fällt durch leichtes Klopfen mit der Handfläche aus dem Rohr heraus. Evtl. das Glasrohr mit reinem Lösemittel spülen.

So ist die Chromatographiesäule für die nächste Befüllung bereit.



Recycling des 1,1,2-Trichlortrifluorethans

2. Lösemittel - Wassergemisch

Zur Aufbereitung des Lösemittel - Wassergemisches wird nachstehend folgendes Verfahren angeboten.

- A) Trennen der Phasen durch eine Abklärflasche. Das 1,1,2-Trichlortrifluorethan kann nach der Abtrennung vom Wasser dem mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten 1,1,2-Trichlortrifluorethan zugeführt und dann entsprechend weiter aufgearbeitet werden

3. Extrahiertes Probenwasser, kontaminiert mit Spuren des 1,1,2-Trichlortrifluorethans.

Zur Aufbereitung des Wassers.

- B) Die abgetrennte Wasserphase die noch Restspuren von 1,1,2-Trichlortrifluorethan enthält, kann durch eine Ausstripanlage mit Aktivkohle aufbereitet werden.

Mit den dvb-Anlagen werden die Messungen wirtschaftlicher und die Umweltbelastung weiter eingeschränkt.