

Nachweis flüchtiger Organometall - Verbindungen in einer Kläranlage



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

D. Kremer, D. Glindemann, O. Klemm, G. Ilgen

Bayreuther Institut
für Terrestrische
Ökosystemforschung



Einführung

Metallorganische Verbindungen finden bei industriellen Prozessen, in der Landwirtschaft und in der Medizin Anwendung. Aufgrund ihrer teilweise sehr toxischen Vertreter wurde deren Verwendung teilweise bereits eingeschränkt (Verbot v. TBT in Antifouling-Anstrichen, bleifreies Benzin). Das Auftreten von Organometallen in Kläranlagen ist ein bekanntes Phänomen. Diese Verbindungen treten an verschiedenen Stellen auf: im zu klärendem Abwasser, im Klärgas, sowie in Klärschlämmen. Es wurden auch flüchtige Komponenten in Klärschlämmen und dem Klärwasser entdeckt. Dabei handelt es sich meist um Organometallhydride oder Metallhydride, d.h. sehr leichtflüchtige Komponenten.

Untersuchungen

In diesem Projekt wurde sollte das Ausgasen von organometallische Verbindungen aus Klärbecken in die Luft untersucht. Das Augenmerk lag auf 3 Verbindungen: Tetramethylzinn (TTMT), Tetramethylblei (TTML) und Dimethylquecksilber (DMM). Die Proben wurden mit einer neuen Probenahmetechnik (schwimmender Probensammler verbunden mit Cryo-Trap-Einheit) genommen. Die Analyse erfolgte mit bewährter Messtechnik (Cryotrapping-Cryofocusing-GC-ICP-MS). Beprobt wurde der belüftete Sandfang (#1) sowie das Belebtecken (#2), da hier durch die eingeblasene Luft mit einem Austrag an flüchtigen Organometallen gerechnet werden konnte.

	TTMT	DMM	TTML
Strukturformel	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Sn}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Pb}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Sn}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Hg}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Pb}$
CAS-Nr.	594-27-4	593-74-8	75-74-1
Molgewicht	178,83 g/mol	230,66 g/mol	267,34 g/mol
Dichte	1,291 g/cm ³	2,961 g/cm ³	1,9952 g/cm ³
Siedepunkt	74 – 75 °C	93,5 °C	110 °C

Probenahmeort

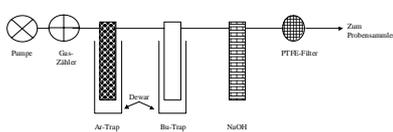
Ort der Untersuchungen war die Kläranlage Bayreuth, die für 300000 Einwohnergleichwerte ausgelegt ist.



Die Klärung erfolgt über mechanische Vorreinigung (Rechen, Sandfang, Ölabscheider) und anschließender biologischer Phosphat- und Stickstoff-Elimination. Eine chemische Phosphatfällung mittels Eisen wird in der Regel nicht benötigt, da das Phosphat in der anaeroben biologischen Stufe entfernt wird.



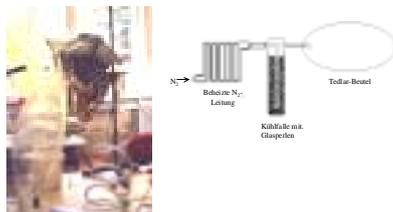
Probenahmetechnik



Zur Probenahme wurde eine Cryo-Trap-Technik angewendet, bestehend aus einer in flüssigem Argon gekühlten Kühlfalle, die mit Glasperlen gefüllt war. Zur Trocknung wurde eine Vorkühlung (Butanol-Eisbri -50°C) und eine NaOH-Trap (+ CO₂ Entfernung) vorgeschaltet. Am Belebtecken wurde zusätzlich eine Nafion-Membran benutzt. Es konnten Proben mit einem Volumen von bis zu 1000 l genommen werden. Bei Flüssen von ca. 7l / min dauerte eine Probenahme bis zu 3 h.

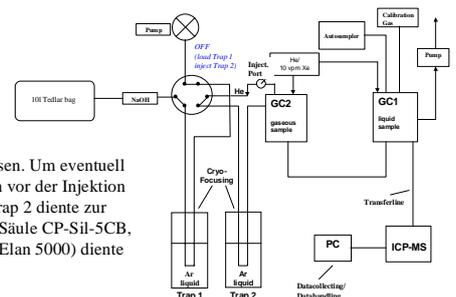


Probenaufarbeitung und Messung



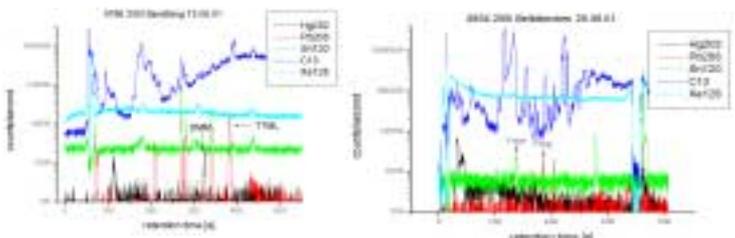
Die Kühlfallen wurden in Trockeneis zum Labor transportiert. Die mit einem Heizdraht umwickelten und isolierten Traps wurden mit vorgewärmten N₂ in einen 10 l Tedlarbeutel überführt. Dies hat den Vorteil, dass man die gasante Probe teilen kann und somit mehrere Parallelmessungen möglich sind.

Für die Messungen wurde der Tedlarbeutel an das Messsystem angeschlossen. Um eventuell vorhandenes Restwasser und CO₂ zu eliminieren, wurden NaOH-Röhrchen vor der Injektion verwendet. Über eine Pumpe wurde die Analyten in Trap 1 ausgefroren. Trap 2 diente zur Fokussierung, um bei der anschließenden Gaschromatographie (HP-5890, Säule CP-Sil-5CB, 25m x 0,32mm x 5µm) gute Trennleistung zu erreichen. Das ICP-MS (PE Elan 5000) diente lediglich als metallspezifischer Detektor.



Ergebnisse

An den unterschiedlichen Probenahmeorten kam es zu verschiedenen Ergebnissen. Am Sandfang wurde regelmäßig DMM und TTML gefunden. Die DMM - Konzentrationen waren zwischen 0,04 und 0,174 ng/m³, für TTML zwischen 0,005 und 0,06 ng/m³. Am Belebtecken konnte kein DMM detektiert werden. In 2 Proben wurde TTMT nachgewiesen, TTMT war in einer Probe vorhanden. Zusätzlich wurden auch noch einige nicht identifizierte Pb und Sn - Verbindungen entdeckt. Die nebenstehenden Chromatogramme zeigen 2 Proben aus den verschiedenen Klärbecken.



Folgerung

Diese Methode ist geeignet, um die Ausgasung leichtflüchtiger Organometalle direkt aus den Klärbecken zu untersuchen. Wegen mangelnder Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist die Methode zur quantitativen Analyse noch weniger geeignet. Dies liegt auch an der sehr problematischen Matrix mit vielen flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die sowohl bei der Chromatographie als auch bei der Detektion im ICP-MS Probleme bereiten kann. Die Methode wird für die präzise Quantifizierung von Emissionsflüssen aus Kläranlagen weiterentwickelt. Qualitative Aussagen hinsichtlich der entnommenen Proben sind bereits jetzt möglich.

Dank

Diese Studie wurde vom deutschen Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert (PT BEO 51-0339476C).

Literatur

- [1] Michalke, Wickenheiser, Mehring, Himer, Hensel, Applied And Environmental, Microbiology, 07/200, 2791-96
- [2] Fent, The Science of the Total Environment, 185 (1996), 151-159
- [3] Pécheyan, Quétel, Lecuyer, Donard, Analytical Chemistry, 70, 1998, 2639-2645
- [4] Haas, Feldmann, Analytical Chemistry, 72, 2000, 4205-4211
- [5] Donard, Quevaillier, Bruchet, Water Research, Vol.27, No.6, 1993, 1085-1089