



## Online-Sensorsystem zur Überwachung der Wasserbeschaffenheit auf organische Verbindungen

Oliver Happel<sup>1</sup> ([oliver.happel@tzw.de](mailto:oliver.happel@tzw.de)), Sabine Mertineit<sup>1</sup> ([sabine.mertineit@tzw.de](mailto:sabine.mertineit@tzw.de)),  
Heinz-Jürgen Brauch<sup>1</sup> ([heinz-juergen.brauch@tzw.de](mailto:heinz-juergen.brauch@tzw.de)),  
Gunter Krieg<sup>2</sup> ([gunther.krieg@unisensor.de](mailto:gunther.krieg@unisensor.de)), Dirk Fey<sup>2</sup> ([dirk.fey@unisensor.de](mailto:dirk.fey@unisensor.de)),  
Daniel Coric<sup>2</sup> ([daniel.coric@unisensor.de](mailto:daniel.coric@unisensor.de)) Markus Walter<sup>2</sup> ([markus.walter@unisensor.de](mailto:markus.walter@unisensor.de))

<sup>1</sup> DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

<sup>2</sup> UNISENSOR Sensorsysteme AG, Karlsruhe

### Zusammenfassung

Es wird ein Online-Sensorsystem vorgestellt, das viele organische Verbindungen aus diversen Wassermatrizes bis in den unteren  $\mu\text{g/L}$ -Bereich nachweisen kann. Als Probenvorbereitungstechnik wird die Destillation verwendet, die flüchtige organische Analyte von spektralen Störkomponenten (Nitrat, Huminstoffe) trennt. Zur Detektion dient die UV-Vis-Spektroskopie, die robust ist und über die Nutzung langer Küvetten Bestimmungen bis in den Spurenbereich ermöglicht. Das System wird über eine Mess- und Regeltechnik automatisiert betrieben und kann bis zu vier Analysen pro Stunde durchführen. Es werden kaum Verbrauchsmaterialien benötigt, so dass ein langer wartungsfreier Betrieb möglich ist. Anhand verschiedener Beispielmessungen wird die Leistungsfähigkeit des entwickelten Online-Sensorsystems vorgestellt.

### Motivation

Die Kontrolle der Wasserbeschaffenheit auf organische Spurenstoffe erfordert einen erheblichen personellen, instrumentellen und zeitlichen Aufwand. Aus diesem Grund werden diese Parameter üblicherweise nur in längeren Zeitintervallen untersucht (Tage bis Monate). Kurzfristige Einträge von Chemikalien durch Unfälle oder kriminelle Taten können somit unentdeckt bleiben. Die derzeit eingesetzten Online-Detektoren beschränken sich meistens auf die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, Trübung und SAK (Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm). Diese Systeme sind jedoch ungeeignet, organische Verbindungen im Spurenbereich ( $\mu\text{g/L}$ ) aufzuspüren. Es besteht daher eine Motivation zur Entwicklung eines onlinefähigen Sensorsystems zur Messung organischer Verbindungen im Spurenbereich aus diversen Wassermatrizes. Ein mögliches Anwendungsfeld ist die kontinuierliche Überwachung von Oberflächenwässern auf Schadstoffwellen, die in einem Zeitfenster von nur wenigen Stunden auftreten können.

### Probenvorbereitungs- und Detektionstechnik

Die eingesetzten Techniken müssen einen langen wartungsfreien Betrieb ermöglichen. Aus diesem Grund können nur robust arbeitende Methoden ausgewählt werden, die keine oder zumindest lagerfähige Verbrauchsmaterialien benötigen. Zur Detektion wird die UV-Vis-Absorptionsspektrometrie

eingesetzt, da sie wesentliche Forderungen an ein Online-Sensorsystem erfüllt: Sie ist bei Nutzung langer Schichtdicken eine empfindliche Methode zum Nachweis einer Vielzahl organischer Verbindungen, ist gut automatisierbar und lässt lange Serviceintervalle zu. Alternativ wurde auch die Eignung der Fluoreszenzspektrometrie geprüft. Mit ihr können jedoch nur bedeutend weniger Verbindungen erfasst werden. Und da fluoreszierende Moleküle immer auch Licht absorbieren, ist die Messung der Molekülabsorption die umfassendere Technik.

Eine direkte Absorptionsmessung der organischen Verbindungen im Spurenbereich wird durch verschiedene Matrixbestandteile der Wasserprobe verhindert, wobei Nitrat und Huminstoffe als Hauptverursacher zu nennen sind. Überdies variieren die Gehalte an Nitrat und Huminstoffen sowohl zwischen einzelnen Wässern, als auch im Jahresgang pro Wasser deutlich. Dies führt zu Schwankungen in den Eigenabsorptionswerten der Wassermatrix, welche die zu erwartenden Extinktionswerte von organischen Spurenstoffen um Größenordnungen übertreffen. Abbildung 1 zeigt die Bandbreite der Absorptionen diverser Wässer in einer 1-cm-Küvette. Da zur Erzielung niedriger Bestimmungsgrenzen lange Küvetten notwendig sind, würden sich die Extinktionswerte ohne Probenvorbereitung nochmals vervielfachen. Ziel einer geeigneten Probenvorbereitungstechnik muss demnach die quantitative Entfernung der spektralen Störkomponenten sein.

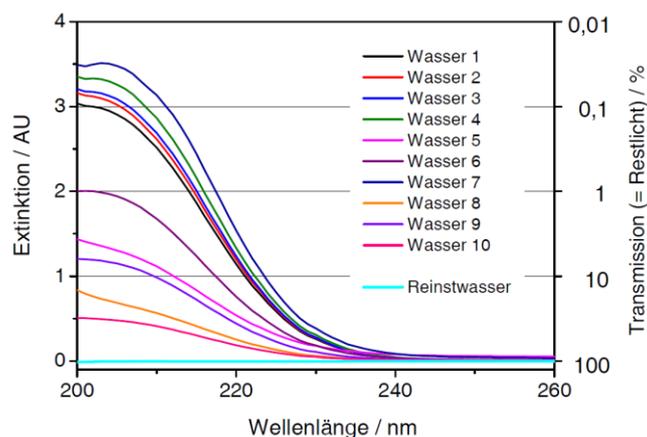


Abb. 1: Absorptionsspektren diverser filtrierter Rohwässer im UV-C-Bereich (Schichtdicke = 1 cm)

In dem Forschungsprojekt wurde nach geeigneten Techniken zur Trennung der anthropogenen organischen Verbindungen von störenden Matrixbestandteilen gesucht. Orientierende Versuche wurden mit folgenden Methoden durchgeführt:

- Nitratentfernung mittels Ionenaustausch
- Entfernung von Huminstoffen mittels Membrantechniken
- Trennung der Analyte von Huminstoffen und Nitrat mittels Destillation

Mittels Destillation kann eine quantitative Entfernung von Nitrat und Huminstoffen im Destillat erzielt werden. Notwendige Bedingung zur Anwendung dieser Methodik ist die ausreichende Flüchtigkeit der Analyte. Zur Abschätzung der Flüchtigkeit können der Siedepunkt (Sdp.), Dampfdruck (p) und Partialdruck einer Verbindung herangezogen werden. Für den Partialdruck ist dabei das Gesetz von Henry relevant, das für ideal verdünnte Lösungen gültig ist [1]. Da es sich um Spurenbestimmungen handelt, liegt im Sinne des Henry-Gesetzes eine ideal verdünnte Lösung vor, was eine lineare Abhängigkeit des Partialdrucks von der Stoffkonzentration in Lösung bedeutet. Hierüber wird ein linearer Zusammenhang vom Detektorsignal zum Stoffgehalt erwartet.

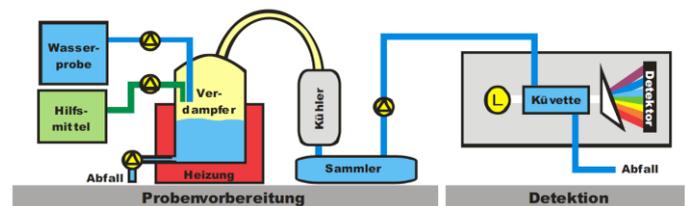
Mit dem Destillationsverfahren wurden die Wiederfindungsraten einer Vielzahl relevanter Wasserkontaminanten bestimmt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Sofern die Wiederfindung unter 5 % liegt, ist das Probenvorbereitungsverfahren nicht geeignet. Zwischen 5% und 25% liegt eine mäßige Flüchtigkeit vor, die bei gut absorbierenden Verbindungen oder hohen Stoffgehalten noch akzeptabel sein kann. Sofern die Werte über 25% liegen, besitzen die Verbindungen eine gute bis sehr gute Flüchtigkeit. Die Ergebnisse lassen sich in vielen Fällen mit den Substanzklassen korrelieren, gründen aber ursächlich auf den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindungen.

Stoffgruppe (Anzahl pro Gruppe)	Wiederfindung / %		
	0 – 5	5 – 25	25 – 100
Flammschutzmittel (9)	5	2	2
Komplexbildner (5)	5	0	0
Methylphenole (12)	0	0	12
Nitrosamine (10)	0	2	8
PAK (16)	0	1	15
PSM (63)	38	15	10
Phenoxycarbonsäuren (25)	16	5	4
Phthalate (6)	0	0	6
Gesamte Liste (146)	64	25	57
Relativer Anteil	44 %	17 %	39 %

**Tab. 1:** Wiederfindungsraten (nur Probenvorbereitungstechnik) von 146 Verbindungen aus Trinkwasser-Matrix (Dotierungen: 1 µg/L bis 3 µg/L). Die Quantifizierung erfolgte mit etablierten GC- und LC-Methoden.

## Automatisiertes Gesamtsystem

In Abbildung 2 wird das Schema des Gesamtsystems gezeigt. Zunächst wird eine Wasserprobe in den Verdampfer eingebracht. Optional kann noch ein Hilfsreagenz (z.B. zur pH-Korrektur) zugegeben werden. Im Anschluss daran erfolgt die Verdampfung einer bestimmten Probenmenge. Der Dampf kondensiert, wird gesammelt, temperiert und anschließend in die Messküvette gebracht. Das Absorptionsspektrum wird aufgenommen und automatisiert ausgewertet. Ein Programm steuert dazu mehrere Ventile, Pumpen und Sensoren. In der derzeitigen Dimensionierung des Aufbaus lassen sich bis zu 4 Messungen pro Stunde durchführen.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung des kombinierten Aufbaus aus Destillation zur Probenvorbereitung und Detektion mittels UV-Vis-Absorption

## Nitrobenzol aus diversen Wassermatrices

Nitrobenzol (Sdp. = 211 °C, p20 °C = 30 Pa) [2] ist eine geeignete Verbindung zur Überprüfung von Verfahrensparametern. Mit dem Sensorsystem konnte eine Bestimmungsgrenze um 1 µg/L aus Trinkwassermatrix erreicht werden. Die Wiederfindungsraten und Standardabweichungen von Nitrobenzol aus diversen Wässern sind in Tabelle 2 aufgelistet. Sowohl die Gehalte, als auch die Standardabweichungen der vier Wassertypen sind vergleichbar, was auf ein robustes Verfahren hindeutet.

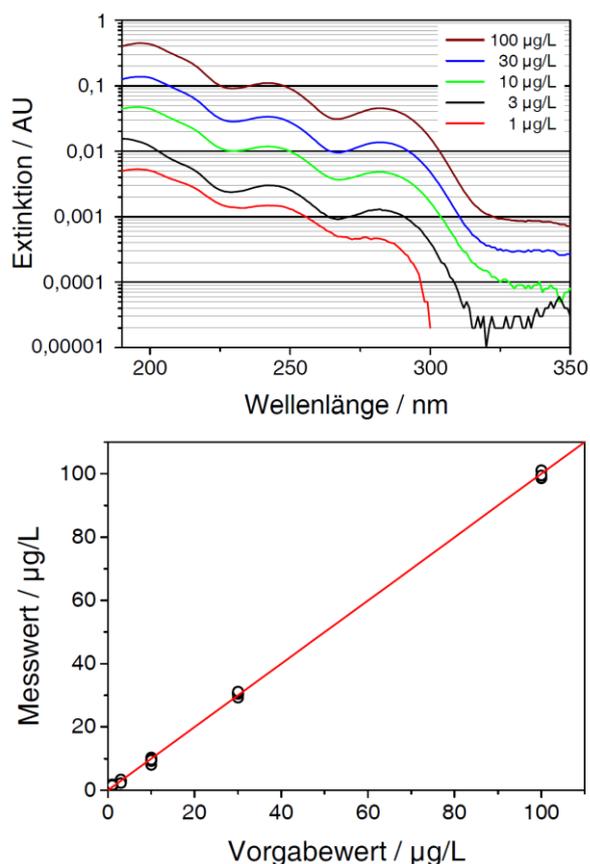
**Tabelle 2:** Auswahl wichtiger Wasserparameter sowie die erhaltenen Daten zur Wiederfindung von Nitrobenzol (Dosis = 10 µg/L) aus vier Wassermatrices (Quantifizierung mittels OPUS, Bruker)

Parameter		Demin-W	Trink-W	Rhein-W	Moor-W *
SAK (254 nm)	/ 1/m	< 0,1	1,1	3,8	13,0
SAK (436 nm)	/ 1/m	< 0,1	< 0,1	0,2	1,0
DOC	/ mg/L	< 0,3	0,7	2,0	2,9
Nitrat	/ mg/L	< 0,1	5,0	4,5	0,14
Anzahl der Messungen n		7	5	7	6
Nitrobenzol (Mittelwert)	/ µg/L	10,9	9,9	10,8	9,7
Nitrobenzol (Standardabw.)	/ µg/L	0,4	0,4	0,5	0,4

(\*Alle Werte gelten für das 1:10 verdünnte Moorwasser)

## 2-Phenylphenol

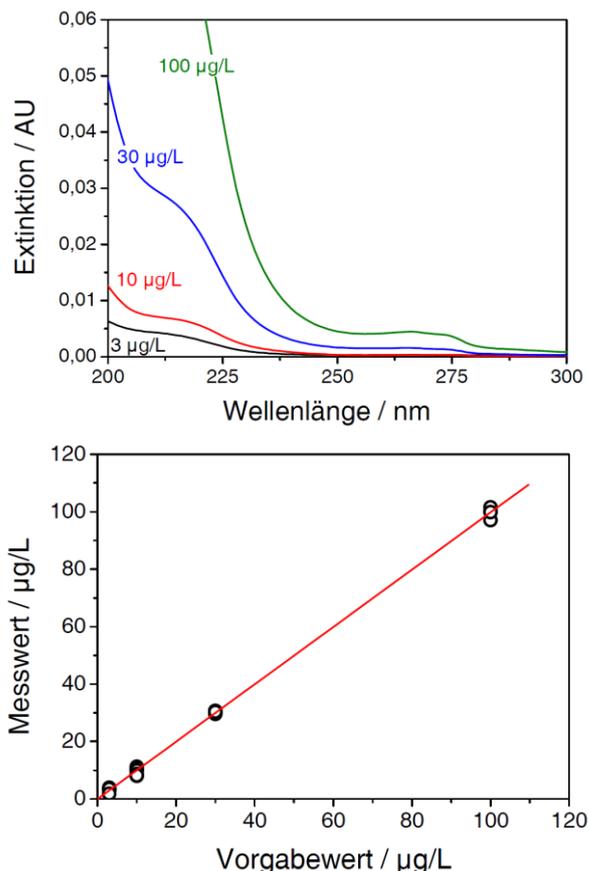
Die Verbindung wird als Desinfektionsmittel gegen Bakterien, Hefen und Pilze verwendet [2] und ist zur Oberflächenbehandlung von Zitrusfrüchten (E231 bzw. E232) zugelassen [3]. Die Bestimmung von 2-Phenylphenol (Sdp. = 280 °C bis 286 °C, p100 °C = 133 Pa)[4] aus Trinkwassermatrix wird in Abbildung 3 gezeigt. Aus der halblogarithmischen Auftragung kann gut die Proportionalität der Spektren bis zu 1 µg/L abgelesen werden.



**Abb. 3:** UV-Absorptionsspektren und der resultierenden Kalibriergeraden (Mehrfachmessungen) von 2-Phenylphenol aus Trinkwassermatrix im Bereich von 1 µg/L bis 100 µg/L.

## Detektion von Pflanzenschutzmitteln

Als Beispiel für ein neutrales Pflanzenschutzmittel sollen Daten von Metolachlor (Sdp.(0,13 Pa) = 100, p20 °C = 0,0017 Pa) [5] aus Trinkwassermatrix gezeigt werden. Auch für Metolachlor kann eine gute Empfindlichkeit erhalten werden (Abbildung 4).

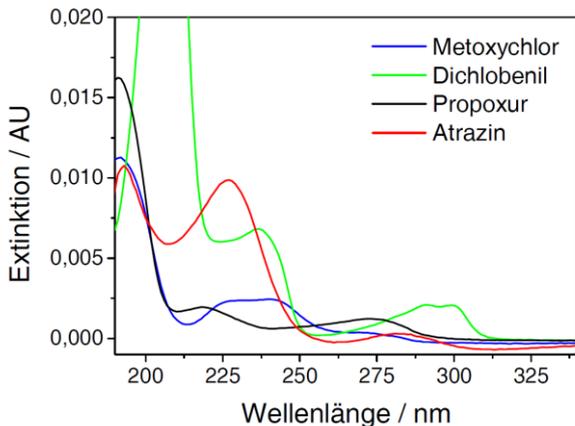


**Abb. 4:** Ausschnitt von UV-Absorptionsspektren und der resultierenden Kalibriergeraden von Metolachlor aus Trinkwassermatrix im Bereich von 3 µg/L bis 100 µg/L (Mehrfachmessungen)

## Spektren weiterer Pflanzenschutzmittel

Abschließend sollen Absorptionsspektren von vier PSM (Dosis je 10 µg/L) gezeigt werden, die aus Trinkwassermatrix erhalten wurden (Abbildung 5). Ausgewählt wurden hier Methoxychlor (Sdp. = k.a., p20 °C < 0,001 Pa)[5], Dichlobenil (Sdp. = 270 °C, p25 °C = 0,073 Pa) [2,5], Propoxur

(Zersetzung bei 280 °C,  $p_{20\text{ °C}} < 0,001\text{ Pa}$ ) [2,5,6] und Atrazin (Sdp. = 205 °C,  $p_{20\text{ °C}} = 0,04\text{ mPa}$ ) [2,5]. Die Absorptionswerte der Verbindungen sind ausreichend hoch, so dass auch geringere Gehalte noch erfolgreich detektiert werden können. Da zur qualitativen und quantitativen Auswertung nicht nur einzelne Signalmaxima der Spektren, sondern der gesamte Kurvenverlauf berücksichtigt wird, besteht im Falle charakteristischer Absorptionsspektren auch die Möglichkeit der Identifizierung der organischen Komponenten.



**Abb. 5:** Vergleichende Darstellung der UV-Absorptionsspektren von vier organischen Verbindungen (je 10 µg/L) aus Trinkwassermatrix

Ionische Verbindungen besitzen keine oder nur eine unzureichende Flüchtigkeit beim Destillationsvorgang. Aus diesem Grund ist z.B. das saure Herbizid 2,4-D über die Probenvorbereitung im neutralen pH-Bereich zunächst nicht zugänglich. Zum Destillationsvorgang können aber Hilfsreagenzien zugesetzt werden, so dass über eine pH-Anpassung das Molekül protoniert vorliegt und seine Flüchtigkeit stark ansteigt. Über die Nutzung von Hilfsstoffen kann somit das analysierbare Stoffspektrum stark erweitert werden.

### Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein Online-Sensorsystem vorgestellt, das eine Vielzahl an organischen Verbindungen bis in den unteren µg/L-Bereich detektieren kann. Die Detektion erfolgt über Molekülabsorption, wobei störende Matrixbestandteile des Wassers über einen Probenvorbereitungsschritt abgetrennt werden. Das System benötigt kaum Verbrauchsmaterialien und kann für längere Zeit wartungsfrei betrieben werden. Die entscheidenden Kriterien zur Erzielung niedriger Bestimmungsgrenzen sind über die Stoffeigenschaften Flüchtigkeit und Molekülabsorption vorgegeben. Der Patentschutz wurde beantragt und der gegenwärtige Laboraufbau wird zu einem marktfähigen Produkt weiterentwickelt.

### Danksagung

Das Technologiezentrum Wasser (TZW) und die UNISENSOR Sensorsysteme AG möchten sich für die gewährte Förderung im Rahmen des ZIM-Projekts (KF2265702MK9) beim Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie bedanken.

### Literatur

- [1] Peter W. Atkins in Physikalische Chemie, S. 206, VCH Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo, 2. Auflage, 1996, ISBN 3-527-29275-6.
- [2] GESTIS Stoffdatenbank  
<http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>.
- [3] [http://www.gifte.de/Lebensmittel/e\\_200\\_-\\_249.htm](http://www.gifte.de/Lebensmittel/e_200_-_249.htm).
- [4] [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/2phenylphenol.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/2phenylphenol.pdf).
- [5] Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln – Physikalisch-chemische und toxikologische Daten, Herausgeber: Industrieverband Pflanzenschutz e.V., 1. Auflage, 1982.
- [6] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.m11426d0007/pdf>.

### Korrespondenzadresse:

Dr. Oliver Happel  
 DVGW-Technologiezentrum Wasser  
 Karlsruher Str. 84  
 76139 Karlsruhe  
 Tel.: 0721/9678-155