

Donnerstag 18. Oktober 2012

14:30-15:00

In situ Messung chlorierter Kohlenwasserstoffe im Wasser

Xantippe Boutsiadou¹, Roberto Costa², Daniel Hunkeler³, Heinz Surbeck⁴

^{1,2,3}Centre d'Hydrogéologie et Géothermie, Univ. de Neuchâtel, Suisse

⁴Nucfilm GmbH, Fineta 46, CH-1792 Cordast, Schweiz

Abstract

Chlorinated hydrocarbons like trichlorethene and tetrachlorethene have been used in large quantities as degreasing agents. Spent solvents have found their way to soils and groundwater. To assess the extent and severity of these contaminations, water samples from boreholes have to be brought back to the lab to be analyzed by gas chromatography. This procedure is very labor-intensive and too expensive for time series with short intervals, e.g. hours.

We present an instrument that allows for the field measurement of the sum of chlorinated hydrocarbons at concentrations down to 20 mg/liter.

The water to be analyzed passed on one side of a semipermeable membrane. The other side of the membrane makes part of a closed gas circuit coupled to a photoionisation-detector.

This instrument not only allows for the field measurement of batch samples but also can be used to measure continuously with a temporal resolution on the order of 1 hour.

Zusammenfassung

Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) wie Trichlorethen (TRI, TCE) und Tetrachlorethen (PER, PCE) wurden früher in großen Mengen in der chemischen Reinigung und zum Entfetten aller Art eingesetzt. Dabei gelangten erhebliche Mengen in den Boden und ins Grundwasser.

Bei der Untersuchung dieser Altlasten-Standorte werden Grundwasserproben genommen und im Labor mittels Gaschromatographie analysiert. Dieses Vorgehen ist sehr arbeitsintensiv und erlaubt schon wegen der Analysekosten kaum Zeitreihen mit kurzen Intervallen.

Wir stellen hier eine Apparatur vor, die es erlaubt im Feld CKWs im Wasser mit einer Nachweisgrenze von ca. 20 mg/Liter (Summe TRI und PER) zu bestimmen.

Das zu analysierende Wasser wird auf der einen Seite einer gasdurchlässigen, aber wasserdichten Membran durchgeleitet. Die andere Seite ist Teil eines geschlossenen Gaskreislaufs in dem sich ein Photoionisations-Detektor (PID) befindet.

Die Apparatur erlaubt es, sowohl Einzelproben zu messen als auch kontinuierlich die CKW Konzentration im abgepumpten Wasser zu bestimmen. Die Zeitauflösung beträgt dabei ca. 1h.

Einleitung

Wenn sich Wasser im Kontakt mit einem Gas, z.B. Luft befindet stellt sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand zwischen der Konzentration der im Wasser gelösten Gase oder Flüssigkeiten und der Konzentration in der Gasphase ein. Das Verhältnis der Konzentration in der Gasphase zur

Konzentration in der Wasserphase ist der dimensionslose Henry-Koeffizient. Für CO₂ und eine Temperatur von 10 C zum Beispiel liegt der Henry-Koeffizient nahe bei 1, das heißt, dass die Konzentration in Vol% in der Gasphase etwa der Konzentration in Vol% in der Wasserphase entspricht.

Da die Henry-Koeffizienten und ihre Temperaturabhängigkeit für die meisten Gase und im Wasser löslichen Flüssigkeiten gut bekannt sind, lässt sich aus der Konzentrationsmessung in der Gasphase die Konzentration in der Wasserphase berechnen.

Es ist wesentlich einfacher, die Konzentration in der Gasphase als in der Wasserphase zu messen. Das wird seit langer Zeit für die Messung der Radonkonzentration im Wasser genutzt (Gockel 1914). Für Einzelproben genügen einfache "bubblers", z.B. Gaswaschflaschen, bei denen die Luft eines geschlossenen Messkreislafs mehrmals durch die Wasserprobe gepumpt wird.

Für kontinuierliche Messungen wird das gepumpte Wasser entweder direkt mit dem Gaskreislauf in Kontakt gebracht, oder die Kopplung Gas/Wasser erfolgt über eine semipermeable Membran, die für Gase, aber nicht für Wasser durchlässig ist.

Beispiele für die direkte Kopplung ohne Membran sind die Wasserstrahlpumpe (Surbeck 1993) oder Vorrichtungen in denen der Luftkreislauf in Kontakt mit versprühtem Wasser steht (RadAqua, Durrige, Billerica, MA, USA).

Als semipermeable Membranen werden zum Beispiel Schläuche aus porösem Polypropylen (PP) eingesetzt (Surbeck 1996). Die hydrophobe Oberfläche verhindert, dass, bei nicht zu hohen Drücken Wasser durch die Poren dringt. Besonders große Austauschflächen lassen sich mit Bündeln von Kapillaren erreichen (z.B. MiniModule, Separation Products Division, Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, NC, USA).

Als nicht poröse Membranen können dünnwandige Silikonschläuche (Hofmann et al. 2011) oder Bündel von Silikonkapillaren (PermSelect, MedArray Inc., USA) verwendet werden.

Ein guter Überblick über die verschiedenen Gas/Wasser-Tauscher und insbesondere über die damit erreichbaren Zeitaufösungen bei kontinuierlichen Radonmessungen findet sich bei Schubert et al. 2012.

Die Gas/Wasser-Tauscher lassen sich nicht nur für Radon, sondern für irgendwelche im Wasser gelöste Gase oder volatile im Wasser gelöste Flüssigkeiten einsetzen. Voraussetzungen sind nur, dass der Henry-Koeffizient nicht zu klein ist und dass feldtaugliche Sensoren für diese Gase existieren (für CO₂ : Savoy et al. 2011).

Im Rahmen einer Dissertation an der Universität Neuenburg (Schweiz) wurde der Transport chlorierter Kohlenwasserstoffe durch diese Membranen untersucht (Boutsiadou 2012). Die Resultate zeigten, dass es möglich ist, mit einem an ein kompaktes Kapillarmodul gekoppelten Photoionisations-Detektor chlorierte Kohlenwasserstoffe in situ bei einer Nachweisgrenze von 20 mg/Liter zu detektieren.

Messapparatur und Resultate

Figur 1 zeigt den Aufbau der Apparatur und Fig.2 den Einsatz im Feld. Das zu analysierende Wasser wird mit 50 ml/min durch das Gas/Wasser Austauschmodul (PermSelect PDMSXA-10, MedArray Inc., USA) geleitet. Im Gaskreislauf wird mit 6 ml/min gepumpt. Als Detektor dient ein PID (MiniPID 3-pin ppb, IonScience). Die Photonenenergie der Lampe dieses PID liegt mit 10.6 eV genügend hoch, um

sowohl TRI, PER und deren Zersetzungsprodukte, inklusive Vinylchlorid (VC) zu ionisieren. Vor dem Eintritt in den Detektor wird das Gas zur Trocknung durch eine Na_2SO_4 -Kartusche und zur Adsorption von H_2S durch eine Zelle mit Eisenfeilspänen geleitet.

Trotz der sehr kleinen Durchflüsse und einer Austauschfläche von nur 10 cm^2 wird ein stationärer Zustand nach 20 bis 30 Minuten erreicht (Fig. 3).

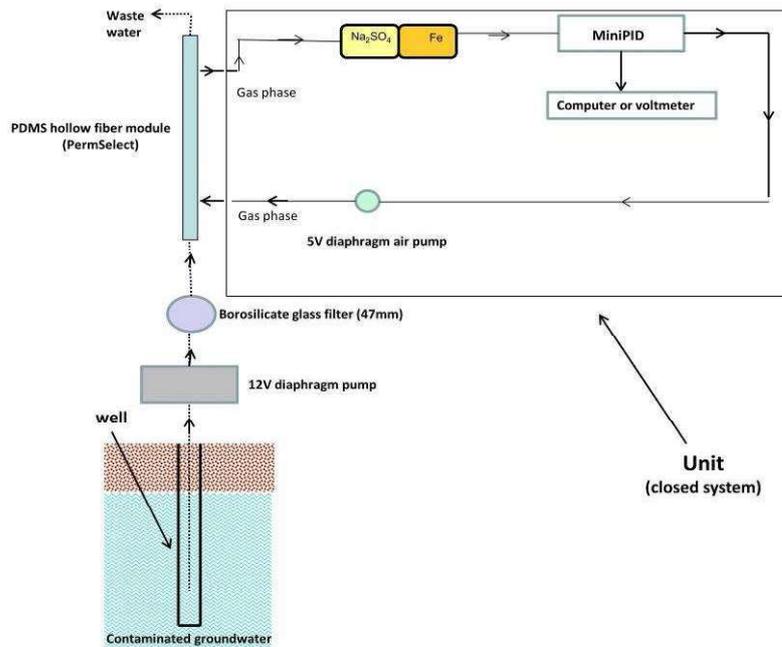


Fig.1 : Aufbau der Messapparatur für die in situ Detektion von chlorierten Kohlenwasserstoffen.



Fig. 2 : Feldeinsatz des Prototypen zur in situ Detektion von chlorierten Kohlenwasserstoffen.

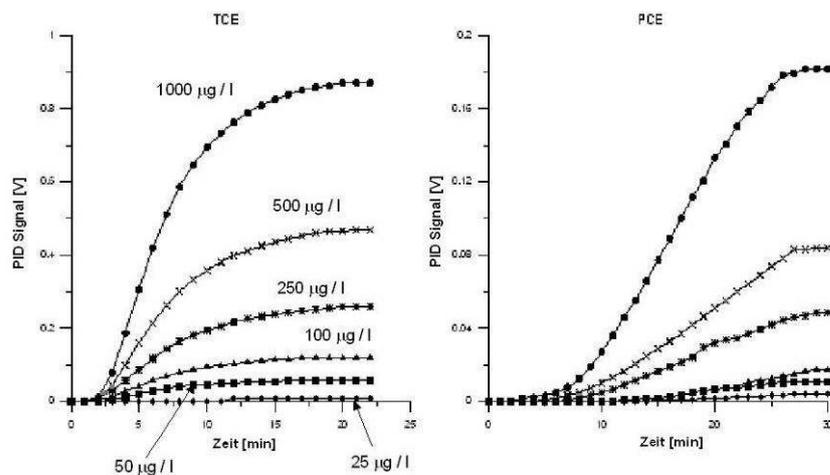


Fig. 3 : Resultate der Messung von Trichloethen (TCE) und Tetrachlorethen (PCE) Eichlösungen mit dem Gerät in Fig. 2

Diskussion

Bereits mit diesem Prototypen, der mit sehr kleinen Durchflüssen und einer Austauschfläche von nur 10 cm² arbeitet, konnten chlorierte Kohlenwasserstoffe im Feld bis hinunter auf 20 mg/l nachgewiesen werden. Da die Messwerte nach 20 bis 30 Minuten stabil sind, ist eine Zeitauflösung von ca. 1 h bei kontinuierlichen Messungen zu erreichen.

Bei größeren Durchflüssen und größeren Austauschflächen ließen sich die Zeitauflösung und auch die Nachweisgrenze deutlich verbessern. Aufgrund der Erfahrungen mit den Gas/Wasser Tauschern bei den kontinuierlichen Radonmessungen wären für eine gute Zeitauflösung die Methoden mit direktem Gas/Wasser Kontakt besonders geeignet (Wasserstrahlpumpe : Surbeck 1993, RadAqua : Schubert et al. 2012).

Die Ionisierung der verschiedenen hier untersuchten chlorierten Kohlenwasserstoffe hängt nur wenig von der Art des Moleküls ab. Das heißt, dass mit dem PID allein nicht zwischen TRI und PER unterschieden werden kann. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten durch die Silikonmembran könnte aber möglicherweise erlauben, TRI und PER zu unterscheiden. Wie in Fig. 3 zu sehen ist, diffundiert Trichlorethen wesentlich schneller als Tetrachlorethen durch die Membrane.

Verdankung

Die Autoren möchten dem Schweizer Bundesamt für Umwelt für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes danken.

Referenzen

Xanthippe Boutsiadou (2012), Development of a system for in situ determination of chlorinated hydrocarbons in groundwater, PhD thesis, University of Neuchatel, Switzerland

Gockel, A. (1914), Die Radioaktivität von Boden und Quellen, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany

Harald Hofmann, Benjamin S. Gilfedder and Ian Cartwright (2011),

A Novel Method Using a Silicone Diffusion Membrane for Continuous ^{222}Rn Measurements for the Quantification of Groundwater Discharge to Streams and Rivers. Environ. Sci. Technol., 2011, 45 (20), pp 8915–8921

Savoy, L., Surbeck, H. and Hunkler, D. (2011). Radon and CO_2 as natural tracers to investigate the recharge dynamics of karst aquifers. Journal of Hydrology 406(3–4): 148-157.

Michael Schubert, Albrecht Paschke, Denise Bednorz, Walter Bürkin and Thomas Stieglitz (2012).

Kinetics of the Water/Air Phase Transition of Radon and Its Implication on Detection of Radon-in-Water Concentrations: Practical Assessment of Different On-Site Radon Extraction Methods.

Environ. Sci. Technol., Article ASAP, DOI: 10.1021/es3019463; Publication Date (Web): July 26, 2012

Surbeck, H.(1993), Radon monitoring in soils and water.

Nucl.Tracks Radiat.Meas. 22, 1-4, p. 463-468

Surbeck, H.(1996), A radon-in-water monitor based on fast gas transfer membranes,

In : Proc. Int. Conf on Technologically Enhanced Natural Radioactivity, 16-19 Sept. 1996, Szczyrk, Poland.

Da diese Proceedings schwer zu finden sind, gibt es zu dieser Publikation folgenden link :
<http://www.nucfilm.com/ustron.pdf>