

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 62 (1971)
Heft: 4

Artikel: Aus dem Institut für analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien : ein Beitrag zur Bestimmung der organischen Stoffe in Wasser und Abwasser
Autor: Malissa, Hanns / Bleier, Herbert
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983585>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Ein Beitrag zur Bestimmung der organischen Stoffe in Wasser und Abwasser

von *Hanns Malissa* und *Herbert Bleier*

(nach einem Vortrag, gehalten von Dipl. Ing. Herbert Bleier, anlässlich der Tagung:
«Fortschritte in der instrumentellen Analyse», November 1970, Basel)

Es wird über eine Methode zur Erfassung der organischen Wasserinhalstoffe berichtet. Die organischen Verbindungen werden naßchemisch oxydiert und das, aus dem organisch gebundenen Kohlenstoff gebildete Kohlendioxid relativkonduktometrisch bestimmt. An Hand verschiedener organischer Testsubstanzen wurden vor allem die optimalen Bedingungen der naßchemischen Oxydation eingehend untersucht.

Einleitung

Die vielseitige Verschmutzung der Gewässer macht es praktisch unmöglich, ihre Beschaffenheit nach dem Vorhandensein bestimmter Einzelstoffe zu charakterisieren. Zur Beurteilung bedient man sich daher vorwiegend der quantitativen Erfassung gewisser Stoffgruppen.

Die mengenmäßig größte Schadstoffgruppe stellen die organischen Verbindungen dar. Ihr Anteil liegt bei häuslichen Abwässern etwa um sechzig Prozent der gesamten Verschmutzung, bei vielen gewerblichen Abwässern oftmals noch höher. Die Hauptschadwirkung dieser Stoffe beruht auf der starken biogenen Sauerstoffzehrung, so daß es im Gewässer, nach vollständigem Verbrauch des gelösten Sauerstoffs, zur anaeroben Fäulnis kommt.

Zur summarischen Bestimmung der organischen Verbindungen bedient man sich entweder physikalischer, biochemischer oder chemischer Methoden.

Physikalische Methoden beruhen auf der Messung der Absorption, der Trübung oder des Brechungsindex und haben nur begrenzte Aussagekraft.

Biochemische Methoden basieren auf dem aeroben Abbau der organischen Verbindungen durch Mikroorganismen gemäß der Reaktion:



Der Verbrauch an Sauerstoff wird als «Biochemischer Sauerstoffbedarf» (BSB) bezeichnet. Der Hauptnachteil dieser Methoden liegt im langsamen Reaktionsablauf. Dadurch stehen die Meßergebnisse erst nach Tagen zur Verfügung und haben, besonders für planende Arbeiten statistischen Wert, da die Grundlagen dieser Methoden den natürlichen Vorgängen der biologischen Reinigung am nächsten kommen.

Als *chemische* Methoden stehen zwei Möglichkeiten in Verwendung. Bei der Bestimmung des «Totalen organischen Kohlenstoffs» (TOC) wird die Probe in ein Ofenrohr eingespritzt und die organischen Stoffe verbrennen im Sauerstoffstrom. Sodann wird das aus dem organisch gebundenen Kohlenstoff gebildete Kohlendioxid gemessen. Die Bestimmung des «Chemischen Sauerstoffbedarfs» (CSB) beruht auf der naßchemischen Oxydation der organischen Verbindungen durch starke Oxydationsmittel. Der Verbrauch an Oxydationsmittel wird bestimmt und gibt den Gehalt an oxydierbaren organischen Stoffen in der Probe an.

Die Methode der trockenen Verbrennung bei Temperaturen zwischen 900 und 1000 ° C in Anwesenheit von Katalysatoren ist heute bereits sehr weit entwickelt. Aufwendige und teure Apparaturen und die Verwendung sehr kleiner Probenmengen (weniger als 100 Mikroliter pro Bestimmung) verhindern eine breite Anwendung. Der naßchemische Aufschluß in Kombination mit einer Bestimmung des Oxydationsmittelverbrauchs hat den Nachteil, daß in der Probe enthaltene oxydierbare anorganische Stoffe (z. B. Chlorid, Sulfid . . .) und oxydierbare organisch gebundene Heteroatome (z. B. Stickstoff, Schwefel . . .) in das Ergebnis mit eingehen.

Die vorliegende Arbeit berichtet über eine Kombination der beiden letztgenannten chemischen Bestimmungsmethoden. Während der naßchemischen Oxydation wird der organische Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxydiert, welches dann in einem relativkonduktometrischen Analysator (1) gemessen wird.

Experimenteller Teil

Die verwendete Apparatur besteht aus der Aufschlußeinheit und dem Analyserortteil (Abbildung 1). Der Aufschlußteil (A) besteht aus einem zweihundertfünfzig Milliliter-Reaktionsgefäß (1) mit einem Rückflußkühler (2), einem seitlichen Einfüllstutzen (3) und einem Einlaßrohr für kohlendioxidfreie Luft (4). An den oberen Teil des Rückflußkühlers ist über eine Schlauchleitung die relativkonduktometrische CO₂-Meßapparatur (Lieferfirma: H. Wösthoff, Bochum) ange-

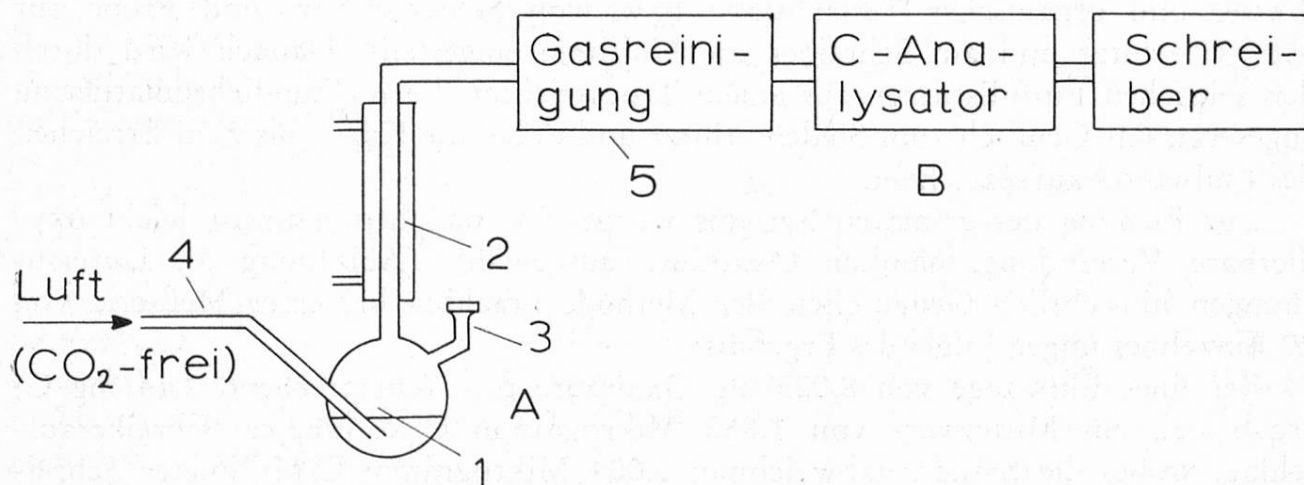


Abbildung 1: Meßapparatur

geschlossen. Die Gaspumpe des Analysators saugt kohlendioxidfreie Außenluft zeit- und mengenkonstant durch das Reaktionsgefäß in den Analysator (B), wobei das bei der Oxydation freigewordene Kohlendioxid mit entfernt wird. Nach Durchgang durch eine Gasreinigungsvorlage (5) wird das mit CO_2 beladene Gas der eigentlichen Meßzelle zugeführt. Diese Meßzelle (Abbildung 2) besitzt zwei Elektrodenmeßstrecken, deren eine die Leitfähigkeit der unverbrauchten Natronlauge mißt, während in der anderen die Leitfähigkeit der Lauge nach der Begasung gemessen wird.

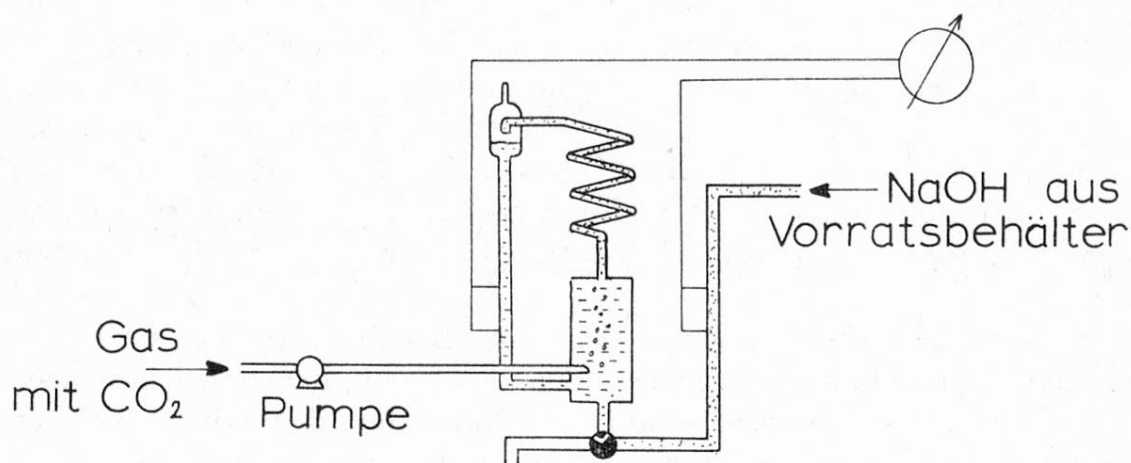


Abbildung 2: Meßprinzip des CO_2 -Analysators

Während der Begasung reagiert das Kohlendioxid mit der Natronlauge unter Bildung von Natriumcarbonat, wodurch sich eine verminderte Leitfähigkeit an der zweiten Elektrodenmeßstrecke ergibt. Der Quotient der Leitfähigkeiten an beiden Meßstrecken ist proportional der Kohlendioxidmenge und stellt die Grundlage des Meßverfahrens dar. Die Anzeige erfolgt auf einem Kompensationslinienschreiber. Durch Wahl entsprechender Gasansaugmengen und verschiedener Natronlaugekonzentration kann der Meßbereich in weiten Grenzen variiert werden.

Bei der Messung selbst wird das Gemisch von Schwefelsäure, bidestilliertem Wasser und organischer Testsubstanz bzw. von Schwefelsäure und Probe auf 150°C erhitzt und am Schreiber die Nulllinie eingestellt. Danach wird durch den seitlichen Einfüllstutzen aus einem Tropftrichter die Kaliumdichromatlösung zugesetzt, das Gemisch zum Sieden erhitzt und dabei die Kurve bis zum Erreichen des Endwertes aufgezeichnet.

Zur Eichung des gesamten Systems wurde eine naßchemisch sehr leicht oxydierbare Verbindung, nämlich Oxalsäure ausgewählt (Abbildung 3). Untersuchungen hinsichtlich Genauigkeit der Methode brachten bei einer Meßserie von 20 Einzelmessungen folgendes Ergebnis:

Bei einer Einwaage von 8,025 mg Oxalsäure p. a. (entsprechend 2,14 mg C) ergab sich ein Mittelwert von 1.883 Mikrogramm C/Millimeter Schreiberausschlag, wobei die Standardabweichung 0,004 Mikrogramm C/Millimeter Schreiberausschlag betrug und der Variationskoeffizient 0,3 Prozent war.

An Hand verschiedener organischer Modellverbindungen wurde der nach-chemische Abbau untersucht. Hierbei wurden folgende Oxydationsbedingungen gewählt: Die Kaliumdichromatkonzentration in der Aufschlußmischung war 0,4 normal, die Schwefelsäurekonzentration beim Aufschluß betrug 50 Volums-prozent und die Reaktionstemperatur wurde mit $155^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ (entsprechend dem Siedepunkt der oben angegebenen Reaktionsmischung) festgelegt.

Eine Darstellung der wichtigsten Ergebnisse bringt Tabelle 1. Hierin ist bei jeder Verbindung der Abbauwert A in Prozent der Theorie bei einer bestimmten Reaktionsdauer (als Index von A in Minuten) angegeben. Zur Berechnung der

Tabelle 1

Verbindung	A ₁₀	A ₃₀	A ₆₀	A ₉₀	A ₁₂₀
Oxalsäure	100	100	100	100	100
Bernsteinsäure	2	2	2	3	3
Bernsteinsäure + Kat.	98	100	100	100	100
Zitronensäure	100	100	100	100	100
Weinsäure	100	100	100	100	100
Benzoessäure	14	39	65	73	77
Benzoessäure + Kat.	90	100	100	100	100
Salicylsäure	95	99	100	100	100
Phthalsäure	77	98	100	100	100
Ameisensäure	100	100	100	100	100
Essigsäure, Aethanol	2	4	6	6	6
Essigsäure + Kat.	45	81	100	100	100
Aminoessigsäure	31	65	87	100	100
Propionsäure	10	23	45	60	73
Propionsäure + Kat.	67	93	100	100	100
Milchsäure	33	34	36	38	39
Milchsäure + Kat.	63	83	100	100	100
p-Toluolsulfonsäure	27	43	64	79	89
Harnstoff	100	100	100	100	100
Stearinsäure	0	0	1	2	2
Stearinsäure + Kat.	14	26	36	44	50
Stärke, Zellulose, Clucose, Saccharose, Lactose, Mannit, Ascorbinsäure	100	100	100	100	100
Pentaerythrit, Formaldehyd	100	100	100	100	100
Aceton	33	35	36	38	38
Aceton + Kat.	64	85	100	100	100
Methanol	100	100	100	100	100
Aethylenglykol	100	100	100	100	100
Phenol, Hydrochinon, Resorcin	100	100	100	100	100
Benzol, Toluol, Naphthalin ± Kat.	0	0	0	0	0

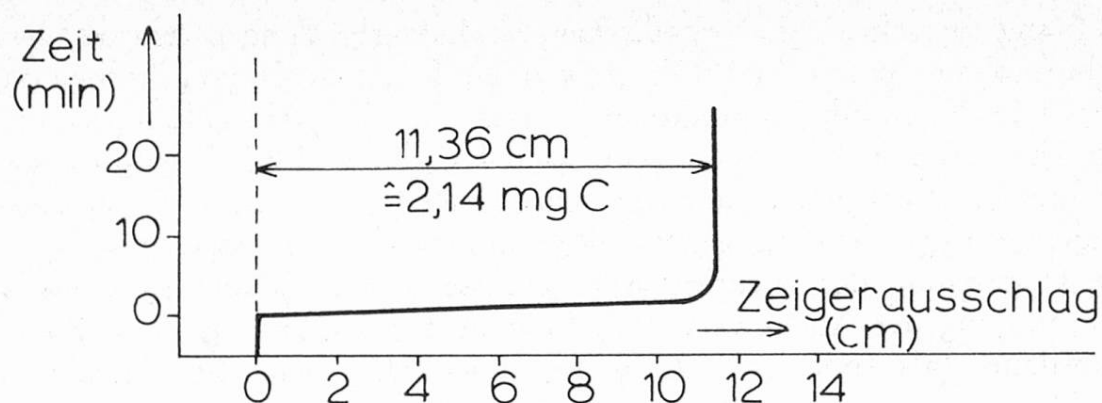


Abbildung 3: Eichung mit Oxalsäure

theoretischen Abbauwerte wurde eine vollständige Oxydation des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxid angenommen. Die Bezeichnung «+ Kat.» bedeutet, daß der Abbau unter Verwendung von Silbersulfat als Katalysator durchgeführt wurde.

Untersuchungen, zur Verbesserung des oxydativen Abbaues bei verschiedenen Verbindungen, umfaßten Variationen der Konzentration von Kaliumdichromat, Veränderungen in der Schwefelsäuremenge und Reaktionen bei höheren Temperaturen und unter erhöhtem Druck. Dabei zeigte sich, daß lediglich bei Anwendung höherer Schwefelsäurekonzentrationen (und damit gesteigertem Siedepunkt des Reaktionsgemisches) verbesserte Abbauwerte erhalten werden. So lagen bei Verwendung von 75 Volumsprozent Schwefelsäure und einer Reaktionstemperatur von 180°C die Abbauwerte aliphatischer Monocarbonsäuren nach etwa 15 Minuten bei 100 Prozent der Theorie und bei Aminoessigsäure ergab sich nach 15 Minuten ein hundertprozentiger Abbau unter geänderten Bedingungen. Der Grund ist zum einen in der höheren Reaktionstemperatur zu suchen, zum anderen bedingt die höhere Schwefelsäurekonzentration einen Anstieg des Normaloxydationspotentials der Oxydationsmischung (Abbildung 4).

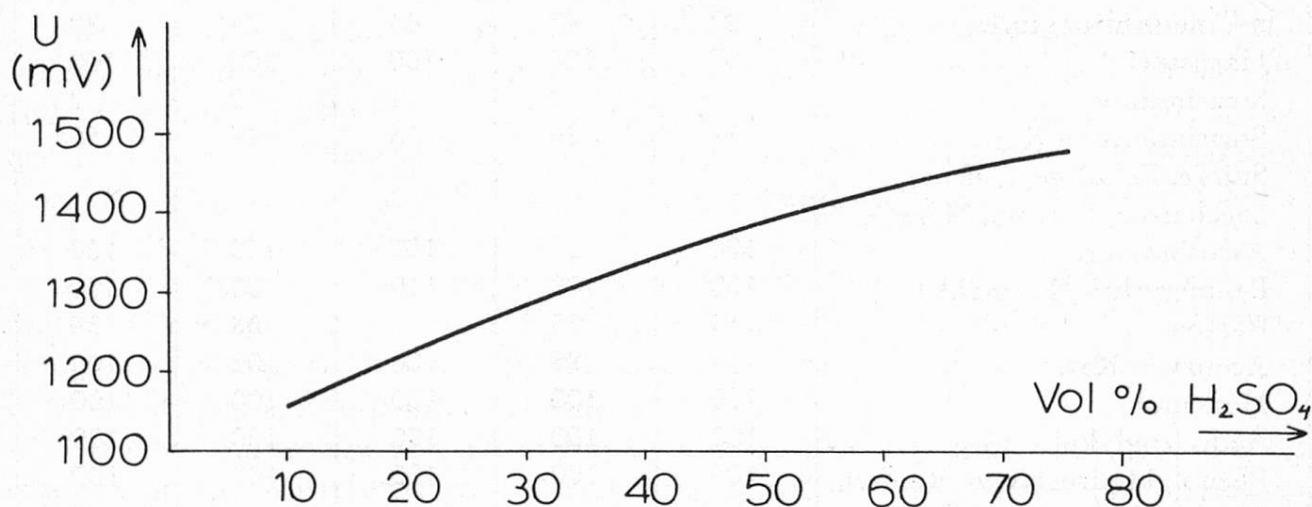


Abbildung 4: Abhängigkeit des Normaloxydationspotentials einer 0,04 normalen Kaliumdichromatlösung von der Schwefelsäurekonzentration bei 20°C .

Zusammenfassung und Diskussion

Es wurde eine Methode vorgestellt, um organische Wasserinhaltsstoffe summarisch zu bestimmen. Die in der Probe enthaltenen organischen Stoffe werden mittels einer stark sauren Kaliumdichromatlösung oxydiert, wobei anschließend in einem relativkonduktometrischen Kohlendioxidanalysator das, bei der Oxydation aus dem organischen Kohlenstoff gebildete Kohlendioxid bestimmt wird.

Die Methode wurde an Hand verschiedener Modellverbindungen kritisch geprüft. In dem Falle, daß der naßchemische Aufschluß rasch und vollständig verläuft, ist die Methode sehr gut geeignet und läßt sich bei hoher Genauigkeit durchführen. Den beschränkenden Faktor stellt die Vollständigkeit des naßchemischen Aufschlusses dar, die stark von der Natur der einzelnen organischen Verbindung abhängt.

Zusammenfassend läßt sich aus den durchgeführten Untersuchungen feststellen, daß Kohlehydrate, aliphatische Säuren, Alkohole, Aldehyde und Ketone sowie Eiweißverbindungen bei einer Reaktionszeit von 15—20 Minuten bei 180 ° C in einem Reaktionsgemisch von 75 Volumenprozent Schwefelsäure und einer 0,04 n Kaliumdichromatkonzentration vollständig oxydierbar sind.

Ein wesentlicher Vorteil der Methode gegenüber der Heißverbrennung liegt in der Möglichkeit, Proben mit beliebigem Gehalt an ungelösten Stoffen zu untersuchen, so daß eine Anwendung bei der Ueberprüfung der Funktion von Kläranlagen sowie in der Gewässerüberwachung geeignet erscheint.

Résumé

Une méthode pour doser l'ensemble des substances organiques contenues dans les eaux est décrite. Les substances organiques sont oxydées en milieu fortement acide par le dichromate de potassium; le dioxyde de carbone ainsi formé est dosé à l'aide d'un analyseur conductométrique. La méthode a été éprouvée à l'aide de divers composés organiques connus. Elle donne de bons résultats avec les composés organiques dont la minéralisation par voie humide s'effectue rapidement et entièrement, ce qui dépend beaucoup de leur nature. Les hydrates de carbone, les acides aliphatiques, les alcools, aldéhydes et cétones, ainsi que les composés protéiques sont entièrement oxydés en 15—20 minutes à 180 ° C dans un mélange d'acide sulfurique à 75 vol. % et de dichromate de potassium 0,04 n.

Elle permet, mieux que la méthode par combustion, l'analyse d'échantillons à toutes teneurs en composés non dissous, et convient de ce fait aux contrôles dans les stations d'épuration et à la surveillance des eaux.

Summary

The authors describe a method for the determination of organic substances contained in water. The organic substances are oxidised in a strongly acid medium with potassium dichromate; the carbon dioxide resulting from this oxidation is determined with a conductometric analyser.

The method was tested with the help of different known organic compounds. This method gives good results, if the wet ashing of the organic compounds is accomplished rapidly and entirely, what depends very much on the nature of these compounds.

The carbohydrates, the aliphatic acids, the alcohols, the aldehydes and ketones as well as the protein compounds are entirely oxidised in 15 to 20 minutes at 180°C in a mixture of 75 % by volume of sulphuric acid and of potassium dichromate 0,04 *n*.

The presented method seems suitable for the analysis of waste water, its efficiency being examined actually by extensive investigations. An essential advantage of this method, compared with the method by combustion, is that it permits to analyse samples with any content of undissolved substances, what makes its use appropriate for the control of the function of treatment plants as well as for the supervision of the waters.

Literatur

1. *Malissa H.*: Mikrochim. Acta, **1960**, 127 (1960).

Dosage de l'iode dans les végétaux et dans les aliments pour bétail

P. Fioravanti et Magda Halmi

Station fédérale de recherches de chimie agricole, Liebefeld-Berne

(Directeur: E. Bovay)

Introduction

Dans le cadre de l'étude des causes d'infertilité du bétail bovin, il est nécessaire d'effectuer le dosage quantitatif de l'iode dans les plantes fourragères et les aliments pour bétail. Cet élément revêt, en effet, une grande importance dans le métabolisme des animaux supérieurs, car c'est en utilisant l'iode minéral présent dans le sang que la glande thyroïde synthétise la L-thyroxine et la 3,5,3'-tri-iodo-L-thyronine, hormones réglant les combustions cellulaires et la croissance (13)

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de très faibles quantités d'iode dans les tissus et les humeurs biologiques d'origine animale (surtout PBI = protein bound iodine). En revanche, les méthodes concernant les applications aux végétaux sont beaucoup moins nombreuses. La même difficulté se présente toutefois dans chacune des méthodes de minéralisation proposées: trouver la condition optimale pour la destruction de la matière organique, tout en évitant les pertes d'iode. Ce problème a particulièrement attiré notre attention, car il n'y a pas de données précises pour les substances qui nous intéressent.