VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Humus, sönderdelningsprodukter Analysmetodik för identifiering och bestämning av kolväten

Kristofer Warman
Ivan Falk

KEMITEKNIK 316

Humus, sönderdelningsprodukter
Analysmetodik för identifiering och bestämning av kolväten

Kristofer Warman

Ivan Falk

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 · 113 82 STOCKHOLM · TEL. 08/ 34 09 80

Oktober 1988
ISSN 0282-3772

HUMUS, SÖNDERDELNINGSPRODUKTER

Analysmetodik för identifiering och bestämning av kolväten

Kristofer Warman, Miljökonsulterna
Ivan Falk, Studsvik Nuclear

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 · 113 82 STOCKHOLM · TEL. 08 / 34 09 80

Oktober 1988
ISSN 0282-3772

P278A 1988-05-20 MKS-88/45

HUMUS. SÖNDERDELNINGSPRODUKTER

Analysmetodik för identifiering och bestämning av kolväten

Kristofer Warman, Miljökonsulterna
Ivan Falk, Studsvik Nuclear

HUVUDINNEHÅLL

Laboratorieundersökningar utfördes med syfte att utprova tillämpningar av olika analysmeto der för bestämning av kolväten i vatten i halt-områden mikrogram per liter vatten och lägre.

Avdrivning av organiska kolväten från vatten, adsorption på en hydrofob adsorbent med efterföljande gaskromatografisk analys medger bestämning av kolväten med mer än sju och mindre än arton kolatomer per molekyl. Känsligheten för metoden låg omkring 1 nano-gram av en enskild förening per liter vatten.

Gaskromatografisk bestämning av ättiksyra och propionsyra med ett föregående anrikningssteg på en anjonbytare medgav framgångsrik analys i haltområde av enstaka mikrogram per liter vatten.

Direkt gaskromatografisk bestämning av aceton, metanol, ättiksyra m m är möjlig vid haltområde av enstaka mikrogram per liter vatten. Metoden är dock svår och kräver en avancerad gaskromatografisk utrustning. Tillämpning av direkt GC är mest attraktiv ur kostnadssynpunkt och har störst utvecklings-potential.

Jonkromatografi är den bästa tekniken för att bestämma myrsyra och ättiksyra i superrena processvatten.

Studsvik i maj 1988

HUMUS. DECOMPOSITION PRODUCTS

Analysis methods for identification and quantitative analysis of hydrocarbons

Kristofer Warman — Miljökonsultanterna
Ivan Falk — Studsvik Nuclear

SUMMARY

Laboratory studies aimed at testing the application of various analysis techniques for the quantitative analysis of hydrocarbons in water in the concentration range of micrograms and lower per liter of water have been performed.

Driving off the organic hydrocarbons from water, adsorption on a hydrophobic adsorber followed by gas chromatographic analysis enables hydrocarbons with more than seven and less than eighteen carbon atoms per molecule to be analysed quantitatively. The sensitivity of the method lies at about 1 nanogram of a given compound per liter of water.

Quantitative analysis of acetic acid and propionic acid by gas chromatography preceded by an enrichment step using an anion exchange resin gave good results in the concentration range of a few micrograms per liter of water.

Direct gas chromatographic analysis of acetone, methanol, acetic acid, etc., is possible in the concentration range of a few micrograms per liter of water. The method is however difficult and requires advanced gas chromatographic equipment. Direct application of gas chromatography is the most attractive solution with regard to the cost and it also has the greatest potential for further development.

Ion chromatography is the best technique for the quantitative analysis of formic acid and acetic acid in super pure process water.

INNEHÅLL

		Sid
1	INLEDNING	3
2	EXPERIMENTELLT	6
2.1	Avdrivning och uppsamling av kolväten C_7-C_{18} på adsorbent	6
2.1.1	Utrustning	6
2.1.2	Adsorptionsrör	7
2.1.3	Instrument	8
2.1.4	Genomförande	9
2.1.5	Känslighet	13
2.1.6	Utbyte	13
2.2	Avdrivning och uppsamling genom utfrysning	13
2.2.1	Utfrysningsinjektor	14
2.3	Direkt gaskromatografisk bestämning av lågmolekylära kolväten	14
2.4	Gaskromatografisk analys av ättiksyra och porpionsyra med anrikningssteg	16
3	MÄTNINGAR	17
3.1	Bestämningar av organiska föreningar C_7-C_{18}	17
3.1.1	Analys av dricksvatten och dejonat	17
3.1.2	Analys av systemvatten från kraftverk	20
3.2	Gaskromatografiska bestämningar av ättiksyra utan anrikningsförslag	22
4	SUMMERING	24
REFERENSER		27
BILAGOR		

1 INLEDNING

För framställning av matarvatten till ångpannor i kraftverk används ofta ytvatten. Ytvatten innehåller vanligen höga halter av organiskt material. Det organiska materialet domineras av humusämnen som generellt kan betraktas som en heterogen sammansättning av högmolekylära organiska föreningar, där både aromatiska och alifatiska föreningar ingår (1).

Reningen av ytvattnet sker i huvudsak genom flockning, filtrering och jonbytesfiltrering. Denna rening har som främsta funktion att minska ytvattnets saltinnehåll. Reningen med avseende på organiskt material är däremot inte lika effektiv.

När det organiska materialet utsätts för hög temperatur och högt tryck i t ex ett pannvatten sker en nedbrytning till mindre beståndsdelar. Dessa produkter kan medverka till korrosions-angrepp på materialytorna i vattensystemen.

Det finns således ett stort behov av att ha kontroll över de organiska föreningarna som förekommer i vattnet. Den totala mängden organiska föreningar i vatten kan mätas genom bestämning av Total Organic Carbon (TOC). De enskilda organiska föreningarna som bildas vid nedbrytning av humus är däremot mindre kända om man bortser från myrsyra och ättiksyra. En metod för kvantitativ och kvalitativ bestämning av enskilda föreningar i vattnet är därför värde-full för detta ändamål.

I ett tidigare arbete (2) togs en metod för bestämning av lågmolekylära organiska föreningar med gaskromatografi fram. Denna metod baseras på anrikning av organiska föreningar i vattenprov genom frystorkning. Då provet har frystorkats utförs en derivatisering och efterföljande analys. Med denna metod analyserar man i huvudsak myrsyra och ättiksyra. En av nackdelarna med metoden är att den är tidskrävande. Problem med kontamination gör det svårt att erhålla en acceptabel låg bakgrundsnivå. Metoden är dessutom anpassad enbart för analys av lågmolekylära karboxylsyror.

Syftet med föreliggande arbete var att utveckla en förbättrad analysmetodik för identifiering och kvantifiering av sönderdelningsprodukter från humus.

Det är nödvändigt att använda olika analysmetoder för karakterisering av lågmolekylära respektive högmolekylära kolväten eftersom det råder betydande skillnader i deras fysikaliska egenskaper. För att karakterisera sönderdelningsprodukter från humus undersöktes följande metoder med avseende på deras lämplighet:

- avdrivning (engelska "stripping") av organiska föreningar med mer än sju och mindre än arton kolatomer per molekyl från vatten och uppsamling på adsorbent (3,4,5).
- avdrivning av organiska föreningar med mindre än sju kolatomer per molekyl från vatten och uppsamling genom utfrysning med hjälp av "purge-and-trap"-injektor.
- direkt gaskromatografisk analys av lågmolekylära kolväten med högupplösande kolonner.

- gaskromatografisk analys av lågmolekylära kolväten med ett anrikningsförsteg.

Praktiska tester genomfördes under projektets gång med prov av dricksvatten, processvatten från kraftverk och avjoniserat vatten. Jämförande analys av processvatten med avseende på TOC och kolväten C_7-C_{18} utfördes.

2 EXPERIMENTELLT

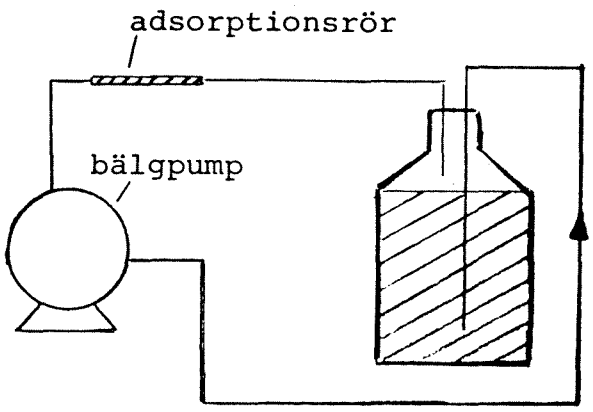
2.1 Avdrivning och uppsamling av kolväten C_7-C_{18} på adsorbent

Tekniken att driva av organiska föreningar från vatten och uppsamling av dessa på aktivt kol beskrevs ursprungligen av Grob (3 - 5). Den nya idén, föreslagen i det här arbetet, bestod av att utnyttja syntetiska temperaturstabila adsorbenter tillsammans med termisk desorption av prov (6). Ett på så sätt integrerat adsorptions/desorptionsförfarande eliminerade behov av upparbetning av provet före analyser och minskade risken för kontamination och provförluster.

Efter desorptionen separerades organiska föreningar på en högupplösande gaskromatografisk kolonn. Antingen användes en flamjonisationsdetektor (FID) eller en masspektrometer (MS) för detektering och karakterisering av kolonneluatet. Med detta förfarande lyckades man att analysera kolväten med halter ned till 1 ng per liter vatten. Tekniken att bruka temperaturstabila syntetiska adsorbenter för anrikning av organiska föreningar kunde komma till stånd efter det att funktionsdugliga adsorbenter utvecklades. Sedan början av sjuttiotalet har en intensiv forskning ägt rum och nya adsorbenter har tagits fram (7 - 10).

2.1.1 Utrustning

Provvattnet som analyserades med avseende på organiska föreningar tappades upp i en 5-liters glasflaska. De glasflaskor som användes tvättades och upphettades till 500°C i ugn för att avlägsna eventuella organiska föreningar. Till glasflaskan anslöts i serie ett adsorptionsrör och en bälgpump, se figur 1.



Figur 1

Utrustning för avdrivning och uppsamling av kolväten

Equipment for driving off and collecting the hydrocarbons

På detta sätt fick man en luftcirkulation i ett slutet system genom vattnet. De organiska föreningarna som finns i vattnet drevs av och anrikades på adsorbenten. Luftcirkulationen i systemet pågick i ett dygn.

2.1.2 Adsorptionsrör

Anrikningen skedde på adsorptionsrör som innehåll Tenax TA (2,6-difenyl-p-fenylenoxid). Tenaxrör används rutinmässigt vid exempelvis analys av rökgaser. Utbytesstudier utförda på Tenax visade nära 100 % återvinning av kolväten för intervallet C_7-C_{18} (6). Tenax TA valdes därför att den har en liten retentionsvolym för vatten, hög termisk stabilitet (375^{o}C enligt tillverkaren) och liten adsorptionsentalpi, vilket underlättar termisk desorption av högkokande föreningar.

Adsorptionsrören var tillverkade av pyrexglas och hade måtten l: 68 mm, yd: 6.2 mm, id: 2 mm. Adsorbenten utgjordes av 8 mg Tenax TA 35 - 60 mesh. Tenaxfyllningens adsorptionsyta var lika med 0.2 m^2/rör och dess porvolym var 0.42 µl.

Adsorptionsrören renades och konditionerades i en ugn under vakuum vid 250°C före provtagningen. Försök visade att efter en veckas behandling erhölls en tillfredsställande låg bakgrund. Konditioneringen av adsorbenten är av mycket stor betydelse vid bestämning av små mängder kolväten.

2.1.3 Instrument

De gaskromatografiska separationerna utfördes på en mikroprocessorstyrd gaskromatogaf typ HP-5880. Gaskromatografen var utrustad med flamjonisations-detektor, glaskapillärkolonn och kryotillsats (kylanläggning). Glaskapillärkolonnen var 30 m lång med inre diameter 0.20 mm. Stationärfasen var metylsilikon. Kryotillsatsen gjorde det möjligt att sänka temperaturen i ugnen i gas-kromatografen ned till 0°C. Gaskromatografen var även försedd med ett injektorblock för desorption av Tenaxrör. Injektorn var utrustad med en värmepatron med en effekt på ca 200 W. Injektorns termiska tröghet var liten, vilket gjorde det möjligt att få en tillräckligt snabb temperatur-höjning och på det sättet åstadkomma smala band vid injektionen till den kapillära gaskromato-grafiska kolonnen.

Vid analyserna placerades adsorptionsröret in i en kall injektor. Innan analysen påbörjades var bärgasflödet till kolonnen avstängt och tempera-turen i gaskromatografens ugn var 0°C. Ugnen i gaskromatografen var förprogrammerad för en temperaturstegring från 0°C till 240°C. Tempera-turhöjningen skedde med en hastighet av 3°C/min.

Den masspektrometriska identifieringen utfördes på en kvadrupol masspektrometer, Finnigan 1020.

Masspektrometern sveptes mellan masstalen 35 - 250 amu. Sveptiden var en sekund. Tolkningen av erhållna masspektra utfördes med hjälp av ett datoriserat referensbibliotek (National Bureau of Standards) med 35 000 föreningar lagrade i biblioteket.

En internstandard tillsattes till alla prover före analysen. Den standardgas som sattes till adsorbtionsrören innehöll kända mängder av nC_6-Cl, nC_8-Cl och nC_{10}-Cl. Gasen genererades i en dynamisk gaskalibrator. Den tillsatta standarden gjorde det möjligt att kvantifiera de organiska föreningarna som adsorberats i röret med hjälp av internstandardmetoden. Vid kvantifieringen antogs att responsen för klorerade normalalkaner var lika med responsen för de adsorberade föreningarna.

2.1.4 Genomförande

Provvattnet som analyserades fylldes på i en 5-liters glasflaska varvid luftvolymen ovanför vattnet minimerades till ca 1/4 l. Ett konditionerat Tenaxrör kopplades sedan till flaskan enligt figur 1. Luften cirkulerades genom vattnet med pumpen med en hastighet av cirka 25 ml/min. Föreningarna i vattnet drevs av och anrikades på Tenaxröret som var inkopplat mellan flaskan och pumpen. Luftcirkulationen anpassades så att inte Tenaxröret fuktades. Eventuell fukt på Tenaxen försämrade både adsorptionen och desorptionen. Cirkulationen av luft pågick under ett dygn.

Eftersom bestämningen gällde spårsubstanser i vattnet var det synnerligen viktigt att se till att systemet var fritt från luftläckor. Ett litet läckage av omgivningsluften skulle, som

följd av den långa anrikningstiden, kunna ge upphov till ett stort fel i analysen.

En annan förutsättning för analysen var att den omgivande luften vid provtagningen var så ren som möjligt. Om så inte är fallet tillförde man föroreningar till systemet vid monteringen av provtagningsutrustningen. Den luft som alltid fanns ovanför vattnet i flaskan fick inte verka störande på analysen. För att förhindra detta placerades provtagningsutrustningen i ett rum där ingen övrig laboratorieverksamhet, som kunde förorena luften, förekom. En metod som provades för att rena luften i systemet var att ansluta ett annat absorptionsrör till systemet under några minuter. Detta rör hade till uppgift att rena luften i utrustningen. Därefter kopplades ett nytt Tenaxrör in. Detta rör användes för den egentliga provtagningen. Denna metod användes inte rutinmässigt då det visade sig att omgivningsluften i laboratorielokalen kunde hållas så ren att tillskottet från omgivningsluften var försumbar.

Trots att Tenax har en utmärkt termisk stabilitet kan den delvis brytas ned och de uppkomna nedbrytningsprodukterna kan inverka störande på analysen (11). För att få en kontroll över detta analyserades konditionerade och oexponerade rör regelbundet.

Försök gjordes dels med Tenaxrör som kom direkt från konditioneringsugnen och dels med Tenaxrör som förvarats i rumstemperatur i ett dygn. De Tenaxrör som förvarades i rumstemperatur var inlindade i aluminiumfolie i ett förslutet provrör. Vid analysen framkom att de mängder

organiska föreningar som kom från Tenaxen uppgick i medeltal till 0.04 mikrogram per rör. Ett gaskromatogram av ett nykonditionerat Tenaxrör redovisas i Bilaga 1.

Resultaten från dessa mätningar sammanfattas i tabellen nedan.

Tabell 1

Mängd organisk substans identifierad i oexponerade absorptionsrör

Amount of organic material identified in an unexposed absorption tube.

Rör	Provbeteckning	Mängd i mikrogram
1	Blank 85-04-12	0.025
2	Blank 85-04-14	0.057
3	Blank 85-09-10	0.038
	Medelvärde	0.040

Som nämndes tidigare kunde också pumpen misstänkas att ge upphov till bakgrundshöjningen. För att undersökta detta testades en instrumentuppställning bestående enbart av pumpen och absorptionsröret. En jämförelse med resultat från analys av Tenaxrörets nedbrytningsprodukter visade att kromatogrammen överensstämde i stort. Jämförelsen visade att pumpen och anslutningarna gav ett försumbart tillskott till bakgrunden.

Ovanför det vatten som analyserades fanns en viss mängd luft. Luftmängden i flaskan vid provtagningarna var cirka 1/4 l. För att få en uppfattning om luftens bidrag utfördes provtagningar på en tom flaska (se bilaga 2). De resultat som erhölls vid analys av luften i flaskan redovisas i tabell 2.

/LJ

Tabell 2
Resultat från analys av 5 l luft

Results of the analysis of 5 l of air

	Organiska föreningar mängd i mikrogram
Prov nr 1	0.55
2	0.33
3	1.19
Medelvärde	0.69

Luftens inverkan på mätuppställningen får man om man från det erhållna värdet drar bort det tillskott som adsorbenten ger upphov till, d v s 0.69 µg minus 0.04 µg är lika med 0.65 µg. Luftvolymen i flaskan vid anrikningen av vattenprov utgjorde emellertid endast 1/20 av flaskans totala volym. Tillskottet från luften blev 1/20 av 0.65µg, alltså 0.03 µg. Av de redovisade resultaten framgår att de störningar på analyserna som man hade i mätuppställningen nästan enbart kom från föroreningar och sönderdelningsprodukter från Tenaxen.

Vissa försök gjordes med att utföra provtagningarna utomhus. Detta var mindre lämpligt då det bl a uppstod problem med kondens på adsorbenten p g a dygnsvariationer i lufttemperaturen.

En masspektrometrisk identifiering av organiska föreningar i oexponerat Tenaxrör återfinns i bilaga 3. De dominerande föreningarna var:

- toluen
- styren
- alkener som okten, nonen
- aldehyder som nonanal, dekanal

2.1.5 Känslighet

Detektionsgränsen för en enskild komponent med den använda strippingtekniken var 2 ng (se bilaga 4). Den minsta detekterbara halten för en förening i de beskrivna försöken med en vattenprov på 5 liter blev då 0.4 ng/l*.

2.1.6 Utbyte

En kontroll av metodens utbyte erhölls genom att tillsätta en känd mängd av nC_6-Cl, nC_8-Cl och nC_{10}-Cl lösta i koldisulfid till vattnet. Det erhållna utbytet beräknades till ca 96 % för de tre föreningarna. Vid kvantifieringen av proven antogs att responsen för klorerade normalalkaner var lika med responsen för de övriga adsorberade föreningarna.

2.2 Avdrivning och uppsamling genom utfrysning

Arbetsprincipen för uppsamling genom utfrysning byggde på idén att en inert gas bubblades genom ett vattenprov. Gasen tog med sig de i vattnet lösta organiska föreningarna. Gasen leddes vidare till en mikrokylare som höll en temperatur av -15°C. Målsättningen var att vattnet fälldes ut på mikrokylarens väggar medan de organiska föreningarna skulle följa med gasströmmen vidare.

---

* En nanogram per liter vatten motsvarar en halt av en ppt

2.2.1 Utfrysningsinjektor

En modifikation av Chromapack®-injektor, "purge-and-trap"-injektor, typ nr 16200-85 användes.

Kromatografering av prov ägde rum på en 30 m lång, 250 mikron id, kapillär kolonn av typ DB Wax, från J & W Scientific, Ca, USA. Helium under tryck 60 kPa användes som bärgas. Under uppfångning av provet hölls mikrokylarens temperatur vid -15°C och temperaturen av det andra utfrysningssteget vid -110°C. Temperatur- och tidförloppet styrdes med hjälp av gaskromatografens mikroprocessor.

Injektorn fungerade tillfredsställande för komponenter vars affinitet till vatten var förhållandevis låg. I bilaga 5 presenteras ett gaskromatogram upptaget med ett system bestående av "purg-and-trap"/elektroninfångningsdetektor. Den viktigaste erfarenheten som gjordes var att föreningar som diklormetan, chloroform, freoner, merkaptaner m m kan bestämmas nöjaktigt med denna teknik. Analyser av aceton, acetaldehyd, etanol och propionsyra visade sig vara svåra men möjliga att genomföra, medan bestämningar av ättiksyra och metanol inte ledde till framgång.

2.3 Direkt gaskromatografisk bestämning av lågmolekylära kolväten

Utveckling av nya typer av kapillära kolonner motiverade oss till att prova möjligheten att bestämma organiska föreningar med hjälp av högupplösande kolonner utan föregående anrikningssteg. Både "split"- och "splitless"-injektion testades i kombination med "Porous Layer Open Tubular" (PLOT)-kolonner och "Wall Coated Open Tubular" (WCOT)-kolonner.

Goda resultat erhölls däremot vid "On-column"-injektioner av vattenprov på en 30 m lång 250 mikron ID, DB-Wax-kolonn, med fastjocklek 1 mikron. Förfarandet kunde dessutom automatiseras fullständigt. Metanol, etanol, aceton och ättiksyra kunde med framgång bestämmas med denna metod. Känslighetsgränsen under av oss använda betingelser var 50 till 100 ppb av en enskild komponent*.

En s k "splitless"-injektion på 11 m lång 320 mikron ID, PLOT Porapak Q-kolonn testades ingående. Upp till 2 µl vatten injicerades på kolonnen. Proceduren fungerar nöjaktigt ner till 1 - 10 ppm koncentrationsområdet. Reproducerbarheten uttryckt som relativa standardavvikelse för fem stycken analyser av 10 ppm lösning av ättiksyra, propionsyra och smörsyra gas följande resultat:

- ättiksyra 7.2 %
- propionsyra 14 %
- smörsyra 8.9 %

Vid koncentrationer under 1 ppm försämras reproducerbarheten drastiskt. "Splitless"-injektion på en PLOT-kolonn är således ej användbar för denna applikation.

---

* En ppb motsvarar en mikrogram per liter vatten

2.4 Gaskromatografisk analys av ättiksyra och propionsyra med anrikningsförsteg

En vanlig lösning att överkomma den låga känslighet som en flamjonisationsdetektor uppvisar mot organiska lågmolekylära syror är att anrika provet på en anjonbytare. Denna metod är publicerad tidigare och används vid ett flertal laboratorier för analyser av vatten vid halt-område 1 till 100 ppb (12).

Under projektets gång utfördes enstaka tester med anrikning av syror på en stark basisk jonbytarmassa Dowex 1-X8, 100 - 200 mesh, och analysmetoden visade sig fungera nöjaktigt.

3 MÄTNINGAR

3.1 Bestämningar av organiska föreningar C_7-C_{18}

Målsättningen med de inledande försöken var att få en uppfattning om störningar från mätuppställningen. Den tidigare beskrivna provtagnings- och analysmetodiken utprovades och intrimmades, genom att försök utfördes på dricksvatten och avjoniserat vatten. Metodens känslighet och utbyte undersöktes också genom en rad experiment.

Därefter genomfördes mätningar på systemvatten från Ringhals kraftverk eftersom denna anläggning framställer dejonat från ytvatten. Proverna uttogs vid block 3 och 4 på ånggeneratorvatten, dränagevatten och kondensat. Vid varje provställe uttogs två stycken prov. Ett av de båda proven användes för analys enligt den ovan beskrivna strippingtekniken och ett användes för TOC-analys. Den beskrivna strippingtekniken med Tenax som adsorbent ger ett mått på organiskt material i intervallet C_7-C_{18}. TOC-analysen däremot ger ett värde på totala mängden organiskt bundet kol i vatten.

3.1.1 Analys av dricksvatten och dejonat

Inledande försök gjordes med provtagning och analys på dricksvatten. Då metodiken fungerade tillfredsställande gjordes jämförande försök med dejonat.

Vid analyserna av dricksvatten erhölls resultaten som redovisas i tabell 3. Ett typiskt kromatogram för en analys av dricksvatten redovisas i bilaga 6.

Tabell 3

Resultat från analys av 5 l dricksvatten. Halterna är uttryckta i mikrogram per liter vatten

Results of the analysis of 5 l of drinking water. The concentrations are given in microgram per liter of water

		Organiska föreningar
Prov nr	1	0.12
	2	0.036
	3	0.032
	4	0.042

Av resultaten framgår att ett värde avvek markant från de övriga. Denna avvikelse kan bero på att vattnet till detta prov tappades upp vid ett annat tillfälle än de övriga. Om man därför bortser från detta värde och beräknar ett medelvärde på de övriga analyserna så erhålls ett värde av 0.04 µg/l organiska föreningar i intervallet C_7-C_{18} i dricksvatten. Från detta värde får man för att få en absolut halt av organiska föreningar C_7-C_{18} i vattnen räkna bort det tillskott som kommer från bakgrunden i systemet som var omkring 0.01 µg kolväten per liter vatten. De organiska föreningarna i dricksvattnet i intervallet C_7-C_{18} förekom i halter av 0.03 µg/l. En masspektrometrisk identifiering av organiska komponenter i dricksvatten i intervallet C_7-C_{18} redovisas i bilaga 7.

Vid analyserna av dejonat erhölls följande resultat:

- prov nr 1 0.24 µg/l
- prov nr 2 0.32 µg/l

/LJ

Mätsystemets bakgrund framräknad tidigare ingår i dessa halter med 0.01 µg/l. Ett kromatogram som är representativt för en analys av dejonat finns i bilaga 8.

En masspektrometrisk identifiering (se bilaga 9) av organiska föreningar i intervallet C_7-C_{18} i avjoniserat vatten gav följande resultat:

Alla halter är uttryckta i i mikrogram per liter vatten	Prov 1	Prov 2
- toluen*	0.0059	0.0080
- C_8H_{16}	0.011	0.0015
- tetrakloreten	0.00093	0.0012
- dimetylbensener	0.0092	0.013
- $C_{10}H_{20}$	0.0030	0.0040
- $C_8C_{14}O$	0.0030	0.0038
- oktanal*	0.0038	0.0051
- diklorbensen	0.0015	0.0020
- etylhexanol*	0.0024	0.0032
- alkylerade bensener	0.0070	0.0093
- nonanal*	0.0055	0.0073
- triklorbensen	0.0030	0.0040
- naftalen	0.0066	0.0088
- dekanal*	0.0053	0.0070
- metylnaftalener	0.0062	0.0083
- $C_{14}H_{22}O$	0.0061	0.0081
- dimetylnaftalen	0.0067	0.0089
- $C_{14}H_{20}O_2$	0.0068	0.0087
- metyl(dimetyletyl)fenol	0.016	0.022
Summa organiska föreningar i intervallet C_7-C_{18}	0.26	0.32

* Dessa föreningar kan vara nedbrytningsprodukter av Tenax

/LJ

3.1.2 Analys av systemvatten

För analys av matarvatten till kraftverk togs sex vattenprover vid Ringhals kraftverk. Proverna uttogs vid block 3 och 4. Från respektive block analyserades tre stycken prover märkta kondensat, ånggenerator- och dränagevatten.

I tabell 4 redovisas resultaten från dels analyser utförda enligt strippingtekniken och dels TOC-analyser. Typiska kromatogram från analyser av dessa vatten med strippingteknik återfinns i bilagorna 10, 11 och 12.

Tabell 4

Resultat från analys av 5 l systemvatten

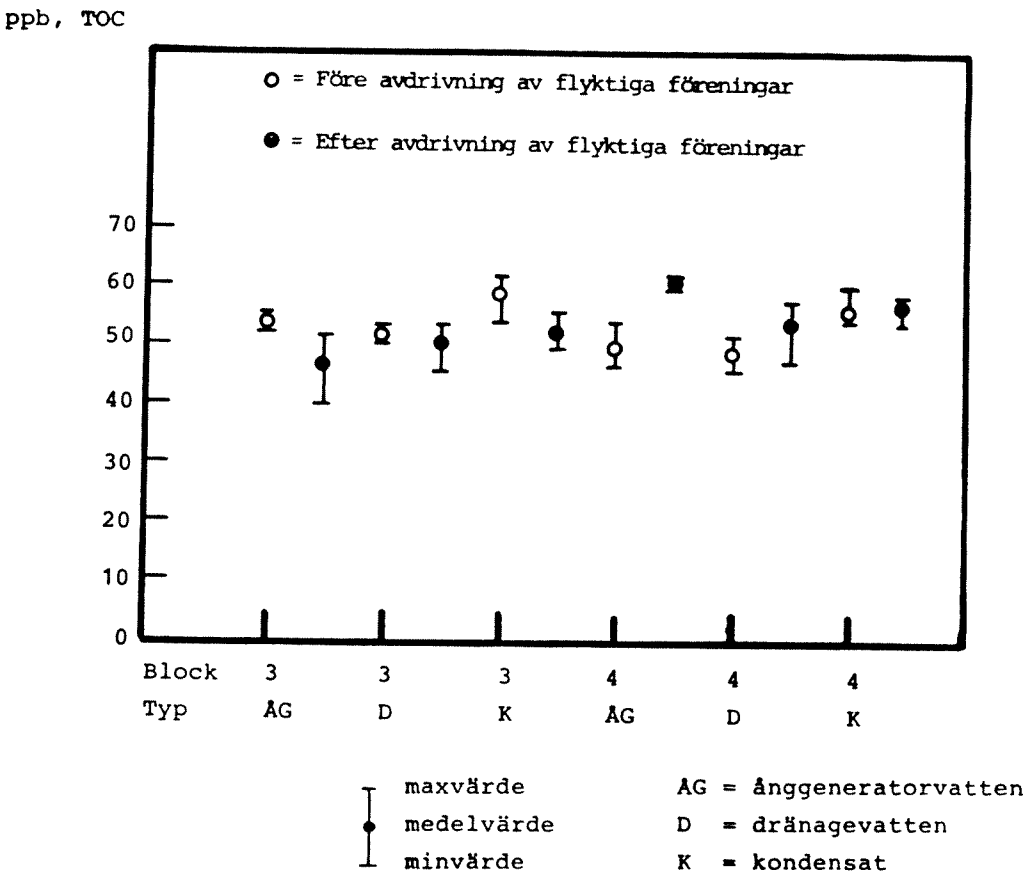
Results of the analysis of 5 l of the system water

	Organiska föreningar i intervallet C_7-C_{18}		Total Organic Carbon TOC
Block 3	kondensat	0.63 µg/l	59 µg/l
	ånggeneratorvatten	0.26 µg/l	54 µg/l
	dränagevatten	0.17 µg/l	52 µg/l
Block 4	kondensat	0.12 µg/l	56 µg/l
	ånggeneratorvatten	0.38 µg/l	50 µg/l
	dränagevatten	0.052 µg/l	49 µg/l

Av resultaten framgick att halter av organiska föreningar i ånggeneratorvatten var högre än i dränagevatten och högst i kondensat. Detta förehållande gällde både för organiska föreningar i intervallet C_7-C_{18} och för TOC. Ett analysresultat (C_7-C_{18}, Block 4, kondensat) avvek från ovannämnda mönster.

/LJ

En TOC-analys gjordes även på de vatten som redan använts för analys enligt strippingtekniken. Resultaten av denna analys redovisas i figur 2.



Figur 2

TOC-halt i systemprov från Ringhals före och efter strippinganalysen

TOC concentrations in the system water sample from Ringhals before and after stripping analysis

Av resultaten framgår att halten TOC i vattenprover blev inte påverkat av genomförande av analyserna enligt stripppingtekniken på samma vattenprov.

Någon masspektrometrisk identifiering av de olika systemvattnen gjordes inte, eftersom samtliga prov behövdes för den kvantitativa

bestämningen. Vid en jämförelse av de erhållna kromatogrammen över systemvatten kan emellertid konstateras att de olika vattnen innehöll i stort sett identiska föreningar. Vid en jämförelse mellan kromatogrammen över systemvatten och dejonat återfinns olika föreningar.

3.2 Gaskromatografiska bestämningar av ättiksyra utan anrikning

En serie prov uttagna i samband med uppkörning av Ringhals 2 - 1987-06-20--22 - analyserades med avseende på ättiksyra med hjälp av direkta "On-column"-injektioner av vatten utan föregående anrikning. Samma provserie analyserades med avseende på TOC. Utförande av en tidskrävande serie av standardtillsatser i syfte att kvantifiera ättiksyra i kondensaten bedömdes ej vara meningsfylld. I stället kvantifierades ättiksyra genom att elektroniskt integrerade ytor av den gaskromatografiska toppen angavs. Proven var då flera månader gamla och hållbarheten av ättiksyra vid så låga koncentrationer uppges i litteraturen vara någon vecka (13).

Tabell 5

Genomförande av TOC-halten med koncentrationen av ättiksyra

TOC concentrations and acetic acid concentrations

Provmärkning		TOC ppb	Ättiksyra GC-toppens yta i counts
8706200730	AG 1	290	5.8
8706200730	AG 2	220	5.1
8706200730	AG 3	260	5.6
8706200300	K21	150	5.1
8706200830	K21	130	4.2
8706220430	K22	160	5.1
8706220830	K22	145	5.2
8706220830	D21	150	4.3
8706220830	D22	190	4.6
8706200350	FBD	260	4.5
8706220310	FBD	280	4.0
8706200350	EBD	110	3.4
8706220310	EBD	135	5.3
8706220830	2-417V18	270	7

Den slutsats som kan dras av resultaten i tabell 5 är att trots att proven är analyserade vid olika tillfällen finns det samband mellan halter av TOC och halter ättiksyra.

/LJ

4 SUMMERING

Avdrivning av kolväten C_7-C_{18} från vatten med efterföljande adsorption på en hydrofob adsorbent visade sig ha en rad fördelar:

- ingen provupparbetning krävdes.
- inga lösningsmedel behövdes, vilket påtagligt minskade risken för kontamination.
- mikroföroreningar motsvarande innehållet i upp till 5 liter vattenprov kunde analyseras i en enda injektion med bra känslighet som följd. Den minsta detekterbara halten för en enskild förening i försöken var 0.4 nanogram/l.
- den störande bakgrunden från mätuppställningen kunde hållas på en acceptabelt låg nivå och utgjorde storleksordningen 3 % av den totalt uppmätta substansmängden.
- den höga känsligheten medförde att enskilda föreningar kunde kvantifieras vid halter av enstaka ppt och identifieras med hjälp av en masspektrometer.
- den masspektrometriska identifikation som utfördes visade bl a på förekomst av toluen, alkylerade bensener som dimetylbensen, naftalen och alkylerade naftalener i det analyserade dejonatet. Dricksvattnet innehöll bl a toluen, alkylerade bensener, naftalen och acenaften.

Vid en jämförelse av kromatogrammen från analyser av dricksvatten respektive dejonat, kunde konstateras att dejonat innehöll ungefär 10 ggr mer organisk substans i intervallet C_7-C_{18} än dricksvatten. Förklaringen till detta kan sökas i att avjoniseringsbehandling av vatten högeffektivt renar vattnet med avseende på joniserade föreningar typ Na^+, Cl^-, SO_4^{-2}, CH_3COO^- m m. Samtidigt tillför avjoniseringsförfarandet vattnet spår av alkylerade bensener vilka lakas

ur jonbytarmassan. Jonbytarmassorna är framställda ur tvärbundna styren- och vinylbensenpolymerer, som sönderdelas till alkylerade bensener (11). Eftersom analysen av kolväten C_7-C_{18} genom stripping registrerar nanogrammängder av enskilda alkylerade bensener upptäcks en ökning i just denna fraktion.

De samtidigt genomförda TOC-bestämningarna i systemvatten visade emellertid att C_7-C_{18}-fraktionen utgör mindre än 1 % av de organiska föreningarna som totalt finns i vattnet. Ett rimligt antagande mot bakgrund av här utfört arbete är att huvuddelen av organisk substans analyserad som TOC finns i vatten i form av kolväten med mindre än sju kolatomer per molekyl. Dessa föreningar är svåra att bestämma p g a sin flyktighet. Många av de uppvisar också stor affinitet till vatten.

För att en analysmetod skall vara intressant ur praktisk synpunkt måste priset för analysen vara överkomligt. Bestämning av kolväten C_7-C_{18} med avdrivningstekniken uppfyller detta kriterium. Gaskromatografiska bestämningar (GC/FID) av ättiksyra och högre syror med ett föregående anrikningssteg fungerar tillfredsställande ur teknisk synpunkt i haltområde av enstaka ppb. Detsamma gäller metoden som bygger på frystorkning. Båda analysmetoderna är emellertid så komplicerade och därmed kostsamma att någon bredare användning av dem inte är ekonomiskt intressant.

Motsatsen gäller för en direkt gaskromatografisk (GC/FID)- eller (GC/MS)-bestämning av ättiksyra och högre organiska föreningar som aceton,

estrar m m. Det är sannolikt möjligt att ytterligare förfina analystekniken så att en direkt gaskromatografisk bestämning blir tillämpbar. Den direkta bestämningen bedöms bli attraktiv ur kostnadssynpunkt.

Eftersom en "Purge-and-cold-trap"-injektor inte förmår att framgångsrikt introducera myrsyra och ättiksyra på en gaskromagrafisk kolonn är denna teknik ointressant för studier av de superrena vattentyperna.

Jonkromatografi är den bästa tekniken att bestämma myrsyra och ättiksyra i superrena processvatten. Gaskromatografin saknar för närvarande en detektor som skulle kunna användas för bestämningar av myrsyra vid halter lägre än 1 ppm. Av denna anledning är jonkromatografiska metoder överlägsna de gaskromatografiska metoderna för bestämning av de organiska syrorna.

De jonkromatografiska metoderna är dessutom användbara för bestämning av oorganiska anjoner som sulfat, klorid, nitrat m m.

REFERENSER

1. STEVENSON, F J
Humus chemistry. Genesis, composition, reaktions.
A Wiley-Interscience Publication, 1982, ISBN 0-471-09299-1.

2. EKLUND G, STRÖMBERG B
SVF-130.
Bestämning av myrsyra, ättiksyra och propionsyra i vattenångcykeln.
Studsvik Energiteknik AB, Nyköping, September 1982.

3. GROB K
Organic substances in potable water and its precursor, Part 1.
Methods for their determination by gas-liquid chromatography.
Journal of Chromatography, 84, 255-273 (1973).

4. GROB K, GROB G
Organic substances in potable water and its precursor. Part II.
Applications in the area of Zürich.
Journal of Chromatography, 90, 303-313 (1974).

5. GROB K, GROB K Jr, GROB G
Organic sutstances in potable water and its precursor. Part III.
The closed-loop stripping procedure compared with rapid liquid extraction.
Journal of Chromatography, 106, 299-315 (1975).

6. TRZCINSKI K
Bestämning av kolväten C_6-C_{18} i gasprov.
Studsvik Report EB-82/73 (1982).

7. ZLATKIS A et al
Concentration and analysis of trace volatile organics in gases and biological fluids with a new solid adsorbent.
Chromatographia, Vol 6, No 2, 67-70 (1973).

8. BERTSH W, ANDERSON E, HOLZER G
Characterization of coal-derived fluids by capillary column gas chromatography - mass spectrometry.
Journal of Chromatography 126, 213-224 (1976).

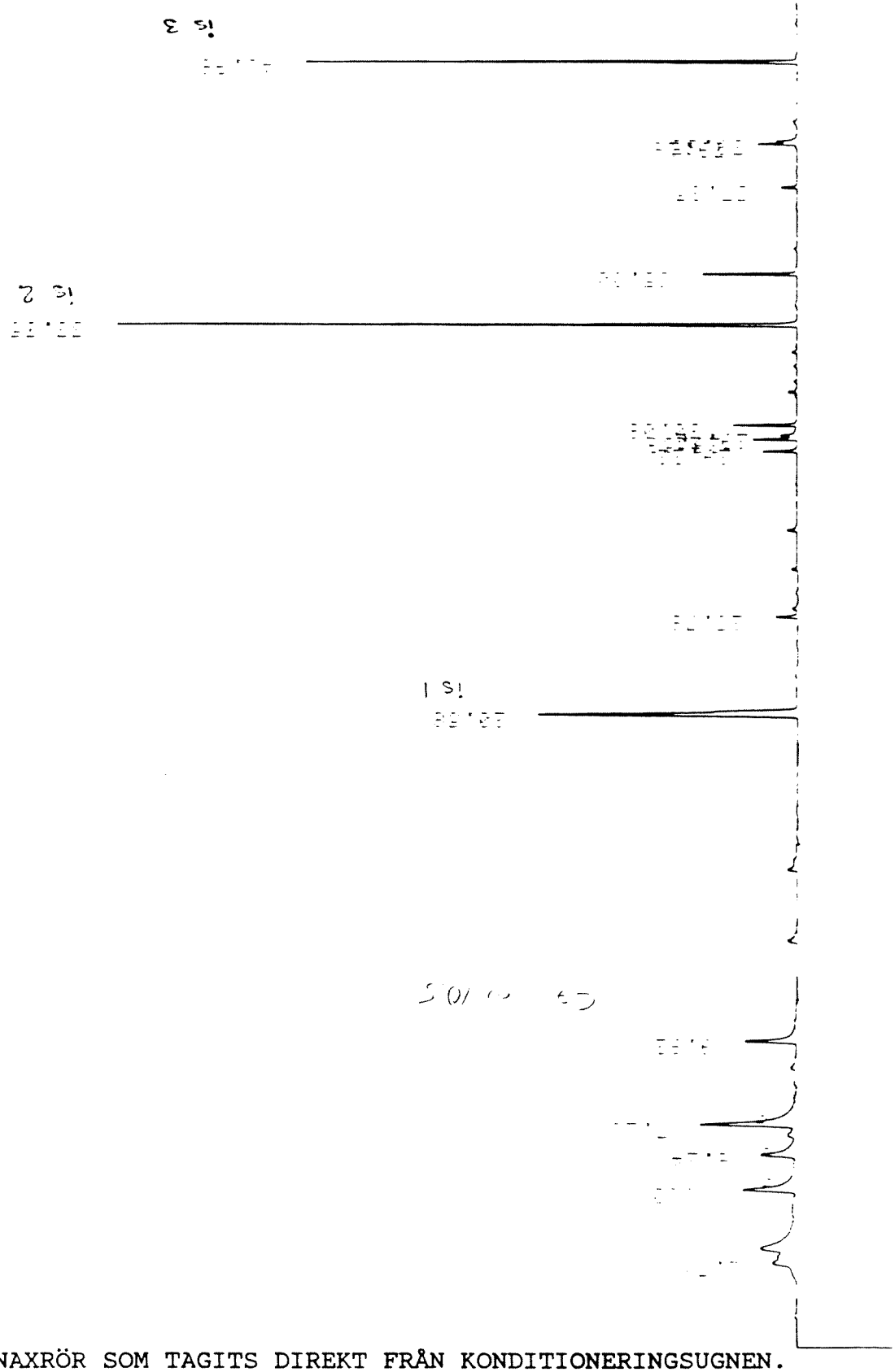
9. BRUNER F et al
Critical evaluation of sampling and gas chromatographic analysis of halocarbons and other organic air pollutants.
Journal of Chromatography, 167, 399-407 (1978).

10. ZLATKIS A et al
A New adsorbent for trace level organic contaminents.
Chromatographia vol 20, No 6 343-348 (1985).

11. HANSON R L et al
Evaluation of Tenax GC and XAD-2 as polymer adsorbent for sampling fossil fuel combustion products containing nitrogen oxides.
Environmental Science & Technology, 15, 710-705 (1981).

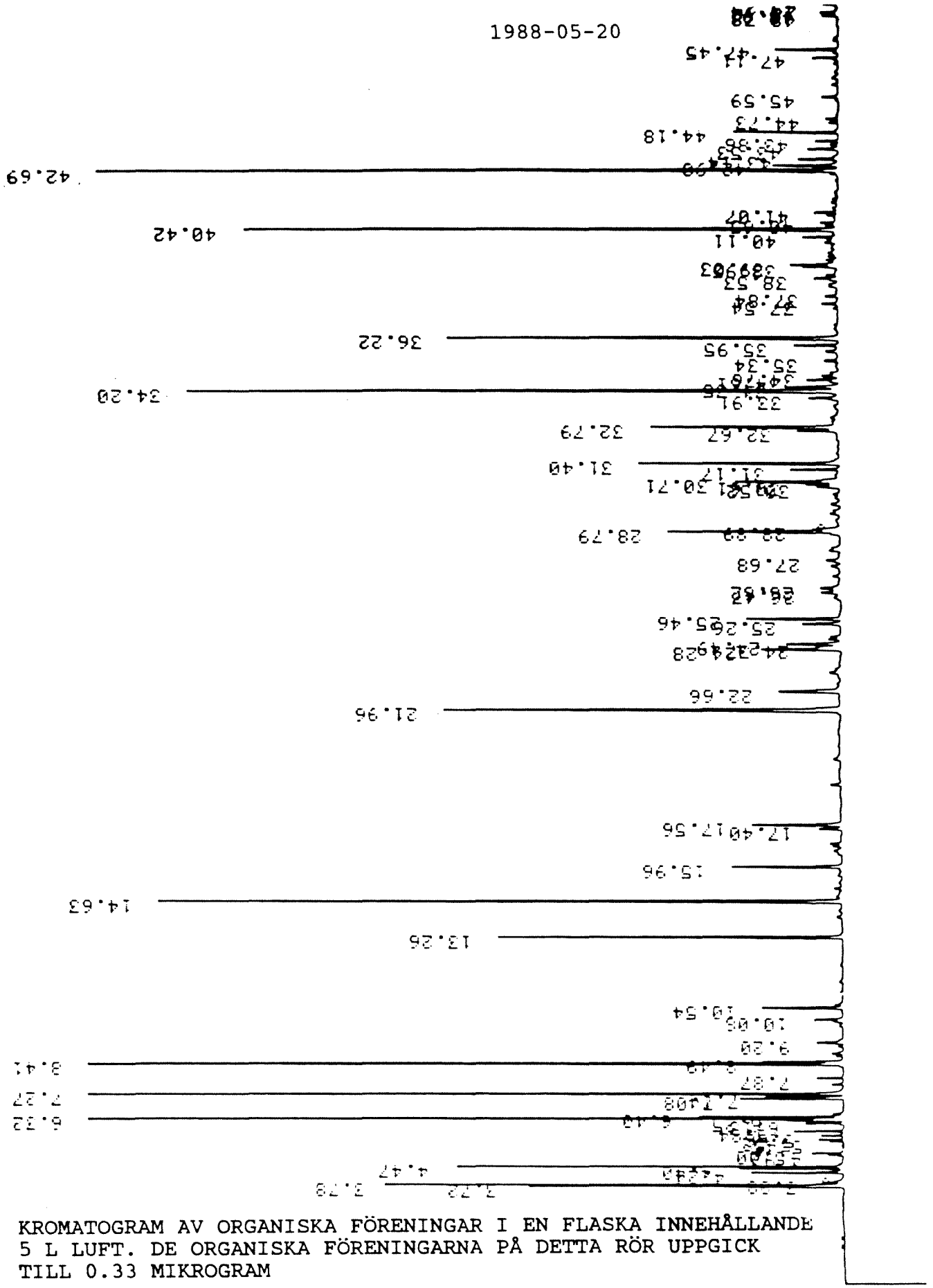
12. Side-by-Side Comparison of Techniques for Analyzing Organic Acids, Total Organic Carbon and Anions.
EPRI NP-4731, Projects S306-12, -13, Final Report, September 1986.
Prepared by Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania and NWT Corporation, San José, California.

13. BYERS, ARTHUR W, ANDERSSON, S L, HICKAM, W M
Organic Acids in Steam Condensate by Ion Exculsion Chromatography.
Westinghouse Research & Development Center, Pittsburgh, Pennsylvania IWC-83-44.



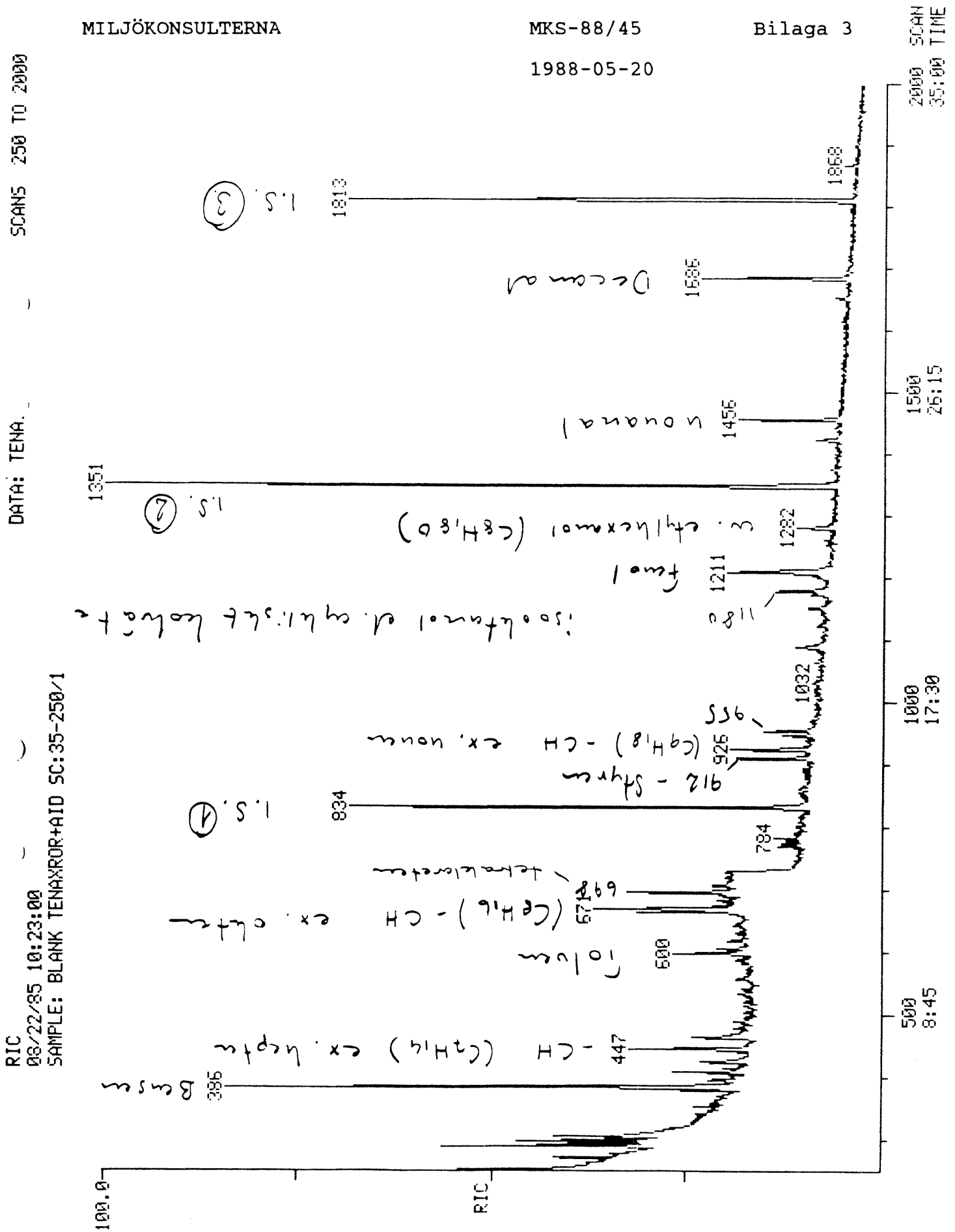
ANALYS AV TENAXRÖR SOM TAGITS DIREKT FRÅN KONDITIONERINGSUGNEN. MÄNGDEN AV DE ORGANISKA FÖRENINGARNA UPPGICK PÅ DETTA RÖR TILL 0.025 MIKROGRAM

ANALYSIS OF TENAX TUBING TAKEN DIRECTLY FROM THE CONDITIONING CABINET. THE AMOUNT OF ORGANIC SUBSTANCES IN THIS TUBING WAS 0,025 micrograms.



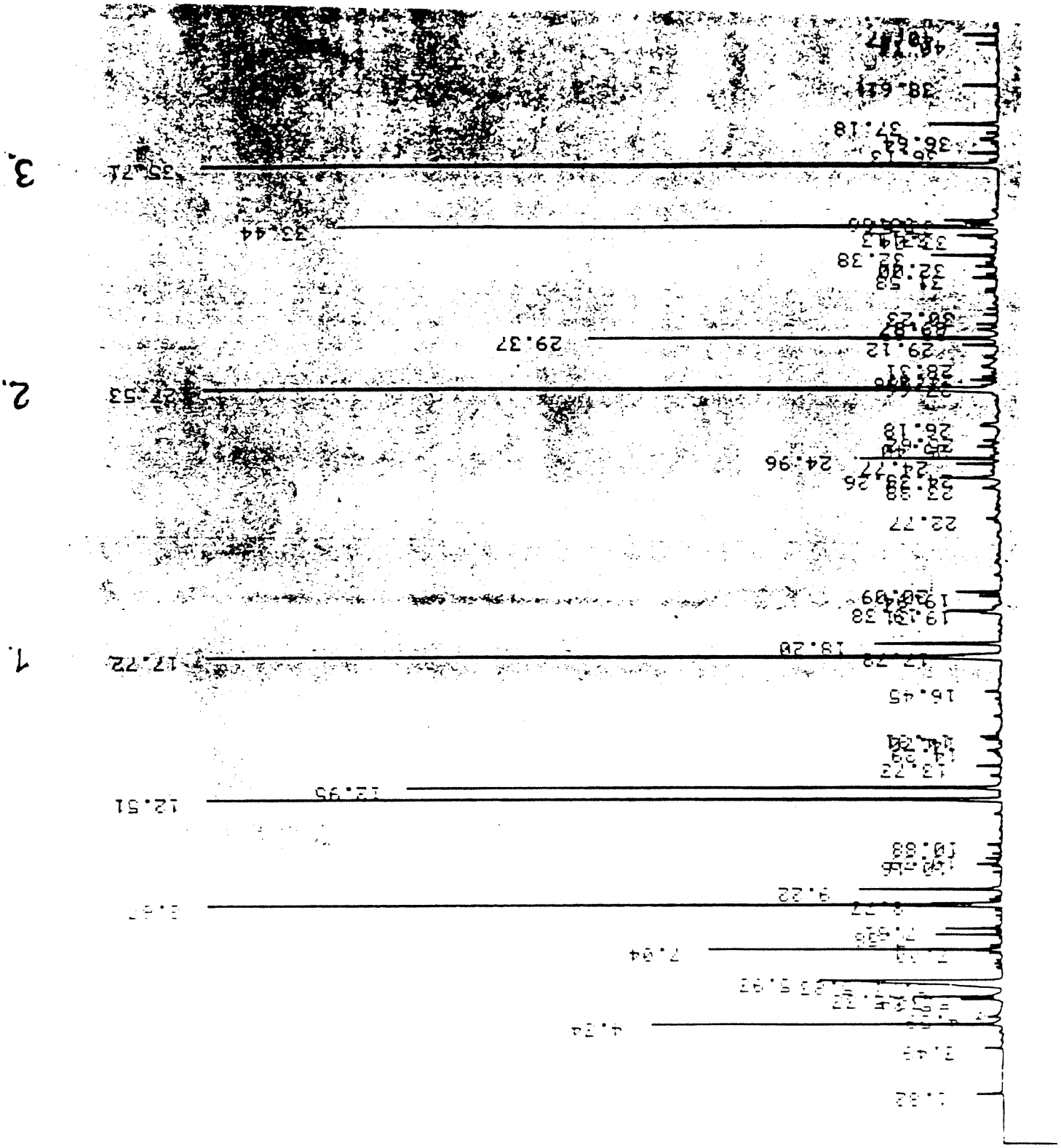
KROMATOGRAM AV ORGANISKA FÖRENINGAR I EN FLASKA INNEHÅLLANDE 5 L LUFT. DE ORGANISKA FÖRENINGARNA PÅ DETTA RÖR UPPGICK TILL 0.33 MIKROGRAM

CHROMATOGRAM OF THE ORGANIC COMPOUNDS TAKEN DIRECTLY FROM A BOTTLE CONTAINING 5 l OF AIR. THE AMOUNT OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE BOTTLE WAS 0,33 micrograms.



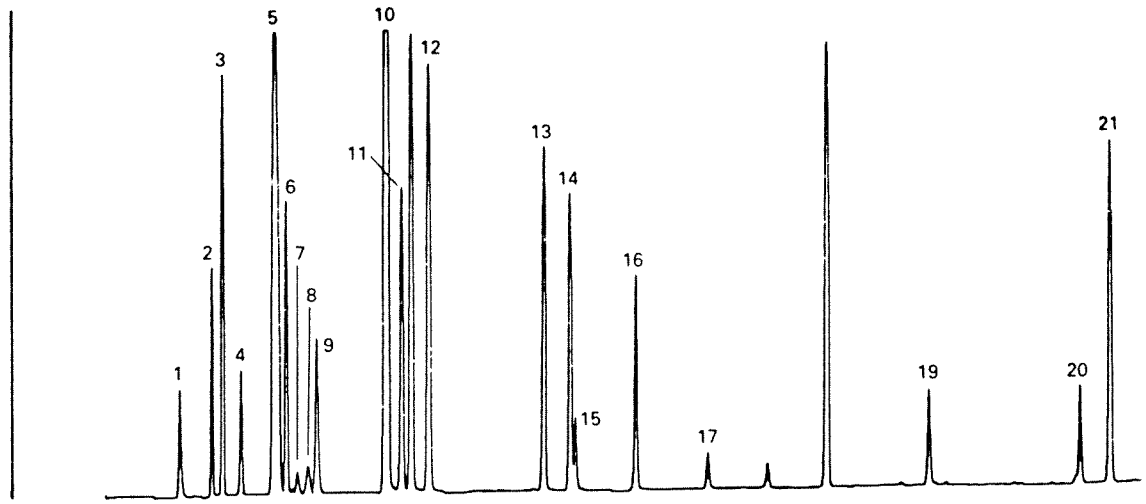
EN MASSPEKTROMETRISK IDENTIFIERING AV ORGANISKA FÖRENINGAR I ETT OEXPONERAT TENAXRÖR SOM INTE ANVÄNTS FÖR PROVTAGNING. EXPANDERAD SKALA

MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF THE ORGANIC COMPOUNDS IN AN UNEXPOSED TENAX TUBE WHICH HAS NOT BEEN USED FOR TAKING SAMPLES.



KROMATOGRAM AV TENAXRÖR SOM ANVÄNTS FÖR ANRIKNING AV VATTEN MED TILLSATS AV TRE STYCKEN INTERNA STANDARDER. KONCENTRATIONEN I VATTNET AV DESSA VAR 19 nanogram/l FÖR RENING I 1 OCH 2 SAMT 17 nanogram/l FÖR FÖRENING 3.

CHROMATOGRAM OF TENAX TUBING USED FOR ENRICHMENT OF WATER WITH THE ADDITION OF THREE INTERNAL STANDARDS. THEIR CONCENTRATIONS IN THE WATER WERE 19 nanograms/l FOR COMPOUNDS 1 AND 2 AND 17 nanograms/l FOR COMPOUND 3.



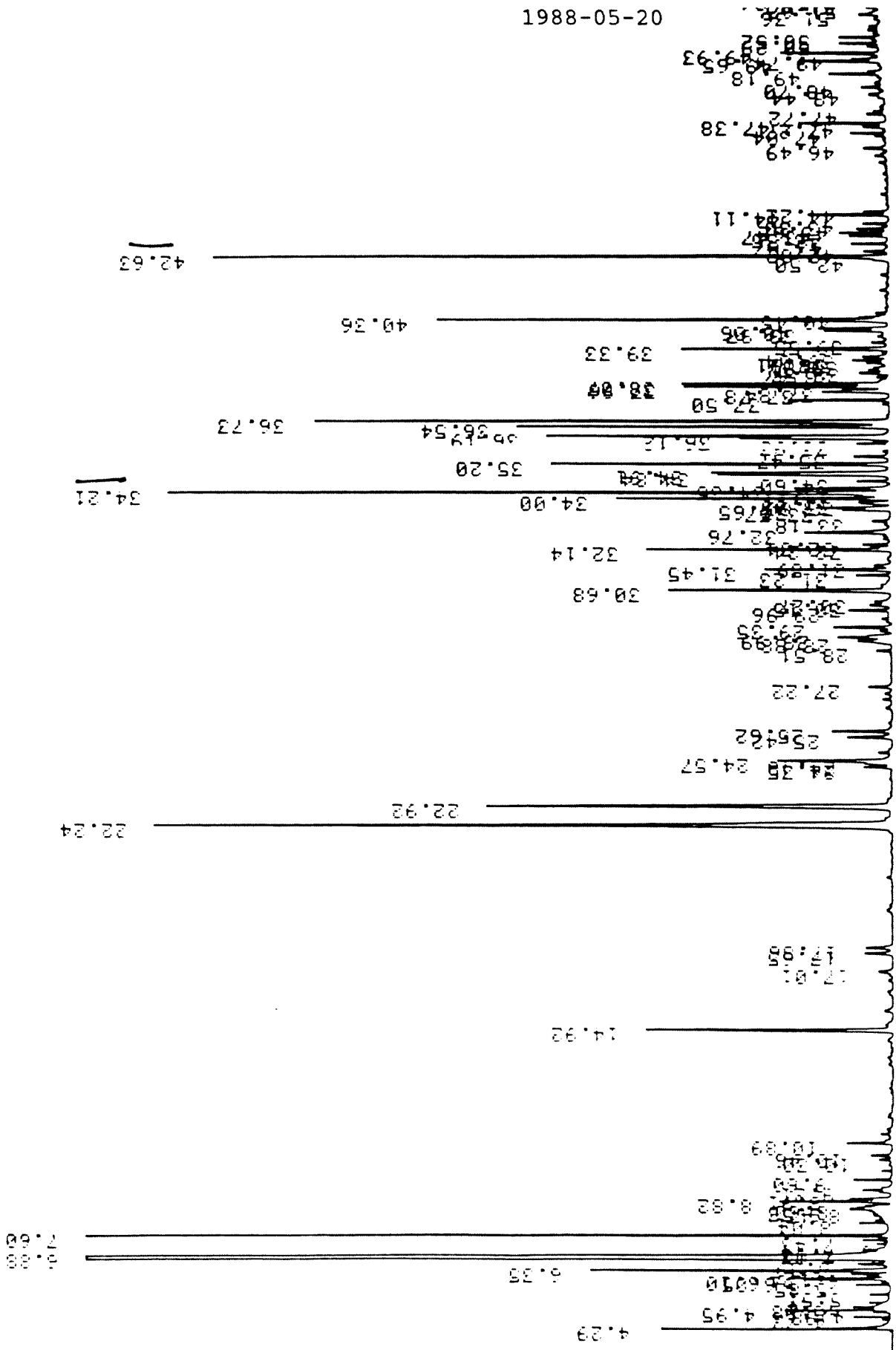
Column:	**DB-624**
	30m × 0.53mm I.D.
	J&W P/N 125-1334
Film Thickness:	3.0 micron
Carrier:	Helium @ 8 mL/min.
Oven:	35°C/5 min. to 135°C @ 4°C/min.
Injection:	Purge & Trap
	Trap desorption @ 8 mL/min.
Detector:	Varian 3400 ECD
	Nitrogen make-up gas @ 40 mL/min.

1. Fluorotrichloromethane
2. Dichloromethane
3. trans 1,2-Dichloroethylene
4. 1,1-Dichloroethane
5. 2,2-Dichloropropane, cis 1,2-Dichloroethylene
6. Bromochloromethane
7. Chloroform
8. 1,1,1-Trichloroethane
9. Carbon tetrachloride
10. Trichloroethylene
11. 1,2-Dichloropropane
12. Bromodichloromethane
13. 1,1,2-Trichloroethane, 1,3-Dichloropropane, Tetrachloroethylene
14. Chlorodibromomethane
15. 1,2 Dibromomethane (EDB)
16. 1,1,1,2-Tetrachloroethane
17. Bromoform
18. 1,2,3 Trichloropropane, 1,1,2,2 Tetrachloroethane
19. Pentachloroethane
20. bis-2-Chloroisopropyl ether
21. 1,2 Dibromo-3-chloropropane

Från J&W Scientific, Ca, USA

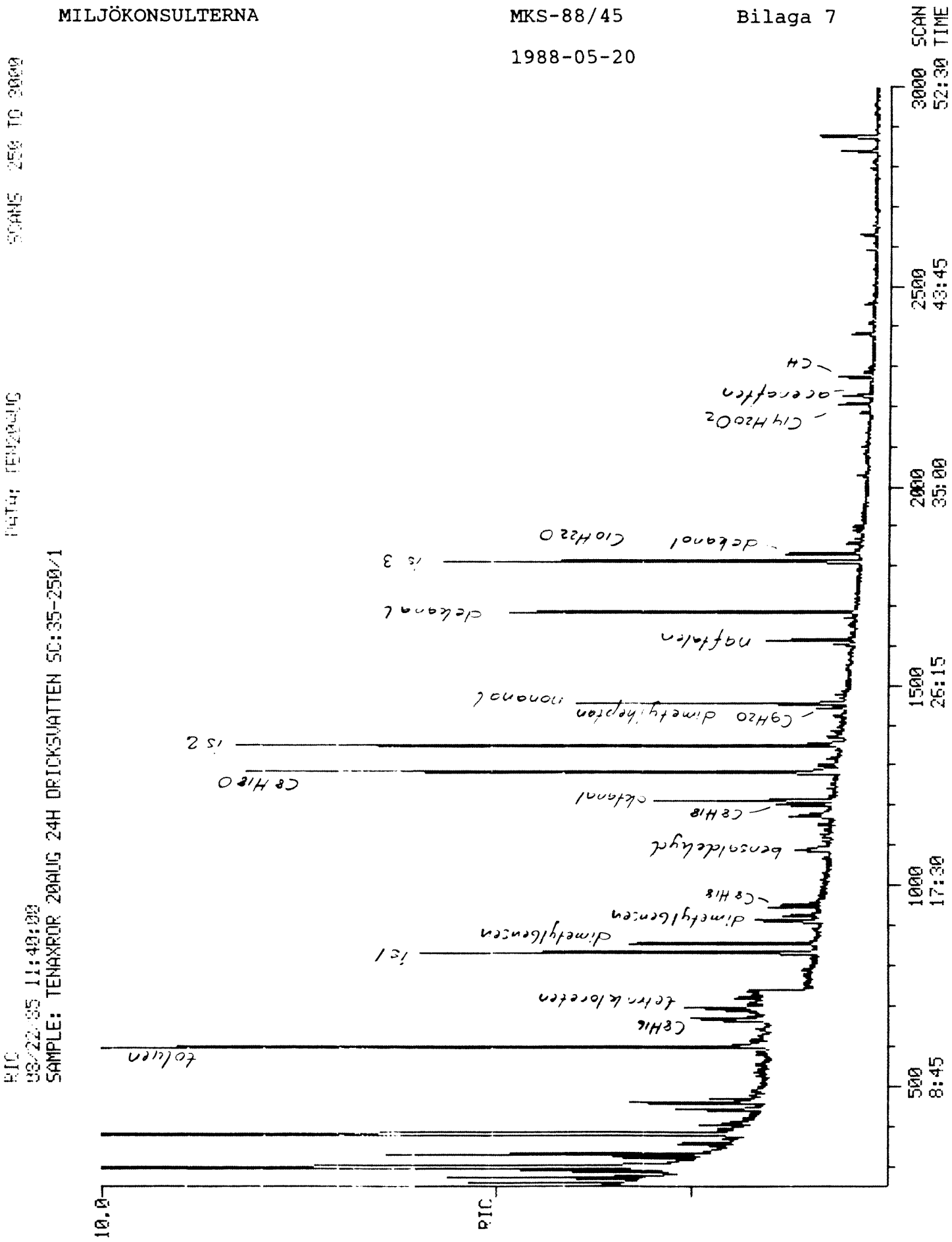
From J&W Scientific, Ca, USA

/LJ



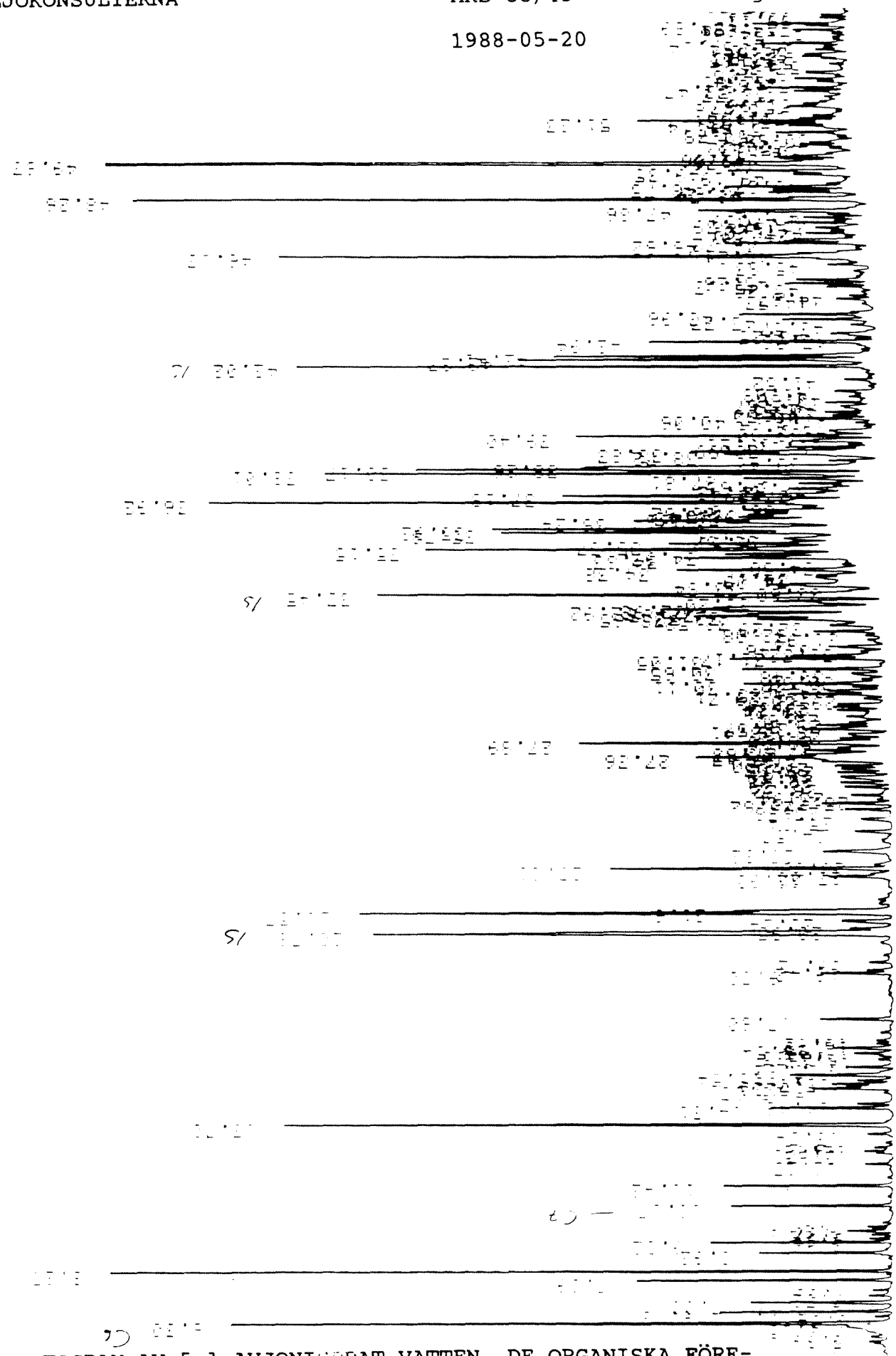
KROMATOGRAM AV 5 l DRICKSVATTEN. DE ORGANISKA FÖRENINGARNA I DETTA PROV UPPMÄTTES TILL 42 mikrogram/l.

CHROMATOGRAM OF 5 l OF DRINKING WATER. THE CONCENTRATION OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE SAMPLE WAS 42 micrograms/l.



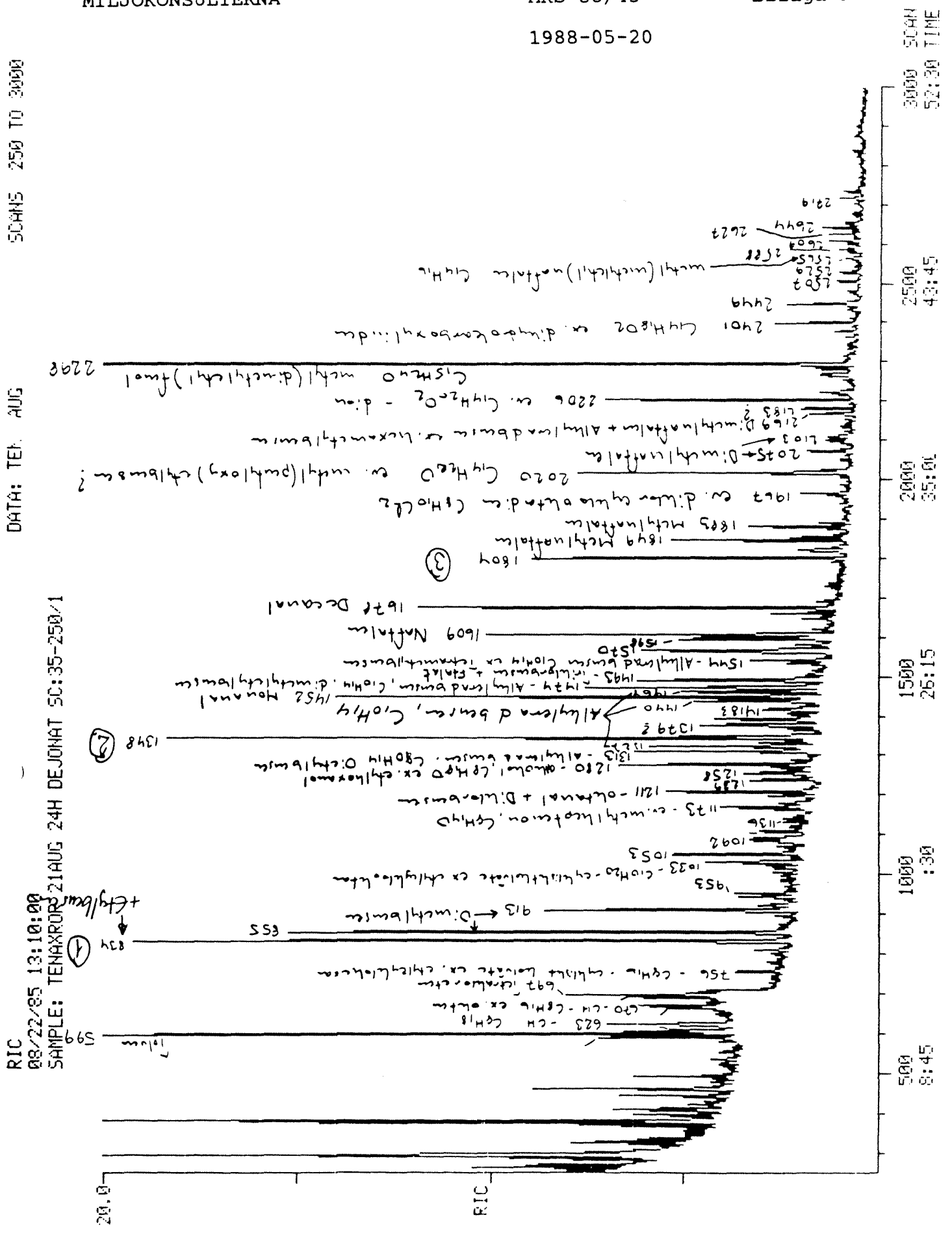
TOTALJONKROMATOGRAM AV ORGANISKA FÖRENINGAR I 5 l DRICKSVATTEN

COMPLETE ION CHROMATOGRAM OF THE ORGANIC COMPOUNDS IN 5 l OF DRINKING WATER.



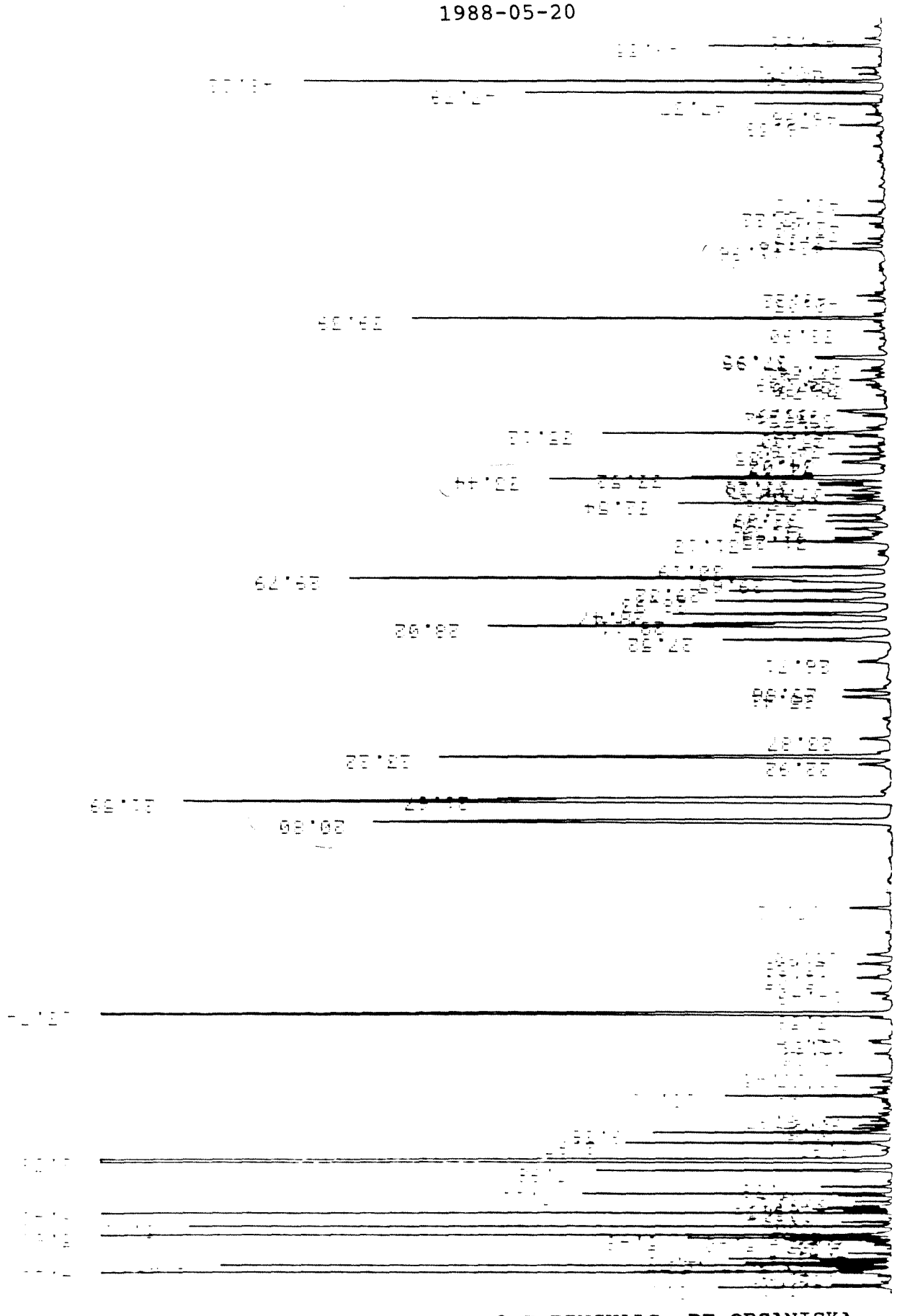
KROMATOGRAM AV 5 l AVJONISERAT VATTEN. DE ORGANISKA FÖRENINGARNA I DETTA PROV UPPMÄTTES TILL 0.24 mikrogram/l.

CHROMATOGRAM OF 5 l OF DEIONISED WATER. THE CONCENTRATION OF THE ORGANIC SUBSTANCES IN THE SAMPLE WAS 0,24 micrograms/l.



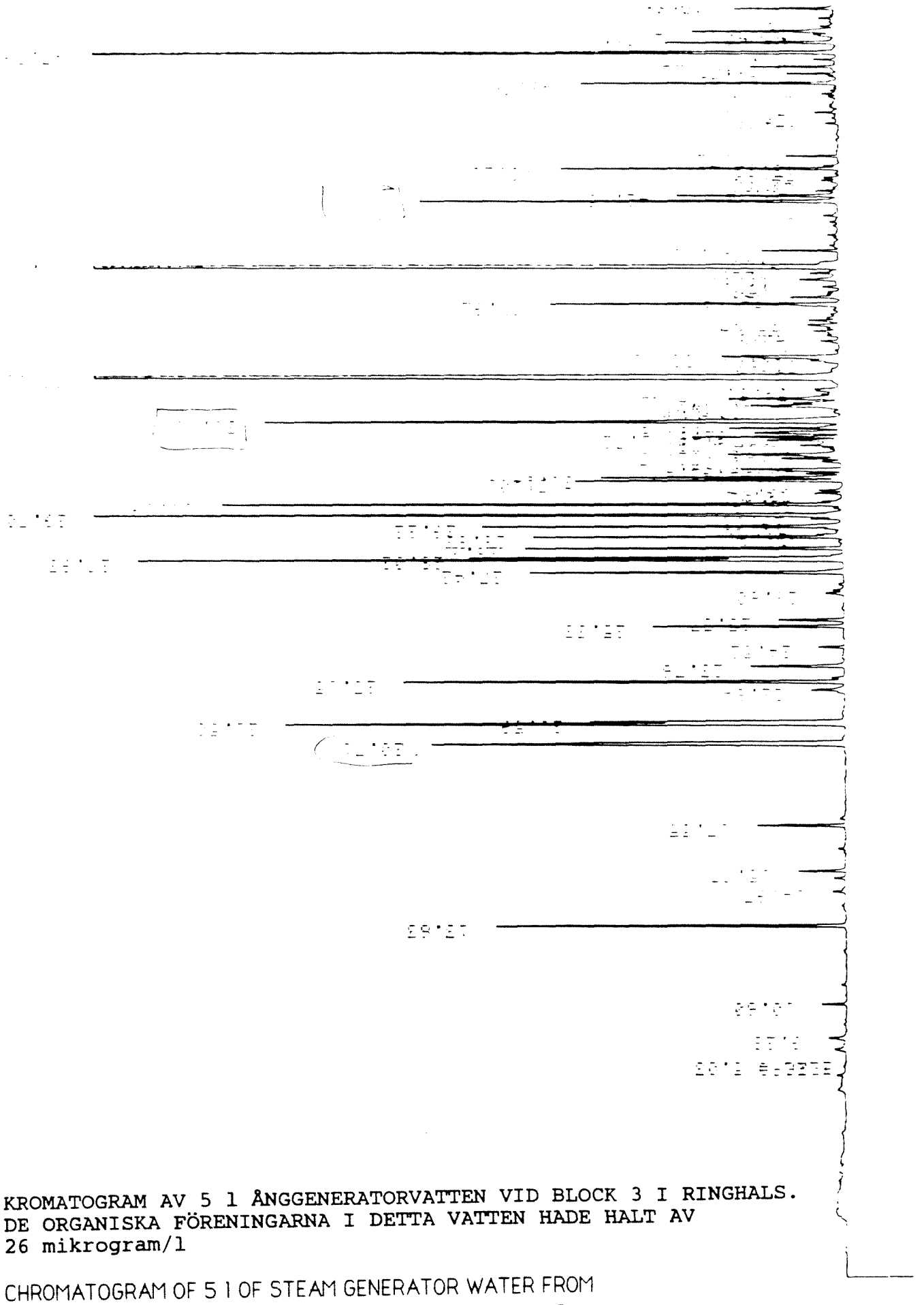
EN MASSPEKTROMETRISK IDENTIFIERING AV ORGANISKA FÖRENINGAR I DEJONAT

MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF THE ORGANIC COMPOUNDS IN DEIONISED WATER.



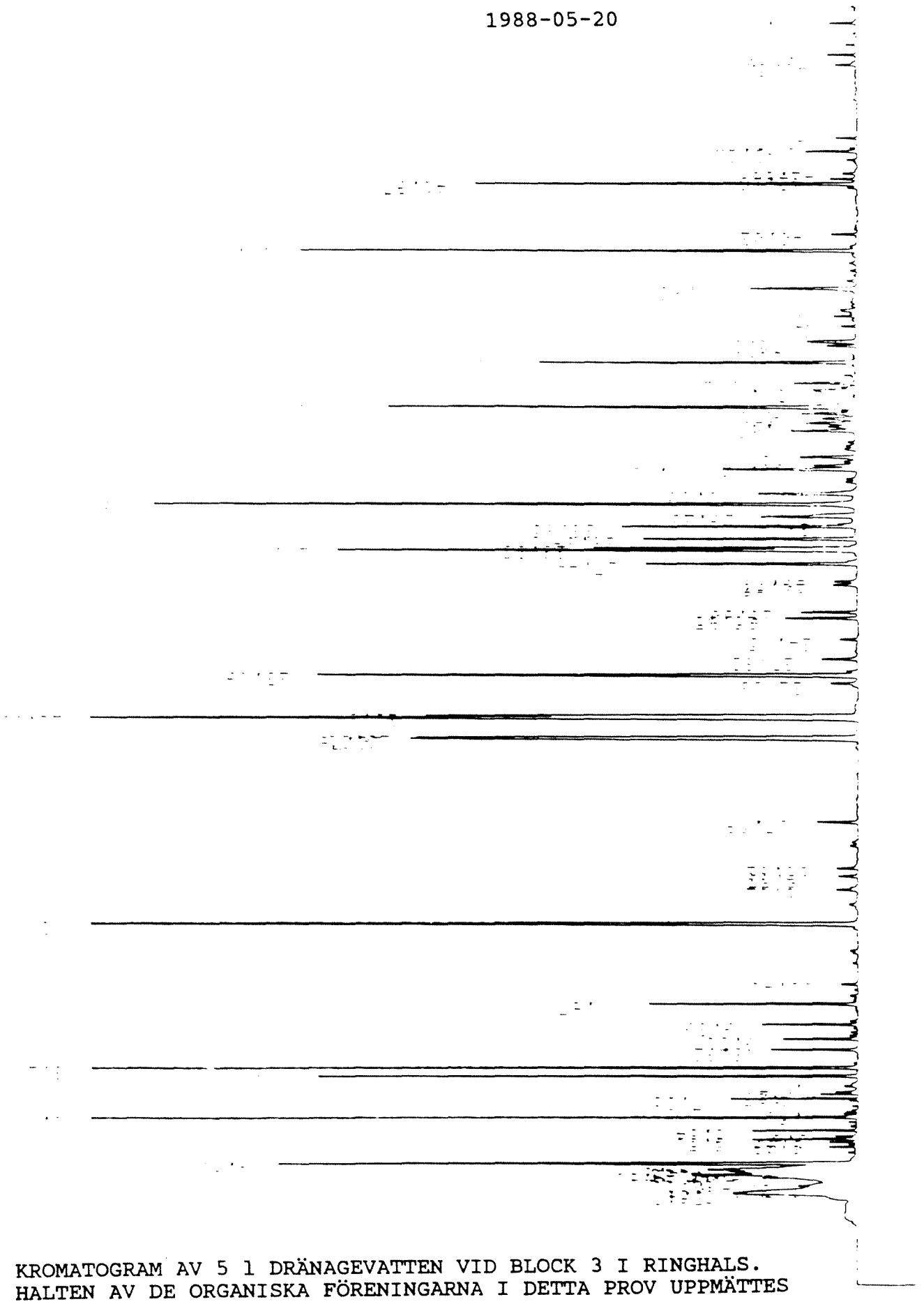
KROMATOGRAM AV 5 l KONDENSAT VID BLOCK 3 I RINGHALS. DE ORGANISKA FÖRENINGARNA I DETTA VATTEN UPPMÄTTES TILL 63 mikrogram/l

CHROMATOGRAM OF 5 l OF CONDENSATE FROM RINGHALS UNIT 3. THE CONCENTRATION OF THE ORGANIC SUBSTANCES IN THE SAMPLE WAS 63 micrograms/l.



KROMATOGRAM AV 5 l ÅNGGENERATORVATTEN VID BLOCK 3 I RINGHALS. DE ORGANISKA FÖRENINGARNA I DETTA VATTEN HADE HALT AV 26 mikrogram/l

CHROMATOGRAM OF 5 l OF STEAM GENERATOR WATER FROM RINGHALS UNIT 3. THE CONCENTRATION OF THE ORGANIC SUBSTANCES IN THIS SAMPLE WAS 26 micrograms/l.



KROMATOGRAM AV 5 l DRÄNAGEVATTEN VID BLOCK 3 I RINGHALS. HALTEN AV DE ORGANISKA FÖRENINGARNA I DETTA PROV UPPMÄTTES TILL 17 mikrogram/l

CHROMATOGRAM OF 5 l OF DRAINAGE WATER FROM RINGHALS UNIT 3. THE CONCENTRATION OF THE ORGANIC SUBSTANCES IN THIS SAMPLE WAS 17 micrograms/l.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Kraftverksföreningens utvecklingsstiftelse, VAST
- Statens Vattenfallsverk
- Studsvik Energiteknik AB
- Svenska Cellulosa- och Pappersbruksföreningen/Ångpanneföreningen
- Svenska Gasföreningen
- Svenska Värmeverksföreningen
- Tillverkande Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Råd för Byggnadsforskning (BFR), Statens Energiverk och Styrelsen för Teknisk Utveckling.

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6495 · 113 82 STOCKHOLM · TEL: 08 / 34 09 80