

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

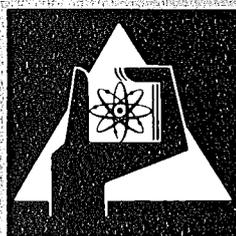
Dezember 1977

KFK 2529 UF

Institut für Radiochemie

**Analytische und präparative Abtrennung  
organischer Säuren aus Wasser durch Extraktion  
mit Trioktylamin**

S. H. Eberle, O. Hoyer, K. P. Knobel, S. v. Hodenberg



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2529 UF

Institut für Radiochemie

Analytische und präparative Abtrennung  
organischer Säuren aus Wasser durch  
Extraktion mit Trioktylamin

S.H. Eberle, O. Hoyer  
K.P. Knobel, S. v. Hodenberg

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## ZUSAMMENFASSUNG

Die Extraktion verschiedener reiner organischer Säuren sowie von Huminsäure und Ligninsulfonsäure aus Wasser mit Trioktylamin (Techn. Produkt ALAMIN) in Chloroform wurde untersucht. Mit 5 %-igem ALAMIN erreicht man bei pH 3,5 - 4 durch zweimaliges Extrahieren eine quantitative Abtrennung der Säuren. Diese lassen sich durch verdünnte Natronlauge rückextrahieren. Arbeitsvorschriften zur analytischen Extraktion von Wasserproben mit 200 - 2.000 ml Volumen und zur präparativen Extraktion großer Wassermengen im Durchfluß werden angegeben.

## ANALYTICAL AND PREPARATIVE SEPARATION OF ORGANIC ACIDS FROM WATER BY EXTRACTION WITH TRIOCTYLAMINE

### SUMMARY

The extraction of pure organic acids and of humic and ligninsulfonic acid from water by a solution of trioctylamine in chloroform was investigated (technical grade amine = ALAMINE). Quantitative separation is achieved by double extraction with 5 % ALAMINE at pH 3,5 - 4. The acids may be back-extracted with dilute sodium hydroxide solution. Procedures are described for the analytical extraction of water samples of 200 to 2.000 ml and for the flow-through processing of large water volumes.

INHALT

	Seite
1. Einführung .....	3
2. Grundlagen der Extraktion organischer Säuren durch Trioktylamin/Chloroform..	3
Einfluß der ALAMIN-Konzentration.....	4
Einfluß des pH-Wertes.....	5
pH-Verschiebung der wässrigen Phase durch die Extraktion.....	6
Voräquilibriertes ALAMIN.....	7
3. Untersuchungen zur optimalen Extraktion und Rückextraktion der organischen Säuren im Rheinwasser.....	8
Zahl der erforderlichen Extraktionsschritte.....	8
Rückextraktion.....	9
Optimales Voräquilibrierungsverhältnis....	9
Zeitabhängigkeit der Extraktion.....	10
4. Arbeitsvorschrift und Geräte für die analytische Extraktion organischer Säuren aus Wasser mit ALAMIN/CHCl <sub>3</sub> ....	11
Arbeitsvorschrift.....	12
Reagenzien.....	13
Geräte.....	13
Genauigkeit des Verfahrens.....	16
5. Abtrennung der organischen Säuren im präparativen Maßstab durch Mehrstufenextraktion.....	17
Durchlaufextraktor.....	17
Mehrstufige Durchlaufextraktionsanlage.....	19
Arbeitsvorschrift.....	21
6. Erfahrungen mit der präparativen Extraktion.....	23
Rheinwasser.....	24
Dialysiertes Rheinwasser.....	25
Biologisch geklärtes Abwasser.....	26
7. Literatur.....	27

## 1) Einführung

Zur Analyse der organischen Stoffe im Wasser ist in den meisten Fällen eine Anreicherung und Abtrennung erforderlich. Dazu müssen große Wasservolumina mit kleinen Mengen einer Anreicherungsphase, zum Beispiel einem Adsorbens oder Extraktionsmittel, behandelt werden.

In der Wasseranalyse seit langem gängig sind mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, womit sich die hydrophoben Neutralstoffe leicht abtrennen lassen. Für hydrophile Stoffe, insbesondere die organischen Säuren, ist meist eine chemische Reaktion mit dem Trennmittel erforderlich, um zu günstigen Trennfaktoren zu kommen. Dies erreicht man z.B. mit Ionenaustauschern.

Zur Analyse von Wasser auf Huminsäure und Ligninsulfonsäure haben wir ein Verfahren zur Extraktion mit einem flüssigen Ionenaustauscher entwickelt (1,2). Neue Untersuchungen zeigten, daß dabei auch niedermolekulare Säuren erfaßt werden, so daß das Verfahren geeignet ist, die organischen Säuren als Gruppe aus Wasser abzutrennen. Es arbeitet mit Trioktylamin, das in Chloroform gelöst ist. Die Säuren werden bei niederem pH in die organische Phase überführt und mit Natronlauge wieder in die wässrige Phase zurückextrahiert. In der Aminphase verbleiben die unpolaren hydrophoben Stoffe, so daß diese im selben Schritt von den Säuren abgetrennt werden.

Es wird ein technisches Trioktylamin verwendet, das unter dem Handelsnamen ALAMIN 3365 (analytical grade) erhältlich ist. (Bezugsquelle General Mills Inc., 4620 West 77. Street, Minneapolis/Minn. 55435 USA, Preis ca. 10 DM/kg.)

Im folgenden werden Untersuchungen über die Verfahrensgrundlagen, Arbeitsvorschriften und Apparate zur Durchführung der Extraktion beschrieben.

## 2) Grundlagen der Extraktion organischer Säuren durch Trioktylamin/Chloroform

Die Extraktion basiert, wie von uns am Beispiel der Huminsäure (1) und von Vieux bei aliphatischen Dikarbonsäuren (5) nachgewiesen wurde, auf der Bildung von Trioktylamin-salzen, die in Chloroform sehr gut, in Wasser dagegen sehr schlecht löslich sind. Das Amin ist eine schwache Base, da-

her müssen die Säuren vor der Extraktion in Freiheit gesetzt werden bzw. in freier Form vorliegen. Auch anorganische Säuren, wie HCl und HClO<sub>4</sub> (6), reagieren mit dem Amin und zwar bilden sie wegen ihrer größeren Säurestärke stabilere Salze als organische Säuren. Sie vermögen daher bei genügender Konzentration diese von dem Amin zu verdrängen und deren Extraktion zu verhindern. Für eine Wasseranalyse mit dem Ziel einer möglichst selektiven und quantitativen Abtrennung der organischen Säuren müssen daher die optimalen Bedingungen experimentell ermittelt werden.

Zur Untersuchung der Extrahierbarkeit wurden gleiche Volumina einer Lösung der betreffenden Säure in Wasser und einer Lösung von ALAMIN in Chloroform ca. 1/2 h maschinell geschüttelt. 25 ml der wässrigen Phase wurden mit 2 g DOWEX 50-X12 (H<sup>+</sup>-Form) versetzt und 1/2 h magnetisch gerührt. Diese Behandlung dient zur Entfernung von ALAMIN-Spuren. Zuletzt wurde ein abgemessenes Volumen der mit Kationenaustauscher behandelten wässrigen Phase zur Ermittlung des Restgehaltes an organischen Säuren mit Natronlauge titriert. Huminsäure und Ligninsulfonsäure wurden spektralphotometrisch (280 nm) bestimmt. Die "Huminsäure" war aus Wasser des Hochmoores "Hohlohsee" isoliert worden (1). Die Ligninsulfonsäure stammte von Fa. Roth, Karlsruhe.

#### Einfluß der ALAMIN-Konzentration

Wenn eine 0,01 M Essigsäure mit dem gleichen Volumen einer ALAMIN/CHCl<sub>3</sub>-Phase extrahiert wird, steigt der Verteilungskoeffizient mit steigender ALAMIN-Konzentration an und erreicht bei ca. 7 Vol.-% einen Maximalwert (Abbildung 1). Das Molekulargewicht des Trioktylamins beträgt theoretisch 353. Für das ALAMIN der Charge L684 ergab die Zweiphasentitration mit NaOH ein praktisches Äquivalentgewicht von 405. Seine Dichte beträgt 0,8 kg/l. Die 10 Vol.-%ige Lösung ist also etwa 0,2 molar, die 5 Vol.-%ige 0,1 molar. Diese Konzentrationen werden von uns für die Extraktion von organischen Säuren bevorzugt, da die glatten Molartitäten eine praktische Vereinfachung darstellen.

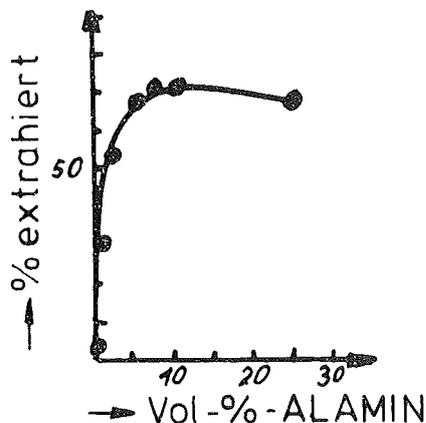


ABBILDUNG 1

Extraktion von 0.01 M Essigsäure durch ALAMIN/Chloroform

Einfluß des pH-Wertes

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Extraktion wurde mit Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Naphthalinsulfonsäure, Huminsäure und Ligninsulfonsäure untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 und 3 dargestellt.

Sowohl bei HCl als auch bei den organischen Säuren durchläuft der Verteilungskoeffizient mit steigendem pH ein Maximum im Bereich pH 3 bis 4. Oxalsäure, Naphthalinsulfonsäure und Salzsäure erreichen einen maximalen Verteilungskoeffizient ( $q_{\max}$ ) von ca. 100. Essigsäure wird wesentlich schlechter extrahiert,  $q_{\max} \approx 7$ . Mit einer einstufigen Arbeitsweise erreicht man daher keine ausreichende Ausbeute. Mit drei Stufen wird aber auch Essigsäure zu mehr als 99,5 % extrahiert (bei Vorg.:  $V_{\text{wäss}} = 1:1$ ).

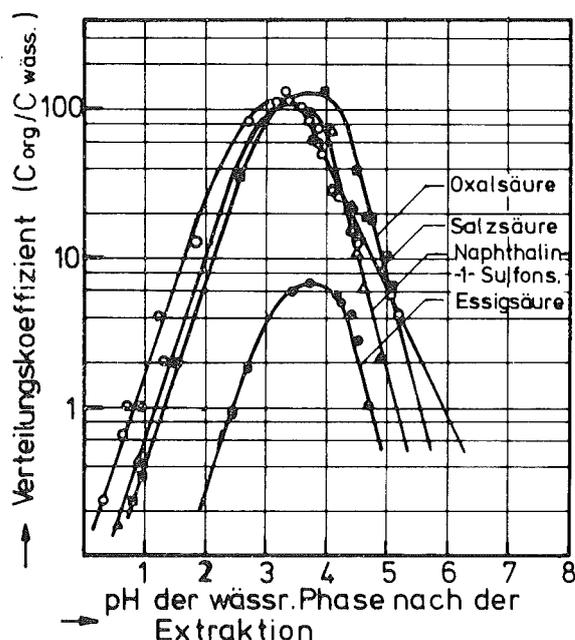


ABBILDUNG 2

Extraktion einiger Säuren durch 10 %-iges ALAMIN in Chloroform

Huminsäure wird, wie Abbildung 3 zeigt, im pH-Bereich 4 - 5 nahezu quantitativ extrahiert, ebenso Ligninsulfonsäure. Der maximale Verteilungskoeffizient ließ sich nur mit geringer Genauigkeit ermitteln, er beträgt für beide Säuren  $\approx 80$ , wenn man 0.05 M ALAMIN anwendet. Da der Verteilungskoeffizient ungefähr proportional mit der ALAMIN-Konzentration ansteigt, kann man für 10 %iges ALAMIN mit  $q_{\max} \approx 100$  rechnen.

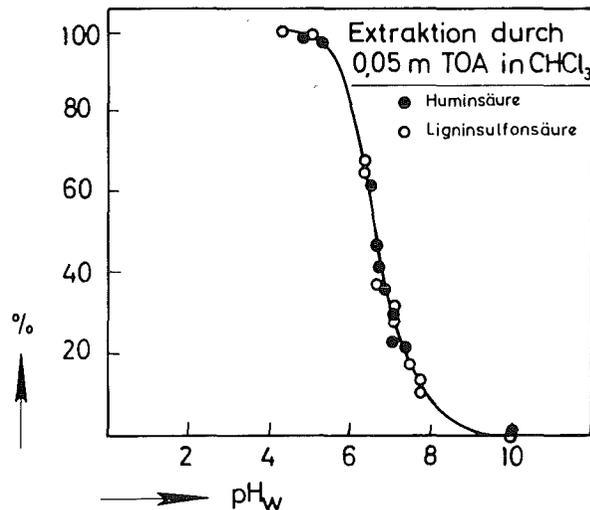


ABBILDUNG 3 Extraktion von Huminsäure und Ligninsulfonsäure durch 0.05 M ALAMIN in Chloroform ( $\text{pH}_w = \text{pH}$  der wässrigen Phase nach der Extraktion)

Die niedermolekularen Säuren werden bei deutlich niedrigerem pH-Wert als Huminsäure und Ligninsulfonsäuren extrahiert. Die Wahl des pH hängt davon ab, welche Säuren man extrahieren will. Insbesondere ist es zweckmäßig, einen pH "nach der Extraktion" um 5 zu wählen, wenn Huminsäure bzw. Ligninsulfonsäure angereichert werden sollen.

#### pH-Verschiebung der wässrigen Phase durch die Extraktion

Im Wasser sind die zu extrahierenden Säuren in der Regel in so niedriger Konzentration vorhanden, daß zur pH-Einstellung angesäuert werden muß. Dafür bevorzugen wir HCl wegen ihrer Flüchtigkeit. Andere Säuren wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  sind weniger gut geeignet, da sie sich nur schwer wieder entfernen lassen.

Wie Abbildung 4 zeigt, tritt durch die Extraktion ein Anstieg des pH der wässrigen Phase ein. Der Effekt ist eine Folge dessen, daß die Konzentration der freien Säure in der wässrigen Phase durch den Übergang in die organische

Phase und infolge partieller Neutralisation durch ALAMIN abnimmt. Um einen bestimmten End-pH zu erreichen, muß von einer stärker sauren wässrigen Phase ausgegangen werden. Der Anstieg des pH ist besonders groß, wenn die vorhandene HCl-Menge gerade ausreicht, das ALAMIN zu neutralisieren. Das ist bei der Anwendung gleicher Volumina wässriger und organischer Phase dann der Fall, wenn HCl und ALAMIN gleiche Molarität haben, für 10 %iges ALAMIN/CHCl<sub>3</sub> also bei 0.2 M HCl (pH 0,7). Bei unterstöchiometrischen Mengen an HCl ist das System gepuffert und der End-pH hängt nur wenig vom Anfangs-pH ab. Mit einer HCl-Konzentration, die zu 50 %iger Neutralisation des Amins gerade ausreicht (0.1 M), erhält man einen pH "nach der Extraktion" von etwa 3,6, also dem Wert für maximale Extraktion der organischen Säuren.

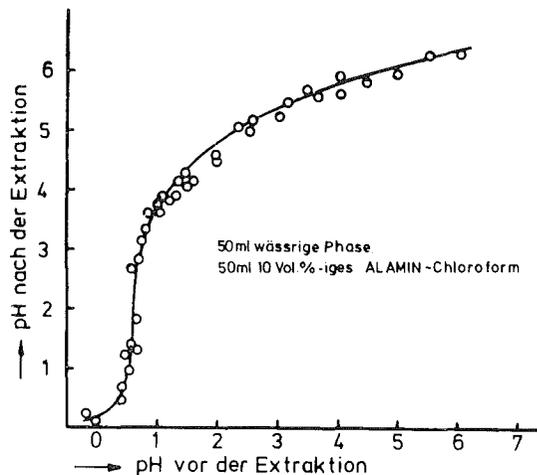


ABBILDUNG 4 pH-Verschiebung der wässrigen Phase bei der Extraktion mit ALAMIN/CHCl<sub>3</sub>

#### Voräquilibriertes ALAMIN

Aus der Pufferwirkung des ALAMIN's leitet sich ein anderer Weg zur Einstellung des End-pH bei der Extraktion ab, wobei eine mit HCl voräquilibrierte ALAMIN/CHCl<sub>3</sub>-Phase eingesetzt wird. Je 200 ml ALAMIN/CHCl<sub>3</sub> wurden zuerst mit einer bestimmten Menge 0.1 M HCl geschüttelt und dann die abgetrennte, so voräquilibrierte organische Phase mit dem gleichen Volumen destilliertem Wasser wieder geschüttelt. Die pH-Messung der zweiten wässrigen Phase ergab:

Konz. des ALAMIN	0.1 M HCl ml	Molverhältnis HCl:ALAMIN	pH
10 % = 0.2 M	160	0.4:1	3.63
"	80	0.2:1	3.75
5 % = 0.1 M	160	0.8:1	3.16
"	80	0.4:1	3.45
"	40	0.2:1	3.51
2,5 % = 0.05 M	160	1.6:1	2.77
"	80	0.8:1	3.2
"	40	0.4:1	3.47
"	20	0.2:1	3.85

Mit einem zu ca. 20 % neutralisierten ALAMIN erhält man mit destilliertem Wasser einen pH von etwa 3.8, wie er für eine optimale Extraktion hoch- und niedermolekularer Säuren optimal ist. Um die Pufferkapazität des zu untersuchenden Wassers gegebenenfalls auszugleichen, ist es jedoch sicherer, ein zu 50 % neutralisiertes ALAMIN zu verwenden.

### 3) Untersuchungen zur optimalen Extraktion und Rückextraktion der organischen Säuren im Rheinwasser

Die Versuche wurden mit Rheinwasserproben durchgeführt, welche bei km 370 (Leopoldshafen) geschöpft wurden. Als Maß der Ausbeute diente die gemessene UV-Extinktion bei der Wellenlänge 280 nm. Soweit nicht anders angegeben, wurde bei allen Extraktionen eine Stunde gerührt.

#### Zahl der erforderlichen Extraktionsschritte

Zwei Liter Rheinwasser wurden mehrmals mit 100 ml 10 %-iges ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ , das mit dem doppelten Volumen 0.1 M HCl voräquilibriert war, extrahiert. Jede der organischen Phasen wurde mit 100 ml 0.5 M NaOH rückextrahiert. Messung der UV-Extinktion bei 280 nm gegen die wässrige Phase einer Blindprobe. Ergebnis:

<u>Nr. der Extraktion</u>	<u>% UV-Extinktion im Rückextrakt</u>
1	69,1
2	5,5
3	1,7
4	0,8
5	1,2
6	0,6

Es sind mindestens zwei aufeinanderfolgende Extraktionsschritte erforderlich, um eine vollständige Abtrennung der extrahier- und rückextrahierbaren Säuren aus dem Wasser zu erhalten. Die noch um 1 % liegenden Ausbeuten der 4. bis 6. Extraktion dürfen nicht voll gewertet werden, da die gemessenen Absolutwerte der Extinktion um 0.07 lagen und nur ungenau ermittelt werden konnte. Zwei aufeinanderfolgende Extraktionsschritte reichen somit aus, um die durch UV-Messung erfaßten organischen Säuren praktisch vollständig in die organische Phase zu bringen.

### Rückextraktion

Zwei Liter Rheinwasser wurden mit 100 ml 5 Vol.-%igem ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ , das mit dem 0.75-fachen Volumen 0.1 M HCl voräquilibriert war, extrahiert. Die abgetrennte organische Phase wurde mehrmals mit dem gleichen Volumen Natronlauge rückextrahiert und die Extinktion der wässrigen Phase bei 280 nm gegen dest. Wasser gemessen. Extinktionsausbeute, bezogen auf die Extinktion des untersuchten Wassers, war:

NaOH-Konzentration	1. Rückextrakt	2. Rückextrakt	3. Rückextrakt
0,1 M	59,4 %	0,8 %	0,1 %
0,2 M	59,5 %	2,1 %	0,1 %
0,5 M	60,0 %	0,8 %	0,1 %

Offenbar genügt eine Rückextraktion mit 0.1 M Natronlauge, um die UV-aktiven rückextrahierbaren organischen Säuren zu mehr als 98 % wieder in die wässrige Phase zu bringen.

Rechnet man mit einer quantitativen Bindung des zum Voräquilibrieren eingesetzten HCl an das ALAMIN, so entsprechen 100 ml Extrakt in diesen Experimenten 75 ml 0.1 M HCl. Die zur Rückextraktion eingesetzten 100 ml 0.1 M NaOH stellen einen 25 %-igen Überschuß dar, der offenbar ausreicht. Die Erfahrung bei anderen Versuchen zeigte, daß der Überschuß nicht wesentlich kleiner sein sollte. Wenn der pH der wässrigen Phase der Rückextraktion kleiner als 12, geht die Ausbeute erheblich zurück.

### Optimales Voräquilibrierverhältnis

Je zwei Liter Rheinwasser wurden mit 100 ml ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ , das mit verschiedenen Volumina 0.1 M HCl voräquilibriert worden war, extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal

mit 0.1 M Natronlauge rückextrahiert und die Extinktion jeder der wässrigen Phase gegen dest. Wasser gemessen. Bei den Versuchen mit Wasserprobe 2 wurde die Arbeitsvorschrift von Abschnitt 5 benutzt: 200 ml Wasser, 2 x 15 ml 5 Vol.-% ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ , Rückextraktion mit 10 ml Natronlauge 0.2 M bzw. 0.3 M, UV-Messung nach Einstellen mit Essigsäure auf pH 4,6.

Abbildung 5 zeigt, daß die größte Extraktionsausbeute im Bereich 0.5 bis 1 Mol HCl: Mol ALAMIN erreicht wird. Das Maximum liegt bei 0.8. Im Interesse eines möglichst geringen Reagenzverbrauchs wurde das Voräquilibrierungsverhältnis Mol HCl : Mol ALAMIN = 0.5 : 1 gewählt.

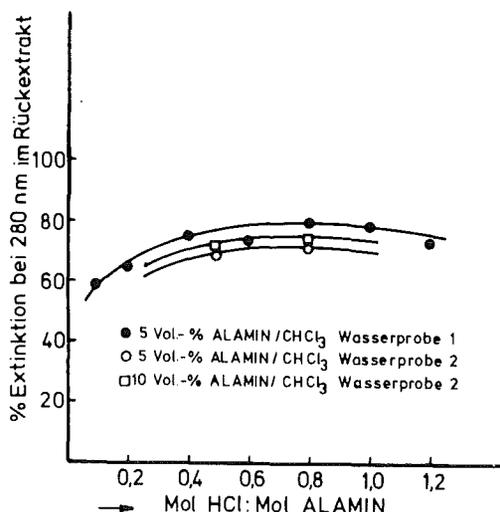


ABBILDUNG 5 UV-Ausbeute bei der Extraktion von Rheinwasser als Funktion des Verhältnisses HCl:ALAMIN beim Voräquilibrieren

#### Zeitabhängigkeit der Extraktion

Die Rückextraktion verläuft schnell und ist in weniger als einer Minute vollständig, wenn das Volumenverhältnis von wässriger und organischer Phase nicht stark von 1 abweicht.

Die Hinextraktion (Extraktion des Wassers mit ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ ) verläuft dagegen relativ langsam. Um die erforderliche Kontaktzeit zu ermitteln, wurde wie folgt vorgegangen:

Eine Lösung von ca. 10 mg/l Ligninsulfonsäure wurde 2,4,8 bzw. 16 min lang im Rundkolben magnetisch bei ca. 500 Upm mit 5 Vol.-% ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  gerührt, nach 10 sec/10 ml der organischen Phase abgetrennt, rückextrahiert und bei pH 3-4 das UV-Spektrum gemessen.

Die folgende Tabelle zeigt die relative Extinktionsausbeute von zwei Messerien bei der charakteristischen Wellenlänge 280 nm, wobei die absolute Extinktion im Rückextrakt bei der längsten Rührzeit gleich 100 % gesetzt wurde:

ALAMIN/CHCl <sub>3</sub> ml	Wasser ml	Extraktionsausbeute bei einer Rührzeit von				
		2 min	4 min	8 min	16 min	32 min
15	200	82,3 %	90,9 %	100,3 %	100 %	-
100	2000	68 %	89 %	98 %	100 %	100 %

Bei dem 200+15 ml Ansatz ist die erforderliche Kontaktzeit 8 Minuten, bei dem 2000+100 ml Ansatz 16 Minuten. Der höhere Zeitbedarf bei größerem Volumen ist vermutlich mit auf die etwas schlechtere Durchmischung und auch auf das ungünstigere Volumenverhältnis von organischer und wässriger Phase zurückzuführen.

#### 4) Arbeitsvorschrift und Geräte für die analytische Extraktion der organischen Säuren aus Wasser mit ALAMIN/Chloroform

Nach dieser Vorschrift werden 200 bis 2000 ml des Wassers zweimal mit voräquilibriertem 5 Vol.-%igem ALAMIN in Chloroform extrahiert und die vereinigten Extrakte einmal mit Natronlauge rückextrahiert. Im Rückextrakt sind die organischen Säuren um den Faktor 20 bis 50 angereichert. Die verwendete ALAMIN-Phase wird durch eine Vorextraktion mit HCl zu 50 % neutralisiert, d.h. das darin enthaltene ALAMIN zu 50 % in das Hydrochlorid umgesetzt.

Als einfache Methode zur Bestimmung der Konzentration dient die UV-Messung des Rückextraktes bei pH 5-6. Dazu wird dem natronalkalischen Rückextrakt eine entsprechend bemessene Menge Phosphorsäure oder Essigsäure zugegeben. Für die Umrechnung von Extinktion in Konzentration müssen die Eichfaktoren in geeigneter Weise ermittelt werden, z.B. durch eine präparative Extraktion oder eine DOC-Bestimmung nach Entfernen der ALAMIN-Reste und der CHCl<sub>3</sub>-Reste mit einem Kationenaustauscher.

Die vorgeschlagenen Geräte sind in Abbildung 6 skizziert.

### Arbeitsvorschrift

Die im folgenden angegebene Arbeitsvorschrift ist auf die Durchführung mit Wasserproben von ca. 300 ml Volumen abgestellt. Die Veränderungen für Analysen mit größeren Probenvolumina sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

1. 300 ml Probewasser mit 1 M HCl oder 1 M NaOH auf pH 3.5 - 4.0 einstellen.
2. Über Glasfaserfilter filtrieren, ggf. mit 0.45 µm PVC-Membranfilter nachfiltrieren.
3. Genau 200 ml des Filtrats in den Extraktionskolben geben, den Rest in 5 cm Quarzküvette spektrophotometrieren (360 - 240 nm).
4. 15 ml 5/50er ALAMIN-Chloroform-Lösung zugeben und 10 min bei 500 Upm rühren (s. unter Reagenzien).
5. Absitzen lassen, nach ca. 5 min die klare organische Phase durch die Filterfritte in das 50 ml-Rollrandgläschen ablassen.
6. 4. und 5. wiederholen.
7. Den Extraktionskolben mit ca. 8 ml Chloroform ausschwenken.
8. Wie 5.
9. Filterfritte aus dem Rollrandgläschen nehmen und abtropfen lassen, genau 10 ml 0.2 M NaOH zugeben, das Gläschen verschließen, ca. 30 sec schütteln und absitzen lassen.
10. Nach 5 - 10 min 5 ml des klaren, wässrigen Rückextrakts in ein 10 ml-Gläschen abpipettieren. 5 ml 0.033 M Phosphorsäure bzw. 0.1 M Essigsäure zugeben und mischen. Im UV-Spektrophotometer in einer 1 cm-Quarzküvette im Bereich 240 - 360 nm messen. Vergleichslösung: 5 ml "Phosphorsäure" bzw. "Essigsäure" + 5 ml 0.05 M NaOH.

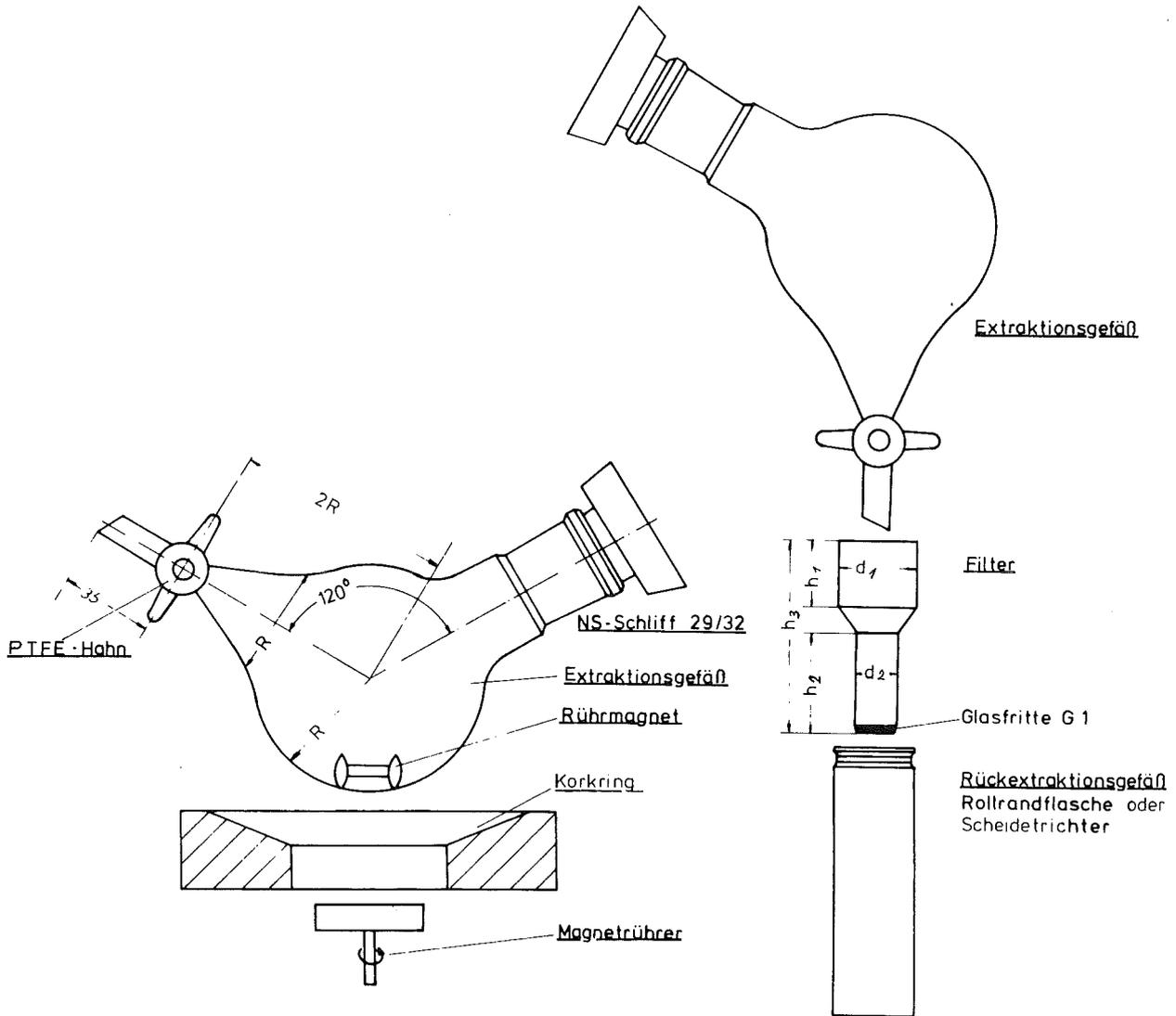
Über die Berechnung des Gehaltes an Huminsäure und Ligninsulfonsäure aus den UV-Spektren haben vor kurzem Sontheimer und Wagner berichtet (4). Ältere Angaben siehe Lit. (2 und 3).

### Reagenzien

- 5/50er ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ -Phase  
Im 2 l-Scheidetrichter mit Teflonhahn 50 ml ALAMIN und 950 ml Chloroform p.a. vermischen, 500 ml 0.1 M HCl zugeben und 5 min schütteln.  
Nach der Phasentrennung durch ein trockenes Faltenfilter (598 1/2) in die Vorratsflasche filtrieren.  
Im Kühlschrank aufbewahren, Haltbarkeit ca. 2 Wochen.
- 0.1 M Essigsäure:  
6.005 g Eisessig auf 100 ml auffüllen, zum Gebrauch 1+9 mit Wasser verdünnen.
- 1 M HCl und NaOH
- 0.1 M HCl
- 0.05 M NaOH
- 0.033 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 32,67 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  p.a. auf 1 l

### Geräte

- pH-Meter
  - Magnetrührer
  - 1 Bürette 20 x 0.02 für 1 M HCl
  - Glasfaserfilter, z.B. Sartorius SM16511 mit Filter SM 13400 47 mm  $\varnothing$  oder Polyäthylentrichter mit Glaswollepropfen
  - Messzylinder, je nach Probemenge:  
25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ml Inhalt
  - Pipetten, je nach Probemenge:  
5, 10, 20, 40 ml Inhalt
  - Extraktionsgeräte nach Abbildung 6 und Tabelle 1, je nach Probemenge
  - Ein 2 l-Scheidetrichter mit Teflonhahn zum Ansetzen der ALAMIN-Lösung
- Für Serienbestimmungen empfiehlt sich zum ALAMIN-Dosieren eine Citopipette o.ä. und für die NaOH- bzw. Messproben-dosierung eine 5 ml-Macropipette, z.B. Oxford, Brand sowie eine 1 ml-Pipette, z.B. Eppendorf.
- je 1 Paar Quarzküvetten zur UV-Messung:  
5, 1, 0.2 cm Schichtdicke.



Maß-Tabelle der Extraktortypen

Typ	Rundkolben NS 29	Radius R	2R	PTFE-Hahn Bohrung	Rührmagnet Circulus	Korkring $\phi$
E 02	250 ml	42 mm	84mm	2mm	35mm lang	110 mm
E 05	500 "	52 "	104 "	2 "	35 " "	110 "
E 10	1000 "	66 "	132 "	4 "	55 " "	140 "
E 20	2000 "	82 "	164 "	4 "	55 " "	140 "

Maß-Tabelle der Filtertypen

Typ	Volumen ml	$h_1$ mm	$d_1$ mm	$h_2$ mm	$d_2$ mm	$h_3$ mm	Fritte Porosität $\phi$
F 02	20	30	26	45	10	90	G 1 10
F 04	40	45	35	45	10	115	G 1 10
F 09	90	50	45	50	20	125	G 1 20

**ABBILDUNG 6** Geräte zur analytischen Extraktion organischer Säuren mit ALAMIN/Chloroform

TABELLE 1 Geräte und Reagenzien zur schnellen Bestimmung von organischen Säuren in Wasserproben durch ALAMIN-Extraktion

Probe ml	Extraktor	Alamin- Phase ml	Rührzeit min	Filter	Rückextraktion				2)	Anmerkungen	
					Gefäß Typ	ml	NaOH ml	M			Restkonz. M NaOH
200	E02	2 x 15	2 x 10	F02	RR	50	10	0.2	0.05	20	1) siehe Tabelle in Abb.
400	E05	2 x 25	2 x 10	F04	RR	100	10	0.3	0.05	40	
500	E05	2 x 35	2 x 10	F04	RR	100	10	0.4	0.05	50	
800	E10	2 x 50	2 x 10	F09	ST	250	20	0.3	0.05	40	
1000	E10	2 x 50	2 x 15	F09	ST	250	20	0.3	0.05	50	
1600	E20	2 x 100	2 x 15	F09	ST	500	40	0.3	0.05	40	2) Anreicherungs- faktor
2000	E20	2 x 100	2 x 15	F09	ST	500	40	0.3	0.05	50	3) RR: Rollrand- gläschen ST: Scheide- trichter mit Teflonhahn
	1)			1)	3)						

- 15 -

### Reinigung der Geräte

1. ggf. Hahnküken entfernen
  2. Vorreinigen mit heißem Wasser, erforderlichenfalls mit Aceton
  3. Schrubben mit heißer RBS-Lösung (1+100)
  4. Mit heißem Wasser nachspülen
  5. Durch die Filterfritten konz. Chromschwefelsäure laufen lassen
  6. mit destilliertem Wasser nachspülen
  7. im Trockenschrank trocknen oder mit Luft ausblasen.
- UV-Küvetten von Zeit zu Zeit in warme Chromschwefelsäure legen, bei der Testmessung 300 - 200 nm darf die Extinktion bei 250 nm höchstens 0.01 Einheiten über der bei 300 nm liegen.

### Genauigkeit des Verfahrens

13 Proben aus stark belasteten Gewässern (Rhein, Schussen) und 17 Monatsproben aus gering belasteten Gewässern (Ruhr, Donau, Bodensee) wurden parallel in 0,2 l und 2 l-Maßstab untersucht. Die Übereinstimmung zwischen beiden Versionen war nahezu unabhängig von der Wasserqualität. Die Differenz der Messergebnisse vom 0,2 l- und 2,0 l-Versuch beträgt im Mittel aller Analysen  $4,4 \pm 2,5$  %, wenn das Ergebnis der 0,2 l-Extraktion gleich 100 % gesetzt wird.

Bei über 63 % der Messungen betrug die Abweichung weniger als  $2,8 \pm 1,5$  %. Die Extremwerte dieser Messreihe lagen bei  $\pm 8$  % Abweichung.

Die Reproduzierbarkeit wurde wie folgt getestet:

Zwei Laboranten, die am Tag zuvor in die Arbeitstechnik eingewiesen wurden, führten jeweils 4 Parallelbestimmungen im 0,2 l-Maßstab an derselben Wasserprobe vom Konditionieren bis zur UV-Messung durch, so daß 8 Ergebnisse erhalten wurden. Diese Messdaten wurden gemittelt (für 4 Wellenlängen) und die Standardabweichungen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zwei der acht Ergebnisse waren offensichtliche Ausreißer nach zu hohen Werten. Nimmt man sie heraus, so erhält man die Daten im dritten Block von Tabelle 2.

Der Messfehler liegt bei Nichtberücksichtigung der Ausreißer unter 2 %. Mit einer Einfachmessung ist eine Genauigkeit von ca.  $\pm 5$  %, mit einer Mehrfachmessung eine Genauigkeit von 2 % erreichbar.

TABELLE 2 Messergebnisse von 8 Bestimmungen an einer Rheinwasserprobe (0,2 l-Extraktion)

		Wellenlänge (nm)			
		320	300	280	260
Originalwasser (4 Bestimmungen)	Ext. Mittelwert <sup>+) :</sup> % Stand.-Abw. :	24,9 3,2	36,1 2,2	56,0 2,0	65,8 2,0
Alaminrückextr. acetatgepuffert berechnet auf Originalkonz.	Ext. Mittelwert <sup>+) :</sup> % Stand.-Abw. :	16,2 4,5	23,0 4,5	34,4 4,9	40,0 4,5
in % der Extinktion der Wasserprobe:		65,3	63,9	62,3	60,8
Alaminrückextr. acetatgepuffert berechnet auf Originalkonz. (ohne Ausreißer)	Ext. Mittelwert <sup>+) :</sup> % Stand.-Abw. :	15,9 1,3	22,5 1,9	34,0 1,8	39,0 1,7
in % der Extinktion der Wasserprobe:		63,9	62,3	60,7	59,4

+ ) Extinktion in  $m^{-1}$  .

5) Abtrennung der organischen Säuren im präparativen Maßstab durch Mehrstufenextraktion

Wenn man die organischen Säuren in Substanz gewinnen will, was weitergehende Analysen erheblich erleichtert, so sind in den meisten Fällen Wasservolumina nicht unter 50 Liter aufzuarbeiten und es ist ein wesentlich höherer Anreicherungsgrad erforderlich, als man z.B. bei der zuvor beschriebenen analytischen Extraktion erreicht. Für die präparative Abtrennung wurde daher ein Verfahren auf Basis einer Durchlaufextraktion mit anschließender Aufarbeitung der konzentrierten Extrakte durch Rückextraktion und Kationenaustauschreinigung ausgearbeitet.

Durchlaufextraktor

In (1) haben Eberle und Schweer einen Extraktor für die mehrstufige kontinuierliche Extraktion von Wasser mit ALAMIN/ $CHCl_3$  beschrieben, der sich seitdem in unserem Laboratorium

bewährt hat und die apparative Basis für das im folgenden beschriebene Abtrennverfahren ist. Das Gerät ist generell geeignet für flüssige Extraktionsphasen, die schwerer als die zu extrahierende Flüssigkeit sind.

Abbildung 7 zeigt die neueste Ausführungsform des "Durchlaufextraktors". Die wesentlichste Modifikation gegenüber früher besteht im Einbau einer Kühlspirale, womit die Verdunstungsverluste wesentlich verringert werden.

Das Extraktionsmittel befindet sich im untersten Abteil des Durchlaufextraktors. Ein zentrales Trichterrohr leitet das Wasser bis etwa 1,5 cm über dem Boden. Durch magnetisches Rühren mit 300 - 500 Upm bildet sich eine quasi-homogene Mischungsschicht, die sich bis in das zweite Abteil erstrecken kann. Die Siebplatten bewirken jedoch, daß die Mischungsschicht auf die unteren beiden Abteile begrenzt wird.

Darüber steht eine längere Wassersäule, in der etwa aufgewirbelte Tropfen des Extraktionsmittels sedimentieren, sodaß oben nur Wasser abfließt. Zuverlässiges Funktionieren wird erreicht, wenn die Aufstiegs geschwindigkeit des Wassers im engen Teil des Apparates nicht über 1,5 m/h steigt, das entspricht bei den Abmessungen der in Abbildung 7 gezeigten Ausführung einen Volumstrom von 3 l/h. Sehr wichtig ist, daß sich deutlich erkennbar eine scharf begrenzte Mischungsschicht ausbildet. Bildet das ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  die homogene Phase, in der einzelne Tropfen des Wassers zirkulieren, so wird keine ausreichende Extraktionswirkung erreicht. Andererseits bewirkt ein zu starkes Rühren Emulsionsbildung und Übergehen von Extraktionsmittel mit dem oben ablaufenden Wasser.

Das Volumen der Mischungsschicht ist etwa doppelt so groß wie das Extraktionsmittelvolumen. Mit 300 ml Extraktionsmittel beträgt also der Wasseranteil ca. 300 ml. Bei einem Volumstrom von 2 l/h errechnet sich die mittlere Kontaktzeit zu ca. 10 Minuten, was, wie die Versuche in Abschnitt 3 gezeigt haben, für die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes ausreicht.

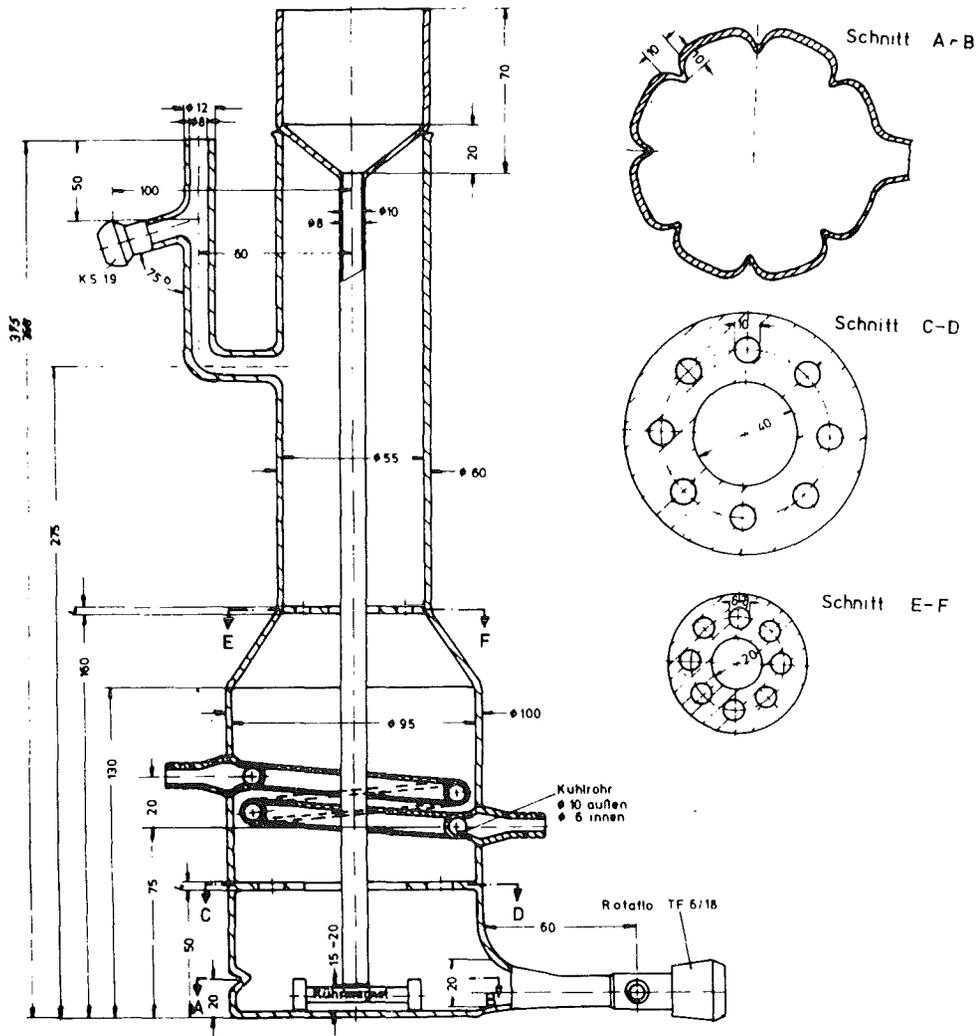


ABBILDUNG 7 Durchlaufextraktor zur präparativen Extraktion organischer Stoffe aus Wasser mit einem Extraktionsmittel, das schwerer als Wasser ist.

### Mehrstufige Durchlaufextraktionsanlage

Die in Abschnitt 3 beschriebenen Versuche zeigten, daß die quantitative Abtrennung der UV-aktiven organischen Säuren zwei aufeinanderfolgende Extraktionen mit ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  erfordert. Gleiches gilt für die Durchlaufextraktion, da hier ebenfalls ein Volumverhältnis der organischen zur wässrigen Phase von 1:1 besteht. Zwei hintereinandergeschaltete Extraktoren sind also mindestens erforderlich. Es ist vorteilhaft, einen dritten anzuschließen, der ebenfalls ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  enthält, um die Erschöpfung des Extraktionsmittels im ersten Extraktor zu erkennen. Ferner hat es sich als zweckmäßig erwiesen, einen nur mit Chloroform besetzten Extraktor vorzuschalten, um das Wasser mit dem Lösungsmittel zu sättigen.

Andernfalls wird das Chloroform der ersten, mit ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  beschickten Stufe schnell verbraucht bis schließlich ein ziemlich konzentriertes ALAMIN zurückbleibt. Darin aber sind die organischen Säuren schlecht löslich (1).

Eine entsprechend diesen Gesichtspunkten zusammengesetzte Durchlaufextraktionsanlage ist in Abbildung 8 skizziert. Die einzelnen Extraktoren sind so in der Aufstellhöhe gestaffelt, daß jeweils der Ablauf frei über ein kurzes Rohr in den Einstromtrichter des nächsten laufen kann. Die Anlage enthält ferner eine Dosierpumpe, ein mit Glaswolle gefülltes Vorfilter (ca. 300 ml Volumen) und ein mit Tauchkühler versehenes Vorratsgefäß. Unter jedem Extraktor ist ein Magnetrührer angeordnet (nicht gezeichnet).

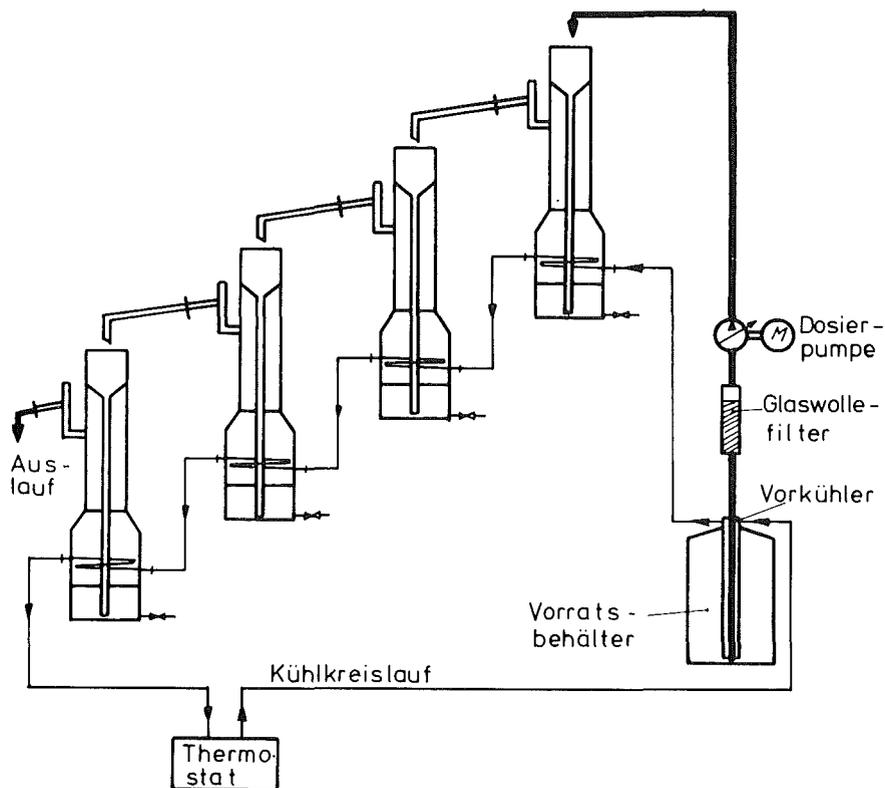


ABBILDUNG 8 Vierstufige Durchlaufextraktionsanlage

### Arbeitsvorschrift

1. Das Wasser über ein Filter mittlerer Porenweite filtrieren, um die suspendierten Stoffe zu entfernen. Es eignet sich z.B. ein Sandfilter oder ein Druckfilter mit Glasfaser-rundfilter.
2. Im Vorratsgefäß mit konzentrierter HCl auf pH 3,5 - 4,2 unter Verwenden einer Glaselektrode einstellen. Dabei ist zu beachten, daß die Durchmischung größerer Behälter auch bei stärkerem Rühren Zeit erfordert. Für Rheinwasser werden einige ml konz. HCl je Liter benötigt. Bei Wässern geringer Pufferkapazität empfiehlt sich die Verwendung von 1 M HCl. Zur Sicherheit sollte man das konditionierte Wasser nach 30-minütigem Stehen nachmessen.
3. Das Vorratsgefäß an die Durchlaufextraktionsanlage anschließen. Die Extraktoren mit der organischen Phase ( $\text{CHCl}_3$  bzw. ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ ) beschicken und zwar so, daß diese bis 2 - 5 cm unterhalb der ersten Lochplatte steht (300 - 400 ml). Pumpe anstellen ( $\approx 2$  l/h), Filter entlüften und die Magnetrüher einschalten. Drehgeschwindigkeit nachregeln, wenn der jeweilige Extraktor voll mit Wasser gefüllt ist.
4. Von Zeit zu Zeit muß in den ersten Extraktor Chloroform nachgefüllt werden, um das in Wasser gelöste, abgegangene Chloroform zu ersetzen.  
Die  $\text{CHCl}_3$ -Phasen färben sich je nach Art der Wasserverschmutzung schwach gelb bis grün.  
Auch das Volumen der ALAMIN-Phasen vermindert sich manchmal, vor allem an warmen Tagen, infolge Verdunstung.  
Wenn das auftritt, mit Chloroform (oder ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ ) auffüllen.
5. Wenn die Kapazität der ALAMIN-Phasen erschöpft ist, müssen diese erneuert werden. Man erkennt dies daran, daß die organische Phase des letzten Extraktors sich bräunlich färbt.  
Der Austausch der organischen Phasen kann für alle ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ -Extraktoren gleichzeitig erfolgen. Will man die organischen Säuren möglichst weitgehend anreichern, so entnimmt man nur die erste organische Phase, rückt alle anderen eine Position vor und beschickt den letzten Extraktor mit frischer organischer Phase.

6. Die vereinigten ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  werden mit Natronlauge rückextrahiert. Dazu überschichtet man sie im Schütteltrichter mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und gibt portionsweise 1 M oder 5 M Natronlauge zu, bis der pH der wässrigen Schicht nach 3 Minuten kräftigem Umschütteln über 12 ist. Es ist etwa so viel NaOH erforderlich, wie HCl zum Ansäuern des Wassers eingesetzt wurde. Die organische Phase entfärbt sich meist nicht ganz. Ein großer Überschuß an NaOH erschwert die nachfolgenden Aufarbeitungsschritte.
7. Zur Entfernung des Natriums und der ALAMIN-Spuren folgt ein Kationenaustauschschritt (Säulentechnik). Dafür sollte die Huminsäurekonzentration nicht über 500 mg/l liegen, da sonst die Säure auf dem Harz ausfallen kann. Das bedeutet, daß die Extinktion bei 280 nm einer Verdünnung 1:10 mit Wasser in der 1 cm-Küvette nicht wesentlich über 1 liegen sollte. Gegebenenfalls ist der Rückextrakt zu verdünnen. Die erforderliche Menge Kationenaustauscher kann nach der angewandten NaOH-Menge bemessen werden. Für 1 l 0.1 M Lauge sind ca. 100 g DOWEX 50-X12 in der H-Form erforderlich. Der Kationenaustauschschritt ist zweimal durchzuführen, wobei die Säule zwischendurch mit HCl regeneriert wird. Als geeignet hat sich eine Säule mit einem Verhältnis Höhe:Durchmesser = 8:1 erwiesen. Die Volumstromdichte sollte in der Größe von 1 ml/cm<sup>2</sup> min liegen.

Die so hergestellte Konzentratlösung ist das "Endprodukt" des Abtrennverfahrens. Sie enthält die organischen Säuren in freier Form und Salzsäure. Die weitere Verarbeitung wird vom Zweck des Versuches bestimmt.

Wenn z.B. die nichtflüchtigen Säuren in Substanz gewonnen werden sollen, so kann dies durch Eindampfen geschehen. Zweckmäßig konzentriert man im Rotationsverdampfer so weit als möglich auf, wobei die Hauptmenge des HCl entweicht. Wenn sehr viel Salzsäure anwesend ist, sollte man das Konzentrat wieder mit Wasser verdünnen und nochmals im Rotationsverdampfer einengen. Zum Schluß verdünnt man mit Wasser wieder auf 100 - 200 ml, bringt dann durch Gefriertrocknen

zur Trockene. Verschiedentlich erhielten wir so Präparate, die noch HCl enthielten. Um diese zu entfernen, wurde nochmals gelöst und die zweistufige Eindampfoperation wiederholt.

Bei stark sulfathaltigen Wässern wird Schwefelsäure mit-extrahiert. Die gefrieretrockneten Präparate sind dann von öligem Konsistenz oder sehr hygroskopisch. Wir haben die Schwefelsäure durch Fällen mit einem geringen Überschuß von  $\text{BaCl}_2$  entfernt. Das kann direkt im ionenaugetauschten Rückextrakt geschehen oder in der verdünnten ( $\leq 500 \text{ mg/l}$  Lösung der Substanz in Wasser). Das überschüssige Barium wird durch Kationenaustausch entfernt.

Zur Gewinnung der hochmolekularen Säuren kann der kationenaugetauschte Rückextrakt direkt dialysiert werden. Bei diesem Ziel ist es auch möglich, den alkalischen Rückextrakt direkt zu dialysieren. Nach Auswaschen der Hauptmenge NaOH säuert man das Retentat auf ca. 1 M HCl an und dialysiert weiter bis das Permeat chloridfrei ist.

#### 6. Erfahrungen mit der präparativen Extraktion

Die Durchflußextraktion wurde von uns bisher bei folgenden Wasserarten eingesetzt: Rheinwasser, andere Flußwässer, Bodenseewasser, Huminsäure-haltiges Grundwasser, Talsperrenwasser, Ablauf biologischer Kläranlagen und Zellstofffabrikationsabwässer.

Bei der separaten Untersuchung der organischen Phasen wurde folgendes festgestellt:

- In den  $\text{CHCl}_3$ -Stufen werden 2 DOC-% und 5 UV-% der organischen Stufe extrahiert.
- Die hochmolekularen Säuren finden sich, bezogen auf die UV-Extinktion bei 280 nm, zu mehr als 97 % in den ersten beiden ALAMIN-Phasen.
- Die niedermolekularen Säuren reichern sich ebenfalls in den ersten beiden ALAMIN-Phasen an, gehen aber in merklichem Ausmaß auch in die Chloroformphase:  
5 % der Gesamtsäuren, 20 % der niedermolekularen Säuren, bezogen auf die UV-Extinktion bei 280 nm.  
Wenn man nur an den hochmolekularen Säuren interes-

siert ist, oder auch an den organischen Säuren als summarischer Gruppenparameter, kann man die  $\text{CHCl}_3$ -Phasen unberücksichtigt lassen.

Besonders bei Abwässern und auch manchmal bei Flußwasser tritt in der überstehenden wässrigen Schicht der Extraktoren eine graue schleimige Ausscheidung auf, die allmählich den ganzen oberen Teil des Glasgefäßes ausfüllt. Der Wasserdurchfluß wird jedoch nicht beeinträchtigt. Abfiltrieren und Auswiegen der getrockneten Masse ergab, daß es sich um sehr kleine Gewichtsmengen handelt, z.B. ca. 10 mg nach Durchlauf von 100 Liter Rheinwasser, wobei ca. 500 mg organische Säuren erhalten wurden. Diese Ausscheidungen wurden im Normalfall nicht isoliert und bei der Mengenzbilanz nicht berücksichtigt.

### Rheinwasser

200 Liter Rheinwasser (Probenahme km 602, Urmitz, DOC 3,5 mg/l) wurden auf pH 4,1 angesäuert und durch eine fünfstufige Extraktoratterie geleitet. Bei diesem Versuch waren die Lösungsmittelverluste infolge der hohen Umgebungstemperatur ( $\approx 30^\circ\text{C}$ ) erheblich, sodaß mehrfach nachgefüllt werden mußte.

Extraktorbesckickung: I      300 ml + 4 x 100 ml  $\text{CHCl}_3$   
                          II      300 ml + 3 x 100 ml  $\text{CHCl}_3$   
                          III     300 ml + 4 x 100 ml 10 %  
  ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$   
                          IV      300 ml + 2 x 100 ml 10 %  
  ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$   
                          V      200 ml + 2 x 100 ml 10 %  
  ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$

Extraktmenge           : I      275 ml, II 330 ml, III 350 ml,  
                                  IV      380 ml, V 280 ml, VI 280 ml

Durchfluß               : 1,2 l/h

Rückextraktion        : ALAMIN-Phasen, jede sukzessive mit  
                                  210 ml 0.2 M und 210 ml 0.1 M NaOH.  
                                   $\text{CHCl}_3$ -Phasen, jede sukzessive mit  
                                  100 ml 0.05 M NaOH und 100 ml 0.5 M NaOH  
                                  Der erste Rückextrakt der ALAMIN-Phasen  
                                  war tiefbraun, der der  $\text{CHCl}_3$ -Phasen grün-  
                                  gelb. Alle zweiten ALAMIN-Rückextrakte  
                                  waren farblos.

Kationenaustausch : DOWEX 50-X12, 100-200 mesh, H<sup>+</sup>-Form

No.	ml	Säule Durchm./Höhe	Nachspülen ml dest. H <sub>2</sub> O
I	500	35/160 mm	250
II	500	35/160 mm	250
III	2000	45/380 mm	500
IV	800	35/160 mm	400
V	400	35/150 mm	350

Isolierung : Eindampfen im Rotationsverdampfer,  
Gefriertrocknen, Aufbewahren über  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/KOH im Vakuum

Ausbeute:	I	II	III	IV	V	Σ
Substanz mg	18,6	18,9	338,5	69,1	29,1	474,2
in % des DOC des Wassers	1	1	19,2	3,9	1,6	26,7
in % der UV- Extinktion bei 280 nm des Wassers	1,1	0,94	37,0	3,3	1,3	43,6

Elementaranalyse : Substanz III 36,2 % C, 3,6 % H, 5,4 % S,  
Glührückstand 9 %

### Dialysiertes Rheinwasser

Eine Parallelprobe des vorigen Versuches von 90 l Volumen wurde membranfiltriert (0,6 μ) und dann über eine AMICON-UM2-Folie diafiltriert. Das Dialysat enthielt 41,8 % des DOC und 21,2 % der UV-Extinktion (280 nm) des Originalwassers.

Das Permeat wurde in einer sechsstufigen Durchlaufextraktor-anlage extrahiert. Durchführung bis zur UV-Messung wie bei Rheinwasser (original).

Ausbeute:	I (CHCl <sub>3</sub> )	II (CHCl <sub>3</sub> )	III ← ALAMIN/CHCl <sub>3</sub> →	IV	V	VI	Σ
in % der UV- Extinktion bei 280 nm des dialy- sierten Wassers	2,1	1,7	12,6	1,6	0,6	0,5	19,1

Biologisch geklärtes Abwasser

120 Liter Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Leopoldshafen (DOC = 11,8 mg/l) wurden auf pH 3,5 angesäuert und durch eine fünfstufige Extraktoratterie geleitet. Ein Nachfüllen von Extraktionsmitteln war nicht erforderlich.

- Extraktorbeschickung: I,II je 400 ml  $\text{CHCl}_3$   
III-V je 400 ml 10 %  
ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$
- Durchfluß : 1,5 l/h
- Rückextraktion : vereinigte ALAMIN-Extrakte +  
300 ml 0.5 M Natronlauge
- Kationenaustausch : Rückextrakt auf 1 l verdünnt  
und 2 mal durch eine 40 x  
350 mm Schicht DOWEX 50-X12  
(100-200 mesh,  $\text{H}^+$ -Form) ge-  
leitet.
- Isolierung : Nach Aufkonzentrieren auf  
200 ml gefriergetrocknet,  
Aufbewahren über  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{KOH}$   
im Vakuum
- Ausbeute : 500,2 mg braune Substanz.  
Kohlenstoffgehalt 36,4 %  
entspricht 12,8 % des DOC  
des Abwassers
- Dialyse : durch eine Folie UM2  
(AMICON Trenngrenze etwa  
Molekulargewicht 1000)  
werden 37,5 % der Substanz  
bzw. 41,6 % des C zurückge-  
halten.

LITERATUR

- (1) S.H. Eberle  
Extraktion von Huminsäure aus Wasser mit  
Trioktylamin  
KFK-1731 (1973)
- (2) S.H. Eberle, K.H. Schweer  
Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfon-  
säure im Wasser durch Flüssig-flüssig-  
Extraktion  
VOM WASSER 41 (1973) 27-44
- (3) I. Wagner, O. Hoyer  
Die Bestimmung von Huminsäure und Lignin-  
sulfonsäure in Wässern  
VOM WASSER 45 (1975) 207-216
- (4) H. Sontheimer, I. Wagner  
Zur Bestimmung von Huminsäuren und Lignin-  
sulfonsäuren aus den UV-Spektren  
Z.f. Wasser- und Abwasserforschung 10 (1977)  
77-82
- (5) A.S. Vieux, N. Rutagengua  
Extraction of Glutaric Acid and Succinic Acid  
by Triisooctylamine  
Anal.Chim. Acta 91 (1977) 359-363
- (6) J.I. Bullock et al.  
Organic Phase Species in the Extraction of  
Mineral Acids by Methyldioctylamine in  
Chloroform  
J.Phys.Chem. 68 (1964) 2687/96