

Herausforderung
Adsorption an Aktivkohle mittels Säulenmethode bei komplexer Probenmatrix und hoher Partikellast

Lösung
Schnelle und zuverlässige Säulenanreicherung anspruchsvollster Abwasserproben mit AOX-Probenvorbereitungsmodulen der APU-Serie

Bestimmung des AOX in Abwasserproben mittels Säulenmethode gemäß DIN EN ISO 9562

Einleitung

Der Parameter AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) wird hauptsächlich zur Überwachung der Wasserqualität verwendet, spielt aber auch bei der Bewertung von festen Abfällen (u. a. in deren wässrigen Eluaten) und Klärschlamm eine wichtige Rolle. Die Bestimmung dieses Parameters ist für kommunale Kläranlagen, Überwachungsbehörden und Industriebetriebe (Direkteinleiter und Indirekteinleiter von Abwasser) von Interesse. Industrielle Einleiter sind verpflichtet zu prüfen, ob das Abwasser, das sie in die Umwelt oder in eine öffentliche Kläranlage einbringen, den branchenspezifischen AOX-Grenzwert nicht überschreitet. Kläranlagen müssen nicht nur die Einhaltung der Grenzwerte, sondern auch die Wirksamkeit ihres Behandlungsprozesses überwachen, indem sie den AOX-Gehalt vor (Zulauf) und nach (Ablauf) der Behandlung vergleichen. Schließlich sorgen staatliche Behörden dafür, dass die Belastung der Oberflächengewässer mit organisch gebundenen Halogenen (AOX) so gering wie möglich gehalten wird.

Die Bestimmung von AOX ist eine analytische Konvention, die die Summe von organisch gebundenem Chlor, Brom und Jod (aber nicht Fluor) erfasst, welche unter genau definierten Bedingungen an Aktivkohle adsorbiert werden können. Bei unfiltrierten Wasserproben enthält das Ergebnis auch den an Schwebstoffen adsorbierten AOX-Anteil. Der Parameter AOX wird weltweit bestimmt, eine hierfür häufig verwendete Methode ist die DIN EN ISO 9562.

Die DIN EN ISO 9562 beschreibt drei Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle zur AOX-Bestimmung: die Rühr-, die Schüttel- und die Säulenmethode. Die Wahl des Adsorptionsverfahrens wird durch gesetzliche und laborinterne Vorgaben bestimmt. In vielen Ländern ist

die Bestimmung des AOX in Abwasserproben nach der Säulenmethode vorgeschrieben.

Die Carbodisc- bzw. Rührmethode erfordert sehr erfahrenes Laborpersonal und einen hohen manuellen Aufwand, aus diesen Gründen wird sie in Routinelabors nur selten angewendet. Darüber hinaus ist sie für partikelhaltige Wasserproben nicht sehr gut geeignet, wie dies bei typischen Abwasserproben der Fall ist.
Die Batch- oder Schüttelmethode ist beispielsweise für Klärschlamm und andere Feststoffproben vorgeschrieben, kommt aber oft auch für Wasserproben zur Anwendung. Die wesentlichen Nachteile dieser Methode sind ihr begrenzter Automatisierungsgrad hinsichtlich der Filtration, ein höheres Kontaminationsrisiko aus der Laborumgebung und nicht zuletzt eine fehlende, einfache Kontrollmöglichkeit in Bezug auf die Vollständigkeit der AOX-Adsorption. Die Schüttelmethode sollte nicht für Wasserproben verwendet werden, bei denen die (anorganische) Chloridkonzentration nicht durch Verdünnung auf einen Wert ≤ 500 mg/l Cl- reduziert werden kann.

Die Säulenmethode ermöglicht die Adsorption von partikelfreien und partikelhaltigen Proben. Sie bietet gerade bei anspruchsvollen Abwasserproben viele Vorteile für den Anwender. Neben einer einfachen Möglichkeit die Vollständigkeit der AOX-Adsorption an der Aktivkohle zu kontrollieren, ist sie für Proben mit hohen Chloridkonzentrationen (bis zu 1 mg/l Cl-) „robuster", da ein effektiveres Spülen der Adsorptionssäulen mit Nitratwaschlösung möglich ist. Weiterhin zeichnet sich die Säulenmethode durch einen hohen Automatisierungsgrad und, dadurch bedingt, einen hohen Probendurchsatz bei minimalem Wartungsaufwand, aus. Die Risiken von Kontaminationen und Handhabungsfehlern werden durch die Verwendung von vorgefüllten Aktivkohle-Säulen reduziert, wodurch auch die Wechselwirkung mit der Laboratmosphäre minimiert wird. Sollen partikelhaltige Proben adsorbiert werden, besteht die Möglichkeit, den Aktivkohlesäulen eine Filtersäule vorzuschalten. Dies hat den Vorteil, dass die enthaltenen Partikel aufgefangen werden und damit das Verstopfen der Aktivkohlesäulen effektiv verhindert wird

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Abwasserproben unterschiedlicher Herkunft
- Standardlösung p-Chlorphenol in Wasser mit 100 µg/l AOX
- Vorgefüllte AOX-Säulen mit 50 mg Aktivkohle
- Konzentrierte HNO3
- $NaNO_3$-Stamm- und Waschlösung
- 0,01 N HCl zur Überprüfung des AOX-Analysators

Probenvorbereitung und Messung

Drei verschiedene Wasserproben wurden analysiert, jede einzelne in zwei verschiedenen Verdünnungen. Eine Probe wurde aus einer industriellen Wasseraufbereitungsanlage (Ablauf) mit einem DOC-Gehalt (gelöster organischer Kohlenstoff) von ca. 50 mg/l gewonnen. Eine weitere Probe mit einer hohen Partikelbelastung und einem hohen DOC-Gehalt (ca. 1 g/l) war ein Rohabwasser aus einer chemischen Anlage. Dieses Abwasser mit einer komplexen Matrix enthielt ca. 10 g/l anorganisches Chlorid. Bei dem dritten Abwasser handelte es sich um eine Probe aus einem deutschen Ringversuch, die eine geringe Partikelfracht enthielt. Alle Proben wurden in zwei verschiedenen Verhältnissen verdünnt, um die Vorteile der Säulenmethode bei der Adsorption von Proben mit schwieriger Matrix (hohe Partikelfracht, hoher Chloridgehalt, hoher DOC-Anteil) zu demonstrieren. Gemäß DIN EN ISO 9562 sollen die Ergebnisse für zwei verschiedene Verdünnungen ein und derselben Probe nicht mehr als 10 % voneinander abweichen.

Die Abwasserprobe mit hoher Partikelfracht wurde vor der Adsorption mit einem Hochgeschwindigkeits-Rührwerk (Dispergiergerät) homogenisiert. Nach der Verdünnung wurden alle Proben mit konzentrierter Salpetersäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Schließlich wurden alle verdünnten und angesäuerten Proben mit 5 ml Nitrat-Stammlösung auf 100 ml Probevolumen versetzt. Die so vorbereiteten Proben wurden in Spritzen abgefüllt und auf der Probenvorbereitungseinheit APU sim platziert. Die Adsorption erfolgte automatisch indem die Proben mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min durch die Aktivkohlesäulen (gefüllt mit je ca. 50 mg) geleitet wurden, gefolgt von einem automatischen Spülvorgang mit Nitratwaschlösung bei gleichbleibender Flussrate. Alle Probenvorbereitungsschritte entsprachen dem in der DIN EN ISO 9562 beschriebenen Verfahren für die Säulenmethode.

Tabelle 1: Säulenmethode

Probenvorbereitung mit APU sim	Einstellungen
Adsorbiertes Volumen	100 ml
Volumen der Nitratwaschlösung	25 ml
Adsorptionsgeschwindigkeit	3 ml/min

Analysensystem

Die Probenvorbereitung mit Hilfe der APU sim war aufgrund der simultanen Betriebsweise für alle sechs verdünnten Proben innerhalb von ca. 45 Minuten abgeschlossen. Die sich anschließende AOX-Bestimmung wurde mit einem AOX-Analysator des Typs multi X 2500 in vertikaler Konfiguration durchgeführt. Die Probenaufgabe erfolgte mittels Autosampler autoX 36. Die angereicherten AOX-Säulen wurden hierfür in das Tablett des autoX 36 gestellt, der Probengeber führt die beladenen Säulen automatisch dem vertikal angeordneten AOX-Verbrennungsrohr zu. Die Ofentemperatur von 950 °C wurde in Übereinstimmung mit der DIN EN ISO 9562 gewählt. Bei der Verbrennung werden die organischen Halogenverbindungen zu gasförmiger HCl umgesetzt. Nach Trocknung der Verbrennungsgase mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure wird das HCl-Gas in die mikrocoulometrische Messzelle überführt. Die Coulometerzelle hat einen weiten Arbeitsbereich von 1 µg bis 100 µg Chlorid absolut, die Chloriddetektion erfolgt mittels argentometrischer Titration. Da die mikrocoulometrische Chlorbestimmung eine absolute Methode ist, war keine Kalibrierung des Analysegeräts erforderlich. Die analytische Überprüfung des Gesamtverfahrens (Probenvorbereitung und Analysensystem) erfolgte mit Hilfe einer handelsüblichen AOX-Standardlösung.

Tabelle 2: Prozess- und Detektionsparameter

multi X 2500	Parameter
Ofentemperatur	> 950 °C
Titrationsverzögerung	240 s
Maximale Titrationsdauer	1200 s
Temperatur der Coulometerzelle	18–35 °C
Trägergas	Sauerstoff 99,995 % (4.5)
Arbeitsbereich der Coulometerzelle „sensitive"	1 µg–100 µg Cl abs.
Gesamter Arbeitsbereich	10 ng–1000 µg Cl abs.
Probenaufgabe	autoX 36 bzw. autoX 112

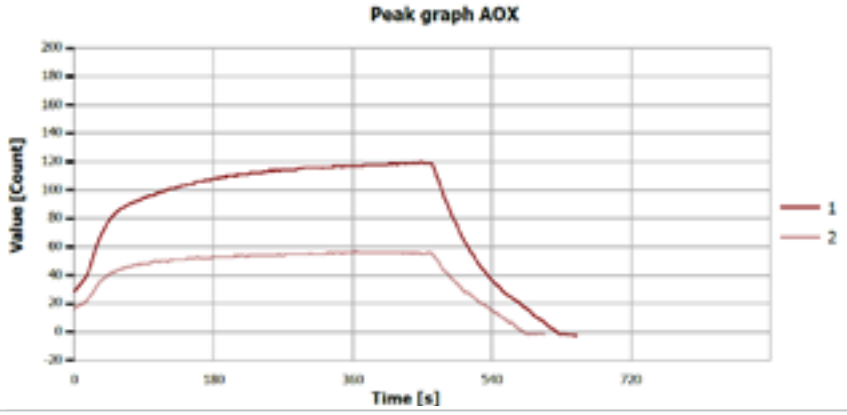
Ergebnisse und Diskussion

ie drei verschiedenen Abwasserproben wurden jeweils zweimal, und zwar in zwei verschiedenen Verdünnungen, analysiert. Die Ergebnisse sowie die Messungen eines kommerziellen AOX-Standards sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Typische Messkurven sind in Tabelle 4 dargestellt.
Die verschiedenen Verdünnungsverhältnisse lieferten vergleichbare Ergebnisse mit einer Abweichung von weit weniger als 10 %, was die generelle Eignung der Säulenmethode für jede einzelne Abwasserprobe demonstriert.

Tabelle 3: AOX- Ergebnisse der Abwasserproben in unterschiedlichen Verdünnungen

Probenbezeichnung	Adsorbiertes Volumen [ml]	Verdünnung	Säule 1 [µg] Cl abs.	Säule 2 [µg] Cl abs.	Blindwert [µg] Cl abs.	Ergebnis AOX [µg/l]
Ablauf Industriekläranlage	100	1 in 2	4,91	0,63	0,30	104,8
	100	1 in 5	2,10	0,41	0,30	110,5
Industrieabwasser unbehandelt	100	1 in 10	9,05	4,22	0,30	1297
	100	1 in 50	2,42	0,54	0,30	1330
Abwasser aus Ringversuch, 583,3 µg/l	100	1in 5	11,8	0,20	0,30	579
	100	1 in 10	6,03	0,11	0,30	584
AOX-Standard, 100 µg/l	100	keine	10,40	0,23	0,30	103,3

Tabelle 4: Beispiel einer Messkurve

Probenbezeichnung	Messkurve für Säule 1 und Säule 2
Unbehandeltes Industrieabwasser Verdünnungsverhältnis 1 : 10 Säule 1 (9,05 µg Cl abs.) Säule 2 (4,22 µg Cl abs.)	

Die Kurven veranschaulichen recht deutlich den analytischen Vorteil der Säulenmethode gegenüber der Schüttelmethode. Beide Kurven stellen eine absolute Menge AOX (ausgedrückt als Cl^-) dar, die an der Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert wurde. Die Qualität der Adsorption lässt sich durch das Verhältnis der absoluten Gehalte der beiden Säulen zueinander beurteilen. In der Regel enthält die erste Säule ein Vielfaches mehr an AOX als die zweite Säule, was bedeutet, dass die erste Kurve deutlich „höher" ist. Dies wird als vollständige Adsorption des AOX bewertet. Im Idealfall liegt der absolute Gehalt der zweiten Säule im Blindwertbereich der Aktivkohle. Je nach Art der Wasserprobe können jedoch bestimmte Matrixkomponenten den Adsorptionsprozess stören. In einem solchen Fall können die absoluten Cl-Mengen der einzelnen Säulen gleich sein oder der Gehalt der zweiten Säule kann sogar höher als der der ersten sein. Dies wird als „Durchbruch" des AOX auf der Aktivkohle bezeichnet und bedeutet, dass ein Anteil des AOX nicht auf der Kohle adsorbiert werden konnte. Durch den Verlust an AOX während der Adsorption wird dieser am Ende zu niedrig bestimmt.

Die Beispielkurven des Industrieabwassers zeigen den Einfluss der komplexen Matrix dieser Probe: Säule 2 enthält fast 50 % des AOX-Gehaltes von Säule 1, was einen „Durchbruch" vermuten lässt. Eine zweite Analyse derselben Probe, jedoch in einem höheren Verdünnungsverhältnis, ermöglicht schließlich die Überprüfung, ob der Adsorptionsprozess vollständig war oder ob tatsächlich ein „Durchbruch" und damit Verlust an AOX stattgefunden hat. Das Ergebnis der im Verhältnis 1:50 verdünnten Probe (1330 µg/l AOX), bei der nur ca. 20 % des Gehalts von Säule 1 auf Säule 2 zu finden sind, ist nur geringfügig höher als das Ergebnis der geringeren Verdünnung (1297 µg/l AOX). Dies bestätigt schließlich, dass während des Adsorptionsschrittes der Probe kein Verlust an AOX-Anteilen aufgetreten ist.

Erfahrene AOX-Anwender können die Qualität der AOX-Ergebnisse leicht beurteilen, indem sie die Kurven der beiden Säulen miteinander vergleichen. Oftmals besteht keine Notwendigkeit für eine wiederholte Analyse derselben Probe in einer höheren Verdünnung. Wird bei einer solchen Probe jedoch das Schüttelverfahren in der Probenvorbereitung zur Anwendung gebracht, können keinerlei Aussagen über die Vollständigkeit des Adsorptionsschrittes getroffen werden, da für die AOX-Adsorption nach dieser Methode nur ein Aliquot der Aktivkohle (1 x 50 mg) verwendet wird. Bei der Anwendung der Schüttelmethode müssen also in jedem Falle Wiederholungmessungen mit unterschiedlichen Probenverdünnungen durchgeführt werden, um falsche, zu niedrige Ergebnisse zu vermeiden.



Abbildung 1: APU sim



Abbildung 2: APU 28

Zusammenfassung

Die vorliegenden Messergebnisse zeigen, dass die Probenvorbereitung mittels Säulenmethode verlässliche AOX-Ergebnisse für verschiedene Arten von anspruchsvollen Abwasserproben liefert. Selbst Proben mit komplexen Matrices, hohen Salz- und DOC-Gehalten oder großen Partikelfrachten konnten sehr schnell und zuverlässig an Aktivkohlesäulen adsorbiert werden. Mit dem AOX-Probenvorbereitungsmodul APU sim können sechs Proben simultan in weniger als einer Stunde ohne manuellen Eingriff angereichert werden. Die AOX-Analyse nach der Säulenmethode ist im Vergleich zur zeit- und arbeitsintensiven Schüttelmethode nicht nur kostengünstig, sondern auch robust, zuverlässig und für Abwasserproben sehr gut geeignet.
Bei größeren Probenserien oder höheren Durchsatzanforderungen empfiehlt sich die Verwendung eines der vielseitigen Systeme der APU 28-Serie. Sie ermöglichen die automatische AOX-Probenvorbereitung nach der Säulenmethode für bis zu 28 Proben. Die sequenzielle Arbeitsweise, mit Adsorption der Proben mittels APU 28 über Nacht und anschließender Analyse der angereicherten AOX-Säulen mit dem multi X 2500 am Tag, ist nicht nur äußerst zeitsparend, sondern garantiert einen hohen Probendurchsatz rund um die Uhr.



Abbildung 3: multi X 2500 with autoX autosampler

Referenzen

[1] DIN EN ISO 9562:2004 „Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)“

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.
Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz
Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.1 · Autor: BW
de · 11/2024
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©:Ivan Bandura (Unsplash)