



Herausforderung

Routineanalytik von Cd, Cu, Ni, Pb, Zn und Cr in Abwasser und Klärschlamm in einer Kläranlage.

Lösung

Schnell-sequentielle Analyse mittels contrAA 800 im Flammenmodus sowie dem Probengeber AS-FD zur vollständigen Automatisierung.

Schnell-sequentielle Analyse giftiger Elemente in Abwasser und Klärschlamm mit der HR-CS AAS

Einleitung

In kommunalen oder industriellen Kläranlagen müssen regelmäßig viele verschiedene Abwasserproben aus unterschiedlichen Zuflüssen, Abflüssen und Pumpstationen innerhalb der Kläranlage sowie Proben von verschiedenen industriellen Einleitern analysiert werden. Zu den relevanten Analyten gehören viele toxische und ökotoxische Elemente, wie z.B. Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei, Zink und Chrom. Während die Schwermetallkonzentrationen in Haushaltsabwässern in der Regel eher niedrig sind, können sie in industriellen Abwässern sehr hoch sein. Neben dem Abwasser sind auch Klärschlammproben von Bedeutung. Die Schwermetallkonzentration im Schlamm entscheidet darüber, ob er als Dünger in der Landwirtschaft verwendet werden kann, einer separaten Behandlung, z.B. in Biogasanlagen, unterzogen werden oder sogar als Sondermüll auf speziellen Deponien gelagert werden muss. Der hohe Matrixgehalt der Proben, insbesondere durch organische Bestandteile, erfordert in der Regel einen Aufschluss. Dieser zerstört zwar erfolgreich die organische Matrix, führt aber auch zu einem hohen Gehalt an oxidierenden Säuren, z.B. Salpetersäure, welche ebenfalls spektrale Störungen verursachen können. Des Weiteren können Matrixeffekte durch hohe Konzentrationen anderer Elemente, z.B. Eisen, verursacht werden.

All diese Herausforderungen stellen hohe Anforderungen an das Analyseinstrument. In dieser Applikationsschrift wurden beispielhaft

Abwasser- und Klärschlammproben aus einer kommunalen Kläranlage mit dem contraAA 800 im Flammenmodus analysiert. Das contraAA 800, ein hochauflösendes Atomabsorptionsspektrometer mit einem Kontinuumstrahler (HR-CS AAS – High-resolution continuum-source AAS), ist in der Lage, viele Proben mit unterschiedlichen Matrices und einer Vielzahl von Analyten zu bearbeiten. Darüber hinaus ist es robust, einfach zu bedienen und für den täglichen Routinebetrieb mit dem Probengeber AS-FD mit automatischer Verdünnungsfunktion voll automatisierbar.

Eine Xenon-Kurzbogenlampe emittiert ein kontinuierliches Spektrum, sodass alle Analyselinien ohne Lampenwechsel verwendet werden können und die schnell-sequentielle Analyse mehrerer Elemente mit nur einer Probenansaugung möglich ist. Dadurch verkürzt sich die Analyse mehrerer Elemente in einer Probe und dauert nur wenig länger als die Analyse eines einzelnen Elements. Die hohe Intensität der Lampe auf allen Wellenlängen führt zu sehr niedrigen Nachweisgrenzen. Für höher konzentrierte Proben kann eine alternative Wellenlänge mit geringerer Empfindlichkeit ausgewählt werden, sodass eine Verdünnung der Probe nicht erforderlich ist.

Material und Methoden

Proben

Die Proben wurden von der Hauptkläranlage einer mittelgroßen deutschen Stadt zur Verfügung gestellt. Es wurden der Zulauf, der Ablauf und zwei verschiedene Pumpstationen der Kläranlage sowie Abwässer von drei verschiedenen industriellen Einleitern beprobt. Außerdem wurden zwei verschiedene Klärschlammproben analysiert.

Reagenzien

- Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 32 \text{ m-\%}$, $\rho(\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/ml}$
- Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 65 \text{ m-\%}$, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,39 \text{ g/ml}$
- Wasserstoffperoxidlösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \text{ \%}$
- CsCl/LaCl₃-Ionisationspuffer (je 100 g/l, 5 % HCl)
- Zertifizierte Einzelelementstandards von Cd, Cu, Ni, Pb, Zn und Cr (je 1000 mg/l)
- Reinstwasser

Probenvorbereitung

Alle Proben wurden vor der Analyse einem Mikrowellenaufschlussverfahren unterzogen. Die Abwasserproben wurden mit einer Mischung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid aufgeschlossen, die Klärschlammproben mit Königswasser. Nach dem Aufschluss wurde jeder Probe 0,1 m-% CsCl/LaCl₃-Puffer (= 1 g/l) zugesetzt. Verdünnungen wurden mit 1 vol-% HCl und 0,1 m-% CsCl/LaCl₃ in Wasser hergestellt.

Geräteparameter

Die Analyse wurde mit dem hochauflösenden Kontinuumstrahler-Atomabsorptionsspektrometer (HR-CS-AAS) contraAA 800 im Flammenmodus durchgeführt. Das Gerät war mit einem 50 mm-Brennerkopf, dem Injektionsschalter SFS 6 und einem AS-FD-Probengeber mit automatischer Verdünnungsfunktion ausgestattet. Für den Betrieb der Lachgasflamme wurde zusätzlich ein automatischer Brennerkopfreiniger, der Scraper, eingesetzt. Die Methodenparameter sind in Tabelle 1 und die Auswerteparameter in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Methodenparameter

Element	Wellenlänge [nm]	Flammen-typ	Brenngasfluss [l/h]	Brennerhöhe [mm]
Cd	228,8018	C ₂ H ₂ /Luft	45	7
Cu	324,7540	C ₂ H ₂ /Luft	45	6
Ni	232,0030	C ₂ H ₂ /Luft	45	6
Pb	217,0005	C ₂ H ₂ /Luft	50	8
Zn	213,8570	C ₂ H ₂ /Luft	50	7
Cr	359,3488	C ₂ H ₂ /N ₂ O	185	6

Tabelle 2: Auswerteparameter

Element	Messzeit [s]	Auswertepixel	Spektrale Beobachtungsweite		Untergrundkorrektur
			[nm]	[Pixel]	
Cd	3	5	0,30	200	IBC
Cu	3	5	0,39	200	IBC
Ni	3	5	0,29	200	IBC + LSBC
Pb	3	5	0,28	200	IBC
Zn	3	5	0,27	200	IBC + LSBC
Cr	3	5	0,49	200	IBC

Kalibrierung

Alle Standards wurden aus zertifizierten Einzelementstandards mit einer Konzentration von 1000 mg/l hergestellt und mit 1 vol-% HCl und 0,1 m-% CsCl/LaCl₃ in Wasser verdünnt. Die Kalibrierkurven sind in den Abbildungen 1 bis 6 dargestellt und die Konzentrationen der Kalibrierstandards sind in Tabelle 3 angegeben.

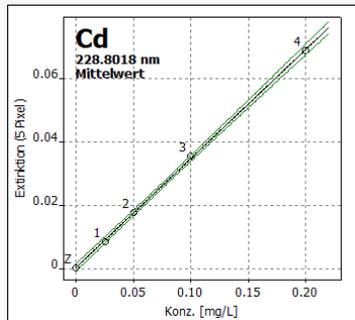


Abb. 1: Cd 228,8018 nm
 $R^2 = 0,9993$
 NWG = 0,0005 mg/l

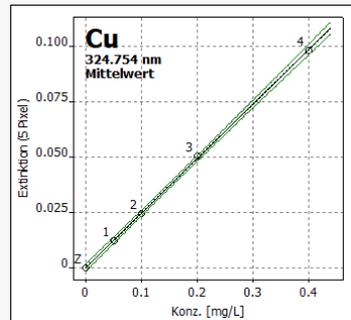


Abb. 2: Cu 324,7540 nm
 $R^2 = 0,9994$
 NWG = 0,001 mg/l

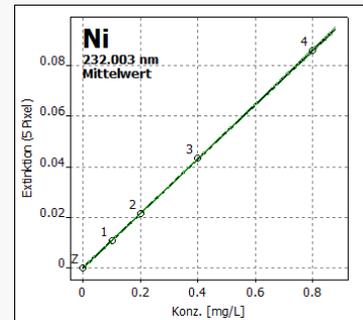


Abb. 3: Ni 232,0030 nm
 $R^2 = 0,9999$
 NWG = 0,002 mg/l

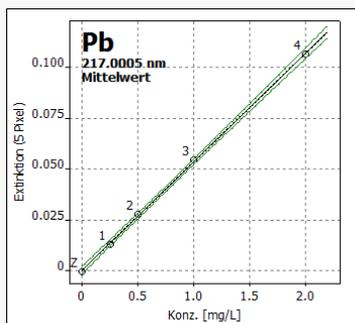


Abb. 4: Pb 217,0005 nm
 $R^2 = 0,9994$
 NWG = 0,005 mg/l

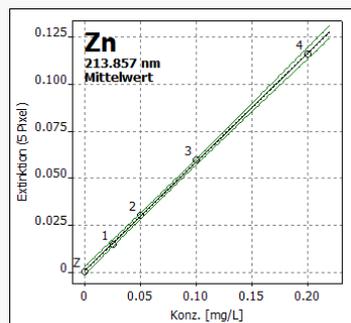


Abb. 5: Zn 213,8570 nm
 $R^2 = 0,9993$
 NWG = 0,001 mg/l

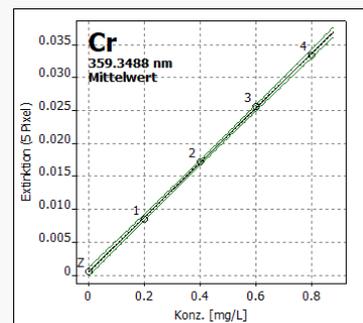


Abb. 6: Cr 359,3488 nm
 $R^2 = 0,9994$
 NWG = 0,007 mg/l

Tabelle 3: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Standard	Konzentration [mg/l]					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
Cal 0	0	0	0	0	0	0
Std. 1	0,025	0,05	0,1	0,25	0,025	0,2
Std. 2	0,05	0,1	0,2	0,5	0,05	0,4
Std. 3	0,1	0,2	0,4	1,0	0,1	0,6
Std. 4	0,2	0,4	0,8	2,0	0,2	0,8

Spektrale Umgebung und Untergrundkorrektur

Beispielspektren aller Analyten, aufgenommen bei den Probenmessungen, sind in den Abbildungen 7 bis 12 dargestellt. In einigen Spektren sind zusätzliche, durch Eisen verursachte Linien in spektraler Nähe zur Analytlinie zu sehen. Diese Linien sind jedoch von der Analytlinie gut aufgelöst und verursachen daher keine spektralen Interferenzen. Alle Spektren wurden automatisch mit der iterativen Untergrundkorrektur (iterative background correction, IBC) korrigiert. Für Nickel und Zink wurde eine zusätzliche Untergrundkorrektur mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate (least squares background correction, LSBC) angewandt, um durch Salpetersäure (HNO_3) verursachte spektrale Interferenzen zu beseitigen. Die dazu verwendeten Korrekturspektren von HNO_3 sowie die ursprünglichen und korrigierten Spektren sind beispielhaft für Zink in den Abbildungen 13 bis 15 dargestellt.

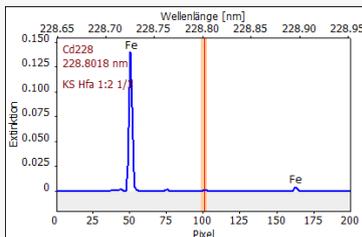


Abb. 7: Spektrum von Cd in Klärschlamm 1, korrigiert mit IBC

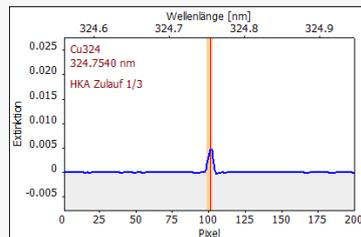


Abb. 8: Spektrum von Cu im Zulaufwasser, korrigiert mit IBC

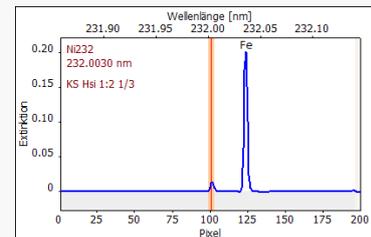


Abb. 9: Spektrum von Ni in Klärschlamm 2, korrigiert mit IBC

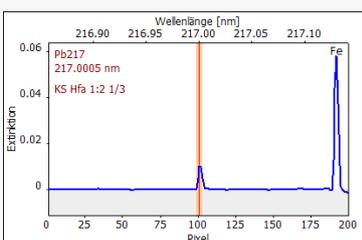


Abb. 10: Spektrum von Pb in Klärschlamm 1, korrigiert mit IBC

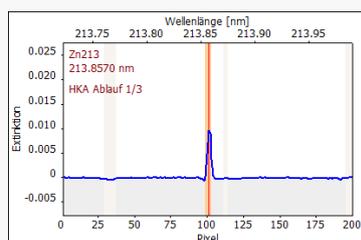


Abb. 11: Spektrum von Zn im Zulaufwasser, korrigiert mit IBC und LSBC

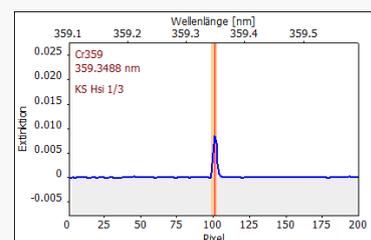


Abb. 12: Spektrum von Cr in Klärschlamm 2, korrigiert mit IBC

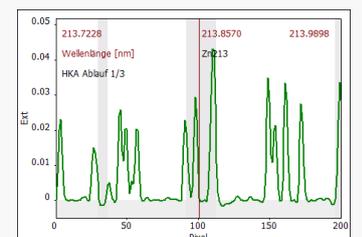
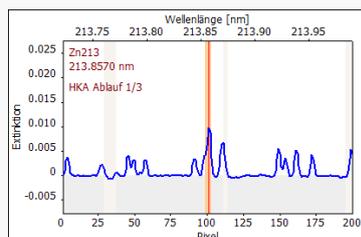
Abb. 13: Korrekturspektrum von NO (verdünnte HNO_3) für Zn

Abb. 14: Unkorrigiertes Spektrum von Zn im Abwasser

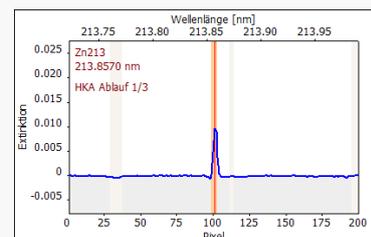


Abb. 15: Mit LSBC korrigiertes Spektrum von Zn in Abwasser

Qualitätskontrolle und Validierung

Die Nachweisgrenzen (NWG) dieser Methode wurden für alle Elemente über das Blindwertverfahren bestimmt, indem der Reagenzienblindwert, der alle für den Mikrowellenaufschluss und die Verdünnung verwendeten Reagenzien enthielt, elfmal gemessen wurde. Zur Qualitätskontrolle und Validierung wurden für alle Elemente Aufstockungsexperimente mit jeweils einer Abwasserprobe und einer Klärschlammprobe durchgeführt und die Wiederfindungsraten bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse für die Abwasserproben sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Konzentrationen von Blei und Cadmium lagen in allen Proben unter der Nachweisgrenze. Für alle anderen Elemente wurden in allen Proben kleine, aber messbare Konzentrationen zwischen 0,01 mg/l und 0,15 mg/l bestimmt. Die Präzision war für diese niedrigen Konzentrationen mit relativen Standardabweichungen (RSD) von 0,1 % bis 5,5 % sehr gut. Die Proben aus Zulauf, Ablauf und den Pumpstationen sowie zwei der Industrieabwasserproben wurden direkt ohne Verdünnung gemessen. Die dritte Industrieabwasserprobe mit einer Konzentration von 0,4 mg/l Zink erforderte eine Verdünnung um den Faktor 10.

Die Konzentrationen in den Klärschlammproben (Tabelle 5) reichten von 0,4 mg/kg für Cadmium bis zu 603 mg/kg für Zink. Es gab keine Proben unterhalb der Nachweisgrenze. Für die Analyse von Kupfer und Zink wurden die Proben um den Faktor 200, für Cadmium, Nickel, Blei und Chrom um den Faktor 2 verdünnt. Die Präzision war mit Standardabweichungen von 0,3 % bis 1,6 % ausgezeichnet.

In den Aufstockungsexperimenten von Abwasser- und Klärschlammproben (Tabelle 6) wurden Wiederfindungsraten zwischen 92,5 % und 108 % erreicht. Diese Ergebnisse zeigen, dass es keine störenden Matrixeffekte gab, und belegen die Eignung der Methode.

Tabelle 4: Ergebnisse für die Abwasserproben

Probe	Element	Verdünnungsfaktor	Konzentration der ursprünglichen Probe [mg/l]	RSD** [%]	Probe	Element	Verdünnungsfaktor	Konzentration der ursprünglichen Probe [mg/l]	RSD** [%]	
Zulauf	Cd	1	< 0,0005*	-	Pumpstation 2	Cd	1	< 0,0005*	-	
	Cu	1	0,083	0,8		Cu	1	0,053	1,1	
	Ni	1	0,015	2,5		Ni	1	0,022	1,0	
	Pb	1	< 0,005*	-		Pb	1	< 0,005*	-	
	Zn	1	0,12	0,4		Zn	1	0,063	1,2	
	Cr	1	0,026	3,8		Cr	1	0,039	5,2	
Ablauf	Cd	1	< 0,0005*	-	Industrieller Einleiter 1	Pb	1	< 0,005*	-	
	Cu	1	0,023	1,5		Industrieller Einleiter 2	Cu	1	0,145	1,3
	Ni	1	0,018	1,5			Industrieller Einleiter 3	Zn	10	0,389
	Pb	1	< 0,005*	-						
	Zn	1	0,046	1,3						
	Cr	1	0,033	5,5						
Pumpstation 1	Cd	1	< 0,0005*	-						
	Cu	1	0,048	0,4						
	Ni	1	0,019	1,5						
	Pb	1	< 0,005*	-						
	Zn	1	0,069	0,5						
	Cr	1	0,043	4,2						

*) Bestimmung der Nachweisgrenze (NWG) mittels Blindwertverfahren (11-malige Messung des Reagenzienblindwertes)

***) RSD = relative Standardabweichung bei drei Wiederholungsmessungen

Tabelle 5: Ergebnisse für die Klärschlammproben

Probe	Einwaage pro 100 ml [g]	Element	Verdünnungs-faktor	Gemessene Konzentration [mg/l]	Konzentration der ursprünglichen Probe [mg/kg]	RSD [%]
Klärschlamm 1	4,46	Cd	2	0,0095	0,427	1,1
		Cu	200	0,060	270	0,5
		Ni	2	0,320	14,4	0,5
		Pb	2	0,556	25,0	0,7
		Zn	200	0,128	574	0,3
		Cr	2	0,564	25,3	1,6
Klärschlamm 2	4,62	Cd	2	0,011	0,498	1,2
		Cu	200	0,061	265	1,2
		Ni	2	0,362	15,7	0,4
		Pb	2	0,488	21,1	0,9
		Zn	200	0,139	603	0,9
		Cr	2	0,585	25,3	0,9

Tabelle 6: Wiederfindungsraten der aufgestockten QC-Proben

Probe	Element	Erwarteter Konzentrations-zuwachs [mg/l]	Wiederfindungsrate [%]
Zulauf	Cd	0,05	93,1
	Cu	0,1	92,5
	Ni	0,2	93,3
	Pb	0,5	95,6
	Zn	0,05	95,2
Klärschlamm 1	Cd	0,05	103
	Cu	0,1	95,8
	Ni	0,2	94,5
	Pb	0,5	105
	Zn	0,05	108
Pumpstation 2	Cr	0,4	94,1
Klärschlamm 2	Cr	0,4	96,7

Zusammenfassung

Mit der beschriebenen Methode können Abwasser und Klärschlamm störungsfrei analysiert werden. Durch die Verwendung einer Xenon-Kurzbogenlampe als Kontinuumstrahler in der HR-CS-AAS stehen alle Absorptionslinien im Spektralbereich von 185 bis 900 nm für die analytische Auswertung zur Verfügung. Damit ist die schnell-sequentielle Analyse für die Elemente Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei und Zink in einer Methode möglich, was die Messzeit pro Probe um den Faktor 3 bis 4 gegenüber Einzelmessungen verringert und somit die Kosten maßgeblich reduziert. Der spektrale Untergrund wird direkt auf der Analysenlinie korrigiert, simultan und unabhängig von der verwendeten Wellenlänge. Die spektrale Umgebung von Cadmium, Nickel und Blei zeigt weitere, durch Eisen verursachte Absorptionslinien. Aufgrund der hohen Spektrometerauflösung sind die Signale jedoch deutlich voneinander getrennt, sodass keine spektralen Störungen auftreten.

Für die Qualitätskontrolle durch Aufstockung verschiedener Probenmatrices mit einer definierten Elementkonzentration wurden gute Wiederfindungsraten von 92,5 bis 108 % erreicht. Dies zeigt die Matrixunabhängigkeit der Messungen.

Für die Bestimmung von Chrom wird die Verwendung der Lachgasflamme empfohlen, da durch die höhere Flammentemperatur Störungen beseitigt werden und somit eine interferenzfreie Analyse ohne Zugabe weiterer Reagenzien möglich ist. Während des Betriebs der Lachgasflamme entfernt der Brennerkopfreiniger, der sogenannte Scraper, automatisch in regelmäßigen Abständen mögliche Ablagerungen vom Brennerschlitz.

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.