



Herausforderung

Kann ein AOX-Analysator, der für die Bestimmung des AOX in Wasserproben prädestiniert ist, auch Gesamtchlor und organisch gebundenes Chlor in Faserstoffen und Papier bestimmen?

Lösung

Mit dem flexibel einsetzbaren AOX-Analysator multi X 2500 können sowohl Zellstoff, Papier, Recyclingpapier, als auch Abwässer aus der Papierindustrie schnell und präzise analysiert werden.

Zielpublikum

Aufbereiter von Altpapier, Hersteller von Zellstoff, Papier und Pappe

Bestimmung von Gesamtchlor und organisch gebundenem Chlor in Zellstoff, Papier und Sekundärfaserstoffen gemäß ISO 11480 mit einem AOX-Analysator

Einleitung

Weltweit ist ein jährlich steigender Papierbedarf zu verzeichnen, der Anteil der Altpapierverwertung für die Papierherstellung nimmt ebenfalls stetig zu. Hauptbestandteil aller Papier- und Pappsorten ist der sogenannte Faserstoff. Dieser kann aus Holz oder anderen Pflanzen (z. B. Stroh, Hanf) gewonnen werden oder wird durch die Aufbereitung von Altpapier (Auflösen und Waschen bzw. De-Inking) hergestellt. Hier spricht man dann vom sogenannten Altpapierstoff, Sekundärfaserstoff oder auch Recycling-Faserstoff, welcher hauptsächlich zur Herstellung von Recyclingpapieren zum Einsatz kommt. Ist der Faserstoff zur Papierherstellung reich an Cellulose und enthält nur geringe Anteile an Lignin, spricht man von Zellstoff, der das Produkt eines chemischen Aufschlussprozesses darstellt. Höhere Anteile an Ligninen im Faserstoff machen das Papier bei Alterung brüchig und führen zum Vergilben, deshalb werden diese durch einen Bleichprozess entfernt. Das Bleichen wurde traditionell

mit Chlorgas vorgenommen, welches aber aufgrund seiner hohen Belastung für die Umwelt inzwischen vielerorts durch andere Bleichverfahren ersetzt wurde. So kommen heute vor allem das Bleichen mit Chlordioxid und Hypochlorit oder mit sauerstoffreichen Verbindungen wie Wasserstoffperoxid oder Ozon zum Einsatz. Bei der Verwendung von chlorhaltigen Bleichmitteln entsteht eine nicht unerhebliche Menge an organischen Chlorverbindungen, deren Großteil sich im Prozessabwasser wiederfindet. Ein Teil der Chlorverbindungen gelangt aber auch in das Endprodukt, das Papier. Die Gehalte an Gesamtchlor und an organisch gebundenem Chlor stellen damit ein wichtiges Qualitätsmerkmal für das Papier dar und geben Hinweise auf den Herstellungs- und Bleichprozess. Ist ein Papier als „ECF“ (= Elementar Chlor-Frei) gekennzeichnet, bedeutet das, dass der Bleichprozess zwar ohne Chlorgas, jedoch mit Hilfe anderer Chlorverbindungen durchgeführt wurde.

Die Kennzeichnung „TCF“ (= Total Chlor-Frei) gibt Auskunft darüber, dass das Papier mit Hilfe von sauerstoffreichen Verbindungen und gänzlich ohne den Einsatz von Chlorverbindungen gebleicht wurde.

Papiere können weitere unterschiedlichste Prüfsiegel aufweisen, die entweder Hinweise auf die verwendeten Ausgangsstoffe und/oder den Herstell- bzw. Bleichprozess liefern. So z. B. sind Papiere, die das deutsche Qualitätssiegel „Blauer Engel“ tragen, zu 100 % aus Altpapier und mit einem chlorfreien Bleichverfahren hergestellt.

Die Überwachung der Gehalte an Gesamtchlor und organisch gebundenem Chlor im Zwischenprodukt Zellstoff/Sekundärfaserstoff sowie im Endprodukt Papier/Recyclingpapier ist damit sowohl für Hersteller als auch für Verbraucher von großer Bedeutung.

Ein internationales Standardverfahren, die ISO 11480 beschreibt die Durchführung der Analyse, für die grundsätzlich zwei Techniken zur Verfügung stehen. Zum einen die Verbrennung der Proben in einem Quarzrohr bei hoher Temperatur und mit anschließender mikroculometrischer Bestimmung des gebildeten Chlorwasserstoffs. Zum anderen den Probenaufschluss nach Schöniger mit anschließendem Nachweis des gebildeten Chlorids mittels Ionenchromatographie. Das mikroculometrische Verfahren weist für den Anwender einige Vorteile auf, wie zum Beispiel einen hohen Automatisierungsgrad und eine hohe Sicherheit bei der Verbrennung der Proben, und soll im Folgenden am Beispiel der Analyse unterschiedlicher Papiersorten näher beschrieben werden.

Material und Methoden

Für die Bestimmung der Gehalte an Gesamtchlor und organisch gebundenem Chlor wurde der AOX-Analysator multi X 2500 in seiner horizontalen Konfiguration verwendet.

Proben und Reagenzien

- Salzsäure, 0,01 mol/l zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Coulometerzelle
- Schwefelsäure, 98 %, zur Trocknung der Verbrennungsgase
- Saure Nitratlösung, Arbeitslösung, hergestellt aus saurer Nitrat-Stammlösung (17 g NaNO_3 + 1,4 ml 65 % HNO_3 + dest. Wasser, 1 l) durch Verdünnung 1:20 mit dest. Wasser, zum Waschen der Proben für die Bestimmung des organisch gebundenen Chlorids
- 2-Chlorbenzoesäure, 250 mg/l Cl, als wässriger Kontrollstandard (in Verdünnung) und zum Dotieren von Papierproben
- Aktivkohle für die Bestimmung des organisch gebundenen Chlorids
- Polycarbonat-Filter, Porengröße 0,45 μm , Durchmesser 25 mm
- Getrocknete Papier- und Recyclingpapier-Proben

Probenvorbereitung

Für die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes wurden die Papierproben mit Hilfe einer Pinzette und einer Schere zunächst grob zerkleinert und in einer Kugelmühle gemahlen. Ca. 10 bis 30 mg der so vorbereiteten Proben wurden direkt in ein Quarzschiffchen eingewogen für die Analyse am multi X 2500.

Die Bestimmung des Gehaltes an organischem Chlor erfordert vor der Verbrennung die Entfernung des

anorganisch gebundenen Chlors (Chloride) durch einen Extraktions-/Waschschritt. Hierzu wurden die zerkleinerten Proben in Erlenmeyer-Kolben (Fassungsvermögen 250 ml) eingewogen und mit 100 ml der sauren Nitrat-Arbeitslösung sowie mit 15 mg Aktivkohle versetzt. Die Probeneinwaagen lagen wiederum im Bereich 10–30 mg. Nach dem Verschließen der Erlenmeyerkolben wurden diese auf einem Laborschüttler für eine Stunde kräftig geschüttelt. Danach erfolgte die Filtration der Proben über Polycarbonatfilter, welche mit ca. 25 ml der Nitrat-Arbeitslösung nachgewaschen und nahezu trocken gesaugt wurden. Die Filter wurden nun auf Probeschiffchen aus Quarzglas platziert und der Verbrennung zugeführt.

Kalibrierung

Eine Kalibrierung des Analysesystems ist nicht notwendig, da es sich bei der coulometrischen Detektion um ein absolutes Nachweisverfahren handelt. Zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Coulometer-Messzelle wurde eine 0,01 mol/l HCl verwendet. Hiervon wurden 50 μl mit Hilfe einer Mikroliterspritze direkt in die Zelle dosiert, der erzielte Mittelwert \pm SD betrug für eine Doppelbestimmung $17,5 \pm 0,3 \mu\text{g}$ Chlorid. Dies erfüllt die Anforderungen für die Wiederfindung im Bereich $\pm 5 \%$ des Soll-Wertes nach ISO 11480.

Das Gesamtverfahren (Anreicherung an Aktivkohle + Verbrennung + Detektion) wurde mit Hilfe von wässrigen 2-Chlorbenzoesäure Kontrollstandards, die zuvor auf Aktivkohle angereichert wurden, überprüft. Hier lag die Wiederfindung im Mittel bei 96 %, gefordert ist ein Bereich von 91 % bis 110 %.

Geräteparameter

Sämtliche Proben wurden nach entsprechender Probenvorbereitung in Quarzschiffchen platziert. Diese wurden mit Hilfe eines automatischen Schiffchenvorschubs (ABD) automatisch der Verbrennung zugeführt. Dieser Prozess wurde von einem Flammensensor gesteuert, der anhand der Intensität der Verbrennung die Einfuhrgeschwindigkeit automatisch regelt. Dies gewährleistet eine sichere, kontrollierte Probenverdampfung und -verbrennung und verhindert die Bildung von Ruß und anderen unvollständigen Verbrennungsprodukten. Die Verbrennung der Proben erfolgte in zwei Phasen. In der ersten Phase wurde die Probe in einer Argon-Atmosphäre auf 1.050 °C erhitzt, was zu einer Verdampfung der flüchtigen und Pyrolyse der schwer flüchtigen organischen Verbindungen führte. Die gasförmigen Produkte wurden in einer sauerstoffreichen Atmosphäre vollständig zu Chlorwasserstoff (HCl) und weiteren Reaktionsprodukten (CO₂, H₂O, ...) umgesetzt. In der zweiten Prozessphase wurde das Verbrennungsrohr vollständig mit Sauerstoff gespült, um sicherzustellen, dass alle nichtflüchtigen Pyrolyseprodukte in den gesuchten Analyten umgewandelt werden. Die Verbrennungsgase wurden mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und schließlich zur Chlorbestimmung in eine mikrocoulometrische Titrationszelle geleitet.

Methodenparameter

Sämtliche Proben wurden mit einer sogenannten TX-Methode für Feststoffe analysiert. Die Prozessparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Prozessparameter

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
Nachverbrennungszeit	60 s
Ar (1. Phase)	100 ml/min
O ₂ (Hauptfluss)	300 ml/min
O ₂ (2. Phase)	100 ml/min
Vorschubgeschwindigkeit der Probe	Automatisch gesteuert über Flammensensor

Evaluierungsparameter

Die Auswertung der Messsignale und Berechnung der Ergebnisse erfolgte vollautomatisch durch die nutzerfreundliche multiWin Steuer- und Auswertesoftware des Analysators.

Der Messbereich der verwendeten mikrocoulometrischen Messzelle „sensitiv“ erstreckt sich von 1 µg bis 100 µg Chlorid. Die Verwendung einer noch nachweisstärkeren Coulometerzelle „high sensitive“ oder einer Zelle für extrem hohe Chloridkonzentrationen „high concentration“ ist jederzeit in Verbindung mit dem multi X 2500 möglich, für die hier beschriebene Anwendung aber nicht notwendig. Für die Messzelle „sensitiv“ wurden die in Tabelle 2 dokumentierten Einstellungen getroffen.

Tabelle 2: Detektionsparameter

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1.200 s
Zelltemperatur	23 °C
Titritationsverzögerung	240 s

Ergebnisse und Diskussion

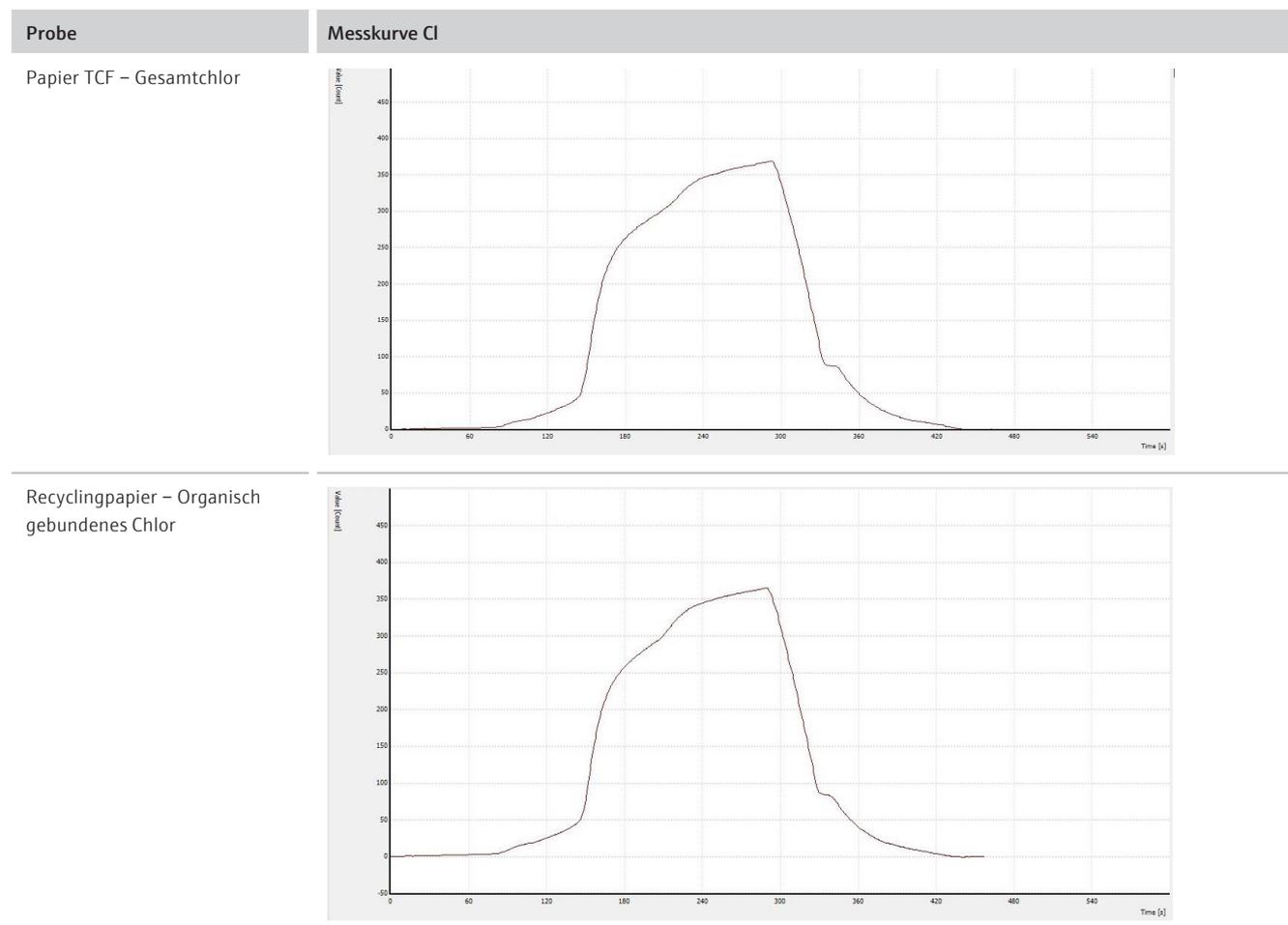
Die Messungen zur Gesamtchlorbestimmung und zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlors wurden gemäß ISO 11480 jeweils als Doppelbestimmung durchgeführt. Der Messung der Proben ging eine Blindwertbestimmung voraus. Die Blindwerte für den Gehalt an organisch gebundenem Chlor wurden dem gleichen Vorbehandlungsverfahren unterzogen wie die Proben selbst. Blindwerte und Messergebnisse sowie die erzielten Standardabweichungen für die Proben und die Kontrollstandards sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Bei der Angabe der Messergebnisse sind die Blindwerte bereits berücksichtigt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Bestimmung der Gesamtchlorgehalte und der Gehalte an organisch gebundenem Chlor

Proben-ID	Konzentration Gesamtchlor \pm SD	Konzentration organisch gebundenes Chlor \pm SD
Blindwert	< 1 μ g	1,1 \pm 0,1 μ g
Papier (ECF)	865 \pm 25 mg/kg	693 \pm 19 mg/kg
Papier (TCF)	412 \pm 10 mg/kg	73 \pm 3 mg/kg
Recyclingpapier	623 \pm 17 mg/kg	332 \pm 15 mg/kg
Kontrollstandard, 100 μ g/l Cl	-	96 \pm 2 μ g/l

Die erzielten Ergebnisse verdeutlichen, dass sowohl der Gesamtchlorgehalt als auch der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in unterschiedlichen Papiersorten zuverlässig und reproduzierbar mit Hilfe des Verbrennungsverfahrens und anschließender coulometrischer Detektion mit dem AOX-Analysator multi X 2500 bestimmt werden können. Gemäß der Anforderungen der ISO 11480 dürfen die Einzelwerte einer Doppelbestimmung nicht mehr als 10 % vom Mittelwert abweichen. Dieses Kriterium ist für alle Proben/Bestimmungen erfüllt. Die durchschnittliche Messzeit liegt bei ca. 8 min.

Tabelle 4: Beispielmesskurven Gesamtchlor und organisch gebundenes Chlor



Zusammenfassung

Während für den Aufschluss nach Schöniger und den anschließenden Nachweis der Halogene mittels Ionenchromatographie zwei Analysenschritte notwendig sind, hat die hier vorgestellte Methode den Vorteil, Aufschluss und Detektion in nur einem Analysenschritt in einem einzigen System zu kombinieren. Dabei ist die vom Flammensensor kontrollierte Verbrennung stets vollständig, ein unvollständiger Aufschluss und damit Verrußung ist sicher ausgeschlossen. Die Verbrennung mit anschließender coulometrischer Detektion bietet zudem den Vorteil eines hohen Automatisierungsgrades, womit der Probendurchsatz für Routinelabore deutlich gesteigert werden kann. Der große dynamische Messbereich des Coulometers ermöglicht die Bestimmung sowohl kleiner als auch hoher Konzentration an Gesamtchlor und organisch gebundenem Chlor. Da die Gehalte an Brom und Iod in Zellstoff und Papier oft vernachlässigbar klein sind, können die Auswirkungen auf die Bestimmung des Chlorgehalts mittels Coulometrie in der Regel ignoriert werden. Weitere Systemkomponenten wie das Auto-Protection-System und eine beheizte Transferstrecke sorgen für eine hohe Arbeitssicherheit und zuverlässige Ergebnisse.

Außerdem kann der AOX-Analysator multi X 2500 neben der Chlorbestimmung in festen Proben wie Zellstoff, Papier und Pappe auch für die Bestimmung des AOX-Gehaltes im Abwasser der Papierindustrie gemäß ISO 9562 genutzt werden.



Abb. 1: multi X 2500 with autoX autosampler

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi X 2500	450-126.430	AOX-Analysator zur Bestimmung von AOX, EOX, POX, TX und weiterer Parameter
Erweiterungskit für multi X 2500	450-889.610	Notwendig für den horizontalen Betrieb
Automatischer Schiffchenvorschub (ABD)	450-126.416	Notwendig für den horizontalen Betrieb
Probengeber autoX 112	450-126.690	Notwendig für automatisierten Feststoffbetrieb
Probenrack 35 Positionen	450-889.523	Probengebertablett für Quarzschiffchen
Quarzschiffchen mit Niederhalter	402-889.673	Vorteilhaft für das Handling von Polycarbonatfiltern

Referenzen

ISO 11480:2017-05, Faserstoff, Papier und Pappe - Bestimmung von Gesamtchlor und organisch gebundenem Chlor

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.