



Herausforderung

Vollständige Adsorption an Aktivkohle nach Schüttelmethode für die AOX-Bestimmung in komplexen wässrigen Probenmatrices mit hoher Partikellast

Lösung

Schnelle Filtration anspruchsvoller Abwasserproben mit dem semi-automatischen AOX-Probenvorbereitungsmodul AFU 3

Zielpublikum

Kläranlagen,
Abwasseraufbereiter,
Überwachungsbehörden für
Umwelt- und Naturschutz,
Auftragslabore, industrielle
Abwasserlabore

Bestimmung des AOX in Abwasserproben nach Schüttelmethode gemäß DIN EN ISO 9562

Einleitung

Der Parameter AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) wird hauptsächlich zur Überwachung der Wasserqualität verwendet. In vielen Ländern spielt er darüber hinaus auch bei der Bewertung von Klärschlamm und festen Abfällen und deren wässrigen Eluaten 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 verwendet, eine hierfür häufig verwendete Methode ist die DIN EN ISO 9562. Diese Norm beschreibt drei Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle zur AOX-Bestimmung: die Rühr-, die Schüttel- und die Säulenmethode. Die Wahl des Adsorptionsverfahrens wird teilweise durch gesetzliche oder durch laborinterne Vorgaben bestimmt.

Die Carbodisc- bzw. Rühr-Methode erfordert sehr erfahrenes Laborpersonal und einen hohen manuellen Aufwand, aus diesen Gründen wird sie in Routinelabors nur sehr selten

angewendet. Darüber hinaus ist sie für partikelhaltige Wasserproben nicht gut geeignet, wie dies bei typischen Abwasserproben der Fall ist.

Die Säulenmethode ermöglicht die Adsorption von partikelfreien und partikelhaltigen Proben in gleicher Qualität. 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 Chlorid-Konzentrationen (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 damit einen hohen Probendurchsatz aus, wobei der Wartungsaufwand minimal ist. 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 ein Verstopfen der Aktivkohlesäulen effektiv verhindert wird.

Die Anwendung der Batch- oder Schüttelmethode ist für

Klärschlamm und andere Feststoffproben vorgeschrieben, kommt aber oft auch für Wasserproben zum Einsatz. Laut DIN EN ISO 9562 sollte die Schüttelmethode nicht für Wasserproben verwendet werden, bei denen die (anorganische) Chlorid-Konzentration durch Verdünnung nicht auf einen Wert ≤ 500 mg/l Cl- reduziert werden kann. Der Automatisierungsgrad für das Schütteln ist beliebig hoch, je nach vorhandenem Kreisschüttler können viele Proben parallel an Aktivkohle angereichert werden. Der anschließende Filtrationsschritt ist nur eingeschränkt automatisierbar. Üblicherweise können mit kommerziellen Systemen bis zu drei Proben zeitgleich filtriert werden. Als Filtermaterial kommen häufig Membranfilter aus Polycarbonat mit einer Porenweite von 0,45 μm zum Einsatz, gemäß DIN ISO EN 9562 sind weitere Materialien wie z.B. Keramikwolle geeignet. Das tendenziell höhere Kontaminationsrisiko der Proben bei Anwendung der Schüttelmethode kann durch den Einsatz einer geeigneten Filtrationsapparatur, bei der die Kontaktzeit der angereicherten Kohle mit der Laboratmosphäre eingeschränkt ist, deutlich minimiert werden. Eine geeignete Kombination aus Filtermaterial und Apparatur lässt es zu, dass Abwasserproben mit hoher Partikelfracht schnell und vollständig abfiltriert werden können.

Material und Methoden

Die Probenvorbereitung erfolgte nach der Schüttelmethode mit Hilfe der automatischen Filtrationseinheit AFU 3. Die Bestimmung des AOX wurde mit dem multi X 2500 durchgeführt. Der Analysator wurde mit einem senkrecht angeordnetem Verbrennungsrohr aus Quarzglas betrieben. Die auf Aktivkohlesäulen angereicherten Proben wurden automatisch mit Hilfe des Probengeber autoX 36 der Verbrennung zugeführt. Die Detektion der gebildeten Halogenwasserstoff-Verbindungen erfolgte mittels coulometrischer Titration.

Proben und Reagenzien

- Fünf Abwasserproben unterschiedlicher Herkunft
- Kontroll-Standardlösung, 4-Chlorphenol in Wasser, c: 100 $\mu\text{g/l}$ AOX
- Aktivkohle, für die AOX-Bestimmung nach Schüttelmethode
- Konzentrierte Salpetersäure 65% (HNO_3), zum Ansäuern der Proben
- Konzentrierte Schwefelsäure 96% (H_2SO_4), zum Trocken der Messgase am AOX-Analysator
- Natriumnitrat-Stamm- und Waschlösung (NaNO_3) gemäß DIN EN ISO 9562
- Salzsäure (HCl), c: 0,01 mol/l, zur Überprüfung des AOX-Analysators

Probenvorbereitung

Es wurden fünf verschiedene Abwasserproben auf AOX untersucht, jede einzelne in zwei verschiedenen Verdünnungen. Zwei Proben waren Abwässer (Zulauf und Ablauf einer Wasserreinigungsanlage) aus einem Wäschereibetrieb für Arbeitsbekleidung und Putztücher, zwei weitere Proben stammten aus der Textilindustrie (ebenfalls Zulauf und Ablauf). Außerdem wurde eine Abwasserprobe aus einem Ringversuch untersucht. Alle untersuchten Abwasserproben waren bereits nach der Probenahme mit konzentrierter Salpetersäure auf einen pH-Wert ≤ 2 angesäuert worden und wurden bis zu ihrer Messung im Kühlschrank bei ca. 4 °C gelagert. Zur Bestimmung des AOX-Gehaltes wurden die Proben zunächst auf Raumtemperatur erwärmt, verdünnt und nochmals mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure auf einen pH-Wert auf ≤ 2 eingestellt. Anschließend wurden jeweils 100 ml Probe in Erlenmeyerkolben gefüllt und gemäß DIN EN ISO 9562 mit 5 ml Nitrat-Stammlösung versetzt. Nach der Zugabe von 50 mg Aktivkohle wurden die Erlenmeyerkolben mit einem Schliffstopfen verschlossen und gesichert, auf einem Kreisschüttler platziert und für eine Stunde geschüttelt. An diesen Anreicherungsverfahren schloss sich ein Filtrations- und Waschvorgang an. Dazu wurden die geschüttelten Proben inklusive der Aktivkohle in die

Filtrationsgefäße der AFU 3 überführt und mit Hilfe von Überdruck in die darunter befindlichen mit Filtermaterial befüllten Quarzcontainer filtriert. Die in den Quarzcontainern zurück gehaltene Aktivkohle wurde im Anschluss mit ca.

25 ml der Nitrat-Waschlösung gemäß DIN EN ISO 9562 gespült.

Kalibrierung

Da die zur Detektion des AOX verwendete Mikrocoulometrie ein absolutes Nachweisverfahren darstellt, kann auf eine Kalibrierung des AOX-Analysators verzichtet werden. Zur Kontrolle seiner Funktionsfähigkeit wird zum einen die coulometrische Messzelle (Zelltest) mit einer 0,01 mol/l HCl überprüft. Hierzu werden 50 µl dieser Salzsäure mittels einer Mikroliterspritze direkt in die Coulometerzelle injiziert. Dabei sollten $17,73 \mu\text{g} \pm 0,53 \mu\text{g}$ Chlorid vom System detektiert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des AOX-Analysators stellt die Verbrennung (Ofentest) der 0,01 mol/l HCl dar. Hierzu werden ebenfalls 50 µl der Salzsäure auf ein mit Keramikwatte gefülltes Quarzglasröhrchen aufgespritzt und in den Ofen des Analysators überführt. Die Wiederfindung für Chlorid sollte sich in den gleichen Grenzen bewegen wie für eine direkte Einspritzung der HCl in die Messzelle. Weiterhin wird bei der AOX-Analytik eine arbeitstägliche Überprüfung des Gesamtverfahrens vorgenommen. Hierzu werden AOX-Kontrollstandards zunächst auf Aktivkohle adsorbiert und anschließend im Analysator verbrannt und detektiert. Der Messwert des Kontrollstandards soll gemäß DIN EN ISO 9562 nicht mehr als 10 % vom theoretischen Wert abweichen, was eine Wiederfindungsrate zwischen 90 % und 110 % bedeutet.

Geräte- und Methodenparameter

Die AOX-Bestimmung wurde mit einem AOX-Analysator des Typs multi X 2500 im vertikalen Betriebsmodus durchgeführt. Die Probenaufgabe erfolgte mittels Autosampler autoX 36. Für die Anreicherung an Aktivkohle wurden jeweils 100 ml der zuvor verdünnten Proben verwendet. Die mit Filtermaterial und beladener Aktivkohle gefüllten Quarzcontainer wurden nach der Filtration im Tablett des autoX 36 platziert. Die Probenzuführung der Quarzcontainer in das vertikal angeordnete offene Verbrennungsrohr erfolgte vollautomatisch. Die Ofentemperatur von 950 °C wurde in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 9562 gewählt. Bei der Verbrennung werden die an der Aktivkohle adsorbierten organischen Halogenverbindungen zu gasförmigen Halogenwasserstoffen (HX, HCl) umgesetzt. Nach Trocknung der Verbrennungsgase mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure wird das HCl-Gas in die Coulometerzelle überführt. Diese Zelle hat einen weiten Arbeitsbereich von 1 µg bis 100 µg Cl absolut. Parallel zur Probenvorbereitung, die eine Stunde Anreicherung der Analyten an Aktivkohle durch intensives Schütteln auf dem Kreisschüttler beinhaltet, wurde der Analysator in Betriebsbereitschaft versetzt. Der ordnungsgemäße Betrieb wurde mit Hilfe eines Zell- bzw. Ofentests überprüft. Vor der Bestimmung des AOX in den Abwasserproben wurden die Blindwertbestimmungen und Messungen mit Kontrollstandards durchgeführt.

Tabelle 1: Methodenparameter multi X 2500

Parameter	Wert
Ofentemperatur	950 °C
Titrationverzögerung	12 (= 360 s)
Maximale Titrationszeit	600 s
Zelltemperatur	21 °C
Sample supply	autoX 36

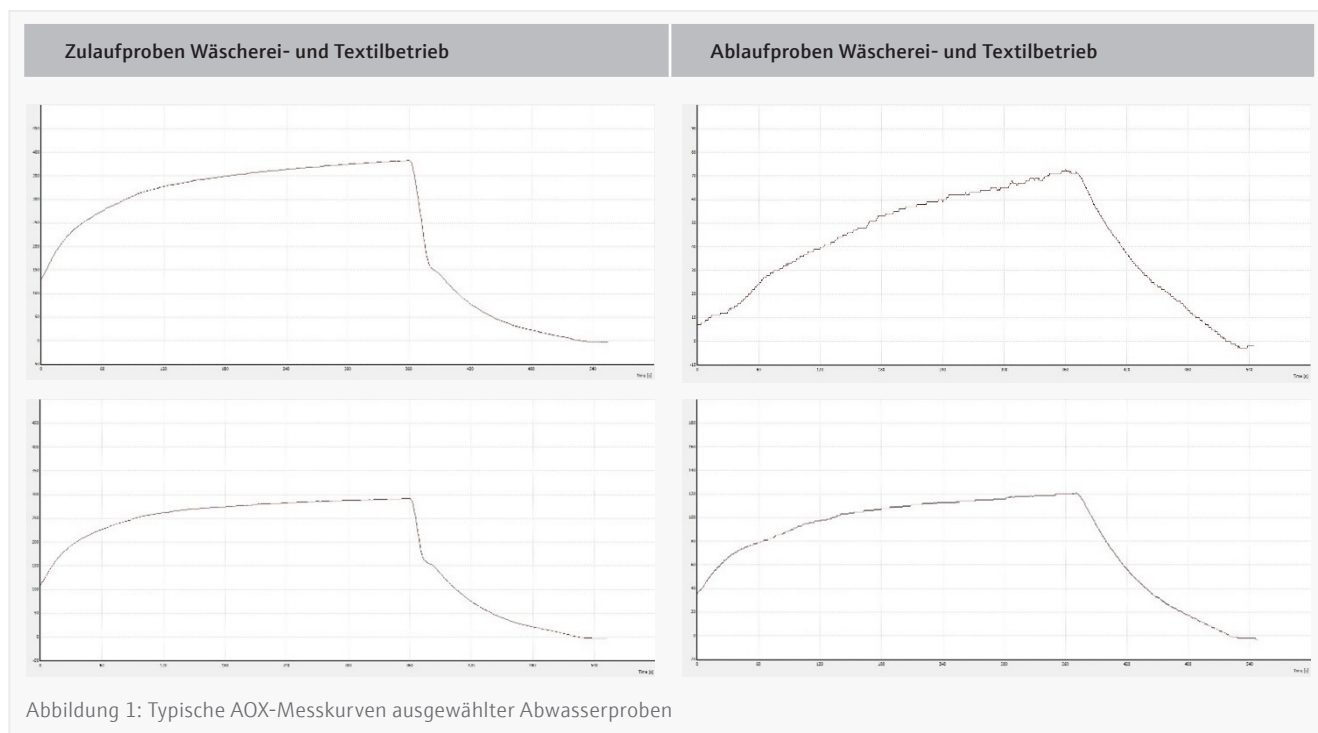
Ergebnisse und Diskussion

Die Analysenergebnisse aller untersuchten Abwässer und Kontrollstandards sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Messungen für die Proben wurden jeweils als Doppelbestimmung für zwei verschiedene Verdünnungen durchgeführt. Der vor diesen Messungen aus einer Dreifachbestimmung ermittelte Blindwert betrug im Mittelwert $0,38 \mu\text{g Cl}$ absolut. Er wurde bei allen anschließenden Probemessungen durch die multiWin-Gerätesoftware automatisch berücksichtigt. Der AOX-Standard wurde unverdünnt vermessen.

Tabelle 2: Blindwertkorrigierte Ergebnisse der AOX-Doppelbestimmungen für Proben und Standards

Proben-ID	Bestimmung	Verdünnung	AOX-Wert [$\mu\text{g/l}$]	AOX-Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]
AOX-Standard c: 100 $\mu\text{g/l}$	1	-	97	99
	2	-	101	
Zulaufprobe Wäschereibetrieb	1	1 in 20	1820	1860
	2	1 in 50	1900	
Ablaufprobe Wäschereibetrieb	1	1 in 5	235	244
	2	1 in 10	253	
Zulaufprobe Textilbetrieb	1	1 in 10	423	437
	2	1 in 20	451	
Ablaufprobe Textilbetrieb	1	1 in 2	73	75
	2	1 in 5	77	
Abwasser Ringversuch AOX-Mittelwert: 583 $\mu\text{g/l}$	1	1 in 10	559	572
	2	1 in 20	585	

Gemäß DIN EN ISO 9562 sollen die Ergebnisse für zwei verschiedene Verdünnungen ein und derselben Probe nicht mehr als 10 % voneinander abweichen. Die erzielten Ergebnisse erfüllen diese Anforderung und belegen damit die generelle Eignung der Schüttelmethode als Probenvorbereitungsverfahren sowie die des AOX-Analysators als präzises Messinstrument. Typische Messkurven für die Bestimmungen der Ab- und Zulaufproben eines Textilbetriebs sind beispielhaft in Abbildung 1 dargestellt.



Zusammenfassung

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass die Probenvorbereitung mittels Schüttelmethode mit der AFU 3 zuverlässige AOX-Ergebnisse für verschiedene Arten von anspruchsvollen Abwasserproben liefert. Auch Proben mit komplexen Matrices oder höheren Partikelfrachten können nach entsprechender Verdünnung und Anreicherung an Aktivkohle schnell und zuverlässig filtriert und analysiert werden. Mit der automatischen Filtrationseinheit AFU 3 können drei Proben simultan in Quarzcontainer filtriert werden. Der AOX-Analysator multi X 2500 ist eine perfekte Ergänzung, er zeichnet sich durch eine robuste Detektion und einfache Automatisierung aus und ist hervorragend für die AOX-Bestimmung in Abwasserproben geeignet.



Abbildung 2: AFU 3 – Modul zur Probenvorbereitung



Abbildung 3: multi X 2500 – AOX-Analysator

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi X 2500	450-126.430	AOX/TOX, EOX, POX-Analysator
multiWin Software	450-011.803	Steuer- und Auswertesoftware
autoX 36	450-126.412	Automatischer Probengeber mit 36 Positionen
AFU 3	450-126.971	Automatische Filtrationseinheit
Kit Schüttelmethode für AFU 3	450-126.972	Zubehör für die Schüttelmethode mit AFU 3

References

[1] DIN EN ISO 9562:2005 "Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)", Deutsche Fassung der EN ISO 9562:2004

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 1.0 · Autor: BW
 de · 11/2023

© Analytik Jena | Bilder ©: AdobeStock/Weerayuth