



### Herausforderung

Schnelle und störungsfreie Filtration von Aktivkohle-Feststoff-Gemischen nach der Anreicherung nach Schüttelmethode gemäß EN 16166.

### Lösung

Signifikante Erhöhung des Probendurchsatzes durch Einsatz der automatischen Filtrationseinheit AFU 3.

## Bestimmung des Parameters AOX in Klärschlamm mittels Schüttelmethode gemäß EN 16166

### Einleitung

Klärschlamm ist eine Abfallart, die nach der Abwasserbehandlung anfällt. Er setzt sich aus organischen und mineralischen Bestandteilen zusammen, die sowohl in gelöster, als auch in fester Form vorliegen. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei Arten von Klärschlamm: der Rohklärschlamm und der behandelte Klärschlamm, wobei die Behandlung des Klärschlammes der weiteren Verwertung bzw. Entsorgung des Klärschlammes dient. Hierbei kommen Verfahren wie anaerobe Zersetzung (in Faultürmen), Eindickung, Entwässerung oder Trocknung zur Anwendung. Zu den Verwertungsformen für behandelte Klärschlämme zählen u. a. der Einsatz als Düngemittel, die Deponierung und die Verbrennung, die beispielsweise auch der Energiegewinnung dienen kann. Die Klärschlammverbrennung (oder Mitverbrennung) stellt hierbei global den größten Anteil an den einzelnen Verwertungs- und Entsorgungsarten dar. Alle Verwertungsformen unterliegen landesspezifischen Gesetzen und Vorgaben.

Klärschlamm kann neben toxischen Schwermetallen (z. B. Chrom (VI)) eine Reihe von organischen Schadstoffen enthalten, die giftig, karzinogen oder mutagen wirken können. Zu diesen Substanzen zählen u. a. die Stoffklassen der halogenierten Kohlenwasserstoffe, die summarisch als AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene), PCB (polychlorierte Biphenyle) und PCDD/PCDF (polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane) bestimmt werden. Auch wenn diese Substanzen im Abwasser zunächst noch in geringer Konzentration vorliegen,

können sie durch die Aufbereitung des Klärschlammes aufkonzentriert und durch dessen Verwertung beispielsweise als Dünger auf Ackerflächen wieder in die Nahrungskette eingebracht werden. Durch die Festlegung von Grenzwerten für bestimmte Elemente (z. B. Schwermetalle) und organische Substanzen (z. B. AOX) wird der Klärschlamm und dessen Verwertung in vielen Ländern durch Verordnungen geregelt. In der Europäischen Union gilt hierfür die Richtlinie 86/278/EEC. In Deutschland sorgt die sogenannte Klärschlammverordnung (AbfKlärV) dafür, dass Mensch und Umwelt geschützt werden. Die AOX-Bestimmung in Klärschlamm zählt deshalb zu den Standard-Analyseverfahren in Umwelt- und landwirtschaftlichen Laboren sowie in Laboratorien von Überwachungsbehörden.

Die EN 16166 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des AOX in Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden, welches zur Bestimmung des AOX in Klärschlamm weit verbreitet angewendet wird. Der AOX ist in dieser Standardmethode definiert als die Menge von Chlor, Brom und Iod (nicht Fluor), die als organische Verbindungen in der Probenmatrix vorhanden sind und unter den festgelegten Verfahrensbedingungen bestimmt wird. Das Ergebnis wird als Chlorid angegeben. Das Grundprinzip der Methode beruht auf einem Anreicherungsschritt der gesuchten Analyten an Aktivkohle, gefolgt von der Verbrennung des Probe-Aktivkohle-Gemisches im Sauerstoffstrom bei hoher Temperatur. Die hierbei gebildeten Halogenwasserstoffe werden absorbiert und z. B. mit Hilfe der Mikroculometrie bestimmt. Der Anreicherungsschritt an Aktivkohle wird nach dem Schüttelverfahren durchgeführt. Hierbei werden Aktivkohle und Probe unter Zusatz einer Nitratlösung in intensiven Kontakt gebracht und für eine Stunde in einem Glasgefäß geschüttelt. Dieser erste Probenvorbereitungsschritt lässt sich sehr gut unter Zuhilfenahme sogenannter Kreisschüttler automatisieren, d. h. es können viele Proben parallel – sozusagen im Batch – abgearbeitet werden. Auf das Schütteln folgt die Filtration jeder einzelnen Probe, um sie in eine für den Analysator geeignete Zuführungsform zu bringen. Für den Filtrationsschritt können unterschiedliche Filtermaterialien zum Einsatz kommen. Neben handelsüblichen Membranfiltern (hier Polycarbonat 0,45 µm) können auch geeignete andere Filtermaterialien aus Keramik oder Quarz eingesetzt werden. Bei der Filtration gilt es unbedingt zu vermeiden, dass die Proben trocken gesaugt werden, um eine Kontamination durch die Umgebungsluft zu verhindern. Allein dieser Umstand macht deutlich, dass eine Automatisierung des Filtrationsschrittes nur schwierig möglich ist. Der Anwender muss jede einzelne Probe kontrolliert abfiltrieren. Hier hat sich der Einsatz der automatischen Filtrationseinheit AFU 3 bewährt, die es erlaubt, drei Proben nahezu simultan, aber vom Anwender jederzeit kontrollierbar zu filtrieren.

## Material and Methoden

### Proben und Reagenzien

- Klärschlammproben, getrocknet und homogenisiert
- Standardlösung p-Chlorphenol in Wasser mit 100 µg/l AOX
- Aktivkohle, Korngröße ca. 10–50 µm
- NaNO<sub>3</sub> – Stamm- und Waschlösung
- 0,01 N HCl zur Überprüfung des AOX-Analysators

### Probenvorbereitung und Messung

Drei verschiedene Klärschlammproben wurden auf ihren AOX-Gehalt untersucht, zwei davon waren Proben aus einem deutschen Ringversuch. Sämtliche Proben lagen im getrockneten und homogenisierten Zustand vor. Gemäß DIN 16166 wurden 10 bis 100 mg des Probematerials in einem Erlenmeyerkolben mit Nennvolumen 25 ml eingewogen. In jedes Probengefäß wurden anschließend ca. 20 mg Aktivkohle und 10 ml NitratstammLösung dosiert. Die so vorbereiteten Proben wurden auf einem mechanischem Schüttler (Kreisschüttler) platziert und für eine Stunde intensiv geschüttelt. Im Anschluss wurden die Proben mit Hilfe des automatischen Filtrationsmoduls AFU 3 filtriert. Das Klärschlamm-Aktivkohle-Gemisch wurde hierbei vollständig in einen mit keramischem Filtermaterial gefüllten Quarzcontainer überführt. Der Filterkuchen wurde portionsweise mit Nitratwaschlösung gespült, um anorganisches Chlorid vollständig aus dem Probe-Kohle-Gemisch zu verdrängen. In Summe wurden hierfür jeweils 25 ml Nitratlösung eingesetzt. Die Filtration erfolgte mit Hilfe von Überdruck, den eine integrierte leistungsstarke Pumpe erzeugt. Alle Probenvorbereitungsschritte entsprachen dem in DIN EN 16166 beschriebenen Verfahren für die Schüttelmethode.

### Geräteparameter

Die drei Klärschlammproben, die jeweils mit drei unterschiedlichen Einwaagen (ca. 10 mg, ca. 50 mg und ca. 100 mg) geschüttelt wurden, standen dank der simultanen Filtration mit der AFU 3 innerhalb weniger Minuten für die Analyse am AOX-Analysator multi X 2500 zur Verfügung. Der multi X 2500 wurde im vertikalen Modus betrieben, die Zuführung der Probencontainer in das offene AOX-Verbrennungsrohr des Analysators erfolgte automatisch mit Hilfe des Probengebers autoX 36. Um eine quantitative Umsetzung aller Bestandteile zu erzielen, wurde für die Verbrennung der

Klärschlammproben, die in der Regel eine hohe organische Last aufweisen, ein sogenannter Vorverbrennungsadapter eingesetzt. Dieser ermöglicht die kontrollierte Trocknung und Umsetzung der Probe zunächst bei niedriger Temperatur im oberen Teil des senkrechten Ofens. Nach einer definierten Vorverbrennungszeit (hier 2 Minuten) wird die Probe automatisch in die heiße Zone des Ofens geschleust. Gemäß DIN EN 16166 wurden 950 °C Verbrennungstemperatur am Analysator eingestellt. Unter diesen Bedingungen werden die organisch gebundenen Halogene vollständig zu Halogenwasserstoffen umgesetzt. Diese wiederum werden vom Trägergas zunächst in die Trocknungsstrecke (konzentrierte Schwefelsäure) überführt und letztendlich in die Titrationszelle eingeleitet. Hier erfolgt die Detektion der Halogenidionen mit Hilfe der argentometrischen Titration. Das Ergebnis wird als Chlorid angegeben und stellt den AOX-Gehalt der Probe dar. Eine Kalibrierung des Analysators ist nicht notwendig, da die coulometrische Titration zu den Absolutmethoden zählt. Um die Funktionstüchtigkeit des AOX-Gerätes nachzuweisen, werden arbeitstäglich Kontrollstandards und Blindwerte gemessen.

Tabelle 1: Prozessparameter

AOX Analysator multi X 2500	Parameter
Verbrennungstemperatur	> 950 °C
Vorverbrennungszeit	2 min
Titrationverzögerung	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 absolut
Erweiterter Arbeitsbereich	10 ng–1000 µg Cl absolut
Automatisierung	autoX 36

## Ergebnisse und Diskussion

Die drei verschiedenen Klärschlammproben wurden jeweils drei Mal, und zwar mit drei verschiedenen Einwaagen, analysiert. Die Ergebnisse sowie die Messung eines kommerziellen AOX-Standards sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Eine typische Messkurve ist in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 2: AOX-Ergebnisse der verschiedenen Klärschlammproben und des Standards

Proben-ID	Einwaage/ Volumen	Gehalt im Quarz- container [µg] Cl abs.	Blindwert [µg] Cl abs.	Ergebnis AOX	Mittelwert AOX ± SD	RSD [%]
Klärschlamm 1 aus Ringversuch 75,2 mg/kg	13,2 mg	1,60	0,56	78,8 mg/kg	77,4 ± 1,2 mg/kg	1,6
	50,7 mg	4,44	0,56	76,5 mg/kg		
	98,3 mg	8,13	0,56	77,0 mg/kg		
Klärschlamm 2 aus Ringversuch 256 mg/kg	12,1 mg	3,72	0,56	261 mg/kg	258 ± 3,1 mg/kg	1,2
	51,6 mg	13,9	0,56	259 mg/kg		
	102,0 mg	26,6	0,56	255 mg/kg		
Klärschlamm 3	11,6 mg	5,18	0,56	398 mg/kg	404 ± 6,5 mg/kg	1,6
	48,6 mg	20,2	0,56	404 mg/kg		
	101,3 mg	42,2	0,56	411 mg/kg		
AOX-Standard 100 µg/l	100 ml	10.47	0,56	99,1 µg/l	-	-

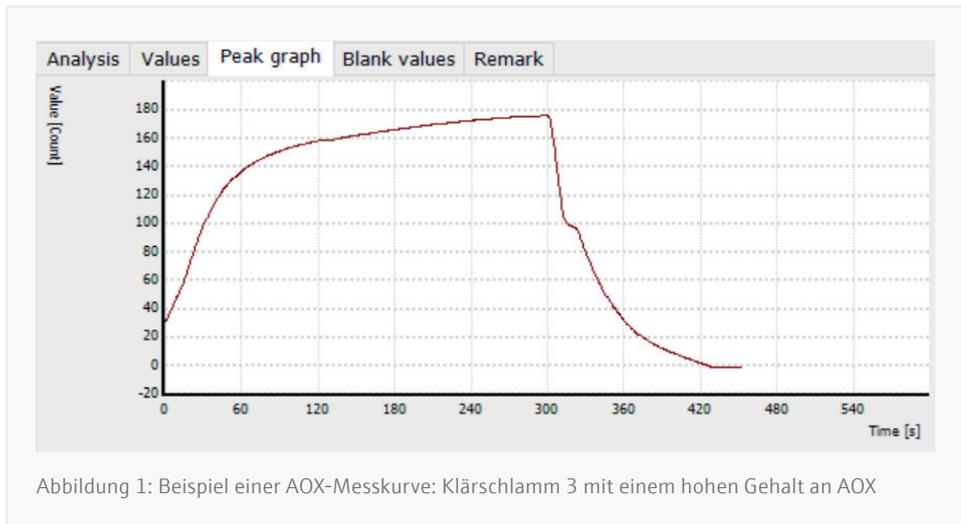


Abbildung 1: Beispiel einer AOX-Messkurve: Klärschlamm 3 mit einem hohen Gehalt an AOX

Die verschiedenen Einwaagen lieferten vergleichbare Ergebnisse mit einer relativen Standardabweichung von deutlich unter 2 %, was u. a. die sehr gute Handhabbarkeit der Schüttelmethode mittels AFU 3 unterstreicht. Der Vorteil in der Handhabung mit der AFU 3 besteht vor allem darin, dass das Gemisch aus Probe und Aktivkohle direkt in einen Quarzcontainer überführt wird. Wird die Filtration über eine herkömmliche Unterdruck-Filtrationsapparatur auf einen Membranfilter z. B. aus Polycarbonat vorgenommen, besteht die Gefahr des Trockensaugens, da sehr feuchte Membranfilter nur schwierig verlustfrei in ein Probenschiffchen für den AOX-Analysator überführt werden können. Dadurch ist das Risiko der Kontamination der Probe durch Umgebungsluft deutlich höher. Die Überdruckfiltration an der AFU 3 minimiert das Kontaminationsrisiko zusätzlich durch die Möglichkeit eines Inertgasanschlusses. Die Filtration von bis zu drei Proben kann nahezu simultan verlaufen, somit ist das Abfiltrieren der Proben nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Probenvorbereitung. Der Verlauf der Beispiel-Messkurve (Abbildung 1) macht deutlich, dass der Verbrennungsprozess unter Einsatz des Vorverbrennungsadapters und der Eintrag von HX in die coulometrische Messzelle sehr kontrolliert und rasch verlaufen (schneller Anstieg und Erreichen eines Signalplateaus nach kurzer Zeit). Die sich anschließende Titration (absteigender Signalverlauf) erfolgt mit angepassten, dynamischen Titrationsströmen, sodass eine Übertitration (und damit Überbefunde an AOX) sicher vermieden werden. Selbst bei hohen Gehalten schreitet die Titration schnell voran und der spezielle Zellelektrolyt sorgt dafür, dass auch unerwartet hohe AOX-Frachten oder lange Probenserien störungsfrei und zuverlässig gemessen werden können.



Abbildung 2: multi X 2500 vertikal mit autoX 36



Abbildung 3: AFU 3

## Zusammenfassung

Die Messergebnisse belegen, dass mit Hilfe der automatischen Filtrationseinheit AFU 3 und des multi X 2500 richtige und präzise Ergebnisse für den AOX-Gehalt in Klärschlammproben gemäß DIN EN 16166 erzielt werden. Die Risiken der Anwendung der herkömmlichen Schüttelmethode mit Membranfiltern (Verluste an AOX beim Überführen und Kontaminationen durch die Umgebungsluft beim Trockensaugen) werden durch den Einsatz der AFU 3 deutlich minimiert. Außerdem kann der Probendurchsatz durch die simultane Filtration von drei Proben gesteigert werden. Das macht die AFU 3 zum idealen Werkzeug auch für ungeübtes Laborpersonal.

## Referenzen:

DIN EN 16166:2012-11 „Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden – Bestimmung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (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.