

Herausforderung

Können unterschiedlichste TOC/DOC-Konzentrationen in wässrigen Abfall-Eluaten und Deponiesickerwasser mit hoher Matrixlast schnell und zuverlässig bestimmt werden?

Lösung

Der TOC-Analysator multi N/C 3300 ist mit seinem integrierten Weitbereichs-detektor und einem robusten Verbrennungssystem für Eluat- und Sickerwasserproben bestens geeignet.

Charakterisierung von Abfällen zur Deponieklassenzuordnung – Bestimmung des TOC/DOC nach DIN EN 1484 in Abfall-Eluaten und Deponiesickerwasser

Einleitung

Die Behandlung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen unterliegen strengen Regularien. „Restabfälle“, die weder recycelt noch thermisch verwertet werden können, werden letztlich deponiert. Vor der Ablagerung werden die Abfälle meist vorbehandelt, um den Anteil an organisch abbaubaren Substanzen und damit die Bildung von klimaschädlichem Deponiegas (Methan) möglichst gering zu halten. Deponien werden im Allgemeinen in unterschiedliche Klassen eingeteilt, um die Einflüsse auf die Umwelt bei Lagerung verschiedener Abfallarten mit unterschiedlichem Gefährdungspotenzial zu minimieren. Hierzu werden Deponien baulich entsprechend ausgelegt und abgedichtet, um Schadstoffeinträge ins Grundwasser zu verhindern. Offene Deponien sind Niederschlag und Temperaturwechseln ausgesetzt, wodurch mikrobielle Abbauprozesse an organischen Verbindungen stattfinden. Hierbei entsteht durch Herauslösen chemischer

Verbindungen aus dem Deponiekörper das sogenannte Deponiesickerwasser. Dieses wird durch entsprechende Drainagesysteme in einem Sammelbecken aufgefangen und soll anschließend in einer Kläranlage aufgereinigt werden. Deponiesickerwasser müssen deshalb regelmäßig untersucht werden. Hierbei stehen vor allem Schwermetalle sowie schwer abbaubare organische Verbindungen im Fokus der Analytik. Unter anderem wird dabei auch auf die Untersuchung summarischer Stoffkenngrößen, wie den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) zurückgegriffen, die einen schnellen Überblick über das Gefährdungspotential des Sickerwassers gewährleisten. Entsprechend der Deponieverordnung (DepV)^[1] erfolgt die Zuordnung eines Abfalls zu einer Deponiekategorie über die Charakterisierung des Abfalls mit Hilfe physikalischer und chemischer Parameter. Hierbei werden neben den Feststoffen auch deren wässrige Eluate entsprechend der

DIN EN 16192^[2] untersucht. Die Bestimmung der unter den jeweiligen Verfahrensbedingungen eluierbaren Stoffanteile dient der Abschätzung des Auswaschverhaltens der Abfallinhaltsstoffe durch Witterungseinflüsse. Die Herstellung des wässrigen Abfall-Eluates hat hierbei entsprechend der DIN EN 12457^[3], Blatt 1-4, zu erfolgen. Abfall und Wasser werden in einem bestimmten Mengenverhältnis durch Schütteln in intensiven Kontakt gebracht, anschließend wird die wässrige Phase (das Eluat) durch Membranfiltration von der Abfallphase getrennt. Das gewonnene Eluat wird im Anschluss auf festgelegte Kriterien, Parameter und Elemente hin untersucht. Neben der Schwermetallanalytik ist insbesondere auch die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (hier als DOC = gelöster organischer Kohlenstoff) vorgeschrieben.

Material und Methoden

Die Bestimmung des TOC/DOC wurde am multi N/C 3300 in Kombination mit dem automatischen Probengeber AS vario durchgeführt. Als Bestimmungsmethode wurde das NPOC-Verfahren ausgewählt. Dieses kommt vorzugsweise zur Anwendung, wenn keine leicht austreibbaren / flüchtigen organischen Substanzen in der Probe präsent sind und der erwartete Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) kleiner als oder vergleichbar zum Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC) ist. Außerdem ist die direkte Bestimmung des TOC als NPOC (*Non purgeable* oder nicht austreibbarer organischer Kohlenstoff) in analytischen Routinelabors weit verbreitet, da sie im Vergleich zur Differenzmethode einen höheren Probendurchsatz erlaubt und die Ergebnisse weniger fehlerbehaftet sind. Die Analyse erfolgte in Übereinstimmung mit DIN EN 1484^[4].

Proben und Reagenzien

- 5 Eluatproben aus unterschiedlichen Abfallarten
- 1 Deponiesickerwasser
- 2 M HCl zum Ansäuern der Proben
- TOC-Kalibrierstandard-Lösungen (Kaliumhydrogenphthalat in Wasser)
- TOC-Kontrollstandard-Lösung (Kaliumhydrogenphthalat in Wasser)

Probenvorbereitung und Messung

Die Abfall-Eluate wurden ohne weitere Vorbehandlung innerhalb von 24 Stunden nach der Herstellung des wässrigen Eluates analysiert. Alle Eluat-Proben wurden unmittelbar vor ihrer Analyse mit Hilfe von 2 M HCl auf einen pH-Wert von ≤ 2 angesäuert. Für die vorliegenden Proben war hierfür eine Säuremenge von 0,5 ml auf 100 ml Probevolumen ausreichend. Die deutlich bräunlich eingefärbte Deponiesickerwasserprobe wurde vor der Analyse im Verhältnis 1:10 mit Reinstwasser verdünnt und analog zu den Eluatproben auf pH ≤ 2 angesäuert.

Da sowohl die originale als auch die verdünnte Sickerwasserprobe keine sichtbaren Partikel enthielt, wurde auf Homogenisierungsschritte (wie z.B. Behandlung in einem Dispergiergerät) verzichtet. Sämtliche Proben wurden in 40 ml-Probengefäße abgefüllt und auf dem Tablett des Probengebers platziert. Alternativ zur hier erfolgten manuellen Ansäuerung kann der Probengeber auch zur automatischen Ansäuerung sowie Verdünnung der Proben genutzt werden. Im nächsten Schritt erfolgte das automatische Ausblasen der Proben. Hierbei wird das durch die Säurebehandlung entstandene CO₂ (aus Carbonaten / Hydrogencarbonaten) mit Hilfe eines CO₂-freien Hilfsgases (in diesem Falle O₂) aus den Proben entfernt. Dank einer vorteilhaften Anordnung von 2 Kanülen auf dem Probengeber AS vario können die Injektion / Analyse der aktuellen Probe und das Ausblasen / Vorbereiten der nächsten Probe simultan erfolgen. So wird wertvolle Analysenzeit gespart und der Probendurchsatz kann verdoppelt werden.

Die ausgeblasenen, von TIC befreiten Proben werden anschließend in einen Ofen mit einem Quarzverbrennungsrohr injiziert, wo die Umsetzung der verbliebenen organischen Inhaltsstoffe (NPOC) zu CO₂ erfolgt. Hierfür wurde dem Verbrennungsrohr ein repräsentatives Probenaliquot von jeweils 500 µl zugeführt. Um eine schnelle und vollständige Oxidation der Inhaltsstoffe zu CO₂ zu gewährleisten, fand die Umsetzung bei 800 °C in Gegenwart eines Platinkatalysators statt. Als Trägergas wurde reiner Sauerstoff verwendet (Kohlenwasserstoff- und CO₂-freie synthetische Luft ist ebenso möglich). Das Messgas wurde nach entsprechender Trocknung und Aufreinigung zum Detektor überführt. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der nicht dispersiven Infrarotspektrometrie in einem Fokus Radiation NDIR Detektor.

Kalibrierung

Der multi N/C-Analysator wurde mit Kaliumhydrogenphthalat-Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 1 und 500 mg/l TOC kalibriert. Sämtliche Kalibrierlösungen wurden gemäß DIN EN 1484 hergestellt.

Tabelle 1: Methodeneinstellungen

Parameter	multi N/C 3300
Verfahren	NPOC
Aufschlussmethode	Katalytische Hochtemperaturverbrennung (Pt) bei 800 °C
Anzahl der Wiederholmessungen	min. 2, max. 3
Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen	AS vario, Tablett mit 72 Positionen, 40 ml Probengefäße
Anzahl der Spülzyklen mit Probe	3
Proben-Injektionsvolumen	500 µl
NPOC-Ausblaszeit	300 s

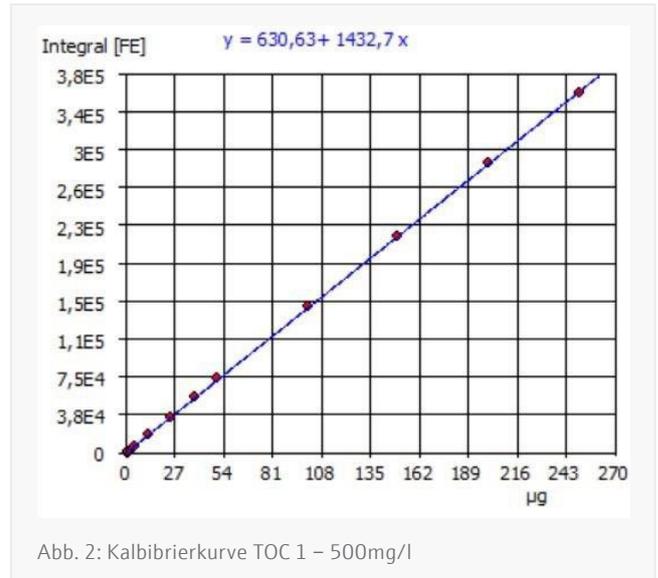


Abb. 2: Kalibrierkurve TOC 1 – 500mg/l

Ergebnisse und Diskussion

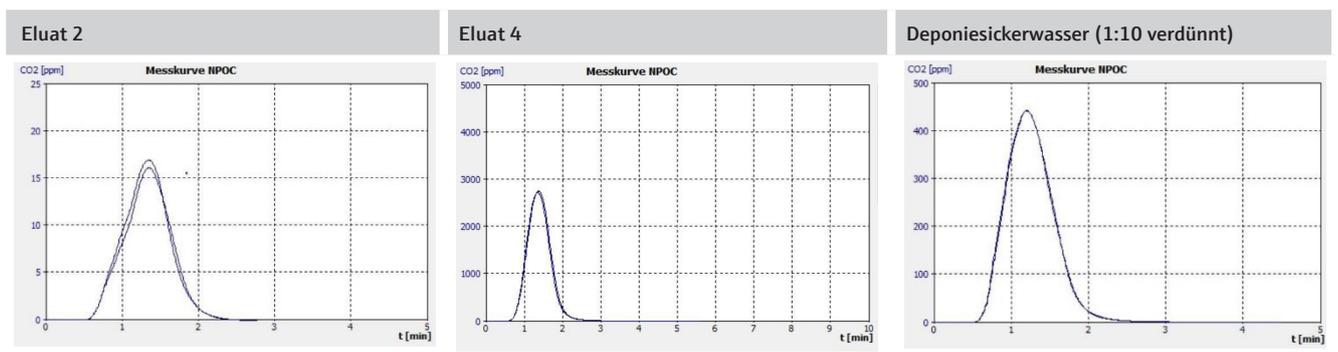
Die Analysenergebnisse sämtlicher Proben sowie des TOC/DOC-Kontrollstandards (Kaliumhydrogenphthalat) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Messungen wurden jeweils als Mehrfachinjektion aus einem Probegefäß durchgeführt. Wie zu erwarten, weisen die Ergebnisse der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in den wässrigen Eluaten und im Sickerwasser eine gewisse Bandbreite hinsichtlich der bestimmten Konzentrationen auf. Der TOC/DOC-Gehalt jeder einzelnen Probe konnte mit sehr guter Wiederholgenauigkeit bestimmt werden, die erzielte relative Standardabweichung (RSD) liegt für alle Ergebnisse bei ≤ 2 %.

Die Beispiel-Messkurven veranschaulichen die hervorragende Reproduzierbarkeit der Messwerte innerhalb einer Mehrfachinjektion aus einem Probegefäß.

Tabelle 2: Messwerte Eluatproben und Deponiesickerwasser

Proben-ID	Ergebnis DOC/TOC ± SD [mg/l]	RSD [%]
Eluat 1	46,6 ± 0,28	0,6
Eluat 2	2,01 ± 0,04	2,0
Eluat 3	51,4 ± 0,56	1,1
Eluat 4	322 ± 5,51	1,7
Eluat 5	51,3 ± 0,58	1,1
Deponiesickerwasser	561 ± 3,03	0,5
Kontrollstandard 50 mg/l TOC (Kaliumhydrogenphthalat)	49,8 ± 0,62	1,2

Tabelle 3: Beispiele Messkurven Abfall-Eluate und Sickerwasser



Zusammenfassung

Der multi N/C 3300 ist ein universell einsetzbarer TOC/DOC-Analysator, der für die Bestimmung unterschiedlicher Probenmatrices und -konzentrationen sehr gut geeignet ist. Sowohl sehr geringe als auch sehr hohe TOC-Konzentrationen können in einer Probensequenz zuverlässig bestimmt werden. Dank des großen dynamischen Detektorbereiches des Fokus Radiation NDIR-Detektors und der Möglichkeit, einen großen Arbeitsbereich innerhalb ein- und derselben Methode zu kalibrieren, erübrigt sich die Notwendigkeit der internen Probenverdünnung. Externe Probenverdünnung ist mit Hilfe des Probengebers AS vario jederzeit möglich. Des Weiteren zeichnet sich das Gerät durch langlebige und robuste Komponenten sowie intelligente Spülmechanismen aus, die Probenverschleppung und notwendige Wartungseingriffe auch bei komplexen Proben mit hoher Matrixlast zuverlässig minimieren. Für die Bestimmung des TOC/DOC gemäß DIN EN 1484 ist der multi N/C 3300 hervorragend geeignet. Eine schnelle, zuverlässige und normkonforme Routineanalytik



Abb. 1: multi N/C 3300 mit Autosampler AS vario

ist mit diesem Gerät jederzeit gewährleistet. Für die zusätzliche TOC-Bestimmung in festen Abfällen bietet das multi N/C 3300 duo-System die volle Automatisierungslösung für beide Matrices, flüssige und feste Proben.

Referenzen

- [1] Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV)
- [2] DIN EN 16192:2012-02 Charakterisierung von Abfällen - Analyse von Eluaten
- [3] DIN EN 12457-4:2003-01 Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)
- [4] DIN EN 1484:2019-04 Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

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.