



### TOC/TN<sub>b</sub>-Bestimmung in Raffinerieabwässern

#### Einleitung

In der petrochemischen Industrie fallen große Mengen an Schmutz- und Prozessabwässern an, die behandelt werden müssen, bevor sie wiederverwendet oder in natürliche Gewässer eingeleitet werden können. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) und der Gehalt an gebundenem Gesamtstickstoff (TN<sub>b</sub>) müssen routinemäßig bestimmt werden, da diese Verunreinigungen zur Eutrophierung von Oberflächengewässern beitragen und so alles Leben im Wasser und das Grundwasser gefährden können.

Gemäß der europäischen Richtlinie über Industrieemissionen (IED)<sup>1</sup> müssen innerhalb der EU die besten verfügbaren Techniken (BVT)<sup>2</sup> für direkte Abwasser-einleitungen aus der Mineralöl- und Gasraffination umgesetzt werden. Das BVT-Merkblatt (BREF) weist darauf hin, dass neben anderen Parametern auch TOC und TN<sub>b</sub> von wachsender Bedeutung sind. Sie müssen täglich überwacht werden. Außerdem wird der Parameter TOC anstelle des CSB bevorzugt behandelt, da im Gegensatz zum CSB bei TOC-Messungen keine hochtoxischen Verbindungen wie Dichromat (Cr VI) und Quecksilber eingesetzt werden müssen.

In vielen Fällen werden die CSB- und TN-Gehalte noch mit getrennten Methoden bestimmt. Dies sind oft arbeits- und zeitaufwändige Messungen, welche in Bezug auf die CSB-Bestimmung mit der Entstehung von Chrom-VI belasteten Sonderabfällen verbunden ist. Durch Korrelationsstudien kann ein empirischer Umrechnungsfaktor für die Umrechnung von TOC in CSB ermittelt werden. Somit kann ein ressourcen- und zeitsparendes, voll automatisierbares Analyseverfahren zur TOC/TN<sub>b</sub>-Bestimmung nach DIN EN 1484<sup>3</sup> und DIN EN 12260<sup>4</sup> (bzw. auch nach der neuen DIN EN ISO 20236<sup>5</sup> für beide Parameter) eingesetzt werden und dies ganz ohne den Umgang mit karzinogenen Chrom-VI-Verbindungen.

#### Herausforderung

Reproduzierbare und zuverlässige Bestimmung von TOC- und TN<sub>b</sub>-Gehalten in anspruchsvollen Abwasserproben.

#### Lösung

Vollautomatische und simultane TOC/TN<sub>b</sub>-Messung durch katalytische Hochtemperaturverbrennung und Direktinjektion mit optimaler Partikelgängigkeit und minimiertem Verschleppungsrisiko.

Abwässer aus Raffinerieprozessen stellen in der Regel anspruchsvolle Proben für TOC/TN<sub>b</sub>-Analytoren dar, da Fliesinjektionsgeräte, welche die Probe mittels Schlauch- und Ventiltechnik in den Verbrennungsprozess überführen, häufig anfällig für Verschleppungen sind. Die Direktinjektionstechnik, wie sie am multi N/C 2300 mit einem septumfreien Injektionskopf, in Kombination mit einer Mikroliterspritze mit Wide-bore Kanüle für optimale Partikelgängigkeit eingesetzt wird, kann dieses Problem lösen. Die Direktinjektion gewährleistet einen Proben transfer ohne Partikelverluste und verhindert Verstopfungen, wodurch die Betriebszeit des Systems erhöht und der Verschleiß der empfindlichen Teflonteile im Proben dosiersystem deutlich reduziert wird. Darüber hinaus wird die Injektionsnadel vor der Injektion der nächsten Probe vollständig thermisch gereinigt, da sie während der Analysezeit im heißen Ofenkopf verbleibt, wodurch Verschleppungen zuverlässig vermieden werden. Der multi N/C 2300 bietet somit eine robuste Lösung für die simultane TOC/TN<sub>b</sub>-Analyse von partikelhaltigen oder öligen Proben.

## Material und Methoden

### Proben und Reagenzien

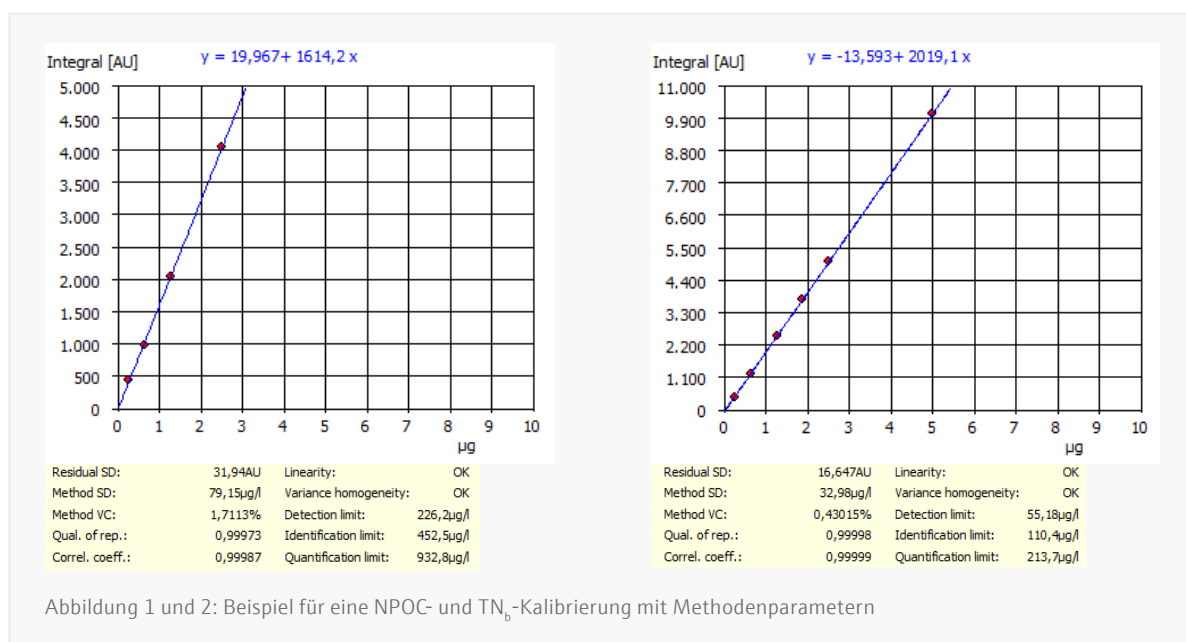
Es wurden drei Proben aus verschiedenen Prozessströmen und Reinigungsstufen verwendet und in einer Sequenz zusammen mit einem Referenzstandard vermessen. Zur automatischen Ansäuerung der Proben auf einen pH-Wert < 2 wurde 2 M HCl verwendet.

### Probenvorbereitung und Messung

Die Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Zur Messung wurden die Proben in geeignete Autosampler-Gefäße überführt. Die Abwasserproben wurden im Direktmodus mit einer NPOC/TN-Methode analysiert. Mit 2 M HCl wurden die Proben im Autosamplerbetrieb automatisch angesäuert und anschließend zur Abtrennung des TIC 5 Minuten lang automatisch ausgeblasen. Für die Messsequenz wurde ein Injektionsvolumen von 250 µL verwendet. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 800 °C in reinem Sauerstoffstrom katalytisch oxidiert. Für die vollständige Probenoxidation wurde ein mit Platinkatalysator gefülltes Verbrennungsrohr verwendet. Die gebildeten Stickoxide wurden mittels eines Chemolumineszenz-Detektors nachgewiesen (alternativ kann auch ein ChD-Detektor verwendet werden), die CO<sub>2</sub>-Quantifizierung erfolgte mittels fokussierter nicht-dispersiver Infrarot-Detektion (FR-NDIR).

### Kalibrierung

Der multi N/C-Analysator wurde zwischen 1 und 500 mg/l mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Standardlösung zur TOC-Bestimmung kalibriert. Zur Auswertung der Ergebnisse der NPOC-Messung wurde eine Mehrpunktkalibrierung verwendet. Für den gebundenen Gesamtstickstoff wurde eine Kalibrierung von 1 bis 50 mg/l mit einer Ammoniumsulfat- und einer Kaliumnitrat-Lösung (50:50-Mischung) gemäß der Norm DIN EN 12260 durchgeführt.



Innerhalb der Methode können bis zu drei Kalibrierbereiche mit jedem Parameter verknüpft werden, um einen übergreifenden Arbeitsbereich von bis zu drei Größenordnungen abzudecken. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind abhängig vom gewählten Arbeitsbereich und können aus den oben angegebenen Methodenparametern entnommen werden.

### Methodenparameter

Zur Bestimmung der NPOC- und TN<sub>b</sub>-Gehalte wurden die folgenden Methodeneinstellungen verwendet:

Tabelle 1: Methodenparameter

Parameter	multi N/C 2300
Parameter	NPOC / TN <sub>b</sub>
Aufschlussmethode	Hochtemperaturaufschluss bei 800 °C mit Platinkatalysator
Anzahl der Wiederholungsmessungen	min. 3, max. 4
Spülzyklen mit Probe vor erster Injektion	3
NPOC Ausblaszeit	300 s
Injektionsvolumen	250 µl

### Ergebnisse und Diskussion

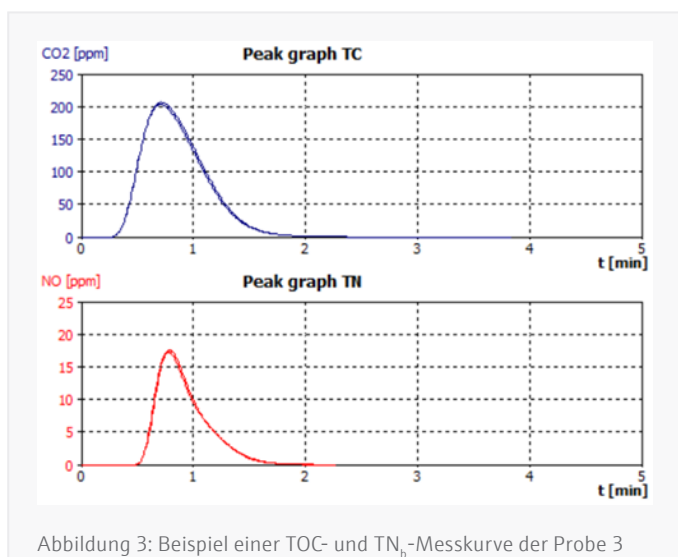
Die folgende Tabelle zeigt die Mittelwerte von drei Wiederholungsinjektionen mit relativen Standardabweichungen für verschiedene reale Proben (anonymisiert) und die Wiederfindungen von Nikotinsäure als TOC- und TN<sub>b</sub>-Referenzlösung. Gemäß dem BVT-Merkblatt der Industrieemissionsrichtlinie 2010 / 75 / EU<sup>2</sup> sind die zugehörigen mittleren Emissionswerte (BVT-AEL) für direkte Abwassereinleitungen aus Raffinerieprozessen in den folgenden Bereichen zu erwarten:

COD: 30–125 mg/l entspricht TOC: 7–32 mg/l

TN<sub>b</sub>: 1–25 mg/l

Tabelle 2: Ergebnisse

Proben-ID	NPOC Mittelwert [mg/l]	TOC RSD [%]	TN <sub>b</sub> [mg/l]	TN <sub>b</sub> RSD [%]
Probe 1	26,2	2,1	19,5	1,4
Probe 2	161	0,9	41,3	1,1
Probe 3	12,9	1,2	5,38	0,8
Prüfung Nikotinsäurestandard (TOC/TN <sub>b</sub> : 20,0/3,88 mg/l)	19,8	0,6	4,06	0,7



## Zusammenfassung

Die Messungen umfassten unverdünnte Abwasserproben von verschiedenen Probenahmestellen im Abwasserreinigungsprozess und mit unterschiedlichen TOC- und TN<sub>b</sub>-Konzentrationen. Alle Proben wurden mit hervorragender Genauigkeit und Präzision gemessen. Nikotinsäure wurde als analytischer Qualitätssicherungsstandard (AQS) verwendet, um gleichzeitig die Wiederfindungen für TOC und TN<sub>b</sub> zu überprüfen. Für dieses Referenzmaterial mit organisch gebundenem Stickstoff wurden sehr gute Wiederfindungen erzielt.

Diese herausragende Leistung der multi N/C-Analysatoren für anspruchsvolle Abwassermatrizes basiert auf dem optimierten Verbrennungsprozess mit frei wählbaren hohen Verbrennungstemperaturen von bis 950 °C. Die Direktinjektion mit einem septumfreien, pneumatischen Injektionskopf in Kombination mit einer Mikroliterspritze mit Wide-bore Kanüle von 0,7 mm Innendurchmesser, sowie eine gute Probenhomogenisierung auf dem Autosampler-Rack und der ventil- und schlauchlosen Probenüberführung in das Verbrennungssystem tragen ebenfalls zu dieser Leistung bei. Probenverschleppungseffekte werden insbesondere durch ein effektives Spülen der Mikroliter-Injektionsspritze minimiert, sowie durch lange Verweilzeiten der Edelstahl-Injektionsnadel im heißen Ofenkopf während der Peakintegrationszeit und die damit verbundene vollständige Verdampfung organischer Anhaftungen gezielt unterbunden.

Der hohe Automatisierungsgrad durch Verwendung des AS 60 Autosamplers in Kombination mit dem bewährten Self Check System für einen störungsfreien, unbeaufsichtigten Analysenbetrieb macht die TOC/TN<sub>b</sub>-Analyse auch bei anspruchsvollen Proben zu einer einfachen Aufgabe. Darüber hinaus gleicht das patentierte VITA-Flow-Management-System Flussschwankungen im System aus, welche durch die Probenverdunstung verursacht werden und sorgt so für eine TOC-Kalibrierstabilität von bis zu einem Jahr. Dadurch kann wertvolle Messzeit für überflüssige Rekalibrierungen eingespart und eine höhere Produktivität erzielt werden.

## Referenzen

- 1) RICHTLINIE 2010/75/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung)
- 2) Official Journal of the European Union, L 307/38, 28.10.2014, Commission Implementing Decision of October 9, 2014 "Establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions, for the refining of mineral oil and gas"
- 3) DIN EN 1484 Wasseranalytik – Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)
- 4) DIN EN 12260 Water quality – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Stickstoff – Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TN<sub>b</sub>) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden
- 5) DIN EN ISO 20236 Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), des gebundenen Stickstoffs (TN<sub>b</sub>) und des gelösten gebundenen Stickstoffs (DN<sub>b</sub>) nach katalytischer oxidativer Hochtemperaturverbrennung

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.