



Herausforderung

Halogenid- und Schwefel-Bestimmung in festen Umweltproben erfordert die Verbrennung bei hohen Temperaturen. Vor allem Fluoride benötigen zusätzlich pyrohydrolytische Bedingungen und damit ein spezielles Aufschlusssystem mit Wasserdosiereinheit.

Lösung

Mit ICprep kann eine vollständige Umsetzung der in festen Proben enthaltenen Halogen- und Schwefelverbindungen gewährleistet werden.

Zielpublikum

Umweltlabore und Aufsichtsbehörden, Auftragslabore für Umweltanalytik

Probenaufschluss für die Bestimmung von Fluor, Chlor, Brom und Schwefel in Feststoffen aus der Umwelt gemäß DIN EN 17813

Einleitung

Die DIN EN 17813^[1] beschreibt ein Verfahren, welches für die Bestimmung von Schwefel und den Halogenen Fluor, Chlor und Brom in Feststoffproben aus der Umwelt geeignet ist. Zu diesen Feststoffen zählen u.a. Kunststoffabfälle, Sekundärbrennstoffe, Holzabfälle, weitere Abfallarten, Böden und vieles mehr. Warum ist die Bestimmung der Halogene und des Schwefels in solchen Feststoffen relevant? Viele Reststoffe werden inzwischen gezielten Recyclingverfahren oder der energetischen Verwertung zugeführt. Dazu werden diese Materialien in Anlagen verarbeitet, die es vor allem auch vor Korrosion durch aggressive Gase (wie HF, HCl, SO₂ usw.) zu schützen gilt. Auch bei der Deponierung von unverwertbaren Abfällen werden u.a. halogenierte Schadstoffe überwacht. Die Erfassung der einzelnen Halogenspezies als Gesamtfluor, Gesamtchlor etc. erleichtert die Bewertung und Klassifizierung dieser Abfälle.

Mit der DIN EN 17813^[1] steht ein Konventionsverfahren zur Verfügung, welches die direkte Bestimmung des F-, Cl-, Br- und S-Gehaltes durch oxidative pyrohydrolytische Verbrennung bei 1.050 °C ± 50 °C gefolgt von Ionenchromatographie (IC) beschreibt. Neben der IC sind auch andere Detektionsverfahren möglich, müssen aber validiert werden.

Von entscheidender Bedeutung für eine vollständige Umsetzung aller Halogenverbindungen während der Verbrennung und für eine verlustfreie Überführung besonders des Fluorwasserstoffs in die Absorptionslösung ist eine geregelte Wasserdosierung während des Oxidations- bzw. Mineralisierungsprozesses. Dabei wird das Wasser in konstanter Menge dem Trägergas Sauerstoff beigemischt. Die Wasserzugabe während der Verbrennung ist für die Bestimmung der anderen Elemente, Chlor, Brom und Schwefel nicht notwendig, stört diese aber nicht. Bei der Probenverbrennung entstehen gasförmige Produkte,

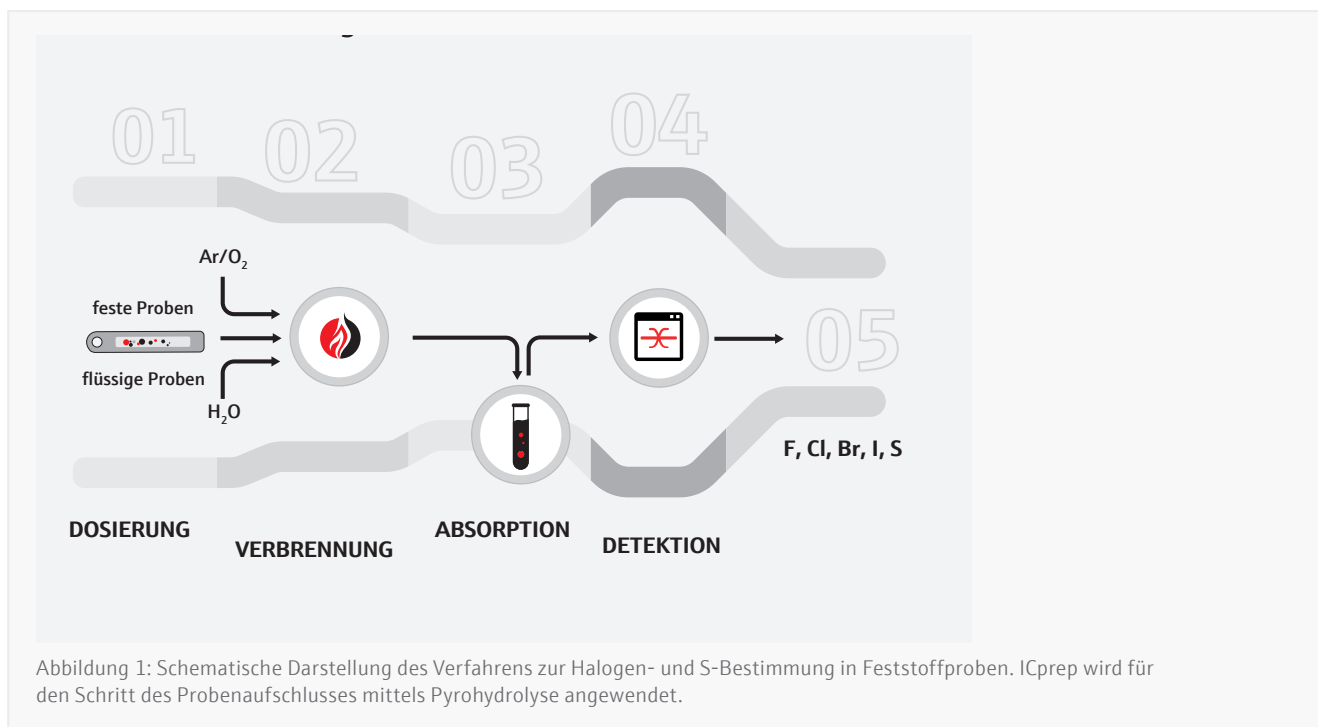
die in einer wässrigen Absorptionslösung aufgefangen werden. Für die Bestimmung der Elemente Brom und Schwefel muss der Absorptionslösung ein Oxidations- bzw. Reduktionsmittel beigegeben werden. Oftmals wird hierfür Wasserstoffperoxid verwendet. Letztendlich wird die mit den Analyten angereicherte Absorptionslösung auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und ein Aliquot dieser Lösung wird auf die Trennsäule der IC aufgegeben bzw. einem alternativen Detektionsverfahren zugeführt.

Aufschluss (pyrohydrolytische Verbrennung) und Nachweis (IC oder alternatives Detektionsverfahren) der Analyten können dabei in zwei separaten Geräten, die nicht miteinander gekoppelt sind, erfolgen.

In Übereinstimmung mit DIN EN 17813^[1] können für die Halogen- und Schwefelbestimmung alle im Temperaturbereich von 1.000 °C bis 1.100 °C arbeitenden

Öfen bzw. Aufschlusssysteme genutzt werden, die eine geregelte Wasserdosierung während der Verbrennung ermöglichen und die Absorption der Messgase in einer wässrigen Vorlage ermöglichen. So zum Beispiel auch speziell für die Pyrohydrolyse aufgerüstete Elementaranalysatoren oder das in der vorliegenden Applikationsschrift beschriebene ICprep System. Die Trennung von Aufschluss und Detektion erhöht die Anwendungsflexibilität und Auslastung gegebenenfalls bereits vorhandener Systeme.

Die nachfolgend präsentierten Messungen wurden mit einer ICprep automatic und einem unabhängig betriebenen Ionenchromatographen durchgeführt, um die Eignung und normkonforme Arbeitsweise des Aufschlusssystems für die Bestimmung von Halogenspezies und Schwefel in verschiedenen Feststoffproben zu demonstrieren.



Materialien und Methoden

Für die Bestimmung der Halogen- und Schwefelgehalte in Feststoffen wurden zwei Systeme eingesetzt:

1. Hochtemperatur-Aufschlusssystem ICprep automatic – für die Verbrennung der Proben unter pyrohydrolytischen Bedingungen und für die Absorption der Messgase im integrierten Fraktionssammler
2. Ionenchromatograph mit Anionentrennsäule und Leitfähigkeitsdetektor – für die Detektion der Halogenid- und Sulfat-Ionen

Dank der Entkopplung von Verbrennung (ICprep) und Detektion (IC) konnten die jeweiligen Bestimmungsschritte zeitlich flexibel ohne Warte- oder Stillstandzeiten durchgeführt werden.

Proben und Reagenzien

- 2 zertifizierte Referenzmaterialien: ERM - EC680m (LDPE-Pellets für [Cl], Br, S) und BCR 038 (Flugasche für F, Cl)
- 3 Feststoffproben: Kunststoffabfall, Sekundärbrennstoff, Holzabfall

Probenvorbereitung

Sämtliche Proben wurden vor ihrer Verbrennung im Trockenschrank bei $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ für ca. 4 Stunden getrocknet und im Anschluss im Exsikkator aufbewahrt. Die getrockneten Proben wurden in Quarzglasschiffchen eingewogen (m: 10 – 30 mg) und auf dem Tablett des Probengebers MMS (Multi Matrix Sampler) der ICprep platziert.

Geräte- und Methodenparameter

Ein Schiffchenvorschub (ABD - Automatic Boat Drive) führte die Proben dem Ofen automatisch zu. Der Verbrennungsprozess lief in zwei Phasen ab, wobei in der ersten Phase die flüchtigen Probenbestandteile in einem Argonstrom verdampft wurden, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Prozessphase wurden alle verbleibenden Probenbestandteile in reinem Sauerstoff oxidiert. Hierbei sorgte der integrierte Flammensensor für eine sichere und vollständige Verbrennung, indem er die Einfuhrgeschwindigkeit der Proben an ihr Verbrennungsverhalten anpasste. Die Erstellung von matrixspezifischen Probenzuführungsparametern und der damit einhergehenden zeitaufwändigen Methodenentwicklung ist dank der Flammensensorsteuerung nicht notwendig.

Eine hochauflösende Spritzenpumpe sorgte während des gesamten Verbrennungsprozesses für eine geregelte und konstante Wasserdosierung. Die gebildeten gasförmigen Analyten wurden in einer wässrigen Lösung mit Zusatz von Wasserstoffperoxid (ca. 100 mg/l) absorbiert. Bereits vor Beginn der Messung wurde die Absorptionslösung mit Hilfe einer Spritzenpumpe in die Sammelgefäße (15 ml-Zentrifugenröhrchen) des integrierten Fraktionssammlers vorgelegt. Integrierte Spülprozesse sorgten für eine vollständige Überführung der Analyten und für verschleppungsfreies Arbeiten.

Tabelle 1: Prozessparameter an der ICprep automatic

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
O ₂ Haupt-Fluss	300 ml/min
Ar Fluss (1. Phase)	150 ml/min
O ₂ Fluss (2. Phase)	150 ml/min
Nachverbrennungszeit	300 s
Wasserdosierung	0,2 ml/min
Absorbervorlage	2 ml
Nachspülvolumen	1 ml

Ergebnisse und Diskussion

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Gesamtverfahrens wird die Verwendung eines zertifizierten Referenzmaterials empfohlen. Für die Erstprüfung der Eignung des Systems werden mindestens drei Blindwertmessungen durchgeführt, hierfür sind leere Probenträger (Schiffchen aus Quarz oder Keramik) zu verwenden. Wird bei der Analyse von Proben später mit Zuschlagstoffen gearbeitet, dann sollen diese bei der Blindwertbestimmung vorab auch eingesetzt werden. Weiterhin sollen nach Möglichkeit Feststoff-Kontrollstandards mit zertifizierten Gehalten an F, Cl, Br und S analysiert werden, auch hier sind mindestens drei Wiederholmessungen pro Feststoff-Standard gefordert. Das System ist gemäß DIN EN 17813^[1] dann für den Einsatz geeignet, wenn die erzielten Messwerte im Vergleich zu den zertifizierten Werten in ein Wiederfindungsintervall von 90 % bis 110 % fallen.

Zu diesem Zweck kamen zwei CRMs zum Einsatz: dotierte LDPE-Pellets (ERM – EC680m) mit zertifizierten Brom- und Schwefelgehalt und einem indikativen (also nicht zertifiziertem) Chlorgehalt (Sollwerte sind in Tabelle 2 dokumentiert). Um auch für Fluor und Chlor einen Leistungsnachweis zu erbringen, kam ein weiteres festes Referenzmaterial zum Einsatz: Flugasche aus pulverisierter Kohle (zertifizierte Werte in Tabelle 2).

Die Analysenergebnisse aller untersuchten Proben sind in Tabelle 2 zusammengefasst und stellen Mittelwerte aus jeweils drei bis vier einzelnen Verbrennungen dar.

Tabelle 2: Ergebnisse der Halogen- und Schwefel-Bestimmung

Probenbezeichnung	Fluor $\pm$ SD [mg/kg]	Chlor $\pm$ SD [mg/kg]	Brom $\pm$ SD [mg/kg]	Schwefel $\pm$ SD [mg/kg]
Blindwert (leeres Probenschiffchen)	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
EC680m LDPE-Pellets	-	Soll: 84 ± 11 (not cert.) Ist: $75,3 \pm 0,3$ WFR: 90 %	Soll: 181 ± 9 Ist: 173 ± 5 WFR: 96 %	Soll: 86 ± 9 Ist: $88,7 \pm 5,1$ WFR: 103 %
BCR 038 Flugasche	Soll: 538 ± 13 Ist: $531 \pm 2,5$ WFR: 99%	Soll: 323 ± 22 Ist: $320 \pm 6,7$ WFR: 99%	-	-
Kunststoffabfall	$2,6 \pm 1,1$	360 ± 73	$3,9 \pm 0,8$	74 ± 21
Sekundärbrennstoff	130 ± 28	2110 ± 450	$15 \pm 3,6$	2000 ± 390
Holzabfall	$12 \pm 3,1$	750 ± 150	$4,5 \pm 1,1$	1100 ± 100

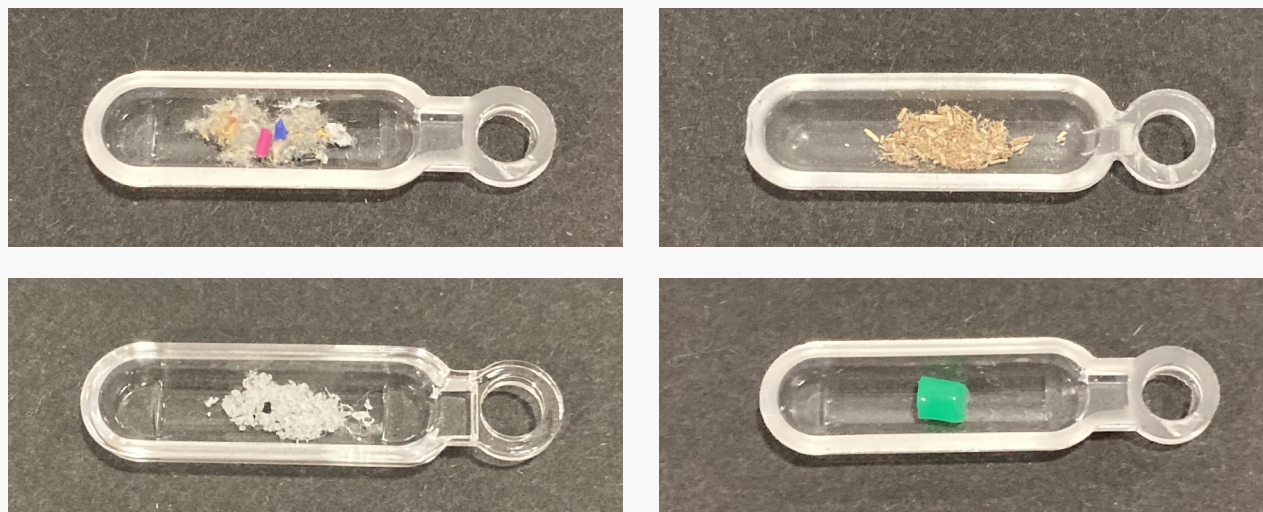


Abbildung 2: Bilder der Proben in Quarzglasschiffchen

Sowohl die Blindwertbestimmungen als auch die sehr guten Wiederfindungsraten für sämtliche zertifizierte Elementgehalte im Bereich von 90 % bis 103 % bestätigen, dass mit Hilfe der ICprep Feststoffproben gemäß DIN EN 17813^[1] vollständig aufgeschlossen und absorbiert werden können.

Die Messwerte der Proben verdeutlichen vor allem, dass eine Homogenität der einzelnen Abfallarten nicht gewährleistet war. An dieser Stelle empfiehlt das Normverfahren eine Korngrößenreduzierung auf $< 125 \mu\text{m}$, gerade bei Probemengen von $< 50 \text{ mg}$ kann die aufwändigere Zerkleinerung/Homogenisierung des Ausgangsmaterial helfen, die Wiederholpräzision zu verbessern.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der ICprep ist Aufschluss für die Halogen- und Schwefelbestimmung gemäß DIN EN 17813^[1] einfach, schnell und zuverlässig durchführbar. Gerade bei geringerem Probenaufkommen, welches die Anschaffung eines preisintensiven gekoppelten CIC-Systems (Combustion-Ion Chromatography) noch nicht rechtfertigt, kann ein separates pyrohydrolytisches Aufschlusssystem von Vorteil sein. Ein bereits im Labor vorhandener Ionenchromatograph kann dann jederzeit mit den aufgeschlossenen Proben (angereicherte Absorptionslösungen) beschickt werden und hierdurch gegebenenfalls eine höhere Auslastung erfahren. Neben der ICprep kann der beschriebene Aufschluss auch mit einem AOX-Analysator multi X 2500 oder einem Elementaranalysator multi EA 5X00 durchgeführt werden, wenn diese mit einem entsprechenden Kit für die Pyrohydrolyse und Absorption ausgerüstet werden. So können auch diese Analysatoren für die Fluor-, Chlor-, Brom oder Schwefelbestimmung nutzbar gemacht und die Auslastung damit gesteigert werden.



Die ICprep kann außerdem mit einem Keramik-Verbrennungsrohr betrieben werden, was vor allem bei der Analyse von alkali- und erdalkalireichen Proben von Vorteil sein kann.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3.1: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien - Vollautomatisierte Lösung

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
ICprep automatic	450-300.102	Flexibles System für den Probenaufschluss mittels pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung
Feststoff-Kit für MMS	450-300.034	MMS Zubehör zur automatischen Dosierung von Feststoffen
Schiffchensensor	450-889.204	Sensor für den MMS, für zusätzliche Sicherheit beim Aufschluss von salinen Proben
multiWin Software	450-011.803	Steuersoftware

Tabelle 3.2: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien - Aufrüstung eines Bestandsgerätes

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multiWin 5 Upgrade	450-011.804	Upgrade einer existierenden multiWin-Version, für die Nutzung der ICprep Funktion
Erweiterungskit ICprep basic	450-300.110	Kit zur Erweiterung eines multi X 2500 oder multi EA 5X00 zur Probenvorbereitung für feste, flüssige, EOF- und AOF-Proben nach pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung, Absorption und Sammlung der gebildeten Reaktionsgase für weitere Analyseschritte
Erweiterungskit ICprep automatic	450-300.111	

Referenzen

[1] DIN EN 17813: 2024-03: "Feststoffe in der Umwelt – Bestimmung von Halogenen und Schwefel durch oxidative pyrohydrolytische Verbrennung, gefolgt von Ionenchromatographie"

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.