

NÄHRSTOFFANALYTIK MIT MIKROWELLENAUFSCHLUSS

Wolfgang Baden

Die Rolle der Nährstoffparameter Stickstoff und Phosphor bei der Eutrophierung der Gewässer wird viel diskutiert. Die Reduzierung der Frachten dieser Nährstoffe ist daher zu Recht ein bedeutendes Gewässerschutzziel. Mehr und mehr Abwasserbehandlungsanlagen werden mit verbesserten Techniken zur Reduzierung von Phosphor und Stickstoff ausgestattet. Rationelle schnelle Betriebsverfahren sind zur Kontrolle dieser Prozesse erforderlich. Dabei steht die analytische Bestimmung von **Gesamtphosphor** und **Gesamtstickstoff** im Vordergrund.

Die Kenntnis dieser Summenparameter einschließlich dem CSB-Wert und den Einzelparametern Ammonium, Nitrit, Nitrat und Phosphat erlaubt eine rasche Aussage über die Wasserqualität. Sowohl die gut ausgestatteten Labors der staatlichen Überwachungsinstitutionen als auch Labors der Industrie stoßen schnell an die personellen und materiellen Kapazitätsgrenzen, so daß eine schnelle und umfassende Bearbeitung der Proben mit den standardisierten Verfahren (ÖNorm, DIN) nicht möglich ist. Aus diesem Grunde werden zunehmend analytische benutzerfreundliche Betriebsverfahren vor Ort eingesetzt.

MIKROWELLENTÉCHNIK

Die Bestimmung der Gesamtparameter erforderte bisher einen zeitaufwendigen Aufschluß in einer Apparatur, z. B. Kjeldahl-Stickstoff, Gesamtphosphor DIN 38405 D11, ein konservatives Behandeln mit konzentrierten Säuren über offener Flamme oder Erhitzen im Thermoreaktor. Eine neue Mikrowellen-Aufschluß-technik bietet gegenüber den bisherigen Verfahren entscheidende Vorteile:

- mehr Sicherheit, Arbeiten mit der gefahrlosen Oxisolv-Mischung im geschlossenen System
- Aufschluß in sehr kurzer Zeit, ca. 1 Minute
- Bestimmung mehrerer Komponenten (N, P, Metalle) aus einer Aufschlußlösung

Grundlage dieses Verfahrens ist eine 1970 von Koroleff beschriebene Reaktion von stickstoffhaltigen Verbindungen mit alkalischer Peroxodisulfatlösung mit relativ langer klassischer Erhitzung. Die Mikrowellentechnik in Verbindung mit dem Aufschlußmittel Oxisolv (Peroxodisulfat/Alkalisierungsmittel) kann jedoch beide Parameter Gesamtstickstoff und Gesamtphosphor erfassen (Abb.1). Bei der Hydrolyse des Aufschlußmittels entstehen nämlich Protonen, so daß während des Aufschlusses der pH-Wert von anfangs 11,5 auf pH 2 nach vollendeter Reaktion absinkt. So werden auf elegante Weise sowohl N-haltige als auch P-haltige Verbindungen in einem Arbeitsgang aufgeschlossen. In dieser Lösung liegen alle N-haltigen Verbindungen als Nitrat und alle P-haltigen als o-Phosphat vor, die sich leicht bestimmen lassen.

GERÄTE UND METHODEN

Professionelle Mikrowellengeräte haben Einrichtungen zur exakten Kontrolle und Steuerung von Temperatur und Druck im Inneren des Aufschlußgerätes. Auch Haushalts-Mikrowellenherde lassen sich einsetzen, wenn eine reproduzierbare Mikrowellenenergie-Einstrahlung möglich ist. Das setzt eine elektronische Zeitsteuerung im Sekundenbereich voraus. Die Aufschlußgefäße aus PTFE ermöglichen ein Aufheizen der Probe auf ca. 150 bis 170 °C. Abb. 2 zeigt den Analysengang beim Aufschluß mit Oxisolv und Mikrowellenofen.

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden mit einem Haushalts-Mikrowellengerät und dem Aufschlußgefäß DAP 20 (Berghof) durchgeführt. Die Aufschlußlösungen wurden mit Küvettentests und dem Photometer SQ 118 ausgewertet.

ERGEBNISSE

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen, wie eine Differenzierung der einzelnen Auftretensformen von N- und P-Verbindungen und damit eine Speziesanalyse für Stickstoff und Phosphor möglich ist. Die Verfahren wurden an reinen Standardsubstanzen und realen Abwasserproben mit den Normverfahren (Kjeldahl, DIN 38405 D11) verglichen.

Vergleiche an schwer aufschließbaren Standardsubstanzen (z.B. Pyridin, Nikotinsäure, Kaliumpyrophosphat, Adenosin-5-triphosphat) zeigten, daß die Wiederfindungsraten bei der Mikrowellentechnik wesentlich höher liegen (80 - 100 %) als die Wiederfindungsraten der Normverfahren (5 - 50 %).

Die Ergebnisse an kommunalen und industriellen Abwasserproben zeigen die Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1: Bestimmung von Stickstoffparametern im Abwasser

Probe	NH ₄ -N (mg/l)		NO ₃ -N (mg/l)		Gesamt-N (mg/l)	
	A	B	C	D	E	F
1	0,92	1,0	2,8	1,8	50,1	51,1
2	0,66	0,6	3,5	3,4	8,3	12,0
3	13,6	13,7	2,2	2,5	55,6	59,7
4	13,0	12,7	4,5	5,0	52,7	58,2
5	13,2	13,8	11,7	12,8	47,4	58,0
6	0,9	1,0	1,9	1,7	38,8	39,6

Verfahren A:	Bestimmung von Ammonium-Stickstoff nach DIN 38406 E5
Verfahren B:	Bestimmung von Ammonium-Stickstoff mit Spectroquant-Küvettest Ammonium
Verfahren C:	Bestimmung von Nitrat-Stickstoff nach DIN 38405 D9-2
Verfahren D:	Bestimmung von Nitrat-Stickstoff mit Spectroquant-Küvettest Nitrat
Verfahren E:	Bestimmung von Kjeldahl-Stickstoff
Verfahren F:	Bestimmung von Gesamtstickstoff nach Mikrowellen-Aufschluß mit Oxisolv und Spectroquant-Küvettest Nitrat

Tabelle 2: Bestimmung von Phosphorparametern im Abwasser

Probe	PO ₄ -P (mg/l)		Gesamt-P (mg/l)	
	G	H	I	K
1	6,2	6,4	6,5	11,1
2	5,4	5,2	6,6	12,3
3	6,6	5,1	8,3	9,2
4	0,5	0,5	0,7	1,0
5	0,8	0,8	1,5	1,8
6	1,3	1,4	1,7	1,8

Verfahren G:	Bestimmung von Ortho-Phosphat nach DIN 38405 D11
Verfahren H:	Bestimmung von Ortho-Phosphat mit Spectroquant-Küvettest Phosphor
Verfahren I:	Bestimmung von Gesamt-Phosphor nach Aufschluß gemäß DIN 38405 D11
Verfahren K:	Bestimmung von Gesamt-Phosphor nach Mikrowellen-aufschluß mit Oxisolv und Spectroquant-Küvettest Phosphor

FAZIT

Während bei den Stickstoffparametern vergleichbare Werte gefunden werden, zeigt ein Vergleich der Gesamt-Phosphorwerte, daß die Mikrowellentechnik deutlich höhere Werte liefert, als das DIN-Verfahren. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit den gemessenen Wiederfindungsraten der im Abwasser vorkommenden Standardsubstanzen, insbesondere Organo-P-Verbindungen. Das bedeutet, die Mikrowellentechnik kommt näher an den "wahren Wert" Gesamtphosphor heran.

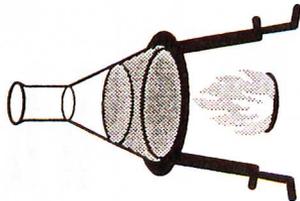
Insgesamt zeigen die Ergebnisse deutlich, daß das Aufschlußverfahren mit Oxisolv in Verbindung mit einem Mikrowellen-Heizgerät und anschließender Nitrat- und Orthophosphat-Bestimmung mit photometrischen Fertigtests eine für die Praxis vorteilhafte Alternative zu den aufwendigeren Normverfahren (Kjeldahl, DIN 38405 D11) ist.

Dr. Wolfgang Baden
Firma E.Merck
Frankfurter Str. 250
D-6100 Darmstadt

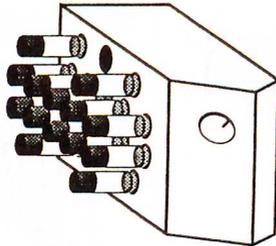
Aufschluß-Verfahren

Abb. 1

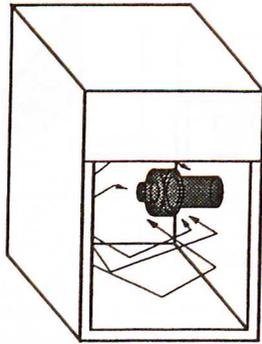
konservativ
Behandeln mit Säuren



Thermoreaktor
Behandeln mit Peroxodisulfat/ H_2SO_4



alternativ
OXISOLV® und Mikrowelle



Arbeiten mit konzentrierten Säuren
z.B. Salzsäure, Salzsäure/Chlorsäure,
Königswasser u.a.

Arbeiten im geschlossenen System

Arbeiten mit der gefahrlosen
OXISOLV®-Mischung, oxidativer
Aufschluß im pH-Bereich 11-2

Gefahr des Analytverlustes

kein Verlust an Analyt

kein Verlust an Analyt

Entstehen giftiger Gase und Dämpfe

keine schädlichen Gase bzw. Dämpfe

geschlossenes Verfahren

Abzug ist erforderlich

Abzug nicht unbedingt erforderlich

kein Abzug erforderlich

zeitintensiv, personalintensiv

Aufschlußzeit je nach Analyt
30-120 Minuten

Aufschluß in weniger als 1 Minute

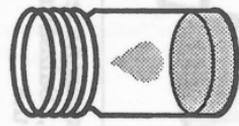
Doppelfunktion:

Zerstören von Komplexbildnern
Bestimmung von Gesamt-N, -P, -Cr

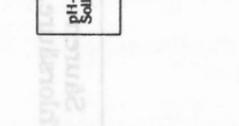
CSB-Gehalt prüfen
Soll < 1000 mg/l



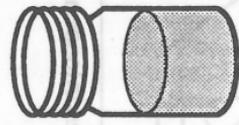
10 ml Probelösung in Aufschlußgefäß geben



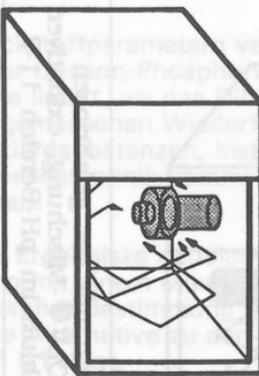
pH-Wert prüfen
Soll-pH 5 bis 9



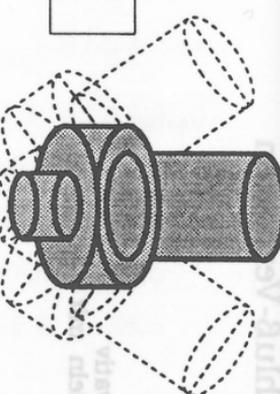
1. Mikroöffel Oxisolv® hinzugeben



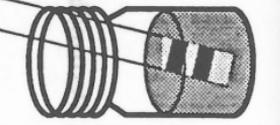
im Mikrowellenofen
z.B. 50 Sekunden bei
450 Watt bestrahlen



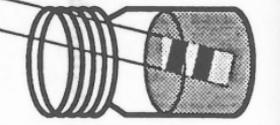
5 min abkühlen lassen



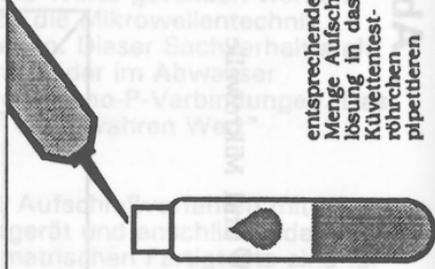
Aufschlußgefäß schütteln
Aufschlußgefäß öffnen



Nachweis von unumgesetzten Oxisolv® mit MQ-Peroxid-Stäbchen



entsprechende Menge Aufschlußlösung in das Küvettenteströhrchen pipettieren



Optimierung

Analyse mit Spectroquant-Test



