



Bild: Jannis Krause, LANUV Nordrhein-Westfalen

# Dem Gestank auf der Spur

Mit schneller Methode problematische Abwässer auf Sulfide untersuchen

**U**ngenehme Gerüche aus den Abwasseranlagen in den Straßen führen zu Belästigungen der Anwohner und Korrosionen in den Metallausbauten und Betonteilen der Kanäle und Pumpstationen. Die korrosive Komponente bei der Bildung von Faulgasen ist der  $H_2S$ - und Sulfidgehalt in den Wässern, der insbesondere durch Sauerstoffmangel aus Eiweißen und Sulfaten im fließenden Abwasser und an der

Sielhaut der Rohre gebildet wird. Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) mit Hauptsitz in Recklinghausen erfüllt wichtige Analysenaufgaben zur Überwachung und Kontrolle der Zusammensetzung aller Abwässer im öffentlichen Raum und den Behandlungsanlagen. Der neue Standort in Duisburg ist zum landesweiten Zentrum des Gewässerschutzes und der Gewässer-

überwachung für NRW geworden. Täglich rollen zahlreiche Probenahmefahrzeuge auf den Hof.

### „Schwierige“ Proben

Frau Bresgen vom LANUV nimmt eine von den gekühlten Schraubflaschen aus dem Transportwagen und schaut sich die dunkelbraune Wasserprobe an. Sie weiß, dass dies eine der besonders unangenehmen Abwasserproben von Deponien ist. Die Aufgabe ihres Bereiches ist die Bestimmung des Sulfidgehaltes in Abwasserproben aller Art.

Die hierfür vorgeschriebene Methode erfordert das Ansäuern auf einen pH-Wert von 4. Das Ansäuern soll die im Wasser gelösten Sulfide freisetzen, so dass sie mittels Gasextraktion in eine Absorberlösung überführt werden können. Dieser Schritt hat für die Analyse solcher Proben weitreichende Folgen. Das Problem ist, dass beim Ansäuern die auch enthaltenen Carbonate in  $\text{CO}_2$  überführt werden. Das bedeutet, dass die Wasserpro-

be plötzlich aufschäumt und große Mengen  $\text{CO}_2$  bildet, welches ebenfalls in die Absorberlösung gelangt. Eine photometrische Bestimmung der Absorberlösung ist nun nicht mehr möglich, da die Lösung trüb wird bzw. lange Kristallnadeln von Natriumhydrogencarbonat entstanden sind. Die Proben müssen dann verdünnt werden, bis keine Störung mehr auftritt. Die bisherigen Methoden zur Bestimmung von sulfidischen Wässern sind äußerst zeitaufwendig und nicht automatisierbar. Große Glasapparaturen müssen bestückt werden. Nach 90 Minuten ist eine Analyse fertig. Die Glasapparatur ist anschließend zu reinigen. Dementsprechend sollten mehrfache Verdünnungsversuche vermieden werden.

### Überarbeitung der DIN 38405-27

Mit der Überarbeitung der Norm DIN 38405-27:2017 wurde ein neues Verfahren mit elektrochemischer Detektion zugelassen, welches analoge Messwerte bereits in 5 min liefern kann. Die Mitarbeiter des Landesamtes haben an der neuen Version der Norm mitgearbeitet. Ein Arbeitskreis aus verschiedenen Experten der Abwasseranalytik hat in einer intensiven Bearbeitungszeit von drei Jahren unzählige Versuche und Vergleiche durchgeführt, um die Gleichwertigkeit eines neuen Gasextraktionsverfahrens der ECH Elektrochemie Halle GmbH mit dem klassischen zu bewerten.

In diesen Untersuchungen wurden zahlreiche Komponenten, die in Abwässern vorkommen können, als Störungen identifiziert, die sich aber fast ausschließlich auf die klassische Methode bezogen.

Überraschend hoch war der Einfluss von Nitrit (bereits ab 0,01 mg/l), das in einigen Industriequellen vorkommt, auf die photometrische Bestimmung. Die Messwerte werden bei Anwesenheit von Nitrit deutlich zu niedrig. Das neue elektrochemische Verfahren ist sehr robust gegenüber großen  $\text{CO}_2$ -Mengen, Nitriten, Thiosulfat, Iodid und Cyanid. Wie im klassischen Verfahren stören Oxidationsmittel, Sulfit und Kohlenstoffdisulfid. Hinzu kommen Methanol und hohe Wasserstoffkonzentrationen im Gas (>1%). Diese kommen aber sehr selten vor.

Das Messverfahren ist automatisierbar. Durch Nutzung eines Probengebers werden die Analysen von 40 Proben automatisch durchgeführt, wobei

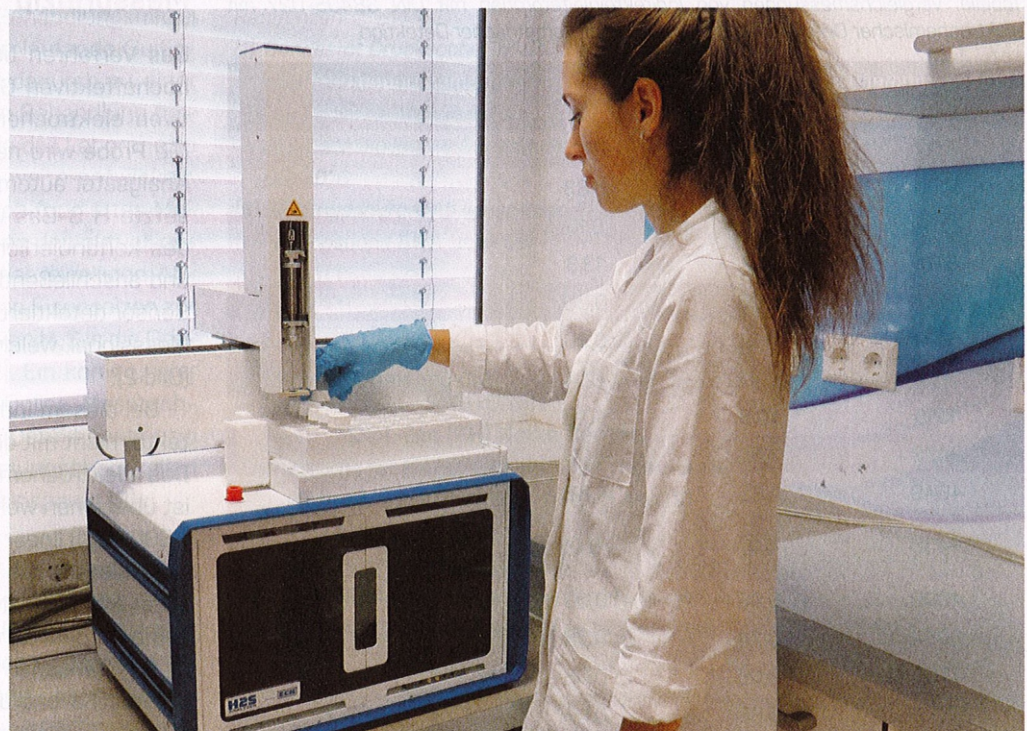


Bild 1: Vorbereitung der automatischen Analyse von Abwasserproben mit dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Analysator. Bild: ECH Elektrochemie Halle GmbH Archiv

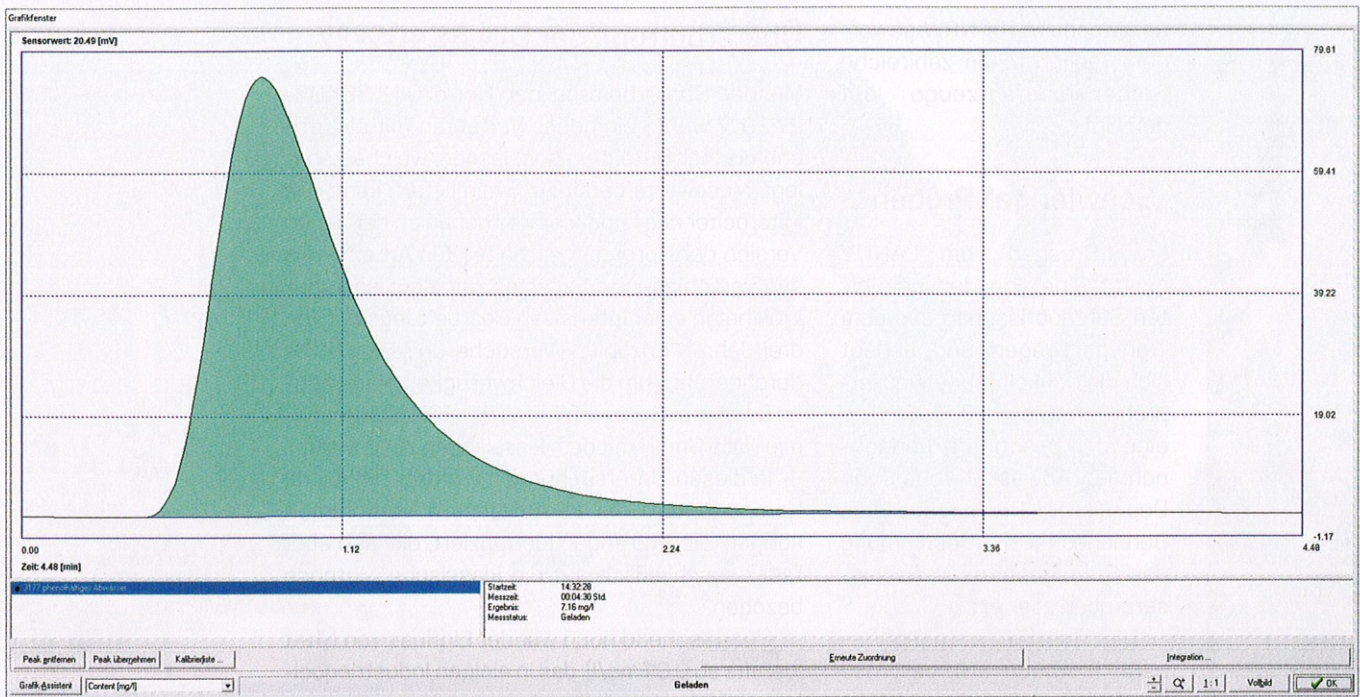


Bild 2: Messkurve der Sulfidbestimmung in einer phenolhaltigen Abwasserprobe einer chemischen Fabrik. Quelle: ECH Elektrochemie Halle GmbH

die partikelhaltigen Proben unmittelbar vor der eigentlichen Analyse automatisch homogenisiert werden (Bild 1).

Frau Bresgen freut sich, dass sie dieses Verfahren für eine schnelle Analyse nutzen kann, um abschätzen zu können, ob weitere Untersuchungen

an der Deponiesickerwasserprobe erforderlich sind: „Es ist ein großer Fortschritt, wenn man jede unbekannte Probe ohne Vorverdünnung in den Analysator geben kann und schnell zu einem Analyseergebnis kommt. Fünf Minuten sind so schnell, dass auch Mehrfachbestimmungen mit geringem Zeitaufwand möglich sind.“

Tabelle: Vergleichsmessungen von Indirekteinleiterproben mit DIN 38405-D27 mit elektrochemischer Detektion und klassischer photometrischer Detektion.

Probennummer	Sulfid [mg/l] elektrochemisch	Sulfid [mg/l] photometrisch	Bemerkungen
5117	0,13	0,13	
5150	0,83	0,83	
2709	0,10	0,10	
5171	11,2	13,3	
5176	0,05	0,06	
5172	0,12	0,20	
1460	0,41	0,14	Störung Nitrit 0,8 mg/l
1515	10,8	10,6	
2498	3,20	4,08	
4649	1,65	1,88	
4436	0,10	<0,05	schäumend, Cyanid 0,17mg/l
4096	0,08	0,08	
3042	0,24	0,26	
7765	0,05	0,06	
10937	0,06	0,06	
6459	0,50	0,51	
3346	0,16	<0,05	Störung Nitrit 3 mg/l

### Messprinzip

Das Verfahren beruht auf der Kopplung einer hocheffektiven Gasextraktion mit einem selektiven elektrochemischen Detektionsverfahren. Die Probe wird nach der Dosierung in den H<sub>2</sub>S-Analysator automatisch angesäuert. Das freigesetzte H<sub>2</sub>S-Gas wird aus der Lösung mit Hilfe des kontinuierlichen Gasstromes ausgetrieben und anschließend mit einem elektrochemischen Sensor detektiert. Es entsteht ein peakförmiges Messsignal, welches automatisch integriert wird (Bild 2).

Bei diesem indirekten Verfahren wird der Detektor nicht mit der Abwasserprobe verunreinigt. Das elektrochemische Bestimmungsverfahren ist über einen weiten Messbereich (0,04 mg/l bis > 500 mg/l) linear (Bild 3).

Im klassischen Verfahren ist der photometrisch linear erfassbare Messbereich entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz stark eingeschränkt. Er liegt zwischen 0,04 mg/l bis 1,5 mg/l. In einer einzigen Kalibrierung lässt sich in der Photometrie nur der Bereich von 0,02 mg/l bis 0,5 mg/l linear darstellen. Für höhere erwartete Konzentrationen werden eigene Kalibrierabschnitte notwendig.

Dadurch war das bisherige photometrische Verfahren für problematische Proben, wie sie gerade die Landesämter untersuchen müssen, sehr starr und zeitintensiv.

## Methodenvergleich

Jährlich werden im LANUV ca. 1000 Proben auf ihren Sulfidgehalt untersucht. Alle Proben werden seit Einführung des neuen Sulfidbestimmungsverfahrens mit der elektrochemischen Detektion untersucht. Nur Proben mit positiven Sulfid-Befunden gehen dann in eine Absicherungsanalyse mit dem photometrischen Verfahren. So konnten über 65 % der Proben schnell und kostengünstig untersucht werden. Auch im laufenden Jahr wurden bereits 726 Analysen durchgeführt, 221 mit beiden Verfahren. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung bei den Proben ohne bekannte Störeinflüsse (Tabelle).

Die Indirekteinleiter-Überwachung wird zukünftig stark zunehmen, da die EU-Richtlinien erweiterte Maßnahmen erfordern [1]. Bereiche wie die Textil- und Lederindustrie, Entsorgungsbetriebe, Lebensmittelunternehmen (Brauereien, Molkereien), Abwasseranlagen der chemischen Industrie, der Holzindustrie und der Galvanikbetriebe müssen regelmäßig kontrolliert werden.

Durch die schnelle Messung der Sulfide im Abwasser eröffnen sich auch neue Möglichkeiten bei der Abwasserbehandlung. Behandlungsmittel können bedarfsgerecht auf die laufende Sulfidfracht berechnet werden und dadurch zu einer Reduzierung der Kosten für die Behandlung beitragen. Zu diesem Zweck wurde das Laborprinzip zu einer Online-Messtechnik weiterentwickelt. Ein impliziertes wissenschaftlich fundiertes Modellierungskonzept berechnet an den aktuell gemessenen Sulfidfrachten an der jeweiligen Abwasseranlage z. B. den Bedarf an Eisensalzen zur Verhinderung der Freisetzung von  $H_2S$  in die Gasphase des Abwasserkanals [2]. Ein kommunaler Anwender mit entsprechender Online-Messtechnik basierend auf dem neuen Detektionsprinzip konnte im ersten Jahr Behandlungsmittel im fünfstelligen Euro-Bereich einsparen [3].

## Fazit

Moderne Messtechnik ist ein Schlüssel für präzise und richtige Analysen, auch und gerade bei schwierigen Proben wie Deponiesickerwässern, Wässern aus Galvanik, Textil- und Lederverarbeitung, der Lebensmittel- und Getränkeindustrie sowie der Abfallaufbereitung.

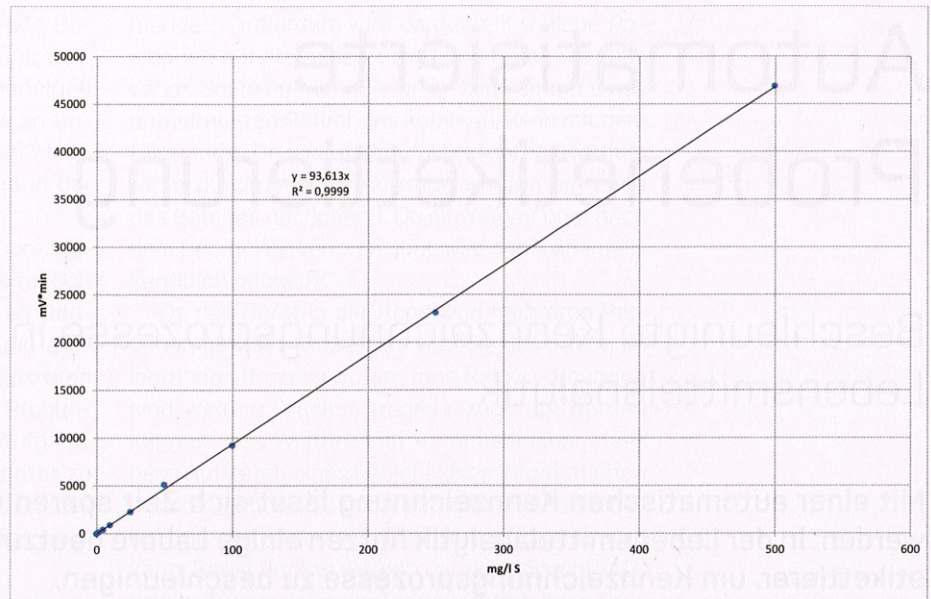


Bild 3: Auswertung der Kalibrierung des elektrochemischen Sulfidbestimmungsverfahrens über einen großen Messbereich. Quelle: ECH Elektrochemie Halle GmbH

Für Umweltämter und Auftragslabore bedeutet die Einführung der neuen DIN 38405-27 für die Sulfidbestimmung mit dem elektrochemischen Bestimmungsverfahren als weiteres zugelassenes Verfahren in Abwässern auch eine Arbeitserleichterung. Die Probenfrequenz kann wesentlich erhöht werden, so dass auch Verläufe der Sulfidbildung im Abwasser dokumentiert werden können.

### Referenzen

- [1] Bundesrat Drucksache 161/20, Zehnte Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung 01.04.2020
- [2] Ute Urban, Andrea Heilmann, Geregelte Dosierung von Chemikalien zur Geruchsminderung, WWT, 06/2016
- [3] 28. Magdeburger Abwassertage, 13./14.09.2019, Tagungsband DWA Nord-Ost

### AUTOREN

**Dipl.-Ing (FH) Heike Berger**

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV)

**Dr. Dorit Wilke**

ECH Elektrochemie Halle GmbH, Halle  
www.ech.de



Dieses Projekt wird gefördert vom Rahmenprogramm für Forschung und Innovation „Horizont 2020“ der Europäischen Union (Fördervertrags-Nr. 849704).