

# Quecksilber als Kontrollparameter in Klärwerken

Dipl.-Ing. (FH) Gernot Kopp\*) und Prof. Dr. Heiner Quast\*\*)

Der Vergleich der Quecksilberkonzentration zwischen Ablauf und Zulauf einer Kläranlage gibt Aufschluss über den Reinigungserfolg bezüglich der Schwermetalle. Bislang eingesetzte Verfahren zur Hg-Analytik sind jedoch oft zu aufwändig, um dies nutzen zu können. Mit dem mercurio SGL steht nun eine einfache und wirtschaftliche Lösung zur Verfügung. Der Parameter Quecksilber gewinnt somit weiter an Gewicht.



Das giftige Quecksilber verhält sich im Abwasser weitgehend identisch zu den meisten Schwermetallen und kann somit als Leitelement dienen. Die Kontrolle des Hg-Gehaltes überwacht also nicht nur die Grenzwerte, sondern bietet auch einen Aspekt in Richtung Prozesskontrolle. Das Problem bei der bisherigen Schwermetallanalytik ist, dass die Verfahren arbeitsintensiv und fehleranfällig sind.

Aber auch bei den Grenzwerten gibt es neue Entwicklungen: Für Klärschlamm, der auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht wird, sinkt der Grenzwert für Quecksilber aufgrund der DüMV (Düngemittel-

verordnung vom 5. Dezember 2012) zum 01.01.2015, bezogen auf die Trockenmasse, von bislang 8 mg/kg auf nur noch 1 mg/kg. Durch diese Verschärfung wird in Zukunft sicherlich noch mehr Schlamm der Verbrennung zugeführt. Der Hg-Gehalt ist trotzdem zu beachten, denn der Schadstoffausstoß ist reglementiert. Auch das Recycling von Phosphor aus Klärschlamm wird an Bedeutung gewinnen. Je nach Arbeitsweise kann das Quecksilber dann bei diversen Prozessschritten anfallen. Eine genaue Kontrolle des Quecksilbergehaltes verschiedenster Probenarten ist somit notwendig und soll fehlerfrei, wirtschaftlich und schnell erfolgen.

\*) Applikationslabor MLS GmbH, Auenweg 37, 88299 Leutkirch, www.mls-mikrowellen.de.

\*\*\*) nta Naturwissenschaftlich-Technische Akademie Prof. Dr. Grübler gGmbH, University of Applied Sciences, Seidenstraße 12-35, 88316 Isny im Allgäu, www.nta-isny.de.



## Beispielwerte verschiedener Proben. Die große Zeitersparnis der Direktmethode wird deutlich

Untersuchte Proben 1) Klärwerk Leutkirch	mercurio SGL im Direktverfahren ermittelter Hg-Gehalt	Zeitbedarf 2) optimale Trocknung	DMA-80 L AFS CV nach Aufschluss ermittelter Hg-Gehalt	Zeitbedarf mit Aufschluss
Zulauf 1)	< 0,03 µg/l	6 min 2)	0,014 ± 0,002 µg/l	45 min
Ablauf 1)	< 0,03 µg/l	6 min 2)	0,007 ± 0,002 µg/l	45 min
Faulschlamm 1 mit 8 % TM 1)	58,8 ± 0,22 µg/kg in TM	6 min 2)	57,2 ± 0,38 µg/kg in TM	35 min
Faulschlamm 2 mit 38 % TM 1)	81,6 ± 0,43 µg/kg in TM	4 min	79,6 ± 0,54 µg/kg in TM	35 min
Klärschlamm trocken	1927 ± 7 µg/kg	4 min	1879 ± 27 µg/kg	35 min
Zulauf belastet	69,9 ± 0,3 µg/l	5 min 2)	nicht bestimmt	-
Ablauf gereinigt	0,38 ± 0,01 µg/l	5 min 2)	nicht bestimmt	-

**Aufwändige Kaltdampftechnik**

Klassisch wird die Hg-Analyse nach einem Aufschluss per Kaltdampftechnik durchgeführt. Selbst für wässrige Abwasserproben



ist ein Aufschlussschritt notwendig, denn Quecksilber ist meist stark an organische Komponenten oder Schwebstoffe gebunden.

Neben dem Zeit- und Arbeitsaufwand besteht ein weiteres Problem darin, dass die Kaltdampftechnik verschiedene Fehlerquellen aufweist, deren Vermeidung einiges an Erfahrung voraussetzt. Der Aufschluss stellt bei festen Proben eine erhebliche Verdünnung dar, wodurch die gemessenen Konzentrationen der Lösung gering sind. Nachdem sich Quecksilber in diesem Messbereich schnell an Behälterwänden oder Schlauchverbindungen anlagert, muss bei Proben und Standards mit geeigneten Stabilisierungen gearbeitet werden. Jede Zugabe solcher Reagenzien erhöht den Blindwert. Damit aber nicht genug:

Bei der Kaltdampftechnik wird Quecksilber in der Regel mit Hilfe einer salzsauren  $\text{SnCl}_2$ -Lösung freigesetzt, deren teils beachtlicher Blindwert nicht konstant ist. Für exakte Messungen ist deshalb eine tägliche Kalibrierung des Kaltdampfsystems Voraussetzung.

Auch chemische Interferenzen sind nicht selten. Die Reduktion der Hg-Verbindungen durch das Reagenz kann z.B. durch verbleibende Organik oder überschüssiges Oxidationsmittel gestört sein. Wird die Kaltdampftechnik angewendet, sollte unbedingt auf eine hervorragende Aufschlussqualität geachtet werden.

**Vereinfachung durch das Direktverfahren**

Es wird dringend eine wirtschaftlichere und weniger fehleranfällige Analysenmethode benötigt. Das neue mercurio SGL bietet sich hierfür an, denn es ist speziell für Betriebslabore mit geringeren Probenzahlen konzipiert. Das von MLS seit bald 15 Jahren eingesetzte Direktverfahren ist durch Vereinfachung im Vergleich zum Kaltdampfverfahren deutlich weniger fehleranfällig.

Die Proben werden in Quarzröhrchen eingewogen und ohne weitere Zugaben

im reinen Sauerstoffstrom verbrannt. Auch für gasförmige Proben ist geeignetes Zubehör vorhanden. Bei Temperaturen bis über 800 °C werden im Gerät alle Hg-Verbindungen katalytisch zerstört, Quecksilber ausgetrieben und auf einer Amalgamfalle angereichert. Dieser automatisierte Prozess, inklusive Aufschluss durch Veraschung, dauert bei den meisten Proben ca. 4...6 min. Die Anreicherung an der Amalgamfalle erlaubt zudem chemische Interferenzen wirksam zu verhindern.

Wie die Bezeichnung bereits andeutet, ist eine Probenvorbereitung nicht notwendig. Alle Fehlermöglichkeiten beim Aufschluss entfallen somit. Feste Proben wie Klärschlamm werden direkt und ohne Verdünnung analysiert. Dies erhöht die Messgenauigkeit und reduziert den Arbeits- sowie Zeitaufwand. Reagenzien mit deren Blindwerten sind nicht notwendig. Deshalb ist eine Kalibration nicht im Tages-, sondern lediglich im Monats- bzw. sogar Jahresintervall notwendig.

Aufgrund der Bauweise kann sich Quecksilber beim mercurio SGL nicht an Kunststoffleitungen ablagern. Alle Bauteile von der Probe bis zur Küvette sind aus Quarz

**Ausbildung + Studium nta Isny****Wir bilden aus zum Techn. Assistenten:**

Biotechnologie (BioTA) • Chemie (CTA)  
Informationstechnik (AIK)  
Pharmazie (PTA) • Physik (PhyTA)

2 Jahre Ausbildung am Berufskolleg. Sie können zugleich die **Fachhochschulreife** erwerben!



Naturwissenschaftlich-Technische Akademie  
Prof. Dr. Grübler gGmbH, Isny  
Staatlich anerkannte Fachhochschule  
und Berufskollegs

**University of Applied Sciences**

**Wir bieten das Studium:**

Chemie • Pharmazeutische Chemie  
Informatik • Physik-Ingenieurwesen

Alle Studiengänge bieten Schwerpunkte!  
Förderung über BAföG oder Stipendien.  
Vorbereitungssemester  
Wohnheime und Mensa

**Informieren Sie sich!**

Seidenstraße 12–35  
88316 Isny im Allgäu  
Telefon 07562 97070  
Telefax 07562 970771  
info@nta-isny.de  
[www.nta-isny.de](http://www.nta-isny.de)

gefertigt und zudem beheizt. Insgesamt ist die Blindwertproblematik im Vergleich zum Kaltdampfverfahren also sehr viel geringer. Des Weiteren verfügt das System über einen automatischen Reinigungszyklus, um eventuelle Verschleppungen bei stark unterschiedlichen Hg-Konzentrationen der Proben wirksam zu unterbinden.

### Zeitersparnis bei typischen Proben

Die Tabelle auf Seite 41 zeigt Beispielwerte verschiedener Proben. Dabei wird die große Zeitersparnis der Direktmethode deutlich, obwohl beim Aufschlussschritt für die Kaltdampfmethode (CV) bereits schnelle Aufschlüsse per Mikrowelle durchgeführt wurden (ETHOS.lab MLS: Abwasser nach DIN EN 15587 / Klärschlamm nach DIN EN 13346). Bei der Kaltdampfmethode wurde das DMA-80L AFS von MLS eingesetzt.

Beim mercurio SGL beinhaltet der in der Tabelle angegebene Zeitbedarf die Analyse, die Verbrennung und eine optimal an die

Probenmenge angepasste Trocknung. Für den Anwender bedeutet dies eine erhebliche Arbeitserleichterung, nachdem der aufwändige Aufschlussschritt und eventuelle Verdünnungen der Aufschlusslösung entfallen.

Die Proben aus der Leutkircher Kläranlage enthalten erfreulicherweise sehr wenig Quecksilber. Es darf allerdings angemerkt werden, dass die gemessenen Werte beim Zulauf und Ablauf sehr niedrig sind, was auf die besondere Wetterlage mit Starkniederschlägen zum Zeitpunkt der Probennahme zurückzuführen ist. Die CSB-Werte des Zulaufs liegen aus dem gleichen Grund ca. auf einem Drittel des üblichen Wertes.

Weitere Proben aus anderer Herkunft und mit deutlich höheren Gehalten sind im unteren Abschnitt der Tabelle zu finden. Ein trockener Klärschlamm wurde mit knapp 2 mg/kg bestimmt. Dies ist mit dem mercurio SGL kein Problem, denn der sehr große Messbereich mit bis zu 6 Dekaden erlaubt

selbst die direkte Messung von Klärschlämmen mit Hg-Gehalten bis über 10 mg/kg.

### Zusammenfassung

Wird eine wirtschaftliche und einfache Lösung für die schnelle Hg-Analytik gesucht, ist das mercurio SGL die richtige Wahl. Das eingesetzte Direktverfahren vereint Aufschluss und Analyse bei besonders guter Wiederholbarkeit.

Das System ist für wässrige Proben, Feststoffe und sogar Gase geeignet. Es ist kein Aufschluss oder ähnliche Probenvorbereitung nötig, denn die Proben können eingewogen werden, wie sie anfallen.

Der Hg-Gehalt kann zum Monitoring von sich chemisch ähnlich verhaltenden Schwermetallen eingesetzt werden. Gegenüber dem klassischen Kaltdampfverfahren ist die Messung weniger fehleranfällig. Bei größerem Probenaufkommen steht mit dem DMA-80 ein Direktanalysator mit automatischem Probengeber zur Verfügung.