

1. Umweltanalytik





1. Umweltanalytik

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">1.1. TOC-Bestimmung im Trinkwasser1.2. TOC-Bestimmung im Abwasser1.3. TOC-Bestimmung im Oberflächenwasser und im Grundwasser1.4. TOC-Bestimmung im Meerwasser1.5. TOC-Bestimmung in Feststoffen mittels Suspensionsmethode | <ul style="list-style-type: none">1.6. TOC-Bestimmung in partikelhaltigen Proben1.7. Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoffs nach Filtration1.8. TOC-Bestimmung in Böden, Schlämmen und Sedimenten mittels Feststoffmodul1.9. Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden |
|--|---|
-

Eine saubere Umwelt ist die Grundlage gesunden Lebens. Ob Wasser, Boden oder Luft – die Reinhaltung der Umwelt zum Schutz aller Lebewesen sollte die oberste Pflicht einer jeden Gesellschaft sein. Um einen bestimmten Umweltstandard zu gewährleisten, existieren allein in Europa zahlreiche Gesetze, Verordnungen und Verwaltungsvorschriften, die die angestrebten Umweltbedingungen abbilden. Die instrumentelle Analytik ist zur Zustandsbeschreibung von Umweltgegebenheiten ein hilfreiches Werkzeug.

Bei der Anzahl an möglichen chemischen Verunreinigungen (Verbindungen) ist die Gruppe der organischen Verbindungen die größte – mit einer geschätzten Anzahl von mehr als 19 Mio. Verbindungen. Unmöglich, jede einzelne davon zu erfassen und zu bewerten.

Der Summenparameter „TOC“ (Total Organic Carbon = gesamter organischer Kohlenstoff) genießt daher in vielen Umweltbereichen einen hohen Stellenwert. Mit der Erfassung des TOC gibt man die Summe aller Kohlenstoffe aus den genannten organischen Verbindungen an. Der TOC gilt somit als Maß für die organische Verunreinigung in seiner Matrix.

Die Relevanz des TOC wird deutlich angesichts der Parameterlisten verschiedenster Verordnungen: Abfallablagerungsverordnung, Technische Anleitung Abfall, Deponieverordnung, Deponieverwertungsverordnung, Versatzverordnung, Trinkwasserverordnung und Abwasserverordnung sind nur einige, die den TOC als wertvollen Parameter nennen.

Der TOC wird somit in den unterschiedlichsten Umweltmatrices analysiert. Von Grundwasser bis zum Meerwasser, von Trinkwasser bis zum Abwasser, vom Boden bis zum Klärschlamm. Die Unterschiedlichkeiten der Umwelt-Applikationen stellen ungleiche Herausforderungen an ihre Analytik. Neben den verschiedenen Konzentrationsbereichen liegen immer wieder andersartige Bedingungen vor, wie zum Beispiel der Salzgehalt oder die Partikelzahl.

Shimadzu hält für die unterschiedlichen Applikationen diverse Lösungen bereit. Die Analysator-Familie TOC-L ist dabei modular aufgebaut. Zwei Analysator-Grundtypen lassen sich mit vielen Optionen, Kits und zahlreichen Zubehören auf die jeweiligen Applikationen ausrichten. Damit wird der TOC-L zu einem der universellsten TOC-Analysatoren.

Weitere Details finden Sie in den einzelnen Applikationsnoten (zum Beispiel TOC-Bestimmung im Trinkwasser, Abwasser oder Suspensionen). Neben der Umweltanalytik gibt es auch Anwendungsschriften und Informationen zu „Pharmazeutische Industrie“, „Chemische Industrie“, „TOC-Spezialapplikationen“, „Rund um den TOC“ und „TOC-Prozessanalytik.“

Application News

No. SCA-130-101

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung im Trinkwasser

Trinkwasser ist eines der wichtigsten Lebensmittel. Jeder Mensch sollte neben einer gesunden Ernährung am Tag mehrere Liter davon zu sich nehmen. Es enthält neben dem Wasser viele Mineralien und Salze die der Körper benötigt. Damit der Mensch keine Schadstoffe zu sich nimmt wird Trinkwasser stetig untersucht. Die zu untersuchenden Parameter und die zugehörigen Grenzwerte sind in der sogenannten Trinkwasserverordnung (TVO) festgeschrieben.



■ Europäische Trinkwasserverordnung

Ihr Zweck ist es die menschliche Gesundheit vor den nachteiligen Einflüssen, die sich aus der Verunreinigung von Wasser ergeben, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist, durch Gewährleistung seiner Genusstauglichkeit und Reinheit nach Maßgabe der folgenden Vorschriften zu schützen.

Trinkwasser wird somit zu dem meist untersuchten Lebensmittel.

In der Trinkwasserverordnung gibt es die Klasse der Indikator-Parameter. Sie sind nicht direkt gesundheitlich relevant,

haben aber eine Indikatorfunktion (indicator = Anzeiger). In dieser Liste ist auch der TOC-Wert (organisch gebundene Kohlenstoffverbindungen) aufgenommen worden, wobei noch kein Grenzwert oder Anforderung gilt, sondern der Hinweis „ohne anormale Veränderung“.

Weiterhin findet sich in dieser Liste die Oxidierbarkeit als Parameter. Sie ist ein Maß für die Summe aller chemisch oxidierbaren organisch gebundenen Inhaltsstoffe im Wasser. Die Oxidierbarkeit ist proportional zur Summe der organisch gebundenen Kohlenstoffverbindungen, die als DOC (gelöster) bzw. TOC (gesamter) organisch gebundener Kohlenstoff bestimmt werden. Dieser Parameter kann daher durch den TOC ersetzt werden. Die Häufigkeit der Bestimmung der Indikator-Parameter ist abhängig von der Menge des in einem Versorgungsgebiet abgegebenen oder produzierten Wassers.



■ TOC Messmethode

Bei der Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen im Trinkwasser ist ersichtlich, dass der Anteil an anorganischen Kohlenstoffverbindungen, also Carbonate und Hydrogencarbonate, viel höher ist als der organische Anteil.

Der organische Anteil liegt teilweise nur bei 1% der gesamten Kohlenstoffverbindungen. Eine TOC-Bestimmung mittels Differenzmethode ($\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$) ergäbe in diesem Fall keinen Sinn, da der errechnete TOC-Wert mit einem zu großen statistischen Fehler behaftet wäre.

Beispiel:

$\text{TC} = 100 \text{ mg/l (RSD} = 2\%) \pm 2 \text{ mg/l}$
(98 – 102 mg/l)

$\text{IC} = 98 \text{ mg/l (RSD} = 2\%) \pm 1,96 \text{ mg/l}$
(96,04 – 99,96mg/l)

Aufgrund der Fehlerfortpflanzung ergibt sich ein gesamter Fehler von $\pm 3,96 \text{ mg/l}$.

$\text{TOC (berechnet)} = 2 \text{ mg/l} \pm 3,96 \text{ mg/l}$
(- 1,96 - 5,96 mg/l)

Der Gesamtfehler ist größer als das TOC-Ergebnis, theoretisch wären negative Ergebnisse möglich.

Die Europäischen Norm EN 1484 (Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)) hält fest, dass die Differenzmethode nur anzuwenden ist, wenn der IC-Anteil (anorganische Kohlenstoffverbindungen) kleiner ist als der organische Anteil (TOC). Für die Trinkwasseranalyse wird daher die NPOC-Methode (Non Purgeable Organic Carbon) verwendet. Das bedeutet, die Trinkwasserprobe wird durch Zugabe von Säure auf einen pH-Wert <2 gebracht. Dadurch werden die Carbonate und HydrogenCarbonate in Kohlendioxid umgewandelt. Das entstandene CO_2 wird dann mit Hilfe eines Trägergases ausgetrieben. Der Anteil der flüchtigen (POC) organischen Kohlenstoffverbindungen sollte im Trinkwasser vernachlässigbar sein. Zurück bleibt eine Lösung, die nicht austreibbare organische Kohlenstoffverbindungen enthält.

Diese werden dann zu CO_2 oxidiert, welches dann mittels NDIR detektiert wird.

■ **TOC-L Serie**

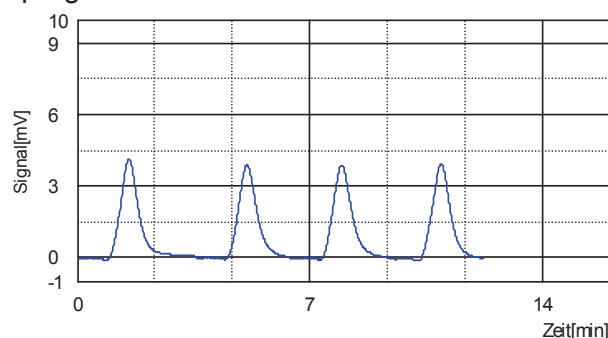
Der Probenvorbereitungsschritt (Ansäuern) und die Probenvorbereitung (Ausgasen) wird vollautomatisch von den TOC-L Analysatoren übernommen. Entweder wird der TIC im Spritzenkörper des ISP-Moduls (Integrated Sample Preparation) ausgegast oder durch das externe Sparge-Kit im Autosampler. Das ISP-Modul besteht aus einem 8-Wege-Ventil und einer Spritze mit Spargegas-Anschluss. Neben der Ansäuerung und Ausspargen in der Spritze ermöglicht dieses System die automatische Verdünnung. Sie erlaubt den weiten Messbereich, verdünnt hoch belastete Proben und kann Verdünnungsreihen aus einer Stammlösung herstellen. Die Möglichkeiten des ISP-Moduls verringern somit den Zeitaufwand des Anwenders.

■ **Beispiel einer Trinkwassermethode:**

NPOC-Methode

Ansäuerung: 1,5%

Sparge-Zeit: 5 Minuten



■ **Empfohlenes Gerät / Ausstattung**

TOC-L_{CPH} mit hoch sensitiven Katalysator
ASI-L (40ml), Externes Sparge-Kit.

TOC-V_{WP} mit ASI-V (40ml)

Application News

No. SCA-130-102

Summenparameter Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung im Abwasser

Als Abwasser bezeichnet man Wasser welches durch Gebrauch verunreinigt wurde. Abwasser ist in seiner Zusammensetzung demnach nichts Gleichartiges sondern ebenso vielfältig wie die Möglichkeit seiner Herkunft.



Nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) ist der Begriff des Abwasser folgendermaßen definiert: „Abwasser ist

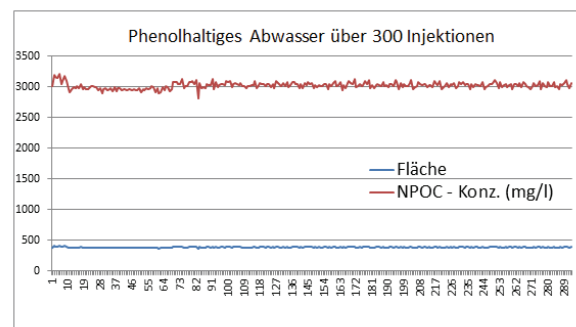
1. das durch häuslichen, gewerblichen, landwirtschaftlichen oder sonstigen Gebrauch in seinen Eigenschaften veränderte Wasser und das bei Trockenwetter damit zusammen abfließende Wasser (Schmutzwasser) sowie
2. das von Niederschlägen aus dem Bereich von bebauten oder befestigten Flächengesammelt abfließende Wasser (Niederschlagswasser).

Als Schmutzwasser gelten auch die aus Anlagen zum Behandeln, Lagern und Ablagern von Abfällen austretenden und gesammelten Flüssigkeiten.“

Diese Vielfaltigkeit von Abwässern ist auch bei der Analytik zu beachten. So kann ein Schmutzwasser geringe Mengen an organischen Verunreinigungen mit geringer Matrix enthalten, als auch ein stark salzhaltiges Produkt mit hohen Mengen an organischen Bestandteilen sein.

■ Beispiel einer Abwassermessung

Im Folgenden wurde ein stark salzhaltiges Abwasser aus der chemischen Industrie analysiert. An organischen Substanzen enthält das Abwasser neben verschiedenen Stoffen in geringeren Mengen, vor allem phenolische Substanzen aus der Produktion in großen Mengen.



	Fläche	NPOC (mg/l)
Mittelwert	381,1	3024
Standardabweichung abs.	6,6	51,8
Standardabweichung in %	1,7	1,7

Zur Analytik wurde ein TOC-L_{CPN} eingesetzt. Um eine hohe Verfügbarkeit bei großem Probenaufkommen zu gewährleisten wurde die automatische Verdünnungsfunktion und zusätzlich das Kit für salzhaltige Proben eingesetzt. Die Verdünnungsfunktion erlaubt eine Verdünnung der Proben bis zu einem Faktor von 1:50 durchzuführen. Beim beschriebenen phenolhaltigen Abwasser wurde die Probe 1:10 verdünnt. Das Kit für salzhaltige Proben verlängert die Standzeit des Katalysators bei hohen Salzfrachten.



Abb. Verbrennungsröhr (des Salzkits)
nach dem Langzeittest

Um die Langzeitstabilität zu testen wurden über 300 Injektionen dieses salzhaltigen Abwassers miteinander verglichen.

Die Grafik zeigt die Stabilität der Messung über 300 Injektionen mit einer Standardabweichung von 1,7%. Der Mittelwert liegt bei 3024 mg/l.

In vielen Fällen enthalten Abwässer Partikel. Werden diese Abwässer nicht filtriert muss darauf geachtet werden, dass die Partikel durch Rühren in der Schwebelage gehalten werden. Um eine Inhomogenität der Partikel durch Sedimentation im Spritzenkörper zu verhindern darf die Mehrfachinjektion aus der Spritze in diesem Fall nicht aktiviert werden.



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPN} mit normal sensitiven Katalysator oder Kit für salzhaltige Proben (B-Type-Scrubber)

ASI-L (40ml) incl. Rühroption (bei partikelhaltigen Abwässern) und Externes Sparge-Kit

■ Nützliche Geräteparameter:

- Die integrierte Verdünnungsfunktion zur automatischen Probenverdünnung nutzen
- bei Anwesenheit von Partikeln: Mehrfachinjektion aus der Spritze deaktivieren.

Application News

No. SCA-130-103

Summenparameter Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung im Oberflächenwasser und Grundwasser

Das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) dient dem Zweck „...durch eine nachhaltige Gewässerbewirtschaftung die Gewässer als Bestandteil des Naturhaushalts, als Lebensgrundlage des Menschen, als Lebensraum für Tiere und Pflanzen sowie als nutzbares Gut zu schützen.“ In diesem Gesetz sind auch die verschiedenen Gewässertypen definiert.



■ Definitionen nach WHG

Demnach ist Grundwasser „...das unterirdische Wasser in der Sättigungszone, das in unmittelbarer Berührung mit dem Boden oder dem Untergrund steht“ und das Oberirdische Gewässer „das ständig oder zeitweilig in Betten fließende oder stehende oder aus Quellen wild abfließende Wasser.“ Zu den Oberflächenwässern zählen die oberirdischen Gewässer, wie Seen, Flüsse und Bäche, sowie die Küstengewässer. Noch nicht versickertes Regenwasser zählt ebenso dazu.

Oberflächenwässer sind oftmals durch Partikel und gelöste Schadstoffe verschmutzt,

so dass sie erst nach einer Aufbereitung als Trinkwasser genutzt werden kann. (1)

Schon per Definition können diese Wässer durch regionale Gegebenheiten sehr verschieden sein. Sie können hohe Gehalte an TOC-Konzentrationen aufweisen, verursacht durch Naturstoffe oder gelöste Schadstoffe aus der Umgebung.

Oberflächenwasser	Typische TOC-Konzentrationen in mg/l
Sauberes Quellwasser	1 - 2
Schwach belastete Flüsse und Seen	2 – 5
Nährstoffreiche, stehende Seen	5 - 10
verschmutzte Wässer	50 - >100
Sauberes Grundwasser (Brunnenwasser)	1 -2

Typische TOC-Konzentrationen (1)

Je nach Region können auch hohe TIC Konzentrationen (>100mg/l) sowohl im Oberflächenwasser als auch im Grundwasser auftreten. Bei TOC Konzentrationen von weit unter 10 mg/l ist darauf zu achten, dass der anorganische Kohlenstoff ausgetrieben wird.

■ TOC-L

Um die Probe entsprechend vorzubereiten, säuert das ISP-Modul des TOC-L die Probe automatisch an und strippt das aus dem TIC stammende CO₂ eigenständig aus.

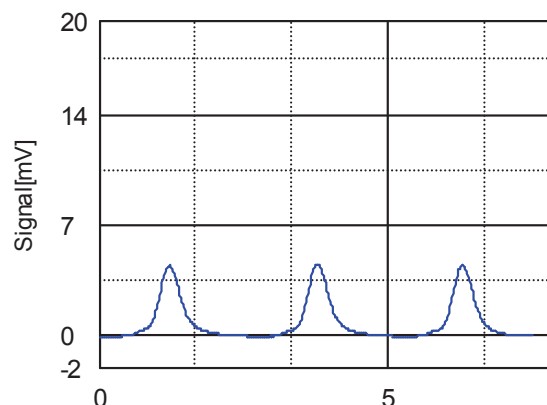
Die hervorragende Partikelgängigkeit der Analysatoren ermöglicht die Analyse von partikelhaltigen Oberflächenwässern.

Mit der automatischen Verdünnungsfunktion können Mehrpunktkalibrationen aus einem Standard erstellt werden.

Bei der Untersuchung von unbekannten Oberflächenwässern oder Grundwässern kann es passieren, dass eine der Probe den Kalibrierbereich überschreitet. Die TOC Control L Software bietet für diesen Fall die Möglichkeit die Probe automatisch zu verdünnen um Sie in den kalibrierten Bereich zu bringen.

Analyse: NPOC
 Einheit: mg/L Erwarteter Konz. Bereich: 100,0
 Inj. Volumen: 50 [µl]
 Anz. d. Inj.: 2- 3- [1 - 20]
 Std. Abw. Max: 0,1000 [0 - 9999]
 VK Max: 2,00 [0 - 100 %]
 Anz. d. Waschungen: 2-
 Autom. Verd.: 1-
 Ausblasgasfluss: 80- [50 - 200 ml]
 Ausgaszeit: 01:30- [0 - 20 min]
 Säurezugabe: 1,5- [0,0 - 20,0%]
☒ Mehrfach Inj. ☐ Einbeziehung d. Geräteblindwertes ☒ Auto. Kor. der Verd. / Inj. Vol.
 Geben Sie die Injektionsparameter ein
 < Zurück Weiter > Abbrechen

■ Beispielmessung: Flusswasser



NPOC-Methode

Ansäuerung: 1,5%

Sparge-Zeit: 5 Minuten

TOC-Konzentration: 3,4 mg/l

RSD (3 Injektionen): 1,4%



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

- TOC-L_{CPH}
- ASI-L (40ml) incl. Rühroption
- Externes Sparge-Kit

(1) Quelle: Wikipedia

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung im Meerwasser

No. SCA-130-104

TOC (total organic carbon) ist ein wichtiger Indikator für den Grad organischer Kontamination. Die TOC-Bestimmung wird extensiv genutzt, um Umwelt- und Meerwasserverschmutzungen zu erfassen und zu erforschen. In den letzten Jahren findet auch die Messung der für die Eutrophierung verantwortlichen Stickstoffverbindungen (Gesamtstickstoff = Total Nitrogen) verstärkte Aufmerksamkeit.



■ Meerwasser als Probe

Meerwasser hat einen durchschnittlichen Salzgehalt von 3,5 % Massenanteil. Der Gesamtsalzgehalt schwankt je nach Meer. Die Ostsee hat einen Salzgehalt von 0,2 bis 2 %. Einige Binnenseen ohne Abfluss haben weit höhere Salzanteile im Wasser; das Tote Meer ist für seinen Salzgehalt von 28 % bekannt. Der Hauptanteil der Anionen ist das Chloridion, gefolgt vom Sulfation. Bei den Kationen überwiegt das Natriumion, weshalb die Hauptmenge der auskristallisierten Meeressalze aus Natriumchlorid (Kochsalz) besteht. Magnesium-, Calcium- und Kaliumionen sind mit geringeren Anteilen vertreten.

■ Hohe Salzfrachten ein Problem?

Bei der thermisch-katalytischen Verbrennung der Messprobe erfolgt eine Kristallisation der gelösten Salze. Je nach Höhe der Salzfracht kann dies den Katalysator belasten oder das System verstopfen.

Eine Wartungsmaßnahme (zum Beispiel Austausch des Katalysators) wäre erforderlich, um das Gerät wieder einsatzbereit zu machen. Natürlich ist es wünschenswert, die Abstände zwischen den Wartungen so groß wie möglich zu gestalten.

■ TOC-L Serie

Die TOC-L Serie bietet verschiedene Möglichkeiten, um den Wartungsbedarf für hoch belastete Proben gering zu halten.

Die Analysatoren arbeiten mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C. Die Temperatur liegt damit unterhalb des Schmelzpunkts von Natriumchlorid. Damit wird verhindert, dass eine Schmelze die aktiven Zentren des Katalysators deaktiviert. Der Einsatz des Platinkatalysators sichert die vollständige Umsetzung der organischen Kohlenstoffverbindung zu CO₂.

Der hochsensible NDIR-Detektor erlaubt kleine Injektionsvolumen (typischerweise 20-50 µl), die den absoluten Probeneintrag auf den Katalysator gering halten.

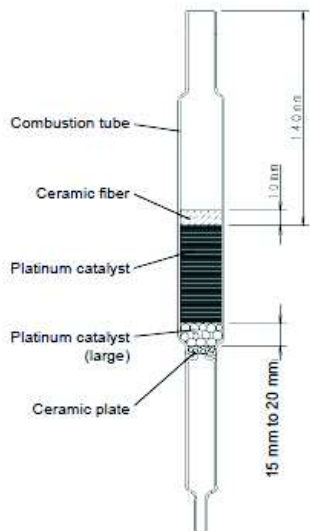


■ Kit für salzhaltige Proben

Desweiteren verfügt die TOC-L Serie über ein Kit für salzhaltige Proben, das die Verfügbarkeit um einiges erhöht.

In einer Meerwasserapplikation konnten mit Hilfe dieses Kits 2500 Injektionen ohne Wartung durchgeführt werden (bei einem Injektionsvolumen von 40µl)

Es besteht aus einem Verbrennungsrohr spezieller Geometrie und einer einzigartigen Spezialkatalysatormischung.



Die Probenansäuerung erfolgt in diesem Fall mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird genutzt, um die Matrix der Probe zu verändern. Während NaCl einen Schmelzpunkt von 801°C hat, liegt der Schmelzpunkt von NaSO₄ höher (888°C). Auch die Kaliumsalze der Schwefelsäure haben einen bedeutend höheren Schmelzpunkt als die der Salzsäure. Dieser Effekt wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Verbrennungsrohres aus.

Substanz	Schmelzpunkt
NaCl	801 °C
KCl	773 °C
Na ₂ SO ₄	888 °C
MgCl ₂	708 °C
CaCl ₂	782 °C
K ₂ SO ₄	1.069 °C

Tab. Schmelzpunkte verschiedener Salze

■ Simultane TN-Bestimmung mit TNM-L

Aufgrund des gleichartigen Oxidationsverfahrens kann die Bestimmung des TN_b simultan mit der TOC-Messung erfolgen. Dazu wird die TNM-L Option auf das TOC-L Hauptgerät installiert.

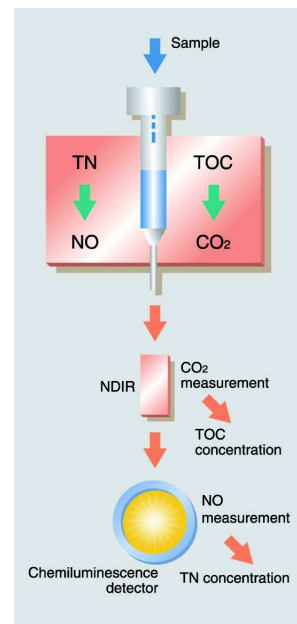


Abb. Simultane TOC/TN-Bestimmung

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPN}

ASI-L (40ml), Externes Sparge-Kit.

Kit für salzhaltige Proben

TNM-L

Application News

No. SCA-130-105

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-Bestimmung in Feststoffen - mittels Suspensionsmethode

Für die Klassifizierung von Böden, Schlämmen und Sedimenten kommt dem TOC-Gehalt im Feststoff (TOC = total organic carbon) eine besondere Rolle zu. Die Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV) nennt den TOC im Feststoff als einen der Schlüsselparameter, um Abfälle im Rahmen der Annahmekontrolle an Deponien zu charakterisieren. Diese bedeutsame Kontrolle erfordert ein schnelles und einfaches Verfahren zur Bestimmung des TOC und gleichzeitig eine robuste, statistisch sichere Methode aufgrund der teilweise inhomogenen Zusammensetzung der Böden.



Bislang wird in den bestehenden Regelwerken eine Methode beschrieben, in der eine eingewogene Feststoffprobe im Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt wird. Das entstehende CO_2 wird anschließend detektiert und anhand einer Kalibrierkurve ausgewertet. In dieser Methode wirkt sich die Inhomogenität der Böden direkt auf die Streuung der Messmethode aus - eine einmal eingewogene Probe lässt sich eben nur einmal verbrennen.

■ Suspensionsmethode

Schon vor einigen Jahren entwickelte Shimadzu mit den zuständigen Behörden und dem Bochumer Umweltlabor Albo-tec die sogenannte Suspensionsmethode. Bei diesem Verfahren wird die Feststoffprobe auf besondere Weise aufgearbeitet, so dass sie später wie eine flüssige, partikelhaltige Probe behandelt werden kann. Bereits in mehreren Ringversuchen erfolgreich angewendet, ist diese Methode seit Juni 2009 nun auch in im Entwurf der DIN EN 15936 beschrieben. Sie ist als Ersatz für die DIN EN 13137 vorgesehen. Die neue Norm beschreibt sowohl das bewährte Verfahren der Feststoffverbrennung, als auch die neuartige Suspensionsmethode (im Anhang).

■ Ablauf der Analyse



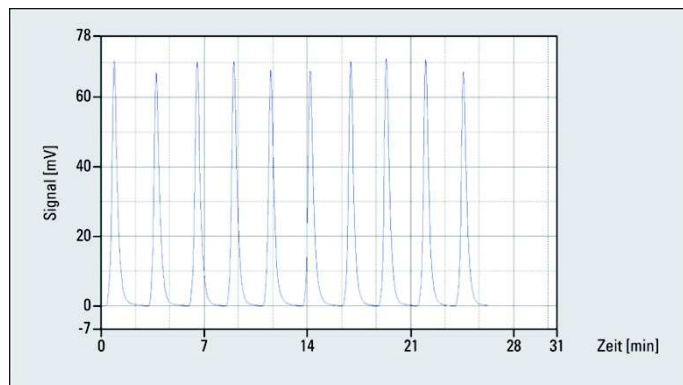
Etwa 200 mg der getrockneten und gemahlten Probe werden in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Anschließend wird die Probe mit einer verdünnten Salzsäure vermengt. Zum einen werden hierdurch die vorhandenen Carbonate zerstört, zum anderen dient sie als Grundlage der Suspension.

Mit einem Dispergiergerät wird die Suspension nun für einige Minuten bei einer Geschwindigkeit von 17.000 – 18.000 U/min homogenisiert. Die Auswahl des richtigen Feinwerkzeugs ist dabei bedeutend. Anschließend wird die Suspension direkt in die Autosampler-Gläschen gegeben. Entscheidend für die anschließende Messung ist hier der Einsatz eines Magnetrührers im Autosampler, der die Homogenität der Suspension auch während der Probenahme garantiert. Denn die kleinen Partikel dürfen nicht sedimentieren, sondern sollen gleichmäßig verteilt bleiben. Die Suspension kann nun mehrfach injiziert und analysiert werden.



Nicht nur dass nun Feststoffproben automatisiert per Autosampler gemessen werden können, sie lassen sich auch neben flüssigen Proben in einer Probentabelle und in einem Probenteller nebeneinander untersuchen. Neben der Schnelligkeit besticht das Verfahren außerdem durch seine Robustheit. Durch die Möglichkeit der Mehrfach-Injektion, können Abweichungen durch Einwaage und Messung unterschieden werden.

■ Beispiel einer Feststoffmessung



NPOC-Methode (Ansäuerung erfolgt durch die Zugabe des Dispergiermittels)

Sparge-Zeit: 5 Minuten

Injektionsvolumen: 90µl

Mehrfachinjektion aus der Spritze deaktivieren.

■ Statistik

Peak-Nr.	Flächenwert	TOC-Konzentration der Suspension in mg/l	TOC-Konzentration der Probe in %
1	183,7	24,71	2,47
2	180,9	24,23	2,42
3	189,0	25,61	2,56
4	183,8	24,72	2,47
5	179,9	24,06	2,41
6	179,9	24,06	2,41
7	178,9	23,89	2,39
8	186,9	25,25	2,53
9	181,6	24,35	2,44
10	177,6	23,67	2,37
MW	182,2	24,5	2,45
Std.abw.	3,43	0,62	0,06
Std.abw. in %	1,88	2,52	2,49

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPN}

ASI-L (40ml) incl. Rühroption und Externes Sparge-Kit.

Application News

No. SCA-130-106

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in partikelhaltigen Proben - Cellulose-Test nach EN 1484

Verschiedene Abwässer beinhalten, je nach Herkunft, teilweise erhebliche Anteile an unlöslichen Feststoffen. Dabei handelt es sich um deutlich sichtbare Bestandteile, die zum Teil sehr schnell sedimentieren. Das betrifft vor allem schwere Partikel, etwa Sandkörner. Schwebstoffe wie Fasern oder Flocken neigen naturgemäß weniger zur Sedimentation. Sie bewirken jedoch ebenfalls eine gewisse Inhomogenität der Probenmatrix.



Eine Variante der TOC-Bestimmung besteht lediglich in der Erfassung der gelösten Kohlenstoffverbindungen (DOC, bzw. **D**issolved **O**rganic **C**arbon). Hierzu wird die Abwasserprobe definitionsgemäß durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porengröße filtriert und anschließend gemessen. Im Gegensatz zum DOC müssen TOC-Bestimmungen den gesamten organischen Kohlenstoff in einer Probe erfassen, also auch die unlöslichen Bestandteile.

Nach DIN EN 1484 muss die Tauglichkeit eines TOC-Messplatzes zur Analyse von feststoffhaltigen Abwasserproben geprüft werden. Das geschieht mit dem so genannten Cellulosetest (Anhang C der o.a. Norm).

■Cellulosetest nach DIN EN 1484

Der Cellulosetest basiert auf einer wässrigen Cellulose-Suspension mit einem Kohlenstoffgehalt von 100 mgC/l. Das entspricht 225 mg Cellulose. Die Partikelgröße liegt in einem Bereich von 20 µm bis 100 µm. Die Homogenisierung darf nur mittels Rühren vorgenommen werden. Alternative Verfahren wie zum Beispiel Ultraschall könnten die Partikel durch Bruch verkleinern und somit das Ergebnis verfälschen.

Besonders die größeren Partikel neigen zu einer raschen Sedimentation. Deshalb ist die Rührintensität wichtig. Sehr langsames Rühren lässt die Partikel verstärkt sedimentieren. Extrem hohe Rührgeschwindigkeiten führen auf Grund der Zentrifugalkraft ebenfalls zu inhomogenen Verteilungen. Hier liefert die DIN 38402 Teil 30 eine gute Orientierung. Diese Norm beschäftigt sich mit der Homogenisierung von Proben. Eine Flüssigkeit sollte demnach so gerührt werden, dass der Rührkegel 10 % von der Füllhöhe beträgt.

Bei drei aufeinander folgenden Injektionen muss der Mittelwert im Bereich von 90 mgC/l bis 110 mgC/l liegen (bzw. Wiederfindungsrate 90 - 110 %). Die relative Standardabweichung (RSD) darf maximal 10 % betragen.

■ Partikelgängigkeit der TOC-L Serie

Dieser Test wurde exemplarisch mit einem TOC-L-Gerät (TOCL-CPH inklusive Autosampler ASI-L mit integrierter Rühroption) durchgeführt.



■ System Konfiguration

- TOC-L CPX
- ASI-L (40ml empfohlen) mit Partikelnadel
- Rühreroption
- Offline-Port kann auch verwendet werden

Zuerst wurde der TOC-L CPH mit Hilfe der automatischen Verdünnungsfunktion im Bereich von 10-100mg/L kalibriert

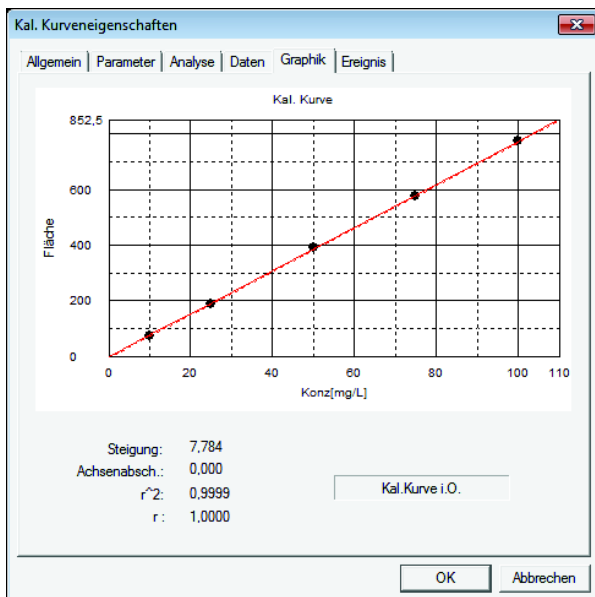


Abb.1 Kalibrierkurve 10-100mg/L

■ Einstellungen

- Injektionsvolumen 90µl
- TC-Messung für Partikeltest
- NPOC-Messung im Autosampler
- Rührer im ASI-L mittlere Rührgeschwindigkeit
- Keine Multi-Injektion

Verwendeter Cellulose-Standard

Cellulosepulver MN 100

Faserlänge: 20-100µm

Hersteller: Machery-Nagel

■ Ergebnisse

Die Cellulose-Suspension wurde mit den oben genannten Einstellungen fünfmal injiziert.

NPOC= 98,4 ± 2,2 mg/L (RSD=2,27%)

Dies entspricht einer Wiederfindung von 98,4%

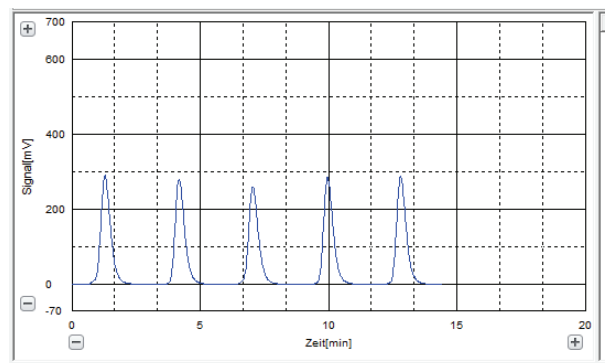


Abb.2 Peakgraphiken der Cellulose-Suspension

Die Werte liegen eindeutig innerhalb der nach DIN vorgegebenen Spezifikationen.

Application News

No. SCA-130-107

Summenparameter – Total Organic Carbon

Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoffs nach Filtration (Glasfasersuspension)

Ein limnologisches Untersuchungslabor beschäftigte sich mit dem Problem, den partikular gebundenen TOC-Gehalt der Probe unabhängig vom DOC-Gehalt (geloster organisch gebundener Kohlenstoff) zu bestimmen. Die Wasserprobe wurde hierfür mit Filtern verschiedener Porengrößen filtriert. Daher blieben die Partikel unterschiedlicher Größe auf dem Filter hängen. Nun stellte sich die Frage, wie der partikuläre TOC am besten gemessen werden kann.



Abb. Verwendete Glasfaserfilter

Eine Möglichkeit wäre den Filter zu zerkleinern, in Wasser zu dispergieren und die so erhaltene Suspension mit dem TOC-Gerat direkt zu vermessen. Dazu müssen TOC-freie Glasfaserfilter verwendet werden. Diese nicht-alltägliche Fragestellung verlangt nach einem Praxistest. Aufgrund des Schmelzbereichs der Glasfaser (um 550 °C) musste sichergestellt werden, dass die Glasfaseranteile den Katalysator (680 °C) nicht verstopfen oder inaktiv werden lassen und dadurch die Oxidationskraft schwindet.

■ Der Praxistest

Für den Praxistest wurde ein TOC-Analysator mit Autosampler benutzt. Nach Kalibrierung des TOC wurde die Testlösung 10-fach vermessen. Die Testlösung bestand aus einer salzsauren Glasfaser-Suspension (fünf Glasfaserfilter dispergiert in 500 ml), die während der Messung ständig gerührt wurde. Zur Überprüfung des Katalysators wurde nach jeder 10. Messung eine Standardtestlösung mit TOC von 50 mg/l injiziert. Nach 100 Injektionen und einer Sichtprüfung des Katalysatorrohres und des Katalysators wurde der Takt etwas erhöht. Erst nach jeweils 20 Injektionen der Glasfaser-Suspension wurde die Funktion des Katalysators durch die Standardtestlösung überprüft.



Nach insgesamt 450 Injektionen war weder eine sichtbare Veränderung des Katalysators zu erkennen, noch hatten sich die Oxidationseigenschaften in irgendeiner Weise verändert beziehungsweise verschlechtert. Auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zeigten nach 450 Injektionen keinerlei Veränderungen.

■ Statistik

Als Beispiel zeigt die untere Abbildung die letzten 20 Injektionen des Praxistests. Die relative Standardabweichung lag hier bei 1,8%.
Die Standardlösung nach der letzten Injektionsreihe der Glasfaser-Suspension ergab eine Wiederfindung des TOC von 97,6%.

Der TOC Praxis-Test macht deutlich, dass die Oxidationskraft des Katalysators, selbst nach einigen hundert Injektionen einer Glasfaser-Suspension, nicht nachlässt. Die aktiven Zentren des Katalysators werden weder beeinträchtigt, noch verkleben sie.

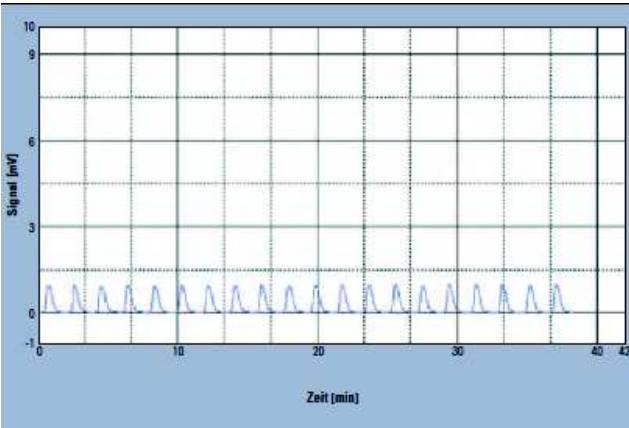


Abb. Die letzten 20 Injektionen

Injektion	Konz. in mg/l
1	0,7430
2	0,6947
3	0,6819
4	0,6850
5	0,6959
6	0,6930
7	0,6966
8	0,6831
9	0,6901
10	0,6997
11	0,6943
12	0,6890
13	0,6896
14	0,6871
15	0,6945
16	0,6934
17	0,6982
18	0,6936
19	0,6951
20	0,6924
Mittelwert	0,6945
abs. Std.-Abw.	0,0124
relative Std. Abweichung in %	1,78

Tab. Peakflächen und Statistik
der letzten 20 Injektionen

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPN}
ASI-L (40ml) incl. Rühroption und Externes
Spurge-Kit.

Application News

No. SCA-130-108

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung in Böden, Schlämmen und Sedimenten mittels Feststoffmodul

Um Böden, Schlämme oder Sedimente zu charakterisieren, wird oftmals der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) herangezogen. Neben den natürlich vorhandenen organischen Bestandteilen in diesen Feststoffen kommen oft unerwünschte organische Verunreinigungen durch Mensch und Industrie hinzu. Diese organischen Verbindungen stellen oftmals eine Gefahr dar. Gerade die Feststoffe, die abgelagert oder verwertet werden sollen, müssen hinsichtlich ihres TOC Gehaltes überprüft werden. Die organischen Verunreinigungen können beispielsweise ausgewaschen werden und das Grundwasser verunreinigen. Zudem können durch biologische Aktivitäten im Boden gefährliche Gase wie Methan entstehen und die Sicherheit von Deponien beeinträchtigen. Bei der Entstehung solcher Gase bzw. biologischen Abbau von organischem Material in Böden entstehen zwangsläufig Hohlräume die die Stabilität der Materialien verringern und sie somit für bestimmte Bereiche, wie beispielsweise für den Straßenbau, unbrauchbar machen.



Daher werden für den Wiedereinbau von Böden oder für die Ablagerung auf Deponien verschiedene TOC-Grenzwerte festgesetzt.

■ TOC – Bestimmung

Um den TOC in Böden oder anderen Feststoffen, wie Sedimenten, Schlacken oder Schlämmen zu untersuchen, wird ein Feststoffmodul eingesetzt. Das Modul ermöglicht die TOC-Bestimmung des Feststoffes mittels Differenzmethode und NPOC-Methode.



Dabei wird eine Teilmenge des getrockneten Feststoffes in ein Keramikschißchen eingewogen und im Sauerstoffstrom bei 900°C verbrannt. Um die vollständige Umsetzung zu gewährleisten werden die entstehenden Gase zur katalytischen Nachverbrennung über einen Mischkatalysator (Kobalt / Platin) geleitet.

Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs erfolgt in einem separaten Ofen des Moduls. Die Probe wird dazu im System mit einer Phosphorsäure versetzt. Das entstehende CO₂ wird bei 200°C ausgetrieben und gemessen.

Das Feststoffmodul SSM-5000A verfügt über keinen eigenen Detektor, sondern wird mit dem NDIR-Detektor des Hauptgerätes (TOC-V oder TOC-L) gekoppelt. Der Detektor ist mit zwei gekoppelten Messzelle ausgestattet, so dass die Messungen von Feststoff und Flüssigkeiten ohne zusätzlichen Umbau nacheinander erfolgen können.

Das Modul ist in der TOC-Control Software vollständig integriert. Der TOC Gehalt wird durch die Software automatisch berechnet.

■ NPOC-Bestimmung

Für die NPOC-Methode wird die Probe angesäuert, damit das CO_2 aus den Carbonaten und Hydrogencarbonaten entweicht. Von dieser vorbereiteten Probe wird dann der TC (somit NPOC) bestimmt.

■ Zuschlagstoffe

Große Mengen an Erdalkalie-Verbindungen, wie Barium- oder Calciumcarbonat können nur schwer umgesetzt werden. Bariumcarbonat braucht beispielsweise Temperaturen bis zu 1200°C um thermisch zersetzt zu werden.

Solchen Proben werden kleine Mengen von Zuschlagstoffen wie Vanadium(V)oxid oder Wolframoxid zugesetzt. Sie wirken katalytisch und verhelfen zu einer vollständigen Umsetzung.

■ Kalibrierung

Die Kalibrierung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Meistens erfolgt die Kalibrierung im Feststoffmodul über verschiedene Einwaagen eines Feststoffes, dessen Kohlenstoffgehalt bekannt ist, wie beispielsweise Glucose.

Glucose enthält 40% Kohlenstoff. Durch die verschiedenen Einwaagen wird auf der X-Achse der Kalibrierung die absolute Menge an Kohlenstoff aufgetragen (in μg absolut).

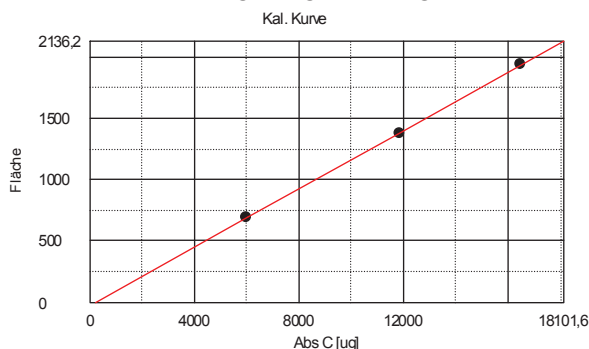


Abb.: TOC-Kalibrierung des SSM-5000A mittels Glucose

Die Kalibrierung des IC erfolgt in gleicher Weise, beispielsweise mit Natriumhydrogencarbonat

■ Nachweisgrenze

Die Detektionsgrenze liegt dieses Verfahrens liegt bei einer Menge von $0,1\text{mgC}$. Bei einer Einwaage von 1g Boden ergibt sich eine theoretische Nachweisgrenzen von $0,01\text{ Gew.-% TOC}$.

■ Beispiel einer Feststoffmessung

Probenart: verunreinigter Boden

Einwaage: 1. Peak: 110 mg
2. Peak: 190 mg

Ergebnis: 1.) $4,04\text{ \% TC}$
2.) $4,08\text{ \% TC}$

Mittelwert: **$4,06\text{ \% TC}$**

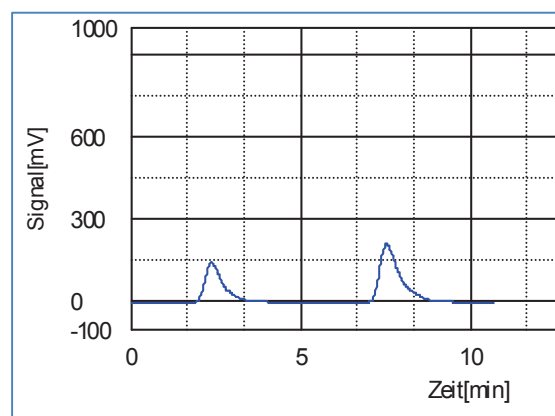


Abb.: Peakgraphiken verschiedener Einwaagen

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CXX}

TOC-V_{WX}

SSM-5000A

Application News

No. SCA-130-109

Summenparameter – Total Organic Carbon

Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden

Fruchtbare Böden enthalten eine Vielzahl an Mikroorganismen. Sie sind verantwortlich für den Abbau organischer Substanzen und sichern den Nährstoffkreislauf. Um Böden hinsichtlich ihrer Abbaufähigkeit und ihrer Fruchtbarkeit beurteilen zu können, wird ihre mikrobielle Biomasse ermittelt. Dabei handelt es sich um den organischen Kohlenstoffanteil der in den Kleinstlebewesen gebunden ist.



Das Fumigations-Extraktions-Verfahren ist eine gängige Methode zur Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden. Sie wird darin als Differenz der extrahierbaren organischen Kohlenstoffverbindungen vor und nach dem Abtöten der Mikroorganismen beschrieben.

Bei dem Fumigations-Extraktionsverfahren wird eine Teilprobe des Bodens in einer geeigneten Apparatur (z.B. Exsikkator) über einen längeren Zeitraum von mindestens 24 Stunden mit Chloroform begast. Das zerstört die Zellwände und tötet die Mikroorganismen ab. Nach dem Begasen wird das an dem Boden anhaftende Chloroform entfernt.

■ DOC – Bestimmung

Jeweils eine Teilmenge der begasten und einer nichtbegasten Bodenprobe wird anschließend mit einer 0,5 M (mol/l) Kaliumsulfatlösung versetzt und geschüttelt. Nach der Filtration der Eluate wird der DOC (Dissolved Organic Carbon = gelöster organischer Kohlenstoff) der Extrakte bestimmt. Da erfahrungsgemäß nicht alle Zellen zerstört und extrahiert werden, arbeitet man zusätzlich mit einem empirisch ermittelten Korrekturfaktor. (Fumigations-Extraktions-Methode nach EN ISO 14240-2:2011)

■ Kit für salzhaltige Proben

Für diese Messung wurde das Kit für salzhaltige Proben eingesetzt. Denn allein die Extraktionslösung hat einen Salzgehalt von etwa 87 g/l.



Ein Langzeittest soll zeigen, dass eine Applikation, wie die Analyse von Bodenextrakten einer 0,5 M Kaliumsulfat-Lösung problemlos mit dem Kit für salzhaltige Proben durchgeführt werden kann. Dazu wurde eine 0,5 M K₂SO₄-Lösung (entspricht 87 g/l) 600 mal auf das Kit für salzhaltige Proben injiziert.

■ Methodenparameter

NPOC-Vorbereitung: automatisch

Säurezugabe: 2%

Ausgasen: 6 Minuten

Injektionsvolumen: 50 µl

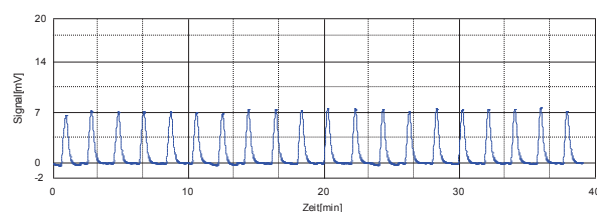
Kalibrierung: 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

■ Ergebnis

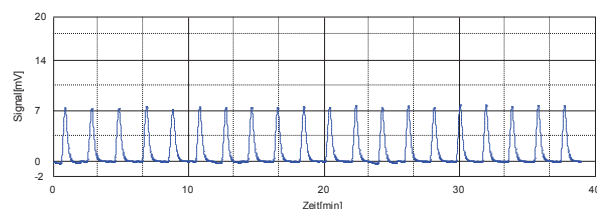
	Fläche	NPOC-Konzentration [mg/l]
Mittelwert	17,01	6,66
Standard-abweichung	0,392	0,153
Standard-abweichung in %	2,3	2,3

Die Flächen und die Form der Peaks haben sich nach 600 Injektionen nicht verändert.

Hier im Vergleich die Peaksgrafik der Injektion 1-20



und die Peakgrafik der Injektionen 581-600



■ Fazit

Selbst nach 600 Injektionen sehen die Peaks genauso aus wie am Anfang der Injektionsreihe. Die Ergebnisse bleiben über den gesamten Zeitraum stabil. Man sieht: Der TOC-L in Kombination mit dem Kit für salzhaltige Proben eignet sich hervorragend für TOC-Bestimmung von salzhaltigen Proben, wie die Bodenextrakte aus einer 0,5 M Kaliumsulfatlösung.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CXX}

Kit für salzhaltige Proben

