

3. Chemische Industrie





3. Chemische Industrie

- 3.1. TOC-Bestimmung in Salzsäure
- 3.2. TOC-Bestimmung in Salpetersäure
- 3.3. TOC-Bestimmung in Schwefelsäure
- 3.4. TOC-Bestimmung in Solen
- 3.5. TOC-Bestimmung in Natronlauge
- 3.6. TOC-Bestimmung in Soda-Lösung
- 3.7. TOC-Bestimmung in Ammoniak-Lösung oder Ammoniumsalz-Lösungen
- 3.8. TOC-Bestimmung in Natriumnitrat und Natriumnitrit
- 3.9. TOC-Bestimmung in Phosphorsäure (TOC-V WP)
- 3.10. TOC-Bestimmung in verdünnter Flusssäure

Der meist verwendete Stoff in der chemischen Industrie ist das Wasser – nicht nur als Lösemittel im Prozess, sondern auch als Energieträger im Kühl- oder Wärmekreislauf. Da Unmengen an Wasser benötigt werden, hat sich die chemische Industrie oftmals in der Nähe von großen Fließgewässern angesiedelt. Das als Prozesswasser oder als Kühlwasser benutzte Wasser wird gereinigt und anschließend dem Fließgewässer zurückgeführt. Diese Wässer bedürfen zum Schutz der Umwelt einer besonderen Kontrolle. Da der TOC unspezifisch alle organischen Verbindungen erfasst, hat er sich auch hier als unschätzbare Parameter etabliert.

Große Industrieparks verfügen über eigene Kläranlagen, die die Abwässer der verschiedenen chemischen Fabriken reinigen. Um die Abwassergebühren gerecht auf die beteiligten Betriebe zu verteilen, wird meist die TOC-Fracht der einzelnen Abwässer als Bemessungsgrundlage gewählt. Wer der Kläranlage viel TOC liefert, muss höhere Abwassergebühren entrichten.

In der chemischen Industrie hat die Wareneingangskontrolle einen hohen Stellenwert. Die Verunreinigungen der Edukte sind oft auch die Verunreinigungen der Produkte. Neben der gezielten Analyse von bekannten Verbindungen helfen Summenparameter dabei, die Einsatzchemikalien hinsichtlich ihrer Verunreinigungen zu beurteilen. Der TOC spielt hierbei eine besondere Rolle: Er beschreibt die Verunreinigung durch organische Verbindungen und gibt das Gesamtmaß des organischen Kohlenstoffs an. Der TOC kann daher nur zur Beurteilung von anorganischen Chemikalien eingesetzt werden.

Die große Herausforderung bei einer TOC-Analyse in chemischen Erzeugnissen ist es, Schutzmechanismen zu entwickeln,

um die Geräte und ihre Komponenten zu schonen sowie Schäden abzuwenden, beispielsweise durch Säuredämpfe oder hohe Salzfrachten. Hier bietet die TOC-L Serie von Shimadzu mehrere Gaswäscher und Optionen an, die eine gefahrlose Analytik ermöglichen.

Eine weitere Herausforderung ist es, eine stabile und reproduzierbare Oxidation zu erzielen, so dass keine schwankenden oder stark auslaufenden Peaks (Tailing) gemessen werden. Darüber hinaus sollen die Messwerte über einen längeren Messzeitraum stabil bleiben.

Um diesen großen analytischen Aufgabenbereich der chemischen Industrie abzudecken, benötigt man flexible Systeme, die sich durch verschiedene Optionen, Kits und Module für die jeweilige Aufgabe ausstatten lassen. Shimadzu bietet TOC-Systeme für solche analytischen Fragestellungen an. Durch ihren modularen Aufbau können die Geräte der TOC-L Serie für jede Messaufgabe gerüstet werden.

Die einzelnen Applikationsschriften (zum Beispiel TOC-Bestimmung in Salzsäure, Solen oder Natronlauge), beinhalten weitere Informationen. Neben den Anwendungen in der chemischen Industrie gibt es auch Applikationsschriften zu „Pharmazeutische Industrie“, „Umweltanalytik“, „TOC-Spezialapplikationen“, „Rund um den TOC“ und „TOC-Prozessanalytik.“

Die Wasser-Applikationen sind z.B. im Applikationsfeld „Umweltanalytik“ oder „TOC-Prozessanalytik“ zu finden.

Application News

No. SCA-130-301

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Salzsäure

Zu einer der großen Gruppen der häufig eingesetzten anorganischen Chemikalien in der chemischen Industrie gehören die Säuren, insbesondere konzentrierte Salzsäure. Die Bestimmung des TOC in konzentrierter Salzsäure stellt eine enorme Anforderung an die eingesetzten Analysatoren dar.



TOC-L CPH mit OCT-L

■ Saure Herausforderung

Die große Herausforderung hierbei ist es, Schutzmechanismen zu entwickeln, um die Geräte und ihre Komponenten zu schonen sowie Schaden durch die Säuredämpfe abzuwenden. Hier bietet die TOC-L Serie mehrere Gaswäscher, die auf unterschiedlichste Weise entstehendes Chlorgas in der Flusslinie des Systems bindet und somit eliminiert.

Eine weitere Herausforderung ist es, eine stabile und reproduzierbare Oxidation zu erzielen, so dass keine schwankenden oder stark auslaufenden Peaks (Tailing) gemessen werden. Darüber hinaus sollen die Messwerte über einen größeren Messzeitraum stabil bleiben.

Normalerweise kann man die zu untersuchende Substanz in hohem Maße verdünnen, um die Matrixprobleme zu eliminieren, doch manchmal ist es notwendig, geringe Nachweisgrenzen (bezogen auf eine 37 %ige Salzsäure) von 1 mg/l zu erreichen.

■ TOC Messmethode

Die 37%ige Salzsäure wird manuell 1:2 mit Wasser verdünnt, so dass eine 18,5%ige Salzsäure entsteht.

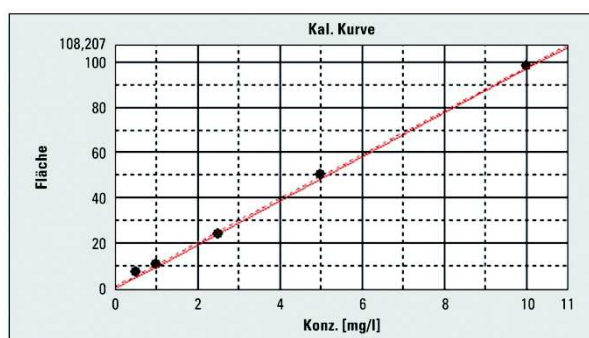


Abb.2 Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

Die Kalibrierung erfolgt im Bereich von 0,5 – 10mg/L. Die automatische Verdünnungsfunktion des Analysengeräts erstellt diese Kalibrierung automatisch aus einer einzigen Stammlösung. Die Injektionsmenge entspricht 150 µl. Für den Fall, dass die TOC-Kontamination der Salzsäure den Messbereich der Kalibrierung überschreitet, wird die Salzsäure durch die automatische Verdünnungsfunktion des Analysators in den Messbereich gebracht.

■ Überprüfung der Messmethode

Nach der Kalibrierung wurde der TOC-Gehalt der konzentrierten Salzsäure bestimmt.

Um die Matrixeinflüsse zu untersuchen wurde die 18,5 % Salzsäure anschließend mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Lösung um 5 ppm TOC aufgestockt (Abb. 3 und Tab. 1).

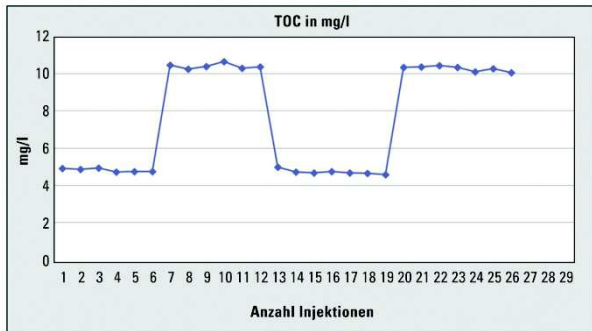


Abb.3: Messergebnisse der original und dotierten Salzsäurelösung

Abbildung 3 und Tabelle 1 zeigen die Ergebnisse der Einzelmessungen der Salzsäure sowie die Messungen der aufgestockten Salzsäure

| TOC Gehalt der 18,5%igen Salzsäure in mg/l | | |
|--|-----------|-----------------------|
| Injektion | undotiert | dotiert mit 5 ppm TOC |
| 1 | 4,901 | 10,46 |
| 2 | 4,858 | 10,24 |
| 3 | 4,91 | 10,39 |
| 4 | 4,716 | 10,64 |
| 5 | 4,728 | 10,28 |
| 6 | 4,739 | 10,35 |
| 7 | 4,966 | 10,34 |
| 8 | 4,71 | 10,36 |
| 9 | 4,662 | 10,42 |
| 10 | 4,733 | 10,33 |
| 11 | 4,659 | 10,11 |
| 12 | 4,625 | 10,27 |
| 13 | 4,552 | 10,06 |
| Mittelwert | 4,75 | 10,33 |
| Standardabweichung | 0,12 | 0,15 |
| Standardabweichung in % | 2,6 | 1,4 |

Tabelle 1: Einzelne TOC Messwerte der Salzsäure

■ Langzeitstabilität

Um die Langzeitstabilität der Methode zu untersuchen, wurde die 37%ige Salzsäure erneut 1:2 mit Wasser verdünnt und 76-Mal injiziert (150 µl). Die Relative Standardabweichung über alle Messungen liegt bei 3,4 %. Die folgende Grafik zeigt den TOC-Verlauf der Salzsäure-Injektionen (Abb. 4).

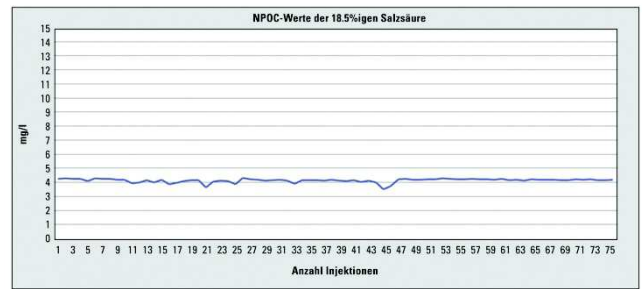


Abb.4: Ergebnisse des Langzeittests

Zwischen den einzelnen Salzsäure-Injektionen wurden abwechselnd Blindwerte und Standards (10 ppm) gemessen (je 4 von 5 Injektionen).

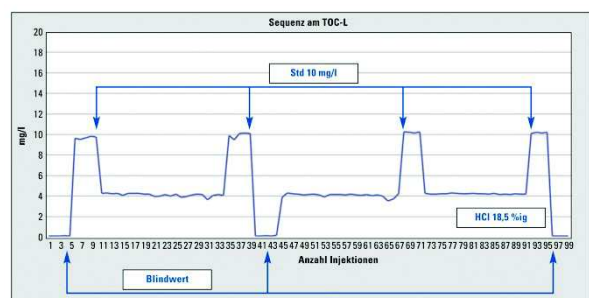


Abbildung 5: Sequenz einer Salzsäuremessung, Abwechselnd werden Salzsäureproben, Blindwerte und Standards (10 mg/l) gemessen.

■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

- TOC-L_{CPH} mit normal sensitiven Katalysator (ohne Glasfaserwatte unten im Kat-Rohr)
- B-Type-Scrubber mit SnCl₂-Lösung
- Kupferkugel-Scrubber mit pH-Papier,
- Überbrückung des Blank-Check-Gefäßes
- Ersatz der Phosphorsäure (IC-Gefäß) gegen Wasser
- OCT-L

Application News

No. SCA-130-302

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Salpetersäure

Organische Verunreinigungen in Grundchemikalien können die Verunreinigungen der Produkte sein. Daher ist eine Qualitätskontrolle der Edukte unumgänglich.



Die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in konzentrierter Salpetersäure (69%ig) wird dann zu einer Herausforderung, wenn die geforderte Nachweisgrenze keine großen Verdünnungsschritte erlaubt.

So zum Beispiel bei der TOC-Bestimmung in 69%iger HNO_3 mit einer Nachweisgrenze von $<10\text{mg/L}$

■ Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wurde die 69%ige HNO_3 1:10 mit Reinstwasser verdünnt.

| Stoff (Konzentration) | Verdünnung / Ansatz | Konz. [%] |
|-----------------------|---|-----------|
| Salpetersäure (69%) | 1 : 10 verdünnt mit Wasser (5ml / 50ml) | Ca. 7% |

Die Kalibrierung des TOC-L Systems erfolgte durch die automatische Verdünnungsfunktion im Bereich von 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

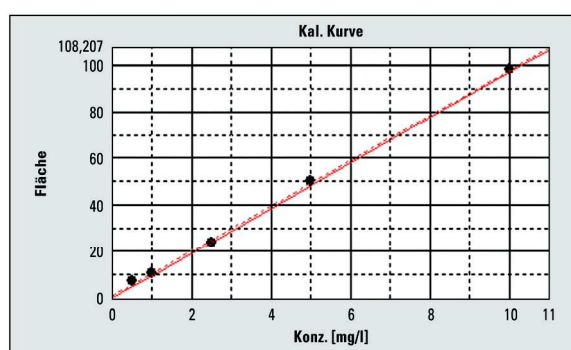


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

Zum Schutz des NDIR-Detektors wird neben dem Halogen-Scrubber der B-Type-Scrubber eingesetzt.

■ Matrixstörungen

Bei der Verbrennung von Salpetersäure entstehen, neben dem CO_2 aus den organischen Bestandteilen, unterschiedliche Stickoxide. Bei zu hohen Gehalten an NO_3 kann eine nennenswerte Menge an N_2O (Lachgas) entstehen. Lachgas hat im gleichen IR-Detektionsbereich wie das CO_2 -Gas seine Absorptionsbanden und kann daher CO_2 vortäuschen. Darüber hinaus kann es die Symmetrie der Peaks durch „Tailing“ stören.

Durch die gute Wasserlöslichkeit des N_2O wird das Gas im B-Type-Scrubber gelöst und gelangt nicht in den Detektor.

■ Ergebnis

Die Doppelbestimmung einer NPOC-Analyse in der Salpetersäure brachte folgende Ergebnisse:

| Probe | NPOC [mg/l] | RSD [%] |
|---------------------|-------------|---------|
| Salpetersäure (69%) | 36,9 | 1,4 |
| Salpetersäure (69%) | 33,4 | 3,0 |

Um diesen Matrixeinfluss zu überprüfen wurde eine weitere Verdünnung (1:10) einer 69%igen Salpetersäure erstellt, die mit einer KHP-Stammlösung derart versetzt wurde, dass der NPOC-Gehalt um 5 ppm aufgestockt wurde. (Anmerkung: Für die 1:10 Verdünnung entspricht das eine Aufstockung von 50ppm.)

| Probe | NPOC [mg/l] | RSD [%] |
|--|-------------|---------|
| Salpetersäure (69%) | 25,1 | 1,3 |
| Salpetersäure (69%) dotiert mit 50 ppm KHP | 76,2 | 1,8 |

Durch entsprechende Gaswäscher (Scrubber) gelingt es den TOC in konzentrierter Salpetersäure reproduzierbar zu messen.



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH} mit normal sensitiven Katalysator

B-Type-Scrubber

OCT-L

Application News

No. SCA-130-303

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Schwefelsäure

Zu einer der großen Gruppen der häufig eingesetzten anorganischen Chemikalien in der chemischen Industrie gehören die Säuren, einen großen Anwendungsbereich hat dabei die Schwefelsäure.



Schwefelsäure kann mit einem TOC-L Analysator in einem Konzentrationsbereichen bis 1% direkt gemessen werden. Bei höheren Schwefelsäure-Konzentrationen kann es zu Tailing und damit Überbefunden kommen. Denn bei hohen Sulfat-Konzentrationen (>5000 mg/l) können SO₂-Dämpfe in hohem Maße entstehen. SO₂ hat im gleichen IR-Detektionsbereich wie das CO₂-Gas seine Absorptionsbanden und kann daher CO₂ vortäuschen.

Um organische Verunreinigungen in höher konzentrierter Schwefelsäure zu bestimmen werden zusätzlich SO₂-Schrubber eingesetzt.

Als SO₂-Scrubber stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- Sulfix (Zusatz zum Katalysator, von Fa. WAKO Chemicals, Nissan Str. 2, 41468 Neuss). Der Sulfix-Scrubber wird unterhalb des normalsensitiven Katalysators eingebaut und ist in der Lage entstehendes SO₂ selektiv zu filtrieren.
- Mist-Scrubber (Kartusche)
Der „Mist-Scrubber“ wird ebenso wie der Halogen-Scrubber in die Flusslinie zur SO₂-Absorption eingesetzt.

In dem hier beschriebenen Versuch sollte der NPOC-Gehalt einer 98%igen Schwefelsäure bestimmt werden. Das geforderte Reinheitskriterium und damit die geforderte Nachweisgrenze lag bei <10 mg/l.

■ Probenvorbereitung

Die konzentrierte Schwefelsäure wird zur Probenvorbereitung in einem Verhältnis von 1:10 mit Reinstwasser verdünnt.

| Stoff (Konzentration) | Verdünnung / Ansatz | Konz. |
|-----------------------|--------------------------------------|---------|
| Schwefelsäure (98%) | 1 : 10 verdünnt mit Wasser (5m/50ml) | Ca. 10% |

Dies geschieht um zum einen die Säurekonzentration und zum anderen um die Viskosität der Schwefelsäure zu verringern. Der Verdünnungsvorgang ist mit Sorgfalt und Vorsicht durchzuführen, da die Schwefelsäure bei Wasserzugabe heftig reagiert (Wärmeentwicklung).

Das System wird mit der automatischen Verdünnungsfunktion im Bereich von 0,5mg/l bis 10mg/l kalibriert.

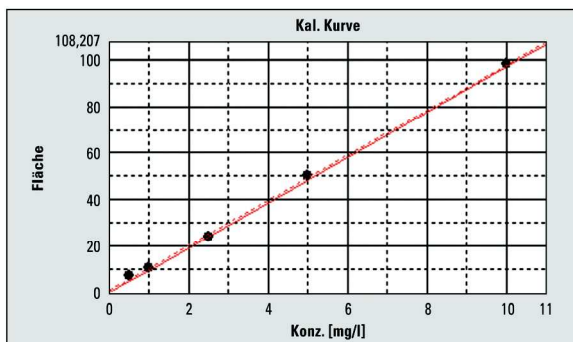


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

■ Kit für salzhaltige Proben

Für die Untersuchung wurde ein TOC-L CPH mit einem Kit für Salzhaltige Proben ausgerüstet. Es enthält ein spezielles Katalysatorrohr, eine spezielle Mischung verschiedener Katalysatorkugeln und ein Keramikgitter das die Platinnetze ersetzt.

Die Probenansäuerung bei dem Kit für salzhaltige Proben 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 (881 °C). Dieser Effekt wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Verbrennungsrohres aus.

Aus diesem Grund wird die Schwefelsäure auch direkt mit dem Kit für salzhaltige Proben gemessen.

■ Ergebnis

Die Doppelbestimmung der Schwefelsäure brachte folgende Ergebnisse:

| Probe | NPOC [mg/l] | RSD [%] |
|---------------------|-------------|---------|
| Schwefelsäure (98%) | <10 (4,6) | - |
| Schwefelsäure (98%) | <10 (5,4) | - |

Die Schwefelsäure erfüllte das geforderte Reinheitskriterium von TOC unterhalb 10mg/L.

Durch entsprechende Gaswäscher (Scrubber) gelingt es den TOC in konzentrierter Schwefelsäure produzierbar zu messen



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L CPH
OCT-L
High-Salt-Kit
B-Type-Scrubber mit verdünnter Salzsäure und Drahtnetz
Mist-Scrubber

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Solen

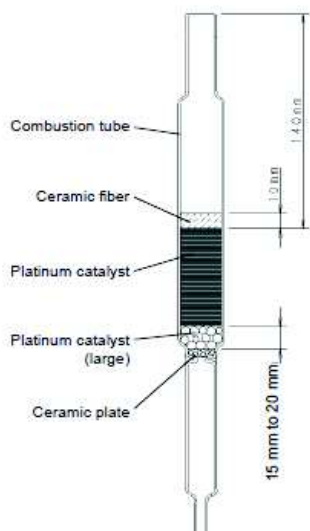
No. SCA-130-304

Eine besondere Herausforderung für TOC-Analysatoren ist die Bestimmung in schwierigen Matrices, wie z.B. Solen oder stark belastete Abwässer. In der chemischen Industrie werden z.B. für die Chlor-Alkalie-Elektrolyse Solen mit einem Salzgehalt (NaCl) von bis zu 28% eingesetzt. Bei diesem Prozess ist es wichtig, den TOC-Gehalt zu kennen.

Die Besonderheit der Applikation liegt nicht Grundsätzlich bei der Umsetzung der Kohlenstoffkomponente in Kohlendioxid, sondern in der mit der Matrix verbundenen Salzfracht. Diese führt zu einem höheren Wartungsaufwand, da das Salz im Verbrennungssystem kristallisiert.

■ Kit für salzhaltige Proben

Die TOC-L Serie verfügt über ein Kit für salzhaltige Proben, das die Verfügbarkeit um einiges erhöht. Es besteht aus einem Verbrennungrohr 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

■ Probenvorbereitung

Im Folgenden wurde eine Reinst-Sole (30%ige Natriumchlorid-Lösung) auf organische Verunreinigungen untersucht. Bei solchen hochkonzentrierten Salzlösungen gilt der Grundsatz soweit wie möglich zu verdünnen. Da die erforderliche Nachweisgrenze bei <1mg/l lag wurde hier in einem Verhältnis 1:1 mit Reinstwasser verdünnt. Die Verdünnung erfolgte manuell in einem 50ml Messkolben unter Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (25%ig).

| Stoff (Konzentration) | Verdünnung / Ansatz | Konz. |
|--------------------------|--|--------------|
| Reinst- Sole (30%) | 1 : 2 verdünnt mit Wasser (25ml/50ml) Incl. 1-2 Tropfen Schwefelsäure bis pH=sauer | ca. 15%ig |

Für die Untersuchung wurde ein TOC-L CPH mit einem Kit für Salzhaltige Proben ausgerüstet. Das System wird mit der automatischen Verdünnungsfunktion im Bereich von 0,5mg/l bis 10mg/l kalibriert.

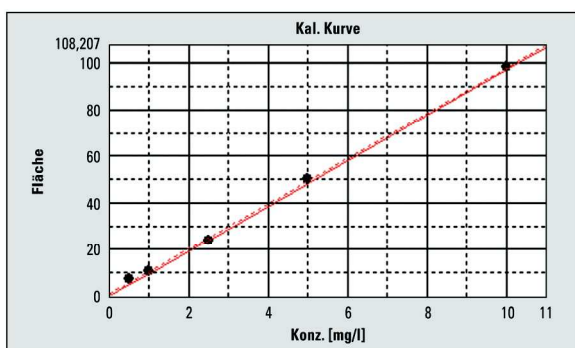


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

■ Ergebnis

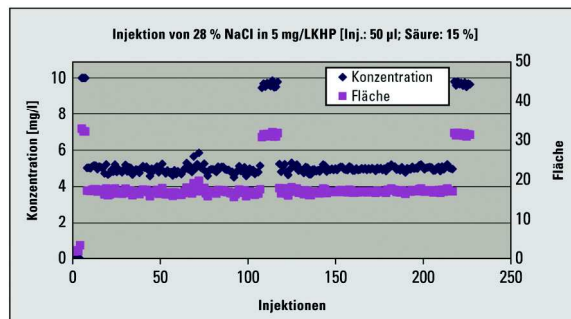
Die Doppelbestimmung der TOC-Analyse brachte folgende Ergebnisse:

| Probe | NPOC [mg/l] | RSD [%] |
|------------------|----------------|------------|
| Reinstsole (30%) | 3,6 | 1,8 |
| Reinstsole (30%) | 3,6 | 1,8 |

■ Stabilitätstest

In diesem Test wurde die Langzeitstabilität des Verbrennungssystems getestet. Dazu wurde das System wiederum bis 10mg/L mit einem Injektionsvolumen von 50 µl kalibriert. Dann wurde eine 28%ige NaCl-Lösung angesetzt; diese wurde mit einer KHP-Lösung zu einer 5 mg/l TOC-Lösung dotiert und mit 15%iger Schwefelsäure versetzt.

Zu Beginn wurde ein Blindwert gemessen und ein Kontrollstandard (10 mg/l), dann wurde die NaCl-Lösung injiziert. Eine Überprüfung des Kontrollstandards erfolgte jeweils nach 110 und 220 Injektionen der Sole-Lösung.



Nach den Messungen war keine Wartung am Verbrennungsrohr und Katalysator notwendig. Es musste lediglich der TC-Schlitten gereinigt werden. Die folgende Abbildung zeigt die guten Reproduzierbarkeiten und die Stabilität der Messung.



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

High-Salt-Kit

B-Type-Scrubber

Application News

No. SCA-130-305

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Natronlauge

Organische Verunreinigungen in Grundchemikalien können die Verunreinigungen der Produkte sein. Daher ist eine Qualitätskontrolle der Edukte unumgänglich.



Die TOC Bestimmung in Natronlauge kann zu verschiedenen Problemen führen. Der Katalysator und das Verbrennungsrohr verschleissen viel zu schnell. Der Verschleiß des Katalysators lässt die Empfindlichkeit ebenso schnell sinken. Dadurch ist die Wiederholbarkeit sehr schlecht.

NaOH hat zudem die Eigenschaft CO₂ aus der Umgebung absorbieren. Da die Luft etwa 400ppm CO₂ enthält, kann die TC Bestimmung direkt aus der Natronlauge zu überbefunden führen. Bei der Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Natronlauge empfiehlt sich daher die NPOC Methode. Es gilt hier in jedem Fall: So weit wie möglich Verdünnen.

In dem vorliegenden Fall wurde eine 50%ige Natronlauge untersucht. Das Reinheitskriterium und damit die geforderte Nachweisgrenze liegt bei 10 mg/l.

■ Probenvorbereitung

Die Probe wurde vorab manuell 1:10 mit Reinstwasser und einer entsprechenden Säuremenge verdünnt.

Dazu wurde in einen 50ml-Messkolben einige ml Reinstwasser vorgelegt. Darauf wurden 5 ml der konzentrierten Natronlauge pipettiert.

Anschließend wurde eine konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Die Zugabe erfolgt solange bis die Lösung einen pH-Wert <2 aufweist. Anschließend wird der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Zugabe der Natronlauge in das Wasser, als auch die Zugabe der Schwefelsäure muss mit größter Sorgfalt und Vorsicht erfolgen, da eine heftige Reaktion abläuft.

| Stoff (Konzentration) | Verdünnung / Ansatz | Konz. [%] |
|--------------------------|---|-------------------------------|
| Natronlauge (50%) | 1 : 10 verdünnt (5 ml / 50 ml) - mit Schwefelsäure bis Lösung sauer ist, dann mit Wasser auffüllen (Achtung: Wärmeentwicklung) | Ca. 5% + Schwefelsäure |

Die Kalibrierung des TOC-L Systems erfolgte durch die automatische Verdünnungsfunktion im Bereich von 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

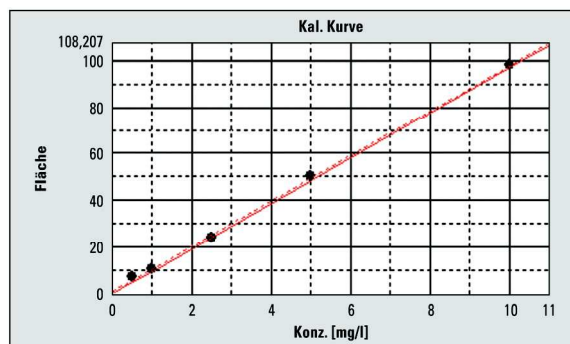
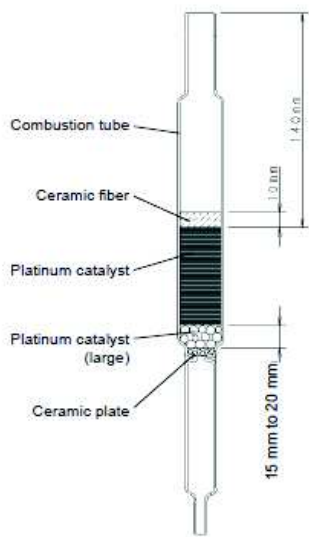


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

■ Kit für salzhaltige Proben

Für die Untersuchung wurde ein TOC-L_{CPH} mit einem Kit für Salzhaltige Proben ausgerüstet. Es enthält ein spezielles Katalysatorrohr, eine spezielle Mischung verschiedener Katalysatorkugeln und ein Keramikgitter das die Platinnetze ersetzt.



Die Probenansäuerung bei dem Kit für salzhaltige Proben 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 (881 °C). Dieser Effekt wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Verbrennungsrohres aus.

■ Ergebnisse

Die 5%ige Natronlauge kann nun mittels NPOC-Methode gemessen werden.

Die Doppelbestimmung der Natronlauge brachte folgende Ergebnisse.

| Probe | NPOC [mg/l] | RSD [%] |
|-------------------|-------------|---------|
| Natronlauge (50%) | <10 (8,2) | - |
| Natronlauge (50%) | <10 (8,3) | - |

Die Natronlauge erfüllte das geforderte Reinheitskriterium von < 10 mg/l TOC.

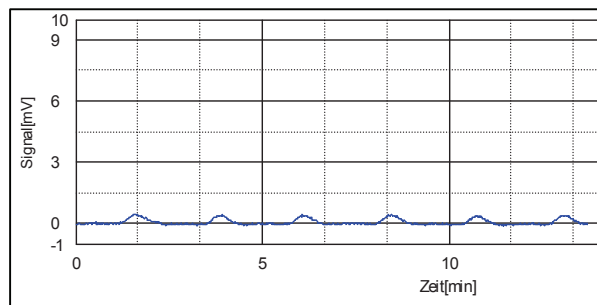


Abb. Beispielpeaks einer 50%igen Natronlauge



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}
OCT-L
High-Salt-Kit
B-Type-Scrubber

Application News

No. SCA-130-306

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Soda-Lösung

Organische Verunreinigungen in Grundchemikalien können die Verunreinigungen der Produkte sein. Daher ist eine Qualitätskontrolle der Edukte unumgänglich.



Bei der Bestimmung von organischen Verunreinigungen in konzentrierten Soda-Lösungen müssen unterschiedliche Sachverhalte bedacht werden. Die zu untersuchende Soda-Lösung hat im Vergleich zum organischen Kohlenstoff einen sehr hohen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff in Form von Carbonaten. Außerdem hat die Lösung einen hohen pH-Wert und neigt dadurch zur Absorption des in der Luft enthaltenen Kohlendioxids.

Eine Soda-Lösung muss aus diesen Gründen in jedem Fall mit der NPOC-Methode analysiert werden.

In dem hier beschriebenen Fall wurde eine 50%ige Soda-Lösung untersucht. Die geforderte Nachweisgrenze liegt bei 10 mg/l.

■ Probenvorbereitung

Die Probe wurde vorab manuell 1:10 mit Reinstwasser und einer entsprechenden Säuremenge verdünnt. Dazu wurde in einen 50ml-Messkolben einige ml Reinstwasser vorgelegt. Darauf wurden 5 ml der konzentrierten Soda-Lösung pipettiert. Anschließend wurde eine konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Die Zugabe erfolgt solange bis die Lösung einen pH-Wert <2 aufweist.

Anschließend wird der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

| Stoff (Konzentration) | Verdünnung / Ansatz | Konz. [%] |
|--------------------------|--|-----------------------------------|
| Soda- lösung (50%) | 1 : 10 verdünnt (5 ml / 50 ml) - mit Schwefelsäure (Achtung heftige Reaktion) versetzen bis Lösung sauer ist, dann mit Wasser auffüllen | Ca. 5% + Schwefel- säure |

Achtung: Bei der Zugabe der Schwefelsäure zersetzten sich die Carbonate unter heftiger Reaktion (Wärmeentwicklung / Gasentwicklung).

Die Kalibrierung des TOC-L Systems erfolgte durch die automatische Verdünnungsfunktion im Bereich von 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

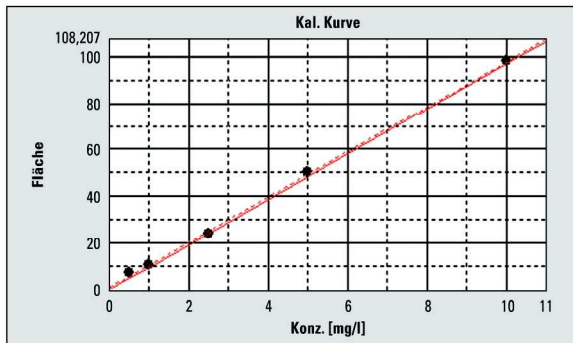
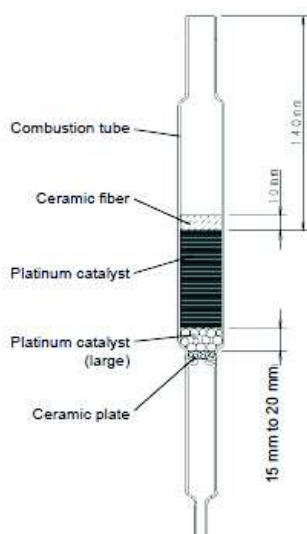


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

Für die Untersuchung wurde ein TOC-L_{CPH} mit einem Kit für Salzhaltige Proben ausgerüstet. Es enthält ein spezielles Katalysatorrohr, eine spezielle Mischung verschiedener Katalysatorkugeln und ein Keramikgitter das die Platinnetze ersetzt.



Die Probenansäuerung bei dem Kit für salzhaltige Proben 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 (881 °C).

Dieser Effekt wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Verbrennungsrohres aus.

■ Ergebnisse

Die Doppelbestimmung der Sodalösung brachte folgende Ergebnisse.

| Probe | NPOC [mg/l] | RSD [%] |
|------------------|-------------|---------|
| Sodalösung (50%) | 56,4 | 7,1 |
| Sodalösung (50%) | 54,8 | 4,9 |

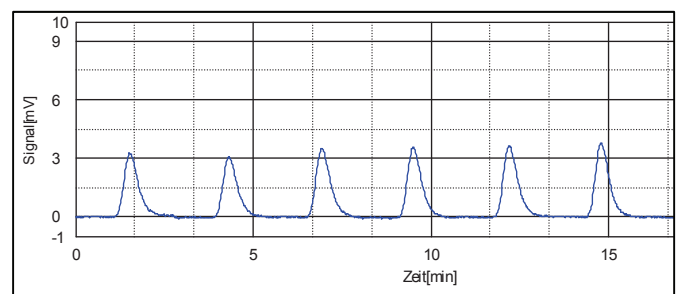


Abb. Peaks einer verdünnten Sodalösung (ca. 5%)



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

ASI-L

High-Salt-Kit

B-Type- Scrubber

Application News

No. SCA-130-307

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Ammoniak-Lösung oder Ammoniumsalz-Lösungen

Organische Verunreinigungen in Grundchemikalien können die Verunreinigungen der Produkte sein. Daher ist eine Qualitätskontrolle der Edukte unumgänglich.

Bei der TOC Bestimmung in Ammoniakwasser oder in hochkonzentrierten Ammoniumsalzlösungen sind ein paar Sachverhalte zu berücksichtigen. Ammoniak und einige Ammoniumsalze sind alkalisch. Katalysator und Verbrennungsrohr reagieren empfindlich durch höheren Verschleiß auf alkalische Medien.



Die Lösungen sind in jedem Fall anzusäuern und möglichst zu verdünnen.

Die Zersetzung während der Oxidation des Ammonium-Anteils oder des Ammoniak erfolgt vollständig ohne Bildung von Rückständen auf dem Katalysator. Daher ist es nicht notwendig ein Kit für Salzhaltige Proben einzusetzen

In der hier beschriebenen Fragestellung wurde der NPOC-Gehalt einer 40%igen Ammoniumnitrat-Lösung bestimmt. Die erforderliche Nachweisgrenze lag bei <10mg/l.

■ Probenvorbereitung

Die Ammoniumnitratlösung wurde in einem Verhältnis 1:10 mit Reinstwasser verdünnt. Die Verdünnung erfolgte manuell in einem 50ml Messkolben unter Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (25%ig).

| Stoff (Konzentration) | Verdünnung / Ansatz | Konz. |
|-----------------------------------|--|----------|
| Ammonium- nitrat-Lsg. (40%) | 1 : 10 verdünnt mit Wasser (5m/50ml) Incl. 1-2 Tropfen Schwefelsäure bis pH=sauer | ca. 4%ig |

Die Kalibrierung des TOC-L Systems erfolgte durch die automatische Verdünnungsfunktion im Bereich von 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

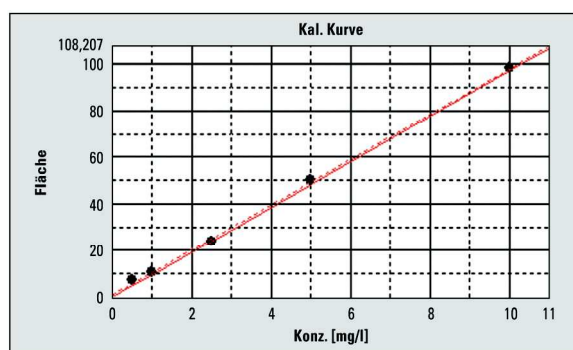


Abb. Mehrpunktkalibration mit
Verdünnungsfunktion

■ Interferenzen

Bei der Verbrennung von Ammoniumsalzen oder Ammoniakwasser entstehen aber, neben dem CO_2 aus den organischen Bestandteilen, unterschiedliche Stickoxide. Bei zu hohen Stickstoff-Konzentrationen kann eine nennenswerte Menge an N_2O (Lachgas) entstehen. Lachgas hat im gleichen IR-Detektionsbereich wie das CO_2 -Gas seine Absorptionsbanden und kann daher CO_2 vortäuschen. Darüber hinaus kann es die Symmetrie der Peaks durch „Tailing“ stören. Um etwaige Störungen durch Lachgas zu eliminieren wird ein B-Type-Scrubber eingesetzt. Durch die gute Wasserlöslichkeit des N_2O wird das Gas im B-Type-Scrubber gelöst und gelangt nicht in den Detektor.



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

OCT-L

B-Type- Scrubber

■ Ergebnisse

Die Doppelbestimmung der Ammonium-nitratlösung brachte folgende Ergebnisse.

| Probe | NPOC [mg/l] | RSD [%] |
|--------------------------|-------------|---------|
| Ammoniumnitrat-Lsg (40%) | 56,5 | 0,8 |
| Ammoniumnitrat-Lsg (40%) | 56,7 | 1,2 |

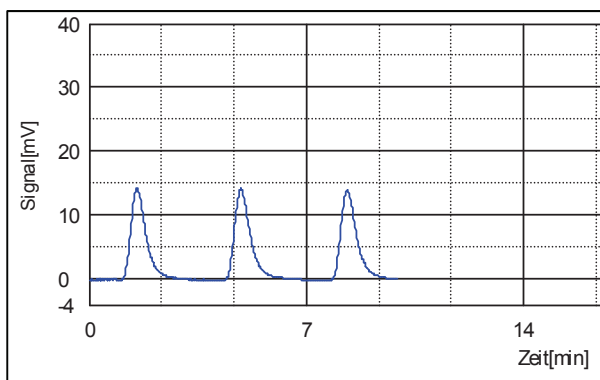


Abb. Peakprofile der 40% Ammoniumnitratlösung (1:10 verdünnt)

Application News

No. SCA-130-308

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Natriumnitrat und Natriumnitrit

Organische Verunreinigungen in Grundchemikalien können die Verunreinigungen der Produkte sein. Daher ist eine Qualitätskontrolle der Edukte unumgänglich.

Zur Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Salzen können Lösungen angesetzt werden, die mit einem TOC-L Analysator gemessen werden.



Normalerweise stellen hohe Salzgehalte bei der TOC-Analyse ein Problem dar. Diese führen zu einem höheren Wartungsaufwand, da diese Salze im Verbrennungssystem auskristallisieren.

Für diese Fragestellung wurden zwei Salze auf ihren NPOC-Gehalt untersucht. Die Schwierigkeit lag in der geforderten Nachweisgrenze von 10 mg/kg.

■ Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wurden je 5g der beiden Salze (Natriumnitrit und Natriumnitrat) in einem 50ml Messkolben eingewogen und mit Reinstwasser verdünnt. Während der Verdünnung wurde die Lösung mit einer konzentrierten Schwefelsäure (25%ig) angesäuert.

| Stoff (Konzentration) | Verdünnung / Ansatz | Konz. |
|---------------------------|--|------------|
| Natriumnitrat (>99,9%) | Einwaage ca. 5g / 50 ml (angesäuert mit Schwefelsäure oder Salzsäure) | Ca. 10% |
| Natriumnitrit (>99,9%) | Einwaage ca. 5g / 50 ml (angesäuert mit Schwefelsäure oder Salzsäure) Achtung: Nitrose Gase werden frei. | Ca. 10% |

Achtung: Nitrit-Salze reagieren unter Bildung von giftigen Nitrosen Gasen. Die Probenvorbereitung sollte in jedem Fall unter einem Abzug erfolgen. Die Proben sollten erst unterm Abzug entfernt werden, wenn keine Nitrosen Gase mehr entweichen.

Die Kalibrierung des TOC-L Systems erfolgte durch die automatische Verdünnungsfunktion im Bereich von 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

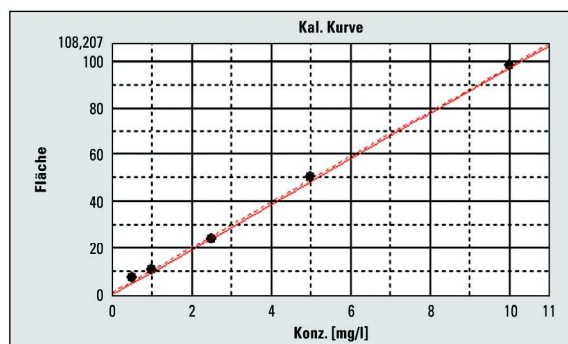
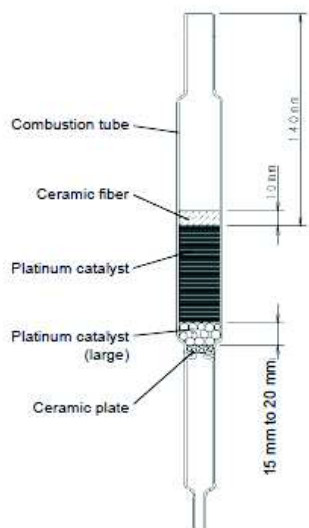


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

■ Kit für salzhaltige Proben

Die TOC-L Serie verfügt über ein Kit für salzhaltige Proben, das die Verfügbarkeit um einiges erhöht. 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). Dieser Effekt wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Verbrennungsrohres aus.

■ Interferenzen

Bei der Verbrennung von Stickstoff-Verbindungen kann es zur Bildung von Lachgas kommen. Lachgas hat ebenso im gleichen IR-Detektionsbereich wie das CO₂-Gas seine Absorptionsbanden und kann daher CO₂ vortäuschen. Darüber hinaus kann es die Symmetrie der Peaks durch „Tailing“ stören.

Um etwaige Störungen durch Lachgas zu eliminieren wird ein B-Type-Scrubber eingesetzt. Durch die gute Wasserlöslichkeit des N₂O wird das Gas im B-Type-Scrubber gelöst und gelangt nicht in den Detektor.

■ Ergebnisse

Die Doppelbestimmung der Salzlösungen brachte folgende Ergebnisse

| Probe | NPOC [mg/kg] | RSD [%] |
|------------------------|--------------|---------|
| Natriumnitrat (>99,9%) | 22,8 | 4,7 |
| Natriumnitrat (>99,9%) | 24,0 | 6,8 |
| Natriumnitrit (>99,9%) | <10 (9,0) | - |
| Natriumnitrit (>99,9%) | 10,2 | 5,4 |

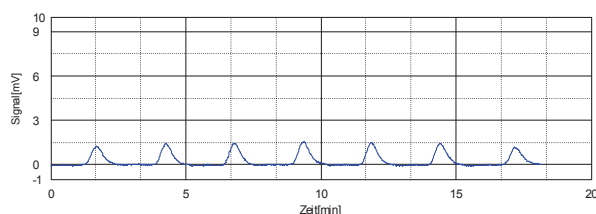


Abb. Beispielpeaks: Natriumnitrat



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}
ASI-L
High-Salt-Kit
B-Type-Scrubber

Application News

No. SCA-130-309

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung in Phosphorsäure

Phosphorsäure ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von verschiedensten Produkten. Zum einen dient sie als Ausgangsstoff zur Herstellung von Phosphatdünger. Außerdem wird sie zur Herstellung von wasserenthärtenden Mittel als Waschmittelzusatz genutzt.

In der Lebensmittelindustrie wird sie als Säuerungs- und Konservierungsmittel in Getränken oder als Antioxidans in Fleisch- und Wurstwaren eingesetzt.



Daher müssen die Verunreinigungen in einer zur Produktion beispielsweise von Lebensmittelzusätzen vorgesehenen Phosphorsäure überwacht werden.

Um die organischen Verunreinigungen zu überwachen wird der TOC-Parameter genutzt. Hierbei kann allerdings nicht auf die katalytische Verbrennungsoxidation zurückgegriffen werden. Phosphorsäure greift das Quarzglas des Verbrennungsrohres an und schädigt den Katalysator nachhaltig.

Für die TOC-Bestimmung in konzentrierten Phosphorsäuren werden daher nasschemische Oxidationsverfahren genutzt.

■ Die nasschemische Oxidation

Die Bestimmung des TOC-Gehaltes in der Phosphorsäure erfolgt mittels nasschemischer UV-Oxidation mit einem TOC- V_{WP} .



Die zentrale Technik ist hier die kraftvolle Oxidation durch die Verbindung von Natriumpersulfat und UV-Oxidation bei 80°C. Diese drei Merkmale gewährleisten, dass alle gelösten Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ umgesetzt werden.

Bei Anwesenheit von Persulfat-Ionen und UV-Strahlung entstehen OH-Radikale, die eine starke Oxidative Wirkung besitzen und die organischen Komponenten in Kohlendioxid umsetzen. Ein Trägergas transportiert das entstandene Kohlendioxid zur Detektion zum NDIR-Detektor.

Eine automatische Reagenzien-Vorbereitung beseitigt zuvor eventuelle Verunreinigungen der Reagenzlösungen und minimiert so den Blindwert des Geräts.

■ TOC-Bestimmung

Oft sind die TOC-Konzentrationen in Phosphorsäuren so gering, dass man in Bereichen unter 1 mg/l kalibrieren muss.

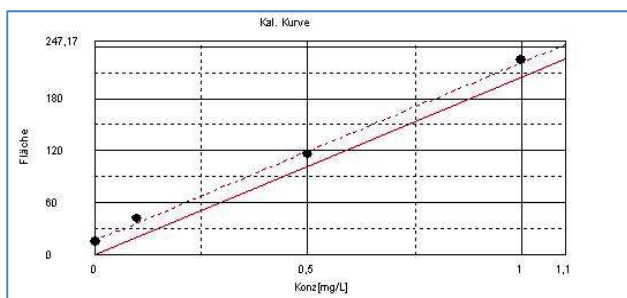


Abb.: Kalibrierung des NPOC im Bereich von 0,1 – 1 mg/l.

Die Phosphorsäurekonzentration spielt bei der Bestimmung keine wesentliche Rolle, es ist lediglich darauf zu achten, dass die Säure nicht zu viskos verwendet wird. Daher wurde die 85%ige Phosphorsäure hier 1:5 mit Wasser verdünnt.

Die nunmehr 17%ige Säure wurde über einen OCT-1 Autosampler in das System gebracht und analysiert.



Der Autosampler OCT-1 ist prädestiniert für die automatische Bestimmung von aggressiven Medien, da die Bauteile aus Teflon sind.

■ Methode der Phosphorsäuremessung:

85%-Phosphorsäure 1:5 verdünnen

Die Bestimmung des TOC in der Phosphorsäure erfolgte mittels NPOC-Methode. Auf das Ansäuern kann hierbei verzichtet werden.

Ansäuern: 0%
Spurge-Zeit: 2 Minuten
Injektionsvolumen: 3000 µl

■ Ergebnis

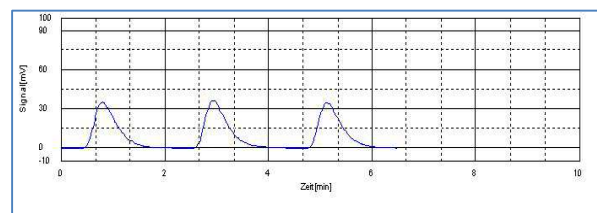


Abb.: Injektionen der 17%igen Phosphorsäure:

Die damit gemessene Phosphorsäure (17%ig) wies eine Konzentration von 0,61 mg/L TOC auf.

Die Standardabweichung über drei Injektionen lag bei 1,8%.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

- TOC-V_{WP/WS}
- Oct-1

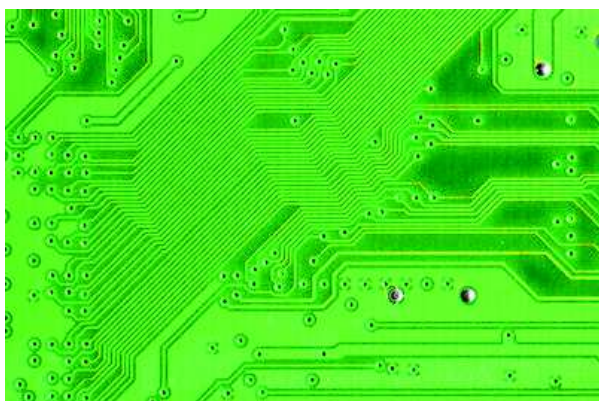
Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung in verdünnter Flusssäure

No. SCA-130-310

Flusssäure ist die einzige Säure die Glas angreift (Glasätzen). Aufgrund dieser Eigenschaft spielt sie in einigen industriellen Anwendungen eine besondere Rolle, zum Beispiel in der Herstellung von Solarzellen und Wafern, sowie der Mikrochipherstellung. In der Halbleiter-industrie ist sie das meist verwendete Ätzmittel.



Bei solchen Ätzverfahren ist es wichtig, dass das verwendete Ätzmittel die entsprechenden Schichten ätzt und dabei keine Verunreinigungen hinterlässt.

Daher stellt sich die Frage nach der Verunreinigung solcher Ätzmittel. Hier sind sowohl die Reinheit der Ausgangssäure von Interesse, als auch die Ätzlösungen nach dem Ätzborgang.

Um den Grad einer Verunreinigung zu bestimmen, eignet sich der TOC-Parameter besonders. Denn in dem Summenparameter werden alle organischen Substanzen erfasst.

■ TOC Bestimmung

Bei der folgenden Messung wurde ein 4%ige Flusssäure manuell 1:10 mit Wasser verdünnt und mittels TOC-L_{CPH} vermessen. Angesichts der Acidität der Flusssäure kann der IC-Gehalt vernachlässigt werden. Im Hinblick auf die Verdünnung wurde hier dennoch leicht angesäuert und 3 Minuten ausgegast. Anschließend wurde der NPOC mittels Verbrennungsoxidation ermittelt.

Hierbei wird ein Aliquot der Probe auf ein 680°C heißen Platinkatalysator injiziert. Die organischen Substanzen werden in CO₂ umgewandelt und mittels NDIR-Detektor erfasst.

■ Kalibrierung

Da hier meist in einem kleinen Messbereich gearbeitet wird, erfolgte die Kalibrierung in einem Bereich von 0.25 mg/l – 5.0 mg/l. Die Verdünnungen wurden durch die automatische Verdünnungsfunktion des TOC-L Systems übernommen. Das Injektionsvolumen betrug jeweils 150µl.

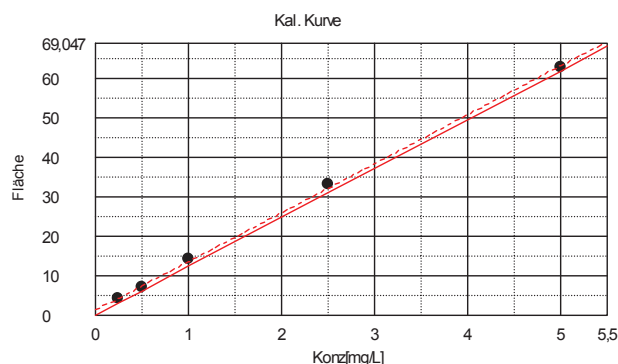


Abb.: Kalibrierkurve, TC 5mg/L

■ Beispielmessung

Es wurden insgesamt 3 verschiedene Flusssäuren (0,4%ig) gemessen:

- Flusssäure vor dem Ätzen (HF1)
- Flusssäure nach dem Ätzen (eines augenscheinlich sauberen Waver (HF2))
- Flusssäure nach dem Ätzen (eines augenscheinlich verschmutzten Waver (HF3))

■ NPOC-Methode

Ansäuerung: 1,5%
Ausblas-Zeit: 3 Minuten
Injektionsvolumen: 150µl
Anzahl der Injektionen: 3

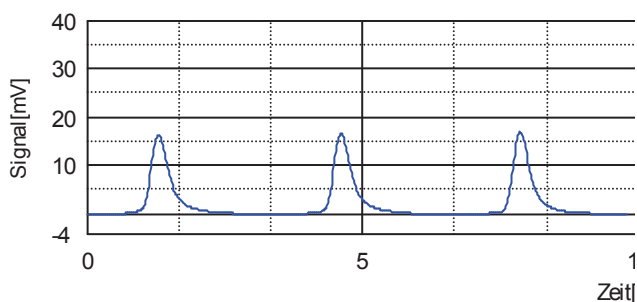


Abb.: Peak-Graphiken der verdünnten HF-Lösung

Die Messungen waren schon nach zwei oder drei Injektionen stabil. Es ist von Vorteil ein paar HF-Injektionen vor der eigentlichen Probenmessung durchzuführen.

■ Ergebnisse

| Probe | NPOC [mg/L] | RSD [%] |
|-------|-------------|---------|
| HF 1 | 2,42 | 4,8 |
| HF 2 | 3,09 | 3,2 |
| HF 3 | 4,38 | 2,1 |



■ Schutz und Sicherheit

Bei solchen Messungen müssen dringend sämtliche Schutzmaßnahmen im Umgang mit Flusssäure eingehalten werden. Dazu zählt auch das Tragen einer Schutzkleidung, Handschuhe und einer Schutzbrille.

Nach den Messungen sollte das Gerät mehrere Male mit Wasser gespült werden. Dazu mindestens 20 Reinstwasser-Injektionen durchführen.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH} / CPN
OCT-L