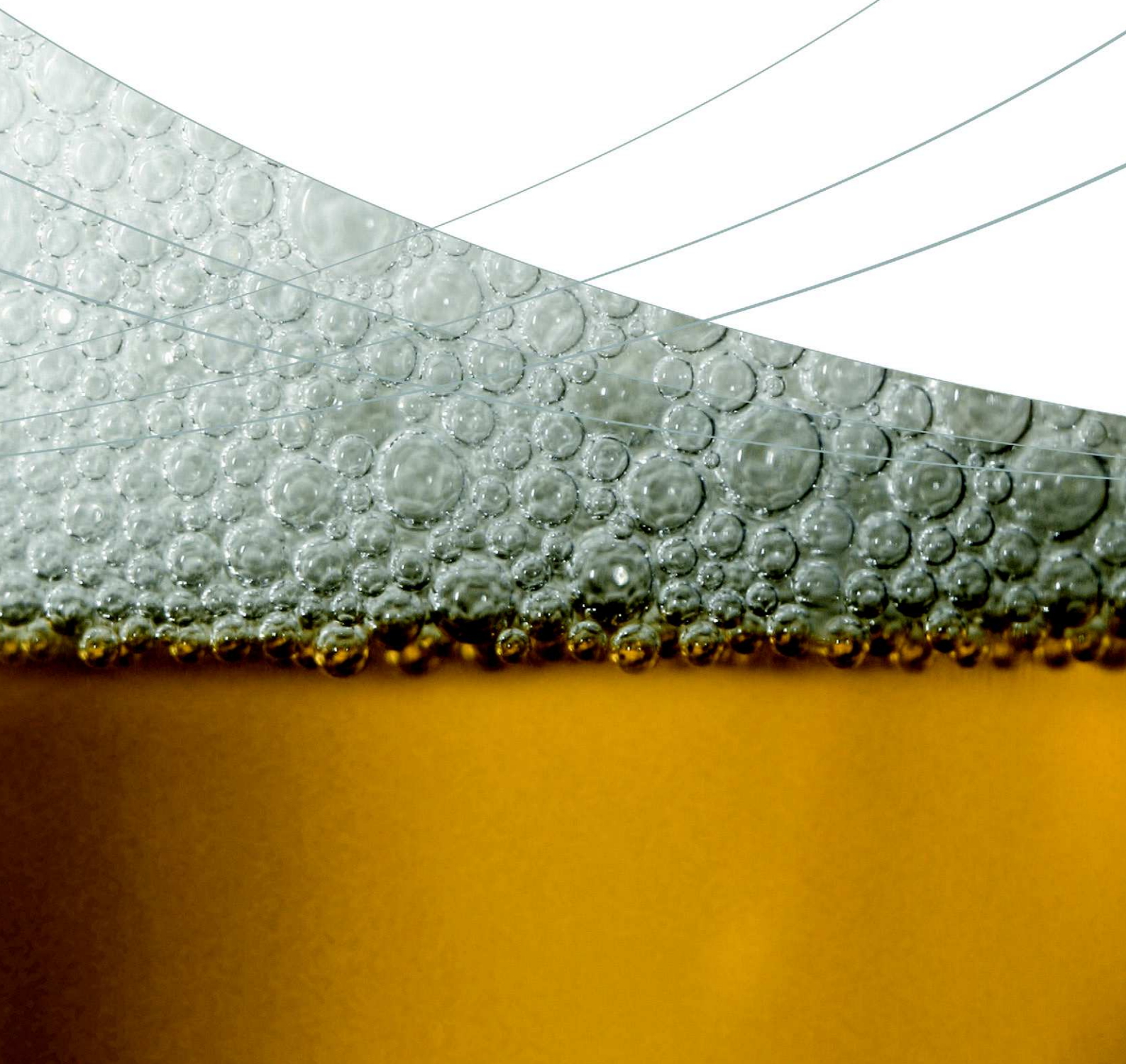


4. TOC-Spezial- applikationen





4. TOC-Spezialapplikationen

- 4.1. TOC-Bestimmung in Algenbiomasse - Suspensionsmethode
 - 4.2. TOC-Bestimmung in Gülle und Fermenterflüssigkeiten - Suspensionsmethode
 - 4.3. Kohlensäurebestimmung in Bier
 - 4.4. Reinigungsvalidierung in der Lebensmittel-, und Gebrauchsgegenständeindustrie
-

Der Summenparameter TOC ist durch seine Aussagekraft vielseitig einsetzbar. Er spiegelt die gesamte Konzentration an organischen Kohlenstoff beziehungsweise organischen Verbindungen wider.

Neben Umwelt, Pharmazie oder chemischer Industrie kommt der TOC in zahlreichen weiteren Applikationen zum Einsatz. Oftmals liegt es an Forscherdrang und Einfallsreichtum der Anwender, die eine analytische Fragestellung aufdecken oder umständliche Analytik vereinfachen wollen, und dann im TOC den Schlüssel zur Antwort finden.

Der Parameter TOC ist leicht und sicher zu bestimmen. Störungen, die durch die Matrix entstehen können, sind durch viel Erfahrung beherrschbar und berechenbar. Verschiedene Optionen, Kits und Module ermöglichen störungsfreie Analytik in den unterschiedlichsten Bereichen.

Shimadzu bietet mit seinen TOC-Analysatoren flexible Systeme an, die durch verschiedene Kits, Module und Optionen modular aufgerüstet werden. So kann der TOC-Analysator auf die jeweilige Messaufgabe maßgeschneidert werden.

Die Möglichkeit in einem einfachen Analysengang alle organischen Verbindungen zu erfassen und zu quantifizieren, bringt immer neue, oft ungewöhnliche Applikationen hervor. Manche scheinen für den einmaligen Einsatz zu nutzen, andere wiederum scheinen ganze analytische Bereiche zu revolutionieren.

Nähere Informationen finden Sie in den einzelnen Applikationsnotizen (zum Beispiel TOC-Bestimmung Algen, Gülle oder Kohlensäurebestimmung in Bier). Neben den Spezialanwendungen gibt es auch Schriften und Informationen zu „Pharmazeutische Industrie“, „Chemische Industrie“, „Umweltanalytik“, „Rund um den TOC“ und „TOC-Prozessanalytik.“

Application News

No. SCA-130-401

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-Bestimmung in Algenbiomasse - Suspensionsmethode



Der übermäßige weltweite Ausstoß von CO₂ aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (z.B. in Kraftwerken) gibt Anlass zur Suche nach klimafreundlichen Verwendungsmöglichkeiten des Kohlendioxids.

Ein Ansatz des umweltverträglichen Recycling ist es das entstandene CO₂ in Biomasse umzuwandeln.

Für diese Umwandlung von CO₂ in Biomasse werden Photobioreaktoren eingesetzt in denen das CO₂-Gas eingeleitet wird um es für das Wachstum der Algen zu nutzen. Die Biomasse bzw. die Algen können in den verschiedensten Bereichen verwendet werden: In der Kosmetikindustrie, der Baustoffindustrie, im Lebensmittelsegment, in der Landwirtschaft als Dünger oder zur energetischen Verwertung.

■ Prüfverfahren für die Umsetzung

Die Effizienz der Photobioreaktoren und die die Ausbeute des Wachstums werden ständig überwacht. Dazu stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung, wie z.B. die Bestimmung der Trockenmasse (Gravimetrisch) oder die photometrische Bestimmung von Chlorophyll (durch Absorption). Es handelt sich dabei um Verfahren, die

entweder einen hohen Zeit- und Personalaufwand benötigen oder die unspezifisch und ungenau sind.

■ Innovatives Verfahren

Um die Biomasse im Photobioreaktor zu bestimmen wurde ein TOC-Analysator eingesetzt. Der Kohlenstoffgehalt der „Algensuppe“ steht in unmittelbarer Korrelation zur Biomasse.



■ TOC Messmethode

Je nach eingesetzter Algen-Art eignet sich eher das Differenzverfahren oder die Direktmethode (NPOC). Man sollte in jedem Fall prüfen mit welcher Methode die jeweilige Algen-Art am genauesten erfasst wird. Dies kann mit den Ergebnissen der Referenzmethoden verglichen werden.

Angaben zur Analytik:

- Kalibration des TC/NPOC und des IC durch automatische Verdünnungsfunktion
- Die Probe wird in der Regel unverdünnt gemessen
- Injektionsvolumen: 90µl
- Mindestens 3-5fache Injektion zur statistischen Sicherheit
- Je nach Probe mehrfach waschen

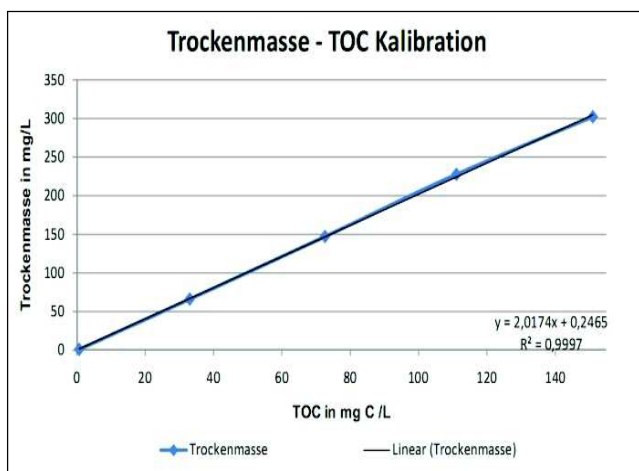
■ Probenvorbereitung

Die 4 - 10 µm großen Mikro-Algen des Stammes *Chlorella vulgaris* können ohne weitere Probenvorbereitung direkt aus dem Reaktor vermessen werden. Zur Bestimmung der Biomasse wird das Differenzverfahren angewendet. Es eignet sich für alle anderen einzelligen Algen, die auch unter unterschiedlichen Anzuchtbedingungen einen stabilen Kohlenstoffanteil aufweisen.

Mit dem Differenzverfahren werden TC und TIC bestimmt und daraus der TOC errechnet. Durch eine Kalibration mit der erhaltenen Trockenmasse der Algen kann man dann vom TOC auf den Biotrockenmassenanteil in der Probe zurückschließen.

■ Korrelation

Die TOC Korrelation (Algen-Biomasse / TOC) muss für jede Algen-Art eigens bestimmt werden. Sie kann auch gegen die ermittelte Trockenmasse kalibriert werden.



Zuerst wird die Algenprobe gemessen und der TOC bestimmt. Im Anschluss wird die Probe durch einen 0,2 µm großen Spritzenvorsatzfilter filtriert und nochmals im TOC vermessen. Dies geschieht, um unterscheiden zu können, welcher Anteil des TOC von den Algen stammt und welcher Anteil möglicherweise von extrazellulären

Substanzen herrühren, die die Algen produzieren oder beim Absterben in die Nährlösung freigesetzt haben. Der auf diese Weise bestimmte TOC zeigt nun den Kohlenstoffanteil der untersuchten Algen. Um Rückschlüsse auf die zu gewinnende Trockenmasse zu ziehen, muss der prozentuale Kohlenstoffanteil in den Algen bestimmt werden.

Dazu gibt es verschiedene direkte und indirekte Verfahren. Die einfachste und eine sehr zuverlässige Methode ist es, die gewaschenen und getrockneten Algen in einem Feststoff-TOC zu verbrennen. Als zweite Methode werden die Algen filtriert, getrocknet und dann deren Masse bestimmt. In Kombination mit den Messungen am TOC und im Photometer kann hieraus ein Zusammenhang zwischen TOC-Wert und Algentrockenmasse bestimmt werden, der Auskunft über den C-Gehalt der Algen gibt. Aus dem Kohlenstoff-Massenanteil und dem TOC-Wert lässt sich auf diese Weise sehr genau die Trockenmasse der untersuchten Algenlösung errechnen.



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

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

Application News

No. SCA-130-402

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-Bestimmung in Gülle und
Fermenterflüssigkeiten -
Suspensionsmethode

Biogas ist eine Energiequelle der Zukunft und kann zur Stromerzeugung und Bereitstellung von Wärme eingesetzt oder als Biomethan in die Erdgasnetze eingespeist werden. Energiegewinnung aus erneuerbaren bzw. regenerativen Energien, zu denen auch Wasser, Wind, Sonne und andere Biomassen gezählt werden, substituiert den Einsatz von fossilen Brennstoffen.

Für die Herstellung von Biogas aus beispielsweise verschiedenen Gällen oder Maissilagen, werden beispielsweise Möglichkeiten zur Gällenvorbehandlung und die Optimierung des Fermentationsprozesses und der Biogasausbeuten untersucht.



Dazu werden Reaktoren mit unterschiedlichen Volumina zu Produktionsversuchen eingesetzt. Die vorbereitete Gülle oder Gemische mit anderen Substraten werden zur Fermentation eingesetzt. Das entstehende Biogas wird durch Rohrleitungen abgeleitet, das entstandene Volumen pneumatisch bestimmt und die Gaszusammensetzung analysiert.



Abb. Versuchsaufbau zur Biogasherstellung im Labor

■ Wirkungsgrad

Um den Wirkungsgrad des Reaktors und des Verfahrens zu bewerten, wird das Biogas verschiedenen Analysen zugeführt. Ein wichtiger Parameter ist die gaschromatographische Bestimmung des Methangehaltes. Um die Biogasausbeute verschiedener Substrate vergleichen zu können, wird das Biogasvolumen bzw. Methanvolumen auf die im Substrat enthaltene organische Trockenmasse (NI/kg oTM) bezogen. Dazu ist die genaue Bestimmung der Ausgangskonzentration der organischen Substanz in der Gülle notwendig.

Für diese Bestimmung gibt es bewährte Methoden. Zunächst wird die Trockenmasse (TM) der Gülle bei 105 °C ermittelt. Die getrocknete Gülle wird anschließend in einem Muffelofen bei 550 °C bis zur Massekonstanz geglüht. Der Masseverlust beim Glühen entspricht der Annahme nach dem organischen Anteil der Gülle. Der Quotienten von Methangaskonzentration und organischem Anteil entspricht der Ausbeute der Biogasproduktion (Gärung) und ist ein Schlüsselkriterium für die Vergärung verschiedener Biomasse und zur Einschätzung der Effektivität von Fermentationsprozessen.

■ Innovatives Verfahren

Um lange Glühzeiten zur Bestimmung der oTM zu vermeiden wurde eine alternative Methode zur Bestimmung der organischen Substanz gesucht. Hier bot sich die Bestimmung mittels TOC-Suspensionsmethode an. Die getrocknete Probe wird in einen Erlenmeyerkolben eingewogen und mit Salzsäure versetzt. Dabei werden die anorganischen Kohlenstoffverbindungen wie Carbonate und Hydrogencarbonate zu Kohlendioxid umgesetzt. Im nächsten Schritt wird die Suspension mit einem Dispergiergerät zerkleinert und homogenisiert



Abb. Die Gülle-Suspension wird dispergiert

Bei diesem Vorgang wird zudem der größte Teil entstandenen Kohlendioxid entfernt.

Die fertige Suspension wird nun in die Autosamplervials des Analysators überführt und automatisch analysiert. Dazu wird eine kleine Teilmenge auf den 720 °C heißen Platinkatalysator injiziert. Dabei werden die organischen Substanzen in Kohlendioxid umgesetzt und am NDIR-Detektor gemessen.

Der Vorteil der alternativen Methode liegt in seiner Automatisierbarkeit. Auf diese Weise können viele Proben automatisch nacheinander abgearbeitet werden. Durch die Möglichkeit von Mehrfachinjektionen bietet die Methode zudem eine statistische Sicherheit. Im Muffelofen ergibt eine verbrannte Einwaage einen oTM-Wert. Die Suspensionen werden in der Regel mindestens vierfach analysiert um einen Mittelwert zu bilden.

■ NPOC-Bestimmung

Die Bestimmung des organischen Anteils in Gülle (Doppelbestimmung aus zwei unterschiedlichen Ansätzen mit jeweils 5 Einzelinjektionen) brachte folgende Ergebnisse:

Gülle (getrocknet und gemahlen)	NPOC [Gew.-%]	RSD [%]
Ansatz 1	44,1	0,8
Ansatz 1	44,2	1,9
Ansatz 2	44,2	1,6
Ansatz 2	42,5	1,4

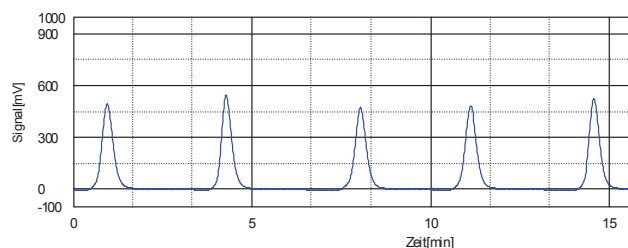


Abb. NPOC-Peaks der Güllesuspensionen

■ TN_b -Bestimmung

Zudem bietet die TOC-Bestimmung nach katalytischer Verbrennungsoxidation die Möglichkeit den gesamten gebundenen Stickstoff (TN_b) simultan mit zu erfassen. Denn neben dem Kohlendioxid aus organischen Substanzen entsteht NO aus stickstoffhaltigen Inhaltsstoffen. An dem in Reihe geschalteten Chemilumineszenz-detektor wird dem Messgas Ozon zugeführt, um das NO zu NO_2 umzusetzen. Die bei dieser Reaktion entstehenden Lichtquanten werden erfasst und dienen der Berechnung des TN_b . Stickstoffverbindungen spielen bei der Betrachtung von Gülle ebenso eine bedeutende Rolle.

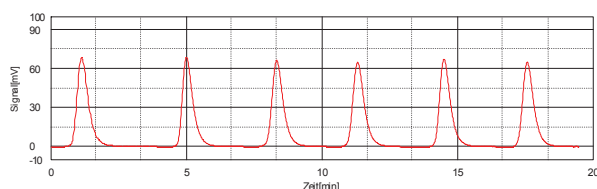


Abb.4: Peaks der TN-Messung

Simultan zum organischen Anteil wurde er TN_b erfasst (Doppelbestimmung aus zwei unterschiedlichen Ansätzen mit jeweils 5 Einzelinjektionen) mit folgenden Ergebnis:

Gülle (getrocknet und gemahlen)	TN_b [Gew.-%]	RSD [%]
Ansatz 1	1,84	1,5
Ansatz 1	1,80	0,9
Ansatz 2	1,76	2,2
Ansatz 2	1,68	1,4

■ Fazit

Die TOC-Suspensionsmethode bietet eine gute Alternative den organischen Anteil in Gülleproben schnell, einfach und präzise zu analysieren. Durch die Möglichkeit den Stickstoffanteil mit zu erfassen bekommt der Anwender zusätzliche nützliche Informationen zur Beurteilung der Gülleproben.



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPN} mit normal sensitiven Katalysator zur TN_b -Bestimmung: TNM-L Modul
ASI-L (40ml) incl. Rühroption und Externes Sparge-Kit.

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kohlensäurebestimmung in Bier

No. SCA-130-403

Die Kohlensäure ist ein wichtiger Bestandteil in vielen Erfrischungsgetränken. So auch in Bier. Es erzeugt einen prickelnden und erfrischenden Geschmack (Rezens) und ist wichtig für die Schaumbildung. Der CO₂ - Gehalt eines Bieres beeinflusst die Schwellenwerte für verschiedene Geruchs- und Aromakomponenten, zudem erhöht das Abfüllen unter CO₂ die Haltbarkeit des Bieres.



In dem Handbuch der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK) sind verschiedene Verfahren zur Bestimmung von CO₂ aufgeführt. Sie beruhen im Allgemeinen auf manometrischen Verfahren, titrimetrischen Methoden oder beschreiben Verfahren mit speziellen Detektoren.

Nachteile dieser Verfahren sind oft die fehlende Selektivität gegenüber CO₂ (andere Gase oder Stoffe werden ebenso erfasst), hoher Personal- und Zeitaufwand, hoher Kalibrierungsaufwand und die fehlende Möglichkeit zur Automatisierung.

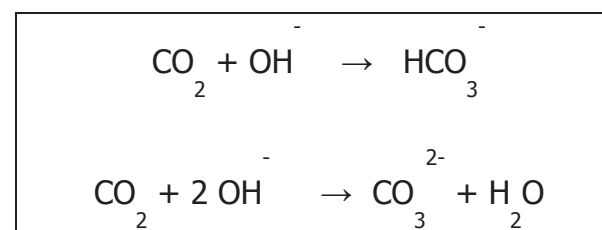
Um eine Methode zu entwickeln, die diese fehlenden Merkmale mit sich bringt wurde ein TOC-Analysator eingesetzt.

■ Innovatives Verfahren

Bei dem Verfahren wird die Probe (Bier) direkt in einem 40ml Autosamplergläschen genommen. In dem Autosamplerglas werden 5 ml einer 32%ige NaOH – Lösung vorgelegt. In diesem Schritt wird das CO₂ konserviert. Anschließend wird die Probe direkt in den Autosampler gestellt und als IC (anorganischer Kohlenstoff) gemessen.

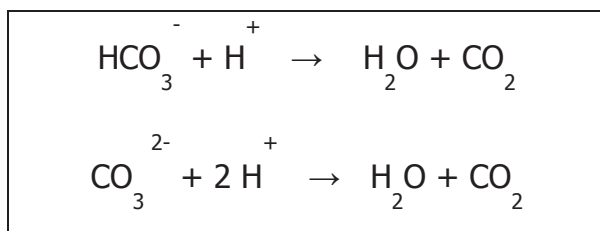


Konservierungsschritt:



Im TOC Analysator wird die Probe in eine konzentrierte Phosphorsäurevorlage (25%ig) injiziert. Dabei wird das CO₂ wieder freigesetzt und mittels Trägergasstrom zu einem CO₂-Selektiven NDIR-Detektor geleitet und dort detektiert.

Verdrängungsreaktion: (Die starke Säure verdrängt die Schwache aus ihrem Salz)



Zur Berechnung des Ergebnisses wird der IC des TOC-System mit einem Natriumhydrogencarbonat-Standard im Bereich von 100 – 1000 mg/L kalibriert. Die Verdünnung der einzelnen Kalibrierpunkte erfolgt automatisch durch die Verdünnungsfunktion des Gerätes.

■ Vorteile dieser Methode

- Methode hochgradig Automatisierbar
- Schnelle Methode
- Gute Reproduzierbarkeit und hohe Genauigkeit (Präzision)
- Mehrfach Bestimmungen aus einer Probe möglich
- Geringer Kalibrieraufwand
- Einfache Handhabung
- Methode sehr spezifisch

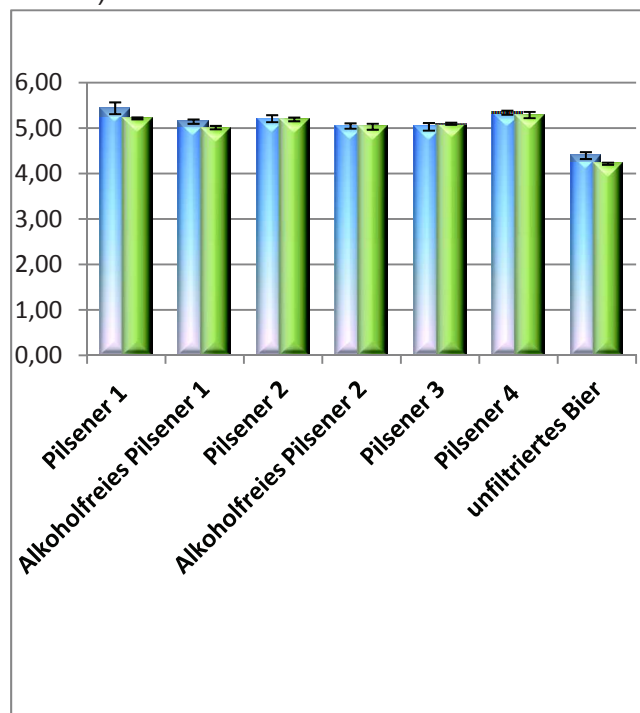
Durch die moderne TOC-L Software erfolgt die Auswertung automatisch oder kann manuell nachberechnet werden. Eine weitere Funktion ermöglicht die Weiterverarbeitung der Messergebnisse. So kann man direkt den Kohlensäuregehalt in gewünschter Dimension ausgeben lassen. Durch die mögliche Mehrfachinjektion enthält die Auswertung alle wichtigen statistischen Größen.

Eine weitere Probenvorbereitungsvariante ist bei der Bestimmung der Kohlensäure in

Flaschen- oder Dosenbier vorzunehmen. Hier werden zur Konservierung 5ml NaOH (32%ig) direkt in die frischgeöffnete Flasche oder Dose gegeben

■ Vergleich der Methoden

Die folgende Graphik zeigt die gute Übereinstimmung der TOC-Methode (blaue Balken) mit der Corning Methode (grüne Balken)



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L CPH
ASI-L (40ml)

Reinigungsvalidierung in der Lebensmittel-, und Gebrauchsgegenständeindustrie

Viele Dinge des täglichen Bedarfs, etwa unterschiedliche Lebensmittel, Körperpflege-mittel oder Kosmetikartikel werden in einem diskontinuierlichen Prozess hergestellt. Nachdem eine Charge fertig gestellt ist und in die Weiterverarbeitung oder Abfüllung geht, werden die Anlagen und Gerätschaften gereinigt. Erst nach erfolgreicher Reinigung können die Apparaturen für den nächsten Batch verwendet werden.



Zahlreiche Handelsketten bieten sogenannte Eigenmarken an, die sie im Auftrag bei anderen Firmen produzieren lassen. Mitunter ist es möglich, dass ein Eigenmarkenhersteller für mehrere Handelsketten arbeitet und mit gleichen Anlagenteilen verschiedene Produkte herstellt bzw. mit gleichen Anlagenteilen unterschiedliche Mischungen und Rezepte handhabt. Auch in diesem Fall muss sichergestellt sein, dass nach der Produktion der einzelnen Eigenmarken die Anlagen gereinigt sind, bevor das nächste Produkt hergestellt wird.

Die International Featured Standards setzen Qualitäts-Standards um sicherzustellen, dass die vom Auftraggeber gewünschten Produkte allen geforderten Spezifikationen entsprechen. In mehreren Schriften werden die Maßstäbe an die jeweilige Qualitätssicherung

gesetzt, so etwa in der „IFS Food“ (für die Herstellung von Lebensmitteln) oder der „IFS Household and Personal Care Standard“ (für die Herstellung von Haushalts- und Körperpflegeprodukten).

■ IFS Food

Die Reinigung von Herstellungsanlagen ist auch Teil der IFS Food. In Kapitel 4.10 „Reinigung und Desinfektion“ fordert die IFS Food die Wirksamkeit der Reinigungsmaßnahmen nach einem festgelegten Stichprobenplan durch geeignete Verfahren zu überprüfen.

■ geeignete Verfahren

Die Reinigungsvalidierung ist ein solches Verfahren. Es wird in der pharmazeutischen Industrie seit Jahrzehnten angewendet. Denn Medikamente werden oftmals auch im Batchverfahren hergestellt. Nachdem eine Charge des Wirkstoffes in die Weiterverarbeitung geht, werden die zur Herstellung verwendeten Gerätschaften gereinigt, so dass die nächste Charge hergestellt werden kann. Der eigentliche Reinigungsvorgang ist hier in der Regel streng festgelegt und wird anschließend analytisch überprüft. So wird eine Probe aus der Anlage auf bestimmte Parameter untersucht. Wird ein festgelegter Grenzwert unterschritten gilt die Anlage als gereinigt und kann wieder eingesetzt werden. Dieser Vorgang nennt sich Reinigungsvalidierung.

■ Parameter

Für die Reinigungsvalidierung hat sich u.a. der TOC etabliert. Er hat gegenüber der Einzelstoffanalytik viele Vorteile:

So ist die Bestimmung des TOC schnell und einfach, sie dauert nur wenige Minuten. Außerdem gibt es keine langwierige

Probenvorbereitung. Ferner erfasst die TOC-Analyse nicht nur eine einzelne Verbindung sondern eine Vielzahl an Komponenten und ist damit Produktunabhängig und im höchstem Maße flexibel, sofern das Produkt organische Verbindungen enthält. Lebensmittel sind in der Regel keine Reinstoffe sondern enthalten verschiedenste organische Komponenten, wie Kohlenhydrate, Fette oder Proteine. Zudem werden bei der TOC-Analyse neben dem eigentlichen Produkt auch die zur Reinigung eingesetzten Tenside erfasst.



■ Probenahme

Swab-Methode: Die direkte Beprobung der Anlage geschieht per Wischtest. Hier wird eine definierte, exakt ausgemessene Fläche der Anlage mit einem Tupfer (Swab) sorgfältig abgewischt. Der Swab wird anschließend in einem Vial mit Reinstwasser eluiert. Das Eluat wird auf den TOC Gehalt analysiert. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt bei der Swab-Analyse zumeist in mg/cm².

Der Vorteil der Swab-Methode liegt darin dass kleine und vor allem kritische Stellen sehr exakt untersucht werden können.

Dafür ist die Bestimmung durch das Swab-Verfahren zeitaufwendiger und es werden nur kleine Teile der gesamten Anlage geprüft.

Final Rinse: Bei der indirekten Beprobung wird nach der Reinigung ein letztes Mal mit Wasser gespült. Dieses letzte Spülwasser (final Rinse) wird anschließend analysiert. Der Vorteil der Final Rinse Methode liegt eindeutig in der Geschwindigkeit. Das Wasser wird lediglich umgefüllt und analysiert.

In der Praxis der Reinigungsvalidierung wird zumeist eine Mischung aus Swab-Methode und Final Rinse-Verfahren angewendet. So kann die gesamte Anlage, sowie zusätzlich spezielle kritische Stellen untersucht werden.

■ Messparameter

Messtyp: NPOC

Säurezugabe: 1,5%

Aussagszeit: 5 Minuten

Injektionsvol.: 50 µL

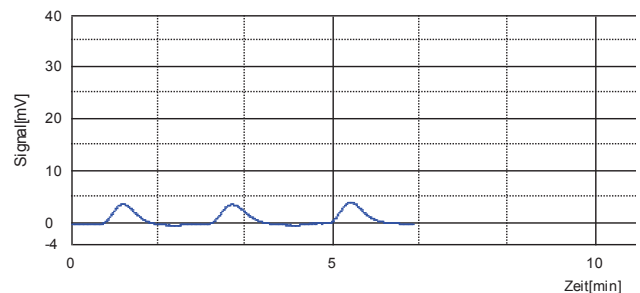


Abb.: 3 Injektionen des Final Rinse

Der NPOC Gehalt des „final Rinse“ ist 3,0 mg/l. Der TOC-Grenzwert zur Reinigungsvalidierung der Anlage liegt bei einem TOC-Gehalt von 10mg/l. Die Wirksamkeit der Reinigung wurde somit belegt.

Abb.: NPOC-Kalibrierung

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CXH} oder TOC-V_{WP}

ASI-L / ASI-V