

5. Rund um den TOC





5. Rund um den TOC

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none">5.1. TOC-Bestimmungsmethoden nach EN 14845.2. Bestimmung des ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (POC)5.3. Der TN_b – gesamtgebundener Stickstoff5.4. Das Kit für salzhaltige Proben5.5. Das Kit für kleine Probenvolumina5.6. Das Kit für manuelles Injektionen5.7. Kalibrierung mit automatischer Verdünnungsfunktion5.8. Blindwertbetrachtungen in der TOC-Analytik5.9. Katalytische Verbrennungsmethode bei 680°C | <ul style="list-style-type: none">5.10. TOC-L-Detektionslimit unter Verwendung des Standardkatalysators5.11. TOC-Bestimmung mittels nasschemischer UV-Oxidation5.12. Silanisierung des Spritzenkörpers – TOC-Bestimmung von oberflächenaktiven Substanzen5.13. TOC-Bestimmung mittels Feststoffmodul SSM-5000A5.14. Vergleich der verschiedenen Summenparameter – CSB, BSB und TOC5.15. Korrelationsfaktor zwischen TOC und CSB5.16. Manuelle Injektion geringer Probenvolumina5.17. TOC – Kontrollproben und Kontrollkarten |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
-

Als Marktführer in der TOC-Analytik verbindet Shimadzu Tradition mit Erfahrung, von der die Anwender durch persönliche Unterstützung im Gespräch oder durch Shimadzu-Seminare und Anwendertreffen profitieren. Diese Applikationsschriften dienen dem Informations- und Erfahrungsaustausch.

In diesem besonderen Bereich der Anwendungsschriften sind bestimmte Themenkomplexe „Rund um den TOC“ aufgeführt, die nicht durch eine der speziellen Applikationen abgedeckt werden. Es sind Themen, die matrixübergreifend mit dem Parameter TOC zusammenhängen.

Der enorme Erfahrungsschatz in der TOC-Analytik fließt selbstverständlich auch in Entwicklung unserer TOC-Systeme ein. Ob Online-Analysatoren oder TOC-Labor-Systeme – sie bestehen durch höchste Flexibilität, hohe Verfügbarkeiten, enorme Robustheit und Stabilität, einfache und intuitive Bedienung und modernste Steuerungs- und Auswerte-Software. Viele zusätzliche Funktionen erleichtern die Arbeit der Anwender und schaffen Freiraum für andere wichtige Aufgaben.

Dieser Applikationsbereich beschäftigt sich daher auch mit den einzelnen Modulen, Kits oder Optionen der Shimadzu-TOC-Analysatoren. Aber auch nützliche Funktionen werden zum Teil beschrieben.

Weitere Details sind in den einzelnen Applikationsschriften (zum Beispiel TOC-Bestimmungsmethoden, Gesamtstickstoffbestimmung oder Blindwertbetrachtung). Neben den Informationen „Rund um den TOC“ gibt es auch Anwendungsnoten zu „Pharmazeutische Industrie“, „Chemische Industrie“, „TOC-Spezialapplikationen“, „Umweltanalytik“ und „TOC-Online-Analytik.“

Application News

No. SCA-130-501

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmungsmethoden nach EN 1484

In der EN 1484 „Anleitungen für die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)“ werden verschiedene Begriffe und Parameter definiert.

■ Definitionen nach EN 1484

TC: Total Carbon (Gesamter Kohlenstoff) - Im Wasser enthaltener organischer und anorganischer Kohlenstoff, einschließlich des elementaren Kohlenstoffs,

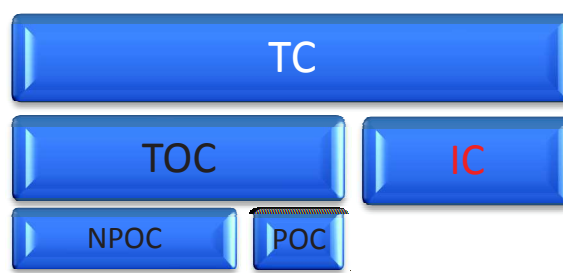
TIC: Total Inorganic Carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff) – Die Summe des im Wasser enthaltenen Kohlenstoffs aus elementarem Kohlenstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid (auch aus Carbonaten und Hydrogencarbonaten), Cyanid, Cyanat und Thiocyanat. Die meisten TOC-Geräte erfassen hauptsächlich CO_2 aus Hydrogencarbonaten und Carbonaten.

TOC: Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff) – Im Wasser enthaltener organische gebundener Kohlenstoff, gebunden an gelösten oder suspendierten Stoffen. Cyanat, Thiocyanat und elementarer Kohlenstoff werden auch mit erfasst.

POC: Purgeable Organic Carbon (austreibbarer organischer Kohlenstoff) – Der Anteil des TOC der unter den Bedingungen dieses Verfahrens austreibbar ist

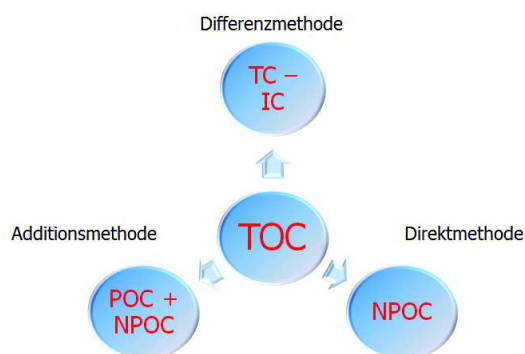
NPOC: Non Purgeable Organic Carbon (nicht austreibbarer organischer Kohlenstoff) - Der Anteil des TOC der unter den Bedingungen dieses Verfahrens nicht austreibbar ist.

Das Modell zeigt wie sich die einzelnen Parameter zueinander verhalten.



■ Bestimmungsmethoden

Hieraus ergeben sich drei verschiedene Bestimmungsmethoden für den TOC:



■ Differenzmethode

Bei der Differenzmethode werden die zwei verschiedenen Parameter TC und IC bestimmt. Die Ermittlung des TOC erfolgt rechnerisch.

TC: Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffanteils erfolgt durch Oxidation (thermisch oder nass-chemisch) und anschließender Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids mittels NDIR-Technik.

TIC: Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffanteils durch Ansäuern der Probe mit einer Mineralsäure bei Raumtemperatur und anschließender Detektion des ausgetriebenen Kohlendioxids mittels NDIR-Technik.

Der TOC wird durch Differenzbildung berechnet. $TOC = TC - TIC$

■ Grenzen der Differenzmethode

Der Anteil des anorganischen Kohlenstoffs darf im Vergleich zum TOC nicht zu hoch sein.

Durch die Fehlerfortpflanzung kann sich für den errechneten TOC-Wert eine zu hohe Unsicherheit ergeben. Die EN 1484 empfiehlt dass der TOC-Wert bei Anwendung der Differenzmethode größer oder gleich dem TIC-Wert sein soll ($TOC \geq TIC$).

Beispiel:

TC – Gehalt = 100 mg/l (RSD = 2%) \pm 2 mg/l
(98 – 102 mg/l)

IC – Gehalt = 98 mg/l (RSD= 2%) \pm 1,96 mg/l
(96,04 – 99,96mg/l)

TOC = 2 mg/l \pm 3,96mg/l (- 1,96 - 5,96 mg/l)

Laut Fehler-Fortpflanzung beträgt der Gesamt-Fehler \pm 3,96 mg/l.

Nach der Differenzmethode ist der Fehler des Gesamtergebnisses größer wie der errechnete TOC – Gehalt! Im ungünstigen Falle kann sich sogar ein negativer TOC-Wert ergeben.



■ Additionsmethode

Bei der Additionsmethode werden die zwei verschiedene Parameter POC und NPOC bestimmt. Die Ermittlung des TOC erfolgt rechnerisch.

POC: Ausgasen der flüchtigen Verbindungen mit anschließender katalytischer Oxidation bei 680°C und Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids mittels NDIR-Technik.

NPOC: Bestimmung der nicht ausblasbaren organischen Verbindungen im Anschluss an die POC-Bestimmung durch katalytische Oxidation bei 680°C und anschließender Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids mittels NDIR-Technik.

Der TOC wird durch Addition berechnet.
 $TOC = POC + NPOC$

■ Direktmethode

Bei der Direkt- oder NPOC-Methode gilt die Annahme dass keine bzw. keine nennenswerten Mengen an flüchtigen bzw. austreibbaren organischen Verbindungen in der Probe enthalten sind. Der TOC wird in dieser Annahme als NPOC direkt bestimmt.

NPOC: Ansäuern der Probe mit einer Mineralsäure (z. B. HCL) auf einen pH < 2. Dabei werden Carbonate und Hydrogencarbonate vollständig zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Entfernen des Kohlenstoffdioxids aus der Probenlösung durch ein Spülgas. Direkte Messung des NPOC (wie des TC) durch Oxidation zu CO₂. Anschließend NDIR-Detektion.

Der TOC entspricht dem NPOC.
 $TOC = NPOC$

Application News

No. SCA-130-502

Summenparameter – Total Organic Carbon

Bestimmung des ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (POC)

Laut EN 1484, die die Anleitungen für die Bestimmung des TOC enthält, ist der POC (Purgeable Organic Carbon = austreibbarer organischer Kohlenstoff) der Anteil des TOC der unter den Bedingungen dieses Verfahrens austreibbar ist. Diese Angabe ist sehr unspezifisch und soll hier etwas genauer beschrieben werden.

Die Geräte der TOC-L Serie können durch eine Option um den Parameter „POC“ erweitert werden. Herzstück dieser Option ist eine LiOH-Falle, die in die Flusslinie des Analysators gebracht wird.



Zur POC-Bestimmung wird die Probe mit der Spritze des TOC-L aufgezogen, mit HCl angesäuert und anschließend mit Trägergas ausgeblasen. In diesem Schritt werden sowohl das CO₂ aus den Carbonaten und Hydrogencarbonaten wie auch die flüchtigen organischen Substanzen (POC) ausgetrieben. Die LiOH-Falle bindet das CO₂ aus dem Gasmisch (aus dem TIC stammend), die flüchtigen organischen Substanzen passieren die Falle und gelangen auf den Katalysator.

Hier werden die flüchtigen organischen Substanzen zu CO₂ umgesetzt und mittels NDIR-Detektor erfasst.

Im Ablauf der Additionsmethode wird der verbleibende Rest für die Bestimmung des NPOC genutzt.



Abb. Die Additionsmethode (NPOC + POC)

Allerdings ist der POC-Anteil in der Trinkwasser-Applikation oder in der Reinstwasser-Applikation völlig vernachlässigbar. Hier gilt TOC=NPOC.

Der POC kann aber in Abwässern, insbesondere in Industrieabwässern, eine große Rolle spielen.

■ Kalibrierung

Eine besondere Betrachtung bedarf es bei der Kalibrierung des POC. Standards die mit flüchtigen austreibbaren organischen Substanzen hergestellt werden sind naturgemäß sehr instabil. Daher werden zur POC-Kalibrierung IC-Standardlösungen (aus Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten) genutzt. Die Probenahme der IC-Lösungen zur POC-Bestimmung erfolgt im TOC-L in der Spritze. Hier wird die IC-Lösung mit einer Säure versetzt. Die anorganischen Substanzen der Standardlösung werden zu CO₂ umgesetzt und mit Hilfe eines Trägergases zum NDIR-Detektor geleitet.

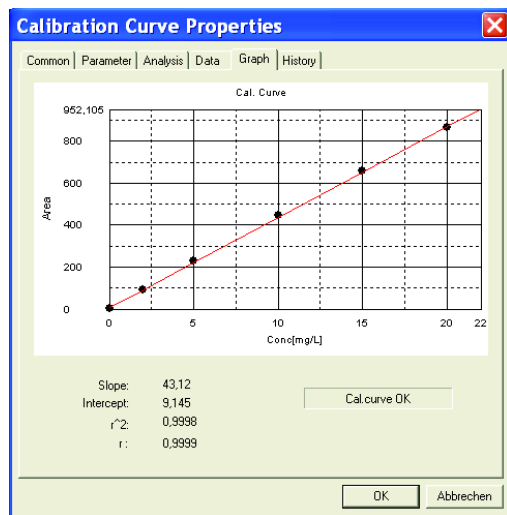


Abb. POC-Kalibrierung mit IC-Standards

■ Systemprüfung

Bei der Analyse des POC ist es von großer Wichtigkeit, dass die LiOH-Falle einwandfrei funktioniert. Dazu sollte ein Test durchgeführt werden, der die Wirksamkeit der CO₂-Falle einwandfrei bestätigt. Dieser Test sollte Arbeitstäglich erfolgen:

Es wird eine IC-Kontrolllösung (TIC = 1000 mg/l) angesetzt und wie eine POC-Probe untersucht. Das POC-Messergebnis muss bei einwandfreier LiOH-Falle einen POC-Wert von < 0,1mg/l ergeben.

■ Beispiel einer POC-Messung

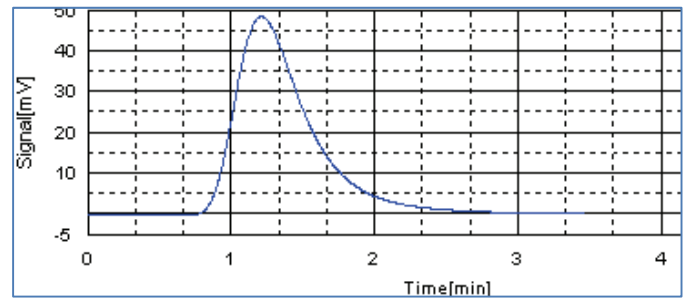
Probe: Toluol in Reinstwasser

Toluol ist eine Substanz die sich vollständig austreiben lässt. Bei der Additionsmethode wird die Toluolprobe komplett als POC erfasst.

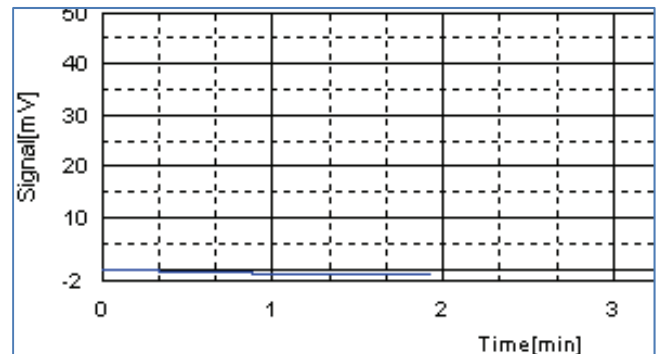
POC-Messmethode:

Injektionsvolumen: 800µl
Ausblaszeit: 3min

POC-Peak:



NPOC-Peak:



Ergebnis:

TOC=4,05mg/l

POC=4,05mg/l => 100%

NPOC=0mg/l

■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CXX}

ASI-L

POC-Option

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

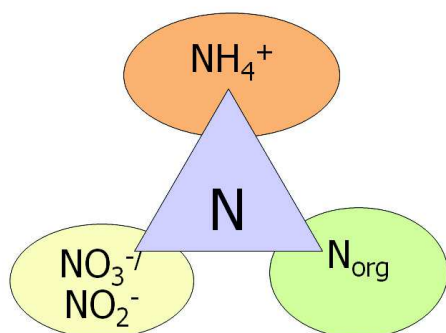
Der TN_b – gesamt gebundener Stickstoff

No. SCA-130-503

Obgleich Stickstoffverbindungen essentiell für Natur und Umwelt sind, können zu hohe Einträge Probleme mit sich bringen. Stickstoffverbindungen gelangen in erster Linie über landwirtschaftliche Prozesse in die Umwelt. Stickstoffhaltige Dünger haben hieran den größten Anteil. Aber auch durch Prozesse der chemischen Industrie gelangen sie in die Umwelt.

Zu hohe Konzentrationen an Stickstoffverbindungen in der Umwelt erzeugen u.a. eine Eutrophierung der Gewässer. Eutrophierung beschreibt den Prozess des ungehemmten Wachstums von Algen und anderen Lebewesen durch ein üppiges Überangebot an Nährstoffen. Die Überwucherung hat einen Sauerstoffmangel der Gewässer zur Folge, - das zu Fischsterben und nicht zuletzt zum Umkippen des Gewässers führen kann.

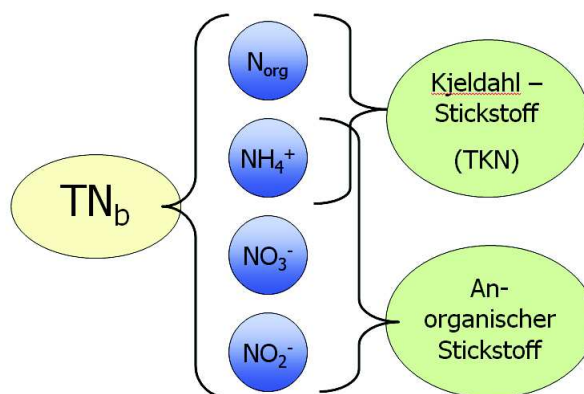
Gebundener Stickstoff kommt in nahezu allen Wässern vor. Meist liegt er in Form von Ammonium, Nitrat, Nitrit oder in organischen Verbindungen vor.



■ Gesamtstickstoff TN_b

Die Vielfalt an möglichen Stickstoffverbindungen machte es Notwendig einen Summenparameter zu definieren, der die gesamten Stickstoffverbindungen anzeigt. Zu diesem Zweck wurde der sogenannte TN_b (gesamt gebundener Stickstoff) formuliert und normiert.

Unter dem TN_b versteht man den gesamten Stickstoffanteil einer Probe in der Form von Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- sowie organischen Verbindungen. Gelöster oder gasförmiger Stickstoff (N_2) wird hierbei nicht erfasst. Ebenso ist eine Differenzierung zwischen anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen definitionsgemäß nicht möglich.



■ Bestimmung nach EN 12260

Die EN 12260 beschreibt die Bestimmung des Stickstoffs in Form freien Ammoniaks, Ammonium, Nitrit, Nitrat und organischen Verbindungen die unter den beschriebenen oxidativen Bedingungen überführt werden können.

Die Umsetzung der stickstoffhaltigen Probe erfolgt durch Verbrennung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre über 700°C zu Stickstoffoxid, welches mit Ozon zu aktivierten Stickstoffdioxid (NO_2^*) reagiert. Bei der Weiterreaktion zu NO_2 werden Lichtquanten freigesetzt (Chemolumineszenz), die vom Detektor vermessen werden.

■ 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. TOC-L CSH mit TNM-L Modul

Dies hat den Vorteil, dass kein weiterer Laborplatz in Anspruch genommen wird. Für die simultane Bestimmung wird die Probe auf den Katalysator bei 720°C injiziert. Alle in der Probe enthaltenen Kohlenstoffatome werden dabei zu CO_2 und parallel die Stickstoffatome zu NO umgesetzt. Das Gasgemisch wird dann vom Trägergasstrom zunächst durch den NDIR-Detektor transportiert, wo der Kohlendioxid-Anteil vermessen wird.

Im Anschluss daran gelangt das Gasgemisch in den in Reihe geschalteten Chemolumineszenz-Detektor wo der Stickstoffanteil bestimmt wird (siehe Abb. unten)

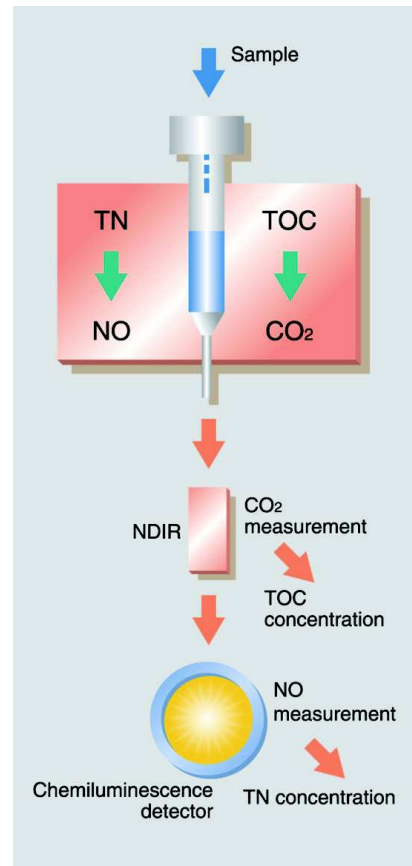


Abb. Simultane TOC/TN-Bestimmung

Hierbei ist zu beachten, dass ein optimales Injektionsvolumen für beide Parameter gewählt werden muss.

■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L _{CXX} mit TNM-L
ASI-L

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

Das Kit für salzhaltige Proben

No. SCA-130-504

Hohe Salzfrachten in den Proben stellen normalerweise ein Problem für die TOC-Analytik dar. Das Problem liegt weniger in der Umsetzung von organischer Komponente in CO_2 als die Wirkung der Salze auf dem Katalysator. Diese führt zu einem höheren Wartungsaufwand, da das Salz im Verbrennungssystem kristallisiert.

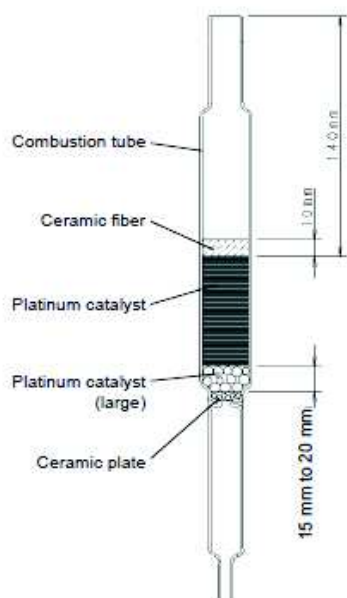
In vielen Applikationen für die Geräte der TOC-L Serie und der TOC-4110 / 4200 Serie ist das Kit für salzhaltige Proben ein wichtiger Bestandteil. Es besteht aus einem Verbrennungrohr bestimmter Geometrie und aus einer besonderen Mischung von Katalysatorkugeln.

Während NaCl einen Schmelzpunkt von 801°C hat, liegt der Schmelzpunkt von NaSO_4 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_2SO_4 | 888°C |
| MgCl_2 | 708°C |
| CaCl_2 | 782°C |
| K_2SO_4 | 1.069°C |

Tab. Schmelzpunkte verschiedener Salze

Ergebnisse zeigen, dass die Haltbarkeit des Katalysators erhöht wird und bis zur 12fachen Menge an Proben gemessen werden kann, bevor der Katalysator getauscht werden muss und das Gerät gewartet werden muss.



■ Probenvorbereitung

Die Probenansäuerung erfolgt in diesem Fall mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird genutzt, um die Matrix der Probe zu verändern.

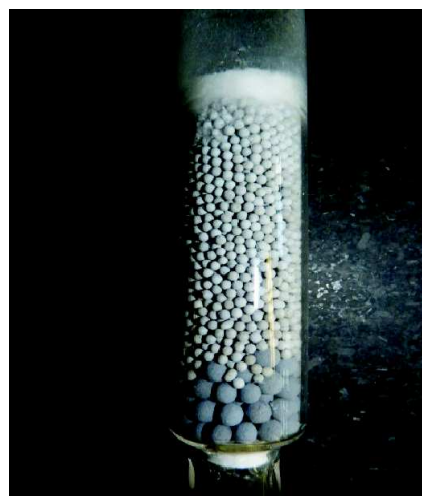


Abb. Katalysatorfüllung nach Einsatz

■ Härtetest

Um die Leistungsfähigkeit dieser Option zu bestimmen, wurde eine Solelösung in einem Langzeittest vermessen.

Dazu wurde eine 28%ige NaCl-Lösung (matrixangepasst mit 15%iger Schwefelsäure, mit KHP-Lösung zu einer 5 ppm TOC-Lösung dotiert) 220-mal injiziert. Zu Beginn wurde ein Blindwert gemessen und ein Kontrollstandard mit 10 ppm TOC. Eine Überprüfung des Kontrollstandards erfolgte jeweils nach 110 und 220 Injektionen. Das jeweilige Injektionsvolumen betrug 50 µl.

Die Grafik zeigt die guten Reproduzierbarkeiten und die Stabilität der Messungen.

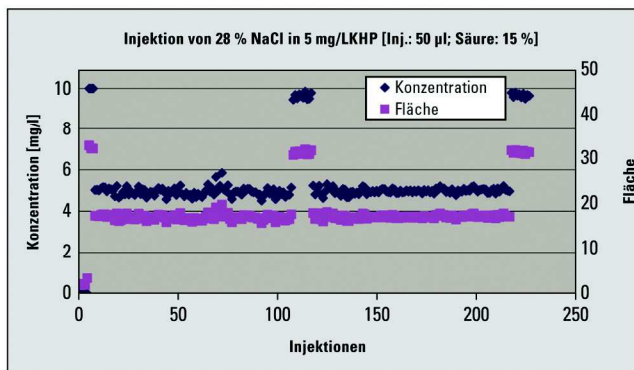


Abb. Ergebnis des Härtetests

■ Verwandte Applikation

Das Salzkit wird für viele Applikationen verwendet, um den Wartungsbedarf für schwierige Matrices so gering wie möglich zu halten.

Beispiele:

- 104 TOC im Meerwasser
- 304 TOC in Solen
- 306 TOC-Bestimmung in Soda-Lösung
- 308 TOC-Bestimmung in Natriumnitrat
- 605 TOC in der chemischen Industrie



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L _{CXX}

ASI-L

Kit für salzhaltige Proben

B-Type Scrubber

(Bei sehr hohen Konzentrationen von Halogen in der Matrix wird zusätzlich der B-Type Scrubber empfohlen. Dieser schützt zusätzlich die Detektorzelle des NDIR-Detektors.)

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

Das Kit für kleine Probenvolumina

No. SCA-130-505

Die Geräte der TOC-L Serie sind darauf ausgelegt viele Proben unterschiedlicher Konzentration und Art nacheinander zu analysieren. Dazu stehen für den Autosampler Probenteller mit unterschiedlicher Probenanzahl und Probenvolumen zur Verfügung.



Um Querkontaminationen zwischen den Analysen der unterschiedlichen Proben zu eliminieren kann man Softwareseitig die Anzahl der Spülschritte definieren. In der Regel steht genügend Probe zur Verfügung um die Schlauchwege und das Injektionssystem des TOC-L einige Male zu spülen. Je nach Messmethode, Injektionsvolumen, Messbereich und Spülschritten werden 10 – 20 ml Probe benötigt.

■ Kleine Probenvolumen

Es kommt aber auch vor, dass nur wenige ml der Probe zur Verfügung stehen. Meist ist dies der Fall, wenn nur wenig Probe zur Verfügung steht, die Probe sehr aufwendig gewonnen wird oder sehr kostbar ist. Für solche Fälle steht das Kit für kleine Probenvolumina zur Verfügung. In einem schnellen Umbau wird der 5ml-Spritzenkörper gegen eine 500µl Spritze ausgetauscht. Zudem werden die Injektionsschlitten gegen andere Schlitten ersetzt.

■ Spezifikation

Mit dieser Option ist keine automatische Verdünnung, Ansäuerung und Spargen möglich, daher ändern sich die Spezifikationen wie folgt:

| | |
|--------------------|--------------------------------------------|
| Messbereich: | TC, IC: bis 2,000 mg/L TN: bis 200 mg/L |
| Injektionsvolumen: | 150µl maximal |
| Durchmesser: | 0.2 mm |
| NPOC-Messung: | Im ASI-L mit externen Sparge kit |
| ASI-L: | 9ml Rack |

■ Beispiel

5 mL Probe reichen für die NPOC-Bestimmung mit ASI-L, 9ml Vials (3 Injektionen mit 150µl Injektionsvolumen).

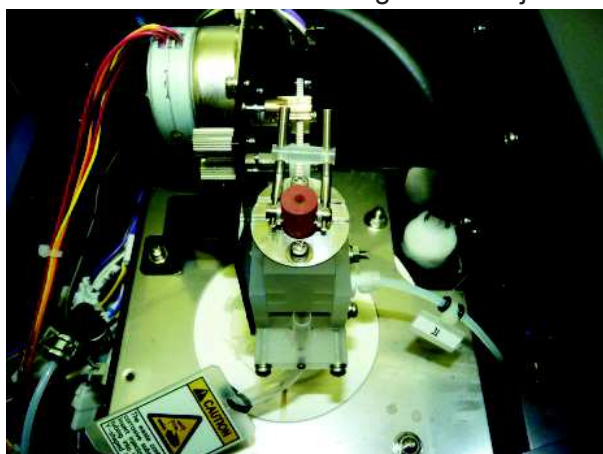
Application News

No. SCA-130-506

Summenparameter – Total Organic Carbon

Das Kit für manuelle Injektionen

Das manuelle Injektionskit ermöglicht die Analytik von Wasserproben und Gasen. Hierbei wird die Probe für die TC-Bestimmung mit einer μ l-Spritze manuell direkt in den Verbrennungsraum injiziert.

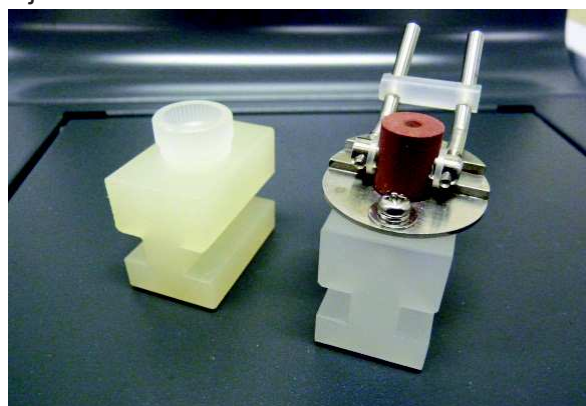


Interessant ist dies für Applikationen in denen nur ein sehr geringes Probenvolumen zur Verfügung steht.

Mit dem Kit für kleine Probenvolumina steht für die TOC-L Analysatoren ein Modul zur Verfügung mit dem man kleine Probenmengen automatisch vorbereiten und analysieren kann. Die Methoden können soweit optimiert werden dass nur wenige Milliliter der Probe benötigt werden. Die Optimierung sollte dabei nicht auf Kosten der Zwischenspülung gehen. Wenn noch geringere Mengen als die wenigen Milliliter zur Verfügung stehen, kann der TOC-L Anwender auf das manuelle Injektionskit zurückgreifen.

Bei Gasproben kann zwischen Gesamtkohlenstoff (zum Beispiel CO oder CH₄) und CO₂ unterschieden werden.

Das Kit besteht aus zwei Injektionsblöcken, die durch wenige Handgriffe in das TOC-System eingesetzt werden. Ein Injektionsblock wird statt des IC-Portes gesetzt, der andere ersetzt den TC-Injektionsblock.



Der Umbau dauert tatsächlich nicht mehr als eine Minute.

■ Spezifikation

Für Wasserproben:

| | |
|---------------------|----------------------------------|
| Messbereich: | TC, IC: bis 20.000 mg/L |
| Injektionsvolumen: | 150 μ l maximal |
| Messzeit: | TC, IC: 3 Minuten |
| Reproduzierbarkeit: | RSD: 2% (über 8.000mg/L: 3%) |

Für Gasproben:

| | |
|---------------------|-------------------------------|
| Messbereich: | 6ppm bis 100% CO ₂ |
| Injektionsvolumen: | 20 μ l bis 10mL |
| Messzeit: | 2 – 4 Minuten |
| Reproduzierbarkeit: | RSD: 2% |

Application News

No. SCA-130-507

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kalibrierung mit automatischer Verdünnungsfunktion



Kern der TOC-L Serie ist das ISP-Modul (Integrated Sample Pretreatment). Es besteht aus einem 8-Wege-Ventil und einer Spritze mit Spargegas-Anschluss. Neben der Ansäuerung und Ausspülen in der Spritze ermöglicht dieses System die automatische Verdünnung. Sie erlaubt den weiten Messbereich, verdünnt zu hoch belastete Proben und kann Verdünnungsreihen aus einer Stammlösung herstellen. Die Möglichkeiten des ISP-Moduls verringern somit den Zeitaufwand des Anwenders.

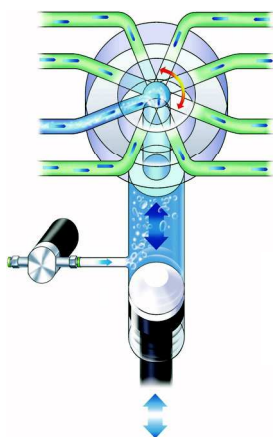
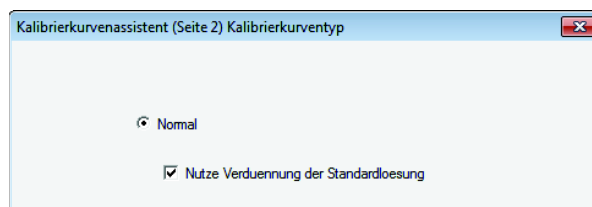


Abb.: ISP-Modul der
TOC-L Serie

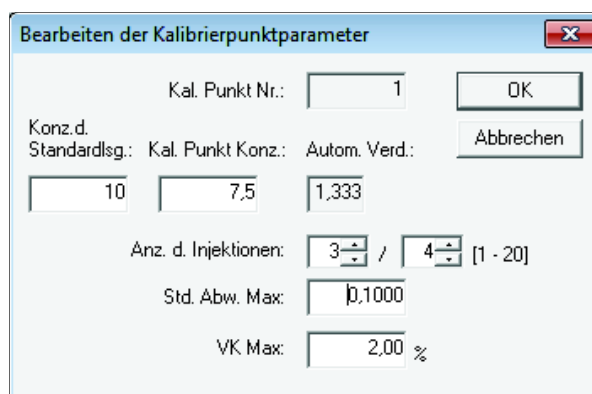
■ Kalibrierung mit automatischer Verdünnungsfunktion

Im Assistenten zur Erstellung von Kalibrierkurven wird die Verdünnungsfunktion aktiviert:



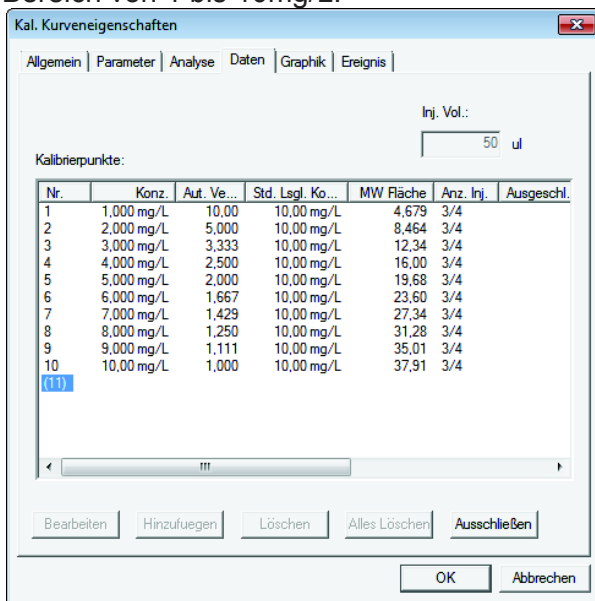
Bei der Eingabe der Kalibrierpunkte wird zuerst die Konzentration der Standardlösung (Stock) und dann der gewünschte Kalibrierkurvenpunkt eingetragen.

Die Software errechnet den erforderlichen Verdünnungsfaktor:



Da auch gebrochene Faktoren erlaubt sind, ist es möglich eine 10-Punkt-Kalibrierkurve mit äquidistanten Konzentrationsabständen aus einer Standardlösung zu erstellen.

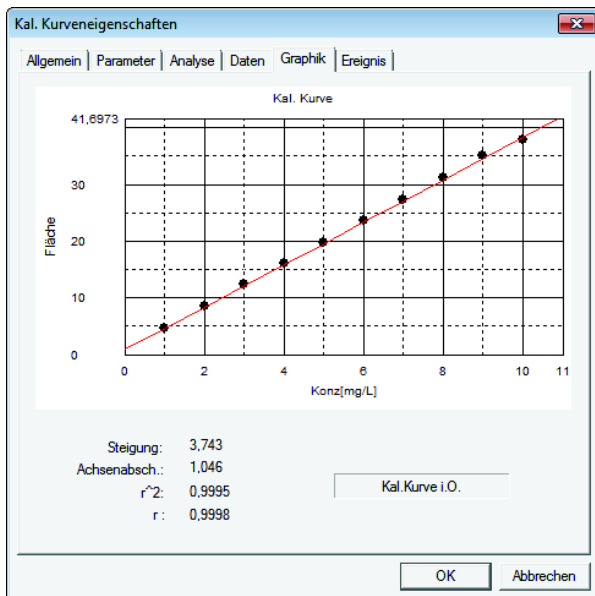
Die folgende Abbildung zeigt die Liste der Kalibrierpunkte einer 10-Kalibrierkurve im Bereich von 1 bis 10mg/L.



| Nr. | Konz. | Aut. Ve... | Std. Lsgl. Ko... | MW Fläche | Anz. Inj. | Ausgeschl. |
|-----|------------|------------|------------------|-----------|-----------|------------|
| 1 | 1,000 mg/L | 10,00 | 10,00 mg/L | 4,679 | 3/4 | |
| 2 | 2,000 mg/L | 5,000 | 10,00 mg/L | 8,464 | 3/4 | |
| 3 | 3,000 mg/L | 3,333 | 10,00 mg/L | 12,34 | 3/4 | |
| 4 | 4,000 mg/L | 2,500 | 10,00 mg/L | 16,00 | 3/4 | |
| 5 | 5,000 mg/L | 2,000 | 10,00 mg/L | 19,68 | 3/4 | |
| 6 | 6,000 mg/L | 1,667 | 10,00 mg/L | 23,60 | 3/4 | |
| 7 | 7,000 mg/L | 1,429 | 10,00 mg/L | 27,34 | 3/4 | |
| 8 | 8,000 mg/L | 1,250 | 10,00 mg/L | 31,28 | 3/4 | |
| 9 | 9,000 mg/L | 1,111 | 10,00 mg/L | 35,01 | 3/4 | |
| 10 | 10,00 mg/L | 1,000 | 10,00 mg/L | 37,91 | 3/4 | |

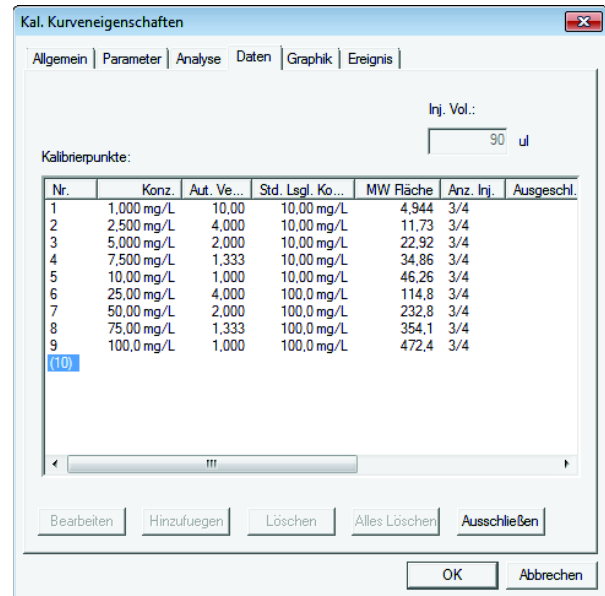
Abb. Liste der 10 Kalibrierpunkte

Die gemessene Kalibrierkurve zeigt einen linearen Verlauf mit einem sehr guten Korrelationskoeffizienten ($r^2=0,9995$).



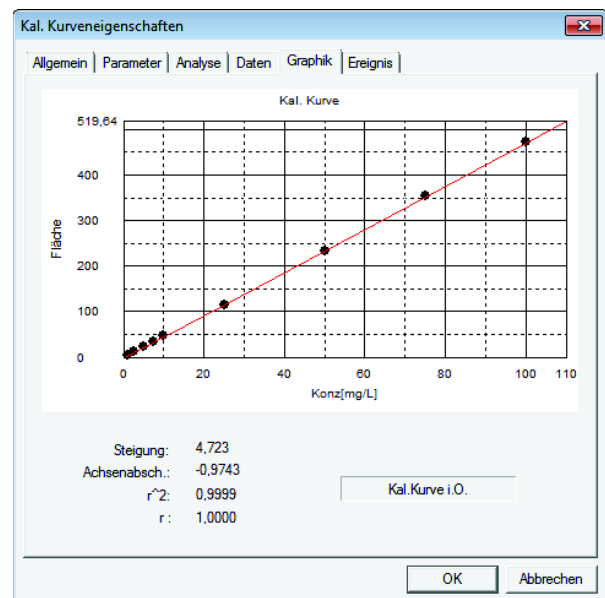
■ Kalibrierung über zwei Dekaden mit automatischer Verdünnungsfunktion

Desweiteren gibt es die Möglichkeit unterschiedliche Standardlösung für die Verdünnung zu nutzen. Im Folgenden wurde von 1 bis 100mg/L TC kalibriert mit Hilfe zweier Standardlösung (10 und 100mg/L)



| Nr. | Konz. | Aut. Ve... | Std. Lsgl. Ko... | MW Fläche | Anz. Inj. | Ausgeschl. |
|-----|------------|------------|------------------|-----------|-----------|------------|
| 1 | 1,000 mg/L | 10,00 | 10,00 mg/L | 4,944 | 3/4 | |
| 2 | 2,500 mg/L | 4,000 | 10,00 mg/L | 11,73 | 3/4 | |
| 3 | 5,000 mg/L | 2,000 | 10,00 mg/L | 22,92 | 3/4 | |
| 4 | 7,500 mg/L | 1,333 | 10,00 mg/L | 34,86 | 3/4 | |
| 5 | 10,00 mg/L | 1,000 | 10,00 mg/L | 46,26 | 3/4 | |
| 6 | 25,00 mg/L | 4,000 | 100,0 mg/L | 114,8 | 3/4 | |
| 7 | 50,00 mg/L | 2,000 | 100,0 mg/L | 232,8 | 3/4 | |
| 8 | 75,00 mg/L | 1,333 | 100,0 mg/L | 354,1 | 3/4 | |
| 9 | 100,0 mg/L | 1,000 | 100,0 mg/L | 472,4 | 3/4 | |

Auch hier zeigt die gemessene Kalibrierkurve einen linearen Verlauf mit einem sehr guten Korrelationskoeffizienten ($r^2=0,9999$).



Application News

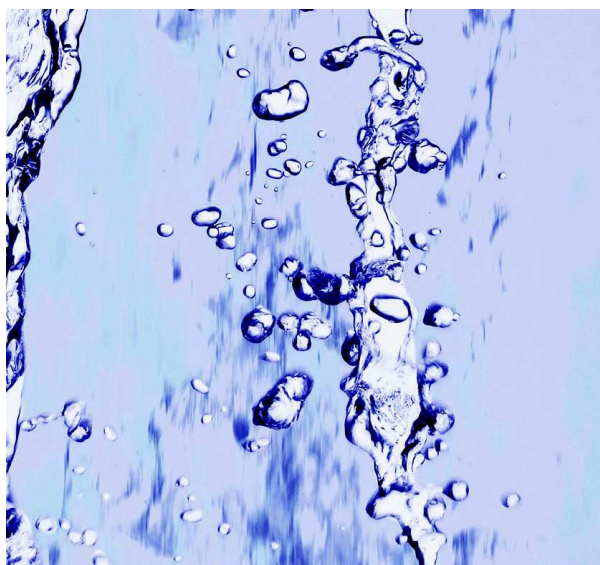
No. SCA-130-508

Summenparameter – Total Organic Carbon

Blindwertbetrachtung in der TOC-Analytik

In der TOC-Spurenanalytik spielt Wasser eine doppelte Rolle. Zum einen findet es seinen Einsatz als Messmittel und als Verbrauchsmaterial im TOC-Analysator. Es wird genutzt um Standards anzusetzen und zum Spülen des Gerätes. Die automatische Verdünnungsfunktion des TOC-L nutzt das Reinstwasser zum Verdünnen der Standardlösungen für Mehrpunktkalibrationen oder zum Verdünnen von Proben.

Auf der anderen Seite ist Reinstwasser in der TOC-Analytik eine Probenart. Von der Reinstwasser-Applikation, Injektionswässer (Water for Injektion) bis hin zur Reinigungsvalidierung wird Reinstwasser als Probe hinsichtlich seiner organischen Verunreinigungen untersucht.



Um niedrige Konzentrationen im Spurenbereich zu bestimmen, sind Kenntnisse über den Blindwert unerlässlich. Üblicherweise setzt er sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Zum einen gibt es den Geräteblindwert, zum anderen können Restkonzentrationen im Lösemittel und in den verwendeten

Reagenzien auftreten. In der TOC-Analytik sind die Einflüsse besonders signifikant, da Kohlenstoffverbindungen überall vorhanden sind und somit ein weit verbreiteter Kohlenstoffeintrag nicht zu verhindern ist.

Bei sorgfältiger Probenvorbereitung und Analyse kann dieser Blindwert klein gehalten und sicher bestimmt werden. Die Betrachtungen und die Analyse eines Systems- Blindwertes ist nur in geringsten Bereichen von etwa <1 mg/l sinnvoll.

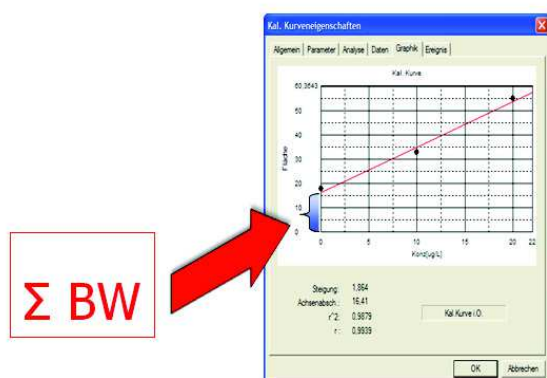
Reinste Wässer die in hochkomplexen Wasseraufbereitungssystemen hergestellt werden haben unterschiedliche Qualitäten. Die DIN ISO 3696 regelt die Anforderungen und Prüfungen für Wasser für analytische Zwecke und bezeichnen die Wässer je nach Qualitäten.

| Parameter | Rein- wasser Typ III | Rein- wasser Typ II | Rein- wasser Typ I |
|------------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Ionen, Widerstand (MΩ.cm) | >0,05 | >1,0 | >18,0 |
| Ionen, Leitfähigkeit (μS/cm) | < 20 | <1,0 | <0,055 |
| Organik, TOC (ppb) | <200 | <50 | <10 |
| Pyrogene (EU/ml) | NA | NA | <0,03 |
| Partikel >0,2μm (U/ml) | NA | NA | <1 |
| Bakterien (KBE/ml) | <1000 | <100 | <1 |

Tabelle 1: Vorgaben nach DIN ISO 3696

■ Blindwertbetrachtung

Kalibriert man beispielsweise den NPOC in geringsten Konzentrationsbereichen ergibt sich in der Regel ein positiver Flächenwert für den Nullwert der X-Achse, also ein positiver Wert der Y-Achse beim Schnitt durch die X-Achse.



Dieser positive Flächenwert spiegelt den Blindwert wieder. Dieser Blindwert ist aber nicht einem bestimmten Faktor oder einer bestimmten Ursache zuzuordnen, sondern zeigt sich als Summe verschiedenster Blindwertfaktoren. Diese Summe kann sich folgendermaßen zusammensetzen:

Gesamt Blindwert = Σ von

- + Blindwert des Gerätes
- + Reagenzienverunreinigung
- + Blindwert der Standards (Reinstwasser)
- + Verunreinigungen aus der Umgebung (Staub, Verunreinigungen an Glasgefäßen usw.)

Die Auswertung einer Kalibrierung erfolgt nach der allgemeinen Geraden-Gleichung:

$$y = m \cdot x + b$$

y = die Peakfläche

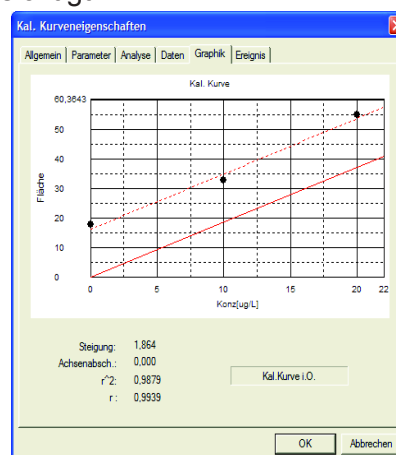
x = die TOC – Konzentration

m = Steigung der Kalibriergeraden

b = Intercept

Wird nun der Blank als Probe gegen diese Kurve vermessen, erhält man die Konzentration 0mg/l oder falls das verwendete Reinstwasser etwas sauberer ist sogar einen negativen Konzentrationswert.

Beides beschreibt nur das Verhältnis des Blank im Vergleich zu dem Blank als die Kalibrierkurve erstellt wurde. Um einen absoluten Konzentrationswert zu bekommen gibt es die Möglichkeit der Nullpunktverschiebung. Die NPV ist eine parallele Verschiebung der Kalibriergeraden durch den Nullpunkt. Durch diese Verschiebung wird das absolute Glied (b) der Geraden auf 0 gesetzt und der Blindwert (positive Intercept) der Kalibrierung bei der Probenanalyse berücksichtigt.



Während die Konzentration in einem Reinstwasser zur Herstellung von Standards einen Blindwert enthält, spiegelt die Kohlenstoffkonzentration in einer Reinstwasserprobe lediglich die tatsächliche TOC-Konzentration der Probe wieder.

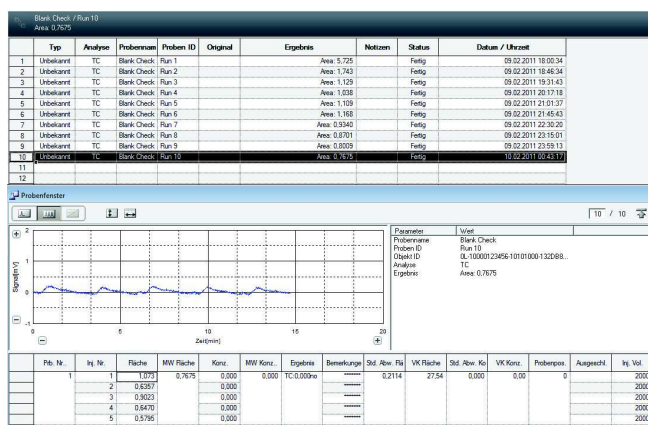
Kurzum: Ein Verdünnungswasser hat einen Blindwert, eine Probe hat keinen Blindwert.



■ Geräte-Blindwert

Aufgrund der Ubiquität bestimmter Stoffe, möglicher winziger Leckagen im Gerät und gegebenenfalls hartnäckiger Ablagerungen oder Biofilme, können vom Gerät selbst Flächenwerte produziert werden, die nicht aus der zu vermessenden Probe stammen. Um diesen Wert zu ermitteln, kann die „Blank-Check“ – Prozedur durchgeführt werden:

Dazu erfolgt vom System (TOC-L_{CPH}) eine automatische Analyse von Reinstwasser im Kreislauf. Das entstehende Kondenswasser wird in einem dafür vorgesehenen Gefäß im Geräteinneren aufgefangen. Sobald genügend kondensiertes Wasser vorliegt, wird das Wasser im Kreis gefahren, d.h. es wird erneut injiziert. Diese Prozedur erfolgt 50-mal, so dass davon auszugehen ist, dass die letzten ermittelten Flächenwerte dem tatsächlichen Geräteblindwert entsprechen.



Anmerkung: Die Bestimmung des Geräteblindwertes eignet sich auch zur intensiven Reinigung Ihrer Flusslinien und zum „Einfahren“ eines neu eingebauten Katalysators. Da es jedoch eine sehr zeitaufwendige Methode ist, sollte Sie möglichst über Nacht durchgeführt werden.

■ Reagenzien - Blindwert

Reagenzien, wie die Salzsäure, stehen oft monatelang unbeobachtet und unbedacht neben dem Gerät und nehmen aus der Umwelt („aus Blindwert-Sicht“) Unmengen an organischen Kohlenstoff auf. Für die Bestimmung eines solchen Reagenzien-Blindwertes eignet sich zum Beispiel das Standard-Additions-Verfahren.

■ Verunreinigungen aus der Umgebung

Zuletzt wird der Blindwert thematisiert, der Überall vorhanden ist und von überall her in die Analytik eingetragen wird. Der Mensch und seine industrielle Landschaft sind Quelle verschiedenster organischer Kohlenstoffverbindungen.

Der Mensch selbst besteht aus 18,2% organischen Kohlenstoff und verliert beispielsweise 1-2g Hautschuppen am Tag. Diese setzen sich in der Regel als Hausstaub nieder.

Neben körpereigenen Kohlenstoffquellen spielen solche eine große Rolle, die in unseren Kosmetik- oder Hygieneartikel, wie Seife, Deodorant, Parfum, Rasierwasser, Hautcremes, Salben enthalten sind.

Auch der Laborraum birgt große Quellen von organischen Kohlenstoffverbindungen.

Die Raumluft enthält zahlreiche Schadstoffe, die sich leicht an Staubpartikel und damit auch an Hausstaub binden können.

Zuletzt darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Raumluft ca. 0,4 Vol-% / 0,06 Masse-% (400 / 600 ppm CO₂) enthält.

Application News

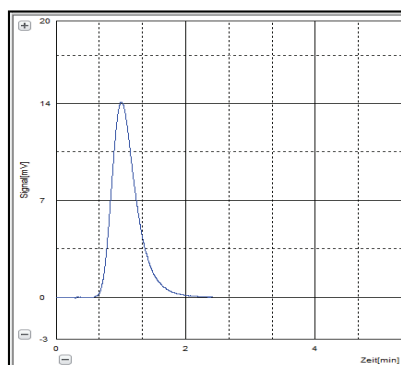
No. SCA-130-509

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Messprinzip der katalytischen Verbrennungsoxidation bei 680°C

■ TOC – Verbrennungsmethode

Bei der Bestimmung des TOC werden die organischen Verbindungen mittels einer Verbrennungsoxidation in CO_2 umgewandelt. Das Trägergas transportiert das entstandene CO_2 zum NDIR-Detektor. Vorher wird es gekühlt und getrocknet und über einen Halogenwäscher geführt, der aggressive Chlorgase entfernt. Der NDIR-Detektor detektiert das CO_2 und generiert ein Signal in Form eines Peaks, der proportional zur TOC-Konzentration steht.



■ Peak Detektion

Die ersten TOC-Analysatoren konnten die TOC-Signale nur über ihre Peakhöhe weiterverarbeiten. Aufgrund geringer Rechenleistung konnten noch keine Peakflächen integriert werden. Um die Peakhöhe als Rechengröße sinnvoll einsetzen zu können, war es wichtig symmetrische und möglichst schmale Peaks zu erhalten. Um diese Peakmerkmale zu garantieren wurden hohe Temperaturen von bis zu 1000°C eingesetzt.

■ Nachteil der Hochtemperatur-Verbrennung

Die sehr hohen Verbrennungs-Temperaturen bringen große Nachteile mit sich. Das Wartungsintervall der Analysatoren erhöht

sich durch die thermische Beanspruchung (Verschleiß Verbrennungsrohr und Messzelle). Außerdem bilden sich Schmelzen der in der Probe enthaltenen Salze, die die aktiven Stellen des Katalysators belegen können.

■ Shimadzu TOC-Verbrennungsmethode

Shimadzu hat die katalytische Verbrennungsoxidation bei 680°C entwickelt und benutzt zur Auswertung der Signale die Flächenintegration der Peaks. Die Temperatur liegt damit unterhalb der meisten Schmelzpunkte der verschiedenen Salze.

| Salz | Schmelzpunkt |
|--------------------------|--------------|
| NaCl | 801 °C |
| KCl | 773 °C |
| Na_2SO_4 | 888 °C |
| MgCl_2 | 782°C |
| CaCl_2 | 782 °C |

Tab. Schmelzpunkte verschiedener Salze

Die Deaktivierung der aktiven Stellen im Katalysator durch Salzschnelzen und der Verschleiß des Verbrennungsrohres werden durch die geringere Temperatur minimiert. Der gesamte Wartungsaufwand wird dadurch reduziert. Andererseits gewährleistet der Einsatz von Platin als Katalysator die vollständige Oxidation aller Kohlenstoffkomponenten.



■ Wiederfindungsraten mit der Shimadzu
TOC Verbrennungsmethode (bei 680°C)

| Verbindung | Soll-Konz. [mg/L] | Ist-Konz. [mg/L] | WDF-Rate [%] |
|------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Ethanol | 200.0 | 201.2 | 100.6 |
| 2-Propanol | 50.0 | 49.8 | 99.6 |
| 1-Pentanol | 166.2 | 166.6 | 100.2 |
| 1-Hexanol | 172.5 | 173.0 | 100.3 |
| Dimethyl- formamid | 139.5 | 141.5 | 101.4 |
| Glucose | 200.0 | 200.4 | 100.2 |
| Sucrose | 200.0 | 197.5 | 98,8 |
| Sucrose | 50.0 | 49.9 | 99.8 |
| Sucrose | 2.000 | 1.968 | 98.4 |
| Fructose | 50.0 | 49.9 | 99.8 |
| Dodecyl- benzol- sulfonsäure | 55.0 | 56.0 | 101.8 |
| L-Glutamin- säure | 50.0 | 50.1 | 100.2 |
| Weinsäure | 50.0 | 49.8 | 99.6 |
| Zitronen- säure | 50.0 | 49.6 | 99.2 |
| Tannin | 47.0 | 47.4 | 100.9 |
| Lignin | 48.3 | 47.7 | 98.8 |
| Albumin | 44.5 | 44.1 | 99.1 |
| Humin- säure | 44.7 | 45.3 | 101.3 |
| Coffein | 50.0 | 49.5 | 99.0 |
| 1,10- Phenan- throlin | 50.0 | 49.7 | 99.4 |
| Catechin | 50.0 | 49.1 | 98.2 |
| 1,4-Benzo- quinone | 100.0 | 100.4 | 100.4 |
| Natrium- acetat | 100.0 | 98.3 | 98.3 |
| Nicotin-amid | 200.0 | 198.9 | 99,5 |
| Nicotin-amid | 100.0 | 101.3 | 101.3 |
| Nicotin-amid | 2.000 | 1.993 | 99.7 |

| Verbindung | Soll-Konz. [mg/L] | Ist-Konz. [mg/L] | WDF-Rate [%] |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Harnstoff | 200.0 | 203.0 | 101.5 |
| Harnstoff | 2.000 | 1.986 | 99.3 |
| Ethylurea | 100.0 | 102.3 | 102.3 |
| Thiourea | 200.0 | 201.8 | 100.9 |
| Thiourea | 2.000 | 1.973 | 98.7 |
| Nicotin- säure | 200.0 | 198.5 | 99.3 |
| Nicotin- säure | 2.000 | 1.932 | 96.6 |
| Sulfanil- säure | 200.0 | 199.3 | 99.7 |
| Sulfanil- säure | 2.000 | 1.969 | 98.5 |
| Sulfanil- säure | 52.7 | 53.0 | 100.6 |
| Cyanur- säure | 10.10 | 10.55 | 104.5 |
| Acrylamid | 8.36 | 8.61 | 103.0 |
| Pyridin- hydro- chloride | 200.0 | 197.1 | 98.6 |
| Pyridine hydro- chloride | 2.000 | 1.983 | 99.2 |
| Quinine hydro- chloric | 200.0 | 202.3 | 100.4 |
| Quinine hydro- chloric | 2.000 | 2.008 | 100.8 |
| Cellulose (unlöslich) | 100.0 | 98.6 | 98.6 |
| Polystyrol (unlöslich) | 3.00 | 2.99 | 99.7 |

Anmerkung: Die Wiederfindungsraten sind abhängig von der Probenvorbereitung, den Geräteeinstellungen und den Umgebungsbedingungen.

Application News

No. SCA-130-510

Summenparameter – Total Organic Carbon

Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze des NPOC unter Verwendung des Standard Katalysators



■ Messparameter

System: TOC-L CPN
Katalysator: Standard Katalysator
(Platinbeschichtete Al₂O₃-Kugeln)
Methode: NPOC (Entfernen des IC)
Säurezugabe: 1,5%
Ausblaszeit: 2 min
Injektions-Vol.: 150µl

■ Kalibrierung mit automatischer Verdünnungsfunktion

Zur Berechnung der Verfahrenskennzahlen wurde durch die automatische Verdünnung einer 2mg/L C Stammlösung eine 10 Punkt-Kalibrierung aufgenommen.

Calibration Curve Properties

Common

Parameter

Analysis

Data

Graph

History

Inj. Volume:

150 ul

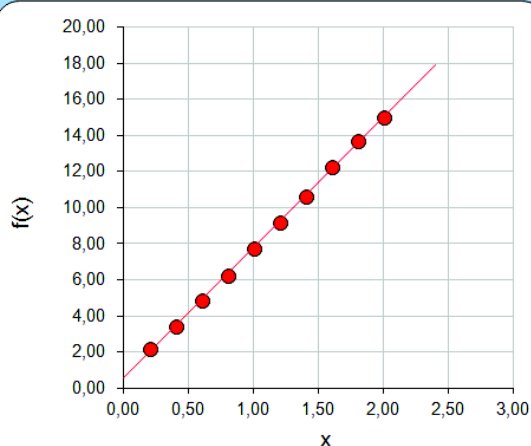
Calibration Points:

| No. | Conc. | Auto | Std. Sol. Co. | Mean Area | No. of Inj. | Excluded |
|-----|--------------|-------|---------------|-----------|-------------|----------|
| 1 | 0.2000 mg... | 10.00 | 2.000 mg/L | 2.182 | 3/4 | |
| 2 | 0.4000 mg... | 5.000 | 2.000 mg/L | 3.398 | 3/4 | |
| 3 | 0.6000 mg... | 3.333 | 2.000 mg/L | 4.850 | 3/4 | |
| 4 | 0.8000 mg... | 2.500 | 2.000 mg/L | 6.185 | 3/4 | |
| 5 | 1.000 mg/L | 2.000 | 2.000 mg/L | 7.731 | 3/4 | |
| 6 | 1.200 mg/L | 1.667 | 2.000 mg/L | 9.137 | 3/4 | |
| 7 | 1.400 mg/L | 1.429 | 2.000 mg/L | 10.60 | 3/4 | |
| 8 | 1.600 mg/L | 1.250 | 2.000 mg/L | 12.21 | 3/4 | |
| 9 | 1.800 mg/L | 1.111 | 2.000 mg/L | 13.66 | 3/4 | |
| 10 | 2.000 mg/L | 1.000 | 2.000 mg/L | 14.98 | 3/4 | |

■ Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645

$$f(x)\text{-Wert} = 7,226 \cdot x\text{-Wert} + 0,544$$

$$R = 0,9997, N = 10$$



Kenndaten

Steigung a: 7,226
Achsenabschnitt b: 0,544
Korrelationskoeffizient r: 0,9997
Ergebnisunsicherheit: 33,3%
Irrtumswahrscheinlichkeit (a): 5,00%
Anzahl der Messungen n: 3
Reststandardabweichung Sy: 0,108
Verfahrensstandardabweichung Sx: 0,015
© DINTEST

Nachweisgrenze: 0,025mg/L
Bestimmungsgrenze: 0,089mg/L

Anmerkung: Das Ergebnis ist anhängig vom gewählten Injektionsvolumen und der Reinheit der verwendeten Gase, der Chemikalien, sowie des verwendeten Wassers.

Application News

No. SCA-130-511

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-Bestimmung mittels nass-chemischer UV-Oxidation

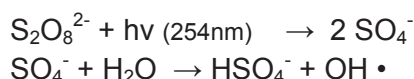
In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt. Zum einen die katalytische Verbrennungsoxidation, die die Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe hoher Temperaturen und einem Katalysator zu CO₂ umsetzt. Zum anderen gibt es die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Strahlung und Persulfat zur Oxidation nutzt.

■ Nass-chemische Oxidation

Bei der nasschemischen UV-Oxidation wird die Oxidationskraft von OH-Radikalen genutzt, die bei der UV-Bestrahlung von Wasser entstehen. Treffen UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 185nm auf Wasser werden diese Radikale gebildet.



UV-Strahler produzieren einen durchaus höheren Anteil an Strahlung im Wellenlängenbereich von 254nm. Mit Hilfe von Persulfat-Ionen können auch im Wellenlängenbereich von 254nm OH-Radikale gebildet werden.



OH-Radikale sind starke Oxidationsmittel und oxidieren Kohlenstoffverbindungen zu CO₂.



Zusätzlich hat die Temperatur einen Einfluss auf die Oxidationsreaktion. Die folgende Abbildung verdeutlicht den Einfluss der unterschiedlichen Parameter:

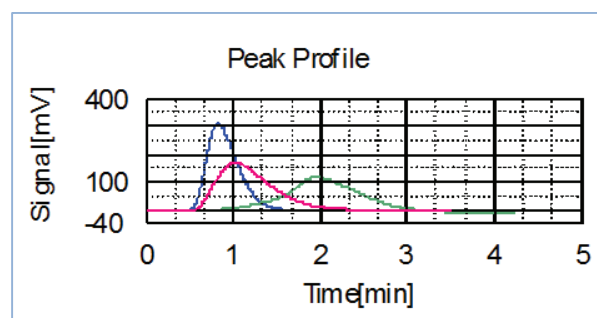


Abb.: Peakverlauf eines KHP Standards
(NPOC = 5 mg/l)

Blau: Temperatur / UV / Persulfat
Peakbreite: 2.46 min.

Rot: UV / Persulfat
(Peakbreite: 3.54 min.)

Grün: Temperatur / Persulfat
(Peakbreite: 4.13 min.)

Die Grafik zeigt dass das Zusammenspiel der drei Faktoren (UV, Persulfat-Zugabe und Temperatur) eine kurze Reaktionszeit und dadurch einen scharfen Peak ermöglicht.

■ TOC-V_{WP}

Die zentrale Technik des TOC-V_{WP}-Analysators ist die kraftvolle Oxidation durch die Verbindung von Natriumpersulfat und der UV-Oxidation bei 80 °C.

Die zu untersuchende Probe wird in einen Reaktor gebracht in dem eine UV-Lampe integriert ist. Dadurch wird eine „Rundumstrahlung“ im Reaktor erreicht. Um die Oxidationskraft weiter zu erhöhen wird der Reaktor auf eine Temperatur von 80°C gebracht.

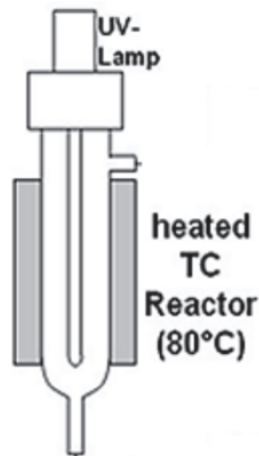


Abb.: TC-Reaktor mit integrierter UV-Lampe und Heizung

■ Vorteile der Methode

Entgegen der Verbrennungsoxidation, bei der das Injektionsvolumen auf ein Maximum 2000µl begrenzt ist (hoher Druckstoß bei der Verbrennung), kann man bei der nasschemischen Oxidation ein sehr hohes Injektionsvolumen von bis zu 20400µl nutzen. Dieses hohe Injektionsvolumen bewirkt den empfindlicheren Messbereich und die hohe Genauigkeit im unteren ppb-Bereich.

Das Detektionslimit ist bei diesen Systemen mit 0,5µg/L angegeben. Dies ist unter Berücksichtigung der überall vorhandenen Blindwerte ein theoretischer Wert. Tatsächlich gibt es kein Wasser das einen geringeren TOC-Gehalt von 0,5 µg/L aufweist. Selbst Reinstwasser ist meist spezifiziert bis zu einem TOC-Gehalt von <5µg/l.

■ Grenzen des Systems

Das nasschemische UV-Verfahren erfasst keine Feststoffpartikel. Bei der Analyse von feststoffhaltigen Proben muss die katalytische Verbrennungsoxidation angewendet werden. Außerdem ist eine simultane TN-Bestimmung mit der nass-chemischen Oxidation nicht möglich.

■ Anwendungen

Aufgrund der großen Empfindlichkeit der Methode kommt das System bei der Analyse von reinsten Wässern zum Einsatz (Pharmaindustrie, Halbleiterindustrie, Kondensat ...). Oder aber bei der Analyse von Proben die nicht mit der katalytischen Verbrennungsoxidation gemessen werden können.

Applikationsbeispiele

- 205 TOC-Bestimmung in Reinstwasser mittels nass-chemischer UV-oxidation.
- 309 TOC-Bestimmung in Phosphorsäure



Abb.: TOC-V_{WP} mit ASI-V

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-V_{WP/WS}

ASI-V (mit 40ml oder 125ml Vials)

Application News

No. SCA-130-512

Summenparameter – Total Organic Carbon

Silanisierung des Spritzenkörpers – TOC-Bestimmung von oberflächenaktiven Substanzen

Die TOC-Bestimmung einer Tensidlösung zeigte schlechte Wiederfindungen und Reproduzierbarkeiten. Daraufhin wurde das Tensid direkt mit dem Feststoffmodul SSM vermessen, die erhaltenen Messwerte passten zu den Vorgaben. Dies bedeutet, dass die Umsetzung des Kohlenstoffanteils zu CO₂ nicht das Problem war.

Vielmehr stellte sich heraus, dass Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Tensid und Glasoberflächen bestehen. Somit wird der Lösung ein Teil der Kohlenstoffverbindungen entzogen, was wiederum die Minderbefunde der TOC-Bestimmung erklärt. Das Vorbereitungsmodul im TOC-Gerät (TOC-L/TOC-V) beinhaltet eine Spritze aus Glas. Um ein Anhaften des Tensids an der Glaswand zu verhindern, kann die Spritze silanisiert werden.

■ Benötigte Materialien zur Silanisierung

- 1ml N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (for GC derivatization, ≥98.5%)
- z.B.: von Fluka, Best.-Nr. 69479)
- ca. 20ml Methanol
- 1ml Spritze mit Nadel oder Kanüle zum Einfüllen des Silanierungsreagenz

■ Vorbereitungen und Sicherheitshinweise

Die Spritze muss vor der Anwendung sauber und trocken sein. Bitte beachten Sie die Gefahrenhinweise der verwendeten Chemikalien, tragen Sie eine Schutzausrüstung und arbeiten Sie unter dem Abzug!

■ Durchführung

- Silanisierungsreagenz (1ml) aus der Ampulle entnehmen und in die Spritze geben.
- Spritzenkörper 5 – 10 Minuten drehen um das Reagenz gleichmäßig zu verteilen.



- Silanisierungs-Reagenz ablassen
- Methanol (ca. 10 ml) aufziehen und den Spritzenkörper etwa 1 Minute kräftig schütteln um alle Reste des Reagenz auszuspülen. Methanol ablassen und Vorgang wiederholen.
- Spritze trocknen lassen (bei 40°C - 50°C im Trockenschrank oder an der Luft / im Abzug). Anschließend wieder in das TOC-Gerät installieren.

■ Anmerkungen

Über die Langzeitstabilität der Silanisierung lässt sich pauschal keine verbindliche Aussage treffen. Wie lange die Desaktivierung vorhält, muss in jedem Einzelfall geprüft werden. Die Silanisierung muss je nach Probenart in den jeweiligen Erfahrungsabständen wiederholt werden.

Application News

No. SCA-130-513

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung mittels Feststoffmodul SSM-5000A

Neben der Bestimmung des TOC in flüssigen Proben, spielt auch die TOC-Bestimmung in festen Proben, wie zum Beispiel Böden, Sedimenten, Abfällen, Schlämmen oder Swabs (Reinigungsvalidierung) eine große Rolle.

In verschiedenen Regularien (z. B. Deponieverordnung) ist ein TOC Grenzwertwert verankert.



Für die TOC-Bestimmung in festen oder pastösen Proben wird das Feststoffmodul SSM-5000A an das Hauptgerät (TOC-L oder TOC-V) installiert.

Das Feststoffmodul erlaubt die separate Bestimmung von TC (Gesamtkohlenstoff) und IC (anorganischer Kohlenstoff). Es verfügt daher über zwei verschiedene Proben-einlassstellen bzw. Schleusen.

Die Berechnung des $TOC = TC - IC$ erfolgt automatisch in der Software (Standalone oder TOC-Control Software).

■ TC – Bestimmung

Für die TC-Bestimmung wird eine Teilmenge des getrockneten Feststoffes in ein Keramikschiffchen eingewogen und in die TC-Probenschleuse gebracht. Die Probe wird nach dem Verschließen der Schleuse in einen 900°C heißen Ofen geschoben.

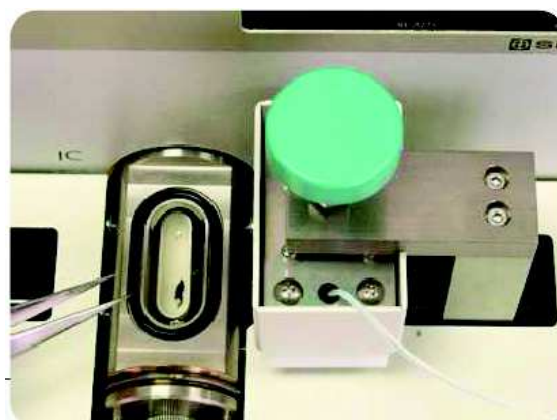
Hier verbrennt die Probe im Sauerstoffstrom. Um eine komplette Umsetzung zu gewährleisten, werden die Verbrennungsgase zusätzlich über einen eingebauten Misch-Katalysator (Kobalt / Platin) geleitet.

Das aus dem Kohlenstoff entstandene CO_2 wird mittels des Trägergases zum NDIR-Detektor des Hauptgerätes (TOC-L oder TOC-V) geleitet und erfasst.

■ IC – Bestimmung

Für die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs wird ein weiteres Aliquot der Probe in ein Keramikschiffchen eingewogen.

In der geschlossenen IC-Schleuse erfolgt die Ansäuerung der Probe durch 25%ige Phosphorsäure. Carbonate und Hydrogencarbonate werden sofort in CO_2 umgesetzt. Das Schiffchen wird in einen 200°C heißen Ofen geschoben um das CO_2 schnell auszutreiben.



Das CO_2 wird im NDIR-Detektor des Hauptgerätes erfasst und quantifiziert.

Der NDIR-Detektor des TOC Hauptgerätes besteht aus zwei in Reihe geschalteten Messzellen. Eine Messzelle (20cm lang) wird für die Bestimmung des TOC in Flüssigkeiten genutzt, eine weitere Messzelle (0,4cm lang) für die Bestimmung des TOC mittels Feststoffmodul verwendet. Dadurch ist es möglich Feststoffe und Flüssigkeiten nacheinander zu messen, ohne das System umzubauen. Es erfolgt lediglich eine Umstellung in der Software.

■ Kalibrierung

Die Kalibrierung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Es kann ein Feststoff eingewogen werden oder es kann eine Standardlösung auf eine Quarzwatte pipettiert werden.

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:

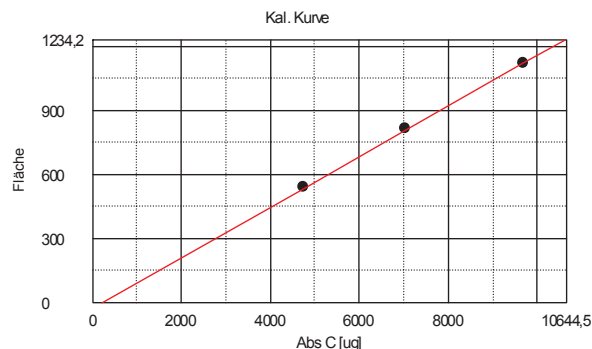
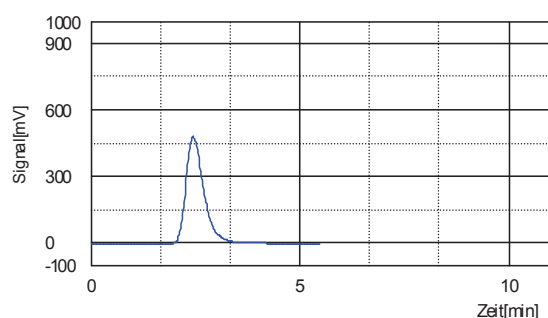


Abb.: IC-Kalibrierung des SSM-5000A mittels NaHCO₃

■ Beispiel einer Feststoffmessung

Einwaage: ca. 35mg Citronensäure

Ergebnis: 37,5% TC



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CXX} oder TOC-V_{WX}
SSM-5000A

Applikationsbeispiele

- 108 TOC-Bestimmung in Feststoffen mittels SSM-5000A
- 203 TOC-Bestimmung in der Reinigungsvalidierung – SWAB Methode

Application News

No. SCA-130-514

Summenparameter – Total Organic Carbon

Vergleich der verschiedenen Summenparameter – CSB, BSB und TOC

Die organische Verunreinigung im Abwasser zu kennen, ist essenziell für die Beurteilung, Konstruktion und den Betrieb einer Kläranlage. Im Abwasserbereich gibt es viele verschiedene Parameter, die dazu herangezogen werden diese organische Belastung zu beurteilen. Viele dieser Parameter basieren auf dem Sauerstoffverzehr, wie zum Beispiel BSB (Biochemischer Sauerstoffbedarf, BOD), CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf, COD) und TSB (Totaler Sauerstoffbedarf, TOD).

Entgegen dieser Parameter wird beim TOC der organische Kohlenstoffanteil direkt bestimmt. Die TOC-Bestimmung ist daher relativ frei von Matrixeinflüssen. Die Vorteile, die sich daraus ergeben, machen sich besonders bei der kontinuierlichen Überwachung bemerkbar.



■ Biochemischer Sauerstoffbedarf

Der BSB gibt die Menge an Sauerstoff an, die zum biologischen Abbau gelöster organischer Verbindungen im Abwasser benötigt wird. Für die Bestimmung wird ein Aliquot der Wasserprobe mit Mikroorganismen und mit Sauerstoff angereichertem Verdünnungs-

wasser versetzt. Nach einem definierten Zeitraum, in der Regel 5 Tagen, wird der Sauerstoff bestimmt, den die Bakterien benötigt haben, um die Wasserinhaltsstoffe abzubauen.

Die BSB₅-Bestimmung ist allerdings zu langsam, um einen Klärvorgang zu kontrollieren oder gar zu steuern. Bei den kontinuierlich-arbeitenden BSB-Analysatoren wird versucht, die Bestimmung innerhalb von 5 -15 Minuten zu realisieren.

■ Chemischer Sauerstoffbedarf

Der CSB-Wert kennzeichnet die Menge an Sauerstoff, die nötig ist, um die organischen Verbindungen im Abwasser chemisch zu oxidieren. Dabei wird der Probe ein chemisches Oxidationsmittel (Chromat-Ionen) zugesetzt. Die Cr(VI)-Ionen werden zu Cr(III) reduziert und oxidieren dabei alle oxidierbaren Substanzen. Bei der CSB Bestimmung wird der Verbrauch an Cr(VI)-Ionen erfasst und in Verbrauch O₂ umgerechnet.

Neben den organischen Verbindungen können auch andere Verbindungen (Nitrite, Bromide, Iodide, Metallionen und Schwefelverbindungen) oxidiert werden und damit den Messwert beeinflussen.

Der CSB-Wert ist in die Diskussion gekommen auf Grund der Verwendung umweltbedenklicher Stoffe wie Quecksilberverbindungen und Chromverbindungen

■ TSB – Totaler Sauerstoffbedarf

Dieser eher selten auftretende Parameter hat sich entwickelt aus dem Gedanken, die chemische Oxidation des CSB durch eine thermische Oxidation zu ersetzen. Es wird der Verbrauch an Sauerstoff bestimmt, der

benötigt wird, um alle organischen Inhaltsstoffe bei hoher Temperatur zu verbrennen. Damit wird die Messzeit gegenüber dem CSB verkürzt. Allerdings werden hier auch nicht-kohlenstoffhaltige Verbindungen oxidiert.

■ TOC Gesamter Organischer Kohlenstoff

Der TOC-Gehalt spiegelt direkt die Belastung an organischer Substanz im Abwasser wider, da er den gesamten Kohlenstoff aus organischen Stoffen erfasst. Er gibt das Maß für die Konzentration organisch gebundenen Kohlenstoffs an. Für die Bestimmung wird die Probe in der Regel zuerst angesäuert, um die anorganischen Verbindungen, Carbonat und Hydrogencarbonat in Kohlenstoffdioxid umzuwandeln. Danach entfernt ein Luftstrom das gelöste CO₂ aus der Probe. Die verbleibenden organischen Kohlenstoffverbindungen werden nun mit Hilfe hoher Temperatur (Katalysator) oder nass-chemisch wiederum zu CO₂ oxidiert. Das enthaltene CO₂ wird mit einem Detektor (NDIR) spezifisch bestimmt. Dadurch ist die TOC-Bestimmung frei von den Einflüssen, wie sie bei den anderen Parametern beschrieben ist. Auf Grund dieser Tatsache ist der TOC-Parameter in vielen Regelwerken verankert. Ein weiterer Vorteil der Methode ist die relativ einfache Umsetzung in ein kontinuierliches Messverfahren.

■ Korrelationen zwischen CSB und TOC

In den letzten Jahren konnte man beobachten, dass der TOC-Parameter immer mehr den CSB-Parameter ersetzt. Da die Grenzwerte für die organische Belastung im Abwasserbereich jedoch meistens als CSB-Wert festgelegt sind, wird versucht, eine Korrelation zwischen den beiden Parametern zu finden. Für einzelne Verbindungen kann dieser Faktor berechnet werden.

1. Beispiel Glucose (C₆H₁₂O₆) 1000mg/L
CSB= 1067mg/L
TOC= 400mg/L
Korrelation CSB/TOC= 2,66

2. Beispiel Aceton (C₃H₆O) 1000mg/L
CSB=2207mg/L
TOC= 621mg/L
Korrelation CSB/TOC= 3,55

3. Beispiel Ethanol (C₂H₆O) 1000mg/
CSB=2087mg/L
TOC= 522mg/L
Korrelation CSB/TOC= 4,00

Die Beispiele zeigen die Bandbreite der Korrelationsfaktoren. Hinzu kommt, dass bei der CSB-Bestimmung auch nicht organische Verbindungen wie zum Beispiel Nitrite, Bromide, Iodide, Metallionen und Schwefelverbindungen mit erfasst werden.

Daher können die Korrelationsfaktoren im Abwasser zwischen 2,5 und 4 liegen und auch schwanken, wenn sich die Zusammensetzung des Abwassers ändert.

In der deutschen Abwasserverordnung (AbwV) im § 6 (3) wird die Korrelation zwischen CSB und TOC folgendermaßen festgelegt: „Ein in der wasserrechtlichen Zulassung festgesetzter Wert für den Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) gilt unter Beachtung von Absatz 1 auch als eingehalten, wenn der vierfache Wert des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC), bestimmt in Milligramm je Liter, diesen Wert nicht überschreitet.“ (AbwV vom 17.06.2004).

In der Europäischen Union wird allerdings der Faktor 3 zur Umrechnung von TOC in CSB verwendet.

Application News

No.SCA-130-515

Summenparameter – Total Organic Carbon

Korrelationsfaktor zwischen CSB und TOC - Umrechnungsbeispiele

Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) ist langwierig und aufwendig. Nachdem die Probe mit verschiedenen Reagenzien versetzt wurde lässt man sie eine Zeit lang unter Rückfluss (Luftkühler) bei mindestens 120°C sieden (120 Minuten nach DIN), anschließend wird ein Aliquot des Ansatzes rücktitriert (nach DIN) oder photometrisch vermessen (Schnelltest). Zudem werden umweltschädliche Substanzen, wie eine Quecksilberhaltige Schwefelsäure und eine Kaliumdichromatlösung, eingesetzt.

Die Bestimmung des TOC (Total organic Carbon) hingegen ist schnell und einfach durchzuführen. Zudem werden je Bestimmung weniger als 1ml einer verdünnten Salzsäure verbraucht.

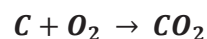
■ CSB und TOC in der Abwasser- verordnung (AbwV)

Seit Jahrzehnten gibt es Bestrebungen den Parameter CSB durch den TOC zu ersetzen. Doch bis heute ist er in der Abwasserverordnung festgeschrieben. Um den TOC dennoch nutzen zu können steht in der Abwasserverordnung im § 6 „Einhaltung der Anforderungen“ folgender Artikel:

„(3) Ein in der wasserrechtlichen Zulassung festgesetzter Wert für den Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) gilt unter Beachtung von Absatz 1 auch als eingehalten, wenn der vierfache Wert des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC), bestimmt in Milligramm je Liter, diesen Wert nicht überschreitet.“

■ Der theoretische CSB / TOC – Faktor

Wird der TOC als Analysenparameter eingesetzt, um dann den CSB daraus zu berechnen, bedarf es einem Umrechnungsfaktor. Die AbwV gibt zum einen den Faktor 4 vor. Ein theoretischer Faktor ergibt sich aus den Reaktionsverhältnissen zwischen C und O₂:



Da der CSB der benötigten Sauerstoffmenge entspricht, entspricht der O₂ Verbrauch dem CSB Wert - C entspricht dem TOC Wert.

Da die CSB bzw. TOC - Konzentrationen in einer Massenkonzentration angegeben werden, muss hier mit den Molaren Massen der beiden Reaktionspartner umgerechnet werden. Der Quotient von Kohlenstoffkonzentration zu Sauerstoffkonzentration entspricht der TOC/CSB-Korrelation. Anhand der oberen Reaktionsgleichung bedeutet dies

$$\text{für C: } 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 83,33 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

$$\text{für O}_2: 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 31,25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

Der CSB-Faktor ergibt sich aus dem Molaren Verhältnis von C zu O₂:

$$83,33 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} : 31,25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 2,667$$

Die Umrechnung von TOC nach CSB erfolgt in einem solchen Fall folgendermaßen:

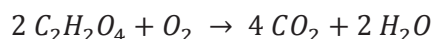
$$CSB (O_2) \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] = TOC \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] * 2,667$$

Das obige Beispiel beschreibt die Oxidation von Kohlenstoff mit Sauerstoff. Bei organischen Substanzen sieht das Verhältnis zwischen Kohlenstoffatomen und Sauerstoffmolekül anders aus, dies hat einen direkten Einfluss auf die Umrechnungsfaktoren von TOC nach CSB.

Hier ein paar Beispiele.

■Beispiel Oxalsäure

Die Oxidation von Oxalsäure geschieht folgendermaßen:



Hier reagieren 4 Kohlenstoffe mit einem Sauerstoffmolekül. Die Berechnung sieht hierfür folgendermaßen aus:

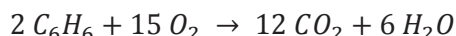
$$\text{für C: } 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (4 * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 20,83 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$\text{für O}_2: 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (1 * 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 31,25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

$$20,83 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} : 31,25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 0,667$$

■Beispiel Benzol

Die Oxidation von Benzol geschieht folgendermaßen:



Hier reagieren 12 Kohlenstoffe mit 15 Sauerstoffmolekülen. Die Berechnung sieht hierfür folgendermaßen aus:

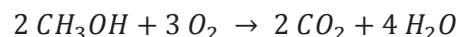
$$\text{für C: } 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (12 * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 6,94 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$\text{für O}_2: 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (15 * 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 2,08 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

$$6,94 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} : 2,08 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 3,34$$

■Beispiel Methanol

Die Oxidation von Methanol geschieht folgendermaßen:



Hier reagieren 2 Kohlenstoffe mit 3 Sauerstoffmolekülen. Die Berechnung sieht hierfür folgendermaßen aus:

$$\text{für C: } 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (2 * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 41,67 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$\text{für O}_2: 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (3 * 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 10,42 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

$$41,67 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} : 10,42 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 4,000$$

■reale Wasserproben

Die Beispiele sollen aufzeigen wie sich der CSB Faktor berechnen lässt. Sie verdeutlichen zudem warum der CSB-Faktor aufgrund der Inhaltsstoffe einer Probe so unterschiedlich sein kann.

Außerdem enthalten reale Wasserproben normalerweise eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Substanzen. Daher geht die Bandbreite des Umrechnungsfaktoren von < 1 bis > 5, je nachdem wie viel Sauerstoff in den organischen Verbindungen bereits gebunden ist.

Hinzu kommt, dass auch oxidierbare nicht organischen Verbindungen wie zum Beispiel Nitrite, Bromide, Iodide, Metallionen und Schwefelverbindungen) in der CSB-Bestimmung mit erfasst werden, und somit auch einen Einfluss auf den Umrechnungsfaktor haben können.

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

Manuelle Injektion geringer Probenvolumina

No. SCA-130-516

Die Verwendung des manuellen Injektionsskit dient zur Durchführung von TOC – Analysen in Gasen oder Flüssigkeiten. Durch die manuelle Injektion von Flüssigkeiten werden nur geringe Probenmengen benötigt. Üblicherweise liegt die Injektionsmenge bei 50 – 150 µl. Dadurch werden auch bei mehreren Injektionen nur geringe Mengen von < 0,5 ml Probenvolumen benötigt.



Das manuelle Injektionsskit ist besonders gefragt, wenn eine sehr kostbare Probe gemessen wird oder nur sehr geringe Mengen des Probenmaterials vorhanden sind.

Für den Umbau wird der Injektionsschlitten entfernt und durch einen Injektionsblock ersetzt. Der Umbau der beiden Injektionsblöcke (TC-Port / IC-Port) dauert weniger als 1 Minute.

Anschließend kann man mit herkömmlichen GC-Injektionsspritzen manuell die Probe auf den Katalysator oder den IC-Port injizieren.

Da Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit unter anderem auch vom Injektionsvolumen abhängen werden oftmals Injektionsvolumen > 100 µl gewählt.

Der hochsensitive NDIR-Detektor erlaubt aber auch die Injektion kleinster Volumina, wie etwa 5 µl.

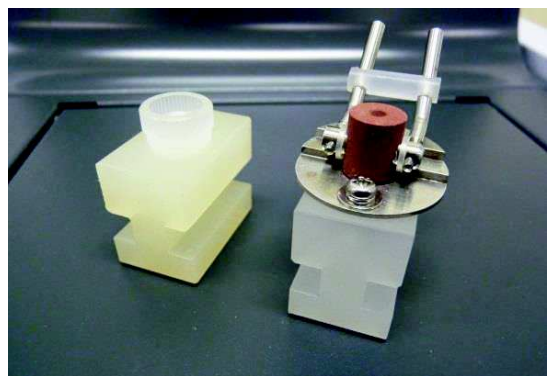


Abb.: Die Injektionsblöcke zur manuellen Injektion (IC und TC)

■ Kalibrierung

Exemplarisch wurde eine TC-Kalibrierung mit dem manuellen Injektionsskit aufgenommen. Der Messbereich der Kalibrierung liegt zwischen 2,5 mg/l und 20 mg/l C (Kalibriersubstanz: Kaliumhydrogenphthalat).

Das Injektionsvolumen beträgt jeweils 5 µl. Jeder Kalibrierpunkt wurde mindestens 2-fach injiziert.

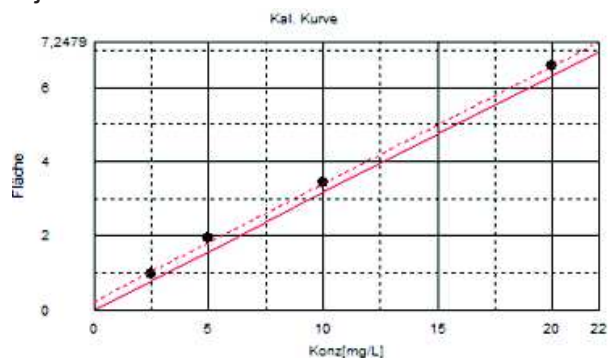


Abb.: TC-Kalibrierung mit 5 µl Injektionsvolumen ($r = 0,9996$)

■ Nachweisgrenze

Die erhaltenen Flächen wurden zur Berechnung der Nachweis-, Erfassung- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 herangezogen.

Nachweisgrenze: 0,772 mg/l

Erfassungsgrenze: 1,544 mg/l

Bestimmungsgrenze: 2,968 mg/l

Nach der Kalibrierung wurde eine Kontrollprobe mit einem TOC Gehalt von 15mg/l (3 Injektionen) gemessen. Die Wiederfindung lag bei 97,4% (14,6 mg/l).

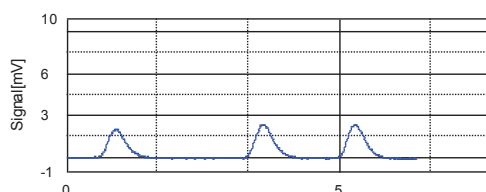


Abb.: Peakgraphik der Kontrollprobe (15mg/l)

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegt in diesem Fall deutlich unterhalb von 1mg/l.

Nachweisgrenze: 0,249 mg/l

Erfassungsgrenze: 0,498 mg/l

Bestimmungsgrenze: 0,911 mg/l

Anmerkung: Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist selbstverständlich auch von der Injektionsroutine des Anwenders abhängig.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CXH}

Manuelles Gas-Injektionskit

■ Messbereich < 1 mg/l

Werden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gewünscht die deutlich unter 1 mg/l liegen, kann man das Injektionsvolumen auf beispielsweise 20µl erhöhen. Dafür wurde ein Konzentrationsbereich von 0,5 – 5,0 mg/l gewählt.

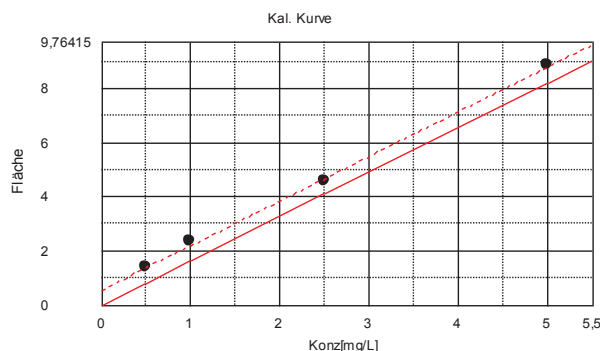


Abb.: TC-Kalibrierung mit 20µl Injektionsvolumen
($r = 0,9998$)

Die analytische Qualitätssicherung ist in vielen Bereichen der Analytik ein wichtiges Thema. Verschiedene Merkblätter, aber auch die zuständige Norm gibt Tipps oder auch Vorgaben welche Maßnahmen für eine hohe analytische Qualität zu ergreifen sind.

■ Kontrollproben

Ein wichtiges Werkzeug für die analytische Qualitätssicherung sind Kontrollproben. Dabei handelt es sich um eigens hergestellte Lösungen bekannter Konzentration um das System und die Gültigkeit der jeweiligen Kalibration zu überprüfen.

Die Kontrollproben werden wie unbekannte Proben behandelt um die Konzentration oder die Wiederfindung zu ermitteln. Das QM-System des Anwenders legt einen Toleranzbereich fest in dem sich der Zielwert befinden muss.

Die TOC Control Software der TOC-L und TOC-V Systeme ermöglicht die Definition solcher Kontrollproben.

Dabei kann der Anwender für jede Kontrollprobe eigene Parameter festsetzen. Die Ergebnisse kann sich der Anwender entweder als Konzentration oder direkt als Wiederfindung (in %) angeben lassen.

Blindwertkontrollen können ebenso definiert werden. Die Angabe des Blindwerts erfolgt üblicherweise ohne Angabe einer Konzentration (Flächenangabe).

■ Maßnahmen

Oftmals laufen die TOC-Autosampler über Nacht und arbeiten die Proben bis zum nächsten Morgen nach und nach ab. Umso ärgerlicher wenn der zuständige Mitarbeiter am nächsten Morgen das Labor betritt und feststellt, dass die Kontrollproben außerhalb der angegebenen Toleranz-Grenze liegen. Die Software bietet auch hierfür eine Lösung.

Bei Überschreiten der Toleranzgrenzen kann die Software beispielsweise eine automatische Neukalibration auslösen oder den Lauf von der letzten Kontrollprobe innerhalb der Toleranzgrenzen wiederholen.

Hat man „kostbare“ Proben zu messen oder nur geringe Mengen von dem Probenmaterial zur Verfügung, kann man den Analysenlauf auch stoppen lassen.

■ Kontrollkarten

Um Trends oder Systemverschlechterungen rechtzeitig erkennen zu können wird der Verlauf der Kontrollproben auf einer Zeitachse dokumentiert. Dabei entstehen sogenannte Kontrollkarten. Das Ergebnis (Y-Achse) wird unter dem Datum (X-Achse) in die Karte eingetragen.

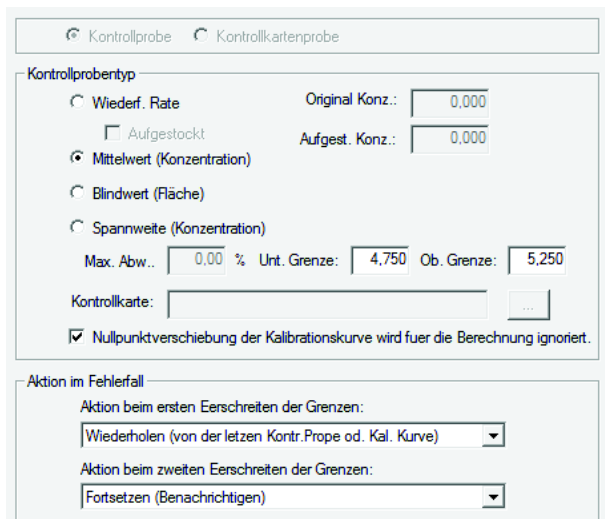


Abb. Parameter für Kontrollproben

■ Kontrollkartenprogramm

Die TOC Control Software besitzt ein integriertes Kontrollkartenprogramm. Somit braucht der Anwender keine Werte mehr manuell zu übertragen, dies wird vom System automatisch erledigt.

In den Karten werden Kontroll- und Warngrenzen festgelegt, die möglichst nicht über- oder unterschritten werden dürfen. Diese können automatisch durch das Programm bestimmt werden (in einer sogenannten Vorperiode) oder manuell vom Anwender gesetzt werden.

Mit der Kontrollkartensoftware können folgende Kontrollkarten angelegt und geführt werden:

- Mittelwertkontrollkarten
- Blindwertkontrollkarten
- Wiederfindungskontrollkarten
- Spannweitenkontrollkarten
- individuelle Kontrollkarten
(Zielwertkontrolle)

Eine editierbare Zelle bietet zusätzlich die Möglichkeit die Ergebnis-Einträge zu kommentieren.



■ Ausstattung / empfohlene Geräte

- TOC-V / L
- TOC-Control V / L

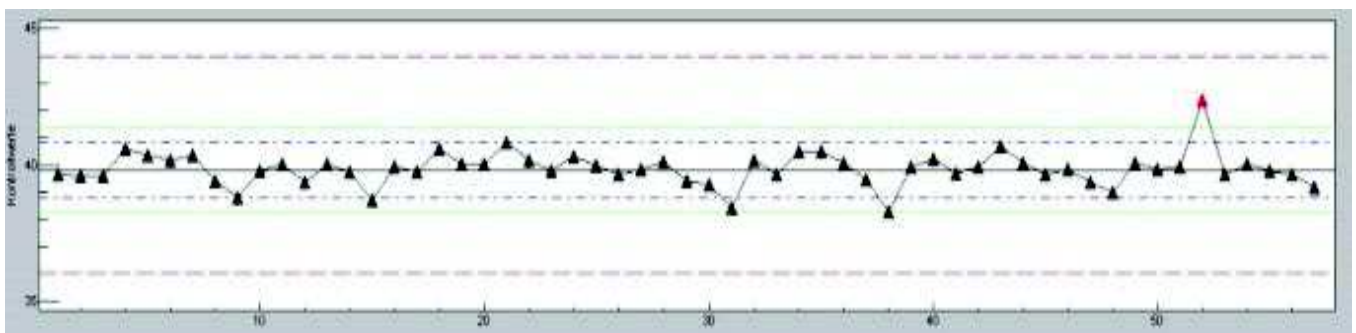


Abb.: Mittelwertkontrollkarte 40 mg/L TC.

Messungen die außerhalb der Kontrollgrenzen liegen werden automatisch markiert.