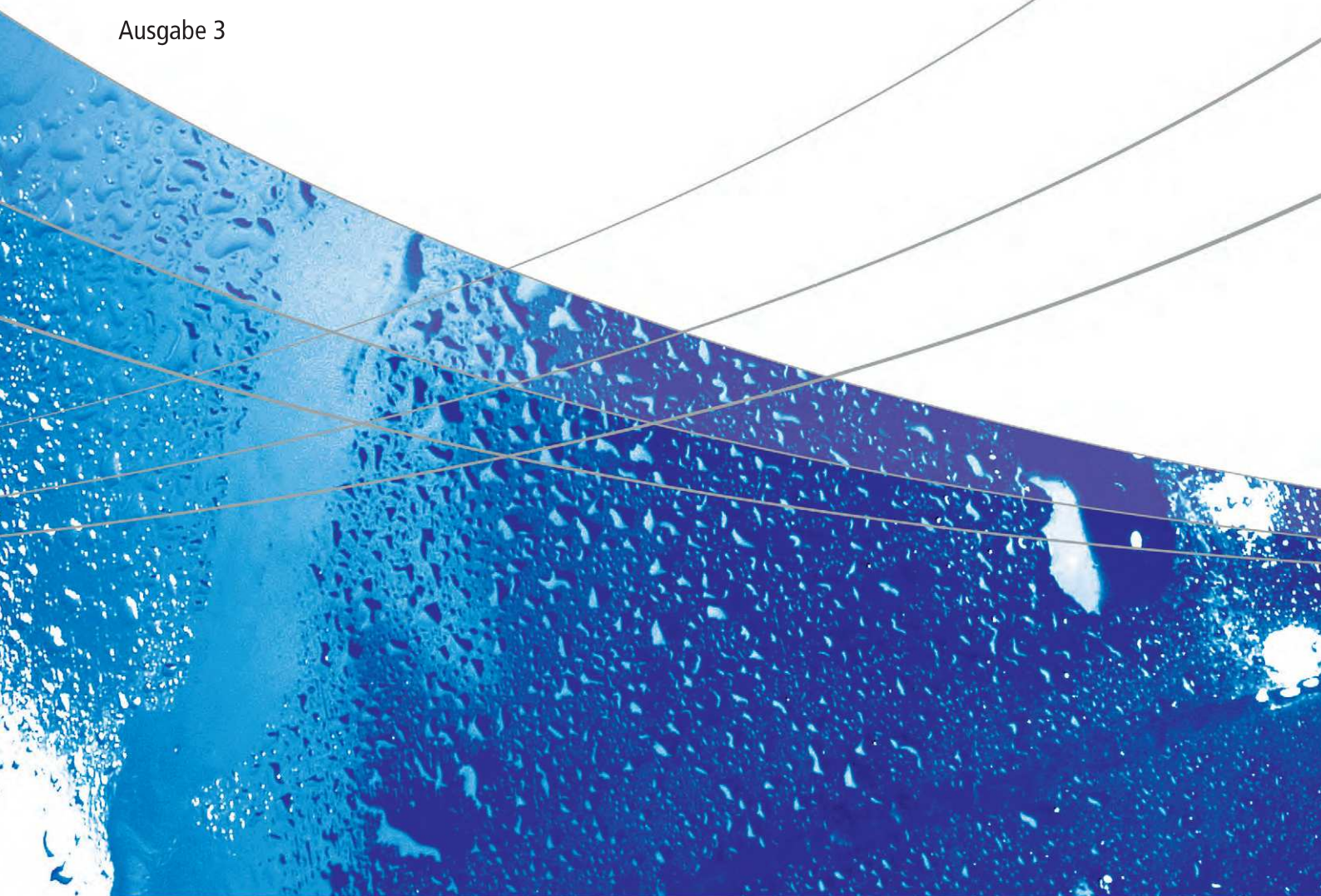


Applikations-Sammlung TOC

Ausgabe 3



Inhalt

1. Umweltanalytik

- 1.1. TOC-Bestimmung im Trinkwasser
- 1.2. TOC-Bestimmung im Abwasser
- 1.3. TOC-Bestimmung im Oberflächenwasser und im Grundwasser
- 1.4. TOC-Bestimmung im Meerwasser
- 1.5. TOC-Bestimmung in Feststoffen mittels Suspensionsmethode

2. Pharmazeutische Industrie

- 2.1. TOC-Bestimmung in Reinstwasser
- 2.2. TOC-Bestimmung in der Reinigungsvalidierung – Final Rinse
- 2.3. TOC-Bestimmung in der Reinigungsvalidierung – SWAB Methode

3. Chemische Industrie

- 3.1. TOC-Bestimmung in Salzsäure
- 3.2. TOC-Bestimmung in Salpetersäure
- 3.3. TOC-Bestimmung in Schwefelsäure
- 3.4. TOC-Bestimmung in Solen
- 3.5. TOC-Bestimmung in Natronlauge
- 3.6. TOC-Bestimmung in Soda-Lösung

4. TOC-Spezialapplikationen

- 4.1. TOC-Bestimmung in Algenbiomasse - Suspensionsmethode
- 4.2. TOC-Bestimmung in Gülle und Fermenterflüssigkeiten - Suspensionsmethode

5. Rund um den TOC

- 5.1. TOC-Bestimmungsmethoden nach EN 1484
- 5.2. Bestimmung des ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (POC)
- 5.3. Der TN_b – gesamtgebundener Stickstoff
- 5.4. Das Kit für salzhaltige Proben
- 5.5. Das Kit für kleine Probenvolumina
- 5.6. Das Kit für manuelle Injektionen
- 5.7. Kalibrierung mit automatischer Verdünnungsfunktion
- 5.8. Blindwertbetrachtungen in der TOC-Analytik
- 5.9. Katalytische Verbrennungsmethode bei 680°C
- 5.10. TOC-L-Detektionslimit unter Verwendung des Standardkatalysators

6. TOC Prozessanalytik

- 6.1. Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in Kläranlagen
- 6.2. Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der Papierherstellung
- 6.3. Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der chemische Industrie
- 6.4. Kontinuierliche Kondensatüberwachung mit TOC-4200
- 6.5. TOC-4200 Kit für hochsensitive Messungen

- 1.6. TOC-Bestimmung in partikelhaltigen Proben
- 1.7. Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoffs nach Filtration
- 1.8. TOC-Bestimmung in Böden, Schlämmen und Sedimenten mittels Feststoffmodul
- 1.9. Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden

- 2.4. TOC-Bestimmung nach EP 2.2.44
- 2.5. TOC-Bestimmung in Reinstwasser mittels nasschemischer UV Oxidation
- 2.6. TOC-Bestimmung nach USP 643 (USP 36-NF 31)

- 3.7. TOC-Bestimmung in Ammoniak-Lösung oder Ammoniumsalz-Lösungen
- 3.8. TOC-Bestimmung in Natriumnitrat und Natriumnitrit
- 3.9. TOC-Bestimmung in Phosphorsäure (TOC-V WP)
- 3.10. TOC-Bestimmung in verdünnter Flusssäure

- 4.3. Kohlensäurebestimmung in Bier
- 4.4. Reinigungsvalidierung in der Lebensmittel-, und Gebrauchsgegenständeindustrie

- 5.11. TOC-Bestimmung mittels nasschemischer UV-Oxidation
- 5.12. Silanisierung des Spritzenkörpers – TOC-Bestimmung von oberflächenaktiven Substanzen
- 5.13. TOC-Bestimmung mittels Feststoffmodul SSM-5000A
- 5.14. Vergleich der verschiedenen Summenparameter – CSB, BSB und TOC
- 5.15. Korrelationsfaktor zwischen TOC und CSB
- 5.16. Manuelle Injektion geringer Probenvolumina
- 5.17. TOC – Kontrollproben und Kontrollkarten

- 6.6. Kontinuierliche TOC-Bestimmung auf Flughäfen
- 6.7. Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure
- 6.8. TOC-4200 – Messbereichserweiterung bis zu 55.000 mg/l TOC
- 6.9. TOC-4200 – Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung

Dynamische Prüfmaschinen

High-Speed Videokamera

Statische Prüfmaschinen

Impact
Testing

Materialprüftechnik

Partikelgrößenverteilung Härteprüfgeräte

**Datenmanagement &
Software**

FTIR
Fluoreszenz

Life Science

Elektrophorese

RFA Röntgenfluoreszenzanalyse

Proteinsequenzierung

Spektroskopie UV-Vis-NIR

Atomabsorption

Prozessanalysatoren

UFMS

Summenparameter

TOC/TN

Headspace

GCMS

GC

MDGC

Triple-Quadrupole Massenspektrometer

GCxGC System

Compact HPLC

nanoLC

LCMS

Triple-Quadrupole
Massenspektrometer

Fast LC

HPLC/UHPLC

Modulare HPLC

1. Umweltanalytik





1. Umweltanalytik

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

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

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

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

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

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

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

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

Application News

No. SCA-130-101

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung im Trinkwasser

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



■ Europäische Trinkwasserverordnung

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

Trinkwasser wird somit zu dem meist untersuchten Lebensmittel.

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

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

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



■ TOC Messmethode

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

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

Beispiel:

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

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

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

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

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

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

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

■ **TOC-L Serie**

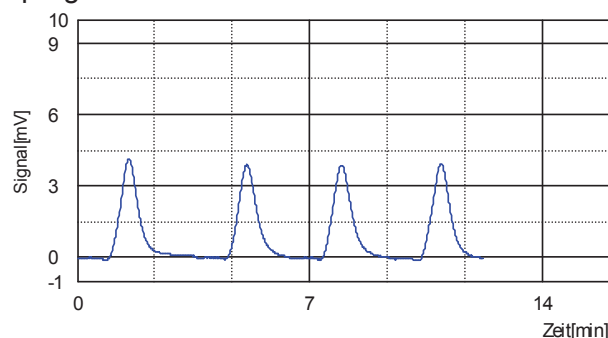
Der Probenvorbereitungsschritt (Ansäuern) und die Probenvorbereitung (Ausgasen) wird vollautomatisch von den TOC-L Analysatoren übernommen. Entweder wird der TIC im Spritzenkörper des ISP-Moduls (Integrated Sample Preparation) ausgegast oder durch das externe Sparge-Kit im Autosampler. Das ISP-Modul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

■ **Beispiel einer Trinkwassermethode:**

NPOC-Methode

Ansäuerung: 1,5%

Sparge-Zeit: 5 Minuten



■ **Empfohlenes Gerät / Ausstattung**

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

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

Application News

No. SCA-130-102

Summenparameter Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung im Abwasser

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



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

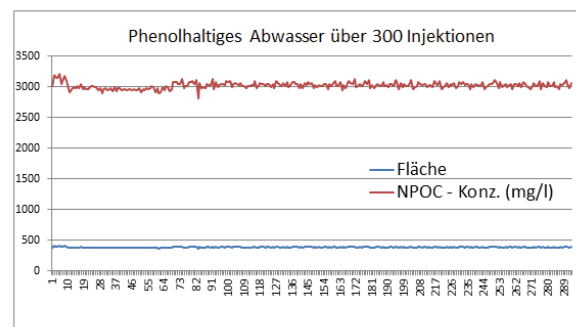
1. das durch häuslichen, gewerblichen, landwirtschaftlichen oder sonstigen Gebrauch in seinen Eigenschaften veränderte Wasser und das bei Trockenwetter damit zusammen abfließende Wasser (Schmutzwasser) sowie
2. das von Niederschlägen aus dem Bereich von bebauten oder befestigten Flächengesammelt abfließende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

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

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

■ Beispiel einer Abwassermessung

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



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

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



Abb. Verbrennungsröhr (des Salzkits)
nach dem Langzeittest

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

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

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



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

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

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

■ Nützliche Geräteparameter:

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

Application News

No. SCA-130-103

Summenparameter Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung im Oberflächenwasser und Grundwasser

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



■ Definitionen nach WHG

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

Oberflächenwässer sind oftmals durch Partikel und gelöste Schadstoffe verschmutzt,

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

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

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

Typische TOC-Konzentrationen (1)

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

■ TOC-L

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

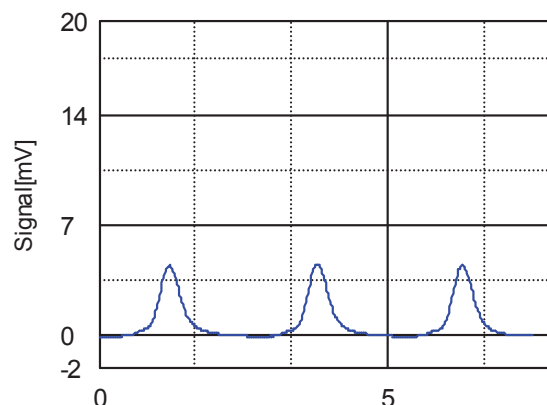
Die hervorragende Partikelgängigkeit der Analysatoren ermöglicht die Analyse von partikelhaltigen Oberflächenwässern.

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

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

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

■ Beispielmessung: Flusswasser



NPOC-Methode

Ansäuerung: 1,5%

Sparge-Zeit: 5 Minuten

TOC-Konzentration: 3,4 mg/l

RSD (3 Injektionen): 1,4%



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

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

(1) Quelle: Wikipedia

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung im Meerwasser

No. SCA-130-104

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



■ Meerwasser als Probe

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

■ Hohe Salzfrachten ein Problem?

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

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

■ TOC-L Serie

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

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

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

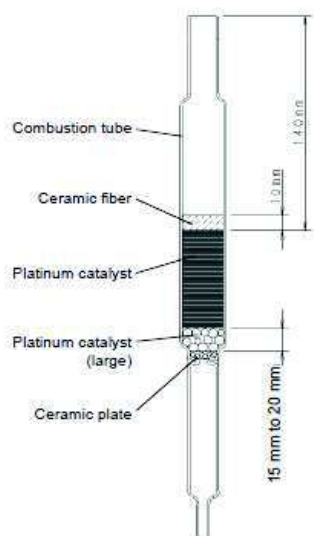


■ Kit für salzhaltige Proben

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

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

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



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

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

Tab. Schmelzpunkte verschiedener Salze

■ Simultane TN-Bestimmung mit TNM-L

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

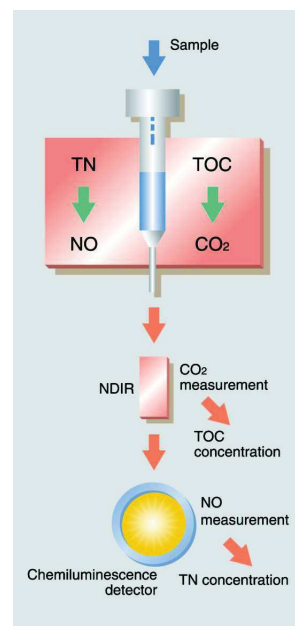


Abb. Simultane TOC/TN-Bestimmung

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPN}
ASI-L (40ml), Externes Sparge-Kit.
Kit für salzhaltige Proben
TNM-L

Application News

No. SCA-130-105

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-Bestimmung in Feststoffen - mittels Suspensionsmethode

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



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

■ Suspensionsmethode

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

■ Ablauf der Analyse



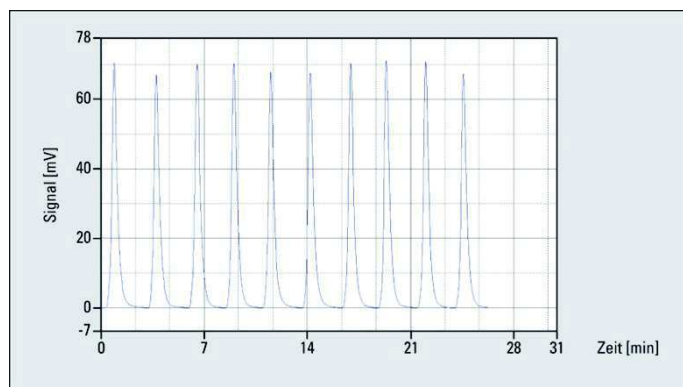
Etwa 200 mg der getrockneten und gemahlten Probe werden in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Anschließend wird die Probe mit einer verdünnten Salzsäure vermengt. Zum einen werden hierdurch die vorhandenen Carbonate zerstört, zum anderen dient sie als Grundlage der Suspension.

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



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

■ Beispiel einer Feststoffmessung



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

Sparge-Zeit: 5 Minuten

Injektionsvolumen: 90µl

Mehrfachinjektion aus der Spritze deaktivieren.

■ Statistik

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

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPN}

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

Application News

No. SCA-130-106

Summenparameter – Total Organic Carbon

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

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



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

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

■Cellulosetest nach DIN EN 1484

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

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

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

■ Partikelgängigkeit der TOC-L Serie

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



■ System Konfiguration

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

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

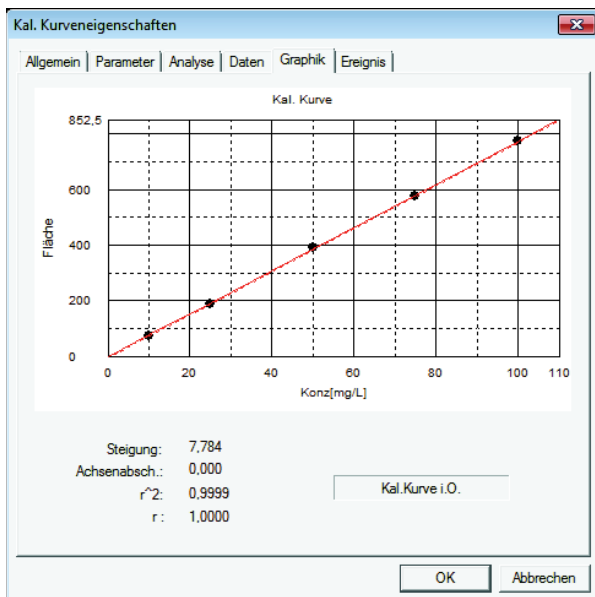


Abb.1 Kalibrierkurve 10-100mg/L

■ Einstellungen

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

Verwendeter Cellulose-Standard

Cellulosepulver MN 100

Faserlänge: 20-100µm

Hersteller: Machery-Nagel

■ Ergebnisse

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

NPOC= 98,4 ± 2,2 mg/L (RSD=2,27%)

Dies entspricht einer Wiederfindung von 98,4%

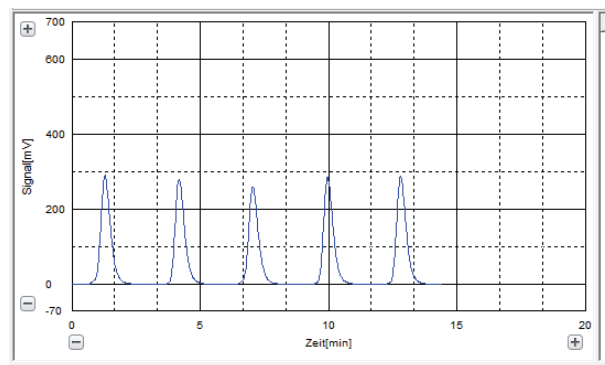


Abb.2 Peakgraphiken der Cellulose-Suspension

Die Werte liegen eindeutig innerhalb der nach DIN vorgegebenen Spezifikationen.

Application News

No. SCA-130-107

Summenparameter – Total Organic Carbon

Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoffs nach Filtration (Glasfasersuspension)

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



Abb. Verwendete Glasfaserfilter

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

■ Der Praxistest

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



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

■ Statistik

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

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

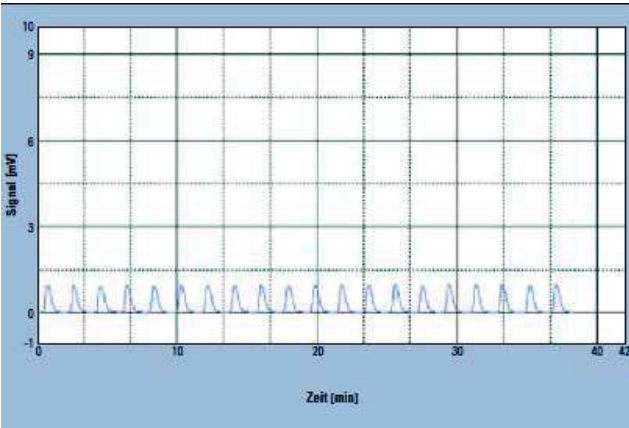


Abb. Die letzten 20 Injektionen

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

Tab. Peakflächen und Statistik
der letzten 20 Injektionen

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

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

Application News

No. SCA-130-108

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung in Böden, Schlämmen und Sedimenten mittels Feststoffmodul

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



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

■ TOC – Bestimmung

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



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

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

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

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

■ NPOC-Bestimmung

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

■ Zuschlagstoffe

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

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

■ Kalibrierung

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

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

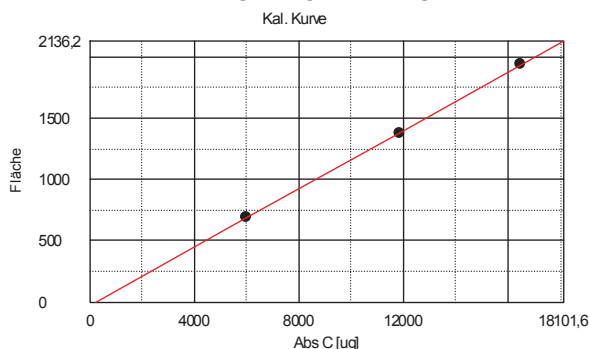


Abb.: TOC-Kalibrierung des SSM-5000A mittels Glucose

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

■ Nachweisgrenze

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

■ Beispiel einer Feststoffmessung

Probenart: verunreinigter Boden

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

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

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

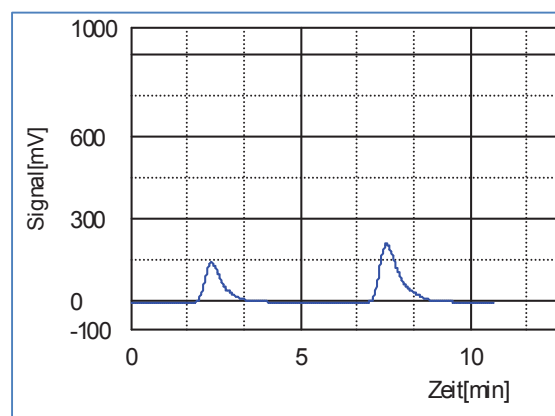


Abb.: Peakgraphiken verschiedener Einwaagen

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC- L_{CXX}

TOC- V_{WX}

SSM-5000A

Application News

No. SCA-130-109

Summenparameter – Total Organic Carbon

Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden

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



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

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

■ DOC – Bestimmung

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

■ Kit für salzhaltige Proben

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



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

■ Methodenparameter

NPOC-Vorbereitung: automatisch

Säurezugabe: 2%

Ausgasen: 6 Minuten

Injektionsvolumen: 50 µl

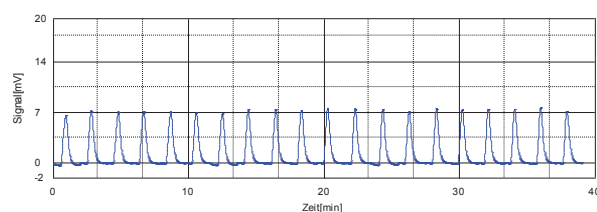
Kalibrierung: 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

■ Ergebnis

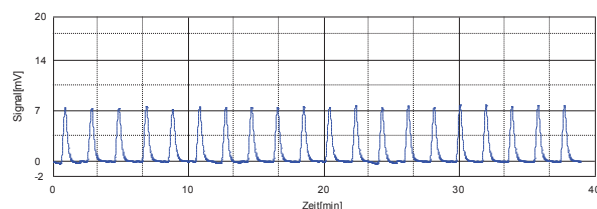
	Fläche	NPOC-Konzentration [mg/l]
Mittelwert	17,01	6,66
Standard-abweichung	0,392	0,153
Standard-abweichung in %	2,3	2,3

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

Hier im Vergleich die Peaksgrafik der Injektion 1-20



und die Peakgrafik der Injektionen 581-600



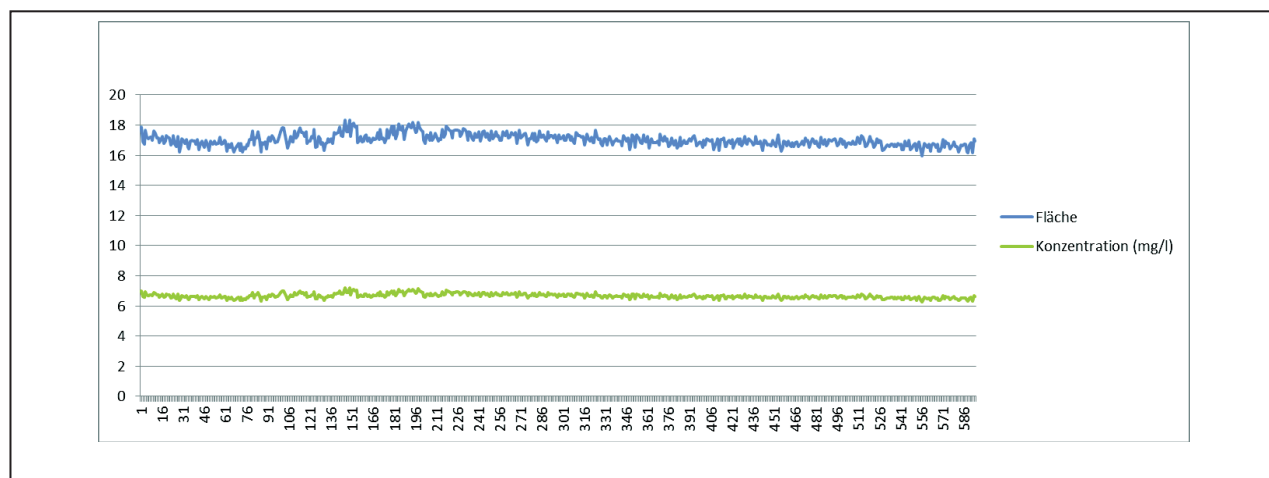
■ Fazit

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

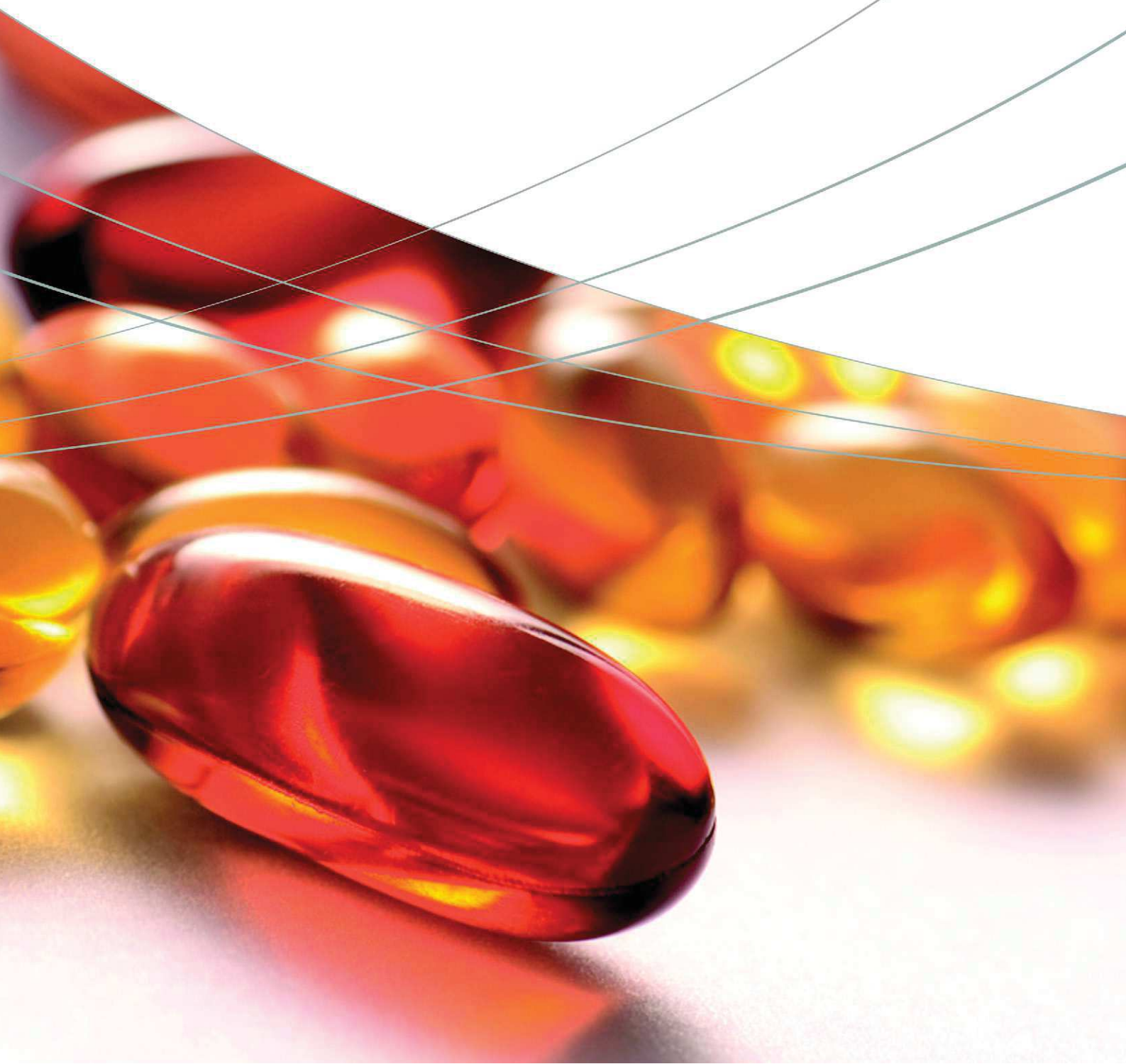
■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CXX}

Kit für salzhaltige Proben



2. Pharmazeutische Industrie





2. Pharmazeutische Industrie

- | | |
|---|---|
| 2.1. TOC-Bestimmung in Reinstwasser | 2.4. TOC-Bestimmung nach EP 2.2.44 |
| 2.2. TOC-Bestimmung in der Reinigungsvalidierung – Final Rinse | 2.5. TOC-Bestimmung in Reinstwasser mittels nasschemischer UV Oxidation |
| 2.3. TOC-Bestimmung in der Reinigungsvalidierung – SWAB Methode | 2.6. TOC-Bestimmung nach USP 643 (USP 36-NF 31) |
-

Die Pharmazeutik als eine alte Wissenschaft unterstützt die Menschen mit Arzneien, um Leiden zu lindern und Krankheiten zu heilen. Bestimmte Inhaltsstoffe sollen nach der Medikation ihre Wirkung entfalten – Nebenwirkungen durch Störsubstanzen und Verunreinigungen sind unerwünscht. Daher ist es wichtig, zur Herstellung von Medikamenten reinste Substanzen und gereinigte Werkzeuge und Materialien einzusetzen.

Um diesen Standard zu erfüllen haben die Gesetzgeber amtliche Arzneibücher, die Pharmakopöen, herausgegeben. Sie beinhalten Verfahren und Regeln zur Herstellung, Lagerung, Qualität und Prüfung von Arzneimitteln. Für die Hersteller von Medikamenten ist die Einhaltung der Regeln und Methoden der Pharmakopoeia verbindlich.

Auch die Bestimmung des „TOC“ ist in der Pharmakopoeia (beispielsweise Europäische Pharmakopoeia = EP) beschrieben. Der Summenparameter dient als Maß der Verunreinigung durch organische Komponenten. Nicht nur das Verfahren selbst ist beschrieben, sondern auch eine Prüfung, um die Eignung eines TOC-Analysators für die Analytik zu belegen.

Neben Reinstwasser, das zur Herstellung von Arzneien benötigt wird, werden auch Injektionswässer, also Wässer, die direkt in die Blutbahn des menschlichen oder tierischen Körpers injiziert werden, auf ihren TOC-Gehalt untersucht. Die Pharmakopoeia belegt solche Wässer sogar mit einem maximalen TOC-Grenzwert.

Viele Arzneien werden im Batch-Betrieb hergestellt. Bevor die nächste Charge produziert wird, müssen Materialien und Arbeitsgeräte ausgiebig gereinigt werden. Um zu belegen, dass die Gerätschaften frei von der „vorherigen“ Arzneicharge sind, wird der TOC zur Bewertung der Reinigung zu Rate gezogen. Der TOC spiegelt nicht nur die Anwesenheit von Arznei wieder, sondern zeigt auch andere Verunreinigungen an, etwa die durch Reinigungsmittel.

Shimadzu bietet mit seinen TOC-Analysatoren-Systeme, die sich für die unterschiedlichsten Fragestellungen der TOC-Analytik in der pharmazeutischen Industrie eignen. Neben geringster Nachweisempfindlichkeit bieten die robusten Analysatoren höchste Präzision und Richtigkeit. Die Bedien- und Auswertesoftware erfüllt ebenso wie die Analysatoren alle Anforderungen der FDA und Pharmakopoeia.

Nähere Informationen finden Sie in den einzelnen Applikationschriften (zum Beispiel TOC-Bestimmung im Reinstwasser, Reinigungsvalidierung oder nach EP 2.2.44). Neben den pharmazeutischen Anwendungen gibt es auch Schriften und Informationen zu „Umweltanalytik“, „Chemische Industrie“, „TOC-Spezialapplikationen“, „Rund um den TOC“ und „TOC-Prozessanalytik.“

Application News

No. SCA-130-201

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-Bestimmung in Reinstwasser Vergleich der verschiedenen Oxidationstechniken

Reinstwasser ist der meist verwendete Arzneiträger in der Medikamentenherstellung. Darüber hinaus wird es auch zu Reinigungszwecken verwendet. Für die verschiedenen Anwendungsbereiche wird Reinstwasser unterschiedlicher Qualität benötigt. Die Europäische Pharmacopoeia definiert die Qualitäten. Sie unterscheidet zwischen „Purified Water“, „Highly Purified Water“ und „Water for injection“.



Water for injection ist Reinstwasser, das zur Herstellung von Injektionslösungen verwendet wird. Seine Herstellung erfolgt durch Destillation. Der TOC-Gehalt darf maximal 0,5 mg/l betragen (Water for injection in bulk).

Water Highly Purified ist steriles Reinstwasser zur Herstellung von Arzneimitteln, die keinen „Water for injection“-Standard benötigen. Es wird häufig auch zur letzten Spülung (Final Rinse) bei der Reinigung verwendet, seine Herstellung erfolgt meistens durch Umkehrosmose. Der TOC-Gehalt darf maximal 0,5 mg/l betragen. Die Amerikanische Pharmacopoeia kennt diese Klassifizierung übrigens nicht.

Water Purified wird zur Herstellung von Arzneimitteln verwendet, die keinen anderen Standard benötigen. Der organische Gehalt wird entweder durch den TOC-Wert (0,5mg/l) oder den Permanganattest bestimmt (Purified water in bulk).

■TOC-Bestimmung im Reinstwasser

In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt. Zum einen die katalytische Verbrennung, die die Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe hoher Temperatur und einem Katalysator in CO_2 umsetzt; anschließend wird das entstandene CO_2 mit einem NDIR-Detektor detektiert. Zum anderen gibt es die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Radiation und Persulfat zur Oxidation nutzt. Beide Methoden können zur TOC-Bestimmung in Reinstwasser genutzt werden.



■Oxidation durch katalytische Verbrennung mit dem TOC-L_{CPH}

Der TOC-V_{CPH} nutzt die bewährte katalytische Oxidation bei 680 °C.

Die integrierte Probenvorbereitung ISP (ein 8-Wege-Ventil mit Spritze und Spargegas-Anschluss) reduziert den Arbeitsaufwand für den Nutzer erheblich, da Verdünnen, Ansäuern und Ausgasen vom Gerät übernommen werden.

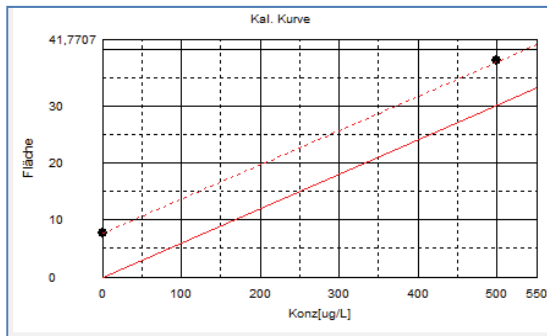


Abb. NPOC-Kalibrierung (Blank und 500 µg/L)

Die Nachweisgrenze liegt bei Verwendung des hochsensitiven Katalysators bei 4 µg/L. Zusätzlich lässt sich die Verbrennungstechnik mit dem TNM-L Modul koppeln, so dass bei nur einer Injektion gleichzeitig der gesamtgebundene Stickstoff erfasst wird. Die simultane TOC/TN_b-Bestimmung ist besonders für die Reinigungsvalidierung interessant, da hier potenziell eine differenzierte Betrachtung zwischen Reinigungssubstanz und Produkt möglich ist.

■ Nass-chemische Oxidation mit dem 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. Der TOC-V_{WP} besitzt eine automatische Reagenzienvorbereitung, die eventuelle Verunreinigungen der Persulfatlösung beseitigt. Damit ist sichergestellt, dass der ermittelte TOC-Wert wirklich aus der Messprobe kommt – und nicht aus der verwendeten Reagenzienlösung.

Zusammen mit dem großen Injektionsvolumen (bis zu 20,4 ml) und dem hochempfindlichen NDIR-Detektor führt dies

zu einer extrem niedrigen Detektionsgrenze (0,5 µg/L) und guten Reproduzierbarkeiten im unteren ppb-Bereich. Aus diesem Grund bietet sich der TOC-V_{WP/WS} besonders zur TOC-Bestimmung im Ultra-Spurenbereich an.

TOC-V WP Probenmessung

Methode: NPOC (3% Säure, 3 min ausgasen)

Persulfatlsg.: 1,5 mL

Injektionsvol.: 20,4 mL

Ergebnis: 2,44 ± 0,42 µg/L TOC (NPOC)

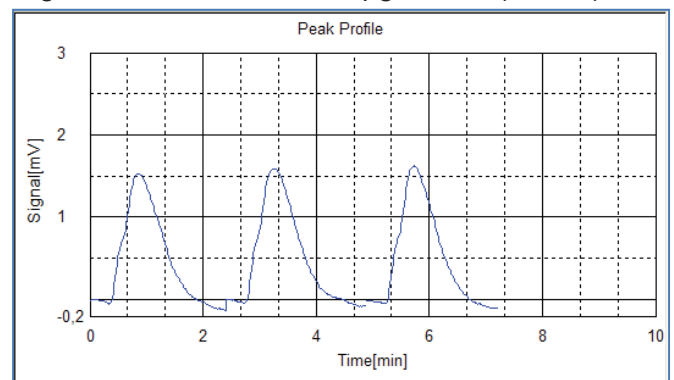


Abb. Peakgrafik einer TOC-V_{WP} Messung

■ Schlussfolgerung

Beide Gerätetypen mit ihren unterschiedlichen Oxidationsmethoden eignen sich für die TOC-Bestimmung nach Europäischer Pharmacopeia.

Der Vorteil der Verbrennungsmethode liegt in dem hohen Oxidationspotenzial, besonders wenn sich Partikel in der Probe befinden. Außerdem können simultane TOC/TN_b-Messungen durchgeführt werden, womit sich der Informationsgehalt der Analytik erhöht.

Der Vorteil der nass-chemischen Oxidation liegt in dem sehr hohen Injektionsvolumen, welches den empfindlicheren Messbereich und die hohe Genauigkeit im unteren ppb-Bereich bewirkt.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

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

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

Application News

No. SCA-130-202

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in der Reinigungsvalidierung Final Rinse

Höchste Reinheit und sorgfältigster Umgang mit Substanzen und Wirkstoffen ist eine wichtige Bedingung in der Arzneiherstellung. Die effektive Entfernung von Produktionsresten in pharmazeutischen Anlagen ist dabei eine unabdingbare Voraussetzung. Eine gut gereinigte Anlage verhindert die Kontamination und somit die Verfälschung des produzierten Medikaments. Besonders wichtig ist dies bei der Produktion von Wirkstoffen in Batch-Prozessen, da hier die Anlage für verschiedene Produkte verwendet wird und eine Kontamination der Folgeprodukte zu vermeiden ist.



■ Reinigungsverfahren: Clean in Place

Die CIP-Reinigung (clean in place) erfolgt automatisch und ohne Zerlegung der Anlage. Dafür muss das System allerdings im CIP-Design ausgerüstet sein, dies beinhaltet die Verwendung von Spülköpfen, keine Totstellen, Auffangbehälter und Recycling-Möglichkeiten des Reinigungsmittels. Weil Zeit und Temperatur sowie Reinigungsmittel- und Lösungsmittelverbrauch optimiert sind, ist die CIP-Reinigung sehr effektiv.

Die automatische Reinigung ermöglicht außerdem eine standardisierte und dadurch leicht zu validierende Prozedur.

■ Probenahme und Analytik

Im Falle der CIP-Reinigung wird die Spülflüssigkeit des letzten Spülgangs (Final Rinse) als Probe genommen und analysiert. Dies ist eine besonders einfache, leicht automatisierbare und schnelle Methode. Wird Wasser als Lösungsmittel verwendet bietet sich für die anschließende Analyse die TOC-Analytik an.

■ TOC-Analytik

Die TOC-Analytik bestimmt als Summenparameter die Summe des gesamten organischen Kohlenstoffs. Dabei wird der Kohlenstoffanteil der Probe zu CO₂ oxidiert und mit einem NDIR-Detektor analysiert. Final Rinse Proben lassen sich somit schnell und einfach analysieren (Analysenzeit: ca: 4min).

Der ermittelte TOC-Wert spiegelt jegliche Verunreinigung durch Edukte, Produkte, Nebenprodukte oder Reinigungsmittel, solange sie Kohlenstoffverbindungen enthalten, wider.

■ Shimadzu TOC-Serie

Shimadzu bietet mit der TOC-L Serie ein äußerst geeignetes Tool zur Reinigungsvalidierung. Der modulare Aufbau vereinfacht die Analytik – ganz gleich, ob man Proben der Final Rinse oder Swab-Methode vermessen möchte.



Der TOC-L_{CPH} nutzt die bewährte katalytische Oxidation bei 680°C. Durch die integrierte Probenvorbereitung (ISP-Modul) reduziert sich der Arbeitsaufwand für den Nutzer erheblich, da das Gerät Verdünnen, Ansäuern und Ausgasen übernimmt.

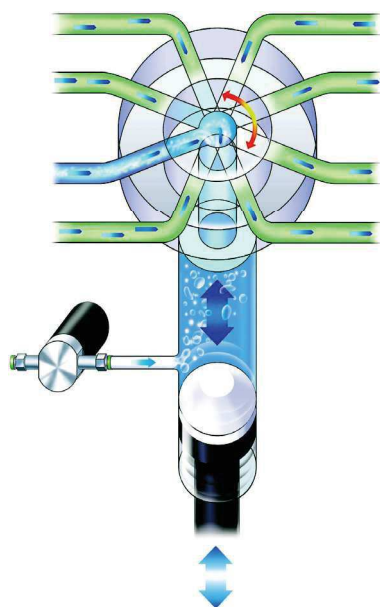


Abb.: ISP-Modul der TOC-L Serie

Die Möglichkeit der simultanen Bestimmung des TN_b (Gesamtstickstoff) mit Hilfe des TNM-L ermöglicht gegebenenfalls eine Differenzierung zwischen Reinigungsmittel und Produkt. Dies kann besonders bei biopharmazeutischen Produkten von großer Bedeutung sein.

Favorisiert der Anwender die nass-chemische Oxidation zur TOC-Bestimmung, steht das TOC-V_{WP} mit seinen Optionen zur Verfügung. Die zentrale Technik des TOC-V WP ist die kraftvolle Oxidation durch die Verbindung von Natriumpersulfat und der UV-Oxidation bei 80°C.

■ Messsystem / Messparameter

Gerät: TOC-L_{CPH}
 Katalysator: Hochsensitiver Katalysator
 Messtyp: NPOC
 Kal-Kurve: 2-Punkt Kalibrierkurve
 0-3 mgC/L (KHP)
 Injektionsvol.: 500 µL

■ Ergebnisse

Substanz	TOC-Wert	Wiederfindung
Blank	0,030mg/L	
Tranexamsäure	2,14mg/L	105 %
Koffein (wasserfrei)	2,19mg/L	108 %
Propyphenazon	2,20mg/L	109 %
Nifedipin	2,17mg/L	107 %
Gentacin Salbe	0,117mg/L	4,35 %
Rinderon Salbe	0,333mg/L	15,2 %

An den Ergebnissen lässt sich feststellen, dass die Final Rinse Methode hier nur für die wasserlöslichen Verbindungen gute Wiederfindungen zeigt.

(Weitere Informationen in der Applikationsnote Japan TOC O41)

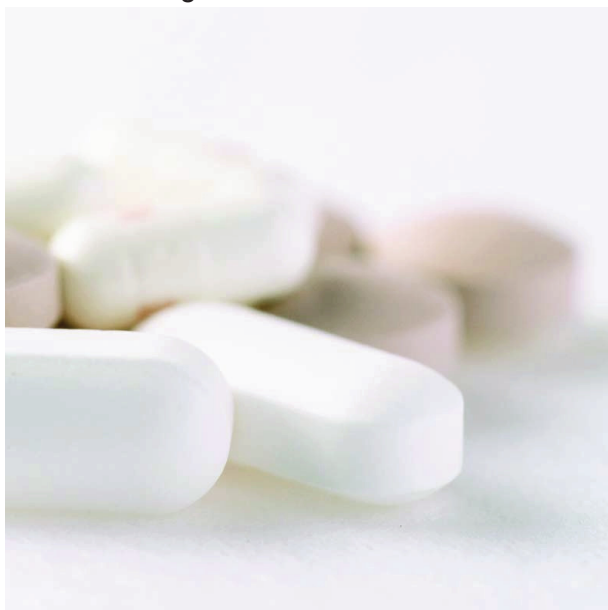
Application News

No. SCA-130-203

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in der
Reinigungsvalidierung
Swab Methode

Die Reinigungsvalidierung belegt die Wirksamkeit eines Reinigungsverfahrens und stellt so sicher dass keine Rückstände bleiben. Zum Nachweis von Kontaminationen müssen validierte Analysenmethoden verwendet werden, die empfindlich genug sind, das festgelegte akzeptable Maß der Rückstände zu bestimmen. Als Akzeptanzkriterium werden üblicherweise Rückstandslimits von 10ppm oder 1/1000 der normalen therapeutischen Dosis eines Werkstoffs angesetzt.



■ Reinigungsverfahren: Clean out of Place

Für die COP-Reinigung muss die komplette Anlage auseinander gebaut werden und die Komponenten einzeln gereinigt werden. Diese Vorgehensweise ist sehr zeit- und personalintensiv. Aufgrund der individuellen Reinigung ist dieses Verfahren nicht standardisierbar. Vorteilhaft sind allerdings die geringeren Anschaffungskosten der Anlage und die Möglichkeit der visuellen Begutachtung.

■ Probenahme und Analytik

Im Falle der COP-Reinigung wird der Wischtest (swab) für die Beprobung von sichtbaren Rückständen verwendet. Dazu zählen Überzüge, Krusten, Anbackung in winkeln und Ecken und besonders schwer lösliche Substanzen. Der verwendete Swab kann in einem Lösungsmittel extrahiert werden, anschließend wird die Extraktionslösung analytisch bestimmt.

Wird Wasser als Lösungsmittel für die Extraktion verwendet, bietet sich für die anschließende Analyse die TOC-Analytik an. Alternativ kann der Swab auch direkt (bei Verwendung eines kohlenstofffreien Swab) mit einem TOC-Feststoffmodul vermessen werden.

■ Meßsystem für den Swabtest

Der modulare Aufbau der Shimadzu TOC-L Serie ermöglicht nun die zusätzliche Bestimmung der Swabs mit dem gleichen Gerät. Hierzu wird ein Feststoffmodul (SSM-5000A) an das Hauptgerät angeschlossen, dabei ist es gleich, ob es sich um ein Verbrennungsgerät der TOC-L Serie oder das Naß-chemische Model der TOC-V Serie handelt.



Zur TC-Bestimmung wird die Swab in ein Keramik-Schiffchen gegeben und in den Ofen, der auf 900°C geheizt wird, geschoben.

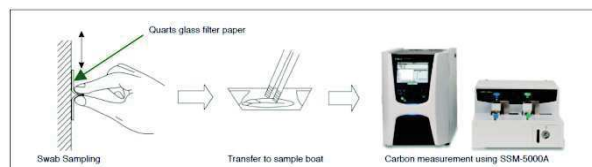
Dort werden alle Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ oxidiert. Um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten befindet sich zusätzlich ein Katalysator in der Verbrennungsröhre. Das entstandene CO₂ wird nun zum Detektor des Hauptgeräts transportiert. Im NDIR-Detektor der TOC-L Serie befindet eine Tandemzelle, die aus einer langen Zelle (200mm) und einer kurzen Zelle (1mm) besteht. Standardmäßig wird die lange Zelle für die Wasseranalytik und die kurze Zelle für Feststoffanalytik verwendet. Um eine höhere Empfindlichkeit für die Feststoffanalytik zu erreichen, kann das Feststoffmodul auch mit der langen, und somit empfindlicheren Meßzelle verbunden werden. Dies wird durch ein vorgeschaltetes Umschaltventil realisiert. Somit kann das System nun problemlos in der Reinigungsvalidierung eingesetzt werden, ohne dass die Flexibilität, der Wechsel zwischen Wasser und Feststoffanalytik verloren geht.

■ Vorbereitung

Da es sich bei der TOC-Analytik um einen Summenparameter handelt ist es wichtig zu gewährleisten, dass der gemessene Kohlenstoff wirklich von der beprobten Oberfläche kommt. Daher sind einige Vorbereitungen wichtig. Zuerst muss der verwendete Swab kohlenstofffrei sein. Dafür werden Glasfaser-Swabs verwendet, die bei 600°C ausgeglüht und trocken unter Inertgas gelagert werden. Die gleiche Vorbehandlung ist für die Keramikscheibchen notwendig. Alle verwendeten Werkzeuge, wie Pinzetten und Glasbehälter sollten auch kohlenstofffrei sein.

■ Wischtest

Für den Wischtest wird nun z. B. zwei vorbehandelte Swabs genommen, der untere Swab wird mit sauberen Wasser angefeuchtet und die definierte Fläche nach vorgeschriebener Prozedur abgewischt. Der verwendete Swab wird nun gefaltet, in das saubere Keramikscheibchen gelegt und dem TOC Meßsystem zugeführt.



Abhängig von der erwarteten Konzentration oder definierten Grenzwert wird die Konfiguration des System und Kalibrationskurve ausgewählt. Die errechnete Kohlenstoffmenge bezieht sich nun direkt auf die Größe der gewischten Fläche.

■ Meßsystem/ Messparameter

Gerät: TOC-LCPH + SSM-5000A (IC-Messweg überbrückt)
Messzelle: Kurze Zelle
Trärgas: 400 mL/min Sauerstoff (SSM)
Messtyp: TC
Kal-Kurve: 1-Punkt Kalibrierkurve mit 30µL einer 1%C Glucoselösung
Swab: Advantec QR-100 Quartzglass Filterpapier (45 mm) Vorbehandelt bei 600°C, 15min

■ Ergebnisse

Substanz	TOC-Wert	Wiederfindung
Blank	0,00	
Tranexamsäure	202 µgC	101 %
Koffein (wasserfrei)	201 µgC	100 %
Propyphenazon	210 µgC	105 %
Nifedipin	212 µgC	106 %
Gentacin Salbe	200 µgC	100 %
Rinderon Salbe	209 µgC	104 %

(Weitere Informationen in der Applikationsnote Japan TOC O41)

Application News

No. SCA-130-204

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-Bestimmung nach EP 2.2.44

Seitdem die USP-Reglementierung (United States Pharmacopoeia) zur Bestimmung des Aqua Purificata und des Aqua ad injectabilia in der European Pharmacopoeia (EP) implementiert wurden, hat sich die TOC-Analyse immer mehr in der Qualitätskontrolle etabliert. Anwender, die ihr pharmazeutisches Wasser nun nach dem TOC-Gehalt prüfen, müssen regelmäßig ihr TOC-System mit einem Systemeignungstest, wie er in der EP Kap. 2.2.44 Methode beschrieben ist, überprüfen.



■ Europäische Pharmacopeia

In der EP 2.2.44 wird keine bestimmte Oxidationstechnik für die TOC-Bestimmung vorgegeben. Die TOC-Systeme müssen zwischen dem anorganischen und dem organischen Kohlenstoff unterscheiden; das kann entweder durch Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs (NPOC-Methode) oder durch separate Bestimmung (Differenzmethode) erfolgen. Die Nachweisgrenze für TOC muss mindestens bei 0,05 mg/l liegen. Die Eignung der Methode muss in einem Systemeignungstest nachgewiesen werden.

■ System-Eignungstest

Für den Systemeignungstest wird eine Standardlösung aus Succrose mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,5 mg/l erstellt. Danach wird eine Kontroll-Lösung aus 1,4-Benzochinone mit gleichem Kohlenstoffgehalt angesetzt. Das hierzu verwendete Nullwasser (Reinstwasser) darf einen TOC-Gehalt von 0,1 mg/l nicht überschreiten. Für den Test werden nun alle Lösungen inklusive des verwendeten Nullwassers vermessen und die zugehörigen Antwortsignale aufgenommen:

Nullwasser: r_w

Standardlösung (Sucrose): r_s

Kontrolllösung (Benzochinone): r_{ss}

Von den Peakflächen beider Standardlösungen wird die Peakfläche des Blindwerts abgezogen. Dann wird die Wiederfindung des Benzochinonstandards im Vergleich zu dem Succrostandard berechnet.

$$\frac{r_{ss} - r_w}{r_s - r_w} \times 100$$

Wiederfindung in %:

Akzeptiert werden Ergebnisse zwischen 85–115 %. Die Reinstwasserprobe entspricht den Vorgaben, wenn ihr Antwortsignal (r_u) nicht höher als $r_s - r_w$ liegt.



■ TOC-Control L Software

Die Software TOC-Control L vereinfacht die Durchführung des Tests, da Vorlagen für die Erstellung der Kalibrationskurve und der Messung der Kontrollprobe integriert sind

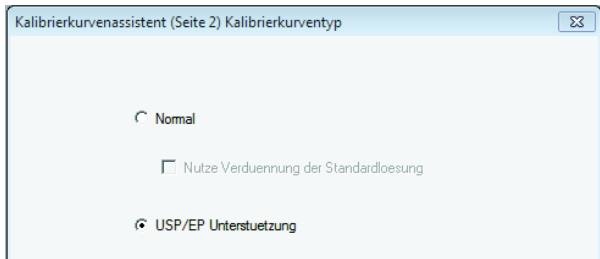


Abb. Kalibrierkurvenassistent

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel einer EP-Kalibrierkurve (2 Punkte, blank und 500µg/l)

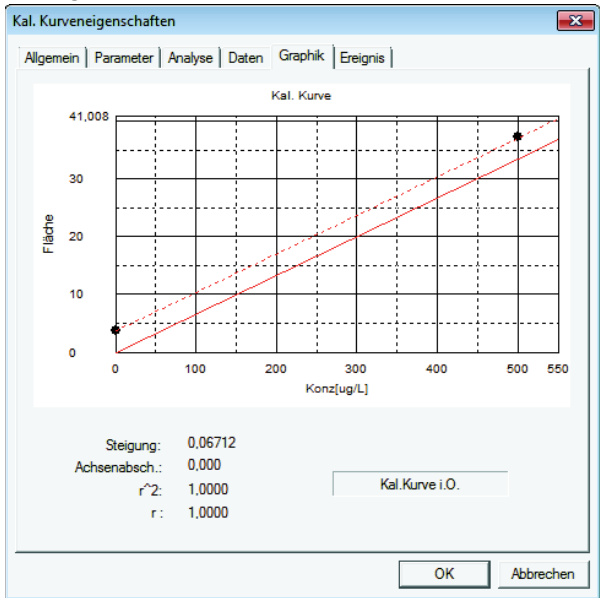


Abb. Kalibrierkurve

Die Bestimmung des Benzochinones wird in dem Assistenten für die Proben / Methodeigenschaften festgelegt.

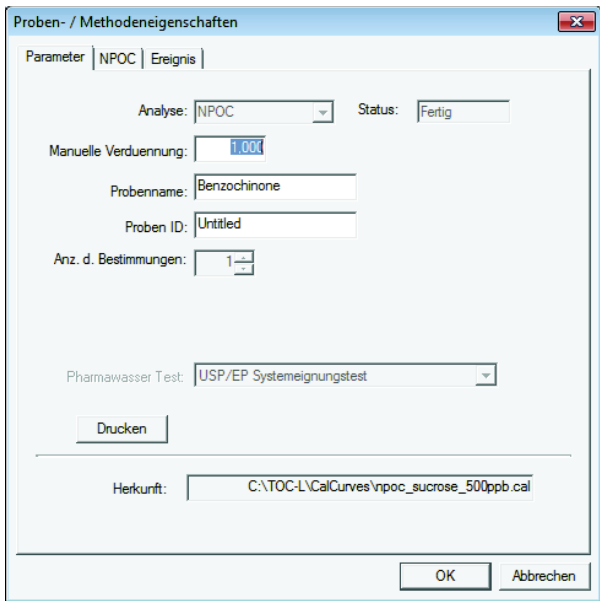


Abb. Benzochinone-Bestimmung

Nach Messung der Benzochinone-Probe berechnet die Software automatisch die Wiederfindung nach E.P 2.2.44, wobei die Flächen für den Blank und die Sucrose aus der Kalibrierkurve genommen wird. Das Ergebnis wird in der Spalte „Notizen“ in der Probentabelle angezeigt (Abbildung unten)

Washing / Untitled NPOC:0,000mg/L						
	Typ	Analyse	Probenname	Original	Ergebnis	Notizen
15	Unbekannt	NPOC	Washing		NPOC:0,000mg/L	
16	Unbekannt	NPOC	Washing		NPOC:0,000mg/L	
17	Standard	NPOC	Untitled	npoc_sucrose_500ppb.2012_02_03_13_37_01.cal		
18	Unbekannt	NPOC	Benzochinone	npoc_sucrose_500ppb.cal	NPOC:592,7ug/L	107.5% : USP/EP system suitability test: Pass
19	Unbekannt	NPOC	Washing		NPOC:0,000mg/L	

Abb. Ergebnis des System-Eignungstestes in der Probentabelle

Application News

No. SCA-130-205

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC im Reinstwasser mittels nasschemischer UV-Oxidation

Anlagen zur Wasseraufbereitung liefern über Vorentsatzung, Umkehrosmose, Ionenaustauscher und Destillation Reinstwasser und Reinstwasser, so z.B. gereinigtes Wasser und Wasser für Injektionszwecke nach Arzneibuchvorgaben für den pharmazeutischen Gebrauch.



Obleich die Herstellung und die Qualität der verschiedenen Reinstwässer in der europäischen Pharmacopoeia auf unterschiedlichste Art und Weise beschrieben werden, in allen wird die organische Belastung mit Hilfe des TOC-Parameters bestimmt.

■ TOC-Bestimmung in Reinstwasser

In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt. Zum einen die katalytische Verbrennung, die die Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe hoher Temperatur und einem Katalysator in CO₂ umsetzt.

Zum anderen gibt es die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Radiation und Persulfat zur Oxidation nutzt. Beide Methoden können zur TOC-Bestimmung in Reinstwasser genutzt werden.

In der EP 2.2.44 wird keine bestimmte Oxidationstechnik für die TOC-Bestimmung vorgegeben. Die TOC-Systeme müssen lediglich zwischen dem anorganischen und dem organischen Kohlenstoff unterscheiden können; das kann entweder durch Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs (NPOC-Methode) oder durch separate Bestimmung (Differenzmethode) erfolgen. Die Nachweisgrenze für TOC muss mindestens bei 0,05 mg/l liegen. Die Eignung der Methode muss in einem Systemeignungstest nachgewiesen werden.

■ TOC-V WP mit nasschemische UV-Oxidation



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

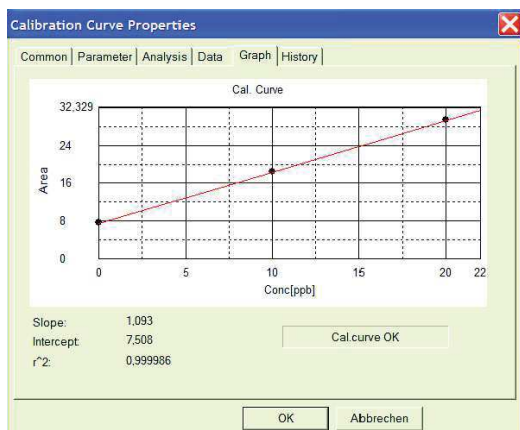
Diese drei Merkmale gewährleisten, dass alle gelösten Kohlenstoffverbindungen erfasst werden. Da zur Bestimmung eine Persulfatlösung genutzt wird, ist es wichtig, dass sie keine organischen Verunreinigungen enthält.

Der TOC-V_{WP/WS} besitzt hierfür eine automatische Reagenzien-Vorbereitung, die eventuelle Verunreinigungen der Persulfatlösung eliminiert. Damit wird sichergestellt, dass der ermittelte TOC-Wert wirklich aus der Messprobe kommt – und nicht aus der verwendeten Reagenzien-lösung.

Zusammen mit dem hohen Injektionsvolumen (bis zu 20,4 ml) und dem hoch-sensitiven NDIR-Detektor führt dies zu extrem niedriger Detektionsgrenze und hervorragenden Reproduzierbarkeiten im unteren ppb-Bereich. Aus diesem Grunde bietet sich der TOC-V_{WP/WS} besonders zur TOC-Bestimmung im Ultra-Spurenbereich an.

■ Kalibrierung:

Methode: NPOC
Ansäuern: 3%
Ausgaszeit: 3 Minuten
Oxidationsmittel: 1,5%
Injektionsvolumen: 20,4 ml



Verfahrenskenndaten (nach DIN 32645)

Nachweisgrenze: 0,3µg/l TOC (NPOC)
Bestimmungsgrenze: 2,2µg/l TOC (NPOC)

■ TOC-Control V Software

In der pharmazeutischen Industrie arbeiten viele TOC-Systeme im regulierten Bereich und sind somit verschiedenen Regularien unterworfen.

Dies gilt insbesondere für die Gerätesoftware.

Die Software TOC-Control V zur Steuerung der TOC-V Serie hilft diese Regularien zu erfüllen und dabei dennoch benutzerfreundlich zu bleiben. Schon während der Installation der Software wird entschieden, nach welchen Kriterien die Software arbeiten soll. Die gewählten Parameter können später nicht mehr deaktiviert werden.

Die Nutzung der Software kann durch Zugriffsrechte der Anwender gesteuert werden. Es ist nun auch möglich, den Benutzer während des laufenden Betriebs zu ändern. Dies ist besonders für Laboratorien wichtig, die im Schichtbetrieb arbeiten.

Im Audit Trail werden alle Operationen der Software automatisch gespeichert. Dies erfolgt völlig im Hintergrund; nur bei Änderungen von bestehenden Parametern wird ein Kommentar gefordert. Die Speicherung der Daten erfolgt in einer MSDE-Datenbank.

Die Software TOC-Control V vereinfacht ihrerseits die Durchführung der Tests die in der Pharmacopeia beschrieben sind, da Vorlagen für die Erstellung der Kalibrierkurve und der Messung der Kontrollprobe integriert sind.

Der Systemeignungstest wird in einer speziellen Kontrollprobenvorlage definiert. Nach der Vermessung der Kontrollprobe (Benzochinone) wird automatisch die Wiederfindung berechnet und mit den vorgegebenen Grenzen (85 -115 %) verglichen und dokumentiert.

Application News

No. SCA-130-206

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung nach USP 643
(USP 36-NF 31)

1996 hat die US Pharmacopeia den TOC-Parameter eingeführt, um Verunreinigungen in Aqua Purificata und Aqua ad injectabilia zu bestimmen. Für andere Wässer in der pharmazeutischen Industrie wurde weiterhin der nass-chemische Kaliumpermanganat-Test eingesetzt. Anscheinend hat sich die TOC-Bestimmung so bewährt, dass sie nun den nass-chemischen Test ablöst.



Dazu wird nun in der aktuellen Version der USP <643> (USP 36-NF 31) zwischen „Bulk Water“ und „Sterile Water“ unterschieden. Das Kapitel „Bulk Water“ beschreibt die Spezifikation für aufbereitetes Wasser, das direkt nach der Erzeugung als „gereinigtes Wasser“, „Wasser für Injektionszwecke“, „Wasser für Blutdialyse“ oder als „Kondensat“ verwendet wird. Für die TOC-Bestimmung gelten folgende Bedingungen:

Nachweisgrenze:	< 0,05mg/l C
Blindwasser (Std), r_w :	max. 0,1mg/l C
Std-Lösung (Sucrose), r_s :	0,5 mg/l C
SST (Benzochinone), r_{ss} :	0,5 mg/l C
Wiederfindung:	85 – 115%
Grenze für die Wässer r_u :	<(r _s -r _w)

Neu ist das Kapitel „Sterile Water“; es behandelt steriles gereinigtes Wasser, steriles Wasser für Injektionszwecke, steriles Wasser zur Spülung und steriles Wasser zur Inhalation. Steriles Wasser kann in verschiedenen Verpackungsformen gelagert werden. Für die TOC-Bestimmung gelten aber im Vergleich zum Bulk Water andere Bedingungen:

Nachweisgrenze:	< 0,05mg/l C
Blindwasser (Std), r_w :	max. 0,1mg/l C
Std-lösung (Sucrose), r_s :	8 mg/l C
SST (Benzochinone), r_{ss} :	8 mg/l C
Wiederfindungsbereich:	85 – 115%
Grenze für die Wässer r_u :	<(r _s -r _w)

■ Auswirkung der neuen Bestimmung

Die bisherigen Anforderungen in der USP <643> (bulk water) stimmen mit den Anforderungen in der Europäischen Pharmacopeia überein (Nachweisgrenze, Konzentrationen der Standardlösung (Sucrose) und Systemeignungslösung (Benzochinone) und Wiederfindungsbereich). Daher reichte eine Validierung der TOC-Systeme für beide Bestimmungen aus.

Die Ansprüche der neuen USP <643> erfordern zusätzlich die Durchführung des Systemeignungstest mit den höheren Konzentrationen.

Für die Anwender von Shimadzu TOC-Systemen bedeutet dies nur ein Anlegen einer weiteren Kalibrierkurve (Sucrose, 8mg/L, siehe Abb.1) und Kontrollprobe (Benzochinone, 8mg/L, siehe Abb. 2) sowie die bestehende Validierung mit diesen Daten zu erweitern.

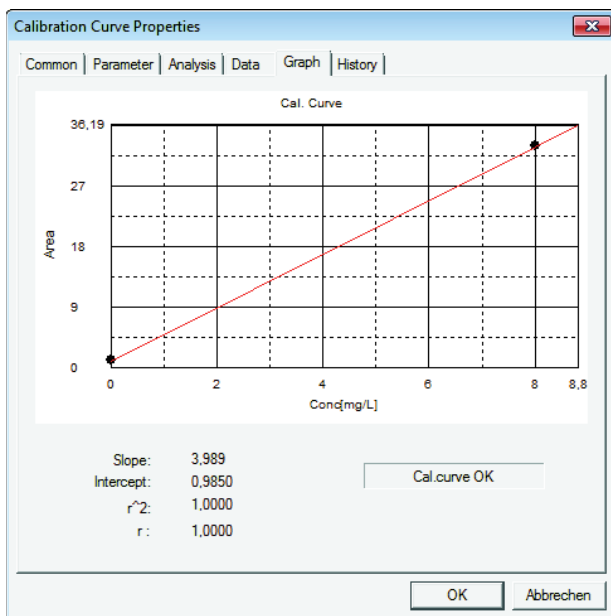


Abb. 1 : Kalibrierkurve, Sucrose 8mg/L

Weitere Modifikationen an den TOC-Systemen sind nicht notwendig.

■ Shimadzu TOC-Systeme

Shimadzu bietet zwei Systeme, die sich für die TOC-Bestimmung in Reinstwasser hervorragend empfehlen: Nutzt der TOC- $V_{WP/WS}$ die nass-chemische Oxidation, so

arbeitet der TOC- L_{CPH} mit der katalytischen Oxidationsmethode bei 680 °C.

Beide Gerätetypen mit ihren unterschiedlichen Oxidationsmethoden eignen sich für die TOC-Bestimmung nach der neuen amerikanischen Pharmacopeia (USP <643>) und der Europäischen Pharmacopeia (EP 2.2.44). Der Vorteil der Verbrennungsmethode liegt in dem hohen Oxidationspotenzial, besonders wenn sich Partikel in der Probe befinden. Außerdem können simultane TOC/ TN_b -Messungen durchgeführt werden; damit erhöht sich der Informationsgehalt. Der Vorteil der nass-chemischen Oxidation liegt in dem sehr hohen Injektionsvolumen, das einen extrem empfindlicheren Messbereich und die hohe Reproduzierbarkeit im unteren ppb-Bereich mit sich bringt.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

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

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

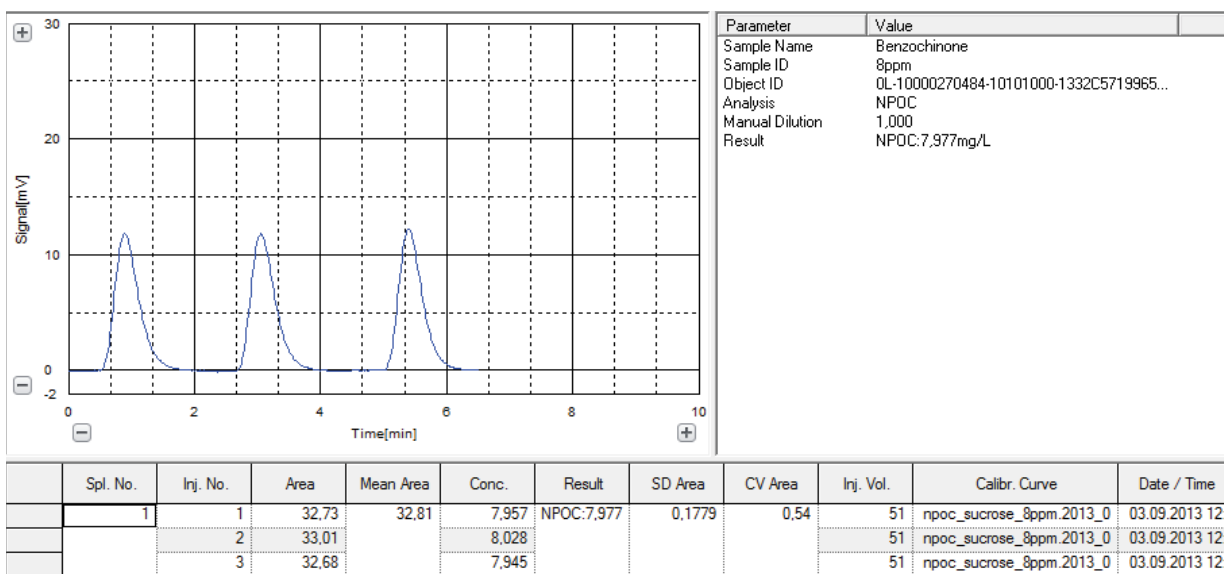


Abb. 2: Kontrollprobe, Benzochinone 8mg/L

3. Chemische Industrie





3. Chemische Industrie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Application News

No. SCA-130-301

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Salzsäure

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



TOC-L CPH mit OCT-L

■ Saure Herausforderung

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

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

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

■ TOC Messmethode

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

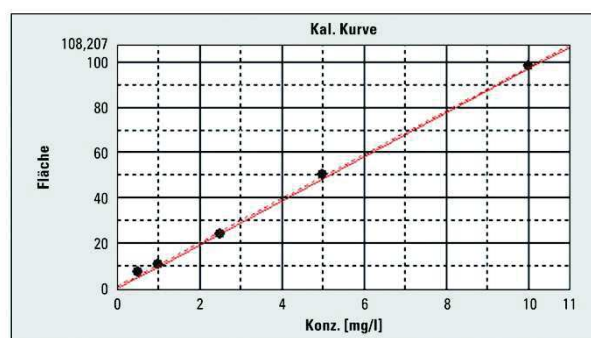


Abb.2 Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

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

■ Überprüfung der Messmethode

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

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

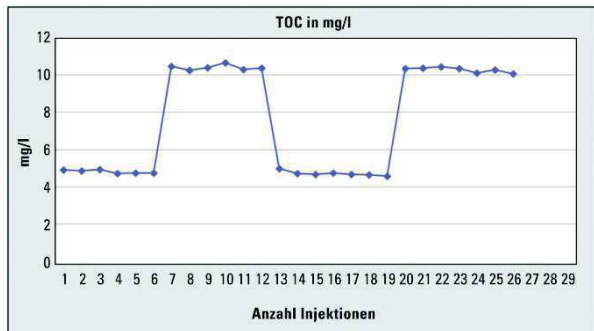


Abb.3: Messergebnisse der original und dotierten Salzsäurelösung

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

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

Tabelle 1: Einzelne TOC Messwerte der Salzsäure

■ Langzeitstabilität

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

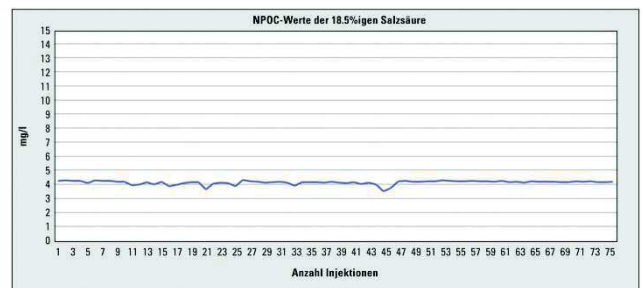


Abb.4: Ergebnisse des Langzeittests

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

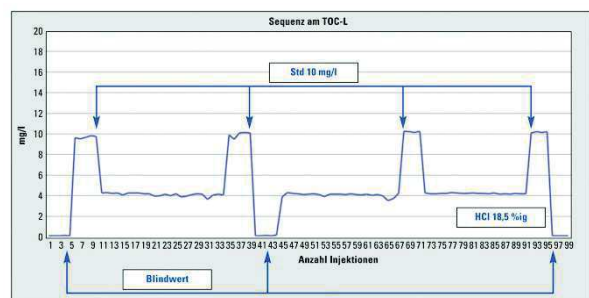


Abbildung 5: Sequenz einer Salzsäuremessung, Abwechselnd werden Salzsäureproben, Blindwerte und Standards (10 mg/l) gemessen.

■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

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

Application News

No. SCA-130-302

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Salpetersäure

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



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

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

■ Probenvorbereitung

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

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

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

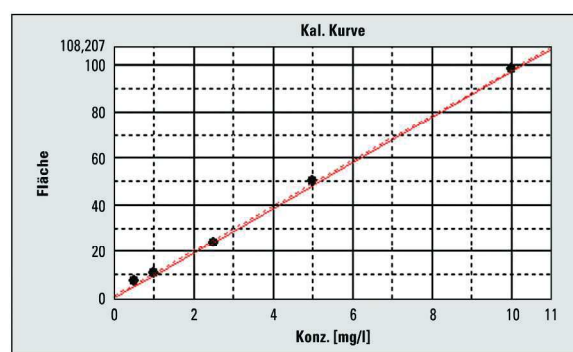


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

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

■ Matrixstörungen

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

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

■ Ergebnis

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

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

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

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

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



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L CPH mit normal sensitiven Katalysator

B-Type-Scrubber

OCT-L

Application News

No. SCA-130-303

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Schwefelsäure

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



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

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

Als SO₂-Scrubber stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

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

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

■ Probenvorbereitung

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

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

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

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

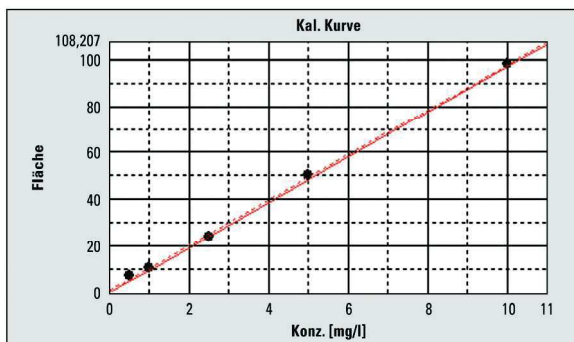


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

■ Kit für salzhaltige Proben

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

Die Probenansäuerung bei dem Kit für salzhaltige Proben erfolgt in diesem Fall mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird genutzt, um die Matrix der Probe zu verändern. Während NaCl einen Schmelzpunkt von 801 °C hat, liegt der Schmelzpunkt von NaSO₄ höher (881 °C). Dieser Effekt wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Verbrennungsrohres aus.

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

■ Ergebnis

Die Doppelbestimmung der Schwefelsäure brachte folgende Ergebnisse:

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

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

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



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

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

Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Solen

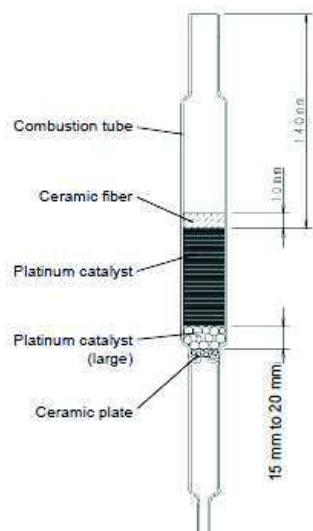
No. SCA-130-304

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

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

■ Kit für salzhaltige Proben

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



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

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

Tab. Schmelzpunkte verschiedener Salze

■ Probenvorbereitung

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

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

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

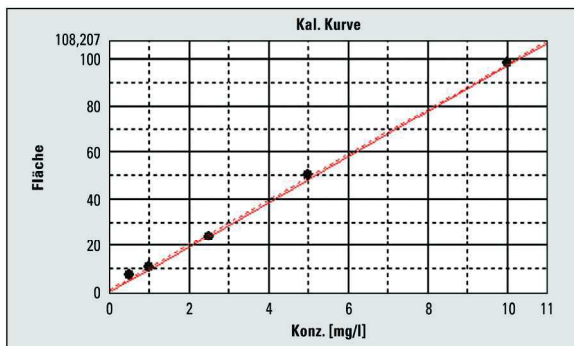


Abb. Mehrpunktkalibration mit
Verdünnungsfunktion

■ Ergebnis

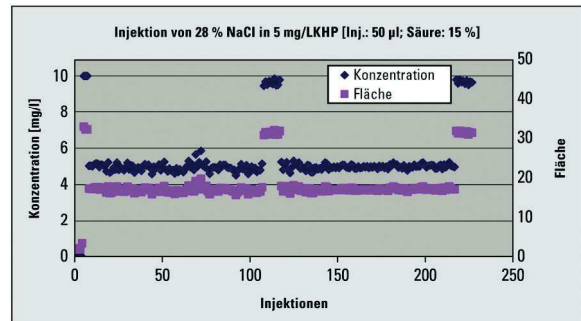
Die Doppelbestimmung der TOC-Analyse brachte folgende Ergebnisse:

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

■ Stabilitätstest

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

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



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



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

High-Salt-Kit

B-Type-Scrubber

Application News

No. SCA-130-305

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Natronlauge

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



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

NaOH hat zudem die Eigenschaft CO_2 aus der Umgebung absorbieren. Da die Luft etwa 400ppm CO_2 enthält, kann die TC Bestimmung direkt aus der Natronlauge zu überbefunden führen. Bei der Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Natronlauge empfiehlt sich daher die NPOC Methode. Es gilt hier in jedem Fall: So weit wie möglich Verdünnen.

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

■ Probenvorbereitung

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

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

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

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

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

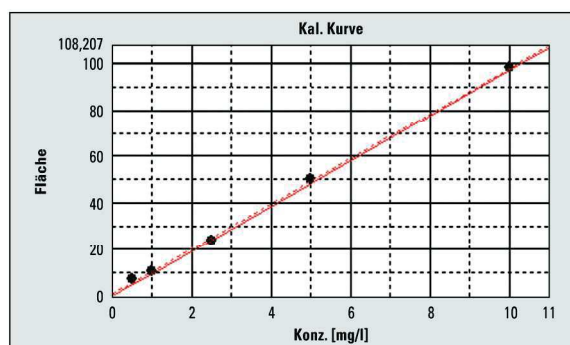
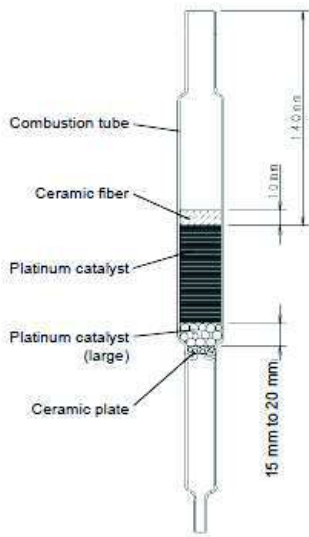


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

■ Kit für salzhaltige Proben

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



Die Probenansäuerung bei dem Kit für salzhaltige Proben erfolgt in diesem Fall mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird genutzt, um die Matrix der Probe zu verändern. Während NaCl einen Schmelzpunkt von 801 °C hat, liegt der Schmelzpunkt von NaSO₄ höher (881 °C). Dieser Effekt wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Verbrennungsrohres aus.

■ Ergebnisse

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

Die Doppelbestimmung der Natronlauge brachte folgende Ergebnisse.

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

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

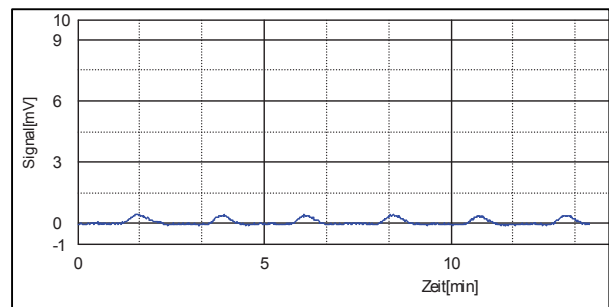


Abb. Beispielpeaks einer 50%igen Natronlauge



■ Empfohlene Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

OCT-L

High-Salt-Kit

B-Type-Scrubber

Application News

No. SCA-130-306

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Soda-Lösung

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



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

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

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

■ Probenvorbereitung

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

Anschließend wird der Kolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

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

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

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

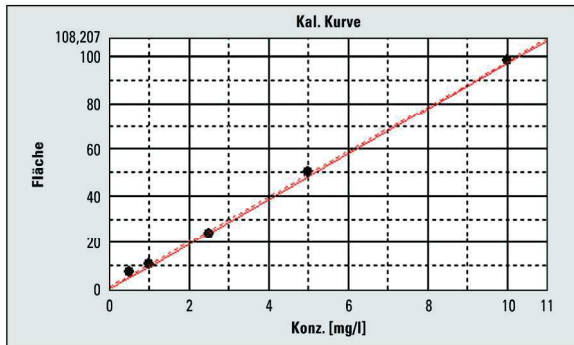
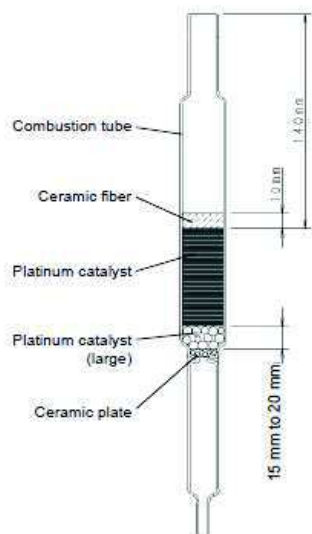


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

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



Die Probenansäuerung bei dem Kit für salzhaltige Proben erfolgt in diesem Fall mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird genutzt, um die Matrix der Probe zu verändern. Während NaCl einen Schmelzpunkt von 801 °C hat, liegt der Schmelzpunkt von NaSO₄ höher (881 °C).

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

■ Ergebnisse

Die Doppelbestimmung der Sodalösung brachte folgende Ergebnisse.

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

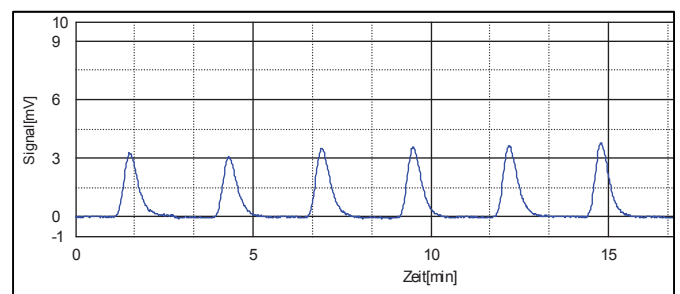


Abb. Peaks einer verdünnten Sodalösung (ca. 5%)



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

ASI-L

High-Salt-Kit

B-Type- Scrubber

Application News

No. SCA-130-307

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Ammoniak-Lösung oder Ammoniumsalz-Lösungen

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

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



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

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

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

■ Probenvorbereitung

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

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

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

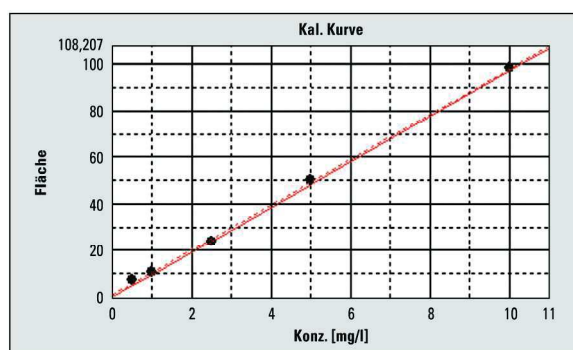


Abb. Mehrpunktkalibration mit
Verdünnungsfunktion

■ Interferenzen

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



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH}

OCT-L

B-Type- Scrubber

■ Ergebnisse

Die Doppelbestimmung der Ammonium-nitratlösung brachte folgende Ergebnisse.

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

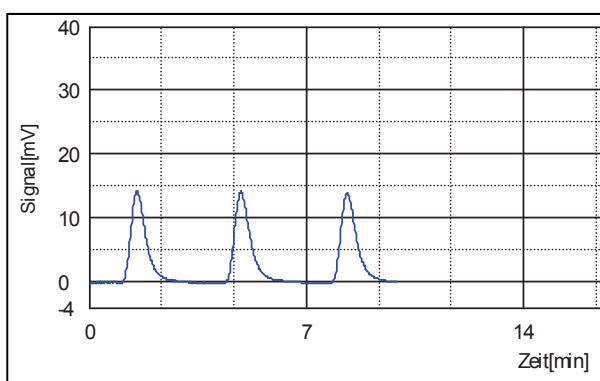


Abb. Peakprofile der 40%
Ammoniumnitratlösung (1:10 verdünnt)

Application News

No. SCA-130-308

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC –Bestimmung in Natriumnitrat und Natriumnitrit

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

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



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

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

■ Probenvorbereitung

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

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

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

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

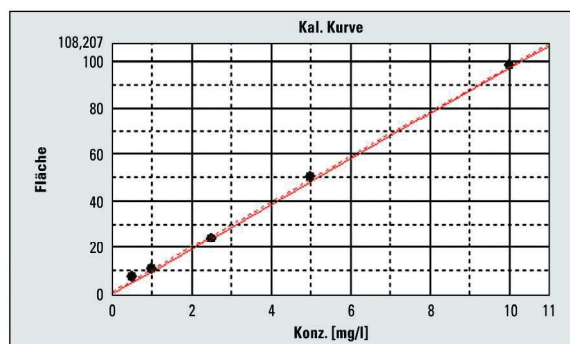
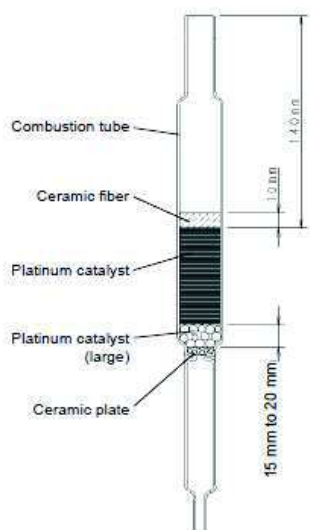


Abb. Mehrpunktkalibration mit Verdünnungsfunktion

■ Kit für salzhaltige Proben

Die TOC-L Serie verfügt über ein Kit für salzhaltige Proben, das die Verfügbarkeit um einiges erhöht. Es besteht aus einem Verbrennungsrohr spezieller Geometrie und einer einzigartigen Spezialkatalysatormischung.



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

■ Interferenzen

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

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

■ Ergebnisse

Die Doppelbestimmung der Salzlösungen brachte folgende Ergebnisse

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

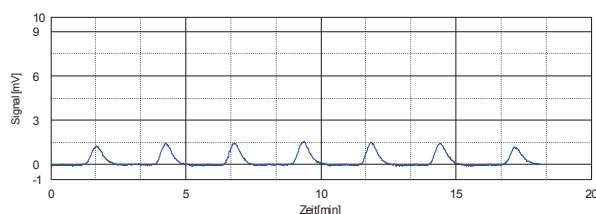


Abb. Beispielpeaks: Natriumnitrat



■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

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

Application News

No. SCA-130-309

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung in Phosphorsäure

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

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



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

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

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

■ Die nasschemische Oxidation

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



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

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

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

■ TOC-Bestimmung

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

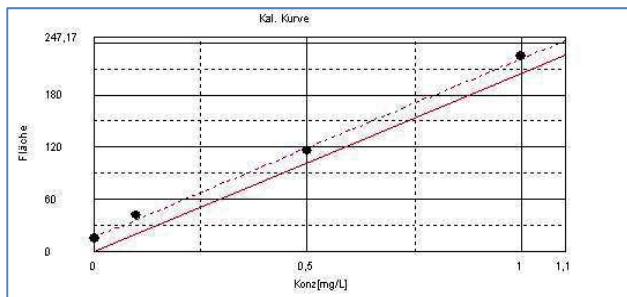


Abb.: Kalibrierung des NPOC im Bereich von 0,1 – 1 mg/l.

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

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



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

■ Methode der Phosphorsäuremessung:

85%-Phosphorsäure 1:5 verdünnen

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

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

■ Ergebnis

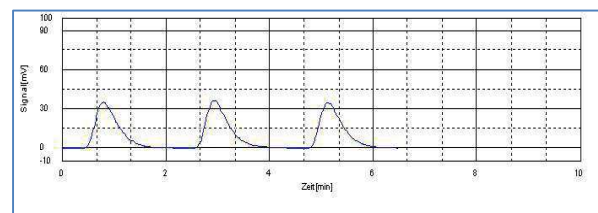


Abb.: Injektionen der 17%igen Phosphorsäure:

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

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

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

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

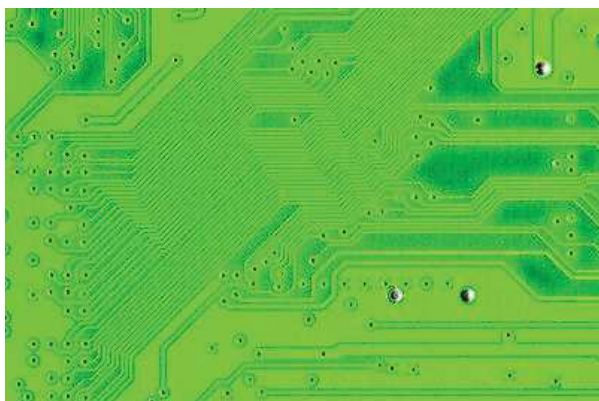
Application News

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC – Bestimmung in verdünnter Flusssäure

No. SCA-130-310

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



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

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

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

■ TOC Bestimmung

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

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

■ Kalibrierung

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

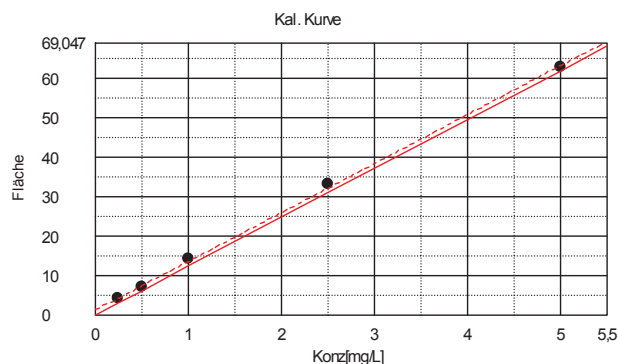


Abb.: Kalibrierkurve, TC 5mg/L

■ Beispielmessung

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

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

■ NPOC-Methode

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

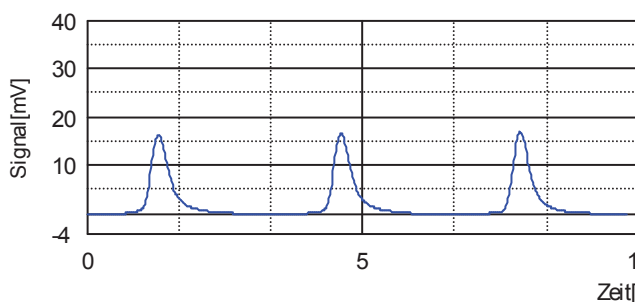


Abb.: Peak-Graphiken der verdünnten HF-Lösung

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

■ Ergebnisse

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



■ Schutz und Sicherheit

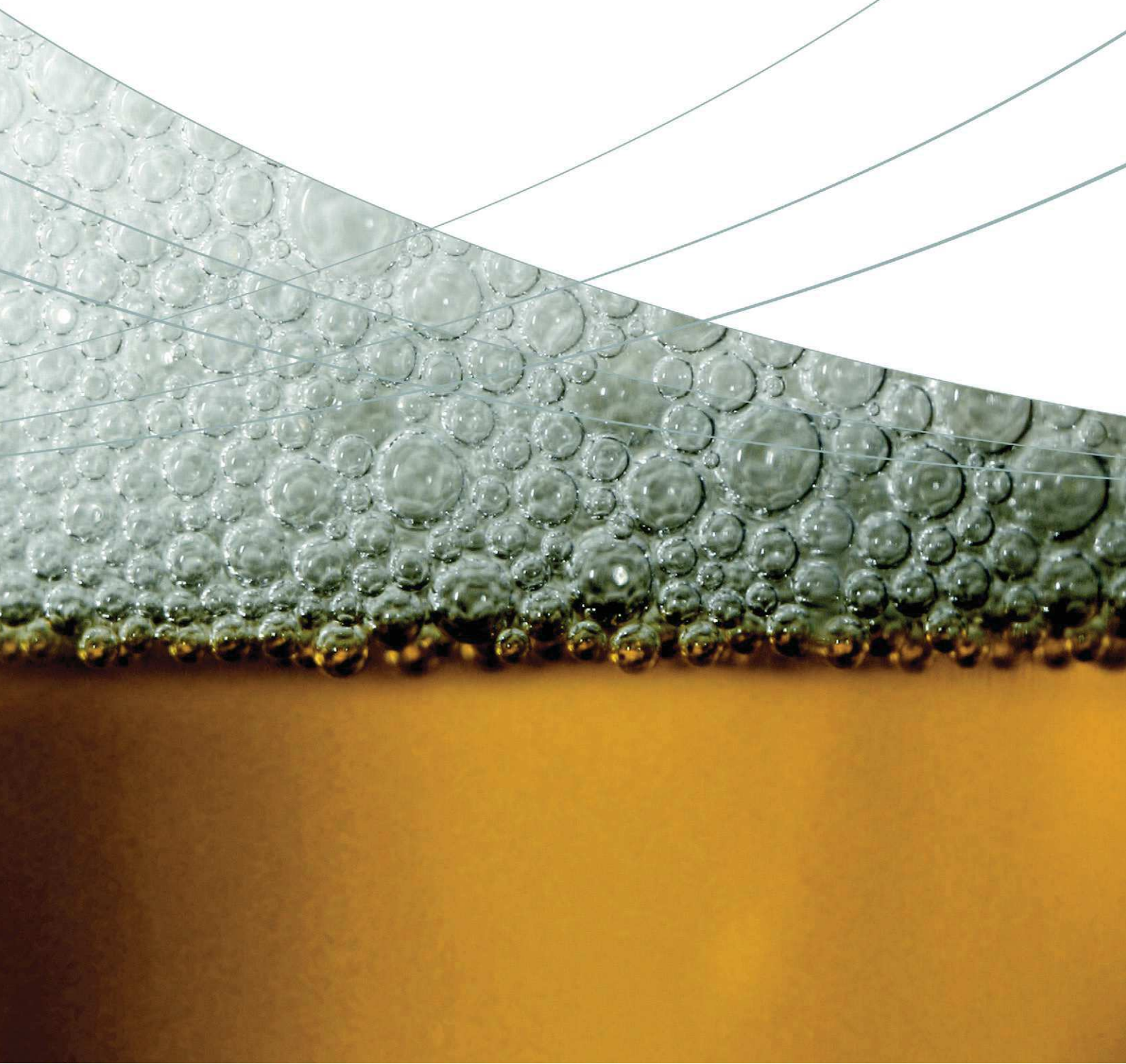
Bei solchen Messungen müssen dringend sämtliche Schutzmaßnahmen im Umgang mit Flusssäure eingehalten werden. Dazu zählt auch das Tragen einer Schutzkleidung, Handschuhe und einer Schutzbrille.

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

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-L_{CPH} / CPN
OCT-L

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

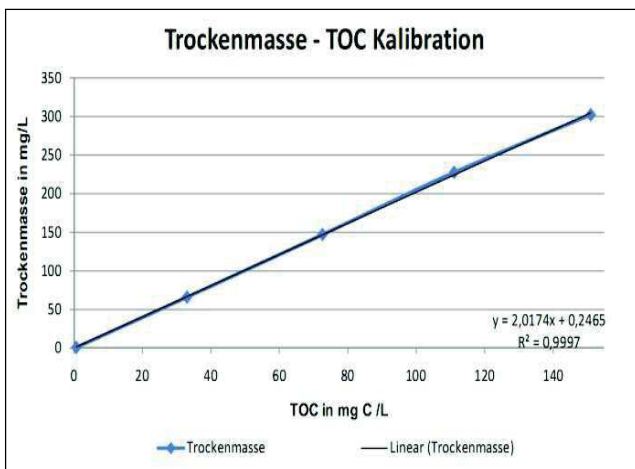
■ Probenvorbereitung

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

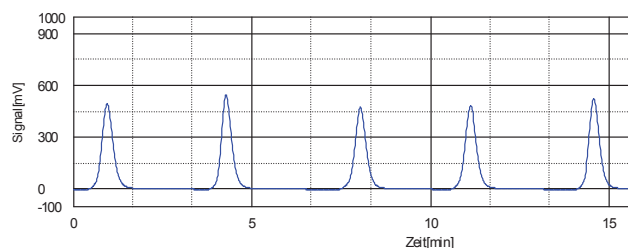


Abb. NPOC-Peaks der Güllesuspensionen

■ 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 NO₂ 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.

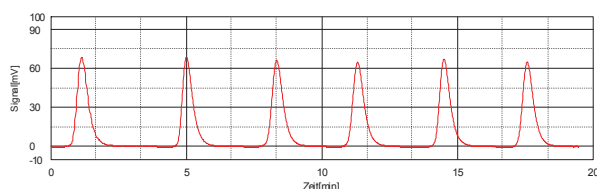


Abb.4: Peaks der TN-Messung

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.

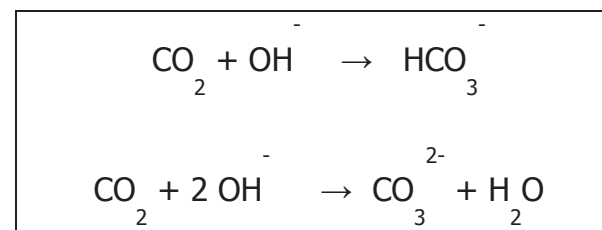
Um eine Methode zu entwickeln, die diese fehlenden Merkmale mit sich bringt wurde ein TOC-Analysator eingesetzt.

■ 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.

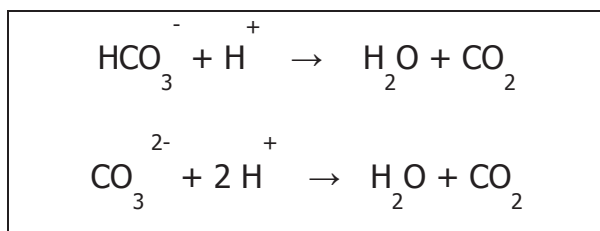


Konservierungsschritt:



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

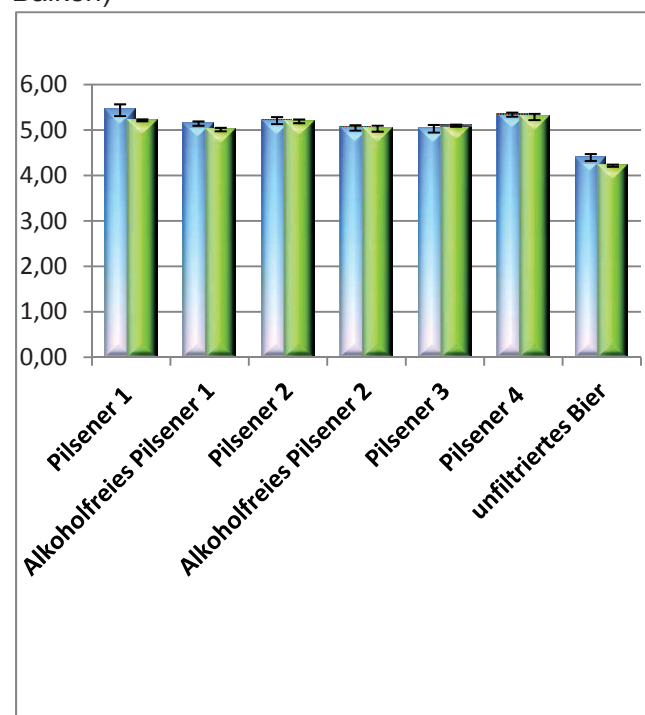
Durch die moderne TOC-L Software erfolgt die Auswertung automatisch oder kann manuell nachberechnet werden. Eine weitere Funktion ermöglicht die Weiterverarbeitung der Messergebnisse. So kann man direkt den Kohlensäuregehalt in gewünschter Dimension ausgeben lassen. Durch die mögliche Mehrfachinjektion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

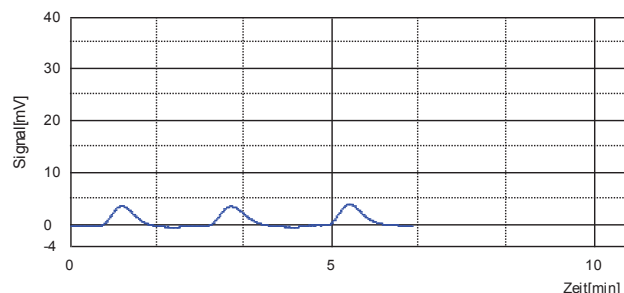


Abb.: 3 Injektionen des Final Rinse

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

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,

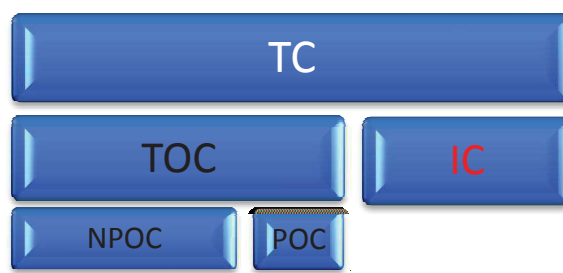
TIC: Total Inorganic Carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff) – Die Summe des im Wasser enthaltenen Kohlenstoffs aus elementarem Kohlenstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid (auch aus Carbonaten und Hydrogencarbonaten), Cyanid, Cyanat und Thiocyanat. Die meisten TOC-Geräte erfassen hauptsächlich CO₂ aus 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

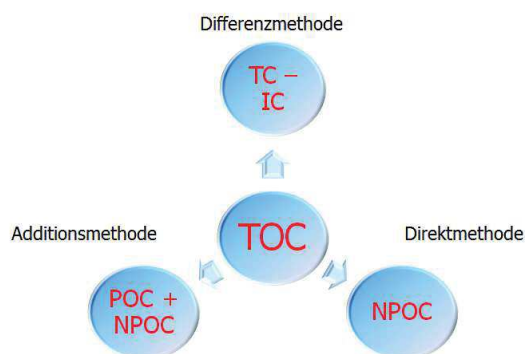
NPOC: Non Purgeable Organic Carbon (nicht austreibbarer organischer Kohlenstoff) - Der Anteil des TOC der unter den Bedingungen dieses Verfahrens nicht austreibbar ist.

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.

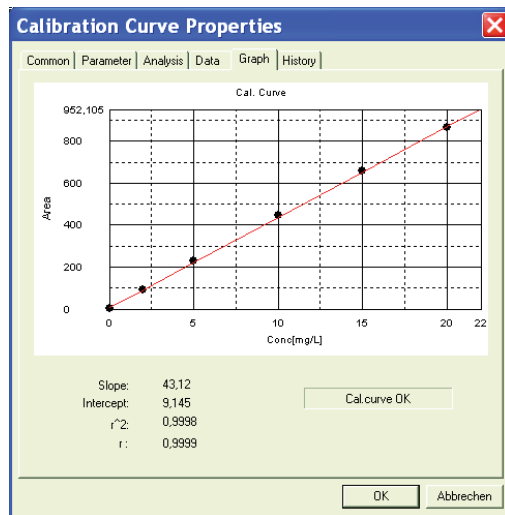


Abb. POC-Kalibrierung mit IC-Standards

■ 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

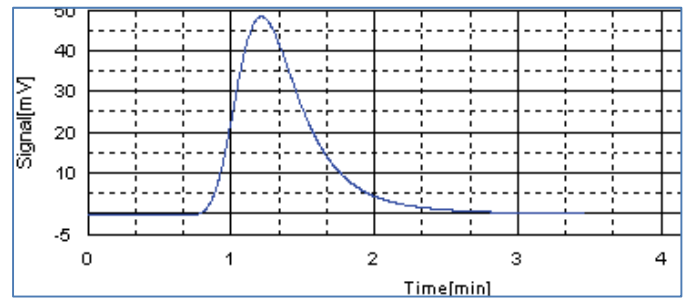
Probe: Toluol in Reinstwasser

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

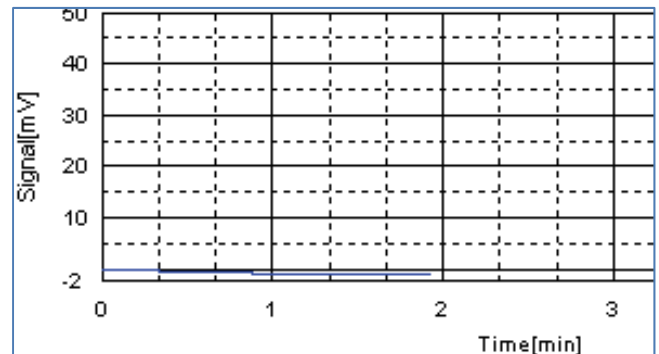
POC-Messmethode:

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

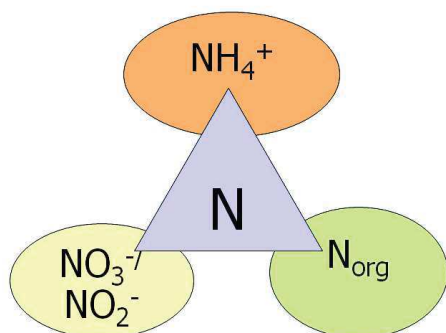
Der TN_b – gesamt gebundener Stickstoff

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.

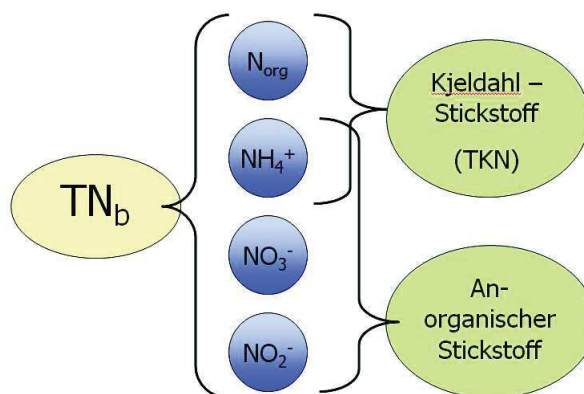
Gebundener Stickstoff kommt in nahezu allen Wässern vor. Meist liegt er in Form von Ammonium, Nitrat, Nitrit oder in organischen Verbindungen vor.



■ 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 Ammoniak, 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)

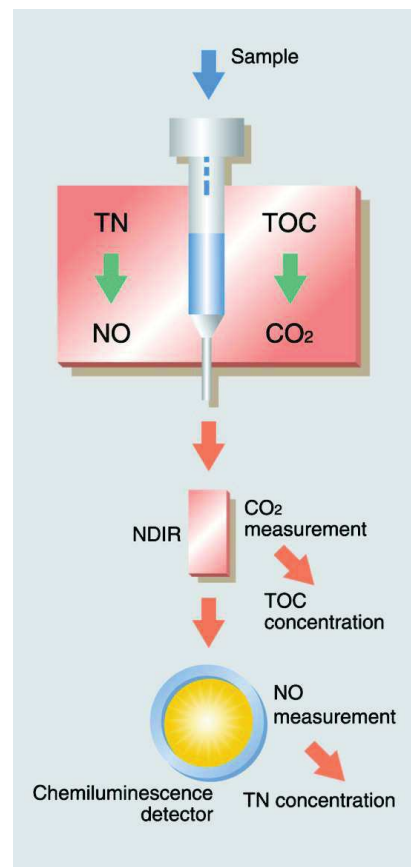


Abb. Simultane TOC/TN-Bestimmung

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.

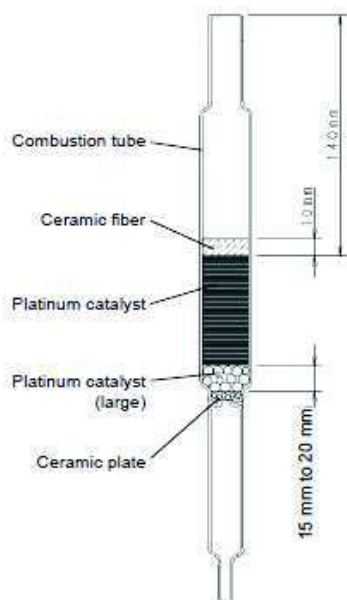
In vielen Applikationen für die Geräte der TOC-L Serie und der TOC-4110 / 4200 Serie ist das Kit für salzhaltige Proben ein wichtiger Bestandteil. Es besteht aus einem Verbrennungrohr bestimmter Geometrie und aus einer besonderen Mischung von Katalysatorkugeln.

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.

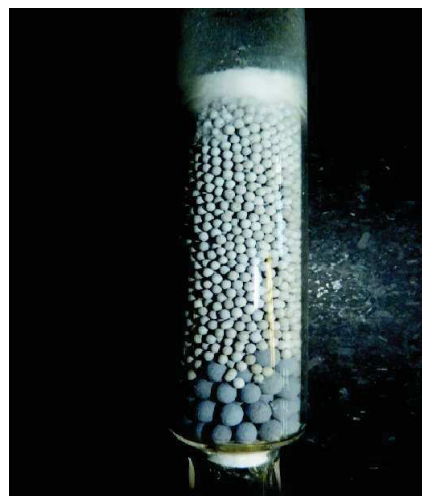


Abb. Katalysatorfüllung nach Einsatz

■ 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.

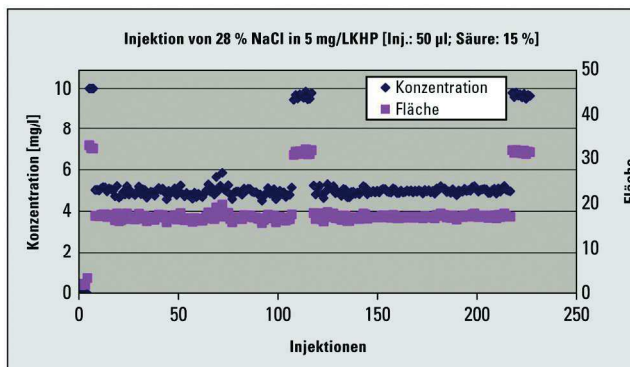


Abb. Ergebnis des Härtetests

■ 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).

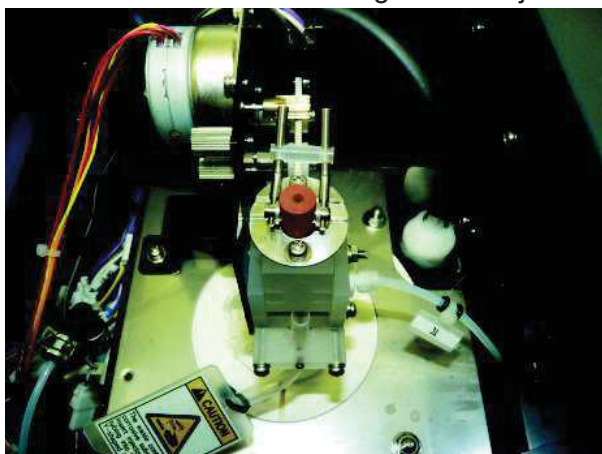
Application News

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.

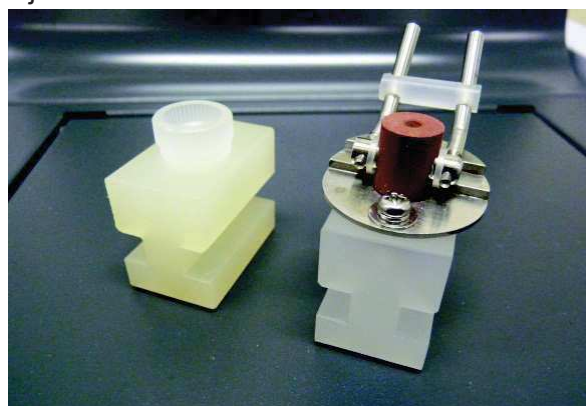


Interessant ist dies für Applikationen in denen nur ein sehr geringes Probenvolumen zur Verfügung steht.

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.

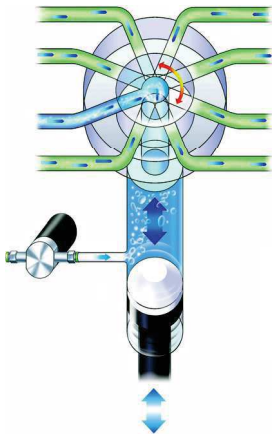
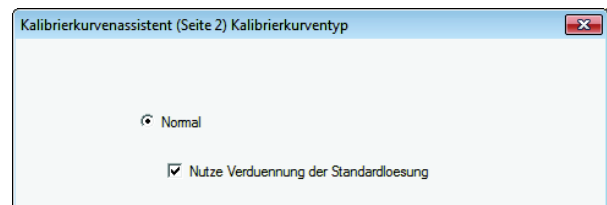


Abb.: ISP-Modul der
TOC-L Serie

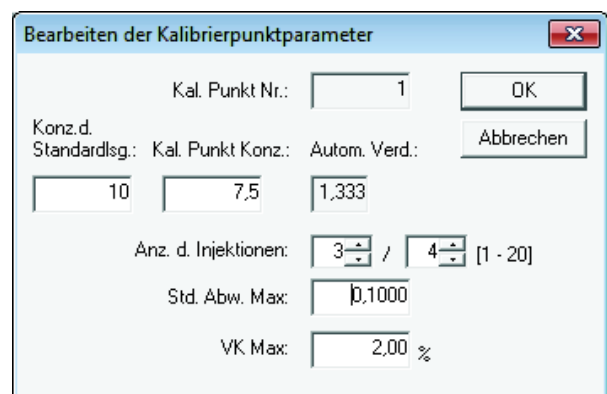
■ Kalibrierung mit automatischer Verdünnungsfunktion

Im Assistenten zur Erstellung von Kalibrierkurven wird die Verdünnungsfunktion aktiviert:



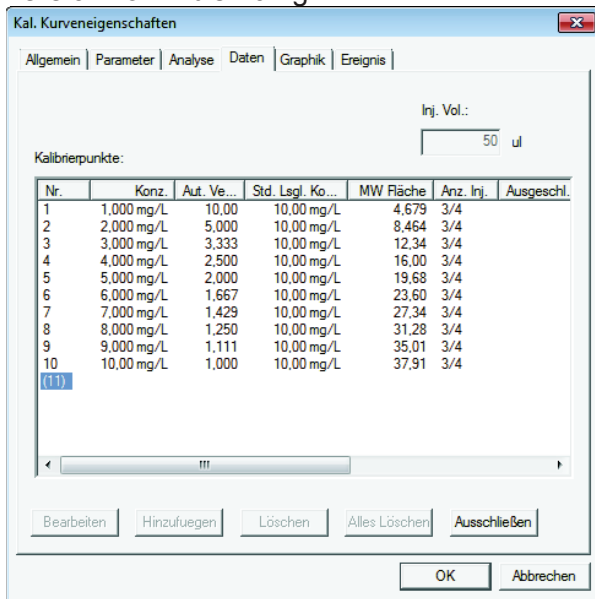
Bei der Eingabe der Kalibrierpunkte wird zuerst die Konzentration der Standardlösung (Stock) und dann der gewünschte Kalibrierkurvenpunkt eingetragen.

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.

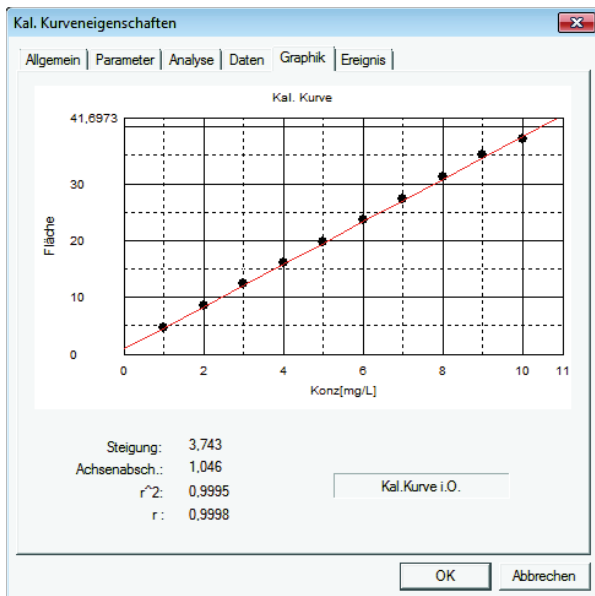
Die folgende Abbildung zeigt die Liste der Kalibrierpunkte einer 10-Kalibrierkurve im Bereich von 1 bis 10mg/L.



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	

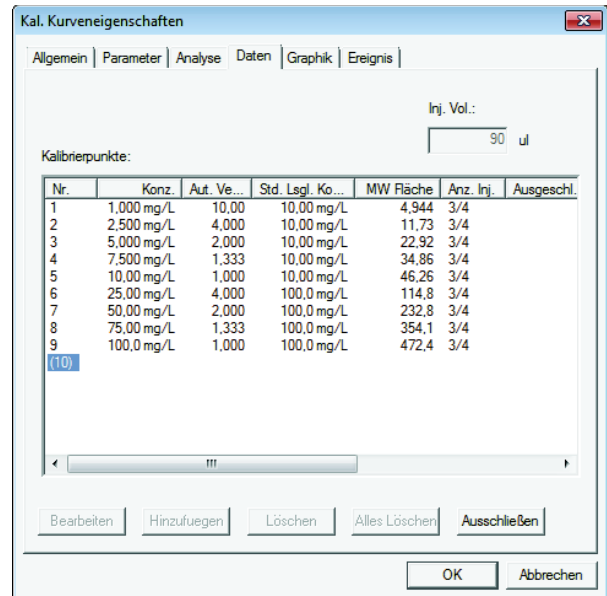
Abb. Liste der 10 Kalibrierpunkte

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



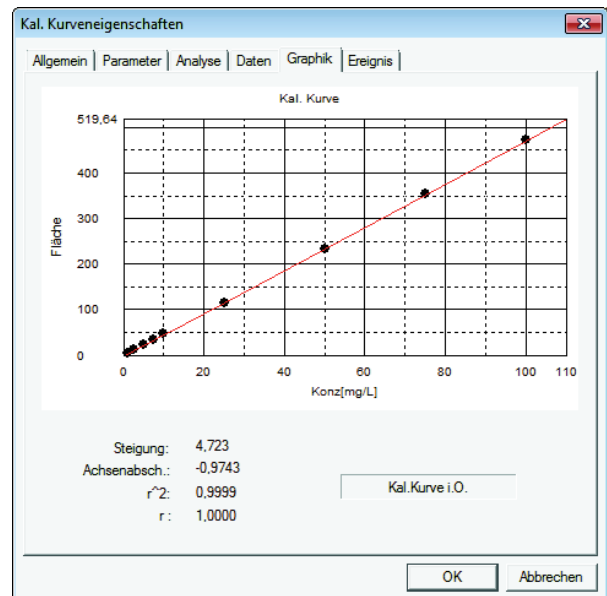
■ Kalibrierung über zwei Dekaden mit automatischer Verdünnungsfunktion

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

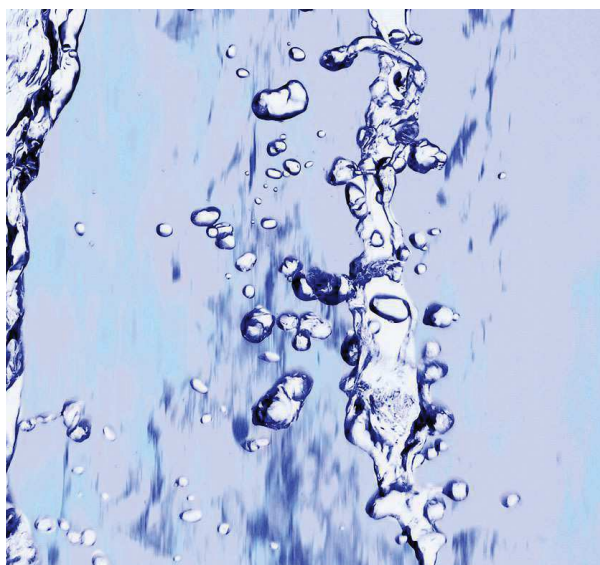
No. SCA-130-508

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.

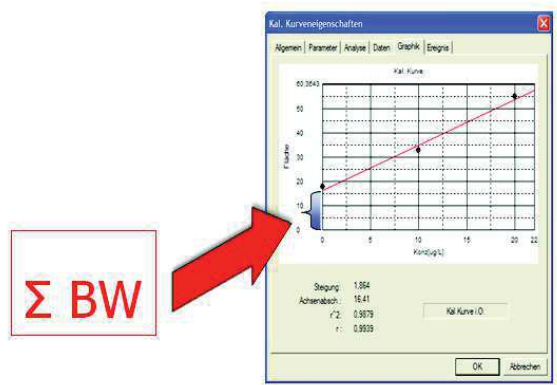
Reinste Wässer die in hochkomplexen Wasseraufbereitungssystemen hergestellt werden haben unterschiedliche Qualitäten. Die DIN ISO 3696 regelt die Anforderungen und Prüfungen für Wasser für analytische Zwecke und bezeichnen die Wässer je nach Qualitäten.

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

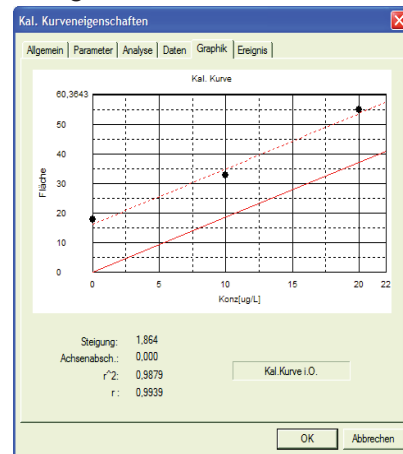
x = die TOC – Konzentration

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.

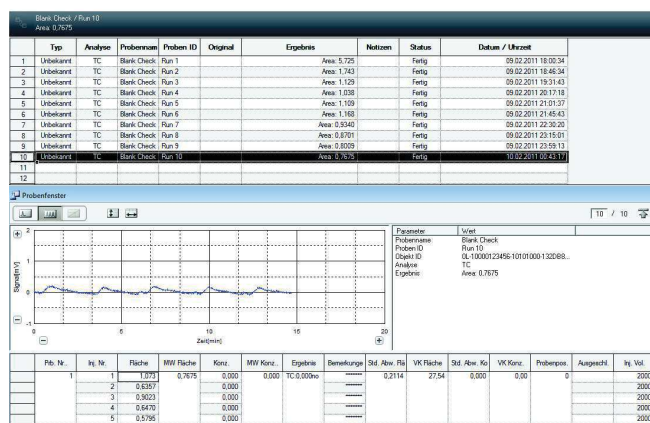
Kurzum: Ein Verdünnungswasser hat einen Blindwert, eine Probe hat keinen Blindwert.



■ 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

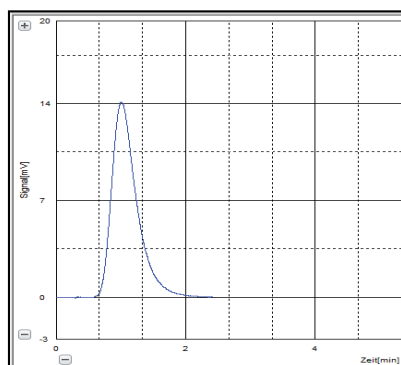
No. SCA-130-509

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 Salzschnmelzen 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 Al_2O_3 -Kugeln)
Methode: NPOC (Entfernen des IC)
Säurezugabe: 1,5%
Ausblaszeit: 2 min
Injektions-Vol.: 150 µl

■ 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 μ l

Calibration Points:

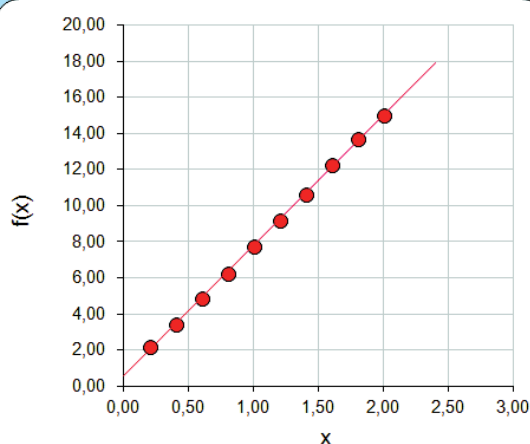
No.	Conc.	Auto	Std. Sol. Co.	Mean Area	No. of Inj.	Excluded
1	0.2000 mg...	10.00	2.000 mg/L	2.182	3/4	
2	0.4000 mg...	5.000	2.000 mg/L	3.398	3/4	
3	0.6000 mg...	3.333	2.000 mg/L	4.850	3/4	
4	0.8000 mg...	2.500	2.000 mg/L	6.185	3/4	
5	1.000 mg/L	2.000	2.000 mg/L	7.731	3/4	
6	1.200 mg/L	1.667	2.000 mg/L	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	

111

■ 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

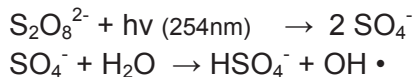
In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt. Zum einen die katalytische Verbrennungsoxidation, die die Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe hoher Temperaturen und einem Katalysator zu CO₂ umsetzt. Zum anderen gibt es die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Strahlung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

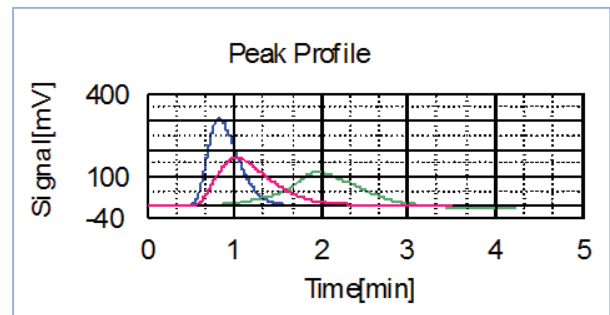


Abb.: Peakverlauf eines KHP Standards
(NPOC = 5 mg/l)

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.

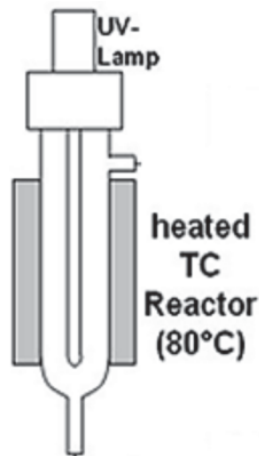


Abb.: TC-Reaktor mit integrierter UV-Lampe und Heizung

■ 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).

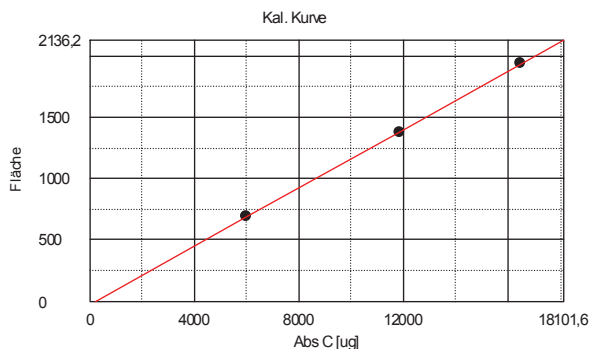


Abb.: TOC-Kalibrierung des SSM-5000A mittels Glucose

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

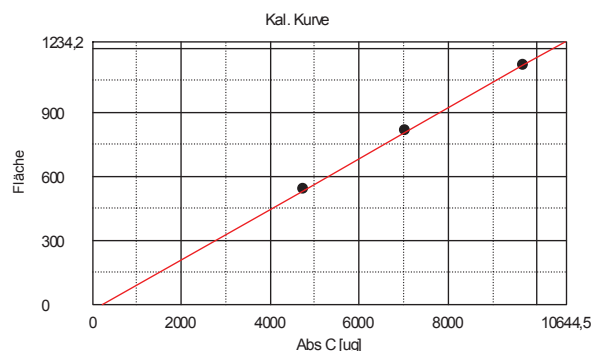
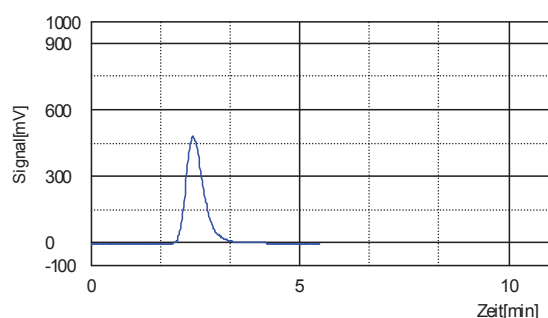


Abb.: IC-Kalibrierung des SSM-5000A mittels NaHCO₃

■ 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 CO_2 aus der Probe. Die verbleibenden organischen Kohlenstoffverbindungen werden nun mit Hilfe hoher Temperatur (Katalysator) oder nass-chemisch wiederum zu CO_2 oxidiert. Das enthaltene CO_2 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 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 1000mg/L
CSB= 1067mg/L
TOC= 400mg/L
Korrelation CSB/TOC= 2,66

2. Beispiel Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 1000mg/L
CSB=2207mg/L
TOC= 621mg/L
Korrelation CSB/TOC= 3,55

3. Beispiel Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 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 umweltkritische 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.

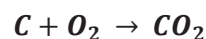
■ CSB und TOC in der Abwasser- verordnung (AbwV)

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

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

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

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

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

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

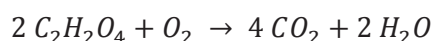
$$CSB (O_2) \left[\frac{mg}{l} \right] = TOC \left[\frac{mg}{l} \right] * 2,667$$

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:

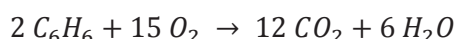
$$\text{für C: } 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (4 * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 20,83 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

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

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

■Beispiel Benzol

Die Oxidation von Benzol geschieht folgendermaßen:



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

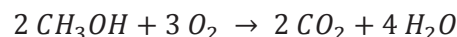
$$\text{für C: } 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}} : (12 * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 6,94 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

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

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

■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 Injektionskit 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 Injektionskit 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.

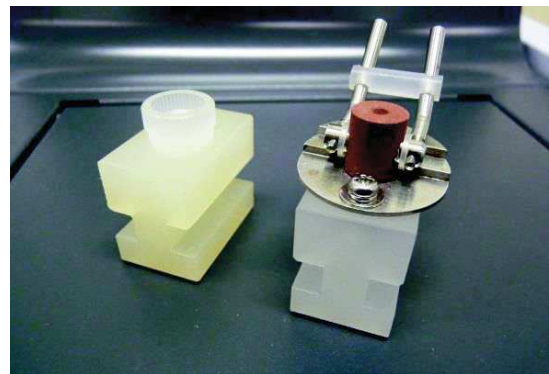


Abb.: Die Injektionsblöcke zur manuellen Injektion (IC und TC)

■ Kalibrierung

Exemplarisch wurde eine TC-Kalibrierung mit dem manuellen Injektionskit 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.

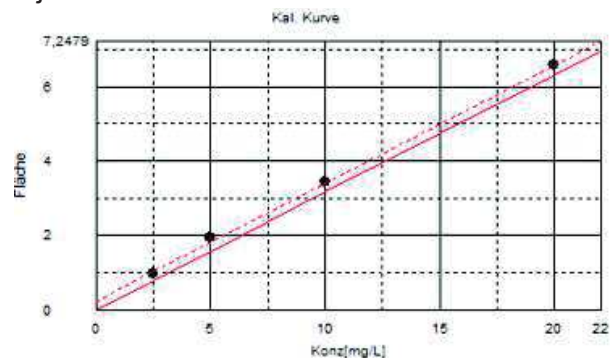


Abb.: TC-Kalibrierung mit 5 µl Injektionsvolumen ($r = 0,9996$)

■ 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).

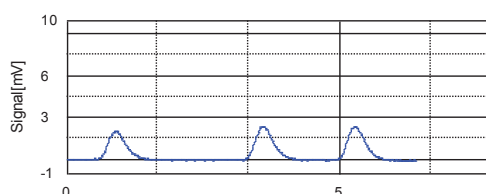


Abb.: Peakgraphik der Kontrollprobe (15mg/l)

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.

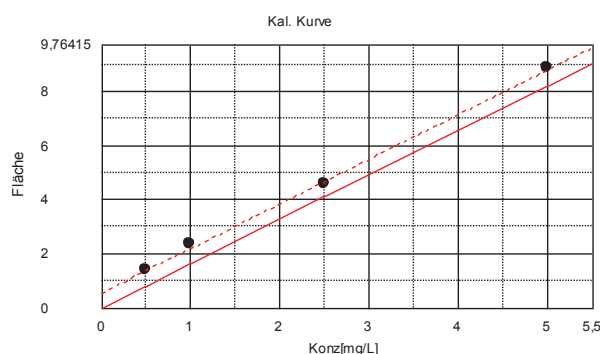


Abb.: TC-Kalibrierung mit 20µl Injektionsvolumen
($r = 0,9998$)

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

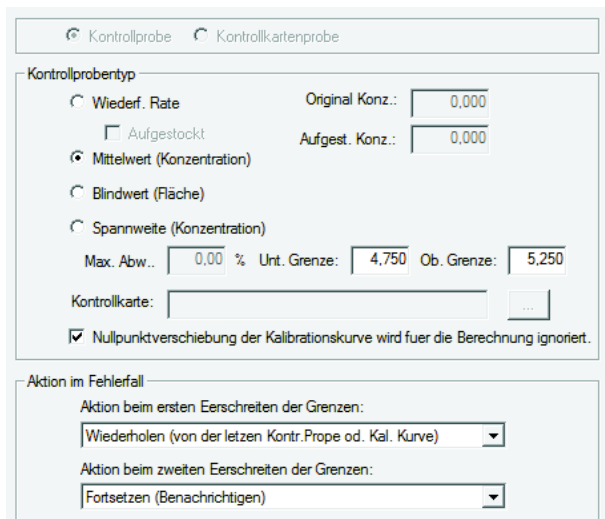
Oftmals laufen die TOC-Autosampler über Nacht und arbeiten die Proben bis zum nächsten Morgen nach und nach ab. Umso ärgerlicher wenn der zuständige Mitarbeiter am nächsten Morgen das Labor betritt und feststellt, dass die Kontrollproben außerhalb der angegebenen Toleranz-Grenze liegen. Die Software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



The screenshot shows a software window titled 'Kontrollprobe' and 'Kontrollkartenprobe'. Under 'Kontrollprobentyp', there are radio buttons for 'Wiederf. Rate', 'Aufgestockt', 'Mittelwert (Konzentration)', 'Blindwert (Fläche)', and 'Spannweite (Konzentration)'. The 'Mittelwert (Konzentration)' option is selected. Below it, there are input fields for 'Original Konz.: 0,000' and 'Aufgest. Konz.: 0,000'. Further down, there are fields for 'Max. Abw.: 0,00 %', 'Unt. Grenze: 4,750', and 'Ob. Grenze: 5,250'. There is a checkbox for 'Nullpunktverschiebung der Kalibrationskurve wird fuer die Berechnung ignoriert.' which is checked. At the bottom, there are two dropdown menus for 'Aktion im Fehlerfall': 'Aktion beim ersten Überschreiten der Grenzen:' set to 'Wiederholen (von der letzten Kontr.Probe od. Kal. Kurve)' and 'Aktion beim zweiten Überschreiten der Grenzen:' set to 'Fortsetzen (Benachrichtigen)'.

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:

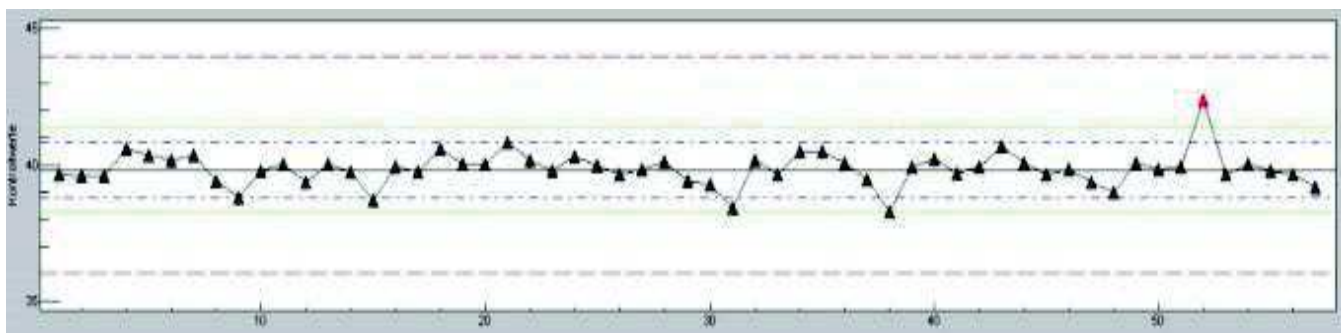
- Mittelwertkontrollkarten
- Blindwertkontrollkarten
- Wiederfindungskontrollkarten
- Spannweitenkontrollkarten
- individuelle Kontrollkarten (Zielwertkontrolle)

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.*

6. TOC Prozessanalytik





6. TOC Prozessanalytik

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">6.1. Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in Kläranlagen6.2. Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der Papierherstellung6.3. Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der chemische Industrie6.4. Kontinuierliche Kondensatüberwachung mit TOC-42006.5. TOC-4200 Kit für hochsensitive Messungen | <ul style="list-style-type: none">6.6. Kontinuierliche TOC-Bestimmung auf Flughäfen6.7. Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure6.8. TOC-4200 – Messbereichserweiterung bis zu 55.000 mg/l TOC6.9. TOC-4200 – Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung |
|--|--|
-

Die Laboranalytik liefert zwar ein umfassendes und detailliertes Ergebnis, benötigt dafür jedoch unter Umständen sehr viel Zeit – Zeit, die im laufenden Anlagenbetrieb häufig nicht zur Verfügung steht. Daher nutzen Betreiber verschiedener Anlagen mehr und mehr Summenparameter, die sich auch prozessbegleitend bestimmen lassen. Im Gegensatz zur klassischen Laboranalyse wird hier nicht ein einzelner Inhaltsstoff ermittelt, sondern eine gesamte Stoffgruppe erfasst. In Prozesswässern der chemischen Industrie dienen sie als Indikator, um Kontaminationen oder Substanzfrachten aller Art zu interpretieren.

Einer der wichtigsten chemischen summarischen Kenngrößen ist der TOC. Er ist das Maß für die organische Verunreinigung beziehungsweise für die organischen Bestandteile im Medium.

Gerade in der Prozessüberwachung ist es wichtig, schnelle, kontinuierliche und aussagekräftige Informationen über die organische Belastung von Wässern zu erhalten. Die TOC-Prozessanalytik bietet hierfür eine Möglichkeit. Die Probe wird stetig dem Messgerät zugeführt und gemessen. Das Gerät sendet die Analysenergebnisse an die Messwarte, die dann schnell auf eventuelle Prozessänderungen reagieren kann.

Eines der wichtigsten Merkmale eines TOC-Prozess-Analysators ist die Vielseitigkeit. Denn ein TOC-Prozess-Gerät gibt es nicht „von der Stange.“ Jede Messaufgabe ist dem jeweiligem Messproblem, der Matrix und dem Probennahmeort anzupassen. Der Analysator muss der Aufgabe maßgeschneidert angepasst werden, nicht umgekehrt.

Dazu bedarf es Probenahmesysteme verschiedenster Art sowie Kits und Optionen für die diversen Applikationen. Neben der richtigen Ausstattung sind die Robustheit und die Standzeit (Verfügbarkeit) von größter Bedeutung, schließlich geht es darum, dass der Analysator autark misst und zuverlässige Analysenwerte überträgt.

Shimadzu bietet mit der Serie TOC-4200 einen TOC-Prozess-Analysator, der durch unterschiedliche Module, Kits und Optionen genau diese Flexibilität mitbringt und für die verschiedensten Applikationen ausgerüstet werden kann. Dazu steht eine Auswahl von zahlreichen Probennahme-Techniken zur Verfügung: vom Einstrom-Probennnehmer bis zu einem Probenstromwechsler für sechs verschiedene Probenströme, mit oder ohne Homogenisator für partikelhaltige Wässer.

Der TOC-4200 besticht nicht allein durch seine Robustheit, sondern auch durch seine Zukunftsfähigkeit. Er integriert schon heute modernste Kommunikationswege zur Messwarte. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Geräts von jedem vernetztem Computer.

Weiteres finden Sie in verschiedenen Applikationsschriften (z.B. TOC-Online-Bestimmung in der Papierindustrie, Kläranlage und Kraftwerken). Neben der TOC-Prozessanalytik gibt es auch Informationen zu den Bereichen „Pharmazeutische Industrie“, „Chemische Industrie“, „TOC-Spezialapplikationen“, „Rund um den TOC“ und „Umweltanalytik.“

Application News

No. SCA-130-601

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in Kläranlagen

Die Definition von Abwasser ist nicht einheitlich. Oft wird Abwasser als Oberbegriff für Schmutzwasser, Industrieabwasser und Fremdwasser verwendet. Die Inhaltstoffe des Abwassers können je nach Herkunft stark variieren, dabei unterscheidet man Zehrstoffe, Nährstoffe, Schadstoffe und Störstoffe [1].

Ziel der Abwasserbehandlung ist eine Beseitigung der Abwasserinhaltsstoffe und eine Wiederherstellung der natürlichen Wasserqualität.



In der kommunalen Abwasserreinigungsanlagen werden biologische Verfahren für den Abbau organisch hochbelasteter Abwässer in der aeroben und anearoben Abwasserreinigung eingesetzt. Sie verwenden mikrobiologische Abbauvorgänge. Ein stabiles Nährstoffverhältnis (Kohlenstoff : Stickstoff : Phosphor) ist Voraussetzung für eine optimale Abbauleistung der Mikroorganismen. Daher ist es wichtig den Einlauf der Kläranlage kontinuierlich zu kontrollieren. Auch das behandelte Abwasser, das die Kläranlage verlässt, muss stetig kontrolliert werden. Denn erst wenn die Grenzwerte der Einleitungsverordnung erreicht sind, darf das Wasser zurückfließen.

■ TOC-Bestimmung im Abwasser

In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt. Zum einen die katalytische Verbrennung, die die Kohlenstoffverbindungen mithilfe hoher Temperaturen und einem Katalysator in CO_2 umsetzt; anschließend wird das entstandene CO_2 mit einem NDIR-Detektor erfasst. Zum anderen gibt es die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Bestrahlung und Persulfat zur Oxidation nutzt. Das entstandene CO_2 wird entweder auch mit einem NDIR-Detektor oder mit einem Leitfähigkeitsdetektor detektiert. In der TOC-Bestimmung im Abwasser hat sich die katalytische Verbrennung durchgesetzt – aufgrund des höheren Oxidationspotenzials insbesondere für Partikel. In der deutschen Abwasserverordnung zum Beispiel steht als Hinweis zum TOC-Verfahren: „Es ist ein TOC-Gerät mit thermisch katalytischer Verbrennung (Mindesttemperatur 670 °C) zu verwenden.“

■ TOC-4200

Der TOC-4200 ist ein hochleistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C arbeitet. Abhängig von den Probeneigenschaften sind drei TOC-Analysenmethoden wählbar (Direktmethode, Differenzmethode, Additionsmethode). Die automatische Verdünnungsfunktion lässt TOC-Analysen bis zu 20.000 mg/l zu. Außerdem kann der TOC-4200 durch ein Modul erweitert werden zur Messung des gesamtgebundenen Stickstoffs (TN). Eine automatische Verdünnungsfunktion und die Selbstkontrolle der Kalibrationen erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts.

■ Probenahme

Ein Analysensystem ist immer nur so gut wie die Probenaufbereitung. Zu der Serie 4200 gehören verschiedene Probenaufbereitungssysteme, die sich optimal auf den Anwendungsbereich abstimmen lassen. Sollen Kläranlageneinlauf und -auslauf mit einem Gerät vermessen werden, kommt der Probenstromwechsler zum Einsatz.

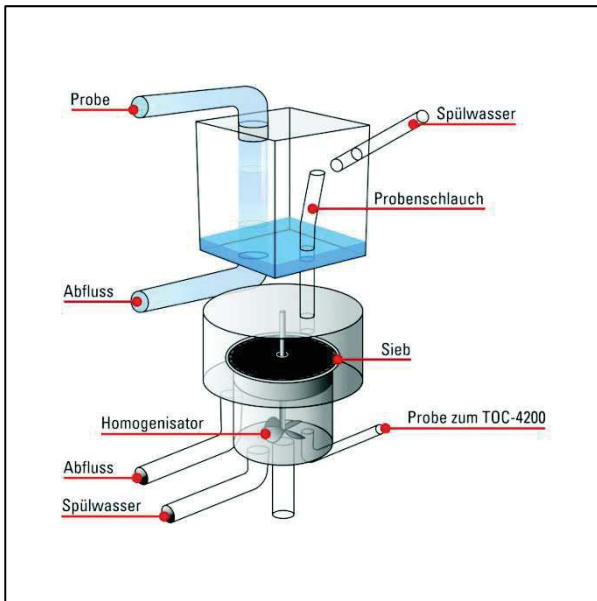


Abb. Probenstromwechsler

Hier gelangt die Probe über ein Sieb in die Probenkammer. Dort wird sie mit einem rotierenden Messer homogenisiert, bevor sie dem Gerät zur Analyse zugeleitet wird. Dadurch lassen sich selbst stark partikelhaltige Proben problemlos vermessen. Nach der Probenentnahme werden Kammer und Filter mit Spülwasser gereinigt. Je nach Applikation kann das Spülwasser mit Säure versetzt werden, um Algenwachstum zu verhindern. Die Spülfunktion verhindert Carry-over-Effekte beim Wechsel der Probenströme. Das Messprogramm ist für jeden Probenstrom individuell zu wählen, auch die Reihenfolge der Messung der Probenströme kann der Nutzer frei bestimmen.

■ Fernsteuerung

Die Messgeräte können von einer Messwarte aus gestartet, kalibriert und eine Auswahl der verschiedenen Mess-Ströme getroffen werden. Vielfältige Alarm und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungsbedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Gerätes von jedem vernetzten Computer aus. Die Software zählt Verbrauchsmaterialien wie Säure und Reinstwasser zur Verdünnung mit und gibt ein Signal zum Nachfüllen der Verbrauchsmaterialien an die Messwarte.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Probenstromwechsler mit Homogenisation
Säurespülung



[1] Quelle: Wikipedia

Application News

No. SCA-130-602

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der Papierherstellung

Bei der Herstellung von Papier wird Wasser für die verschiedenen Prozesse (Suspension und Transport des Faserstoffes, Kühlwasser, Sieb- und Filzreinigung, Systemreinigung) benötigt. Obgleich die Wasserkreisläufe in den Papierfabriken in den letzten Jahren zwecks Wassereinsparung systematisch optimiert wurden, benötigt die Papierindustrie nach wie vor viel Frischwasser zur Produktion von Papier. Wo viel Frischwasser verbraucht wird entsteht auch viel Abwasser, dass stetig kontrolliert werden muss.

Das Abwasser aus Papier- und Zellstoffwerken ist meist sehr hoch mit organischen Kohlenstoffverbindungen belastet. Durch die verschiedensten Produkte mit den verschiedensten Beschichtungen von beispielsweise Spezialpapieren, kommen Abwässer mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen und Konzentrationen zustande.



Abb. Beispiel aus der Papierindustrie:
4 sehr unterschiedliche Probenströme

Die online-Analyse solcher Abwässer stellt eine große Herausforderung an den Analysator und die Probenvorbereitung dar.



■ TOC-4200

Der TOC-4200 ist ein hochleistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C arbeitet. Abhängig von den Probeneigenschaften sind drei TOC-Analysenmethoden wählbar (Differenzmethode, Additionsmethode, Direktmethode). Die automatische Verdünnungsfunktion lässt TOC-Analysen bis zu 20.000 mg/l zu. Außerdem kann der TOC-4200 durch ein Modul zur Messung des gesamtgebundenen Stickstoffs (TN) erweitert werden.

Eine automatische Verdünnungsfunktion und die Selbstkontrolle der Kalibrationen erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts. Die Messgeräte können von einer Messwerte aus gestartet, kalibriert und eine Auswahl der verschiedenen Messströme getroffen werden. Vielfältige Alarm und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungsbedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Gerätes von jedem vernetzten Computer aus.

■ Probenahme

Die zum Teil stark faserhaltigen Abwässer können Schläuche und Rohre verstopfen. Um einer Verstopfung vorzubeugen stehen verschiedenste Mechanismen und Optionen zur Verfügung. Die Abwasserströme werden durch verschiedene Ventile nacheinander auf den Analysator gebracht. Nach jeder Probenzuführung zum Analysator werden die Ventile und Schläuche mit Frischwasser und einer Säurespülung freigespült. So bleiben keine Anhaftungen in den Ventilen hängen. Die Säure- und die Wasserspülung werden durch den TOC-Analysator gesteuert.



Abb. Säurespülung um Schläuche und die Probenahme zu reinigen

Nachdem die Probe das jeweilige Ventil passiert hat, gelangt die Probe über ein Sieb in die Probenkammer. Dort wird sie mit einem rotierenden Messer homogenisiert, bevor sie dem Gerät zur Analyse zugeleitet wird. Dadurch lassen sich selbst stark partikelhaltige Proben problemlos vermessen. Nach der Probenentnahme werden Kammer und Filter mit angesäuertem Spülwasser gereinigt.

Die Spülfunktion verhindert Carry-over-Effekte beim Wechsel der Probenströme. Das Messprogramm ist für jeden Probenstrom individuell zu wählen, auch die Reihenfolge der Messung der Probenströme kann der Nutzer frei bestimmen.

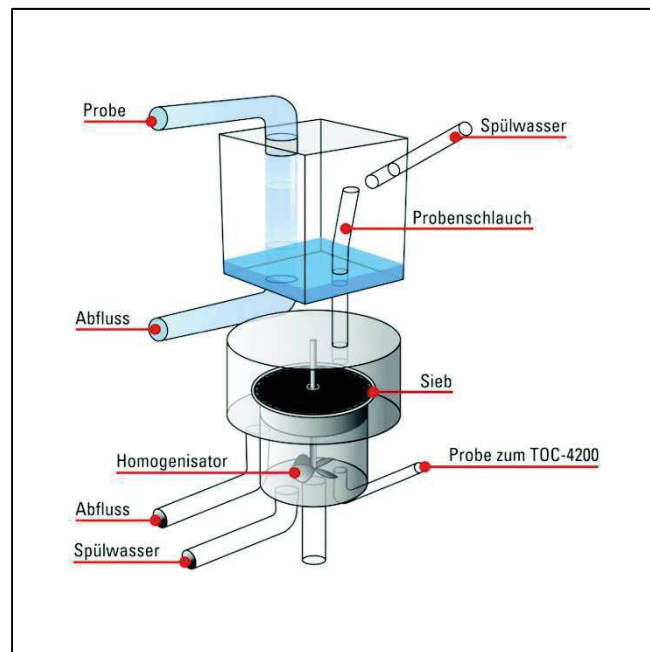


Abb. Probenstromwechsler

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Probenstromwechsler

Säurespülung

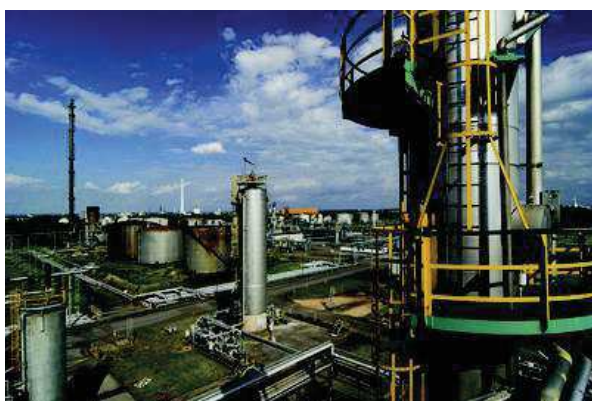
Application News

No. SCA-130-603

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der chemischen Industrie

Der hohe Bedarf an verschiedensten Erzeugnissen aus der chemischen Industrie und die notwendige Wirtschaftlichkeit der Herstellungsprozesse erfordern oftmals eine Produktion „rund um die Uhr“. Dabei entstehen Unmengen von Abwasser. Das verwendete Wasser entstammt meist aus Fließgewässern.



Industrieabwässer müssen vorbehandelt werden, bevor sie in öffentliche Kläranlagen eingeleitet werden können. Bei direkter Einleitung in Gewässer ist eine umfangreiche Reinigung erforderlich. Dazu betreiben viele große Firmen oder Firmenparks eigene Kläranlagen.

■ TOC-Bestimmung im industriellen Abwasser

Der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) spiegelt die Belastung an organischer Substanz im Abwasser wider, als ein Maß für die Konzentration organisch gebundenen Kohlenstoffs. Daher wird der TOC häufig in Kläranlagen als Messparameter genutzt, um den Klärprozess zu überwachen, zu optimieren und um Frachten zu berechnen. Gerade in der Industrie kann die Matrix sehr variieren – und vor der Klärung, mit einer hohen Salzfracht belastet sein.

In der TOC-Bestimmung im Abwasser hat sich die katalytische Verbrennung durchgesetzt – aufgrund des höheren Oxidationspotenzials insbesondere für Partikel.

■ Hohe Salzfrachten ein Problem?

Bei der thermisch-katalytischen Verbrennung der Messprobe erfolgt eine Kristallisation der gelösten Salze. Je nach Höhe der Salzfracht kann dies zu einer Belastung des Katalysators oder gegebenenfalls zu einer Verstopfung des Systems führen. Eine Wartungsmaßnahme (zum Beispiel Austausch des Katalysators) wäre erforderlich, um das Gerät wieder einsatzbereit zu machen. Natürlich ist es wünschenswert, die Abstände zwischen den Wartungen so groß wie möglich zu gestalten.

■ TOC-4200

Der TOC-4200 bietet verschiedene Möglichkeiten, um den Wartungsbedarf für hoch belastete Proben gering zu halten. Als ein hochleistungsfähiger Analysator arbeitet der TOC-4200 mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C. Die Temperatur liegt damit unterhalb des Schmelzpunkts von Natriumchlorid. Dadurch wird verhindert, dass eine Schmelze die aktiven Zentren des Katalysators deaktiviert. Der Einsatz des Platinkatalysators sichert die vollständige Umsetzung der organischen Kohlenstoffverbindung zu CO₂. Der hochsensible NDIR-Detektor erlaubt kleine Injektionsvolumen (typischerweise 20- 50 µl), die den absoluten Probeneintrag auf den Katalysator gering halten. Eine weitere Reduktion kann mit der integrierten Verdünnungsfunktion erreicht werden.

Dies kann bei Messwertüberschreitung oder permanent erfolgen. In diesem Falle legt der Anwender den gewünschten Verdünnungsfaktor in der Methode fest.

■ Kit für salzige Proben

Für die kontinuierliche TOC-Bestimmung mit sehr hohen Salzfrachten ($> 10 \text{ g/l}$) hat Shimadzu ein Salz-Kit entwickelt. Das Verbrennungsrohr hat eine spezielle Form und es wird mit zwei verschiedenen Katalysatorkugeln gearbeitet. Diese Kombination verhindert Kristallisationen, die zur Verstopfung des Systems führen können.

■ TOC-4200 im Praxistest

Um die Robustheit und die Zuverlässigkeit des TOC-4200 in der Praxis zu belegen, wurde der Analysator in einem deutschen Chemiapark einem Dauertest unterzogen. Drei Monate lang sollte sich der TOC-4200 an einem Messpunkt unter schwierigsten Bedingungen bewähren. Das zu untersuchende Abwasser war alkalisch ($\text{pH} \geq 12$) und sehr stark salzhaltig (Leitfähigkeit $\geq 4 \text{ mS/cm}$).



Abb. TOC-4200 am Messplatz

Dazu wurde das Gerät mit dem Kit für salzhaltige Proben ausgerüstet. Zusätzlich wurde die automatische Verdünnungsfunktion genutzt um die Probe (inkl. der Matrix) zu verdünnen.

Die Software ermöglicht, verschiedene automatische Wartungs- und Kalibrieraufgaben zu planen. So erfolgte die automatische Kalibrierung der Messmethode alle 48 Stunden, die automatische Regeneration des Katalysators zweimal wöchentlich. Die Probenahme erfolgte im Gegenstrom mit Rückspülung, um Verstopfungen vorzubeugen.

■ Ergebnis des Praxistest

In dem beschriebenen Test wurde über drei Monate nach jeweils 4 Minuten eine Probe gezogen, verdünnt, angesäuert und analysiert. Nach drei Monaten kommen auf diese Weise etwa 27.000 Messungen zustande. In diesem Zeitraum wurde das Gerät zudem etwa 45 mal automatisch kalibriert und fast 25 mal wurde der Katalysator automatisch regeneriert. Diese Funktionen lassen sich einfach über einen Kalender per Touchscreen programmieren. Die Steigungen der Kalibrierfunktionen sind über den gesamten Zeitraum stabil geblieben.

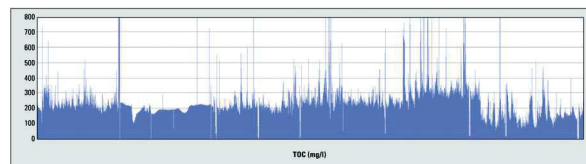


Abb. Diagramm der 27.000 Messwerte über den dreimonatigen Test

Während des Tests war weder ein Katalysatorwechsel noch ein einziger Wartungseinsatz erforderlich. Auch gab es keinen Ausfall des Geräts, der Software oder sonst einer Komponente. Kurzum: Der TOC-4200 hat den Härtetest mit Bravour bestanden.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Kit für salzhaltige Proben

Application News

No. SCA-130-604

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kontinuierliche Kondensatüberwachung mit TOC-4200



Die chemische und petrochemische Industrie nutzt Heißdampf als Energieträger, um die verschiedenen thermischen Verfahrensschritte mit Energie zu versorgen. Der Heißdampf wird in der Regel aus Reinstwasser gewonnen, was Schäden an den Kesseln vermeidet. Um möglichst wenig Wasser zu verbrauchen, wird das Rücklaufkondensat dem Kessel erneut zugeführt. Daher muss sicher sein, dass es frei ist von organischen Verunreinigungen.

■ TOC-Bestimmung im Kondensat

Informationen über organische Verunreinigung gibt der Parameter TOC. Er lässt sich schnell und sicher bestimmen und ist problemlos als Online-Analytik zu realisieren. In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt:

- die katalytische Verbrennung, die die Kohlenstoffverbindungen mit hohen Temperaturen und einem Katalysator in CO_2 umsetzt; anschließend wird das entstandene CO_2 mit einem NDIR-Detektor detektiert
- die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Radiation und Persulfat zur Oxidation nutzt. Das entstandene CO_2 wird entweder auch mit einem NDIR-Detektor oder mit einem Leitfähigkeitsdetektor detektiert.

In der Kondensat-Applikation sind zwar weniger Partikel zu erwarten, aber auch hier ist man mit dem höheren Oxidationspotenzial auf der sicheren Seite. Wichtig ist, dass jede organische Verunreinigung schnell und sicher erfasst wird. Aufgrund der geringen Belastung der Probe hat der Katalysator sehr hohe Standzeiten, so dass der Wartungsbedarf relativ gering ist.

■ TOC-4200

Der TOC-4200 ist ein hochleistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C arbeitet. Abhängig von den Probeneigenschaften sind drei TOC-Analysenmethoden wählbar (Differenzmethode, Additionsmethode, Direktmethode). Die automatische Verdünnungsfunktion lässt TOC-Analysen bis zu 20.000 mg/l zu. Außerdem kann der TOC-4200 durch ein Modul zur Messung des gesamtgebundenen Stickstoffs (TN) erweitert werden.



Eine automatische Verdünnungsfunktion und die Selbstkontrolle der Kalibrationen erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts. Die Messgeräte können von einer Messwarte aus gestartet, kalibriert und eine Auswahl der verschiedenen Messströme getroffen werden. Vielfältige Alarm und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungs-

bedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Gerätes von jedem vernetzten Computer aus.

■ Probenahme

Zu der Serie 4200 gehören verschiedene Probenaufbereitungssysteme, die sich optimal auf den Anwendungsbereich abstimmen lassen. Da die Kondensat-Applikation eine homogene Probe ist (im Gegensatz zum Abwasser), ist eine extra Probenaufbereitung unnötig. Daher stehen hier zwei Probenahmesysteme zur Verfügung:

Das eine, ein Überlaufrohr, aus dem die Probe automatisch gezogen wird.

Falls eventuell doch Partikel auftreten, die der Messung entzogen werden sollen, bietet sich eine zweite Möglichkeit: Hier erfolgt die Füllung der Probenkammer durch ein Sieb (50 Mesh). Die Entleerung der Kammer und die Reinigung des Siebs geschehen automatisch mit Druckluft.

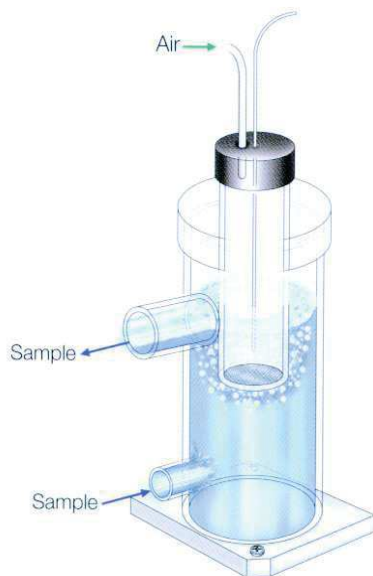


Abb. Probenahme

■ TOC-Messmethode

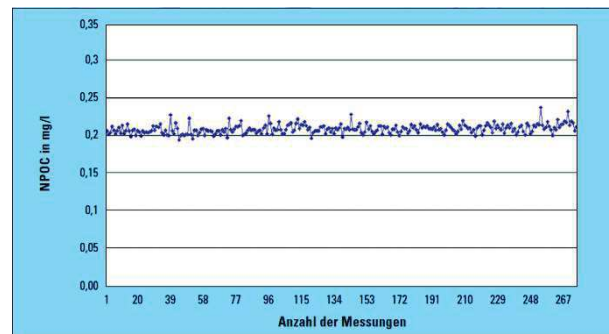
Für die TOC-Bestimmung wird häufig die NPOC-Methode verwendet.

Hier wird der anorganische Kohlenstoffanteil (Carbonate und Hydrogencarbonate) vor der eigentlichen Analyse entfernt. Dazu wird die Probe aus dem kontinuierlichen Probenstrom in eine Spritze gezogen und mithilfe des 8-Wege-ventils automatisch angesäuert (pH 2). Mit dem Spargegas-Anschluss wird das entstandene CO₂ (aus den Karbonaten und Hydrogenkarbonaten) aus der Probe ausgetrieben. Die verbleibende Lösung mit den organischen Komponenten wird nun mit der Schlittentechnik septenfremd in die Oxidationseinheit injiziert. Das Spritzen- bzw. 8-Wege-modul ermöglicht das Weiteren automatische Verdünnung und Erstellung der Kalibration.

■ TOC-Messung im Kondensat

Kalibriert wird das System mit einer 2-Punktkurve, Nullwasser und 2 mg/l. Dies wird mit dem Standardkatalysator und einem Injektionsvolumen von 200 µl realisiert. Typische Messwerte liegen bei 0,2 mg/l.

In folgender Abbildung sind die Messwerte von 275 aufeinander folgenden Messungen einer Kondensatüberwachung dargestellt.



Der Mittelwert beträgt 0,208 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,006 mg/l. Die Ergebnisse zeigen, dass die geforderte Nachweisgrenze von 0,05 mg/l kein Problem ist.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Einstrom-Probenahme ohne Homogenisation

Application News

No. SCA-130-605

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-4200 - Kit für hochsensitive Messungen

Reinstwasser ist eines der meistverwendeten Reagenzien in der Industrie. Seine Qualität bzw. seine Reinheit sind daher in vielen Industrieprozessen von größter Bedeutung. Zur Qualitätskontrolle von Rein- und Reinstwasser wurde viele Jahre lang nur die Leitfähigkeit überprüft. Diese erfasst allerdings nur die Ionenkonzentration des Wassers und erfasst somit fast nur die gelösten anorganischen Inhaltsstoffe. Eine Aussage über die Verunreinigung von organischen Substanzen kann hierüber nicht getroffen werden.

Organische Substanzen können den verschiedenen Prozessen aber schaden oder beeinflussen. Umso wichtiger ist es eine quantitative Aussage über den Kontaminationsgrad von organischen Verbindungen in Reinstwasser zu bekommen.



■ TOC (Total Organic Carbon)

Der TOC-Gehalt (Gesamter organischer Kohlenstoff) spiegelt die Gesamtkonzentration an organischen Komponenten wider und gilt als Maß der organischen Verunreinigung seiner jeweiligen Matrix.

Werden in der Industrie große Mengen an Reinstwasser benötigt, sollte man die organische Belastung in Form eines TOC-Monitoring kontinuierlich überwachen.

■ TOC-4200



Der Prozess-Analysator TOC-4200 arbeitet mit der katalytischen Verbrennungsoxidation bei 680°C. Insgesamt stehen drei verschiedene Bestimmungsmethode zur Verfügung: Differenzmethode, Additions-methode und Direktmethode.

Die automatische Verdünnungsfunktion des Analysators erlaubt TOC Analysen bis zu einem Gehalt von bis zu 20.000 mg/l. Ein zusätzliches Modul ermöglicht zudem die Bestimmung des TN_b (gesamt gebundenen Stickstoff).

Durch die automatische Verdünnungsfunktion kann das System automatisch Mehrpunkt-kalibrationen erstellen und Proben verdünnen und wird dadurch zu einem autark arbeitenden System. Dabei können bis zu 6 Probenströme mit einem Analysator überwacht werden.

Die Analysenergebnisse werden sofort an eine Leitwarte gesendet, die die Prozesse überwachen. Bei Überschreitung eines Grenzwertes kann zudem ein Alarmsignal

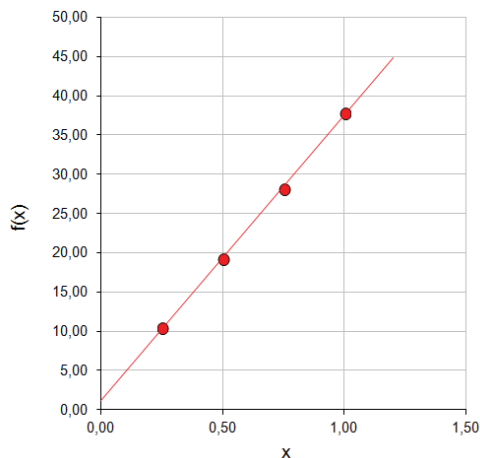
ausgegeben werden. Dafür verfügt der TOC-4200 über modernste Kommunikationswege, wie Modbus. Ein zusätzliches Modul erlaubt die Einsicht in den Analysator über einen Webbrowser von jedem vernetzten Computer.

■ Kit für hochsensitive Messungen

Für die Messung von Reinstwasser steht ein Kit für hochsensitive Messungen zur Verfügung. Es ermöglicht TOC-Analysen in Bereichen unter 1 mg C/l. Es besteht aus einem hochsensitiven Katalysator, der das maximale Injektionsvolumen von 150 µl auf 500 µl heraufsetzt.

■ Kalibration

Kalibrations-Punkt	Konzentration [mg/L]	Fläche
1	0,250	10,420
2	0,500	19,210
3	0,750	28,100
4	1,000	37,780



■ Verfahrenskenndaten nach DIN 32645

Steigung a:	36,388
Achsenabschnitt b:	1,135
Korrelationskoeffizient r:	0,9997
Ergebnisunsicherheit:	33,3%
Irrtumswahrscheinlichkeit (a):	5 %
Anzahl der Messungen n:	3
Reststandardabweichung Sy:	0,333
Verfahrensstandardabweichung Sx:	0,009
Summe der Abweichungsquadrate:	0,313
Quantil (einseitig) :	2,920
Quantil (zweiseitig):	4,303

© DINTEST

Nachweisgrenze:	0,036 mg/L
Bestimmungsgrenze:	0,142 mg/L

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Kit für hochsensitive Messungen

Trärgas: synthetische Luft oder Stickstoff (mit der N₂ Carrier Gas High Sensitivity Measurement Option)

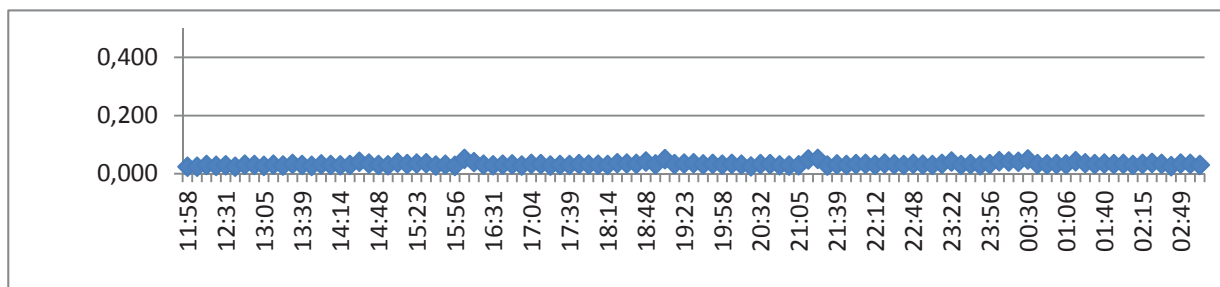


Abb.: TOC-4200 kontinuierliche TOC-Messung von Reinstwasser (Ergebnisse in mg/l)

Application News

No. SCA-130-606

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kontinuierliche TOC-Bestimmung auf Flughäfen

Eis und Schnee auf den Tragflächen der Flugzeuge erhöhen deren Gesamtgewicht und wirken sich negativ auf die Aerodynamik aus. Daher müssen die Maschinen aus Sicherheitsgründen direkt vor dem Start enteist werden. Das verwendete Enteisungsmittel ist meist ein Gemisch aus Wasser, Glycol und verschiedenen Zusatzstoffen. Die genaue Zusammensetzung hängt unter anderem von der Außentemperatur ab.



Abb: Flugzeug beim Enteisen

■ TOC kontrolliert organische Fracht des Abwasser

Bei dem Besprühen der Flugzeuge mit dem Enteisungsmittel, gelangt es in die Abwasserkanalisation und führt dort zur deutlichen Erhöhung der organischen Fracht. Auch wenn die verwendeten Mittel biologisch abbaubar sind, müssen die Abwässer einer kontrollierten Behandlung zugeführt werden. Für den Flughafenbetreiber ist es daher sehr wichtig, die organische Belastung seines Abwassers zu kennen. Als Beurteilungsparameter hat sich hier der Summenparameter TOC durchgesetzt.

TOC (Total Organic Carbon) spiegelt die Belastung an organischer Substanz im Abwasser wider, als ein Maß für die

Konzentration organisch gebundenen Kohlenstoffs. Je nach Einsatz des Enteisungsmittels können die TOC-Werte extrem schwanken.

■ TOC – 4200

Der Prozessanalysator TOC-4200 ist prädestiniert für diese Applikation. Der TOC-4200 ist ein leistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680°C arbeitet.

Nachdem der Analysator automatisch den anorganischen Kohlenstoff entfernt hat, wird eine Teilmenge auf einen 680 °C heißen Platin-Katalysator injiziert. Hier werden alle vorhandenen organischen Verbindungen zu Kohlendioxid oxidiert. Das entstandene CO₂ wird durch ein Trägergasstrom zu einem hochsensitiven und CO₂-selektiven NDIR-Detektor geleitet und vermessen. Anhand einer externen Kalibrierung wird die TOC-Konzentration berechnet. Zudem kann die automatische Verdünnungsfunktion des TOC-4200 zusätzlich bei Überschreitungen des Kalibrierbereiches helfen. Die Probe kann bis zu einem Faktor von 1:50 verdünnt werden.



Der Messwert wird direkt an eine Messwarte gesendet, die bei einer Grenzwertüberschreitung entsprechende Maßnahmen einleitet, oder es werden vom Analysator direkt Maßnahmen ergriffen. So könnte zum Beispiel automatisch ein Schieber geschlossen werden, der das Einleiten von kontaminiertem Wasser in das Fließ- oder Standgewässer verhindert.

■ Mehrstromoption

Auf einem Flughafengelände kann es mehrere separate Abwassersammelsysteme geben. In diesem Falle müssen mehrere Probenströme mit einem Gerät vermessen werden, und es kommt der Probenstromwechsler zum Einsatz. Hier gelangt die Probe über ein Sieb in die Probenkammer. Dort wird sie mit einem rotierenden Messer homogenisiert, bevor sie dem Gerät zur Analyse zugeleitet wird. Dadurch lassen sich selbst stark partikelhaltige Proben problemlos vermessen. Nach der Probenentnahme werden Kammer und Filter mit Spülwasser gereinigt. Die Spülfunktion verhindert Carry-over-Effekte beim Wechsel der Probenströme. Das

Messprogramm kann für jeden Probenstrom individuell programmiert werden, auch die Reihenfolge der Messung der Probenströme kann der Nutzer frei bestimmen.

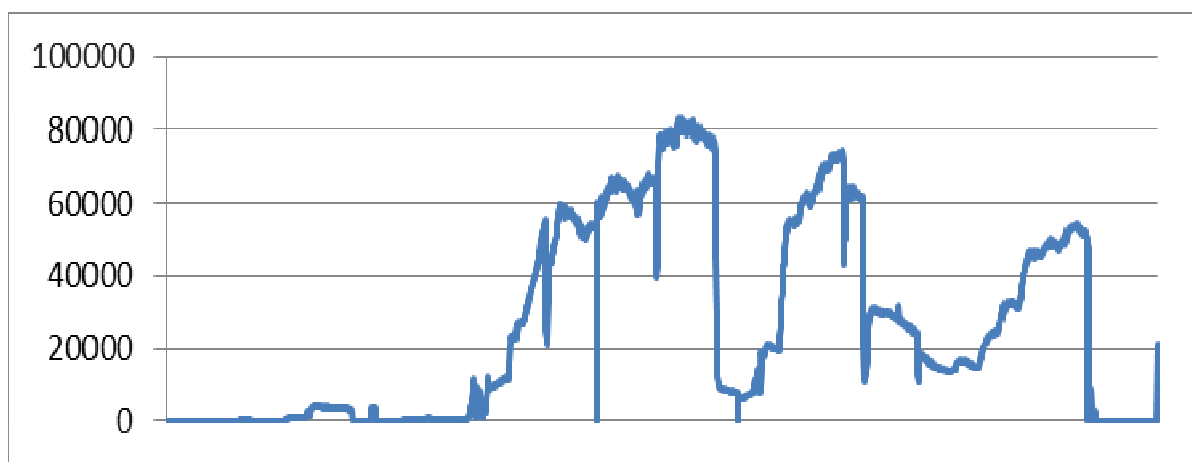
Die automatische Verdünnungsfunktion, die Selbstkontrolle der Kalibration und die optimierte Probennahme erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts auf dem Flughafen. Vielfältige Alarm- und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungsbedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Geräts von jedem vernetzten Computer aus. Damit ist der TOC-4200 das ideale Gerät zu kontinuierlichen TOC-Bestimmung der Abwasserströme auf Flughäfen.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Mehrstromoption

■ Beispielmessung



Das Diagramm zeigt Messwerte eines Flughafen-Abwasserkanal in einem Zeitraum von 6 Wochen. Mal ist gar kein Abwasser vorhanden, mal steigen die Konzentrationen auf einen TOC-Gehalt von über 80.000 mg/L. In dem Zeitraum von 6 Wochen wurden 2400 Analysen an dem Abwasser-Probenstrom durchgeführt.



Shimadzu Deutschland GmbH

info@shimadzu.de
www.shimadzu.de

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Application News

No. SCA-130-607

Summenparameter – Total Organic Carbon

Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure

Reinigungs- und Desinfektionsmittel, Pestizide, Arzneimittel oder Kunststoffe wie PVC – sie alle bestehen aus chlorhaltigen Verbindungen und sind aus Industrie und Alltag nicht mehr wegzudenken. Chlor ist eine der wichtigsten Grundchemikalien in der chemischen Industrie.

Zur Herstellung von Chlor haben sich verschiedene Verfahren etabliert, etwa die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Das Membranverfahren wird in etwa 2/3 der großtechnisch arbeitenden Betriebe verwendet, da dabei die Endprodukte Chlor, Wasserstoff und Natriumhydroxid (NaOH) fast in der gleichen Reinheit anfallen wie beim Amalgamverfahren – jedoch insgesamt ein deutlich geringerer Energieeinsatz erforderlich ist. Neben den Membranverfahren haben sich auch Salzsäureelektrolysen nach dem ODC-Verfahren etabliert.

Da Salzsäure in einigen Prozessen als Nebenprodukt anfällt, besteht eine hohe Verfügbarkeit. Die eingesetzten Membranen reagieren allerdings empfindlich auf bestimmte Verunreinigungen in der Salzsäure, etwa auf organische Verbindungen. Daher ist es wichtig, Salzsäure vor ihrem Einsatz auf organische Verunreinigungen zu analysieren. Auch die Qualitätssicherung für den Verkauf von Salzsäure spielt eine immer größere Rolle.

■ TOC-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure

Shimadzu hat bereits vor einigen Jahren eine Labor-Methode entwickelt, den TOC in konzentrierter Salzsäure sicher und exakt zu bestimmen. Die Online TOC-Überwachung

von konzentrierter Salzsäure ist hingegen eine große Herausforderung.

■ Schutz und Sicherheit

Um den Analysator vor aggressiven Salzsäuredämpfen zu schützen, bedarf es verschiedener Gaswäscher. Der TOC-4200 von Shimadzu verfügt gleich über mehrere solcher Gaswäscher, die das aggressive Chlorgas chemisch binden.

Zudem muss bei dieser Analytik bedacht werden, dass Salzsäure ein Gas ist, welches aus der konzentrierten Lösung ausgast. Die konzentrierte Salzsäure muss daher verdünnt werden, bevor sie in den Analysator gelangt. Hierfür wurde eine externe Verdünnungsapparatur entwickelt – sie verdünnt konzentrierte Salzsäure 1:3 mit Reinstwasser.



Abb.: Externe Verdünnungsapparatur

Ein weiterer Sicherheitsaspekt ist der Arbeitsschutz. Ein Austreten von HCl-Gas in die Umgebungsluft muss auf jeden Fall verhindert werden. Dazu ist der Installationsraum mit Salzsäuresensoren ausgestattet. Im Falle einer HCl-Gas (Chlorwasserstoff) Detektion, wird die Messung gestoppt und ein Alarm ausgelöst. Das schützt Mitarbeiter und Materialien. Sind diese Aspekte berücksichtigt, hat man ein zuverlässiges System zur Bestimmung der organischen Belastung in einer Salzsäure.



Abb.: TOC-4200 Installation

■ Praxistest

Die beschriebene Applikation hat ihren ersten Praxistest bereits erfolgreich bestanden. In einem dieser Tests wurde die Leitung einer 37%igen Salzsäure in einem Takt von 20 Minuten beprobt und sowohl auf den TOC - als auch auf TN_b-Gehalt analysiert. Der Test lief 4 Monate lang und lieferte mehr als 5500 TOC- und TN_b-Ergebnisse. Während der Testphase mussten weder der Katalysator noch irgendwelche Verbrauchsmaterialien getauscht werden.

■ Parameter:

Probenart:	37%ige Salzsäure
Parameter:	TOC / TN _b
Probenahme-Intervall:	alle 20 Minuten
Probenvorverdünnung:	1:3 mit Reinstwasser
Gaswäscher:	Halogenscrubber B-Type Scrubber Kupferkugelscrubber

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200 mit zusätzlichen Gaswäschern (Halogenscrubber, B-type Scrubber (SnCl₂), Kupferkugelscrubber)
TN-Modul
Externe Verdünnungsstation
HCl Sensor

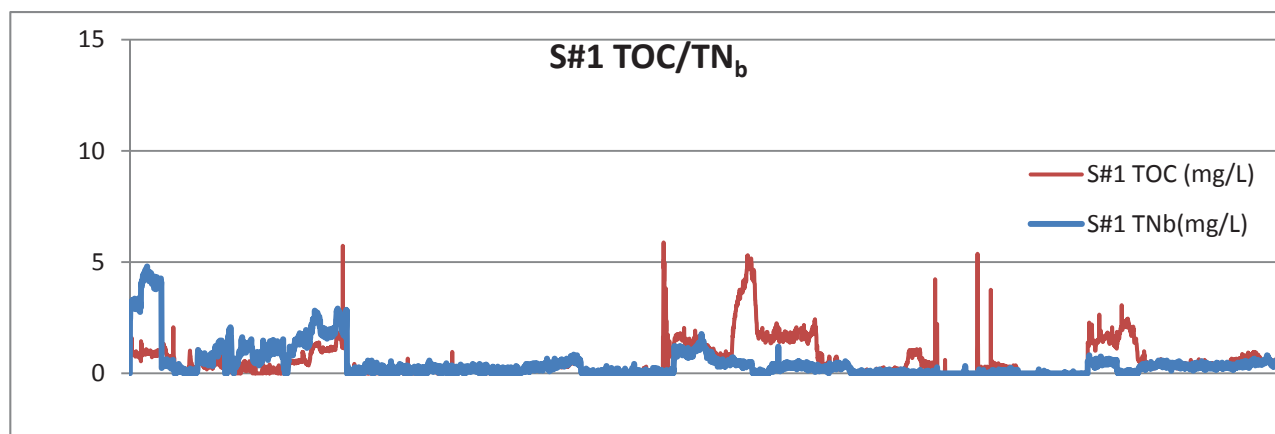


Abb.: TOC/TN-Ergebnisse einer Salzsäure

Application News

No. SCA-130-608

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-4200 – Messbereichserweiterung auf bis zu 55.000mg/L TOC

Der TOC-4200 kann für unterschiedlichste Prozess-Applikationen eingesetzt werden, von der Überwachung von Kühlwasser oder Kondensaten bis hin zur Messung hochbelasteter Abwasserproben. Um diese unterschiedlichen Applikationen abzudecken verfügt der TOC Analysator über einen großen Messbereich.

■ ISP-Modul im TOC-4200

Neben einem NDIR-Detektor mit weitem Messbereich, besitzt der TOC-4200 ein Modul (ISP-Modul: integrierte Proben-vorbereitungsmodul) das eine automatische Verdünnung der Proben ermöglicht. Dadurch lässt sich der Messbereich erheblich erweitern.

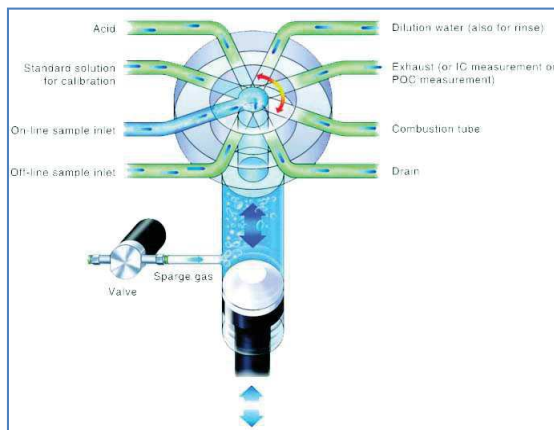


Abb.: ISP-Modul im TOC-4200

Das ISP-Modul besteht aus einem 8-Port-Ventil und einer Spritzeneinheit mit einem Spülgasanschluss. Darüber werden Probe und Verdünnungswasser im richtigen Verhältnis entnommen und homogenisiert (mittels Spargegas). So können Verdünnungen in einem Verhältnis von 1:2 bis 1:50 durchgeführt werden.

Für die meisten Abwasser-Applikationen reicht ein Messbereich von bis zu 20.000 mg/l aus.

Es gibt aber wenige Bereiche (z.B. bei der Enteisung von Flugzeugen) bei denen ein Messbereich von bis zu 50.000 mg/l benötigt wird.

■ TOC-Messungen im Bereich bis zu 55.000mg/L

Die Wiederfindung und die Reproduzierbarkeit in dem erweiterten Messbereich wurden mit einer Glucose-Lösung ermittelt.

Kalibrierung

Parameter: TC

Katalysator: Standard

Std-Lösung: 500mg/L (1-Punkt)

Injektion Vol.: 20µl

Injektion	Peak Fläche
1	768,6
2	784,2
3	762,1
Mittelwert	771,6
RSD	1,47%

Glucose Standard

Konzentration: 55.000mg/L

Verd. Faktor: 40

Injektions-Vol.: 20µl

Port: Offline-Port

#Inj.	Fläche	Konzentration	WDF
1	2106	54.595 mg/L	99,3%
2	2137	55.399 mg/L	100,7%
3	2104	54.543 mg/L	99,2%
MW	2116	54.854 mg/L	99,7%
SD	18,51	479 mg/L	
RSD	0,87%		

■ TOC-Bestimmung von hoch konzentrierten Glykol-Lösungen

Die TOC-Bestimmung auf Flughäfen ist einer der Applikationen, bei denen der TOC Messbereich stark schwankt, abhängig vom Enteisungsmittel.

Das meist verwendete Enteisungsmittel ist eine Mischung aus Wasser, Glykol und verschiedenen Zusätzen. Daher wurde der Test in den hohen Messbereichen mit zwei verschiedenen Glykol-Mischungen wiederholt.

■ 1. Glykol-Lösung

Parameter: TC
Konzentration: 45.250mg/L
Verd. Faktor: 40
Injektions-Vol.: 20µl
Port: Offline-Port

#Inj.	Fläche	Konzentration	WDF
1	1734	44.951 mg/L	99,3%
2	1770	45.885 mg/L	101,4%
3	1720	44.588 mg/L	98,5%
MW	1741	45.133 mg/L	99,7%
SD	25,8	669 mg/L	
RSD	1,48%		

■ 2. Glykol-Lösung

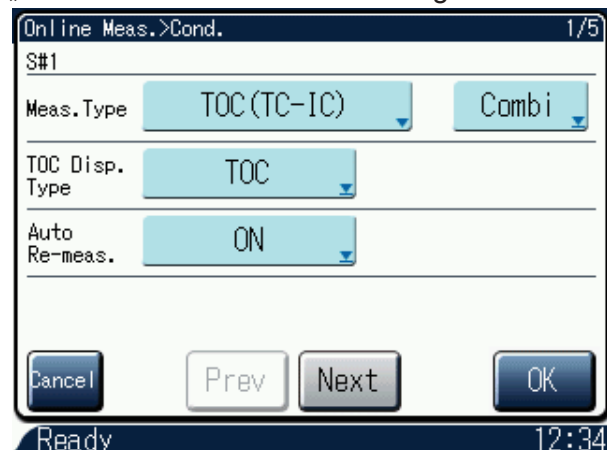
Parameter: TC
Konzentration: 55.340mg/L
Verd. Faktor: 40
Injektions-Vol.: 20µl
Port: Offline-Port

#Inj.	Fläche	Konzentration	WDF
1	2087	54.102 mg/L	97,8%
2	2087	54.102 mg/L	97,8%
3	2027	52.547 mg/L	95,0%
MW	2067	53.584 mg/L	96,8%
SD	34,6	898 mg/L	
RSD	1,68%		

■ „Automatische Messwiederholung“

Die vorhergehenden Messungen im hohen Messbereich erfolgten mit einem fixen Verdünnungsfaktor von 1:40. Doch was wenn Proben mit solch hohen Konzentrationen die absolute Ausnahme sind?

Hier bietet der TOC-4200 die Funktion „Automatische Messwiederholung“.



Diese ermöglicht, das Gerät so zu parametrieren, dass es die meiste Zeit in einem niedrigeren Messbereich, mit niedrigerer Verdünnung und hoher Genauigkeit misst. Wird einmal eine Probe gemessen, die ein Ergebnis außerhalb des kalibrierten Bereiches liefert, so entnimmt das System automatisch erneut eine Probe und wendet den maximalen Verdünnungsfaktor 50 an, um das Ergebnis wie in den vorherigen Messreihen gezeigt, erfolgreich zu extrapolieren.

■ Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen dass der TOC-4200 Proben in hoher Konzentration (bis zu 55.000 mg/l) präzise und zuverlässig messen kann. Für die Messung von Proben in eher niedrigen Bereichen, die nur gelegentlich auf ein hohes Konzentrationsmaß ansteigen, verfügt er über eine nützliche Funktion, die automatische Messwiederholung.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung TOC-4200

Application News

No. SCA-130-609

Summenparameter – Total Organic Carbon

TOC-4200 – Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung

Um industrielle Prozesse präzise und effizient zu steuern, werden diese mit Online-Analysatoren kontrolliert. Mit einem TOC-4200 können mittels Messstellenumschaltung bis zu 6 Probenströme überwacht werden – selbst bei Probenströmen unterschiedlicher Konzentrationsniveaus.

■ Praxisbeispiel Kläranlage

In industriellen Reinigungs- und Kläranlagen werden verschiedenste Verfahren eingesetzt um anfallende Abwässer in mehreren Teilprozessen zu reinigen (z.B. biologische oder Filtrationsverfahren). Dabei liefert der Summenparameter TOC wichtige Informationen über die verbleibende organische Verunreinigung und somit über die Effizienz der Anlage.



Abb.: Beispiel aus der Papierindustrie: 4 sehr unterschiedliche Probenströme

Im Zulauf solcher Anlagen können TOC-Konzentrationen von deutlich über 1000mg/l, sowie hohe Salzfrachten erwartet werden. In biologischen Zwischenstufen werden gelöste organische Inhaltsstoffe abgebaut. An dieser Stelle zugegebene Flockungs- oder Fällungsmittel verändern die Probenzusammensetzung (Matrix) zusätzlich.

Im Auslass solcher Reinigungsanlagen hat das Wasser zumeist einen TOC-Gehalt von unter 50mg/l. Die Probenmatrizes und Messbereiche dieser Probenströme unterscheiden sich somit stark. Sollen diese mit nur einem Analysator überwacht werden, so stellt dies hohe Anforderungen an Gerät und Probenahmetechnik.

■ ISP-Modul im TOC-4200

Kern der TOC-4200 Serie ist das ISP-Modul (Integrated Sample Pretreatment). Es besteht aus einem 8-Wege-Ventil und einer Spritzenpumpe. Die durchgängige Verwendung von inertem Material vermindert hierbei das Risiko von Querkontaminationen. Neben der automatischen Probenvorbereitung (Ansäuern und Ausblasen), ermöglicht diese Technik sowohl die Verdünnung, als auch Sequenzen zur Selbstreinigung des Moduls sowie der Probenzuleitung.



Abb.: ISP-Modul TOC-4200 Serie

Die automatische Verdünnungsfunktion dient nicht nur der Messbereichserweiterung, sondern auch der Matrixreduzierung. Dies verringert den Wartungsaufwand und senkt die Betriebskosten für den Betreiber.

■ Probenahmetechnik

Fehlerhafte Messwerte entstehen oft schon durch Verschleppungseffekte in Probenzuleitung oder Probenehmer. Biologisches Wachstum und Ablagerungen in der Zuleitung stellen ein weiteres Kontaminationsrisiko dar. Um dies zu minimieren, sollte die Probe mit einer Strömungsgeschwindigkeit $>1\text{m/s}$ zum Probenehmer geleitet werden. Revisionsöffnungen und Ventile, um die Rohrleitung manuell oder sogar automatisch zu spülen, sollten eingeplant werden. Der Probenehmer sollte aus inertem Werkstoff konstruiert sein. Automatische Spülschritte zwischen den einzelnen Probenentnahmen vermindern zusätzlich den Aufwand für den Betreiber. Um Probleme im laufenden Betrieb zu verringern, sollte bereits während der Projektierung ein besonderes Augenmerk auf die Probenahme gelegt werden.



■ Praxistest

In einem Praxistest wurden zwei Probenströme mit unterschiedlichen Matrizes und TOC-Gehalten analysiert. Um Verschleppungen zwischen den Probenströmen sichtbar zu machen, wurden diese abwechselnd jeweils 90 mal beprobt und analysiert.

Strom	S#1	S#2
Matrix	Reinstwasser	3% NaCl-Lösung
Sollkonz.	1 mg/l	1000 mg/l
Parameter	NPOC	NPOC
Säurezugabe	100µl	100µl
Inj.Vol.	150µl	50µl
Verdünnung	Keine	Faktor 10

■ Ergebnis

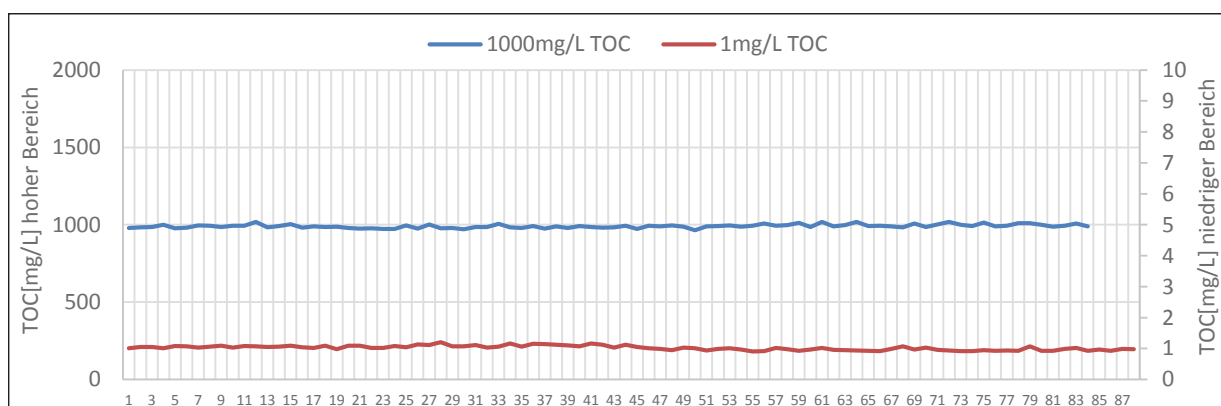
	S#1	S#2
Mittelwert (mg/l)	1,02	992,67
Standard-abweichung (mg/l)	0,07	13,32

Selbst bei signifikanten Unterschieden in Konzentration und Matrix der beiden Probenströme, arbeitet der TOC-4200, dank seiner inertem Konstruktion und automatisierter Reinigungsfunktionen verschleppungsfrei.

■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Individuelles Probenahmesystem



Seit der Gründung 1875 ist Shimadzu führend in der Entwicklung fortschrittlicher Technologien mit herausragender Innovationstradition, die durch Wissenschaft und Technik zum Wohle der Gesellschaft beiträgt. Unser globales Netzwerk umfasst Verkauf, Service, technischen Support und Applikationszentren auf sechs Kontinenten und die langjährige Zusammenarbeit mit einer Vielzahl von gut ausgebildeten Vertragshändlern hat sich in über 100 Ländern etabliert.

Für Informationen über Shimadzu und zur Kontaktaufnahme mit Ihrer Niederlassung vor Ort, besuchen Sie bitte unsere Webseite unter: www.shimadzu.de



Shimadzu Deutschland GmbH
 Albert-Hahn-Str. 6-10 · 47269 Duisburg
 Tel.: 0203 - 76 87-0
 Fax: 0203 - 71 17 34
info@shimadzu.de
www.shimadzu.de

