



TOC-Wiederfindung in partikelhaltigen Proben mit dem Cellulose-Test nach DIN EN 1484

Einleitung

Bei der Überwachung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gesamten gebundenen Stickstoffs (TN_b) in Umweltproben wie Oberflächen- oder Abwasser müssen laut Definition nicht nur die gelösten organischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen (DOC und DN_b) analysiert werden, sondern ebenso die partikelgebundene Fraktion dieser Verbindungen vollständig erfasst werden. Nach der DIN EN 1484 und der ISO 20236 ist der TOC definiert als die Summe des gesamten im Wasser vorhandenen organisch gebundenen Kohlenstoffs, sowohl in gelöster als auch partikelgebundener Form. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) ist wiederum definiert als die Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs in Wasser, welcher Verbindungen repräsentiert, die einen Membranfilter mit einer Porenweite von $0,45 \mu m$ passieren können. Demzufolge muss jeder TOC/ TN_b -Analysator, der für die Messung partikelhaltiger Umweltproben verwendet wird, nachweisen, dass sowohl die Probenhomogenisierung als auch die Probenhandhabung im Analysator vom Probengläschen bis in den Verbrennungsprozess eine vollständige Überführung und Oxidation eines repräsentativen Aliquotes der partikelhaltigen Probe sicherstellt.

Um dies zu überprüfen ist in Anhang C der DIN EN 1484 und in Kapitel 8.2 der ISO 20236 ein spezifischer Test zur Partikelgängigkeit des Analysators durch Bestimmung der Wiederfindung und Wiederholvarianz einer Cellulose-Suspension mit bis zu $100 \mu m$ Partikelgröße bei einer TOC-Konzentration von $100 mg/l$

Herausforderung

TOC-Bestimmung in Cellulose-Suspension mit ungelösten Partikeln einer Größe von bis zu $100 \mu m$ nach DIN EN 1484 oder ISO 20236.

Lösung

Schnelle und zuverlässige Bestimmung stark partikelhaltiger Proben durch exzellente Partikelgängigkeit der verbrennungsbasierten multi N/C-Systeme.

vorgesehen. Der Mittelwert aus einer Dreifachbestimmung darf hierbei $\pm 10\%$ des theoretischen Wertes nicht überschreiten. Der Wiederholvariationskoeffizient muss $\leq 10\%$ betragen.

Neben den notwendigen Voraussetzungen zur Probenhomogenisierung und Probenverarbeitung eines TOC/TN_b-Systems ist auch die Oxidationskraft des Analysators entscheidend, um diesen sogenannten Cellulose-Test zu bestehen. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass herkömmliche nasschemische und/oder UV-basierte TOC-Analysatoren bei diesen Cellulose-Tests nur geringe Wiederfindungsraten aufweisen und daher für die TOC-Messung typischer partikelhaltiger Umweltwasserproben nicht geeignet sind.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Zur Herstellung einer 100 mg/l C-Suspensionslösung werden 225 mg Cellulose (Partikelgröße zwischen 20 μm und 100 μm) in einen 1000-ml-Messkolben gegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Für eine gute Homogenisierung sollte die Lösung dann auf einer Magnetrührplatte z. B. auch über Nacht gerührt werden, um die Mikrozellulose quellen zu lassen. Das Befüllen des jeweiligen Probengefäßes spielt eine bedeutende Rolle, dabei ist zwingend darauf zu achten, dass die Suspension direkt zuvor kräftig geschüttelt wird und anschließend mit einem großen Volumenschwall relativ schnell in das Gefäß zu überführen ist, bis es zum Überlaufen des Gefäßes kommt. Alternativ kann eine große 5- oder 10-ml-Mikropipette verwendet werden, um die kräftig durchmischte Suspension in Probengefäße zu überführen

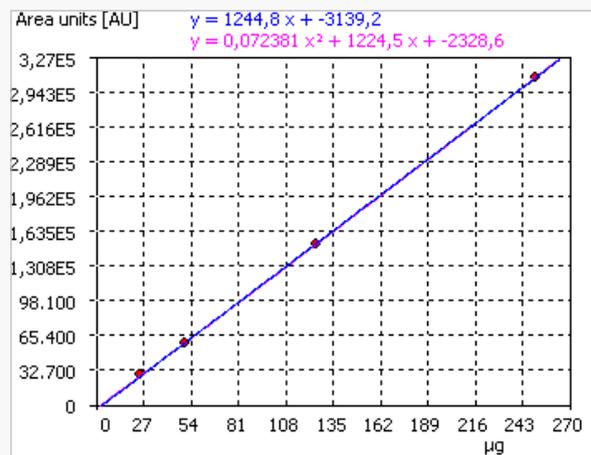
- Die Abwasserproben wurden aus dem Zulauf sowie aus einer Zwischenbehandlungsstufe einer Kläranlage entnommen.
- 2 M HCl wurde für die automatische Ansäuerung der Proben auf einen pH-Wert < 2 verwendet.

Probenvorbereitung und Messung

Die Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt und nach entsprechendem Aufrühren in die passenden Autosamplergläschen überführt. Die Abwasserproben und die Cellulose-Test-Suspensionen wurden im direkten Modus mit einer NPOC-Methode analysiert. Die Proben wurden mit 2 M HCl auf pH < 2 eingestellt und anschließend zur Abtrennung des TIC 5 Minuten ausgeblasen. Mittels Autosampler wurden repräsentative Probenaliquote in das Verbrennungsrohr des multi N/C-Analysators überführt. Die Proben wurden bei einer Ofentemperatur von 800 °C in einer sauerstoffreichen Atmosphäre katalytisch oxidiert. Es wurde ein mit Platinkatalysator gefülltes 16-mm-Verbrennungsrohr verwendet. Das gebildete CO₂ wurde quantitativ durch den nicht-dispersiven Infrarot-Detektor (FR-NDIR) nachgewiesen. Optional können die gebildeten Stickoxide mit einem Chemilumineszenz-Detektor (CLD) oder einem elektrochemischen Detektor (ChD) nachgewiesen werden.

Kalibrierung

Für die Messung der Cellulose-Suspensionen und der Proben wurde der multi N/C-Analysator mit Kaliumhydrogenphthalat nach DIN EN 1484 kalibriert. Es wurden Standards mit den folgenden Konzentrationen hergestellt und vermessen: 50 mg/l, 100 mg/l, 250 mg/l und 500 mg/l. Jeder Kalibrierpunkt wurde, wie in der Methode vereinbart, mit drei Wiederholmessungen bestimmt. Die sich aus der linearen Regression ergebenden Verfahrenskenndaten werden in Abbildung 1 dargestellt.



Residual SD:	949,42AU	Detection limit:	4,45mg/l
Method SD:	1,5254mg/l	Identification limit:	8,89mg/l
Method CV:	0,67795%	Quantification limit:	19,18mg/l
Qual. of rep.:	0,99996		
Correl. coeff.:	0,99998		

Abbildung 1: Kalibrierkurve und Verfahrenskenndaten

Instrumentierung

Die TOC-Messungen wurden an multi N/C 2100S und multi N/C 3100 durchgeführt. Folgende Methodeneinstellungen wurden zur Bestimmung des TOC-Gehalts verwendet:

Tabelle 1: Methodeneinstellungen

	multi N/C 2100S	multi N/C 3100
Parameter	NPOC (direkte TOC-Messung)	NPOC (direkte TOC-Messung)
Aufschlussmethode	Hochtemperaturverbrennung mit Pt-Katalysator bei 800 °C	Hochtemperaturverbrennung mit Pt-Katalysator bei 800 °C
Anzahl der Wiederholmessungen	min. 3, max. 3	min. 3, max. 3
Autosampler + Gefäßgrößen	AS 60, 8 ml Vials, 250µl Spritze	AS vario ER, 72er Rack, 40 ml Vials
Spülung mit Probe vor der 1. Injektion	3	3
Rückspülen	-	1
Injektionsvolumen	250 µl	500 µl
Rührgeschwindigkeit	5	7
NPOC-Ausblaszeit	300 s	300 s

Wichtig für eine repräsentative Probenansaugung partikelhaltiger Proben ist die richtige Justierung der Probenansaugnadel am Autosampler, da sich bei einer magnetisch gerührten Wasserprobe ein Rührtrichter ausbildet. Die Probenansaugung erfolgt optimal, wenn sich die Probenansaugnadel außerhalb der Fläschchenmitte und je nach Fläschchengröße mindestens 5 bis 7 mm über dem Magnetrührstäbchen befindet. Wichtig ist auch die Einstellung der richtigen Rührgeschwindigkeit in der Methode, um zum einen eine gute Homogenisierung zu erreichen, gleichzeitig aber keinen großen Rührtrichter zu erzeugen. Daher sollten je nach Größe des Probengefäßes die in der obigen Tabelle empfohlenen Einstellungen genutzt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Analysenergebnisse aller Proben und Cellulose-Test-Suspensionen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Messungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt. Die erreichte Reproduzierbarkeit der Messungen lag im erwarteten Bereich. Eine typische Messkurve der Cellulose-Suspension mit den entsprechenden Einzelmesswerten wird in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse

Probenbezeichnung	Ergebnis: NPOC [mg/l]	RSD [%]
Kläranlagenzulauf	284,7	0,86
1. Cellulose-Test bei 100 mg/l	94,9	0,41
Klärzwischenstufe	125,2	1,44
2. Cellulose-Test bei 100 mg/l	99,3	0,48
KHP Qualitätssicherungsstandard bei 150 mg/l	150,3	0,10

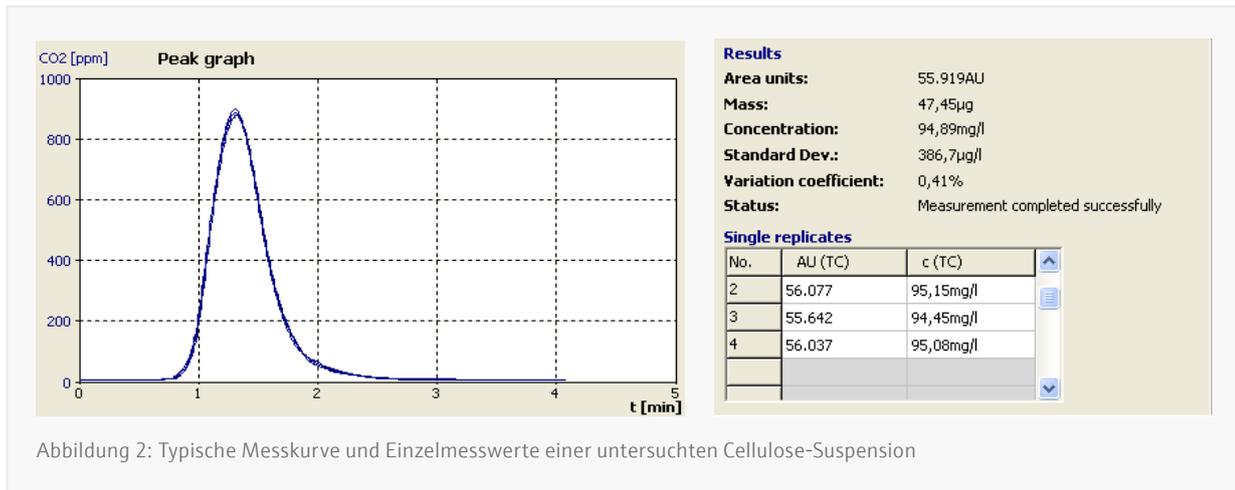


Abbildung 2: Typische Messkurve und Einzelmesswerte einer untersuchten Cellulose-Suspension

Zusammenfassung

Die Messergebnisse der Cellulose-Suspensionen mit einer Wiederfindung von 95 % und 99 % übertreffen den geforderten Erwartungsbereich von 90 bis 110 %. Ebenso liegen die gefundenen Wiederholvariationskoeffizienten von 0,41 % bzw. 0,48 % deutlich über den Anforderungen der DIN EN 1484 bzw. ISO 20236. Ausschlaggebend für diese guten Ergebnisse ist die hervorragende Partikelgängigkeit der multi N/C Analytoren. Diese wird am multi N/C 2100S durch den Innendurchmesser der Ansaugnadel von 0,7 mm in Kombination mit dem ultrakurzen Probenweg erzielt. Auch die Probenansaugkanüle, Schläuche und das Drehventil des multi N/C 3100 sind mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm und in Kombination mit dem bewährten, schnellen Probenschleifen-Injektionsprinzip ideal für die Analyse partikelhaltiger Proben geeignet. Darüber hinaus gewährleisten die hohen Ofentemperaturen eine 100-prozentige Probenoxidation. Die Verwendung großer Probeninjektionsvolumina sowie die routinierte Befüllung der Probengefäße unterstützen einen erfolgreichen Cellulose-Partikel-Test.

Auch die realen Abwasserproben aus dem Abwasserreinigungsprozess der Kläranlage zeigen eine hervorragende Reproduzierbarkeit. Ein vollautomatischer Messprozess für große Probensequenzen wird durch eine breite Palette an verfügbaren Autosamplern mit integrierter Probenhomogenisierung unterstützt, die von 21 Probenpositionen (AS 21hp) bis zu 147 Probenpositionen mit dem AS vario und AS vario ER für den multi N/C 3100 reichen. Auch der Autosampler AS 60 für den multi N/C 2100S bietet einen sehr guten Automatisierungsgrad für Kläranlagenprüflabore.

Referenzen:

DIN EN 1484 Wasseranalytik – Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

ISO 20236: Water quality – Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC) total bound nitrogen (TNb) and dissolved bound nitrogen (DNb) after high temperature catalytic oxidative combustion

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.