



Herausforderung

Reproduzierbare und zuverlässige TOC- und TN_b -Bestimmung in Proben mit hoher Partikelbelastung, z.B. Abwasser.

Lösung

Vollautomatische und simultane TOC/ TN_b -Messung durch Direktinjektion und katalytische Hochtemperaturverbrennung mit optimaler Partikelüberführung und minimiertem Verschleppungsrisiko.

TOC/ TN_b -Bestimmung in kommunalen Kläranlagen

Einleitung

In kommunalen Kläranlagen muss die Belastung des Wassers mit Stickstoff und organischen Verunreinigungen im Zulauf, in Klärzwischenstufen und vor allem nach der letzten Klärstufe an der Einleitungsstelle (Ablaufwerte) gemessen werden. In vielen Fällen werden der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und der TN-Gehalt in Form von Nitrat, Nitrit und Ammonium mit separaten Methoden gemessen. Dies sind oft arbeits- und zeitaufwändige Messungen, welche in Bezug auf die CSB-Bestimmung mit der Entstehung von Chrom-VI belasteten Sonderabfällen verbunden sind. Durch Korrelationsstudien kann ein empirischer Faktor für die Umrechnung von TOC in CSB ermittelt werden. Somit kann ein ressourcen- und zeitsparendes, voll automatisierbares Analyseverfahren zur TOC/ TN_b -Bestimmung nach DIN EN 1484 und DIN EN 12260 (bzw. auch nach der neuen ISO 20236 für beide Parameter) eingesetzt werden. Dies ist ganz ohne den Umgang mit karzinogenen Chrom-VI Verbindungen möglich.

TOC/ TN_b -Analysatoren nach dem Prinzip der katalytischen Hochtemperaturverbrennung gewährleisten eine genaue und effiziente Analyse durch die simultane Bestimmung von NPOC und TN_b aus einer einzigen Injektion. Nach DIN EN 1484 ist der TOC definiert als die Summe der gelösten und partikelgebundenen organischen Kohlenstoffverbindungen. Die Herausforderung besteht also darin, einen repräsentativen Probentransfer einschließlich aller Partikel in das Verbrennungssystem zu gewährleisten und gleichzeitig eine vollständige Oxidation sowohl der schwer oxidierbaren Substanzen als auch der partikelgebundenen organischen Stoffe sicherzustellen.

Eine effektive Probenhomogenisierung auf dem Autosampler-Rack ist daher ebenso erforderlich wie eine Probenüberführungstechnik, die sicherstellt, dass keine Partikel auf dem Weg zum Verbrennungsrohr verloren gehen oder dort Verstopfungen verursachen. Dies könnte sonst Ausfälle des Analysators hervorrufen oder zu erhöhtem Verschleiß durch partikelbedingtem Abrieb an empfindlichen Teflonteilen im Probendosiersystem führen. Ein Verbrennungssystem, das in der Lage ist, ausreichend hohe Ofentemperaturen zu erzeugen, um einen vollständigen Probenaufschluss zu gewährleisten, ist ebenfalls erforderlich. Diese Applikationsschrift beschreibt eine solche Methode unter Verwendung des TOC/TN_b-Analyzators multi N/C 2100S. Alle Proben wurden direkt bei einem Kläranlagenbetreiber in Deutschland unter Verwendung des hier beschriebenen Direktinjektionssystems mit optimaler Partikelüberführungstechnik gemessen.

Material und Methoden Proben und Reagenzien

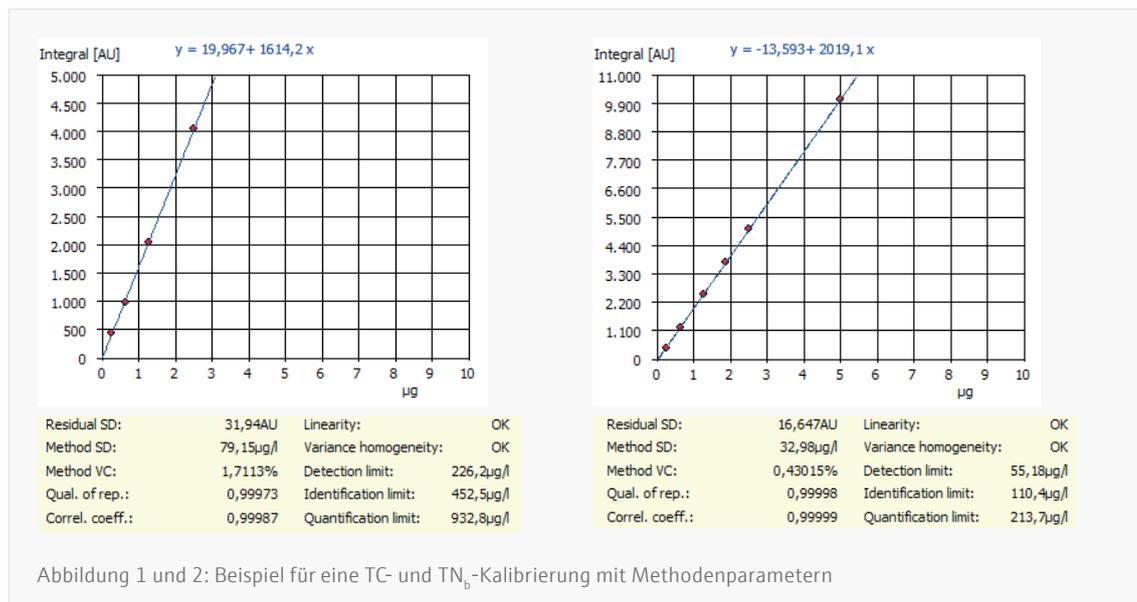
- Abwasserproben aus dem Zulauf zur Kläranlage sowie aus Zwischenbehandlungsstufen
- Verwendung von 2 M HCl zur automatischen Ansäuerung der Proben auf einen pH-Wert < 2

Probenvorbereitung

Die Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C gelagert und anschließend in geeignete Autosamplergefäße überführt. Die Abwasserproben wurden mit der Direktmethode über eine NPOC/TN_b-Bestimmung analysiert. Sie wurden im Autosamplerbetrieb automatisch mit 2 M HCl angesäuert und zur Abtrennung des TIC anschließend 5 Minuten lang automatisch ausgeblasen. Für die Messesequenz wurde ein Injektionsvolumen von 250 µl verwendet. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 800 °C in reinem Sauerstoffstrom katalytisch oxidiert. Zum Einsatz kam ein 16 mm Verbrennungsrohr, gefüllt mit Platinkatalysator. Die gebildeten Stickoxide wurden mittels eines Chemolumineszenz-Detektors nachgewiesen (alternativ kann auch ein ChD-Detektor verwendet werden), die CO₂-Quantifizierung erfolgte mittels fokussierter nicht-dispersiver Infrarotspektrometrie (FR-NDIR).

Kalibrierung

Der multi N/C Analysator wurde mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Standardlösung zwischen 1 und 1000 mg/l für den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) kalibriert. Zur Auswertung der NPOC-Messungen kam eine Mehrpunktkalibrierung zum Einsatz. Für den gesamten gebundenen Stickstoff (TN_b) wurde eine Kalibrierung mit Ammoniumsulfat- und Kaliumnitratlösung (50:50-Mischung) gemäß DIN EN 12260 im Bereich von 1 bis 100 mg/l durchgeführt.



Innerhalb der Methode können bis zu drei Kalibrierbereiche mit jedem Parameter verknüpft werden, um einen übergreifenden Arbeitsbereich von bis zu drei Größenordnungen abzudecken. Bei der NPOC/TN_b-Methode wurden drei NPOC- und zwei TN_b-Mehrpunktkalibrierbereiche wie folgt verwendet:

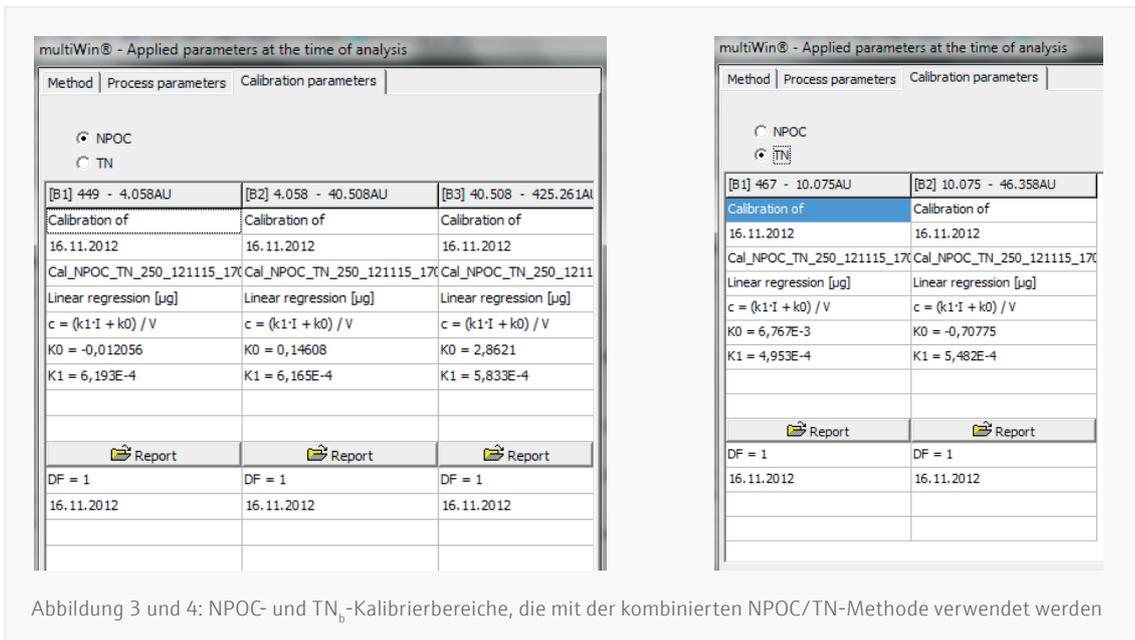


Abbildung 3 und 4: NPOC- und TN_b-Kalibrierbereiche, die mit der kombinierten NPOC/TN-Methode verwendet werden

Geräte und Methodenparameter

Für die Bestimmung der NPOC- und TN_b-Gehalte wurden die folgenden Methodeneinstellungen verwendet:

Tabelle 1: Methodenparameter

Parameter	multi N/C 2100S
Parameter	NPOC / TN _b
Aufschlussmethode	Hochtemperaturaufschluss bei 800 °C mit Platinkatalysator
Anzahl Wiederholungsmessungen	min. 3, max. 4
Spülzyklen mit Probe vor erster Injektion	3
NPOC Ausblaszeit	300 s
Injektionsvolumen	250 µl

Ergebnisse und Diskussion

Die folgende Tabelle zeigt die Mittelwerte dreier Wiederholinjektionen mit relativen Standardabweichungen für verschiedene reale Proben (anonymisiert) und zahlreiche Wiederfindungstests unterschiedlicher TN_b-, TOC- und Partikelsuspensions-Referenzlösungen (Cellulose-Test nach DIN EN 1484, Anhang C).

Tabelle 2: Ergebnisse

Sample ID	Method	TC/NPOC	TN
TC 10mg/l	NPOC TN 250	10.07mg/l ± 0.50%	283.0µg/l ± 1.79%
Cellulose	NPOC TN 250	99.29mg/l ± 0.13%	113.6µg/l ± 2.26%
TC 150mg/l	NPOC TN 250	150.0mg/l ± 0.09%	174.2µg/l ± 3.11%
NO ₃ NH ₄ 6mg/l	NPOC TN 250	815.0µg/l ± 9.50%	5.96mg/l ± 0.35%
TN 6mg/l	NPOC TN 250	11.68mg/l ± 0.83%	5.96mg/l ± 0.11%
TN 30mg/l	NPOC TN 250	51.17mg/l ± 0.30%	29.29mg/l ± 1.31%
Referenz	NPOC TN 250	93.79mg/l ± 2.08%	25.37mg/l ± 1.21%
Referenz	NPOC TN 250	250.7mg/l ± 0.68%	116.3mg/l ± 0.54%
Referenz	NPOC TN 250	160.2mg/l ± 1.41%	12.12mg/l ± 0.92%
Referenz	NPOC TN 250	125.2mg/l ± 1.44%	28.53mg/l ± 0.51%
TC 10mg/l	NPOC TN 250	10.40mg/l ± 0.49%	196.2µg/l ± 3.17%
Cellulose	NPOC TN 250	106.6mg/l ± 0.48%	97.80µg/l ± 7.26%
TC 150mg/l	NPOC TN 250	151.4mg/l ± 0.17%	136.2µg/l ± 3.93%
NO ₃ NH ₄ 6mg/l	NPOC TN 250	432.0µg/l ± 17.45%	6.07mg/l ± 0.34%
TN 6mg/l	NPOC TN 250	11.78mg/l ± 0.96%	6.01mg/l ± 0.93%
TN 30mg/l	NPOC TN 250	51.82mg/l ± 0.07%	29.71mg/l ± 0.94%
Referenz	NPOC TN 250	49.34mg/l ± 0.74%	22.52mg/l ± 1.33%
Referenz	NPOC TN 250	230.1mg/l ± 0.47%	93.07mg/l ± 0.71%
Referenz	NPOC TN 250	887.8mg/l ± 0.35%	59.52mg/l ± 0.75%
Referenz	NPOC TN 250	221.2mg/l ± 0.64%	116.2mg/l ± 0.51%
TC 10mg/l	NPOC TN 250	9.89mg/l ± 0.11%	145.4µg/l ± 5.26%
Cellulose	NPOC TN 250	100.1mg/l ± 0.65%	141.3µg/l ± 1.91%
TC 150mg/l	NPOC TN 250	150.3mg/l ± 0.10%	93.88µg/l ± 2.42%
NO ₃ NH ₄ 6mg/l	NPOC TN 250	375.6µg/l ± 5.64%	6.01mg/l ± 0.34%
NO ₃ NH ₄ 30mg/l	NPOC TN 250	340.3µg/l ± 5.13%	29.40mg/l ± 0.06%
TN 6mg/l	NPOC TN 250	11.64mg/l ± 0.62%	6.02mg/l ± 0.90%
TN 30mg/l	NPOC TN 250	52.02mg/l ± 0.47%	29.76mg/l ± 0.67%
Referenz	NPOC TN 250	1.04g/l ± 0.30%	23.53mg/l ± 0.59%
Referenz	NPOC TN 250	104.5mg/l ± 2.25%	90.65mg/l ± 0.67%
Referenz	NPOC TN 250	996.7mg/l ± 0.77%	13.59mg/l ± 1.26%
Referenz	NPOC TN 250	284.7mg/l ± 0.86%	158.4mg/l ± 0.81%

Zusammenfassung

Die Messungen umfassten die Analyse von unverdünnten Abwasserproben mit TOC-Konzentrationen von bis zu 1 g/l und TN_b-Konzentrationen von bis zu 160 mg/l. Die Analysen wurden mit hervorragender Genauigkeit und Präzision durchgeführt. Der Cellulose-Test zur Überprüfung der Partikelgängigkeit nach DIN EN 1484 sowie Messungen von analytischen Qualitätssicherungsstandards (AQS) für TOC und TN_b wurden in kurzen Abständen durchgeführt und zeigten überzeugende Wiederfindungsraten. Insbesondere die Wiederfindungen für die 6 mg/l und 30 mg/l Nikotinsäure-TN_b-Standards belegen eine gute Performance für die Messung von Verbindungen mit organisch gebundenem Stickstoff.

Diese herausragende Leistung der multi N/C Analytoren für Matrices wie Abwasser basiert auf dem optimierten Verbrennungsprozess mit frei wählbaren hohen Verbrennungstemperaturen von bis 950 °C. Die Direktinjektion mit einem septumfreien, pneumatischen Injektionskopf in Kombination mit einer Mikroliterspritze mit „wide-bore“ Kanüle von 0,7 mm Innendurchmesser, sowie eine gute Probenhomogenisierung auf dem Autosampler-Rack und die ventil- und schlauchlose Probenüberführung in das Verbrennungssystem tragen ebenfalls zu dieser Leistung bei. Probenverschleppungseffekte werden insbesondere durch ein effektives Spülen der Mikroliter-Injektionsspritze minimiert. Zudem werden Verschleppungen gezielt durch lange Verweilzeiten der Edelstahl-Injektionsnadel im heißen Ofenkopf während der Peakintegrationszeit und der damit verbundenen vollständigen Verdampfung organischer Anhaftungen unterbunden.

Der hohe Automatisierungsgrad durch Verwendung des AS 60 Autosamplers in Kombination mit dem bewährten Self Check System für einen störungsfreien, unbeaufsichtigten Analysenbetrieb macht die TOC/TN_b-Analyse auch bei anspruchsvollen Proben zu einer einfachen Aufgabe. Darüber hinaus kompensiert das patentierte VITA-Flow-Management-System Flussschwankungen innerhalb des Systems, welche durch die Probenverdunstung verursacht werden und sorgt so für eine TOC-Kalibrierstabilität von bis zu einem Jahr. Dadurch kann wertvolle Messzeit für überflüssige Rekalibrierungen eingespart und eine höhere Produktivität erzielt werden.

Referenzen:

- 1) DIN EN 1484 Wasseranalytik – Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)
- 2) DIN EN 12260 Water quality – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Stickstoff – Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TN_b) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden
- 3) ISO 20236 Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), des gebundenen Stickstoffs (TN_b) und des gelösten gebundenen Stickstoffs (DN_b) nach katalytischer oxidativer Hochtemperaturverbrennung.

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.