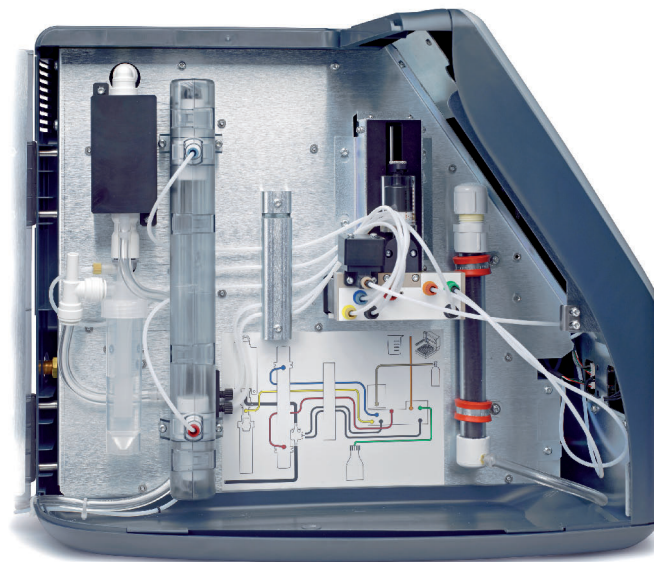


Messung des gesamten organischen Kohlenstoffs in Gewässern

Organische Kohlenstoffverbindungen sind in ihrer Zusammensetzung sehr unterschiedlich. Sie können sich zu langen Molekülketten verbinden und sind dadurch in der Lage, unendlich viele verschiedene Kohlenstoffverbindungen zu bilden. Bei der Messung des gesamten organischen Kohlenstoffs (Total organic carbon, TOC) handelt es sich um eine Summenparameteranalytik, das heißt durch eine TOC-Messung lässt sich nicht bestimmen, welche speziellen Verbindungen vorhanden sind. Da aber in vielen Branchen und Bereichen die Anforderungen gestiegen sind, **zuverlässige analytische Daten auf effiziente Weise** zu erhalten, eignete sich gerade dieser Parameter, Daten über Zustand und Qualität zu erhalten.



Messgerät QbD1200

Mira Kovacheva

Dies trifft zum Beispiel auf den Bereich der Umweltüberwachung (Grund- und Oberflächengewässer) zu. Hier kann die organische Belastung mit organischen Inhaltsstoffen (viele davon Schadstoffe) kurze Zeit nach den Probenahmen durch eine TOC-Messung bestimmt werden, ohne Einzelanalysen vorzunehmen. Im Folgenden können dann aus dem Ergebnis Rückschlüsse gezogen werden und gezielt Einzelanalysen, zum Beispiel mit Hilfe chromatografischer Methoden wie der Gaschromatografie (GC) oder der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC), vorgenommen werden. Hier sind dann auch quantitative Feststellungen für bestimmte Verbindungen möglich. Diese Einzelstoffanalyse stößt aber, vor allem bei komplexen Matrices, an ihre Grenzen. So können Proben aus komplexen Mischungen bestehen, die sich aus Tausenden von verschiedenen organischen Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen.

Auch für die Qualitätskontrolle von Prozesswässern und Produktqualitäten (zum Beispiel Pharmaindustrie und Kraftwerke) sowie zur Prozesssteuerung in der Wasseraufbereitung (Trink- und

Abwasser) hat der TOC seinen Stellenwert. So kann er in der Trinkwasseraufbereitung als Maß für die organische Belastung des Rohwassers herangezogen werden, um schnell geeignete Maßnahmen zu ergreifen (zum Beispiel das Verwerfen des Oberflächenwassers bei der Entnahme aus der offenen Welle).

In der Abwasserbehandlung kann der TOC, neben anderen Parametern, als wichtiger Indikator für den Wirkungsgrad der Reinigungsleistung herangezogen werden. Auch werden für bestimmte industrielle Branchen einzuhaltende TOC-Werte im Anhang der Abwasserverordnung festgelegt.

Übersicht über die TOC-Analytik

Es gibt unterschiedliche Methoden zur TOC-Messung, jedoch haben alle zwei grundlegende Ziele:

- die Oxidation von organischem Kohlenstoff in Kohlendioxid und

- die Messung des erzeugten Kohlendioxids.

Im Allgemeinen werden für die Oxidation folgende Methoden oder eine Kombination aus diesen angewendet:

- chemische Substanzen (zum Beispiel Persulfat),
- Verbrennung (in der Regel durch einen Katalysator),
- ionisierende Strahlung (zum Beispiel UV-Licht) und
- Einsatz von Hitze.

Für die Detektion von Kohlendioxid stehen wenige Optionen zur Auswahl. In der Regel nutzt man dabei die Leitfähigkeit und nichtdispersive IR Detektoren (non-dispersive infra-red, NDIR). Bei den auf der Leitfähigkeit basierenden Methoden wird ein Anstieg der Ionenkonzentration erkannt, der sich auf eine erhöhte Präsenz von Bikarbonat- und Karbonationen zurückführen lässt, welche sich bei der Oxidation von organischen Verbindungen ergibt. Nichtdispersive Infrarotdetektoren messen Kohlendioxid, indem sie die Menge an Infrarotlicht bestimmen, die auf einer bekannten Entfernung absorbiert wird.

Vermeidung von Geräteschäden

Es gibt zwei Fehlerquellen, die zu Beschädigungen oder falschen Messergeb-

Wasser Berlin International

Die HACH LANGE GmbH präsentiert sich in Halle 3.2 auf dem Stand 208.



nissen bei TOC-Messgeräten führen können. Zum einen eine Probenüberlastung (die Erfassung einer Probe, die das festgelegte Analysemaximum bei Weitem übersteigt) und eine Verschleppung (Verunreinigung durch eine vorherige Probe).

Eine Überlastung tritt häufig bei der Bearbeitung von unbekanntem Proben auf. Je nach verwendeter Messtechnologie kann eine solche Überlastung zu teuren Schäden führen. Beispielsweise kann bei einem Gerät, welches das Prinzip der Verbrennung nutzt und einen Platinkatalysator verwendet, der Katalysator schnell unbrauchbar werden und so einen kostspieligen Ersatz erforderlich machen.

Bei membranbasierten TOC-Messgeräten kann unter bestimmten Umständen die Membranoberfläche mit organischen Kohlenstoffverbindungen bedeckt werden. In diesem Fall ist das Gerät nicht mehr betriebsbereit, bis eine Wartung durchgeführt wurde.

Eine Verschleppung ergibt sich aus Rückständen zuvor gemessener Proben. Sie lässt sich häufig nachweisen, wenn nach einer Probe mit hoher Konzentration eine mit deutlich geringerer Konzentration vermessen wird. Mithilfe der folgenden Gleichung kann man die Verschleppung als prozentualen Anteil der Differenz aus beiden Probenkonzentrationen berechnen:

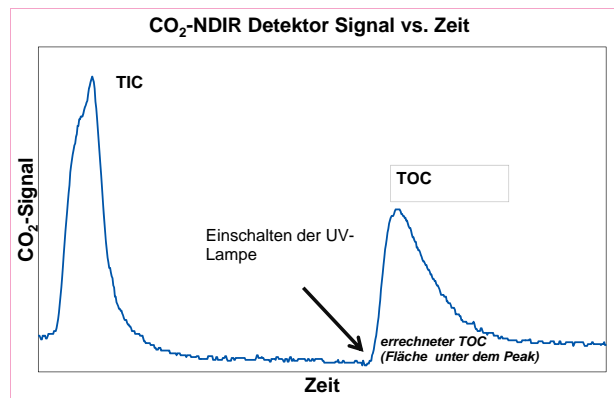
$$\text{Verschleppung} = (b_1 - b_2) / (a_2 - b_2) * 100\%$$

Das neueste TOC-Messgerät von Hach Lange, das QbD1200, zeichnet sich hier durch eine besonders geringe Verschleppung, auch bei stark schwankenden Probenkonzentrationen aus.

Methoden zur TOC-Berechnung

Bei der summarischen Bestimmung von Kohlenstoffverbindungen haben sich weltweit eine Reihe von Abkürzungen etabliert, deren Bedeutung durch die Konventionen der Standardverfahren definiert ist:

- TC: Total Carbon (Gesamtmenge Kohlenstoff),
- TOC: Total Organic Carbon (Gesamtmenge organischer Kohlenstoff),
- TIC: Total Inorganic Carbon (Gesamtmenge anorganischer Kohlenstoff),
- POC: Purgeable Organic Carbon (ausblasbarer organischer Kohlenstoff, auch VOC oder Volatile Organic Carbon



Messung des CO₂-Signals

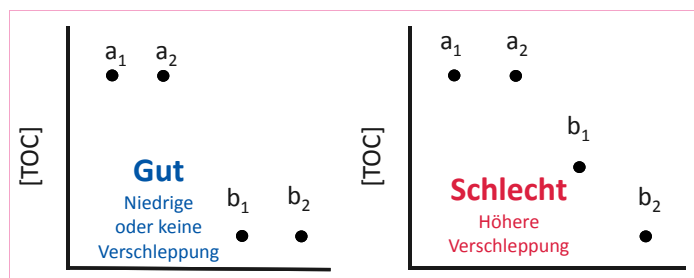


Bild und Grafiken: Hach Lange

Messungs-Beurteilung: Verschleppung

(flüchtiger organischer Kohlenstoff) und

■ NPOC: Non-purgeable Organic Carbon (nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff).

Anorganischer Kohlenstoff ist nur an Sauerstoff gebunden; organischer Kohlenstoff kann mit einer Vielzahl von anderen Elementen eine Verbindung eingehen. Andere Kohlenstoffverbindungen enthalten ausblasbare und nicht ausblasbare Kohlenstoffe. Flüchtige organische Verbindungen haben einen niedrigen Siedepunkt und lassen sich aus einer Lösung abtrennen, indem man Gas durch die Probe leitet.

Der TOC-Wert lässt sich durch Abzug des TIC- vom TC-Wert ermitteln. Dies findet sich in der Gleichung:

$$\text{TC} - \text{TIC} = \text{TOC}$$

Diese Methode ist besonders bei großen Unterschieden zwischen dem TC- und TIC-Wert geeignet. Ist der TIC-Wert jedoch hoch, kann diese Differenzmethode zu sehr ungenauen Ergebnissen führen. Da die auftretenden Fehler im Extremfall einen gegenläufigen Effekt haben können und sich so aufsummieren.

Bei vielen Anwendungsfällen kann man den POC-Anteil am gesamten TOC-Wert als vernachlässigbar betrachten. Hierbei handelt es sich zum Beispiel um Applikationen im Trinkwasser und Reinstwasserapplikationen wie zum Beispiel Arzneimittelherstellung, Stromerzeugung und in der Halbleiter-Industrie. Hier kann dann die folgende Näherung verwendet werden:

$$\text{NPOC} \approx \text{TOC}$$

Wird die NPOC-Methoden angewandt, so wird in der Regel die NDIR-Messtechnologie verwendet, bei der das CO₂-Signal aufgezeichnet wird. Wie in der oberen Grafik dargestellt, werden zwei Spitzen detektiert. Der erste Peak wird vom anorganischen Kohlenstoff ausgelöst (gelöstes CO₂, das bereits in der Probe vorhanden ist). Der zweite Peak entsteht durch den organischen Kohlenstoff, der zu CO₂ oxidiert.

Diese bei bestimmten Applikationen angebrachte Vereinfachung führt zu einem Geräteaufbau, der große Vorteile bei Wartung und Unterhalt bietet.

Mira Kovacheva, Hach Lange, Düsseldorf, mira.kovacheva@hach-lange.de