



Herausforderung

Vermeidung von Fehler-
einflüssen durch DOC-
Filterblindwerte sowie hohe
Schwebstoffgehalte und
Bestimmung von DOC und
 DN_b in carbonatreichen
Oberflächengewässern

Lösung

Automatischer Filterblindwert-
Abzug und das NPOC plus
Verfahren in der Software der
multi N/C-Serie garantieren
präzise Ergebnisse für
TOC/DOC und TN_b/DN_b in
Oberflächengewässern

Bestimmung des TOC/ TN_b und des DOC/ DN_b in Oberflächenwässern nach DIN EN ISO 20236

Einleitung

Zum Oberflächenwasser zählen Binnengewässer wie Seen, Flüsse, Bäche, Teiche und Talsperren, sowie Küstengewässer und Meerwasser, wobei letztere hier nicht betrachtet werden. Diese Gewässer werden zu unterschiedlichen Zwecken genutzt, einerseits als Brauchwässer in verschiedenen Industrien (z.B. als Kühlwässer in industriellen Prozessen oder als Kesselspeisewässer in Kraftwerken) oder als Rohwässer für die Trinkwasseraufbereitung. Oberflächenwasser ist oft reich an Schwebstoffen und enthält auch gelöste Substanzen. Da sowohl die Schwebstoff- als auch die Lösungsfracht Schadstoffe enthalten kann, ist Oberflächenwasser prinzipiell erst nach Aufbereitung als Trink- oder als Betriebswasser für industrielle Zwecke nutzbar. Oberflächenwasser ist eine wichtige Ressource, die vor Verknappung und Verunreinigung geschützt werden muss. Es sind zahlreiche Gesetze und Verordnungen in Kraft, die diesem Schutz dienen. Nach der Wasserrahmenrichtlinie

der Europäischen Union^[1] müssen beispielsweise für jedes nationale oder internationale Flusseinzugsgebiet Bewirtschaftungspläne zur Verbesserung und Überwachung der Oberflächengewässerqualität erstellt und entsprechende Statusberichte veröffentlicht werden^[2]. In Deutschland schreibt auch die Oberflächengewässerverordnung^[3] vor, welche Parameter bzw. Schadstoffe in Gewässern durch staatliche Stellen überwacht werden müssen. Eine Überwachung ist auch nötig, bevor Oberflächenwasser einer weiteren Nutzung zugeführt wird, z.B. durch Trinkwasserversorger. Für die Bestimmung einzelner Schadstoffe wiederum werden Standardmethoden herangezogen, die eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherstellen.

Oft kommen bei der Bewertung der Qualität von Oberflächengewässern auch summarische Kenngrößen zur Anwendung, wie beispielsweise der TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) und der TN_b (gesamter gebundener

Stickstoff). Die internationale Norm DIN EN ISO 20236^[4] beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung dieser beiden Kenngrößen. Zusätzlich beschreibt sie die Bestimmung der Parameter DOC (gelöster Organischer Kohlenstoff) und DN_b (gelöster gebundener Stickstoff). Ebenfalls anwendbar sind die Einzelnormen zur TOC- (DIN EN 1484^[5]) und TN_b-Bestimmung (DIN EN 12260^[6]).

Da Oberflächengewässer vor ihrer weiteren Verwertung häufig zunächst von Schwebstoffen befreit werden, sind die gelösten Schadstoffanteile oft von größerer Bedeutung. Sollen DOC und DN_b bestimmt werden, müssen die Proben vor der Analyse filtriert werden. Hierbei sollen Membranfilter der Porengröße 0,45 µm verwendet werden. Bei hoher Schwebstofflast kann es zu einer schnellen Verstopfung der Membranfilter kommen. Außerdem weisen die Filtermembranen oft einen TOC-Blindwert auf, welcher insbesondere das DOC-Analysergebnis verfälscht. In beiderlei Hinsicht erwiesen sich Polyethersulfonmembranen in der beschriebenen Anwendung als vorteilhaft. Darüber

Material und Methoden

Die Bestimmung des TOC/DOC wurde mit der NPOC plus-Methode am multi N/C 3300 durchgeführt. Diese Methode ist speziell für die Bestimmung niedriger TOC-Gehalte in Proben mit hohen TIC-Gehalten oder einem hohen Anteil an gelöstem CO₂ geeignet. Allgemein wird für die Analyse solcher Proben die NPOC-Analyse empfohlen. Bei hohen und vor allem unbekanntem TIC-Gehalten sind jedoch mitunter sehr lange Zeiten (t > 10 min) zur vollständigen Entfernung/Austreibung des CO₂ erforderlich.

Die Methode NPOC plus ist, vom Ablauf gesehen, eine Kombination aus NPOC- und Differenzmethode. Die Probe wird wie bei einer NPOC-Analyse mit 2 M HCl angesäuert (pH 2). Unmittelbar vor der Analyse der Probe wird der größte Teil des gebildeten CO₂ automatisch ausgeblasen, hierzu ist eine Ausblaszeit von 60 bis 120 s ausreichend. Anschließend wird aus der so vorbereiteten Probe der organische Kohlenstoff (TOC) nach der Differenzmethode ermittelt. Der mit dieser Methode ermittelte TIC-Wert ist nur eine Rechengröße und hat keine analytische Relevanz. Parallel zur TOC/DOC-Bestimmung nach dem beschriebenen Verfahren ist die TN_b/DN_b-Bestimmung möglich.

Probenvorbereitung und Messung

Die Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Zunächst wurden sämtliche Proben unfiltriert am multi N/C 3300 in Kombination mit dem automatischen Probengeber AS vario ER auf ihren TOC- und TN_b-Gehalt untersucht. Dazu wurden die Proben mit Hilfe eines Dispergiergerätes zunächst für 2 min bei ca. 15.000 RPM homogenisiert, nochmals aufgeschüttelt und sofort in 40 ml-Probengefäße überführt. Ein Magnetrührstäbchen wurde jedem Probegläschen hinzugefügt und anschließend wurden diese auf dem Probengebertablett mit 72 Positionen

hinaus unterstützt die multiWin-Software der multi N/C-Serie die Nutzer. Filterblindwerten von DOC/DN_b-Messergebnissen werden automatisch abgezogen. Oberflächengewässer enthalten neben organischen Verunreinigungen oft auch einen hohen Carbonat-/Hydrogencarbonatanteil (per Definition = TIC). Dieser muss vor der Bestimmung des TOC/DOC entweder durch langes Ausblasen entfernt werden (direkte Bestimmung als NPOC) oder er stört die Bestimmung des TOC/DOC nach Differenzmethode (TOC=TC-TIC). Das ist der Fall, wenn TIC ≥ TOC.

Oft steht der Anwender vor der Frage, welches Bestimmungsverfahren in solchen Fällen zum Einsatz kommen soll. Hier bietet sich die sogenannte NPOC plus-Methode an, die in einfacher Weise die Vorzüge beider Verfahren kombiniert und somit einerseits präzise und richtige Ergebnisse garantiert und andererseits lange Ausblaszeiten auf ein Minimum reduziert.

Proben und Reagenzien

- 6 Proben aus unterschiedlichen Oberflächengewässern (3 x Flusswasser, 2 x Bachwasser, 1 x Teichwasser), die alle in Ufernähe entnommen wurden
- 3 unterschiedliche Membranfiltertypen (Spritzenvorsatzfilter), alle mit 0,45 µm Porengröße in unterschiedlicher Materialausführung und Größe
- 2 M HCl zum Ansäuern der Proben
- Cellulose-Test-Suspension, 10 mg/l C (Partikelgröße zwischen 20 µm und 100 µm) nach DIN EN ISO 20236
- 2 Nikotinsäurelösungen zur Systemüberprüfung nach DIN EN ISO 20236, Lösung 1: 1,0 mg/l N + 5,15 mg/l C und Lösung 2: 5,0 mg/l N + 25,7 mg/l C

positioniert. Pro Probe wurden jeweils zwei Gläschen abgefüllt und der Bestimmung von TOC und TN_b zugeführt. Für die Bestimmung des TOC/TN_b wurde dem Verbrennungsrohr ein repräsentatives Probenaliquot von 500 µl zugeführt. Um eine schnelle und vollständige Oxidation aller Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ zu gewährleisten, fand die Umsetzung bei 800 °C in Gegenwart eines Platinkatalysators statt. Als Trägergas wurde reiner Sauerstoff verwendet (Kohlenwasserstoff- und CO₂-freie synthetische Luft ist ebenso möglich). Das Messgas wurde nach entsprechender Trocknung und Aufreinigung zum

Detektor überführt. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der nicht dispersiven Infrarotspektrometrie im Focus Radiation NDIR Detektor. Die Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffgehaltes TN_b wurde simultan zur TOC-Messung durchgeführt. Zur Quantifizierung des in der Verbrennung gebildeten NO kam ein Chemolumineszenzdetektor (CLD) zum Einsatz, alternativ kann hierfür gemäß DIN EN ISO 20236, Annex C, auch ein elektrochemischer Detektor (Chemodetektor) eingesetzt werden.

In einer zweiten Probenserie zur Bestimmung des DOC und DN_b wurden sämtliche Proben nach ihrer Homogenisierung einer Membranfiltration unterzogen. Hierfür wurden sogenannte Spritzenvorsatzfilter verwendet. In Vorversuchen wurden hierzu drei verschiedene Filtertypen hinsichtlich ihres Blindwertbeitrages zum DOC/DN_b und hinsichtlich ihres Filtrationsverhaltens bei hoher Schwebstofflast untersucht. Als sehr gut geeignet erwies sich eine hydrophile Membran aus Polyethersulfon, die bei einem Filterdurchmesser von 30 mm das beste Filtrationsverhalten zeigte. Müheelos konnten ca. 80 ml hoch schwebstoffbelasteter Probe durch den Filter gedrückt werden. Dieselbe Membran wies auch sehr niedrige DOC/DN_b-Blindwerte auf; nach Spülung mit ca. 10 ml Reinstwasser konnte kein Blindwert mehr für diesen Filter nachgewiesen werden.

Bei Verwendung von Filtermaterialien mit höheren TOC-Blindwerten empfiehlt sich die Nutzung des automatischen Eluatblindwert-Abzuges über eine spezielle Funktion der multiWin-Software. Hierfür bestimmt man von einer kleinen Serie von mit Reinstwasser vorgespülten Membranfiltern den Restblindwert durch Messung eines filtrierten Reinstwassers (selbes Volumen wie bei der standardmäßigen DOC/DN_b Probenvorbereitung). Der dort



Abb. 1a-b: Anwendung des automatischen Eluatblindwertabzugs in der multiWin-Software.

ermittelte Blindwert kann in der Software als Eluatblindwert hinterlegt werden und in einer speziellen DOC/DN_b-Methode automatisch in Abzug gebracht werden nach der folgenden Berechnungsformel:

$$DOC_{eff} = DOC_{meas} - BV_{filter}$$

Die Messung der filtrierten Proben wurde analog zur Messung der unfiltrierten Proben am multi N/C 3300 in Kombination mit dem Probengeber AS vario ER ausgeführt. Auch hier wurden pro Probe jeweils zwei Gläschen abgefüllt. Auf den Einsatz von Magnetrührstäbchen in den Probegläsern wurde hierbei verzichtet.

Kalibrierung

Der multi N/C Analysator wurde zwischen 1 und 100 mg/l mit einem Mischstandard aus Kaliumhydrogenphthalat und Natriumcarbonat/-hydrogencarbonat für den Parameter TC sowie mit einer Natriumcarbonat/-hydrogencarbonat-Lösung im Bereich 1 bis 10 mg/l für den Parameter TIC kalibriert. Für die TN_b-Kalibrierung wurde ein Mischstandard aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat im Bereich von 1 bis 10 mg/l eingesetzt. Sämtliche Kalibrierlösungen wurden gemäß DIN EN ISO 20236 hergestellt.

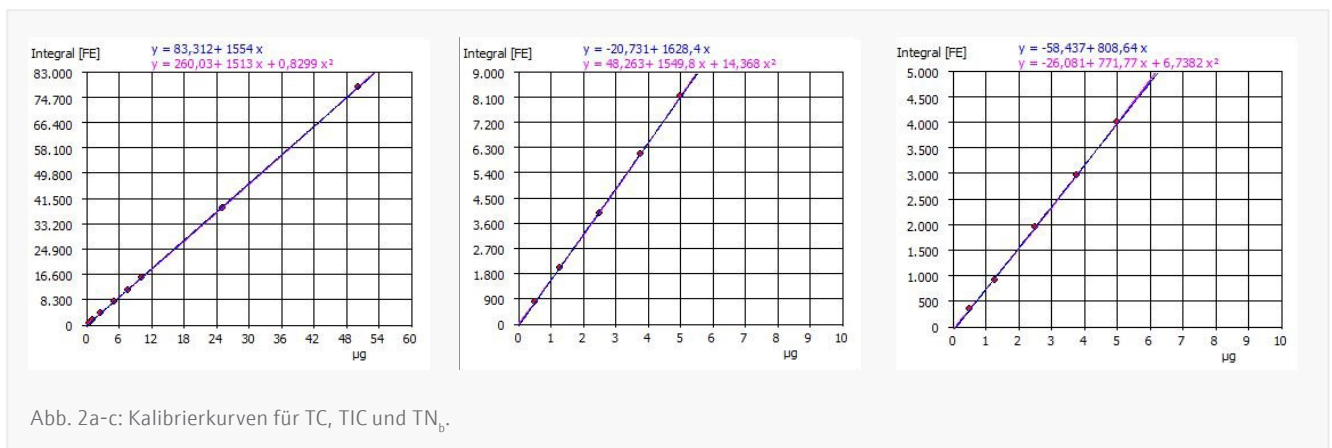


Abb. 2a-c: Kalibrierkurven für TC, TIC und TN_b.

Tabelle 1: Methodenparameter

Parameter	multi N/C 3300
Verfahren	NPOC plus
Aufschlussmethode	Katalytische Hochtemperaturverbrennung (Pt) bei 800 °C
Anzahl der Wiederholmessungen	min. 3, max. 3
Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen	AS vario ER, Tablett 72 Positionen, 40 ml Probengefäße
Spülzyklen mit Probe	3
Rückspülzyklen mit Reinstwasser	1
Proben-Injektionsvolumen	500 µl
Rührgeschwindigkeit	7
NPOC-Ausblaszeit	60 s

Ergebnisse und Diskussion

Die Analysenergebnisse aller Proben, der Systemüberprüfungslösung (Nikotinsäure) sowie der Cellulose-Test-Suspension sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Messungen wurden jeweils als Dreifachinjektion aus einem Probengefäß durchgeführt. Sowohl für die TOC/TN_b-Bestimmung (unfiltrierte Proben) als auch für die DOC/DN_b-Bestimmung (filtrierte Proben) wurden jeweils zwei Probengefäße für jede Probenart abgefüllt und analysiert.

Tabelle 2: Messwerte diverser Oberflächengewässer, Doppelbestimmung, jeweils dreifach injiziert

Proben-bezeichnung	Nr. Proben-gefäß	TOC [mg/l]	VK [%]	DOC nach Filtration PES, 30 mm [mg/l]	VK [%]	TN _b [mg/l]	VK [%]	DN _b nach Filtration PES, 30 mm [mg/l]	VK [%]
Flusswasser 1 (Saale)	1	4,79	0,9	4,02	0,7	3,25	0,0	3,19	0,0
	2	4,73		4,06		3,25		3,19	
Flusswasser 2 (Elster)	1	5,34	0,4	4,50	1,2	3,28	0,4	3,22	0,0
	2	5,37		4,58		3,30		3,22	
Flusswasser 3 (Werra)	1	2,62	4,9	2,24	3,6	2,06	1,7	1,97	1,1
	2	2,81		2,13		2,11		2,00	
Bachwasser 1 (Roda)	1	5,04	2,3	2,97	0,7	6,00	0,4	5,72	1,0
	2	4,88		2,94		6,03		5,80	
Bachwasser 2 (Leutra)	1	4,47	3,1	1,70	0,4	6,07	0,2	5,78	0,2
	2	4,67		1,71		6,09		5,80	
Teichwasser	1	6,28	0,8	5,35	0,0	5,25	0,1	4,99	0,4
	2	6,35		5,35		5,24		5,02	

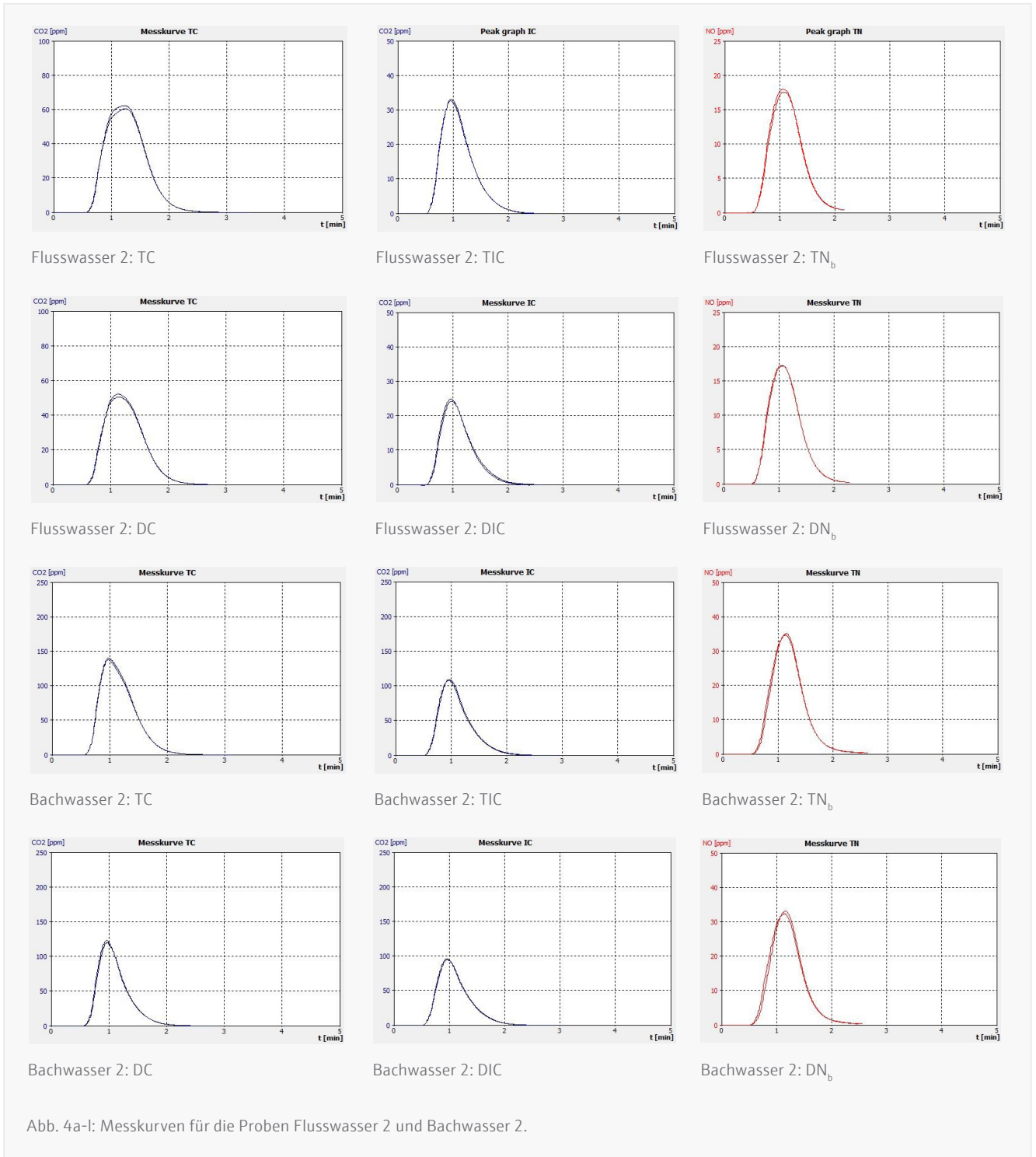
Tabelle 2 (fortgesetzt): Messwerte diverser Oberflächengewässer, Doppelbestimmung, jeweils dreifach injiziert

Proben- bezeichnung	Nr. Proben- gefäß	TOC [mg/l]	VK [%]	DOC nach Filtration PES, 30 mm [mg/l]	VK [%]	TN _b [mg/l]	VK [%]	DN _b nach Filtration PES, 30 mm [mg/l]	VK [%]	
Nikotinsäure- Testlösungen:										
Lösung 1: 5,15 mg/l C	Zu Beginn	5,10	1,2	-	-	4,98	1,4	-	-	
	und Ende									
	der Mess- serie	5,19		-		4,88		-		
Lösung 2: 5,0 mg/l N	Zu Beginn	5,20	1,0	-	-	5,15	0,6	-	-	
	und Ende									
	der Mess- serie	5,13		-		5,11		-		
Cellulose- Suspension 10 mg/l TOC	1	9,88	0,5	-	-	< BG	-	-	-	
	2	9,91		-		< BG		-		
	3	9,81		-		< BG		-		

Die Ergebnisse der Doppelbestimmungen von TOC und TN_b in den unfiltrierten Proben weisen nur sehr geringe Abweichungen zueinander auf. Der maximale Variationskoeffizient (VK) der TOC-Bestimmung beträgt hierbei 4,9 % (Flusswasser 3). Für die Mehrheit der untersuchten Proben wird ein VK von < 3% erzielt. Für den TN_b konnten für sämtliche Proben sehr geringe Abweichungen der Doppelbestimmungen beobachtet werden, der höchste VK liegt bei nur 1,7%. Diese sehr homogenen Ergebnisse für partikelreiche und gleichzeitig carbonatreiche Wässer belegen zum einen das sehr gute Partikelmanagement im Analysator selbst. Zum anderen verdeutlicht die gute Übereinstimmung der Ergebnisse, dass die gewählte Bestimmungsmethode, das NPOC plus-Verfahren, für diese Probenart bestens geeignet ist. Für die Bestimmung des DOC und DN_b in den membranfiltrierten Proben ist die Übereinstimmung der Parallelproben noch höher, was die Leistungsfähigkeit des TOC-Analysators unterstreicht. Diese Ergebnisse belegen auch deutlich, dass das gewählte Filtermaterial sehr gut für diese Anwendung geeignet ist. Für die Doppelbestimmung wurde derselbe Filter verwendet, der vor dem Befüllen des ersten Probevials mit ca. 10 ml Probe vorgespült

wurde. Mit diesem Vorspülvolumen konnte der Filter effektiv blindwertfrei gespült werden. Ein eventuell noch vorhandener Blindwert hätte sich während der ersten Bestimmung (1. Probevial) mit höheren Ergebnissen im Vergleich zur zweiten Bestimmung (2. Vial) bemerkbar gemacht.

Die nach DIN EN ISO 20236 geforderte Systemüberprüfung mit Hilfe von Nikotinsäurestandard-Lösungen wurde zu Beginn und am Ende der Probenserie durchgeführt. Die erzielten Wiederfindungsraten liegen im geforderten Bereich von ± 5% bzw. ± 1 mg/l Abweichung zum theoretischen Wert und auch der Variationskoeffizient erfüllt deutlich die Erwartungen von < 5%. Weiterhin wurde eine gemäß DIN EN ISO 20236 hergestellte Cellulose-Test-Suspension analysiert, die TOC-Messung für selbige erfolgte zu Beginn, in der Mitte und am Ende der Probenserie. Auch hier übertreffen die Ergebnisse den Erwartungswert für die Wiederfindung (± 10% vom theoretischen Wert und ≤ 10% VK) deutlich. Die Partikelgängigkeit des Analysators für TOC und TN_b gilt mit der Bestimmung des TOC in der Test-Suspension unter Einhaltung der Grenzen für Wiederfindung und VK als nachgewiesen.



Die Beispiel-Messkurven veranschaulichen die hervorragende Reproduzierbarkeit der Messwerte innerhalb einer Mehrfachinjektion aus einem Probengefäß.

Zusammenfassung

Der multi N/C 3300 ist ein universell einsetzbarer TOC/ TN_b-Analysator, der für die Bestimmung unterschiedlicher Probenmatrices bestens geeignet ist. Mühelos können sowohl sehr geringe als auch sehr hohe TOC-Konzentrationen bestimmt werden, auch ohne interne oder externe Probenverdünnung. Der multi N/C 3300 zeichnet sich insbesondere durch sein effektives Partikelmanagement und die Flexibilität in der Wahl des am besten geeigneten TOC-Bestimmungsverfahrens aus. Partikelreiche Proben können nach vorheriger Homogenisierung einfach analysiert werden, Verstopfungen im Analysator werden durch große Schlauchinnendurchmesser und effektive Spülvorgänge sicher verhindert. Carbonatreiche Wässer können mit Hilfe der NPOC plus-Methode zeitsparend und mit sehr guter Reproduzierbarkeit auf TOC untersucht werden. Für weniger carbonatreiche Wässer steht selbstverständlich die klassische NPOC-Methode zur Verfügung. Durch eine optionale TIC-Kontrollmessung ermöglicht sie, vor allem im parallelen Ausblas- und Mess-Modus, einen noch höheren Probendurchsatz bei gleichzeitiger guter Ergebnis-Absicherung der NPOC-Werte. Durch die zur Verfügung stehende Eluatblindwert-Bereinigung von DOC/ DN_b-Ergebnissen unterstützt die multiWin-Software die



Abb. 3: multi N/C 3300 mit Autosampler

Nutzer, um relevante Filterblindwerte besser in den Griff zu bekommen.

Für die Bestimmung des TOC/TN_b als auch des DOC/DN_b gemäß DIN EN ISO 20236 in Oberflächenwässern ist der multi N/C 3300 hervorragend geeignet. Eine schnelle, zuverlässige und normenkonforme Routineanalytik ist mit diesem Gerät jederzeit gewährleistet.

Referenzen

- [1] RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- [2] Die Wasserrahmenrichtlinie – WRRL - Deutschlands Gewässer 2015, 09-2016
- [3] Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV)
- [4] DIN EN 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
- [5] DIN EN 1484 Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)
- [6] DIN EN 12260 Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Stickstoff - Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TN_b) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden

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.