



Herausforderung

Normenkonforme Bestimmung des TN_b in Wasserproben und Einhaltung der geforderten Wiederfindungsraten für den Systemtest mit Nikotinsäure

Lösung

Hochtemperatur-Analysatoren der multi N/C x300 Serie ermöglichen normenkonforme TN_b -Routineanalytik in jeder Umwelt-Wasser-Matrix.

Zielpublikum

Industrielle Wasser- und Abwasserlabore, kommunale und industrielle Kläranlagen, Trinkwasseraufbereiter, -versorger, Überwachungsbehörden und Auftragslabore für Umweltanalytik

TN_b -Bestimmung in Wasserproben der Umweltüberwachung gemäß DIN EN ISO 20236

Einleitung

Der Parameter gesamter gebundener Stickstoff (total bound nitrogen, TN_b) ist ein etablierter Parameter in der Wasseranalytik. Er wird zur Bewertung und Überwachung der Qualität unterschiedlichster Wässer herangezogen, wobei die Abwasser- und Oberflächenwasseranalytik einen Anwendungsschwerpunkt bilden. Die internationale Norm DIN EN ISO 20236¹⁾ beschreibt ein katalytisches Hochtemperaturverfahren zur simultanen Bestimmung des TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) und TN_b , sowie des DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) und DN_b (gelöster gebundener Stickstoff). Diese neue Norm löst hiermit im europäischen Raum die bisherige DIN EN 12260²⁾ zur TN_b -Bestimmung ab.

Grundlage des Verfahrens zur Ermittlung des TN_b nach DIN EN ISO 20236 bildet eine katalytisch unterstützte Hochtemperatur-Oxidation der Wasserprobe bei Temperaturen ≥ 720 °C in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. Der anschließende Nachweis des

dabei gebildeten NO erfolgt mit Hilfe eines Chemilumineszenzdetektors (CLD) oder eines alternativen Detektors, wie der im Anhang C der Norm beschriebene elektrochemische Detektor, kurz ChD (Chemodetektor). Vor der Bestimmung des TN_b in einer unbekanntem Wasserprobe muss das verwendete Analysengerät mit Stickstoff-Standards unterschiedlicher Konzentrationen kalibriert werden. Hierzu werden gemäß Norm Stickstoff-Mischstandardlösungen aus Kaliumnitrat- und Ammoniumsulfat verwendet. Dafür werden zunächst zwei Stammlösungen aus KNO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ hergestellt, die jeweils 1000 mg/l N enthalten. Daraus wird eine Mischstandard-Stammlösung durch Mischen gleicher Volumina (1:1) der beiden einzelnen N-Stammlösungen hergestellt. Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wird diese Mischstandard-Stammlösung entsprechend mit Reinstwasser verdünnt. Üblicherweise werden die TN_b -Analysatoren in einem Bereich zwischen 0 und 20 mg/l

N kalibriert, mitunter wird der Kalibrierbereich auch bis 50 mg/l erweitert. Des Weiteren schreibt die DIN EN ISO 20236 einen arbeitstäglichen Systemtest vor. Dieser wird mit Hilfe von mindestens zwei Nikotinsäure-Standards durchgeführt, wobei die N-Konzentrationen den Arbeitsbereich abdecken sollen. Die Nikotinsäurestandards für den Systemtest werden ebenfalls aus einer Stammlösung, die 1000 mg/l Stickstoff enthält, durch Verdünnung mit Reinstwasser hergestellt.

Der Systemtest gilt unter folgenden Voraussetzungen als bestanden:

- a) wenn der Messwert nicht mehr als $\pm 5\%$ und/oder ± 1 mg/l (je nachdem, welcher Wert höher ist) vom theoretischen Wert abweicht
- b) wenn der Wiederholvariationskoeffizient aus mindestens jeweils 2 Injektionen der Nikotinsäurestandards 5% oder ± 1 mg/l nicht überschreitet (je nachdem, welcher Wert höher ist)
- c) Die Einzelwerte dürfen nicht mehr als 1 mg/l voneinander abweichen bei Konzentrationen < 10 mg/l N

Die DIN EN ISO 20236 beschreibt außerdem Störungen, die sich auf die Bestimmung des TN_b negativ auswirken können.

Folgende Einflüsse werden benannt:

1. Hohe Gehalte an TOC/DOC in der Probe können zu verminderter Wiederfindung des Stickstoffs führen. Durch die Messung verschiedener Probenverdünnungen oder das Standardadditionsverfahren kann hier gegengesteuert werden.
2. Stickstoffverbindungen mit Doppel- oder Dreifachbindung werden nicht immer vollständig zu NO oxidiert.
3. Die beschriebene Kalibrierung mit der Stickstoff-Mischstandardlösung aus gleichen Teilen von Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat kann bei Nitrat-N-Bestimmungen zu Überfunden und bei Ammonium-N-Bestimmungen zu Unterbefunden führen.

In der vorliegenden Applikationsschrift soll aufgezeigt werden, wie ein TOC/TN_b-Analysator der multi N/C x300 Serie die Anforderungen der DIN EN ISO 20236 hinsichtlich der Stickstoffbestimmung nicht nur erfüllt, sondern darüber hinaus mit sehr guten Leistungsmerkmalen überzeugt. Hierzu wurden sowohl Standards als auch Proben unterschiedlicher Zusammensetzung analysiert.

Material und Methoden

Die TN_b-Bestimmungen wurden am TOC/TN_b-Analysator multi N/C 3300 durchgeführt. Auch wenn die Bestimmung des TN_b im Fokus stand, wurde eine kombinierte NPOC/TN_b-Methode gewählt, da diese Methode zur simultanen Bestimmung von organischem Kohlenstoff und gebundenem Stickstoff für die Mehrzahl der in Routinelaboratorien zu messenden Proben zur Anwendung kommt. Die für diese Art der TOC/TN_b-Bestimmung notwendige Ansäuerung kann entweder vorab manuell (oft schon während der Probenahme) oder mit Hilfe eines Autosamplers direkt vor der eigentlichen Messung automatisiert vorgenommen werden. Im Anschluss werden die angesäuerten Proben automatisch mit einem Teilstrom des verwendeten Trägergases ausgeblasen. Durch dieses Verfahren wird der TIC (gesamter anorganischer Kohlenstoff in Form von Karbonaten/Hydrogenkarbonaten) aus den Proben entfernt. Die Vollständigkeit der TIC-Entfernung kann automatisch überprüft werden, indem die TIC-Kontrollmessung in einer NPOC-Methode aktiviert wird. Die Probe wird nach der TIC-Entfernung direkt in das Verbrennungsrohr des Analysators injiziert, welches mit Katalysator gefüllt ist. Die in der Probe enthaltenen Stickstoffverbindungen und die organischen Kohlenstoffverbindungen werden bei hohen Temperaturen vollständig oxidiert. Das hierbei gebildete NO wird einem Chemilumineszenzdetektor bzw. einem Chemodetektor zugeführt, gebildetes Kohlendioxid wird in den FR-NDIR-Detektor (Focus Radiation Non-Dispersive Infrared Detektor) geleitet. Für die automatisierte TN_b-/NPOC-Bestimmung wurde der Probengeber AS vario in Kombination mit einem Tablett mit 72 Positionen für 40 ml Gläschen verwendet.

Proben und Reagenzien

- Stickstoff-Mischstandard-Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich 1 mg/l bis 50 mg/l, hergestellt aus KNO₃ und (NH₄)₂SO₄
- Nikotinsäurelösungen für den Systemtest, Konzentrationen 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l und 50 mg/l N
- Kontrollstandardlösungen aus Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat, Verhältnis NO₃-N zu NH₄-N = 1:1, Konzentrationen 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l und 50 mg/l N
- Kontrollstandardlösungen aus Kaliumnitrat, 10 mg/l und 50 mg/l N
- Kontrollstandardlösungen aus Ammoniumsulfat, 10 mg/l und 50 mg/l N
- 2 mol/l HCl zum Ansäuern der Proben und Standards
- 5 Wasserproben (1 Oberflächenwasser, 2 Prozesswässer, 2 kommunale Abwässer): Proben A bis E

Probenvorbereitung

Sämtliche Proben wurden mit 2 mol/l HCl angesäuert (0,5 ml auf 100 ml Probe) und bis zu ihrer Messung bei ca. 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Nach entsprechender Erwärmung auf Raumtemperatur wurden die Proben in 40 ml-Probengläschen abgefüllt und auf dem Tablett des Probengebers platziert.

Sämtliche Kalibrier- und Kontrollstandardlösungen sowie die Nikotinsäurelösungen für den Systemtest wurden aus ihren entsprechenden Stammlösungen am Messtag frisch hergestellt.

Kalibrierung

Die Kalibrierung wurde mit zwei unterschiedlichen Gerätekonfigurationen durchgeführt:

- multi N/C 3300 mit Chemilumineszenzdetektor (CLD)
- multi N/C 3300 mit Chemodetektor (ChD)

Für beide Konfigurationen wurde jeweils eine Mehrpunktkalibrierung im Konzentrationsbereich von 1 bis 50 mg/l N durchgeführt. Hierfür wurden Mischstandard-Kalibrierlösungen (Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat in Reinstwasser, gleiche Anteile an Nitrat-N und Ammonium-N) verwendet.

Die Auswertung der Kalibrierkurven erfolgte mittels linearer Regression. Beide Kalibrierkurven (für CLD und ChD) und die erzielten Korrelationskoeffizienten sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt.

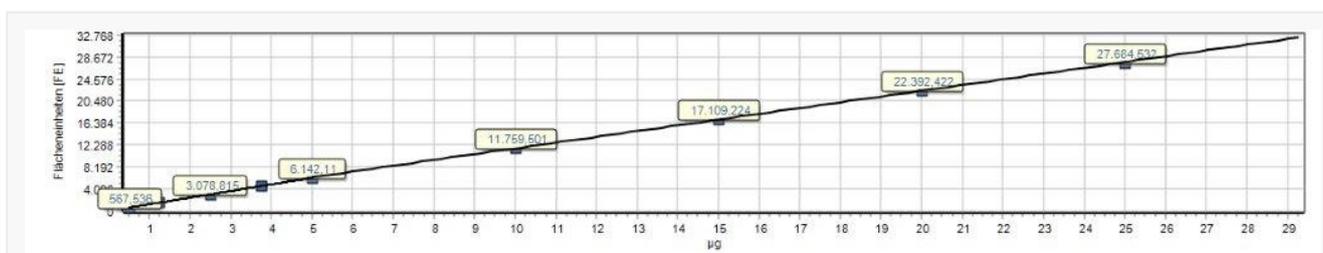


Abbildung 1: Kalibrierkurve 1 – 50 mg/l TN_b, R₂ = 0,99981, ermittelt mit Chemilumineszenzdetektor (CLD)

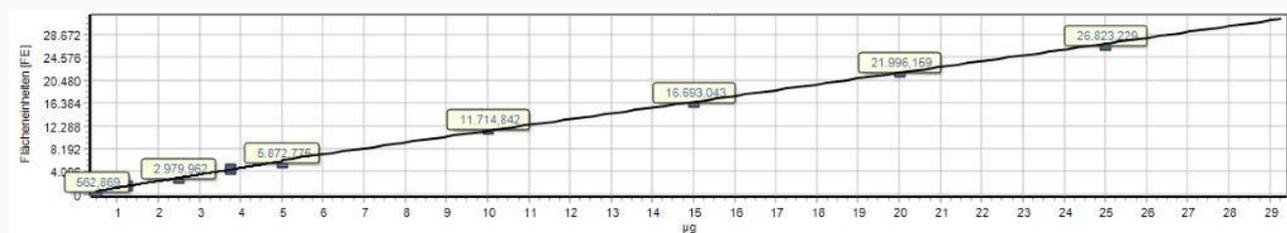


Abbildung 2: Kalibrierkurve 1 – 50 mg/l TN_b, R₂ = 0,99996, ermittelt mit Chemodetektor (ChD)

Geräte- und Methodenparameter

Tabelle 1: Geräte- und Methodeneinstellungen für die Standard- und Probemessungen

Parameter	Einstellung am multi N/C 3300
Verfahren	TN _b /NPOC mit TIC-Kontrolle
Aufschlussmethode	Hochtemperaturverbrennung mit Platin-Katalysator
Aufschlussstemperatur	800 °C
Trärgas	Synthetische Luft (CO ₂ - und Kohlenwasserstoff-frei)
Anzahl der Wiederholmessungen pro Gefäß	min. 3, max. 4
Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen	AS vario, Tablett mit 72 Positionen, 40 ml Probengefäße
Anzahl der Spülzyklen mit Probe vor der 1. Injektion	3
Anzahl der Rückspülzyklen mit Reinstwasser	0
Proben-Injektionsvolumen	500 µl
NPOC-Ausblaszeit	180 s

Ergebnisse und Diskussion

Eine definierte Messequenz wurde parallel mit zwei verschiedenen Gerätekonfigurationen abgearbeitet. Hierzu wurden Proben, verschiedene Kontrollstandards und Nikotinsäurestandards im Wechsel gemessen. In Summe wurden 68 Probegläschen sowohl mit Proben als auch Standards befüllt, 4 Abfüllungen je Probe, Systemtest und Kontrollstandard. Aus jedem Vial erfolgte mindestens eine Dreifachinjektion.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Messreihenfolge entspricht nicht der Darstellung in der Tabelle, sondern stellt eine Zusammenfassung der über das Probenrack verteilt gemessenen Kontrollstandards und Proben dar. Die NPOC-Werte der Proben wurden miterfasst und sind jeweils in Klammern bei den Probebezeichnungen dokumentiert.

Tabelle 2: Messergebnisse

Probenbezeichnung	Gerätekonfiguration 1: multi N/C 3300 mit CLD			Gerätekonfiguration 2: multi N/C 3300 mit ChD		
	Mittelwert TN _b ± SD [mg/L]	RSD [%]	Wiederfindung [%]	Mittelwert TN _b ± SD [mg/L]	RSD [%]	Wiederfindung [%]
Probe A NPOC: 5.30 mg/l	4,75 ± 0,17	3,6	-	4,83 ± 0,20	4,1	-
Probe B NPOC: 887 mg/l	23,6 ± 0,3	1,5	-	24,0 ± 0,3	1,3	-
Probe C NPOC: 156 mg/l	12,6 ± 0,3	2,4	-	12,7 ± 0,2	1,6	-
Probe D NPOC: 94.3 mg/l	36,8 ± 0,7	1,9	-	37,2 ± 0,6	1,6	-
Probe E NPOC: 47.8 mg/l	8,24 ± 0,12	1,5	-	8,19 ± 0,21	2,6	-
Systemtest Nikotinsäure 5 mg/l N	5,08 ± 0,16	3,2	102	4,90 ± 0,02	0,4	98
Systemtest Nikotinsäure 10 mg/l N	9,70 ± 0,16	1,6	97	10,1 ± 0,2	2,0	101
Systemtest Nikotinsäure 20 mg/l N	20,7 ± 0,2	1,1	104	20,5 ± 0,1	0,5	102
Systemtest Nikotinsäure 50 mg/l N	50,7 ± 0,5	1,0	101	49,2 ± 0,5	1,0	98
Kontrollstandard NO ₃ + NH ₄ (1:1), 5 mg/l N	5,01 ± 0,15	3,0	100	4,94 ± 0,06	1,3	99
Kontrollstandard NO ₃ + NH ₄ (1:1), 10 mg/l N	9,56 ± 0,04	0,4	96	10,1 ± 0,1	1,1	101
Kontrollstandard NO ₃ + NH ₄ (1:1), 20 mg/l N	20,2 ± 0,4	1,8	101	20,4 ± 0,2	0,9	102
Kontrollstandard NO ₃ + NH ₄ (1:1), 50 mg/l N	49,7 ± 1,2	2,5	99	49,9 ± 0,4	0,9	100
Kontrollstandard NO ₃ 10 mg/l N	9,66 ± 0,25	2,6	97	10,2 ± 0,4	3,9	102
Kontrollstandard NO ₃ 50 mg/l N	51,9 ± 1,1	2,1	104	51,9 ± 1,0	2,0	104
Kontrollstandard NH ₄ 10 mg/l N	10,1 ± 0,4	3,8	101	9,91 ± 0,08	0,8	99
Kontrollstandard NH ₄ 50 mg/l N	50,1 ± 1,3	2,6	100	50,0 ± 0,1	0,2	100

In den nachfolgenden Abbildungen 3 bis 6 sind typische Stickstoffmesskurven anhand ausgewählter Beispiele dargestellt.

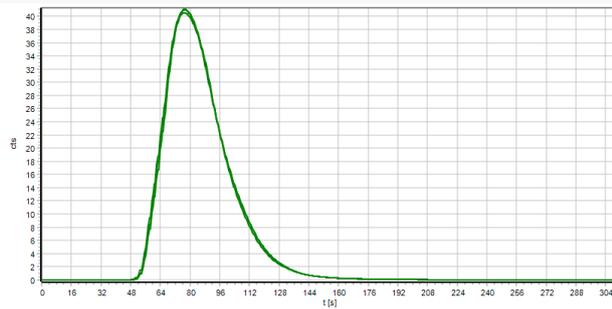


Abb. 3: TN_b-Messkurve Probe A (Oberflächenwasser) mit CLD

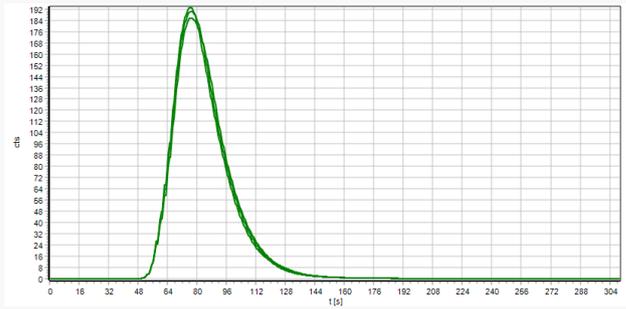


Abb. 4: TN_b-Messkurve Probe B (Prozesswasser) mit ChD

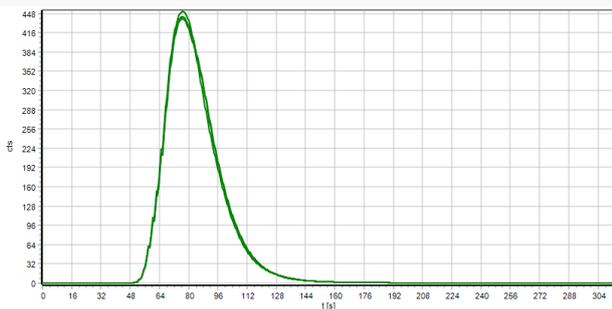


Abb. 5: TN_b-Messkurve Nikotinsäurestandard 50 mg/l N mit CLD

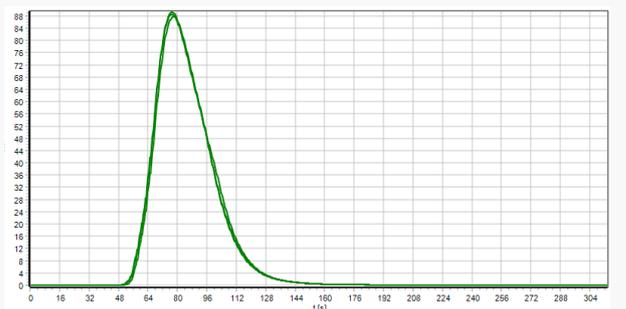


Abb. 6: TN_b-Messkurve KNO₃-Standard 10 mg/l N mit ChD

Betrachtet man insbesondere die Ergebnisse für die Nikotinsäurelösungen mit den Stickstoffkonzentrationen 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l und 50 mg/l, die im Rahmen des Systemtests gemessen wurden, wird deutlich, dass der Test über den gesamten Konzentrationsbereich ausnahmslos erfüllt wird. Die Messwerte erfüllen zum einen das Kriterium, dass die Abweichung zum theoretischen Wert nicht mehr als $\pm 5\%$ betragen darf. Das wird durch die Wiederfindungsraten bestätigt, die alle in einem Bereich zwischen 97 und 104 % liegen. Zum anderen belegt die hervorragende Reproduzierbarkeit der Stickstoffmesswerte der Systemtestlösungen die Stabilität des Analysensystems. Es wurden Standardabweichungen im Bereich von 0,02 mg/l bis 0,5 mg/l (diese entsprechen 0,4 % bis 3,2 % relative Standardabweichung) erzielt. Diese wurden aus mindestens 12 Probeinjektionen (Einzelmesswerten) eines Standards errechnet, wobei die Standards über die gesamte Messesequenz verteilt waren. Damit sind die Anforderungen der DIN EN ISO 20236 hinsichtlich des Wiedervariationskoeffizienten bei den Nikotinsäurelösungen mehr als erfüllt. Auch die Abweichung der Einzelwerte im Bereich < 10 mg/l N ist bei allen Systemtest-Proben kleiner als 1 mg/l.

Desweiteren konnten sehr gut reproduzierbare Probenergebnisse erzielt werden. Die Proben waren dabei ebenso wie die Systemtestlösungen in Blöcken über die gesamte Messreihe verteilt und sollten u.a. auch dazu dienen, das Verbrennungsrohr einer gewissen Matrixlast auszusetzen. Zur Kontrolle der Kalibrierstabilität wurden

in der Messreihe auch stetig Kontrollstandards aus Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat mit analysiert. Auch hier belegen die Wiederfindungsraten im Bereich von 96 % bis 102 % die Zuverlässigkeit und Stabilität des Analysators bzw. der Kalibrierung.

Weiterhin wurden der TN_b-Gehalt in Kontrolllösungen untersucht, die entweder nur Nitrat-Stickstoff oder nur Ammonium-Stickstoff enthielten. Hier weist die DIN EN ISO 20236 darauf hin, dass die Kalibrierung mit einem NO₃/NH₄-Mischstandard im Falle von Nitrat-N-Bestimmungen zu Überbefunden und bei Ammonium-N-Bestimmungen zu Unterbefunden führen kann. Die untersuchten Nitratstandardlösungen mit 10 und 50 mg/l N konnten mit einer sehr guten Wiederfindung im Bereich zwischen 97 % bis 104 % bestimmt werden. Gleiches gilt für die analysierten Ammoniumstandards mit 10 und 50 mg/l N. Hier betrug die Wiederfindungsraten 99 % bis 101 %. Das bedeutet, dass weder Über- noch Unterbefunde für die einzelnen Nitrat- und Ammoniumstandards zu verzeichnen waren, was wiederum die Leistungsfähigkeit der verwendeten Analyseysteme unterstreicht.

Abschließend kann festgestellt werden, dass aus den mit zwei unterschiedlichen Gerätekonfigurationen erzeugten Messdaten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Qualität der Messwerte in Bezug auf das verwendete Detektionssystem (CLD bzw. ChD) ableitbar sind. Beide Detektionstechniken erfüllen uneingeschränkt die Anforderungen nach DIN EN ISO 20236 für die Stickstoffbestimmung.

Zusammenfassung

Die Systeme der multi N/C x300 Serie zeichnen sich durch hervorragende Leistungsdaten bei der Bestimmung des gebundenen Stickstoffs gemäß DIN EN ISO 20236 aus. Hierfür können zwei gleichwertige Detektionsverfahren eingesetzt werden, entweder die Chemilumineszenz oder ein wartungsfreies elektrochemisches Verfahren, welches im Chemodetektor Anwendung findet. Neben dem verwendeten Grundgerät multi N/C 3300 mit sogenannter Schleifeninjektionstechnik kann auch ein Analysator mit Direktinjektionstechnik, der multi N/C 2300, für diese Anwendung genutzt werden. Auch der multi N/C 2300 kann wahlweise mit einem der beiden Detektoren (CLD oder ChD) gekoppelt werden und erzielt vergleichbare Leistungsmerkmale für die Stickstoffbestimmung. Zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs in Wässern unterschiedlicher Provenienz gemäß DIN EN ISO 20236 wurden ebenfalls zahlreiche Untersuchungen mit den Systemen der multi N/C x300 Serie vorgenommen und die Normenkonformität uneingeschränkt bestätigt. Dabei zeichnen sich die Analysatoren insbesondere durch eine langzeitstabile Kalibrierung, effektives Partikelhandling und einen geringen Verschleiß von Verbrauchsmaterialien aus.



Abb. 7: multi N/C 3300 mit AS vario links und multi N/C 2300 mit AS 60 rechts

Eine intuitive Bedienung der Geräte mittels einer modernen Software ist selbstverständlich.

Mit den TOC/TN_b-Analysatoren der multi N/C x300 Serie ist eine zuverlässige und wirtschaftliche Routineanalytik bei der Bestimmung beider Parameter in Wasserproben gemäß DIN EN ISO 20236 jederzeit gewährleistet.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi N/C 3300 CLD	450-500.502	TOC/TN _b -Analysator mit Fließinjektions-Technik und Chemilumineszenzdetektor für die N-Bestimmung
multi N/C 3300 ChD	450-500.501	TOC/TN _b -Analysator mit Fließinjektions-Technik und Chemodetektor für die N-Bestimmung
AS vario	450-900.140	Probengeber für multi N/C 3300
Probentablett 72 Positionen	450-900.141	Zubehör für AS vario
multi N/C 2300 CLD	450-500.102	TOC/TN _b -Analysator mit Direktinjektions-Technik und Chemilumineszenzdetektor für die N-Bestimmung
multi N/C 2300 ChD	450-500.101	TOC/TN _b -Analysator mit Direktinjektions-Technik und Chemodetektor für die N-Bestimmung
AS 60	450-126.682	Probengeber für multi N/C 2300

Möchten Sie **mehr über die Analyse von Wasser und Abwasser** auf TOC/TN_b und viele weitere Parameter erfahren? Dann **laden Sie unser E-Book herunter**, um einen umfassenden Überblick zu erhalten.



www.analytik-jena.de/abwasser



Referenzen

- [1] DIN EN ISO 20236: 2023-04 „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 (ISO 20236:2018)
- [2] DIN EN 12260:2003-12 „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.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: BW
de · 07/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG
Bild S. 1 ©: Adobe Stock/Space Priest