



Herausforderung

Reproduzierbare und zuverlässige Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Trinkwasser, das eine anorganisch geprägte Kohlenstoffmatrix aufweist

Lösung

Zuverlässige TOC-Bestimmung durch NPOC-Methode mit TIC-Kontrollmessung, die durch paralleles Ausblasen und Analysieren einen hohen Probendurchsatz realisiert

TOC Bestimmung in Rohwasser und Trinkwasser

Einleitung

Sauberes Trinkwasser ist das wichtigste Lebensmittel für den Menschen. Maßnahmen zur Sicherstellung seiner Unbedenklichkeit und Reinheit sind daher gesetzlich stark reglementiert. In der EU beispielsweise definiert die europäische Trinkwasserrichtlinie^[1] Reinheitsanforderungen, Reinigungs- und Desinfektionsmethoden sowie Probenahme- und Messintervalle. Diese Richtlinie gilt für Wasser für den menschlichen Gebrauch, das Mindestanforderungen an mikrobiologische, chemische und weitere Indikatorparameter, ausgedrückt in Grenzwerten, erfüllen muss. Neben Farbe, Geschmack und Leitfähigkeit werden auch die Oxidierbarkeit und der TOC genannt. Während für den TOC kein Grenzwert vergeben wird, ist die Oxidierbarkeit (bestimmt als Permanganat-Index) auf 5,0 mg/l O₂ begrenzt. Da die Oxidierbarkeit proportional zum gesamten organischen Kohlenstoffgehalt ist, besagt Hinweis 4 eindeutig, dass die Oxidierbarkeit „nicht gemessen werden muss [...], wenn der Parameter TOC analysiert wird.“ Weiterhin wird für den TOC eine Messunsicherheit von ≤ 30 % bei einem Gehalt von 3 mg/l vorgeschrieben (SD ≤ ± 0,9 mg/l), und es ist die Norm DIN EN 1484^[2] für

die Messung des gesamten organischen Kohlenstoffs und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) anzuwenden.

Das größte Problem der TOC-Bestimmung in Trinkwasser ist die Tatsache, dass der TOC typischerweise nur einen Bruchteil (weniger als 5 %) des Gesamtkohlenstoffgehalts (TC) der Probe ausmacht.

Darüber hinaus wird in der DIN EN 1484^[2] dringend empfohlen, die Differenzmethode (TOC = TC - TIC) nur dann anzuwenden, wenn der erwartete TIC-Wert (gesamter anorganischer Kohlenstoff) gleich oder kleiner als der erwartete TOC-Wert in der Probe ist.

Beispiel:

TC = 125 mg/l, TIC = 123 mg/l mit einer angenommenen RSD von 1%

SD (TC) = ± 1,25 mg/l, SD (TIC) = ± 1,23 mg/l, was zu einem Gesamtfehler von 2,48 mg/l führt

TOC (ber.) = 2 mg/l ± 2.48 mg/l (-0.48 – 4.48 mg/l)

Somit ist die direkte NPOC-Methode mit automatischer Ansäuerung der Probe und anschließendem automatischem Ausblasen des TIC die Methode der Wahl. Darüber hinaus bieten die Analysatoren der multi N/C x300 Serie eine Option zur TIC-Kontrollmessung, die ein Messergebnis des restlichen TIC nach beendetem Ausblasvorgang liefert. Dies kann leicht zur Methodenoptimierung hinsichtlich der Ausblaszeit und der verwendeten Säurestärke sowie als Mittel zur Qualitätssicherung der erhaltenen NPOC-Ergebnisse genutzt werden.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Es wurden Trinkwasserproben unterschiedlicher Herkunft und Gehalte an anorganischem Kohlenstoff sowie Referenzstandards analysiert.

Probenvorbereitung

Die Proben wurden bis zur Analyse in einem Kühlschrank bei 4° C gelagert. Zur Messung wurden die Proben in geeignete Autosampler-Gefäße überführt.

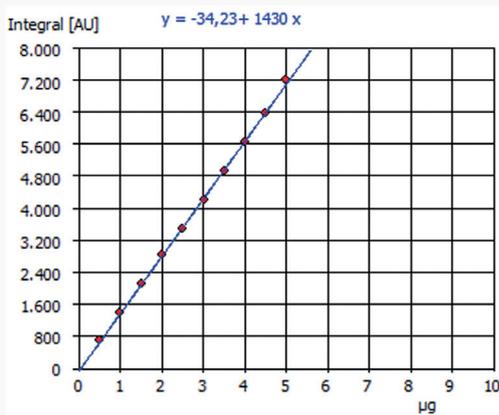
Kalibrierung

Die verwendeten TOC-Geräte wurden für NPOC mit einer 1 mg/l Standardlösung von Kaliumhydrogenphthalat kalibriert. Zur Bewertung der Ergebnisse der NPOC-Messung wurde eine Mehrpunktkalibrierung durch Variation des Injektionsvolumens von 2 bis 20 ml am multi N/C 4300 UV durchgeführt. Dies umfasst einen tatsächlichen

Arbeitsbereich von 0,4 - 4 mg/l bei Verwendung eines 5 ml Injektionsvolumens für die Probenmessung. Der identische Arbeitsbereich kann für den multi N/C 3300 unter Verwendung der EasyCal-Funktion mit einer 2 mg/l-Standardlösung und der Variation des Injektionsvolumens von 100 - 1000 µl abgedeckt werden, wobei die Probenmessung mit einem 500 µl Injektionsvolumen durchgeführt wird.

Instrumente

Die Analysen wurden mit dem multi N/C 4300 UV und dem multi N/C 3300 durchgeführt. Beide Modelle sind mit dem Focus Radiation NDIR-Detektor zur empfindlichen CO₂-Detektion ausgestattet. Zur automatisierten Probenaufgabe wurde ein AS vario mit einem Tablett für 72 Proben eingesetzt.



Residual SD:	45,761AU	Linearity:	OK
Method SD:	0,032001µg	Variance homogeneity:	OK
Method VC:	1,1637%	Detection limit:	0,059µg
Qual. of rep.:	0,9996	Identification limit:	0,117µg
Correl. coeff.:	0,9998	Quantification limit:	0,213µg

Abbildung 1: Beispiel für eine NPOC-Kalibrierung und Methodenmerkmale für eine EasyCal-Funktion, die mit dem multi N/C 3300 durchgeführt wurde

Methodenparameter

Für die NPOC-Bestimmung wurden die Proben durch automatische Ansäuerung auf $\text{pH} < 2$ eingestellt und anschließend zur Entfernung des TIC mit Trägergas ausgeblasen. Nach dem Ausblassschritt wurde ein erstes Probenaliquot in den TIC-Reaktor zur Bestimmung des Rest-TIC über eine TIC-Kontrollmessung injiziert. Ein zweites Aliquot wurde dann in den Hauptreaktor injiziert, wo die organischen Verbindungen entweder durch katalytische Hochtemperaturverbrennung bei 800°C in einer

Sauerstoffatmosphäre oder durch nasschemischen UV/Persulfat-Auflösung vollständig zu Kohlendioxid oxidiert wurden. Nach der Reinigung der Reaktionsgase wurde das gebildete CO_2 mit dem Trägergas zum Detektor transportiert. Die Quantifizierung des TOC erfolgte durch nichtdispersive Infrarotspektrometrie im Focus Radiation NDIR-Detektor. Zur Bestimmung des NPOC-Gehalts wurden die folgenden Methodeneinstellungen verwendet:

Tabelle 1: Methodeneinstellungen

Parameter	multi N/C 4300 UV	multi N/C 3300
Messparameter	NPOC + TIC-Kontrolle	NPOC + TIC-Kontrolle
Zur Probenansäuerung verwendete Säure	2 M H_2SO_4	4 M HCl
Auflösungsmethode	UV Oxidation bei 185 nm und 254 nm + Peroxodisulphate	Hochtemperatur digestion at 800°C mit Platinkatalysator
Anzahl an Wiederholungen	min. 3, max. 4	min. 3, max. 4
Probenspülung vor Injektion	3	3
Ausblaszeit	600 Sekunden	600 Sekunden
Injektionsvolumen	5000 μl	500 μl
Messzeit pro Injektion	3–5 Minuten	3–5 Minuten

Ergebnisse und Diskussion

Die folgende Tabelle zeigt die Mittelwerte der NPOC-Messungen, die aus mindestens 3 Wiederholinjektionen berechnet wurden, sowie die relative Standardabweichung. Kontrollstandards wurden als Probenotyp "QC-Standard" gemessen und der zuvor ermittelte Ansatzwasser-TOC-Blindwert, der mit 154 AU/ml bestimmt wurde, wurde durch die Software automatisch von den QC-Messungen subtrahiert.

Tabelle 2: Ergebnisse

Sample ID	NPOC Average [mg/l]	RSD [%]	TIC Kontrollevel [$\mu\text{g/l}$]
Leitungswasser - Malmö	2,46	0,32	0,12
Leitungswasser - Oslo	3,23	0,81	0,19
Leitungswasser - Helsinki	2,14	0,60	0,09
Leitungswasser - Jena	0,85	0,95	0,07
QC-Std – 1,0 mg/l	0,98	0,31	0,04

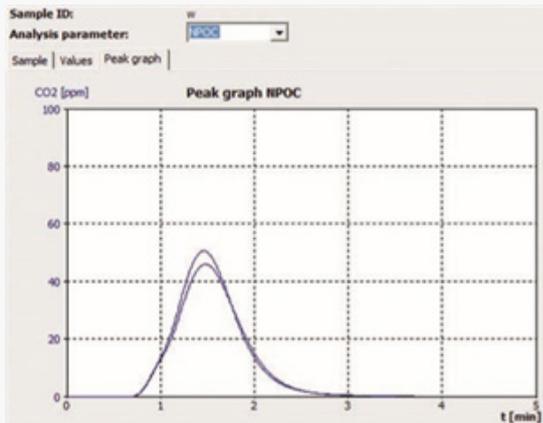


Abbildung 2: NPOC Messkurve "Leitungswasser - Helsinki"

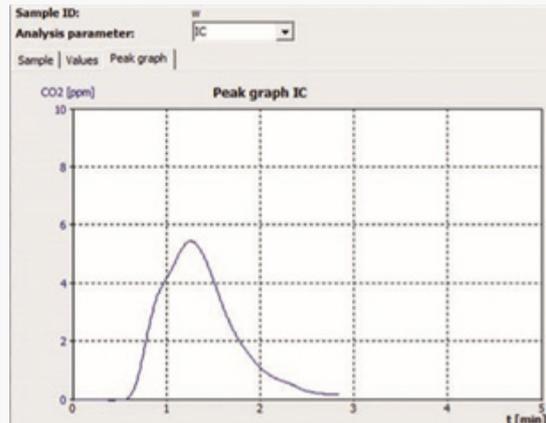


Abbildung 3: TIC Messkurve "Leitungswasser - Helsinki"

Zusammenfassung

Die vorgestellten Messdaten zeigen, dass Leitungswasser unterschiedlicher Herkunft mit einer optimierten NPOC-Methode präzise und zuverlässig gemessen werden kann. Zu diesem Zweck wurde die TIC-Kontrollfunktion in der multiWin Software angewendet und die Ausblaszeiten wie auch die Säurestärke für die automatische Ansäuerung entsprechend angepasst. Die Ergebnisse zeigen sehr niedrige RSD-Werte und dass der TIC-Kontrollwert für jede Probe auf einem akzeptabel niedrigen Niveau lag (weit unter 10 % des NPOC-Werts). Durch die Anwendung der parallelen Ausblas- und Analysefunktion der multi N/C Analysatoren in Kombination mit dem Hochdurchsatz-Autosampler AS vario addieren sich die langen Ausblaszeiten nicht zu langen Sequenzlaufzeiten. Das vollständige Ausblasen des TIC wird bereits während der Dreifachmessung der vorherigen Probe beendet und die nachfolgende Probe wird nahtlos analysiert.

Der Kalibrieraufwand wird durch die Easy Cal Funktion auf ein Minimum reduziert. Mit dieser Funktion können Kalibrierungen mit nur einer Stammlösung auf einem stabilen Kalibrierniveau (über oder gleich einem ppm) unter Injektion verschiedener Volumina durchgeführt werden. Auf diese Weise kann der Trinkwasserbereich vom sub-ppm bis zu mehreren ppm TOC kalibriert werden.

Referenzen

[1] Richtlinie 98/83/EG des Rates (03.11.1998), zuletzt geändert durch die Richtlinie (EU) 2015/1787 der Kommission vom 6. Oktober 2015

[2] DIN EN 1484 Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

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: BeBl
de · 09/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Istock/Jen Sharp Photography



Abbildung 4: multi NC 3300 with AS vario

Flussschwankungen innerhalb des Systems, die durch Probenverdunstung verursacht werden, werden durch das patentierte VITA-Flow-Management-System vollständig kompensiert, was Ihnen eine TOC-Kalibrierungsstabilität von bis zu einem Jahr bietet und wertvolle Zeit für Ihre Probenläufe spart. Ein hoher Automatisierungsgrad in Kombination mit dem bewährten Self Check System für einen störungsfreien, unbeaufsichtigten Gerätebetrieb macht TOC-Analysen mit Geräten der multi N/C x300 Serie zu den komfortabelsten Parametern in Ihrem Labor.