

Schnelle und zuverlässige TOC/TN_b Bestimmung in salzhaltigen Wässern mit der multi N/C[®] Serie

Autor: Bernd Bletzinger

Analytik Jena AG

Einleitung

In vielerlei Anwendungsbereichen, weit über die Trink- und Abwasseranalytik hinaus, ist eine schnelle und zuverlässige TOC/TN_b-Bestimmung erforderlich. Hierfür hat sich bereits seit vielen Jahren die katalytische Hochtemperaturverbrennung mit anschließender selektiver und sensibler Detektion der Verbrennungsprodukte CO₂ und NO durchgesetzt.

Zum Einsatz kommt diese Messtechnik z.B. im landwirtschaftlich-bodenkundlichen Bereich bei der Bestimmung des mikrobiellen Biomasse-Kohlenstoffs bzw. -Stickstoffs in Böden nach der Fumigation-Extraktions-Methode. Hierbei werden Bodenproben zur Abtötung der Mikroorganismen sowie zur Zerstörung der Zellen mit Chloroform begast und nachfolgend mit einer 0,5 molaren Kaliumsulfatlösung extrahiert. Diese stark salzhaltige Lösung wird dann direkt über eine NPOC/TN-Methode am Analysator vermessen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet stellt die Prozessüberwachung der Chlor-Alkali-Elektrolyse in der chemischen Industrie dar. Die hier eingesetzten Solen haben einen NaCl-Gehalt von 26–28 Gewichtsprozenten (Sättigung bei 100°C), wobei der TOC-Gehalt prozesskritisch ist und messtechnisch kontrolliert werden muss. Dies trifft ebenso für Solen zu, welche im medizinischen Bereich eingesetzt werden.

Die in der chemischen Industrie produzierten und in verschiedensten Prozessen eingesetzten konzentrierten Säuren und Laugen werden ebenso kritisch einer Verunreinigungsanalytik unterzogen, wobei der Parameter TOC oft im Bereich 1–10 ppm zu überwachen ist. Auch im Bereich der Oberflächen veredelnden Industrie ist der Summenparameter TOC ein Leitparameter für die Qualität der galvanischen Bäder. Aufgrund der hohen Metallsalzkonzentrationen stellt auch diese Matrix eine Herausforderung für TOC-Analysatoren dar.

Im Bereich der globalen Ökosystemüberwachung sind unter anderem DOC- und TDN-Gehalte (Total Dissolved Nitrogen) in verschiedenen Meerwasserschichten und -strömungen von besonderem Interesse. Hierzu wird insbesondere Tiefseewasser aus mehreren hundert Metern Meerestiefe beprobt, wobei die DOC- bzw. TDN-Gehalte in der Regel im Bereich kleiner

0,7 ppm liegen und daher die Probenverdünnung zur Reduzierung der Matrixbelastung ausgeschlossen ist.

Die Wahl des richtigen Aufschlusses

Für die unterschiedlichen Einsatzgebiete eines TOC-Analysators von der Umwelt- bis zur Prozessanalytik stehen gemäß DIN EN 1484 zwei Aufschlussmethoden zur Auswahl.

Für einige der oben aufgeführten Einsatzgebiete, wie z.B. konzentrierte Säuren, Laugen und galvanische Bäder, bietet der nasschemische UV-Aufschluss bereits eine gute Alternative, um den Geräteverschleiß und damit die Betriebskosten für diese Analytik niedrig zu halten. Da beim nasschemischen Verfahren eine Umsetzung der Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ mit Hilfe eines Oxidationsmittels in Kombination mit UV-Bestrahlung erfolgt, sind die von Hochtemperaturverbrennungsgeräten bekannten Probleme hinsichtlich Verschleiß vermeidbar. Jedoch weist der nasschemische Aufschluss verfahrensbedingt ein begrenztes Oxidationsvermögen für partikelhaltige Wässer wie auch für hohe Chloridgehalte auf.

Die Wahl der Aufschlusstechnik wird daher oftmals von vornherein durch die Art der Probenmatrix oder die Kombination der Analysenparameter TOC und TN_b auf die katalytische Hochtemperaturverbrennung eingeengt. Der thermokatalytische Aufschluss wird vor allem in der klassischen Abwasseranalytik bevorzugt eingesetzt. Der Einfluss hoher Temperaturen, sie liegen in der Regel über 800°C, ist hierbei der maßgebliche Faktor, um die vollständige Oxidation – auch von Partikeln – zu gewährleisten.

Die meisten der oben aufgeführten Matrizes stellen, wenn auch nicht aus analytischer Hinsicht, so doch aufgrund der hohen Salzfracht der Probenmatrix eine besondere Herausforderung für thermokatalytische TOC-Messgeräte dar.

Hohe Salzfrachten – wo liegen die Grenzen?

Für eine vollständige Umsetzung der Stickstoffverbindungen zu NO wird nach DIN EN 12260 eine Verbrennungstemperatur von mindestens 700°C in einer sauerstoffreichen Atmosphäre verlangt. Die nach DIN EN 1484 beschriebene Bestimmung des TOC bzw. DOC legt keine davon abweichenden Aufschlussbedingungen fest, womit die Parameter TN_b und TOC in idealer Weise zeitsparend und simultan gemessen werden können.

Die hohe Salzfracht der Probenmatrix verursacht jedoch eine erhöhte Belastung von Verbrennungsrohr und Katalysator. Salze können je nach chemischer Natur und Konzentration im Verbrennungsrohr auskristallisieren und mit der Verbrennungsrohrfüllung verbacken. Dies führt zu einer Verstopfung des Systems, welche über eine Fehlermeldung die Messequenz

unterbricht und einen Wartungseingriff erforderlich macht. Darüber hinaus führen die Alkali- und Erdalkali- Kationen der Salze zur Entglasung des Quarzglasverbrennungsrohres, welches einen häufigeren Ersatz des Verbrennungsrohres erforderlich macht.

Um die Intervalle dieser Wartungseingriffe beim Arbeiten mit stark salzhaltigen Proben möglichst lang zu halten, bietet die multi N/C[®] Serie von Analytik Jena AG verschiedene Möglichkeiten. Über die frei wählbare Verbrennungstemperatur von bis zu 950°C garantieren die multi N/C[®] Analysatoren immer einen optimierten vollständigen Probenaufschluss unabhängig von Matrix und Partikelgehalt der Probe. Dies lässt sich zusammen mit einer optimierten Gestaltung der Verbrennungsführung sowie der Verbrennungsrohrfüllung ideal zur Erstellung matrixoptimierter NPOC/TN-Applikationen nutzen. Somit können die Wartungszyklen bei gleichbleibend stabilen Analysenergebnissen bedeutend verlängert werden.

Der extrem nachweisstarke Focus Radiation NDIR-Detektor (FR-NDIR) ermöglicht weiterhin das Probeninjektionsvolumen stark zu reduzieren, um die Absolutmenge der in das Verbrennungsrohr eingetragenen kritischen Probenmatrix zu verringern, oder aber mit gleichem Effekt vorverdünnte Proben noch empfindlicher messen zu können. Die gleichzeitig robuste Auslegung des FR-NDIR Detektors durch seine Reflektionsunabhängigkeit (siehe Abbildung 1) macht nun Applikationslösungen für extreme Matrices mit minimiertem Geräteverschleiß und deutlich erhöhten Standzeiten dank der multi N/C[®] Serie verfügbar.



Abb. 1: Schematischer Aufbau des FR-NDIR Detektors: Extrem robust ausgelegt, da im messgasdurchströmten Teil die Strahlenausbeute komplett reflexionsunabhängig ist. Daher tritt kein Empfindlichkeitsverlust durch eventuelle Wandablagerungen auf und der Aufbau ist durch den Einsatz inerter Materialien praktisch korrosionsfrei.

Experimenteller Teil

Für die im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführten Messungen wurde der multi N/C[®] 2100 gekoppelt mit einem Chemolumineszenzdetektor (CLD) verwendet. Der multi N/C[®] 2100 zeichnet sich als Direktinjektionsgerät durch seine kleinen Injektionsvolumina (50–500 µl), die kurzen Probenwege (ohne Ventile und lange Schlauchwege), den geringen Platzbedarf sowie durch die optimale Partikelgängigkeit mit Kanüleninnendurchmesser von 0,7 mm aus (siehe Abbildung 2).

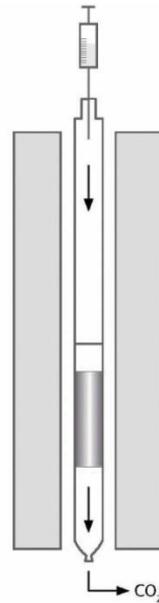


Abb. 2: multi N/C[®] 2100 mit APG 60 und Injektionsschema

Oftmals sind aufgrund von Matrixeinflüssen, insbesondere von Salz und pH-Wert, im Laufe einer Analysensequenz größere Abweichungen bei der TN_b-Wiederfindung von Mischstandards (NH₄⁺ und NO₃⁻) und der organischen Stickstoffverbindung Nicotinsäure zu beobachten. Ziel der Untersuchungen war die applikative Optimierung der NPOC/TN-Methode, um diese Abweichungen zu minimieren und über einen langen Zeitraum ohne Wartungseingriffe stabile sowie 100%ige Wiederfindungsraten für die

unterschiedlichen Stickstoffbindungsformen zu erreichen. Der Parameter NPOC wurde mit untersucht. So konnte gewährleistet werden, dass die Optimierung bezüglich des Stickstoffs hier keine nachteiligen Auswirkungen zur Folge hat.

Für die Analysenserie wurden 0,5 molare Kaliumsulfatlösung in Form von Bodenextrakten, wie sie üblicherweise über die Fumigation-Extraktions-Methode erhalten werden, mit einer NPOC/TN-Methode vermessen. Die Methode wurde mit einem in 0,5 molarer Kaliumsulfatlösung angesetzten Mischstandard aus Kaliumhydrogenphthalat, Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat kalibriert. Als Kontrollstandards wurden in regelmäßigen, kurzen Abständen sowohl ein Mischstandard als auch Nicotinsäure mit 20 ppm in 0,5 molarer Kaliumsulfatlösung mitgeführt.

Es kam ein Platinkatalysator bei 800°C Verbrennungstemperatur zum Einsatz und es wurde mit einer 250 µl Spritze und einem Autosamplertablett mit 112 Positionen à 2 ml gearbeitet. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl und jede 20. Injektion wurde Reinstwasser zur Überprüfung des Systemblindwertes vermessen.

Die nachfolgend dargestellten Wiederfindungsraten wurden auf die erste Messung des 20 mg/l Mischstandards bezogen. Die Systemblindwerte lagen durchweg für NPOC unterhalb der Nachweisgrenze von 50 ppb und für TN_b unterhalb von 0,1 ppm.

Wie am dargestellten Verlauf der Wiederfindungsraten leicht zu erkennen ist, zeigen sowohl Misch- als auch Nicotinsäurestandard über 320 Injektionen ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit und Stabilität für den Parameter NPOC (Abbildung 3).

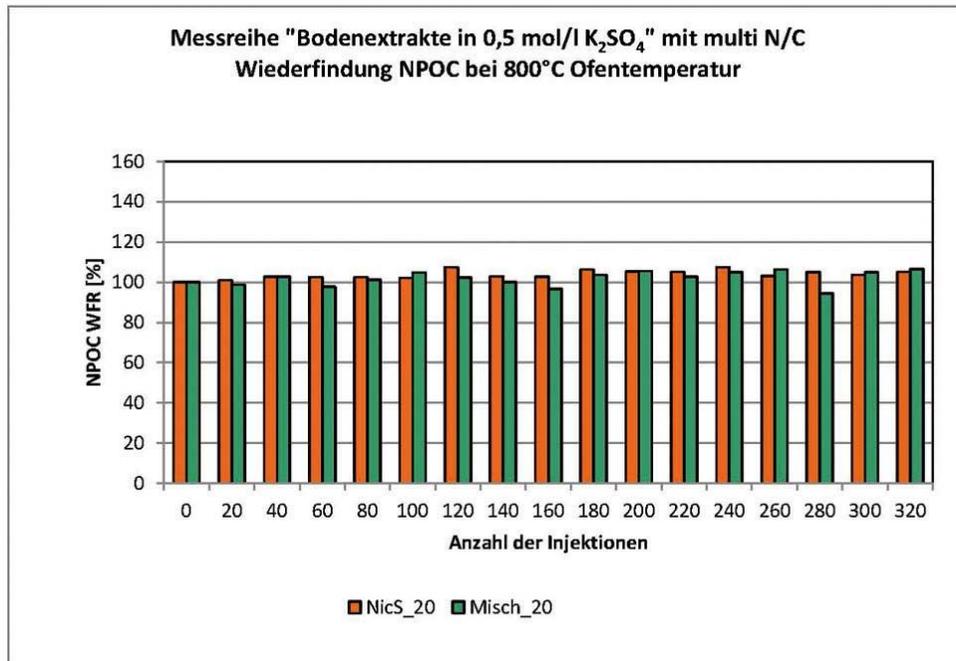


Abb. 3: NPOC-Wiederfindungsraten von Misch- und Nicotinsäurestandard in 0,5 molarer Kaliumsulfatlösung

Auch für den Parameter TN_b wurde mit den gewählten Methodeneinstellungen eine stabile Wiederfindung für den Mischstandard und die Nicotinsäure nahe 100% über den gesamten Messzyklus erzielt (Abbildung 4).

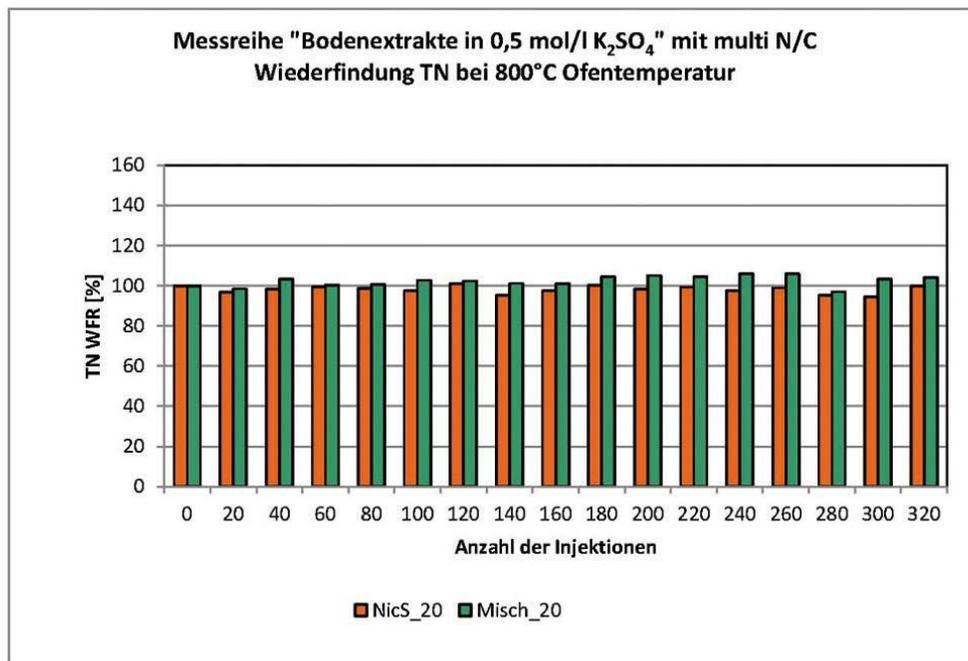


Abb. 4: TN_b-Wiederfindungsraten von Misch- und Nicotinsäurestandard in 0,5 molarer Kaliumsulfatlösung.

Über den vollständigen Messzeitraum hinweg mussten keinerlei Anpassungen oder Eingriffe an der Kalibrierung oder am Analysator selbst vorgenommen werden. Die Messungen wurden nicht weiter fortgeführt, da eine Langzeitstabilität aufgezeigt werden konnte, welche die Abarbeitung eines ganzen 112er Racks mit einer Methodeneinstellung von 2–3 Injektionen mit Sicherheit gewährleistet. Das nach Testende ausgebaute Verbrennungsrohr wies keine außergewöhnlichen Verschleißerscheinungen auf, lediglich die Katalysatorabdeckung musste erneuert sowie die Katalysatorschüttung mit Reinstwasser gespült werden, um das Rohr weiter verwenden zu können.

Eine weitere Versuchsserie wurde mit Reinstsole am multi N/C[®] 3100 durchgeführt. Hier wurde eine Vorverdünnung der Probe 1:10 vorgenommen und mit einem Injektionsvolumen von 500 µl bei 800°C Verbrennungstemperatur sowie einem Platinkatalysator gearbeitet.

Wie in Abbildung 5 zu erkennen ist, wurden sehr gute Reproduzierbarkeiten bei einer 5fach Bestimmung erzielt.

aj-Analysensystem multi N/C 3100; multiWin 4.09; Geräte-Nr.: N3-500/K

AnalysenReport

Proben-ID: Sole_1-10

	c	I eff	SD	VK
NPOC	4,41 mg/l	349,6FE	124,7 µg/l	2,83%

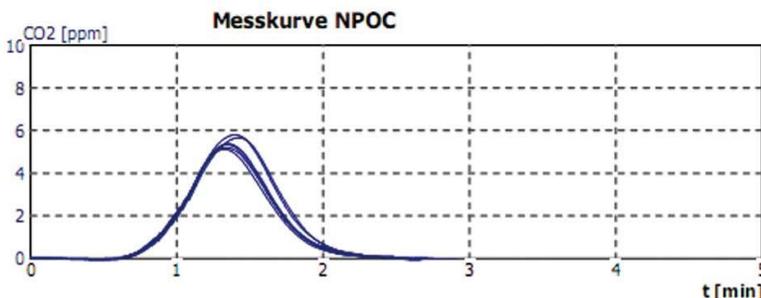


Abb. 5: 5fach-Injektion zur Reinheitskontrolle einer Reinstsole – Ergebnisse und Kurvenverlauf

Fazit

Durch die hohe Flexibilität und die robust ausgelegten Gerätekomponenten der Messgeräte der multi N/C[®] Serie sind nun auch für den thermokatalytischen Aufschluss von hoch belasteten Proben optimierte Applikationslösungen mit minimiertem Geräteverschleiß und deutlich erhöhten Standzeiten verfügbar.

Die Analysatoren der multi N/C[®] Serie der Analytik Jena AG ermöglichen es Ihnen dadurch, die Produktivität in ihrem Labor entscheidend zu steigern und die laufenden Kosten entsprechend zu senken.