



### Herausforderung

Die Hochtemperatur-TOC-Analyse in Meerwasser stellt hohe Ansprüche in Hinblick auf Nachweisstärke, Matrixtoleranz und die Langlebigkeit der Verbrauchsmaterialien

### Lösung

Mit einem speziellen Salzkrit ermöglicht der multi N/C 3300 die zuverlässige Bestimmung des TOC in Meerwasserproben

### Zielpublikum

Meerwasserentsalzungsanlagen, Wasserlabore, Überwachungsbehörden für Umwelt- und Naturschutz, Labore für Umweltanalytik, Auftragslabore

## TOC-Bestimmung in Meerwasser nach DIN EN ISO 20236

### Einleitung

Wasser, welches sich offen und ungebunden auf der Erdoberfläche befindet, wird als Oberflächenwasser bezeichnet. Hierzu zählen Binnengewässer wie Seen, Flüsse, Bäche, Teiche, Talsperren als auch Küstengewässer und Meerwasser. Unsere Erdoberfläche ist zu etwa 71% mit Wasser bedeckt, wovon 97% als Salzwasser vorliegen und nur etwa 3% als Süßwasser. Das Süßwasser ist regional sehr unterschiedlich auf unserer Erde verteilt. In Ländern mit begrenztem Süßwasserzugang stellt die Entsalzung von Meerwasser die Hauptquelle für die Trink- und Brauchwassergewinnung dar. Für die Entsalzung des Meerwassers werden unterschiedliche, doch zumeist energieintensive Verfahren angewandt. Meerwasser und Küstengewässer unterliegen nicht nur als wichtige Ressource für die Trink- und Brauchwassergewinnung besonderem Schutz, sondern vor allem wegen ihres Einflusses auf unser globales Klima. Hier gilt es insbesondere, die Verschmutzung der Weltmeere beispielsweise mit Mikroplastik und anderen Schadstoffen zu vermeiden, um die Kohlendioxidspeicherfunktion

der Ozeane nicht dauerhaft zu schädigen. Weltweit existieren deshalb zahlreiche länderspezifische Gesetze und Monitoring-Programme, die dem Schutz der Meere und Küstengewässer dienen. In diesen Regularien ist unter anderem auch festgelegt, welche biologischen, physikalischen und chemischen Parameter und Schadstoffe regelmäßig überwacht werden müssen. 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). Die internationale Norm DIN EN ISO 20236<sup>[1]</sup> beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung ebendieser Kenngröße. Die besondere Herausforderung bei der Bestimmung des TOC in Meerwasser liegt in der hohen Salzfracht begründet, die Meerwasserproben mit sich führen. Analysatoren zur Bestimmung des TOC in Umweltproben arbeiten typischerweise mit einem Hochtemperaturaufschluss unter

Einsatz von Quarzverbrennungsrohren und Katalysatoren. In der Probe enthaltene Salze kristallisieren während der Verbrennung im Analysator aus und können oberhalb spezifischer Temperaturen Schmelzen bilden (NaCl als Hauptbestandteil des Meersalzes bei 801 °C). Salzkristalle und -schmelzen führen zu einem schnellen Verschleiß des Katalysators und des Verbrennungsrohres sowie zu Blockaden des Trägergasflusses. Eine Routineanalytik salzhaltiger Proben ist deshalb meist mit einem hohen Wartungsaufwand der verwendeten Analysatoren

verbunden. Außerdem beeinflussen Salzablagerungen im Verbrennungsrohr sehr schnell die Richtigkeit und Präzision der Messergebnisse. Eine zu hohe Salzbelastung des Verbrennungsrohres geht oft einher mit sinkender Wiederfindung und erhöhter Messwertstreuung. In der vorliegenden Arbeit wird demonstriert, wie ein spezielles Salzkit in Kombination mit dem TOC-Analysator multi N/C 3300 zur dauerhaften zuverlässigen und wirtschaftlichen Bestimmung des TOC in Meerwasserproben genutzt werden kann.

## Material und Methoden

Die Bestimmung des TOC in Meerwasser wurde mit Hilfe der NPOC-Methode am multi N/C 3300 in Kombination mit einem Salzkit durchgeführt. Das Salzkit besteht aus einem optimierten Verbrennungsrohr einschließlich eines speziellen Einspritzkopfes inklusive -nadel sowie einer speziellen Katalysatorfüllung und einer Salzfalle. Die NPOC-Methode (nicht austreibbarer organischer Kohlenstoff) wird bevorzugt eingesetzt, wenn keine flüchtigen oder austreibbaren organischen Verbindungen in der Probe zu erwarten sind und der erwartete TIC-Gehalt (gesamter anorganischer Kohlenstoff) höher als der erwartete TOC-Gehalt ist. Bei der NPOC-Bestimmung werden die Proben zunächst manuell oder automatisch mit Hilfe eines Autosamplers angesäuert und anschließend mit einem Hilfgas durchströmt. Das bei der Ansäuerung entstandene Kohlendioxid aus Karbonaten und Hydrogenkarbonaten sowie in der Probe gelöstes CO<sub>2</sub> werden auf diese Weise ausgetrieben, der TIC wird also 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 Salzkits injiziert, das mit Katalysator und einer speziellen Salzfalle gefüllt ist. Die in der Probe verbliebenen organischen Verbindungen werden dort bei hohen Temperaturen vollständig oxidiert, und das dabei gebildete Kohlendioxid wird dem FR-NDIR-Detektor (Focus Radiation Non-Dispersive Infrared) zugeführt. Für die automatisierte TOC-Bestimmung wurde der automatische Probengeber AS vario in Kombination mit einem Tablett für 72 Proben zu je 40 ml verwendet.

### Proben und Reagenzien

- Synthetisches Meerwasser mit 35 g/l Salz (NaCl, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>) in Reinstwasser
- 2 mol/l HCl zum Ansäuern von Meerwasser und Standards
- Stammlösung 1000 mg/l TOC (Kaliumhydrogenphthalat in Reinstwasser) zur Herstellung der Kalibrierlösungen und zur Aufstockung der synthetischen Meerwasserproben
- Kalibrierstandardlösungen mit Konzentrationen von 0,5 mg/l bis 100 mg/l TOC (Kaliumhydrogenphthalat in Reinstwasser)
- Synthetische Meerwasserproben aufgestockt mit unterschiedlichen Konzentrationen an TOC (0,5 bis 100 mg/l)

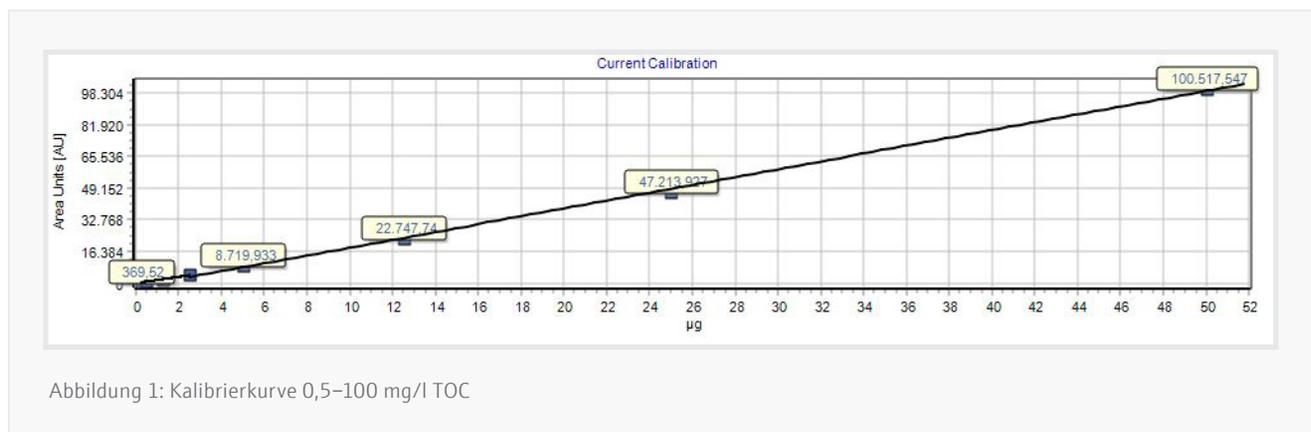
### Probenvorbereitung

Zunächst wurde das synthetische Meerwasser analysiert (200 Injektionen), um eine Grundfracht an Salz in den multi N/C 3300 einzubringen. Hierzu wurde das Meerwasser in 40 ml-Probengläschen abgefüllt und auf dem Tablett des Probengebers platziert. Die Ansäuerung der Proben erfolgte automatisch.

Im Anschluss erfolgte die Analyse der mit TOC aufgestockten Meerwasserproben, die Konzentrationen von 0,5 mg/l bis 100 mg/l TOC aufwiesen. Auch diese Proben wurden in 40 ml-Probengefäße abgefüllt, auf dem Probengeber platziert und automatisch mit 2 mol/l HCl angesäuert.

## Kalibrierung

Der multi N/C 3300 wurde für die NPOC-Messung im Bereich von 0,5 bis 100 mg/l C mit Standardlösungen (Kaliumhydrogenphthalat in Reinstwasser) kalibriert. Es wurde eine Mehrpunktkalibrierung verwendet. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 1 dargestellt.



## Geräte- und Methodenparameter

Tabelle 1: Geräte- und Methodeneinstellungen für die Meerwasser-Proben

Parameter	Einstellung am multi N/C 3300
Verfahren	NPOC mit TIC-Kontrolle
Aufschlussmethode	Hochtemperaturverbrennung mit Platin-Katalysator
Aufschlussstemperatur	680 °C
Trägergas	Synthetische Luft (CO <sub>2</sub> - und Kohlenwasserstoff-frei)
Anzahl der Wiederholmessungen pro Gefäß	min. 2, max. 3
Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen	AS vario, Tablett mit 72 Positionen, 40 ml Probengefäße
Anzahl der Spülzyklen mit Probe vor der ersten Injektion	3
Anzahl der Rückspülzyklen mit Reinstwasser	0
Proben-Injektionsvolumen	500 µl
NPOC-Ausblaszeit	180 s

## Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde 200 Mal die Meersalzlösung injiziert mit dem Ziel, im Verbrennungsrohr eine hohe Menge an Salz anzureichern. Im Anschluss wurden die mit TOC aufgestockten Meerwasserproben einzeln vermessen, um die Stabilität der Messperformance zu prüfen. Hierzu wurden die Wiederfindungsraten und die relative Standardabweichung der Messwerte betrachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: TOC-Ergebnisse

Probenbezeichnung	Mittelwert TOC $\pm$ SD [mg/l]	RSD [%]	Wiederfindung TOC in aufgestockten Proben nach Abzug Blank [%]	Anzahl der Wiederholmessungen
Meerwasser (Blank), 35 g/l Salz	1,19 $\pm$ 0,02	1,7	-	200
Meerwasser, aufgestockt mit 0,5 mg/l TOC	1,68 $\pm$ 0,02	1,2	98	3
Meerwasser, aufgestockt mit 1 mg/l TOC	2,21 $\pm$ 0,02	0,9	102	2
Meerwasser, aufgestockt mit 2,5 mg/l TOC	3,72 $\pm$ 0,03	0,8	101	2
Meerwasser, aufgestockt mit 5 mg/l TOC	6,17 $\pm$ 0,09	1,5	100	2
Meerwasser, aufgestockt mit 10 mg/l TOC	11,6 $\pm$ 0,07	0,6	104	3
Meerwasser, aufgestockt mit 25 mg/l TOC	26,4 $\pm$ 0,08	0,3	101	3
Meerwasser, aufgestockt mit 50 mg/l TOC	50,8 $\pm$ 0,71	1,4	99	2
Meerwasser, aufgestockt mit 100 mg/l TOC	102 $\pm$ 1,74	1,7	101	2

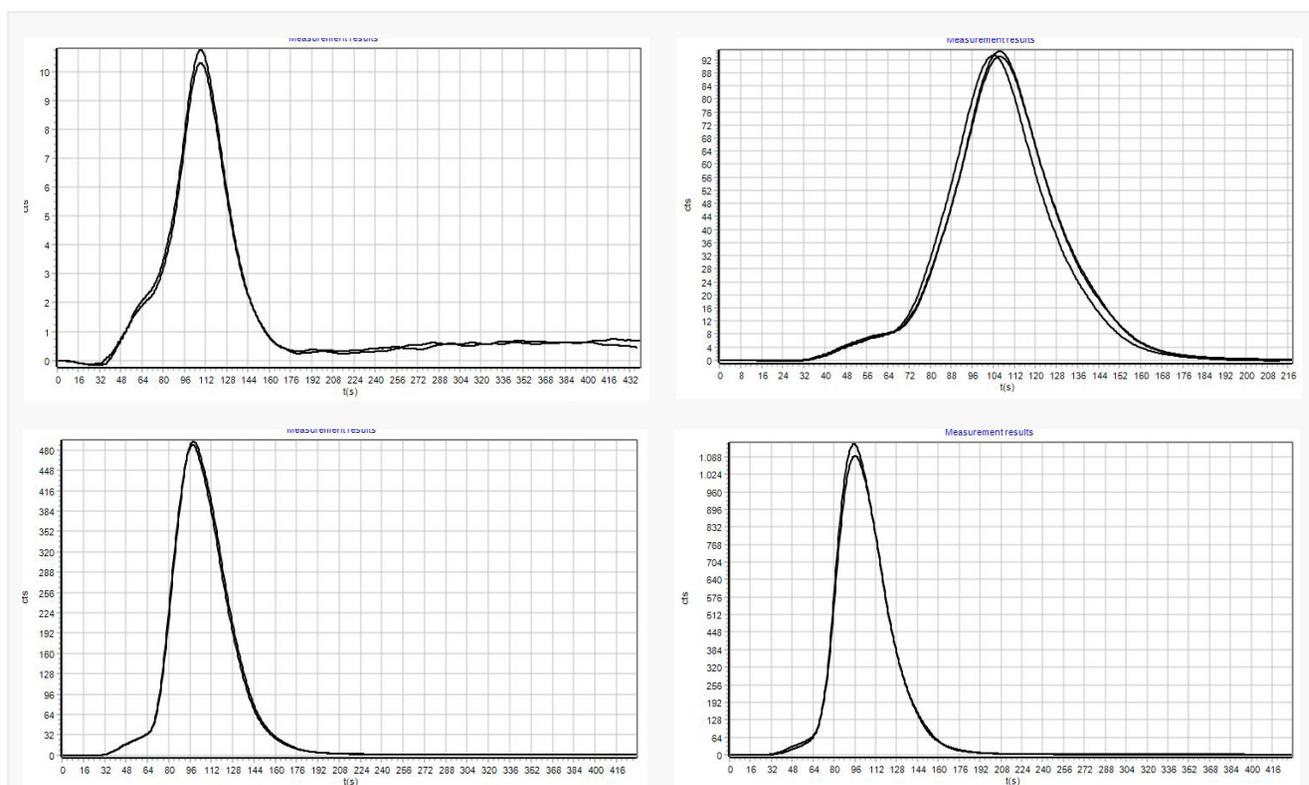


Abbildung 2-5: Messkurven der aufgestockten Meerwasserproben, TOC-Konzentrationen 1 g/l, 10 mg/l, 50 mg/l und 100 mg/l



Abbildung 6: Salzkit befüllt

Die Ergebnisse der aufgestockten Meerwasserproben zeigen, dass der TOC in dieser Matrix auch nach vorherigem Eintrag einer hohen Salzfracht mit sehr guter Richtigkeit und Präzision bestimmt werden kann. Die Wiederfindung der einzelnen Aufstockungen liegt in einem Bereich von 98 bis 104%, die relative Standardabweichung ist mit  $< 2\%$  für alle Meersalzproben sehr gering.

Abbildung 6 zeigt das verwendete Salzkit. Der Quarztiegel oberhalb des Katalysators dient als Salzfänger. Dort sammelt sich das eingebrachte Salz nahezu komplett und die Oberfläche des Katalysators wird vor Salzablagerungen geschützt. Gleichzeitig werden hierdurch Blockaden des Trägergasflusses verhindert und auch die Entglasung des Verbrennungsrohres schreitet deutlich langsamer voran. Der Salzfänger kann bei erkaltetem Verbrennungsrohr rasch entleert oder erneuert werden, denn er dient gleichzeitig als Opfermaterial. Auch nach einer hohen Anzahl von Meersalz-Injektionen sind die Entglasungserscheinungen am Verbrennungsrohr selbst äußerst gering, sodass von einer sehr hohen Standzeit für Rohr und Katalysator ausgegangen werden kann. Das Salzkit verleiht dem multi N/C 3300 eine hohe Matrixtoleranz und gewährleistet zuverlässige Messergebnisse.

## Zusammenfassung

Der multi N/C 3300 ist zusammen mit dem Salzkit für die Bestimmung sowohl niedriger als auch hoher TOC-Konzentrationen in Meerwasser und verwandten Matrices bestens geeignet. Das Salzkit verhindert wirkungsvoll einen vorzeitigen Verschleiß der kritischen Verbrauchsmaterialien wie Verbrennungsrohr und Katalysator und sorgt damit auch für sehr stabile und reproduzierbare Messergebnisse. Somit ist eine zuverlässige und wirtschaftliche Routineanalytik bei der Bestimmung des TOC in stark salzhaltigen Matrices jederzeit gewährleistet.



Abbildung 7: multi N/C 3300 mit AS vario

## Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi N/C 3300	450-500.500-2	TOC-Analysator mit Fließinjektions-Technik
AS vario	450-900.140	Probengeber für multi N/C 3300
Probentablett 72 Positionen	450-900.141	Zubehör für AS vario
Salzkit	450-500.550	Verbrennungsrohr inklusive Kopf und Füllmaterial

## Referenzen

[1] DIN EN ISO 20236 Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), des gebundenen Stickstoffs (TNb) und des gelösten gebundenen Stickstoffs (DNb) nach katalytischer oxidativer Hochtemperaturverbrennung

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.