

Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) in Wasser

1 Arbeitsgrundlagen

- DEV A30/33; Vorbehandlung, Teilung und Homogenisierung heterogener Wasserproben für die Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) (23. Lieferung 1990)
- DIN 38 402 - A 51; Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986)
- DIN 38 409 - H 3; Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (Juni 1983)
- DIN 32 645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen (Mai 1994)
- AQS-Merkblätter
für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 11

2 Zweck

Die Bestimmung des gesamten bzw. gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs liefert wichtige Informationen über die Belastung eines Wassers mit organischen Inhaltsstoffen. Im Hinblick auf den angestrebten Ersatz der auf umweltbelastenden Chemikalien basierenden CSB-Analytik beim wasserrechtlichen Vollzug (AbWAG, WHG §7a) gewinnt der Parameter TOC zunehmend an Bedeutung.

Zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs ist nach den in Abschnitt 1 genannten Normen und Merkblättern zu verfahren. Das vorliegende Merkblatt enthält notwendige Ergänzungen und Hinweise für den Anwendungsbereich, die Konservierung, die Probenvorbehandlung und die Durchführung.

Spezielle Ergänzungen für die TOC-Bestimmung in partikelhaltigen Wasserproben sind in den folgenden Abschnitten beschrieben. Dieses Merkblatt legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung (AQS) fest.

3 Anwendungsbereich

Wenn vom Gerätehersteller nicht anders empfohlen, sollte der Anwendungsbereich auf unter 100 mg/l begrenzt werden, da Proben mit höheren TOC-Konzentrationen zu geringeren Reaktorstandzeiten und/oder Memory-Effekten führen können.

Auch Proben mit hohem Salzgehalt können geringere Reaktorstandzeiten zur Folge haben, so daß sich hier u.U. salzgehaltsbedingte Verdünnungen empfehlen.

Bei Verdünnungen ist immer das Ansteigen der unteren Anwendungsgrenze zu beachten.

Bei Konzentrationen unter 10 mg/l sind u.U. speziell für diesen Meßbereich ausgelegte Geräte zu verwenden und besondere Maßnahmen zu treffen (z.B. besondere Aufbereitung des Blindwertwassers und Reinigung der Gefäße).

3.1 Partikelhaltige Proben

Insbesondere bei der Analyse feststoffhaltiger Proben sind die Angaben des Herstellers zu beachten.

Nur Geräte mit Innendurchmesser > 0,5 mm im Probenaufgabesystem (z.B. Schlauchverbindungen oder Nadeln) eignen sich für die Analyse von feststoffhaltigen Wasserproben; möglicherweise auch Boot-Einlaßsysteme.

Geräte mit oxidationsmittelunterstütztem UV-Aufschluß erfassen den TOC-Gehalt von feststoffhaltigen Wasserproben nicht vollständig und sind zu deren Analyse deshalb nicht geeignet (siehe Abschnitt 5 in DIN 38 409 - H3).

3.2 Proben mit leicht flüchtigen Bestandteilen

Sind leichtflüchtige Bestandteile in einer Probe enthalten, werden diese bei der im folgenden beschriebenen Methode nur teilweise erfaßt. Bei Probenahme, Konservierung, Vorbehandlung, Homogenisierung und Entfernen des anorganischen Kohlenstoffs durch Ausgasen können diese Komponenten verloren gehen.

4 Probenahme

Die Probenahme ist gemäß der Normen DIN 38 402 - A11 bis A22 und den Anweisungen der LAWA-AQS-Merkblätter P-8/1 (Probenahme von Abwasser) und P-8/2 (Probenahme von Grundwasser) durchzuführen. Außer Glas kann auch Kunststoff (z.B. HDPE oder PP) als Flaschenmaterial verwendet werden.

5 Probenkonservierung

Die Untersuchung sollte so schnell wie möglich nach der Probenahme stattfinden.

Kann die Probe nicht sofort untersucht werden, so muß sie vor Ort zur Vermeidung von Veränderungen durch biologische Aktivität mit mindestens halbkonzentrierter Säure (z.B. Salzsäure) auf pH < 2 angesäuert werden (siehe 8.6). Der Transport soll in einer Kühlbox (+4 °C) erfolgen.

Proben mit geringer biologischer Aktivität können bis zu 8 Tage im Kühlschrank aufbewahrt werden. Wird dadurch ein biologischer Abbau nicht verhindert, so müssen die Proben umgehend nach der Entnahme tiefgefroren werden. Proben, bei denen sich Ausfällungen gebildet haben, werden wie feststoffhaltige Proben behandelt (siehe Abschnitt 6.1).

6 Probenvorbehandlung

6.1 Homogenisierung feststoffhaltiger Proben und der Standardsuspension

Die Herstellung der Standardsuspension erfolgt nach Abschnitt 7.

Sind Probenteilungen oder Verdünnung notwendig, ist die Art der Homogenisierung zu dokumentieren.

Die Homogenisierung mittels Magnetrührer entsprechend Vorschlag für DEV A 30/33 ist in der Regel ausreichend.

Falls die Qualitätsziele in Abschnitt 8.6 nicht erfüllt sind, muß die Probe mit Ultraschall und/oder Ultraturrax behandelt werden.

Erfüllt das Ergebnis die Qualitätsziele dann immer noch nicht, so ist der TOC-Gehalt dieser Probe nach diesem Verfahren nicht bestimmbar.

6.2 DOC-Bestimmung

Die Porenweite des verwendeten Filters ist auf 0,45 µm festgelegt. Als Filtermaterialien eignen sich Polycarbonat oder Cellulosenitrat.

Die Filtration muß vor dem Ansäuern zur Konservierung durchgeführt werden.

Die Filter müssen weitestgehend blindwertfrei gewaschen werden. Dies ist pro Filtercharge mindestens einmal zu überprüfen und zu dokumentieren.

Bei schwer filtrierbaren Proben empfiehlt sich Druckfiltration.

7 Ergänzung zu den Chemikalien

Herstellen der Cellulose-Suspension zur Überprüfung der Partikelgängigkeit [2]:

Eine Suspension der Konzentration 100 mg/l TOC erhält man durch Einwaage von 232 mg Cellulose (mikrokristallin, Korngröße 20 - 100 µm, z.B. Merck 2331) in einen 1l-Meßkolben. Anschließend teigt man mit etwas Wasser an, füllt auf und rührt mittels Magnetrührer über Nacht. Die Suspension ist im Kühlschrank vier Wochen haltbar. Vor der arbeitstäglichen Entnahme reicht kurzes Aufrühren der Suspension, die Aliquote werden unter Rühren entnommen.

8 Durchführung

8.1 Reinigung der Probengefäße

In der Regel genügt die Reinigung der Probengefäße mit handelsüblichen Laborreinigern oder die Behandlung mit Säure.

Für niedrige Massenkonzentrationsbereiche hat sich z.B. die Behandlung in schwefelsaurer (1% H₂SO₄) 0,1%iger Kaliumpermanganatlösung, gefolgt von H₂O₂-Lösung (1% H₂SO₄, 10 ml H₂O₂ auf 1l) bewährt.

8.2 Bestimmungsgrenze (Schätzung)

Die Streuung des Blindwertes und die Kalibrierdaten bestimmen die untere Anwendungsgrenze der TOC-Bestimmung. Dazu wird nach DIN 32 645 die Schnellschätzung für die Bestimmungsgrenze (X_B) über die sogenannte Leerwertmethode durchgeführt.

Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

- die Standardabweichung (s_L) der Blindwerte und den Blindwert-Mittelwert y_L (entspricht hier dem Leerwert) aus der Blindwertkontrollkarte übernehmen,
- die Steigung der Kalibriergeraden (b) aus der Ermittlung der Verfahrenskenngrößen für den angestrebten Arbeitsbereich entnehmen,
- prüfen, ob sich der Mittelwert aus der Blindwertkontrollkarte (y_L) und der Achsenabschnitt der Kalibriergeraden nicht statistisch signifikant unterscheiden,
- wenn kein statistisch signifikanter Unterschied besteht, die Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze nach $X_B = 9 s_L/b$ durchführen.

Anmerkung 1: *Im unteren Meßbereich (< 10 mg/l TOC) ist zu beachten, daß sich der experimentell ermittelte Blindwert aus einem gerätebedingten Beitrag und einem Anteil aus dem Verdünnungswasser, mit dem die Standardlösungen angesetzt werden, zusammensetzt. Werden unverdünnte Proben gemessen, ist der Kohlenstoffgehalt des Wassers, mit dem die Kalibrierstandards angesetzt wurden, zu berücksichtigen.*

8.3 Erstellen der Auswertefunktion

Als Standardsubstanz wird Kaliumhydrogenphthalat verwendet.
Die Auswertefunktion wird nach folgendem Ablauf bestimmt:

- ◆ Am ersten Arbeitstag oder nach längerer Pause:
 - Mindestens Zweipunktkalibrierung mit "Blindwasser" bzw. Standardlösung an der unteren Grenze des Arbeitsbereiches und einer Standardlösung an der oberen Grenze des Arbeitsbereiches,
- ◆ Folgenden Meßserien:
 - Überprüfung der Auswertefunktion durch Messen einer Standardlösung in der Mitte des Arbeitsbereichs (aus separater Stammlösung angesetzt),
 - ist der Meßwert im Rahmen der geführten Mittelwertkontrollkarte (siehe Tabelle 1) in Kontrolle, kann die Auswertefunktion beibehalten werden, ist er außer Kontrolle, wird eine neue Auswertefunktion aufgestellt.

8.4 Injektion des Probenaliquots

Feststoffhaltige Proben müssen im Autosampler oder bei manuellem Betrieb kurz vor und während der Entnahme des Probenaliquots ausreichend homogen gehalten werden.

Bei Probenzuführung durch das Injektionsverfahren ist ein möglichst großes Probevolumen anzuwenden.

8.5 Anzahl der Bestimmungen und Qualitätsziele

Bei TOC-Geräten mit diskontinuierlicher Betriebsweise muß mindestens eine Dreifachmessung durchgeführt werden, z.B. Dreifachinjektion aus einem Gefäß.

Bei Proben und Standardlösungen darf der Variationskoeffizient der Mehrfachmessung 10 % nicht überschreiten.

Bei kontinuierlich arbeitenden Geräten genügt eine Einfachmessung, wobei eine ausreichend lange Meßzeit (ca. 15 min) gewährleistet sein muß.

In der Regel sind mindestens 2 voneinander unabhängige Bestimmungen durchzuführen.

Ist die relative Spannweite größer als 20 %, sind die Bestimmungen zu wiederholen.

Weitere Qualitätsziele siehe Tabelle 1.

8.6 Elimination des anorganischen Kohlenstoffs

Wenn die Probe zur Konservierung angesäuert wird (siehe Abschnitt 5), kann dann ausschließlich die Ausgasmethode durchgeführt werden.

8.6 Schäumen / Flotation

Es ist darauf zu achten, daß die Proben beim Ausgasen nicht stark schäumen oder Flotation zeigen (Aufschwimmen von Partikeln und Absetzen an der Wand des Gefäßes). Unter Umständen sind solche Proben nach dem beschriebenen Verfahren nicht bestimmbar. Dies ist dann mit Begründung zu dokumentieren.

9 Angabe des Ergebnisses

Als Ergebnis wird das arithmetische Mittel der Mehrfachmessung bzw. der Mehrfachbestimmung auf zwei signifikante Stellen angegeben, z.B:

TOC (mg/l C): 7,3

DOC (mg/l C): 310

10 Maßnahmen zur Qualitätskontrolle

10.1 Interne Maßnahmen

Die Maßnahmen der internen Qualitätskontrolle sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Meßplatzbezogen sind für jeden Arbeitsbereich die dort aufgeführten Kontrollmaßnahmen vorzunehmen.

Es wird dabei jeweils mit den Mittelwerten der mindestens Dreifachmessungen gerechnet.

10.2 Externe Maßnahmen

Im Rahmen der externen Qualitätskontrolle ist eine Teilnahme an den angebotenen Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen zwingend vorgeschrieben.

Eine Übersicht über die Vergleichbarkeit der in Ringversuchen erzielten Daten ist den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

11 Literatur

[1] Normen

- DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 12; Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 13; Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- DIN 38 402 - A 14; Probenahme von Roh- und Trinkwasser (März 1986)
- DIN 38 402 - A 15; Probenahme aus Fließgewässern (Juli 1986)
- DIN 38 402 - A 16; Probenahme aus dem Meer (August 1987)
- DIN 38 402 - A 17; Probenahme von fallenden, nassen Niederschlägen in flüssigem Aggregatzustand (Mai 1988)
- DIN 38 402 - A 18; Probenahme von Wasser aus Mineral- und Heilquellen (Mai 1991)
- DIN 38 402 - A 19; Probenahme aus Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1983)
- DIN 38 402 - A 20; Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
- DIN 38 402 - A 21; Hinweise zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben (Entwurf: Januar 1990)
- DIN 38 402 - A 22; Probenahme von Kühlwasser für den industriellen Gebrauch (Juni 1991)

[2] CEN/TC 230/WG1/TG6 N21; Guidelines for the determination of the total organic carbon (TOC) (April 1994)

Deutsche Übersetzung:
prEN 1484 : 1994,
Richtlinien zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)

| AQK-Maßnahme | Medium | Häufigkeit | Qualitätsanforderungen | Bemerkungen |
|--|--|--|-----------------------------|--|
| Ermittlung von V_{x0} nach DIN 38 402 - A 51 | entionisiertes Wasser / Kaliumhydrogenphthalat (KHP) | <ul style="list-style-type: none"> ◆ Einübphase ◆ wesentliche Änderungen der Versuchsbedingungen | $V_{x0} < 3,33 \%$ | <ul style="list-style-type: none"> ◆ Auf die Überprüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden. |
| Mittelwertkontrollkarte | entionisiertes Wasser / Kaliumhydrogenphthalat (KHP) | arbeitstäglich | $y \leq 5\%$ | <ul style="list-style-type: none"> ◆ Standard in der Mitte des Bereiches der Auswertefunktion ◆ Standard arbeitstäglich ansetzen ◆ nicht Stammlösung verwenden, aus der die Standards zur Ermittlung der Auswertefunktion hergestellt wurden. |
| Spannweitenkontrollkarte | reale Proben | arbeitstäglich | $R_{rel} \leq 20\%$ | <ul style="list-style-type: none"> ◆ Es sollte darauf geachtet werden, dass Proben unterschiedlicher Herkunft überprüft werden. |
| Blindwertkontrollkarte | entionisiertes Wasser | arbeitstäglich | Verfahren in Kontrolle | |
| Überprüfung der Partikelgängigkeit | entionisiertes Wasser / mikrokristalline Cellulose | arbeitstäglich, beim Vermessen partikelhaltiger Proben | VK < 10 % WFR 90 - 110 % | <ul style="list-style-type: none"> ◆ Konzentration in der Mitte der Auswertefunktion |

Tabelle 1: Laborinterne Maßnahmen zur statistischen Qualitätskontrolle bei der Bestimmung von TOC in Wasserproben

(Anmerkung zur Spalte Qualitätsziel: Die verwendeten Abkürzungen sind der DIN 38 402-A51 und dem LAWA-AQS-Merkblatt A-2 entnommen.
VK = Variationskoeffizient)

| Ring-versuch Nr. | Probe Nr. | Massenkonzentration mg/l | | | | | VR % | NAP % |
|---------------------|--------------|-----------------------------|----|------|------|--------|---------|----------|
| | | L | N | Min. | Max. | Mittel | | |
| 1 | 1 | 18 | 72 | 102 | 525 | 371,2 | 29,7 | 0 |
| | 2 | 16 | 64 | 337 | 514 | 411,0 | 8,2 | 0 |
| | 3 | 18 | 72 | 286 | 470 | 392,4 | 13,3 | 0 |
| 2 | 1 | 24 | 96 | 34 | 370 | 217,8 | 35,5 | 0 |
| | 2 | 21 | 79 | 315 | 563 | 405,7 | 16,1 | 6,0 |
| | 3 | 20 | 79 | 225 | 280 | 249,5 | 4,1 | 0 |
| 3 | 1 | 9 | 35 | 6 | 15 | 10,9 | 16,9 | 2,8 |
| | 2 | 9 | 32 | 14 | 127 | 79,9 | 22,6 | 11,1 |

L = Anzahl der teilnehmenden Laboratorien
 N = Anzahl der ausreißerfreien Einzelwerte
 VR = Vergleichsvariationskoeffizient
 NAP = relativer Anteil der Ausreißerwerte

Tabelle 2a: TOC-Ringversuchsergebnisse von 1990 (aus DEV A30/33)

| Ring-Versuch Nr. | Probe Nr. | Matrix | Feststoff- gehalt |
|---------------------|--------------|-----------------------------|----------------------|
| 1 | 1 | Kommunales Abwasser*) | 950 mg/l |
| | 2 | Papierfabrikabwasser**) | 305 mg/l |
| | 3 | Industrieabwasser | 160 mg/l |
| 2 | 1 | Kommunales Abwasser*) | 650 mg/l |
| | 2 | Papierfabrikabwasser**) | 583 mg/l |
| | 3 | Standardlösung (250 mg/l C) | feststofffrei |
| 3 | 1 | Kommunales Abwasser | < 0,1 ml/l |
| | 2 | Kommunales Abwasser*) | ca. 150 ml/l |

*) mit Belebtschlamm versetzt **) Teilstrom

Tabelle 2b: Ringversuchsproben der Tabelle 2a (aus DEV A30/33)

| Probe | Konventionell richtiger Wert mg/l | Gesamt- mittelwert mg/l | Wiederfin- dungsrate % | Vergleichs- | | Wiederhol- | | Anzahl der Teilnehmer L | Zahl der ausreißerfreien Einzelwerte | Zahl der Ausreißer |
|-------|---|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|-----------------------|
| | | | | standard- abweichung mg/l | variations- koeffizient % | standard- abweichung mg/l | variations- koeffizient % | | | |
| 1 | 2,3 | 2,99 | 129,9 | 0,687 | 23 | 0,19 | 6,3 | 55 | 259 | 13 |
| 2a | 20 | 16,65 | 82,3 | 7,5 | 45,1 | 2 | 12,0 | 32 | 149 | 0 |
| 2b | 20 | 0,53 | 2,7 | 0,4 | 75,0 | 0,15 | 27,3 | 15 | 56 | 10 |
| 3 | 18,5 | 19,2 | 103,9 | 1,23 | 6,4 | 0,38 | 2 | 56 | 260 | 9 |
| 4 | 120 | 139 | 115,9 | 12,4 | 8,9 | 2,8 | 2 | 54 | 236 | 16 |
| 5 | | 307 | | 13,9 | 4,5 | 3,8 | 1,2 | 54 | 244 | 20 |

Probe 1 = Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure, Tetranatriumsalz

Probe 2a = mikrokristalline Cellulose (Verbrennungsbestimmung)

Probe 2b = mikrokristalline Cellulose (UV-Oxidation)

Probe 3 = Mischung aus Kaliumhydrogenphthalat und Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure, Tetranatriumsalz

Probe 4 = Mischung aus Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogenphthalat und Kupferphthalocyanintetrasulfonsäure, Tetranatriumsalz

Probe 5 = Industrieabwasser, reale Probe, filtriert

Tabelle 3: TOC-Ringversuchsergebnisse (aus [2])