

TOC – ein aufschlussreicher Summenparameter

In der Abwasseranalytik hat der **TOC** in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Insbesondere in Relation zum **CSB** gesetzt, liefert er gezielte Informationen über Art und Ursache von **organischen Abwasserbelastungen**. In diesem Zusammenhang hat sich auch die TOC-Analytik weiterentwickelt - die Zeiten großen apparativen und finanziellen Aufwands sind vorbei: Mit dem LANGE Küvetten-Test-System lassen sich TOC-Gehalte im (Ab-)Wasser sowohl nach der **Austreib-** als auch nach der **Differenzmethode** sicher und kostengünstig erfassen. Welche Methode dabei die passendere ist, hängt in erster Linie von der jeweiligen Probenzusammensetzung ab.



Autorin:
Petra Pütz
- Dipl.-Ing. Chemie
- Applikation Labor-Produkte
HACH LANGE

TOC-Analytik: Austreib- oder Differenzmethode?



Austreib-Methode

Der TOC wird in nur einer Bestimmung direkt ermittelt. Vorher wird der anorganische Kohlenstoff (TIC) quantitativ aus der Probe entfernt (Ansäuern + Austreiben).

Besonders geeignet für Proben,

- die viel mehr TIC als TOC enthalten
- mit sehr niedrigen TIC-Gehalten
- mit geringen TOC-Konzentrationen

Abb. 1: TOC-Bestimmung nach der Austreibmethode



Differenz-Methode

In zwei Einzelmessungen werden der Gesamtkohlenstoff (TC) und der gesamte anorganische Kohlenstoff (TIC) bestimmt. Der TOC wird anschließend rechnerisch als Differenz aus TC und TIC ermittelt ($TOC = TC - TIC$).

Besonders geeignet für Proben,

- die leicht flüchtigen organischen Kohlenstoff (VOC) enthalten
- in denen die TOC-Konzentration größer oder gleich der TIC-Konzentration ist

Abb. 2: TOC-Bestimmung nach der Differenzmethode

Was sagt der TOC aus?

Der TOC (Gesamter Organischer Kohlenstoff, s. Abb. 1) ist neben bzw. in Verbindung mit dem CSB und dem BSB_5 ein wichtiger Summenparameter für die Beurteilung der organischen Belastung eines Wassers. Da alle organischen C-Verbindungen als Masse Kohlenstoff erfasst und angegeben werden, ist der TOC eine exakt definierbare, absolute Größe und direkt messbar (Einheit mg C/l).

Eine Aussage über die Oxidierbarkeit der erfassten Kohlenstoffe und den für ihren Abbau erforderlichen Sauerstoffbedarf macht der TOC allerdings nicht. Dafür liefert das Verhältnis CSB:TOC wichtige Informationen über das Vorliegen bestimmter organischer Verbindungen (z. B. Alkohole, Eiweiße etc.). Eine Verschiebung dieses Verhältnisses z. B. im Zulauf einer Abwasserreinigungsanlage lässt daher sofort Rückschlüsse auf die Ursachen - und die möglichen Auswirkungen auf die Biologie - zu.

Gesetzliche Vorgaben

Laut der EU-Richtlinie des Rates über die Behandlung von kommunalem Abwasser kann der Überwachungsparameter BSB_5 durch den TOC ersetzt werden, wenn „eine Beziehung zwischen den beiden Parametern hergestellt werden kann“. In einigen europäischen Ländern hat der TOC hingegen den CSB als Überwachungsparameter abgelöst. In Deutschland setzt die Behörde beispielsweise bei der CSB-Überwachung im kommunalen Abwasser den TOC als Screening-Test ein. Der CSB-Grenzwert gilt hierbei als eingehalten, wenn der vierfache Wert des TOC (in mg/l) diesen Grenzwert nicht überschreitet.

Ein grundsätzliches Problem für die Umstellung von CSB auf TOC ist jedoch ein oftmals stark variierender Umrechnungsfaktor. Je nach Abwasserzusammensetzung kann der Faktor zwischen zwei und sechs liegen.

TOC-Analytik: Methodenauswahl

Grundlage aller TOC-Messverfahren ist die Oxidation (thermisch oder nasschemisch) des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxid (CO_2). Dieses wird detektiert und quantitativ bestimmt. Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Methoden: **Austreib-** und **Differenzmethode** (siehe Abb. 1 + 2). Beide sind in der EU-Norm 1484 gleichwertig als Referenzverfahren angegeben. Welche Bestimmungsmethode letztendlich eingesetzt wird, sollte anhand der Probenzusammensetzung entschieden werden. Enthält eine Probe beispielsweise viel flüchtige organische Kohlenstoffe (VOC), werden diese bei der Austreibmethode nicht mit erfasst (Minderbefunde). Austreib- und Differenzmethode können daher selbst bei der gleichen Probe recht unterschiedliche Ergebnisse liefern (durch VOC oder ungünstige TC/TIC-Verhältnisse). Deshalb sollte bei Vergleichsmessungen z. B. mit der Überwachungsbehörde oder externen Laboratorien bereits im Vorfeld die Methodenauswahl abgestimmt werden.

→ Ausschlaggebend für die Vergleichbarkeit von TOC-Ergebnissen ist i. d. R. nicht das Verfahren, sondern die gewählte Messmethode (Austreib-/Differenzmethode)!

TOC Küvetten-Test

Bei durchschnittlichem Probenaufkommen ist die TOC-Bestimmung mittels Küvetten-Test die kostengünstigste und einfachste Variante. Chemie und Photometer sind bereits werksseitig vorkalibriert und somit direkt einsatzbereit. Nacheinander werden ein nasschemischer oxidativer Aufschluss und eine photometrische Bestimmung des gebildeten Kohlendioxids durchgeführt. Das CO₂ wird aus einer Aufschlussküvette durch eine gasdurchlässige Membran in eine Indikatorküvette überführt. Die dadurch entstehende Farbänderung des Indikators wird photometrisch ausgewertet (s. Abb. 3).

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass selbst trübe, partikelhaltige und gefärbte Proben problemlos analysiert werden können, da nur die Farbänderung der Indikatorküvette vermessen wird.

Bei Durchführung der Austreibmethode muss vor dem Aufschluss der anorganische Kohlenstoff (TIC) aus der Probe entfernt werden. Hier kommt der Rüttler TOC-X5 zum Einsatz: Die Probe wird einfach in die Aufschlussküvette pipettiert und diese offen in den Rüttler gestellt. Durch die Kombination von Rüttler und Ventilator wird der TIC innerhalb von nur fünf Minuten aus bis zu acht Proben vollständig ausgetrieben.

Anschließend wird die Indikatorküvette aufgeschraubt und der TOC-Aufschluss im Trockenthermostaten kann beginnen.

Das „Rüttel“-Verfahren ist jedoch nicht nur zeitsparend sondern gleichzeitig auch sehr unkompliziert und sicher in der Anwendung:

- Alle Reagenzien sind bereits in der Aufschlussküvette vordosiert.
- Kein Spülen von Analysenzubehör mit TOC-freiem Wasser erforderlich.
- Mit drei praxisorientierten Messbereichen von 3-3.000 mg/l C kann die homogenisierte Probe i.d.R. sofort analysiert werden - ohne zeitraubende, potentiell fehlerbehaftete Vorverdünnung.

Ringversuchsergebnisse 2008

Wie gut die Küvetten-Tests in der Praxis arbeiten, zeigt sich z. B. an einem Ringversuch vom Mai 2008, organisiert vom Schweizer Amt für Umwelt und Energie. Knapp 50 Teilnehmer untersuchten hierbei reale Abwasserproben. Die Resultate sprechen für sich: Bei den Ablaufproben waren 91% der Messwerte richtig (LCK385), bei den Zulaufproben 92% (LCK386). Die Standardabweichung lag in beiden Fällen unter 10 %.

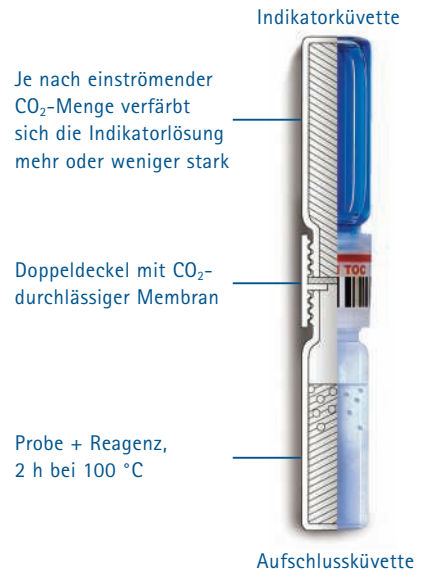


Abb. 3: Funktionsprinzip des LANGE TOC Küvetten-Tests

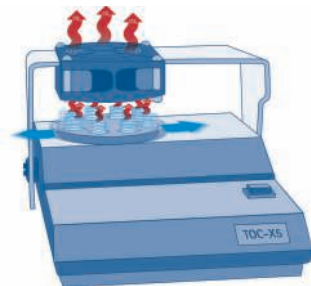


Abb. 4: Mit dem „Rüttler“ TOC-X5 wird der TIC in nur fünf Minuten ausgetrieben – aus bis zu acht Proben gleichzeitig.

Methode	Küvetten-Test	Gefahrstoffklasse	Messbereich (mg/l C)	Proben-vorbereitung	Zubehör HACH LANGE
Austreibmethode	LCK385	Xn	3–30	Homogenisieren,	Rüttler TOC-X5
	LCK386	Xn	30–300	Austreiben,	Thermostat,
	LCK387	Xn, N	300–3.000	Aufschluss	Photometer
Differenzmethode	LCK380	Xn, O	2–65	Homogenisieren,	Thermostat,
	LCK381	Xn, O	60–735	Aufschluss	Photometer

Tabelle 1: Übersicht TOC Küvetten-Tests

Gefahrensymbole	
	Brandfördernd
	Gesundheitsschädlich
	Umweltgefährlich

Küvetten-Test und Analyser: Messergebnisse rundum vergleichbar

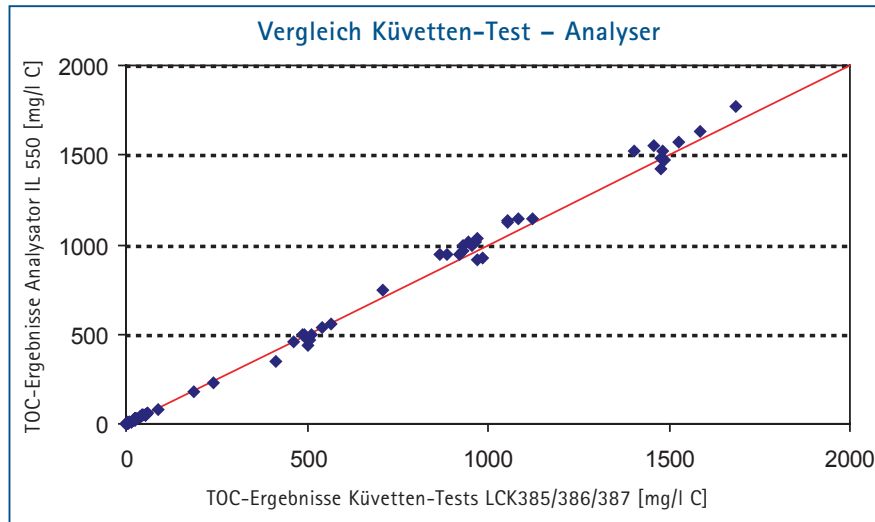


Abb. 5: TOC-Messergebnisse von Küvetten-Test und Analyser im Vergleich (Austreibmethode)

Eine sehr gute Vergleichbarkeit

zwischen TOC Küvetten-Test und Analyser zeigen die aktuellen Messergebnisse in Abbildung 5 auf. Reale Proben aus verschiedenen Herkunftsbereichen wurden nach der Austreibmethode sowohl mittels Küvetten-Test als auch mit dem TOC-Analysator IL 550 bestimmt. Vergleichsmessungen nach der Differenzmethode kommen zu ebenso guten Ergebnissen (hier nicht abgebildet). In der Praxis bevorzugt die Mehrzahl der Anwender gleichwohl die Austreibmethode. Als Grund hierfür wird die einfachere und schnellere Handhabung genannt. Zudem sind die Ergebnisse der Austreibmethode i.d.R. mit niedrigeren Streuungen behaftet, da der TOC direkt (nur ein Messwert) bestimmt wird.



Abb. 6: Ideal für hohes Probenaufkommen – der TOC-TN Analysator IL 550

Literatur

- EU Richtlinie über die Behandlung von kommunalem Abwasser vom 21. Mai 1991 (91/271/EWG)
- Euro-Norm 1484
- HACH LANGE Praxisbericht „TOC-Analytik im Abwasser“, Juni 2002 (DOC040.72.00197)
- HACH LANGE Anwendungsbericht „Dr. Lange TOC Küvetten-Test entspricht der Europannorm“, Mai 1998 (DOC042.00.00153)



Im Auftrag des Umweltbundesamtes wurde das F&E-Vorhaben „Verbesserung der Einleiterüberwachung durch Einführung der Messgrößen TOC, TN_b und P_{ges}-ICP“ beim Landesumweltamt NRW durchgeführt. Es wurden dabei auch Vergleichsuntersuchungen zwischen genormten Verfahren und Betriebsmethoden durchgeführt, um deren Eignung in der Einleiterüberwachung zu prüfen. Alle untersuchten Methoden weisen nur geringe Verfahrensstandardabweichungen auf, erfüllen also das geforderte Qualitätskriterium. Die generelle Vergleichbarkeit der Betriebsmethoden in der Abwasseranalytik ist gegeben. Auch die Gleichwertigkeitsprüfung hat der TOC Küvetten-Test bestanden.

Braun, G., Furtmann, K., Stock, H.-D. (1999) Verbesserung der Einleiterüberwachung durch die Einführung der Messgrößen TOC, TN_b und P_{ges}-ICP Umweltbundesamt (Hrsg.), UBA Texte Bd. 69/99, Berlin