

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing./DI) der Studienrichtung „Industrieller Umweltschutz, Entsorgungstechnik und Recycling“ an der Montanuniversität Leoben.

Entwicklung einer geeigneten Probenvorbereitung zur elektrometrischen TOC-Messung von Flüssigproben

erstellt für das

**umwelt- und prozessanalytische Labor des Lehrstuhls für
Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft**

in Kooperation mit der

pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH

Vorgelegt von:

Kerstin Pfandl, BSc
0635139

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Roland Pomberger
Dipl.-Ing. Alexia Aldrian

Leoben, 22.02.2015

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

DANKSAGUNG

Ich möchte die Gelegenheit nutzen und mich bei all jenen Personen bedanken, die mich auf meinem Weg zum Dipl.-Ing. begleitet haben.

Zunächst möchte ich mich bei meiner Betreuerin Frau Dipl.-Ing. Alexia Aldrian bedanken. Sie hat für all meine Anliegen ein offenes Ohr gehabt und mit unzähligen Denkanstößen sowie mit ihren chemischen Fachkenntnissen wesentlich zur Fertigstellung der vorliegenden Arbeit beigetragen. An dieser Stelle möchte ich auch dem gesamten Team des umwelt- und prozessanalytischen Labors des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft meinen Dank aussprechen, da es mir bei der praktischen Durchführung der Versuche stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Bei meinen Freunden möchte ich mich für den emotionalen Rückhalt und die vielen schönen Erinnerungen, die ich aus meiner Studienzeit mitnehme, bedanken. Ganz besonders möchte ich meinen Korrekturleserinnen Miriam, Kerstin und Daniela danken, die sich stundenlang durch den Irrgarten von Formeln, Tabellen und chemischen Abkürzungen gelesen und mir viele hilfreiche Tipps zur Verbesserung der Arbeit gegeben haben. Der wohl größte Dank gilt meinem Freund Jakob, der mich nach Kräften und mit viel Geduld beim Verfassen und Korrigieren der Masterarbeit unterstützt hat, aber auch in den letzten drei Jahren in allen Höhen und Tiefen, welche das Studium mit sich gebracht hat, zu mir gestanden ist.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an meine Familie und insbesondere an meine Eltern, die meinen Wunsch zu studieren stets unterstützt haben und ohne deren Vertrauen und Verständnis diese Arbeit jetzt nicht vor Ihnen liegen würde.

Ein herzliches „Glück auf“ an alle genannten und vergessenen Helfer.

Kurzfassung

Entwicklung einer geeigneten Probenvorbereitung zur elektrometrischen TOC-Messung von Flüssigproben

Die Summenparameter Total Organic Carbon (TOC) und Dissolved Organic Carbon (DOC) sind bedeutende Parameter in der Wasseranalytik und haben das Potential den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) in Zukunft als Grenzwert für diverse Abwasseremissionen abzulösen. Die Fa. pro aqua Diamantelektroden GmbH hat ein innovatives, tragbares Messgerät zur Vor-Ort-Messung des TOC/DOC entwickelt, das auf Basis der Elektrolyse arbeitet. Allerdings bedarf es hierfür einer Probenvorbereitung, deren Entwicklung und Optimierung den Inhalt der vorliegenden Arbeit darstellt. Dazu wurden im Theorieteil die wichtigsten Summenparameter der Wasseranalytik definiert und das Vorkommen, die Bestandteile und die Umweltrelevanz des organischen Kohlenstoffs behandelt. Außerdem beinhaltet dieser Teil Normen und gesetzliche Rahmenbedingungen (Sammlung der Grenzwerte), Vorgaben zur Probennahme, -aufbewahrung und -vorbereitung sowie Vergleiche zwischen den bereits bestehenden Bestimmungs-, Aufschluss- und Detektionsmethoden (inkl. Küvettentests). Eine Gegenüberstellung von TOC und CSB, eine Marktstudie und die Beschreibung des elektrometrischen Verfahrens vervollständigen den Theorieteil. Im praktischen Teil wurde zunächst ein geeignetes Puffersystem für den pH-Bereich 1,2 bis 1,8 festgelegt. Zur Pufferherstellung wurden Di-Kalium- und Di-Natriumhydrogenphosphat sowie Kaliumdihydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat in Kombination mit Phosphorsäure herangezogen. Es wurden pufferspezifische Kenndaten (Herstellung, Pufferwirkung, Aufrechterhaltung der Pufferwirkung über die Zeit, Einfluss der Wasserhärte, Stärke der Austreibung des anorganischen Kohlenstoffs, ein ideales Probe/Puffer-Verhältnis, höchstmöglicher Phosphateintrag etc.) durch experimentelle Ansätze erhoben. Vergleichsmessungen zwischen dem lehrstuhleigenen TOC-Analysator (Standgerät im Labor) und dem elektrochemischen Vor-Ort-Messgerät schließen die Arbeit ab.

Abstract

Development of a Suitable Sample Preparation for the Electrometric TOC-Determination of Liquids

Sum parameters such as Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) play an important role in water analysis. Both have the potential to replace the Chemical Oxygen Demand (CSB) as a legal limit for wastewater emissions. Pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH developed a new type of device for on-site measurements of TOC/DOC based on electrolysis. However, a suitable sample preparation is needed. The development and optimisation is the main task of this thesis. In the theoretical part, the most important sum parameters for water analysis were defined. Moreover the occurrence, the components and the environmental relevance of organic carbon in water were discussed. Additionally, the legal aspects, especially those concerning limit values and normative standards were discussed. Furthermore, the different methods to determine organic carbons were described and the already existing possibilities to prepare samples, to digest inorganic carbon and to detect carbon dioxide were compared (rapid tests included). The comparison of TOC and CSB, a market study and a description of the new TOC-analyser complete the theoretical part. In the practical part, a buffer system from pH 1.2 to 1.8 was specified. For this purpose, dipotassium phosphate and disodium phosphate as well as potassium dihydrogen phosphate and sodium dihydrogen phosphate monohydrate in combination with phosphoric acid were used. The characteristics of the buffer solutions (production, buffer effect, time dependence of the buffer effect, influences of water hardness, strength of the expulsion of the total inorganic carbon by the buffer, the ideal ratio of sample and buffer, highest possible phosphate input etc.) were collected by experimental approaches. The thesis concludes with comparative measurements with the chair's own TOC-analyser (stand unit) in comparison to the on-site analyser of Pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Problemstellung	5
1.2 Zielsetzung	5
2 GRUNDLAGENTEIL.....	6
2.1 Begriffsdefinitionen	6
2.2 Vorkommen, Zusammensetzung und Umweltrelevanz der Summenparameter TOC und DOC.....	9
2.3 Normen und gesetzliche Vorgaben.....	12
2.3.1 Normen.....	12
2.3.2 Gesetzlich festgelegte Grenzwerte	13
2.4 Analytische Methoden zur TOC/DOC-Bestimmung	16
2.4.1 Probenahme, Probenaufbewahrung und Probenvorbereitung.....	17
2.4.2 Vergleich der Methoden zur TOC bzw. DOC-Bestimmung.....	18
2.4.3 Vergleich der Varianten zum Aufschluss von Kohlenstoffverbindungen	20
2.4.4 Möglichkeiten zur Detektion von CO ₂	21
2.4.5 Küvettentests.....	22
2.5 Vergleich der Summenparameter TOC und CSB	23
2.6 TOC-Analysegeräte – Marktanalyse	26
2.7 Elektrometrisches DOC-Messgerät der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH	28
3 PRAKTISCHER TEIL.....	30
3.1 Kalibration des pH-Meters	30
3.2 Herstellung der für die Versuchsreihen notwendigen Reagenzien	32
3.2.1 Pufferlösungen.....	32
3.2.2 Standardlösungen.....	34
3.2.2.1 Kaliumhydrogenphthalat-Lösungen (KHP-Lösungen).....	34
3.2.2.2 Standardlösung zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs (IC- Standard); c (TIC) = 1000 mg/l.....	36
3.2.2.3 Dichlorisocyanursäure-Natriumsalz-Dihydrat-Lösung (DND-Lösung); c (TOC) = 50 mg/l	37
3.2.3 Natriumhydroxid-Lösung (NaOH-Lösung); c = 0,1 mol/l.....	38
3.2.4 Probelösungen mit definierten pH-Werten	39

3.3	Versuchsreihen zur Findung eines Puffersystems	40
3.3.1	Versuchsreihe 1	42
3.3.2	Versuchsreihe 2	43
3.3.3	Versuchsreihe 3	45
3.3.4	Versuchsreihe 4	45
3.3.5	Versuchsreihe 5	46
3.3.6	Versuchsreihe 6	47
3.3.7	Versuchsreihe 7	48
3.3.8	Versuchsreihe 8	48
3.3.9	Versuchsreihe 9	49
3.3.10	Versuchsreihe 10	50
3.3.11	Versuchsreihe 11	51
3.3.12	Versuchsreihe 12	52
3.3.13	Versuchsreihe 13	53
3.3.14	Versuchsreihe 14	53
3.3.15	Versuchsreihe 15	59
3.4	Berechnungen	61
3.4.1	Einwaagen an K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 oder $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ und H_3PO_4 - Volumina zur Pufferherstellung	61
3.4.2	Verdünnung des 1000 mg/l KHP-Standards bzw. des IC-Standards zur Herstellung der Standardproben	61
3.4.3	Einwaage zur Herstellung eines DND-Standards	62
3.4.4	Einwaage zur Herstellung einer 0,1 M NaOH-Lösung	62
3.4.5	Konzentrationen der Standardproben nach Pufferzugabe	63
3.4.6	Arithmetischer Mittelwert und geschätzte Standardabweichung	63
3.4.7	Gesamthärte und der Karbonathärte	63
3.4.8	Konzentration an anorganischem Kohlenstoff in Mineralwässer	64
3.4.9	Pufferzugabe bei vorgegeben Probe/Puffer-Mischungsverhältnissen	64
4	ERGEBNISSE / DISKUSSION	66
4.1	Versuchsreihen zur Findung eines Puffersystems	66
4.1.1	Versuchsreihe 1	66
4.1.2	Versuchsreihe 2	67
4.1.3	Versuchsreihe 3	68
4.1.4	Versuchsreihe 4	69
4.1.5	Versuchsreihe 5	70
4.1.6	Versuchsreihe 6	71
4.1.7	Versuchsreihe 7	75
4.1.8	Versuchsreihe 8	75

4.1.9	Versuchsreihe 9.....	76
4.1.10	Versuchsreihe 10.....	77
4.1.11	Versuchsreihe 11.....	78
4.1.12	Versuchsreihe 12.....	79
4.1.13	Versuchsreihe 13.....	80
4.1.14	Versuchsreihe 14.....	82
4.1.15	Versuchsreihe 15.....	85
4.2	pH-Werte der Pufferlösungen	89
4.3	Einwaagen und pH-Werte der Standardlösungen und der NaOH-Lösung....	90
5	ZUSAMMENFASSUNG	91
6	VERZEICHNISSE	93
6.1	Literatur.....	93
6.2	Abkürzungsverzeichnis	98
6.3	Tabellen	99
6.4	Abbildungen	99
7	ANHANG	I
7.1	Vorversuche – Versuchsreihe 0.....	I
7.1.1	Durchführung.....	I
7.1.2	Ergebnisse / Diskussion.....	II
7.2	Tabellen und Abbildungen	IV
7.2.1	Marktstudie	IV
7.2.2	Daten der im Zuge der der Arbeit hergestellten Pufferlösungen.....	IX
7.2.3	Daten zu den ermittelten Pufferkurven – Versuchsreihe 0.....	XIV
7.2.4	Daten zu den ermittelten Pufferkurven – Versuchsreihe 5.....	XVIII
7.2.5	Daten zu den ermittelten Pufferkurven – Versuchsreihe 6.....	XIX
7.2.6	Analyseblatt TOC-Analysator – Versuchsreihe 9	XXIV

1 Einleitung

Der in den 1970er Jahren erstmalig eingeführte Summenparameter Total Organic Carbon (TOC) ermöglicht Einschätzungen der organischen Belastung von verschiedenen Wässern aus Industrie und Umwelt. Im Zuge seiner Messung wird der gesamte, in einer Probe enthaltene, gebundene Kohlenstoff erfasst. Als Bindungspartner dienen sowohl gelöste als auch suspendierte Inhaltstoffe der Probe. Während bei der Bestimmung des TOC die gelösten und die ungelösten organischen Bestandteile der Probenflüssigkeit erfasst werden, wird bei der Bestimmung des Dissolved Organic Carbon (DOC) nur jener Anteil des organisch gebundenen Materials analysiert, der als Filtrat durch einen Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite gelangt. [1, S. 721 - 724], [2, S. 716]

Der TOC findet einerseits als Überwachungsparameter zur Sicherstellung der Grenzwerteinhalten, z.B. gemäß Abwasseremissionsverordnung [3], andererseits als Indikatorparameter laut Trinkwasserverordnung [4], Anwendung. Neben Flüssigproben, werden auch viele Feststoffe auf deren TOC-Gehalt untersucht. Auch im Bereich der Feststoffe hat er eine Überwachungsfunktion inne, wie beispielsweise in der Deponieverordnung [5], in der er als Anlieferungsbedingung festgelegt ist. Weitere Einsatzbereiche für den TOC sind die Bestimmung der Wasserverunreinigung durch synthetische organische Inhaltsstoffe, die chemische Charakterisierung, die Bestimmung des Abbaugrades von Abfällen, die Abschätzung des Kohlenstoffgehalts von Böden, der Kohlenstoffkreislauf in Böden, der Kohlenstofffluss in aquatischen Systemen und die Informationsbeschaffung zur Prozesskontrolle. [1, S. 721 - 724], [2, S. 716]

Speziell für kleinere Anlagen, wie vergleichsweise Kläranlagen, ist die Anschaffung eines TOC-Analysegerätes schwer erschwinglich. Ersatzweise wird zur Leistungskontrolle der Prozesse oft auf die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) zurückgegriffen, da diese, aufgrund des geringeren apparativen Aufwands, kostengünstiger ist. Dem gegenüber steht der verhältnismäßig große, zeitliche Aufwand sowie die Verwendung und Entsorgung toxischer und somit umweltrelevanter Chemikalien wie Kaliumdichromat und Quecksilber, die für die Durchführung der Analyse erforderlich sind. Als etwas günstigere Analysemöglichkeit zu Standgeräten stehen auf Basis der Photometrie arbeitende CSB-Schnelltests am Markt zur Verfügung. Diese sind zwar in der Handhabung dem Normverfahren leicht überlegen, der Kostenvorteil gegenüber den Standgeräten relativiert sich aber mit Zunahme der Probenanzahl. [1, S. 721 - 724], [6, S. 2 - 8], [7, S. 23 - 24] Die Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH arbeitet derzeit an der Optimierung eines alternativen DOC-Messgerätes, mit dem letztlich durch die Wahl geeigneter Aufschlussmethoden auch der partikuläre TOC gemessen werden kann. Im Gegensatz zu den teuren Standgeräten soll es kostengünstige Messungen vor Ort ermöglichen, die vor allem in der Routineüberwachung von kommunalen Kläranlagen, chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen usw. von Bedeutung sind. Die Wartezeit auf Analyseergebnisse aus dem Labor fällt gänzlich weg und Entscheidungen können zeitnah zur Messung getroffen werden. [1, S. 721 - 724]

1.1 Problemstellung

Die Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH hat ein tragbares, auf Basis der Elektrolyse arbeitendes DOC/TOC-Messgerät entwickelt. Die Richtigkeit der Messresultate ist von unterschiedlichen Parametern (z.B. pH-Wert der Probe, Bläschenbildung, vollständiges Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs) abhängig. Mit Hilfe geeigneter Probenvorbereitungsschritte soll die Probe bestmöglich auf die nachfolgende Messung vorbereitet werden. Insbesondere soll die Entwicklung eines geeigneten Puffersystems gewährleisten, dass alle Proben, egal ob basisch oder sauer, nach der Vorbehandlung pH-Werte im Bereich zwischen 1,2 und 1,8 aufweisen und die Proben nach Zugabe keinen anorganischen Kohlenstoff mehr enthalten.

1.2 Zielsetzung

Um einen passenden Puffer zu finden und gegebenenfalls zu optimieren, sollen unterschiedliche Versuchsreihen im umwelt- und prozessanalytischen Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft durchgeführt werden. Anfänglich sollen unterschiedliche Chemikalien auf ihre Tauglichkeit als Pufferbestandteil getestet werden (Lösungsverhalten, pH-Wert). Pufferkurven, die durch die Zugabe des Puffers zu Proben mit unterschiedlichen pH-Werte zu erstellen sind, sollen Auskunft über die Pufferwirkung geben und als weitere Entscheidungsbasis dienen. Außerdem sollen verfahrensspezifische Kenndaten sowohl für die Ansäuerung als auch für das Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs durch den Puffer anhand unterschiedlicher Proben, Standardproben und Realproben (Mineralwässer) erhoben werden, um die Funktionstüchtigkeit des Puffers und dessen Eignung zur Probenvorbehandlung für das elektrometrische Verfahren zu gewährleisten. Vergleichsmessungen von Standardproben mit dem lehrstuhleigenen TOC-Analysator (Standgerät) und dem elektrometrischen Messgerät sollen zusätzliche Informationen liefern (Wiederfindung, Reproduzierbarkeit).

2 Grundlagenteil

Der Grundlagenteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den theoretischen Hintergründen des Qualitätsparameters TOC in der Wasseranalytik. Er beinhaltet die für das Verständnis der Zusammenhänge wesentlichen Begriffsdefinitionen und Informationen zum Vorkommen, zu der Zusammensetzung und der Umweltrelevanz des TOC. Der rechtliche Teil bietet eine Übersicht über geltende Normen und gesetzliche Bestimmungen sowie eine Sammlung der darin festgelegten Grenzwerte. Außerdem werden Grundlagen der TOC-Analytik (inkl. Küvettentests) erklärt und Vergleiche zwischen den gängigen Bestimmungs-, Aufschluss- und Detektionsmethoden angestellt. Der Theorieteil schließt mit einer im Rahmen der Arbeit durchgeführten Marktstudie und einer kurzen Beschreibung des von der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH entwickelten, elektrochemischen Verfahrens zur DOC/TOC-Bestimmung in Flüssigproben ab.

2.1 Begriffsdefinitionen

In diesem Kapitel werden die Begriffe rund um den gesamten organischen Kohlenstoff definiert. Dazu gehören der gesamte organische, der gesamte anorganische, der austreibbare und der nicht austreibbare Kohlenstoff sowie der gelöste organische Kohlenstoff. Außerdem werden zur besseren Abgrenzung des TOC von den übrigen organischen Summenparametern in der Wasseranalytik auch die Bedeutungen der Begriffe BSB, CSB und des Permanganat-Indexes eingegangen.

Der **gesamte organische Kohlenstoff (TOC)** ist ein Summenparameter und erfasst den gesamten, organisch gebundenen Kohlenstoff in gelösten und ungelösten Verbindungen einer Wasserprobe. Er ist ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung von Wässern und gibt Auskunft inwiefern diese organisch belastet, also verschmutzt sind. Er liefert aber keinerlei Informationen über die Art, in der die organischen Substanzen vorliegen. [8, S. 3], [10, S. 288], [11, S. 236]

Laut EN 1484 [8] ist der gesamte organische Kohlenstoff (engl.: Total Organic Carbon) wie folgt definiert:

„Im Wasser enthaltener organisch gebundener Kohlenstoff, gebunden an gelösten oder suspendierten Stoffen. Cyanat, Thiocyanat und elementarer Kohlenstoff werden auch erfaßt.“ [8, S. 3 - 4]

Außerdem werden in der EN 1484 [8] der gesamte anorganische Kohlenstoff (TIC), der gesamte Kohlenstoff (TC), der gelöste organische Kohlenstoff (DOC), der austreibbare und der flüchtige organische Kohlenstoff (POC und VOC) sowie der nicht austreibbare und der nicht flüchtige Kohlenstoff (NPOC und NVOC) definiert.

Gesamter anorganischer Kohlenstoff (TIC) (engl.: Total Inorganic Carbon)

„Im Wasser enthaltener Kohlenstoff aus elementarem Kohlenstoff, gesamtem Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Cyanid, Cyanat und Thiocyanat. Die meisten käuflichen TOC-Geräte erfassen hauptsächlich CO₂ aus Hydrogencarbonaten und Carbonaten.“ [8, S. 3]

Gesamter Kohlenstoff (TC) (engl.: Total Carbon)

„Im Wasser enthaltener organisch gebundener und anorganisch gebundener Kohlenstoff, einschließlich des elementaren Kohlenstoffs.“ [8, S. 3]

Gelöster Organischer Kohlenstoff (DOC) (engl.: Dissolved Organic Carbon)

„Im Wasser enthaltener organisch gebundener Kohlenstoff aus Verbindungen, die ein Membranfilter der Porenweite 0,45 µm passieren. Cyanat und Thiocyanat werden auch erfaßt.“ [8, S. 4]

Flüchtiger (VOC) (engl.: Volatile Organic Carbon) / **austreibbarer organischer Kohlenstoff (POC)** (engl.: Purgeable Organic Carbon)

„Der Anteil des TOC, der unter den Bedingungen dieses Verfahrens austreibbar ist.“ [8, S. 4]

Das in der Definition stehende Verfahren ist jenes, welches in der EN 1484 [8] beschrieben wird. In der Literatur wird Abkürzung POC auch für den partikulären organischen Kohlenstoff verwendet, vor allem im Zusammenhang mit dem suspendierten organischen Kohlenstoff (SOC).

Nicht flüchtiger (NVOC) (engl.: Non Volatile Organic Carbon) / **nicht austreibbarer organischer Kohlenstoff (NPOC)** (engl.: Non Purgeable Organic Carbon)

„Der Anteil des TOC, der unter den Bedingungen dieses Verfahrens nicht austreibbar ist.“ [8, S. 4]

Die Definition bezieht sich auf das in der EN 1484 [8] erläuterte Verfahren zur TOC- bzw. DOC-Bestimmung.

Der **biologische bzw. biochemische Sauerstoffbedarf (BSB)** gibt an, wieviel Sauerstoff Bakterien in einer festgelegten Zeitspanne aufnehmen, um organische Wasserinhaltsstoffe mit ihrem Enzymsystem partiell abzubauen oder vollständig zu Kohlendioxid umzusetzen. Der BSB-Wert ist direkt proportional zur Quantität der biochemisch oxidierbaren Substanzen der Wasserprobe. Bei häuslichen Abwässern kommt der sogenannte BSB₅ zum Einsatz, d.h. es wird jene Menge Sauerstoff gemessen, die Bakterien in 5 Tagen für den Abbau benötigen. Da nach 5 Tagen normalerweise bereits 70 % der organischen Substanzen umgesetzt worden sind, reicht eine Betrachtung über diesen Zeitraum aus um eine Wasserprobe mit dem BSB zu charakterisieren. Für den vollständigen Abbau würden ca. 20 Tage gebraucht. [10, S. 285]

Der **chemische Sauerstoffbedarf (CSB)** gibt Aufschluss über die in Wässern enthaltenen oxidierbaren Stoffe und ist wie der TOC ein Summenparameter, der Auskunft über die organische Belastung von Wasser und Abwasser gibt. [10, S. 284 - 285]

Laut DIN 38 409 [12] wird der CSB wie folgt definiert:

„Unter dem Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) eines Wassers versteht man die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die unter den Arbeitsbedingungen der Verfahren mit den im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert. 1 Mol $K_2Cr_2O_7 \triangleq 1,5 \text{ mol } O_2$ “

Der **Permanganat-Index** von Wasser ist laut EN ISO 8467 [9] gleichzusetzen mit der

„...Massenkonzentration an Sauerstoff, die der Massenkonzentration an verbrauchten Permanganat-Ionen äquivalent ist, wenn die Wasserprobe unter definierten Bedingungen mit diesem Oxidationsmittel behandelt wird.“ [9, S. 2]

Mit seiner Hilfe kann die Konzentration von organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen, sofern diese oxidierbar sind, bestimmt werden. [9, S. 2]

2.2 Vorkommen, Zusammensetzung und Umweltrelevanz der Summenparameter TOC und DOC

Organisches Material in der terrestrischen und aquatischen Umwelt steht in enger Verbindung mit der Nährstoffverfügbarkeit für Pflanzen und dem Pflanzenwachstum allgemein. Außerdem dient es als Energiequelle für Makro- und Mikroorganismen, beeinflusst die in Böden und Sedimenten herrschenden chemisch-physikalischen Bedingungen sowie die Puffer- und Austauschkapazität, die wiederum für die Immobilisation und Mobilisation von Umweltschadstoffen ausschlaggebend sind. Die natürlichen Quellen von organischem Material sind neben allen abgestorbenen Organismen (Tiere und Pflanzen), deren Abbauprodukte. [13, S. 1572 - 1573] Anthropogene Einträge organischer Stoffe stammen beispielsweise aus Kläranlagen oder resultieren aus landwirtschaftlicher Nutzung [14, S. 1]. All diese Stoffe beinhalten Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen. Kohlenstoffdioxid, Karbonate, Karbide und Metallcyanide zählen dabei nicht zu den Bestandteilen des organischen Materials. Deshalb wird in vielen Studien der TOC als Parameter für den Gehalt an organischen Substanzen in Boden und Wasser herangezogen. [13, S. 1573]

Wasser beinhaltet normalerweise organischen und anorganischen Kohlenstoff. Der gesamte organische Kohlenstoff wird in den gelösten und den partikulären organischen Kohlenstoff unterteilt. Der gelöste organische Kohlenstoff ist oft chemisch reaktiv und belegt die Anwesenheit von Huminstoffen und hydrophilen Komponenten wie z.B. von Fettsäuren, Aminosäuren und Kohlehydraten. Außerdem werden mit dem DOC Metallkomplexe mit Ton, mit Huminstoffen und Kolloiden sowie Viren und bestimmte Bakterien erfasst. Unter dem partikelförmigen Kohlenstoff versteht man hauptsächlich den an Ton adsorbierten Teil des Kohlenstoffs. Dieser bildet zusammen mit dem suspendierten Kohlenstoff eine Informationsquelle für den in Zoo- und Phytoplankton gespeicherten Kohlenstoff. Der anorganische Anteil setzt sich hauptsächlich aus Kohlenstoffdioxid, Carbonaten und Bicarbonaten zusammen. [15, S. 282 - 283]

Abbildung 1 zeigt eine Übersicht über den in Wässern vorhanden Kohlenstoff. Außerdem werden beispielhaft Wasserinhaltsstoffe aufgezählt, die bei der Messung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs erfasst werden. Des Weiteren werden die Porenweiten der Filter angegeben, die zur Erfassung der jeweiligen Untergruppe eingesetzt werden. Für die DOC-Bestimmung werden Membranfilter eingesetzt. Zur Erfassung des partikulären organischen Kohlenstoffs verwendet man Glasfilter. Die Abtrennung des suspendierten organischen Kohlenstoffs erfolgt mit Silberfiltern, da die Anwesenheit von Silber ein übermäßiges Wachstum von Bakterien unterbindet. [15, S. 283]

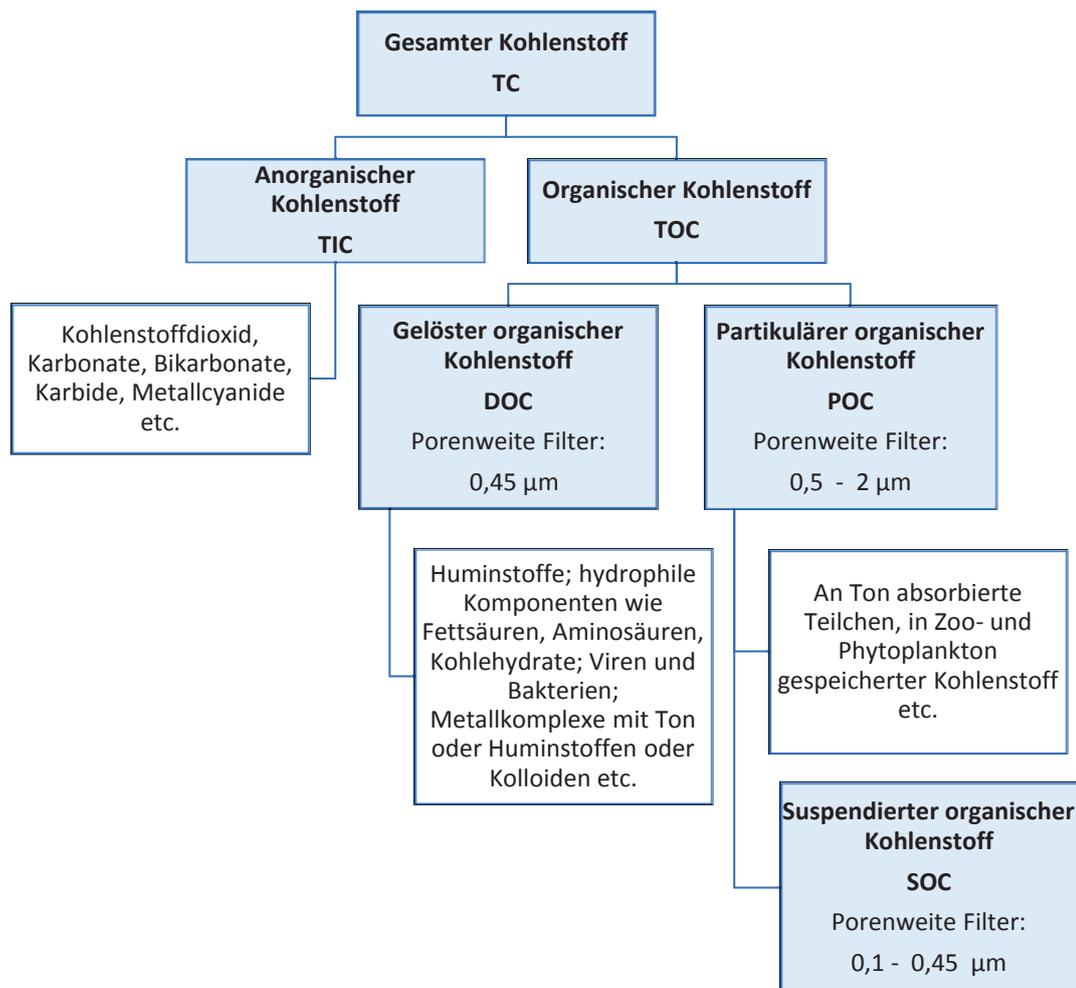


Abbildung 1: Einteilung und Bestandteile des Kohlenstoffs im Wasser [13, S. 1572 - 1573], [15, S. 282 - 283]

Da der TOC Aufschluss über die gesamte Verschmutzung durch organische Stoffe gibt bzw. den Gesamtgehalt aller oben beschriebenen, kohlenstoffhaltigen Substanzen von Wässern (Abwasser, Oberflächenwasser, Trinkwasser etc.) wiedergibt, ist er mittlerweile einer der wichtigsten Summenparameter in der Umweltanalytik und findet in vielen Umweltstudien Anwendung. Die TOC-Analyse ermöglicht jedoch keinerlei Rückschluss auf die Art der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen. Die organischen Verschmutzungen können auf natürliche (Biosynthese) und anthropogene Ursachen zurückgeführt werden. Der TOC liefert Informationen über die Anwesenheit von Kohlenstoff in Wasserökosystemen, gibt Auskunft über den Verschmutzungsgrad von Wässern und hilft bei der Bestimmung des Fortschritts des biologischen Abbaus und des Reinigungsprozessen von Oberflächen- und Abwässern. Darüber hinaus steht eine Zunahme des TOC in direkter Verbindung mit der Trophie und der limnologischen Stufe von Wässern. [15, S. 282 - 283]

Die Bestimmung des DOC und des partikulären Kohlenstoffs ist vor allem für hydrobiologische, hydrochemische, hydrogeologische und limnologische Studien von Bedeutung. Besonders in Zusammenhang mit Huminstoffen spielen diese Parameter eine wichtige Rolle. Über 50 % der Huminstoffe in aquatischen Systemen sind dem DOC zuzuordnen. Sie gehören zu den schwer abbaubaren Stoffen. Während der partikuläre organische Kohlenstoff von Oberflächenwässern mit den Jahreszeiten bzw. der Temperatur schwankt, lässt sich der DOC davon relativ wenig beeinflussen. Der Anteil des partikulären organischen Kohlenstoffs am TOC liegt bei Oberflächenwässern häufig unter 10 %. Tiefengrundwasser enthält oft nur Spuren an organischen Kohlenstoff. [15, S. 282 - 283]

Dagegen enthalten Grundwässer in Waldgebieten, und in der Nähe von Flüssen und landwirtschaftlich genutzten Flächen bedeutende DOC-Konzentrationen. Die Werte für den gesamten, den gelösten und den partikulären organischen Kohlenstoff von Flusswasser hängen von unterschiedlichen Einflussfaktoren ab. Dazu gehören der Wassertyp, die Jahreszeit, die Typologie des Wassers, die Witterungsverhältnisse und die direkte Umgebung des Flusses. [15, S. 282 - 283]

Tabelle 2.1 soll einen Überblick über die TOC-Konzentrationen in natürlichen und industriellen Wässern geben. Während Meerwasser beispielsweise nur 0,01 bis 0,1 mg/l organischen, gebundenen Kohlenstoff enthält, können in Industrierwässern Konzentrationen bis zu 10.000 mg/l vorkommen. [15, S. 283], [16, S.10]

Tabelle 2.1: Typische TOC-Konzentrationen [6], [15], [16], [17], [18], [19]

Wassertyp	TOC-Konzentration [mg/l]
Meerwasser [15, S. 283]	0,01 - 0,1
Regenwasser [15 S. 283]	0,1 - 0,5
Trinkwässer [17, S. 10]	0,4 - 1,5
Saubere Wässer [18]	1 - 2
Sauberes Quellwasser [19]	1 - 2
Schwach belastete Flüsse und Seen [19]	2 - 5
Nährstoffreiche, stehende Seen [19]	5 - 10
Sauberes Grundwasser (Brunnenwasser) [19]	1 - 2
Verschmutzte Oberflächenwässer [19]	50 - 100, auch > 100 möglich
Kläranlagenzulauf [6, S. 10]	75 - 150
Kläranlagenablauf [6, S. 10]	5 - 25
Industrieabwässer [16, S. 10]	10.000
Sickerwasserzuläufe, Deponie Aßlar [20, S. 95]	ca. 120 - 810

2.3 Normen und gesetzliche Vorgaben

Das vorliegende Kapitel liefert eine Übersicht über die Normen und Gesetze, in denen die Summenparameter TOC und DOC eine Rolle spielen. Zudem beinhaltet es eine Zusammenfassung der gesetzlich festgelegten Grenzwerte bzw. der Emissionsgrenzen für unterschiedliche Abwässer.

2.3.1 Normen

Es folgt eine Auflistung vorhandener Normen, in denen die TOC/DOC-Bestimmung eine wesentliche Rolle spielt. Außerdem werden die Inhalte der wichtigsten Normen verständlich zusammengefasst.

EN 1484: Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) [8]

Die Bestimmung des gesamten und des gelösten organischen Sauerstoffes ist in der EN 1484 [8] genormt. Sie wird für die TOC-Bestimmung von Trinkwasser, Seewasser, Grund- und Oberflächenwässer sowie Abwasser verwendet und gilt für einen Konzentrationsbereich von 0,3 bis 1000 mg/l. Darin werden zwei Bestimmungsmöglichkeiten angeführt: die Direktmethode und die Differenzenmethode. Neben der Durchführung der Analyse und der Auswertung der Ergebnisse, wird unter anderem auch auf die Bestimmung von partikelhaltigen Proben, Kontrolluntersuchungen, die Probenahme und die Probenvorbereitung eingegangen. [8]

CEN ISO/TR 15462: Wasserbeschaffenheit – Auswahl an Prüfverfahren für die biologische Abbaubarkeit [21]

Im Technischen Bericht des Europäischen Normungskomitees CEN ISO/TR 15462 [21] werden Prüfverfahren zur biologischen Abbaubarkeit vorgestellt. Diese sollen die biologische Abbaubarkeit in natürlichen und künstlichen aquatischen Umgebungen widerspiegeln. Hier werden auch einige genormte ISO-Verfahren genannt, bei denen der DOC eine tragende Rolle spielt. Diese sind in weitere Folge aufgelistet.

ÖNORM EN ISO 7827: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der leichten, vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium – Verfahren mittels Analyse des DOC [22]

ÖNORM EN ISO 9439: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium - Verfahren mit Kohlenstoffdioxid-Messung [23]

ÖNORM EN ISO 9887: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium - Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest (SCAS) [24]

ÖNORM EN ISO 9888: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wäßrigen Medium - Statischer Test (Zahn-Wellens-Verfahren) [25]

ÖNORM EN ISO 11733: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium - Belebtschlamm-Simulationstest [26]

In der ÖNORM EN ISO 7827 [22] wird z.B. ein Verfahren mithilfe der DOC-Bestimmung zur Ermittlung der biologischen Abbaubarkeit durch aerobe Mikroorganismen in einem wässrigen Medium beschrieben. Für Abwasser ist diese Norm nur bedingt einsetzbar, da die Proben nur geringe Mengen an wasserunlöslichen organischen Kohlenstoffen enthalten dürfen. Zu Beginn sollten die Wässer eine Konzentration von 10 bis 40 mg/l DOC aufweisen. Nach 28 Tagen (Belüftung im Dunkeln bei diffuser Beleuchtung) wird der DOC der Testlösung abermals bestimmt. Zwischen Versuchsbeginn und -ende wird der DOC noch mindestens 3-mal gemessen. Aus den gewonnenen Daten kann eine sogenannte Eliminationskurve gezeichnet werden, woraus bei ausreichendem Datenvolumen Parameter des biologischen Abbaus abgelesen werden können. Diese sind:

- Die lag-Phase (Zeit von Beginn bis zu einem Abbau von 10 %),
- die Abbauzeit und
- der maximale biologische Abbaugrad. [22, S. 4, 5 u. 11]

2.3.2 Gesetzlich festgelegte Grenzwerte

Die allgemeinen Emissionsbegrenzungen für die Einleitung von Abwasser, Mischwasser, Grundwasser und Tiefengrundwasser, Sickerwasser aus AbfalldPONien sowie wässrigen Kondensaten (ausgenommen Niederschlagswasser) in Fließgewässer bzw. die öffentliche Kanalisation, sind in der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung im Anhang A (AAEV) [3] aufgelistet. Zusätzlich gibt es spezielle Abwasseremissionsverordnungen für diverse Abwässer unterschiedlichster Herkunft wie z.B. aus Anlagen zur Wasseraufbereitung, aus Abwasserreinigungsanlagen oder aus der Erzeugung von Papier und Pappe. [3, S. 990 - 991]

In Tabelle 2.2 sind neben den allgemeinen Begrenzungen der TOC- und CSB-Gehalte von Abwässern, auch die Grenzwerte für Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete und für Einzelobjekte in Extremlagen, für Abwässer aus der physikalisch-chemischen und biologischen Behandlung, der physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Wasseraufbereitung sowie für Deponiesickerwasser gegenübergestellt.

Tabelle 2.2: Auswahl an gesetzlichen Grenzwerten für die Summenparameter TOC und CSB – Teil 1 [3], [27], [28], [29]

Gültigkeit		TOC	CSB
Allgemeine Begrenzungen für die Einleitung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und die öffentliche Kanalisation [3, S. 997]	Einleitung in Fließgewässer	25 mg/l	75 mg/l
	Einleitung in die öffentliche Kanalisation	-	-
Abwasserreinigungsanlagen für Einzelobjekte in Extremlage [27, S. 5 - 6]	Zulauf	40 g / EW x Tag	-
	Ablauf	12 g / EW x Tag	36 g / EW x Tag
Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete¹ [28, S. 1700 - 1701]	Ablauf	I: 30 mg/l	I: 90 mg/l
		II - IV: 25 mg/l	II - IV: 75 mg/l
		TOC-Belastung ist bezogen auf den Zulauf um 85 % zu reduzieren. (gilt für Größenklassen II, III und IV)	Die CSB-Belastung ist bezogen auf den Zulauf um 85 % zu reduzieren. (gilt für Größenklassen II, III und IV)
		Für Anlagen < 500 EW ₆₀ müssen keine Emissionsgrenzwerte festgelegt werden.	
Abwasser aus physikalisch-chemischer Abfallbehandlung [29, S. 39 - 40]	Einleitung in Fließgewässer	40 mg/l	120 mg/l
	Einleitung in die öffentliche Kanalisation	Nach der Vorreinigung des Abwassers muss der TOC-Wert < 300 mg/l sein ansonsten ist eine aerobe biologische Abbaubarkeit > 60 % nachzuweisen.	Nach der Vorreinigung des Abwassers muss der CSB < 900 mg/l sein.

¹Größenklassen der Abwasserreinigungsanlagen [28]:

I: 50 bis 500 EW₆₀

II: 500 bis 5.000 EW₆₀

III: 5.000 bis 50.000 EW₆₀

IV: < 50.000 EW₆₀

Tabelle 2.3: Auswahl an gesetzlichen Grenzwerten für die Summenparameter TOC und CSB – Teil 2 [29], [30], [31]

Gültigkeit		TOC	CSB
Abwasser aus biologischer Behandlung [29, S. 41 - 42]	Einleitung in Fließgewässer	40 mg/l Bei Zulauf von 400 mg/l Mindestabbauleistung der Abwasserreinigungs- anlage: 90 %	120 mg/l Bei Zulauf von 1.200 mg/l Mindestabbauleistung der Abwasserreinigungs- anlage: 90 %
	Einleitung in die öffentliche Kanalisation	-	-
Abwasser aus der physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Wasseraufbereitung [30, S. 9464]	Einleitung in Fließgewässer	30 mg/l	90 mg/l
	Einleitung in die öffentliche Kanalisation	-	-
Deponiesickerwasser [31, S. 1377 - 1376]	Einleitung in Fließgewässer	20 mg/l	50 mg/l
	Einleitung in die öffentliche Kanalisation	120 mg/l	300 mg/l
bei höheren TOC bzw. CSB-Gehalten muss die biologische Abbaubarkeit aller Inhaltsstoffe des Sickerwassers > 75 % betragen			

Gemäß der deutschen Abwasserverordnung [32] (dt. AbwV) § 6 Abs. 3 gelten Grenzwerte für den CSB als eingehalten, solange der TOC-Gehalt in mg/l den CSB-Wert um nicht mehr als das Vierfache überschreitet. [32] In den österreichischen Gesetzestexten ist kein Umrechnungsfaktor definiert, sondern in den Anhängen werden die Grenzwerte für beide Parameter separat angeführt (vgl. Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3).

In der Trinkwasserverordnung [4] ist festgelegt, dass der TOC bei geringeren Tagesabgabemengen als 10.000 m³ nicht gemessen werden muss. Bei größeren Mengen ist lediglich darauf zu achten, dass keine anormalen Veränderungen des TOC-Wertes auftreten. Er dient in diesem Zusammenhang als Indikatorparameter, d.h. bei Eintreten einer unerwarteten, nicht üblichen Veränderung müssen die dafür verantwortlichen Ursachen ausfindig gemacht und entsprechende Maßnahmen eingeleitet werden um die Wasserqualität zu sichern. [4, S. 1813 - 1814]

2.4 Analytische Methoden zur TOC/DOC-Bestimmung

Das zur TOC- bzw. DOC-Analyse verwendete Messprinzip ist grundsätzlich für alle TOC-Analysatoren dasselbe und verbindet einen Aufschluss der kohlenstoffhaltigen Inhaltsstoffe der Probe mit einer selektiven Detektion des aus dem Aufschlussverfahren hervorgegangenen Kohlendioxids (CO₂). Die folgende Gleichung (1) stellt die dabei ablaufende Reaktion dar. [7, S. 15]



Die Grundlage aller Verfahren zur Bestimmung des organisch gebunden Kohlenstoffs (TOC) bzw. des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) ist die vollständige Oxidation der in Wässern bzw. Abwässern enthaltenen Organik zu Kohlendioxid. Dieser Aufschluss wird entweder durch eine thermische Oxidation, also der Verbrennung bei hohen Temperaturen oder durch UV-Bestrahlung gewährleistet. [33, S. 123]

Die Detektion erfolgt vorrangig durch nicht dispersive Infrarot-Detektoren (NIDR). Diese sind weitgehend wartungsfrei. Andere Detektionsmethoden wie z.B. Coulometrie, Acidimetrie oder Konduktometrie sind kaum noch in TOC-Messgeräten anzutreffen, weil sie einen vergleichsweise großen Wartungsaufwand benötigen. [7, S. 18 - 20]

Laut EN 1484 [8] werden bei der Bestimmung des TOC bzw. DOC zwei Varianten unterschieden: das Direkt- und das Differenzenverfahren. Beide werden sowohl in der EN 1484 [8] als auch in anderen Standardmethoden wie z.B. ISO und ASTM als gleichwertig behandelt. [7, S. 20 - 21] Daneben gibt es noch das Additionsfahren, das aber wesentlich seltener anzutreffen ist und auch in der EN 1484 [8] nicht erwähnt wird. [34] In Abbildung 2 werden die Bestimmungsmethoden des TOC auf einen Blick dargestellt.

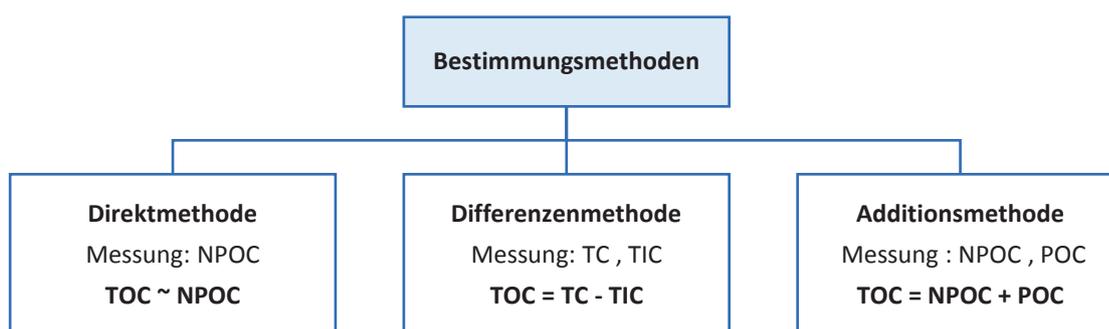


Abbildung 2: Berechnungs- und Bestimmungsmethoden des TOC [7, S. 13], [34], [35]

Beim direkten Verfahren, welches auch als NPOC-Verfahren („Non Purgeable Organic Carbon“-Verfahren) bezeichnet wird, werden zunächst die anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC) entfernt und anschließend der übrige Anteil an organischen Kohlenstoff aufgeschlossen und gemessen. Im Gegensatz dazu sind für das indirekte Verfahren zwei Messungen notwendig. Zunächst wird der TIC durch Aufschluss der anorganischen C-Verbindungen gemessen. Danach wird die unbehandelte Probe analysiert. Das Messergebnis repräsentiert den gesamten organischen Kohlenstoff (TC). Aus der Differenz der beiden Messwerte (TC - TIC) lässt sich schließlich der TOC-Gehalt der Probe errechnen. [7, S. 20 - 21] Wird das Differenzenverfahren angewandt, sollte darauf geachtet werden, dass der TOC-Wert mindestens gleich groß bzw. größer als der TIC-Wert ist. [8, S. 3] Bei der Additionsmethode werden zunächst die flüchtigen Verbindungen ausgeblasen und anschließend mittels katalytischer Oxidation und NDIR-Detektor der austreibbare organische Kohlenstoff (POC) bestimmt. Danach wird auf dieselbe Weise der NPOC ermittelt. Durch addieren der beiden Werte ergibt sich der TOC. Während der POC für Trinkwasser und Reinstwasser keine bedeutende Rolle spielt, kann die Bestimmung in Abwässern und Industrieabwässern durchaus wichtig sein. [34]

2.4.1 Probenahme, Probenaufbewahrung und Probenvorbereitung

Die Wasserproben für die TOC-Analyse müssen so gezogen werden, dass diese mit und ohne Anwesenheit von ungelösten Stoffen repräsentativ sind. Die Proben sollen laut EN 1484 [8] mit Glas- oder Kunststoffflaschen genommen werden. Diese sind randvoll zu füllen. [8, S. 6] Glasflaschen sind gegenüber Kunststoffflaschen vorzuziehen. Sollten dennoch Flaschen aus Kunststoff zum Ziehen der Proben verwendet werden, wird empfohlen, PVC-Flaschen anstelle von Polyethylenprodukten zu verwenden. Aus Polyethylen-Flaschen löst sich fünfmal mehr Kohlenstoff als aus PVC-Flaschen. [6, S. 26]

Sofern mit biologischen Aktivitäten zu rechnen ist, werden die Proben auf pH-Werte unter 2 angesäuert. [8, S. 6] Üblicherweise werden zum Austreiben anorganischen Kohlenstoffs Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verwendet. [2, S. 721]

Laut einer für einen Anwenderhinweis von Teledyne Instruments durchgeführten Studie [36] eignet sich Phosphorsäure sowohl zur Probenvorbereitung für den späteren thermischen Aufschluss durch katalytische Verbrennung als auch für eine nachfolgende UV-Persulfat-Oxidation aufgrund ihrer vergleichbar geringen korrosiven Eigenschaften am besten. Alternativ können Proben, die mittels UV-Persulfat-Oxidation analysiert werden durch die Zugabe von Salpetersäure angesäuert werden. Von der Verwendung von Schwefel- und Salzsäure wird abgeraten. Zum Ansäuern der Proben, die später eine thermische Oxidation erfahren, kann wahlweise auch Salzsäure verwendet werden. Salpeter- und Schwefelsäure hingegen sollten bei Einsatz eines thermischen Aufschlusses aus der Liste verwendbarer Chemikalien eliminiert werden. Allgemein kann Schwefelsäure in Kombination mit einem SO₃-Wäscher verwendet werden. Bei Anwendung von Salzsäure ist zu beachten, dass der Halid-Wäscher (chemisch: salzhaltige Halogenide wie NaCl) öfters ausgetauscht werden muss. [36, S. 4]

Probleme die bei jeder Behandlung mit Säure auftauchen sind [2, S. 721 - 722]:

- die Unsicherheit darüber, ob der der IC vollständig ausgetrieben wurde,
- die Freisetzung der flüchtigen organischen Kohlenstoffe,
- mögliche Verunreinigungen der Probe,
- die Veränderung der Integrität flüssiger Proben und
- das Ausfallen von hydrophoben Molekülen, daraus folgende Kolloidbildung und Flockung. [2, S. 721 - 722]

Nicht angesäuerte Proben können im Kühlschrank bei 2 bis 5 °C für 7 Tage aufbewahrt werden. Angesäuerte Proben können durch Tiefkühlkonservierung bei -15 bis -20 °C einige Wochen gelagert werden. Nicht angesäuerte Proben, die mit großer Sicherheit flüchtige Inhaltsstoffe beinhalten, müssen innerhalb von 8 Stunden auf ihren TOC Gehalt analysiert werden. [8, S. 6] Die beste Art, organische Kontamination und Abbauprodukte vorzubeugen, ist die Zeit zwischen Probenahme und Analyse möglichst kurz zu halten. [36, S. 4]

Wenn die Probe auch nach reichlichem Schütteln inhomogen bleibt, können laut EN 1484 [8] ein Magnetrührer, ein Ultraschallgerät oder ein Hochgeschwindigkeitsrührer zu Hilfe genommen werden. [8, S. 6] Dabei kann sich die Probe erwärmen und leicht flüchtige Inhaltsstoffe können verloren gehen. Das Ausgasen dieser Substanzen kann bei der Analyse des TOC zu Minderbefunden führen. [6, S. 26 - 27] Zur Überprüfung der Homogenität können Proben aus diversen Höhen der Probenahmeflaschen analysiert werden. [8, S. 6] Heterogene Proben führen zu falschen Messergebnissen und machen beispielsweise das Vergleichen der Messergebnisse unterschiedlicher TOC-Analysatoren unmöglich. [37, S. 744]

2.4.2 Vergleich der Methoden zur TOC bzw. DOC-Bestimmung

Wie bereits erwähnt, unterscheidet man drei Methoden (Direkt-, Differenzen- und Additionsverfahren), die sich abhängig von den Probeninhaltsstoffen besser oder schlechter zur TOC-Bestimmung eignen.

So werden mit der Differenzenmethode auch leicht flüchtige organische Verbindungen wie z.B. Benzol, Toluol, Cyclohexan und Chloroform, falls in der Probe vorhanden, erfasst. Bei der Direktmethode können diese bei der Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der Probe entweichen. Dieser Umstand kann wiederum bei der anschließenden TOC-Bestimmung zu Minderbefunden führen. Wasserproben beinhalten jedoch meist keine flüchtigen organischen Substanzen, wodurch in diesem Fall der NPOC dem TOC gleichgesetzt werden kann. Für diverse Abwässer und vor allem für solche aus der Industrie kann die Bestimmung des POC eine wesentliche Rolle spielen. In diesen Fällen ist die Verwendung eines Messgerätes, das auf Basis der Additionsmethode arbeitet, zu empfehlen. [7, S. 20 - 22], [8, S. 3], [34]

Die Wahl der Bestimmungsmethode hängt außerdem vom erwarteten TIC-Wert ab. Die Differenzenmethode eignet sich nicht für Proben mit hohen TIC-Werten, da diese zu hohen Ungenauigkeiten (mehrere 100 % Abweichung vom wahren TOC-Wert) führen kann. Im Falle von hohen TIC-Anteilen ist also die Direktmethode der Differenzenmethode vorzuziehen. [7, S. 20 - 22]

Die Messdauer der Direktmethode ist wesentlich kürzer als die der Differenzenmethode, da für letztere zwei statt nur einer Messung durchgeführt werden müssen. Außerdem kann die Messzeit der NPOC-Methode zusätzlich verkürzt werden, indem das Ansäuern und Austreiben der anorganischen Kohlenstoffverbindungen außerhalb des Analysegerätes durchgeführt wird. Der TOC der vorangehenden Probe kann dadurch parallel zum beschriebenen Vorgang ermittelt werden, um Zeit einzusparen. [7, S. 20 - 22]

Die Detektionsgrenze liegt beim Direktverfahren niedriger, da bei diesem der TIC vor der Analyse ausgetrieben wird. Die Differenzenmethode erreicht dieses niedrige Detektionslimit eben aufgrund des möglichen hohen TIC-Gehalts nicht. [38, S. 2] Zudem wird die Austreibmethode bzw. die Direktmethode in der Praxis von vielen Anwendern bevorzugt, da sie zum einen schneller und einfacher zu handhaben ist und zum anderen die von ihr gelieferten Ergebnisse im Normalfall, aufgrund der direkten Messung, eine geringere Streuung aufweisen. [35, S. 4]

In Tabelle 2.4 sind die Vor- und Nachteile für jede der drei Methoden nochmals übersichtlich zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Vor- und Nachteile der TOC-Bestimmungsmethoden [7, S. 20 - 22], [8, S. 3], [34], [35, S. 4], [38, S. 2]

Bestimmungsmethode	Vorteile	Nachteile
Direktmethode	<ul style="list-style-type: none"> • günstig für hohe TIC-Konzentrationen, • niedrigere Detektionsgrenze als Differenzenverfahren, • schnell und einfach in der Handhabung und • geringere Streuung als Differenzenverfahren. 	<ul style="list-style-type: none"> • leicht flüchtige Probenbestandteile werden nicht erfasst => Minderbefunde möglich.
Differenzenmethode	<ul style="list-style-type: none"> • lange Messzeiten und • leicht flüchtige Substanzen gehen nicht verloren. 	<ul style="list-style-type: none"> • ungeeignet für Proben mit hohen TIC-Gehalten => große Messungenauigkeiten. (TIC >> TOC)
Additionsmethode	<ul style="list-style-type: none"> • flüchtige und nicht flüchtige Substanzen werden erfasst. 	-

2.4.3 Vergleich der Varianten zum Aufschluss von Kohlenstoffverbindungen

Wie bereits erläutert, kommen zum Aufschluss der Kohlenstoffverbindungen entweder die nasschemische oder eine thermische Oxidation zur Anwendung. [7, S. 15]

Die Vorteile des nasschemischen Aufschlusses sind [7, S. 17 - 18]:

- die gute Eignung zur Ultraspurenbestimmung (TOC-Gehalte < 10 µl/l),
- der problemlose Aufschluss salzhaltiger Wässer (außer Chloriden),
- die Verarbeitung großer Probevolumina (TOC-Bestimmung in ultrareinem Wasser),
- geringe Analysekosten und
- ein geringer Wartungsaufwand, der ihn für die Online-Bestimmung qualifiziert. [7, S. 17 - 18]

Wenn zum Aufschließen der Kohlenstoffverbindungen eine UV-Bestrahlung eingesetzt wird, kann es bei Anwesenheit von Huminstoffen zu Minderbefunden kommen [8, S. 3]. Für partikelhaltige und chloridhaltige Wässer sowie für Proben mit höheren Anteilen an schwer oxidierbaren Verbindungen ist die thermische der nasschemischen Oxidation vorzuziehen. [7, S. 13 - 18]

Die thermische Oxidation bietet ein sehr hohes Oxidationsvermögen. Sie eignet sich gut zum Aufschluss von partikel- und salzhaltigen (inkl. Chloriden) Wässern, jedoch führen höhere Salzgehalte zu Verschleißerscheinungen im Verbrennungssystem. Dies führt wiederum zu höheren Kosten. Da das Probevolumen beim thermischen Aufschluss auf oft weniger als 1 ml begrenzt ist, eignet sich dieses Verfahren nicht für die Ultraspurenbestimmung. Außerdem müssen aufgrund des aggressiven Aufschlusses der Katalysator bzw. das Verbrennungsrohr ausgetauscht werden, was die Kosten pro Analyse steigen lässt. Auch der Einsatz für Online-Bestimmungen ist relativ schwierig. [7, S. 15 - 18] Die katalytische Hochtemperaturoxidation ($T = 650 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$) eignet sich für den Aufschluss des organischen Kohlenstoffes in anthropogen organisch verunreinigten Abwässern besser als eine UV-Persulfat-Oxidation bei niedrigen Temperaturen. [37, S. 744]

Bei der Wahl der Aufschlussvariante, sollten die Vor- und Nachteile der beiden Möglichkeiten gegeneinander aufgewogen und mit der zu analysierenden Probenart abgestimmt werden.

2.4.4 Möglichkeiten zur Detektion von CO₂

Am häufigsten wird dazu die Infrarot-Spektrometrie (NDIR) verwendet, bei der die Absorption im IR-Bereich gemessen wird (vgl. Kapitel 2.6). [39, S. 3574] Die Vorteile dieses Detektors sind die hohe Empfindlichkeit, das niedrige Detektionslimit und die weitgehende Wartungsfreiheit. [2, S. 723], [7, S. 19]

Ansonsten werden die in Tabelle 2.5 zusammengefassten Methoden zur CO₂-Detektion eingesetzt. Zudem sind die Störfaktoren, die die jeweilige Detektionsart beeinflussen beigefügt. [40, S. 49], [2, S. 723 - 724]

Tabelle 2.5: Möglichkeiten zur CO₂-Detektion [40, S. 49], [2, S. 723 - 724]

Bezeichnung	Störung der Detektion
Acidimetrie	Wasser, hohe SO ₂ und SO ₃ -Gehalte, Halogenide und ionische Lösungen
Coulometrie	-
Chromatographie	-
Flammenionisationsdetektion	-
Gravimetrie	-
IR-Spektrometrie	-
Konduktometrie	-
Manometrie	Bildung von SO ₂ und H ₂ S aus schwefelhaltigen Verbindungen
Nahinfrarot-Spektrometrie	-
Nephelometrie	-
Wärmeleitfähigkeitsdetektion	Halogenide und ionische Lösungen

Der Detektionsbereich einer Detektionsmethode hängt einerseits von der Oxidationsmethode, andererseits von der Oxidationstechnik selbst ab. Während es mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion möglich ist, Analysen von Proben mit TOC-Gehalten von bis zu 1000 g/l durchzuführen, können mit der nicht-dispersiven Infrarot-Spektrometrie TOC-Gehalte zwischen 0,5 µg/l und 25 g/l detektiert werden. Für die Ionenchromatographie und für die Flammenionisationsdetektion liegen die unteren Grenzen bei 0,002 mg/l. Die Empfindlichkeit beim Einsatz von Gaschromatographen ist um das 100-fache größer, als die Detektion mittels gravimetrischen oder volumetrischen Methoden. [2, S. 724]

2.4.5 Kuvettentests

Neben den herkömmlichen TOC-Analysatoren haben sich in den letzten 15 Jahren sogenannte Kuvettentests durchgesetzt. Sie ermöglichen bei herkömmlichen Probenaufkommen eine kostengünstige und sehr einfache Bestimmung des TOC. Auch für die Ermittlung des TOC mithilfe von Küvetten werden zwei unterschiedliche Methoden angewandt: Die Austreib- und die Differenzenmethode. Bei der Auswahl der Methode, sollte die Zusammensetzung der Probe berücksichtigt werden. Sind beispielsweise große Mengen an flüchtigen organischen Kohlenstoffen zu erwarten, ist die Differenzenmethode vorzuziehen (vgl. Kapitel 2.4.2). Für die Messung wird zunächst der organische Kohlenstoff nasschemisch oxidiert. Das dabei entstehende CO₂ gelangt durch eine gasdurchlässige Membran in die Indikatorküvette, wo schließlich die Farbveränderung der Küvette photometrisch erfasst wird. Das Austreiben des TIC, unter Anwendung der Austreibmethode, erfolgt unter Zuhilfenahme von einem Rüttler und einem Ventilator. Anschließend kann die Probe aufgeschlossen werden. [35, S. 2 - 3] In Abbildung 3 ist der grundlegende Aufbau einer Küvette zur TOC-Bestimmung nach dem Prinzip der Fa. Hach Lange GmbH abgebildet.

Die Kuvettentests gelten laut einem Praxisbericht der Fa. Hach Lange GmbH [35] nach einem im Jahre 2008 durchgeführten Ringversuch mit realen Abwasserproben mit 92 % richtigen Ergebnissen bei den Zulaufproben und 91 % bei den Ablaufproben als zuverlässig. [35, S. 3] Laut dem Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft [43] ergaben Vergleichsmessungen außerdem eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse mittels Kuvettentests mit jenen der gängigen TOC-Analysatoren. Die Wiederfindungsraten waren auch bei schwer abbaubaren Stoffen hoch. Das Resümee des Mittelungsblattes vom Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (1998) [43] bestätigt die Eignung der Kuvettentests für die Bewertung der Abflussqualität bzw. Leistung von Kläranlagen und die Bestimmung des DOC bzw. TOC in industriellen und gewerblichen sowie gereinigten und ungereinigten Abwasser. [43, S. 1 - 3] Ein Vergleich der TOC-Kuvettentests mit dem TOC-Analyser IL 550 der HACH LANGE GmbH ergab ebenfalls eine gute Vergleichbarkeit der Messergebnisse beider Methoden (Austreib- und Differenzenmethode). [35, S. 4]

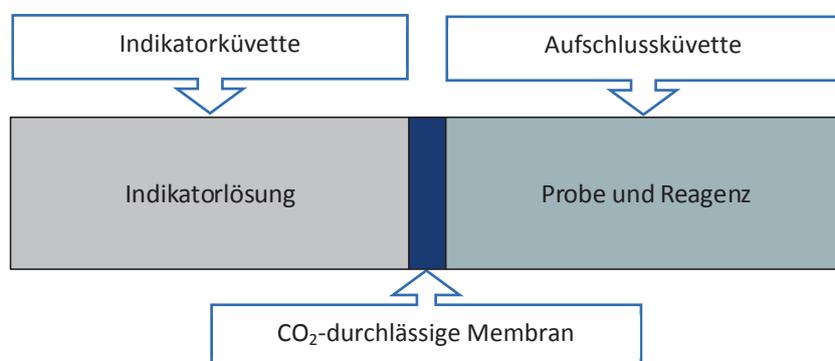


Abbildung 3: Aufbau des TOC-Kuvettentests der Fa. Hach Lange GmbH [35, S. 3]

2.5 Vergleich der Summenparameter TOC und CSB

Sowohl mit dem TOC als auch mit dem CSB können biologisch schwer und nicht abbaubare Substanzen erfasst werden. [10, S. 284, 285 u. 288] Bei der CSB-Bestimmung wird die organische Verschmutzung des untersuchten Wassers über den Oxidationsmittelverbrauch ermittelt, bei der TOC-Bestimmung über das Reaktionsprodukt CO₂. Dadurch sind bei der Ermittlung des TOC die Oxidationsbedingungen weniger kritisch und Störstoffe in Proben können leichter entfernt werden. [6, S. 8] Bei der Bestimmung der organischen Restbelastung mithilfe des chemischen Sauerstoffbedarfs bzw. über den Oxidationsmittelverbrauch werden nicht nur die organischen Inhaltstoffe erfasst, darum eignet sich die TOC-Bestimmung besser für die Ermittlung der rein organischen Verunreinigungen. [6, S. 2 - 3]

Ein weiterer Vorteil des TOC ist, dass zu dessen Bestimmung keine umweltrelevanten Chemikalien benötigt werden wie z.B. Kaliumdichromat, Quecksilbersulfat und somit die Gefahren für Mitarbeiter reduziert werden können. [12, S. 4], [6, S. 2] Trotz der Tatsache, dass die bei der CSB-Analyse anfallende Quecksilberreste erfasst werden können, besteht großes Interesse, die dadurch verursachte Umweltbelastung so gering wie möglich zu halten und Belastungszunahmen von umweltgefährlichen Stoffen durchwegs zu unterbinden. [43, S. 1] Verfahrenstechnisch hat die Bestimmung des TOC den Vorteil, dass er exakt definierbar und eine absolute Größe ist. Außerdem ist eine direkte Messung möglich. Im Gegensatz zur CSB-Bestimmung treten keine Störungen durch anorganische Inhaltsstoffe auf. [6, S. 8] Weitere Vorteile der TOC-Bestimmung sind [6, S. 2 - 8], [7, S. 23 - 24]:

- die relativ schnelle Ermittlung von Messergebnissen,
- die Verwendung von generell ungefährlichen Reagenzien,
- die einfache Automatisierbarkeit und
- die relativ geringen Kosten pro Probe im Routinebetrieb. [6, S. 2 - 8], [7, S. 23 - 24]

Nachteilig sind die hohen Anschaffungskosten und der Bedarf an gut ausgebildetem Personal. Wenn nur geringe Probemengen untersucht werden müssen, kommen die beispielsweise oft eingesetzten CSB-Küvettestestkits in der Anschaffung und Entsorgung günstiger, für einen größeren Probenumfang relativiert sich diese Kostenspanne aber wieder. [6, S. 2 - 8], [7, S. 23 - 24]

Infolge der guten Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Messergebnisse für den DOC, ist dieser von großer Wichtigkeit für die Wasseranalytik. Verglichen mit anderen Summenparametern ist sein Vorteil, dass er sich für Messungen bis in den ppb-Bereich eignet. Außerdem wird die Probenvorbereitung grundsätzlich durch die vorangehende Filtration der Proben standardisiert. Probleme hingegen gibt es bei der vollständigen Erfassung von ungelösten, partikulären Inhaltstoffen wässriger Proben mittels TOC-Analytik. [6, S. 21] Anhang C der EN 1484 [8] setzt sich mit dieser Problematik auseinander. [8, S. 11], [6, S. 21]

Typische TOC-Konzentrationen für den Kläranlagenzulauf bewegen sich zwischen 200 und 600 mg/l, für den CSB belaufen sie sich auf 75 bis 150 mg/l. Die Ablaufkonzentrationen für den TOC liegen bei 25 bis 75 mg/l, die für den CSB bei 5 bis 25 mg/l (vgl. Tabelle 2.6). [6, S. 10]

Tabelle 2.6: Typische TOC und CSB-Konzentrationen in den Zu- und Abläufen von Kläranlagen [6, S. 10]

Summenparameter	Zulauf [mg/l]	Ablauf [mg/l]
CSB	200 - 600	25 - 75
TOC	75 - 150	5 - 25

Das Verhältnis zwischen CSB und TOC liegt bei kommunalen Rohwässern meist bei einem Wert von ca. 3. [6, S. 11] Auch die Untersuchung der CSB/TOC-Verhältnisse im Zulauf von Kläranlagen des Ruhrverbands in Deutschland kam zu diesem Ergebnis. Die ermittelten Zusammenhänge sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst. [42, S. 55]

Tabelle 2.7: Beispielhafte CSB- und TOC-Konzentrationen im Kläranlagenzulauf von Kläranlagen des Ruhrverbands [42, S. 55]

Kläranlage	TOC _{Zulauf} [mg/l]	CSB _{Zulauf} [mg/l]	Verhältnis CSB : TOC
1	-	440	-
2	194	620	3,20
3	89	300	3,37
4	66	200	3,03

Dieses Verhältnis ist jedoch nicht immer konstant und der Faktor kann Extremwerte zwischen 2 und 7 annehmen. Die Höhe des tatsächlichen Umrechnungsfaktors hängt von den vorwiegend vorliegenden organischen Verbindungen ab. [7, S. 23 - 24] Somit ist eine Umrechnung von CSB in TOC nur möglich, wenn die Art und die Konzentration der Stoffe bekannt sind. Bei Stoffgemischen müssen dazu die Konzentrationen und Summenformeln sämtlicher Stoffe im zu untersuchenden Wasser bekannt sein. [44, S. 47] Das Verhältnis von CSB zu TOC gibt außerdem Auskunft über das Vorliegen gewisser organischer Verbindungen wie z.B. Alkohole und Eiweiße. Verschiebt sich dieses Verhältnis im Kläranlagenzulauf, können Ursachen rückverfolgt werden und Auswirkungen auf die Biologie vorhergesagt werden. [35, S. 2]

Das nachfolgende Beispiel aus der Papierindustrie soll die Schwankungsbreiten der Umrechnungsfaktoren verdeutlichen. Dazu wurden die CSB- und TOC-Frachten aus den biologisch gereinigten Papierfabriksabwässern unterschiedlicher Herkunft miteinander verglichen. Für Abwässer aus der Produktion holzfreier Papiere ergaben sich Umrechnungsfaktoren zwischen 1,9 und 4,2 und für holzhaltige Papiere Werte von 2,9 bis 3,4. Abwässer aus der Papierproduktion aus Altpapier weisen CSB-TOC-Faktoren zwischen 3,1 und 3,9 auf. [44, S. 47] Die folgende Tabelle beinhaltet einen Auszug über die Schwankungsbreiten der CSB/TOC-Verhältnisse in unterschiedlichen Industrieabwässern. [45, S. 7]

Tabelle 2.8: Schwankungsbreiten des CSB/TOC-Verhältnisses in unterschiedlichen Industrieabwässern [45, S. 7]

Industriesparte	Verhältnis CSB : TOC
Nichteisenmetall-Industrie	1,1 - 1,8
Mineralbrunnen	1,6 - 4,3
Chemische Industrie	2,0 - 6,8
Papier und Pappe erzeugende Industrie	1,9 - 3,9

Die Einführung eines einheitlichen CSB/TOC-Umrechnungsfaktors ist aus wissenschaftlicher Sicht nicht zu unterstützen, da die Verhältniszahlen nicht nur zwischen den Branchen stark variieren, sondern auch innerhalb der Branchen hohe Schwankungsbreiten möglich sind (z.B. Papierindustrie [44]). Für das Vorhaben, den CSB durch den TOC zu ersetzen, wäre die Ermittlung von anlagenspezifischen Umrechnungsfaktoren nötig. Dies wäre jedoch wiederum mit einem erheblichen administrativen Aufwand verbunden. In der dt. AbwV [32] gilt aus diesem Grund für die Umrechnung der Grenzwerte einheitlich $TOC \leq CSB / 4$. [41, S. 231]

Ergänzend werden die Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Summenparametern für den Gehalt organischer Substanzen für häusliche Abwässer nach Koppe und Stozek [42, S. 55] in Tabelle 2.9 angeführt.

Tabelle 2.9: Verhältnismäßige Zusammenhänge der organischen Summenparameter im häuslichen Abwasser [42, S. 55]

	KMnO ₄ -Verbrauch	CSB	BSB ₅	TOC
KMnO ₄ -Verbrauch	-	1,6	0,7	0,5
CSB	0,6	-	0,5	0,3
BSB ₅	1,4	2,2	-	0,7
TOC	2	3,1	1,5	-

2.6 TOC-Analysegeräte – Marktanalyse

Die Ergebnisse der speziell für diese Arbeit durchgeführten Internetrecherche zu Anbietern von TOC-Analysegeräten für verschiedenste Wasserarten werden im Anhang unter Kapitel 7.2.1 zusammengefasst. Es sei betont, dass nur nach Geräten zur Wasseranalyse gesucht wurde und es zudem keine Garantie für die Vollständigkeit der Liste gibt. Es wurden 14 Anbieter und 31 unterschiedliche Modelle ausfindig gemacht. Die Analysedauer der unterschiedlichen TOC-Analysatoren liegt zwischen 2 und 15 Minuten. Der Messbereich reicht von 0 bis 100.000 mg/l. Die meisten Geräte können Analysen nach der Direktmethode und der Differenzenmethode durchführen. Nur wenige sind bei der Analyse auf nur eine der beiden Methoden eingeschränkt.

Der Vergleich der angewandten Aufschlüsse ergab, dass in der Wasseranalytik hauptsächlich der nasschemische UV/Persulfat-Aufschluss und der katalytische Hochtemperaturaufschluss zur Anwendung kommen. In Tabelle 2.10 werden die gängigen Aufschlussmethoden und deren Anteile gegenübergestellt. Zusätzlich werden diese den aus einer Marktübersicht der Zeitschrift LABO® en bloc [46] entnommenen Zahlen gegenübergestellt.

Tabelle 2.10: Aufschlussmethoden zur TOC-Bestimmung – Häufigkeit der Anwendung [46]

Aufschlussmethode	Marktstudie		LABO® en bloc	
	Anzahl	Anteil [%]	Anzahl	Anteil [%]
Beheizter Persulfataufschluss	1	3,4	2	3,0
Heißer Aerosol UV/Persulfataufschluss	1	3,4	-	-
Hochtemperaturaufschluss	2	6,9	16	24,2
Hochtemperaturaufschluss mit Katalysator	6	20,7	1	1,5
Nasschemische Oxidation (UV)	-	-	15	22,7
Nasschemische Oxidation (UV/Persulfat)	11	37,9	8	12,1
Überkritische Nassoxidation / Superkritische Wasseroxidation	2	6,9	3	4,5
Thermischer Aufschluss	4	13,8	6	9,1
Thermisch-katalytischer Aufschluss	2	6,9	15	22,7
Summe	29	100	66	100

Die gängigste Detektionsart ist jene mittels nicht-dispersiven Infrarotsensoren, 19 der recherchierten Modelle (dies entspricht ca. 59 %) arbeiten damit. Lediglich ein Anbieter, der sich auf die Trinkwasseranalyse spezialisiert hat, arbeitet mit konduktometrischen Membranen. Bei den Küvettentests werden photometrische Detektoren eingesetzt. 43 % der Anbieter haben TOC-Analysatoren im Sortiment, die keinerlei Probleme mit hohen Salzfrachten haben bzw. Zusatzkits anbieten, um diese zu unterbinden.

Der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Studie und der Markübersicht der Zeitschrift LABO® en bloc [46] ist gemein, dass nur ein Anbieter (GE Power & Water) mit einem tragbaren Analysegerät gefunden wurde. Die Endress+Hauser Consult AG bietet einen In-Situ UV-Sensor an, der mit Hilfe eines Messumformers auch den CSB und den TOC darstellen kann. Der Praktikabilität eines tragbaren Analysators zur schnellen TOC-Messung vor Ort, steht also ein sehr überschaubarer Anbieterpool gegenüber.

Gemäß der Markübersicht der Zeitschrift LABO® en bloc (Ausgabe 2012/13) [46] bieten 13 Anbieter 66 unterschiedliche TOC-Analysatoren an. 35 Modelle eignen sich für den Online-Betrieb. Die kürzeste Analysedauer liegt bei 2, die maximale bei 552 Sekunden. Die durchschnittliche Analysedauer ist um ein einiges länger und liegt bei ca. 5 Minuten. Das Gewicht der Analysatoren liegt im Schnitt bei ca. 35 kg, es gibt auch welche die weit über 100 kg wiegen, aber nur wenige unter 15 kg. Als Trägergase fungieren synthetische Luft bzw. reiner Sauerstoff, Umgebungsluft oder Stickstoff. [46]

Die oben angeführten Erkenntnisse bestätigen, dass das Gerät der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH in vielerlei Hinsicht eine Marktlücke darstellt. Die Größe und das Gewicht des Messgerätes erlauben es ohne Probleme Vor-Ort-Messungen durchzuführen. Außerdem wird zur Messung kein externes Trägergas benötigt (vgl. Kapitel 2.7). [1]

2.7 Elektrometrisches DOC-Messgerät der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH

Die Gründe, ein tragbares, kostengünstiges DOC- bzw. TOC-Messgerät zu entwickeln, sind vielfältig. Laborstandgeräte für kleine Unternehmen, wie z.B. Kläranlagen sind kaum erschwinglich. Eine in diesem Fall häufig gewählte Alternative ist die CSB-Bestimmung. [1, S. 721] Diese stellt aber eine potentielle Gefahr für Mensch und Umwelt dar. [6, S. 2] Tragbare Analysegeräte könnten vor allem die Arbeit zur Überwachung von Kläranlagen erleichtern. Auch ein Einsatz im Rahmen von Altlastensanierungsprojekten um die Relevanz potentieller Schadstoffherde abzuschätzen ist denkbar: [1, S. 721]

Neben der Möglichkeit der Vor-Ort-Messung ist auch die einfache Handhabung des Gerätes ein wesentlicher Vorteil des neuen Verfahrens. Die DOC- bzw. TOC-Bestimmung soll auch von ungeübten Personen problemlos durchführbar sein und mit anderen Schnelltests, wie photometrischen Küvettentests, konkurrieren können. [1, S. 721 - 724]

Die Aufwärmzeit des Messgeräts ist relativ kurz und auch der Stromverbrauch ist gering. Zur Stromversorgung können gängige Batterien oder Akkumulatoren verwendet werden. Zusätzlich dazu wirken sich die geringe Größe und das niedrige Gewicht positiv auf die Benutzbarkeit im Feld aus. [1, S. 721 - 724]

Das von der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH entwickelte Messverfahren arbeitet nach folgenden Funktionsprinzip: Die Überführung des organischen Kohlenstoffs in der Probe in die Gasphase wird mithilfe der Elektrolyse an Diamantelektroden erreicht. Dabei oxidieren die organischen Komponenten zu CO_2 , welches schließlich aus der leitenden Flüssigkeit der Elektrolysezelle ausgetrieben wird und sich im flüssigkeitsfreien Raum der Zelle sammelt. Zur Detektion des sich im Gasraum befindlichen CO_2 wird ein IR-Sensor eingesetzt. [1, S. 721 - 724]

Für die Messung wird zunächst eine bestimmte Menge der Probenflüssigkeit in den Probenbehälter (s. Abbildung 4, graues Gefäß mit roter Färbung am oberen Ende) überführt. Falls die erwartete DOC- bzw. TOC-Wert außerhalb des Arbeitsbereiches von 0,5 mg/l bis 300 mg/l liegt, ist die Probe davor entsprechend zu verdünnen. Für jede Probe wird ein neuer Probenbehälter verwendet. Diese Maßnahme soll verhindern, dass bestehende Verunreinigungen des Probebehälters durch bereits gemessenen Proben verschleppt werden und damit das Messergebnis verfälschen. Überdies sind die Einwegbehälter so konzipiert, dass eine Probenahme im Feld ohne unnötigen Aufwand möglich ist. Danach wird das Probengefäß in die entsprechende Halterung gesteckt. Nachdem das Gerät verschlossen worden ist, wird die Apparatur des Prototyps mit einer henkelartigen Vorrichtung gesichert. [1, S. 721 - 724]



Abbildung 4: Front- und Seitenansicht des elektrometrischen DOC/TOC-Analysators

Die Messung kann über einen iPod oder ein iPhone, auf dem die erforderliche App installiert ist, gestartet werden. Auch die im Anschluss durchgeführte Auswertung wird mit Hilfe des gewählten Gerätes vorgenommen und auf dessen Bildschirm dokumentiert. Die Messdauer ist zeitlich auf max. 16 Minuten beschränkt. Bei Überschreitung dieser Zeit wird die Messung automatisch abgebrochen. Die Messzeit kann bei entsprechend hohen Konzentrationen aber auch wesentlich kürzer ausfallen. Die Messergebnisse werden vorerst vom Messgerät gespeichert und nach Abschluss der Messung über eine WLAN-Schnittstelle dem gewählten Auswertegerät zugespielt. [1, S. 721 - 724]

Abbildung 5 zeigt die am Monitor des Auswertegeräts angezeigten Bilder vor dem Start der Messung und während des Messvorganges.

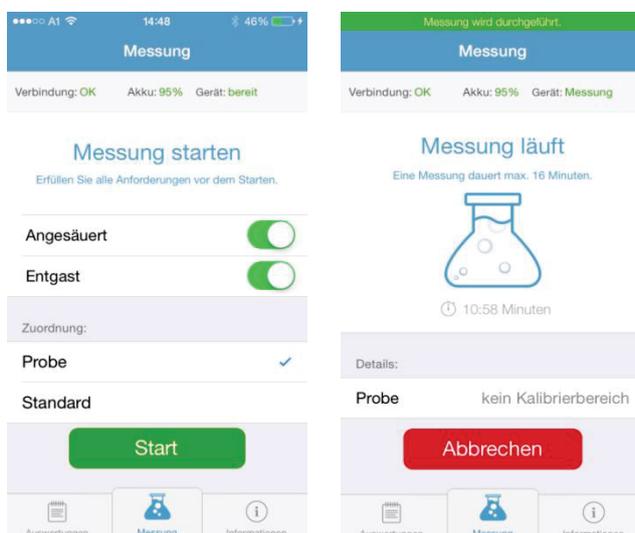


Abbildung 5: Anzeigebilder der App vor der Messung und im Messmodus [47]

3 Praktischer Teil

Die pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH arbeitet an der Entwicklung eines tragbaren, kostengünstigen und benutzerfreundlichen DOC- bzw. TOC-Analysegerätes, in welchem der enthaltene organische Kohlenstoff mittels Elektrolyse an Diamantelektroden in CO_2 umgewandelt und dieses wiederum über einen IR-Sensor detektiert wird. [1] Damit dieser Vorgang optimal ablaufen kann, muss die Probe einen pH-Wert im Bereich von 1,2 bis 1,8 aufweisen. Das Ziel des praktischen Teils war es daher, ein Puffersystem zu finden, das den Anforderungen des Geräteherstellers gerecht wird. An diesem Punkt sei darauf hingewiesen, dass bereits vor Beginn der hier vorliegenden Diplomarbeit diverse Versuche zur Pufferwirkung von Lösungen, bestehend aus Di-Kaliumhydrogenphosphat, Phosphorsäure und destilliertem Wasser, durchgeführt wurden. Die Ergebnisse und deren Interpretation sind dem Anfang der Arbeit zu entnehmen. Die Durchführung der Vorversuche erfolgte durch das Personal des Umwelt- und prozessanalytischen Labors des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft. Eine Zusammenfassung der im Vorversuch durchgeführten Arbeitsschritte wurde dem Anhang beigelegt. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche zur Entwicklung und Optimierung eines Puffersystems, mit welchem Wasserproben bestmöglich auf die Messung mit dem Vor-Ort-Analysegerät vorbereitet werden können, werden in diesem Kapitel detailliert beschrieben.

3.1 Kalibration des pH-Meters

Da die Kalibrierung des pH-Meters an jedem Versuchstag neu durchgeführt werden musste und das Messgerät für den Großteil der Versuche erforderlich war, sind die dafür notwendigen Schritte hier stellvertretend für jede getätigte Kalibration dargestellt. Für die Kalibration des pH-Meters wurden folgende Chemikalien und Geräte benötigt:

Chemikalien

- Destilliertes Wasser,
- Elektrodenaufbewahrungslösung HI70300M, HANNA Instruments,
- Technischer Puffer pH 4.01, WTW und
- Technischer Puffer pH 7.00, WTW.

Geräte

- Becherglas,
- Haltevorrichtung,
- Küchenrolle,
- pH-Meter pH 3110, WTW und
- pH-Elektrode SCHOTT Instruments, BlueLine 14 pH.

Zunächst wurde die pH-Elektrode aus der Aufbewahrungslösung genommen. Anschließend wurde sie an das pH-Meter angeschlossen und in die Haltevorrichtung gesteckt. Am pH-Meter wurde der Kalibriermodus gestartet. Dann wurde die Elektrode nacheinander in Pufferlösungen der pH-Werte 7,00 und 4,01 getaucht und den Geräteanweisungen Folge geleistet. Nach Abschluss der Kalibration wurden die pH-Werte der Pufferlösungen gemessen und mit den auf der Verpackung abgedruckten Sollwerten bei der am pH-Meter angezeigten Temperatur verglichen. Wicht der pH-Wert um weniger als $\pm 0,03$ pH-Einheiten vom Sollwert ab, galt das pH-Meter als erfolgreich kalibriert. In Abbildung 6 sind neben dem Versuchsaufbau für die Kalibration auch die Soll-pH-Werte der Pufferlösungen bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

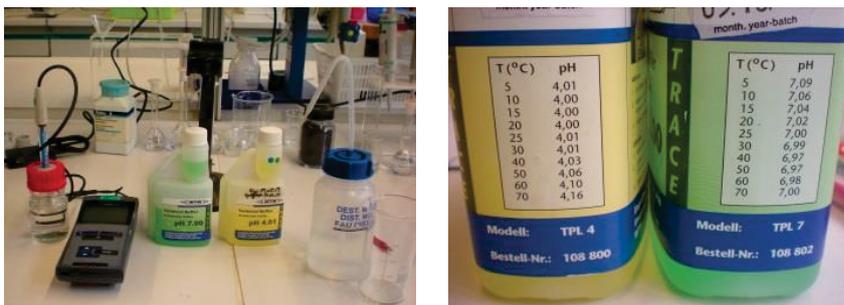


Abbildung 6: Versuchsaufbau für die Kalibration des pH-Meters (links) sowie die auf den Pufferlösungen abgedruckten Kontrollwerte (rechts)

3.2 Herstellung der für die Versuchsreihen notwendigen Reagenzien

In diesem Unterkapitel werden die Herstellverfahren für die im Rahmen der Arbeit benötigten Reagenzien (Pufferlösungen, Standardlösungen, Probelösungen etc.) beschrieben.

3.2.1 Pufferlösungen

Die hier geschilderte Abfolge zur Pufferherstellung gilt für alle Versuche ab Versuchsreihe 3. Für die Versuchsreihen 1 und 2 wurde die Abfolge separat festgelegt und beschrieben, da die Optimierung des Herstellungsverfahrens selbst noch Teil der Versuche war. Die dafür verwendeten Chemikalien und Geräte sind ident mit den hier aufgezählten.

Für die Herstellung der Pufferlösungen unterschiedlicher Molaritäten wurden die nachfolgend gelisteten Chemikalien und Geräte verwendet:

Chemikalien

- Destilliertes Wasser,
- di-Kaliumhydrogenphosphat, $\geq 99\%$, p.a., wasserfrei, Carl Roth,
- di-Natriumhydrogenphosphat, $\geq 99\%$, p.a., ACS, wasserfrei, Carl Roth,
- Kaliumdihydrogenphosphate, $\geq 99\%$, puriss., p.a., ACS, Fluka,
- Kaliumdihydrogenphosphat, $\geq 99\%$, p.a., ACS, Carl Roth,
- Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat, $\geq 98\%$, p.a., ACS, Carl Roth und
- o-Phosphorsäure, ROTIPURAN[®], $\geq 85\%$, p.a., ACS, ISO, Carl Roth.

Geräte

- Bechergläser,
- Glastrichter,
- Kolbenhubpipette BIOHIT m 5000, Nennvolumen 500 - 5000 μ l,
- Messpipetten,
- Messkolben, Nennvolumina 50, 100, 250 ml,
- Peleusball,
- Spateln unterschiedlicher Größe,
- Ultraschallbad BANDELIN, SONOREX SUPER RK 102 H,
- Vollpipetten,
- Waage Sartorius BP 221 S, Max 220 g, Min 10 mg, e = 1 mg, d = 0,1 mg und
- Waage Sartorius ENTRIS 224I_1S, Max 220 g, d = 0,1 mg.

Nach den Berechnungen (vgl. Kapitel 3.4.1) der Einwaage der jeweilig verwendeten Chemikalie und der Zugabe an Phosphorsäure, wurde die errechnete Menge der Chemikalie eingewogen. Nach der Feststoff-Einwaage wurde der Kolben bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt und zum schnelleren Lösen der Einwaage in ein Ultraschallgerät (US-Gerät) gestellt.

Bei der Herstellung von Pufferlösungen $> 3\text{ M}$ wurde lediglich die Einwaage vollständig mit Wasser bedeckt. Dadurch wurde die zur Auflösung benötigte Zeit zwar verlängert, dafür war das im Kolben verbleibende Restvolumen mit Sicherheit groß genug für das entsprechend große Säurevolumen. Nachdem sich die gesamte Einwaage gelöst hatte, wurde Phosphorsäure in den im US-Bad stehenden Kolben pipettiert. Im Anschluss wurde der Kolben noch einige Minuten im Ultraschallbad stehen gelassen, um eine Homogenisierung der Lösung zu erreichen. Schließlich konnte der Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und die fertige Pufferlösung durch mehrmaliges Wenden des Kolbens homogenisiert werden. In den ersten Versuchsreihen kamen Messpipetten für das Pipettieren der Säure zur Anwendung, welche ab Versuchsreihe 6 durch eine Kolbenhubpipette – zu Gunsten einer höheren Genauigkeit – ersetzt wurden. Ein weiterer Grund für den Umstieg auf Kolbenhubpipetten war, dass diese die Arbeit mit der doch sehr zähflüssigen Säure erleichterten. Alle Daten zu den hergestellten Pufferlösungen sind im Anhang unter Kapitel 7.2.2 tabellarisch zusammengefasst.

In Abbildung 7 sind die Einzelschritte der Pufferherstellung inkl. beispielhafter Bilder aus den Versuchsreihen in Form eines Ablaufschemas dargestellt.

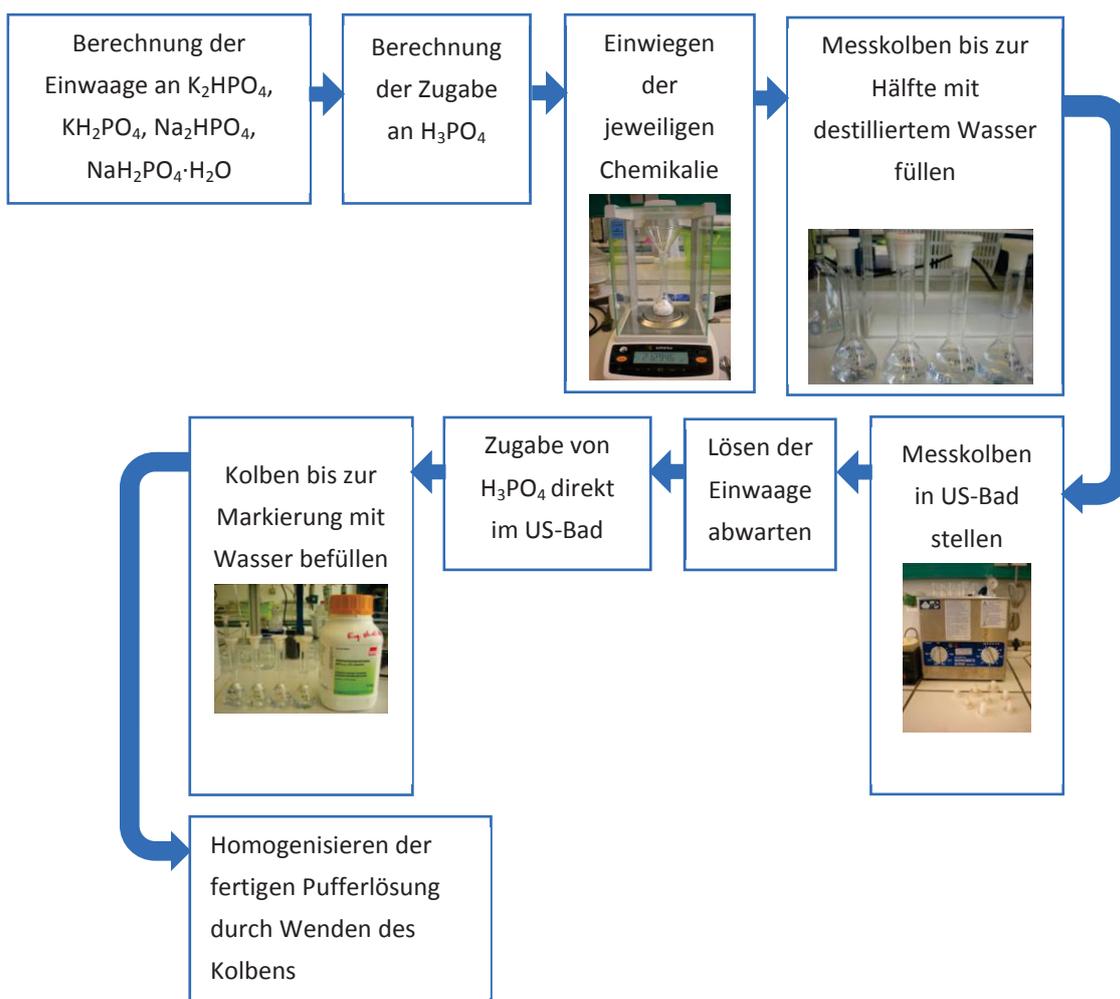


Abbildung 7: Ablaufschema zur Herstellung der Pufferlösungen

3.2.2 Standardlösungen

In diesem Unterkapitel wird die Herstellung unterschiedlicher Standardlösungen beschrieben. Dazu gehören Kaliumhydrogenphthalat-Lösungen (KHP-Lösungen), Dichlorisocyanursäure-Natriumsalz-Dihydrat-Lösungen (DND-Lösungen) und Standardlösungen aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat (IC-Standards). Sie wurden zur Herstellung von Proben mit definierten Konzentrationen an organischen und anorganischen Kohlenstoff und zur Kalibrierung des TOC-Analysators benötigt.

3.2.2.1 Kaliumhydrogenphthalat-Lösungen (KHP-Lösungen)

KHP-Lösungen gelten laut EN 1484 [8] als Standard für die Bestimmung des TOC. Eine 1000 mg/l KHP-Lösung enthält demnach 1000 mg/l organischen Kohlenstoff. Für die Herstellung dieser Standardlösungen wurden folgende Chemikalien und Geräte verwendet:

Chemikalien

- Destilliertes Wasser und
- Kaliumhydrogenphthalat, > 99,5 %, puriss. p.a. (T), Fluka.

Geräte

- Becherglas,
- Exsikkator mit Exsikkatorenplatte von Haldenwanger Berlin,
- Kolbenhubpipette eppendorf Research, 100 - 1000 µl,
- Kunststoffbehälter,
- Messkolben, Nennvolumina 250 ml, 500 ml und 1000 ml,
- Messzylinder, Nennvolumen 1000 ml,
- Peleusball,
- Pipettenspitzen aus Kunststoff,
- Spateln unterschiedlicher Größe,
- Trockenschrank Memmert, T = 110°C,
- Trockenschrank Memmert UF 110,
- Glastrichter,
- Ultraschallbad BANDELIN, SONOREX SUPER RK 102 H,
- Vollpipette, Nennvolumen 25 ml,
- Vollpipette, Nennvolumen 10 ml,
- Vollpipette, Nennvolumen 5 ml,
- Vollpipette, Nennvolumen 2 ml,
- Waage Sartorius BP 221 S, Max 220 g, Min 10 mg, e = 1 mg, d = 0,1 mg und
- Waage Sartorius ENTRIS 224I_1S, Max 220 g, d = 0,1 mg.

KHP-Lösung; c (TOC) = 1000 mg/l

Nach der Anleitung in der Europäischen Norm EN 1484 [8] wurden etwa 5 g des Kaliumhydrogenphthalats in einem Becherglas eingewogen und für eine Stunde bei einer Temperatur von 110 °C in den Trockenschrank gestellt und getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff ca. 1 Stunde in einen Exsikkator gestellt um sicherzustellen, dass das Kaliumhydrogenphthalat vollständig ausgekühlt war. Daraufhin wurden 2,125 g in einem Becherglas eingewogen und mittels Glastrichter in einen Messkolben mit einem Nennvolumen von 1000 ml überführt. Ein Messzylinder wurde mit 700 ml destilliertem Wasser gefüllt und ebenfalls über den Trichter in den Messkolben geleert. Dadurch konnten auch eventuell am Trichter haftende Reste der Einwaage in den Messkolben gelangen und eine Verfälschung der Konzentration verhindert werden. Der Messkolben wurde für 10 Minuten in das US-Bad gestellt. Erst nachdem sich das Kaliumhydrogenphthalat vollständig gelöst hatte, wurde er bis zur 1000 ml Marke mit destilliertem Wasser befüllt. Durch mehrmaliges Wenden wurde der Kolbeninhalt homogenisiert. Aufgrund der begrenzten Haltbarkeit (12 Wochen im Kühlschrank [8]) wurden die fertigen Standards mit dem Herstellungsdatum versehen. Zur erfolgreichen Durchführung der Versuche wurden insgesamt drei 1000 mg/l KHP-Standards hergestellt. Die pH-Werte der Standards und die tatsächlichen Einwaagen sind in Kapitel 4.3 protokolliert. Abbildung 8 zeigt die Herstellung der 1000 mg/l KHP-Standardlösungen.



Abbildung 8: Herstellung der KHP-Lösung mit c (TOC) = 1000 mg/l

KHP-Lösung; c (TOC) = 20 g/l

Zur Herstellung der 20 g/l KHP-Lösungen wurden 10 g (tatsächliche Einwaage = 10,008 g) eingewogen und in einem 500 ml Messkolben mit destilliertem Wasser gelöst. Dafür wurde der Kolben für einige Minuten in ein Ultraschallbad gestellt und erst als das Kaliumhydrogenphthalat vollständig gelöst war, bis zur 500 ml Marke aufgefüllt. Diese Lösung kam für die Versuchsreihen 5 und 6 zum Einsatz.

KHP-Lösungen; c (TOC) < 1000 mg/l

Zur Herstellung der KHP-Lösungen mit Konzentrationen kleiner als 1000 mg/l organischem Kohlenstoff wurde die 1000 mg/l Kaliumhydrogenphthalat-Lösung entsprechend verdünnt. Die dafür nötigen Berechnungen wurden nach dem in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Rechenschritten durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind beispielhaft notwendige Volumina zur Herstellung von Standards mit unterschiedlichen Endvolumina dargestellt.

Tabelle 3.1: Notwendige Volumina an 1000 mg/l KHP-Lösung zur Herstellung von 20, 50, 100 und 150 mg/l KHP-Lösungen

Konzentration [mg/l]	20	20	50	100	150
Endvolumen [ml]	500	250	250	250	250
Volumen an 1000 mg/l KHP-Lösung	10	5	12,5	25	37,5

Die berechneten Volumina der 1000 mg/l KHP-Lösung wurden jeweils in Messkolben mit den gewählten Nennvolumina pipettiert und anschließend mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Zugabe erfolgte bei größeren Volumina mit Vollpipetten oder bei kleineren (< 3 ml) mit Kolbenhubpipetten. Nach der Auffüllung der Kolben, konnte deren Inhalt durch mehrmaliges Wenden homogenisiert werden. Die Herstellung unterschiedlicher KHP-Lösungen mit Konzentrationen kleiner 1000 mg/l, wie sie hier beschrieben ist, war für die Versuchsreihen 6, 7, 8, 9, 10, 13, 14 und 15 notwendig.

3.2.2.2 Standardlösung zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs (IC-Standard); c (TIC) = 1000 mg/l

Zur Herstellung der Standardlösung für die Determination des anorganischen Kohlenstoffs (IC-Standardlösung) wurden die folgenden Chemikalien und Geräte benutzt:

Chemikalien

- Destilliertes Wasser,
- Natriumcarbonat $\geq 99,5\%$ Ph.Eur., USP, BP, wasserfrei, Carl Roth und
- Natriumhydrogencarbonat, puriss. p.a. ACS, Fluka.

Geräte

- Exsikkator mit Exsikkatorenplatte von Haldenwanger Berlin,
- Glastrichter,
- Messbecher, Nennvolumen 50 ml,
- Messzylinder, Nennvolumen 500 ml,
- Metallspateln,
- Silicagel,
- Trockenschrank Memmert UF110 und
- Waage Sartorius BP 221 S, Max 220 g, Min 10 mg, e = 1mg, d = 0,1 mg.

Die Herstellung erfolgte strikt nach dem in der EN 1484 [8, S. 5] vorgegebenen Schema. Zunächst wurde das Silicagel, welches zum Trocknen des Natriumhydrogencarbonats (NaHCO_3) benötigt wurde, für eine Stunde bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Danach wurde das Silicagel in den Exsikkator gegeben. Anschließend wurden ca. 8 g NaHCO_3 eingewogen und zwei Stunden über Silicagel getrocknet. Ferner wurden ca. 8 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3) eine Stunde bei $285 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und zum Auskühlen ebenfalls in einen Exsikkator gestellt.

Für die Herstellung der IC-Standardlösung wurden 4,415 g Na_2CO_3 eingewogen, in einen Messkolben überführt und schließlich in ca. 500 ml destilliertem Wasser gelöst. Daraufhin wurden 3,5000 g des NaHCO_3 eingewogen, der Na_2CO_3 -Wasser-Lösungen hinzugegeben und diese gut durchmischt. Erst nach vollständigem Lösen der Einwaagen wurde der Messkolben bis zur Marken mit destilliertem Wasser befüllt. Die Haltbarkeit der Lösung beträgt bei Raumtemperatur zwei Wochen.

Die Standardlösung wurde für die Versuchsreihe 14 benötigt, um zu überprüfen, ob das Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs mit dem entwickelten Puffer möglich wäre.

3.2.2.3 Dichlorisocyanursäure-Natriumsalz-Dihydrat-Lösung (DND-Lösung); c (TOC) = 50 mg/l

Die Dichlorisocyanursäure-Natriumsalz-Dihydrat-Lösung (DND-Lösung) wurde alternativ zur KHP-Lösung als Standard für den organischen Kohlenstoff herangezogen. Für die Herstellung der Lösung mit einem Gehalt an organischen Kohlenstoff von 50 mg/l wurden nachfolgende Chemikalien und Geräte verwendet:

Chemikalien

- Destilliertes Wasser und
- Dichlorisocyanursäure Natriumsalz Dihydrat, purum. > 99 % (CI), Fluka.

Geräte

- Becherglas,
- Glastrichter,
- Messkolben, Nennvolumen 500 ml,
- Spateln unterschiedlicher Größe,
- Ultraschallbad BANDELIN, SONOREX SUPER RK 102 H und
- Waage Sartorius ENTRIS 224I_1S, Max 220 g, d = 0,1 mg.

Die Summenformel von DND lautet $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Daraus resultiert, dass in der Chemikalie 14,08 % Kohlenstoff enthalten sind. Rechnet man mit rund 14 % Kohlenstoffanteil wird also für 500 ml eines Standards mit 50 mg/l organischen Kohlenstoff eine Einwaage von 0,1786 g und für 250 ml eine Einwaage von 0,0888 g benötigt. Die einzelnen Rechenschritte sind in Kapitel 3.4.3 erläutert. Der weitere Ablauf ist für beide Lösungen ident. Für die Einwaage wurde ein Becherglas verwendet.

Anschließend wurde die eingewogene Menge mit Hilfe eines Trichters und destilliertem Wasser in den Messkolben überführt. Daraufhin wurde der Kolben bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser aufgefüllt, in das US-Bad gestellt und letztlich, nachdem sich das DND vollständig gelöst hatte, bis zu Marke aufgefüllt. Die Homogenisierung der hergestellten Lösung erfolgte durch wiederholtes Wenden des Kolbens. Besondere Vorsicht war geboten, da sich bei Kontakt der Chemikalie mit Säure giftige Gase bilden können (Cyanide). Die DND-Lösung wurde als Standard für die Versuchsreihen 7 und 14 eingesetzt.

3.2.3 Natriumhydroxid-Lösung (NaOH-Lösung); $c = 0,1 \text{ mol/l}$

Die 0,1 M NaOH-Lösung wurde für die Herstellung diverser Proben bzw. für die Einstellung von deren pH-Werten benötigt. Für ihre Herstellung wurden folgende Chemikalien und Geräte zu Hilfe genommen:

Chemikalien

- Destilliertes Wasser und
- Natriumhydroxid, $\geq 99 \%$, p.a., ISO in Plätzchen, Carl Roth.

Geräte

- Becherglas,
- Messkolben, Nennvolumen 500 ml,
- Spateln,
- Ultraschallbad BANDELIN, SONOREX SUPER RK 102 H,
- Waage Sartorius BP 221 S, Max 220 g, Min 10 mg, $e = 1 \text{ mg}$, $d = 0,1 \text{ mg}$ und
- Waage Sartorius ENTRIS 224I_1S, Max 220 g, $d = 0,1 \text{ mg}$.

Zunächst wurde die notwendige Einwaage des Natriumhydroxids in Plätzchenform für 500 ml einer 0,1 M NaOH-Lösung mit der in Kapitel 3.4.4 näher erläuterten Formel berechnet. Werden die gewünschten Werte ($c = 0,1 \text{ M}$, molare Masse = 40 g/mol, $V = 500 \text{ ml}$) eingesetzt, so ergibt sich eine Soll-einwaage von 2 g für ein Endvolumen von 500 ml. Anschließend wurde die Einwaage in den Messkolben überführt. Damit auch die gesamte Einwaage in den Messkolben gelangte, wurde das Becherglas einige Male mit destilliertem Wasser gespült. Daraufhin wurde der Kolben bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt und in ein US-Bad gestellt. Nachdem sich das NaOH vollständig gelöst hatte, konnte der Kolben bis zur 500 ml Marke aufgefüllt werden. Die Homogenisierung der Lösung wurde durch mehrmaliges Wenden des Messkolbens sichergestellt.

Die pH-Werte der NaOH-Lösungen und die tatsächlichen Einwaagen sind unter Absatz 4.3 angeführt. Es wurden zweimal 500 ml der Lösungen hergestellt. Diese kamen im Zuge der Versuchsreihen 6 und 13 zur Herstellung der Probelösungen unterschiedlicher pH-Werte zum Einsatz (vgl. Kapitel 3.2.4). In Abbildung 9 ist die Feststoff-Einwaage bildlich dokumentiert.

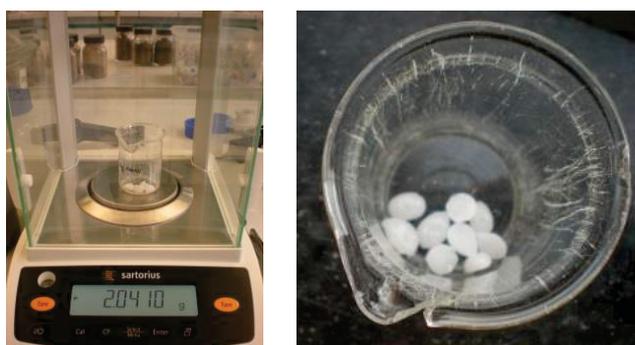


Abbildung 9: Einwaage NaOH zur Herstellung einer 0,1 M NaOH-Lösung

3.2.4 Probelösungen mit definierten pH-Werten

Zur Herstellung der Probelösungen mit unterschiedlichen pH-Werten, die für die Ermittlung der Pufferkurvenverläufe in Versuchsreihe 6 (vgl. Kapitel 3.3.6) und auch für die Durchführung der Versuchsreihe 13 (vgl. Kapitel 3.3.13) von Relevanz waren, wurden die folgenden Chemikalien und Geräte verwendet:

Chemikalien

- 20 g/l bzw. 20 mg/l KHP-Lösung und
- 0,1 M NaOH Lösung.

Geräte

- Bechergläser,
- Kolbenhubpipette SOCOREX SWISS, Nennvolumen 10 - 1000 μ l,
- pH-Meter pH 3110, WTW,
- pH-Elektrode SCHOTT Instruments, BlueLine 14 pH und
- Pipettenaufsätze aus Kunststoff.

Zur Herstellung der Probenlösungen unterschiedlicher pH-Werte wurden jeweils ca. 50 ml KHP-Lösungen in ein Becherglas gegeben und Volumina kleiner 100 μ l der 0,1 M NaOH-Lösung mit einer Kolbenhubpipette hinzupipettiert. Während des gesamten Vorganges, tauchte die pH-Elektrode in die Lösung ein. Wenn sich der jeweils gewünschte pH-Wert eingestellt hatte, wurden umgehend die geplanten Versuche gestartet. Dies war notwendig, da der pH-Wert erfahrungsgemäß mit der Zeit etwas absank.



Abbildung 10: Herstellung der Probelösungen mit unterschiedlichen pH-Werten

3.3 Versuchsreihen zur Findung eines Puffersystems

Um eine präzise elektrochemische Messung des DOC bzw. des TOC mit dem Messsystem der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH durchführen zu können, müssen die verwendeten Proben einen pH-Wert zwischen 1,2 und 1,8 aufweisen. Da die üblicherweise anfallenden Wasser- und Abwasserproben pH-Werte um 7 haben, musste ein Puffersystem entwickelt werden, mit dem diese Anforderung in jedem Fall erfüllt werden konnte. Die Probenvorbereitung sollte demnach für basische Wässer genauso gut funktionieren wie für Proben aus dem sauren Milieu. Die dazu nötigen Versuchsreihen mit den zugehörigen Frage- und Aufgabenstellungen sind in Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 überblicksmäßig zusammengefasst. Im vorliegenden Kapitel werden die Arbeitsabläufe für die verschiedenen Versuche genau dokumentiert. Die daraus resultierenden Ergebnisse und die Beobachtungen werden in Kapitel 4 festgehalten und diskutiert.

Tabelle 3.2: Frage- bzw. Aufgabenstellungen zu den Versuchsreihen – Teil 1

Versuchsreihe	Fragestellung / Aufgabenstellung
V. 0	Vorversuche; Suche nach einem geeigneten Puffersystem mit Kaliumdihydrogenphosphat (s. Anhang unter Kapitel 7.1).
V. 1	Vergleich und Charakterisierung der Pufferlösungen mit Di-Natrium- bzw. Di-Kaliumhydrogenphosphat, Phosphorsäure und destilliertem Wasser (Löslichkeit, pH-Werte bei unterschiedlichen Molaritäten etc.).
V. 2	Wie lässt sich das Di-Kaliumdihydrogenphosphat besser lösen? Kann der geforderte pH-Bereich (1,2 - 1,8) mit Puffern aus Di-Natrium- bzw. Di-Kaliumhydrogenphosphat erreicht werden? Herstellung eines 1,8 M $\text{H}_2\text{KO}_4\text{P}$ -Puffers.
V. 3	Vergleich und Charakterisierung der Pufferlösungen mit Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat bzw. Kaliumdihydrogenphosphat, Phosphorsäure und destilliertem Wasser. Vergleich mit den Ergebnissen für die Pufferlösungen mit den Chemikalien aus Versuchsreihe 1.
V. 4	Sind die pH-Werte der Pufferlösungen reproduzierbar?
V. 5	Ermittlung der pH-Verläufe bei Zugabe der Pufferlösungen (2 M) (Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat bzw. Kaliumdihydrogenphosphat, Phosphorsäure und destilliertem Wasser) zu KHP-Proben.
V. 6	Ermittlung der pH-Verläufe bei Zugabe des Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat-Phosphorsäure-Puffer (3 M) zu Proben mit unterschiedlichen pH-Werten.
V. 7	Bleibt der pH-Wert der Probe-Puffermischung über eine Zeitspanne von 3 Stunden konstant?
V. 8	Welcher pH-Wert stellt sich bei der Verwendung von 4,5 ml Probe und 1,5 ml Puffer (3 M) ein?

Tabelle 3.3: Frage- bzw. Aufgabenstellungen zu den Versuchsreihen – Teil 2

Versuchsreihe	Fragestellung / Aufgabenstellung
V. 9	Liefert eine Vergleichsmessung mit dem lehrstuhleigenen TOC-Analysator für die hergestellten Proben (je 4,5 ml Probe und 1,5 ml Puffer) die errechneten Ergebnisse oder verfälscht der Puffer (3 M) die Ergebnisse für den enthaltenen organischen Kohlenstoff?
V. 10	Bleiben die pH-Werte bei gleichbleibenden Mischungsverhältnissen der Probe (KHP-Lösung) und des Puffers (3 M), aber variierenden Volumina, dieselben?
V. 11	Hat die Wasserhärte einen Einfluss auf den sich einstellenden pH-Wert bei der Verwendung von 4,5 ml Probe und 1,5 ml Puffer (3 M)?
V. 12	Externer Phosphateintrag über Puffer: Bis hin zu welcher Molarität des Puffers lässt sich das Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat gerade noch lösen?
V. 13	Welche pH-Werte werden bei unterschiedlichen Probe/Pufferverhältnissen mit dem 5 M Puffer erreicht?
V. 14	Ist es möglich, den anorganischen Kohlenstoff mit der im Puffer enthaltenen Phosphorsäure auszutreiben? Wenn ja, wie kann dieser Vorgang positiv unterstützt werden? Werden die gemessenen TOC-Werte dadurch beeinflusst?
V. 15	Vergleich zwischen den Messergebnissen des elektrometrischen Messgerätes der Fa. pro aqua Diamantelektroden GmbH mit jenen des lehrstuhleigenen Messgerätes (Wiederfindung, Einfluss des Mischungsverhältnisses von Probe und Puffer, usw.).

Für die Durchführung der Versuche zur Findung eines geeigneten Puffersystems zur Einstellung eines pH-Werts von 1,2 bis 1,8 und zur näheren Charakterisierung desselben wurden, zusätzlich zu den bereits erwähnten, folgende Geräte verwendet:

Geräte

- Autosampler Shimadzu ASI-L Serie,
- Gummischlauch,
- kunststoffummantelte Magnetrührstäbchen,
- Magnetrührer IKA® RCT basic, safety control,
- Parafilm Bemis M PM992,
- Pasteurpipetten,
- Reagenzgläser,
- Probengefäße aus Glas für TOC-Analysator und
- TOC-Analysator Shimadzu, TOC-L Serie.

3.3.1 Versuchsreihe 1

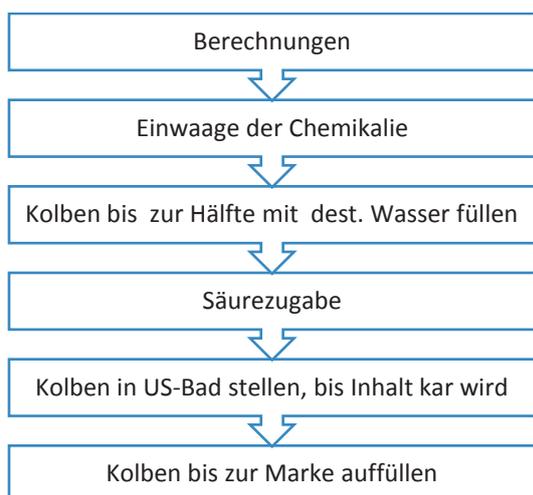
Mit dem nachfolgend beschriebenen Vorgehen soll untersucht werden, ob mit den Chemikalien Di-Kalium- und Di-Natriumhydrogenphosphat (K_2HPO_4 und Na_2HPO_4), Phosphorsäure (H_3PO_4) und destilliertem Wasser ein Puffer hergestellt werden kann, der der Anforderung einen pH-Wert zwischen 1,2 und 1,8 einzustellen, entspricht. Zur Beantwortung dieser Frage, galt das Augenmerk vorerst der vollständigen Auflösung der Einwaagen und den pH-Werten der fertigen Lösungen mit unterschiedlichen Molaritäten.

Die Berechnungen der für die Pufferherstellung notwendigen Einwaagen und Volumina, wie sie in Tabelle 3.4 stehen, sind in Kapitel 3.4.1 erläutert.

Tabelle 3.4: Errechnete Zusammensetzung der 1,2 M, 1,6 M, 1,8 M und 2 M Puffermischungen mit K_2 - bzw. Na_2HPO_4 und H_3PO_4 auf 50 ml Lösung – V. 1

Puffer	1	2	3	4
Molarität	1,2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
H_3PO_4 [ml]	3,70	4,94	5,55	6,17
Na_2HPO_4 [g]	8,5176	11,3568	12,7764	14,1960
Puffer	5	6	7	8
Molarität	1,2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
H_3PO_4 [ml]	3,70	4,94	5,55	6,17
K_2HPO_4 [g]	10,4508	13,9344	15,6762	17,4180

Zunächst wurden für die Herstellung jeder Puffermischung die in Tabelle 3.4 ersichtlichen Mengen an Di-Kalium- bzw. Di-Natriumhydrogenphosphat auf 0,001 g mithilfe eines Glastrichters in einen 50 ml Messkolben eingewogen. Anschließend wurden die am Trichter haftenden Reste mit destilliertem Wasser in den Messkolben gespült und dieser etwa bis zur Hälfte aufgefüllt. Direkt im Anschluss wurde die entsprechende Menge an Phosphorsäure hinzu pipettiert (vgl. Tabelle 3.4). Zur Beschleunigung der Lösung von K_2HPO_4 und Na_2HPO_4 wurden die Puffermischungen in ein Ultraschallbad gestellt. Wenn die Inhalte klar und keine Rückstände der Einwaagen mehr sichtbar waren, konnten die Messkolben bis zur 50 ml Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt werden. In Abbildung 11 sind die vorgenommenen Schritte übersichtlich zusammengefasst.

Abbildung 11: Pufferherstellung mit K_2HPO_4 und Na_2HPO_4 – V. 1

Die Trichter wurden nach der Verwendung gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und vor der nächsten Benützung vollständig getrocknet. Dadurch sollten Verfälschungen in der Zusammensetzung der Pufferlösungen und Ablagerungen am Trichter vermieden werden.

Für die Messungen der pH-Werte wurde das pH-Messgerät, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, kalibriert. Vor Gebrauch der Elektrode wurde diese mit destilliertem Wasser gespült und die Wasserreste vorsichtig mit Küchenrolle entfernt.

3.3.2 Versuchsreihe 2

Aufgrund der Ergebnisse aus der ersten Versuchsreihe (vgl. Absatz 4.1.1) wurden Puffermischungen mit den in Tabelle 3.5 visualisierten Zusammensetzungen hergestellt.

Tabelle 3.5: Errechnete Zusammensetzung der 1,6 M, 1,8 M Puffermischungen mit K_2HPO_4 und H_3PO_4 sowie 3 M und 4 M Puffermischungen mit Na_2HPO_4 und H_3PO_4 auf 50 ml Lösung – V. 2

Puffer	9	10	11	12	13	14
Molarität	3 M	4 M	1,8 M	1,8 M	1,6 M	1,8 M
H_3PO_4 [ml]	9,25	12,34	-	-	-	-
Na_2HPO_4 [g]	21,2940	28,3920				
H_3PO_4 [ml]	-	-	5,55	5,55	4,94	-
K_2HPO_4 [g]			15,6762	15,6762	13,9344	
H_3PO_4 [ml]	-	-	-	-	-	5,55
H_2KO_4P , Fluka [g]						12,2481

Abermals wurde versucht, eine 1,6 M und zwei 1,8 M Mischungen des Di-Kaliumhydrogenphosphatpuffers herzustellen. Im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe wurde die Phosphorsäure nicht gleich hinzugefügt, sondern zuerst nur das Di-Kaliumhydrogenphosphat gemeinsam mit destilliertem Wasser in das Ultraschallbad gestellt bis sich das Pulver beinahe vollständig gelöst hatte (s. Abbildung 12). Die Säurezugabe für die Herstellung der ersten 1,8 M Pufferlösung erfolgte außerhalb des Ultraschallbades. Der Messkolben wurde aus dem Ultraschallbad genommen, die Säure zugegeben und anschließend wieder zurückgestellt. Im Unterschied dazu wurde die Phosphorsäure beim zweiten 1,8 M Puffer und beim 1,6 M Puffer gleich direkt in die im Ultraschallbad platzierten Messkolben pipettiert. Mit dieser Vorgehensweise sollte ermittelt werden, ob der Ort der Säurezugabe einen Einfluss auf das Löseverhalten der Chemikalie hat.

Als unterstützende Maßnahme wurden alle drei Kolben mit Magnetrührstäbchen versetzt und 3 Stunden bei einer Rührgeschwindigkeit von 580 U/min gerührt. Letztlich wurde die im Magnetrührer integrierte Heizplatte auf 60°C geschaltet, um die Lösung der Einwaagen durch die zugeführte Wärme herbeizuführen.

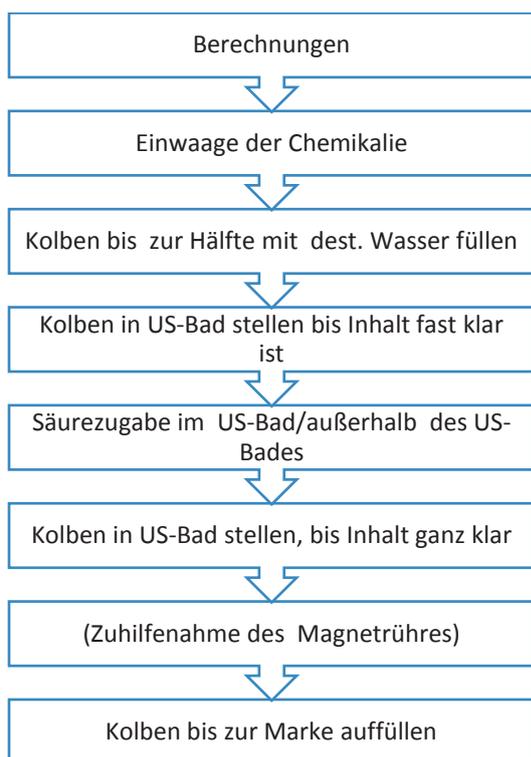


Abbildung 12: Pufferherstellung mit K_2HPO_4 – V. 2

Um auszutesten, ob durch die Erhöhung der Molarität, niedrigere pH-Werte erreicht werden können, wurden ein 3 M und ein 4 M Puffer mit Na_2HPO_4 auf dieselbe Weise wie in Versuchsreihe 1 beschrieben, hergestellt. Der Ablauf ist zum Vergleich in Abbildung 11 auf einen Blick ersichtlich.

Ergänzend wurden zur Verifizierung der Ergebnisse aus den Vorversuchen (vgl. Kapitel 7.1 im Anhang) ein 1,8 M Puffer mit Kaliumdihydrogenphosphat ($\text{H}_2\text{KO}_4\text{P}$, Fluka) ebenfalls nach der in Abbildung 12 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt. Der Kolben stand während der Säurezugabe im Ultraschallbad.

3.3.3 Versuchsreihe 3

Für die dritte Versuchsreihe wurden statt di-Natrium- und di-Kaliumhydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) verwendet, weil das Lösungsverhalten mit den zunächst verwendeten Chemikalien den Anforderungen nicht gerecht wurde bzw. sich speziell K_2HPO_4 schwer bis gar nicht lösen ließ (siehe auch Kapitel 4.1.2). Darüber hinaus konnten keine Pufferlösungen mit pH-Werten unter 1,8 hergestellt werden. In weiterer Folge wurden nach dem Ablaufschema aus Kapitel 3.2.1 Pufferlösungen mit Molaritäten von 1,2, 1,6, 1,8 und 2 hergestellt. Die dafür notwendigen Daten sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Nach erfolgreicher Herstellung wurden die pH-Werte der einzelnen Puffer gemessen.

Tabelle 3.6: Errechnete Zusammensetzungen der 1,2, 1,6, 1,8 und 2 M Pufferlösungen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. KH_2PO_4 und H_3PO_4 auf ein Endvolumen von 50 ml – V. 3

Puffer	15	16	17	18
Molarität	1,2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
H_3PO_4 [ml]	3,70	4,94	5,55	6,17
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	8,2794	11,0392	12,4191	13,7990
Puffer	19	20	21	22
Molarität	1,2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
H_3PO_4 [ml]	3,70	4,94	5,55	6,17
KH_2PO_4 [g]	8,1654	10,8872	12,2481	13,6090

3.3.4 Versuchsreihe 4

Nach den zufriedenstellenden Ergebnissen aus Versuchsreihe 3 (vgl. Kapitel 4.1.3) bezüglich des Löseverhaltens und der erreichten pH-Werte, galt es zu überprüfen, ob die pH-Werte von Pufferlösungen mit denselben Molaritäten, reproduzierbar sind. Dazu wurden jeweils 5 Pufferlösungen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und KH_2PO_4 mit Molaritäten von 1,2 und 1,6 hergestellt und im Anschluss deren pH-Werte gemessen und verglichen. Die für die Herstellung notwendigen Einwaagen und Säurezugaben sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Errechnete Zusammensetzung der 50 ml Pufferlösungen für die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit von deren pH-Werten – V. 4

Puffer	23 bis 27	28 bis 32
Molarität	1,2 M	1,6 M
H_3PO_4 [ml]	3,7	H_3PO_4 [ml] 4,94
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	8,2794	KH_2PO_4 [g] 10,887

3.3.5 Versuchsreihe 5

Nach erfolgreicher Reproduktion der pH-Werte der 1,2 und 1,6 M Pufferlösungen, wurde mit der folgenden Versuchsreihe der Vergleich der Pufferwirkung beider Pufferlösungen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. KH_2PO_4 angestrebt. Dafür wurden jeweils 50 ml 2 M Puffer mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. KH_2PO_4 , H_3PO_4 und destilliertem Wasser hergestellt. Die dafür erforderlichen Einwaagen und Säurevolumina sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

Tabelle 3.8: Errechnete Zusammensetzung der 50 ml Pufferlösungen zum Vergleich der pH-Verläufe – V. 5

Puffer	33	34
Molarität	2	2
H_3PO_4 [ml]	6,17	H_3PO_4 [ml] 6,17
KH_2PO_4 [g]	13,609	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g] 13,799

Für die Untersuchung des Pufferverhaltens wurden zunächst 4 ml der 20 g/l KHP-Lösung in ein 10 ml Becherglas pipettiert. Zu Beginn wurden nur kleine Mengen (im μl -Bereich) des gewählten Puffers (mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder KH_2PO_4) mit einer Kolbenhubpipette der Probe beigefügt. Nach jedem Zugabeschritt wurde der pH-Wert gemessen und inklusive der Proben temperatur notiert. Die Menge der Pufferzugabe wurde an die damit einhergehende Änderung des pH-Wertes angepasst. Für größere Volumina mussten dementsprechend Kolbenhubpipetten mit größeren Nennvolumina verwendet werden. Änderte sich also der pH-Wert nach Pufferzugabe um weniger als 0,05 pH-Einheiten, wurde das Puffervolumen erhöht, sodass die pH-Änderung wieder ungefähr bei 0,05 pH-Einheiten lag. Das Versuchsende ging mit dem Verbrauch der gesamten 50 ml Puffer einher.

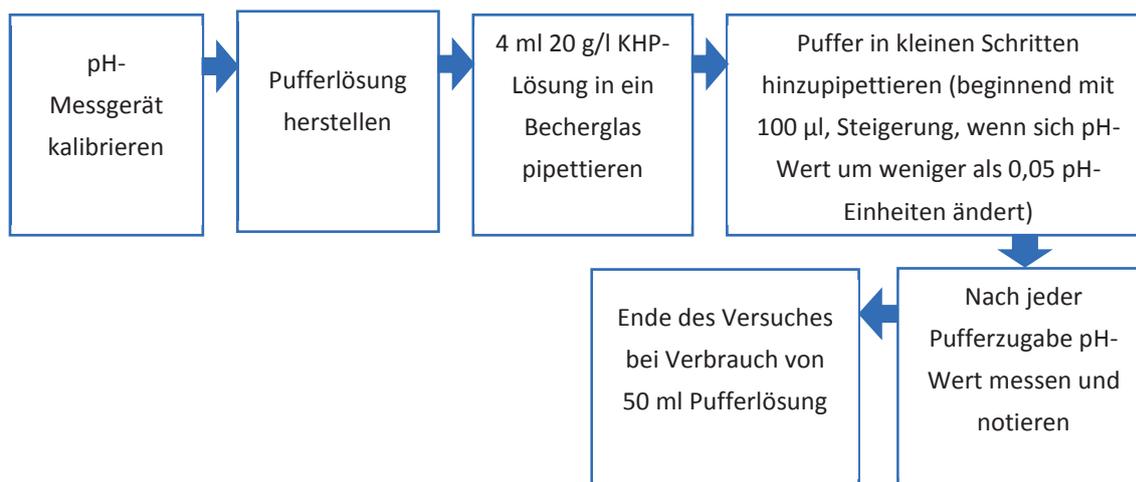


Abbildung 13: Vorgehensweise zur Ermittlung der Pufferkurven mit den 2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffer und dem 2 M KH_2PO_4 – V. 5

3.3.6 Versuchsreihe 6

Ab der vorliegenden Versuchsreihe wurden die Versuche mit dem KH_2PO_4 -Puffer eingestellt, da dieser in allen untersuchten Eigenschaften (Löseverhalten, pH-Werte, notwendige Zugabevolumina) etwas schwächer abgeschnitten hatte, als der $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffer (vgl. Kapitel 4.1.3 bis 4.1.5).

In Versuchsreihe 6 sollten nun die pH-Verläufe von 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pufferlösungen mit Probelösungen unterschiedlicher pH-Werte im Bereich von 4,5 bis 9 ermittelt werden. Die dafür nötigen Arbeitsschritte werden in Abbildung 14 übersichtlich dargestellt und in weiterer Folge genauer beschrieben.

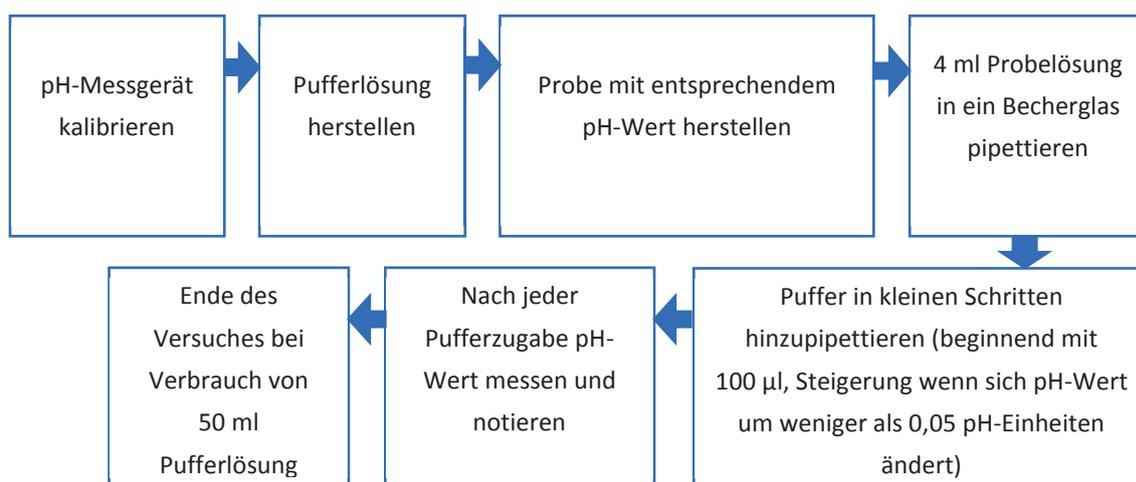


Abbildung 14: Vorgehensweise zur Ermittlung der Pufferkurven mit 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffer – V. 6

Die 3 M Pufferlösungen wurden nach dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Ablauf hergestellt. Alle Daten zu den Pufferlösungen selbst sind dem Anhang (s. Kapitel 7.2.2) zu entnehmen.

Als Proben zur Charakterisierung der pH-Verläufe des 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffers dienten die Probelösungen, deren Herstellung in Kapitel 3.2.4 geschildert wird. Die Proben für die Ermittlung der pH-Kurven mit Anfangs-pH-Werten von 4, 4,5 und 5 wurden für die vorliegende Versuchsreihe mit der 20 g/l KHP-Lösung hergestellt. Für die Herstellung der restlichen Proben, wurde die 20 mg/l KHP-Lösung herangezogen (vgl. Kapitel 3.2.2.1). Außerdem wurde zur Kontrolle der Pufferwirkung eine Kurve mit der 20 mg/l KHP-Lösung (vgl. Versuchsreihe 5 mit der 20 g/l KHP-Lösung) erstellt.

Für jede dieser Probelösungen wurde durch schrittweise Zugabe des Puffers zu 4 ml der jeweiligen Probe eine Pufferkurve ermittelt. Dazu wurden zunächst 4 ml in ein Becherglas mit einem Nennvolumen von 10 ml pipettiert und das bereits kalibrierte pH-Meter aktiviert. Danach wurde mit einer Zugabe von 100 μl begonnen und nach jeder Zugabe der pH-Wert und die Temperatur der Probe gemessen. Bei pH-Änderungen kleiner 0,05 Einheiten wurde das zugegebene Volumen entsprechend erhöht. Wenn das 10 ml Becherglas voll war, wurde der Inhalt möglichst vollständig in ein 50 ml Becherglas umgefüllt und der Versuch umgehend fortgesetzt. Das Ende des Versuches war durch den Verbrauch der gesamten 50 ml Pufferlösung bestimmt.

3.3.7 Versuchsreihe 7

Um nachzuweisen, dass die Puffer auch nach einigen Stunden noch die gewünschte Wirkung haben, wurde wie folgt vorgegangen. Es wurden KHP-Lösungen mit Konzentrationen von 20, 50, 100 und 150 mg/l und eine 50 mg/l $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung hergestellt. Deren Herstellungsverfahren wird in Kapitel 3.2.2 näher beschrieben. Von diesen KHP- und DND-Probelösungen wurden jeweils 4 ml Probe in ein Becherglas pipettiert und mit 2 ml des 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffers versetzt. Die pH-Werte wurden einmal direkt im Anschluss gemessen und in den darauffolgenden 3 Stunden einmal pro Stunde. Die dazu benötigten Pufferlösungen wurden wie üblich nach dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Arbeitsschritten hergestellt. Alle Daten zu den Pufferlösungen selbst sind dem Anhang (s. Kapitel 7.2.2) zu entnehmen.

3.3.8 Versuchsreihe 8

Laut Information der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH wurden bei Versuchsmessungen mit dem neuem Analysegerät mit einem Probe/Puffer-Verhältnis von 4,5 zu 1,5 die besten Übereinstimmungen mit den Sollwerten erzielt [48]. In Versuchsreihe 8 soll die Frage geklärt werden, welcher pH-Wert sich unter diesen Bedingungen einstellt. Hierfür wurden 4,5 ml der 20 mg/l KHP-Lösung in ein Becherglas pipettiert und mit Hilfe einer Kolbenhubpipette mit 1,5 ml des Puffers (Nr. 53) versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert gemessen. Dieser Versuch wurde zur Überprüfung des ersten Wertes ein zweites Mal durchgeführt.

3.3.9 Versuchsreihe 9

In der neunten Versuchsreihe wurden erstmals Messungen der Probe/Puffer-Mischungen im Verhältnis 4,5 : 1,5 mit dem lehrstuhleigenen TOC-Analysator vorgenommen. Das Versuchsergebnis soll eine Verfälschung des TOC-Gehaltes der Probe durch die Pufferzugabe ausschließen. Stellvertretend für alle Versuche, die mit dem Messgerät im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurden, ist der Aufbau in Abbildung 15 abgebildet.

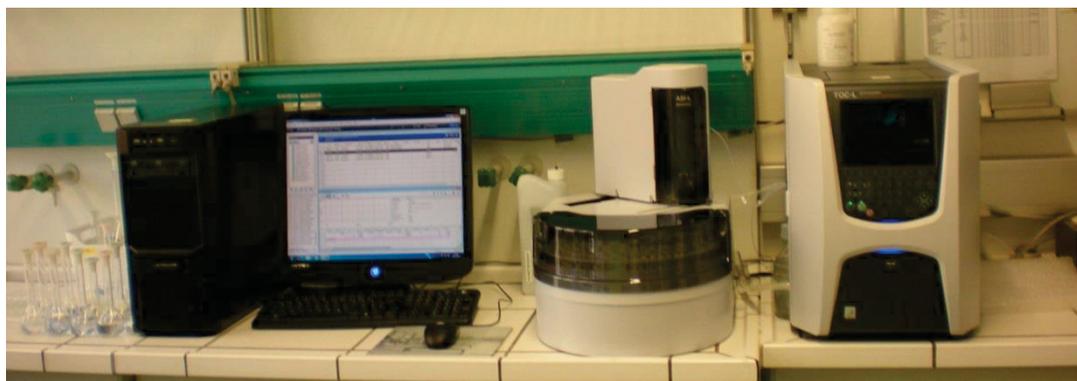


Abbildung 15: Computer, Autosampler und TOC-Analysator (v.l.n.r.) – V. 9

Zudem sollen Vergleichswerte zu den Ergebnissen aus Versuchsreihe 7 ermittelt werden, um nachdrücklich pH-Veränderungen der vorbereiteten Proben (Probe inkl. Puffer) binnen 3 Stunden ausschließen zu können.

Es wurde eine 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pufferlösung nach den in Kapitel 4.2 erläuterten Arbeitsschritten hergestellt und der pH-Wert gemessen. Außerdem wurden abermals eine 50 und 100 mg/l KHP-Lösung durch Verdünnungen der 1000 mg/l KHP-Lösung hergestellt und deren pH-Werte ebenfalls gemessen. Anschließend wurden jeweils 4,5 ml der 20 mg/l (vgl. Tabelle 3.1), der 50 mg/l und der 100 mg/l KHP-Lösung mit 1,5 ml Pufferlösung versetzt. In diesem Fall wurden Reagenzgläser als Probengefäße verwendet. Sie wurden mit Parafilm verschlossen und zur Analyse mit dem TOC-Analysator dem zuständigen Laborpersonal übergeben. Die tatsächlichen Konzentrationen der Probelösungen wurden mit der in Kapitel 3.4.5 festgehaltenen Formel errechnet.

Anschließend wurden 3 Proben ebenfalls im Verhältnis 4,5 zu 1,5 hergestellt, um deren pH-Abhängigkeit von der Zeit messen zu können. Der pH-Wert wurde innerhalb von 3 Stunden 4 mal gemessen; einmal direkt nach der Pufferzugabe und dreimal im Abstand von jeweils einer Stunde in den darauffolgenden 3 Stunden. Das Ziel war es, Vergleichswerte zu den Ergebnissen aus Versuchsreihe 7 mit 4 ml Probe und 2 ml Puffer zu erarbeiten und sicherzustellen, dass der pH-Wert der Probe auch mit dem „neuen“ Verhältnis über einen Zeitraum von 3 Stunden konstant gehalten werden kann.

3.3.10 Versuchsreihe 10

Mit folgendem Versuchsansatz sollte überprüft werden, ob bei gleichbleibenden Mischungsverhältnissen der Probe (50 mg/l KHP-Lösung) und des Puffers (3 M mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aber variierenden Volumina, die resultierenden pH-Werte dieselben bleiben. Dafür wurden abermals Pufferlösungen nach dem in Kapitel 13.2.1 und Probe-Puffer-Lösungen im Verhältnis 4 zu 5 mit folgenden Endvolumina hergestellt:

- 5 ml (Verhältnis = 4,5 : 1,5),
- 12 ml (Verhältnis = 9 : 3),
- 24 ml (Verhältnis = 18 : 6),
- 48 ml (Verhältnis = 36 : 12) und
- 96 ml (Verhältnis = 72 : 24).

Mit Hilfe von Vollpipetten unterschiedlicher Nennvolumina und einer Kolbenhubpipette für kleinere Mengen, wurden die Lösungen mit variierender Zusammensetzung hergestellt. Die fertigen Versuchslösungen sind in Abbildung 16 dargestellt.

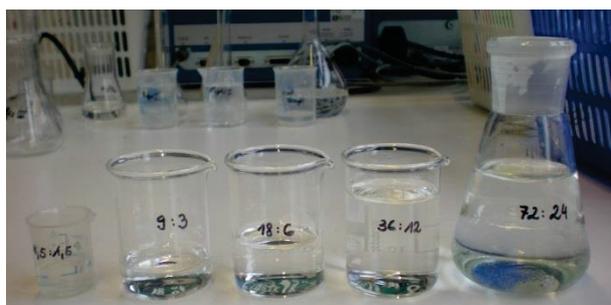


Abbildung 16: Probe-Puffer-Lösungen mit gleichbleibenden Mischungsverhältnissen aber unterschiedlichen Endvolumina – V. 10

Für die Lösung im Verhältnis 4,5 : 1,5 wurden z.B. 4,5 ml der 50 mg/l KHP-Lösung mit 1,5 ml Puffer versetzt und homogenisiert. Die übrigen Probe-Puffer-Lösungen wurden nach derselben Verfahrensweise hergestellt. Abschließend wurde der pH-Wert nach der üblichen Vorgangsweise gemessen. Der dazugehörige Versuchsaufbau ist in Abbildung 17 am Beispiel der Probe-Puffer-Lösung mit einem Endvolumen von 96 ml dargestellt.



Abbildung 17: Versuchsaufbau – V.10

3.3.11 Versuchsreihe 11

Zur Untersuchung des Einflusses der Wasserhärte auf den erreichten pH-Wert bei einem Probe-Puffer-Verhältnis von 4,5 : 1,5 wurden die in Abbildung 18 abgebildeten Mineralwässer der Marken Sorgente di fleons, Vöslauer Junior, Evian, Römerquelle und Güssinger verwendet.



Abbildung 18: Mineralwässer mit unterschiedlichen Wasserhärten – V. 11

Die Konzentrationen der für die Berechnung der Gesamthärte (Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen) und der Karbonathärte (HCO_3^- -Ionen) relevanten Ionen sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Mg^{2+} -, Ca^{2+} - und HCO_3^- -Gehalte der Mineralwässer laut Etikett – V. 11

Nr.	Mineralwässer	Mg^{2+} [mg/l]	Ca^{2+} [mg/l]	HCO_3^- [mg/l]
1	Sorgente di fleons	4,1	19,6	76
2	Vöslauer Junior	40,8	112	253
3	evian	26,0	80	360
4	Römerquelle	63,0	132	413
5	Güssinger	30,1	119	961

Es wurden jeweils 4,5 ml der Mineralwässer mit 1,5 ml 3 M $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ -Puffer versetzt und die resultierenden pH-Werte gemessen. Für die Pipettiervorgänge wurden Vollpipetten und eine Kolbenhubpipette verwendet. Außerdem wurden die pH-Werte der Mineralwässer bestimmt.

3.3.12 Versuchsreihe 12

Laut Information der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH besteht die Annahme, dass mit höherem Phosphatanteil die Bläschenbildung während des Messprozesses gesteigert werden kann, was sich positiv auf das Messergebnis auswirkt. Der organische Kohlenstoff wird durch Elektrolyse zu Kohlendioxid umgesetzt und detektiert. Die Bläschenbildung soll die Überleitung in den Gasraum zusätzlich unterstützen. Der Phosphateintrag kann über die Molarität des Puffers gesteigert werden. Dieser besteht bekanntlich aus Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Phosphorsäure (H_3PO_4 , 85 %-ig) und destilliertem Wasser und dient dadurch als externe Phosphatquelle. Bis zu dem gegebenen Zeitpunkt wurden maximal 3 M Pufferlösungen hergestellt. Da der Phosphateintrag direkt proportional zu Molarität ist, galt es herauszufinden, bis zu welchen Molaritäten sich Pufferlösungen herstellen lassen. Der limitierende Faktor war damit die vollständige Auflösung der Einwaage an $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Um die maximal lösliche Menge $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu ermitteln, wurden die Herstellung von 4, 5, 6 und 7 M Pufferlösungen geplant. Die Berechnung der Einwaagen an $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und der notwendigen Volumina an Phosphorsäure für jeweils 50 ml Puffer wurde laut Kapitel 3.4 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.10 dargestellt.

Tabelle 3.10: Einwaagen ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Zugabevolumina (H_3PO_4) zur Herstellung > 3 M Pufferlösungen – V. 12

Molarität	Einwaage $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	H_3PO_4 [ml]
4 M	27,5980	12,3
5 M	34,4975	15,4
6 M	41,3970	18,5
7 M	48,2965	21,6

Das Prozedere zur Pufferherstellung war prinzipiell dasselbe, wie das in Abbildung 7 dargestellte. Aufgrund der höheren Einwaagemengen wurden nach Überführen der Einwaagen in die Kolben nur eine minimale Mengen an destilliertem Wasser hinzugefügt, um die Wahrscheinlichkeit das Endvolumen letztendlich zu überschreiten, bereits im Vorhinein so gering wie möglich zu halten. Nach Fertigstellen der Pufferlösungen wurde der pH-Wert gemessen.

Zusätzlich wurden parallel zur Durchführung der Versuche, erneut ein 1000 mg/l KHP-Standard und eine 0,1 M NaOH-Lösungen nach den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren hergestellt.

3.3.13 Versuchsreihe 13

Im folgend beschriebenen Versuch soll geklärt werden, wie der Puffer maximaler Molarität (5 M) aus Versuchsreihe 12 sich bei der Zugabe zu Probelösungen unterschiedlicher Anfangs-pH-Werte von 5 bis 9 – in Schritten zu je 0,5 pH-Einheiten – verhält. Die Probelösungen wurden dem in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Ablauf erzeugt. Es wurden Versuchsreihen für die Probe/Puffer-Verhältnisse 4,5 : 1,5, 3 : 2 und 4 : 2 geplant. Die Probelösungen wurden tagesfrisch, einmal für das Verhältnis 4,5 : 1,5 und ein zweites Mal für die Verhältnisse 3 : 2 und 4 : 2 aus einer 20 mg/l KHP-Lösung und einer 0,1 M NaOH-Lösung hergestellt.

Zunächst wurden 5 M Pufferlösungen wie jene aus Versuchsreihe 12 hergestellt. Nach deren Fertigstellung wurden ihre pH-Werte mit dem kalibrierten pH-Meter gemessen. Anschließend wurden die mit Hilfe einer Kolbenhubpipette (Fassungsvermögen 1 ml) und bei größeren Volumina unter Zuhilfenahme von Vollpipetten die jeweiligen Probe- und Puffervolumina in kleine Bechergläser pipettiert. Nach jeder pH-Wert-Messung wurde die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser gespült und mit Küchenrolle trocken getupft.

3.3.14 Versuchsreihe 14

Laut den Rechercheergebnissen sollte die im Puffer befindliche Phosphorsäure in der Lage sein, zumindest einen Teil der anorganischen Probenbestandteile auszutreiben. Wichtig ist jedoch, dass die mit der nicht flüchtigen Säure versetzten Proben im Anschluss mit einem Gas (ohne CO₂-Anteil und ohne organische Verschmutzungen) begast werden, um ein vollständiges Ausgasen des gebildeten CO₂ zu gewähren. [49, S. 235] Auch diverse Anbieter von TOC-Analysatoren wie z.B. die Deutsche METROHM Prozessanalytik GmbH & Co. KG [50] verwenden Phosphorsäure, um Proben frei von anorganischem Kohlenstoff zu erhalten, wie es bei der Direktbestimmung des TOC üblich ist (vgl. Kapitel 2.4.2). [50] Für die Versuchsreihe wurden 9 Pufferlösungen zu je 50 ml hergestellt. Der Herstellprozess ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Die tatsächlichen Einwaagen der Puffer sind im Anhang unter den Puffernummern 82 bis 100 zu finden.

Einfluss der Pufferzugabe auf das Messergebnis für den TOC

Zunächst stellte sich die Frage: Beeinflusst der Puffer das Ergebnis des TOC-Analysators für den organischen Kohlenstoff oder nicht? Um diese Frage zu beantworten wurden zwei 50 ml Proben mit einem Soll-TOC von 20 mg/l hergestellt und nur die zweite Probe mit 3 M Puffer versetzt. Die gewünschte TOC-Konzentration wurde durch Verdünnen der 1000 mg/l KHP-Lösung eingestellt. Die notwendige Berechnung ist in Kapitel 3.4.2 zu finden. Für die Analyse im TOC-Analysator wurden die Proben in Glasbehälter umgefüllt. Diese Behälter sind größtmäßig genau auf den Platz im Autosampler des Gerätes abgestimmt. Wurde bereits ein Puffer zur Probe hinzugefügt musste die automatische Ansäuerungsfunktion des Messgerätes deaktiviert werden. Die Messung erfolgte mittels der Differenzenmethode. Die dafür notwendigen Kalibrierkurven waren bereits im Vorfeld erstellt worden.

Die für die Herstellung und die Analyse mittels TOC-Ansalyators relevanten Daten sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Tabelle 3.11: Daten zur Herstellung und Messung der Proben um den Einfluss der Pufferzugabe auf Messergebnis für den TOC-Wert zu untersuchen – V. 14

Nr.	Probe- volumen [ml]	TOC _{Soll} [mg/l]	TIC _{Soll} [mg/l]	KHP- Lösung c (TOC) = 1000 mg/l [ml]	Puffer- zugabe [ml]	dest. Wasser [ml]	Messung	Ansäuern [ja/nein]
1	50	20	0	1	-	bis zur Marke	TOC, TC	ja
2	50	20	0	1	12,5	bis zur Marke	TOC, TC	nein

Einfluss des Puffers auf TIC und TOC unterschiedlicher Mineralwasserproben

Die folgenden Versuche dienen zur Klärung der Fragen, ob durch die Pufferzugabe der anorganische Kohlenstoff aus Mineralwässern entfernt werden kann und ob die Pufferzugabe das Messergebnis für den TOC in irgendeiner Form verfälscht. Des Weiteren sollten die gemessenen TIC-Werte mit denen laut Etikett errechneten TIC Werten verglichen werden.

Dazu wurden fünf unterschiedliche Mineralwassermarken (Sorgente di fleons, Montes, Vöslauer, Waldquelle und Römerquelle) – „frei von Kohlensäure“ – verwendet. Die meisten Mineralwässer enthalten jedoch von Natur aus etwas Kohlensäure, darum wurden die Flaschen, in denen es sichtlich zur Bläschenbildung kam, geschüttelt und für einige Zeit geöffnet stehen gelassen, damit die Kohlensäure entweichen konnte. In Tabelle 3.12 sind zum einen die HCO₃⁻-Ionenkonzentration und zum anderen die daraus berechneten, erwarteten Konzentrationen an anorganischem Kohlenstoff aufgelistet. Die dafür notwendigen Rechenschritte werden in Kapitel 3.4.8 erläutert.

Tabelle 3.12: Errechnete TIC-Konzentrationen der Mineralwässer – V. 14

Mineralwässer	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	TIC [mg/l]
Sorgente de fleons	76	15,2
Montes	238,5	47,7
Vöslauer	253	50,6
Waldquelle	299	59,8
Römerquelle	413	82,6

Insgesamt wurden 10 verschiedene Proben hergestellt. Die ersten fünf wurden ohne Pufferzugabe, die zweiten fünf mit Zugabe der 3 M NaH₂PO₄·H₂O-Pufferlösung hergestellt. Zunächst wurde in jeden der zehn Messkolben 1 ml der 1000 mg/l TOC-Standardlösung mithilfe einer Kolbenhubpipette pipettiert.

Die Proben Nr. 8 bis 12 wurden anschließend mit 12,5 ml Puffer versetzt. Nachdem alle notwendigen Reagenzien hinzugefügt worden waren, konnten die Kolben bis zur Messmarke mit dem jeweiligen Mineralwasser aufgefüllt werden.

Eine vollständige Auflistung der für die Herstellung und Messung der Proben notwendigen Daten ist in Tabelle 3.13 zu finden. Für die Messung mit dem TOC Analysator wurden die Proben abermals in die dafür vorgesehen Probenbehälter für den Autosampler umgefüllt.

Noch dazu wurde eine 100 mg/l IC-Standardlösung durch Verdünnen der 1000 mg/l IC-Standardlösung vgl. Kapitel 3.2.2.2 hergestellt. Die Berechnung erfolgte äquivalent der Verdünnungsrechnung für den 1000 mg/l KHP-Standard, welche in Kapitel 3.4.2 nachgelesen werden kann. Dementsprechend wurden für die Herstellung von 250 ml des 100 mg/l IC-Standards 25 ml des 1000 mg/l IC-Standard mit destilliertem Wasser auf die 250 ml Marke des Messkolbens aufgefüllt. Für den Pipettiervorgang wurden Vollpipetten verwendet. Die fertige Lösung wurde zur Erstellung einer Eichkurve für den Gehalt an anorganischen Kohlenstoff im Bereich von 0 bis 100 mg/l verwendet. Der TOC-Analysator ist in der Lage die weiteren notwendigen Verdünnungsschritte selbstständig durchzuführen.

Als Messverfahren wurde die Differenzenmethode gewählt, das heißt es wurden TC und TIC gemessen und daraus des TOC errechnet.

Tabelle 3.13: Daten zur Herstellung und Messung der TIC/TOC-Proben mit unterschiedlichen Mineralwässern – V. 14

Nr.	Probe- volumen [ml]	TOC _{Soll} [mg/l]	TIC _{Soll} [mg/l]	KHP- Lösung c (TOC) = 1000 mg/l [ml]	Puffer- zugabe [ml]	Mineral- wasser Marke	Mineral- wasser [ml]	Messung	An- säuern [ja/nein]
3	50	20	15,2	1	-	Sorgente de fleons	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	ja
4	50	20	47,7	1	-	Montes	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	ja
5	50	20	50,6	1	-	Vöslauer	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	ja
6	50	20	59,8	1	-	Wald- quelle	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	ja
7	50	20	82,6	1	-	Römer- quelle	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	ja
8	50	20	15,2	1	12,5	Sorgente de fleons	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	nein
9	50	20	47,7	1	12,5	Montes	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	nein
10	50	20	50,6	1	12,5	Vöslauer	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	nein
11	50	20	59,8	1	12,5	Wald- quelle	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	nein
12	50	20	82,6	1	12,5	Römer- quelle	bis zur Marke	TIC, TOC, TC	nein

Messung des NPOC und des IC (TC und TOC) unterschiedlicher Proben mit definierten Mengen an enthaltenen organischen und anorganischen Kohlenstoff

Um weitere Daten für die Austreibwirkung des Puffers auf anorganische Kohlenstoffe zu sammeln, wurden Proben unterschiedlicher IC-Konzentrationen durch verschiedene Verdünnungsstufen der 1000 mg/l IC-Standardlösung (vgl. Kapitel 3.2.2.2) hergestellt. Bei der Wahl der Sollwerte für den TIC wurde darauf geachtet, eine möglichst große Bandbreite an TIC-Konzentrationen abzudecken, um eine gute Basis für das Vergleichen der Ergebnisse zu schaffen. Für den TOC wurden Werte zwischen 5 und 100 mg/l gewählt, für den TIC zwischen 1 und 200 mg/l. Zur besseren Veranschaulichung sind die Sollwerte in den folgenden Tabellen blau eingefärbt.

Die für die Herstellung notwendigen Volumina sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde für die Versuche 13 bis 23 mit dem 1000 mg/l KHP-Standard (vgl. Kapitel 3.2.2.1) eingestellt. Für die Versuche 24 bis 26 wurde mit dem DND-Standard gearbeitet. Die Herstellung erfolgte nachdem im Kapitel 3.2.2.3 geschilderten Prinzip. Für 250 ml DND-Standard mit einer Konzentration von 50 mg/l wurden also 0,0888 g genau eingewogen. Nach Lösen der Einwaage in destilliertem Wasser, wurde der 250 mg/l Kolben bis zur Marke befüllt. Jede Probe wurde vor dem Auffüllen bis zur 50 ml Marke mit 12,5 ml Puffer versetzt. Dementsprechend wurde die automatische Ansäuerungsfunktion des Analysegerätes deaktiviert. Für die Messung wurden die Proben abermals in die dafür vorgesehenen Probengefäße überführt. Für jede Probe wurde der organische Kohlenstoff einmal nach der Direktmethode und einmal nach der Differenzenmethode bestimmt. Der gemessene Wert der Direktmethode (NPOC) ist vor allem für den direkten Vergleich mit den Messwerten des Gerätes der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH von Bedeutung, da das entwickelte Verfahren mit dieser Methode vergleichbar ist.

Tabelle 3.14: Daten zur Herstellung und Messung der Standardproben mit unterschiedlichen Gehalten an organischem und anorganischem Kohlenstoff – V. 14

Nr.	Probe- volumen [ml]	TOC _{Soll} [mg/l]	TIC _{Soll} [mg/l]	KHP- Standard c (TOC) = 1000 mg/l [ml]	IC- Standard c (TIC) = 1000 mg/l [ml]	Puffer- zugabe [ml]	dest. Wasser [ml]	Messung	Ansäuern [ja/nein]
13	50	20	20	1	1	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
14	50	20	10	1	0,5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
15	50	20	5	1	0,25	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
16	50	20	1	1	0,05	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
17	50	100	20	5	1	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
18	50	100	10	5	0,5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
19	50	100	5	5	0,25	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
20	50	100	1	5	0,05	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
21	50	100	50	5	2,5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
22	50	100	100	5	5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
23	50	100	200	5	10	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein

Tabelle 3.15: Daten zur Herstellung und Messung der DND-Probeflösungen mit unterschiedlichen Gehalten an organischem und anorganischem Kohlenstoff – V. 14

Nr.	Probe- volumen [ml]	TOC _{Soll} [mg/l]	TIC _{Soll} [mg/l]	TIC- Standard c (TIC) = 1000 mg/l [ml]	DND- Standard c (TOC) = 50 mg/l [ml]	Puffer- zugabe [ml]	dest. Wasser [ml]	Messung	Ansäuern [ja/nein]
24	50	5	10	0,5	5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
25	50	10	5	0,25	10	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
26	50	15	1	0,05	15	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein

Einfluss der Behandlung der Proben im Ultraschallbad bzw. mit N₂ auf das Austreibvermögen des Puffers

Da die Ergebnisse der vorgehenden Versuche die Austreibwirkung des Puffers bestätigen, wurde nun nach Möglichkeiten gesucht, diese zu begünstigen. Drei Probelösungen (Nr. 27 bis 29) wurden vor der Analyse mit dem TOC-Analysator, für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Um das Austreten des anorganischen Kohlenstoffs zu ermöglichen, wurden die Stopfen der Messkolben während der Behandlung entfernt. Die Proben Nr. 30 bis 32 hingegen wurden 15 Minuten lang mit Stickstoff behandelt, um den anorganischen Anteil des Kohlenstoffs in Form von CO₂ auszublasken („Strippen“). Abbildung 19 zeigt die Proben während der jeweiligen Behandlung. Die für die Herstellung der 50 ml-Proben mit TOC-Gehalten von 100 mg/l und TIC-Gehalten vom 50, 100 und 200 mg/l notwendigen Volumina an Standardlösungen und Puffer sowie die erforderlichen Geräteeinstellungen sind in Tabelle 3.16 ersichtlich. Zum Pipettieren wurden abermals Kolbenhubpipetten und Vollpipetten verwendet.



Abbildung 19: Behandlung der Proben im US-Bad (links) und mit N₂-Gas (rechts) – V. 14

Nachdem die Proben in die dafür vorgesehenen Probenbehältnisse umgeleert worden waren, wurde die Ansäuerungsfunktion des Gerätes deaktiviert und die Proben gemessen. Es wurden der NPOC und der TIC bestimmt.

Tabelle 3.16: Daten zur Herstellung und Messung der Proben für die Versuche zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs mithilfe von Ultraschall bzw. N₂ – V. 14

Nr.	Probe- volumen [ml]	TOC Soll [mg/l]	TIC Soll [mg/l]	TOC- Standard c (TOC) = 1000 mg/l [ml]	IC- Standard c (TIC) = 1000 mg/l [ml]	Puffer- zugabe [ml]	dest. Wasser [ml]	Mess- ung	An- säuern [ja/nein]
27	50	100	50	5	2,5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
28	50	100	100	5	5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
29	50	100	200	5	10	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
30	50	100	50	5	2,5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
31	50	100	100	5	5	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein
32	50	100	200	5	10	12,5	bis zur Marke	NPOC, IC	nein

3.3.15 Versuchsreihe 15

Die letzte Versuchsreihe der Arbeit soll einen direkten Vergleich zwischen den Messergebnissen des lehrstuhleigenen TOC-Analysators mit jenen des elektrometrischen Messgerätes der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH ermöglichen und zusätzliche Pufferdaten liefern.

Dazu wurden im Labor die in Tabelle 3.17 gelisteten Probelösungen hergestellt. Insgesamt wurden 9 verschiedene Parallelproben gemessen. Zunächst wurden durch Verdünnen des 1000 mg/l KHP-Standards Probelösungen mit TOC-Konzentrationen von 20, 100 und 500 mg/l. Die dafür notwendigen Schritte können in Kapitel 3.2.2.2 nachgelesen werden. Die Proben 4 bis 6 wurden in einem Probe/Puffer-Verhältnis von 4,5 : 1,5 hergestellt. Die Proben 6 bis 9 sollten ein Mischungsverhältnis von 4 : 2 aufweisen. Die dafür erforderlichen Berechnungen werden unter Punkt 3.4.9 zusammengefasst.

Die TOC-Konzentrationen wurden gleich wie für die ersten drei Proben jeweils mit 20, 100 und 500 mg/l festgelegt. Die Einstellung derselben erfolgte abermals durch Verdünnung des 1000 mg/l-Standards (s. oben).

Für die Herstellung der Proben wurden zunächst drei Pufferlösungen nach dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Es wurden neun Messkolben bereitgestellt und nacheinander die erforderlichen Mengen an KHP-Standard und Puffer hinzupipettiert.

Zur Messung des NPOC mit dem TOC-Analysator wurden die Kolbeninhalte in die für den Autosamplern konzipierten Probenbehälter umgefüllt. Die Probelösungen ohne Puffer wurden vom Gerät angesäuert. Für die Messung der übrigen Proben wurde die automatische Ansäuerungsfunktion deaktiviert, da der Puffer diese Aufgabe übernahm. Tabelle 3.17 fasst alle wichtigen Daten zur Probenherstellung und für die TOC-Messung zusammen.

Tabelle 3.17: Daten zur Herstellung und Messung von Proben für den Vergleich mit dem elektrometrischen Messgerät – V. 15

Nr.	Probe- volumen [ml]	TOC _{Soll} [mg/l]	Verhältnis Probe:Puffer	KHP- Standard c (TOC) = 1000 mg/l [ml]	Puffer- zugabe [ml]	Dest. Wasser	Messung	Ansäuern [ja/nein]
1	50	20	-	1	-	bis zur Marke	NPOC	ja
2	50	100	-	5	-	bis zur Marke	NPOC	ja
3	50	500	-	25	-	bis zur Marke	NPOC	ja
4	50	20	4,5:1,5	1	12,5	bis zur Marke	NPOC	nein
5	50	100	4,5:1,5	5	12,5	bis zur Marke	NPOC	nein
6	50	500	4,5:1,5	25	12,5	bis zur Marke	NPOC	nein
7	50	20	4:2	1	16,7	bis zur Marke	NPOC	nein
8	50	100	4:2	5	16,7	bis zur Marke	NPOC	nein
9	50	500	4:2	25	16,7	bis zur Marke	NPOC	nein

Der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH wurden 100 ml vom 3 M NaH₂PO₄-Puffer sowie jeweils 100 ml eines 20 mg/l, eines 100 mg/l und eines 500 mg/l KHP-Standards zur Verfügung gestellt. Die Herstellung der Pufferlösungen erfolgte nach den in Kapitel 3.2.1 geschilderten Arbeitsschritten durch Verdünnen des tagesfrisch hergestellten 1000 mg/l KHP-Standards. Die nötigen Standardvolumina für Endvolumina von 100 ml beliefen sich auf 2 ml (20 mg/l), 10 ml (100 mg/l) und 50 ml (500 mg/l). Die Standardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen wurden gleich wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben hergestellt.

Die Messergebnisse der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH sollten letztendlich mit jenen aus dem Labor auf ihre Abweichungen von den Sollwerten verglichen werden.

3.4 Berechnungen

Das vorliegende Kapitel beinhaltet eine Sammlung aller Berechnungen, die im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurden.

3.4.1 Einwaagen an K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 oder $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ und H_3PO_4 -Volumina zur Pufferherstellung

Die Einwaage der jeweiligen Chemikalie und das notwendige Volumen an Phosphorsäure wurden wie folgt berechnet:

$$m = c * MM * V_1 \quad (2)$$

$$V_{H_3PO_4} = \frac{V_2 * c}{M} \quad (3)$$

- c* Gewünschte Molarität des Puffers [mol/l]
M Molarität der 85%-igen Phosphorsäure (16,21 M Phosphorsäure auf einen Liter Lösung)
m Masse an K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 oder $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ [mg]
MM Molmasse von K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 oder $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ [g/mol]
V_{H₃PO₄} Zugabevolumen an Phosphorsäure [ml]
V₁ Endvolumen der Pufferlösung [l]
V₂ Endvolumen der Pufferlösung [ml]

Die Molmassen für K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 oder $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ sind in der entsprechenden Reihenfolge 174,18 g/mol, 136,09 g/mol, 141,96 g/mol und 137,99 g/mol.

3.4.2 Verdünnung des 1000 mg/l KHP-Standards bzw. des IC-Standards zur Herstellung der Standardproben

Zur Herstellung von Standardproben mit niedrigeren Konzentrationen an organischem bzw. anorganischem Kohlenstoff als die ursprüngliche Lösung wurde folgende Formel herangezogen:

$$V = \frac{c * V_E}{1000} \quad (4)$$

- c* Gewünschte Konzentration an organischen/anorganischen Kohlenstoff in der herzustellenden Lösung [mg/l]
V Volumen an 1000 mg/l KHP-Lösung/IC-Standard zur Herstellung der Lösungen mit den gewünschten Konzentration an organischen/anorganischen Kohlenstoff *c* [ml]
V_E Endvolumen der Lösung (KHP oder IC) mit der der Konzentration *c* [ml]

3.4.3 Einwaage zur Herstellung eines DND-Standards

Zur Berechnung der Einwaage an Dichlorisocyanursäure Natriumsalz Dihydrat wurde zunächst folgende Schlussrechnung verwendet:

$$\begin{array}{rclcl} 100 & \% & MM(C_3Cl_2N_3NaO_3 \cdot 2H_2O) & = & 255,98 \text{ g/mol} \\ x & \% & MM(C_3) & = & 36,03 \text{ g/mol} \end{array}$$

$$x_{\text{Kohlenstoff}} = \frac{36,03 \cdot 100}{255,98} = 14,08 \% \quad (5)$$

$x_{\text{Kohlenstoff}}$ Kohlenstoffanteil [%]
 MM Molmasse [g/mol]

Mit diesem Ergebnis können die Einwaagen für DND-Lösungen beliebiger Konzentrationen an organischem Kohlenstoff mit folgendem Formelausdruck berechnet werden:

$$m_{DND} = \frac{100}{14} \cdot c_{DND} \cdot V_E \quad (6)$$

m_{DND} Einwaage Dichlorisocyanursäure Natriumsalz Dihydrat [mg]
 c_{DND} Sollkonzentration an organischem Kohlenstoff [mg/l]
 V_E Endvolumen des DND-Standards [l]

3.4.4 Einwaage zur Herstellung einer 0,1 M NaOH-Lösung

Die notwendige Einwaage des Natriumhydroxids in Plätzchenform für die Herstellung einer NaOH-Lösung mit bestimmter Molarität kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$m_{NaOH} = c \cdot MM_{NaOH} \cdot V_E \quad (7)$$

m_{NaOH} Einwaage NaOH [g]
 c Gewünschte Molarität der Endlösung [mol/l]
 MM_{NaOH} Molmasse NaOH ~ 40 g/mol
 V_E Endvolumen [l]

3.4.5 Konzentrationen der Standardproben nach Pufferzugabe

Die tatsächlichen Konzentrationen an organischem Kohlenstoff der Standardproben (KHP-Lösungen und DND-Lösungen) nach Pufferzugabe können wie folgt berechnet werden:

$$c_{tat} = \frac{V_S * c_{Standard}}{V_S + V_P} \quad (8)$$

$c_{Standard}$	Konzentration an organischem Kohlenstoff im Standard [mg/l]
c_{tat}	Konzentration an organischem Kohlenstoff in der Probe nach der Pufferzugabe [mg/l]
V_S	Volumen des Standards mit der Konzentration $c_{Standard}$ [l]
V_P	Zugabe an Puffer [l]

3.4.6 Arithmetischer Mittelwert und geschätzte Standardabweichung

Der arithmetische Mittelwert und die geschätzte Standardabweichung wurden nach folgenden Formeln errechnet [51, S. 11]:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (9)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (10)$$

\bar{x}	Mittelwert
x_i	Zahlenwert des i -ten Elements
n	Anzahl der Einzelwerte
S	Standardabweichung

3.4.7 Gesamthärte und der Karbonathärte

Die Gesamthärte ergibt sich aus der Summe der Erdalkalien, die ein Wasser enthält. In der vorliegenden Arbeit wurde nur die Anzahl an Mg^{2+} und Ca^{2+} -Ionen im Wasser berücksichtigt. Da die Gehälter der Mineralwässer in mg/l bekannt waren, musste lediglich auf mmol/l umgerechnet werden [40].

$$GH = \frac{c_{Mg^{2+}}}{MM_{Mg}} + \frac{c_{Ca^{2+}}}{MM_{Ca}} \quad (11)$$

GH	Gesamthärte [mmol/l]
$c_{Mg^{2+}}$	Massenkonzentration der Mg^{2+} -Ionen [mg/l]
MM_{Mg}	Molmasse von Magnesium [g/mol]
$c_{Ca^{2+}}$	Massenkonzentration der Ca^{2+} -Ionen [mg/l]
MM_{Ca}	Molmasse von Kalzium [g/mol]

Die Ermittlung der Karbonathärte erfolgte nach folgendem Ausdruck [40]:

$$KH = \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{MM_{\text{HCO}_3^-}} * 0,5 \quad (12)$$

KH	Karbonathärte [mmol/l]
$c_{\text{HCO}_3^-}$	Massenkonzentration der HCO_3^- -Ionen [mg/l]
$MM_{\text{HCO}_3^-}$	Molmasse von Hydrogencarbonat (HCO_3^-) [g/mol]

3.4.8 Konzentration an anorganischem Kohlenstoff in Mineralwässern

Um TIC-Konzentration in den Mineralwässern zu berechnen, wurde angenommen, dass sich der anorganische Kohlenstoffgehalt in der HCO_3^- -Konzentration widerspiegelt. Dafür wurden zunächst der Kohlenstoffanteil am HCO_3^- -Ion nach dem Verhältnis von Wasserstoff: Kohlenstoff: Sauerstoff berechnet. Daraufhin konnte mit den von den Herstellern am Etikett abgedruckten HCO_3^- -Konzentrationen auf den IC-Gehalt rückgeschlossen werden.

$$H : C : O = 1 : 1 : 3 \quad (13)$$

$$c_{\text{TIC}} = \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{5} \quad (14)$$

c_{TIC}	Erwartete Konzentration an anorganischem Kohlenstoff [mg/l]
$c_{\text{HCO}_3^-}$	Wert für die HCO_3^- -Konzentration aus der Wasseranalyse des Herstellers [mg/l]

3.4.9 Pufferzugabe bei vorgegeben Probe/Puffer-Mischungsverhältnissen

Für die Herstellung von Proben mit verschiedenen Mischungsverhältnissen und unterschiedlichen Endvolumina wurden folgende Überlegungen angestellt. Wenn x die Menge an Probe ist und y die Menge an Puffer, dann ergibt die Summe beider das Endvolumen der Probe ergeben. Zugleich muss das vorgegebene Verhältnis z eingehalten werden.

$$x + y = V_E \quad (15)$$

$$\frac{x}{y} = z \quad (16)$$

Aus diesen mathematischen Überlegungen ergibt sich durch Umformen und Einsetzen folgende Formel zur Berechnung des Puffervolumens bzw. des Probevolumens:

$$y = \frac{V_E}{z + 1} \quad (17)$$

$$x = V_E - y \quad (18)$$

V_E	<i>Endvolumen der Probelösung inkl. Puffer [ml]</i>
x	<i>Probevolumen [ml]</i>
y	<i>Puffervolumen [ml]</i>
z	<i>Verhältnis [-]</i>

4 Ergebnisse / Diskussion

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse aller durchgeführten Versuche und deren Interpretation ausführlich dokumentiert. Unter dem Unterpunkt 4.1 sind alle Ergebnisse zu den Versuchsreihen zur Findung eines Puffersystems in einem pH-Bereich von 1,2 bis 1,8 niedergeschrieben. Ergänzend bietet Kapitel 4.2 einen Vergleich der pH-Werte aller 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pufferlösungen. In Kapitel 4.3 sind die gemessenen pH-Werte der KHP-, DND- und NaOH-Lösungen zusammengefasst.

4.1 Versuchsreihen zur Findung eines Puffersystems

Nachfolgend werden die Ergebnisse der 15 Versuchsreihen diskutiert. Die dazugehörigen Aufgaben- bzw. Fragestellung sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 in Kapitel 3.3. zusammengefasst.

4.1.1 Versuchsreihe 1

Die Pufferlösungen mit Di-Natriumphosphat wurden innerhalb von ca. 10 Minuten klar, was auf die vollständige Auflösung des eingewogenen Rückstandes hindeutete und der pH-Wert konnte gemessen werden. Im Gegensatz dazu wurde von den hergestellten Pufferlösungen mit K_2HPO_4 nur derjenige mit einer Molarität von 1,2 klar. Dafür waren aber etwas über 2 Stunden Lösezeit nötig. Die Einwaagen für die 1,6, 1,8 und 2 molaren Puffermischungen mit Di-Kaliumphosphat konnten auch nach mehr als drei Stunden nicht gelöst werden. Die Messkolben mit dem unvollständig gelösten K_2HPO_4 sind in Abbildung 20 dargestellt.



Abbildung 20: Nicht gelöstes K_2HPO_4 in Phosphorsäure und destilliertem Wasser – V. 1

Für die 1,6 M, 1,8 M und 2 M Puffermischungen mit Di-Kaliumhydrogenphosphat konnten also keine pH-Werte ermittelt werden, da es zu keiner vollständigen Lösung der Einwaage kam. Beim Umleeren des 1,2 molaren K_2HPO_4 -Puffers ins Becherglas (vgl. Abbildung 21) zur pH-Messung bildete sich ein weißer Niederschlag. Eine dadurch verursachte Verfälschung des gemessenen pH-Wertes konnte nicht ausgeschlossen werden.



Abbildung 21: Niederschlagbildung nach Umleeren der K_2HPO_4 -Pufferlösung – V. 1

Die Na_2HPO_4 -Pufferlösungen lösten sich hingegen relativ rasch und waren damit ohne großen Aufwand herzustellen, jedoch sind die gemessenen pH-Werte weit außerhalb des gewünschten pH-Bereichs von 1,2 bis 1,8 (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: pH-Werte der Pufferlösungen – V. 1

Puffer	1	2	3	4
Molarität	1, 2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
Na_2HPO_4	4,352	4,234	4,110	4,003
Puffer	5	6	7	8
Molarität	1, 2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
K_2HPO_4	4,155	k.W.	k.W.	k.W.

4.1.2 Versuchsreihe 2

Auch in der zweiten Versuchsreihe konnten keine Pufferlösungen mit pH-Werten unter 1,8 hergestellt werden. Die 1,8 M Pufferlösungen mit K_2HPO_4 wurden auch nach 2,5 Stunden nicht klar. Daran konnte auch das Rühren der Kolbeninhalte im Magnetrührer mit 580 U/min für über 3 Stunden nichts ändern. Als letztlich auch das Einschalten der im Magnetrührer integrierten Heizplatte auf 60°C nicht zum Erfolg führte, wurde der Versuch mit den 1,8 M K_2HPO_4 -Pufferlösungen abgebrochen. Die Einwaage für den 1,6 M K_2HPO_4 -Puffer löste sich zwar nach mehreren Stunden, jedoch kam es beim Umleeren des Kolbeninhaltes in das für die pH-Messung vorbereitete Becherglas abermals zur Bildung eines weißen Niederschlages (siehe auch Versuchsreihe 1, Abbildung 21). Der gemessene pH-Wert lag mit 4,767 aber ohnehin so weit außerhalb der Vorgabe, sodass es zum selben Ergebnis geführt hätte.

Bei den Pufferlösungen mit Na_2HPO_4 gab es keine Probleme beim Lösen der Einwaagen. Jedoch liegen die pH-Werte mit 3,902 und 3,479, auch mit höheren Molaritäten der Puffer, nicht im geforderten Bereich. Alle pH-Werte, die für Versuchsreihe 2 ermittelt werden konnten, sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: pH-Werte der Pufferlösungen – V. 2

Puffer	9	10	11	12	13	14
Molarität	3 M	4 M	1,8 M	1,8 M	1,6 M	1,8 M
Na₂HPO₄	3,902	3,479	-	-	-	-
K₂HPO₄	-	-	k.W.	k.W.	4,767	-
H₂KO₄P, Fluka	-	-	-	-	-	1,505

Die Einwaage für die Herstellung des 1,8 M Puffers mit H₂KO₄P löste sich sehr gut. Darüber hinaus lag der pH-Wert mit 1,505 ziemlich genau in der Mitte des geforderten Bereichs. Aufgrund der vorliegenden Informationen wurden die Versuche mit den Chemikalien di-Kalium- und di-Natriumhydrogenphosphat eingestellt und indes beschlossen, mit Natrium- und Kaliumdihydrogenphosphat die Versuche weiterzuführen.

4.1.3 Versuchsreihe 3

Sowohl das Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat, als auch das Kaliumdihydrogenphosphat lösten sich vollständig. Das NaH₂PO₄·H₂O ging dabei etwas schneller in Lösung. Die ermittelten pH-Werte der hergestellten Pufferlösungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die pH-Werte liegen im gesuchten Bereich und es konnten erste Versuche zur Erstellung von Pufferkurven in Erwägung gezogen (siehe Versuchsreihe 4) werden. Die NaH₂PO₄·H₂O-Pufferlösungen erreichten bei gleichen Molaritäten ca. 0,1 bis 0,2 pH-Einheiten niedrigere pH-Werte als die die entsprechenden KH₂PO₄-Lösungen.

Überdies war anzunehmen, dass es durchaus möglich ist, Puffer mit höheren Molaritäten herzustellen, weil sich sowohl NaH₂PO₄·H₂O als auch KH₂PO₄ in kurzer Zeit (< 1,5 Stunden) lösen ließen. Bevor endgültig entschieden werden konnte, mit welchen Chemikalien weitergearbeitet werden sollte, waren zusätzliche Versuche erforderlich.

Tabelle 4.3: pH-Werte der Pufferlösungen – V. 3

Puffer	15	16	17	18
Molarität	1,2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
NaH₂PO₄·H₂O	1,524	1,369	1,314	1,229
Puffer	19	20	21	22
Molarität	1,2 M	1,6 M	1,8 M	2 M
KH₂PO₄	1,636	1,531	1,488	1,420

4.1.4 Versuchsreihe 4

Die im Zuge der Versuchsreihe 4 gemessenen pH-Werte zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit von Pufferlösungen mit äquivalenten Molaritäten werden in Tabelle 4.4 zusammengefasst und in Abbildung 22 visualisiert. Die Spanne zwischen dem kleinsten und dem größten, gemessenen pH-Wert der $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pufferlösung liegt bei 0,027 pH-Einheiten. Für die Kalium-Pufferlösung ergab sich ein Delta von 0,025 pH-Einheiten.

In beiden Fällen kann also von einer guten Reproduzierbarkeit der pH-Werte ausgegangen werden. Damit eignen sich beide Pufferlösungen für die weiteren geplanten Versuchsreihen dieser Arbeit.

Tabelle 4.4: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Pufferlösungen – V. 4

Puffer	23	24	25	26	27
Molarität	1,2 M				
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,581	1,592	1,608	1,593	1,596
Puffer	28	29	30	31	32
Molarität	1,6 M				
KH_2PO_4	1,516	1,527	1,530	1,541	1,529

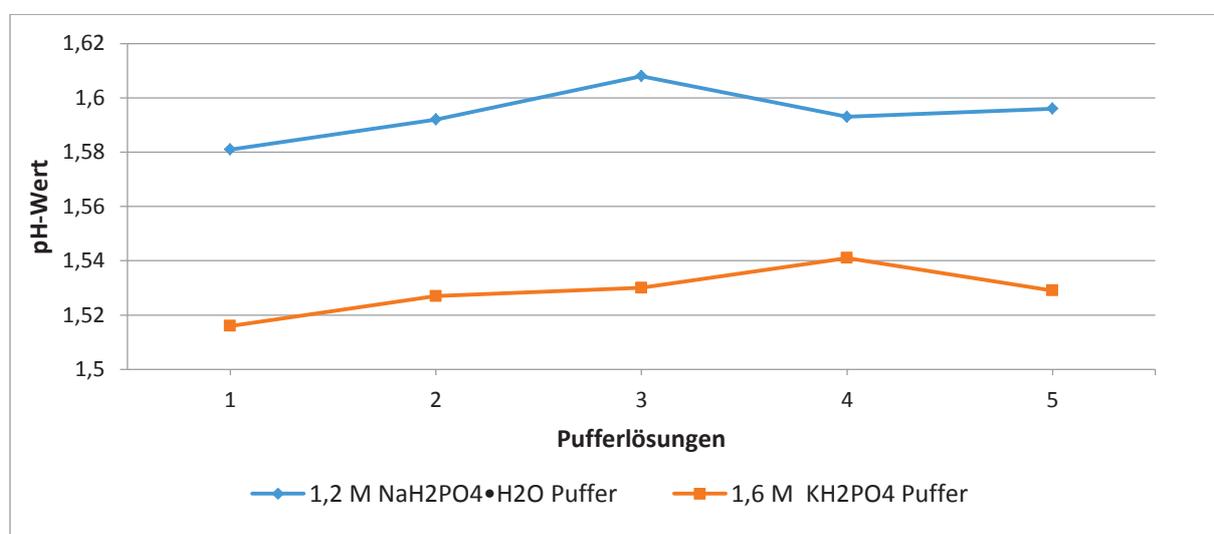


Abbildung 22: Reproduzierbarkeit der pH-Werte der Pufferlösungen mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und KH_2PO_4 – V. 4

Zur Herstellung des $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffers waren 45 Minuten nötig; für den KH_2PO_4 -Puffer wurden 20 Minuten mehr aufgewendet.

4.1.5 Versuchsreihe 5

Eine vollständige Sammlung der Daten zur Erstellung der pH-Kurven ist im Anhang unter Punkt 7.2.3 zu finden. Die beiden ermittelten Pufferkurven zur näheren Charakterisierung des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - und des KH_2PO_4 -Puffers werden zum Vergleich in Abbildung 23 und Abbildung 24 einander gegenübergestellt. Mit dem $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffer konnte bereits nach Zugabe von 2 ml Puffer ein pH-Werte unter 1,8 erreicht werden. Unter Verwendung des KH_2PO_4 -Puffers erst nach 3,5 ml. Dies spricht für eine weitere Verwendung des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffers, da der für die TOC-Messung mit dem elektrochemischen Verfahren vorgesehene Probenbehälter ein maximales Fassungsvermögen von 6 ml aufweist. Je geringer also die erforderliche Puffermenge ist, desto besser eignet sich der Puffer zur Vorbereitung der Proben. Die Pufferwirkung war bei beiden Puffern mit wachsender Zugabe gut zu erkennen, da die Zugabevolumina um den pH-Wert um 0,05 Einheiten zu senken immer größer wurden und die Kurven trotzdem kaum noch abfielen.

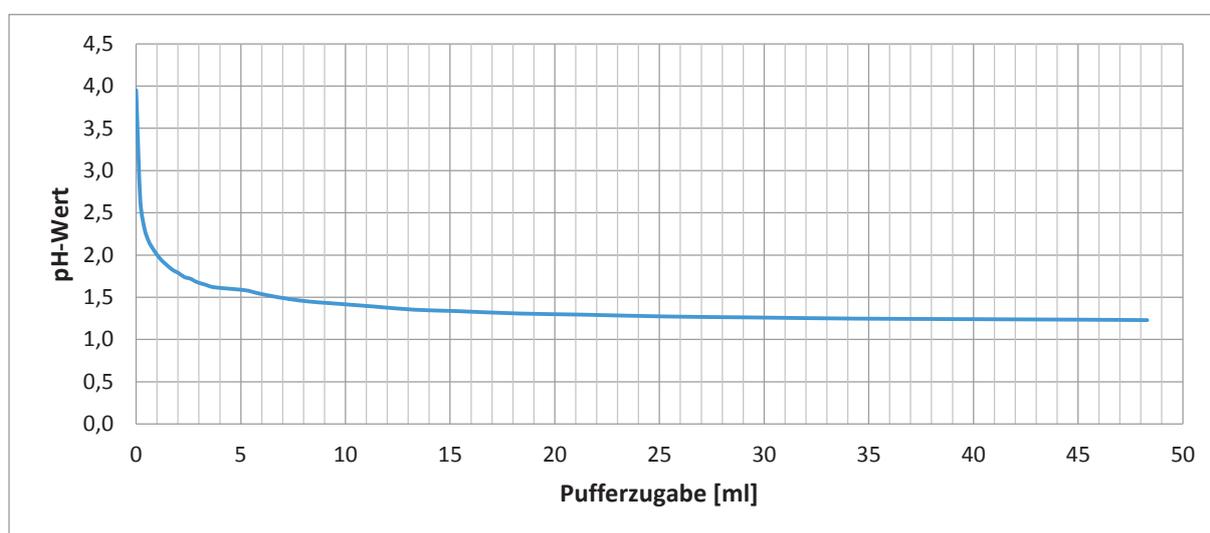


Abbildung 23: pH-Verlauf für den 2 M KH_2PO_4 -Puffer – V. 5

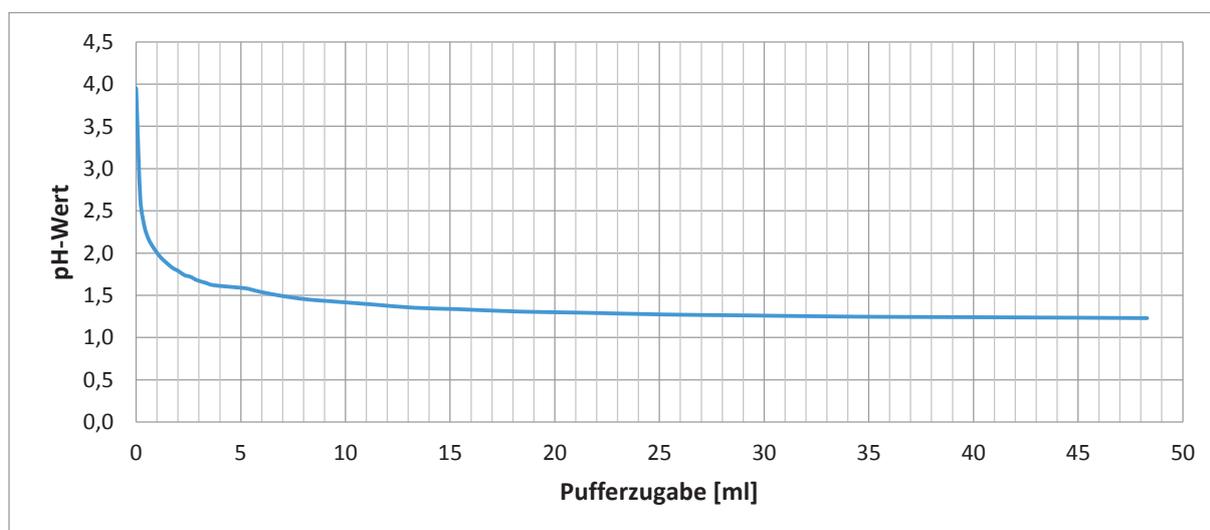


Abbildung 24: pH-Verlauf für den 2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffer – V. 5

Das Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat löste sich, wie schon in den vorangehenden Versuchen, etwas besser. Während das Kaliumdihydrogenphosphat ca. 15 Minuten benötigte, brauchte Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat nur 5 Minuten, um sich vollständig zu lösen. Außerdem wurde beobachtet, dass sich vor allem $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch sporadisches Schwenken des Kolbens im US-Bad noch schneller löst. Darüber hinaus spielt die zugegebene Wassermenge eine Rolle. Es sollt aber davon abgesehen werden, gleich zu Beginn eine zu große Menge hinzuzugeben, da dies möglicherweise in Konflikt mit dem vorgegeben Endvolumen hervorruft.

Zumal das Erreichen des angestrebten pH-Bereiches nach geringerer Pufferzugabe, als auch das bessere Löseverhalten für eine genauere Untersuchung der Eigenschaften des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffers sprechen, wurden die weiteren Untersuchungen des KH_2PO_4 -Puffers eingestellt. Alle nachfolgenden Versuche wurden ausschließlich mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffern durchgeführt.

Zudem ist anzumerken, dass ab einer Zugabe von 0,8 ml Pufferlösung, sowohl bei Verwendung des $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -, als auch des KH_2PO_4 -Puffers, ein weißer Niederschlag im Probenbecherglas erkennbar wurde. Dieser ist in Abbildung 25, vor allem am Rand des Becherglases gut zu erkennen. Jedoch wurde der Einfluss dieses Phänomens auf die pH-Messung als vernachlässigbar eingeschätzt, da die Niederschlagsmenge bei weiterer Pufferzugabe nahezu konstant blieb. In späteren Versuchen stellte sich heraus, dass diese Fällung nur bei Verwendung der 20 g/l KHP-Lösung besteht und nicht, wenn mit einer 20 mg/l KHP-Lösung gearbeitet wird.



Abbildung 25: Niederschlag im Probengefäß – V. 5

4.1.6 Versuchsreihe 6

Im Rahmen der sechsten Versuchsreihe wurden Probelösungen mit unterschiedlichen pH-Werten zur Untersuchung der Pufferwirkung des 3 M Puffers hergestellt. Die gewünschten und tatsächlichen pH-Werte der dazu verwendeten Lösungen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Da es oft sehr lange dauerte, bis sich der pH-Wert einstellte – vor allem im basischen Bereich schwankte er stark – war die Herstellung der Lösungen mit einem relativ großen Zeitaufwand verbunden. Außerdem war zu beobachten, dass die pH-Werte bei längerem Stehenlassen der Lösungen tendenziell sanken.

Tabelle 4.5: pH-Werte der Probelösungen zur Ermittlung der Pufferkurven – V. 6

pH-Wert _{Soll}	pH-Wert _{Ist}	pH-Wert _{Soll}	pH-Wert _{Ist}
4,5	4,532	7,0	7,050
4,8	4,825	7,3	7,343
5,0	5,000	7,5	7,478
5,3	5,346	7,8	7,819
5,5	5,553	8,0	8,004
5,8	5,868	8,3	8,308
6,0	6,010	8,5	8,532
6,3	6,324	8,8	8,836
6,5	6,506	9,0	9,040
6,8	6,889	-	-

Die ermittelten Daten aller Versuche dieser Versuchsreihe sind in Unterkapitel 7.2.4 des Anhangs tabellarisch zusammengefasst. In den Abbildungen 32 bis 34 sind die ermittelten pH-Kurven für die Proben, die zu Beginn die pH-Werte 4,532, 6,506 und 8,532 hatten, beispielhaft abgebildet. Bei der Ermittlung der Kurven mit der 20 g/l KHP-Lösung war nach Zugabe von 0,6 - 1,9 ml Pufferlösung ein weißer Niederschlag im Becherglas zu erkennen. Darum wurde beschlossen, eine 20 mg/l KHP-Lösung nach Norm [8] herzustellen, um diesem Problem entgegenzuwirken. Tatsächlich bildete sich bei den übrigen Versuchen mit der neu hergestellten Lösung kein Niederschlag.

In Abbildung 26 wird ein pH-Wert von unter 1,8 nach einer Pufferzugabe von 1,5 ml erreicht, in Abbildung 27 bei 1 ml und in Abbildung 28 bei nur 0,8 ml. Die maximale Pufferzugabe laut der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH liegt bei maximal 6 ml. Diese Forderung kann also mit der Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat-Phosphorsäure-Pufferlösung ohne Probleme eingehalten werden.

Nach Zugabe der ersten 100 µl Puffer fällt der pH-Wert in Abbildung 27 und Abbildung 28 auf 2,1, trotz der unterschiedlichen Start-pH-Werte. Auch in Abbildung 26 fällt der pH-Wert der Probe nach einer Pufferzugabe von 200 µl von 4,5 auf 2,5. Die Unterschiede lassen sich durch die Verwendung der unterschiedlichen KHP-Lösungen erklären. Ab einer Zugabe von 10 ml ändert sich der pH-Wert der Probe kaum noch. Bei Erreichen der 50 ml ist der pH-Wert nur um max. 0,2 pH-Einheiten geringer und somit nahezu konstant.

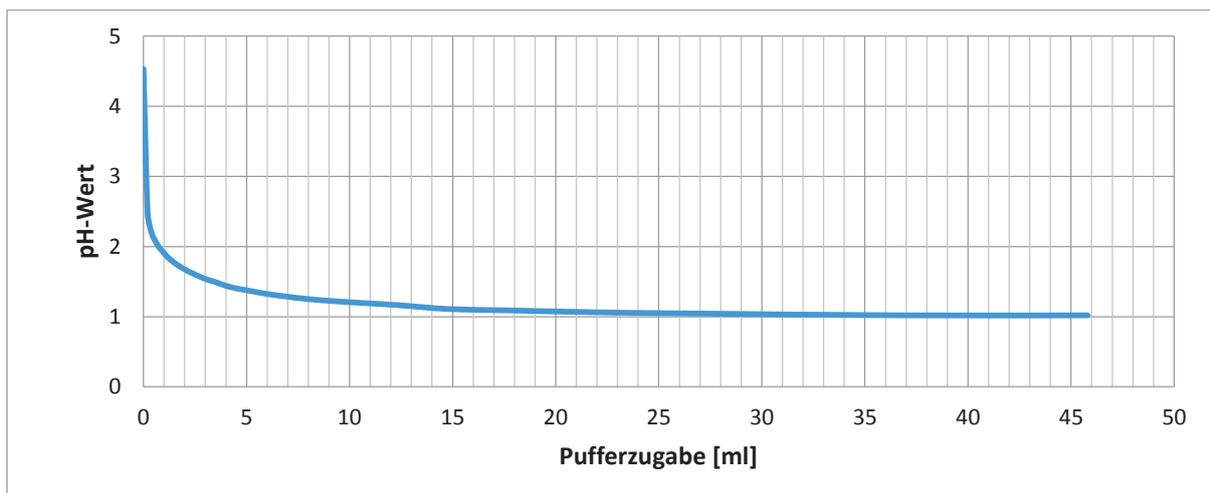


Abbildung 26: pH-Verlauf anhand der Probe mit dem pH-Wert 4,532 – V. 6

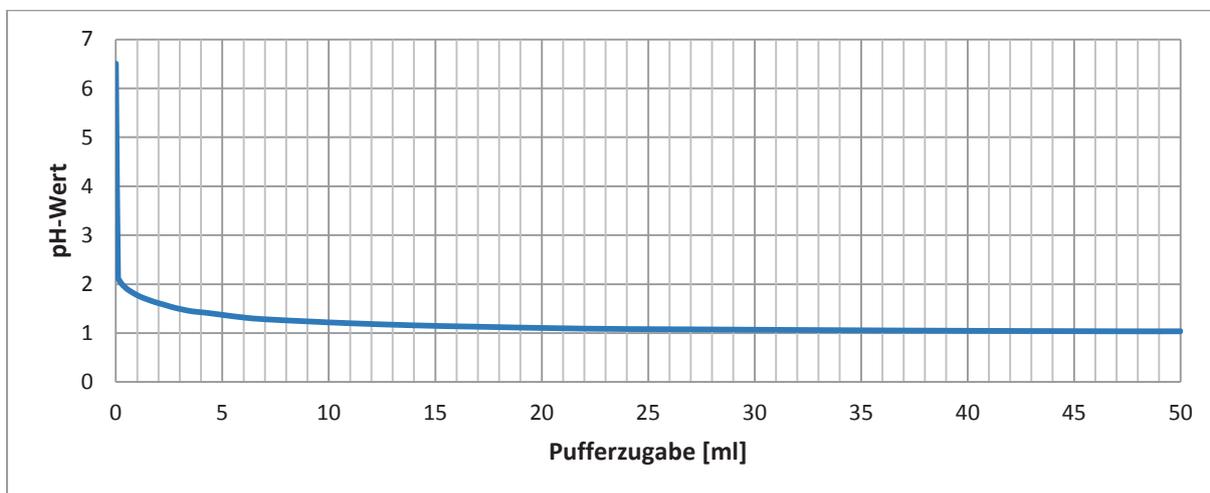


Abbildung 27: pH-Verlauf anhand der Probe mit dem pH-Wert 6,506 – V. 6

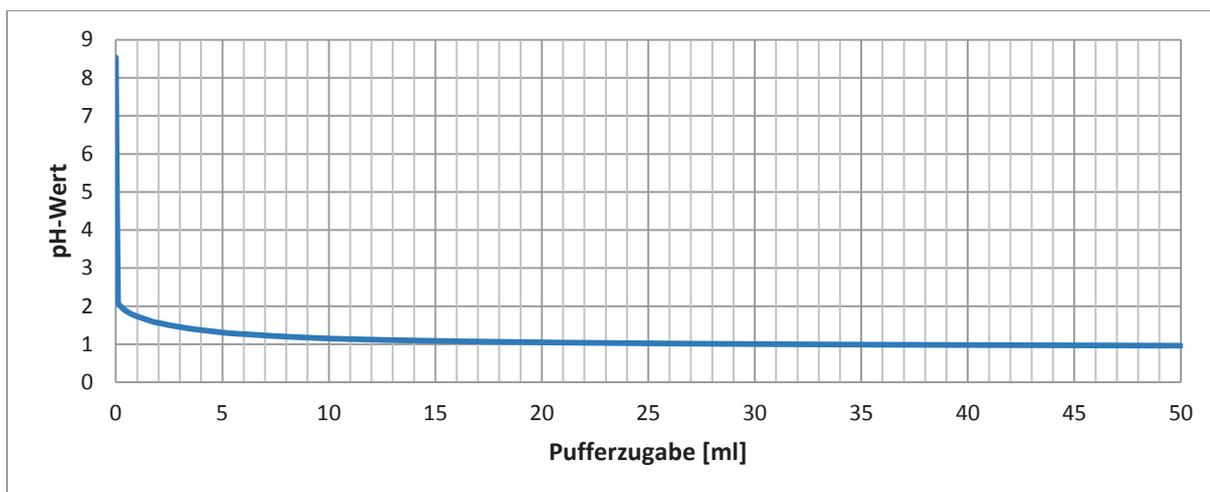


Abbildung 28: pH-Verlauf anhand der Probe mit dem pH-Wert von 8,532 – V. 6

Es konnten nicht immer die gesamten 50 ml Puffer hinzugeben werden, da z.B. zur Messung des pH-Wertes einige Milliliter aus dem Kolben entnommen wurden und somit unbrauchbar wurden. Dadurch konnte eine Verunreinigung der Puffermischung verhindert werden. Beim Versuch mit der Probe des pH-Wertes 4,532 wurden beispielsweise einige Milliliter des Puffers verschüttet und somit reicht die Kurve nicht ganz bis zu den 50 ml. Aufgrund der geringen pH-Veränderungen in diesem Bereich wirkte sich dies keineswegs negativ auf die Aussagekraft der pH-Verläufe aus.

Die Pufferzugaben, die für die Erreichung eines pH-Wertes unter 1,8 bei den Proben unterschiedlicher Start-pH-Werte nötig waren, werden in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Bei den Versuchen mit der 20 g/l KHP-Lösung wurden 1,3 bis 2 ml der Pufferlösung benötigt. Für die übrigen Versuche, bei denen die 20 mg/l KHP-Lösung nach EN 1484 [8] als Basis zur Herstellung der Lösungen unterschiedlicher pH-Werte galt, wurden Mindestzugabevolumina zwischen 0,8 und 1 ml ermittelt.

Tabelle 4.6: Minimales Puffervolumen um einen Proben-pH-Wert unter 1,8 zu erreichen;
c (KHP) = 20 g/l bzw. 20 mg/l – V. 6

pH-Wert der Probe c (KHP) = 20 g/l	Erster pH-Wert unter 1,8	Puffervolumen [ml]
3,950	1,791	2
4,532	1,769	1,5
4,825	1,779	1,3
5,000	1,795	1,4
pH-Wert der Probe c (KHP) = 20 mg/l	Erster pH-Wert unter 1,8	Puffervolumen [ml]
4,865	1,779	1
5,346	1,786	1
5,553	1,771	0,9
5,868	1,773	0,9
6,010	1,782	0,8
6,342	1,783	1
6,506	1,774	1
6,889	1,766	0,8
7,050	1,772	0,8
7,343	1,792	0,8
7,478	1,785	0,6
7,819	1,783	0,8
8,004	1,741	0,9
8,308	1,747	0,9
8,532	1,776	0,8
8,836	1,789	0,8
9,040	1,776	0,8

4.1.7 Versuchsreihe 7

Die pH-Werte der vorbereiteten Proben in Abhängigkeit von der Zeit sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst und in Abbildung 29 graphisch dargestellt. Die Änderungen waren so minimal, dass die pH-Werte im Zeitraum von 3 Stunden als konstant angesehen werden konnten. Im Zuge dessen wurde verifiziert, dass die Proben bereits drei Stunden vor der eigentlichen Messung mit dem TOC/DOC-Analysator der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH angesäuert werden können.

Tabelle 4.7: pH-Werte der Probe/Puffer-Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 7

pH-Werte	KHP-Lsg. c = 20 mg/l	KHP-Lsg. c = 50 mg/l	KHP-Lsg. c = 100 mg/l	KHP-Lsg. c = 150mg/l	DND-Lsg. c = 50 mg/l
direkt nach Zugabe der 2 ml Puffer	1,569	1,574	1,571	1,573	1,632
nach 1 h	1,583	1,577	1,573	1,576	1,636
nach 2 h	1,582	1,577	1,576	1,579	1,635
nach 3 h	1,579	1,573	1,576	1,577	1,631

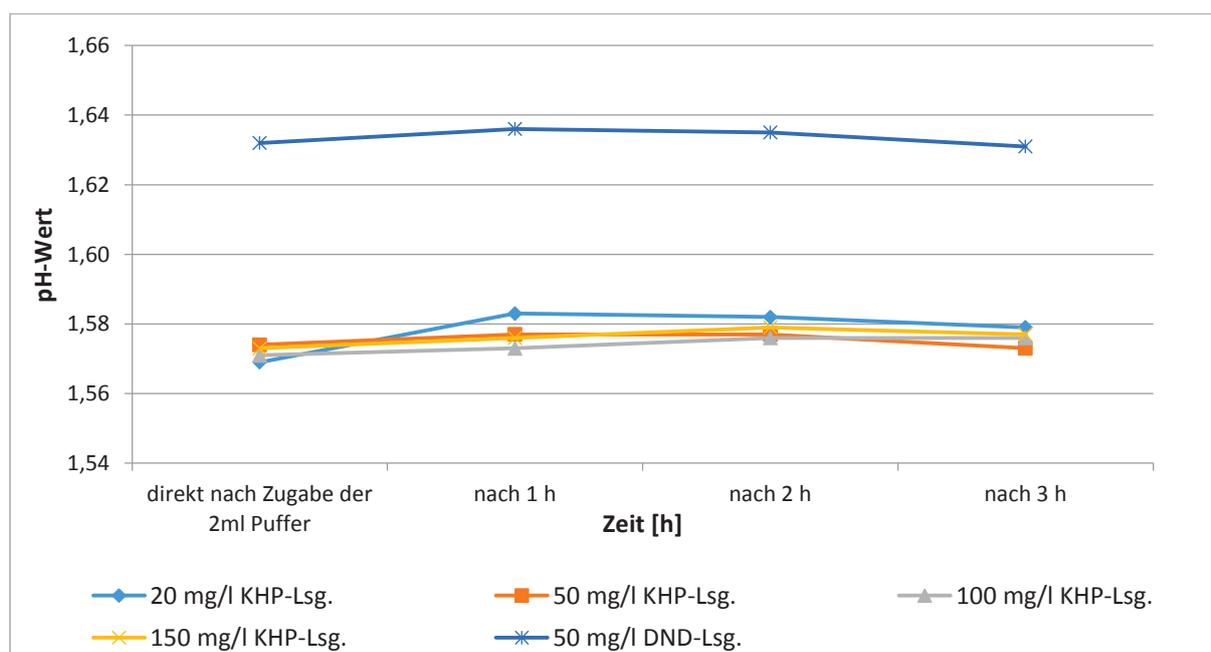


Abbildung 29: Graphische Darstellung der pH-Wert-Änderungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 7

4.1.8 Versuchsreihe 8

Mittels Versetzen von 4,5 ml der 20 mg/l KHP-Lösung mit 1,5 ml der 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Pufferlösung (Nr. 53) wurde eine Probelösung mit einem pH-Wert von 1,694 erzeugt. Bei der Wiederholungsmessung wurde ein pH-Wert von 1,685 ermittelt. Dieser Wert soll als Referenzwert für die nachfolgenden Versuche gelten.

4.1.9 Versuchsreihe 9

Wie in Abbildung 30 zu sehen ist, waren die pH-Werte der vorbereiteten Probelösungen mit einem Probe/Puffer-Verhältnis von 4,5 : 1,5 innerhalb von drei Stunden gleichermaßen konstant wie jene im Mischverhältnis 4 : 2 aus Versuchsreihe 7 (vgl. Tabelle 4.7). Die Messungen der pH-Werte der Proben, direkt nach Pufferzugabe, eine, zwei und drei Stunden danach ergaben die in Tabelle 4.8 zusammengefassten Werte. Die Unterschiede bewegten sich lediglich in Bereich von 0,001 und 0,007 pH-Einheiten.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Proben für die TOC-Bestimmung mittels Elektrolyse ohne Bedenken bis zu drei Stunden vor der eigentlichen Messung vorbereitet werden können.

Tabelle 4.8: pH-Werte der Probe/Puffer-Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 9

pH-Werte	KHP-Lsg. c = 20 mg/l	KHP-Lsg. c = 50 mg/l	KHP-Lsg. c = 100 mg/l
direkt nach Zugabe der 1,5 ml Puffer	1,669	1,666	1,671
nach 1 h	1,670	1,665	1,668
nach 2 h	1,668	1,658	1,662
nach 3 h	1,663	1,660	1,661

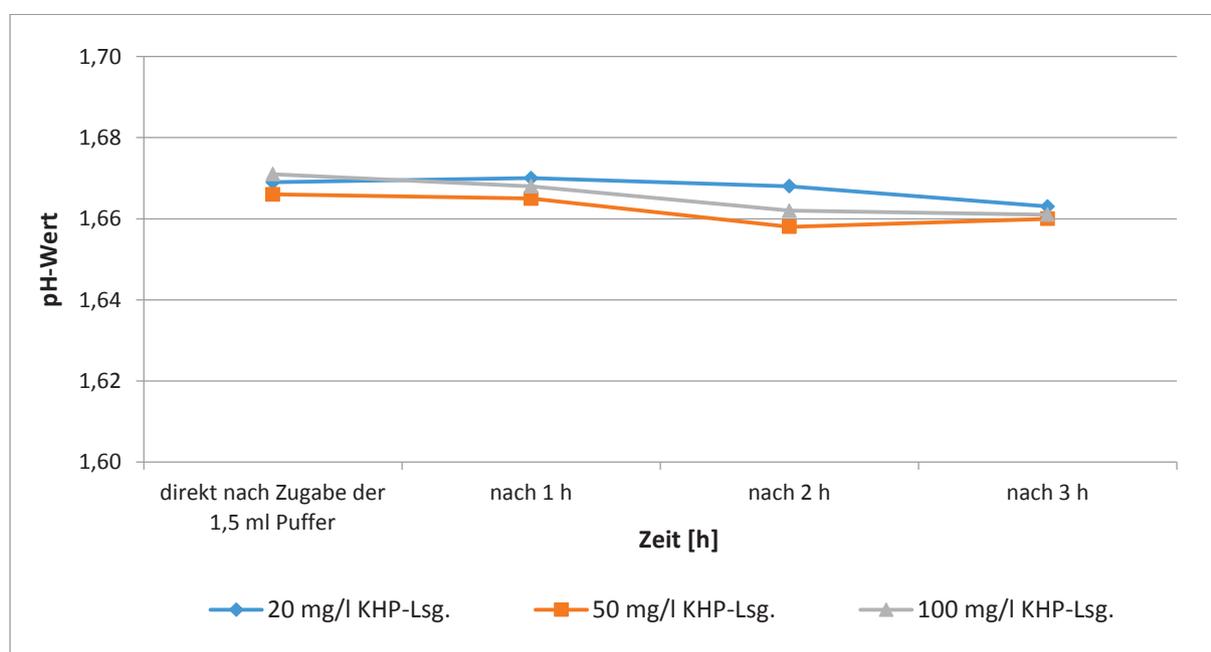


Abbildung 30: Graphische Darstellung der pH-Wert-Änderungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 9

Die Analyse der Proben mit 4,5 ml Probe und 1,5 ml Puffer mit dem TOC-Analysator zeigt gute Ergebnisse in Hinblick auf die Wiederfindung des Sollgehaltes an organischem Kohlenstoff. Die Messwerte in Tabelle 4.9 zusammengefasst und die gemessenen Konzentrationen an organischem Kohlenstoff entsprechen den durch die KHP-Lösungen eingestellten Werten. Die Probe mit der 15 mg/l TOC-Gehalt konnte nicht analysiert werden, da am Messgerät ein zu großes Probevolumen eingestellt wurde und die Messung dadurch abgebrochen wurde. Es spricht jedoch alles dafür, dass der Puffer keinen negativen Einfluss auf die Richtigkeit des Messergebnisses für die Konzentration an organischen Kohlenstoff hat. Im Anhang unter Punkt 7.2.6 ist das originale Excel-Analysenblatt des TOC-Analysators zum Vergleich abgebildet.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Analyse mit dem TOC-Analysator – V.10

TOC _{Soll} KHP-Lösungen [mg/l]	NPOC [mg/l]	Wiederfindung [%]
15,0	-	-
37,5	36,48	97,28
75,0	74,60	99,47

4.1.10 Versuchsreihe 10

In Tabelle 4.10 sind die ermittelten pH-Werte für Probelösungen mit unterschiedlichen Endvolumina aber bei gleichbleibendem Probe/Puffer-Verhältnis zusammengefasst.

Tabelle 4.10: pH-Werte der KHP-Puffer-Lösungen im Verhältnis 4,5 : 1,5 mit verschiedenen Endvolumina – V. 10

KHP-Lsg. c = 50 mg/l [ml]	Puffer 3 M [ml]	pH-Wert
4,5 :	1,5	1,660
9,0 :	3,0	1,659
18 :	6,0	1,667
36 :	12	1,662
72 :	24	1,668

Der Mittelwert liegt bei einem pH-Wert von 1,663. Daraus resultiert eine geschätzte Standardabweichung von 0,004. Diese ist dermaßen gering, dass der pH-Wert der KHP-Puffermischungen auch bei der Wahl unterschiedlicher Probevolumina aber gleichbleibendem Verhältnis als sehr gut reproduzierbar gilt.

4.1.11 Versuchsreihe 11

In Tabelle 4.11 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die Gesamthärte sowie der Karbonathärte zusammengefasst. Die Berechnung der beiden Härten wird in Kapitel 3.4 näher erläutert. Grundsätzlich enthält sie die gemessenen pH-Werte der Mineralwässer und der Mineralwasser-Puffer-Proben im Mischungsverhältnis 4,5 : 1,5.

Tabelle 4.11: Errechnete Wasserhärte und pH-Werte der Mineralwässer sowie pH-Werte der Mineralwasser-Puffer-Proben – V. 11

Nr.	Mineralwassermarke	Gesamthärte [mmol/l]	Karbonathärte [mmol/l]	pH-Wert Mineralwasser	pH-Wert 4,5 ml Mineral + 1,5 ml Puffer
1	Sorgente di fleons	0,7	0,6	8,128	1,656
2	Vöslauer Junior	4,5	2,1	7,274	1,624
3	Evian	3,1	3,0	7,314	1,646
4	Römerquelle	5,9	3,4	7,133	1,643
5	Güssinger	4,2	7,9	5,855	1,667

Auf den ersten Blick war kein Zusammenhang zwischen den Parametern pH-Wert und Wasserhärte zu erkennen. Um sicherzugehen wurde die Ergebnisse graphisch dargestellt (s. Abbildung 31), jedoch war auch damit kein Zusammenhang zwischen der vorliegenden Wasserhärte und dem erreichten pH-Wert nach Pufferzugabe erkennbar.

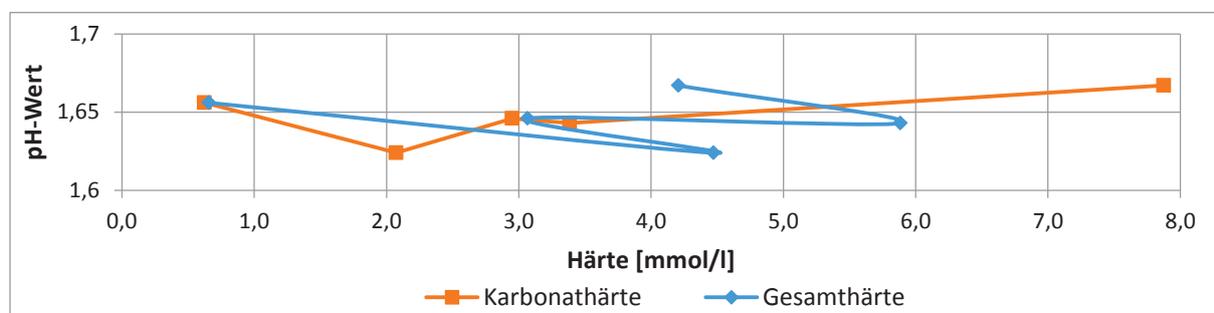


Abbildung 31: Abhängigkeit der pH-Werte die durch die Zugabe von Puffer erreicht von der Wasserhärte – V. 11

4.1.12 Versuchsreihe 12

Die Versuche zur Herstellbarkeit des Puffers höchstmöglicher Molarität ergaben, dass sich maximal 5 M Pufferlösungen mit den verwendeten Chemikalien herstellen lassen. Während das Auflösen der Einwaage für den 4 M / Nr. 1 Puffer im US-Bad in nur 35 Minuten erfolgte, benötigte der 5 M / Nr. 1 Puffer bereits 45 Minuten. Nach Zugabe der Säure, stellte sich heraus dass das restliche Volumen bis zur Messmarke des 50 ml Kolbens dafür nicht ausreichte. Beim 6 M Puffer reichte das verbleibende Kolbenvolumen ebenfalls nicht aus um das notwendige Säurevolumen herzustellen. Aus diesem Grund wurde auf den Versuch der Herstellung eines 7 M Puffers gänzlich verzichtet und versucht, zwei weitere 5 M und einen zusätzlichen 6 M Puffer herzustellen.

Bei der Zugabe der Phosphorsäure zum $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /destilliertem Wasser-Gemisch nach 35 Minuten, war der 5 M / Nr. 2 Puffer innerhalb einer Stunde gelöst, bei einer Zugabe nach 5 Minuten (5 M / Nr. 3) waren ca. 90 Minuten für die Fertigstellung des Puffers notwendig. Das Lösungsverhalten ist also einerseits vom Zeitpunkt der Säurezugabe, andererseits – nach den getätigten Beobachtungen – von der Häufigkeit der händischen Unterstützung beim Durchmischen der Pufferinhalte abhängig. Es empfiehlt sich, die Phosphorsäure nach ca. 30 Minuten im US-Bad hinzuzupipettieren und die Pufferingredienzien während des gesamten Lösevorgangs in Bewegung zu halten. Grundsätzlich sollte bei der ersten Wasserzugabe darauf geachtet werden, dass die Einwaage wirklich nur leicht angefeuchtet ist, da ansonsten das Restvolumen für die Säurezugabe nicht mehr ausreicht. Auch bei sehr geringer (ca. 15 - 20 ml) Wasserzugabe, konnte die Einwaage an $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ für den 6 M Puffer zwar gelöst, aber die erforderliche Säuremenge aufgrund des Platzmangels im Kolben nicht hinzugefügt werden. Die gerade noch herstellbare Pufferlösung hat damit eine maximale Molarität von 5.

Die tatsächlichen Einwaagen und die ermittelten pH-Werte der hergestellten Pufferlösungen sind in Tabelle 4.12 an geführt.

Tabelle 4.12: Tatsächliche Einwaagen und pH-Werte – V. 12

Molarität	Nr.	Einwaage _{soll} $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	Einwaage _{ist} $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	pH-Wert
4 M	1	27,598	27,5985	0,652
5 M	1	34,4975	34,4975	-
5 M	2	34,4975	34,4972	0,526
5 M	3	34,4975	34,4975	0,533
6 M	1	41,3970	41,3973	-
6 M	2	41,3970	41,3971	-

4.1.13 Versuchsreihe 13

Die tatsächlichen pH-Werte der Probelösungen sowie die bei unterschiedlichen Probe/Puffer-Verhältnissen sind in Tabelle 4.13 und in Tabelle 4.14 zusammengefasst. In Abbildung 32 sind die erreichten pH-Werte bei den untersuchten Probe/Puffer-Verhältnissen – unter Verwendung der Probelösungen mit pH-Werten zwischen 5 und 9 sowie dem 5 M Puffer – dargestellt. Der erreichte pH-Wert für das Probe/Puffer-Verhältnis 4,5 : 1,5 lag im Mittel bei 1,444 mit einer Standardabweichung von 0,015. Die Vermischung von 3 ml Probe und 2 ml Puffer führte zu einem Mittelwert von 1,147 und einer Standardabweichung von 0,074. Für das Verhältnis 4 : 2 wurde ein mittlerer pH-Wert von 1,286 gemessen und abermals eine Standardabweichung von 0,015 erhalten. Die größere Standardabweichung beim Mischungsverhältnis 3 : 2 ist sehr wahrscheinlich auf das geringe Volumen der Lösung (5 ml) zurückzuführen. Dieser Umstand erschwerte ein vollständiges Eintauchen der pH-Elektrode erheblich und erklärt damit die größere Schwankungsbreite der Ergebnisse.

Der 5 M Puffer kann ohne Zweifel zur Ansäuerung von Proben herangezogen werden, jedoch sollte bedacht werden, dass die Herstellung wesentlich länger dauert und sich außerdem um einiges schwieriger gestaltet, als die des 3 M Puffers (vgl. Versuchsreihe 13). Die Vorteile des 5 M Puffers müssten, durch Versuche am neuen Messgerät selbst überprüft werden, um vergleichbare Daten zu erhalten.

Tabelle 4.13: pH-Werte – Mischungsverhältnis Probe : Puffer (5 M) = 4,5 : 1,5 – V. 13

pH-Wert _{Soll} Probe ohne Puffer	pH-Wert _{Ist} Probe ohne Puffer	pH-Wert Probe : Puffer = 4,5 : 1,5
5,0	5,015	1,422
5,5	5,535	1,423
6,0	5,953	1,471
6,5	6,489	1,442
7,0	6,995	1,448
7,5	7,453	1,454
8,0	7,973	1,445
8,5	8,458	1,447
9,0	8,950	1,447

Tabelle 4.14: pH-Werte – Mischungsverhältnis Probe : Puffer (5 M) = 3 : 2 bzw. 4 : 2 – V. 13

pH-Wert _{Soll} Probe ohne Puffer	pH-Wert _{Ist} Probe ohne Puffer	pH-Wert Probe : Puffer = 3 : 2	pH-Wert Probe : Puffer = 4 : 2
5,0	4,964	1,168	1,280
5,5	5,486	1,168	1,307
6,0	4,970	1,313	1,284
6,5	6,479	1,058	1,268
7,0	6,960	1,139	1,269
7,5	7,480	1,069	1,300
8,0	8,002	1,130	1,301
8,5	8,470	1,116	1,294
9,0	8,960	1,161	1,272

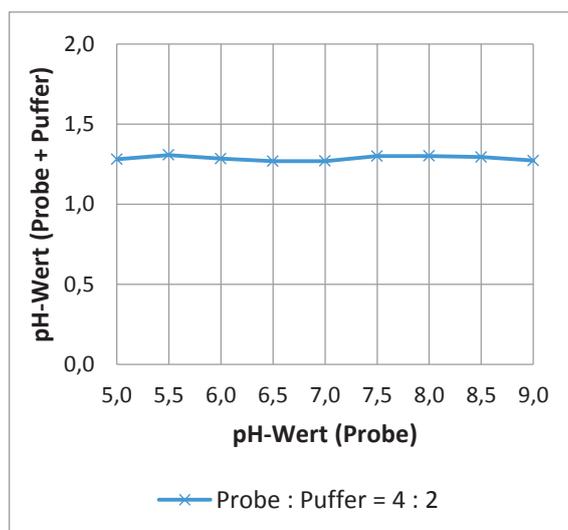
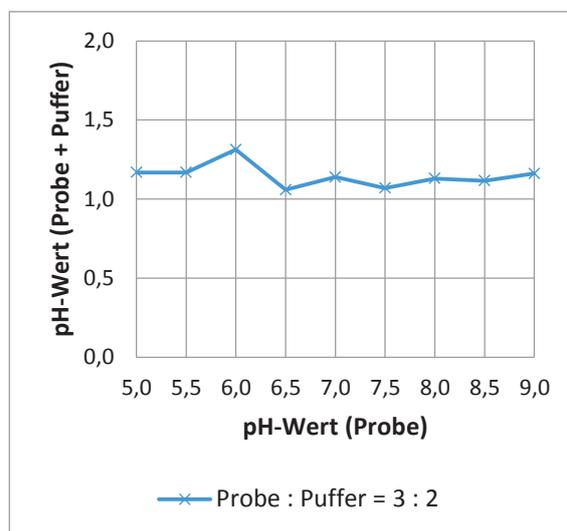
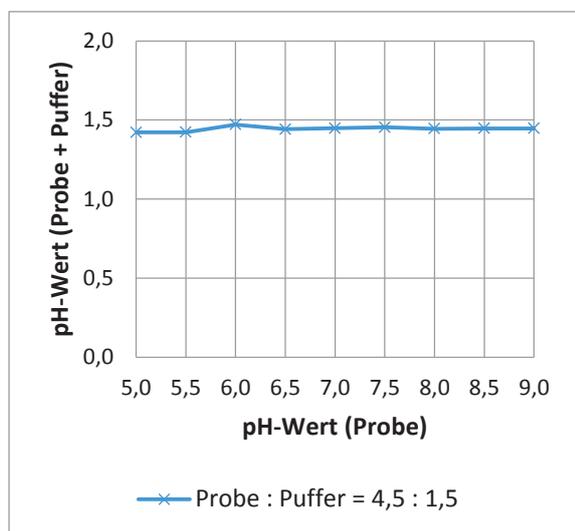


Abbildung 32: pH-Werte bei unterschiedlichen Probe/Puffer (5 M) -Verhältnissen – V. 13

4.1.14 Versuchsreihe 14

Der Vergleich der TOC-Werte nach der Differenzenmethode von Probe Nr. 1 und Probe Nr. 2 hat ergeben, dass sich der Gehalt an organischem Kohlenstoff durch die Pufferzugabe nicht wesentlich verändert. Der Unterschied zwischen den Messwerten belief sich auf 1,1 mg/l (s. Tabelle 4.15). Auch die Gehalte an anorganischem Kohlenstoff waren erwartungsgemäß mit 0,2 und 0,1 mg/l sehr gering.

Tabelle 4.15: Vergleich TOC_{Soll}/TOC_{Ist} und TIC_{Soll}/TIC_{Ist} ohne Pufferzugabe – V. 14

Nr.	Pufferzugabe [ja/nein]	TOC_{Soll} [mg/l]	TOC_{Ist} [mg/l]	TIC_{Soll} [mg/l]	TIC_{Ist} [mg/l]
1	nein	20	19,9	0	0,2
2	ja	20	21,1	0	0,1

Aus dem Vergleich der Ergebnisse jener Versuchsreihe (Proben Nr. 3 bis 12), in der die Proben anstatt mit destilliertem Wasser mit unterschiedlichen Mineralwässern hergestellt wurden, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei den Proben, die mit Pufferlösung versetzt wurden, liegen die gemessenen Werte für den anorganischen Kohlenstoff durchwegs deutlich unter jenen ohne Pufferzugabe. Die Austreibquote liegt zwischen 30 und 80 %. Eine Ausnahme bilden die Proben Nr. 5 und 10 (s. Tabelle 4.16). Hier war der IC-Anteil nach der Ansäuerung um 39,14 % (=> negatives Vorzeichen in Tabelle) höher als jener der Probe ohne Zugabe des Puffers. Der TIC-Anteil konnte folglich durch die Pufferzugabe verringert werden. Für die nicht mit der 3 M Pufferlösung angesäuerten Proben, konnten hingegen keine Übereinstimmungen mit den aus der Etikettierung der Mineralwässer errechneten Werten für den TIC erzielt werden. Die gewonnen Messwerte liegen alle deutlich unter den berechneten.

Die Wiederfindungsraten des organischen Kohlenstoffs bei den Proben inkl. Pufferlösung sind gut, tendenziell aber etwas zu hoch. Die maximale Abweichung beträgt 4,1 mg/l. Die Ergebnisse für die Proben ohne Zugabe des Puffers weisen hingegen erheblich größere Abweichungen vom Sollwert auf. Diese liegen zwischen 2,8 und 26,4 mg/l. Eine Erklärung dafür ist, dass die Proben Nr. 3 bis 7 nach der gerätespezifischen Ansäuerung nicht die erforderlichen pH-Wert kleiner 2 erreichten und einer zusätzlichen Ansäuerung von Hand bedurften und dadurch der TOC-Wert verfälscht wurde. Verfälschungen der Messergebnisse sind unter Umständen auch auf den natürlichen Kohlensäuregehalt der Mineralwässer zurückzuführen.

Tabelle 4.16: Vergleich $\text{TOC}_{\text{Soll}}/\text{TOC}_{\text{Ist}}$ und $\text{TIC}_{\text{Soll}}/\text{TIC}_{\text{Ist}}$ für Mineralwasserproben mit und ohne Pufferzugabe – V. 14

Nr.	Mineralwasser	Pufferzugabe	TOC_{Soll}	TOC_{Ist}	TIC_{Soll}	TIC_{Ist}	$\text{TIC}_{\text{ausgetrieben}}$
		[ja/nein]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[%]
3	Sorgente de fleons	nein	20	22,8	15,2	4,0	-
8		ja	20	21,8	0	1,6	60,00
4	Montes	nein	20	33,3	47,7	8,0	-
9		ja	20	22,8	0	5,3	33,75
5	Vöslauer	nein	20	28,3	50,6	4,6	-
10		ja	20	22,4	0	6,4	-39,13
6	Waldquelle	nein	20	46,4	59,8	19,6	-
11		ja	20	23,4	0	6,8	65,31
7	Römerquelle	nein	20	32,0	82,6	28,1	-
12		ja	20	24,1	0	5,20	81,49

In Tabelle 4.17 sind die Messwerte für Proben unterschiedlicher Konzentrationen an organischem und anorganischem Kohlenstoff zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass 84,1 % des TIC rein durch die Zugabe des Puffers ausgetrieben wurden. Bei den Proben Nr. 18, 24 und 25 konnten sogar Austreibquoten von über 90 % des Ursprungswertes erreicht werden. Die Eignung des Puffers zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs ist damit abermals verifiziert und es können Versuche zur Verbesserung bzw. zur Unterstützung dieser Eigenschaften angesetzt werden.

Die gemessenen NPOC-Werte liegen in der Regel näher am gewünschten Sollwert von 20 mg/l, als die mit der Differenzenmethode ermittelten TOC-Werte. Insbesondere bei höheren TIC-Konzentrationen, weichen auch die TOC-Werte direkt proportional dazu ab. Da mit dem Verfahren der Fa. pro aqua Diamantelektroden GmbH die Messung des NPOC angestrebt wird, sollte sich der entwickelte Puffer neben der ursprünglichen Funktion, die Wasserproben anzusäuern, mit großer Wahrscheinlichkeit auch dazu eignen, den anorganischen Kohlenstoff auszutreiben.

Tabelle 4.17: Vergleich $TOC_{Soll}/TOC_{Ist}/NPOC_{Ist}$ und TIC_{Soll}/TIC_{Ist} für Proben unterschiedlicher Konzentrationen inkl. Puffer – V. 14

Nr.	TOC_{Soll} [mg/l]	TOC_{Ist} [mg/l]	$NPOC_{Ist}$ [mg/l]	TIC_{Soll} ohne Pufferzugabe [mg/l]	TIC_{Ist} mit Pufferzugabe [mg/l]	$TIC_{ausgetrieben}$ [%]
13	20	22,4	21,0	20	3,3	83,4
14	20	21,5	21,0	10	1,2	87,7
15	20	21,1	21,1	5	0,5	89,1
16	20	21,3	20,9	1	0,1	87,3
17	100	105,3	103,4	20	3,0	85,1
18	100	104,5	103,0	10	0,8	91,6
19	100	104,8	103,4	5	0,8	83,9
20	100	104,4	104,1	1	0,2	84,8
21	100	107,9	103,3	50	6,5	87,0
22	100	109,6	101,8	100	19,6	80,4
23	100	106,1	102,4	200	39,7	80,1
24	5	6,7	5,4	10	0,8	91,7
25	10	11,0	10,0	5	0,5	90,4
26	15	15,7	14,8	1	0,4	55,3

Die Ergebnisse für die Proben die vor der Analyse 15 Minuten lang im Ultraschallbad bzw. 15 Minuten mit N_2 -Gas behandelt wurden sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst. Die NPOC-Werte liegen im gewünschten Bereich und weichen nur unwesentlich vom Sollwert ab. Die Lagerung des destillierten Wassers im Kunststoffbehälter ist eine mögliche Erklärung für die durchgehend leicht erhöhten Messergebnisse.

Im direkten Vergleich der prozentuellen Ergebnisse für den ausgetriebenen, anorganischen Kohlenstoff (s. Tabelle 4.11) ist zu erkennen, dass sich das Ausgasen mit N_2 wesentlich besser für die Probenvorbehandlung, in diesem Fall zum Ausblasen des anorganischen Kohlenstoffs eignet.

Vergleicht man diese Werte (s. Tabelle 4.18 Nr. 30 - 32 und Tabelle 4.19) mit den Proben ohne zusätzliche Behandlung aber äquivalenter TOC- und TIC-Werte (s. Tabelle 4.17, Proben Nr. 21 – 23), ist zumindest für die IC-Anfangskonzentrationen von 100 und 200 mg/l mit Anstiegen von 19,2 % und 18,8 % eine deutliche Verbesserung der Austreibquoten ersichtlich.

Die Behandlung der Proben im Ultraschallbad führte aus unbekanntem Gründen zu einer Verschlechterung der Austreibquote. Stellt man die Messergebnisse für den TIC der im Ultraschallbad behandelten Proben, den entsprechenden Ergebnissen für die Proben ohne Vorbehandlung gegenüber, ist die Austreibrate bei allen dreien um rund 30 % gesunken. Daher ist von der Verwendung dieser Methode abzuraten.

In Tabelle 4.19 werden die Austreibquoten für die im Ultraschallbad behandelten und die mit N₂ begasten sowie die unbehandelten Proben gegenübergestellt.

Tabelle 4.18: TOC_{Soll}/NPOC_{Ist}- und TIC_{Soll}/TIC_{Ist}-Werte der im US-Bad bzw. mit N₂-Gas behandelten Proben – V. 14

Nr.	TOC _{Soll} [mg/l]	NPOC _{Ist} [mg/l]	TIC _{Soll} ohne Puffer [mg/l]	TIC _{Ist} mit Puffer [mg/l]
27	100	102,3	50	23,8
28	100	103,2	100	49,2
29	100	101,0	200	94,0
30	100	102,4	50	7,7
31	100	102,9	100	0,4
32	100	103,2	200	2,1

Tabelle 4.19: Vergleich des Austreiberfolges für den TIC der im US-Bad bzw. mit N₂-Gas behandelten Proben – V. 14

Vorbehandlung der Proben im US-Bad IC _{ausgetrieben} [%]	Ausblasen des IC mit N ₂ IC _{ausgetrieben} [%]	Ohne Probenvorbehandlung IC _{ausgetrieben} [%]
52,5	84,7	87,0
50,8	99,6	80,4
53,0	98,9	80,1

4.1.15 Versuchsreihe 15

Die Messresultate der Proben ohne Puffer und mit unterschiedlichen Probe/Puffer-Verhältnissen sowie die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 4.20 angegeben.

Tabelle 4.20: Messergebnisse für die im Labor analysierten Proben – V. 15

Nr.	Verhältnis Probe : Puffer	NPOC _{Soll} [mg/l]	NPOC _{Ist} [mg/l]	Wiederfindung [%]
1	-	20	19,13	95,7
2	-	100	97,71	97,7
3	-	500	466,1	93,2
4	4,5 : 1,5	20	21,29	106,5
5	4,5 : 1,5	100	100,6	100,6
6	4,5 : 1,5	500	481,4	96,3
7	4 : 2	20	20,11	100,6
8	4 : 2	100	100,1	100,1
9	4 : 2	500	484,2	96,8

Abbildung 33 dient zur Veranschaulichung und zum Vergleich der Wiederfindungsraten des organischen Kohlenstoffs aller im Labor hergestellten und analysierten Proben. Für die KHP-Lösungen ohne Puffergabe (Nr. 1, 2 und 3) ergeben sich Raten von 95,7 %, 97,7 % und 93,2 %. Den Abweichungen könnten folgende Ursachen zugrunde liegen:

1. Bereits die 1000 mg/l KHP-Lösung hat eine Abweichung von der Sollkonzentration aufgewiesen (z.B. durch Fehler bei der Einwaage oder beim Auffüllen),
2. der Abweichung resultiert aus den vorgenommenen Verdünnungen der Proben oder
3. die Konzentration der Lösung die zur Kalibration verwendet worden ist, hat bereits einen Wert unter der Sollkonzentration aufgewiesen.

Deshalb sollte zur Erstellung der Eichkurven des TOC-Ansalyators für zukünftige Versuche dieselbe KHP-Lösung verwendet werden, mit der später auch die Standardproben zur Puffercharakterisierung hergestellt werden.

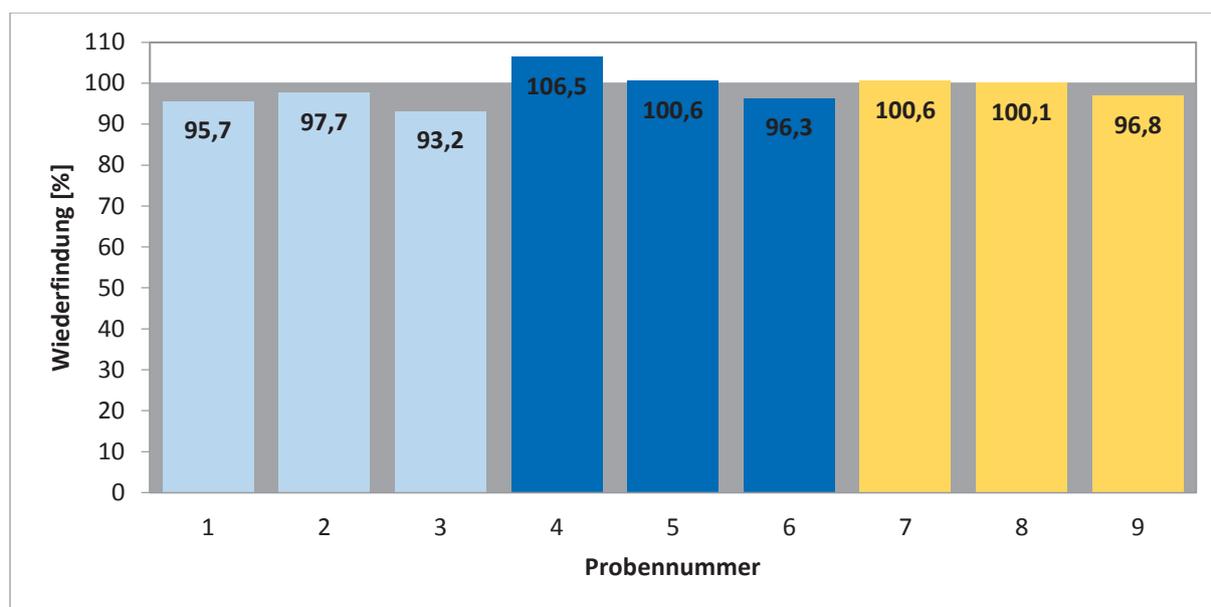


Abbildung 33: Wiederfindungsraten für die im Labor analysierten Proben – V. 15

Die mittlere Wiederfindung der Probenmischungen Nr. 4 bis 6 im Verhältnis 4,5 : 1,5 ist 101,1 %. Für die Proben 7 bis 9 im Verhältnis 4 : 2 ergibt sich eine durchschnittliche Wiederfindungsrate von 99,2 %. Verglichen mit den Proben Nr. 1 bis 3 ohne Puffer, deren mittlere Wiederfindungsrate bei 95,5 % liegt, scheint die Pufferzugabe die Messergebnisse etwas zu erhöhen. Um diese Tendenz zu verifizieren müssen allerdings weitere Versuche zu diesem Verhalten durchgeführt werden, da die Erhöhung der Messwerte auch im Zusammenhang mit den zusätzlich notwendigen Pipettiervorgängen stehen oder andere Ursachen haben kann. Die Wiederfindung der Probenkonzentrationen bei Pufferzugabe verhält sich indirekt proportional zur Konzentration an organischem Kohlenstoff. Die auf Basis der Wiederfindung aller Proben errechnete Standardabweichung liegt bei 3,9 %.

Die Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH führte insgesamt 6 Messungen durch. Dafür wurde das Gerät mit der 3 M Pufferlösung kalibriert. Infolgedessen konnten die KHP-Lösungen der jeweiligen Konzentration direkt gemessen werden. Als Probe wurde ausschließlich die 100 mg/l KHP-Lösung herangezogen. Diese wurde in den Verhältnissen 3 : 1,5, 4 : 2 bzw. 3,5 : 1,5 mit dem Puffer vermischt und analysiert. Die Ergebnisse und die entsprechenden Wiederfindungsraten sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst. Abbildung 40 zeigt die errechneten Wiederfindungsraten im direkten Vergleich.

Tabelle 4.21: Messergebnisse für die von der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH analysierten Proben – V. 15

Nr.	Verhältnis Probe : Puffer	KHP-Lösung [mg/l]	Messwert [mg//l]	Wiederfindung [%]
10	3 : 1,5	100	95,7	95,7
11	3 : 1,5	100	102,8	102,8
12	3 : 1,5	100	111,5	111,5
13	4 : 2	100	114,8	114,8
14	4 : 2	100	112,2	112,2
15	3,5 : 1,5	100	108,3	108,3

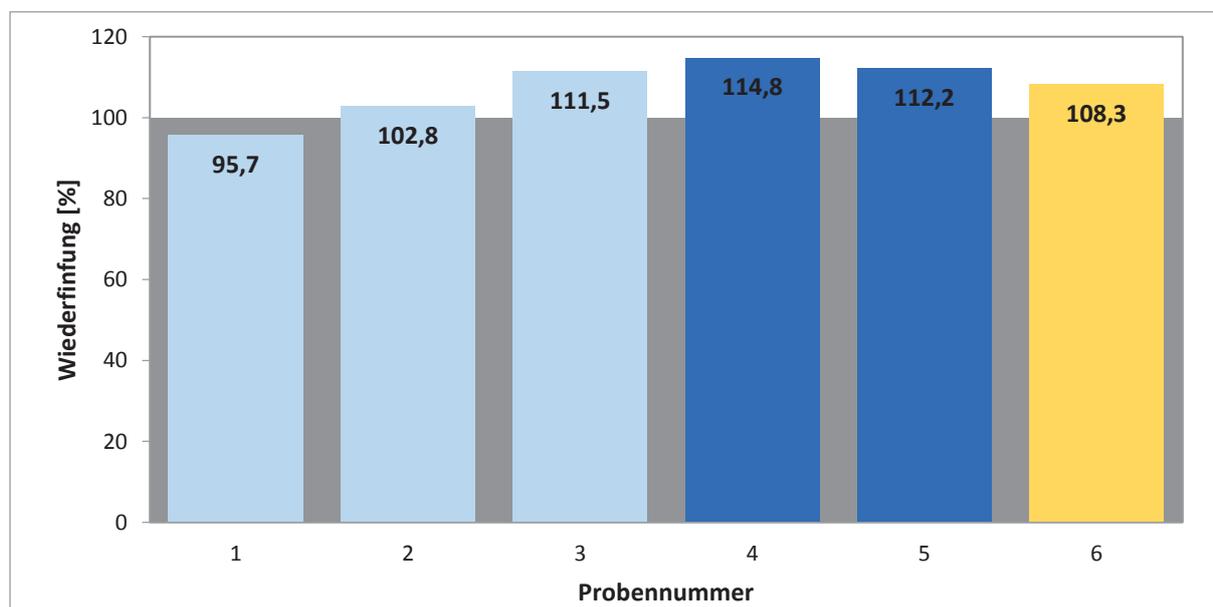


Abbildung 34: Wiederfindungsraten für die von der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH analysierten Proben – V. 15

Die Wiederfindung liegt zwischen 95,7 und 114,8 %. Für das Probe/Puffer-Verhältnis 3 : 1,5 ergibt sich eine durchschnittliche Wiederfindung von 103,3 %. Für das Verhältnis 4 : 2 beträgt diese 113,5 % und liegt damit um 10,2 % höher als für das Verhältnis 3 : 1,5.

Für die Verwendung von 3,5 ml Probe und 1,5 ml Puffer wurde nur eine Messung durchgeführt. Auch für diese Probe/Puffer-Mischung wurden 8,3 % mehr organischer Kohlenstoff wiedergefunden, als diese eigentlich enthalten sollte. Die Standardabweichung aller mit dem elektrometrischen Gerät gemessenen Werte liegt bei 7,1 %. Die Messergebnisse bleiben demnach auch unter Anwendung von unterschiedlichen Probe/Puffer-Verhältnissen ähnlich präzise.

Wie in Abbildung 41 zu sehen ist, liegen die gemessenen Werte mit dem elektrometrischen Messgerät (Nr. 10 bis 15), mit Ausnahme der Probe 10 über den Sollwerten. Die im Labor ermittelten Werte streuen zwar nach oben und unten, die Standardabweichung liegt aber gesamt um 3,2 % unter jener der Werte dem neue Messgerät. Stellt man die Messergebnisse für die 100 mg/l KHP-Lösung im Verhältnis 4 : 2 gegenüber (Probe 8 bzw. 13 und 14) liegt die die Wiederfindung in allen drei Fällen über 100 %. Mit dem elektrometrischen Verfahren wurden um 14,7 bzw. 12,1 mg/l höhere Gehalte an organischem Kohlenstoff ermittelt, als mit dem Gerät im Labor.

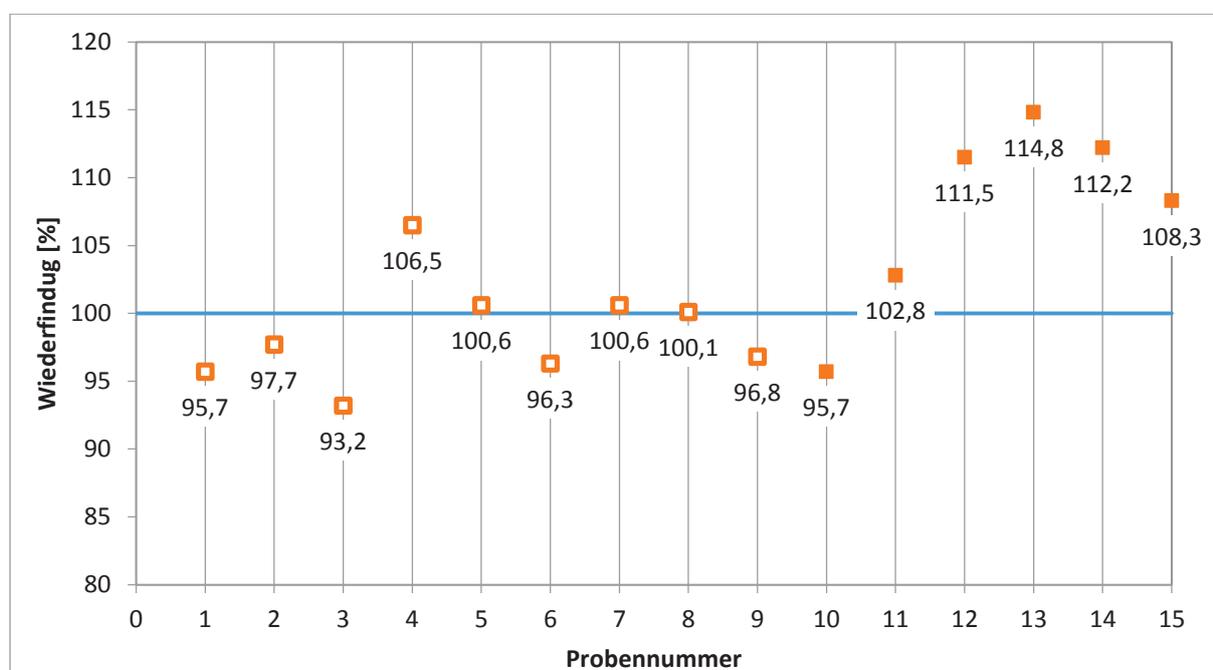


Abbildung 35: Gegenüberstellung der Wiederfindungsraten mit dem lehrstuhleigenen TOC-Analysator und dem elektrometrischen Gerät – V. 15

Zusammenfassend liegen die Werte der gemessenen Proben inkl. Puffer tendenziell sowohl mit dem Standgerät als auch mit dem mobilen Messgerät leicht über erwarteten Werten. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das elektrochemische Verfahren unabhängig vom Probe/Puffer-Verhältnis richtige und präzise Messergebnisse liefert. Jedoch sollte mit Hilfe größerer Messserien versucht werden die tatsächliche(n) Ursache(n) für die hohen Wiederfindungsraten zu konkretisieren.

4.2 pH-Werte der Pufferlösungen

Insgesamt wurde die 3 M Pufferlösung mit Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat 33 mal hergestellt. Im Durchschnitt wurde bei diesen Lösungen ein pH-Wert von 0,968 gemessen. Die errechnete Standardabweichung liegt bei $\pm 0,054$ pH-Einheiten. Diese Abweichung resultiert aus Ungenauigkeiten bei der Herstellung der Lösungen. Vor allem beim Hinzupipettieren der Phosphorsäure sollte darauf geachtet werden, dass der Inhalt (auch derjenige, der am Glas der Pipette anhaftet) vollständig entleert wird. In Abbildung 36 ist auch ersichtlich, dass einige Pufferlösungen pH-Werte über 1 aufweisen. Die erhöhten Messwerte resultieren aus der Anhaftung der Phosphorsäure an den Oberflächen der Pipettiergeräte.

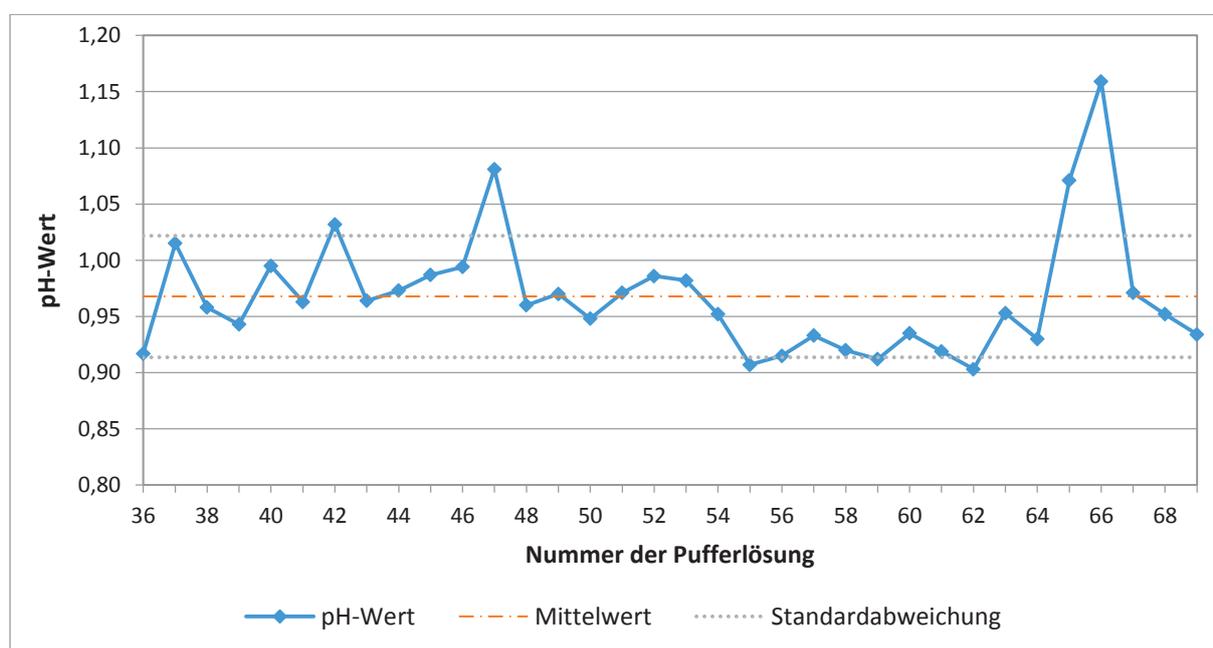


Abbildung 36: pH-Werte der im Rahmen der Arbeit hergestellten 3 M Pufferlösungen mit NaH_2PO_4

Die tatsächlichen Einwaagen zur Herstellung der Pufferlösungen sind mit allen dazugehörigen Daten (Datum, Puffernummer, Versuchsreihe, Chemikalie, Volumen an Phosphorsäure, pH-Wert, Temperatur etc.) im Anhang unter Kapitel 7.2.2 tabellarisch zusammengefasst.

4.3 Einwaagen und pH-Werte der Standardlösungen und der NaOH-Lösung

In Tabelle 4.22 werden die tatsächlichen Einwaagen zur Herstellung der 1000 mg/l KHP-Lösung, der 1000 mg/l IC-Standardlösung, der 50 mg/l DND-Lösung und der 0,1 M NaOH-Lösung zusammengefasst. Zusätzlich werden die gemessenen pH-Werte der Reagenzien aufgelistet. Ergänzend werden in Tabelle 4.23 alle gemessenen pH-Werte, der aus der 1000 mg/l KHP-Standard hergestellten Lösungen sowie die dazugehörigen Mittelwerte angeführt.

Tabelle 4.22: pH-Werte und tatsächliche Einwaagen der Standardlösungen und der NaOH-Lösung

KHP-Lösung c = 1000 mg/l	Versuchsreihe	Endvolumen [ml]	Chemikalie	Einwaage _{Soll} [g]	Einwaage _{Ist} [g]	pH-Wert
1	1-11	1000	C ₈ H ₅ KO ₄	2,1250	2,1252	4,126
2	12-14	1000	C ₈ H ₅ KO ₄	2,1250	2,1252	4,053
3	15	1000	C ₈ H ₅ KO ₄	2,1250	2,1251	-
IC-Standard						
1	14	1000	NaHCO ₃	3,5000	3,4990	-
			Na ₂ CO ₃	4,4150	4,4155	-
DND-Lösung c = 50 mg/l						
1	7	500	C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃ ·2H ₂ O	0,1786	0,1781	6,325
2	14	250	C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃ ·2H ₂ O	0,0888	0,0888	-
NaOH-Lösung c = 0,1 M						
1	1-11	500	NaOH	2,0000	2,0415	12,814
2	Ab 12	500	NaOH	2,0000	2,0472	12,604

Tabelle 4.23: pH-Werte der verdünnten Standardlösungen aus der 1000 mg/l KHP-Lösung

Konzentration der KHP-Lösung	pH-Wert	Mittlerer pH-Wert
20 g/l	3,950	3,950
20 mg/l	4,634	4,717
	4,865	
	4,619	
	4,751	
50 mg/l	4,487	4,473
	4,458	
100 mg/l	4,347	4,352
	4,357	
150 mg/l	4,312	4,312

5 Zusammenfassung

Der TOC wird definiert als der gesamte organisch, an gelösten und suspendierten Stoffen, gebundene Kohlenstoff im Wasser. Zum DOC hingegen zählen alle organisch gebundenen Kohlenstoffe, die durch einen Membranfilter mit der Porenweite 0,45 µm gehen. Beide Summenparameter geben Auskunft über die organische Verschmutzung von Wasser und Abwasser und zählen zu den wichtigsten Parametern zur Überwachung der Wasserqualität.

Die Ergebnisse der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Studie zu derzeit am Markt verbreiteten Geräten zur Analyse des TOC/DOC (s. Kapitel 2.6) zeigen, dass vor allem der nasschemische und der katalytische Hochtemperaturaufschluss in der Wasseranalytik weit verbreitet sind. Zur Detektion werden am häufigsten NDIR-Detektoren eingesetzt. Besonders hervorzuheben ist, dass nur ein einziges tragbares TOC-Messgerät (Fa. Endress+Hauser Consult AG, Messprinzip: UV photometrisch) gefunden werden konnte. Eine weitere Möglichkeit zur Vor-Ort-Messung des organischen Kohlenstoff bilden Küvettentests (z.B. von der Fa. Hach Lange GmbH). Sowohl Standgeräte, als auch Küvettentests sind teuer. Daher ist das elektrometrische Vor-Ort-Messgerät zur Messung des TOC/DOC eine vielsprechende Alternative zu den handelsüblichen Möglichkeiten. Vor allem in Rahmen der Kläranlagenüberwachung und im Zuge von Altlastensanierungsprojekten könnte das Messgerät eingesetzt werden. [1, S. 721]

Im Rahmen des praktischen Teils der Arbeit wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, um ein Puffersystem für den pH-Bereich 1,2 bis 1,8 zu entwickeln, das sich zur Probenvorbereitung der Wasserproben für die TOC/DOC-Analyse mit dem elektrometrischen Vor-Ort-Messgerät der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH eignet. Folgende Erkenntnisse konnten daraus abgeleitet werden:

- Es wurden unterschiedliche Chemikalien auf ihre Eignung zur Pufferherstellung getestet. Ein Puffersystem, bestehend aus Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat und Phosphorsäure, eignet sich zur Probenvorbereitung für die elektrometrische Messung des organischen Kohlenstoffs. Maximal ist die Herstellung von 5 M Pufferlösungen möglich.
- Durch die Pufferzugabe kann der Phosphateintrag erhöht und damit die Bläschenbildung gesteigert werden, was sich in weiterer Folge positiv auf den Messvorgang des Vor-Ort-Messgerätes auswirkt.
- Das entwickelte Puffersystem kann die Vorgabe der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH, die das mögliche Probevolumen für die Messung mit dem Gerät auf 6 ml beschränkt, bereits ab Molaritäten von 2 erfüllen. Um 4 ml einer 20 g/l KHP-Probe auf einen pH-Wert unter 1,8 einzustellen werden 2 ml des 2 M Puffers benötigt. Das notwendige Volumen verhält sich direkt proportional zur Molarität.

- Sowohl saure, als auch basische Proben (4 ml) im pH-Bereich von 4 bis 9 können durch die Zugabe von 0,6 bis 2 ml eines 3 M Puffers auf den erforderlichen pH-Wert unter 1,8 eingestellt werden. Auch die Einstellung eines pH-Wertes unter 1,8 mit dem 5 M Puffer ist unabhängig vom ursprünglichen pH-Wert möglich.
- Die besten Messergebnisse mit dem elektrometrischen Gerät konnten bei einem Probe/Puffer-Verhältnis von 4,5 zu 1,5 unter Verwendung des 3 M Puffers erzielt werden. Der entsprechende pH-Wert der Probe-Puffer-Mischung liegt bei ca. 1,7.
- Versuche zur Aufrechterhaltung der Pufferwirkung über die Zeit ergaben, dass die pH-Werte der Probe-Puffer-Mischungen mit variierenden TOC-Gehalten und Probe/Puffer-Verhältnissen über einen Zeitraum von 3 Stunden konstant bleiben. Pausen zwischen Probenvorbereitung und Messung sind dadurch möglich.
- Der pH-Wert der Probe-Puffer-Lösungen ändert sich auch bei unterschiedlichen Endvolumina und gleichbleibendem Verhältnis nicht. Das 3 M Puffersystem eignet sich damit auch zum Ansäuern größerer Probevolumina.
- Der 3 M Puffer eignet sich zum Ansäuern von Wässern unterschiedlicher Härte. Die Versuche zur Überprüfung eines möglichen Zusammenhangs zwischen Wasserhärte und den durch die Zugabe des 3 M Puffers erreichten pH-Werten ergaben keine Korrelation zwischen den beiden Größen.
- Der 3 M Puffer ist in der Lage, über 80 % des anorganischen Kohlenstoffs einer Probe auszutreiben. Damit können zusätzliche Vorbereitungsschritte eingespart werden. Durch das Entgasen mit N₂ für 15 Minuten konnten insbesondere bei Proben mit höheren Gehalten an anorganischem Kohlenstoff Verbesserungen des Austreibverhaltens erzielt werden (Ausreibquote > 98 %).
- Es wurden Vergleichsmessungen zwischen dem lehrstuhleigenen und dem elektrometrischen Messgerät der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH angestellt. Vergleicht man die Standardabweichung und die Wiederfindung des Vor-Ort-Messgerätes mit den Referenzwerten aus dem Labor (s. Tabelle 5.1), wird bestätigt, dass mithilfe des 3 M Puffer richtige und präzise Messergebnisse mit dem mobilen Gerät ermittelt werden können.

Tabelle 5.1: Standardabweichung und Wiederfindung der Vergleichsmessungen

	Lehrstuhleigener TOC-Analysator (Standgerät)	Elektrometrisches Vor-Ort-Messgerät
Standardabweichung [%]	3,9	7,1
Wiederfindung [%]	93,2 – 106,5	95,7 – 114,8

6 Verzeichnisse

6.1 Literatur

- [1] Aldrian, A., Pfandl, K., Schelch, M.: Vor-Ort-Messung des DOC mittels elektrometrischem Verfahren, in: Pomberger et al. (Hrsg.): DepoTech 2014, Abfallwirtschaft, Abfallverwertung und Recycling, Deponietechnik und Altlasten, Tagungsband zur 12. DepoTech-Konferenz, Montanuniversität Leoben, Österreich, 4.-7. November 2014; Österreich: 2014. S. 721 - 724.
- [2] Bisutti, I., Hilke, I., Raessler, M.: Determination of total organic carbon – an overview of current methods, in: Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 10-11; Elsevier Ltd., 2004. Online im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993604030535>. Stand: 20.02.2015.
- [3] BGBl. 1996/186: Bundesgesetz vom 19. April 1996, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen (AAEV). Stand: 09.08.2014.
- [4] BGBl. II 2001/304: Bundesgesetz vom 21. August 2001, Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TWV). Stand: 30.11.2014.
- [5] BGBl. II 2008/39: Bundesgesetz vom 30. Jänner 2008, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008). Stand: 13.01.2015.
- [6] Gruber, G.: Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt in der Abwassertechnik – BTOC und BDOC als Alternative zum BSB, 1999, in: Renner, Helmut (Hrsg.): Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft, Technische Universität Graz, Band 33; Graz: Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau, November 1999. Online im WWW unter URL: http://portal.tugraz.at/portal/page/portal/Files/i2150/download/Dissertationen/Band-033_DISS-Gruber.pdf. Stand: August 2014. Stand: 20.02.2015.
- [7] Analytik Jena AG (Hrsg.): Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Summenparameteranalytik; E-Mail von Frau Birgit Wittenburg am 12.08.2014.
- [8] EN 1484: Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (EN 1484:1997 D), Europäisches Komitee für Normung (CEN), 1997.

- [9] EN ISO 8467: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Permanganat-Index (ISO 8467:1993), Europäisches Komitee für Normung (CEN), 1996.
- [10] Bliefert, C.: Umweltchemie, 3. aktualisierte Auflage; Weinheim: WILEY-VCH, 2002.
- [11] Knoch, W.: Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung, Chemische und analytische Grundlagen, 2. aktualisierte Auflage; Weinheim: VCH, 1994.
- [12] DIN 38 409, Teil 41: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H41), Deutsches Institut für Normung (DIN), 1980.
- [13] Kördel, W., Dassenakis, M., Lintelmann, J., Padberg, S.: The Importance of Natural Organic Material for Environmental Processes in Waters and Soils, in: Pure and Appl., Vol. 69, No. 7; Great Britain: IUPAC, 1997. S: 1571- 1600.
- [14] Sickman, J.O., Zanoli, M. J., Mann, H. L.: Effects of Urbanization on Organic Carbon Loads in the Sacramento River, California, in: Water Resources Research, Vol. 43, W11422, doi: 10.1029/2007WR005954, 2007.
- [15] Siepak, J.: Total Organic Carbon (TOC) as a Sum Parameter of Water Pollution in Selected Polish Rivers (Vistula, Odra, and Warta), in: Acta hydrochimica et hydrobiologica, Volume 27, Issue 5; Weinheim: Wiley-VCH, 1999. S. 282 - 285. Online im WWW unter URL: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-401X\(199911\)27:5%3C282::AID-AHEH282%3E3.0.CO;2-2/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-401X(199911)27:5%3C282::AID-AHEH282%3E3.0.CO;2-2/pdf). Stand: 20.02.2015.
- [16] Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA): Gesamter und gelöster organischer Kohlenstoff TOC und DOC, VSA_Kurs_A4 201209_V1_#1, Skript Kapitel 5.6.5, Seite 129, 2009. Online im WWW unter URL: http://www.vsa.ch/index.php?id=241&type=0&jumpurl=uploads%2Fmedia%2FA4_Kap_5.6.5_TOC.pdf&juSecure=1&locationData=241%3Att_content%3A1251&juHash=54e01c0d52519fa17bea565399aaciaa6c412bce6. Stand: 13.01.2015.
- [17] Glaeser, O. (Hrsg.): Aktion „Sauberes Trinkwasser: Alles klar?“, Umwelt Land Salzburg, Februar 2009. Online im WWW unter URL: <http://www.salzburg.gv.at/trinkwasserbroschuere.pdf>. Stand: 13.01.2015.
- [18] Online im WWW unter URL: <http://www.oewasser.at/de/wasserversorgung/was-sagt-mein-trinkwasserbefund.html>. Stand: 13.01.2015.
- [19] Shimadzu Deutschland GmbH (Hrsg.): Applikations-Sammlung TOC, TOC – Bestimmung im Oberflächenwasser und Grundwasser, Application News No. SCA-130-103. Online im WWW unter URL: http://www.shimadzu.eu/sites/default/files/TOC-Applikationsammlung_12l_total_0.pdf. Stand: 13.01.2015.

- [20] Wolfgarten, S.: Prognose des Sickerwasseraufkommens und der Sickerwasserqualität nach Abschluss der Abfallablagerung am Beispiel der Deponie Aßlar, in: Boden und Landschaft, Schriftenreihe zu Bodenkunde, Landeskultur und Landschaftsökologie, Band 54, Justus-Liebig-Universität; Gießen: 2010. Online im WWW unter URL: <http://d-nb.info/1003148352/34>. Stand: 27.01.2015.
- [21] CEN ISO/TR 15462: Wasserbeschaffenheit – Auswahl an Prüfverfahren für die biologische Abbaubarkeit, Europäisches Komitee für Normung (CEN), 2009.
- [22] ÖNORM EN ISO 7827: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der leichten, vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium – Verfahren mittels Analyse des DOC, Austrian Standards Institute, 2013. Stand: 29.09.2014.
- [23] ÖNORM EN ISO 9439: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium - Verfahren mit Kohlenstoffdioxid-Messung, Österreichisches Normungsinstitut (ON), 2000. Stand: 29.09.2014.
- [24] ÖNORM EN ISO 9887: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium - Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest (SCAS), Österreichisches Normungsinstitut (ON), 1995. Stand: 29.09.2014.
- [25] ÖNORM EN ISO 9888: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium - Statischer Test (Zahn-Wellens-Verfahren), Österreichisches Normungsinstitut (ON), 1999. Stand.: 29.09.2014.
- [26] ÖNORM EN ISO 11733: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium - Belebtschlamm-Simulationstest, Österreichisches Normungsinstitut (ON), 2004. Stand: 29.09.2014.
- [27] BGBl. II 2006/249: Bundesgesetz vom 3. Juli 2006, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Einzelobjekte in Extremlage (3. AEV für kommunales Abwasser). Stand: 09.08.2014.
- [28] BGBl. 1996/210: Bundesgesetz vom 7. Mai 1996, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete (1. AEV für kommunales Abwasser). Stand: 09.08.2014.

- [29] BGBl. II 1999/9: Bundesgesetz vom 12. Jänner 1999,. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der physikalisch-chemischen oder biologischen Abfallbehandlung (AEV Abfallbehandlung). Stand: 09.08.2014.
- [30] BGBl. 1995/892: Bundesgesetz vom 29. Dezember 1995, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Wasseraufbereitung (AEV Wasseraufbereitung). Stand: 09.08.2014.
- [31] BGBl. II 2003/263: Bundesgesetz vom 27. Mai 2003, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien (AEV Deponiesickerwasser). Stand: 30.11.2014.
- [32] BGBl I 2004, 1108, 2625: Bundesgesetz vom 17. Juni 2004, Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV). Online im WWW unter URL: https://www.juris.de/purl/gesetze/_ges/AbwV. Stand: 20.02.2015.
- [33] Rump, H. H.: Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden, 3., völlig überarb. Auflage; Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [34] Shimadzu Deutschland GmbH: Kapitel 5. Rund um den TOC, Applikation News No. SCA-130-502. Online im WWW unter URL: <http://www.shimadzu.de/kapitel-5-rund-um-den-toc>. Stand: 25.08.2014.
- [35] Pütz, P., Hach Lange GmbH: Praxisbericht Laboranalytik – Summenparameter TOC, TOC – ein aufschlussreicher Summenparameter. Online im WWW unter URL: http://www.hach-lange.de/cms-portals/hach_de/cms/documents/parameter/para-3-download-3.pdf. Stand: 14.01.2015.
- [36] Wallace, B., Teledyne Instruments: Applikation Note – TOC Analysis: Acid Preservation Debate, 11.Juni 2003. Online im WWW unter URL: http://ingenieria-analitica.com/LlocIA1/PDF/TEKMAR_JL04/44_TOC%20Analysis_Acid%20Preservation%20Debate.pdf. Stand: 28.09.2014.
- [37] Thomas, O., El Khorassani, H., Touraud, E., Bitar, H.: TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring, Talanta 50 (1999) 743 - 749, Elsevier Science B.V., 1999. Online im WWW unter URL: www.elsevier.com/locate/talanta.
- [38] Hill Laboratories (Hrsg.): Total Organic carbon (TOC) in Water, Vers. 3. Online im WWW unter URL: <http://www.hill-laboratories.com/file/fileid/48175>. Stand: 21.08.2014.

- [39] Ammann, A. A., Rüttiman, T. B., Bürgi, T.: Simultaneous Determination of TOC and TN_B in Surface and Wastewater by Optimised High Temperature Catalytic Combustion, 1999 in: Water Research, Vol. 34, Nr. 14; Great Britain: Elsevier Science Ltd., 2000. S. 3573 - 3579. Online im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540001081>. Stand: 04.11.2014.
- [40] Höllinger, W.: Spezielle Wasseraufbereitungs- und Untersuchungsverfahren, Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft; Leoben, 2014.
- [41] Umweltbundesamt (Hrsg.): Reform der Abwasserabgabe: Optionen, Szenarien und Auswirkungen einer fortzuentwickelnden Regelung, Texte 55/2014, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit; Dessau-Roßlau: Juli 2014. Online im WWW unter URL: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/reform-der-abwasserabgabe-optionen-szenarien>. Stand: 20.02.2015.
- [42] Koppe, P., Stozek, A.: Kommunales Abwasser, Seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme, 4. Auflage; Essen: Vulkan-Verlag, 1999.
- [43] BUWAL: Mitteilungen zum Gewässerschutz Nr. 28, Einfache DOC- und TOC-Bestimmung im Abwasser; Schweiz: 1998. Online im WWW unter URL: <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/index.html?lang=de>. Stand: 03.11.2014.
- [44] Öller, H.-J.: Neue Abwasserverordnung: Wird CSB durch TOC ersetzt?, 2008, in PTS News 01/2008 Forschung / Research, S. 46 - 49. Online im WWW unter URL: http://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/Dokumente/Unternehmen/PTS_News/Juni_2008/Seiten_46_49.pdf. Stand: 25.08.2014.
- [45] Öller, H.-J.: Ableitung papiersortenabhängiger CSB : TOC-Faktoren als Voraussetzung zum Ersatz des Parameters CSB in der Abwassergesetzgebung, PTS-Forschungsbericht IGF 15403. Online im WWW unter URL: http://www.ptspaper.com/fileadmin/PTS/Dokumente/Forschung/Forschungsprojekte/AiF_15403.pdf. Stand: 07.12.2014.
- [46] LABO® en bloc: Marktübersichten – Der Einkaufsführer der instrumentellen Analytik, und Bioanalytik, Ausgabe 2012/13. S. 8 - 15. Online im WWW unter URL: <http://www.labo.de/epaper/mueenbloc/mueenbloc1213/blaetterkatalog/index.html>. Stand: 30.10.2014.
- [47] Aldrian, A., Pfandl, K., Schelch, M.: Vor-Ort-Messung des DOC mittels elektrometrischem Verfahren (Poster), DepoTech 2014, Leoben.

- [48] Schelch, M.: pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH: E-Mail-Verkehr vom 11.09.2014.
- [49] Höll, K., Nießner, R. (Hrsg.): Höll Wasser; Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, 9. Auflage; Berlin/New York: Walter de Gruyter & Co. KG, 2010.
- [50] Online im WWW unter URL. http://www.metrohm-prozessanalytik.de/700_download_pdf/Total-Organic-Carbon.pdf. Stand: 13.11.2014.
- [51] Lehrstuhl für Mathematik und Statistik (Hrsg.): Skriptum zur Vorlesung Statistik – Unveränderter Nachdruck der 4. Auflage; Leoben: Februar 2007.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
AAEV	Allgemeine Abwasseremissionsverordnung
BGBI.	Bundesgesetzblatt
BSB ₅	Biologischer bzw. biochemischer Sauerstoffbedarf (innerhalb von 5 Tagen)
bzw.	beziehungsweise
CIP	Clean-in-place
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
dest.	destilliert
DND	Dichlorisocyanursäure-Natriumsalz-Dihydrat
DOC	Dissolved Organic Carbon
etc.	et cetera
IC	anorganischer Kohlenstoff
IR	Infrarot
k. A.	keine Angabe
KHP	Kaliumhydrogenphthalat
M	mol/l
NIDR	Nicht dispersiver Infrarotsensor
NPOC	Non Purgeable Organic Carbon
NVOC	Non Volatile Organic Carbon
p.a.	pro analysi, analysenrein
POC	Particulate Organic Carbon
POC	Purgeable Organic Carbon
PVC	Polyvinylchlorid
s.	siehe
S.	Seite
SCWO	Überkritische Nassoxidation
SPC	Static Pressure Concentration
T	Temperatur
TC	Total Carbon
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
TR	Technischer Bericht, Technical Report

u.	und
u.a.	unter anderem
US	Ultraschall
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolett
V.	Versuchsreihe
v.l.n.r.	von links nach rechts
vgl.	vergleiche
VOC	Volatile Organic Carbon
z.B.	zum Beispiel

6.3 Tabellen

Tabelle 2.1: Typische TOC-Konzentrationen [6], [15], [16], [17], [18], [19].....	11
Tabelle 2.2: Auswahl an gesetzlichen Grenzwerten für die Summenparameter TOC und CSB – Teil 1 [3], [27], [28], [29].....	14
Tabelle 2.3: Auswahl an gesetzlichen Grenzwerten für die Summenparameter TOC und CSB – Teil 2 [29], [30], [31].....	15
Tabelle 2.4: Vor- und Nachteile der TOC-Bestimmungsmethoden [7, S. 20 - 22], [8, S. 3], [34], [35, S. 4], [38, S. 2].....	19
Tabelle 2.5: Möglichkeiten zur CO ₂ -Detektion [40, S. 49], [2, S. 723 - 724]	21
Tabelle 2.6: Typische TOC und CSB-Konzentrationen in den Zu- und Abläufen von Kläranlagen [6, S. 10].....	24
Tabelle 2.7: Beispielhafte CSB- und TOC-Konzentrationen im Kläranlagenzulauf von Kläranlagen des Ruhrverbands [42, S. 55]	24
Tabelle 2.8: Schwankungsbreiten des CSB/TOC-Verhältnisses in unterschiedlichen Industrieabwässern [45, S. 7]	25
Tabelle 2.9: Verhältnismäßige Zusammenhänge der organischen Summenparameter im häuslichen Abwasser [42, S. 55]	25
Tabelle 2.10: Aufschlussmethoden zur TOC-Bestimmung – Häufigkeit der Anwendung [46]	26
Tabelle 3.1: Notwendige Volumina an 1000 mg/l KHP-Lösung zur Herstellung von 20, 50, 100 und 150 mg/l KHP-Lösungen.....	36
Tabelle 3.2: Frage- bzw. Aufgabenstellungen zu den Versuchsreihen – Teil 1	40
Tabelle 3.3: Frage- bzw. Aufgabenstellungen zu den Versuchsreihen – Teil 2	41
Tabelle 3.4: Errechnete Zusammensetzung der 1,2 M, 1,6 M, 1,8 M und 2 M Puffermischungen mit K ₂ - bzw. Na ₂ HPO ₄ und H ₃ PO ₄ auf 50 ml Lösung – V. 1	42
Tabelle 3.5: Errechnete Zusammensetzung der 1,6 M, 1,8 M Puffermischungen mit K ₂ HPO ₄ und H ₃ PO ₄ sowie 3 M und 4 M Puffermischungen mit Na ₂ HPO ₄ und H ₃ PO ₄ auf 50 ml Lösung – V. 2.....	43

Tabelle 3.6: Errechnete Zusammensetzungen der 1,2, 1,6, 1,8 und 2 M Pufferlösungen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. KH_2PO_4 und H_3PO_4 auf ein Endvolumen von 50 ml – V. 3	45
Tabelle 3.7: Errechnete Zusammensetzung der 50 ml Pufferlösungen für die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit von deren pH-Werten – V. 4	46
Tabelle 3.8: Errechnete Zusammensetzung der 50 ml Pufferlösungen zum Vergleich der pH-Verläufe – V. 5	46
Tabelle 3.9: Mg^{2+} -, Ca^{2+} - und HCO_3^- -Gehalte der Mineralwässer laut Etikett – V. 11	51
Tabelle 3.10: Einwaagen ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Zugabevolumina (H_3PO_4) zur Herstellung > 3 M Pufferlösungen – V. 12	52
Tabelle 3.11: Daten zur Herstellung und Messung der Proben um den Einfluss der Pufferzugabe auf Messergebnis für den TOC-Wert zu untersuchen – V. 14.....	54
Tabelle 3.12: Errechnete TIC-Konzentrationen der Mineralwässer – V. 14.....	54
Tabelle 3.13: Daten zur Herstellung und Messung der TIC/TOC-Proben mit unterschiedlichen Mineralwässern – V. 14.....	55
Tabelle 3.14: Daten zur Herstellung und Messung der Standardproben mit unterschiedlichen Gehalten an organischem und anorganischem Kohlenstoff – V. 14.....	57
Tabelle 3.15: Daten zur Herstellung und Messung der DND-Probelösungen mit unterschiedlichen Gehalten an organischem und anorganischem Kohlenstoff – V. 14 ..	57
Tabelle 3.16: Daten zur Herstellung und Messung der Proben für die Versuche zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs mithilfe von Ultraschall bzw. N_2 – V. 14 ...	59
Tabelle 3.17: Daten zur Herstellung und Messung von Proben für den Vergleich mit dem elektrometrischen Messgerät – V. 15	60
Tabelle 4.1: pH-Werte der Pufferlösungen – V. 1	67
Tabelle 4.2: pH-Werte der Pufferlösungen – V. 2	68
Tabelle 4.3: pH-Werte der Pufferlösungen – V. 3	68
Tabelle 4.4: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Pufferlösungen – V. 4	69
Tabelle 4.5: pH-Werte der Probelösungen zur Ermittlung der Pufferkurven – V. 6.....	72
Tabelle 4.6: Minimales Puffervolumen um einen Proben-pH-Wert unter 1,8 zu erreichen; $c(\text{KHP}) = 20 \text{ g/l}$ bzw. 20 mg/l – V. 6.....	74
Tabelle 4.7: pH-Werte der Probe/Puffer-Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 7	75
Tabelle 4.8: pH-Werte der Probe/Puffer-Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 9	76
Tabelle 4.9: Ergebnisse der Analyse mit dem TOC-Analysator – V.10	77
Tabelle 4.10: pH-Werte der KHP-Puffer-Lösungen im Verhältnis 4,5 : 1,5 mit verschiedenen Endvolumina – V. 10	77

Tabelle 4.11: Errechnete Wasserhärte und pH-Werte der Mineralwässer sowie pH-Werte der Mineralwasser-Puffer-Proben – V. 11.....	78
Tabelle 4.12: Tatsächliche Einwaagen und pH-Werte – V. 12	79
Tabelle 4.13: pH-Werte – Mischungsverhältnis Probe : Puffer (5 M) = 4,5 : 1,5 – V. 13.....	80
Tabelle 4.14: pH-Werte – Mischungsverhältnis Probe : Puffer (5 M) = 3 : 2 bzw. 4 : 2 – V. 13.	81
Tabelle 4.15: Vergleich TOC_{Soll}/TOC_{Ist} und TIC_{Soll}/TIC_{Ist} ohne Pufferzugabe – V. 14	82
Tabelle 4.16: Vergleich TOC_{Soll}/TOC_{Ist} und TIC_{Soll}/TIC_{Ist} für Mineralwasserproben mit und ohne Pufferzugabe – V. 14.....	83
Tabelle 4.17: Vergleich $TOC_{Soll}/TOC_{Ist}/NPOC_{Ist}$ und TIC_{Soll}/TIC_{Ist} für Proben unterschiedlicher Konzentrationen inkl. Puffer – V. 14	84
Tabelle 4.18: $TOC_{Soll}/NPOC_{Ist}$ - und TIC_{Soll}/TIC_{Ist} -Werte der im US-Bad bzw. mit N_2 -Gas behandelten Proben – V. 14.....	85
Tabelle 4.19: Vergleich des Austreiberfolges für den TIC der im US-Bad bzw. mit N_2 -Gas behandelten Proben – V. 14.....	85
Tabelle 4.20: Messergebnisse für die im Labor analysierten Proben – V. 15.....	85
Tabelle 4.21: Messergebnisse für die von der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH analysierten Proben – V. 15.....	87
Tabelle 4.22: pH-Werte und tatsächliche Einwaagen der Standardlösungen und der NaOH-Lösung	90
Tabelle 4.23: pH-Werte der verdünnten Standardlösungen aus der 1000 mg/l KHP-Lösung	90
Tabelle 5.1: Standardabweichung und Wiederfindung der Vergleichsmessungen	92
Tabelle 7.1: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 1.....	V
Tabelle 7.2: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 2.....	VI
Tabelle 7.3: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 3.....	VII
Tabelle 7.4: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 3.....	VIII
Tabelle 7.5: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 1	IX
Tabelle 7.6: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 2	X
Tabelle 7.7: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 3	XI
Tabelle 7.8: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 4	XII
Tabelle 7.9: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 4	XIII
Tabelle 7.10: Auswirkung der Zugabe von Wasser / 0,1 M HNO_3 / 0,1 M NaOH auf den pH-Wert des Puffers – V. 0	XIV
Tabelle 7.11: Wirkung des Puffers auf Wasser – V. 0.....	XV

Tabelle 7.12: Wirkung des Puffers auf 50 mg/l KHP-Lösung – V. 0	XVI
Tabelle 7.13: Wirkung des Puffers auf 0,1 M NaOH-Lösung – V. 0	XVII
Tabelle 7.14: Datensammlung – V. 5.....	XVIII
Tabelle 7.15: Datensammlung, Teil 1 – V. 6.....	XIX
Tabelle 7.16: Datensammlung, Teil 2 – V. 6.....	XX
Tabelle 7.17: Datensammlung, Teil 3 – V. 6.....	XXI
Tabelle 7.18: Datensammlung, Teil 4 – V. 6.....	XXII
Tabelle 7.19: Datensammlung, Teil 5 – V. 6.....	XXIII

6.4 Abbildungen

Abbildung 1: Einteilung und Bestandteile des Kohlenstoffs im Wasser [13, S. 1572 - 1573], [15, S. 282 - 283].....	10
Abbildung 2: Berechnungs- und Bestimmungsmethoden des TOC [7, S. 13], [34], [35]	16
Abbildung 3: Aufbau des TOC-Küvettestests der Fa. Hach Lange GmbH [35, S. 3].....	22
Abbildung 4: Front- und Seitenansicht des elektrometrischen DOC/TOC-Analysators	29
Abbildung 5: Anzeigebilder der App vor der Messung und im Messmodus [47].....	29
Abbildung 6: Versuchsaufbau für die Kalibration des pH-Meters (links) sowie die auf den Pufferlösungen abgedruckten Kontrollwerte (rechts).....	31
Abbildung 7: Ablaufschema zur Herstellung der Pufferlösungen	33
Abbildung 8: Herstellung der KHP-Lösung mit $c(\text{TOC}) = 1000 \text{ mg/l}$	35
Abbildung 9: Einwaage NaOH zur Herstellung einer 0,1 M NaOH-Lösung	38
Abbildung 10: Herstellung der Probelösungen mit unterschiedlichen pH-Werten	39
Abbildung 11: Pufferherstellung mit K_2HPO_4 und Na_2HPO_4 – V. 1.....	43
Abbildung 12: Pufferherstellung mit K_2HPO_4 – V. 2	44
Abbildung 13: Vorgehensweise zur Ermittlung der Pufferkurven mit den 2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Puffer und dem 2 M KH_2PO_4 – V. 5	47
Abbildung 14: Vorgehensweise zur Ermittlung der Pufferkurven mit 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffer – V. 6	47
Abbildung 15: Computer, Autosampler und TOC-Analysator (v.l.n.r.) – V. 9.....	49
Abbildung 16: Probe-Puffer-Lösungen mit gleichbleibenden Mischungsverhältnissen aber unterschiedlichen Endvolumina – V. 10.....	50
Abbildung 17: Versuchsaufbau – V.10.....	50
Abbildung 18: Mineralwässer mit unterschiedlichen Wasserhärten – V. 11	51

Abbildung 19: Behandlung der Proben im US-Bad (links) und mit N ₂ -Gas (rechts) – V. 14...58	
Abbildung 20: Nicht gelöstes K ₂ HPO ₄ in Phosphorsäure und destilliertem Wasser – V. 1 ...66	
Abbildung 21: Niederschlagbildung nach Umleeren der K ₂ HPO ₄ -Pufferlösung – V. 1.....67	
Abbildung 22: Reproduzierbarkeit der pH-Werte der Pufferlösungen mit NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O und KH ₂ PO ₄ – V. 4	69
Abbildung 23: pH-Verlauf für den 2 M KH ₂ PO ₄ -Puffer – V. 5	70
Abbildung 24: pH-Verlauf für den 2 M NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O-Puffer – V. 5	70
Abbildung 25: Niederschlag im Probengefäß – V. 5.....	71
Abbildung 26: pH-Verlauf anhand der Probe mit dem pH-Wert 4,532 – V. 6.....	73
Abbildung 27: pH-Verlauf anhand der Probe mit dem pH-Wert 6,506 – V. 6.....	73
Abbildung 28: pH-Verlauf anhand der Probe mit dem pH-Wert von 8,532 – V. 6.....	73
Abbildung 29: Graphische Darstellung der pH-Wert-Änderungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 7	75
Abbildung 30: Graphische Darstellung der pH-Wert-Änderungen in Abhängigkeit von der Zeit – V. 9	76
Abbildung 31: Abhängigkeit der pH-Werte die durch die Zugabe von Puffer erreicht von der Wasserhärte – V. 11.....	78
Abbildung 32: pH-Werte bei unterschiedlichen Probe/Puffer (5 M) -Verhältnissen – V. 13 ...81	
Abbildung 33: Wiederfindungsraten für die im Labor analysierten Proben – V. 15.....	86
Abbildung 34: Wiederfindungsraten für die von der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH analysierten Proben – V. 15	87
Abbildung 35: Gegenüberstellung der Wiederfindungsraten mit dem lehrstuhleigenen TOC-Analysator und dem elektrometrischen Gerät – V. 15	88
Abbildung 36: pH-Werte der im Rahmen der Arbeit hergestellten 3 M Pufferlösungen mit NaH ₂ PO ₄	89
Abbildung 37: pH-Kurven der 1,8 M KH ₂ PO ₄ -Pufferlösung bei Zugabe unterschiedlicher Reagenzien – V. 0.....	II
Abbildung 38: Wirkung der 1,8 M KH ₂ PO ₄ -Pufferlösung bei Zugabe zu unterschiedlichen Proben – V. 0	III
Abbildung 39: Ergebnisblatt zu der TOC Analyse mit dem Laboranalysegerät – V. 9.....	XXIV

7 Anhang

Der Anhang beinhaltet ergänzende Informationen zur vorliegenden Arbeit. Er besteht aus einer Dokumentation und Interpretation der Vorversuche, der Marktstudie zu den TOC-Analysatoren für Flüssigproben und diversen Datensammlungen zu den durchgeführten Versuchsreihen.

7.1 Vorversuche – Versuchsreihe 0

Bereits im Vorfeld der vorliegenden Arbeit wurde an der Findung eines geeigneten Puffers zum Ansäuern der Wasserproben für den von der pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH entwickelten DOC/TOC-Analysator gearbeitet. Die Versuche dazu wurden vom Laborpersonal des umwelt- und prozessanalytischen Labors durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgte bereits im Rahmen der Arbeit. Im Sinne der Vollständigkeit wird in weiterer Folge der Ablauf der Experimente kurz zusammengefasst.

7.1.1 Durchführung

Für die Versuchsdurchführung wurden die folgenden Chemikalien und Geräte verwendet:

Chemikalien

- Destilliertes Wasser,
- Elektrodenaufbewahrungslösung HI70300M, HANNA Instruments,
- Kaliumdihydrogenphosphate, $\geq 99\%$, puriss. p.a. ACS, Fluka,
- Kaliumhydrogenphthalat, $> 99,5\%$, puriss., p.a. (T), Fluka,
- o-Phosphorsäure ROTIPURAN[®], $\geq 85\%$, p.a., ACS, ISO, Carl Roth,
- Technischer Puffer, pH 4.01, WTW und
- Technischer Puffer, pH 7.00, WTW.

Geräte

- Bechergläser,
- Haltevorrichtung,
- Kolbenhubpipette, 100-1000 μ l, eppendorf Research,
- Küchenrolle,
- pH-Elektrode SCHOTT Instruments, BlueLine 14 pH,
- pH-Meter pH 3110, WTW und
- Pipettenspitzen,
- Ultraschallbad BANDELIN, SONOREX SUPER RK 102H und
- Waage Sartorius ENTRIS 2241_1S, Max 220 g, d = 0,1 mg.

Zunächst wurden 2, 4 und 6 M Lösungen, bestehend aus Phosphorsäure, Kaliumdihydrogenphosphat ($\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_4\text{P}$) und destilliertem Wasser, hergestellt. Auch mit Unterstützung durch das Ultraschallbad gingen die Einwaagen für die 4 und 6 M Lösungen nicht in Lösung. Nur die Feststoff-Einwaage für den 2 m Puffer konnte vollständig gelöst werden. Die Berechnungen der Einwaagen und die der Volumina für die Säurezugabe erfolgten äquivalent zu den in Kapitel 3.4.1 angeführten Rechenschritten. Der genaue Ablauf der Pufferherstellung wird in Kapitel 3.2.1 beschrieben.

Infolgedessen wurden drei 1,8 M Lösungen hergestellt und deren puffernde Wirkung bei Zugabe von destilliertem Wasser, 0,1 M HNO_3 und 0,1 M NaOH untersucht. Anschließend wurde abermals eine 1,8 molare Pufferlösung hergestellt. Davon wurde jeweils so viel mit einer Kolbenhubpipette in 0,1 ml Schritten zu 10 ml destilliertem Wasser, 50 mg/l KHP-Lösung und 0,1 M NaOH-Lösung hinzupipettiert bis der pH-Wert kaum noch Veränderungen aufwies. Die Vorgangsweise zur Herstellung der notwendigen Reagenzien wird in Kapitel 3.2 ausführlich geschildert.

7.1.2 Ergebnisse / Diskussion

In Abbildung 37 ist ersichtlich, dass sich der pH-Wert der Pufferlösung bei Zugabe von 3,5 ml Wasser um nur 0,027 pH-Einheiten verändert. Auch bei der Zugabe von 0,4 ml 0,1 M NaOH ändert sich der pH-Wert im Vergleich zum Anfangswert um nur 0,037 pH-Einheiten. Bei Zugabe von 0,6 ml 0,1 M HNO_3 fällt der pH-Wert von 1,429 auf 1,249 (ΔpH -Wert = 0,18). Hier trat also unabhängig von den beiden anderen Fällen die größte pH-Veränderung auf.

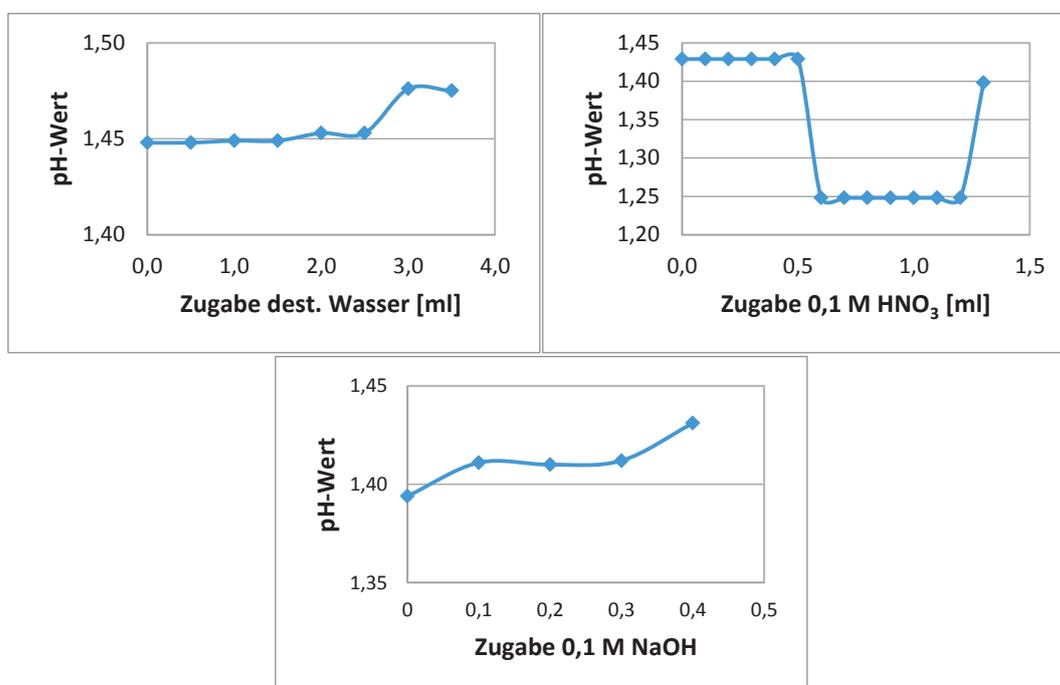


Abbildung 37: pH-Kurven der 1,8 M KH_2PO_4 -Pufferlösung bei Zugabe unterschiedlicher Reagenzien – V. 0

Die Pufferkurven in Abbildung 38 bestätigen die puffernde Wirkung der Lösung aus KH_2PO_4 , H_3PO_4 und Wasser. Jedoch ist auch ersichtlich, dass bei der Zugabe von max. ~ 10 ml kein pH-Wert unter 2 erreicht werden kann, welcher aber für die Probenvorbereitung für das elektrometrische Verfahren zur DOC/TOC-Messung notwendig ist.

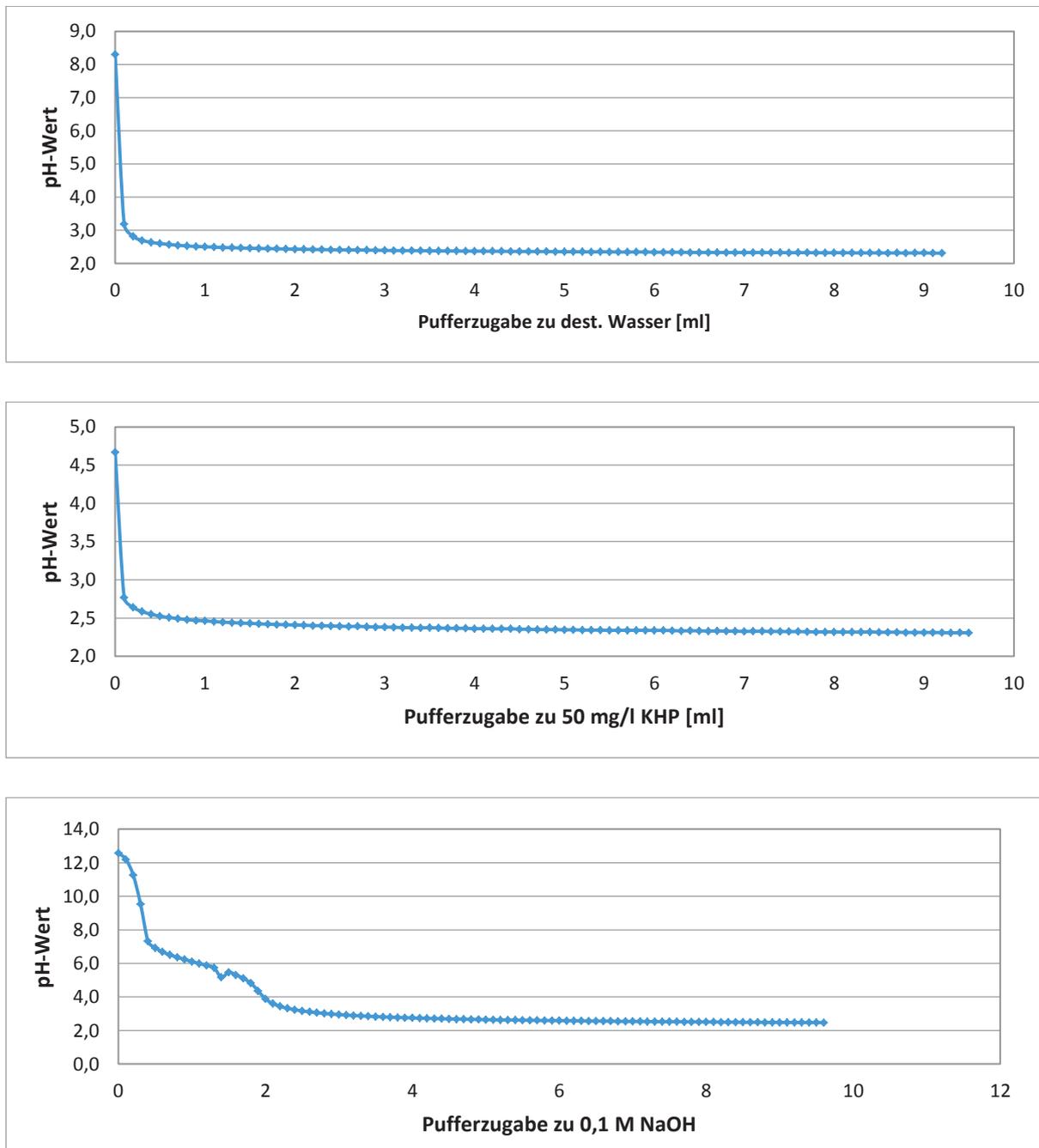


Abbildung 38: Wirkung der 1,8 M KH_2PO_4 -Pufferlösung bei Zugabe zu unterschiedlichen Proben – V. 0

7.2 Tabellen und Abbildungen

Unter Punkt 7.2 sind neben der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Marktstudie, Datensammlungen zu den Versuchsreihen zu finden.

7.2.1 Marktstudie

Die hier tabellarisch zusammengefassten Daten zur derzeitigen Marktsituation beruhen auf Informationen, die die Anbieter auf den jeweiligen Homepages zur Verfügung stellen. Außerdem wurden die Daten einer Online Industriemesse unterstützend hinzugezogen. Die Auswertung der Studie ist unter Kapitel 2.6 nachzulesen. Steht in einem Tabellenfeld die Abkürzung k.A. (keine Angabe) konnten zu diesem Punkt keine Daten gefunden werden. Darüber hinaus wurden englische Angaben, ins Deutsche übersetzt. Die Internetadressen der Anbieter werden in weiterer Folge aufgelistet.

Homepages:

http://www.3s-analyzers.eu/	http://www.lar.com/
http://www.analytik-jena.de/	http://www.lfe.de/
http://www.applitek.com/	http://www.metrohm-applikon.com/
http://www.elementar.de/	http://us.mt.com/
http://www.at.endress.com/	http://www.oico.com/
https://www.gepower.com/	http://www.shimadzu.com/
http://www.gewater.com/	http://www.teledynetekmar.com/
http://www.hach-lange.com	(Online Industriemesse: http://www.directindustry.com/)

Tabelle 7.1: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 1

Hersteller	Model-bezeichnung	Typ	Messbereich	Analysedauer	Aufschlussmethode	Temperatur	Analysemethode	Detektion	Einsatzgebiete	Salzfrachten
3S ANALYZERS S.r.l.	T.O.C. Meter	k. A.	0 - 5 mg/l bis 0 - 10.000 mg/l Unteres Detektionslimit: 0,2 mg/l	Ansprechzeit: ab 6 Minuten	Natriumpersulfat Oxidation, UV unterstützt	k. A.	Direktmethode	NDIR	Industrielle Abwässer Abwässer aus Kläranlagen Zu- und Ablaufkontrolle Kesselspeisewasser Kondensat und Kühlwasser Trinkwasser Oberflächenwasser Prozesswasser	k. A.
Analytik Jena AG	multi N/C*2100	k. A.	k. A.	k. A.	katalytische Hochtemperaturverbrennung	950 °C	Direktmethode Differenzmethode	NDIR	Umweltanalyse	k. A.
Analytik Jena AG	multi N/C*3100	k. A.	k. A.	k. A.	katalytische Hochtemperaturverbrennung	950 °C	Direktmethode Differenzmethode	NDIR	Reinstwasser Abwasser	k. A.
Analytik Jena AG	multi N/C*UV HS	k. A.	k. A.	k. A.	nass-chemische Oxidation	k. A.	Direktmethode Differenzmethode	NDIR	Reinstwasser Trinkwasser Säuren Elektrolysebäder und andere aggressive Matrices	k. A.
Analytik Jena AG	multi N/C*pharma	k. A.	k. A.	k. A.	katalytische Hochtemperaturverbrennung oder nass-chemische Oxidation	Verbrennung: 950 °C	k. A.	NDIR	k. A.	k. A.
Applitek	AppliTOC®	On-line TOC Analyser	Einzelprobe: 0 - 5 mg/l 0 - 10 mg/l 0 - 20 mg/l 0 - 100 mg/l factory set 0 - 500 mg/l 0 - 1.000 mg/l 0 - 5.000 mg/l 0 - 10.000 mg/l	Messzyklus: 6 - 12 Minuten (abhängig vom Messbereich)	Heißer aerosol UV / Persulfataufschluss	k. A.	Total Inorganic Carbon: TOC = TIC + POC + VOC Total Carbon: TC = NPOC + POC + VOC + TIC TOC: TOC = NPOC + POC + VOC - TIC	k. A.	k. A.	bis 2 % Salzgehalt
Elementar	vario TOC cube	TOC Analysator	0 - 60.000 ppm Bestimmungsgrenze von 6 ppb (SD)	2 - 3 Minuten in FS	Hochtemperaturaufschluss mit nachgeschalteter katalytischer Oxidation	bis 1.200 °C	Direktmethode Differenzmethode (TOC, NPOC, TC, TIC, POC, DOC)	NDIR	Trinkwasser Prozesswasser Meerwasser	ja < 1 ppm ohne Probleme
Elementar	vario TOC Select	k. A.	0 bis 100.000 ppm Bestimmungsgrenze von 50 ppb (SD)	2 - 3 Minuten in FS	Hochtemperaturaufschluss mit nachgeschalteter katalytischer Oxidation	bis 1.200 °C	Direktmethode Differenzmethode (TOC, NPOC, TC, TIC, POC, DOC)	NDIR	k. A.	k. A.
Endress+Hauser	TOCI CA72TOC	kontinuierliches TOC-Messgerät (Hochtemperaturverfahren)	diverse Messbereiche von 0,25 - 12.000 mg/l	Messzeit im Double-Batch: Alle 7 Minuten neuer Messwert	Hochtemperaturaufschluss im Double-Batch-Verfahren	k. A.	k. A.	NDIR	Industrielle Abwasserüberwachung (z.B. im Zu- und Auslauf) Kontrolle von Prozessabwässern Überwachung von industriellem Oberflächenwasser Kommunale Abwasserüberwachung	ja

Tabelle 7.2: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 2

Hersteller	Model-bezeichnung	Typ	Messbereich	Analysedauer	Aufschlussmethode	Temperatur	Analysemethode	Detektion	Einsatzgebiete	Salzfrachten
Endress+Hauser	Viomax CAS51D/Liquiline CM44	In-Situ UV Sensor	0,1- 700 mg/l	k. A.	k. A.	k. A.	mit Sensor und Messumformer können auch CSB und TOC dargestellt werden		Kontinuierliche Überwachung von Abwässern auf organische Verschmutzungen	k. A.
Endress+Hauser	STIP-scan CAS74/CAM74	k. A.	4 - 800 mg/l (abhängig von Abwassermatrix bzw. Schlammzusammensetzung)	Messzyklus ab 2 Minuten	k. A.	k. A.	spektral messender Sensor der Absorptionsspektrum bestimmt => über Wellenlängenbereich und einen bestimmten Algorithmus können CSB und TOC Äquivalente berechnet werden	IR	Bestimmung von Schlammparametern Kontinuierliche Überwachung von Wässern und Abwässern	k. A.
GE Power & Water (General Electric Company)	Sievers InnovOx	Labor TOC Analysator	bis zu 50.000 ppm Detektionslimit: 0,05 ppm (NPOC)	2,6 - 9,2 Minuten	überkritische Nassoxidation (SCWO)	375 °C / 22,1 mPa	Differenzenmethode	NDIR	Prozesswasser Umweltüberwachung Abwasser	ja
GE Power & Water (General Electric Company)	Sievers InnovOx	On-Line TOC Analysator	bis zu 50.000 ppm Detektionslimit: 0,05 ppm (NPOC)	2,6 - 8,3 Minuten	überkritische Nassoxidation (SCWO)	375 °C / 22,1 mPa	Differenzenmethode	NDIR	Prozesswasser Umweltüberwachung Abwasser	ja
GE Power & Water (General Electric Company)	M9 Portable	Portable TOC Analyzer	4 ppb - 50 ppm	2 Minuten	UV/Persulfat Oxidation	k. A.	k. A.	Membrankonduktometrisch	speziell für Trinkwasseranwendungen	k. A.
GE Power & Water (General Electric Company)	Sievers M5310C	On-Line TOC Analysator	4 ppb - 50 ppm	2 Minuten	UV/Persulfat Oxidation	k. A.	k. A.	Membrankonduktometrisch	speziell für Trinkwasseranwendungen	k. A.
GE Power & Water (General Electric Company)	Sievers M5310C	Labor TOC Analysator	4 ppb - 50 ppm	2 Minuten	UV/Persulfat Oxidation	k. A.	k. A.	Membrankonduktometrisch	speziell für Trinkwasseranwendungen	k. A.
HACH LANGE GMBH	Küvettestest	k. A.	3 - 3.000 mg/l	k. A.	nass-chemische Oxidation	k. A.	Austreibmethode	photometrisch	Abwässer (besonders für Proben, die viel mehr TIC als TOC enthalten, mit sehr niedrigen TIC-Gehalten oder geringen TOC-Konzentrationen)	k. A.
HACH LANGE GMBH	Küvettestest	k. A.	3 - 3.000 mg/l	k. A.	nass-chemische Oxidation	k. A.	Differenzenmethode	photometrisch	Abwässer (besonders für Proben, die leicht flüchtigen Kohlenstoff (VOC) enthalten oder in denen die Konzentration des TOC größer bzw. gleich der des TIC ist)	k. A.

Tabelle 7.3: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 3

Hersteller	Model-bezeichnung	Typ	Messbereich	Analysedauer	Aufschlussmethode	Temperatur	Analysemethode	Detektion	Einsatzgebiete	Salzfrachten
LAR Process Analysers AG	QuickTOCultra	k. A.	0,1- 200 mg/l 5 - 4.000 mg/l 100 - 50.000 mg/l (weitere auf Anfrage)	Ansprechzeit: 3 Minuten	thermische Verbrennung ohne Katalysator	Höchste Verbrennungstemperatur 1.200 °C	Differenzenmethode	k. A.	Abwasserbehandlung Prozesskontrolle	Höchste Salzgehalte möglich, bis zu 30 % NaCl
LAR Process Analysers AG	Quick TOCeffluent	Online TOC Messgerät	0,1 - 200 mg/l	Ansprechzeit/Messintervall: 2 - 3 Minuten	thermische Verbrennung ohne Katalysator	Höchste Verbrennungstemperatur 1.200 °C	Differenzenmethode	k. A.	Kommunaler Kläranlagenablauf Industrieller Kläranlagenablauf Prozesswasser	k. A.
LFE GmbH & Co.KG	LFE TOC-800	Prozessanalysator (DOC-Messung)	0 - 5 mg/l 0 - 5.000 mg/l (kleinere Messbereiche auf Anfrage möglich)	Ansprechzeit/Messintervall: 5 Minuten	Hochtemperatur-Oxidation	bis 1.100 °C	k. A.	NIDR	für stark und schwach belastete Wässer	k. A.
Metrohm Applikon	ADI 7010 TOC Analyzer	Prozessanalysator	0 - 5 mg/l bis 50.000 mg/l Untere Bestimmungsgrenze: 0,2 mg/l	Ansprechzeit : ab 6 Minuten; abhängig vom Messbereich	UV-unterstützte Persulfat-Oxidation	k. A.	k. A.	NIDR	Trinkwasser Oberflächenwasser Prozesskontrolle Kesselspeisewasser/Kondensat Kühlwasser Abfluss-/Niederschlagswasser Abwasser	k. A.
OI Analytical	Aurora 1030W TOC Analyzer	k. A.	10 ppb – 30.000 ppm Detektionslimit: 2 ppb (unterschiedliche Kalibrationsbereiche oder Verdünnung erforderlich)	k. A.	Persulfat-Oxidation, beheizt	Temperatur bis 100 °C in 1 °C-Schritten einstellbar.	Direktmethode Differenzenmethode	NDIR	Trinkwasser Sicherstellung der pharmazeutische Reinigung Kommunales Abwasser Grund- und Oberflächenwasser Prozesswasser Kesselspeisewasser/Kondensat Lösungen zum Galvanisieren ultrareines Wasser	k. A.
OI Analytical	Aurora 1030C TOC Analyzer	k. A.	100 ppb - 30.000 ppm Detektionslimit: 50 ppb (unterschiedliche Kalibrationsbereiche oder Verdünnung erforderlich)	k. A.	katalytische Hochtemperaturverbrennung	680 - 950 °C Einstellung auf 1 °C genau möglich	Direktmethode Differenzenmethode	NDIR	Trinkwasser Kommunales Abwasser Industrieabwasser Kommunales Abwasser Kläranlagen	k. A.
Shimadzu Österreich GmbH	TOC-4200	Prozessanalysator	k. A.	k. A.	katalytische Verbrennung	680 °C	Direktmethode Additionsmethode Differenzenmethode	NDIR	Kläranlagen Papierherstellung Kondensatüberwachung Chemische Industrie	Kit für salzhaltige Proben wird angeboten
Shimadzu Österreich GmbH	TOC-L Serie	Analysator für Labor	4 µg/l - 30.000 mg/l	k. A.	katalytische Verbrennung	680 °C	Direktmethode (Additionsmethode) Differenzenmethode	k. A.	Abwässer Reinstwasser Trinkwasser	k. A.
Shimadzu Österreich GmbH	TOC-VWS	Analysator für Labor	Detektionsgrenze: 0,5 µg/l	k. A.	nass-chemische Oxidation	80 °C	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Shimadzu Österreich GmbH	TOC-VWP	Analysator für Labor	Detektionsgrenze: 0,5 µg/l	k. A.	nass-chemische Oxidation	80 °C	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.

Tabelle 7.4: Marktstudie - Auswahl an derzeit verwendeten TOC-Messgeräten – Teil 3

Hersteller	Model-bezeichnung	Typ	Messbereich	Analysedauer	Aufschlussmethode	Temperatur	Analysemethode	Detektion	Einsatzgebiete	Salzfrachten
Teledyne Technologies Incorporated.	TeledyneTekmar TOC Torch	Labor TOC Analysator	50 ppb - 30.000 ppm	5 - 6 Minuten 29 Minuten für dreifache TOC-Messung	Oxidation durch Verbrennung	680 °C – 1.000 °C	Direktmethode Differenzmethode TOC (NPOC), TC-IC, TC, IC	NDIR mit "Static Pressure Concentration" (SPC) - Patent Pending	Abwasser Industrielles Abwasser Trinkwasser Oberflächen- und Grundwasser Clean-in-place (CIP) Validation Meerwasser	k. A.
Teledyne Technologies Incorporated.	Lotix	Automated High Temperature Combustion TOC Analyzer	0 – 20.000 ppm	13 - 15 Minuten für NPOC 29 Minuten für dreifache TOC-Messung	Oxidation durch Verbrennung	680 °C – 1.000 °C	Direktmethode Differenzmethode TOC (NPOC), TC-IC, TC, IC	NDR	Abwasser Industrielles Abwasser Oberflächen- und Grundwasser Meerwasser	k. A.
Teledyne Technologies Incorporated.	Fusion	k. A.	0,2 ppb – 4.000 ppm	4 - 8 Minuten für NPOC 12 - 22 Minuten für dreifache TOC-Messung	UV-unterstützte Persulfat-Oxidation		Direktmethode Differenzmethode TOC (NPOC), TC-IC, TC, IC	NDIR mit "Static Pressure Concentration" (SPC) - Patent Pending	k. A.	k. A.

7.2.2 Daten der im Zuge der der Arbeit hergestellten Pufferlösungen

Die nachfolgenden Tabellen dienen zur Übersicht über alle im Rahmen der Arbeit hergestellten Pufferlösungen. Mit ihrer Hilfe können die Pufferlösungen den jeweiligen Versuchsreihen leicht zugeordnet werden. Außerdem werden die Soll- und Ist-Einwaagen der verwendeten Chemikalien zur Pufferherstellung mit unterschiedlichen Molaritäten gegenübergestellt. Auch das für die Herstellung notwendige Volumen an Phosphorsäure ist für jeden Puffer angeführt. Wurde ein pH-Wert gemessen ist auch dieser, samt der zugehörigen Temperatur in den letzten beiden Spalten zu finden. In Kapitel 4.2 wurden die bzgl. ihrer Reproduzierbarkeit der pH-Werte der 3 M Pufferlösungen ausgewertet.

Tabelle 7.5: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 1

Nr.	Datum	Versuchsreihe	Menge [ml]	Molarität [M]	Chemikalie	Einwaage _{Soll} [g]	Einwaage _{Ist} [g]	H ₃ PO ₄ -Volumen [ml]	pH-Wert	Temperatur [°C]
1	19.08.2014	1	50	1,2	Na ₂ HPO ₄	8,5176	8,5174	3,70	4,352	23,6
2	19.08.2014	1	50	1,6	Na ₂ HPO ₄	11,3568	11,3563	4,94	4,234	24,1
3	19.08.2014	1	50	1,8	Na ₂ HPO ₄	12,7764	12,7764	5,55	4,110	24,1
4	19.08.2014	1	50	2	Na ₂ HPO ₄	14,1960	14,1961	6,17	4,003	23,3
5	19.08.2014	1	50	1,2	K ₂ HPO ₄	10,4508	10,4509	3,70	4,155	34,0
6	19.08.2014	1	50	1,6	K ₂ HPO ₄	13,9344	13,9343	4,94	-	-
7	19.08.2014	1	50	1,8	K ₂ HPO ₄	15,6762	15,6768	5,55	-	-
8	19.08.2014	1	50	2	K ₂ HPO ₄	17,4180	17,4189	6,17	-	-
9	19.08.2014	2	50	3	Na ₂ HPO ₄	21,2940	21,2946	9,25	3,902	25,9
10	19.08.2014	2	50	4	Na ₂ HPO ₄	28,3920	28,3927	12,34	3,479	34,1
11	20.08.2014	2	50	1,8	K ₂ HPO ₄	15,6762	15,6766	5,55	-	-
12	20.08.2014	2	50	1,8	K ₂ HPO ₄	15,6762	15,6764	5,55	-	-
13	20.08.2014	2	50	1,6	K ₂ HPO ₄	13,9344	13,9349	4,94	4,767	34,2
14	20.08.2014	2	50	1,8	H ₂ KO4P	12,2481	12,2488	5,55	1,505	30,0
15	27.08.2014	3	50	1,2	NaH ₂ PO ₄	8,2794	8,2791	3,70	1,524	22,2
16	27.08.2014	3	50	1,6	NaH ₂ PO ₄	11,0392	11,0395	4,94	1,369	22,2

Tabelle 7.6: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 2

Nr.	Datum	Versuchsreihe	Menge [ml]	Molarität [M]	Chemikalie	Einwaage _{Soll} [g]	Einwaage _{Ist} [g]	H ₃ PO ₄ -Volumen [ml]	pH-Wert	Temperatur [°C]
17	27.08.2014	3	50	1,8	NaH ₂ PO ₄	12,4191	12,4197	5,55	1,314	22,3
18	27.08.2014	3	50	2	NaH ₂ PO ₄	13,7990	13,7998	6,17	1,229	21,8
19	27.08.2014	3	50	1,2	KH ₂ PO ₄	8,1654	8,1659	3,70	1,636	23,0
20	27.08.2014	3	50	1,6	KH ₂ PO ₄	10,8872	10,887	4,94	1,531	23,5
21	27.08.2014	3	50	1,8	KH ₂ PO ₄	12,2481	12,2487	5,55	1,488	23,7
22	27.08.2014	3	50	2	KH ₂ PO ₄	13,6090	13,6099	6,17	1,420	24,7
23	28.08.2014	4	50	1,2	NaH ₂ PO ₄	8,2794	8,2799	3,70	1,581	24,6
24	28.08.2014	4	50	1,2	NaH ₂ PO ₄	8,2794	8,2798	3,70	1,592	28,0
25	28.08.2014	4	50	1,2	NaH ₂ PO ₄	8,2794	8,2789	3,70	1,608	28,8
26	28.08.2014	4	50	1,2	NaH ₂ PO ₄	8,2794	8,2794	3,70	1,593	28,3
27	28.08.2014	4	50	1,2	NaH ₂ PO ₄	8,2794	8,2793	3,70	1,596	28,7
28	28.08.2014	4	50	1,6	KH ₂ PO ₄	10,8872	10,887	4,94	1,516	25,4
29	28.08.2014	4	50	1,6	KH ₂ PO ₄	10,8872	10,8876	4,94	1,527	28,1
30	28.08.2014	4	50	1,6	KH ₂ PO ₄	10,8872	10,8875	4,94	1,530	27,3
31	28.08.2014	4	50	1,6	KH ₂ PO ₄	10,8872	10,8875	4,94	1,541	27,4
32	28.08.2014	4	50	1,6	KH ₂ PO ₄	10,8872	10,8874	4,94	1,529	22,7
33	29.08.2014	5	50	2	KH ₂ PO ₄	13,6090	13,6094	6,17	1,491	31,7
34	29.08.2014	5	50	2	Na ₂ HPO ₄	13,7990	13,799	6,17	1,248	26,4
35	08.09.2014	6	50	2	Na ₂ HPO ₄	13,7990	13,799	6,17	1,234	21,3
36	08.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6981	9,25	0,917	20,6
37	08.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6984	9,25	1,015	31,8
38	08.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6984	9,25	0,958	23,0

Tabelle 7.7: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 3

Nr.	Datum	Versuchsreihe	Menge [ml]	Molarität [M]	Chemikalie	Einwaage _{Soll} [g]	Einwaage _{Ist} [g]	H ₃ PO ₄ -Volumen [ml]	pH-Wert	Temperatur [°C]
39	09.09.2014	6	250	3	Na ₂ HPO ₄	103,4925	103,4925	46,27	0,943	22,2
40	10.09.2014	-	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6981	9,25	0,995	26,0
41	10.09.2014	7	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6989	9,25	0,963	26,6
42	10.09.2014	-	100	3	Na ₂ HPO ₄	41,3970	41,3971	18,50	1,032	25,1
43	11.09.2014	pro aqua	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6986	9,25	0,964	21,8
44	11.09.2014	pro aqua	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6984	9,25	0,973	22,1
45	11.09.2014	pro aqua	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6988	9,25	0,987	22,1
46	11.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	0,994	21,5
47	11.09.2014	9	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6989	9,25	1,081	21,0
48	11.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	0,960	27,5
49	11.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	0,970	27,3
50	12.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6984	9,25	0,948	26,0
51	12.09.2014	8	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6986	9,25	0,971	21,9
52	12.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6985	9,25	0,986	21,4
53	12.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6987	9,25	0,982	20,4
54	16.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	0,952	27,7
55	16.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6989	9,25	0,907	20,2
56	16.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6985	9,25	0,915	18,9
57	17.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6987	9,25	0,933	24,2
58	17.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	0,920	20,8
59	17.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6987	9,25	0,912	20,1
60	18.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6984	9,25	0,935	24,3
61	18.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	0,919	20,3

Tabelle 7.8: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 4

Nr.	Datum	Versuchsreihe	Menge [ml]	Molarität [M]	Chemikalie	Einwaage _{Soll} [g]	Einwaage _{Ist} [g]	H ₃ PO ₄ -Volumen [ml]	pH-Wert	Temperatur [°C]
62	18.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6986	9,25	0,903	19,6
63	18.09.2014	6	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	0,953	24,6
64	30.09.2014	9	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	0,930	23,8
65	06.10.2014	-	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	1,071	26,7
66	06.10.2014	-	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6986	9,25	1,159	29,4
67	06.10.2014	10	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	0,971	29,3
68	06.10.2014	10	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6981	9,25	0,952	29,1
69	28.10.2014	11	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	0,934	23,6
70	10.11.2014	12	50	4	Na ₂ HPO ₄	27,5980	27,5985	12,30	0,652	22,6
71	10.11.2014	12	50	5	Na ₂ HPO ₄	34,4975	34,4975	15,40	-	-
72	10.11.2014	12	50	5	Na ₂ HPO ₄	34,4975	34,4972	15,40	0,526	33,7
73	10.11.2014	12	50	5	Na ₂ HPO ₄	34,4975	34,4975	15,40	0,533	33,2
74	10.11.2014	12	50	6	Na ₂ HPO ₄	41,3970	41,3973	18,50	-	-
75	10.11.2014	12	50	6	Na ₂ HPO ₄	41,3970	41,3971	18,50	-	-
76	11.11.2014	pro aqua	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	0,942	29,1
77	11.11.2014	pro aqua	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	0,932	28,6
78	11.11.2014	pro aqua	50	5	Na ₂ HPO ₄	34,4975	34,4973	15,40	0,538	33,4
79	11.11.2014	pro aqua	50	5	Na ₂ HPO ₄	34,4975	34,4973	15,40	0,558	34,9
80	11.11.2014	13	50	5	Na ₂ HPO ₄	34,4975	34,4975	15,40	0,547	33,5
81	12.11.2014	13	50	5	Na ₂ HPO ₄	34,4975	34,4971	15,40	0,522	33,8
82	10.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6988	9,25	-	-
83	10.12.2014	1	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6988	9,25	-	-
84	10.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	-	-

Tabelle 7.9: Datensammlung Pufferlösungen – Teil 4

Nr.	Datum	Versuchsreihe	Menge [ml]	Molarität [M]	Chemikalie	Einwaage _{Soll} [g]	Einwaage _{Ist} [g]	H ₃ PO ₄ -Volumen [ml]	pH-Wert	Temperatur [°C]
85	15.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,698	9,25	-	-
86	15.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,699	9,25	-	-
87	15.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6987	9,25	-	-
88	15.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	-	-
89	16.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6985	9,25	-	-
90	16.12.2014	14	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6983	9,25	-	-
91	20.01.2015	pro aqua, 15	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6981	9,25	-	-
92	20.01.2015	pro aqua, 15	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6981	9,25	-	-
93	20.01.2015	15	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6981	9,25	-	-
94	20.01.2015	15	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6985	9,25	-	-
95	20.01.2015	15	50	3	Na ₂ HPO ₄	20,6985	20,6982	9,25	-	-

7.2.3 Daten zu den ermittelten Pufferkurven – Versuchsreihe 0

In diesem Kapitel werden alle Daten, die im Rahmen der Vorversuche (s. Kapitel 7.1) erhoben wurden, in tabellarischer Form zusammengefasst. Tabelle 7.10 zeigt die pH-Veränderungen, die aus der Zugabe von destilliertem Wasser, 0,1 M Salpetersäure und 0,1 M Natronlauge zum 1,8 M Kaliumdihydrogencarbonat(Fluka)-Puffer resultieren. Die fett gedruckten pH-Werte entsprechen dabei, jenen der verwendeten Pufferlösungen. In den darauffolgenden drei Tabellen die die ermittelten pH-Werte zur Erstellung der Pufferkurven mit destilliertem Wasser, einer 50 mg/l KHP-Lösung und eine 0,1 M NaOH-Lösungen zusammengefasst. Die fett gedruckten Zahlen entsprechen den pH-Werten des Wassers, der KHP-Lösung und der NaOH-Lösung.

Tabelle 7.10: Auswirkung der Zugabe von Wasser / 0,1 M HNO₃ / 0,1 M NaOH auf den pH-Wert des Puffers – V. 0

Zugabe Wasser [ml]	pH	Zugabe 0,1 M HNO ₃ [ml]	pH	Zugabe 0,1 M NaOH [ml]	pH
0	1,448	0	1,429	0	1,394
0,5	1,448	0,1	1,429	0,1	1,411
1	1,449	0,2	1,429	0,2	1,41
1,5	1,449	0,3	1,429	0,3	1,412
2	1,453	0,4	1,429	0,4	1,431
2,5	1,453	0,5	1,429	-	-
3	1,476	0,6	1,248	-	-
3,5	1,475	0,7	1,248	-	-
-	-	0,8	1,248	-	-
-	-	0,9	1,248	-	-
-	-	1	1,248	-	-
-	-	1,1	1,248	-	-
-	-	1,2	1,248	-	-
-	-	1,3	1,398	-	-

Tabelle 7.11: Wirkung des Puffers auf Wasser – V. 0

Puffer [ml]	pH	Puffer [ml]	pH	Puffer [ml]	pH-Wert
0	8,297	3,1	2,39	6,2	2,34
0,1	3,184	3,2	2,387	6,3	2,337
0,2	2,815	3,3	2,387	6,4	2,332
0,3	2,696	3,4	2,384	6,5	2,332
0,4	2,636	3,5	2,38	6,6	2,332
0,5	2,6	3,6	2,378	6,7	2,332
0,6	2,572	3,7	2,375	6,8	2,33
0,7	2,547	3,8	2,375	6,9	2,33
0,8	2,528	3,9	2,371	7	2,329
0,9	2,512	4	2,372	7,1	2,33
1	2,503	4,1	2,369	7,2	2,329
1,1	2,492	4,2	2,367	7,3	2,327
1,2	2,48	4,3	2,366	7,4	2,328
1,3	2,474	4,4	2,363	7,5	2,324
1,4	2,465	4,5	2,363	7,6	2,326
1,5	2,457	4,6	2,36	7,7	2,325
1,6	2,452	4,7	2,36	7,8	2,323
1,7	2,447	4,8	2,358	7,9	2,322
1,8	2,442	4,9	2,356	8	2,323
1,9	2,436	5	2,352	8,1	2,324
2	2,43	5,1	2,352	8,2	2,319
2,1	2,428	5,2	2,35	8,3	2,317
2,2	2,42	5,3	2,349	8,4	2,318
2,3	2,417	5,4	2,35	8,5	2,318
2,4	2,413	5,5	2,349	8,6	2,316
2,5	2,409	5,6	2,345	8,7	2,317
2,6	2,407	5,7	2,344	8,8	2,315
2,7	2,405	5,8	2,345	8,9	2,317
2,8	2,402	5,9	2,345	9	2,317
2,9	2,398	6	2,34	9,1	2,312
3	2,393	6,1	2,339	9,2	2,31

Tabelle 7.12: Wirkung des Puffers auf 50 mg/l KHP-Lösung – V. 0

Puffer [ml]	pH	Puffer [ml]	pH	Puffer [ml]	pH
0	4,669	3,2	2,375	6,4	2,334
0,1	2,77	3,3	2,374	6,5	2,333
0,2	2,641	3,4	2,371	6,6	2,33
0,3	2,585	3,5	2,374	6,7	2,331
0,4	2,55	3,6	2,37	6,8	2,329
0,5	2,524	3,7	2,367	6,9	2,328
0,6	2,507	3,8	2,366	7	2,326
0,7	2,493	3,9	2,366	7,1	2,327
0,8	2,479	4	2,361	7,2	2,327
0,9	2,469	4,1	2,362	7,3	2,325
1	2,463	4,2	2,359	7,4	2,325
1,1	2,454	4,3	2,359	7,5	2,323
1,2	2,446	4,4	2,359	7,6	2,323
1,3	2,441	4,5	2,355	7,7	2,321
1,4	2,434	4,6	2,353	7,8	2,319
1,5	2,431	4,7	2,35	7,9	2,319
1,6	2,424	4,8	2,349	8	2,319
1,7	2,42	4,9	2,349	8,1	2,317
1,8	2,416	5	2,346	8,2	2,317
1,9	2,413	5,1	2,347	8,3	2,316
2	2,409	5,2	2,343	8,4	2,319
2,1	2,407	5,3	2,343	8,5	2,314
2,2	2,401	5,4	2,342	8,6	2,315
2,3	2,401	5,5	2,339	8,7	2,315
2,4	2,397	5,6	2,34	8,8	2,312
2,5	2,394	5,7	2,34	8,9	2,312
2,6	2,39	5,8	2,34	9	2,312
2,7	2,392	5,9	2,34	9,1	2,312
2,8	2,387	6	2,338	9,2	2,31
2,9	2,383	6,1	2,339	9,3	2,307
3	2,382	6,2	2,336	9,4	2,309
3,1	2,38	6,3	2,333	9,5	2,307

Tabelle 7.13: Wirkung des Puffers auf 0,1 M NaOH-Lösung – V. 0

Puffer [ml]	pH	Puffer [ml]	pH	Puffer [ml]	pH-Wert
0	12,57	3,2	2,897	6,5	2,565
0,1	12,205	3,3	2,869	6,6	2,561
0,2	11,265	3,4	2,85	6,7	2,557
0,3	9,533	3,5	2,831	6,8	2,549
0,4	7,336	3,6	2,812	6,9	2,545
0,5	6,93	3,7	2,795	7	2,543
0,6	6,689	3,8	2,78	7,1	2,539
0,7	6,512	3,9	2,765	7,2	2,538
0,8	6,364	4	2,751	7,3	2,531
0,9	6,235	4,1	2,736	7,4	2,526
1	6,112	4,2	2,726	7,5	2,524
1,1	5,993	4,3	2,715	7,6	2,522
1,2	5,877	4,4	2,705	7,7	2,52
1,3	5,75	4,5	2,692	7,8	2,515
1,4	5,17	4,6	2,683	7,9	2,513
1,5	5,476	4,7	2,674	8	2,509
1,6	5,31	4,8	2,666	8,1	2,51
1,7	5,11	4,9	2,658	8,2	2,502
1,8	4,826	5	2,648	8,3	2,499
1,9	4,365	5,1	2,64	8,4	2,502
2	3,884	5,2	2,633	8,5	2,491
2,1	3,608	5,3	2,628	8,6	2,491
2,2	3,443	5,4	2,622	8,7	2,491
2,3	3,325	5,5	2,616	8,8	2,487
2,4	3,239	5,6	2,611	8,9	2,486
2,5	3,169	5,7	2,605	9	2,485
2,6	3,11	5,8	2,597	9,1	2,481
2,7	3,062	5,9	2,595	9,2	2,481
2,8	3,02	6	2,59	9,3	2,475
2,9	2,983	6,1	2,587	9,4	2,477
3	2,919	6,2	2,583	9,5	2,475
3,1	2,897	6,3	2,572	9,6	2,47
3,1	2,897	6,4	2,567		

7.2.4 Daten zu den ermittelten Pufferkurven – Versuchsreihe 5

Die hier aufgelisteten Daten dienen zum Vergleich der Pufferwirkungen eines 2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffers und eines 2 M NaH_2PO_4 -Puffers in Versuchsreihe 5. Dafür wurden beide Lösungen zu einer 20 g/l KHP-Lösung pipettiert und dazugehörigen pH-Werte notiert.

Tabelle 7.14: Datensammlung – V. 5

2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffer [ml]	pH -	T [°C]	2 M NaH_2PO_4 -Puffer [ml]	pH -	T [°C]
0,0	3,950	-	0,0	3,961	-
0,2	2,638	17,8	0,2	2,780	19,4
0,4	2,312	17,8	0,4	2,444	19,5
0,6	2,162	17,9	0,6	2,260	19,7
0,8	2,075	18,2	0,8	2,206	19,6
1,0	2,003	18,2	1,0	2,128	19,6
1,2	1,942	18,2	1,2	2,067	19,6
1,4	1,896	18,3	1,4	2,018	19,5
1,6	1,852	18,0	1,6	1,982	19,5
1,8	1,815	18,0	1,8	1,951	19,7
2,0	1,791	18,1	2,0	1,922	19,6
2,3	1,740	17,8	2,3	1,884	19,5
2,6	1,719	17,9	2,6	1,857	19,6
2,9	1,680	17,9	3,0	1,818	18,9
3,3	1,650	17,9	3,5	1,782	18,7
3,7	1,620	17,8	4,0	1,758	18,7
5,2	1,584	17,8	4,6	1,727	18,7
5,7	1,555	17,7	5,3	1,696	18,6
6,3	1,523	15,5	6,1	1,669	18,5
7,3	1,480	16,9	6,9	1,658	18,6
8,3	1,449	16,9	7,9	1,633	18,3
9,3	1,430	17,0	8,9	1,611	18,0
11,3	1,392	16,9	9,9	1,586	18,0
13,3	1,353	16,9	11,4	1,573	18,1
15,3	1,337	16,6	13,4	1,562	18,3
18,3	1,308	17,1	16,4	1,538	18,4
21,3	1,295	17,1	20,4	1,509	18,2
25,3	1,273	16,8	25,4	1,491	18,4
29,3	1,262	17,0	30,4	1,492	18,6
34,3	1,248	17,1	35,4	1,486	19,0
39,3	1,242	17,1	42,4	1,484	19,0
45,3	1,235	17,2	-	-	-
48,3	1,230	17,0	-	-	-

7.2.5 Daten zu den ermittelten Pufferkurven – Versuchsreihe 6

In diesem Kapitel sind die Daten zu den ermittelten Pufferkurven aus Versuchsreihe 6 zusammengefasst. Alle Versuche wurden mit 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffern durchgeführt. Die Probelösungen mit den pH-Werten 4,5 bis 5 wurden aus 0,1 M NaOH und einer 20 g/l KHP-Lösung, die Proben ab pH-Wert 5,3 mit einer 20 mg/l KHP-Lösung hergestellt.

Tabelle 7.15: Datensammlung, Teil 1 – V. 6

Puffer [ml]	pH	T [°C]									
0,0	4,532	-	0,0	4,825	-	0,0	5,000	-	0,0	5,346	-
0,2	2,481	24,0	0,1	2,780	20,4	0,1	3,064	23,2	0,1	2,349	19,2
0,4	2,188	25,0	0,2	2,506	20,4	0,3	2,229	23,7	0,2	2,161	19,3
0,6	2,065	25,1	0,3	2,294	20,5	0,4	2,085	23,8	0,3	2,091	19,5
0,7	2,015	25,0	0,4	2,132	20,4	0,5	2,131	24,3	0,4	1,957	19,7
0,8	1,973	25,1	0,5	2,094	20,7	0,6	2,066	24,7	0,5	1,922	19,8
0,9	1,940	25,3	0,6	2,031	20,9	0,7	2,014	24,8	0,6	1,887	19,5
1,1	1,870	25,1	0,7	1,962	21,2	0,8	1,971	24,8	0,7	1,850	19,6
1,3	1,816	25,3	0,9	1,905	21,3	1,0	1,901	24,8	0,8	1,832	19,6
1,5	1,769	25,4	1,1	1,833	21,4	1,2	1,844	24,9	1,0	1,786	19,5
1,7	1,727	25,2	1,3	1,779	21,5	1,4	1,795	24,9	1,2	1,736	19,6
2,0	1,675	24,9	1,5	1,734	21,6	1,6	1,747	24,9	1,4	1,705	19,8
2,3	1,629	25,2	1,8	1,670	21,5	1,9	1,693	24,8	1,7	1,682	19,9
2,7	1,575	25,3	2,1	1,625	21,5	2,3	1,626	24,7	2,1	1,621	19,7
3,1	1,528	25,4	2,4	1,571	21,6	2,7	1,571	24,4	2,5	1,559	19,9
3,5	1,492	25,3	2,7	1,518	21,5	3,2	1,522	23,4	2,9	1,536	19,9
4,0	1,440	23,1	3,1	1,475	21,4	3,7	1,472	23,5	3,4	1,480	19,6
4,5	1,403	23,2	3,6	1,413	20,6	4,3	1,423	23,4	3,9	1,446	19,8
5,0	1,377	23,1	4,1	1,398	20,9	5,3	1,367	23,6	4,4	1,421	19,9
5,8	1,333	22,9	4,8	1,344	20,6	6,3	1,323	23,7	5,1	1,380	19,8
6,8	1,292	23,3	5,8	1,295	20,7	7,8	1,268	23,7	5,8	1,333	19,9
8,3	1,242	23,3	6,8	1,264	20,7	9,3	1,229	23,6	6,5	1,312	20,0
10,3	1,201	23,6	8,3	1,195	21,5	11,3	1,185	23,5	7,4	1,312	19,9
12,3	1,165	23,7	9,8	1,176	21,1	13,8	1,146	23,3	8,4	1,259	19,9
14,8	1,109	23,4	11,8	1,131	21,1	16,8	1,130	23,4	10,4	1,218	19,9
17,8	1,089	23,5	14,3	1,102	21,2	21,8	1,099	23,8	13,4	1,175	20,0
21,8	1,063	23,3	17,3	1,078	21,4	31,8	1,049	23,7	16,4	1,147	19,9
26,8	1,045	23,3	22,3	1,036	21,3	41,8	1,030	23,6	20,4	1,120	19,8
36,8	1,019	23,3	27,3	1,025	21,6	49,8	1,020	23,6	25,4	1,096	19,8
45,8	1,019	23,7	37,3	0,999	21,7	50,0	-	-	30,4	1,075	19,7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,4	1,053	19,7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,4	1,060	19,7

Tabelle 7.16: Datensammlung, Teil 2 – V. 6

Puffer [ml]	pH	T [°C]									
0,0	5,553	-	0,0	5,868	-	0,0	6,010	-	0,0	6,324	-
0,1	2,445	20,3	0,1	2,164	20,9	0,1	2,115	19,6	0,1	2,159	20,0
0,2	2,105	21,0	0,2	2,039	21,3	0,2	2,015	19,8	0,2	2,055	20,2
0,3	2,004	21,3	0,3	1,975	21,5	0,3	1,959	19,9	0,3	1,997	20,3
0,4	1,947	21,4	0,4	1,935	21,5	0,4	1,915	20,1	0,4	1,951	20,3
0,5	1,915	21,8	0,5	1,885	21,9	0,5	1,876	20,3	0,5	1,915	20,4
0,7	1,827	22,3	0,6	1,855	22,3	0,6	1,845	20,8	0,6	1,888	20,3
0,9	1,771	22,2	0,7	1,826	22,4	0,8	1,782	21,0	0,8	1,815	20,2
1,1	1,728	22,4	0,9	1,773	22,1	1,0	1,737	21,4	1,0	1,783	20,4
1,3	1,695	23,5	1,1	1,748	22,6	1,2	1,697	21,8	1,3	1,725	20,5
1,6	1,642	23,0	1,4	1,681	22,6	1,4	1,667	22,0	1,6	1,669	20,6
1,9	1,601	23,2	1,7	1,636	22,8	1,7	1,614	22,0	1,9	1,629	20,7
2,2	1,552	21,9	2,0	1,588	23,0	2,0	1,578	22,1	2,2	1,593	20,7
2,5	1,513	22,0	2,3	1,552	23,1	2,3	1,538	22,4	2,7	1,536	20,7
2,8	1,492	22,0	2,6	1,528	23,2	2,7	1,490	22,1	3,2	1,487	20,9
3,2	1,455	21,9	3,0	1,475	23,0	3,1	1,452	22,5	3,7	1,448	20,9
3,6	1,425	22,0	3,5	1,436	23,0	3,6	1,421	22,9	4,3	1,414	21,0
4,1	1,378	21,6	4,1	1,374	22,3	4,1	1,384	22,8	5,1	1,366	21,0
4,6	1,352	21,8	4,7	1,344	22,4	4,7	1,338	22,9	5,9	1,344	20,7
5,2	1,317	21,9	5,5	1,317	22,0	5,4	1,297	21,6	6,9	1,299	20,3
5,9	1,295	21,9	6,5	1,275	22,1	6,2	1,269	21,8	7,9	1,275	20,9
6,8	1,247	21,6	7,5	1,246	22,2	7,2	1,234	21,7	9,9	1,224	20,4
7,8	1,219	21,6	9,5	1,193	22,2	8,2	1,210	22,0	11,9	1,194	20,3
8,8	1,194	21,9	11,5	1,158	22,2	10,2	1,166	22,0	14,9	1,158	20,6
10,8	1,154	21,9	13,5	1,132	22,2	12,2	1,135	22,2	17,9	1,133	20,7
12,8	1,124	21,9	16,5	1,098	21,8	15,2	1,097	22,0	21,9	1,109	20,6
15,8	1,094	21,8	19,5	1,077	22,1	19,2	1,065	22,0	26,9	1,079	20,4
19,8	1,057	21,4	24,5	1,046	21,7	24,2	1,033	21,8	34,9	1,065	20,7
23,8	1,036	21,5	32,5	1,018	21,5	31,2	1,014	22,0	44,9	1,052	21,0
28,8	1,010	21,1	42,5	0,992	21,6	41,2	0,979	22,0	50,0	1,051	21,0
33,8	1,001	21,5	44,0	0,988	22,0	50,0	0,983	22,2	-	-	-
43,8	0,980	21,7	48,0	0,990	21,7	-	-	-	-	-	-
47,8	0,979	21,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 7.17: Datensammlung, Teil 3 – V. 6

Puffer [ml]	pH	T [°C]									
0,0	6,506	-	0,0	6,889	-	0,0	7,050	-	0,0	7,343	-
0,1	2,144	19,6	0,1	2,105	18,3	0,1	2,121	17,5	0,1	2,128	18,3
0,2	2,051	19,9	0,2	2,003	18,5	0,2	2,020	17,6	0,2	2,042	18,5
0,3	1,990	20,1	0,3	1,946	18,6	0,3	1,945	18,0	0,3	1,992	18,6
0,4	1,948	20,4	0,4	1,899	18,6	0,4	1,897	18,0	0,4	1,920	18,7
0,5	1,908	20,5	0,5	1,859	18,8	0,5	1,855	17,9	0,5	1,873	18,8
0,6	1,877	20,6	0,6	1,820	18,8	0,6	1,825	18,1	0,6	1,840	18,8
0,8	1,822	206,0	0,8	1,766	19,0	0,8	1,772	18,1	0,8	1,792	18,7
1,0	1,774	20,7	1,0	1,714	19,1	1,0	1,717	18,2	1,0	1,737	18,8
1,2	1,733	20,7	1,2	1,669	18,8	1,2	1,671	18,2	1,2	1,701	18,8
1,4	1,700	20,9	1,4	1,633	19,0	1,5	1,623	18,1	1,5	1,635	18,5
1,7	1,652	20,9	1,7	1,585	19,0	1,8	1,577	18,3	1,8	1,590	18,9
2,0	1,612	21,0	2,0	1,540	19,3	2,1	1,535	18,3	2,2	1,539	18,8
2,3	1,575	21,3	2,3	1,511	19,4	2,5	1,484	18,3	2,6	1,499	18,9
2,7	1,524	21,8	2,7	1,460	19,5	2,9	1,439	18,4	3,0	1,441	19,1
3,1	1,484	21,5	3,1	1,415	19,7	3,3	1,388	18,6	3,4	1,415	19,2
3,6	1,443	22,1	3,5	1,379	19,8	3,7	1,371	18,6	3,9	1,396	19,1
4,2	1,417	21,8	4,0	1,340	19,8	4,3	1,332	18,5	4,5	1,351	19,0
5,0	1,372	21,8	4,7	1,299	19,7	5,1	1,290	18,6	5,1	1,304	19,2
6,0	1,318	21,0	5,5	1,270	19,7	6,1	1,258	18,4	5,7	1,288	19,3
7,0	1,282	21,1	6,5	1,221	19,9	7,1	1,209	18,3	6,5	1,247	19,1
9,0	1,239	21,3	7,5	1,191	19,2	8,1	1,176	18,5	7,5	1,218	19,8
11,0	1,201	21,2	9,5	1,145	19,5	10,1	1,135	18,6	8,5	1,196	19,0
14,0	1,158	21,0	12,5	1,086	19,5	13,1	1,090	18,5	11,5	1,133	19,1
17,0	1,130	21,0	15,5	1,060	19,6	17,1	1,047	18,5	14,5	1,098	19,0
22,0	1,091	20,6	20,5	1,011	19,2	22,1	1,012	18,3	18,5	1,060	19,0
27,0	1,076	20,9	25,5	1,009	19,8	27,1	0,991	18,3	23,5	1,029	18,9
37,0	1,052	20,9	35,5	0,968	20,0	37,1	0,975	18,5	33,5	1,002	18,9
47,0	1,037	21,1	45,5	0,947	19,9	47,1	0,954	18,8	43,5	0,983	19,2
50,0	1,037	21,1	50,0	0,950	19,9	50,0	0,950	18,8	50,0	0,980	19,3

Tabelle 7.18: Datensammlung, Teil 4 – V. 6

Puffer [ml]	pH	T [°C]									
0,0	7,478	-	0,0	7,819	-	0,0	8,004	-	0,0	8,308	-
0,1	2,077	20,3	0,1	2,120	20,2	0,1	2,121	19,5	0,1	2,101	20,2
0,2	1,974	20,2	0,2	2,013	20,4	0,2	2,021	19,6	0,2	2,007	20,4
0,3	1,908	20,5	0,3	1,951	20,5	0,3	1,964	19,8	0,3	1,943	20,4
0,4	1,865	20,8	0,4	1,908	20,6	0,4	1,914	19,9	0,4	1,894	20,5
0,5	1,823	21,1	0,5	1,869	20,9	0,5	1,882	20,1	0,5	1,865	20,6
0,6	1,785	21,3	0,6	1,836	21,4	0,7	1,812	20,0	0,7	1,805	20,5
0,7	1,746	21,5	0,8	1,783	21,4	0,9	1,741	19,6	0,9	1,747	20,6
0,8	1,720	21,8	1,0	1,735	21,2	1,1	1,695	19,7	1,1	1,703	20,7
1,0	1,669	21,8	1,2	1,688	21,4	1,3	1,664	19,8	1,3	1,661	20,7
1,2	1,626	22,3	1,4	1,657	21,6	1,5	1,628	20,3	1,6	1,613	20,5
1,5	1,564	22,3	1,8	1,601	21,5	1,9	1,566	20,3	1,9	1,568	20,7
1,8	1,520	22,5	2,2	1,545	21,8	2,3	1,521	20,4	2,3	1,516	20,7
2,2	1,462	22,5	2,6	1,500	21,8	2,8	1,460	20,2	2,7	1,471	20,7
2,6	1,416	22,7	3,1	1,441	22,0	3,3	1,420	20,6	3,2	1,418	20,7
3,0	1,387	23,0	3,6	1,404	22,1	3,9	1,365	20,1	3,7	1,383	20,9
3,6	1,343	22,8	4,3	1,358	21,9	4,5	1,338	20,2	4,4	1,347	20,9
4,3	1,300	23,1	5,2	1,315	21,7	5,1	1,305	20,0	5,2	1,302	20,9
5,1	1,262	22,7	6,2	1,257	21,8	5,9	1,259	20,0	6,1	1,266	20,9
6,1	1,214	22,8	7,2	1,235	21,9	6,7	1,232	20,1	7,1	1,220	21,2
7,1	1,186	23,0	9,2	1,186	21,9	7,7	1,199	20,2	8,1	1,191	20,8
9,1	1,132	22,9	11,2	1,151	21,8	9,7	1,150	19,9	10,1	1,144	21,0
11,1	1,096	22,0	15,2	1,091	21,5	11,7	1,116	20,0	12,1	1,112	21,1
14,1	1,061	21,7	19,2	1,053	21,5	14,7	1,079	19,7	16,1	1,067	21,1
19,1	1,020	21,5	24,2	1,024	21,3	18,7	1,041	19,1	20,1	1,040	21,0
29,1	0,976	21,2	34,2	0,991	21,4	23,7	1,016	20,1	28,1	1,022	21,1
39,1	0,965	21,4	44,2	0,966	21,3	33,7	0,985	20,1	38,1	0,985	21,1
49,1	0,948	21,6	50,0	0,958	21,3	43,7	0,963	20,0	48,1	0,963	21,0
50,0	0,958	21,7	-	-	-	50,0	0,962	20,0	50,0	0,968	21,0

Zur Überprüfung der Pufferwirkung des 3 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Puffers auf den 20 mg/l KHP-Standard, gleich wie in Versuchsreihe 5 für die 20 g/l KHP-Lösung, wurde noch bevor mit der Ermittlung der Pufferkurven fortgefahren wurde, eine Pufferkurve erstellt. Die dazugehörigen Werte sind in der letzten Spalte von Tabelle 7.19 zu finden.

Tabelle 7.19: Datensammlung, Teil 5 – V. 6

Puffer [ml]	pH	T [°C]									
0,0	8,532		0,0	8,836		0,0	9,040		0,0	4,865	-
0,1	2,109	19,4	0,1	2,130	20,4	0,1	2,128	19,1	0,1	2,309	22,3
0,2	2,009	19,4	0,2	2,069	20,4	0,2	2,042	19,3	0,2	2,044	23,5
0,3	1,959	19,8	0,3	1,972	20,3	0,3	1,973	19,4	0,3	1,994	23,7
0,4	1,903	20,2	0,4	1,914	20,8	0,4	1,918	19,8	0,4	1,946	24,5
0,5	1,871	21,2	0,5	1,882	21,0	0,5	1,864	20,1	0,5	1,913	24,7
0,6	1,833	21,5	0,6	1,852	21,0	0,6	1,838	20,5	0,6	1,881	24,8
0,8	1,776	21,6	0,8	1,789	21,0	0,8	1,776	20,6	0,7	1,855	25,2
1,0	1,732	21,8	1,0	1,737	21,3	1,0	1,725	20,7	0,8	1,826	25,5
1,2	1,694	21,8	1,2	1,692	22,0	1,2	1,686	21,1	1,0	1,779	25,6
1,5	1,636	21,5	1,4	1,665	21,7	1,5	1,628	21,2	1,2	1,735	25,5
1,8	1,582	21,8	1,7	1,611	21,6	1,8	1,596	21,7	1,4	1,706	25,6
2,1	1,551	22,4	2,1	1,563	21,9	2,3	1,526	21,6	1,7	1,651	25,4
2,5	1,502	22,3	2,5	1,514	22,0	2,8	1,471	22,0	2,0	1,612	25,4
2,9	1,464	22,4	2,9	1,471	22,2	3,3	1,432	21,3	2,4	1,549	25,1
3,4	1,417	22,5	3,4	1,425	22,3	3,9	1,383	21,4	2,8	1,509	25,4
3,9	1,379	22,4	3,9	1,390	22,4	4,5	1,351	21,3	3,3	1,479	25,5
4,6	1,335	21,6	4,5	1,348	22,5	5,3	1,304	21,3	3,9	1,436	25,4
5,4	1,287	21,5	5,2	1,314	22,5	6,1	1,265	21,3	4,5	1,400	25,1
6,3	1,258	21,5	6,0	1,276	21,9	7,1	1,231	21,1	5,3	1,356	24,8
7,3	1,221	21,4	7,0	1,240	21,0	9,1	1,180	209,0	6,1	1,323	24,7
9,3	1,167	21,3	9,0	1,188	21,9	11,1	1,140	20,8	7,1	1,274	24,0
11,3	1,131	21,4	11,0	1,160	22,0	14,1	1,096	20,7	8,1	1,254	24,0
14,3	1,096	21,8	14,0	1,111	22,0	18,1	1,058	20,7	10,1	1,215	23,8
18,3	1,062	21,8	17,0	1,081	21,7	23,1	1,035	21,0	12,1	1,171	23,7
24,3	1,028	21,6	22,0	1,054	21,1	33,1	1,001	20,8	15,1	1,135	23,5
34,3	0,992	21,5	32,0	1,017	22,0	43,1	0,979	20,7	18,1	1,129	23,8
44,3	0,973	21,3	42,0	0,997	21,9	50,0	0,974	20,7	21,1	1,096	23,8
50,0	0,962	21,2	50,0	0,990	21,8	-	-	-	24,1	1,080	23,7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,1	1,063	23,6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,1	1,046	23,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,1	1,024	234,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	50,0	1,015	23,3

7.2.6 Analyseblatt TOC-Analysator – Versuchsreihe 9

In Abbildung 39 ist beispielhaft ein Ergebnisblatt des lehrstuhleigenen TOC-Analysators abgebildet für die im Rahmen der Versuchsreihe 9 durchgeführten Messungen

[Header]								
Gerät	TOC-L							
S/W Version	1.00							
Benutzer	Stanislaw							
Datum/Zeit	30.09.2014 15:01							
[Gerät]								
Geräteoptionen	TOC/ASI/IC Einheit/Ausgasopt./							
[Daten]								
Typ	Anal.	Probenname	ProbenID	Ergebnis(NPOC)	Ergebnis(TN)	Einheit	Probenpos.	Datum / Uhrzeit
Unbekannt	NPOC	Wasser		0		mg/L	1	30.09.2014 11:13
Unbekannt	NPOC	Wasser rein		0		mg/L	2	30.09.2014 11:20
Standard	NPOC	Standard	10 mg/l	10		mg/L	16, 17, 18, 19	30.09.2014 12:31
Standard	NPOC	TOC Std.	500 mg/l	500		mg/L	0, 0, 0, 0	30.09.2014 14:21
Unbekannt	NPOC	20 mg/l/TOC		0		mg/L	0	
Unbekannt	NPOC	Wasser		0,4072		mg/L	0	30.09.2014 14:35
Unbekannt	NPOC	37,5mg/l		36,48		mg/L	0	30.09.2014 14:47
Unbekannt	NPOC	75 mg/l		74,6		mg/L	0	30.09.2014 14:58

Abbildung 39: Ergebnisblatt zu der TOC Analyse mit dem Laboranalysegerät – V. 9