

TELJES SZERVES SZÉNTARTALOM (TOC) MEGHATÁROZÁSA

Összes- és szerves szén-, összes nitrogéntartalom

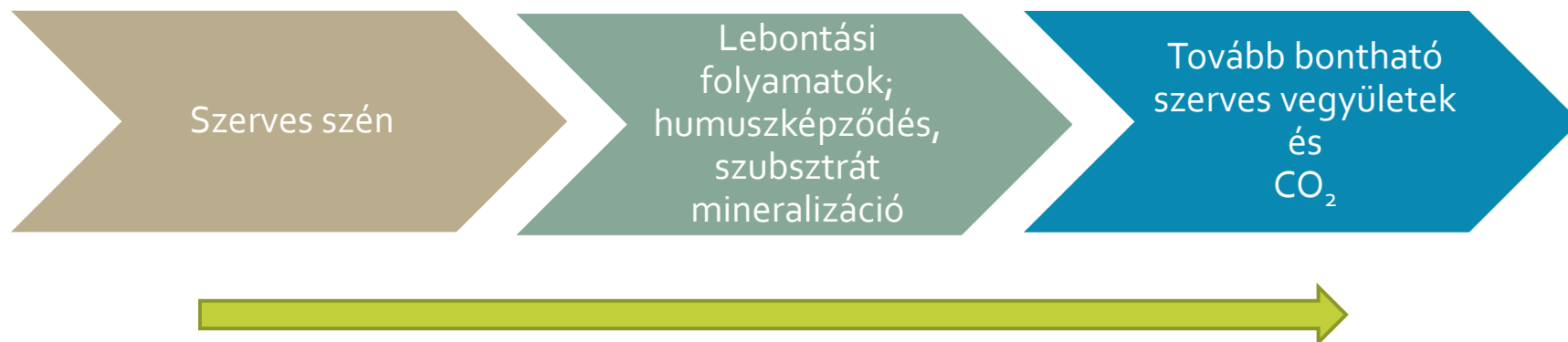
- Környezeti minták minősítése során alkalmazandó paraméterek
- Különbéféle minták minőségellenőrzése, szennyezés előrejelzése, határértékek betartása
- **Vízmintáknál:**
 - TOC vagy KOI ???: mindkettő!
 - KOI: vízben lévő összes oxidálható anyag mennyiségét adja meg
 - TOC: vízben lévő összes szerves széntartalmat adja meg
 - A szennyvíztípustól függően különböző arányszámok adhatók meg, de:
KOI >> TOC
- **A talaj szerves anyag tartalma:**
 - A talajban élő mikroorganizmusok és az elpusztult mikroorganizmusok maradványai illetve azok bomlás termékei
 - Természetes talajjavító, befolyásolja a talaj minőségét és a vízháztartást
 - Mikroorganizmusok számára tápanyagforrás
 - A szerves szén a talajban élő mikroorganizmusok és azok enzimelei által bomlik, humuszképződés történik, illetve sok köztesfázis után CO₂-dá alakul.

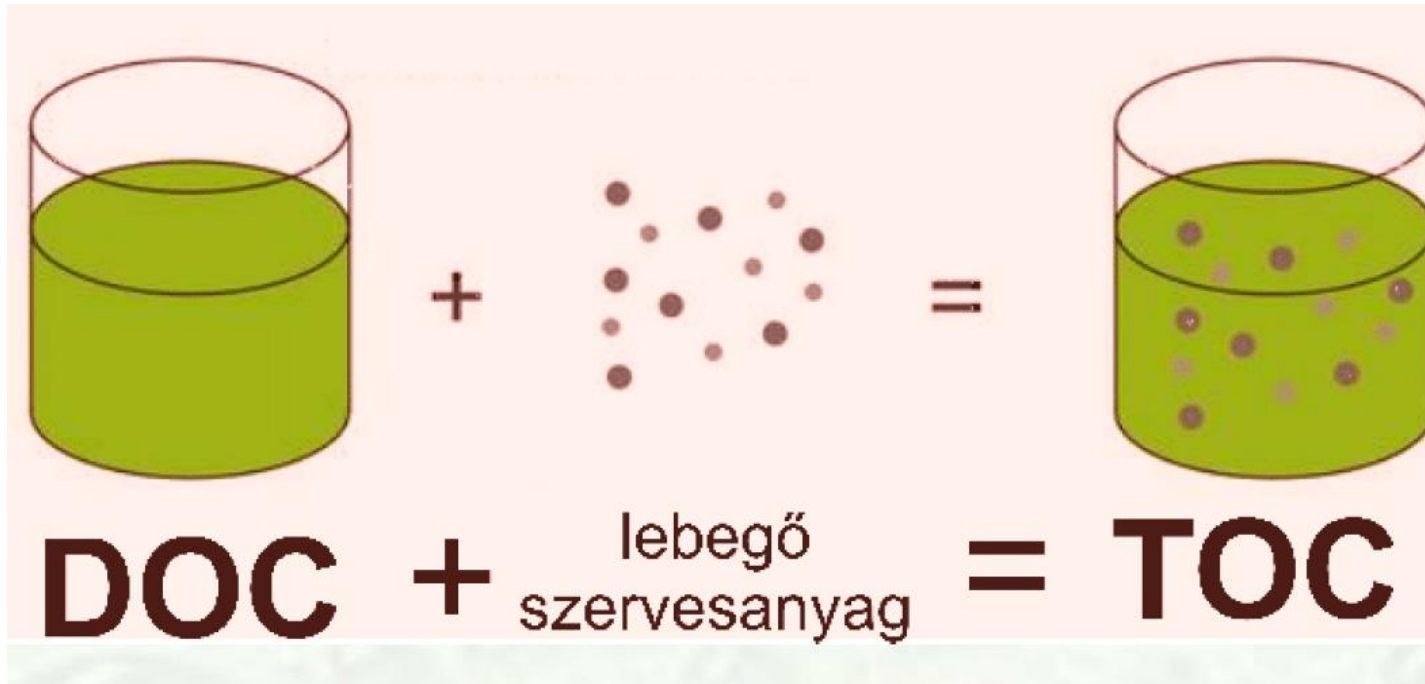
Alkalmazási területek (vizek)

TOC, ppb	Terület	Alkalmazás
1	Mikroelektronika	Technológiai víz
10	Erőművek Vegyipar Gyógyszeripar	Technológiai víz Technológiai víz Injekciós víz (WFI)
50	Gyógyszer labor	WFI, AP
100	Tisztavíz előállító rendszerek	Technológiai víz Nagytisztaságú víz
1 000	Vízművek	Nyers víz, ivóvíz
10 000	Környezetvédelmi analitika	Élővizek

Mérhető szén-formák

- **TC** – Total Carbon – Összes szén
- **TOC** – Total Organic Carbon – Összes szerves szén
- **TIC** – Total Inorganic Carbon – Összes szervetlen szén
- **DOC** – Dissolved Organic Carbon – Oldott szerves szén
- **DIC** – Dissolved Inorganic Carbon – Oldott szervetlen szén
- **POC** – Purgerable Organic Carbon – Illékony szerves szén
- **NPOC** – Non-Purgerable Organic Carbon – Nem illékony szerves szén
- (TNb – Total bound Nitrogen – Összes kötött nitrogéntartalom)





Oldott szerves szén

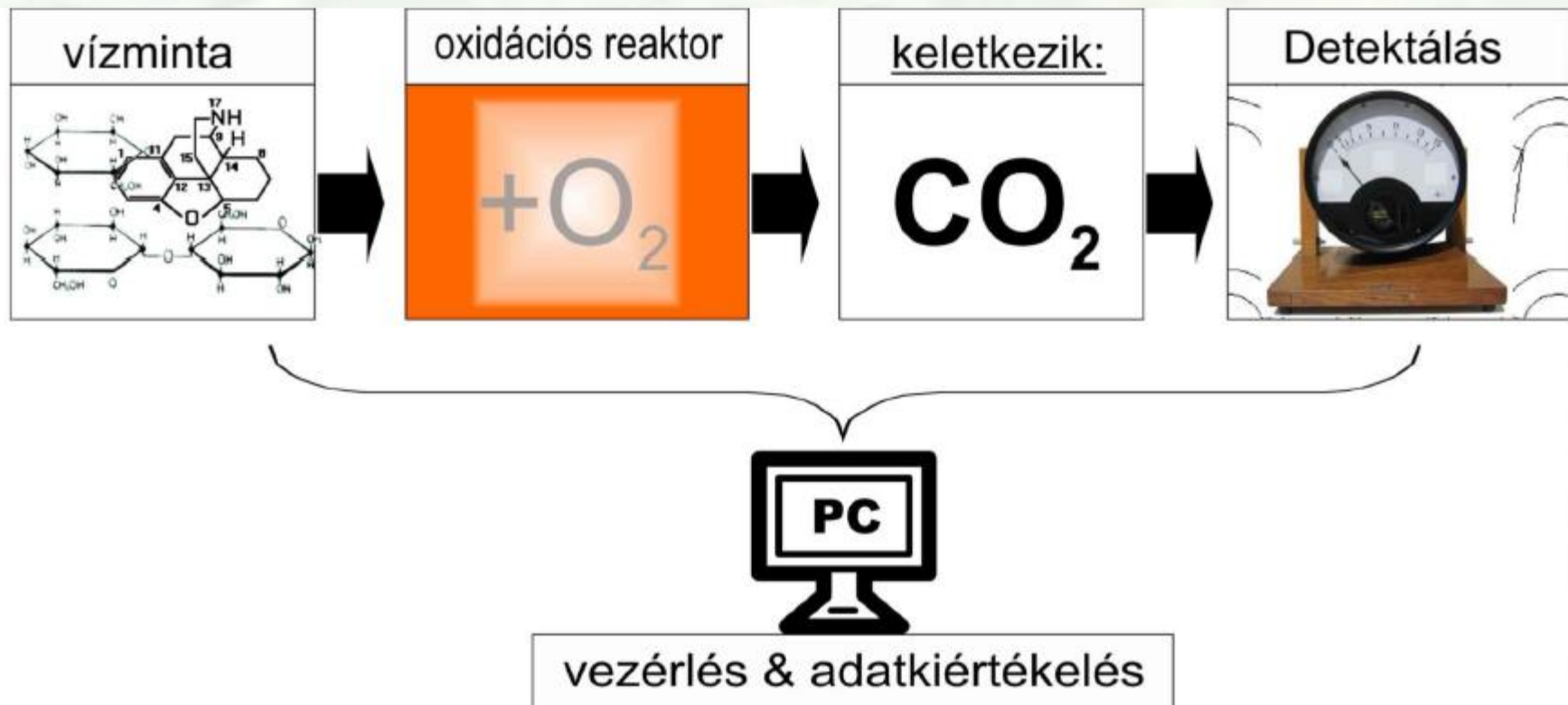
Összes szerves szén

TOC mérés elve

- A mintában lévő széntartalmú vegyületek oxidációja során a kötésben lévő szén szén-dioxiddá alakul, amely IR detektálással jól mérhető.
- Szerves molekulák bontására többféle oxidációs eljárás alkalmazható
- A széntartalom két részből áll:
szerves szénből (TOC) és szervesetlen szénből (TIC)
- A legtöbb TOC készüléssel a szerves széntartalom 2 lépésben határozható meg:
 - 1.: a teljes széntartalom (TC) meghatározása
 - 2.: a szervesetlen széntartalom (TIC) meghatározása

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

TOC mérés elve



A TC meghatározása

- A minta bejuttatása a **vivőgáz áramba**, amely tiszta oxigén vagy levegő.
- A vivőgáz áram a mintát egy **magas hőmérsékletre** (680-900 °C-ra) fűtött katalizátorral töltött csőbe juttatja (katalizátor pl. alumínium-oxid hordozóra felvitt platina).
- A mintában lévő **összes szén az égési térben CO₂ formájában** jelenik meg.
- A vivőgáz a benne lévő szén-dioxiddal és egyéb égéstermékekkel együtt az **elektromos szárító** berendezésbe kerül, ahol lehűl és dehidratálódik.
- **Dehidratáció:** A minták égetése során keletkező ill. elpárolgó víz egy Peltier hűtővel ellátott csőkigyóban kondenzálódik, a maradék vizet a gázáramból ezután adszorbens köti meg.
- Ezután a gázelegy áthalad egy **halogén gázmosó** berendezésen.
- Végül a gázáram az nem diszperzív **infravörös analizátorba** (NDIR) jut , ahol a CO₂ detektálása történik.
- Infravörös detektálhatóság oka:
 - A CO₂ IR aktív vegyértékrezgése:

O=C=O ν_{as} 2349 cm⁻¹ ,azaz a C=O kötésnek asszimétrikus vegyértékrezgése van 2349 cm⁻¹ hullámszámnál.

A TIC és a TOC meghatározása

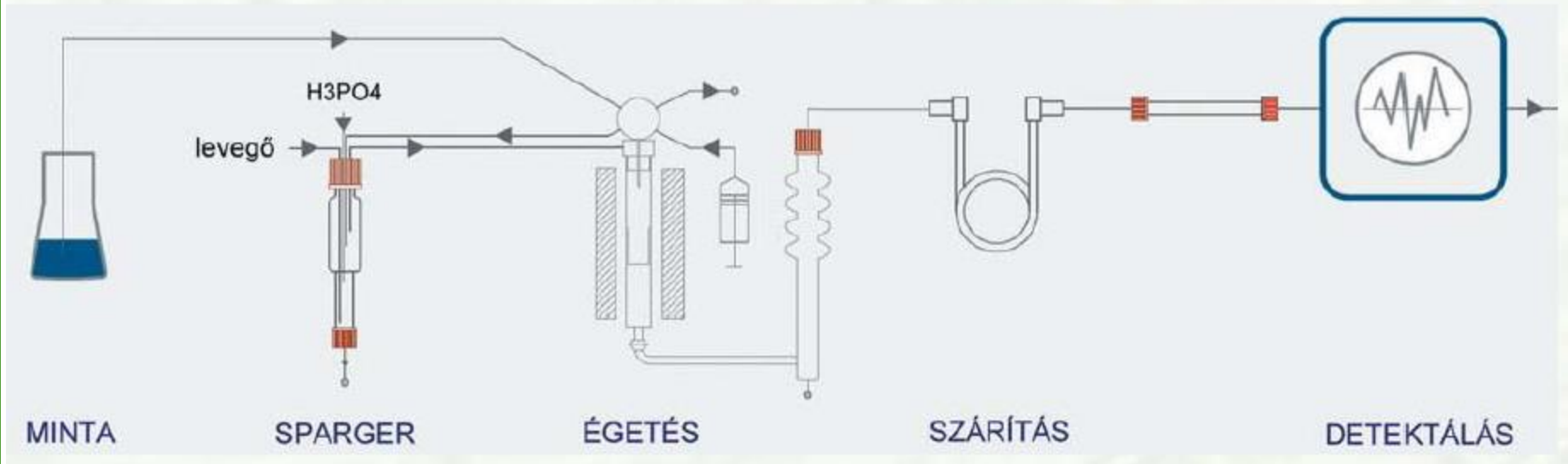
- Második lépésben a minta szerves szén tartalmát határozzuk meg:
 - A készülék a bejuttatott mintából a szerves szén szén-dioxid formájában savval (pl. foszforsav) felszabadítja, amelyet aztán a NDIR detektor jelezni tud. Azaz a TIC-t szén-dioxid formában határoztuk meg.
- A két eredmény alapján megadható a minta szerves, szervetlen és összes széntartalma:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

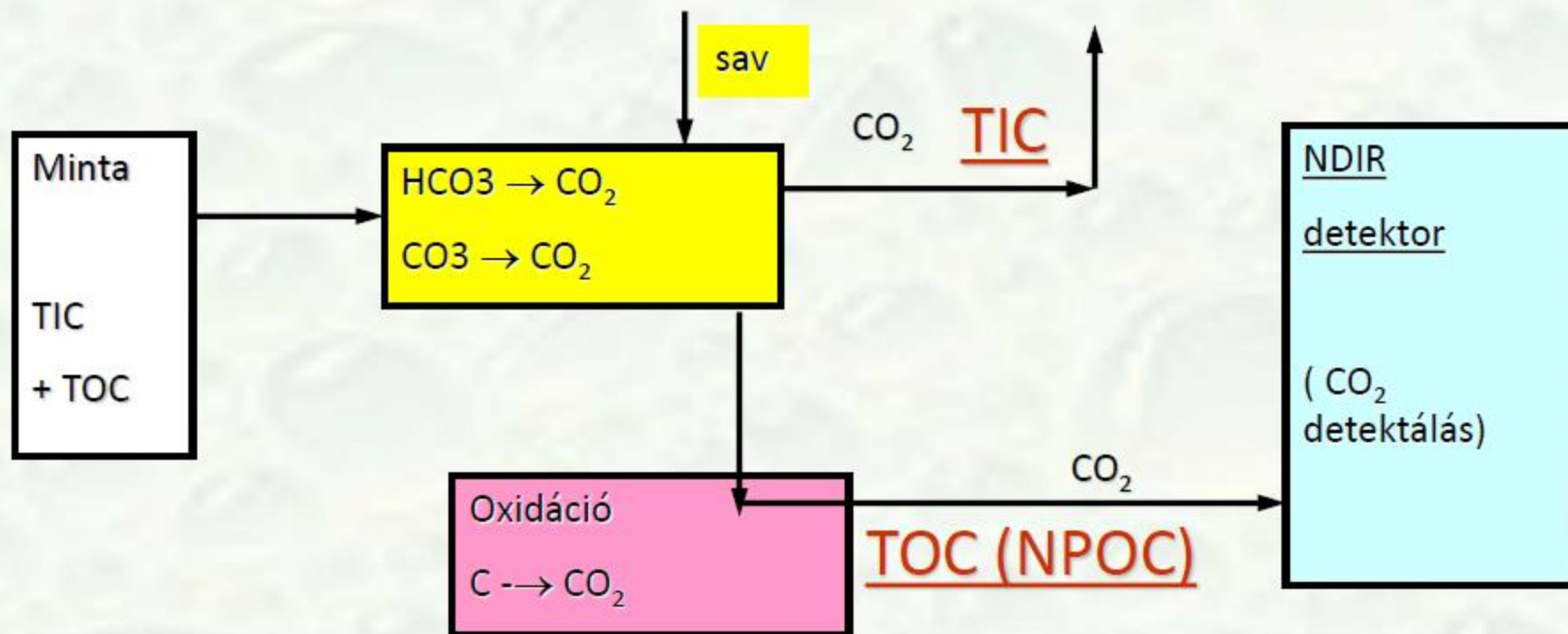
Egyéb mérési lehetőség

- Ha szén-dioxidot a mérés előtt metánná redukálják a meghatározásra a gázkromatográfiában elterjedten alkalmazott lángionizációs detektor (FID) alkalmazható.
- Ha a CO₂ nagyobb mennyiségben keletkezik, elnyeletést és a klasszikus kémiai titrálást is alkalmazhatjuk.

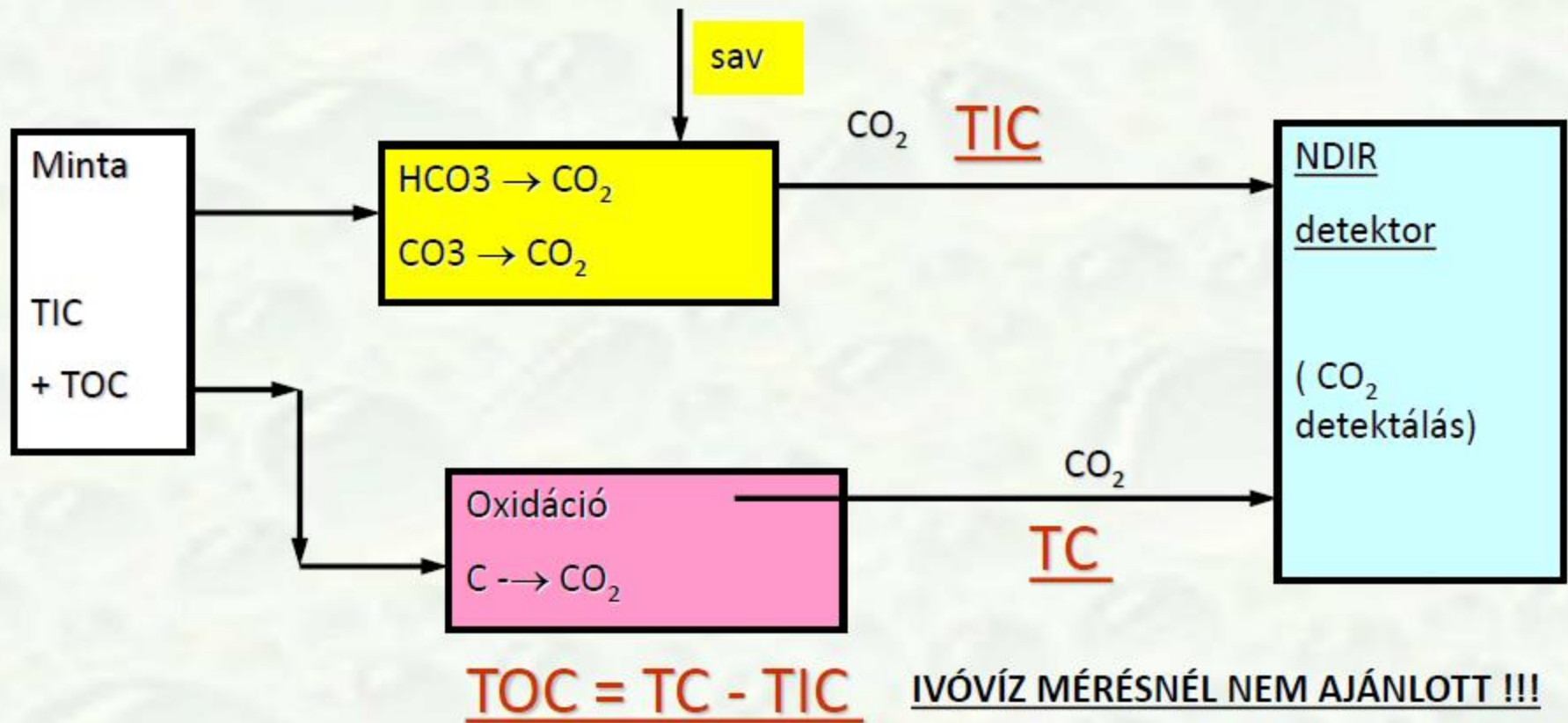
TOC mérés – készülék főbb részei



TOC készülék egyszerűsített elvi vázlata



TOC készülék egyszerűsített elvi vázlatja



Oxidációs módszerek

- oxidáció kémiai reagenssel
(általában peroxi diszulfát, vagy hasonló reagens)
- oxidáció UV-besugárzással
- UV + kémiai reagens kombinációja
- Magas hőmérsékletű égetéssel ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$)
(általában katalizátor jelenlétében)

Oxidációs módszerek összehasonlítása

Magashőmérsékletű oxidáció

Előnyök:

- A legintenzívebb oxidáció
- Lebegőanyag is lehet a mintában
- Szimultán TN mérés lehetősége

Hátrányok:

- A kis térfogattal (0,1 mL) működő típusoknál reprodukciós gondok
- Intenzív gáz szárítás kell (NDIR)
- Alacsonyabb detektálási limit
- Online kivitele drága és komplikált
- Nagytisztaságú gáz igénye
- A legtöbb típus lassú
- Magasabb beszerzési és üzemeltetési költségek

Nedves („hideg”) oxidáció

Előnyök:

- Nagy minta-térfogat, ezért
 - nagyobb érzékenység
 - jobb reprodukálhatóság kis értékeknél
- Öntisztító reaktor
- Alacsonyabb gáztisztasági követelmény
- Általában gyorsabb
- Online kivitele is egyszerű
- Kisebb beszerzési és üzemeltetési költség

Hátrányok:

- A lebegő részeket tartalmazó mintáknál korlátozás
- Problémák nehezen oxidálódó anyagoknál
- TN mérés nem lehetséges

Oxidációs módszerek összehasonlítása

Az EN 1484 szabvány néhány fontos megállapítása illetve korlátozása:

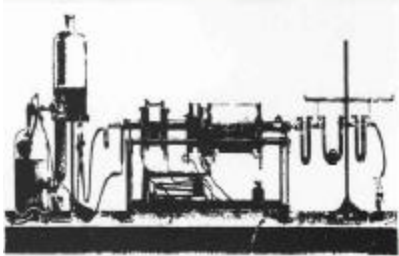
- **Az UV oxidáción alapuló rendszerek alkalmazására** lebegőanyag-tartalmú mintáknál, szuszpenzióknál, ill. nem tökéletesen oldott mintarészeket tartalmazó minták esetében **korlátozásokat tartalmaz**, mivel az ilyen típusú minták oxidációja jelentősen korlátozottabb, mint az égetéses oxidációjú rendszerekben:
"Az UV oxidáción alapuló rendszerek, a mikrocellulóz meghatározására, amely a részecsketartalmú mintára példa, nem alkalmasak.,,"
- **Az UV oxidáción alapuló rendszerek** alkalmazására esetén a szabvány C-tartalomra korlátozást tartalmaz: *"Az ultraibolya-eljárást, ahol oxidálószerként kizárólag oxigént alkalmazunk, csak a kis TOC-terhelésű vizekre korlátozva alkalmazzuk.,,"*
- A TOC tartalom **különbség módszer** alkalmazásával történő mérése esetén (indirekt módszer a $TOC = TC - TIC$ összefüggés alapján) a szabvány rendelkezései szerint:
"Ennek az eljárásnak az alkalmazásakor a TOC-értékének nagyobbnak kell lennie a TIC értékénél, vagy azzal egyenlőnek kell lennie."

A TOC mérés bizonytalansága

- Bár a TOC ismertetett differenciális meghatározása sokféle hibát kiküszöböl, mégis befolyásolhatja a mért TOC értéket, hogy a szén tartalmú komponensek **milyen kémiai formában** voltak jelen .
- A mintánkban ugyanis lehetnek olyan egyéb szén tartalmazó ionok, amelyek **nem CO₂ formában távoznak el a rendszerből**,
pl. CN⁻, OCN⁻, SCN⁻
Savazáskor ezekből HCN, HOCN, HSCN keletkezik.
- A HCN, HOCN, HSCN molekulák nem abszorbeálnak fényt abban az infravörös hullámhossz tartományban ahol a CO₂ –t mérjük, így nem lesznek belemérve a szervesetlen szén (IC) értékébe, emiatt nem is kerülnek levonásra.
- Ha ezek az ionok jelen vannak, mennyiségük a teljes szerves széntartalom (TOC) értékében jelentkezik. A mért TOC ekkor nagyobb a ténylegesnél.
(pozitív fals)

Készülékek (pl. Elementar)

1905



1976



liquiTOC 1

1993



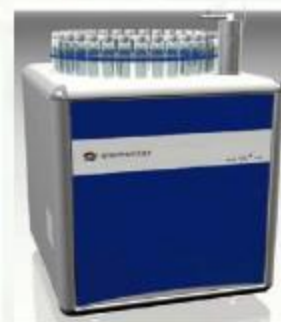
highTOC

2004

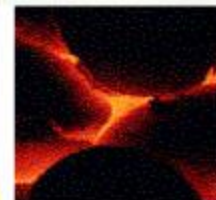


liquiTOC

jelenleg



varioTOC
cube



elementar

Fontos a készülék felépítésénél

- A helyes mérési módszer (általában a közvetlen módszer, előzetes TIC kifújással)
- A tökéletes (100 %-os) TIC elválasztás
- A tökéletes (kvantitatív) oxidáció (a legjobb hatásfokot a katalitikus égetés biztosítja)
- A katalizátor felületének hatékony védelme a lerakódások ellen
- A teljesen gáz-tömör rendszer az oxidációtól a detektorig
- Hatékony víz- és saveltávolítás (detektor védelem) minél ritkább karbantartással
- Érzékeny NDIR detektor, alacsony kimutatási határral
- Zajmentes mérőjel-feldolgozás a detektornál (pl. digitális alapon)
- Keresztérzékenység-mentes detektor
- Robosztus felépítés, balesetmentes kezelhetőség
 - Gyors mérés, olcsó üzemeltethetőség, univerzális alkalmazhatóság
 - Ritka karbantartás, megbízható, minősített szoftver
 - Megfelelő applikációs- és szerviz-háttér, minél hosszabb garancia