

## 6. TOC Prozessanalytik





## 6. TOC Prozessanalytik

---

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>6.1. Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in Kläranlagen</li><li>6.2. Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der Papierherstellung</li><li>6.3. Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der chemische Industrie</li><li>6.4. Kontinuierliche Kondensatüberwachung mit TOC-4200</li><li>6.5. TOC-4200 Kit für hochsensitive Messungen</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>6.6. Kontinuierliche TOC-Bestimmung auf Flughäfen</li><li>6.7. Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure</li><li>6.8. TOC-4200 – Messbereichserweiterung bis zu 55.000 mg/l TOC</li><li>6.9. TOC-4200 – Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung</li></ul> |
|--|--|
- 

Die Laboranalytik liefert zwar ein umfassendes und detailliertes Ergebnis, benötigt dafür jedoch unter Umständen sehr viel Zeit – Zeit, die im laufenden Anlagenbetrieb häufig nicht zur Verfügung steht. Daher nutzen Betreiber verschiedener Anlagen mehr und mehr Summenparameter, die sich auch prozessbegleitend bestimmen lassen. Im Gegensatz zur klassischen Laboranalyse wird hier nicht ein einzelner Inhaltsstoff ermittelt, sondern eine gesamte Stoffgruppe erfasst. In Prozesswässern der chemischen Industrie dienen sie als Indikator, um Kontaminationen oder Substanzfrachten aller Art zu interpretieren.

Einer der wichtigsten chemischen summarischen Kenngrößen ist der TOC. Er ist das Maß für die organische Verunreinigung beziehungsweise für die organischen Bestandteile im Medium.

Gerade in der Prozessüberwachung ist es wichtig, schnelle, kontinuierliche und aussagekräftige Informationen über die organische Belastung von Wässern zu erhalten. Die TOC-Prozessanalytik bietet hierfür eine Möglichkeit. Die Probe wird stetig dem Messgerät zugeführt und gemessen. Das Gerät sendet die Analysenergebnisse an die Messwarte, die dann schnell auf eventuelle Prozessänderungen reagieren kann.

Eines der wichtigsten Merkmale eines TOC-Prozess-Analysators ist die Vielseitigkeit. Denn ein TOC-Prozess-Gerät gibt es nicht „von der Stange.“ Jede Messaufgabe ist dem jeweiligen Messproblem, der Matrix und dem Probennahmeort anzupassen. Der Analysator muss der Aufgabe maßgeschneidert angepasst werden, nicht umgekehrt.

Dazu bedarf es Probenahmesysteme verschiedenster Art sowie Kits und Optionen für die diversen Applikationen. Neben der richtigen Ausstattung sind die Robustheit und die Standzeit (Verfügbarkeit) von größter Bedeutung, schließlich geht es darum, dass der Analysator autark misst und zuverlässige Analysenwerte überträgt.

Shimadzu bietet mit der Serie TOC-4200 einen TOC-Prozess-Analysator, der durch unterschiedliche Module, Kits und Optionen genau diese Flexibilität mitbringt und für die verschiedensten Applikationen ausgerüstet werden kann. Dazu steht eine Auswahl von zahlreichen Probennahme-Techniken zur Verfügung: vom Einstrom-Probennnehmer bis zu einem Probenstromwechsler für sechs verschiedene Probenströme, mit oder ohne Homogenisator für partikelhaltige Wässer.

Der TOC-4200 besticht nicht allein durch seine Robustheit, sondern auch durch seine Zukunftsfähigkeit. Er integriert schon heute modernste Kommunikationswege zur Messwarte. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Geräts von jedem vernetztem Computer.

Weiteres finden Sie in verschiedenen Applikationsschriften (z.B. TOC-Online-Bestimmung in der Papierindustrie, Kläranlage und Kraftwerken). Neben der TOC-Prozessanalytik gibt es auch Informationen zu den Bereichen „Pharmazeutische Industrie“, „Chemische Industrie“, „TOC-Spezialapplikationen“, „Rund um den TOC“ und „Umweltanalytik.“



## Application News

**No.** SCA-130-601

Summenparameter – Total Organic Carbon

### Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in Kläranlagen

Die Definition von Abwasser ist nicht einheitlich. Oft wird Abwasser als Oberbegriff für Schmutzwasser, Industrieabwasser und Fremdwasser verwendet. Die Inhaltstoffe des Abwassers können je nach Herkunft stark variieren, dabei unterscheidet man Zehrstoffe, Nährstoffe, Schadstoffe und Störstoffe [1].

Ziel der Abwasserbehandlung ist eine Beseitigung der Abwasserinhaltsstoffe und eine Wiederherstellung der natürlichen Wasserqualität.



In der kommunalen Abwasserreinigungsanlagen werden biologische Verfahren für den Abbau organisch hochbelasteter Abwässer in der aeroben und anearoben Abwasserreinigung eingesetzt. Sie verwenden mikrobiologische Abbauvorgänge. Ein stabiles Nährstoffverhältnis (Kohlenstoff : Stickstoff : Phosphor) ist Voraussetzung für eine optimale Abbauleistung der Mikroorganismen. Daher ist es wichtig den Einlauf der Kläranlage kontinuierlich zu kontrollieren. Auch das behandelte Abwasser, das die Kläranlage verlässt, muss stetig kontrolliert werden. Denn erst wenn die Grenzwerte der Einleitungsverordnung erreicht sind, darf das Wasser zurückfließen.

#### ■ TOC-Bestimmung im Abwasser

In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt. Zum einen die katalytische Verbrennung, die die Kohlenstoffverbindungen mithilfe hoher Temperaturen und einem Katalysator in  $\text{CO}_2$  umsetzt; anschließend wird das entstandene  $\text{CO}_2$  mit einem NDIR-Detektor erfasst. Zum anderen gibt es die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Bestrahlung und Persulfat zur Oxidation nutzt. Das entstandene  $\text{CO}_2$  wird entweder auch mit einem NDIR-Detektor oder mit einem Leitfähigkeitsdetektor detektiert. In der TOC-Bestimmung im Abwasser hat sich die katalytische Verbrennung durchgesetzt – aufgrund des höheren Oxidationspotenzials insbesondere für Partikel. In der deutschen Abwasserverordnung zum Beispiel steht als Hinweis zum TOC-Verfahren: „Es ist ein TOC-Gerät mit thermisch katalytischer Verbrennung (Mindesttemperatur 670 °C) zu verwenden.“

#### ■ TOC-4200

Der TOC-4200 ist ein hochleistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C arbeitet. Abhängig von den Probeneigenschaften sind drei TOC-Analysenmethoden wählbar (Direktmethode, Differenzmethode, Additionsmethode). Die automatische Verdünnungsfunktion lässt TOC-Analysen bis zu 20.000 mg/l zu. Außerdem kann der TOC-4200 durch ein Modul erweitert werden zur Messung des gesamtgebundenen Stickstoffs (TN). Eine automatische Verdünnungsfunktion und die Selbstkontrolle der Kalibrationen erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts.

### ■ Probenahme

Ein Analysensystem ist immer nur so gut wie die Probenaufbereitung. Zu der Serie 4200 gehören verschiedene Probenaufbereitungssysteme, die sich optimal auf den Anwendungsbereich abstimmen lassen. Sollen Kläranlageneinlauf und -auslauf mit einem Gerät vermessen werden, kommt der Probenstromwechsler zum Einsatz.

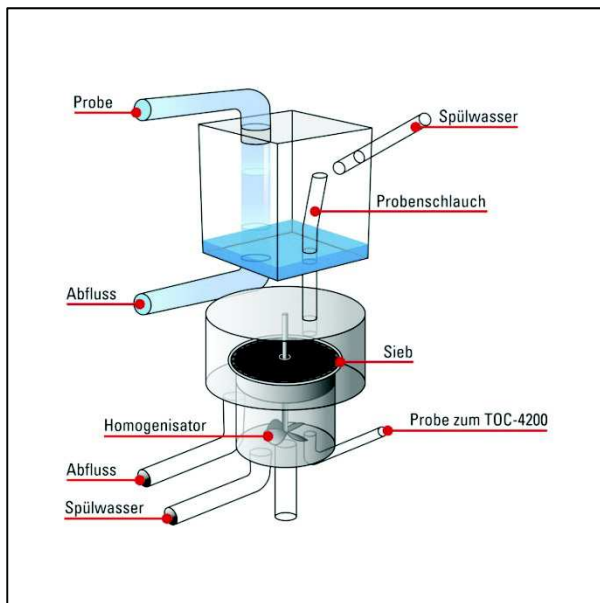


Abb. Probenstromwechsler

Hier gelangt die Probe über ein Sieb in die Probenkammer. Dort wird sie mit einem rotierenden Messer homogenisiert, bevor sie dem Gerät zur Analyse zugeleitet wird. Dadurch lassen sich selbst stark partikelhaltige Proben problemlos vermessen. Nach der Probenentnahme werden Kammer und Filter mit Spülwasser gereinigt. Je nach Applikation kann das Spülwasser mit Säure versetzt werden, um Algenwachstum zu verhindern. Die Spülfunktion verhindert Carry-over-Effekte beim Wechsel der Probenströme. Das Messprogramm ist für jeden Probenstrom individuell zu wählen, auch die Reihenfolge der Messung der Probenströme kann der Nutzer frei bestimmen.

### ■ Fernsteuerung

Die Messgeräte können von einer Messwarte aus gestartet, kalibriert und eine Auswahl der verschiedenen Mess-Ströme getroffen werden. Vielfältige Alarm und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungsbedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Gerätes von jedem vernetzten Computer aus. Die Software zählt Verbrauchsmaterialien wie Säure und Reinstwasser zur Verdünnung mit und gibt ein Signal zum Nachfüllen der Verbrauchsmaterialien an die Messwarte.

### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Probenstromwechsler mit Homogenisation  
Säurespülung



[1] Quelle: Wikipedia

## Application News

**No. SCA-130-602**

Summenparameter – Total Organic Carbon

### Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der Papierherstellung

Bei der Herstellung von Papier wird Wasser für die verschiedenen Prozesse (Suspension und Transport des Faserstoffes, Kühlwasser, Sieb- und Filzreinigung, Systemreinigung) benötigt. Obgleich die Wasserkreisläufe in den Papierfabriken in den letzten Jahren zwecks Wassereinsparung systematisch optimiert wurden, benötigt die Papierindustrie nach wie vor viel Frischwasser zur Produktion von Papier. Wo viel Frischwasser verbraucht wird entsteht auch viel Abwasser, dass stetig kontrolliert werden muss.

Das Abwasser aus Papier- und Zellstoffwerken ist meist sehr hoch mit organischen Kohlenstoffverbindungen belastet. Durch die verschiedensten Produkte mit den verschiedensten Beschichtungen von beispielsweise Spezialpapieren, kommen Abwässer mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen und Konzentrationen zustande.



Abb. Beispiel aus der Papierindustrie:  
4 sehr unterschiedliche Probenströme

Die online-Analyse solcher Abwässer stellt eine große Herausforderung an den Analysator und die Probenvorbereitung dar.



#### ■ TOC-4200

Der TOC-4200 ist ein hochleistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C arbeitet. Abhängig von den Probeneigenschaften sind drei TOC-Analysenmethoden wählbar (Differenzmethode, Additionsmethode, Direktmethode). Die automatische Verdünnungsfunktion lässt TOC-Analysen bis zu 20.000 mg/l zu. Außerdem kann der TOC-4200 durch ein Modul zur Messung des gesamtgebundenen Stickstoffs (TN) erweitert werden.

Eine automatische Verdünnungsfunktion und die Selbstkontrolle der Kalibrationen erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts. Die Messgeräte können von einer Messwarte aus gestartet, kalibriert und eine Auswahl der verschiedenen Mess-Ströme getroffen werden. Vielfältige Alarm und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungsbedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Gerätes von jedem vernetzten Computer aus.



## ■ Probenahme

Die zum Teil stark faserhaltigen Abwässer können Schläuche und Rohre verstopfen. Um einer Verstopfung vorzubeugen stehen verschiedenste Mechanismen und Optionen zur Verfügung. Die Abwasserströme werden durch verschiedene Ventile nacheinander auf den Analysator gebracht. Nach jeder Probenzuführung zum Analysator werden die Ventile und Schläuche mit Frischwasser und einer Säurespülung freigespült. So bleiben keine Anhaftungen in den Ventilen hängen. Die Säure- und die Wasserspülung werden durch den TOC-Analysator gesteuert.



Abb. Säurespülung um Schläuche und die Probenahme zu reinigen

Nachdem die Probe das jeweilige Ventil passiert hat, gelangt die Probe über ein Sieb in die Probenkammer. Dort wird sie mit einem rotierenden Messer homogenisiert, bevor sie dem Gerät zur Analyse zugeleitet wird. Dadurch lassen sich selbst stark partikelhaltige Proben problemlos vermessen. Nach der Probenentnahme werden Kammer und Filter mit angesäuertem Spülwasser gereinigt.

Die Spülfunktion verhindert Carry-over-Effekte beim Wechsel der Probenströme. Das Messprogramm ist für jeden Probenstrom individuell zu wählen, auch die Reihenfolge der Messung der Probenströme kann der Nutzer frei bestimmen.

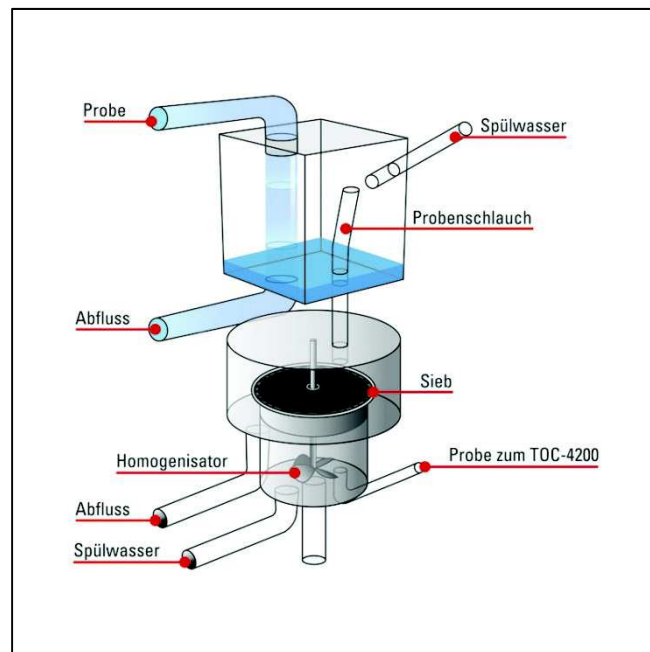


Abb. Probenstromwechsler

## ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Probenstromwechsler

Säurespülung

## Application News

**No. SCA-130-603**

Summenparameter – Total Organic Carbon

### Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der chemischen Industrie

Der hohe Bedarf an verschiedensten Erzeugnissen aus der chemischen Industrie und die notwendige Wirtschaftlichkeit der Herstellungsprozesse erfordern oftmals eine Produktion „rund um die Uhr“. Dabei entstehen Unmengen von Abwasser. Das verwendete Wasser entstammt meist aus Fließgewässern.



Industrieabwässer müssen vorbehandelt werden, bevor sie in öffentliche Kläranlagen eingeleitet werden können. Bei direkter Einleitung in Gewässer ist eine umfangreiche Reinigung erforderlich. Dazu betreiben viele große Firmen oder Firmenparks eigene Kläranlagen.

#### ■ TOC-Bestimmung im industriellen Abwasser

Der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) spiegelt die Belastung an organischer Substanz im Abwasser wider, als ein Maß für die Konzentration organisch gebundenen Kohlenstoffs. Daher wird der TOC häufig in Kläranlagen als Messparameter genutzt, um den Klärprozess zu überwachen, zu optimieren und um Frachten zu berechnen. Gerade in der Industrie kann die Matrix sehr variieren – und vor der Klärung, mit einer hohen Salzfracht belastet sein.

In der TOC-Bestimmung im Abwasser hat sich die katalytische Verbrennung durchgesetzt – aufgrund des höheren Oxidationspotenzials insbesondere für Partikel.

#### ■ Hohe Salzfrachten ein Problem?

Bei der thermisch-katalytischen Verbrennung der Messprobe erfolgt eine Kristallisation der gelösten Salze. Je nach Höhe der Salzfracht kann dies zu einer Belastung des Katalysators oder gegebenenfalls zu einer Verstopfung des Systems führen. Eine Wartungsmaßnahme (zum Beispiel Austausch des Katalysators) wäre erforderlich, um das Gerät wieder einsatzbereit zu machen. Natürlich ist es wünschenswert, die Abstände zwischen den Wartungen so groß wie möglich zu gestalten.

#### ■ TOC-4200

Der TOC-4200 bietet verschiedene Möglichkeiten, um den Wartungsbedarf für hoch belastete Proben gering zu halten. Als ein hochleistungsfähiger Analysator arbeitet der TOC-4200 mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C. Die Temperatur liegt damit unterhalb des Schmelzpunkts von Natriumchlorid. Dadurch wird verhindert, dass eine Schmelze die aktiven Zentren des Katalysators deaktiviert. Der Einsatz des Platinkatalysators sichert die vollständige Umsetzung der organischen Kohlenstoffverbindung zu CO<sub>2</sub>. Der hochsensible NDIR-Detektor erlaubt kleine Injektionsvolumen (typischerweise 20- 50 µl), die den absoluten Probeneintrag auf den Katalysator gering halten. Eine weitere Reduktion kann mit der integrierten Verdünnungsfunktion erreicht werden.

Dies kann bei Messwertüberschreitung oder permanent erfolgen. In diesem Falle legt der Anwender den gewünschten Verdünnungsfaktor in der Methode fest.

#### ■ Kit für salzige Proben

Für die kontinuierliche TOC-Bestimmung mit sehr hohen Salzfrachten ( $> 10 \text{ g/l}$ ) hat Shimadzu ein Salz-Kit entwickelt. Das Verbrennungsrohr hat eine spezielle Form und es wird mit zwei verschiedenen Katalysatorkugeln gearbeitet. Diese Kombination verhindert Kristallisationen, die zur Verstopfung des Systems führen können.

#### ■ TOC-4200 im Praxistest

Um die Robustheit und die Zuverlässigkeit des TOC-4200 in der Praxis zu belegen, wurde der Analysator in einem deutschen Chemiapark einem Dauertest unterzogen. Drei Monate lang sollte sich der TOC-4200 an einem Messpunkt unter schwierigsten Bedingungen bewähren. Das zu untersuchende Abwasser war alkalisch ( $\text{pH} \geq 12$ ) und sehr stark salzhaltig (Leitfähigkeit  $\geq 4 \text{ mS/cm}$ ).



Abb. TOC-4200 am Messplatz

Dazu wurde das Gerät mit dem Kit für salzhaltige Proben ausgerüstet. Zusätzlich wurde die automatische Verdünnungsfunktion genutzt um die Probe (inkl. der Matrix) zu verdünnen.

Die Software ermöglicht, verschiedene automatische Wartungs- und Kalibrieraufgaben zu planen. So erfolgte die automatische Kalibrierung der Messmethode alle 48 Stunden, die automatische Regeneration des Katalysators zweimal wöchentlich. Die Probenahme erfolgte im Gegenstrom mit Rückspülung, um Verstopfungen vorzubeugen.

#### ■ Ergebnis des Praxistest

In dem beschriebenen Test wurde über drei Monate nach jeweils 4 Minuten eine Probe gezogen, verdünnt, angesäuert und analysiert. Nach drei Monaten kommen auf diese Weise etwa 27.000 Messungen zustande. In diesem Zeitraum wurde das Gerät zudem etwa 45 mal automatisch kalibriert und fast 25 mal wurde der Katalysator automatisch regeneriert. Diese Funktionen lassen sich einfach über einen Kalender per Touchscreen programmieren. Die Steigungen der Kalibrierfunktionen sind über den gesamten Zeitraum stabil geblieben.

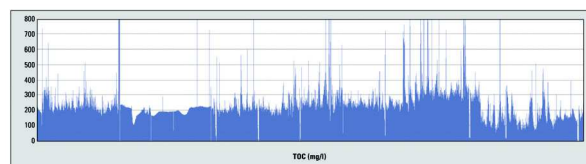


Abb. Diagramm der 27.000 Messwerte über den dreimonatigen Test

Während des Tests war weder ein Katalysatorwechsel noch ein einziger Wartungseinsatz erforderlich. Auch gab es keinen Ausfall des Geräts, der Software oder sonst einer Komponente. Kurzum: Der TOC-4200 hat den Härtetest mit Bravour bestanden.

#### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Kit für salzhaltige Proben

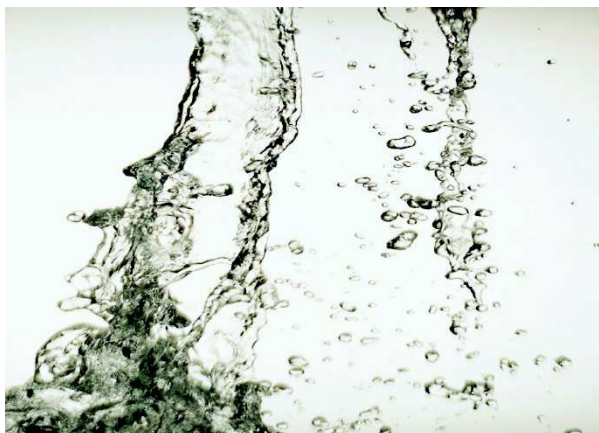


## Application News

**No.** SCA-130-604

Summenparameter – Total Organic Carbon

### Kontinuierliche Kondensatüberwachung mit TOC-4200



Die chemische und petrochemische Industrie nutzt Heißdampf als Energieträger, um die verschiedenen thermischen Verfahrensschritte mit Energie zu versorgen. Der Heißdampf wird in der Regel aus Reinstwasser gewonnen, was Schäden an den Kesseln vermeidet. Um möglichst wenig Wasser zu verbrauchen, wird das Rücklaufkondensat dem Kessel erneut zugeführt. Daher muss sicher sein, dass es frei ist von organischen Verunreinigungen.

#### ■ TOC-Bestimmung im Kondensat

Informationen über organische Verunreinigung gibt der Parameter TOC. Er lässt sich schnell und sicher bestimmen und ist problemlos als Online-Analytik zu realisieren. In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt:

- die katalytische Verbrennung, die die Kohlenstoffverbindungen mit hohen Temperaturen und einem Katalysator in  $\text{CO}_2$  umsetzt; anschließend wird das entstandene  $\text{CO}_2$  mit einem NDIR-Detektor detektiert
- die nass-chemische Oxidation, die die Kombination von UV-Radiation und Persulfat zur Oxidation nutzt. Das entstandene  $\text{CO}_2$  wird entweder auch mit einem NDIR-Detektor oder mit einem Leitfähigkeitsdetektor detektiert.

In der Kondensat-Applikation sind zwar weniger Partikel zu erwarten, aber auch hier ist man mit dem höheren Oxidationspotenzial auf der sicheren Seite. Wichtig ist, dass jede organische Verunreinigung schnell und sicher erfasst wird. Aufgrund der geringen Belastung der Probe hat der Katalysator sehr hohe Standzeiten, so dass der Wartungsbedarf relativ gering ist.

#### ■ TOC-4200

Der TOC-4200 ist ein hochleistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei  $680^\circ\text{C}$  arbeitet. Abhängig von den Probeneigenschaften sind drei TOC-Analysenmethoden wählbar (Differenzmethode, Additionsmethode, Direktmethode). Die automatische Verdünnungsfunktion lässt TOC-Analysen bis zu  $20.000\text{ mg/l}$  zu. Außerdem kann der TOC-4200 durch ein Modul zur Messung des gesamtgebundenen Stickstoffs (TN) erweitert werden.



Eine automatische Verdünnungsfunktion und die Selbstkontrolle der Kalibrationen erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts. Die Messgeräte können von einer Messwarte aus gestartet, kalibriert und eine Auswahl der verschiedenen Messströme getroffen werden. Vielfältige Alarm und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungs-

bedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Gerätes von jedem vernetzten Computer aus.

### ■ Probenahme

Zu der Serie 4200 gehören verschiedene Probenaufbereitungssysteme, die sich optimal auf den Anwendungsbereich abstimmen lassen. Da die Kondensat-Applikation eine homogene Probe ist (im Gegensatz zum Abwasser), ist eine extra Probenaufbereitung unnötig. Daher stehen hier zwei Probenahmesysteme zur Verfügung:

Das eine, ein Überlaufrohr, aus dem die Probe automatisch gezogen wird.

Falls eventuell doch Partikel auftreten, die der Messung entzogen werden sollen, bietet sich eine zweite Möglichkeit: Hier erfolgt die Füllung der Probenkammer durch ein Sieb (50 Mesh). Die Entleerung der Kammer und die Reinigung des Siebs geschehen automatisch mit Druckluft.

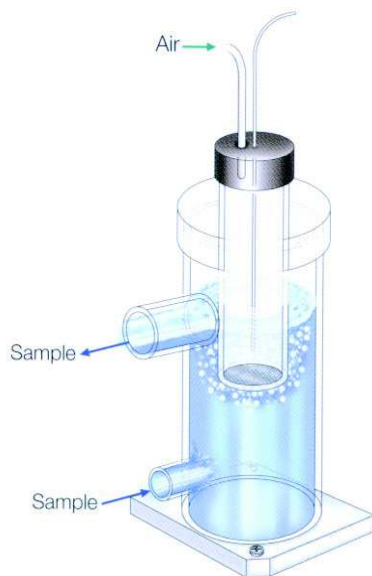


Abb. Probenahme

### ■ TOC-Messmethode

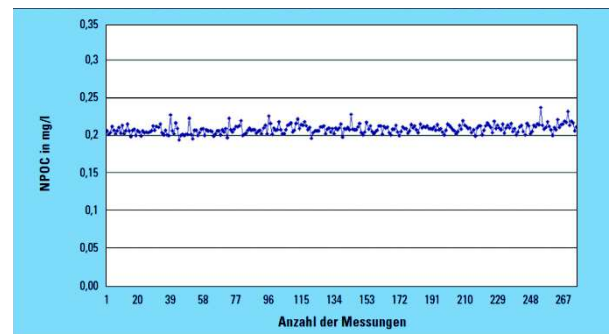
Für die TOC-Bestimmung wird häufig die NPOC-Methode verwendet.

Hier wird der anorganische Kohlenstoffanteil (Carbonate und Hydrogencarbonate) vor der eigentlichen Analyse entfernt. Dazu wird die Probe aus dem kontinuierlichen Probenstrom in eine Spritze gezogen und mithilfe des 8-Wege-ventils automatisch angesäuert (pH 2). Mit dem Spargegas-Anschluss wird das entstandene CO<sub>2</sub> (aus den Karbonaten und Hydrogenkarbonaten) aus der Probe ausgetrieben. Die verbleibende Lösung mit den organischen Komponenten wird nun mit der Schlittentechnik septenfrei in die Oxidations-einheit injiziert. Das Spritzen- bzw. 8-Wege-modul ermöglicht das Weiteren automatische Verdünnung und Erstellung der Kalibration.

### ■ TOC-Messung im Kondensat

Kalibriert wird das System mit einer 2-Punktkurve, Nullwasser und 2 mg/l. Dies wird mit dem Standardkatalysator und einem Injektionsvolumen von 200 µl realisiert. Typische Messwerte liegen bei 0,2 mg/l.

In folgender Abbildung sind die Messwerte von 275 aufeinander folgenden Messungen einer Kondensatüberwachung dargestellt.



Der Mittelwert beträgt 0,208 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,006 mg/l. Die Ergebnisse zeigen, dass die geforderte Nachweisgrenze von 0,05 mg/l kein Problem ist.

### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Einstrom-Probenahme ohne Homogenisation

## Application News

**No.** SCA-130-605

Summenparameter – Total Organic Carbon

### TOC-4200 - Kit für hochsensitive Messungen

Reinstwasser ist eines der meistverwendeten Reagenzien in der Industrie. Seine Qualität bzw. seine Reinheit sind daher in vielen Industrieprozessen von größter Bedeutung. Zur Qualitätskontrolle von Rein- und Reinstwasser wurde viele Jahre lang nur die Leitfähigkeit überprüft. Diese erfasst allerdings nur die Ionenkonzentration des Wassers und erfasst somit fast nur die gelösten anorganischen Inhaltsstoffe. Eine Aussage über die Verunreinigung von organischen Substanzen kann hierüber nicht getroffen werden.

Organische Substanzen können den verschiedenen Prozessen aber schaden oder beeinflussen. Umso wichtiger ist es eine quantitative Aussage über den Kontaminationsgrad von organischen Verbindungen in Reinstwasser zu bekommen.



#### ■ TOC (Total Organic Carbon)

Der TOC-Gehalt (Gesamter organischer Kohlenstoff) spiegelt die Gesamtkonzentration an organischen Komponenten wider und gilt als Maß der organischen Verunreinigung seiner jeweiligen Matrix.

Werden in der Industrie große Mengen an Reinstwasser benötigt, sollte man die organische Belastung in Form eines TOC-Monitoring kontinuierlich überwachen.

#### ■ TOC-4200



Der Prozess-Analysator TOC-4200 arbeitet mit der katalytischen Verbrennungsoxidation bei 680°C. Insgesamt stehen drei verschiedene Bestimmungsmethode zur Verfügung: Differenzmethode, Additions-methode und Direktmethode.

Die automatische Verdünnungsfunktion des Analysators erlaubt TOC Analysen bis zu einem Gehalt von bis zu 20.000 mg/l. Ein zusätzliches Modul ermöglicht zudem die Bestimmung des TN<sub>b</sub> (gesamt gebundenen Stickstoff).

Durch die automatische Verdünnungsfunktion kann das System automatisch Mehrpunkt-kalibrationen erstellen und Proben verdünnen und wird dadurch zu einem autark arbeitenden System. Dabei können bis zu 6 Probenströme mit einem Analysator überwacht werden.

Die Analysenergebnisse werden sofort an eine Leitwarte gesendet, die die Prozesse überwachen. Bei Überschreitung eines Grenzwertes kann zudem ein Alarmsignal



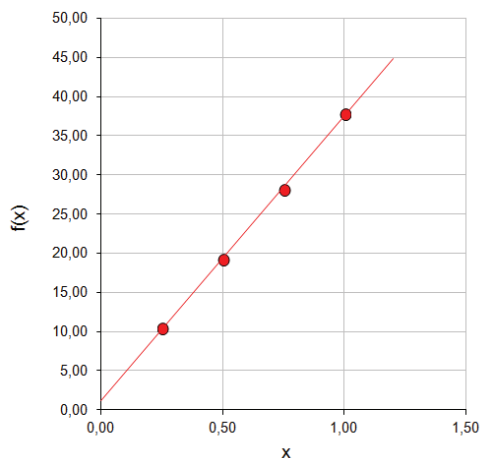
ausgegeben werden. Dafür verfügt der TOC-4200 über modernste Kommunikationswege, wie Modbus. Ein zusätzliches Modul erlaubt die Einsicht in den Analysator über einen Webbrowser von jedem vernetzten Computer.

#### ■ Kit für hochsensitive Messungen

Für die Messung von Reinstwasser steht ein Kit für hochsensitive Messungen zur Verfügung. Es ermöglicht TOC-Analysen in Bereichen unter 1 mg C/l. Es besteht aus einem hochsensitiven Katalysator, der das maximale Injektionsvolumen von 150µl auf 500µl heraufsetzt.

#### ■ Kalibration

Kalibrations-Punkt	Konzentration [mg/L]	Fläche
1	0,250	10,420
2	0,500	19,210
3	0,750	28,100
4	1,000	37,780



#### ■ Verfahrenskenndaten nach DIN 32645

Steigung a:	36,388
Achsenabschnitt b:	1,135
Korrelationskoeffizient r:	0,9997
Ergebnisunsicherheit:	33,3%
Irrtumswahrscheinlichkeit (a):	5 %
Anzahl der Messungen n:	3
Reststandardabweichung Sy:	0,333
Verfahrensstandardabweichung Sx:	0,009
Summe der Abweichungsquadrate:	0,313
Quantil (einseitig) :	2,920
Quantil (zweiseitig):	4,303

© DINTEST

Nachweisgrenze: 0,036 mg/L  
Bestimmungsgrenze: 0,142 mg/L

#### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Kit für hochsensitive Messungen

Trärgas: synthetische Luft oder Stickstoff (mit der N<sub>2</sub> Carrier Gas High Sensitivity Measurement Option)

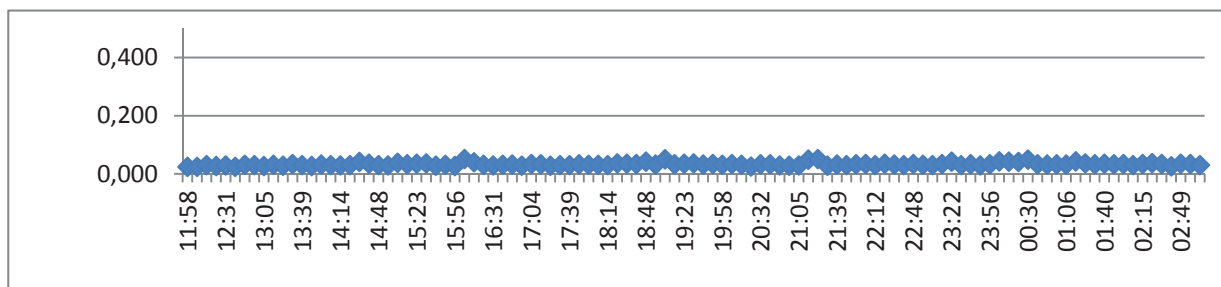


Abb.: TOC-4200 kontinuierliche TOC-Messung von Reinstwasser (Ergebnisse in mg/l)

## Application News

No. SCA-130-606

Summenparameter – Total Organic Carbon

### Kontinuierliche TOC-Bestimmung auf Flughäfen

Eis und Schnee auf den Tragflächen der Flugzeuge erhöhen deren Gesamtgewicht und wirken sich negativ auf die Aerodynamik aus. Daher müssen die Maschinen aus Sicherheitsgründen direkt vor dem Start enteist werden. Das verwendete Enteismittel ist meist ein Gemisch aus Wasser, Glycol und verschiedenen Zusatzstoffen. Die genaue Zusammensetzung hängt unter anderem von der Außentemperatur ab.



Abb: Flugzeug beim Enteisen

#### ■ TOC kontrolliert organische Fracht des Abwasser

Bei dem Besprühen der Flugzeuge mit dem Enteismittel, gelangt es in die Abwasserkanalisation und führt dort zur deutlichen Erhöhung der organischen Fracht. Auch wenn die verwendeten Mittel biologisch abbaubar sind, müssen die Abwässer einer kontrollierten Behandlung zugeführt werden. Für den Flughafenbetreiber ist es daher sehr wichtig, die organische Belastung seines Abwassers zu kennen. Als Beurteilungsparameter hat sich hier der Summenparameter TOC durchgesetzt.

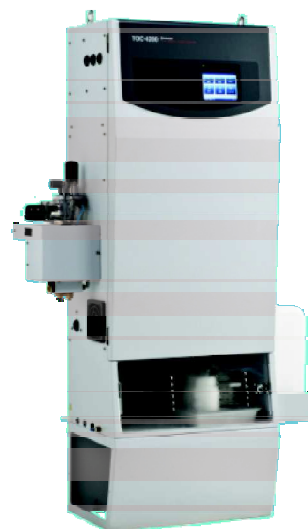
TOC (Total Organic Carbon) spiegelt die Belastung an organischer Substanz im Abwasser wider, als ein Maß für die

Konzentration organisch gebundenen Kohlenstoffs. Je nach Einsatz des Enteismittels können die TOC-Werte extrem schwanken.

#### ■ TOC – 4200

Der Prozessanalysator TOC-4200 ist prädestiniert für diese Applikation. Der TOC-4200 ist ein leistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680°C arbeitet.

Nachdem der Analysator automatisch den anorganischen Kohlenstoff entfernt hat, wird eine Teilmenge auf einen 680 °C heißen Platin-Katalysator injiziert. Hier werden alle vorhandenen organischen Verbindungen zu Kohlendioxid oxidiert. Das entstandene CO<sub>2</sub> wird durch ein Trägergasstrom zu einem hochsensitiven und CO<sub>2</sub>-selektiven NDIR-Detektor geleitet und vermessen. Anhand einer externen Kalibrierung wird die TOC-Konzentration berechnet. Zudem kann die automatische Verdünnungsfunktion des TOC-4200 zusätzlich bei Überschreitungen des Kalibrierbereiches helfen. Die Probe kann bis zu einem Faktor von 1:50 verdünnt werden.



Der Messwert wird direkt an eine Messwarte gesendet, die bei einer Grenzwertüberschreitung entsprechende Maßnahmen einleitet, oder es werden vom Analysator direkt Maßnahmen ergriffen. So könnte zum Beispiel automatisch ein Schieber geschlossen werden, der das Einleiten von kontaminiertem Wasser in das Fließ- oder Standgewässer verhindert.

#### ■ Mehrstromoption

Auf einem Flughafengelände kann es mehrere separate Abwassersammelsysteme geben. In diesem Falle müssen mehrere Probenströme mit einem Gerät vermessen werden, und es kommt der Probenstromwechsler zum Einsatz. Hier gelangt die Probe über ein Sieb in die Probenkammer. Dort wird sie mit einem rotierenden Messer homogenisiert, bevor sie dem Gerät zur Analyse zugeleitet wird. Dadurch lassen sich selbst stark partikelhaltige Proben problemlos vermessen. Nach der Probenentnahme werden Kammer und Filter mit Spülwasser gereinigt. Die Spülfunktion verhindert Carry-over-Effekte beim Wechsel der Probenströme. Das

Messprogramm kann für jeden Probenstrom individuell programmiert werden, auch die Reihenfolge der Messung der Probenströme kann der Nutzer frei bestimmen.

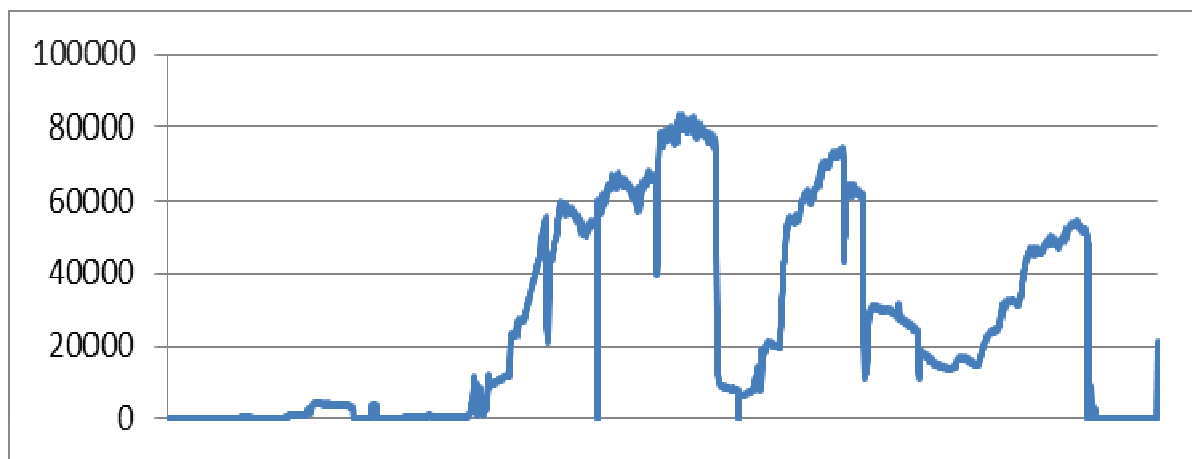
Die automatische Verdünnungsfunktion, die Selbstkontrolle der Kalibration und die optimierte Probennahme erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts auf dem Flughafen. Vielfältige Alarm- und Status-Signale erleichtern die Erkennung von Grenzwertüberschreitung oder Wartungsbedarf. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht die Einsicht des Geräts von jedem vernetzten Computer aus. Damit ist der TOC-4200 das ideale Gerät zu kontinuierlichen TOC-Bestimmung der Abwasserströme auf Flughäfen.

#### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Mehrstromoption

#### ■ Beispielmessung



Das Diagramm zeigt Messwerte eines Flughafen-Abwasserkanal in einem Zeitraum von 6 Wochen. Mal ist gar kein Abwasser vorhanden, mal steigen die Konzentrationen auf einen TOC-Gehalt von über 80.000 mg/L. In dem Zeitraum von 6 Wochen wurden 2400 Analysen an dem Abwasser-Probenstrom durchgeführt.



## Application News

**No.** SCA-130-607

Summenparameter – Total Organic Carbon

### Kontinuierliche TOC/TN-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure

Reinigungs- und Desinfektionsmittel, Pestizide, Arzneimittel oder Kunststoffe wie PVC – sie alle bestehen aus chlorhaltigen Verbindungen und sind aus Industrie und Alltag nicht mehr wegzudenken. Chlor ist eine der wichtigsten Grundchemikalien in der chemischen Industrie.

Zur Herstellung von Chlor haben sich verschiedene Verfahren etabliert, etwa die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Das Membranverfahren wird in etwa 2/3 der großtechnisch arbeitenden Betriebe verwendet, da dabei die Endprodukte Chlor, Wasserstoff und Natriumhydroxid (NaOH) fast in der gleichen Reinheit anfallen wie beim Amalgamverfahren – jedoch insgesamt ein deutlich geringerer Energieeinsatz erforderlich ist. Neben den Membranverfahren haben sich auch Salzsäureelektrolysen nach dem ODC-Verfahren etabliert.

Da Salzsäure in einigen Prozessen als Nebenprodukt anfällt, besteht eine hohe Verfügbarkeit. Die eingesetzten Membranen reagieren allerdings empfindlich auf bestimmte Verunreinigungen in der Salzsäure, etwa auf organische Verbindungen. Daher ist es wichtig, Salzsäure vor ihrem Einsatz auf organische Verunreinigungen zu analysieren. Auch die Qualitätssicherung für den Verkauf von Salzsäure spielt eine immer größere Rolle.

#### ■ TOC-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure

Shimadzu hat bereits vor einigen Jahren eine Labor-Methode entwickelt, den TOC in konzentrierter Salzsäure sicher und exakt zu bestimmen. Die Online TOC-Überwachung

von konzentrierter Salzsäure ist hingegen eine große Herausforderung.

#### ■ Schutz und Sicherheit

Um den Analysator vor aggressiven Salzsäuredämpfen zu schützen, bedarf es verschiedener Gaswäscher. Der TOC-4200 von Shimadzu verfügt gleich über mehrere solcher Gaswäscher, die das aggressive Chlorgas chemisch binden.

Zudem muss bei dieser Analytik bedacht werden, dass Salzsäure ein Gas ist, welches aus der konzentrierten Lösung ausgast. Die konzentrierte Salzsäure muss daher verdünnt werden, bevor sie in den Analysator gelangt. Hierfür wurde eine externe Verdünnungsapparatur entwickelt – sie verdünnt konzentrierte Salzsäure 1:3 mit Reinstwasser.



Abb.: Externe Verdünnungsapparatur

Ein weiterer Sicherheitsaspekt ist der Arbeitsschutz. Ein Austreten von HCl-Gas in die Umgebungsluft muss auf jeden Fall verhindert werden. Dazu ist der Installationsraum mit Salzsäuresensoren ausgestattet. Im Falle einer HCl-Gas (Chlorwasserstoff) Detektion, wird die Messung gestoppt und ein Alarm ausgelöst. Das schützt Mitarbeiter und Materialien. Sind diese Aspekte berücksichtigt, hat man ein zuverlässiges System zur Bestimmung der organischen Belastung in einer Salzsäure.



Abb.: TOC-4200 Installation

#### ■ Praxistest

Die beschriebene Applikation hat ihren ersten Praxistest bereits erfolgreich bestanden. In einem dieser Tests wurde die Leitung einer 37%igen Salzsäure in einem Takt von 20 Minuten beprobt und sowohl auf den TOC - als auch auf  $TN_b$ -Gehalt analysiert. Der Test lief 4 Monate lang und lieferte mehr als 5500 TOC- und  $TN_b$ -Ergebnisse. Während der Testphase mussten weder der Katalysator noch irgendwelche Verbrauchsmaterialien getauscht werden.

#### ■ Parameter:

Probenart:	37%ige Salzsäure
Parameter:	TOC / $TN_b$
Probenahme-Intervall:	alle 20 Minuten
Probenvorverdünnung:	1:3 mit Reinstwasser
Gaswäscher:	Halogenscrubber B-Type Scrubber Kupferkugelscrubber

#### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200 mit zusätzlichen Gaswäschern (Halogenscrubber, B-type Scrubber ( $SnCl_2$ ), Kupferkugelscrubber)  
TN-Modul  
Externe Verdünnungsstation  
HCl Sensor

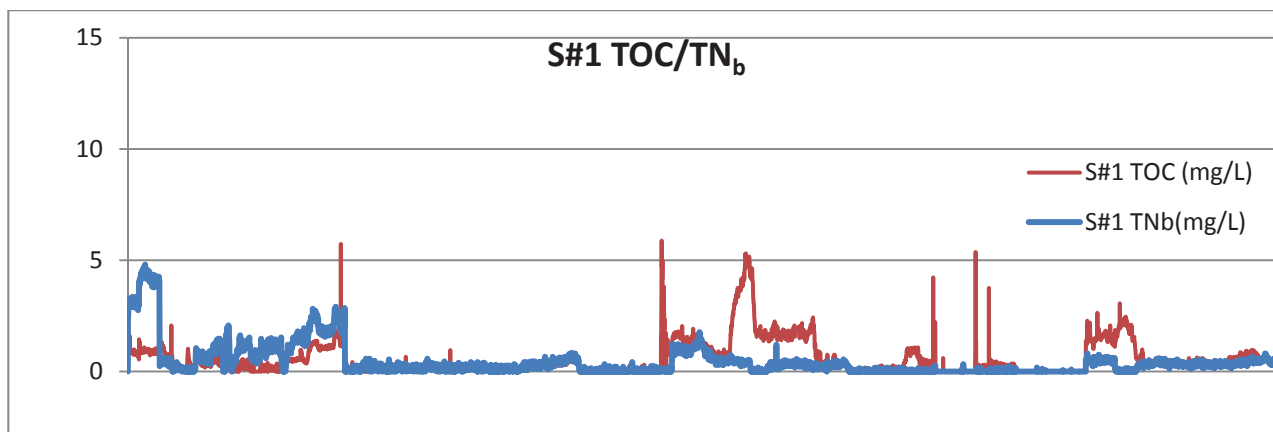


Abb.: TOC/TN-Ergebnisse einer Salzsäure

## Application News

**No. SCA-130-608**

Summenparameter – Total Organic Carbon

### TOC-4200 – Messbereichserweiterung auf bis zu 55.000mg/L TOC

Der TOC-4200 kann für unterschiedlichste Prozess-Applikationen eingesetzt werden, von der Überwachung von Kühlwasser oder Kondensaten bis hin zur Messung hochbelasteter Abwasserproben. Um diese unterschiedlichen Applikationen abzudecken verfügt der TOC Analysator über einen großen Messbereich.

#### ■ ISP-Modul im TOC-4200

Neben einem NDIR-Detektor mit weitem Messbereich, besitzt der TOC-4200 ein Modul (ISP-Modul: integrierte Proben-vorbereitungsmodul) das eine automatische Verdünnung der Proben ermöglicht. Dadurch lässt sich der Messbereich erheblich erweitern.

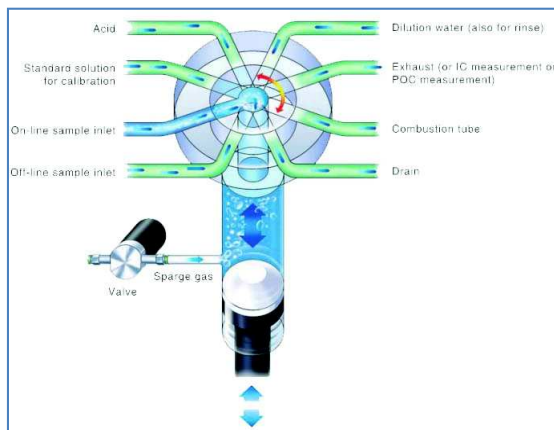


Abb.: ISP-Modul im TOC-4200

Das ISP-Modul besteht aus einem 8-Port-Ventil und einer Spritzeneinheit mit einem Spülgasanschluss. Darüber werden Probe und Verdünnungswasser im richtigen Verhältnis entnommen und homogenisiert (mittels Spargegas). So können Verdünnungen in einem Verhältnis von 1:2 bis 1:50 durchgeführt werden.

Für die meisten Abwasser-Applikationen reicht ein Messbereich von bis zu 20.000 mg/l aus.

Es gibt aber wenige Bereiche (z.B. bei der Enteisung von Flugzeugen) bei denen ein Messbereich von bis zu 50.000 mg/l benötigt wird.

#### ■ TOC-Messungen im Bereich bis zu 55.000mg/L

Die Wiederfindung und die Reproduzierbarkeit in dem erweiterten Messbereich wurden mit einer Glucose-Lösung ermittelt.

#### Kalibrierung

Parameter: TC

Katalysator: Standard

Std-Lösung: 500mg/L (1-Punkt)

Injektion Vol.: 20µl

Injektion	Peak Fläche
1	768,6
2	784,2
3	762,1
Mittelwert	771,6
RSD	1,47%

#### Glucose Standard

Konzentration: 55.000mg/L

Verd. Faktor: 40

Injektions-Vol.: 20µl

Port: Offline-Port

#Inj.	Fläche	Konzentration	WDF
1	2106	54.595 mg/L	99,3%
2	2137	55.399 mg/L	100,7%
3	2104	54.543 mg/L	99,2%
MW	2116	54.854 mg/L	99,7%
SD	18,51	479 mg/L	
RSD	0,87%		



### ■ TOC-Bestimmung von hochkonzentrierten Glykol-Lösungen

Die TOC-Bestimmung auf Flughäfen ist einer der Applikationen, bei denen der TOC Messbereich stark schwankt, abhängig vom Enteisungsmittel.

Das meist verwendete Enteisungsmittel ist eine Mischung aus Wasser, Glykol und verschiedenen Zusätzen. Daher wurde der Test in den hohen Messbereichen mit zwei verschiedenen Glykol-Mischungen wiederholt.

#### ■ 1. Glykol-Lösung

Parameter: TC  
Konzentration: 45.250mg/L  
Verd. Faktor: 40  
Injektions-Vol.: 20µl  
Port: Offline-Port

#Inj.	Fläche	Konzentration	WDF
1	1734	44.951 mg/L	99,3%
2	1770	45.885 mg/L	101,4%
3	1720	44.588 mg/L	98,5%
MW	1741	45.133 mg/L	99,7%
SD	25,8	669 mg/L	
RSD	1,48%		

#### ■ 2. Glykol-Lösung

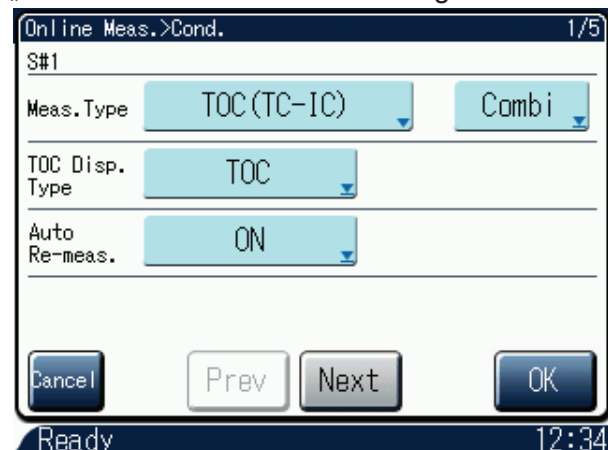
Parameter: TC  
Konzentration: 55.340mg/L  
Verd. Faktor: 40  
Injektions-Vol.: 20µl  
Port: Offline-Port

#Inj.	Fläche	Konzentration	WDF
1	2087	54.102 mg/L	97,8%
2	2087	54.102 mg/L	97,8%
3	2027	52.547 mg/L	95,0%
MW	2067	53.584 mg/L	96,8%
SD	34,6	898 mg/L	
RSD	1,68%		

### ■ „Automatische Messwiederholung“

Die vorhergehenden Messungen im hohen Messbereich erfolgten mit einem fixen Verdünnungsfaktor von 1:40. Doch was wenn Proben mit solch hohen Konzentrationen die absolute Ausnahme sind?

Hier bietet der TOC-4200 die Funktion „Automatische Messwiederholung“.



Diese ermöglicht, das Gerät so zu parametrieren, dass es die meiste Zeit in einem niedrigeren Messbereich, mit niedrigerer Verdünnung und hoher Genauigkeit misst. Wird einmal eine Probe gemessen, die ein Ergebnis außerhalb des kalibrierten Bereiches liefert, so entnimmt das System automatisch erneut eine Probe und wendet den maximalen Verdünnungsfaktor 50 an, um das Ergebnis wie in den vorherigen Messreihen gezeigt, erfolgreich zu extrapolieren.

### ■ Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen dass der TOC-4200 Proben in hoher Konzentration (bis zu 55.000 mg/l) präzise und zuverlässig messen kann. Für die Messung von Proben in eher niedrigen Bereichen, die nur gelegentlich auf ein hohes Konzentrationsmaß ansteigen, verfügt er über eine nützliche Funktion, die automatische Messwiederholung.

### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung TOC-4200

## Application News

No. SCA-130-609

Summenparameter – Total Organic Carbon

### TOC-4200 – Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung

Um industrielle Prozesse präzise und effizient zu steuern, werden diese mit Online-Analysatoren kontrolliert. Mit einem TOC-4200 können mittels Messstellenumschaltung bis zu 6 Probenströme überwacht werden – selbst bei Probenströmen unterschiedlicher Konzentrationsniveaus.

#### ■ Praxisbeispiel Kläranlage

In industriellen Reinigungs- und Kläranlagen werden verschiedenste Verfahren eingesetzt um anfallende Abwässer in mehreren Teilprozessen zu reinigen (z.B. biologische oder Filtrationsverfahren). Dabei liefert der Summenparameter TOC wichtige Informationen über die verbleibende organische Verunreinigung und somit über die Effizienz der Anlage.



Abb.: Beispiel aus der Papierindustrie: 4 sehr unterschiedliche Probenströme

Im Zulauf solcher Anlagen können TOC-Konzentrationen von deutlich über 1000mg/l, sowie hohe Salzfrachten erwartet werden. In biologischen Zwischenstufen werden gelöste organische Inhaltsstoffe abgebaut. An dieser Stelle zugegebene Flockungs- oder Fällungsmittel verändern die Probenzusammensetzung (Matrix) zusätzlich.

Im Auslass solcher Reinigungsanlagen hat das Wasser zumeist einen TOC-Gehalt von unter 50mg/l. Die Probenmatrizes und Messbereiche dieser Probenströme unterscheiden sich somit stark. Sollen diese mit nur einem Analysator überwacht werden, so stellt dies hohe Anforderungen an Gerät und Probenahmetechnik.

#### ■ ISP-Modul im TOC-4200

Kern der TOC-4200 Serie ist das ISP-Modul (Integrated Sample Pretreatment). Es besteht aus einem 8-Wege-Ventil und einer Spritzenpumpe. Die durchgängige Verwendung von inertem Material vermindert hierbei das Risiko von Querkontaminationen. Neben der automatischen Probenvorbereitung (Ansäuern und Ausblasen), ermöglicht diese Technik sowohl die Verdünnung, als auch Sequenzen zur Selbstreinigung des Moduls sowie der Probenzuleitung.

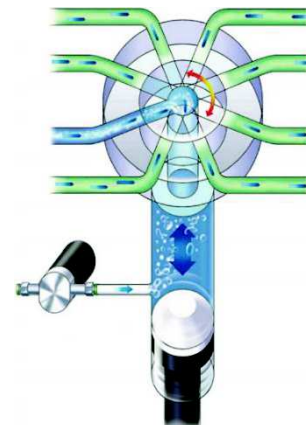


Abb.: ISP-Modul TOC-4200 Serie

Die automatische Verdünnungsfunktion dient nicht nur der Messbereichserweiterung, sondern auch der Matrixreduzierung. Dies verringert den Wartungsaufwand und senkt die Betriebskosten für den Betreiber.

### ■ Probenahmeteknik

Fehlerhafte Messwerte entstehen oft schon durch Verschleppungseffekte in Probenzuleitung oder Probenehmer. Biologisches Wachstum und Ablagerungen in der Zuleitung stellen ein weiteres Kontaminationsrisiko dar. Um dies zu minimieren, sollte die Probe mit einer Strömungsgeschwindigkeit  $>1\text{m/s}$  zum Probenehmer geleitet werden. Revisionsöffnungen und Ventile, um die Rohrleitung manuell oder sogar automatisch zu spülen, sollten eingeplant werden. Der Probenehmer sollte aus inertem Werkstoff konstruiert sein. Automatische Spülschritte zwischen den einzelnen Probenentnahmen vermindern zusätzlich den Aufwand für den Betreiber. Um Probleme im laufenden Betrieb zu verringern, sollte bereits während der Projektierung ein besonderes Augenmerk auf die Probenahme gelegt werden.



### ■ Praxistest

In einem Praxistest wurden zwei Probenströme mit unterschiedlichen Matrizes und TOC-Gehalten analysiert. Um Verschleppungen zwischen den Probenströmen sichtbar zu machen, wurden diese abwechselnd jeweils 90 mal beprobt und analysiert.

Strom	S#1	S#2
Matrix	Reinstwasser	3% NaCl-Lösung
Sollkonz.	1 mg/l	1000 mg/l
Parameter	NPOC	NPOC
Säurezugabe	100µl	100µl
Inj.Vol.	150µl	50µl
Verdünnung	Keine	Faktor 10

### ■ Ergebnis

	S#1	S#2
Mittelwert (mg/l)	1,02	992,67
Standard-abweichung (mg/l)	0,07	13,32

Selbst bei signifikanten Unterschieden in Konzentration und Matrix der beiden Probenströme, arbeitet der TOC-4200, dank seiner inertem Konstruktion und automatisierter Reinigungsfunktionen verschleppungsfrei.

### ■ Empfohlenes Gerät / Ausstattung

TOC-4200

Individuelles Probenahmesystem

