

# Auf dem Prüfstand: Die TOC-Bestimmung mit Betriebsmethoden

Die Motivation, sich mit der TOC-Messung zu befassen, wurde im *KA-Betriebs-Info* vom April 2004 erläutert. Auf Initiative der ATV-DVWK-Kläranlagen-Nachbarschaften in Bayern wurden im Labor des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft Vergleichsuntersuchungen durchgeführt. Vor allem sollte geprüft werden, ob der TOC-Küvettentest ähnlich einfach zu handhaben ist wie die bewährten photometrischen Betriebsmethoden, selbstverständlich aber auch, wie es um die Zuverlässigkeit und die Genauigkeit der verschiedenen Firmenprodukte steht. Zur Verfügung standen die neuesten Geräte der Firmen Dr. Bruno Lange, Macherey-Nagel, Merck und WTW.

**Immer noch aktuell,**  
auch wenn die Geräte  
heute anders aussehen.

## 1. Messprinzip

Grundlage des TOC-Küvettentests ist die nasschemische Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Das entstandene  $\text{CO}_2$  muss anschließend von der Probe getrennt werden, um quantitativ erfasst zu werden. Die Schwierigkeit dabei ist, dass auch anorganisch gebundener Kohlenstoff (TIC) vorhanden ist, der nicht mitbestimmt werden soll, da er das Ergebnis verfälschen würde. Die Bestimmung des TOC findet daher in mehreren Schritten statt. Es war für die Fachfirmen eine schwierige Aufgabe, einen Test zu entwickeln, der den Ansprüchen der eingeführten Betriebsmethoden gerecht wird. Wie sollten diese Schritte in einer Küvette verwirklicht werden?

In Abbildung 1 ist der grundsätzliche Aufbau einer Küvette für die TOC-Messung schematisch dargestellt. Der gesamte Kohlenstoff wird mittels Aufschlussverfahren im Thermoblock zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Das  $\text{CO}_2$  dringt (diffundiert) durch eine spezielle Membran in eine blaue Indikatorlösung. Die dadurch auftretende Farbänderung wird anschließend photometrisch bestimmt. Um den anorganisch gebundenen Kohlenstoff (TIC) nicht mit zu erfassen, arbeiten die untersuchten Küvettentests nach der Austreibmethode. Das heißt, dass der TIC vor dem Aufschluss im Heizblock durch Ansäuern und Rühren als  $\text{CO}_2$  ausgetrieben wird.

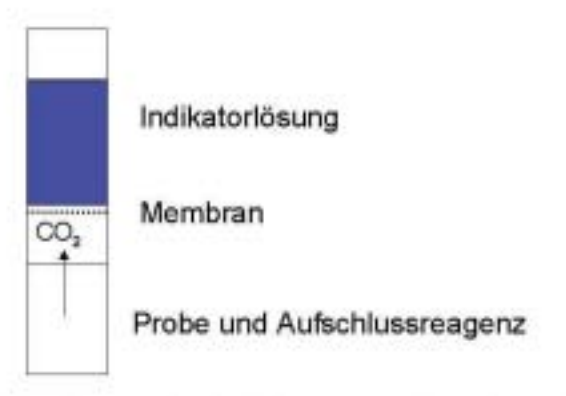


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer TOC-Küvette

## 2. Zwei Systeme

Zur Lösung der Vorgänge in der Küvette werden zwei Systeme angeboten (Abbildung 2):

- Das System der Firma Dr. Lange besteht aus zwei Küvetten, der Proben- und der Indikator-Küvette. Sie werden nach der Zugabe von Aufschlussreagenz und Probe über eine Schraubkupplung (hier ist die Membran integriert) miteinander verbunden.
- Die baugleichen Systeme der Firmen Macherey-Nagel, Merck und WTW arbeiten mit einer Küvette. Dies ist deshalb möglich, weil die erforderliche Membran bereits in die Küvette eingebaut ist. Nach der Dosierung von Probe und Reagenz wird die Küvette mit einer speziellen Aluminiumkappe verschraubt und auf dem Kopf stehend im Thermoreaktor erhitzt.

In Tabelle 1 sind die Kosten für die TOC-Tests zusammengestellt.

Firma	TOC-Testsatz	Pulverdosierer	Verdünnungswasser (2,5 l)	Sechs Alukappen
Dr. Lange	bei 25 Küvetten: 2,90 € pro Bestimmung	37,30 €	nicht erforderlich <sup>*)</sup>	nicht erforderlich
Macherey-Nagel	bei 10 Küvetten: 5,25 € pro Bestimmung	nicht erforderlich	nicht erforderlich <sup>*)</sup>	39,80 €
Merck/WTW	bei 25 Küvetten: 5,40 € pro Bestimmung	nicht erforderlich	ca. 20 € (beim hohen Messbereich erforderlich)	55 €

<sup>\*)</sup> Sind Messungen vorgesehen, die über die angegebenen Messbereiche hinausgehen, muss bei allen Verfahren mit Wasser für die Chromatographie gearbeitet werden.

Tabelle 1: Kostenzusammenstellung (ohne MwSt.)

## 3. Hinweise zu den Küvettentests

Bei allen Herstellern können die Geräte neuerer Bauart (Photometer und Heizblock) weiter verwendet werden. Voraussetzung ist, dass sie auf die notwendigen Reaktionsbedingungen eingestellt werden können.

### Küvettentest der Firma Dr. Lange

Der Test von Dr. Lange (Abbildung 3) wird für die Messbereiche 5 bis 50 mg/l TOC und für 50 bis 500 mg/l TOC angeboten. Das pulverförmige Aufschlussreagenz wird mit Hilfe eines Pulverdosierers exakt in die Probenküvette

gegeben, anschließend wird die Probe dazu pipettiert. Jetzt ist darauf zu achten, dass die Probenküvette vor der Verschraubung mit der Indikator-Küvette geschüttelt wird, weil ein Schütteln nach der Verschraubung die Membran benetzen kann und somit zu falschen Ergebnissen führt. Zur genauen Beachtung der Herstellerangaben gehört es auch, dass zum Ansäuern der Probe nur das Reagenz aus dem dazugehörigen Testsatz verwendet wird.

### Küvettentests der Firmen Merck, WTW und Macherey-Nagel

Die Küvetten der genannten Firmen sind nahezu gleich (Abbildungen 4 bis 6). Nach Dosierung von Probe und pulverförmigem Reagenz (erfolgt hier mit Kunststofflöffel) wird die Küvette mit einem temperaturstabilen Spezialverschluss (Alukappe) verschraubt und auf dem Kopf stehend im Thermoblock erhitzt. Diese spezielle Alukappe ist notwendig, um die hohen Temperaturen im Heizblock auszuhalten. Nach Angaben von Merck können die Deckel

so lange benutzt werden, bis Undichtigkeiten auftreten. Dies hängt vom Anwender ab und soll bis zu 100 Mal möglich sein.

Die Tests unterscheiden sich im Messbereich. Die Produkte der Firmen Merck und WTW sind identisch. Die Messbereiche decken die Konzentrationen von 5 bis 80



Abb. 2: TOC-Küvettensysteme. Links: zusammenschraubte Küvetten (Dr. Lange), rechts: Küvette mit integrierter Membran und Alukappe (Merck)



Abb. 3: Betriebsmethode Dr. Lange

mg/l TOC und 50 bis 800 mg/l TOC ab. Der Test der Firma Macherey-Nagel wurde Anfang dieses Jahres modifiziert und der Messbereich auf 2 bis 70 mg/l TOC verändert. Für Messungen im höheren Bereich muss die Probe vorher verdünnt werden.

#### 4. Untersuchungen

##### 4.1 Ergebnisse

Es wurden Messungen mit Standardlösungen sowie mit Abwasserproben vom Zulauf und Ablauf von Kläranlagen



Abb. 4: Betriebsmethode Macherey-Nagel

durchgeführt. Mit Standardlösungen im niedrigen Messbereich wurden in der Regel Ergebnisse gefunden, die in den angegebenen Toleranzbereichen der Hersteller lagen (Dr. Lange:  $\pm 2,5$  mg/l TOC, Merck/WTW:  $\pm 3$  mg/l TOC, Macherey-Nagel: keine Angaben zur Messwertgenauigkeit). Bei unseren Analysen mit Standardlösungen wurden Abweichungen von maximal 7,5 % ermittelt; das entspricht einer mittleren Abweichung von 2,6 mg/l TOC.

Bei Standardlösungen im oberen Konzentrationsbereich waren die Ergebnisse wenig zufriedenstellend. Hier werden von den Herstellern folgende Messwertgenauigkei-

Firma	Messbereich [mg/l TOC]	TIC-Austreibzeit [min]	Fremdstoffkonzentrationen, die nicht stören	Reaktionszeit/-temperatur	Abkühlzeit [min]
Dr. Lange	5 bis 50	5	≤ 500 mg/l TIC ≤ 1 000 mg/l Cl <sup>-</sup>	2 h/100 °C	20
	50 bis 500	5	≤ 500 mg/l TIC ≤ 10 000 mg/l Cl <sup>-</sup>		
Macherey-Nagel	2 bis 70 im höheren Messbereich verdünnen	10	≤ 500 mg/l TIC ≤ 1 000 mg/l Cl <sup>-</sup>	2 h/120 °C	60
Merck/ WTW	5 bis 80	10	≤ 25 mg/l TIC ≤ 5 g/l NaCl	2 h/120 °C	60
		60	< 100 mg/l TIC ≤ 5 g/l NaCl		
	50 bis 800	10	< 250 mg/l TIC < 50 g/l NaCl		
		60	≤ 1 000 mg/l TIC ≤ 50 g/l NaCl		

Tabelle 2: Vergleich der Küvetten nach Herstellerangaben



Abb. 5: Betriebsmethode Merck

ten angegeben: Dr. Lange: ± 25 mg/l TOC, Merck/WTW: ± 30 mg/l TOC. Bei beiden Systemen wurden zum Teil noch höhere Abweichungen gemessen.

Bei den Untersuchungen der Zu- und Ablaufproben ergab sich teilweise eine gute Übereinstimmung mit dem TOC-Wert, der im Zentrallabor nach dem DIN-Verfahren ermittelt worden war. Es wurden jedoch auch Proben mit Konzentrationen um 100 mg/l TOC analysiert, bei denen die Messergebnisse bis zu 15 mg/l TOC abwichen. Bei niedrigen Konzentrationen von 10 mg/l lagen die Abweichungen im Mittel bei 2 bis 3 mg/l TOC. Dies betraf alle Hersteller.

#### 4.2 Weitere Erkenntnisse

Bei den Untersuchungen der Abwasserproben gab es gewisse Anlaufschwierigkeiten.

- Besonderes Augenmerk ist darauf zu legen, den anorganisch gebundenen Kohlenstoff vollständig zu entfernen.
- Zur Stabilisierung der Proben darf keine Salzsäure (HCl) verwendet werden, da erhöhte Chloridkonzentrationen das Ergebnis verfälschen können.
- Die zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs



Abb. 6: Betriebsmethode WTW

(TIC) erforderlichen Rührzeiten und die tolerierbaren Konzentrationen an anorganischem Kohlenstoff und Chlorid sind entsprechend den Herstellerangaben zusammengestellt (Tabelle 2).

- Nach unseren Untersuchungen empfiehlt es sich, bei den Tests der Firmen Merck und WTW Abwasserproben 30 Minuten zu rühren, um den anorganischen Kohlenstoff sicher und vollständig zu entfernen. Diese Zeitangaben sind stark durch die Abwasserzusammensetzung geprägt und können daher bei der jeweiligen Anwendung auf der Kläranlage optimiert werden. Dies ist durch einen Vorversuch möglich.
- Wichtig ist ferner, dass bei erforderlichen Verdünnungen der Proben mit CO<sub>2</sub>-freiem Wasser gearbeitet wird (Macherey-Nagel, Merck und WTW). Von den Herstellern wird das Wasser empfohlen, das auch bei der Chromatographie verwendet wird.
- Grundsätzlich müssen die Küvetten nach dem Dosierungsvorgang sofort wieder verschlossen werden, damit kein zusätzliches CO<sub>2</sub> aus der Raumluft in die Küvette gelangt und Mehrbefunde verursacht.
- Selbstverständlich ist wie bei den eingeführten Betriebsmethoden ein sorgfältiges Arbeiten mit genauen Pipetten erforderlich. Dies soll an dieser Stelle dennoch besonders betont werden, weil bei den zum Teil sehr kleinen zudosierten Probemengen (z. B. Dr. Lange) große Messfehler entstehen können.
- Bei den Verschraubungen muss man ein gewisses Gefühl entwickeln. Besonders bei den Alu-Kappen bedarf es einiger Übung, beim Verschließen den richtigen Druck zu finden.

## 5. Zusammenfassung

Die Handhabung der verschiedenen Betriebsmethoden erwies sich nach einer gewissen Einarbeitung als einfach. Es muss sorgfältig gearbeitet und die Angaben der Hersteller müssen genau beachtet werden, sonst kann es sehr schnell zu falschen Ergebnissen kommen. Dabei spielt die vollständige Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs eine entscheidende Rolle. Die von den Her-



stellern angegebenen Toleranzbereiche werden durch die Untersuchungen bestätigt. Die sich daraus ergebenden Messwertgenauigkeiten sind als relativ gering einzustufen.

#### **Autorin**

*Dipl.-Ing. (FH) Karla Mix-Spagl  
Bayerisches Landesamt für  
Wasserwirtschaft  
Lazarettstraße 67  
D-80636 München*

#### **Fazit**

Der Gesetzgeber beabsichtigt, den TOC als Ersatzparameter für den CSB einzuführen, da bei der Messung des TOC u. a. geringere Arbeitsschutzrisiken bestehen. Die Beratungen im Gesetzgebungsverfahren wurden zwar abgebrochen, doch ist damit zu rechnen, dass nach einer gewissen Abstimmung im Bereich der Industrie die Einführung des Parameters TOC weiter vorangetrieben wird. Die jetzt zur Verfügung stehende Zeit sollte in der Fachwelt genutzt werden, die Konsequenzen dieses Schrittes zu beleuchten und zu diskutieren, denn problemlos ist diese Umstellung nicht, wie der vorstehende Bericht zeigt. Die Handhabung der TOC-Betriebsmethode ist etwas gewöhnungsbedürftig. Eine kurze Einweisung genügt hier nicht. Ohne intensive Schulung durch den Hersteller oder in den Kläranlagen-Nachbarschaften geht es nicht, die Fehlerquellen bei der Anwendung sind zu groß. Auch wenn die Gerätschaften der vorhandenen Betriebsanalytik weit-

gehend verwendet werden kann, liegen die Kosten für die TOC-Bestimmung höher als die der CSB-Bestimmung. Selbst bei einer zu erwartenden Steigerung der Nachfrage kann der höhere Aufwand zur Herstellung der TOC-Küvetten kostenmäßig nicht aufgefangen werden.

Inakzeptabel für den Anwender sind die Toleranzbereiche der Messverfahren. Vor allem im unteren Messbereich liegen sie mit  $\pm 2,5$  bis  $\pm 3$  mg/l TOC zu hoch. Umgerechnet auf den CSB liegen die Schwankungsbereiche der Messmethode zwischen 6 bis 10 mg/l CSB. Bei einer gut reinigenden Kläranlage sind Ablaufwerte von 20 bis 30 mg/l CSB keine Seltenheit. Bezogen auf die Abwasserabgabe wären derartig große Schwankungsbereiche für den Betreiber nicht hinnehmbar! Es ist daher notwendig, den TOC-Küvettentest weiterzuentwickeln und zu vereinfachen.

Ist abzusehen, dass deutliche Verbesserungen nicht möglich sind, sollte bei den weiteren Überlegungen der CSB nicht völlig aus den Augen verloren werden. Schließlich wurde der CSB-Küvettentest erst im Januar 2003 genormt (DIN ISO 15705) und bietet damit die Voraussetzung, gesetzgeberisch eingeführt zu werden. Das Problem der großen Chemikalienmengen bei der staatlichen Überwachung könnte damit deutlich reduziert werden. Die verbrauchten Chemikalien werden in der Regel von den Herstellern der Tests zurückgenommen, das Quecksilber recycelt und Chrom ausgefällt. Die umwelt- und arbeitsschutzrechtlichen Bedenken gegen die CSB-Analytik könnten auf diese Weise deutlich entschärft werden.

*Dipl.-Ing. (FH) Manfred Fischer (München)*