



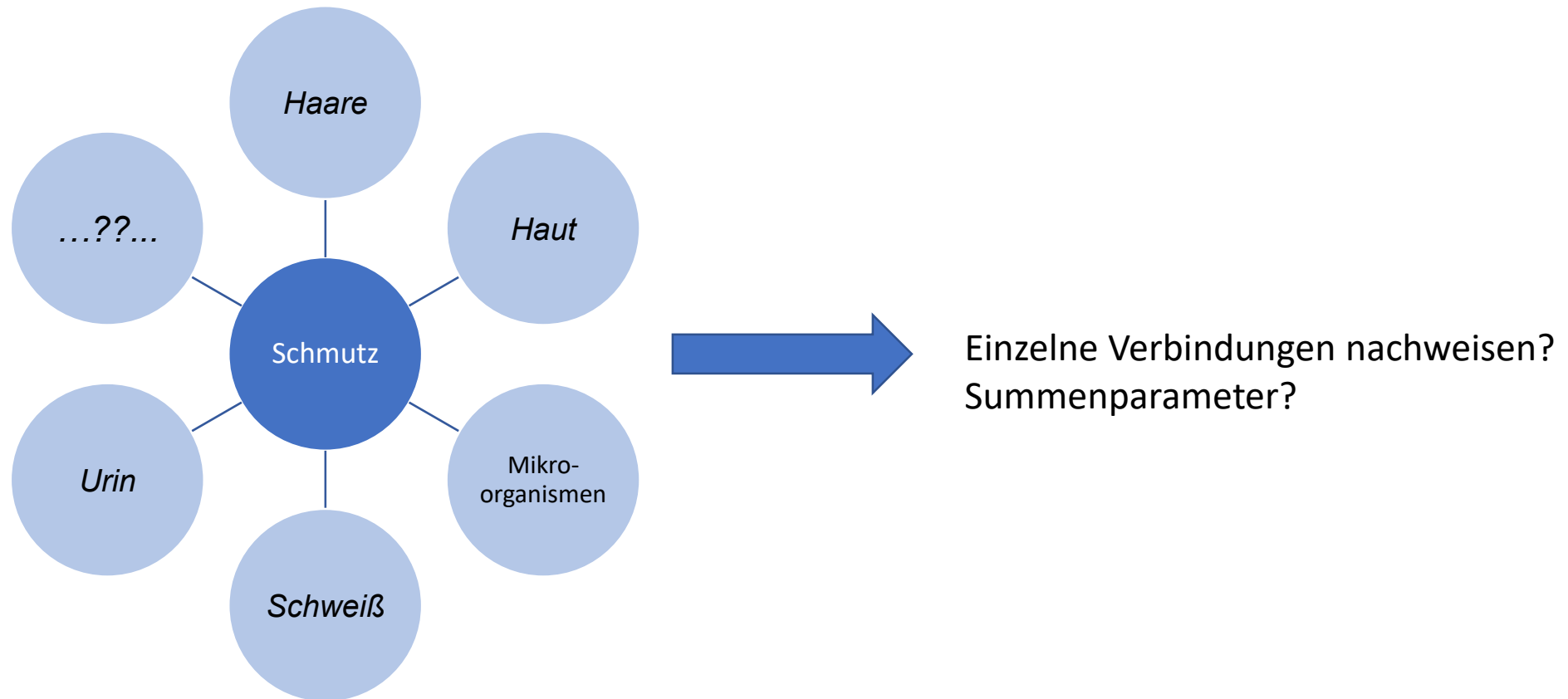
UNIVERSITÄTS
KLINIKUM
HEIDELBERG

Bestimmung von TOC und Oxidierbarkeit im Badebeckenwasser

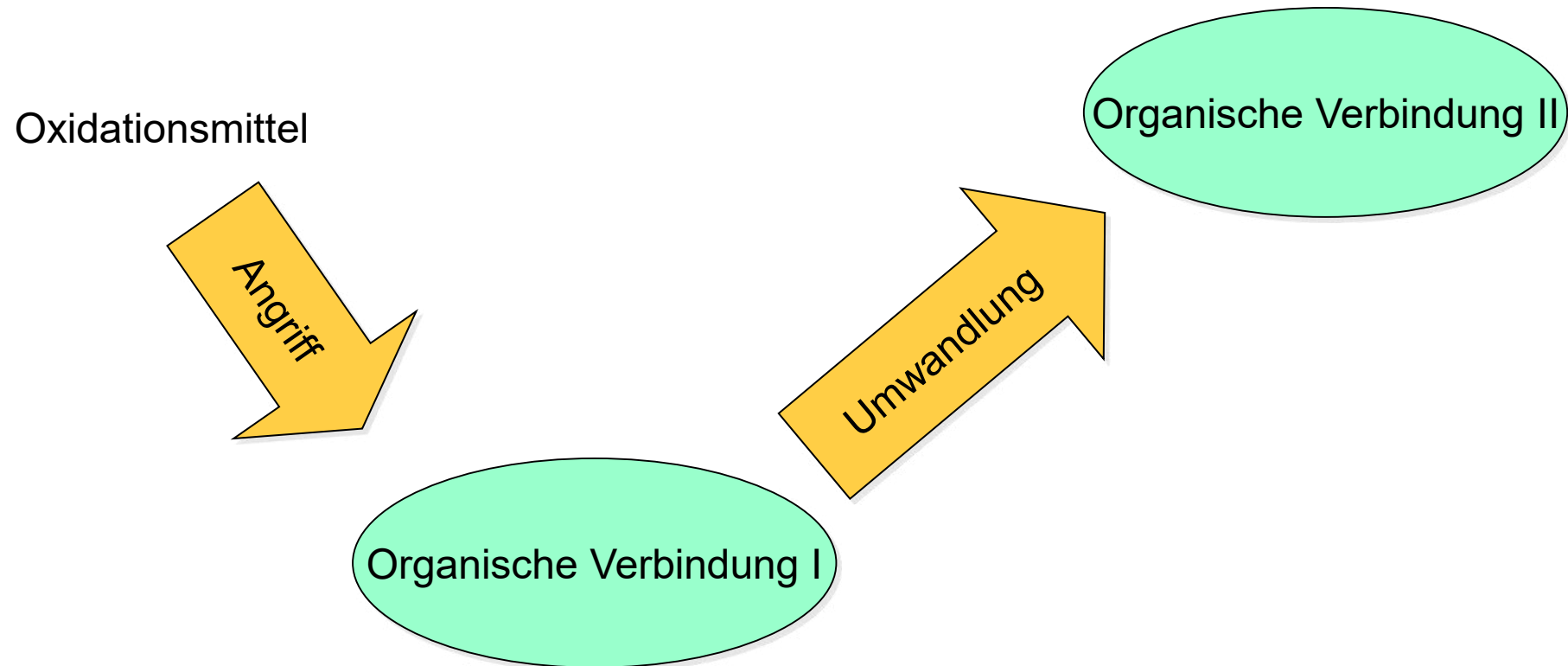
Universitätsklinikum Heidelberg, Deutschland
Zentrum für Infektiologie

Dr. Jochen Kurz

Wie misst man die Verschmutzung von Schwimmbadwasser?



Chemie im Schwimmbadwasser



Was sagt die DIN 19643

Maß für die Quantifizierung der organischen Belastung
sowie für die Beurteilung der Aufbereitung:

Bisher:

Bestimmung der Oxidierbarkeit (PI) mittels Kaliumpermanganat-Verbrauch

- Differenzwert Beckenwasser minus Füllwasser/Filtrat
- Maß für durch Badegast eingebrachte Belastung

Seit Juni 2023 (Neufassung der DIN 19643):

Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC, total organic carbon) mit
aufgenommen, alternativ zu PI einsetzbar

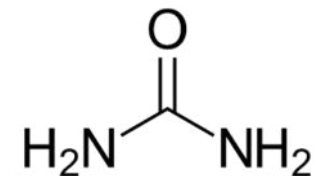
- kein Differenzwert
- Maß für Belastung des Beckenwasser mit organ. Substanzen
- Aktuell kein Hinweis auf Ursache (Füllwasser?, Badegast? Filter?)

Oxidierbarkeit

(auch Permanganat-Index oder KMnO_4 -Verbrauch)

- Erfassung der Stoffe, die sich durch MnO_4^- oxidieren lassen
 - organische C-Verbindungen, aber auch anorgan. Stoffe wie Fe^{2+} , NO_2^- , NH_4^+ , Br^-
 - Im Beckenwasser: nur Anteil der Stoffe erfasst, die von Hypochlorit (Chlor) nicht weiter, aber von MnO_4^- noch weiter oxidiert werden können
 - organische Verbindungen mit C-Atomen in hoher Oxidationsstufe nicht/kaum mit MnO_4^- oxidierbar -> keine Erfassung, z.B. Harnstoff

=> nur Teilmenge, der im Wasser vorhandenen Stoffe



TOC (total organic carbon)

- katalytische Oxidation des gesamten organischen Kohlenstoffs mittels O_2
- Messung des dabei gebildeten CO_2 (z.B. mit NDIR-Detektor)
- In realen Proben ist (meist) neben dem organischen (TOC) auch anorganischer Kohlenstoff (TIC) enthalten
- -> Unterscheidung nötig im Analyseverfahren

Direkte Messung des TOC:

1. Ansäuern und Ausblasen der Probe um Carbonate (TIC) zu entfernen
2. TOC-Messung aus entstandenem CO_2 nach Verbrennung



Flüchtige organ. Verbindungen werden mit entfernt (z.B. $CHCl_3$, ...)

Indirekte Messung des TOC (Differenzverfahren):

1. Messung des gesamten Kohlenstoffs ohne Ansäuern und Ausblasen der Probe
2. TIC-Messung ohne Oxidationsschritt
3. Berechnung von $TOC = TC - TIC$

Beteiligte Oxidationsprozesse – Normalpotentiale

Hypochlorit: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$ 0,90 V (pH 14)

$\text{ClO}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ 1,49 V (pH 0)

Oxidierbarkeit: Permanganat: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ 1,51 V (pH 0)

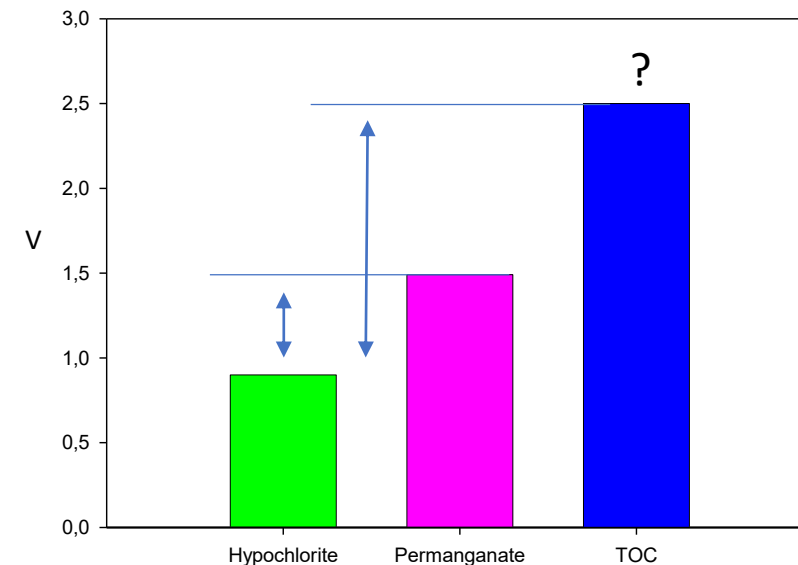
TOC: $\text{C}^n \rightarrow \text{C}^{4+} + (4 - n) \text{e}^-$?

TOC:

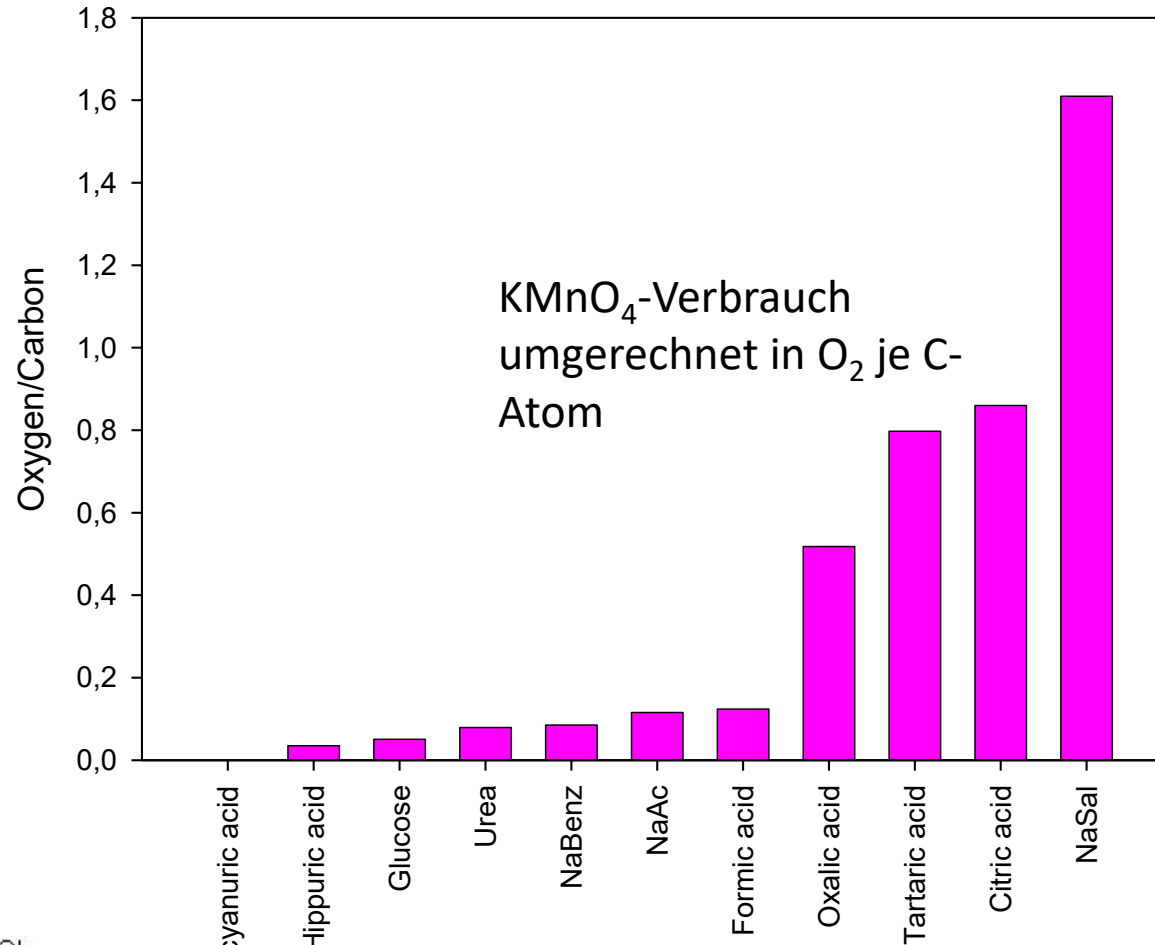
katalytischer Totalabbau organischer Moleküle zu CO_2 und H_2O

Oxidierbarkeit:

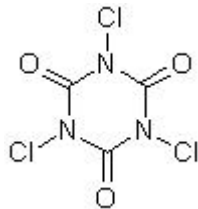
Oxidation von Verbindungen entsprechend Redoxpotential von MnO_4^-



Oxidierbarkeit von Einzelverbindungen



Art der funktionellen Gruppen der Moleküle entscheidend für das Ergebnis der Oxidierbarkeit.

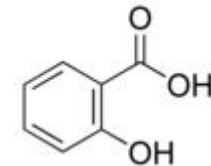


Trichloroisocyanuric acid

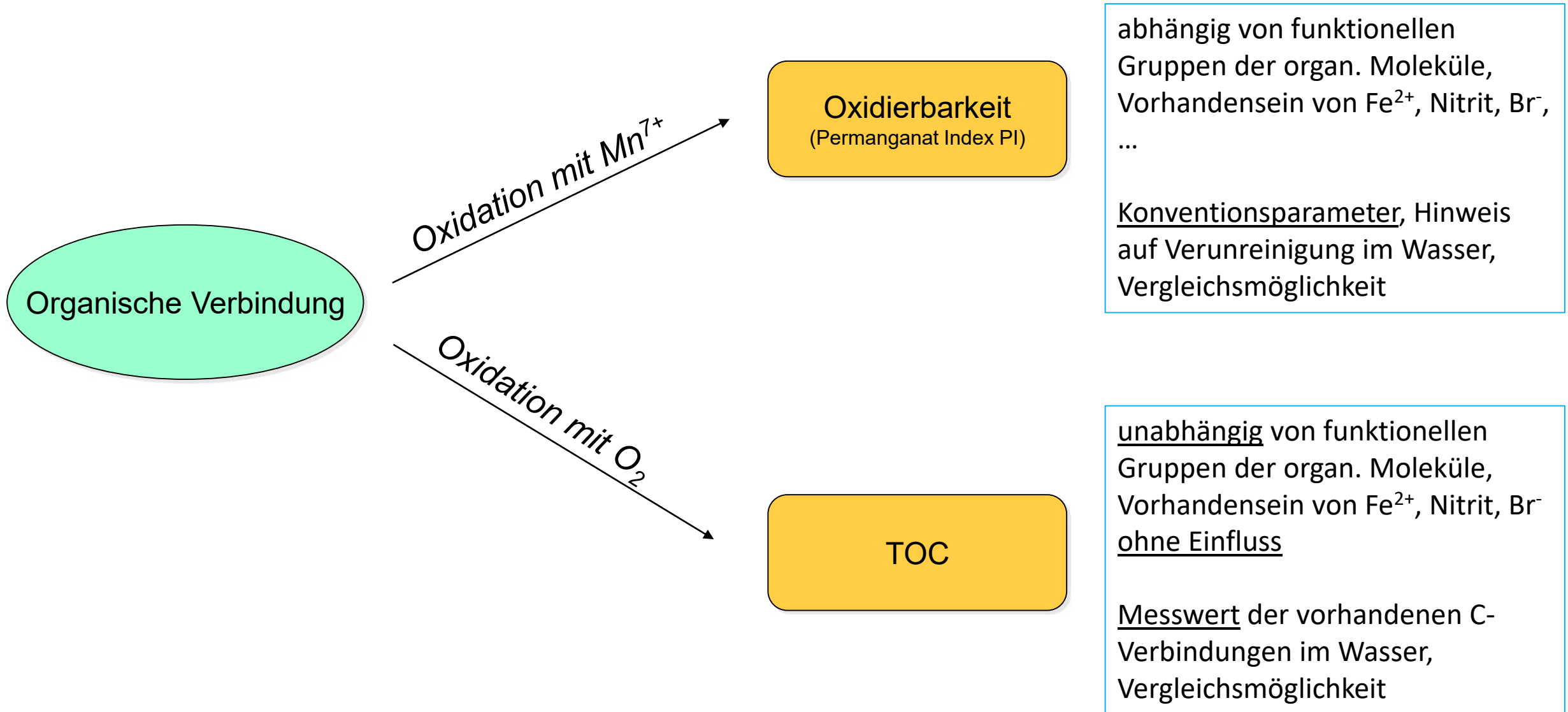
Lässt sich schwer oxidieren



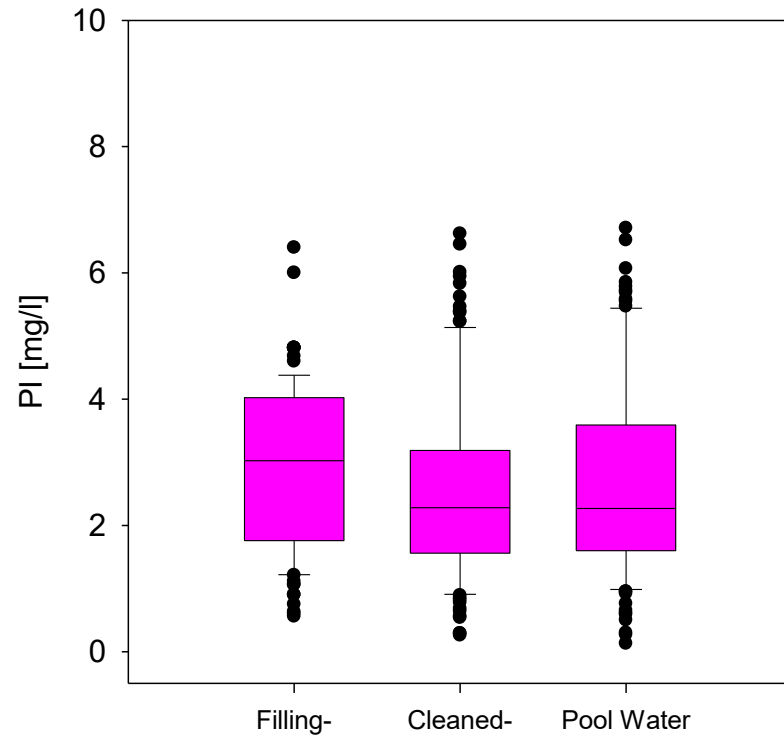
Lässt sich leicht oxidieren



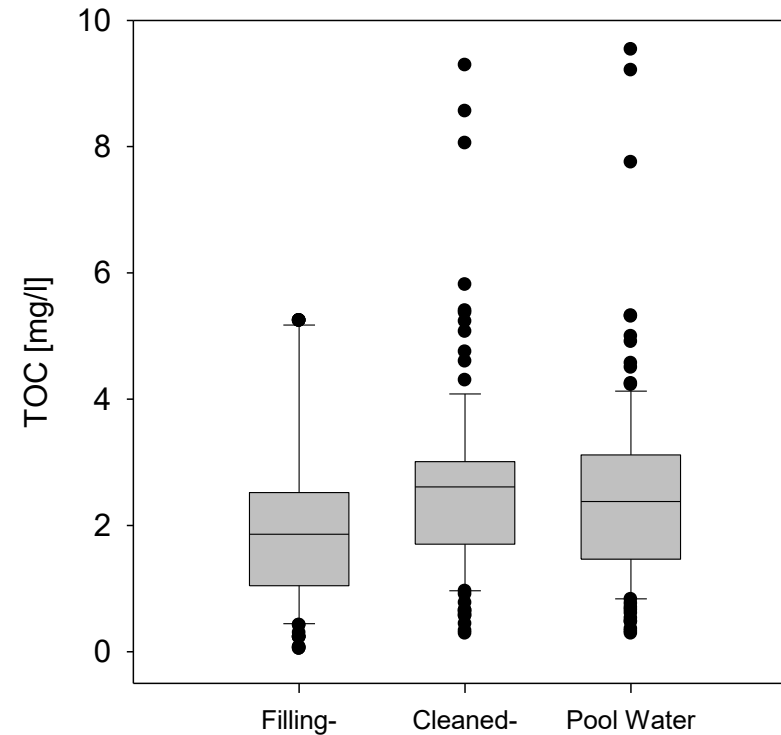
TOC und Oxidierbarkeit



Oxidierbarkeit und TOC in: Füll-, Rein- und Beckenwasser

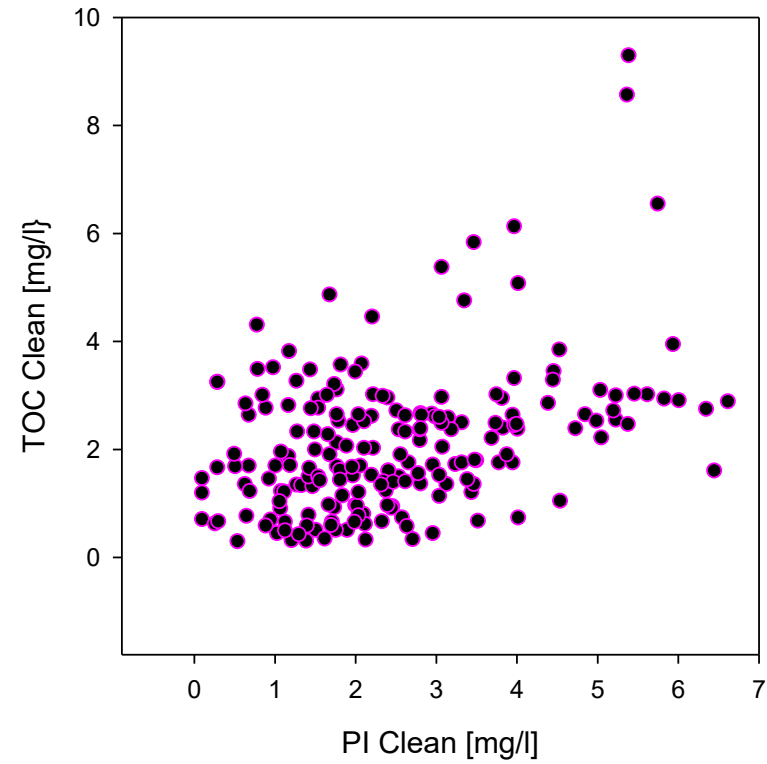
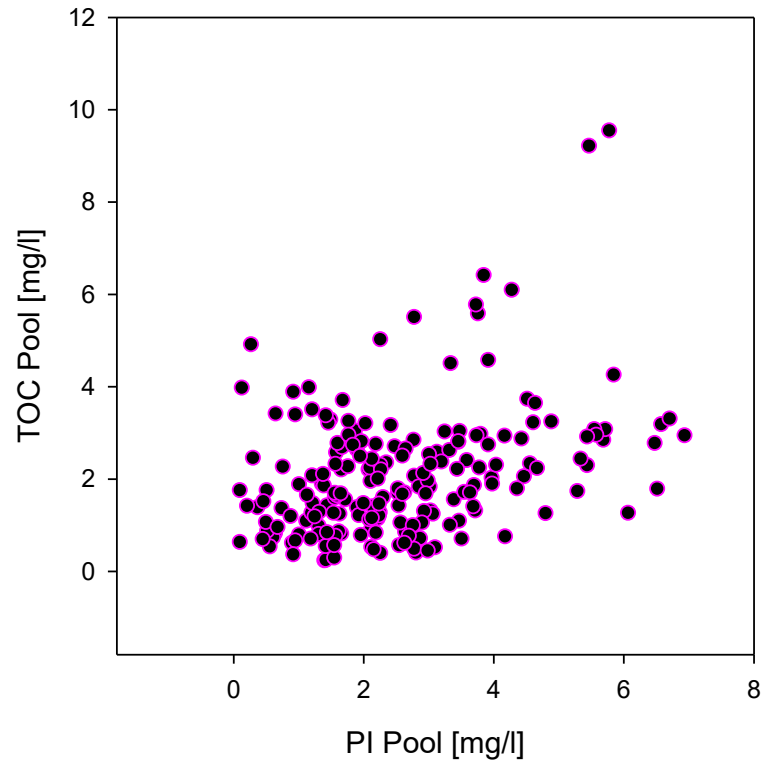


*PI im Füllwasser höher als im
Becken und Filtrat*



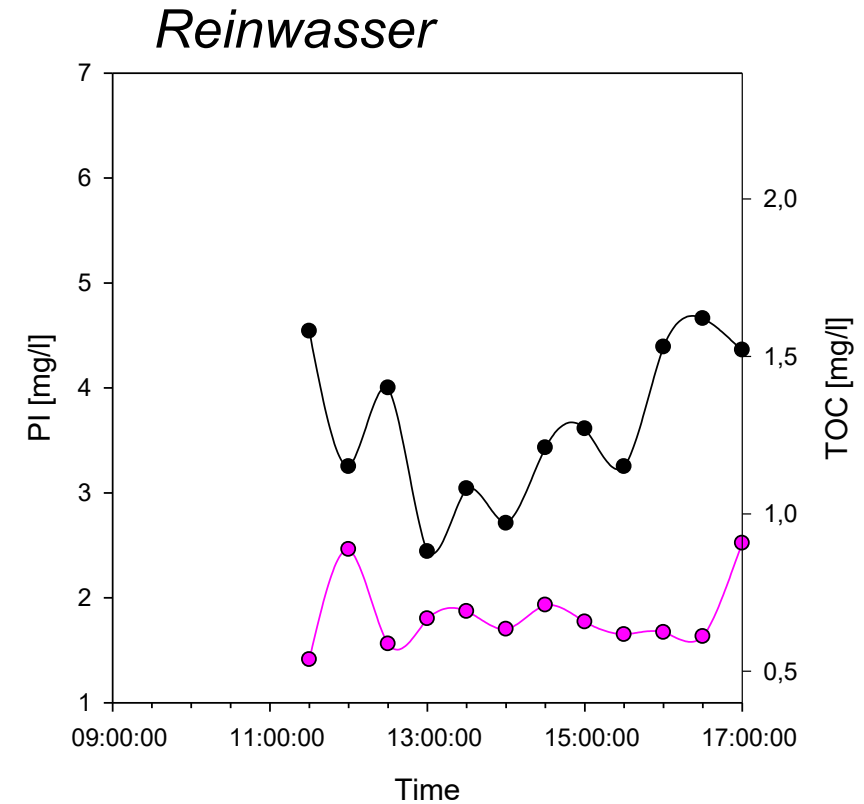
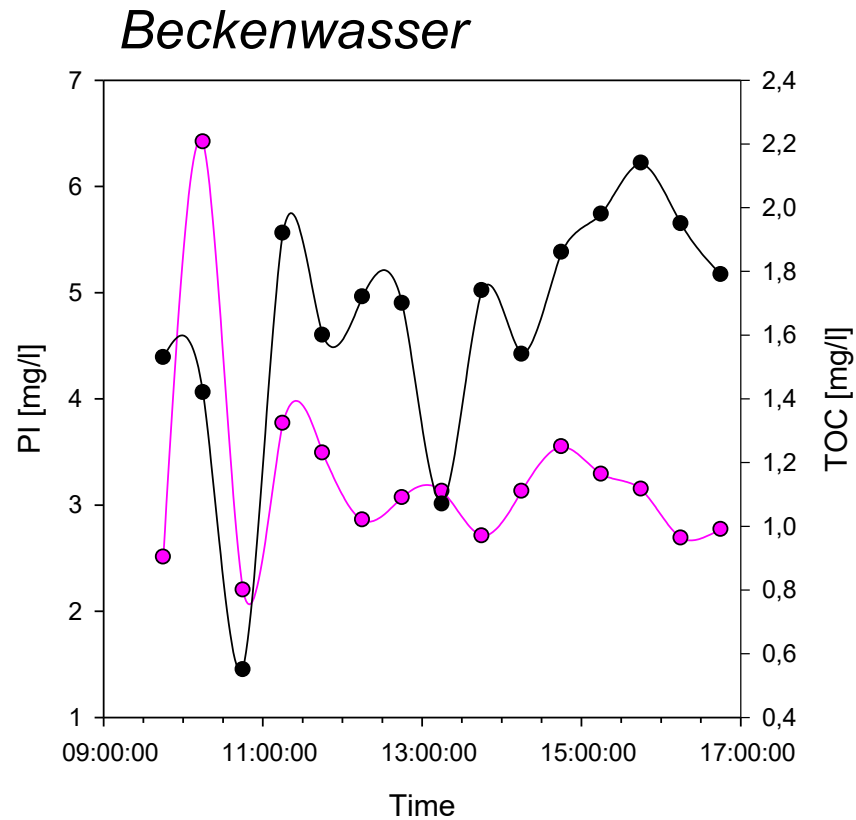
*TOC steigt im Beckenwasser
gegenüber Füllwasser an*

Vergleich von Oxidierbarkeit und TOC



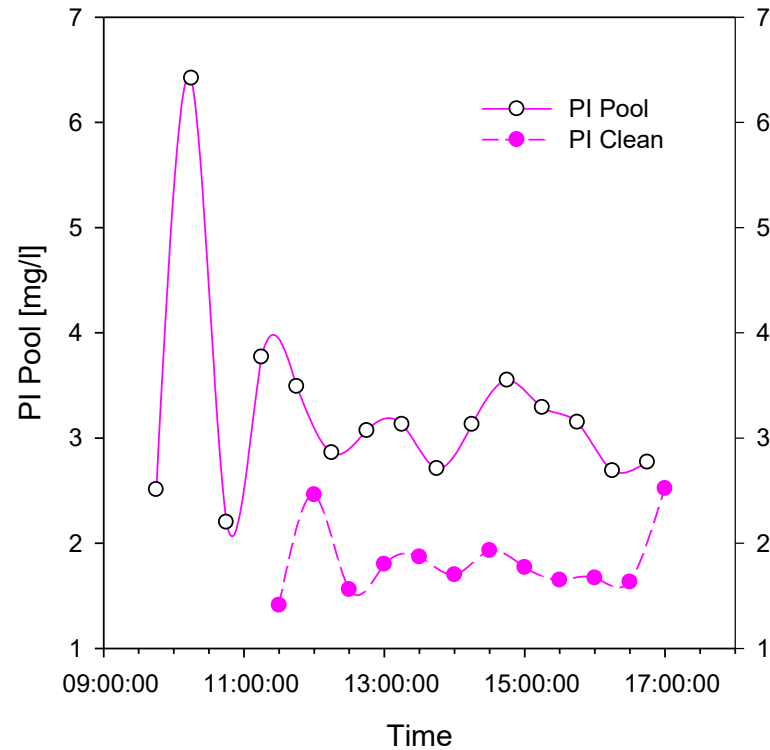
Wenig bis keine Korrelation erkennbar

Tagesverläufe von TOC und Oxidierbarkeit

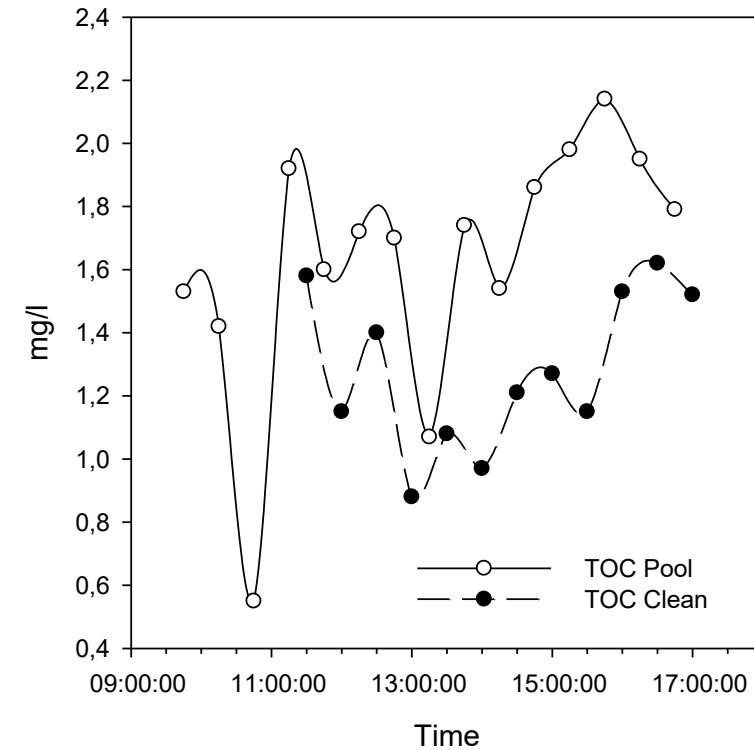


Tagesverläufe von Oxidierbarkeit (PI) und TOC

PI Becken- vs. Reinwasser

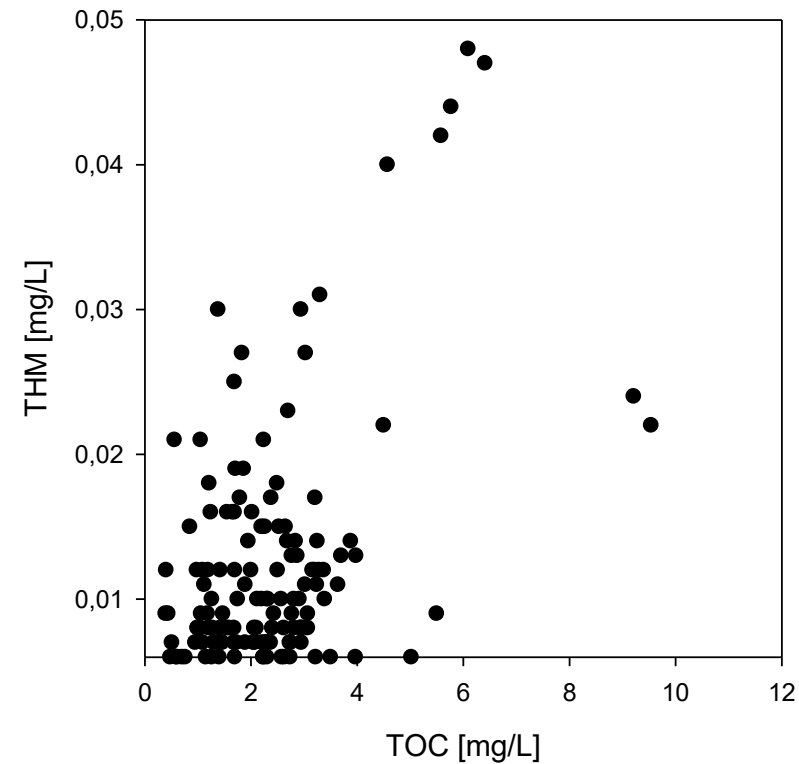
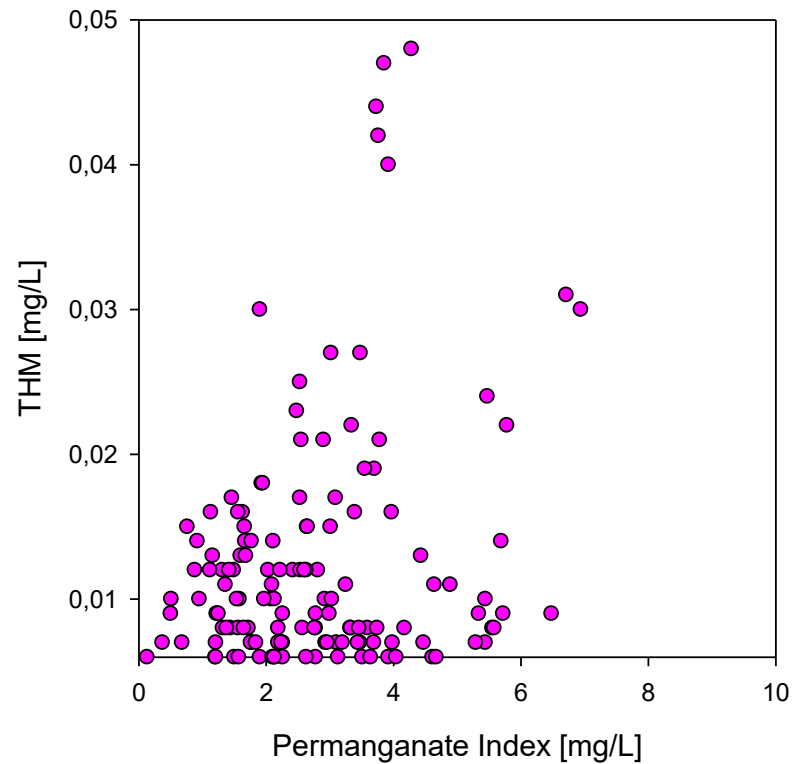


TOC Becken- vs. Reinwasser

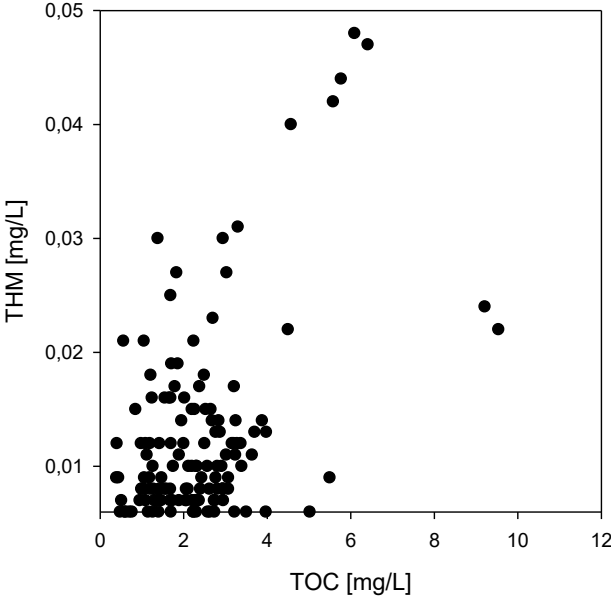
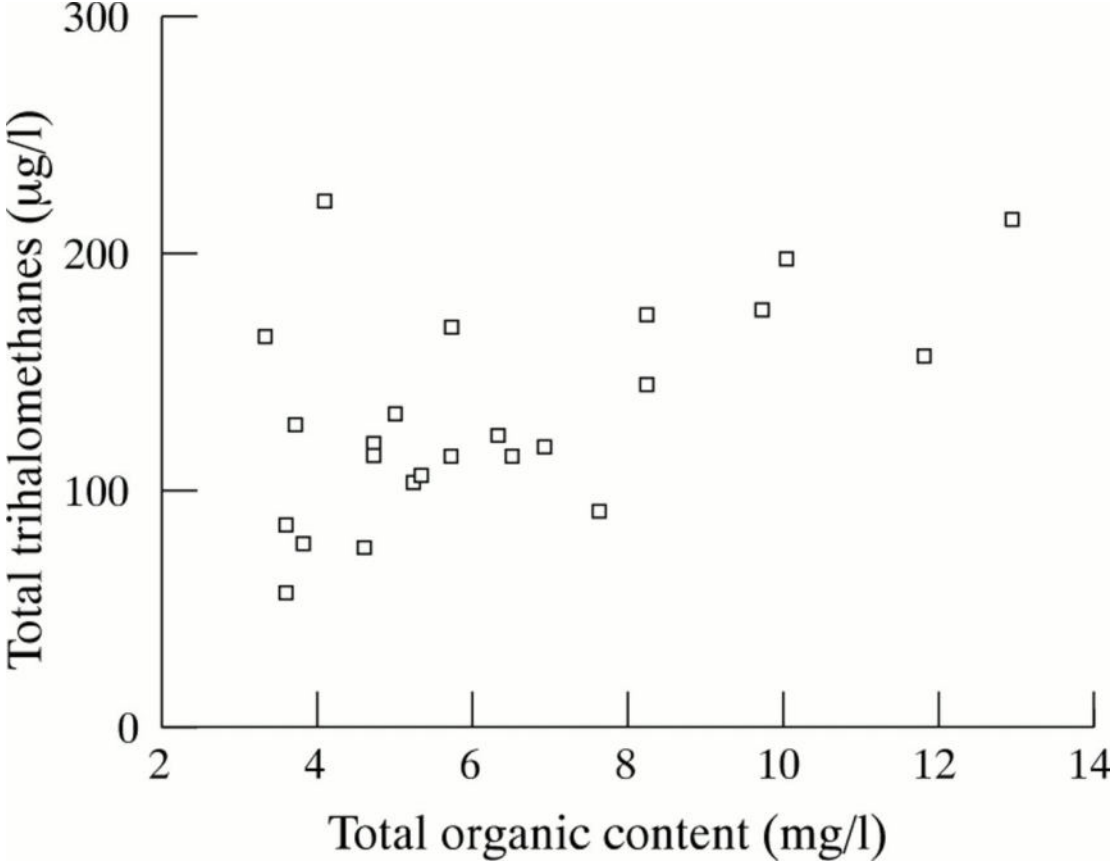


Aufbereitungswirkung hier erkennbar

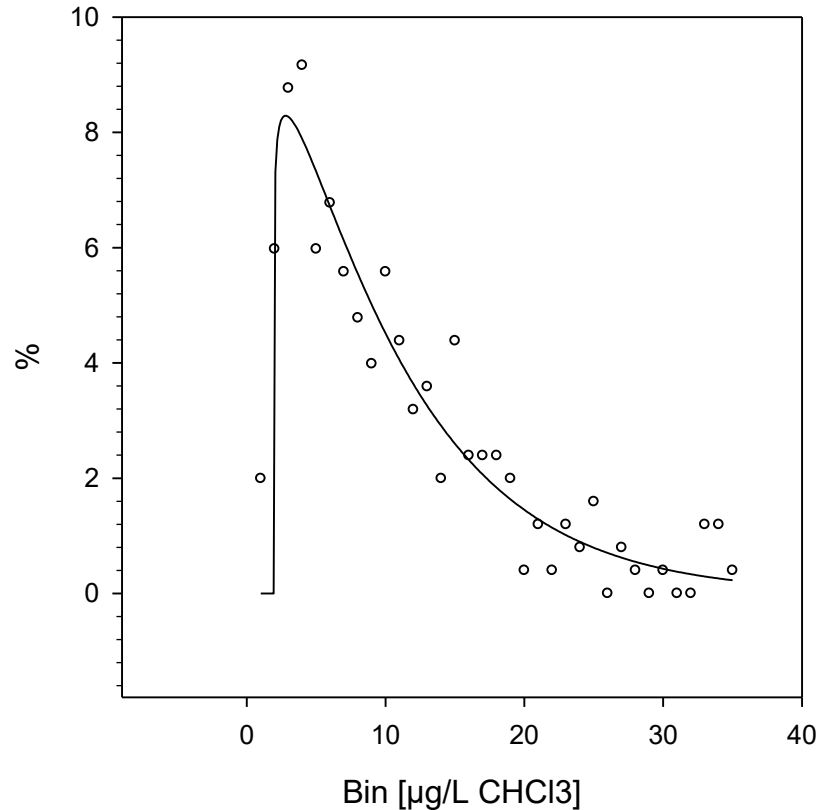
Korrelationen zwischen THM und TOC, Oxidierbarkeit



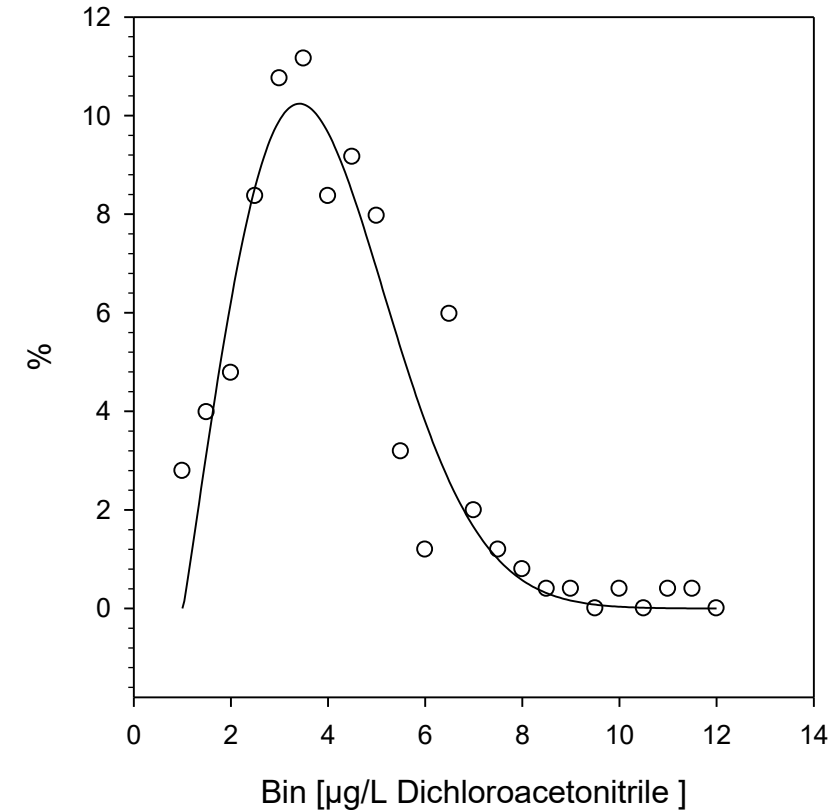
Darstellung der Konzentrationen von THMs und TOC



Chloroform und Dichloracetonitril (DCAN)



THMs leichtflüchtig
Verteilungsfunktion verschoben zu niedrigen Konz.

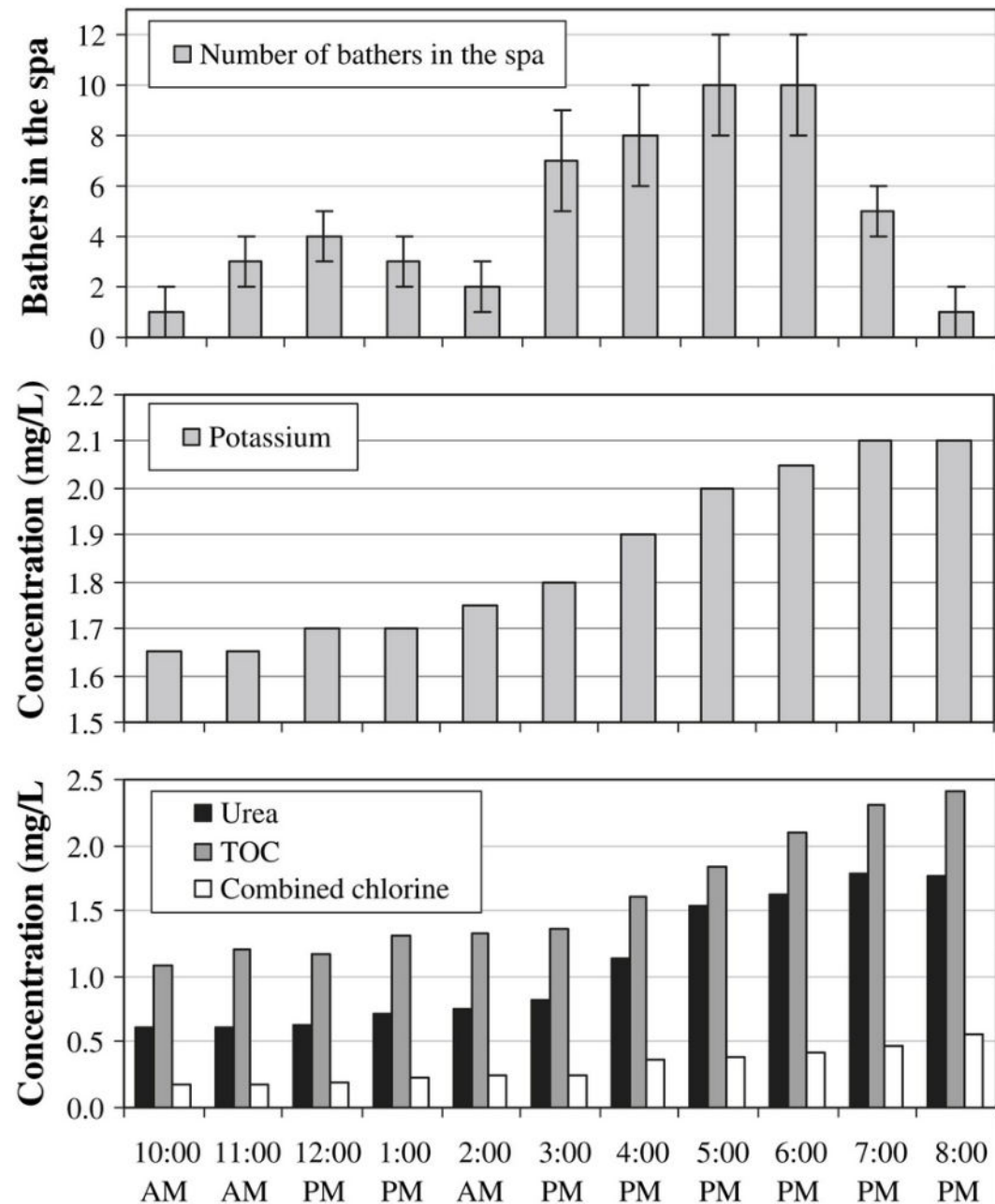


Weniger leichtflüchtig
eher normalverteilt

TOC eher „langlebig“ im Wasser, daher keine direkte
Umrechnung zu THM (leichtflüchtig) möglich.

Fig. 1 presents the changes in the concentrations of urea, TOC, potassium and combined chlorine which have been measured in the spa water of an indoor swimming pool located at Poitiers.

The total volume of water in the spa (5 m³) and in the balancing tank of the spa (3 m³) is equal to 8 m³, and each night, 5 m³ of water are renewed in order to decrease the concentration of combined chlorine in water.



Zusammenfassend lässt sich sagen:

- Die Oxidierbarkeit und der TOC sind zwei Parameter, die unterschiedliche Informationen enthalten
- Komplexer statistischer Zusammenhang beider Parameter erkennbar, einfache Umrechnung (eher) nicht möglich
- Die Oxidierbarkeit hängt immer vom Oxidationsstatus des Schwimmbads ab (Cl₂, pH, Redoxspannung)
- TOC ermöglicht Quantifizierung der C-Atome der im Wasser vorhandenen Verbindungen.
- Die Bewertung von Schwimmbadwasser sollte sich eher auf den TOC stützen.
- Vergleichende Messungen z.B. zwischen Rohwasser und Reinwasser können die Aufbereitungserfolge bzw. Filtrierleistung darstellen.