



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 691 33 288 T2** 2004.06.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 471 067 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **691 33 288.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US91/01446**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **91 906 467.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 91/013362**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.03.1991**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **05.09.1991**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.02.1992**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(51) Int Cl.7: **G01N 35/00**  
**G01N 33/00, B01J 19/08**

(30) Unionspriorität:  
**487720 02.03.1990 US**

(73) Patentinhaber:  
**Sievers Instruments, Inc., Boulder, Col., US**

(74) Vertreter:  
**Grättinger & Partner (GbR), 82319 Starnberg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE**

(72) Erfinder:  
**GODEC, D., Richard, Erie, US; KOSENKA, P., Paul, Estes Park, US; HUTTE, S., Richard, Boulder, US**

(54) Bezeichnung: **METHODE UND APPARAT ZUR BESTIMMUNG VON GELÖSTEM KOHLENSTOFF IN WASSER**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren und einen verbesserten Apparat für das Messen des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff in wässrigen Prozess-Strömen. Insbesondere umfasst die erfindungsgemäße Methode das Ansäuern eines wässrigen Probenstroms, die Bildung, an Ort und Stelle, von Oxidationsmitteln – einschließlich Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und des Peroxydisulfat- oder Persulfations – die in Verbindung mit der durch Halbleiter katalysierten Photooxidation organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid verwendet werden, und die empfindliche und selektive Erfassung von Kohlendioxid unter Verwendung einer gasdurchlässigen Membran und der Erfassung durch Leitfähigkeitsmessung.

## ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Das Messen der Gesamtkonzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) und der gesamten Kohlenstoffkonzentration in Wasser ist zu einer Standardmethode geworden für das Zugangsverschaffen zum Niveau an Verschmutzung durch organische Verbindungen in Trinkwasser, industriellem Betriebswasser sowie städtischen und industriellen Abwässern. Außer den weitverbreiteten Anwendungen auf der Erde ist das Messen des TOC eines der wichtigsten Mittel für das Bestimmen der Reinheit des Trink- und Betriebswassers für bemannte Systeme in der Raumfahrt, einschließlich der Raumfähre, der geplanten Weltraumstation und für künftige bemannte Erforschungen des Mondes und anderer Planeten.

[0003] Eine zahlreiche Reihe verschiedener Ansätze im Stand der Technik für das Messen des Gesamtgehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser sind schon vorgeschlagen worden. Man vergleiche beispielsweise die US-Patentschriften Nr. 3,958,941 von Regan, 3,224,837 von Moyat, 4,293,522 von Winkler, 4,277,438 von Ejzak, 4,626,413 und 4,666,860 von Blades et al. und 4,619,902 von Bernard.

[0004] Für die in diesen Literaturangaben beschriebenen Geräte sind die Methoden repräsentativ, die in der US-Patentschrift Nr.3,958,941 von Regan beschrieben sind. Bei Regan wird eine wässrige Probe in einen umlaufenden Wasserstrom eingeführt, der durch eine Reaktionskammer fließt, wo die Probe mit Luft gemischt und ultravioletter (UV-)Strahlung ausgesetzt wird, um die Oxidation organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid zu fördern. Das in der Reaktionskammer gebildete Kohlendioxid wird daraufhin durch ein Luftabziehsystem an der Lösung entfernt und in eine zweite Kammer eingeleitet, die Wasser enthält, das zum Entfernen ionischer Verbindungen gereinigt worden ist. Die Leitfähigkeit des

Wassers in der zweiten Kammer wird gemessen und eine jede Erhöhung der Leitfähigkeit wird mit der Konzentration von Kohlendioxid, das in dem ersten Reaktor gebildet wird, in Bezug gesetzt. Die Leitfähigkeitsmessung kann daher dazu verwendet werden, die Konzentration organischer Verbindungen in der ursprünglichen Probe zu bestimmen.

[0005] Das Regan-Gerät arbeitet langsam, kann nicht für das kontinuierliche Überwachen der TOC-Konzentration in wässrigen Strömen verwendet werden, kann im kleineren Maßstab nicht ohne Erhöhung der Störung durch NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S in unannehmbarem Maße angewendet werden und ist im Allgemeinen nicht zufriedenstellend. Außerdem offenbart Regan nicht, dass eine wässrige Lösung von Säure dem Probenstrom zugesetzt werden muss, um den pH-Wert auf einen Wert von weniger als ca. 4 zu senken, um eine vernünftige Entfernungsrates von Kohlendioxid unter Zuhilfenahme des oben beschriebenen Luftabziehsystems sicherzustellen. Die von Regan offenbarte Oxidationsmethode ist für das Messen von refraktären Verbindungen, insbesondere Harnstoff, unbefriedigend. Bei Regan muss eine wässrige Probe von 20 bis 100 ml, die 0,5 mg/l organisch gebundenen Kohlenstoff enthält, ausreichend Kohlendioxid für das genaue Erfassen bilden, so dass die Nützlichkeit des Geräts für das Messen von TOC bei einem Niveau von weniger als einem Teil pro Million in Proben geringerer Größe begrenzt ist. Schließlich erfordert das Regan-System in der Praxis das häufige Neueichen – typischerweise einmal pro Tag – aufgrund der Änderungen in der Hintergrundleitfähigkeit. Auch muß die Gesamtkonzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff im Eichstandard der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff in der Probe ungefähr gleich sein. Aus diesem Grund ist eine Neueichung erforderlich, wenn wässrige Proben, die ein höheres oder niedrigeres Niveau an organisch gebundenem Kohlenstoff enthalten, im Vergleich mit dem Eichstandard analysiert werden.

[0006] Eine verbesserte Methode und ein verbesserter Apparat zum Messen des organischen Gehalts wässriger Proben sind diejenigen, die im US-Patent Nr. 4,277,438 von Ejzak offenbart sind. Ejzak beschreibt eine Mehrstufen-Reaktorkonstruktion, die das Zusetzen von Sauerstoff und einem chemischen Oxidationsmittel, bevorzugt Natriumpersulfat, zu dem wässrigen Probenstrom vor dem Oxidieren des Stroms mit ultravioletter Strahlung in einer Reihe von Reaktoren vorsieht. Ejzak beschreibt auch die Verwendung eines Abziehverfahrens für anorganisch gebundenen Kohlenstoff – vor dem Oxidieren des organisch gebundenen Kohlenstoffs – das das Zusetzen von Phosphorsäure zu dem Probenstrom umfasst. Nach dem Oxidieren wird der Probenstrom in eine Gas-Flüssigkeits-Trennvorrichtung eingeführt, wo der zugesetzte Sauerstoff als Trägergas zum Abziehen von Kohlendioxid und anderen Gasen aus der wässrigen Lösung dient. Bei der bevorzugten Aus-

führungsform wird der Gasstrom daraufhin durch einen Säurenebelentferner, einen Flüssigkeitsabscheider und einen Salzfänger und durch ein Teilchenfilter geführt, vor dem Einführen in einen Infrarot-(IR)-Detektor für das Messen der Konzentration von Kohlendioxid in dem Gasstrom.

[0007] Die von Ejzak offenbarten Methoden und Apparate bieten Verbesserungen im Vergleich mit den Lehren von Regan; jedoch erfordert das Ejzak-Gerät eine umfangreiche Bedienung von Hand und ist auch allgemein unbefriedigend. Das Ejzak-Gerät erfordert drei von außen eingeführte chemische Reagenzien: Sauerstoffgas, wässrige Phosphorsäure und eine wässrige Lösung von Natriumpersulfat. Sowohl die Phosphorsäure- als auch die Persulfatlösungen müssen wegen der relativ hohen Verbrauchsrate in häufigen Zeitabständen vom Bedienungspersonal zubereitet werden. Das Ejzak-Gerät erfordert das Verdünnen der Probe, wenn die Lösung hohe Konzentrationen an Salzen enthält, um die vollständige Oxidierung der Probe sicherzustellen und das Verschmutzen des Teilchenfilters auszuschalten, das vor dem IR-Kohlendioxiddetektor positioniert ist. Wie bei Regan sind relativ große Probengrößen erforderlich – typischerweise 20 ml Probe für ein genaues Messen bei 0,5 mg/l gesamter organisch gebundener Kohlenstoff – und das in der Oxidationskammer gebildete Kohlendioxid wird unter Anwendung einer schwerkraftabhängigen Technik entfernt, die in mit der Raumfahrt verbundenen Bedienungsvorgängen nicht leicht durchzuführen ist.

[0008] Eine andere verbesserte Methode und ein anderer verbesserter Apparat für das Messen des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs in Wasser ist in der US-Patentschrift Nr. 4,293,522 von Winkler offenbart. Bei Winkler wird ein Oxidationsmittel, nämlich molekularer Sauerstoff, an Ort und Stelle durch die Elektrolyse von Wasser gebildet. Organische Verbindungen werden daraufhin durch die Kombination von UV-Strahlung und des an Ort und Stelle gebildeten Sauerstoffs unter Bildung von Kohlendioxid oxidiert. Die Bestrahlungs- und Elektrolyseverfahren werden beide in einer einzigen Oxidationskammer durchgeführt. Winkler lehrt nicht, dass der wässrige Probenstrom angesäuert werden soll, um die Entfernung von Kohlendioxid aus der Lösung zu unterstützen, und spricht sich in der Tat gegen die Verwendung von Säure aus. Aus diesem Grund kann diese Methode und dieser Apparat nicht für das Messen von organischen Verbindungen in basischen wässrigen Proben verwendet werden. Die Oxidationskammer von Winkler macht von einem festen Elektrolyten zum Trennen der beiden Elektroden Gebrauch, die für die Elektrolyse von Wasser verwendet werden. Der feste, von Winkler beschriebene Elektrolyt besteht aus einem organischen Polymer, das bei Aussetzen Sauerstoff, Ozon und UV-Strahlung gegenüber eine Oxidation unter Bildung von Kohlendioxid durchmacht, wobei es daher zu einem unannehmbaren Hintergrundniveau organischer Verbindungen

in dem Probenstrom, insbesondere bei niedrigen Konzentrationen organischer Verbindungen, führt.

[0009] Winkler beschreibt auch ein auf Leitfähigkeitsmessung beruhendes Erfassungssystem für Kohlendioxid, bei dem der die Oxidationskammer verlassende Probenstrom in einem Äquilibriumsverhältnis mit einem Strom von entionisiertem Wasser gehalten wird. Die beiden fließenden Ströme sind durch eine gasdurchlässige Membran getrennt, die es der Konzentration von Kohlendioxid gestattet, sich zwischen den beiden Strömen zu äquilibrieren. Die Konzentration des Kohlendioxids wird dabei durch Messen der Leitfähigkeit des entionisierten Wasserstroms bestimmt. Die Verwendung von zwei fließenden Strömen führt jedoch Bedienungsparmeter in den Erfassungsvorgang ein, die häufige Eichungseinstellungen erforderlich machen.

[0010] Ein weiteres Beispiel des Stands der Technik ist dasjenige, das in der US-Patentschrift Nr. 4,619,902 von Bernard offenbart ist, das die Oxidation organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid mit Hilfe der Persulfatoxidation bei erhöhten Temperaturen – typischerweise 20 bis 100 °C – in Gegenwart eines Platinmetallkatalysators lehrt. Bernard erkennt, dass die beim Bau der Instrumente für das Bestimmen des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs in Wasser verwendeten Materialien organische Verbindungen während des Messvorgangs zusätzlich in die Probe einführen können und lehrt, dass inerte Materialien wie PTFE verwendet werden müssen, um diesen Hintergrund für das Messen zu reduzieren. Wie im Falle der oben erwähnten Offenbarungen wird eine Gasabziehtechnik verwendet, um das gebildete Kohlendioxid aufzufangen, und das Messen wird mit Hilfe der IR-Spektrometrie durchgeführt. Bernard erkennt auch an, dass wässrige Lösungen von Natriumpersulfat aufgrund des spontanen Abbaus des Reagens nicht beständig sind.

[0011] Ein verbessertes System für das Messen organischer Verbindungen in entionisiertem Wasser ist in der US-Patentschrift Nr. 4,626,413 von Blades und Godec offenbart. Der von Blades und Godec beschriebene Apparat basiert auf der direkten UV-Oxidation organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid, das mit Hilfe der Erfassung durch Leitfähigkeitsmessung gemessen wird. Bei dem von Blades und Godec beschriebenen Apparat führt die Oxidation einiger organischer Verbindungen zu derartigen starken Säuren wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>, die die Leitfähigkeitsmessmethode stören. Das Blade-Gerät ist auch auf das Messen von gesamten organischen Verbindungen in entionisiertem Wasser begrenzt und kann nicht für Proben verwendet werden, die ionische Verbindungen enthalten, bei denen es sich nicht um Bicarbonationen handelt.

[0012] In der US-Patentschrift Nr. 4,209,299 von Carlson ist offenbart, dass die Konzentration von flüchtigen Materialien in einer Flüssigkeit durch Übertragen des erwünschten Materials durch eine gas-

durchlässige Membran in eine Flüssigkeit bekannter Leitfähigkeit, wie entionisiertes Wasser, quantitativ bestimmt werden kann. Das Carlson-Gerät wird für das Messen einer Reihe flüchtiger organischer und anorganischer Verbindungen vorgeführt, Carlson schlägt jedoch die Kombination dieses Verfahrens in Verbindung mit einem Kohlendioxid bildenden Reaktor nicht vor.

[0013] Die Verwendung wässriger Lösungen von Persulfatsalzen für das Oxidieren organischer Verbindungen ist allgemein bekannt. Smit und Hoogland (16 *Electrochimica Acta*, 1 – 18 (1971)) zeigen, dass Persulfationen und andere Oxidationsmittel elektrochemisch gebildet werden können.

[0014] In der US-Patentschrift Nr. 4,504,373 von Mani et al. ist eine Methode für das elektrochemische Bilden von Säure und Base aus wässrigen Salzlösungen offenbart.

[0015] Bei elektrochemischen Reaktionen in wässrigen Lösungen ist Wasserstoffgas ein häufiges Reduktionsprodukt. Wegen seiner Entzündlichkeit stellt Wasserstoff eine potentielle Gefahr in Geräten dar, die mit elektrochemischen Techniken arbeiten. Die Wechselwirkung von Wasserstoffgas in wässrigen Lösungen und Palladiummetall ist allgemein bekannt (z.B. F.A. Lewis, „The Palladium Hydrogen System,“ (Das Palladium-Wasserstoffsystem), Academic Press, 1967, London, das summarisch hier eingefügt ist) und die Verwendung von Palladium bietet eine potentielle Lösung für die Bildung von Wasserstoff in elektrochemischen Reaktionen durch die selektive Entfernung und Entsorgung von Wasserstoff.

#### KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0016] In Anerkennung der Notwendigkeit des genauen On-Line-Messens des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff in wässrigen Strömen und der Probleme und Beschränkungen bestehender, für diese Messungen verwendeter Methoden und Apparate, bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren nach Anspruch 1 und einen Apparat nach Anspruch 11, die diese Probleme beseitigen oder überwinden. Die vorliegende Erfindung beinhaltet vier wesentliche Vorteile: 1) der hier beschriebene Kohlendioxiddetektor bedient sich einer selektiven gasdurchlässigen Membran für das Transportieren von Kohlendioxid entweder aus dem oxidierten oder dem nichtoxidierten Probenstrom in eine zweite wässrige Lösung, wo die empfindliche Erfassung von Kohlendioxid mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmessung durchgeführt wird, wodurch die Verwendung eines Gasabziehgeräts eliminiert wird, 2) die Bildung an Ort und Stelle von Oxidationsmitteln, einschließlich Persulfationen, Wasserstoffperoxid und molekularem Sauerstoff, wodurch die Notwendigkeit des Einführens von Gasen und unbeständigen chemischen Reagenzien umgangen wird, 3) ein On-line-Ansäuerungsmodul, das das genaue Bestimmen des organischen Gehalts wässriger Proben über einen breiten Proben-pH-Bereich

gestattet und 4) das Einarbeiten eines Oxidationskatalysators, um eine schnelle und vollständige Photooxidation organischer Verbindungen sicherzustellen.

[0017] Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein wässriger Probenstrom durch ein Filter geführt, um jegliche teilchenförmige Substanz zu entfernen, und in ein Ansäuerungsmodul eingeführt zum Einleiten einer geeigneten Konzentration von Säure, um die Reduzierung des pH-Werts der Lösung auf einen pH-Wert von weniger als 4 zu verursachen. Anorganisch gebundene Kohlenstoffspezies – hauptsächlich Carbonat- und Bicarbonationen – werden mit der Säure unter Bildung von Kohlendioxid reagiert, während organische Verbindungen unrea-giert bleiben.

[0018] Das Abwasser des Ansäuerungsmoduls wird in ein Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff gelenkt, das aus einer für Kohlendioxid selektiven, gasdurchlässigen Membran oder einer nichtselektiven gasdurchlässigen Membran besteht, die den angesäuerten Probenstrom von einem zweiten wässrigen Strom trennt, in dem der pH-Wert des Stroms durch Zusatz einer geeigneten Base auf einen pH-Wert von mehr als 10 erhöht worden ist. Das durch die Reaktion von anorganisch gebundenen Kohlenstoffspezies mit der Säure gebildete Kohlendioxid wird selektiv durch die gasdurchlässige Membran hindurch in den basischen wässrigen Strom diffundieren, wo das Kohlendioxid zu ionischen Spezies (Carbonat oder Bicarbonat) für die darauffolgende Entsorgung umgewandelt wird.

[0019] Die sauren und basischen Ströme, die im Ansäuerungsmodul und im Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff verwendet werden, können aus wässrigen Lösungen geeigneter Säuren und Basen bestehen oder es kann als Alternative eine wässrige Salzlösung durch ein System geführt werden, das eine bipolare Membran (man vergleiche US-Patentschrift Nr. 4,504,373, die spezifisch summarisch hier eingefügt wird) umfasst für die Bildung, an Ort und Stelle, eines sauren Stroms, eines basischen Stroms und eines erschöpften Salzstroms.

[0020] Das Abwasser aus dem Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff wird daraufhin in ein UV-Oxidationsmodul gelenkt, das entweder eine direkte UV-Oxidation unter Zuhilfenahme von Kurzwellen-UV-Strahlung, eine durch Halbleiter katalysierte Oxidation unter Verwendung von Kurzwellen-UV-Strahlung oder eine UV-Oxidation in Gegenwart von Sauerstoff und/oder anderer Oxidationsmittel wie Persulfat umfasst, die an Ort und Stelle durch die Elektrolyse von Wasser und anderen chemischen Reagenzien wie Natriumsulfat gebildet werden. Im UV-Oxidationsreaktor werden organische Verbindungen zu Kohlendioxid umgewandelt. Ein Palladiumkathodensystem kann im Elektrolyseapparat für die Entfernung von jeglichem Wasserstoff verwendet werden, der während der Elektrolyse von Wasser gebildet wird.

[0021] Das in dem Photoreaktor gebildete Kohlendioxid wird daraufhin auf empfindliche Weise mit Hilfe eines neuartigen Kohlendioxid-Sensors gemessen. Der Sensor besteht aus einer für Kohlendioxid selektiven, gasdurchlässigen Membran, die den angesäuerten Probenstrom von einem entionisierten Wasserreservoir trennt. Das entionisierte Wasser wird kontinuierlich mit Hilfe eines Mischbett-Ionenaustauscharzes gebildet. Als Alternative kann entionisiertes Wasser aus einer Quelle geliefert werden, die außerhalb des in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Apparats liegt.

[0022] Im grundsätzlichen Messzyklus wird ein frischer Stoß entionisierten Wassers in die Seite von entionisiertem Wasser der gasdurchlässigen Membran eingeleitet und ein Absperrventil betätigt, um das Fließen von entionisiertem Wasser zu stoppen. Das Abwasser aus dem Photoreaktor fließt kontinuierlich auf der gegenüberliegenden Seite der Membran. Das Kohlendioxid, das in dem Photoreaktor aus der Oxidation von organischen Verbindungen gebildet wird, diffundiert durch die gasdurchlässige Membran hindurch, bis die Konzentration von Kohlendioxid in den beiden wässrigen Strömen im Wesentlichen die gleiche ist. Während das Kohlendioxid in das entionisierte Wasser eintritt, löst sich das Kohlendioxid in dem Wasser und führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit der wässrigen Lösung. Nach Einstellen des Gleichgewichts (typischerweise ca. 5 Minuten) wird ein frischer Stoß entionisierten Wassers eingeleitet, um die ins Gleichgewicht gebrachte Lösung in eine Leitfähigkeitszelle zu spülen, um die Erhöhung der Konzentration ionischer Spezies zu messen.

[0023] Die in dem entionisierten Wasser beobachtete Erhöhung der Leitfähigkeit kann direkt mit der Konzentration von Kohlendioxid in dem Probenstrom und daher mit dem Niveau organischer Verbindungen, die ursprünglich in dem Probenstrom vorliegen, in Beziehung gebracht werden.

[0024] Bei einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Apparat so verändert sein, dass er das Messen des gesamten Kohlenstoffgehalts der Probe und des gesamten Gehalts an anorganisch gebundenem Kohlenstoff der Probe gestattet.

[0025] Bei dieser Ausführungsform wird das Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff durch zwei Dreiwegventile ersetzt, die es dem angesäuerten Probenstrom gestatten, den Photoreaktor zu umgehen. Die Konzentration von gesamtem anorganisch gebundenem Kohlenstoff in der wässrigen Probe wird bestimmt, wenn der Photoreaktor umgangen wird und der angesäuerte Probenstrom direkt in die Probenseite der gasdurchlässigen Membrankomponente des Kohlendioxidsensors geht. Wie oben beschrieben, führt das Äquilibrieren des in dem Probenstrom vorliegenden Kohlendioxids aufgrund der Reaktion anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies mit einer geeigneten Säure zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit auf der Seite des entionisierten Wassers des Sensors und diese erhöhte Leitfähigkeit kann durch Verwenden einer Leitfähigkeitszelle gemessen und direkt mit der Konzentration von in der wässrigen Probe vorliegenden anorganisch gebundenen Kohlenstoffspezies in Bezug gebracht werden.

[0026] Nach dem Messen der Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem Kohlenstoff werden die zwei Dreiwegventile neu positioniert, um es dem angesäuerten wässrigen Strom zu gestatten, durch den Photoreaktor für das Oxidieren organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid hindurchzugehen. Bei diesem Arbeitsmodus bestimmt die Kohlendioxid-Sensorkomponente den gesamten Kohlenstoffgehalt des Probenstroms (Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem und organisch gebundenem Kohlenstoff). Das Niveau organischer Verbindungen in der Probe wird daraufhin aufgrund des Unterschieds zwischen der Gesamtkonzentration von Kohlenstoff und der vorher gemessenen Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem Kohlenstoff bestimmt.

[0027] Bei einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des Strömungsspalters und Dreiwegventils durch ein Durchflusssystem ersetzt, das einen außen angebrachten Schalter für die elektrischen Verbindungen an den UV-Reaktor einschließt. Ohne eine Quelle von UV-Strahlung werden organische Verbindungen in dem angesäuerten Probenstrom nicht zu Kohlendioxid umgewandelt, während anorganisch gebundene Kohlenstoffspezies mit der zugesetzten Säure unter Bildung von Kohlendioxid reagieren, der durch den Kohlendioxidsensor erfasst wird. Nach dem Messen des gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffs wird der elektrische Strom wieder an die Quelle ultravioletter Strahlung angeschlossen, was zur Umwandlung von organischen Verbindungen zu Kohlendioxid führt. Nach dem Bestrahlen ist das Niveau an Kohlendioxid in dem Probenstrom, wie es durch den Kohlendioxidsensor gemessen wird, dem Niveau an gesamten, in der Probe vorliegenden (organisch und anorganisch gebundenen) Kohlenstoffspezies proportional. Das Niveau an gesamtem organisch gebundenem Kohlenstoff in dem Probenstrom wird daraufhin aus dem Unterschied zwischen der Detektorreaktion, wenn die UV-Lampe angeschaltet ist (gesamter Kohlenstoff) und wenn die Lampe abgeschaltet ist (gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff) berechnet.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0028] **Fig. 1** stellt ein Blockschaltbild dar, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung für das Online-Messen von Gesamtkonzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff unter Entfernung anorganisch gebundener Kohlenstoffverbindungen zeigt.

[0029] **Fig. 2** stellt ein Blockschaltbild dar, das eine

Ausführungsform der vorliegenden Erfindung für das Online-Messen von organischen Gesamtkonzentrationen unter Zuhilfenahme eines bipolaren Membranmoduls für die Bildung von Säure und Base aus einer wässrigen Salzlösung zeigt.

[0030] **Fig. 3** stellt ein Blockschaltbild dar, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung für das Online-Messen von Gesamtkonzentrationen sowohl an organisch als auch anorganisch gebundenem Kohlenstoff unter Verwendung einer Stromspalttechnik zeigt.

[0031] **Fig. 4** stellt ein Blockschaltbild dar, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung für das Online-Messen von Gesamtkonzentrationen sowohl an organisch als auch an anorganisch gebundenem Kohlenstoff ohne Strömungsspalten zeigt.

[0032] **Fig. 5** stellt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen, mit Halbleiter gepackten Photoreaktormoduls dar.

[0033] **Fig. 6** stellt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen, mit Halbleiter gepackten Photoreaktormoduls dar, das aus Palladiumröhren bestehende Abschnitte für die Entfernung von Wasserstoff enthält.

[0034] **Fig. 7** stellt eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen elektrolytischen On-line-Sauerstoffgenerators und mit Halbleiter gepackten Photoreaktormoduls dar.

[0035] **Fig. 8** stellt eine schematische Darstellung eines On-line-Elektrolysemoduls für die Bildung von Persulfat, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff und für die Verwendung bei dem erfindungsgemäßen mit Halbleiter gepackten Photoreaktormodul dar.

[0036] **Fig. 9** stellt eine schematische Darstellung eines Off-line-Elektrolysemoduls für das Bilden hoher Konzentrationen an Persulfat für die Verwendung bei dem erfindungsgemäßen mit Halbleiter gepackten Photoreaktormodul dar.

[0037] **Fig. 10** stellt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen kombinierten, an Ort und Stelle verwendeten Elektrolysemoduls und Photooxidationsreaktors dar.

[0038] **Fig. 11** stellt eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Kohlendioxid-Sensorkomponente dar.

[0039] **Fig. 12** stellt eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Kohlendioxid-Sensorkomponenten mit einem internen Leitfähigkeitssensor dar.

[0040] **Fig. 13** stellt eine Darstellung des Ausstoßes aus dem Leitfähigkeitssensor während eines Messzyklus dar.

[0041] **Fig. 14** stellt ein Kurvenbild des Logarithmus der Reaktion des Leitfähigkeitssensors in Abhängigkeit vom Logarithmus der Kohlenstoffkonzentration in der wässrigen Probe dar.

[0042] **Fig. 15** stellt eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Ansäuerungsmodulkomponente dar.

## GENAUE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0043] Das Messen des gesamten organischen Gehalts wässriger Proben ist zu einer Standardtechnik geworden für das Bestimmen der Qualität von Trinkwasser, industriellem Betriebswasser sowie von industriellen und städtischen Abwässern.

[0044] Die Bestimmung des organischen Gehalts von Wasserproben wird am häufigsten durch Oxidieren der organischen Bestandteile zu Kohlendioxid unter Verwendung chemischer Oxidationsmittel, UV-Strahlung oder einer Kombination dieser Methoden und darauffolgendes Erfassen des Kohlendioxids mit Hilfe der IR-Spektroskopie oder durch Leitfähigkeitsmessungs- oder potentiometrische Techniken erzielt. Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein verbessertes Verfahren und einen verbesserten Apparat für das Bestimmen von Konzentrationsniveaus gesamter organisch und anorganisch gebundener Kohlenstoffverbindungen in wässrigen Proben.

[0045] In **Fig. 1** ist ein Blockschaltbild einer erfindungsgemäßen Ausführungsform gezeigt. Eine Einlassöffnung für wässrige Probe **10** steht in Kommunikation mit einem Teilchenfilter **12** für die Entfernung von teilchenförmiger Substanz, die in dem wässrigen Probenstrom suspendiert sein kann. Eine Filterauslassleitung **14** steht in Fluidkommunikation mit dem Einlass eines Ansäuerungsmoduls **16**. Der Wasserprobeneinlass des Ansäuerungsmoduls **16** steht in Kommunikation mit einer hohlen säuredurchlässigen Membran (nicht gezeigt) und gestattet das Durchgehen des Probenstroms durch das Innere der hohlen Membran. Ein Säurereservoir **18** und eine Säureeinlassleitung **20** stehen in Kommunikation mit einem zweiten Einlass in das Ansäuerungsmodul **16**, der das Vorbeifließen der Säurelösung ausschließlich um die Außenseite der hohlen Membran gestattet. Die Fließgeschwindigkeit der wässrigen Säure aus dem Reservoir **18** wird bei einer Fließgeschwindigkeit gehalten, die ausreicht, um das Diffundieren der Säure durch die hohle Membran und eine Senkung des pH-Werts des wässrigen Probenstroms auf einen pH-Wert von weniger als ca. 2 zu verursachen. Der Auslass der hohlen Membran steht in Kommunikation mit der Auslassleitung für wässrige Probe **24** des Ansäuerungsmoduls **16** und eine zweite Auslassleitung **26** steht in Kommunikation mit dem Außenbereich der hohlen Membran, der das Hindurchgehen der erschöpften wässrigen Säurelösung zu einem T-Stück **27** und, über Leitung **28**, zu einem geeigneten Abfallstoffbehälter gestattet.

[0046] Die Auslassleitung für wässrige Substanz **24** aus dem Ansäuerungsmodul steht in Kommunikation mit dem Einlass für wässrige Probe des Moduls zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff **32**, das eine gasdurchlässige Membran **34** enthält, die so positioniert ist, dass der fließende Strom wässriger Probe auf einer Seite der gasdurchlässigen

Membran vorbeifließt. Ein Reservoir für wässrige Base **36** und eine Baseneinlassleitung **38** stehen in Kommunikation mit einem zweiten Einlass in das Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff **32**, das so positioniert ist, dass der wässrige Basenstrom auf der Seite der gasdurchlässigen Membran vorbeifließt, die derjenigen der wässrigen Probe gegenüber liegt. Das Fließen der wässrigen Base findet im Gegenstrom zu demjenigen der wässrigen Probe statt. Die wässrige Probenlösung wird durch die Auslassleitung **42** des Moduls zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff an den Einlass für wässrige Probe des UV-Oxidationsreaktors **46** geführt. Ein zweiter Auslass **48** des Moduls zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff gestattet das Hindurchgehen der erschöpften wässrigen Basenlösung zu einem T-Stück **27**, durch die Leitung **28** zu einem geeigneten Abfallstoffbehälter **29**. Das Mischen der erschöpften Säure- und Basenlösungen im T-Stück **27** reduziert alle potentiellen Probleme bei der Entsorgung von Abfallstoffströmen auf ein Minimum.

[0047] Eine genaue Beschreibung der Komponenten des UV-Oxidationsreaktors **46** ist im Folgenden aufgeführt und in **Fig. 5 – 10** gezeigt. Die Auslassleitung **52** des UV-Oxidationsmoduls steht in Kommunikation mit dem Einlass für wässrige Probe des Kohlendioxidensensors **56**, der eine gasdurchlässige Membran **58** enthält, die so positioniert ist, dass der fließende Strom wässriger Probe auf einer Seite der gasdurchlässigen Membran vorbeifließt. Ein Modul **60** für entionisiertes Wasser steht über die Auslassleitung **62** des Moduls für entionisiertes Wasser in Kommunikation mit dem Einlass für entionisiertes Wasser des Kohlendioxidensensors **56** und der Einlass ist so positioniert, dass er das Vorbeifließen von entionisiertem Wasser auf der Seite der gasdurchlässigen Membran gestattet, die derjenigen des Stroms wässriger Probe gegenüberliegt. Eine relativ dünne Schicht entionisiertes Wasser (ca. 0,005 Zoll) wird auf der Seite des entionisierten Wassers der gasdurchlässigen Membran aufrechterhalten, um schnelle Analysezeiten zu erleichtern.

[0048] Das Modul für entionisiertes Wasser besteht aus einem gemischten Bett von Anionen- und Kationen-Ionenaustauschharzen **66**, das über Leitung **68** mit einer Umlaufpumpe **70** in Kommunikation steht, die über Leitung **72** mit einem T-Stück **74** in Kommunikation steht. Ein Auslass des T-Stücks **74** steht über Leitung **76** in Kommunikation mit einem Magnetabsperrventil **78** und der andere Auslass des T-Stücks steht über eine Leitung **80** in Kommunikation mit einer Strömungsdrossel **82**. Der Auslass des Magnetabsperrventils steht über die Auslassleitung **62** für entionisiertes Wasser in Kommunikation mit dem Einlass für entionisiertes Wasser des Kohlendioxidensensors **56**. Der Auslass der Strömungsdrossel **82** steht über eine Leitung **84** in Kommunikation mit einem Einlass eines zweiten T-Stücks **86** und der Auslass des T-Stücks steht über eine Leitung **88** in

Kommunikation mit dem Einlass des Ionenaustauschharz-Betts **66**.

[0049] Der Auslass für entionisiertes Wasser des Kohlendioxidensensors **56** steht über eine Leitung **92** in Kommunikation mit dem Einlass eines Mikro-Leitfähigkeitssensors **94**. Der Auslass des Mikro-Leitfähigkeitssensors **94** steht über eine Leitung **96** in Kommunikation mit dem anderen Einlass des zweiten T-Stücks **86**. Der Auslass für wässrige Probe des Kohlendioxidensensors **98** steht in Kommunikation mit dem Einlass einer peristaltischen Probenahmepumpe **100** und der Auslass der Probenahmepumpe ist über eine Leitung **102** mit einem geeigneten Abfallstoffbehälter **104** verbunden. Der Mikro-Leitfähigkeitssensor **94** ist an eine geeignete Stromzufuhr (nicht gezeigt) angeschlossen und die elektrische Ausgabestelle aus dem Mikro-Leitfähigkeitssensor ist an das Steuer- und Signalelektronikmodul **106** angeschlossen.

[0050] Das Steuer- und Elektronikmodul **106** besteht aus einem Rechner oder vergleichbaren elektronischen Gerät, das in der Lage ist, die Spannungen und elektrischen Ströme zu allen elektrischen Komponenten der vorliegenden Erfindung zu steuern, Ventile und Schalter in einer vorbestimmten zeitgesteuerten Reihenfolge zu betätigen, das elektrische Signal vom Mikro-Leitfähigkeitssensor zu verarbeiten und die Gesamtkonzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff, die Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem Kohlenstoff aus der von dem Leitfähigkeitsmesser gegebenen Leistung zu berechnen.

[0051] Bei einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die in **Fig. 2** gezeigt ist, sind das Säurereservoir **18** und das Reservoir für wässrige Base **36** durch ein Säure-Base-Bildungsmodul **108** ersetzt, das aus einem Reservoir für wässriges Salz **110** besteht, das über Leitung **112** mit einem Elektrodialysesystem (nicht gezeigt) in Kommunikation steht, das bipolare Membranen, Anionen- und Kationen-Ionenaustauschmembranen und eine elektrische Stromversorgung für die Bildung getrennter Ströme einer wässrigen Säure und wässrigen Base und einer erschöpften Salzlösung enthält. Der an Ort und Stelle gebildete Strom wässriger Säure steht über eine Säureeinlassleitung **114** in Kommunikation mit dem Säureeinlass des Ansäuerungsmoduls. Der an Ort und Stelle gebildete Strom wässriger Base steht über eine Baseneinlassleitung **116** in Kommunikation mit dem Baseneinlass **40** des Moduls zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff. Die erschöpfte Salzlösung ist über eine Leitung **118** an einen geeigneten Abfallstoffbehälter **29** angeschlossen.

[0052] Beim Arbeiten mit der vorliegenden Erfindung, wie sie in **Fig. 1** und **2** beschrieben ist, zieht die peristaltische Probenahmepumpe **100** eine wässrige Probe über die Probeeinlassöffnung **10** mit einer erwünschten Fließgeschwindigkeit von ca. 50 bis 100

Mikrolitern pro Minute in das Ansäuerungsmodul **16**. Wässrige Säure, beispielsweise 3 M Phosphorsäure oder 3 M Schwefelsäure, wird aus dem Säurereservoir **18** oder aus dem Säure-/Base-Bildungsmodul **108** mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 5 µl/min. durch die außerhalb der hohlen Membran liegende Ansäuerungskammer hindurchgeführt. Während die wässrige Probe durch die hohle Membran fließt, diffundiert etwas Säure aus dem Außenbereich der Membran in die wässrige Probe und führt zu einem Abfallen des pH-Werts des wässrigen Probenstroms. Der erwünschte pH-Wert des Abwasserstroms aus wässriger Probe aus dem Ansäuerungsmodul liegt bei einem pH-Wert von weniger als 4.

[0053] Auf das Ansäuern hin tritt der Strom wässriger Probe über den Einlass für wässrige Probe **30** in das Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff **32** ein. Wässrige Base, beispielsweise 3 M Natriumhydroxid, aus dem Reservoir für wässrige Base **36** oder aus dem Säure/Base-Bildungsmodul **108** wird auf einer Seite einer gasdurchlässigen Membran **34** geführt, während die wässrige Probe auf der gegenüberliegenden Seite geführt wird. Kohlendioxid, das aus der Reaktion anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies mit der Säure gebildet wird, die dem Strom wässriger Probe im Ansäuerungsmodul **16** hinzugefügt wird, diffundiert schnell durch die gasdurchlässige Membran und in den Strom wässriger Base hinein, wo es zu ionischen Spezies umgewandelt wird. Die gasdurchlässige Membran **34** ist aus einem Material gefertigt, das das Diffundieren von Kohlendioxid und anderen anorganischen Gasen gestattet, jedoch das Diffundieren organischer Säuren und anderer flüchtiger organischer Verbindungen nicht gestattet.

[0054] Nach Entfernen der anorganischen Kohlenstoffverbindungen tritt der Strom wässriger Probe in den UV-Oxidationsreaktor **46** ein, in dem unter Verwendung der unten beschriebenen Methoden und Apparatur organische Verbindungen zu Kohlendioxid und anderen Produkten umgewandelt werden.

[0055] Der Abwasserstrom wässriger Probe des UV-Oxidationsreaktors **46** wird über Leitung **52** in einen Einlass für wässrige Probe des Kohlendioxidsensor **56**, durch den Auslass für wässrige Probe des Kohlendioxidsensors **98** heraus durch die peristaltische Probenpumpe **100** zu einem geeigneten Abfallstoffbehälter **104** gelenkt.

[0056] Im Modul für entionisiertes Wasser **60** wird eine kontinuierliche Speisung von entionisiertem Wasser gebildet durch Durchführen eines wässrigen Stroms von Wasser durch die Mischbett-Ionenaustauschharze **66** mit Hilfe der Umwälzpumpe **70**, wobei das Magnetventil **78** sich in der geschlossenen Stellung befindet.

[0057] Im Messzyklus des Kohlendioxidsensors **56** wird das Magnetventil **78** in die AN-Stellung geschaltet, um eine Probe von entionisiertem Wasser über Leitung **62** in den Einlass für entionisiertes Wasser des Kohlendioxidsensors **56** einzuleiten. Nach einer

Zeitspanne (im Allgemeinen ca. 40 bis 100 Sekunden) wird das Magnetventil **78** in die AUS-Stellung zurückgestellt. Während der Probenstrom auf einer Seite der gasdurchlässigen Membran **58** des Kohlendioxidsensors **56** vorbeifließt, diffundiert das im UV-Oxidationsmoduls **46** gebildete Kohlendioxid durch die gasdurchlässige Membran hindurch in die Probe von entionisiertem Wasser auf der gegenüberliegenden Seite der Membran, wo das Kohlendioxid in ionische Spezies umgewandelt wird. Nach einer kurzen Zeitspanne (im Allgemeinen ca. 5 Minuten) wird ein Gleichgewicht eingestellt zwischen der Kohlendioxidkonzentration in dem fließenden Strom wässriger Probe und der Probe von entionisiertem Wasser durch die gasdurchlässige Membran.

[0058] Nach dieser Äquilibrierungsperiode wird das Magnetventil **78** in die AN-Stellung geschaltet und die Probe von entionisiertem Wasser wird mit Hilfe der Umwälzpumpe **70** in die Mikro-Leitfähigkeitszelle **94** geführt. Die Erhöhung der Leitfähigkeit, die durch die Anwesenheit ionischer Spezies hervorgerufen wird, die aus Kohlendioxid gebildet werden, wird durch die Mikro-Leitfähigkeitszelle **94** und das damit assoziierte Steuer- und Signalmodul **106** gemessen. Die beobachtete Erhöhung der Leitfähigkeit der Probe von entionisiertem Wasser kann durch bekannte Mittel direkt mit der Kohlendioxidkonzentration, das in dem Strom wässriger Probe vorliegt, und daher dem Niveau organischer Verbindungen, die in dem Strom wässriger Probe vorliegen, in Bezug gesetzt werden.

[0059] Während die Leitfähigkeit der Probe von entionisiertem Wasser bestimmt wird, findet die Äquilibrierungsperiode für den nächsten Messzyklus statt. So kann bei der vorliegenden Erfindung das Messen der organischen Zusammensetzung eines Stroms wässriger Probe ungefähr alle fünf Minuten oder in jeglichen erwünschten Messzeitabständen bestimmt werden.

[0060] Eine zusätzliche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in **Fig. 3** für die Bestimmung sowohl der Gesamtkonzentration von organisch gebundenem als auch der Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem Kohlenstoff in dem Strom wässriger Probe veranschaulicht. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung ist das Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff **32** durch einen Probenstromspalter **122** ersetzt. Das wässrige Probenabwasser aus dem Ansäuerungsmodul **16** steht über Leitung **124** in Kommunikation mit dem Probenstromspalter **122**.

[0061] Ungefähr die Hälfte des Stroms wässriger Probe wird vom Auslass des Probenstromspalters **122** über Leitung **126** zum Einlass für wässrige Probe des UV-Oxidationsreaktors **46** geführt. Der Rest des Stroms wässriger Probe aus dem Auslass des Probenstromspalters **122** steht über Leitung **128** in Kommunikation mit dem Einlass der Verzögerungsröhrenspirale **130**. Der Auslass des UV-Oxidationsreaktors **46** steht über Leitung **134** mit dem Dreiwegventil **132** für den Gesamtkohlenstoff in Kommunikation und der



Auslass der Verzögerungsröhrenspirale **130** steht über Leitung **138** in Kommunikation mit einem zweiten Dreiwegventil **136** für den gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoff.

[0062] Ein Auslass des Dreiwegventils **132** für den gesamten Kohlenstoff steht über Leitung **142** in Kommunikation mit einem Einlass des Einlass-T-Stücks **140** des Kohlendioxidsensors und der zweite Auslass des Dreiwegventils steht über Leitung **144** in Kommunikation mit einem Einlass des Pumpeneinlass-T-Stücks **146**. Auf ähnliche Weise steht ein Auslass des Dreiwegventils **136** für den gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoff über Leitung **148** in Kommunikation mit dem T-Stück **140** des Einlass-Sensors für Kohlendioxid und der zweite Auslass des Dreiwegventils steht über Leitung **150** in Kommunikation mit dem Pumpeneinlass-T-Stück **146**.

[0063] Der Auslass aus dem Einlass-T-Stück **140** für Kohlendioxid steht über Leitung **152** in Kommunikation mit dem Einlass für den Strom wässriger Probe des Kohlendioxidsensors **56** und der Auslass für wässrige Probe des Kohlendioxidsensors **56** steht über Leitung **154** in Kommunikation mit dem Einlass der peristaltischen Probenahmepumpe **156**.

[0064] Der Auslass des Pumpeneinlass-T-Stücks steht auch über Leitung **158** in Kommunikation mit dem Einlass der peristaltischen Pumpe. Im Gegensatz zu dem in Fig. 1 und 2 beschriebenen Apparat wird die peristaltische Probenahmepumpe **156**, die bei dieser Ausführungsform der Erfindung verwendet wird, dazu benutzt, um aus zwei getrennten wässrigen Strömen gleichzeitig Proben zu ziehen, nämlich dem wässrigen Auslass aus dem Kohlendioxidsensor **56** über Leitung **154** und dem Auslass aus dem Pumpeneinlass-T-Stück **146** über Leitung **158**. Der Pumpenauslass aus beiden Strömen wässriger Probe wird durch die Leitungen **160** und **162** zu einem geeigneten Abfallstoffbehälter **164** geführt.

[0065] Bei der praktischen Arbeit bedient sich die Ausführungsform der Erfindung zweier getrennter Messzyklen: dem Messen der Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem Kohlenstoff der wässrigen Probe und dem Messen der Gesamtkonzentration von Kohlenstoff (gesamter organisch und gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff) der wässrigen Probe. Die Gesamtkonzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff der Probe wird dann aufgrund des Unterschieds zwischen diesen beiden Messungen berechnet. Wie oben beschrieben wird die peristaltische Probenahmepumpe **156** zum Ziehen der wässrigen Probe aus dem Probeneinlass **10**, durch das Teilchenfilter **12** und durch das Ansäuerungsmodul **16** verwendet. Die wässrige Probe tritt daraufhin in den Probenstromspalter **122** ein, der ungefähr gleiche Flüssigkeitsströmungen durch die Leitungen **126** und **128** umleitet.

[0066] Im Zyklus für das Messen des gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffs ist das Dreiwegventil **136** für den gesamten anorganisch gebunde-

nen Kohlenstoff so positioniert, dass der Strom wässriger Probe durch die Leitung **148** zum Einlass-T-Stück **140** des Kohlendioxidsensors fließt, wobei keine Flüssigkeitsströmung durch die Leitung **150** geführt wird. Das Dreiwegventil **132** für den gesamten Kohlenstoff ist so positioniert, dass der Strom wässriger Probe durch die Leitung **144** zum Einlass-T-Stück der peristaltischen Pumpe **146** fließt, wobei er den Kohlendioxidsensor **56** umgeht.

[0067] Wie oben beschrieben, wird ein Fluss von entionisiertem Wasser aus dem Modul **60** für entionisiertes Wasser in den Einlass für entionisiertes Wasser des Kohlendioxidsensors **56** eingeleitet, indem das Magnetventil **78** in die AN-Stellung gestellt wird, und die Strömung von entionisiertem Wasser durch Einstellen des Magnetventils **78** in die AUS-Stellung beendet wird. Kohlendioxid, das aus der Reaktion von anorganisch gebundenen Kohlenstoffspezies mit der Säure aus dem Ansäuerungsmodul **16** gebildet wird, diffundiert schnell durch die gasdurchlässige Membran **58** des Kohlendioxidsensors **56**, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des entionisierten Wassers führt, die daraufhin durch den Mikro-Leitfähigkeitssensor **94** gemessen wird. Diese Erhöhung der Leitfähigkeit kann durch bekannte Mittel direkt mit der Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Proben in Bezug gesetzt werden.

[0068] Nach Abschließen des Messens des gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (im Allgemeinen ca. 5 Minuten) wird der Apparat für das Messen der Konzentration der gesamten Kohlenstoffverbindungen in der wässrigen Probe neu konfiguriert. Das Dreiwegventil **132** für den gesamten Kohlenstoff wird so positioniert, dass es das Fließen der wässrigen Probe über Leitung **142** zum Einlass-T-Stück des Kohlendioxidsensors **140** gestattet, wobei keine Flüssigkeit durch die Leitung **144** fließt. Das Dreiwegventil **136** für den gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoff wird so positioniert, dass es das Fließen der wässrigen Probe durch Leitung **150** zum Einlass-T-Stück der peristaltischen Pumpe **146** gestattet.

[0069] Während der Strom wässriger Probe durch das Ansäuerungsmodul **16** hindurchgeht, werden anorganisch gebundene Kohlenstoffspezies zu Kohlendioxid umgewandelt, während organische Verbindungen unreaktiv bleiben. In dem UV-Oxidationsmodul **46** werden die organischen Verbindungen zu Kohlendioxid umgewandelt, so dass das Niveau an Kohlendioxid in dem Strom wässriger Probe, der durch den Kohlendioxidsensor **56** hindurchgeht, der Konzentration sowohl organischer Kohlenstoffverbindungen als auch anorganischer Verbindungen in der ursprünglichen Probe direkt proportional ist.

[0070] Das Messen des gesamten Kohlenstoffgehalts des Stroms wässriger Probe, der in den Kohlendioxidsensor **56** eintritt, wird auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Auf das Messen der Gesamtkonzentration von Kohlenstoff und der

Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem Kohlenstoff hin wird die Gesamtkonzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff als Differenz zwischen diesen beiden Werten errechnet.

[0071] Bei dieser Ausführungsform der Erfindung kann die Konzentration von gesamtem Kohlenstoff, von gesamtem anorganisch gebundenem Kohlenstoff und von gesamtem organisch gebundenem Kohlenstoff im Allgemeinen ungefähr alle zehn Minuten oder, falls erwünscht, in größeren Zeitabständen bestimmt werden.

[0072] Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird die Konzentration von gesamten Kohlenstoffverbindungen, gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffen und gesamten anorganischen Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe des in **Fig. 4** gezeigten Apparats bestimmt. Bei dieser Ausführungsform wird der Probenstromspalter **122** durch eine Leitung **166** ersetzt, die das Hindurchgehen der wässrigen Probe vom Auslass des Ansäuerungsmoduls **16** zum Einlass des UV-Oxidationsmoduls **46** gestattet. Das UV-Oxidationsmodul **46** ist mit einem elektrischen Stromschalter **168** ausgestattet. Der Auslass für den Strom wässriger Probe aus dem UV-Reaktor-modul **46** steht über Leitung **170** in Kommunikation mit dem Einlass für wässrige Probe des Kohlendioxidsensors **56**.

[0073] Bei der praktischen Arbeit wird die peristaltische Probenahmepumpe **100** dazu benutzt, die wässrige Probe wie oben beschrieben über den Probeneinlass **10**, durch das Teilchenfilter **12** und das Ansäuerungsmodul **16** abzuziehen. Für das Messen gesamter anorganischer Kohlenstoffverbindungen in der Probe wird der elektrische Strom zu dem UV-Oxidationsreaktor **46** durch Einstellen des elektrischen Stromschalters **168** in die AUS- oder OFFEN-Stellung abgeschaltet. Unter diesen Bedingungen werden organische Verbindungen im UV-Oxidationsmodul nicht zu Kohlendioxid umgewandelt. Jedoch werden anorganisch gebundene Kohlenstoffspezies mit der Säure aus dem Ansäuerungsmodul unter Bildung von Kohlendioxid reagieren. Das Abwasser aus dem UV-Oxidationsmodul **46** wird in den Kohlendioxidsensor geführt und die Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe wird mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens bestimmt.

[0074] Nach Beendigung des Messens der Gesamtkonzentration von anorganisch gebundenem Kohlenstoff (im Allgemeinen ca. 5 Minuten) wird der elektrische Strom wieder an das UV-Oxidationsmodul **46** durch Einstellen des elektrischen Stromschalters **168** in die AN- oder GESCHLOSSEN-Stellung angeschlossen. Wie unten beschrieben werden organische, in der wässrigen Probe vorliegende Verbindungen durch elektrischen Strom zu Kohlendioxid und anderen Produkten umgewandelt. Das Abwasser des UV-Oxidationsreaktors **46** enthält daher Kohlendioxid sowohl aus organischen als auch anorganischen Verbindungen und die Konzentration gesamter

Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe wird wie oben beschrieben durch den Kohlendioxidsensor **56** gemessen. Die Konzentration von gesamten organischen Verbindungen in der wässrigen Probe wird daraufhin als Differenz zwischen dem gesamten Kohlenstoffgehalt und dem gesamten Gehalt an anorganisch gebundenem Kohlenstoff errechnet.

[0075] Wie in **Fig. 1-4** gezeigt, ist ein UV-Reaktor-modul **46** eine wichtige Komponente der vorliegenden Erfindung. In der vorliegenden Offenbarung sind verschiedene Ausführungsformen des UV-Reaktor-moduls beschrieben. Jede Reaktorkonstruktion bietet wesentliche Vorteile im Vergleich mit dem Stand der Technik und jede der Ausführungsformen kann je nach der bestimmten Anwendung des Apparats bevorzugt werden. Wie unten besprochen wird, bietet jede Konstruktion Vorteile mit Bezug auf Einfachheit, die Verwendung chemischer Reagenssysteme und der Anwendung für eine umfangreiche Reihe von Gesamtkonzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff, der in Proben von Wasser vorliegt, das vom hochreinen in der Elektronikindustrie verwendeten Betriebswasser bis zu städtischen und industriellen Abwässern reichen kann. Jedes der unten beschriebenen UV-Reaktormodule kann in Verbindung mit den in **Fig. 1-4** gezeigten Ausführungsformen, je nach der Natur des Stroms wässriger Probe und den Erfordernissen des Analytikers verwendet werden.

[0076] **Fig. 5** veranschaulicht ein einfaches UV-Oxidationsmodul zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung. Der Einlass für wässrige Probe des UV-Oxidationsmoduls steht mit einer spiralenförmigen Röhre aus amorph geschmolzenem Siliciumdioxid **172** einer Länge von ca. 120 cm und mit einem Innendurchmesser von ca. 1 mm in Kommunikation. Der Radius der Spirale ist derart, dass eine Quelle von UV-Strahlung **174** in den ringförmigen Bereich der spiralenförmigen Röhre aus amorph geschmolzenem Siliciumdioxid **172** positioniert werden kann. Eine geeignete Stromzufuhr und elektrische Anschlüsse (nicht gezeigt) werden für das Bedienen der UV-Strahlungsquelle **174** verwendet, die aus irgendeinem bekannten Gerät bestehen kann, das UV-Strahlung abgibt, wie beispielsweise einer Gasentladungsröhre oder einer Quecksilberdampfentladungsröhre. Die gesamte bestrahlte Länge der spiralenförmigen Röhre aus amorph geschmolzenem Siliciumdioxid **172** ist mit einem Halbleiter vom n-Typ gepackt, der auf ein geeignetes Stützmaterial **176** als Beschichtung aufgebracht ist, welches Material durch ein Haltesystem wie beispielsweise Quarzwollepfropfen (nicht gezeigt) unter Bildung des mit Halbleiter gepackten Photoreaktors **177** an Ort und Stelle gehalten wird. Jeglicher Halbleiter vom n-Typ mit einer Bandenbreite von mehr als ca. 2 eV kann für diese Ausführungsform der Erfindung verwendet werden, beispielsweise  $\text{TiO}_2$ , SiC, ZnO, CdS. Für UV durchlässiges Material, beispielsweise Kieselgel, Quarzperlen, kann als Träger verwendet werden. Bei einer Ausführungsform des UV-Oxidationsmoduls

wurden TiO<sub>2</sub>-Teilchen auf einem Kieselgelträger für das Oxidieren einer Reihe von organischen Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid verwendet, das daraufhin mit Hilfe des Kohlendioxidsensors **56** gemessen wurde. Wie oben im allgemeinen Stand der Technik zu der Erfindung beschrieben, sind Halbleiter vom n-Typ dafür bekannt, dass sie als Katalysatoren für die Photooxidierung organischer Verbindungen in wässriger Lösung dienen. Es hat sich erwiesen, dass die Konstruktion des in **Fig. 5** gezeigten UV-Oxidationsmoduls eine äußerst effiziente Umwandlung organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid aus wässrigen Proben bei Konzentrationen von bis zu 10 mg/l gesamtem organisch gebundenem Kohlenstoff ohne Zusatz von Sauerstoff oder anderen chemischen Reagenzien bietet. Die Einfachheit der Konstruktion dieses UV-Oxidationsmoduls ist daher eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung für das Messen des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs in Strömen wässriger Probe, die geringere Niveaus (< 10 mg/l) organischer Verbindungen enthalten.

[0077] Für die Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs in wässrigen Proben in Konzentrationen, die über 10 mg/l liegen, ist der in **Fig. 5** gezeigte Apparat eventuell aufgrund des Mangels an ausreichenden Konzentrationen an Oxidationsmittel nicht geeignet. Der Messbereich der vorliegenden Erfindung kann auf Konzentrationen ausgedehnt werden, die über 10 mg/l organisch gebundener Kohlenstoff liegen, wenn die Ausführungsform des in **Fig. 6** gezeigten Apparats benutzt wird. In diesem Apparat ist die spiralenförmige Röhre aus amorph geschmolzenem Siliciumdioxid **172** so geändert worden, dass sie Palladiumröhren **178** kurzer Längen enthält. Der in **Fig. 6** gezeigte UV-Reaktor **179** wird unter Bedingungen betrieben, die zur Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff aus der Photolyse von Wasser führen. Der an Ort und Stelle gebildete Sauerstoff wird daraufhin zusätzlich zum Halbleiterkatalysator **176** bei der Umwandlung von organischen Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid verwendet. Die in **Fig. 6** gezeigte Ausführungsform der Erfindung gestattet das Messen von gesamtem organisch gebundenem Kohlenstoff in wässrigen Proben bei Konzentrationen von mehr als 10 mg/l ohne Zusatz irgendwelcher chemischer Reagenzien aus externen Quellen. Wie im allgemeinen Stand der Technik zur Erfindung bemerkt, diffundiert Wasserstoffgas schnell durch Palladiummetall hindurch, und aus diesem Grund gestattet das Zufügen kurzer Segmente von Palladiumröhren das schnelle Entfernen von Wasserstoff, der durch die Photolyse von Wasser gebildet wird, aus dem wässrigen Strom. Eine Wasserstoffabgabeleitung (nicht gezeigt) wird zum Entfernen des Gases aus dem UV-Reaktormodul verwendet.

[0078] Eine dritte Ausführungsform des UV-Oxidationsmoduls ist in **Fig. 7** gezeigt und umfasst ein Elektrolysemodul **183** für das Bilden von Sauerstoff vor

dem durch Halbleiter katalysierten Photoreaktor. In **Fig. 7** stellt die Probeneinlassleitung **184** entweder das Abwasser des Stroms wässriger Probe aus dem Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff (Leitung **42** in **Fig. 1** und **2**), das Abwasser des Stroms wässriger Probe aus dem Probenstromspalter (Leitung **126** in **Fig. 3**) oder den Auslass des Stroms wässriger Probe aus dem Ansäuerungsmodul (Leitung **166** in **Fig. 4**) dar. Die Probeneinlassleitung **184** steht in Kommunikation mit dem Einlass für wässrige Probe des Elektrolysemoduls **183**, das eine hohle durchlässige Elektrolytmembran **185** enthält. Der Einlass für wässrige Probe des Elektrolysemoduls ist so positioniert, dass der Probenstrom durch den ringförmigen Bereich hindurchgeht. Ein zweiter Fluidstrom, der ionische Verbindungen enthält, die für das Leiten von elektrischem Strom durch die Lösung (Elektrolyt) geeignet sind, wird über Leitung **186** in das Elektrolysemodul **183** geführt und dieser Elektrolytlösungseinlass ist so positioniert, dass die Elektrolytlösung über den Außenbereich der Membran **185** fließt. Bei dieser Ausführungsform des UV-Oxidationsmoduls ist der Wasserstrom bzw. sind die Wasserströme aus dem Ansäuerungsmodul **26**, dem Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff **48** oder eine externe wässrige Salzlösung geeignete Quellen der Elektrolytlösung.

[0079] Eine Platinelektrode **187** ist in dem Inneren der hohlen Membran positioniert und das äußere Gehäuse des Elektrolysemoduls ist aus einem geeigneten Metall **188** gefertigt und mit einem elektrisch isolierenden Material bedeckt. Die elektrischen Anschlüsse (nicht gezeigt) stehen in Kontakt mit der Platinelektrode und dem Metallgehäuse des Moduls und sind an eine geeignete Stromversorgung (nicht gezeigt) angeschlossen.

[0080] Bei der praktischen Arbeit wird ein elektrisches Potential, das ausreicht, um die Elektrolyse des Wassers zu verursachen, zwischen der Platinelektrode und dem Metallgehäuse des Elektrolysemoduls angelegt. Unter diesen Bedingungen dient die Platinelektrode als Anode für das Bilden von molekularem Sauerstoff aus der wässrigen Probe im Innern der hohlen Membran. Der sauerstoffhaltige Probenstrom wird daraufhin über Leitung **189** zum Einlass des mit Halbleiter gepackten Photoreaktors **177**, der in **Fig. 5** beschrieben ist, geführt. Das Metallgehäuse des Elektrolysemoduls dient bei dieser Elektrolyseaktion als Kathode und Wasserstoffgas, das gebildet wird, wird über den Elektrolytauslass **190** vom Elektrolysemodul entfernt.

[0081] Das Elektrolysemodul **183** gestattet die Bildung von Sauerstoff in Konzentrationen, die viel höher sind, als die Niveaus an gelöstem Sauerstoff in wässrigen Proben oder die Konzentrationen von Sauerstoff, der durch mit Halbleiter katalysierte Photolyse von Wasser gebildet werden kann. So gestattet die Ausführungsform des UV-Reaktormoduls, die in **Fig. 7** veranschaulicht ist, das Messen höherer Konzentrationsniveaus an gesamtem organisch ge-

bundenem Kohlenstoff in wässrigen Proben als diejenigen, die durch Verwendung der in **Fig. 5** und **6** beschriebenen UV-Reaktormodule erzielt werden können, erfordert jedoch das Zufügen einer externen Stromversorgung und eines Elektrolytstroms.

[0082] Das Einsetzen des Elektrolysemoduls vor der UV-Strahlungsquelle bietet signifikante Vorteile im Vergleich mit der Offenbarung von Winkler. Die Verwendung einer Membran zum Trennen der Anode und Kathode ist in die vorliegende Konstruktion eingeschlossen und wurde durch Winkler beschrieben. Beim Gerät Winklers stellt die UV-Strahlungsquelle jedoch einen integralen Teil des Elektrolysesystems dar. Für Elektrolyt durchlässige Membranen wie Naphion sind dafür bekannt, dass sie nach Aussetzen UV-Strahlung gegenüber eine Photozersetzung durchmachen. So werden bei der von Winkler beschriebenen Erfindung signifikante Niveaus organischer Verbindungen und von Kohlendioxid dem Strom wässriger Probe durch die Zersetzung der Membran zugesetzt. Bei der vorliegenden Erfindung wird die Membran keiner UV-Strahlung ausgesetzt und das Potential einer Verunreinigung des Probenstroms durch organische Verbindungen ist daher eliminiert.

[0083] Bei den Ausführungsformen des hier beschriebenen UV-Oxidationsreaktors beruht die Oxidation organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid ausschließlich auf der durch Halbleiter katalysierten Oxidation in Kombination mit der photolytischen oder elektrolytischen Bildung von Sauerstoff. Für wässrige Proben, die höhere Niveaus an gesamten organischen Verbindungen ( $> 30$  mg/l) enthalten, ist es wünschenswert, ein zusätzliches chemisches Oxidationsmittel wie ein Persulfat zu verwenden. Wie vorher schon bemerkt, findet dieses Reagens im Stand der Technik weitverbreitete Anwendung, wie oben bemerkt machen wässrige Lösungen dieses Reagens jedoch eine Zersetzung durch und als verbrauchsfähiges Reagens sind häufige Zubereitungen wässriger Lösungen von Persulfat für Methoden und Apparate erforderlich, die dieses Reagens für die Oxidation organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid verwenden. Wie oben auch bemerkt wurde, kann das Reagens durch die Elektrolyse wässriger Lösungen von Sulfationen an Ort und Stelle gebildet werden. So kann eine Verbesserung im Vergleich mit bestehenden Geräten für das Messen des gesamten Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff wässriger Lösungen durch Verwendung einer Kombination der Bildung des Persulfatreagens an Ort und Stelle, gekoppelt mit oder ohne die durch Halbleiter katalysierte Photooxidation, erreicht werden.

[0084] Dementsprechend wird bei einer in **Fig. 8** gezeigten zusätzlichen Ausführungsform des UV-Oxidationsmoduls die Bildung von Persulfat an Ort und Stelle mit dem vorher beschriebenen Halbleiter-Photoreaktor kombiniert.

[0085] In **Fig. 8** stellt die Probeneinlassleitung **191**

das Abwasser des Stroms wässriger Probe, wie für die Leitung **184** in **Fig. 7** beschrieben, dar. Ein Sulfatreservoir **192** steht über Leitung **194** in Kommunikation mit einem Einlass zu einem Misch-T-Stück **196** und der Strom wässriger Probe steht über Leitung **191** in Kommunikation mit einem zweiten Einlass in das Misch-T-Stück **196**. Der Auslass des Misch-T-Stücks **196** steht über Leitung **198** in Kommunikation mit dem Einlass wässriger Probe des Persulfat-Bildungsmoduls **200**. Der Auslass des Persulfatbildungsmoduls steht über Leitung **220** in Kommunikation mit dem Einlass des durch Halbleiter gepackten Photoreaktors **177**. Die Komponenten des Persulfatbildungsmoduls, einschließlich der hohlen Membran, der Platinelektrode, des äußeren Metallgehäuses, der Elektrolytlösung und der externen Stromversorgung sind die gleichen wie oben für **Fig. 7** beschrieben. Bei der praktischen Arbeit sind die elektrochemischen Hauptreaktionen, die im Persulfatbildungsmodul stattfinden, jedoch grundsätzlich anders.

[0086] Wie in der Erörterung des Stands der Technik bemerkt, haben Smit und Hoogland gezeigt, dass die Anwendung eines elektrischen Potentials von mehr als  $-2,1$  V im Vergleich mit einer Standard-Wasserstoffelektrode bei einer wässrigen Lösung von Sulfationen zur Bildung von Persulfat, Wasserstoffperoxid und molekularem Sauerstoff an der Anode und zur Bildung von Wasserstoff an der Kathode führt. Bei der in **Fig. 8** gezeigten Ausführungsform der Erfindung wird ein Reservoir, das 1 bis 3 M eines Sulfatsalzes oder von Schwefelsäure enthält, dem Strom wässriger Probe vor dem Eintritt in das Elektrolysemodul beigefügt. Im Elektrolysemodul werden Persulfat, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff an der Platinelektrode und Wasserstoffgas am äußeren Metallgehäuse (Kathode) des Moduls gebildet. Das Persulfat, Wasserstoffperoxid und der Sauerstoff werden zusammen mit dem fließenden Strom wässriger Probe in den mit Halbleiter gepackten Photoreaktor **177** transportiert. Diese Kombination von an Ort und Stelle gebildeten chemischen Oxidationsmitteln und durch Halbleiter katalysierter Photooxidation organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid bietet eine äußerst effiziente Umwandlung organischer Verbindungen zu Kohlendioxid für die Bestimmung der Gesamtkonzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff in wässrigen Proben, die sich auf bis zu 100 mg/l Kohlenstoff belaufen.

[0087] Die nächste Ausführungsform des UV-Reaktormoduls für diese Erfindung ist in **Fig. 9** gezeigt. Bei dieser Konstruktion steht das Abwasser des Sulfationenreservoirs **192** über Leitung **221** in Kommunikation mit dem Elektrolysemodul **200**. Das Betreiben des Elektrolysemoduls ist identisch mit demjenigen, das oben für **Fig. 3c** beschrieben ist, jedoch ist die Konzentration von Sulfationen, die in das Elektrolysemodul eintreten, in der in **Fig. 9** gezeigten Konstruktion viel höher als in **Fig. 8** gezeigt, was zur Bildung höherer Konzentrationen von Persulfat im Elektrolysemo-

dul führt. Der Auslass des Elektrolysemoduls steht über Leitung **222** in Kommunikation mit einem Einlass eines Misch-T-Stücks **224**. Der Einlass für wässrige Probe **184** steht in Kommunikation mit dem zweiten Einlass des Misch-T-Stücks **224** und der Auslass des Misch-T-Stücks steht über Leitung **226** in Kommunikation mit dem Einlass des mit Halbleiter gepackten Photoreaktors **177**.

[0088] Unter Zuhilfenahme der höheren Konzentration von Persulfat, das bei der in **Fig. 9** gezeigten erfindungsgemäßen Ausführungsform gebildet wird, wobei das Elektrolysemodul off-live ist, kann die Bestimmung des gesamten Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff in Konzentrationen bis zu 1000 mg/l durchgeführt werden.

[0089] Eine letzte Ausführungsform des erfindungsgemäßen UV-Oxidationsmoduls ist in **Fig. 10** gezeigt. Bei dieser Ausführungsform wird die elektrolytische Bildung der Oxidationsmittel in der UV-Photoreaktorkammer durchgeführt. Ein Probeneinlass **228**, der entweder das Abwasser der wässrigen Probe aus dem Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff (Leitung **42** in **Fig. 1** und **2**), das Abwasser des Stroms wässriger Probe aus dem Probenstromspalter (Leitung **126** in **Fig. 3**), den Auslass des Stroms wässriger Probe des Ansäuerungsmoduls (Leitung **166** in **Fig. 4**) oder das Abwasser aus dem Misch-T-Stück für Sulfatlösung (Leitung **198** in **Fig. 8**) darstellt, befindet sich unten am Druckplattensystem **229**. Eine keramische Abstandhalterplatte **230** steht in direkter Kommunikation mit dem Einlass teil wässriger Probe des Druckplattensystems. Eine ca. 0,02 Zoll tiefe Serpentinrinne **232** ist in den Keramikabstandhalter geschnitten, um einen Fließweg für die wässrige Probe durch das Oxidationsmodul zu bieten. Der Auslass des Keramikabstandhalters steht in direkter Kommunikation mit einem Probenauslass **234**, der sich in dem Druckplattensystem befindet. Der Probenauslass **234** steht über Leitung **52** in direkter Kommunikation mit dem Einlass wässriger Probe des Kohlendioxidsensors **46**. Ein passender Serpentin-Gasströmungskanal **236** ist maschinell in das Druckplattensystem eingearbeitet und steht in Kommunikation mit einem Spülgaseinlass **238** und einem Spülgasauslass **240**. Eine externe Quelle von Spülgas steht in Kommunikation mit dem Spülgaseinlass **238** und eine Quelle von inertem Gas (z.B. Stickstoff, Helium usw.) oder von Luft kann verwendet werden. Rinnen für das Einführen von O-Ringen (nicht gezeigt) sind maschinell in das Druckplattensystem **242** und die Keramik-Abstandhalterplatte **244** zum Zweck des Bereitstellens von gasdichten und flüssigkeitsdichten Abdichtungen in der UV-Reaktor-modulkonstruktion eingearbeitet. Eine dünne Platte aus Palladiummetall **246** befindet sich zwischen dem Druckplattensystem und der Keramik-Abstandhalterplatte. Eine Platte aus amorph geschmolzenem Siliciumdioxid **248** befindet sich über der Keramik-Abstandhalterplatte und ein Platinmetall **250** ist auf der Unterseite der Platte aus amorph geschmolzenem

Siliciumdioxid in einem passenden Serpentinmuster aufgebracht. Eine UV-Strahlungsquelle **252** befindet sich direkt über der Platte aus amorph geschmolzenem Siliciumdioxid und das gesamte System ist in einem elektrisch isolierten und lichtundurchlässigen Behälter (nicht gezeigt) untergebracht.

[0090] Eine geeignete Stromversorgung und elektrische Anschlüsse (nicht gezeigt) werden für das Bedienen der UV-Strahlungsquelle verwendet. Eine zweite Stromversorgung und elektrische Anschlüsse (nicht gezeigt), die in der Lage sind, Spannungen und elektrischen Strom zu erzeugen, die für die Elektrolyse von Wasser und für das Oxidieren von Sulfat zu Persulfat ausreichen, wird zum Bereitstellen eines elektrischen Potentials zwischen dem Platinband auf der Platte aus amorph geschmolzenem Siliciumdioxid **250** und der Palladiummetallplatte **246** verwendet.

[0091] Bei der praktischen Arbeit kann die Serpentinrinne im Keramikabstandhalter **232** mit den oben beschriebenen Halbleiter-Katalysatoren gepackt werden oder sie kann ohne Verwendung eines Katalysators betrieben werden. Ein Spülgas wird mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 1 bis 10 ml pro Minute durch den Gasfließkanal **236** hindurchgeführt und eine wässrige Probe wird mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 10 bis 100 Mikrolitern pro Minute durch den Probeneinlass **228** hindurchgeführt.

[0092] Wie oben beschrieben, führt das Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen der Platinanode und der Palladiumkathode zur Bildung von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser, oder von Wasserstoffperoxid und Persulfat in Gegenwart von Sulfationen, an der Anode, und von Wasserstoffgas an der Palladiumkathode. Das Wasserstoffgas diffundiert schnell durch das dünne Palladiumblatt in den Spülgaskanal hinein und kann schnell aus dem System entfernt werden. Die an Ort und Stelle gebildeten Oxidationsmittel in Kombination mit durch Halbleiter katalysierten photolytischen Reaktionen (oder unkatalysierte direkte UV-Photolyse) gestatten das schnelle Oxidieren der organischen Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid.

[0093] Diese erfindungsgemäße Ausführungsform bietet wesentliche Verbesserungen im Vergleich mit dem von Winkler beschriebenen System. Im Gegensatz zu Winklers Gerät, das einen festen polymeren Elektrolyten erfordert, enthält die erfindungsgemäße Konstruktion, wie in **Fig. 10** beschrieben, keine organisch gebundenen Kohlenstoff enthaltenden Materialien.

[0094] Eine noch genauere Beschreibung der erfindungsgemäßen Komponente des Kohlendioxidsensors **56** ist in **Fig. 11** gezeigt. Die für Kohlendioxid selektive Membran **59** befindet sich zwischen zwei Edelstahlmaschengebilden **254**. Diese Maschenelemente stützen die für Kohlendioxid selektive Membran und erleichtern auch das Mischen in den beiden wässrigen Lösungen durch Bilden einer turbulenten Strömung. Wie in der Beschreibung des praktischen

Arbeitens des Kohlendioxidsensors bei der Erörterung von **Fig. 1** erklärt, wird die Leitung **92** zum Überführen des wässrigen Stroms, der Kohlendioxid enthält, in die Mikro-Leitfähigkeitszelle **94** für das darauffolgende Messen verwendet. Die Mikro-Leitfähigkeitszelle umfasst eine Leitfähigkeits Elektrode **256** und einen Temperatursensor **258**, der für den Temperatureausgleich bei der Leitfähigkeitsmessung verwendet wird.

[0095] Eine zweite Ausführungsform des Kohlendioxidsensors ist in **Fig. 12** gezeigt. Bei dieser Konstruktion ist die Leitung **92** eliminiert worden und die Leitfähigkeits Elektrode **256** und der Temperatursensor **258** sind ein integraler Teil des Kohlendioxidsensors.

[0096] Repräsentative Beispiele der Leistungscharakteristik des in **Fig. 11** beschriebenen Kohlendioxidsensors sind in **Fig. 13** und **Fig. 14** und in Tabelle 1 gezeigt. Wie oben beschrieben, beruht das praktische Arbeiten des Sensors **56** auf dem Einrichten eines Gleichgewichts durch eine gasdurchlässige, für Kohlendioxid selektive Membran, die zwischen dem wässrigen Probenstrom und einer entionisierten Wasserprobe vorhanden ist. Nach Einstellen des Gleichgewichts (typischerweise 5 Minuten), wird die Probe entionisierten Wassers, die Kohlendioxid in Form von Carbonat und Bicarbonatwasser enthält, durch Einleiten eines Stoßes von entionisiertem Wasser aus dem entionisierten Wassermodul in den Mikro-Leitfähigkeitssensor gespült. Eine Kurve des Ansprechens des Mikroleitfähigkeitssensors in Abhängigkeit von der Zeit, während der die ins Gleichgewicht gebrachte Wasserprobe in den Leitfähigkeitsdetektor eintritt, ist in **Fig. 13** gezeigt. Wie gezeigt, erhöht sich der Ausstoß des Leitfähigkeitssensors schnell, während die Probe in die Zelle fließt. Nach einer kurzen Zeitspanne (ca. 30 Sekunden) erreicht die Leitfähigkeit ihren Höchstwert und bleibt ca. 50 Sekunden bei ungefähr diesem Wert. An dieser Stelle im Messzyklus wird die Leitfähigkeit aufgezeichnet und bei der Berechnung der Gesamtkonzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff oder der gesamten Kohlenstoffkonzentration verwendet.

[0097] Der Kohlendioxidsensor weist eine lineare Reaktion auf die Kohlendioxidkonzentration in dem Strom wässriger Probe, wie in **Fig. 14** gezeigt, für die Analyse wässriger Proben auf, die 0,05 bis 125 mg/l Kohlenstoff enthalten. Diese Daten sind aufgeführt, um die Linearität des Kohlendioxidsensors zu beweisen und stellen nicht den gesamten Bereich an Konzentrationen von organisch und anorganisch gebundenem Kohlenstoff dar, die mit Hilfe der vorliegenden Erfindung bestimmt werden können.

[0098] Die Kohlendioxidmembran **58**, die bei einer erfindungsgemäßen Ausführungsform in dem Kohlendioxidsensor verwendet wird, wurde aus einem Teflon-ähnlichen Material, nämlich Perfluoralkoxyharz („PFA“) hergestellt. Wie in Tabelle I gezeigt, bietet die Verwendung dieses Materials im Kohlendioxidsensor eine signifikant höhere Selektivität für den

Durchgang von Kohlendioxid im Vergleich mit anderen Verbindungen, die in wässrigen Proben vorliegen können und potentiell das Messen von Kohlendioxid mit Hilfe der in der Erfindung beschriebenen Leitfähigkeitsmesstechnik stören können. Für Vergleichszwecke sind von Kobos et al. in 54 Anal. Chem. 1976 – 1980 (1982) berichtete Daten in Tabelle I aufgenommen.

[0099] Eine genauere Beschreibung des Ansäuerungsmoduls **16** ist in **Fig. 15** gezeigt. Die Filterauslassleitung wird zum Transportieren der wässrigen Probe in das Innere einer hohlen Membran **260** verwendet. Wässrige Säure, entweder aus dem Säurereservoir **18** oder dem Säure/Base bildenden Modul **110**, geht durch die Säureeinlassleitung **262** hindurch, das der Leitung **20** in **Fig. 1** oder der Leitung **112** in **Fig. 2** entspricht. Das Gehäuse des Ansäuerungsmoduls ist aus einem aus Polyvinylidendifluorid „PVDF“ bestehenden Kunststoff gebaut, um eine mögliche Verschmutzung der wässrigen Probe zu minimieren.

[0100] Zusammenfassend stellen die verschiedenen oben beschriebenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen signifikante Verbesserungen im Vergleich mit den bestehenden Methoden und Apparaten für das Messen des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs und des gesamten Kohlenstoffgehalts wässriger Proben dar. Die vorliegende Erfindung lässt sich für diese Bestimmungen in einer umfangreichen Reihe von Proben unter minimaler Verwendung externer chemischer Reagenzien verwenden.

[0101] Wie unten skizziert bietet auch jede der einzelnen erfindungsgemäßen Komponenten signifikante Verbesserungen im Vergleich mit dem Stand der Technik.

[0102] Die Verwendung einer für Kohlendioxid selektiven Membran und der Erfassung durch Leitfähigkeitsmessung, die auf das Messen der Gesamtkonzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff und anorganisch gebundenem Kohlenstoff in wässrigen Proben angewendet werden, bieten diese spezifischen Vorteile: 1) es ist kein Spülgas, Gas-/Flüssigkeits-Spülapparat oder Trocknungssystem erforderlich, 2) das mit Leitfähigkeitsmessung arbeitende Erfassungssystem bietet eine ausgezeichnete Langzeit-Eichstabilität und eine minimale Verschmutzung oder Kontamination, da der Sensor nur Kohlendioxid in entionisiertem Wasser ausgesetzt ist, 3) die Größe des Leitfähigkeitssensors kann ausreichend klein sein, dass ein genaues Messen in Proben bis herunter auf 0,1 ml selbst an der Erfassungsgrenze des Instruments erzielt werden kann, 4) die Erfassung durch Leitfähigkeitsmessung bietet einen großen linearen dynamischen Bereich, der typischerweise eine bis drei Größenordnungen größer ist als andere für das Messen von Kohlendioxid in wässrigen Proben verwendete Techniken, 5) die Empfindlichkeit des Kohlendioxidsensors und Leitfähigkeitsdetektors ist wesentlich geringer als andere Techniken (Erfas-

sungsgrenzen ca. 2 – 5 µg/l Kohlenstoff), 6) es ist keine Probensäuberung oder -verdünnung erforderlich, 7) die Kombination eines Moduls für das Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff und eines Kohlendioxidssensors eliminiert praktisch jegliche Störung durch andere flüchtige Gase und 8) das Ansprechen des Detektors ist gegen Änderungen in der Fließgeschwindigkeit der Probe unempfindlich.

[0103] Das erfindungsgemäße UV-Oxidationsmodul beinhaltet verschiedene neue Techniken, die deutliche Vorteile im Vergleich mit bestehenden Techniken für das Oxidieren organischer Verbindungen unter Bildung von Kohlendioxid bieten. Die Verwendung eines Halbleiters vom n-Typ als Katalysator zum Photooxidieren organischer Verbindungen für das Messen organischer Verbindungen in Wasser ist neuartig, indem keine externen chemischen Oxidationsreagenzien für Proben, die bis zu 10 mg/l Kohlenstoff enthalten, erforderlich sind. Bei Zusatz von Sauerstoff (der entweder photolytisch oder elektrochemisch gebildet wird) kann eine effiziente Oxidation bei Proben, die bis zu 30 mg/l Kohlenstoff enthalten, erreicht werden. Die Bildung von Persulfationen an Ort und Stelle gestattet es der vorliegenden Erfindung, gesamte organische Verbindungen in Konzentrationen von bis zu 1000 mg/l zu messen.

[0104] Die Verwendung einer wässrigen Lösung von Persulfat findet weitverbreitete Anwendung für das Oxidieren organischer Verbindungen bei der Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs in Wasser. Dieses Reagens ist jedoch unbeständig und typischerweise muss einmal im Monat eine frische Lösung zubereitet werden. Die Bildung von Persulfat an Ort und Stelle unter Verwendung der Elektrolyse wässriger Sulfatlösungen löst dieses Problem. Außerdem führt die Elektrolyse wässriger Sulfatlösungen auch zur Bildung von Wasserstoffperoxid, das ein starkes Oxidationsmittel darstellt.

[0105] Die elektrolytische Bildung von Sauerstoff in wässriger Lösung für die Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs ist von Winkler offenbart worden. Die vorliegende Erfindung verbessert jedoch die Offenbarung von Winkler in zwei Schlüsselbereichen. Erstens haben wir eine Vereinfachung des Elektrolysesystems durchgeführt. Winkler lehrt die Verwendung eines festen Polymerelektrolyts, der sich zwischen der Anode und der Kathode befindet. Im vorliegenden Apparat ist kein fester Polymerelektrolyt erforderlich und die Kathode ist aus Palladium gebaut, das für molekularen Wasserstoff selektiv durchlässig ist. Diese verbesserte Konstruktion gestattet die Bildung eines Oxidationsmittels an der Anode und die sofortige Absorption, Diffusion und Abführung des an der Kathode gebildeten Wasserstoffs.

[0106] Wie vorher schon bemerkt, findet ein Photoabbau des festen Polymerelektrolyts in Winklers Gerät statt, was zu einer Hintergrundquelle von Kohlenstoff in dem System führt. Die Vereinfachung des

Elektrolysemoduls durch Eliminieren des festen Polymerelektrolyts eliminiert diese Hintergrundkontamination. Ein weiteres in der Konstruktion von Winkler inhärentes Problem besteht darin, dass die wässrige Probe in den festen Polymerelektrolyten eindringt. In diesem mitgerissenen Wasser gelöste organische Verbindungen oder Kohlendioxid diffundieren schließlich in die in großen Mengen vorliegende Probe zurück, wodurch zumindest eine verlängerte Analysezeit und schlimmstenfalls eine Kreuzkontamination zwischen Proben verursacht wird, was zu falschen Messungen führt.

## Patentansprüche

1. Verfahren für das Messen des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff einer wässrigen Probe, die sowohl einen Gehalt an anorganisch gebundenem als auch einen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff aufweisen kann, oder das getrennte Messen des Gehalts an anorganisch gebundenem Kohlenstoff und des gesamten, d.h. des Gehalts an organisch plus anorganisch gebundenem Kohlenstoff einer solchen wässrigen Probe und Berechnen, aus den getrennten Messungen, des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff einer derartigen wässrigen Probe, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

- (a) Ansäuern der wässrigen Probe auf einen pH-Wert unter ca. 4, um die Bicarbonat- und Carbonatspezies in der wässrigen Probe in Kohlendioxid umzuwandeln;
- (b) Umwandeln der organischen Verbindungen in der wässrigen Probe in Kohlendioxid und andere Produkte in einem Oxidationsreaktor;
- (c) Einführen der kohlendioxidhaltigen wässrigen Probe, die durch Umwandeln von organischen Verbindungen gebildet worden ist, in einen ersten Fluiddurchgang einer Membranvorrichtung, die aus ersten und zweiten Fluiddurchgängen besteht, die durch eine durchlässige, für Kohlendioxid durchlässige Membran getrennt sind, wobei die Membran so positioniert ist, dass sie die wässrige Probe in dem ersten Fluiddurchgang von einem entionisierten Wasserteil in dem zweiten Fluiddurchgang trennt, wobei die Diffusion mindestens eines Teils des Kohlendioxids aus der wässrigen Probe über die Membran in den entionisierten Wasserteil stattfindet unter Bildung einer ionischen Spezies enthaltenden Lösung in dem zweiten Fluiddurchgang;
- (d) Aufhalten und Zurückhalten der ionischen Spezies enthaltenden Lösung in dem zweiten Fluiddurchgang, der neben der Membran liegt, für eine Äquilibrationsperiode, die ausreicht, um ein Gleichgewicht über die Membran zwischen der Kohlendioxidkonzentration in der fließenden wässrigen Probe und der ionischen Spezies enthaltenden Lösung einzustellen;
- (e) auf die Äquilibrationsperiode hin, Einführen der ionischen Spezies enthaltenden Lösung in eine Leitfähigkeits- und eine Temperaturmesszelle für das Mes-

sen der gesamten Konzentration ionischer Spezies in der ionische Spezies enthaltenden Lösung und der Temperatur der Lösung; und

(f) Anwenden der Temperaturmessung aus der Zelle für den Temperatenausgleich der Leitfähigkeitsmessung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, des Weiteren umfassend die Schritte des:

Entfernens des Kohlendioxids von der angesäuerten wässrigen Probe in einem Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff vor dem Umwandeln der organischen Verbindungen in der wässrigen Probe in Kohlendioxid und andere Produkte im Oxidationsreaktor.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Modul zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff aus einer durchlässigen, für Kohlendioxid durchlässigen Membran besteht, wobei die Membran so positioniert ist, dass sie die angesäuerte wässrige Probe von einem im Gegenstrom fließenden aus einer wässrigen Base oder entionisiertem Wasser bestehenden Strom trennt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationsreaktor aus einem photochemischen Reaktor besteht, der aus Folgendem besteht: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in die und einem -auslass aus der Probenkammer.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationsreaktor aus Folgendem besteht: einer On-line-Elektrolysezelle für das Bilden von Oxidationsmitteln durch die Elektrolyse von Wasser; und einem photochemischen Reaktor, bestehend aus: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in die und einem -auslass aus der Probenkammer.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationsreaktor aus Folgendem besteht: einer Vorrichtung für das Zugeben von Sulfationen zu der wässrigen Probe, einer On-line-Elektrolysezelle für das Bilden von Peroxydisulfat und anderen Oxidationsmitteln durch Elektrolyse und einem photochemischen Reaktor bestehend aus: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in und einem -auslass aus der Probenkammer.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationsreaktor aus Folgendem besteht: einem Off-line-System für das Bilden von Peroxydi-

sulfat durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Sulfationen; einer Vorrichtung für das Einleiten des Peroxydisulfats in die wässrige Probe; und einem photochemischen Reaktor bestehend aus: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in und einem -auslass aus der Probenkammer.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationsreaktor aus Folgendem besteht: einer Vorrichtung für das Einleiten einer wässrigen Lösung, die ein Oxidationsmittel enthält, in die wässrige Probe und einem photochemischen Reaktor bestehend aus: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in die und einem -auslass aus der Probenkammer.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationsreaktor aus einem kombinierten Elektrolyse/Photolyse-Oxidationssystem für das Bilden von Oxidationsmitteln und die elektrochemische und photochemische Oxidation von organischen Verbindungen besteht, das aus Folgendem besteht: (a) einer Probenkammer, die mindestens teilweise aus einem für ultraviolette Strahlen durchlässigen Material gefertigt ist, um die Exposition der wässrigen Probe in der Kammer ultravioletter Strahlung gegenüber zu erlauben; (b) einer Quelle ultravioletter Strahlung, die in Strahlungskommunikation mit der wässrigen Probe steht, (c) einer sich in der Probenkammer befindenden elektrolytischen Zellvorrichtung, die eine Anode, die neben der wässrigen Probe in der Kammer liegt, wobei die Anode in elektrischer Kommunikation mit der wässrigen Probe steht, und eine Kathode umfasst, die neben und in elektrischem Kontakt mit der wässrigen Probe liegt, wobei die Kathode im Wesentlichen für Wasser undurchlässig und für Wasserstoff durchlässig ist, (d) einer Hohlraumvorrichtung zum Sammeln von Wasserstoff, die neben der Kathode liegt, zum aufnehmen von gebildetem Wasserstoff und (e) einer Vorrichtung zum Entfernen von Wasserstoff von der Hohlraumvorrichtung zum Sammeln von Wasserstoff.

10. Verfahren nach Anspruch 1, das des Weiteren den Schritt des Umwandelns der Leitfähigkeits- und Temperaturmessung in ein Signal umfasst, das der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff in der wässrigen Probe proportional ist.

11. Apparat, der für das Messen des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff einer wässrigen Probe angeordnet ist, die sowohl einen Gehalt an anorganisch als auch einen Gehalt an organisch gebun-



denem Kohlenstoff aufweisen kann, oder für das getrennte Messen des Gehalts an anorganisch gebundenem Kohlenstoff und des gesamten, d.h. des Gehalts an organisch plus anorganisch gebundenem Kohlenstoff einer solchen wässrigen Probe angeordnet ist sowie für das Berechnen, aus den getrennten Messungen, des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff einer derartigen wässrigen Probe angeordnet ist, wobei der Apparat Folgendes umfasst:

- (a) eine Ansäuerungs Vorrichtung (**16**) für das Zugeben von Säure zu der wässrigen Probe zum Umwandeln von Carbonat- und Bicarbonationen in der wässrigen Probe in Kohlendioxid vor dem Einleiten der wässrigen Probe in den Oxidationsreaktor;
- (b) einen Oxidationsreaktor (**46**) für das Umwandeln organischer Verbindungen der wässrigen Probe in Kohlendioxid und andere Produkte, wobei der Oxidationsreaktor einen Einlass und einen Auslass aufweist;
- (c) eine Membran Vorrichtung (**56**) für das Diffundieren mindestens eines Teils des in dem Oxidationsreaktor gebildeten Kohlendioxids aus der wässrigen Probe über die Membran in einen entionisierten Wasserteil unter Bildung einer ionischen Spezies enthaltenden Lösung, wobei die Membran Vorrichtung aus ersten und zweiten Fluid durchgängen besteht, die durch eine durchlässige, für Kohlendioxid durchlässige Membran (**58**) getrennt sind, wobei das stromaufwärts liegende Ende des ersten Fluid durchgangs in Fluidkommunikation mit dem Auslass des Oxidationsreaktors steht,
- (d) eine Ventil Vorrichtung (**78**), die für das Aufhalten und Zurückhalten der ionischen Spezies enthaltenden Lösung in dem zweiten, neben der Membran liegenden Fluid durchgang angeordnet ist für eine Äquilibrierungsperiode, die ausreicht, um ein Gleichgewicht über die Membran zwischen der Kohlendioxidkonzentration in der fließenden wässrigen Probe und der ionischen Spezies enthaltenden Lösung einzustellen; und
- (e) eine Leitfähigkeits- und Temperaturmesszelle (**94**) in Fluidkommunikation mit dem zweiten Fluid durchgang, die zum Messen der gesamten Konzentration der ionischen Spezies in der ionischen Spezies enthaltenden Lösung auf die Äquilibrierungsperiode hin und der Temperatur der Lösung angeordnet ist.

12. Apparat nach Anspruch 11, des Weiteren bestehend aus:

einer Vorrichtung zum Entfernen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff zum Entfernen, aus der wässrigen Probe, von Kohlendioxid, das in der Ansäuerungs Vorrichtung gebildet worden ist, vor Einleiten der wässrigen Probe in den Oxidationsreaktor.

13. Apparat nach Anspruch 12, wobei die Ansäuerungs Vorrichtung aus einer Kationenaustauschmembran besteht, die die saure Lösung von der wässrigen Probe trennt, wobei Hydroniumionen aus der sauren Lösung durch die Membran in die wässri-

ge Probe fließen können.

14. Apparat nach Anspruch 12, wobei die Vorrichtung zum Entfernen von organisch gebundenem Kohlenstoff aus einer gasdurchlässigen Membran besteht, die die angesäuerte wässrige Probe von einem im Gegenstrom fließenden, aus einer wässrigen Base oder entionisiertem Wasser bestehenden Strom trennt und die gasdurchlässige Membran aus einem Material besteht, die das Hindurchgehen von Kohlendioxid erlaubt, jedoch das Hindurchgehen von organischen Säuren oder anderen organischen Verbindungen nicht erlaubt.

15. Apparat nach Anspruch 11, wobei der Oxidationsreaktor aus einem photochemischen Reaktor besteht, der aus Folgendem besteht: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in die und einem -auslass aus der Probenkammer.

16. Apparat nach Anspruch 11, wobei der Oxidationsreaktor aus Folgendem besteht: einer On-line-Elektrolysezelle für das Bilden von Oxidationsmitteln durch die Elektrolyse von Wasser; einem photochemischen Reaktor bestehend aus: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in die und einem -auslass aus der Probenkammer.

17. Apparat nach Anspruch 11, wobei der Oxidationsreaktor aus Folgendem besteht: einer Vorrichtung für das Zugeben von Sulfationen zu der wässrigen Probe, einer On-line-Elektrolysezelle für das Bilden von Peroxydisulfat und anderen Oxidationsmitteln durch Elektrolyse und einem photochemischen Reaktor bestehend aus: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in und einem -auslass aus der Probenkammer.

18. Apparat nach Anspruch 11, wobei der Oxidationsreaktor aus Folgendem besteht: einem Off-line-System für das Bilden von Peroxydisulfat durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Sulfationen; einer Vorrichtung für das Einleiten des Peroxydisulfats in die wässrige Probe; und einem photochemischen Reaktor bestehend aus: einer Quelle ultravioletter Strahlung, einer für ultraviolette Strahlung durchlässigen Probenkammer und einem Probenstromeinlass in und einem -auslass aus der Probenkammer.

19. Apparat nach Anspruch 11, wobei der Oxidationsreaktor ein kombiniertes Elektrolyse/Photoly-

se-Oxidationssystem für das Bilden von Oxidationsmitteln und die elektrochemische und photochemische Oxidation von organischen Verbindungen umfasst, bestehend aus:

- (a) einer Probenkammer, die mindestens teilweise aus einem für ultraviolette Strahlen durchlässigen Material gefertigt ist, um die Exposition der wässrigen Probe in der Kammer ultravioletter Strahlung gegenüber zu erlauben;
- (b) einer Quelle ultravioletter Strahlung, die in Strahlungskommunikation mit der wässrigen Probe steht;
- (c) einer sich in der Probenkammer befindenden elektrolytischen Zellovorrichtung, die eine Anode, die neben der wässrigen Probe in der Kammer liegt, wobei die Anode in elektrischer Kommunikation mit der wässrigen Probe steht, und eine Kathode umfasst, die neben und in elektrischem Kontakt mit der wässrigen Probe liegt, wobei die Kathode im Wesentlichen für Wasser undurchlässig und für Wasserstoff durchlässig ist;
- (d) einer Hohlraumvorrichtung zum Sammeln von Wasserstoff, die neben der Kathode liegt, zum Aufnehmen von gebildetem Wasserstoff und
- (e) einer Vorrichtung zum Entfernen von Wasserstoff von der Hohlraumvorrichtung zum Sammeln von Wasserstoff.

20. Apparat nach Anspruch 11, wobei die Membranvorrichtung aus einer dünnen Bahn einer geeigneten gasdurchlässigen Membran besteht, die zwischen einem dünnen, die wässrige Probe enthaltenden Kanal und einem dünnen, entionisiertes Wasser enthaltenden Kanal positioniert ist und die Membran aus einem Material gefertigt ist, das für Kohlendioxid durchlässig, jedoch für organische Verbindungen im Wesentlichen undurchlässig ist.

21. Apparat nach Anspruch 11, der des Weiteren Vorrichtungen umfasst, durch die eine gemessene Temperatur und Leitfähigkeit in ein Signal umgewandelt werden kann, das der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff in der wässrigen Probe proportional ist.

22. Apparat nach Anspruch 11, der des Weiteren zentrale Steuervorrichtungen umfasst, die Prozessdaten auffangen und den Apparat betreiben.

23. Verfahren nach Anspruch 1, das des Weiteren folgende Schritte umfasst:

- (a) Ansäuern der wässrigen Probe in einem Ansäuerungsmodul zum Bilden einer angesäuerten wässrigen Probe und zum Umwandeln von Bicarbonat- und Carbonatspezies in der wässrigen Probe in Kohlendioxid;
- (b) Aufteilen der angesäuerten wässrigen Probe in einen ersten angesäuerten Teil und einen zweiten angesäuerten Teil;
- (c) Bestimmen der Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe

durch die weiteren Schritte des: Durchführens des ersten angesäuerten Teils durch den Oxidationsreaktor und daraufhin zu einem geeigneten Abfallstoffbehälter, Einführens des zweiten angesäuerten Teils in den ersten Fluiddurchgang der Membranvorrichtung, in der die Diffusion mindestens eines Teils des Kohlendioxid aus dem zweiten angesäuerten Teil durch die Membran in das entionisierte Wasser stattfindet unter Bildung einer ionische Spezies enthaltenden Lösung; und des Einführens der ionische Spezies enthaltenden Lösung in die Leitfähigkeits- und Temperaturmesszelle für das Messen der Konzentration ionischer Spezies in der ionische Spezies enthaltenden Lösung, wobei die Konzentration ionischer Spezies der Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe proportional ist;

- (d) Bestimmen der gesamten Konzentration anorganisch gebundener und organisch gebundener Kohlenstoffspezies, die in der wässrigen Probe vorliegen, durch die weiteren Schritte des: Einführens des zweiten angesäuerten Teils in einen geeigneten Abfallstoffbehälter anstatt in die Membranvorrichtung; des Überführens des ersten angesäuerten Teils vom Oxidationsreaktor zum ersten Fluiddurchgang der Membranvorrichtung, in dem die Diffusion mindestens eines Teils des Kohlendioxids aus dem ersten angesäuerten Teil über die Membran in das entionisierte Wasser stattfindet unter Bildung einer ionische Spezies enthaltenden Lösung; und des Einführens der ionische Spezies enthaltenden Lösung in die Leitfähigkeits- und Temperaturmesszelle für das Messen der Konzentration ionischer Spezies in der ionische Spezies enthaltenden Lösung, wobei die Konzentration ionischer Spezies der Konzentration anorganisch gebundener und organisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe proportional ist;
- (e) Berechnen der Konzentration organischer Spezies, die in der wässrigen Probe vorliegen, aus dem Unterschied zwischen der gemessenen gesamten Kohlenstoff-Spezieskonzentration in Schritt (d) und der gemessenen Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in Schritt (c).

24. Verfahren nach Anspruch 1, das des Weiteren folgende Schritte umfasst:

- (a) Ansäuern der wässrigen Probe in einem Ansäuerungsmodul zum Bilden einer angesäuerten wässrigen Probe und zum Umwandeln von Bicarbonat- und Carbonatspezies in der wässrigen Probe in Kohlendioxid;
- (b) Bestimmen der Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe durch die weiteren Schritte des: Durchführens der angesäuerten wässrigen Probe durch den Oxidationsreaktor, während der Oxidationsreaktor so betrieben wird, dass keine organischen Verbindungen in der angesäuerten wässrigen Probe oxidiert werden; des Führens der angesäuerten wässrigen Probe von dem Oxidationsreaktor zum ersten Fluiddurchgang der

Membranvorrichtung, in der die Diffusion mindestens eines Teils des Kohlendioxid aus der angesäuerten wässrigen Probe durch die Membran in das entionisierte Wasser stattfindet unter Bildung einer ionische Spezies enthaltenden Lösung; und des Einführens der ionische Spezies enthaltenden Lösung in die Leitfähigkeits- und Temperaturmesszelle für das Messen der Konzentration ionischer Spezies in der ionische Spezies enthaltenden Lösung, wobei die Konzentration ionischer Spezies der Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe proportional ist;

(c) Bestimmen der gesamten Konzentration anorganisch und organisch gebundener Kohlenstoffspezies, die in der wässrigen Probe vorliegen, durch die weiteren Schritte des: Durchführens der angesäuerten wässrigen Probe durch den Oxidationsreaktor, während der Oxidationsreaktor so betrieben wird, dass die organischen Verbindungen in der wässrigen Probe im Wesentlichen vollständig zu Kohlendioxid und anderen Produkten oxidiert werden; des Führens der angesäuerten wässrigen Probe vom Oxidationsreaktor zum ersten Fluiddurchgang der Membranvorrichtung, in dem die Diffusion mindestens eines Teils des Kohlendioxids aus der wässrigen Probe durch die Membran in das entionisierte Wasser stattfindet unter Bildung einer ionische Spezies enthaltenden Lösung; und des Einführens der ionische Spezies enthaltenden Lösung in die Leitfähigkeits- und Temperaturmesszelle für das Messen der Konzentration ionischer Spezies in der ionische Spezies enthaltenden Lösung, wobei die Konzentration ionischer Spezies der Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in der wässrigen Probe proportional ist; und

(d) Berechnen der Konzentration organisch gebundener Kohlenstoffspezies, die in der wässrigen Probe vorliegen, aus dem Unterschied zwischen der gemessenen gesamten Kohlenstoff-Spezieskonzentration in Schritt (c) und der gemessenen Konzentration anorganisch gebundener Kohlenstoffspezies in Schritt (b).

25. Apparat nach Anspruch 11, der des Weiteren aus Folgendem besteht:

einer Ansäuerungs Vorrichtung für das Zugeben von Säure zu der wässrigen Probe zum Bilden einer angesäuerten wässrigen Probe und zum Umwandeln von Bicarbonat- und Carbonatspezies in der wässrigen Probe in Kohlendioxid;

einer Vorrichtung für das Aufteilen der angesäuerten wässrigen Probe in erste und zweite angesäuerte Teile, wobei der erste angesäuerte Teil durch den Oxidationsreaktor hindurchgeht und der zweite angesäuerte Teil durch einen Abschnitt einer Verzögerungsröhre eines Volumens hindurchgeht, das mit demjenigen des Oxidationsreaktors vergleichbar ist; und

einer Schaltvorrichtung für das alternative Steuern des ersten angesäuerten Teils vom Oxidationsreak-

tor zu einem ersten Fluiddurchgang der Membranvorrichtung, während der zweite angesäuerte Teil aus der Verzögerungsröhre zu einem geeigneten Abfallstoffbehälter geführt wird, oder statt dessen das Steuern des zweiten angesäuerten Teils von der Verzögerungsröhre zum ersten Fluiddurchgang der Membranvorrichtung, während der erste angesäuerte Teil vom Oxidationsreaktor zu einem geeigneten Abfallstoffbehälter geführt wird.

26. Apparat nach Anspruch 11, der des Weiteren aus Folgendem besteht:

einer Ansäuerungs Vorrichtung für das Zugeben von Säure zu der wässrigen Probe zum Bilden einer angesäuerten wässrigen Probe und zum Umwandeln von Bicarbonat- und Carbonatspezies in der wässrigen Probe in Kohlendioxid; und

einer Schaltvorrichtung für das alternative Anschalten des Oxidationsreaktors für das Umwandeln organischer Verbindungen der wässrigen Probe in Kohlendioxid und andere Produkte, oder stattdessen das Abschalten des Oxidationsreaktors, so dass keine Umwandlung stattfindet.

27. Apparat nach Anspruch 11, wobei der Oxidationsreaktor ein kombiniertes Elektrolyse/Photolyse-Oxidationssystem für die Bildung von Oxidationsmitteln und die elektrochemische und photochemische Oxidation von organischen Verbindungen umfasst, das aus Folgendem besteht:

(a) einer Probenkammer, die mindestens teilweise aus einem für ultraviolette Strahlen durchlässigen Material gefertigt ist, um die Exposition der wässrigen Probe in der Kammer ultravioletter Strahlung gegenüber zu erlauben;

(b) einer Quelle ultravioletter Strahlung, die in Strahlungskommunikation mit der wässrigen Probe steht;

(c) einer Kathode, die neben und in elektrischem Kontakt mit der wässrigen Probe liegt, wobei die Kathode aus einem Metall besteht, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Palladium, einer Palladiumlegierung, Platin und einer Platinlegierung besteht.

28. Apparat nach Anspruch 11, wobei der Oxidationsreaktor Folgendes umfasst:

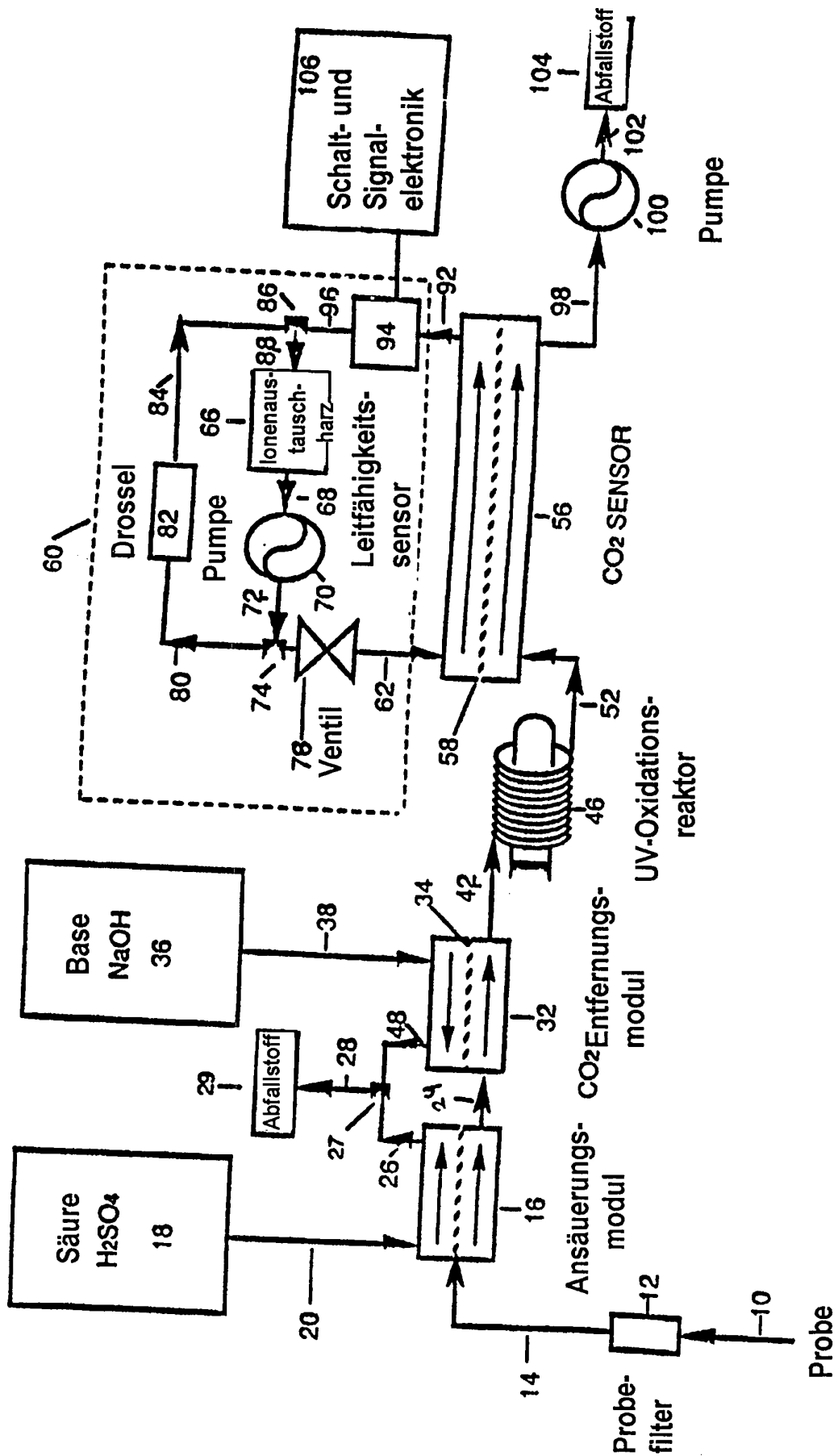
(a) eine Probenkammer für das Aufnehmen der wässrigen Probe während der Umwandlung organischer Verbindungen in Kohlendioxid und andere Produkte, wobei die Probenkammer teilweise eine anorganische, wasserstoffabsorbierende Einheit umfasst, in der Wasserstoff absorbiert wird oder in die Einheit diffundiert;

(b) eine Quelle ultravioletten Lichts für das Bestrahlen der Probenkammer mit ultraviolettem Licht; und

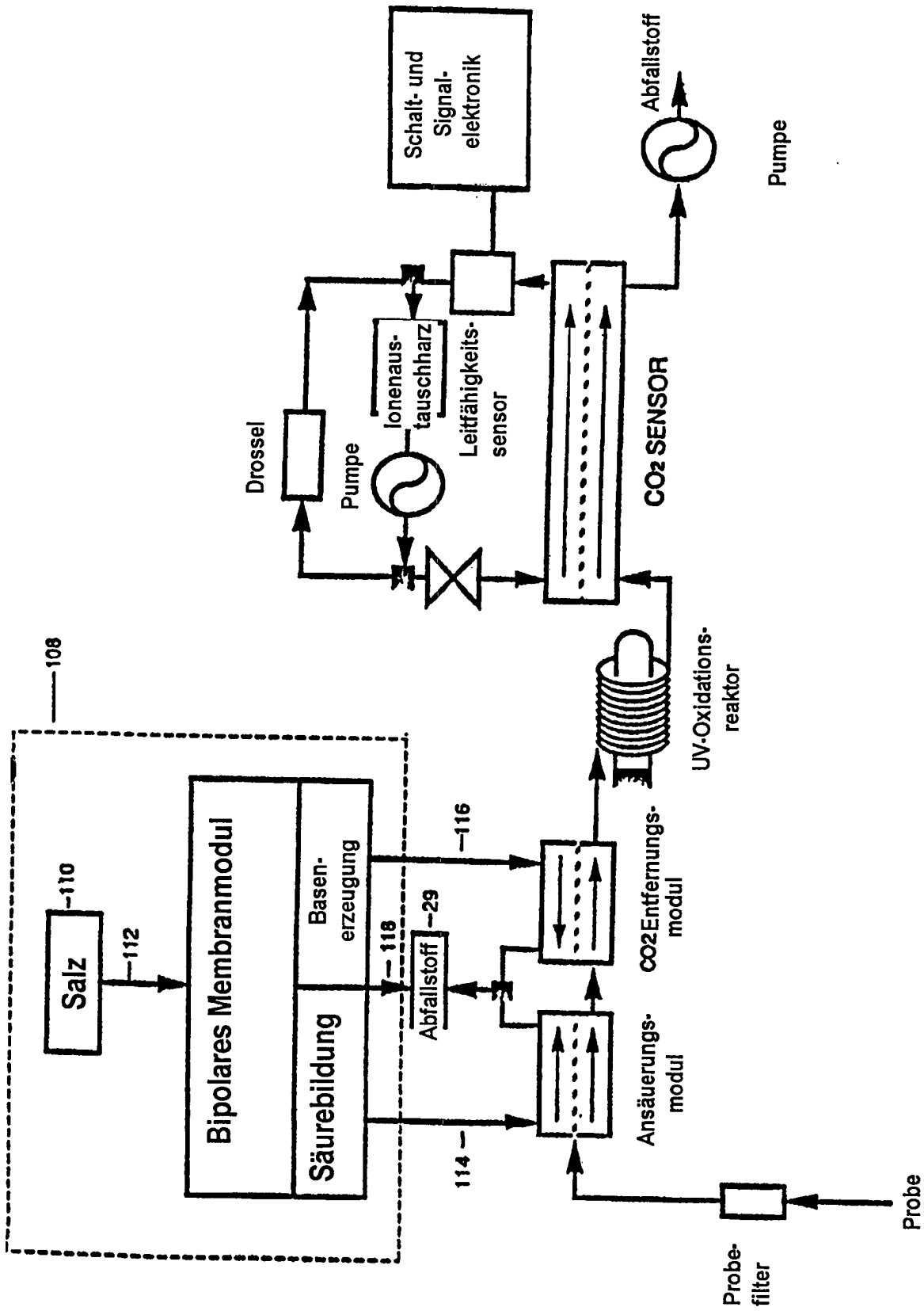
(c) eine Vorrichtung für das Entfernen von absorbiertem Wasserstoff aus der wasserstoffabsorbierenden Einheit.

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

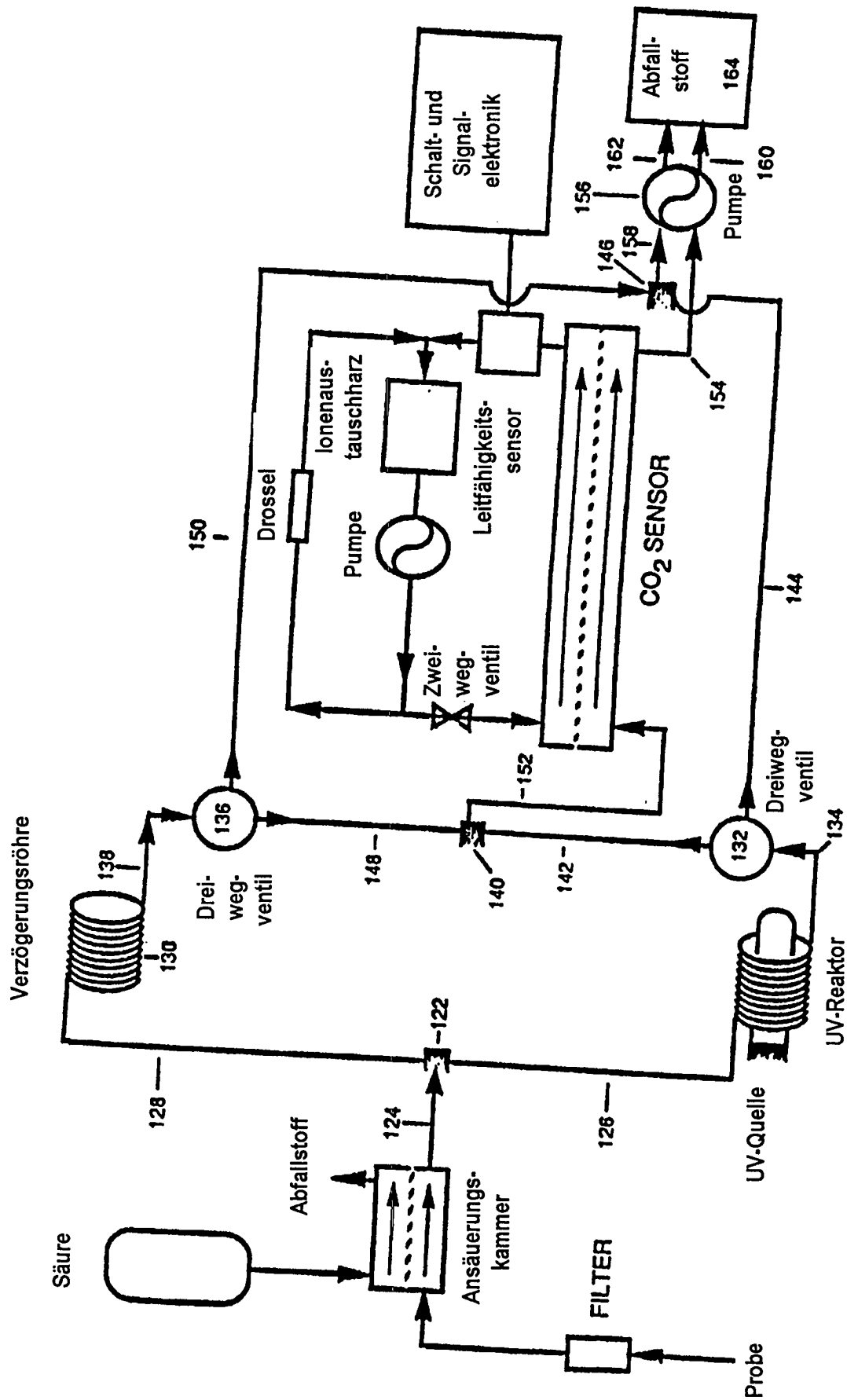
Anhängende Zeichnungen



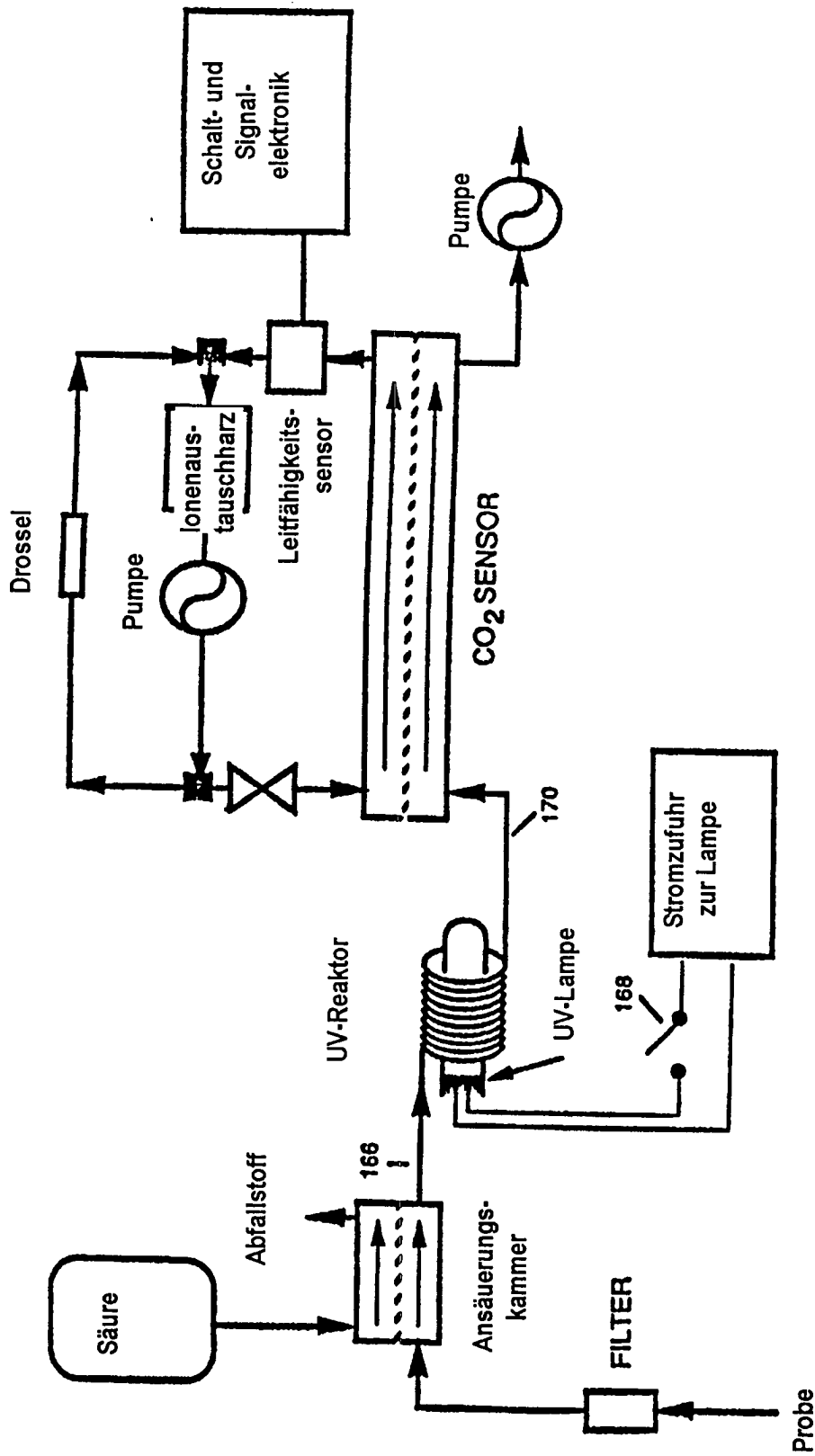
Figur 1



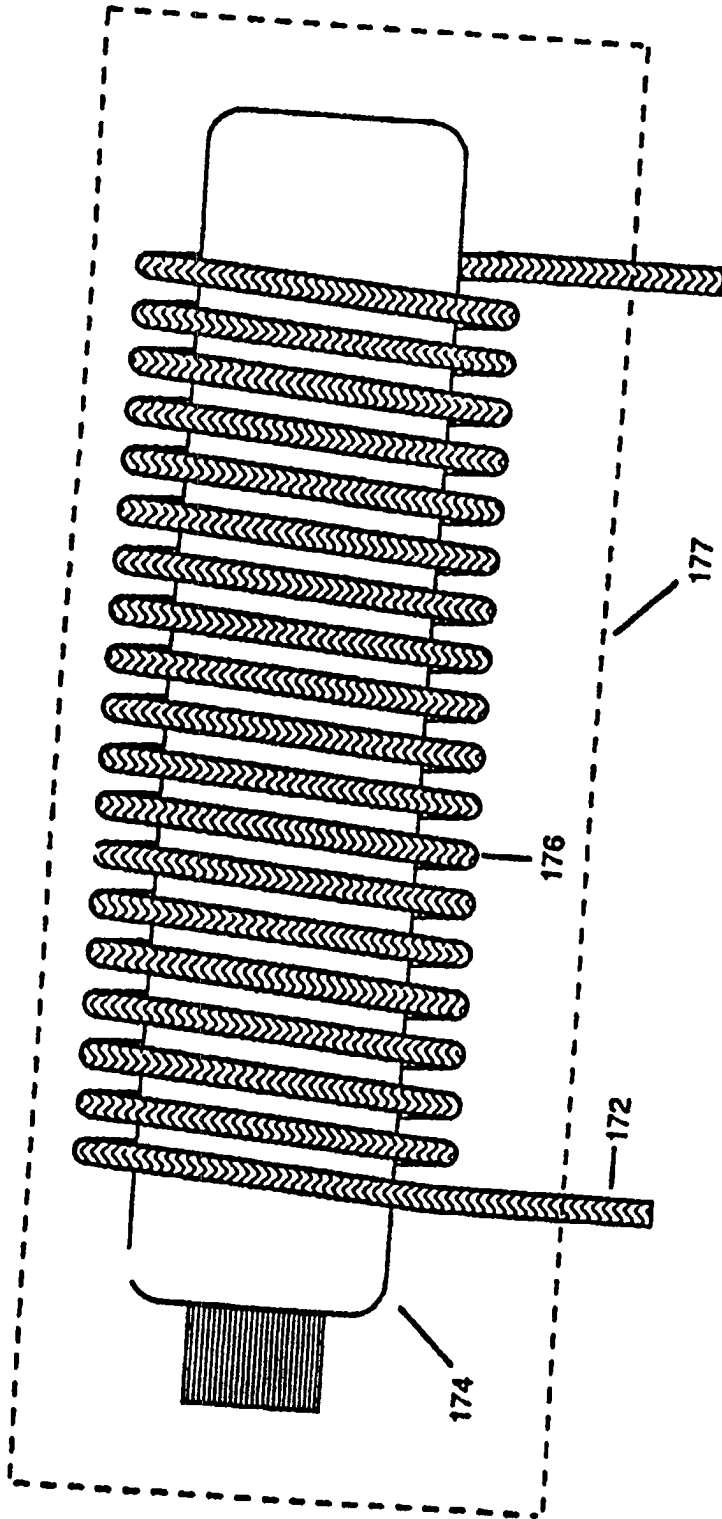
Figur 2



Figur 3

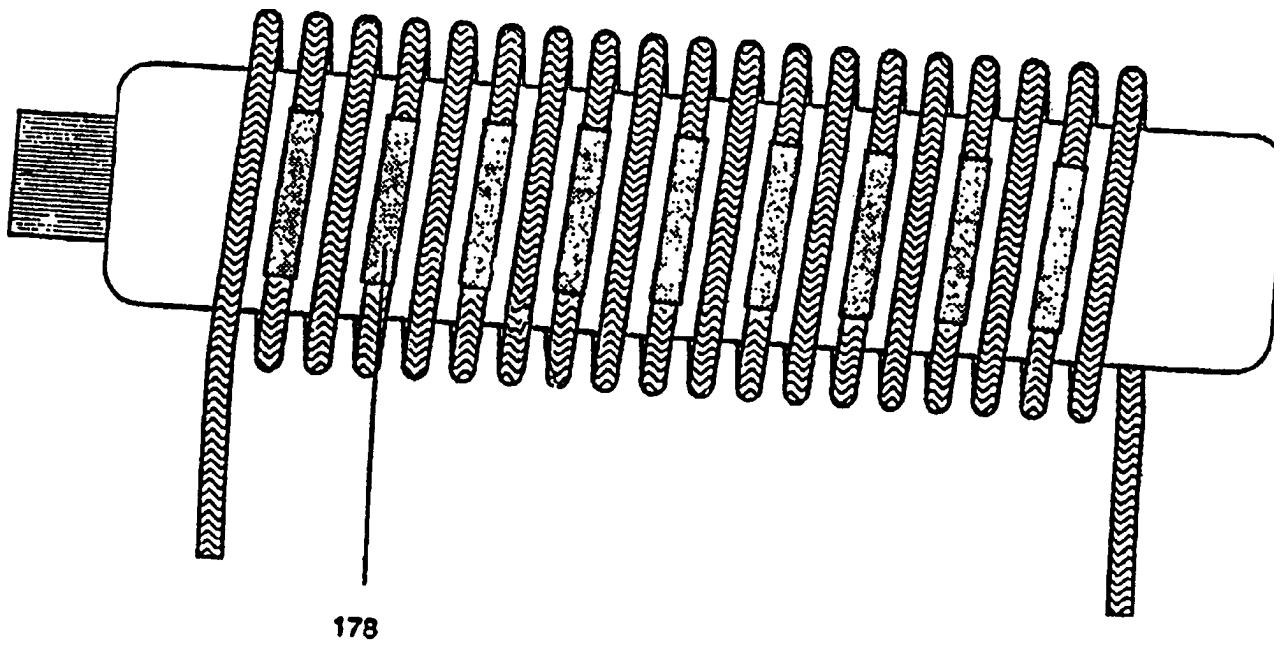


Figur 4

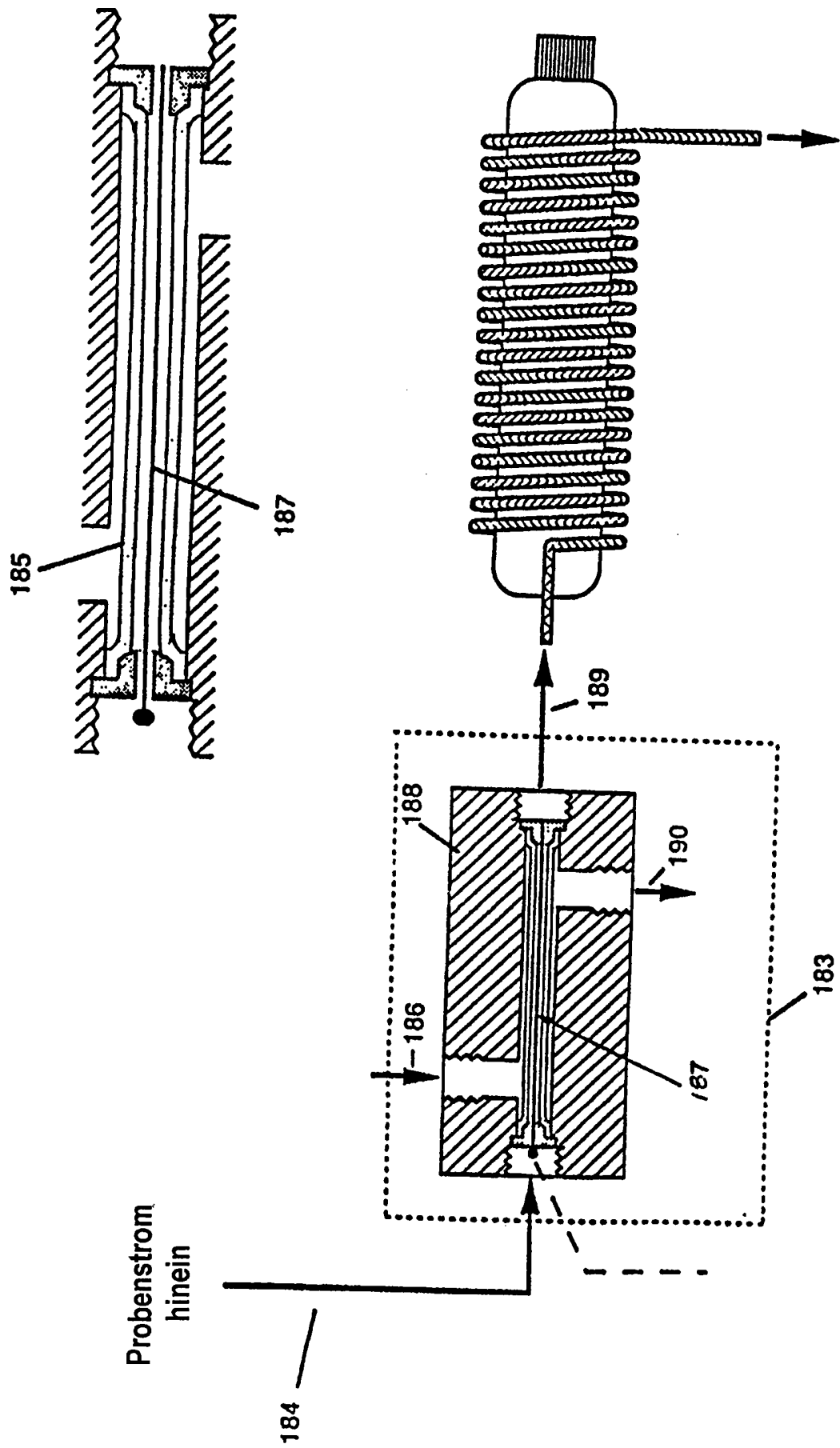


Figur 5

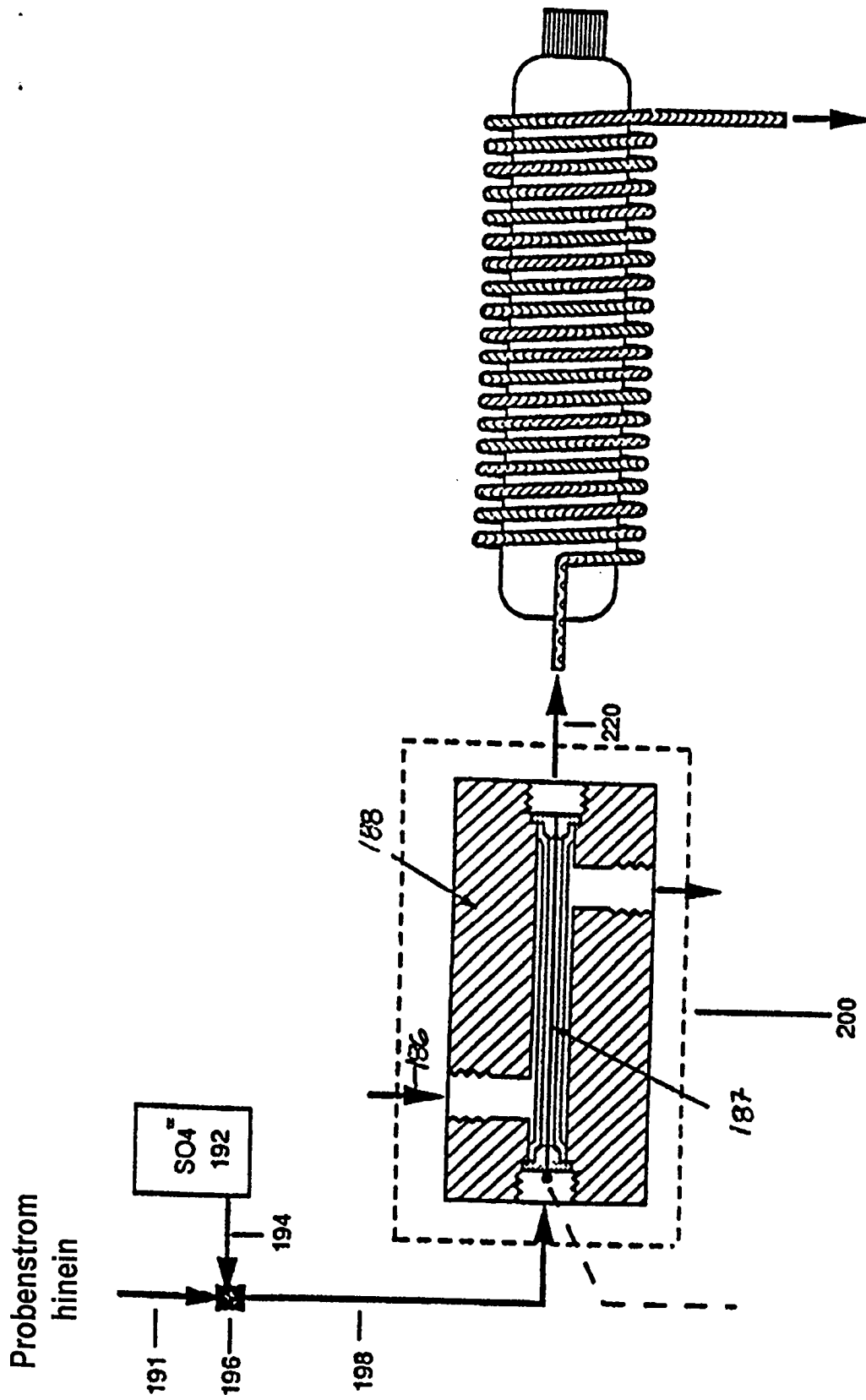




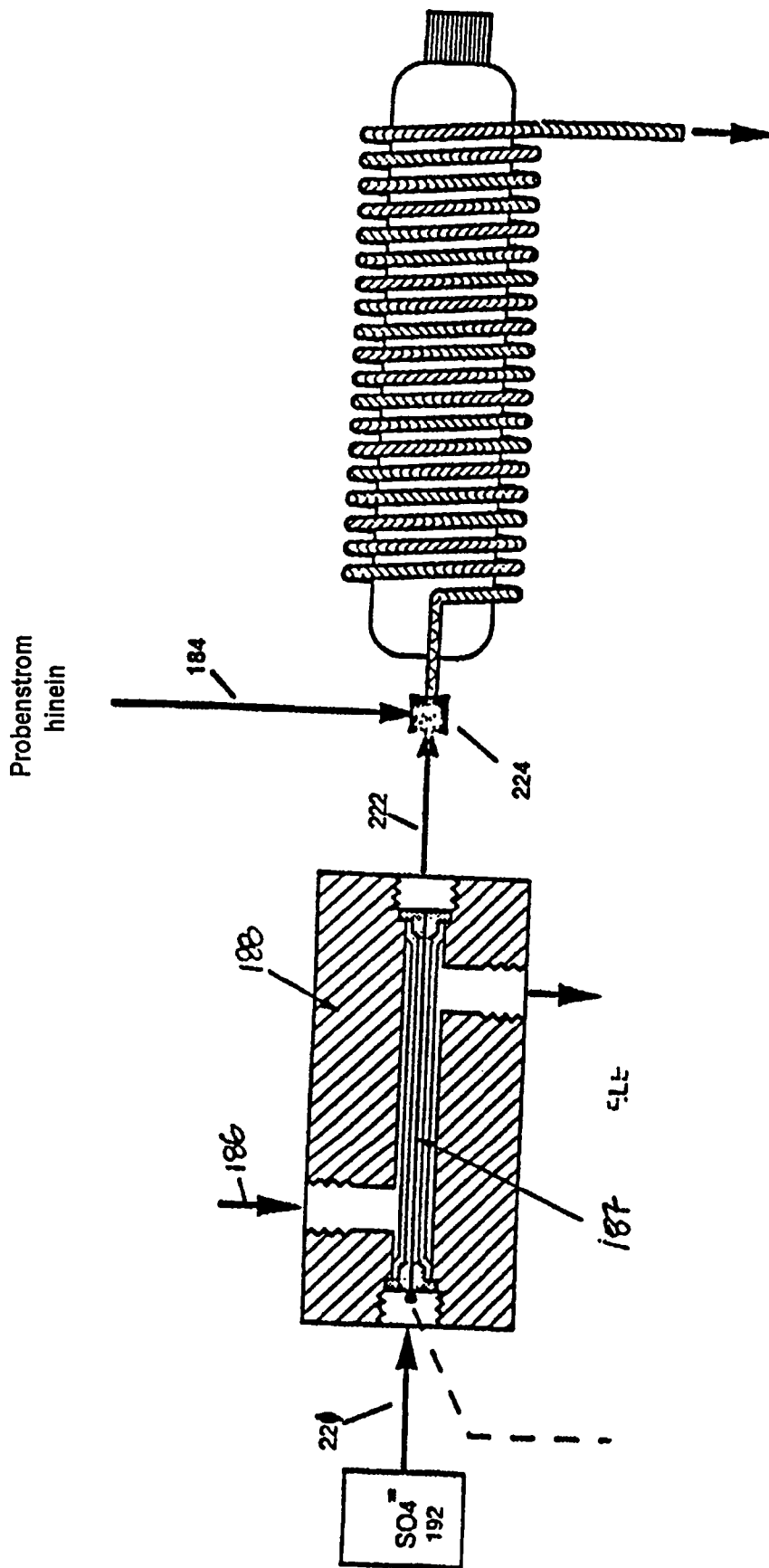
Figur 6



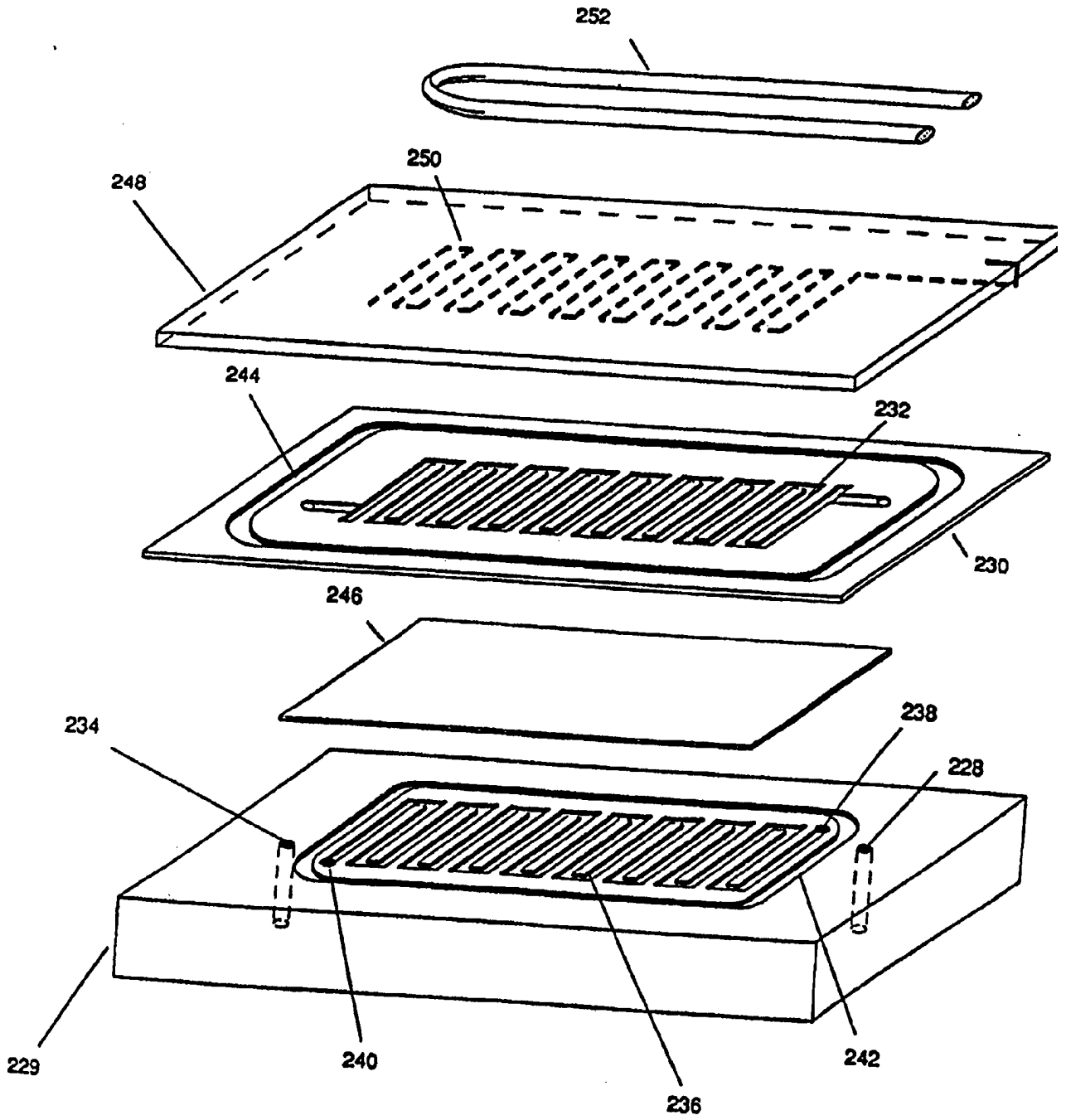
Figur 7



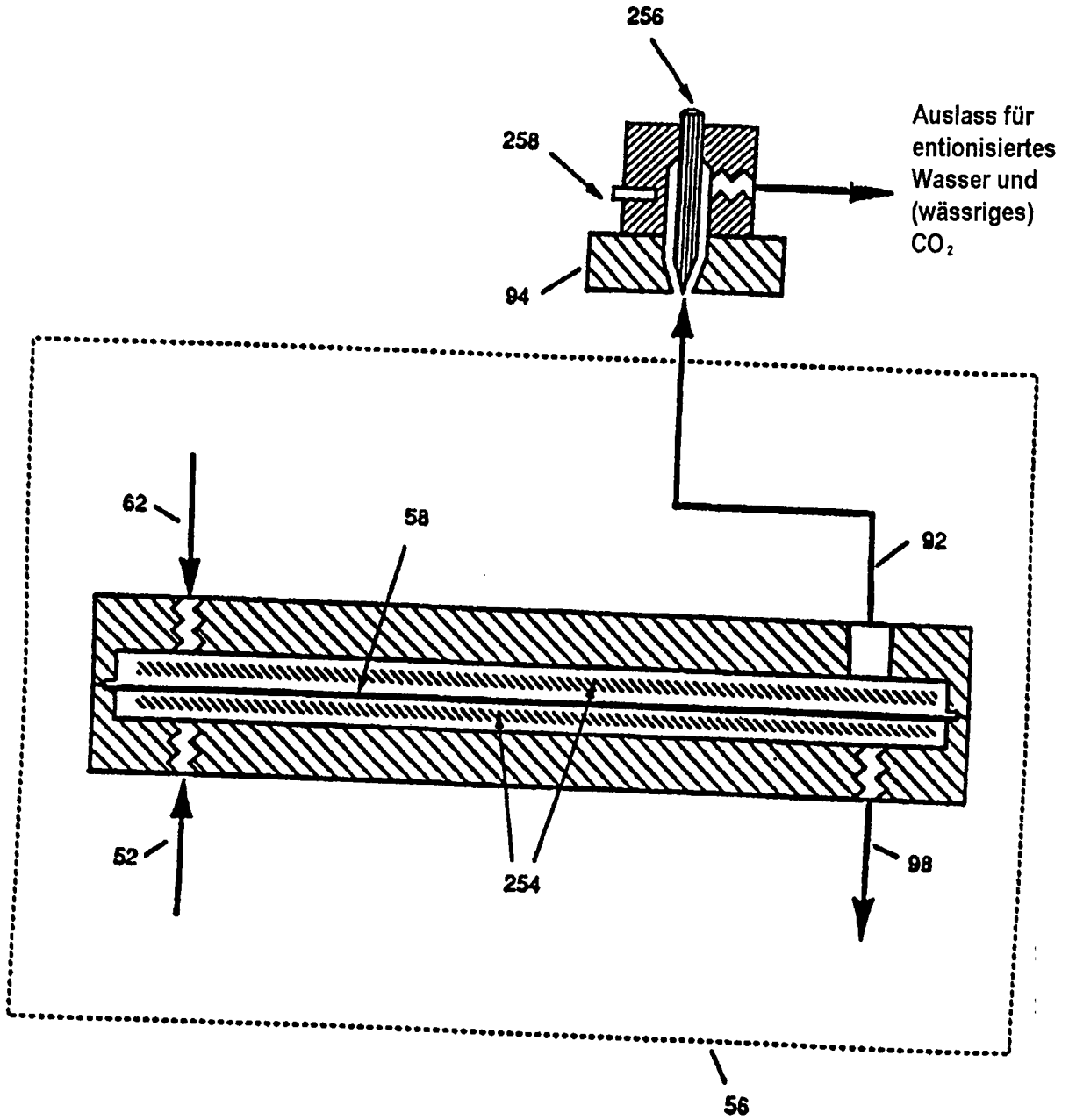
Figur 8



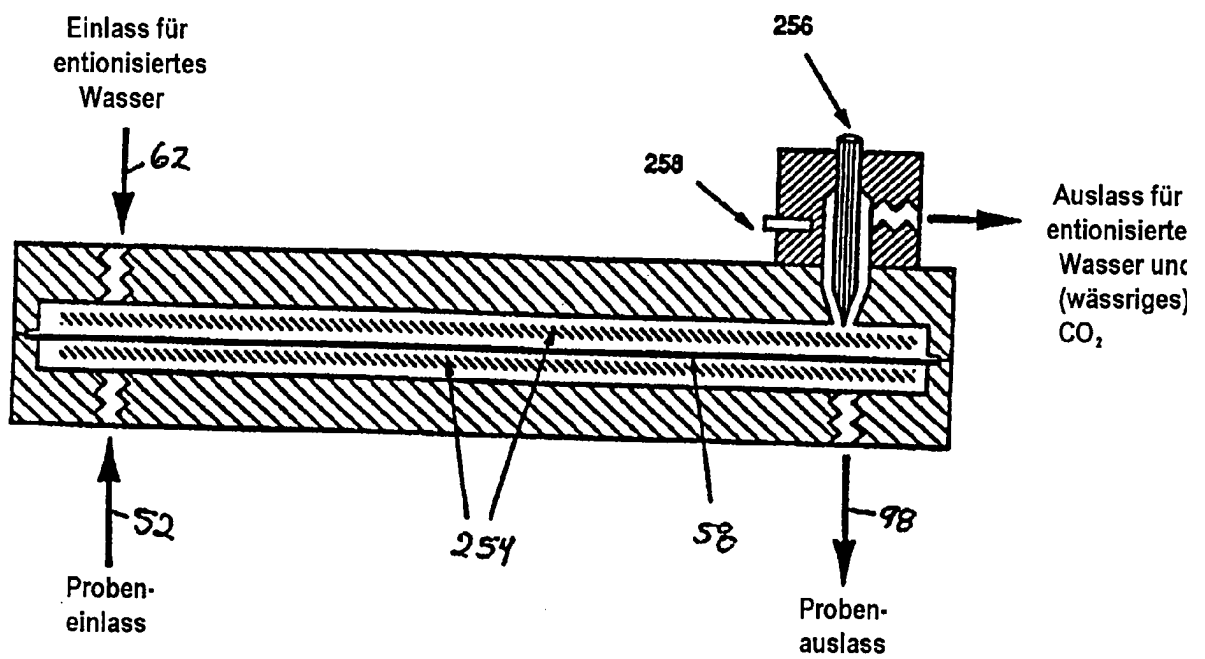
Figur 9



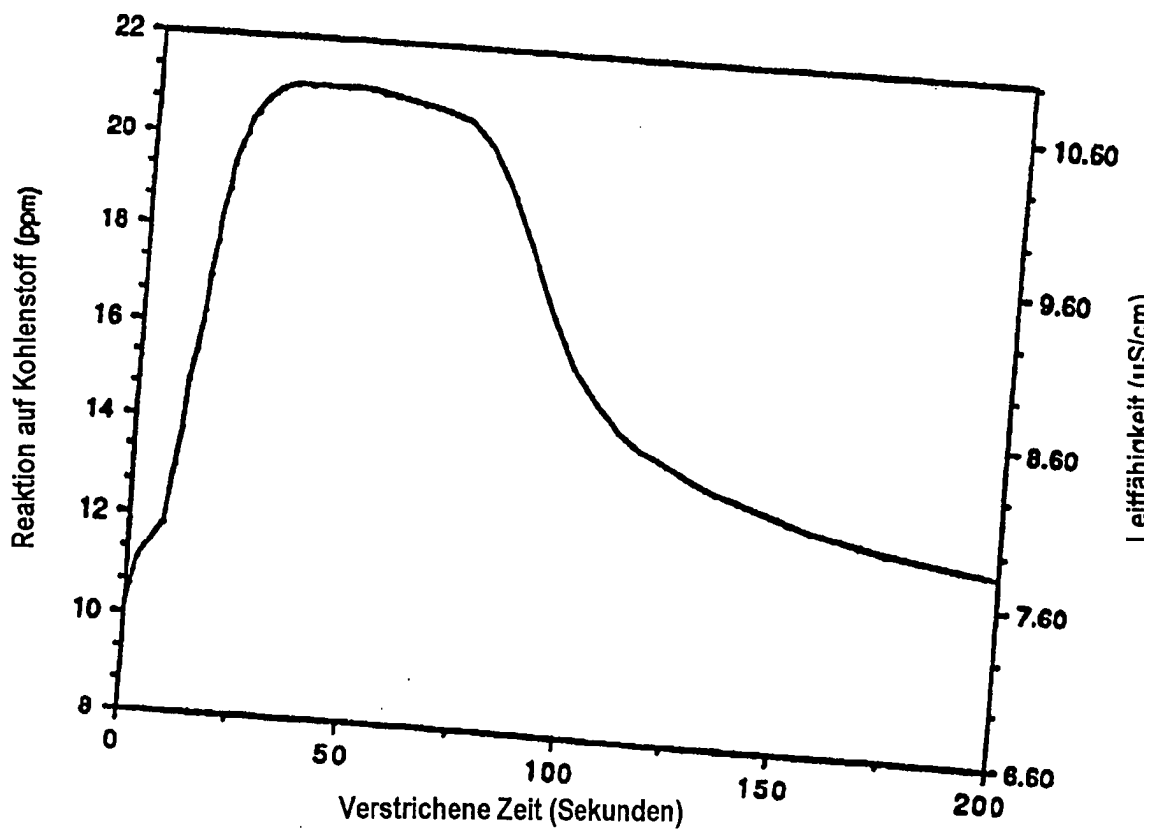
Figur 10



Figur 11

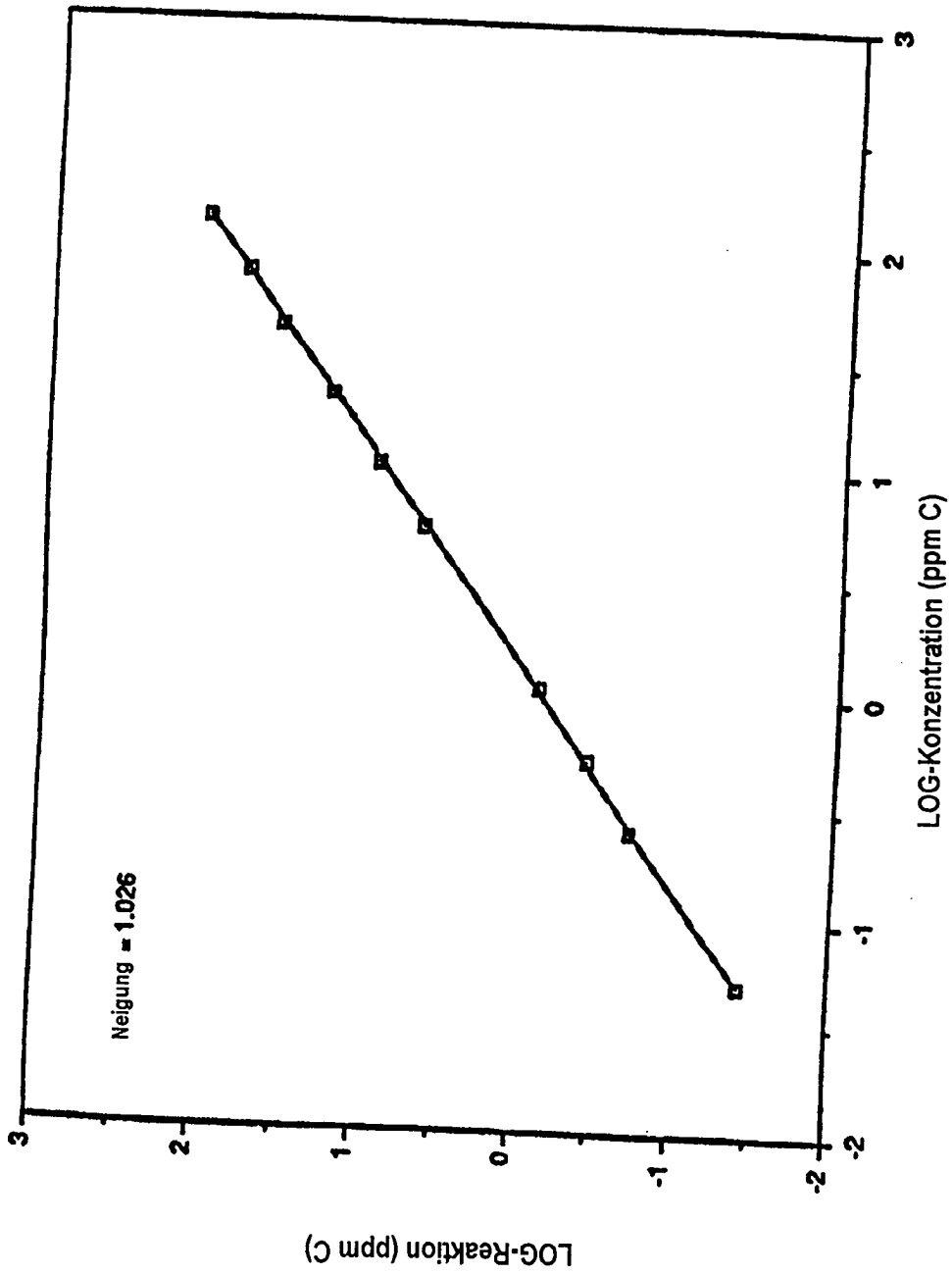


Figur 12

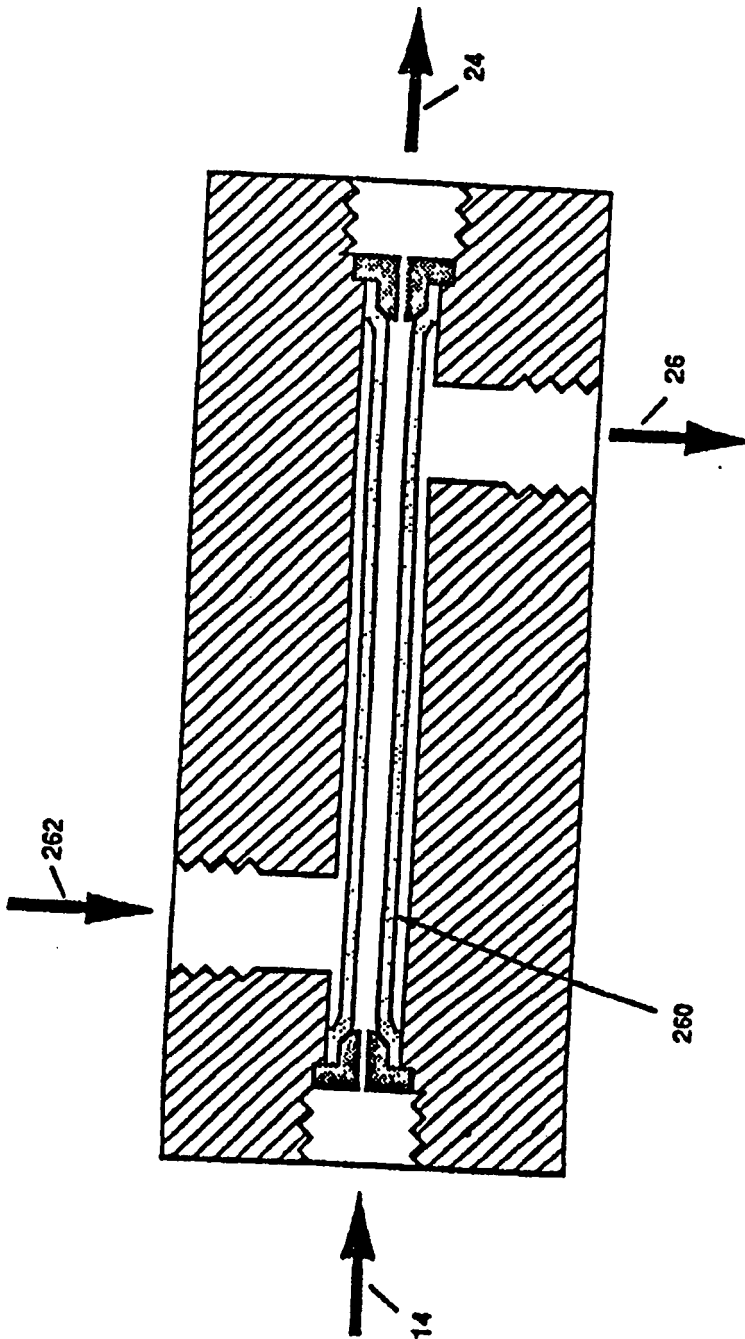


Figur 13





Figur 14



Figur 15