

Zetapotential und Reinstwasser

Seit über 80 Jahren ist die Kronos Gruppe einer der bedeutendsten Hersteller qualitativ hochwertiger Weißpigmente (TiO_2). Mit rund 450.000 t pro Jahr werden in den sechs Produktionsstätten ca. 11 % des weltweiten Jahresbedarfs von über 4 Mio. t TiO_2 produziert. Titandioxid ist das wichtigste Weißpigment für den Einsatz in zahlreichen Anwendungen wie Farben und Lacke, Papier, Fasern, Kunststoffe, pharmazeutische und kosmetische Produkte.

Um die verschiedenen Pigmenttypen optimal an die unterschiedlichen Anwendungsgebiete anpassen zu können, ist es von Bedeutung, möglichst viele Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Pigmente und ihr Verhalten in den Systemen (z.B. wässrige Suspensionen), in denen sie eingesetzt werden, zu haben.

Als Beispiel für eine zentrale Kenngröße sei hier das Zetapotential (ζ) genannt. Das Zetapotential oder elektrokinetische Potential ist das Grenzschichtpotential, welches sich an der fest-flüssig Scherfläche zwischen Pigmentpartikel und Dispergiermedium bei der Wanderung der Partikel im elektrischen Feld (Elektrophorese) einstellt. Die Kenntnis des Zetapotentials erlaubt eine Aussage über die elektrostatische Stabilität (Flockungsverhalten) disperser Systeme und der Wechselwirkung von dispergierten Partikeln mit Substanzen aus dem Dispersionsmedium. Die bei Kronos eingesetzte Methode zur Bestimmung des Zetapotentials von TiO_2 -Pigmenten in wässrigen Suspensionen beruht auf der Messung der elektrokinetischen Mobilität (EM) der Pigmentteilchen. Hierbei wird in einer definierten, hochverdünnten, elektrisch leitfähige Suspension ein elektrisches Feld erzeugt. Dabei bewegen sich die dispergierten Partikel relativ zum Dispersionsmittel und wandern zu einer der beiden Elektroden. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit und Richtung sind ein Maß für das Zetapotential.

Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit des Zetapotentials eines TiO_2 -Pigmentes vom pH-Wert. An der Stelle $\text{pH}=8,1$ befindet sich der Nulldurchgang der Kurve oder der Isoelektrische Punkt (IEP), d.h. hier hat das Zetapotential den Wert 0 mV. An diesem Punkt findet keine



Abb. 2: Reinstwasseranlage Nanopure Diamond mit TOC-Analyzer

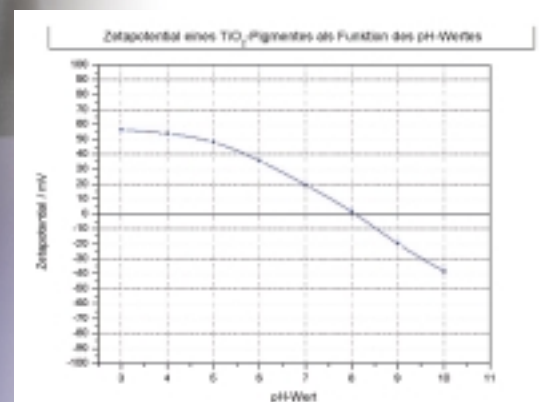


Abb. 1: Zetapotential eines TiO_2 -Pigmentes als Funktion des pH-Wertes

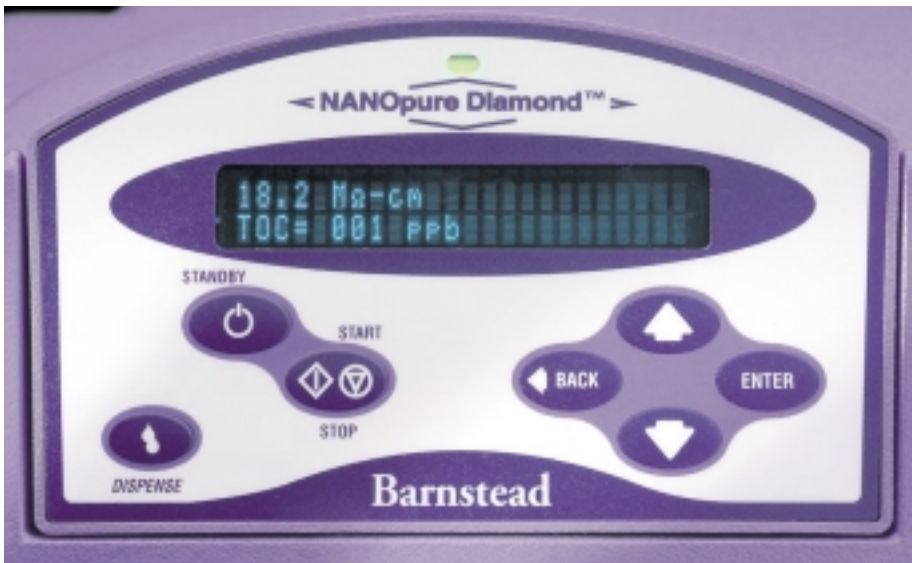


Abb. 3: Kontinuierliche Qualitätsüberwachung von el. Widerstand und TOC-Wert

elektrostatische Abstoßung der Partikel mehr statt. Es kommt zur Flockung der Partikel in der Suspension. Die Suspension wird als instabil bezeichnet. Erst oberhalb von +30 mV und unterhalb von -30 mV kann man von einer stabilen Suspension sprechen.

Der Wert des Zetapotentials wird von einer Reihe weiterer Einflussparameter (Suspensionsmedium, Partikelmaterial, gelöste Ionen etc.) bestimmt.

Deshalb müssen bei vergleichenden Untersuchungen die Messbedingungen konstant gehalten werden.

Beim Ansatz der Pigmentsuspension darf das eingesetzte Dispergiermedium (H_2O) nicht zu einer Veränderung des Suspensionsmedium führen. Aus diesem Grund ist es wichtig, immer mit Reinstwasser bekannter, gleichbleibender Qualität zu arbeiten. Dabei muss besonders Wert auf die Höhe der Ionenfracht (Widerstand > 18 MegOhm x cm) und den Anteil des organischen Kohlenstoffs Total Organic Carbon (TOC < 1 ppb) gelegt werden. Die Möglichkeit der Bereitstellung kleiner Wassermengen ohne Zwischenlagerung ist weiterhin wichtig, da sich durch eine Verkeimung der TOC-Wert unkontrolliert verändern würde. Trotz geringster Konzentration der organischen Stoffe kann dies größere Unsicherheiten bei der Messung verursachen.

Bei Kronos hat man sich speziell für diese hohen Anforderungen für ein Reinstwassersystem entschieden, das über eine aufwändige Aufbereitungstechnik verfügt: Nanopure Diamond LifeScience TOC.

Das Herz dieses Reinstwassersystems ist das kompakte 4-säulige Patronenkit aus einer Kombination von 4 Einzel-Kartuschen, das je nach Speisewasserqua-

lität und Applikation über verschiedene Zusammensetzungen verfügt. Durch den Einsatz von ULTRApure Reinstharz (Semiconductor-grade) werden die letzten Spuren jeglicher Ionenkontaminationen aus dem Reinstwasser bis auf wenige ppt – praktisch unter der Nachweisgrenze – reduziert.

Der Einsatz von Organicfree Harz, einer Kombination von Reinstharz und einem speziellen, synthetischen Hochleistungsadsorber reduziert als letzter Aufbereitungsschritt im Patronenkit organische Verunreinigungen, die nicht über die 185 nm UV-Oxidation aufgeschlossen werden können; nach diesem Schritt wird ein Restgehalt an Organika von < 1 ppb (TOC) erzielt.

Durch die hohe Qualität der eingesetzten Adsorbermaterialien und ein Gesamtvolumen von 5,6 l verfügt dieses Kit über eine sehr lange Standzeit, es können bis zu 5.000 l Reinstwasser effektiv aufbereitet werden. Das entspricht 1,29 val (Äquivalentgewicht) Aufnahmekapazität bzw. 75,47 g NaCl oder 50,05 g $CaCO_3$.

Neben dieser Basisaufbereitung verfügt die Reinstwasseranlage über eine UV-Bestrahlungskammer (185/254 nm) zur Photooxidation und Entkeimung sowie einem Ultrafiltrationsmodul (6-log Pyrogenretention), damit nicht nur die ionischen Verunreinigungen sondern auch die organischen Belastungen und biologisch aktiven Wasserinhaltsstoffe beseitigt werden. Somit ist das erzeugte Reinstwasser von höchster Ionenreinheit (elektrischer Widerstand 18,2 MegOhm x cm), der organische Restgehalt liegt im Minimalbereich von < 1 ppb TOC und der Pyrogengehalt unter 0,001 EU/ml.

Eine interne Ringleitung gewährleistet mittels einer Membranpumpe eine

permanente Rezirkulation bzw. eine automatisierte Intervallrezirkulation im Stand-by-Betrieb. Dadurch wird das Reinstwasser ständig wiederaufbereitet, Rücklösungseffekte vermieden und an der Entnahmestelle eine gleichbleibend hohe Wasserreinheit gewährleistet. Zur Sicherstellung der Reinstwasserqualität können die Daten des elektrischen Widerstands, der Temperatur und des TOC-Wertes am Display ständig abgelesen werden bzw. über eine RS232-Schnittstelle für eine GMP/GLP-gerechte Labordokumentation auf einen Drucker ausgegeben werden.

Dieses System wurde von Kronos bewusst mit einem online-TOC-Analyzer gewählt, damit die Restverunreinigung organischer Verbindungen konstant überwacht wird.

Das Prinzip der TOC-Messung beruht auf der vollständigen, chemischen Oxidation aller enthaltenen organischen Stoffe zu CO_2 und H_2O und der quantitativen Bestimmung des gebildeten CO_2 zur Berechnung des gesamten organischen Kohlenstoffs.

Hierzu werden drei unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt:

- Thermisch/katalytisches Verfahren
- Nasschemisches Verfahren
- Photokatalytisches Verfahren

Durch den hohen apparativen Aufwand des thermisch/katalytischen und nasschemischen Verfahrens hat sich das photokatalytische Messverfahren etabliert und wird bei Laborwasseraufbereitungsanlagen vielfältig eingesetzt.

Der TOC-Analyzer in der Reinstwasseranlage befindet sich hinter allen Aufbereitungsstufen als letzte Instanz vor der Widerstandsmessung. Direkt aus dem Reinstwasserstrom wird eine Messzelle mit einem Probenvolumen von 15 ml befüllt. Die in der Zelle integrierte Leitfähigkeitserfassung ermittelt zunächst die aktuelle Leitfähigkeit des Reinstwassers.

Mittels kurzweiliger UV-Strahlung werden die gelösten organischen Verbindungen über Hydroxylradikale zu CO_2 oxidiert, welches eine deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit hervorruft.

Über einen im Messgerät hinterlegten Algorithmus erfolgt eine Verifizierung über die vollständige Oxidation der gelösten organischen Bestandteile der Reinstwasserprobe. Die UV-Bestrahlung dauert solange an, bis kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr registriert wird. Erst dann wird die gemessene Leitfähigkeitserhöhung mit Hilfe einer gerätespezifischen Kalibrierkurve

als TOC-Wert auf dem Display ausgegeben. Durch die Temperaturerhöhung der Probe wird die Leitfähigkeitsmessung selbstverständlich temperaturkompensiert ausgeführt. Die Messung des TOC-Wertes im Reinstwassersystem Nanopure Diamond LifeScience TOC erfolgt kontinuierlich alle 3,5 min, wenn der Analyzer aktiviert ist. Mit einem Knopfdruck auf dem Display kann die TOC-Messung jedoch auch deaktiviert werden.

Den abschließenden Reinigungsschritt erfüllt die Endstellenfiltration am Ausgangsventil durch ein hydrophilisiertes 0,2 µm Filter mit einer Hohlfaser-Mem-

bran (hollow-fiber), bestehend aus Cellulose-Azetat. Diese Einheit erfüllt die Funktion eines pharmazeutischen Sterilfilters.

Durch den Einsatz des Reinstwassersystems Nanopure Diamond LifeScience konnten die statistischen Messwert-schwankungen nachweislich reduziert werden, die Sicherheit der Messergebnisse steigt.

Die Autoren

Dipl.-Ing. Markus Klein

Kronos International Inc.
Peschstr. 5
51373 Leverkusen
Tel.: 0214/356-2472
Fax: 0214/356-2278
markus.klein@nli-usa.com

Dipl.-Ing. Michael Hertlein

Wilhelm Werner GmbH
Reinstwassertechnik
Maybachstr. 29, 51381 Leverkusen
Tel.: 02171/7675-0, Fax: 02171/7675-10
info@werner-gmbh.com

Easy Info • 000