

Reagenzienfreie Messung von CSB, Nitrat und Nitrit im Labor und online direkt im Prozess

Dr. Ulrich Franke und Susanne Gollor

Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, WTW

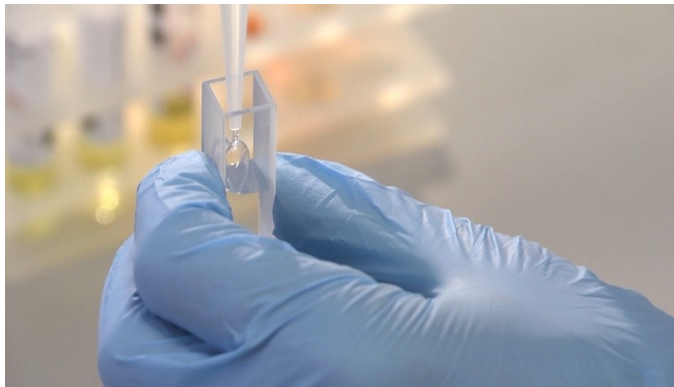
Die Methode

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB), Nitrat und Nitrit und Ammonium gehören zu den zentralen Abwasserparametern, die gemessen werden müssen, um sichere, optimierte und reibungslose Klärprozesse zu gewährleisten. Der CSB stellt einen Summenparameter dar, dessen Zusammensetzung bedingt durch die unterschiedlichen Inhaltsstoffe des jeweiligen Abwassers (die sogenannte Abwassermatrix) stark anlagenspezifisch ist.

Die CSB-Bestimmung im Labor ist nicht „auf die Schnelle“ durchführbar: Eine DIN-gerechte CSB-Messung hat einen Zeitbedarf von ca. 2,5 Stunden. Außerdem werden dafür gesundheitsgefährdende und umweltbelastende Substanzen wie Kaliumdichromat eingesetzt, welches zudem licht- und damit driftpfänglich ist. Daher hat sich hier neben dem DIN-Verfahren ein Küvettentest mit kleineren Volumina und einfacher Durchführung für die Eigenkontrolle auf Kläranlagen durchgesetzt. Doch selbst verkürzte, nicht DIN-konforme Verfahren benötigen immer noch ca. 30 Minuten Zeit.

Die Nitrat- und Nitrit-Bestimmung mit Hilfe von Küvettentests ist nicht so zeitaufwendig, verursacht aber, wie auch CSB, bei „Guter Laborpraxis“ (GLP) mit Doppel- oder Dreifachbestimmungen schnell beträchtliche Kosten.

Kontinuierliche Messung der Parameter CSB, Nitrat und Nitrit für die Steuerung und Regelung zur Prozessoptimierung sowie für das Monitoring im Zu- und Ablauf von Kläranlagen werden seit mehr als zehn Jahren erfolgreich bei



den Spektrosensoren im IQ Sensor Net Online-System von WTW eingesetzt.

Das Messprinzip basiert auf einer Extinktionsmessung im UV-Wellenlängenbereich zwischen 200 und 390 nm. Das so gemessene Absorptionsspektrum wird über den gesamten Wellenlängenbereich mit parameterspezifischen Modellen im Hintergrund ausgewertet, die Konzentrationen berechnet und sofort angezeigt. Diese spektralen Messverfahren für die direkte Messung von CSB, Nitrat und Nitrit wurden nun ins Photometer transferiert:



Spektralphotometer WTW photoLab@ 7600 UV-VIS

CSB, Nitrat und Nitrit direkt messen

Das WTW photoLab@ 7600 UV-VIS Spektralphotometer kann diese Parameter optisch und reagenzienfrei (OptRF) mit einem spektralen Scan von 200 bis 390 nm erfassen, berechnen und direkt anzeigen. Die Auswertemodelle basieren wie bei den Online-Sensoren auf einer Vielzahl von spektral gemessenen realen Abwasserproben und den jeweils dazugehörigen Labor-Referenzwerten.

Die Photometer-OptRF-Methoden können derzeit im Ablauf von kommunalen Kläranlagen eingesetzt werden, da hier relativ wenig Partikel zu erwarten sind. Eine hohe Partikelzahl kann bei einer spektralen Messung im Photometer durch ihr Absetzverhalten stören. In den OptRF-Modellen sind „durchschnittliche“ Partikelmengen bereits berücksichtigt.

Da sich die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe des Abwassers – die Abwassermatrix – von Kläranlage zu Kläranlage zumindest geringfügig voneinander unterscheiden, sollte generell für bestmögliche und genaueste Messergebnisse eine Anwenderkalibrierung für alle verwendeten OptRF-Methoden vorgenommen werden.

Messungen in relativ partikelfreien Oberflächenwässern sind meist ebenfalls möglich, jedoch muss zunächst mittels Referenzmessungen die Eignung der OptRF-Methoden für das jeweilige Gewässer überprüft werden. Bei gefilterten Proben können häufig sehr gute Ergebnisse mit der Methode „CSB gelöst“ erzielt werden.

OptRF-Messung im Routinebetrieb im Labor

Der Wunsch nach schneller, täglicher Routinekontrolle und der Überprüfung von Rückstellproben im Kläranlagenauslauf ohne weitere Kosten wird mit OptRF erfüllt, auch wenn für die Eigenkontrolle und Anwenderkalibrierungen weiterhin Testsätze erforderlich sein werden. Aber die Anzahl und somit die Kosten der benötigten Testsätze lassen sich deutlich reduzieren.

OptRF-Messungen in der Praxis

Messungen von Ablaufproben der kommunalen Kläranlagen Mühlbachl (Tirol, Österreich) und Adelsdorf (Bayern, Deutschland) zeigen die gute Übereinstimmung der OptRF-Methoden von photoLab® 7600 UV-VIS mit den Testsätzen. Man kann erkennen, dass mit einer Anwenderkalibrierung und der Verwendung von Küvettentests mit optimalem Messbereich die Ergebnisse der OptRF-Messungen weiter verbessert werden konnten, vor allem für Nitrit, welches zumeist im Bereich der Nachweisgrenze liegt.

Die Anwenderkalibrierung ist einfach und bequem durchzuführen: Das Ergebnis ist eine Anpassung der Kalibrierkurve an die jeweilige Kläranlage. Eine Anwenderkalibrierung führt dazu, dass der angezeigte Wert zum „Rohwert“ (mit # gekennzeichnet) abweicht.

Tabelle 1 und 2 zeigen die Messergebnisse von CSB, Nitrat und Nitrit, ermittelt mit OptRF- und Küvettentestsätzen in den Kläranlagen Mühlbachl und Adelsdorf. Die angegebenen Referenzwerte sind Mittelwerte aus 3-fach-Bestimmungen.

Die Beispiele zeigen die gute Übereinstimmung der spektralen OptRF-Messungen und der Referenzmessungen mit Standard-Küvettentests. Die Nitritmessung liefert aufgrund der minimalen Konzentrationen vor allem nach einer Anwenderkalibrierung ebenfalls akzeptable Messgenauigkeiten.

Verwendete Küvetten-Testsätze	
CSB	14560 4-40 mg/L CSB
Nitrat	Nitrat N2/25 0,5-25 mg/L NO ₃ -N
Nitrit	Nitrit N5/25 0,010-0,700 mg/L NO ₂ -N

Tab. 1: Mühlbachl, Tirol

Probe 1	OptRF #	OptRF (kalibriert)	Ref. Mittelwert
CSB	22,70	25,9	26
Nitrat	0,88	0,8	0,77
Nitrit	0,28	0,01	0,078

Probe 2	OptRF #	OptRF (kalibriert)	Ref. Mittelwert
CSB	22	25,1	25,6
Nitrat	0,78	0,8	0,77
Nitrit	0,34	0,080	0,079

Probe 3	OptRF #	OptRF (kalibriert)	Ref. Mittelwert
CSB	22,7	25,9	25,6
Nitrat	0,78	0,8	0,80
Nitrit	0,34	0,080	0,080

Tab.2: Adelsdorf, Bayern

Probe 1	OptRF #	OptRF (kalibriert)	Ref. Mittelwert
CSB	30,80	28	28,1
Nitrat	0,91	0,71	0,70
Nitrit	0,17	0,100	0,111

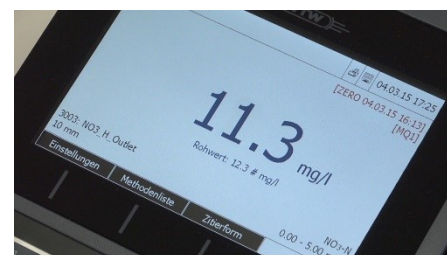
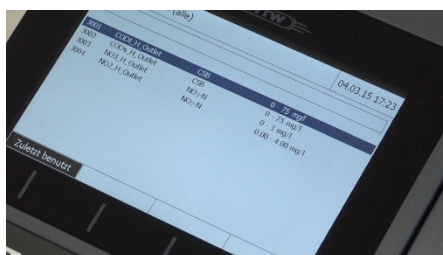
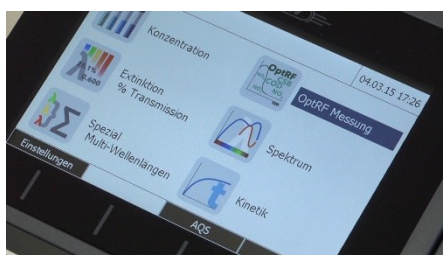


Abb.1: Auswahl der OptRF-Messung im Startbildschirm des Photometers und Liste der OptRF-Methoden

Abb.2: Ergebnis-Anzeigen für die Parameter CSB und Nitrat nach Anwenderkalibrierung mit Ergebnis- und Rohwert

Langzeittest auf der kommunalen Kläranlage Peißenberg

Die Kläranlage Peißenberg ermöglichte WTW die Durchführung eines Langzeittests der reagenzienfreien Messung von CSB und Nitrat über einen Zeitraum von ca. 6 Wochen.

Zwei unterschiedliche reagenzienfreie Messverfahren von WTW wurden getestet: Zum einen ein IQ Sensor Net-Spektralsensor, zum anderen die optische reagenzienfreie Photometrie (OptRF) mit dem photoLab® 7600 UV-VIS. Diese beiden Verfahren wurden mit Laborergebnissen aus photometrischen Küvettentests verglichen. Ziel war es, zu beurteilen, wie gut die Ergebnisse der optischen reagenzienfreien Methoden unter dynamischen Bedingungen mit denen der Küvettentests übereinstimmen.

Die Kläranlage Peißenberg ist eine kommunale Kläranlage mit einem Bemessungswert von 27.000 EW mit geringem industriellen Einfluss. Sie ging 1974 in Betrieb, in den 80er Jahren erfolgte eine Erweiterung um eine dritte Reinigungsstufe, und im Jahr 2007 wurde eine Anlagenertüchtigung mit umfangreichen Sanierungsmaßnahmen abgeschlossen.

Testausstattung

Für die Online-Messung wurde der UV-VIS-Spektralsensor NiCaVis® 705 IQ mit integrierter Ultraschallreinigung und einer zusätzlichen Druckluftreinigung eingesetzt. Der Sensor konnte aufgrund von baulichen Gegebenheiten nicht direkt im Auslauf montiert werden. Die Installation erfolgte deshalb im Nachklärbecken (Abbildung 3). Dies vereinfachte eine häufige Probenahme für die Labormessungen. Die beiden Laborverfahren – die optische reagenzienfreie Messung (OptRF) und Küvettentestsätze – wurden mit dem Spektralphotometer photoLab® 7600 UV-VIS durchgeführt. Für die Konzentrationsbestimmung mit Küvettentests kamen der WTW CSB-Testsatz 14560 (4,0-40,0 mg/l CSB) sowie der Nitrat-Testsatz N2/25 (0,5-25,0 mg/l NO₃-N) zum Einsatz. Zur analytischen Qualitätssicherung erfolgten zusätzlich Messungen mit einem CSB-Standard von 20 mg/l (CombiCheck 50, 14695).

Durchführung und Messergebnisse

Die Testphase startete Anfang November 2015 zu einer Zeit, in der jahreszeitlich bedingt mit Dynamik von Nitrat und CSB am Auslauf der Kläranlage zu rechnen war. Die kontinuierlichen Messdaten des Spektralsensors wurden intern auf dem IQ Sensor Net-Controller 2020 XT gespeichert. Die Datenübertragung auf einen Computer für die weitere Auswertung erfolgte mittels USB-Stick.



Abb. 3: Installation des Sensors NiCaVis® 705 IQ im Nachklärbecken der Kläranlage Peißenberg

Für die Labormessungen wurde mit einem Wasserschöpfer an fast jedem (Werk-)Tag eine Stichprobe direkt am Sensor genommen, um sicherzustellen, dass die Messergebnisse der Laborverfahren und des Online-Sensors direkt vergleichbar waren. Die photometrische Messung der CSB- und Nitratkonzentrationen über die reagenzienfreien OptRF-Laborverfahren erfolgte unmittelbar nach der Probenahme. Die Proben für die photometrische Referenz mit Küvettentests wurden zur Konservierung zunächst im Kühlschrank gelagert und ein bis zwei Mal pro Woche gemäß Analysenvorschrift mit photoLab® 7600 UV-VIS bestimmt. Es erfolgte je eine Doppelbestimmung sowie eine Bestimmung mit Kontrollstandard, um mögliche Messwertausreißer erkennen und gegebenenfalls eliminieren zu können.

Tabelle 3 zeigt einen Auszug der Excel-Tabelle mit Messergebnissen aus den drei Messverfahren: Neben dem Datum wurde auch die Uhrzeit der Stichprobenahme notiert, um die Labordaten mit den Online-Daten in einer Graphik darstellen zu können. Küvettentestsätze sind als Eigenkontrollverfahren zugelassen und stellen somit die zentrale Referenzmessung für die reagenzienfreien Messmethoden dar. Die Übereinstimmung (Korrelation) der Nitrat- und CSB-Messungen mit Sensor und OptRF-Methoden im Vergleich zu den Küvettentestsätzen waren sehr gut (siehe Abbildungen 4 und 5).

Tab. 3: Auszug der Ergebnisse mit dem photometrischen OptRF-Verfahren, der Bestimmung mit Küvettentests und dem Spektralsensor NiCaVis® 705 IQ

Datum, Zeit	OptRF-Werte (mg/L)		Laborreferenzwerte (mg/L)		Sensor-Werte (mg/L)	
	CSB	NO ₃ -N	CSB-Mittelwerte	NO ₃ -N-Mittelwerte	CSB	NO ₃ -N
02.11.2015 14:53	27,0	3,03	24,4	2,50	22,4	3,20
03.11.2015 10:20	27,1	2,55	26,2	2,50	24,4	2,79
03.11.2015 15:07	28,4	2,78	24,1	2,40	22,9	2,90
04.11.2015 08:32	27,0	3,12	23,8	3,30	23,7	3,60
05.11.2015 14:40	28,0	2,83	21,8	2,70	23,0	3,10

Zweipunkt-Anwenderkalibrierung für beste Messgenauigkeit

Zur Optimierung der Messwertgenauigkeit für die Kläranlage Peißenberg erfolgte eine Zweipunkt-Anwenderkalibrierung des Online-Sensors sowie der photometrischen OptRF-Methoden. Dazu wurden aus dem unteren und dem oberen Messbereich jeweils ein Messwert der optischen reagenzienfreien Methoden sowie der dazugehörige Messwert der Küvettentestsätze ausgesucht. Diese Werte wurden als sogenannte Wertepaare in den Sensor bzw. das Photometer eingegeben. So können die optischen reagenzienfreien Methoden optimal an die jeweilige Kläranlagenumgebung angepasst und damit bestmögliche Ergebnisse erzielt werden.

Optische Verfahren bieten hohe Messwertsicherheit

Die ermittelten Messergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der unterschiedlichen Messverfahren für Online und Labor: Sowohl die CSB- (Abbildung 4) als auch die Nitratkonzentrationen (Abbildung 5) wurden zuverlässig und zufriedenstellend sowohl mit dem Sensor als auch mit den innovativen OptRF-Methoden von photoLab® 7600 UV-VIS gemessen.

Gerade bei der CSB-Bestimmung mit Küvettentestsätzen und den dabei auftretenden Toleranzen zeigen die reagenzienfrei bestimmten CSB-Werte ähnliche Schwankungen und sind deshalb vergleichbar gut. Durch eine Anwenderkalibrierung gegenüber der Werkseinstellung konnte bei den beiden reagenzienfreien Verfahren die Messwertgenauigkeit nochmals optimiert werden. Auch die hohe Dynamik, teilweise verursacht durch starke Regenereignisse, wurde von den beiden reagenzienfreien Methoden gut abgebildet.

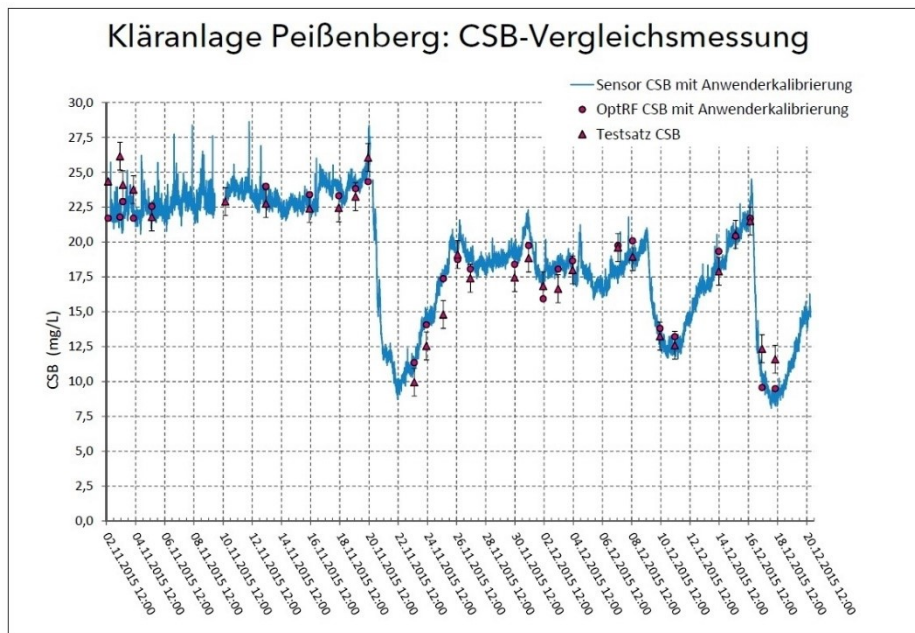


Abb. 4: CSB-Vergleichsmessung der drei Messverfahren nach einer Zweipunkt-Anwenderkalibrierung der reagenzienfreien Methoden

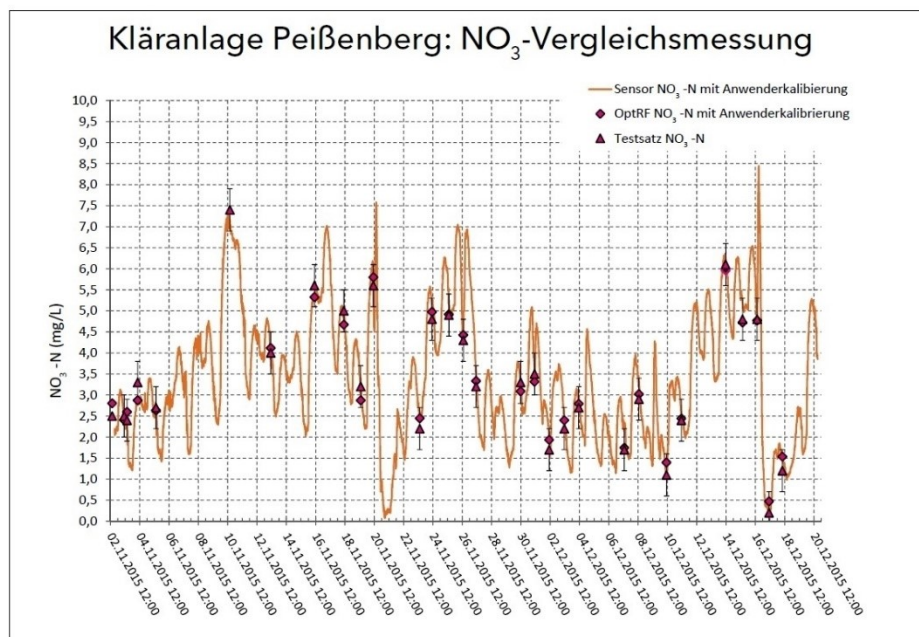


Abb. 5: Nitrat-Vergleichsmessung der drei Messverfahren nach einer Zweipunkt-Anwenderkalibrierung der reagenzienfreien Methoden