

REPORT

Cicerostr. 24
D-10709 Berlin
Germany
Tel +49 (0)30 536 53 800
Fax +49 (0)30 536 53 888
www.kompetenz-wasser.de

Test und Bewertung von moderner Online-Sensorik zum Kanalnetz- und Gewässermonitoring Project acronym: MONITOR-1

by

Prof. Dr.-Ing. M. Barjenbruch
Dipl.-Ing. S. Rettig



Institut für Bauingenieurwesen
Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft
Gustav-Meyer-Allee 25
13355 Berlin

for

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Preparation of this report was financed in part through funds provided by BWB, VEOLIA



Berlin, Germany

2009

Important Legal Notice

Disclaimer: The information in this publication was considered technically sound by the consensus of persons engaged in the development and approval of the document at the time it was developed. KWB disclaims liability to the full extent for any personal injury, property, or other damages of any nature whatsoever, whether special, indirect, consequential, or compensatory, directly or indirectly resulting from the publication, use of application, or reliance on this document.

KWB disclaims and makes no guaranty or warranty, expressed or implied, as to the accuracy or completeness of any information published herein. It is expressly pointed out that the information and results given in this publication may be out of date due to subsequent modifications. In addition, KWB disclaims and makes no warranty that the information in this document will fulfill any of your particular purposes or needs.

The disclaimer on hand neither seeks to restrict nor to exclude KWB's liability against all relevant national statutory provisions.

Wichtiger rechtlicher Hinweis

Haftungsausschluss: Die in dieser Publikation bereitgestellte Information wurde zum Zeitpunkt der Erstellung im Konsens mit den bei Entwicklung und Anfertigung des Dokumentes beteiligten Personen als technisch einwandfrei befunden. KWB schließt vollumfänglich die Haftung für jegliche Personen-, Sach- oder sonstige Schäden aus, ungeachtet ob diese speziell, indirekt, nachfolgend oder kompensatorisch, mittelbar oder unmittelbar sind oder direkt oder indirekt von dieser Publikation, einer Anwendung oder dem Vertrauen in dieses Dokument herrühren.

KWB übernimmt keine Garantie und macht keine Zusicherungen ausdrücklicher oder stillschweigender Art bezüglich der Richtigkeit oder Vollständigkeit jeglicher Information hierin. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die in der Publikation gegebenen Informationen und Ergebnisse aufgrund nachfolgender Änderungen nicht mehr aktuell sein können. Weiterhin lehnt KWB die Haftung ab und übernimmt keine Garantie, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen der Erfüllung Ihrer besonderen Zwecke oder Ansprüche dienlich sind.

Mit der vorliegenden Haftungsausschlussklausel wird weder bezweckt, die Haftung der KWB entgegen den einschlägigen nationalen Rechtsvorschriften einzuschränken noch sie in Fällen auszuschließen, in denen ein Ausschluss nach diesen Rechtsvorschriften nicht möglich ist.

Colofon

Title

Test und Bewertung von moderner Online-Sensorik zum Kanalnetz- und Gewässermonitoring

Authors

M. Barjenbruch, S. Rettig, TU Berlin, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft

Publication / Dissemination approved by technical committee members:

Deliverable number

D 1

Abstract (English)

MONITOR-1: Simultaneous Monitoring of Combined Sewer Overflows and Receiving Water

Contact: Pascale Rouault, Kompetenzzentrum Wasser Berlin

Sub-study: Test of online sensors for CSO and river monitoring

When mapping out strategies for integrated water resource management in urban areas, the precipitation-conditioned influences on the quality of waters available as resource are considered in an increasing manner. Amongst water discharges from urban areas combined sewer overflows (CSO) represent a particular impact on waters due to their dynamic character. To assess CSO impacts and especially for an integrated modelling of sewer system and surface waters, quantity and quality data from the interface combined sewer overflow is needed.

A monitoring concept for CSOs in Berlin was developed in the context of the project Monitor-1 by the Kompetenzzentrum Wasser Berlin. In 2009 this concept will be realised in cooperation with the Berlin water authority and the utility Berliner Wasserbetriebe. An important aspect when planning and preparing a monitoring is, apart from the evaluation of possible locations, the selection of suitable measuring technique. For this, extensive tests of different on-line measurement techniques from reputed manufacturers were accomplished at a test facility according to DIN EN ISO 15839 at the TU Berlin. The test results should clarify any questions concerning the preparation of the combined sewer monitoring. The main focus was to model the requirements for the combined wastewater, rather than develop a standardized test procedure.

Sensors, which analyze the UV or UV/VIS spectrum on a photometric basis, as well as ion-selective sensors were tested. A main focus was put on in situ sensors. In essence the parameters ammonium, nitrate and COD were examined. For the measurement of orthophosphate there are no compact devices available on the market at present, therefore classical analyzers (with partially very compact design) were compared for this parameter.

The test facility was fed with raw waste water, river water and mixtures of the two. All sensors were tested in parallel, so that a good comparability of the obtained results is given.

Apart from questions such as accuracy, response behaviour at suddenly arising load peaks or dilutions and available measuring intervals, particularly aspects of calibration, cleaning and management of the sensors were evaluated. The influence of the calibration was especially examined with the ion-selective sensors. The question was pursued, how the sensors must be calibrated to offer the greatest possible accuracy for the generally very low concentrations in surface waters and the occurrence of a sudden and precipitous rise of concentration in the case of the start of the CSO. Apart from the stockpiling with waste water, ammonium and nitrate were also supplemented with chemicals. The question of the data acquisition and subsequent treatment was examined.

For the evaluation of the sensors the requirements were divided into quantitative (directly rateable from the tests) and qualitative (literature, supplier information and observations) groups, as well as additional criteria (device specifications and operation manuals provided by suppliers). Little variation was observed in the results of all probes tested.

An important finding is that the tested on-line measurement technique is generally applicable for the targeted operation purpose. However the respective requirements and references of the manufacturers for suitable placement of the devices are to be considered. A great importance for the achievement of the desired accuracy, besides proper maintenance, is attached to the selection and correct execution of the suitable calibration method.

Abstract (German)

Monitoring von Mischwasserüberläufen und betroffenen Gewässern (MONITOR-1)

Kontakt im KWB: Dr. Pascale Rouault

Teilstudie: Test und Bewertung von moderner Online-Sensorik zum Kanalnetz- und Gewässermonitoring

Bei der Planung von Strategien für ein „Integriertes Wasser-Ressourcen-Management in urbanen Räumen“ kommt der Berücksichtigung von niederschlagsbedingten Einflüssen auf die Qualität der als Ressource verfügbaren Gewässer eine zunehmende Bedeutung zu. Unter den Gewässereinleitungen aus urbanen Gebieten stellen Mischwasserüberläufe (engl. combined sewer overflows, CSO) aufgrund ihres dynamischen Charakters eine besondere Belastung für die Gewässer dar. Für eine integrierte Modellierung von Kanalnetz und Gewässer werden Mengen- und Qualitätsdaten von der Schnittstelle Mischwasserüberlauf benötigt.

Ein Monitoring-Konzept für Mischwasserüberläufe in Berlin wurde im Rahmen des Projektes Monitor-1 vom KompetenzZentrum Wasser Berlin erstellt. Dieses dient der Vorbereitung einer Messphase im Folgeprojekt Monitor-2. Ein wichtiger Aspekt bei der Planung und Vorbereitung eines Monitorings ist neben der Bewertung möglicher Standorte die Auswahl geeigneter Messtechnik. Hierzu wurden umfangreiche Tests verschiedener Produkte aus dem Bereich Online-Messtechnik namhafter Hersteller an der TU Berlin an einem Versuchsstand analog zur DIN EN ISO 15839 durchgeführt. Mit den Tests sollten Fragestellungen zur Vorbereitung des Mischwassermonitorings geklärt werden. Daher wurde das Hauptaugenmerk nicht auf eine Standardisierung der Tests gerichtet, sondern versucht, die Mischwasseranforderungen nachzubilden.

Getestet wurden Sensoren, die auf photometrischer Basis das UV- bzw. UV/VIS-Spektrum analysieren, sowie ionensensitive Sensoren. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf in situ einsetzbaren Sensoren. Im Wesentlichen wurden die Parameter Ammonium, Nitrat und CSB betrachtet. Für die Messung von Orthophosphat stehen am Markt derzeit keine kompakten Geräte zur Verfügung, daher wurden hier klassische Analysatoren (mit z. T. sehr kompakter Bauform) verglichen.

Der Versuchsstand wurde mit Rohabwasser, Flusswasser und daraus hergestellten Mischungen beschickt. Alle Sensoren wurden parallel getestet, so dass eine gute Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse gegeben ist.

Neben Fragestellungen wie Genauigkeit, Ansprechverhalten bei plötzlich auftretenden Belastungspeaks bzw. Verdünnungen und verfügbaren Messintervallen wurden insbesondere die Aspekte Kalibrierung, Reinigung und Handhabbarkeit der Sonden bewertet. Der Einfluss der Kalibrierung wurde insbesondere bei den ionenselektiv arbeitenden Sonden untersucht. Dabei wurde der Fragestellung nachgegangen, wie die Sonden kalibriert werden müssen, um sowohl bei den zu erwartenden sehr niedrigen Konzentrationen im Gewässer als auch bei plötzlichem sprunghaftem Anstieg der Konzentration im Fall des Anspringens des Mischwasserüberlaufes die größtmögliche Genauigkeit zu bie-

ten. Neben der Aufstockung mit Abwasser wurden Ammonium und Nitrat auch mit Chemikalien aufgestockt. Die Fragestellung der Datenerfassung und Weiterverarbeitung wurde mit untersucht.

Zur Bewertung der Sonden wurden die Anforderungen in die Gruppen quantitative (=direkte aus den Versuchen bewertbar), qualitative (=Literatur- und Herstellerangaben sowie eigene Erfahrungen) und zusätzliche Kriterien(=Herstellerangaben zu Messeigenschaften) unterteilt. Die Ergebnisse aller Sonden lagen dicht beieinander.

Eine wichtige Erkenntnis der Untersuchungen ist, dass die getestete Onlinemesstechnik grundsätzlich für den Einsatzzweck in Frage kommt. Zu beachten sind allerdings die jeweiligen Anforderungen und Hinweise der Hersteller zur geeigneten Platzierung der Geräte. Eine große Bedeutung zur Erzielung der gewünschten Genauigkeit kommt der Auswahl und richtigen Durchführung der geeigneten Kalibriermethode zu.

Table of Contents

Chapter 1 Einleitung.....	1
Chapter 2 Erläuterung der Messprinzipien.....	4
2.1 Optische Verfahren.....	4
2.1.1 Streulichtmessung.....	4
2.1.2 Optische Sauerstoffmessung	5
2.1.3 UV-VIS-Absorption	5
2.2 Elektrochemische Verfahren	9
2.2.1 Ionenselektive Systeme	9
2.2.2 pH-Wert-Bestimmung	13
2.2.3 Elektrochemische Sauerstoffmessung	14
2.2.4 Redoxpotential.....	14
2.2.5 Messung der Leitfähigkeit.....	15
2.3 Nasschemische Verfahren	15
Chapter 3 Literaturrecherche.....	19
3.1 Berichte über den Einsatz von Onlinemesstechnik	19
3.2 Umfrage zur Nutzung von Online-Messtechnik für die Bestimmung der Gewässergüte ...	25
Chapter 4 Marktanalyse.....	28
4.1 Verfügbare Messtechnik.....	28
4.2 Marktübersicht.....	30
Chapter 5 Beschreibung der getesteten Geräte.....	37
5.1 Auswahl.....	37
5.2 Kenndaten der getesteten Geräte	37
5.3 Endress+Hauser.....	39
5.4 Gimat	41
5.5 Hach Lange.....	41
5.6 Nivus	43
5.7 WTW	44
5.8 Bran+Luebbe	46
Chapter 6 Methodik.....	47
6.1 Versuchsstand.....	47
6.2 Verwendete Medien und Chemikalien	48
6.3 Arbeitsprogramm.....	49
6.4 Versuchsdurchführung	53

Chapter 7 Ergebnisse.....	59
7.1 Vorbemerkungen.....	59
7.1.1 Darstellung der Versuche.....	60
7.1.2 Statistische Auswertung.....	60
7.2 Auswertung.....	61
7.2.1 Ammonium.....	61
7.2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf.....	66
7.2.3 Nitrat.....	70
7.2.4 Orthophosphat.....	72
Chapter 8 Bewertung und Empfehlungen.....	76
8.1 Kriterien für die Bewertung.....	76
8.1.1 Messgenauigkeit (Richtigkeit + Präzision).....	77
8.1.2 Ansprechzeit (dynamisches Verhalten).....	77
8.1.3 Stabilität der Messung.....	78
8.1.4 Wartungsaufwand.....	79
8.1.5 Bedienung.....	80
8.1.6 Betreuung durch Hersteller/Vertrieb.....	80
8.1.7 Messintervall.....	80
8.1.8 Theoretische Verfügbarkeit.....	81
8.1.9 Automatische Reinigung.....	81
8.1.10 Kompensation von Querempfindlichkeiten.....	81
8.1.11 Wirtschaftlichkeit.....	81
8.2 Bewertungsmatrix.....	82
8.3 Verwendungsempfehlungen.....	89
8.3.1 Entwicklung einer Monitoringstation.....	89
8.3.2 Auswahl und Empfehlungen der Messtechnik.....	91
Chapter 9 Zusammenfassung.....	94

List of Figures

Abb. 1: Übersicht Prozessmesssysteme [DWA-M 256]	4
Abb. 2: Streulichtmessung bei 90° [WTW, 2008]	5
Abb. 3: Optische Sauerstoffmessung [OTT, 2008]	5
Abb. 4: Aufbau eines Spektrometers [s::can, 2007]	6
Abb. 5: Wasserspektrum, aufgenommen mit einer UV-VIS-Sonde [s::can, 2008]	7
Abb. 6: Vergleich der Kennlinie einer Nitrat-ISE (durchgezogene Linie) und der theoretischen Nernst-Funktion (gestrichelt) [WTW, 2008].....	9
Abb. 7: Aufbau einer ionenselektiven Sonde [ENDRESS+HAUSER, 2008]	10
Abb. 8: Sensorkopf einer ISE-Sonde [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft].....	10
Abb. 9: Häufigkeitsverteilung der Kaliumkonzentration im filtrierten Rohabwasser (Ruhrverbands-Kläranlagen) [KOPPE UND STOZEK, 1993]	11
Abb. 10: Offset-Kalibrierung (=Matrixabgleich) ISE [Endress+Hauser, 2006].....	12
Abb. 11: Aufbau einer pH-Einstabmesskette [WTW, 1996]	13
Abb. 12: Schema einer Sauerstoffsonde mit Membran [WTW, 1998]	14
Abb. 13: Prinzip Leitfähigkeitsmessung	15
Abb. 14: Ultrafiltrationen [Bilder: Barjenbruch]	16
Abb. 15: Prinzip Ultrafiltration	17
Abb. 16: Prinzip Sedimentation	17
Abb. 17: Prinzip Analyser [HACH LANGE]	18
Abb. 18: Drifterscheinungen an einer Spektrometersonde aufgrund eines Defekts der automatischen Druckluftreinigung [HOCHEDLINGER, 2005].....	20
Abb. 19: Vergleich von Sondenmesswerten und Laboranalysen bei einem Regenereignis [HOCHEDLINGER, 2005]	20
Abb. 20: Bypass-Messgerinne für Kanal und Entlastung [GRANER ET AL., 2005].....	21
Abb. 21: Ganglinie der Ammoniumkonzentration mit fehlgeschlagener (links) und mit guter Kalibrierung (rechts) , blaue Linie: Aufzeichnung der ISE, rote Striche: Laborproben [GRANER ET AL., 2005]	21
Abb. 22: Referenzmessung zur lokalen Kalibrierung [HASSELBACH ET AL., 2007].....	22
Abb. 23: Messspalt nach einem mehrtägigen Entlastungsereignis [HASSELBACH ET AL.,2007]...	23
Abb. 24: Häufigkeit der manuellen Reinigung und Betreuungsaufwand, berücksichtigt wurden alle gemachten Angaben.....	27
Abb. 25: Messtechnik Endress+Hauser [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft].....	40
Abb. 26: Messtechnik Gimat [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]	41

Abb. 27: Schematische Darstellung der festgestellten Zeitsprünge.....	42
Abb. 28: Messtechnik Hach Lange [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft].....	43
Abb. 29: Messtechnik Nivus [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft].....	44
Abb. 30: Messtechnik WTW [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]	45
Abb. 31: Messtechnik Bran+Luebbe [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft].....	46
Abb. 32: Schema der Versuchsanlage [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft]	47
Abb. 33: Beispiel einer Prüfeinrichtung [DIN EN ISO 15839, 2007]	47
Abb. 34: Gerinne mit Oberbau [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft]	48
Abb. 35: Entnahmeort an der Spree in Sophienwerder [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft].....	48
Abb. 36: Probentransport von der Spree [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft].....	54
Abb. 37: Strömungsverhalten im Gerinne a: Einlaufbereich, b Verteilung des Farbtracers nach Zugabe im Einlaufbereich, c+d: Anströmung der Sonden im Gerinne [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]	54
Abb. 38: Vergleich CSB-Messung nach DIN mit Küvettenverfahren.....	56
Abb. 39: Vergleich der Messwerte von Hersteller C, ohne Korrektur des Datumstempels und mit manueller Korrektur	60
Abb. 40: NH ₄ -N, Verdünnung, Abwasser, Brauchwasser zugegeben, Versuch 15	62
Abb. 41: NH ₄ -N, Dauerversuch, Flusswasser, Versuch 25.....	63
Abb. 42: NH ₄ -N, Aufstockung, Flusswasser, Versuch 44	63
Abb. 43: Gegenüberstellung der NH ₄ -N-Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Zeitraum).....	64
Abb. 44: Gegenüberstellung der NH ₄ -N-Online-Messung mit Referenzwerten (Mischwasser) ...	65
Abb. 45: Gegenüberstellung der NH ₄ -N-Online-Messung mit Referenzwerten (Flusswasser).....	66
Abb. 46: Gegenüberstellung der CSBeq-Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Versuchszeitraum).....	68
Abb. 47: Gegenüberstellung der CSbeq-Online-Messung mit den Referenzwerten, Mischwasserversuche	68
Abb. 48: Gegenüberstellung der CSBeq-Online-Messung mit den Referenzwerten, Flusswasserversuche	69
Abb. 49: Gegenüberstellung der SAK254-Werte mit dem CSBh/CSBf.....	70
Abb. 50: Gegenüberstellung NO ₃ -N -Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Versuchszeitraum).....	71
Abb. 51: Gegenüberstellung NO ₃ -N -Online-Messung mit Referenzwerten (Mischwasser)	72
Abb. 52: Gegenüberstellung NO ₃ -N -Online-Messung mit Referenzwerten (Flusswasser).....	72

Abb. 53: Gegenüberstellung PO ₄ -P -Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Versuchszeitraum).....	74
Abb. 54: Gegenüberstellung PO ₄ -P -Online-Messung mit Referenzwerten (Mischwasserversuche) repräsentativer bereich für?	74
Abb. 55: Gegenüberstellung PO ₄ -P -Online-Messung mit Referenzwerten (Flusswasser) repräsentativer bereich für?	75
Abb. 56: Beispiel für das Vorgehen bei der Ermittlung der Ansprechzeiten.....	78
Abb. 57: Beispiel für die Auswahl von Zeiträumen zur Bewertung der Stabilität	79
Abb. 58: Beispiel für einen möglichen Aufbau eines Bypassmesssystems, links ein Durchflussmesstopf, rechts ein Rohrsystem mit Stutzen zur Installation der Sonden [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]	90

List of Tables

Tab. 1: Sonden im EU-Life-Projekt [KLEIN ET AL., 2004]	24
Tab. 2: Bewertung der genutzten Messgeräte [KLEIN ET AL., 2004].....	25
Tab. 3: Online-Messtechnik für zu betrachtende Parameter.....	29
Tab. 4: Vorauswahl relevanter Parameter für das Projekt MIA-CSO, zu erwartende Wertebereich	30
Tab. 5: Onlinemesstechnik für organische Summenparameter (Markübersicht, Stand 10.03.2009)	33
Tab. 6: Onlinemesstechnik für Stickstoffparameter (Markübersicht, Stand 10.03.2009)	34
Tab. 7: Onlinemesstechnik für Phosphor-Parameter (Markübersicht, Stand 10.03.2009)	35
Tab. 8: Onlinemesstechnik für Trübung und Feststoffe (Markübersicht, Stand 10.03.2009)	35
Tab. 9: Onlinemesstechnik für Sauerstoff, pH und Leitfähigkeit (Markübersicht, Stand 10.03.2009).....	36
Tab. 10: Testgeräte: Ionenselektive Sonden für NH ₄ -N, NO ₃ -N (basierend auf Angaben der Hersteller in Bedienungsanleitungen/Datenblättern).....	38
Tab. 11: Testgeräte: Optische Sonden für NO ₃ -N, organische Summenparameter (basierend auf Angaben der Hersteller in Bedienungsanleitungen/Datenblättern)	38
Tab. 12: Testgeräte, Analysatoren für Orthophosphat (basierend auf Angaben der Hersteller in Bedienungsanleitungen/Datenblättern)	39
Tab. 13: Analyseergebnisse der verwendeten Medien	49
Tab. 14 Arbeitsprogramm (Teil 1).....	51
Tab. 15: Verwendete Küvettentests [Hach Lange, modifiziert 2008]	56
Tab. 16: Vergleich statistischer Ansätze zur Bewertung der Messgenauigkeit (Auswertung der Messung von NH ₄ -N)	61
Tab. 17: Vergleich der Messung (CSBeq) mit 2 Sonden eines Herstellers (verschieden Messpfadlängen)	67
Tab. 18: Zusammenfassung Genauigkeitsbetrachtung CSBeq, (R ² für y-Achsenabschnitt=0).....	69
Tab. 19: Durchschnittlicher Preis für ein fiktives Gesamtpaket	82
Tab. 20: Bewertung der Kosten	82
Tab. 21: Bewertungsmatrix mit Gewichtung.....	84
Tab. 22: Bewertung der Sonden (CSB) über den gesamten Versuchszeitraum.....	85
Tab. 23: Bewertung der Sonden (Ammonium) über den gesamten Versuchszeitraum.....	86
Tab. 24: Bewertung der Sonden (Nitrat).....	87
Tab. 25: Bewertung der Sonden (Orthophosphat)	88

Abkürzungsverzeichnis

AFS	Abfiltrierbare Stoffe
ATEX	Atmosphère explosible, Synonym für die Richtlinien zum Explosionsschutz
BSB ₅	Biologischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	dissolved organic carbon
eq	äquivalent
EU	Europäische Union
ggf.	gegebenenfalls
IFAT	Internationale Fachmesse für Wasser, Abwasser, Abfall und Recycling
LAN	local area network (Netzwerkschnittstelle)
Nges	Gesamtstickstoff
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff
NO ₃ -N	Nitrat Stickstoff
NO _x -N	Stickoxid-Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
Pges	Gesamtphosphor
pH	pondus Hydrogenii
PO ₄ -P	Ortho-Phosphat

SAK254	spektraler Absorbtionskoeffizient
SD	Secure Digital
TOC	total organic carbon
TS	Trockensubstanz
USB	Universal Serial Bus
UV-VIS	Ultraviolett-visible4

z.B. zum Beispiel

Definitionen

Begriff	Definition
Ansprechzeit	<p>Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt einer sprunghaften Änderung des Wertes der Eingangsgröße eines Messgerätes und dem Zeitpunkt, ab dem der Wert der Ausgangsgröße dauernd innerhalb vorgegebener Grenzen bleibt. (DIN 1319-1)</p> <p>Bemerkung: Auch Einstelldauer, Einschwingzeit, z.B. 90%-Zeit, T90-Zeit genannt. (ATV-M 256-1)</p>
Dämpfung	Einrichtung zur Glättung des Ausgangssignals; oftmals einstellbar.
Genauigkeit	Grad der Übereinstimmung zwischen einem Ermittlungsergebnis und dem anerkannten Bezugswert unter Berücksichtigung der zufälligen und systematischen Abweichungen.
Instandhaltung	<p>Maßnahmen zur Bewahrung und Wiederherstellung des Sollzustandes sowie zur Feststellung und Beurteilung des Istzustandes von technischen Mitteln eines Systems. (DIN 31051)</p> <p>Bemerkung: Instandhaltung umfasst Wartung, Inspektion und Instandsetzung. (ATV-M 256-1)</p>
Ionenselektive Elektrode	(ISE) potentiometrisches Messverfahren, bestehend aus Elektrode und Referenzmessung. Die Spannungsänderung an der Membran der ionenselektiven Elektrode wird durch Umrechnung als Konzentration zur Anzeige gebracht. (DWA-M 269)
Kalibrierung	Ermitteln des Zusammenhangs zwischen Messwert oder Erwartungswert der Ausgangsgröße und dem zugehörigen wahren oder richtigen Wert der als Eingangsgröße vorliegenden Messgröße für eine betrachtete Messeinrichtung bei vorgegebenen Bedingungen. (DIN 1319-1)
Kalibrierung, globale	Vom Hersteller erstellte Kalibrierung für bestimmte Applikation (z.B. Zulauf/Ablauf). Muss durch Matrixabgleich für die örtliche Wassermatrix verbessert werden.
Kalibrierung, lokale	Siehe Matrixabgleich
Kontinuierliche Messung	Unterbrechungsfreie Messung, jederzeit liegt ein Messwert an.
Konzentration	Konzentration heißt jeder Quotient aus der Masse, dem Volumen oder der Stoffmenge einer Komponente eines Flüssigkeitsgemisches und dem Volumen dieses Gemisches (Gegensatz zu Gehalt). (VDI/VDE 3516)

Begriff	Definition
Matrixabgleich	Um eine Messung auf die jeweilige Abwassermatrix anzupassen, ist eine Anpassung vor Ort erforderlich. Hierzu wird die Sonde im Medium anhand von Laborwerten kalibriert. Bei ISE auch mit Offset-Kalibrierung, Ein-Punkt-Kalibrierung bezeichnet
Messbereich	Bereich derjenigen Werte der Messgröße, für den gefordert ist, dass die Messabweichungen eines Messgerätes innerhalb festgelegter Grenzen bleiben. (DIN 1319-1)
Messeinrichtung	Gesamtheit aller Messgeräte und zusätzlicher Einrichtungen zur Erzielung eines Messergebnisses. (DIN 1319-1)
Messgerät	Gerät, das allein oder in Verbindung mit anderen Einrichtungen für die Messung einer Messgröße vorgesehen ist. (DIN 1319-1)
Messgröße	Physikalische Größe, der die Messung gilt. (DIN 1319-1)
Messprinzip	Prinzip, auf dem die Erfassung des Messwertes beruht, zum Beispiel optisch, nasschemisch oder elektrochemisch.
Messsignal	Größe in einem Messgerät oder einer Messeinrichtung, die der Messgröße eindeutig zugeordnet ist. (DIN 1319-1)
Messumformer	Messgerät, welches ein analoges Eingangssignal in ein eindeutig damit zusammenhängendes analoges Ausgangssignal umformt. (VDI/VDE 2600-3) Bemerkung: gilt heute auch für digitale Signalverarbeitung (ATV-M 256-1)
Messunsicherheit	Kennwert, der aus Messungen gewonnen wird und zusammen mit dem Messergebnis zur Kennzeichnung eines Wertebereiches für den wahren Wert der Messgröße dient. (DIN 1319-1)
Messwert	Wert, der zur Messgröße gehört und der Ausgabe eines Messgerätes oder einer Messeinrichtung eindeutig zugeordnet ist. (DIN 1319-1)
Nasschemische Analytoren	Nasschemische Analytoren arbeiten mit chemischen Methoden bzw. Reaktionen und erfordern Reagenzien als Verbrauchsmaterial für den Messbetrieb. (DWA-M 269)
Offset-Kalibrierung	Siehe Matrixabgleich
Quasi-kontinuierliche Messung	Messung mit Unterbrechungen, Messwert wird bis zum Vorliegen eines neuen Messwertes gehalten

Begriff	Definition
Querempfindlichkeit	Mit Querempfindlichkeit wird die Eigenschaft von Messgeräten bezeichnet, neben der Zielgröße Stoffe, die ebenfalls im Medium vorkommen zu erfassen und dadurch Mehr- oder Minderbefunden auszugeben. Bei bekannten Zusammenhängen kann eine weitere Messung zur Kompensation mitlaufen.
Sensor	Der Sensor ist ein technisches Bauteil, das auf bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften und/oder die stoffliche Beschaffenheit seiner Umgebung anspricht und diese qualitativ oder als Messgröße quantitativ erfassen kann. Wird in DIN 1319-1 als Aufnehmer bezeichnet
Sonde	Nach DWA-M 269 Messgerät, das reagenzienfreie Methoden verwendet.
UV-VIS	Ultraviolett – Visible. Bezeichnung wird verwendet für spektrometrische Messverfahren, bei denen die Absorption von Wasserinhaltsstoffen über ein Spektrum von 200 – 780 nm gemessen wird. Aus den ermittelten Absorptionen kann die Zielgröße bestimmt werden, indem rechnerisch Störgrößen entfernt werden.(DWA-M 269)

Chapter 1

Einleitung

Die Einleitungen von Niederschlagswasser aus Trennsystemen und Mischwasserentlastungen übersteigen in Deutschland mittlerweile die eingetragenen stofflichen Frachten aus kommunalen Kläranlagen. Der Anteil der in die Gewässer aus Niederschlagswassereinleitungen emittierten CSB-Fracht beträgt deutschlandweit ca. 88 % [SIEKER, 2006, modifiziert]. Die Anforderungen der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie können in Zukunft nur erfüllt werden, wenn neue Wege im Umgang mit Misch- und Regenwasserentlastungen gegangen werden. In der Diskussion ist ein zusätzlicher Anhang zur Abwasserverordnung, der für Misch- und Regenwasserentlastungen in Neubaugebieten einen Ablauf-Grenzwert für AFS von 20 mg/l vorgibt. Ein anderer Weg wäre die Definition eines bundesweit einheitlichen Stand der Technik für Regen- und Mischwasserbehandlungsanlagen. Dies würde immense Kosten für die Kommunen nach sich ziehen.

Für Berlin wurden bereits 1998 im Abwasserbeseitigungsplan (SENSTADTUM, 2001) Zielsetzungen zur Reduzierung von Mischwassereinleitungen in die sensiblen Berliner Innenstadtgewässer festgeschrieben:

- Die Entlastungsrate für die Wassermenge darf maximal 25 % des Jahresregenabflusses betragen
- Die Entlastungsrate für die Fracht an BSB₅, CSB und AFS maximal 20% der Gesamtfracht des Jahresregenabflusses

Die Berliner Wasserbetriebe verfolgen aus diesem Grund ein umfangreiches Sanierungskonzept, welches bis 2020 umgesetzt sein soll.

Parallel zur Entwicklung neuer Strategien im Umgang mit Misch- und Regenwasser rücken die ablaufenden Prozesse bei den punktuellen Einleitungen in den Fokus der Untersuchung. Im Projekt MIA-CSO (Monitoring, Modelling and Impact Assessment of Combined Sewer Overflows) soll ein Planungsinstrument für die Bewertung der Auswirkungen von Mischwasserüberläufen auf betroffene Gewässer entwickelt werden, das ein gutes Verständnis der ablaufenden Prozesse voraussetzt. Zur Beschreibung der Prozesse ist ein detailliertes Monitoring an einer Einleitungsstelle als auch im Gewässer erforderlich.

Normalerweise werden an den Mischwasserüberläufen nur die Häufigkeiten der Entlastungen, manchmal auch die entlastete Menge und sehr selten die Wasserqualität gemessen. In Berlin werden die abgeschlagenen Mengen über Pegelmessungen an den Pumpwerken erfasst, dabei werden vor allem die Hauptausläufe erfasst.

Zusätzlich zur genaueren Ermittlung der in die Oberflächengewässer eingeleiteten Mischwassermengen ist die Kenntnis der Konzentrationen und Frachten als wichtige Information zu betrachten, um die Stoffbelastung des Gewässers beurteilen zu können.

Zur Erfassung der Verschmutzung des Misch- bzw. Flusswassers gibt es verschiedene Methoden. Üblicherweise wird eine Stich- oder Mischprobe (2h oder 24h) mit einem Schöpfer oder durch einen automatischen Probenehmer entnommen. Diese Proben werden im Labor nasschemisch untersucht. Für die Bewertung von Mischwasserereignissen ist eine hohe zeitliche Auflösung der Probenahme notwendig, daher ist der Aufwand für Probenahme und Analyse enorm. Die Ergebnisse sind erst nach einigen Stunden verfügbar. Um die Situation zu verbessern, sind auf dem Markt Prozessphotometer zur Messung nahe dem Probenahmeort erhältlich. Die Probe wird über Pumpen entnommen und einem Analyser zugeführt. In der Regel ist eine Probenaufbereitung durch Absetzen oder Membranfiltration, insbesondere bei Nitrat und Phosphor-Parametern, erforderlich. Die in kurzen Intervallen durchzuführende Reinigung der Probenvorbereitung ist sehr aufwändig, teilweise müssen Chemikalien eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit der Messung

der organischen Belastung und/oder von Nährstoffparametern bietet der Einsatz von modernen Online-Sensoren. Diese Systeme sind in der Lage unterschiedliche Parameter, zum Teil gleichzeitig, ohne die Verwendung von Chemikalien zu messen. Das Messprinzip beruht in einigen Anwendungen auf UV-Strahlung.

Entwickelt und optimiert wurde und wird die Onlinemesstechnik im Abwasserbereich vor allem für die Applikation auf Kläranlagen zum Zweck der Überwachung und Regelung. Hierfür sind sehr hochauflösende Systeme erforderlich, so dass sich neben den Analysatoren weitere Messtechniken am Markt etablieren konnten. Durch die fortschreitende Entwicklung im Bereich der Sensortechnik besteht zunehmend das Interesse, die Möglichkeiten dieser Techniken auf Felder zu übertragen, die ursprünglich nicht mit derartiger Messtechnik ausgestattet waren. So kann auch die Kanalisation betrachtet und nach Möglichkeiten gesucht werden, dort für den Abwasserreinigungsprozess und das Gewässer relevante Parameter zu erfassen. Dabei kann das Ziel eine integrierte Kanalnetzsteuerung sein, die nicht nur mengenbezogen, sondern frachtbezogen durchgeführt wird, oder eine Gesamtimmisionsbetrachtung.

In diesem Projekt wird das Ziel verfolgt, durch Beobachtung der Schnittstelle Kanalisation-Gewässer den Impact auf das Gewässer genauer zu betrachten. Mischwassereinleitungen, an Regenüberläufen oder nach Regenüberlaufbecken haben einen großen Anteil an den eingeleiteten Frachten in die Gewässer und stellen somit bei einer immisionsorientierten Betrachtung zeitlich und lokal ein hohes Belastungspotential für das Gewässer dar. Bevor aber an dieser Stelle Maßnahmen ergriffen werden können, müssen zuerst die ablaufenden Prozesse genauer analysiert werden. Für dieses Einsatzziel wurden in diesem Arbeitspaket im Auftrag des Kompetenzzentrum Wasser Berlin, gefördert aus Mitteln von Veolia Wasser und Berliner Wasserbetriebe, moderne Online-Sensoren für die kontinuierliche Messung der Wasserqualitätsparameter auf einem Teststand analog zur DIN EN ISO 15839:2007 im Labor getestet und die Anforderungen für den Feldeinsatz Mischwassermonitoring formuliert. Es handelt sich bei diesen Tests nicht um standardisierte Labortests, die Tests waren ausgerichtet auf das Anwendungsfeld Mischwassermonitoring.

Zusätzliche Ziele der Tests waren der Einfluss der Vorkalibrierung im anderen Medium und das Verhalten der Systeme beim Qualitätswechsel (Gewässer -> Mischwasser) auf das Messergebnis. Daher wurde explizit nicht nur unter optimal kalibrierten Verhältnissen getestet, die Messgenauigkeit war dabei nicht im Hauptaugenmerk.

Zur Einführung in die Thematik werden in **Chapter 2** die grundlegenden Messprinzipien erläutert. Im Rahmen einer nationalen und internationalen Literaturrecherche wurden zunächst Informationen über Messtechnik und Anwendungsbeispiele gesammelt und ausgewertet (s. **Chapter 3**). Ziel war, die wichtigsten Aspekte bei der Anwendung von Messtechnik zu identifizieren. Zusätzlich wurde in einer Marktanalyse eine Übersicht der aktuell angebotenen, unter besonderer Berücksichtigung der in Deutschland verfügbaren Messtechnik erstellt (s. **Chapter 4**). Dabei wurden verschiedene Informationskanäle genutzt. Neben Internet- und Katalogrecherchen wurden die Hersteller telefonisch und persönlich auf Messen und Tagungen direkt angesprochen. Zusätzlich wurden detaillierte Herstellergespräche mittels aufgestellten Fragenkatalogs geführt.

Im Ergebnis wurden 6 Hersteller ausgewählt, die ihre Sensoren für die Tests zur Verfügung stellten. Entgegen der ursprünglich geplanten 6 Sonden wurden 15 Sonden für die Parameter CSBeq, NH₄-N, NO₃-N und PO₄-P getestet.

In der Versuchshalle des Instituts für Bauingenieurwesen der TU Berlin wurde ein Testgerinne aufgebaut. Für die Testzwecke wurden verschiedene Medien (Abwasser, Flusswasser, Brauchwasser) beschafft und in der Versuchsanlage im Kreis gepumpt. Das Arbeitsprogramm mit 45 Versuchen wird im Detail in **Chapter 6.3** dargelegt. Durch Zugabe von Abwasser (CSB, PO₄-P) bzw. Chemikalien (NH₄-N, NO₃-N) oder Verdünnung wurden verschiedene Konzentrationen simuliert. In der Testphase von Mai-September 2008 wurden die Sensoren erprobt. Parallel wurden im Labor Referenzanalysen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche (s. **Chapter 7**) werden anhand von zahlreichen Diagrammen vorgestellt. Ausgewählte, die Eigenheiten der verwendeten Messtechnik betreffende Versuche werden im Detail diskutiert.

Abschließend werden die Bewertungskriterien erläutert (s. **Chapter 8.1**). Hierbei werden die einzelnen Kriterien und die Grundlage für die Bewertung im Detail vorgestellt. Empfehlungen für den Einsatz von Sonden für ein Mischwassermonitoring werden gegeben (s. **Chapter 8.3**). Dabei wird sowohl auf die Eigenheiten einer Messstation als auch auf die zu beachtenden Aspekte bei der Auswahl geeigneter Sonden eingegangen.

Basierend auf verschiedenen Regelwerken (DIN EN ISO 15839, ATV-M 256-1, DWA-M 269) werden die im Bericht verwendeten messtechnischen Begriffe definiert.

Chapter 2

Erläuterung der Messprinzipien

Für die Vor-Ort-Analyse von Wasserproben stehen verschiedene Messtechniken zur Verfügung. Die Messtechnik kann nach unterschiedlichen Kriterien eingeteilt werden. Zum einen können die Sonden nach den messbaren Parametern in Gruppen unterschieden werden, eine weitere Möglichkeit sind die verschiedenen Messprinzipien. Ein weiteres Kriterium kann auch der Messort sein. Hierbei sind verschiedene Abstufungen bekannt, eine Übersicht, die alle genannten Informationen enthält, ist in **Abb. 1** enthalten.

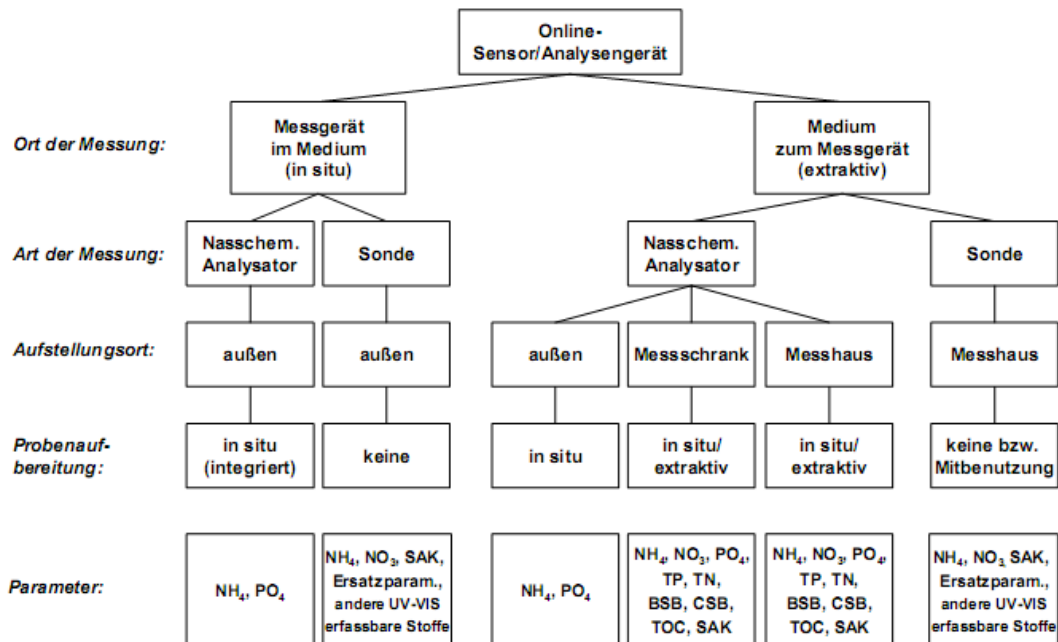


Abb. 1: Übersicht Prozessmesssysteme [DWA-M 256]

Für das Verständnis der speziellen Problemstellungen beim Umgang mit Onlinemesstechnik generell und speziell für die Fragestellung dieses Projektes wird ein kurzer Überblick über die wesentlichen Merkmale ausgewählter Messprinzipien (optisch, elektrochemisch, nasschemisch) gegeben.

2.1 Optische Verfahren

Bei optischen Sonden wird das spezielle Reflektionsverhalten von Abwasserinhaltsstoffen genutzt, um Rückschlüsse auf den gesuchten Parameter zu ziehen. In der Regel handelt es sich hierbei um Sensoren, die sowohl in situ als auch im Bypass eingesetzt werden können. Es ist keine vorherige Probenaufbereitung erforderlich. Bei der Auswahl der Messstelle sollten die Hinweise der Hersteller bzgl. Strömungsgeschwindigkeiten, Ausrichtung des Messspaltes im Interesse einer zuverlässigen Messung berücksichtigt werden. Starker Sauerstoffeintrag kann durch aufsteigende Bläschen die Messung beeinträchtigen. Die drei wichtigsten Verfahren Streulicht, optische Sauerstoffmessung und UV-VIS werden im Folgenden kurz erläutert.

2.1.1 Streulichtmessung

Bei Streulichtverfahren, die vor allem in der Trübungs- und Feststoffmessung zur Anwendung kommen, wird ein ausgesandter Lichtstrahl von ungelösten Partikeln im Wasser reflektiert. Die unter einem bestimmten Winkel reflektierten Strahlen werden erfasst (**Abb. 2**). Der Winkel beträgt in der Regel 60° oder 90°. Aus dem Maß der Streuung ist ein Rückschluss auf die Konzentration im

Medium möglich. Bei höheren Konzentrationen wird die direkte Rückstreuung gemessen, da sonst aufgrund der Partikeldichte nicht genug Lichtstrahlen zum Empfänger gelangen. Die Streulichtmessung wird vor allem für die Feststoff- und Trübungsmessung verwendet. Die Sonden sind sehr robust und arbeiten auch bei hohen TS-Gehalten. Um die optische Einheit zu reinigen, ist ein automatisches Reinigungsverfahren zwingend erforderlich, da Ablagerungen den ermittelten Messwert verfälschen würden. Zur Reinigung bzw. zur Vermeidung von Feststoffanlagerungen werden Wischer, Druckluft und Ultraschall eingesetzt. Eine regelmäßige manuelle Reinigung ist zusätzlich angebracht. Für die Kalibrierung der TS-Sonden auf die lokalen Verhältnisse ist ein Abgleich mit den im Labor ermittelten TS-Gehalten erforderlich.

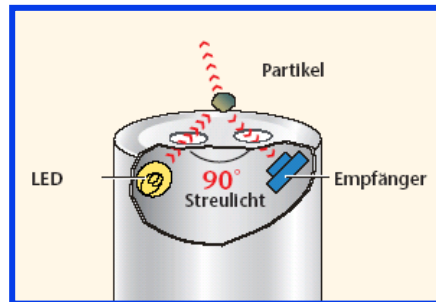


Abb. 2: Streulichtmessung bei 90° [WTW, 2008]

2.1.2 Optische Sauerstoffmessung

Für die optische Messung des gelösten Sauerstoffs wird über einen Lichtstrahl eine beschichtete Lumineszenzschicht angeregt. Dabei wird blaues oder grünes Licht eingesetzt. Der angeregte Luminophor strahlt in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration zeitverzögert rotes Licht in einem mehr oder weniger kurzen Zeitraum zurück (**Abb. 3**). Je mehr Sauerstoff sich an die Lumineszenzschicht anlagert, umso geringer wird die Intensität des Lichtstrahls. Für die Messung wird keine Membran eingesetzt, aus diesem Grund muss selten nachkalibriert werden.

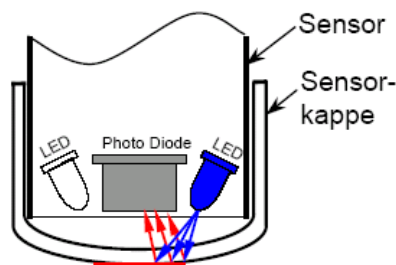


Abb. 3: Optische Sauerstoffmessung [OTT, 2008]

In der Theorie entsteht so ein kalibrier- und wartungsfreies Messsystem. In der Praxis verbraucht sich der Farbstoff in der Lumineszenzschicht, so dass die Sensorkappe regelmäßig gewechselt werden muss [ROMMEL, 2005]. Die Herstellerangaben schwanken zwischen einem und zwei Jahren Standzeit. Die empfindliche Lumineszenzschicht muss vor Sonneneinstrahlung geschützt werden.

2.1.3 UV-VIS-Absorption

UV bzw. UV-VIS-Sonden (auch Spektrometer genannt) messen die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge oder über ein gesamtes Spektrum. Die folgenden Parameter können mit einer spektralen UV-VIS-Sonde in Standardapplikationen erfasst werden:

- CSBeq, BSB₅,eq, TOCe_q, DOCe_q, SAK254
- NO₃eq bzw. NO₃-Neq, NO₂eq bzw. NO₂-Neq

- Trübung
- TS-Gehalt
- Farbe
- Ozon

Aufgrund der indirekten optischen Messmethode wird zur besseren Unterscheidung von herkömmlichen Analyseverfahren der Zusatz eq (=äquivalent) zur Kennzeichnung der mit Spektrometern gemessenen Parameter verwendet.

Darüber hinaus können auch andere Inhaltsstoffe des Mediums detektiert werden, wenn eine Zuordnung einer bestimmten Wellenlänge / eines bestimmten Wellenlängenbereichs möglich ist. Die Anzahl der zu messenden Parameter und der ausgegebenen Daten ist nur von der Auswertesoftware bzw. dem Messumformer abhängig. Die Hersteller bieten von 1-Parameter-Sonden bis zu 4 oder mehr Parametern parallel mit einer Sonde Systeme an.

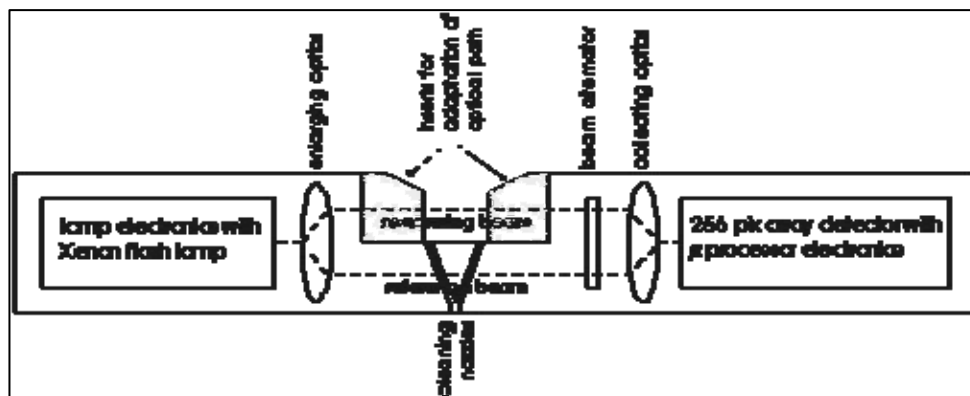


Abb. 4: Aufbau eines Spektrometers [s::can, 2007]

In **Abb. 4** ist ein Beispiel für den Aufbau einer Spektrometersonde dargestellt. Mit einer Lampe wird ein Blitz erzeugt und die Absorption der im Messspalt befindlichen Partikel bestimmt. Parallel wird ein Referenzstrahl vermessen. Aus der so gewonnenen Information zur Absorption bei einer Wellenlänge oder über ein gesamtes Spektrum kann nun rechnerisch der gesuchte Parameter ermittelt werden. Das Messprinzip beruht auf der Formel von Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon * c * d$$

Mit A: Absorption

ε : spezifisch molarer Extinktionskoeffizient

c: Konzentration

d: Schichtdicke

Für die Auswertung werden charakteristische Merkmale der gesuchten Größe genutzt. Für die Nitratmessung ist ein ganz enger Wellenlängenbereich bei 210-215 nm charakteristisch (**Abb. 5**). Ein Nebenpeak tritt bei 400 nm auf. Daher ist dieser Parameter mit den optischen Systemen gut zu bestimmen. Jedoch wird Nitrit mit erfasst, wenn hier nennenswerte Konzentrationen erwartet werden, kann nur ein Wert für $\text{NO}_x\text{-N}$ erfasst werden.

Aber auch Ersatzgrößen für die organischen Summenparameter, die normgerecht nur unter Einsatz von Chemikalien gemessen werden, können spektral bestimmt werden.

Die Auswertung der Spektren für organische Verschmutzungen (CSBeq, BSBeq, TOCeQ, DO-Ceq) erfolgt auf Grundlage von Erfahrungswerten. Durch die Messung der Trübung besteht die Möglichkeit, sowohl gelöste als auch ungelöste Stoffe spektral zu bestimmen (**Abb. 5**). Auch bei Sonden, die nur eine Wellenlänge, zum Beispiel den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei

254 nm, vermessen wird eine weitere Wellenlänge zur Trübungskompensation gemessen. Der SAK 254 kann mit dem CSB korreliert werden. Die Qualität des Zusammenhangs hängt von der Abwasserzusammensetzung ab. In der Regel werden bessere Ergebnisse bei Korrelationen zum gelösten CSB erzielt. Eine starke Trübung kann die Messwerte verfälschen. Da mit Spektrometern nicht nur eine Wellenlänge, sondern ein ganzer Bereich für die Auswertung herangezogen wird, können Veränderungen durch Verschiebungen in der Abwassermatrix erkannt und berücksichtigt werden. Wenn die Verschiebungen im Bereich über 400 nm auftreten, spricht man von Matrixeffekten.

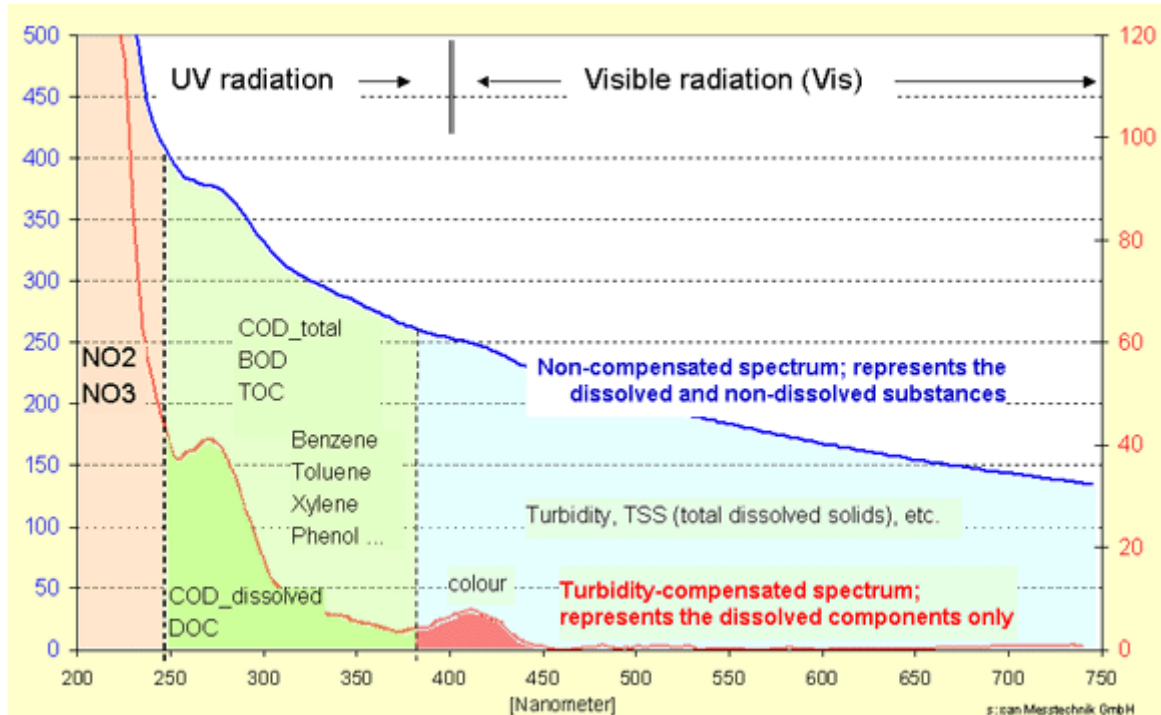


Abb. 5: Wasserspektrum, aufgenommen mit einer UV-VIS-Sonde [s::can, 2008]

Die Messtechnik ist sofort einsatzbereit und beinhaltet wenige Verschleißteile. Der schematische Aufbau einer Sonde der Sondenkomponenten ist in **Abb. 4** dargestellt. Zu den Verschleißteilen gehören je nach Bauform bei der mechanischen Reinigung die Wischer oder Kolben, bei der Druckluftreinigung die Ventile und Schläuche. Über die Nutzungsdauer verschlechtert sich zudem die Qualität der eingesetzten Lampeneinheit, die dann ausgetauscht werden muss.

Für alle optischen Verfahren gilt, dass ein Trockenfallen der Sonden unproblematisch ist und keine Einwirkungen auf die Messbereitschaft hat. Allerdings muss sichergestellt sein, dass sich keine Verkrustungen im optischen Messpfad bilden. Dies kann durch eine Spülung erfolgen.

Wichtig ist daher automatische Reinigung der optischen Elemente. Hierzu werden je nach Sondenform verschiedene Konzepte eingesetzt. Bei Systemen, wo der Messpfad offen im Medium ist, werden Druckluft oder Wischer zur Reinigung eingesetzt. Es besteht auch die Möglichkeit einer mechanischen Reinigung, wenn eine kleine Menge des Mediums über ein Vakuum durch einen Kolben in einen Messraum gesaugt wird und dieser Kolben anschließend die gesamte Menge wieder entfernt. Zusätzlich wird von Zeit zu Zeit eine manuelle Reinigung erforderlich sein. Dabei sollten, um die Fenster im optischen Messpfad nicht zu beschädigen, weiche Materialien eingesetzt werden oder im Fall von hartnäckigen Verschmutzungen niedrigmolekulare Salzsäure.

In Abhängigkeit der verschiedenen Hersteller und der gewünschten Genauigkeit gibt es unterschiedliche Erfordernisse bei der Kalibrierung. Einparameter-Sonden bedürfen in der Regel keiner Kalibrierung, hier ist lediglich von Zeit zu Zeit die Alterung der Lampe mittels einer Messung im Standard zu überprüfen und ggf. in der Software ein entsprechender Anpassungsfaktor zu wählen. Soll allerdings der gemessene Parameter (SAK254) als Ersatz für einen Summenparameter (z.B.

CSB) dienen, so ist es erforderlich, anhand von parallelen Laboranalysen zu überprüfen, ob eine Korrelation zwischen dem gemessenen und dem gesuchten Parameter besteht. Aus dieser Korrelationsbeziehung kann dann rechnerisch, teilweise auch im Menü der Sonde, der gewünschte Parameter ermittelt und ausgegeben werden.

Mehrparameter-Sonden bzw. Sonden, die einen breiteren Abschnitt des UV-VIS-Spektrums nutzen, haben in den meisten Fällen ein allgemeines/globales Kalibrieremuster für verschiedene Anwendungsfälle hinterlegt, beruhend auf den Erfahrungen der Hersteller. Aus der Analyse einer Vielzahl von Abwassermatrixen ist bekannt, welche Veränderungen im Spektrum auf Änderungen des CSB zurückzuführen sind. Im Einsatz gilt es nun, diese globale Kalibrierung durch Anpassung an die lokale Abwassermatrix zu verbessern. Je nach Applikation und Genauigkeitsansprüchen kann dies mit einer 2-Punkt-Kalibrierung erfolgen oder aber die Anpassung wird über 10-20 verschiedene Werte aus dem gesamten auftretenden Wertebereich (zum Beispiel ein Tagesgang im Zulauf einer Kläranlage) vorgenommen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass gemessene Spektrum nur auf die lokalen Verhältnisse anzupassen und für jede Messstelle eine individuelle Kalibrierung zu verwenden. Dies erfordert eine sehr gute Kenntnis der Besonderheiten der Messtechnik, so dass diese Vorgehensweise nur für erfahrene Anwender oder als eingekaufte Dienstleistung zu empfehlen ist. Sonden, bei denen es möglich ist, dass gesamte gemessene Spektrum zu speichern (je nach Ausstattungsvariante möglich bei s::can-Sonden und ISIS-Sonden, auch E+H), können auch auf beliebige andere Parameter (z.B. Farbstoffe etc.) kalibriert werden, sofern diese im Spektrum detektierbar sind. Mit den gemessenen Spektren kann auch im Nachhinein eine erneute Berechnung der Parameter unter Verwendung einer anderen Kalibrierung durchgeführt werden. Durch diese Auswertung kann das Messergebnis verbessert werden. Generell wird für Spektrometer von einer Messgenauigkeit von ca. 15 % ausgegangen.

Vor dem Einsatz der Sonden ist es erforderlich, ein sogenanntes Nullspektrum zu messen um das Messrauschen, die Signalverfälschung der Sonde zu erkennen. Hierbei sollte ein je nach Applikation deutlich weniger verschmutztes Wasser zum Einsatz kommen:

- Abwasser >> Trinkwasser
- Flusswasser, Trinkwasser >> destilliertes Wasser

Dieses Nullspektrum wird dann bei der späteren Messung mit dem gemessenen Spektrum überlagert und das Rauschen der Messtechnik von der Absorption, welche durch das Messmedium verursacht wird, abgezogen. In einem nächsten Auswertungsschritt wird anhand eines bestimmten Messbereiches die Trübung des Messmediums ermittelt und bei Bedarf rausgerechnet. Da es sich hierbei um reine Auswertetechniken des Rohspektrums handelt, ist es möglich, sowohl gelöste als auch nicht gelöste Stoffe, also z. B. sowohl den filtrierten CSB als auch den homogenisierten CSB zu bestimmen (**Abb. 5**).

Die gemessenen Absorptionen verschiedener Sonden sind nicht direkt vergleichbar, da die Absorption zum einen vom Medium, zum anderen auch von der Länge des Messspaltes abhängt. Je reiner das Medium, desto länger sollte der verwendete Messspalt sein. Dies kann entweder durch die Verwendung unterschiedlicher Sonden, oder durch einen längenverstellbaren Messpfad ermöglicht werden. Bei kleineren Messbereichen werden längere Messpfade verwendet, da hier die Auflösung besser ist. Bei erwarteten CSB-Konzentrationen von 0,5 – 100 mg/l wird von einem Hersteller eine Sonde mit einem 35 mm-Messspalt eingesetzt. Für Applikationen mit CSB-Konzentrationen von 20 -1.000 mg/l wird ein Messspalt von 2 mm eingesetzt.

2.2 Elektrochemische Verfahren

2.2.1 Ionenselektive Systeme

Durch selektive Membranen kann die Konzentration von bestimmten Ionen im Messmedium ermittelt werden. In der Potentiometrie werden Stoffmengenkonzentrationen durch die Messung von Spannungsdifferenzen an Phasengrenzflächen zwischen einer Mess- und einer Bezugselektrode stromlos bestimmt. Die Membran lässt nur bestimmte Ionen durch, gleichzeitig misst eine Referenzelektrode direkt im Messmedium. Das Messsignal besteht aus der Potentialdifferenz zwischen Messelektrode und Referenzelektrode. In der Messelektrode muss ein Elektrolyt vorhanden sein.

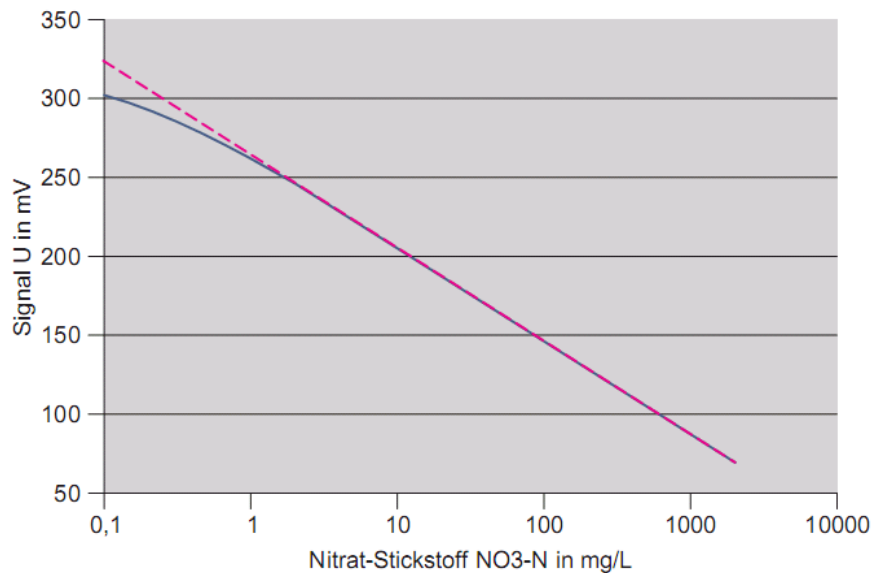


Abb. 6: Vergleich der Kennlinie einer Nitrat-ISE (durchgezogene Linie) und der theoretischen Nernst-Funktion (gestrichelt) [WTW, 2008]

In weiten Teilen des Messbereichs besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem gemessenen Potential und der Konzentration des Ions im Medium. Eine Eigenheit des Messprinzips besteht darin, dass in einem Konzentrationsbereich unter 0,5 (1) mg/l keine Linearität vorliegt. In **Abb. 6** ist dieses typische Verhalten beispielhaft für eine Nitratelektrode dargestellt. Die Reproduzierbarkeit ist in diesem Bereich somit stark eingeschränkt. Es wird von den Herstellern empfohlen, diese Wertebereiche nicht für eine Kalibrierung zu nutzen. Die theoretische Grundlage der Messung wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \log \frac{C_2}{C_1}, \text{ für } T = 25^\circ\text{C} \text{ ist } \Delta E = 59 \cdot \log \frac{C_2}{C_1} \text{ (mV)}$$

mit ΔE = Potentialdifferenz zwischen zwei Messungen (E_1, E_2)

E_1, E_2 = Messkettenpotential bei C_1 und C_2

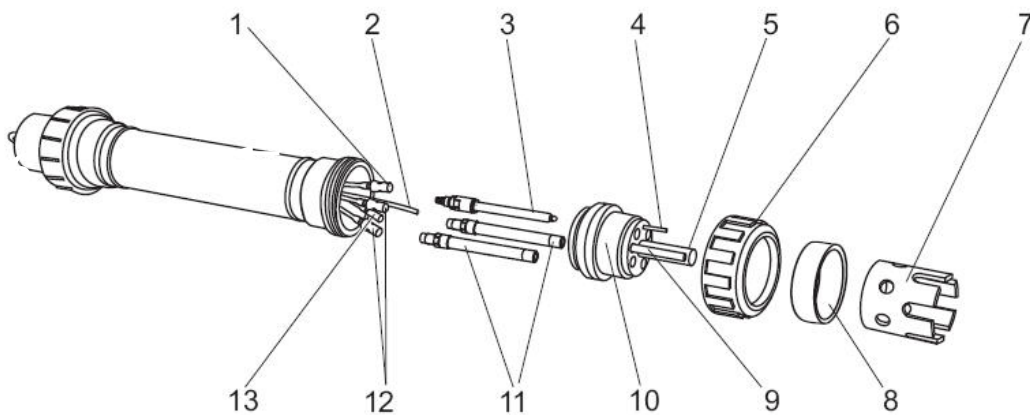
R = ideale Gaskonstante ($8,314 \frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)

T = Temperatur in Kelvin

F = Faraday-Konstante ($9,6485 \cdot 10^4 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$)

C_1, C_2 = Konzentrationen des zu messenden Ions

Durch diese Art der Messung ist eine kontinuierliche Messung möglich, die insbesondere auf Kläranlagen eingesetzt wird und dort schnelle Regelungsstrategien ermöglicht. Die wichtigsten Anwendungen im Abwasserbereich sind die Messung von Ammonium und Nitrat. **Abb. 7** zeigt einen möglichen Aufbau einer ionenselektiven Sonde, **Abb. 8** einen Sensorkopf mit voller Elektrodenbestückung.



- | | | | |
|---|---------------------------|----|---------------------------------------|
| 1 | Kabelstecker pH-Elektrode | 8 | Distanzring f. Schutzkorb |
| 2 | Druckluftschlauch | 9 | Temperatursensor |
| 3 | pH-Elektrode / Referenz | 10 | Elektrodenhalter |
| 4 | Potenzialausgleichsstift | 11 | Ionenselektive Elektrode |
| 5 | Spüldüse | 12 | Kabelstecker ionenselektive Elektrode |
| 6 | Überwurfmutter | 13 | Kabelstecker Referenzelektrode |
| 7 | Elektrodenschutzkorb | | |

Abb. 7: Aufbau einer ionenselektiven Sonde [ENDRESS+HAUSER, 2008]



- | | |
|---|--|
| 1 | pH-Elektrode |
| 2 | Erdungsstift |
| 3 | Elektrode mit ionenselektiver Membran (NH ₄ -N) |
| 4 | Spüldüse |
| 5 | Elektrode mit ionenselektiver Membran (NO ₃ -N) |
| 6 | Elektrode mit ionenselektiver Membran (K) |
| 7 | Temperatursensor |

Abb. 8: Sensorkopf einer ISE-Sonde [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Da die Systeme die Konzentration von Ionen im Messmedium detektieren, gibt es bei der Ammoniummessung Schwierigkeiten, wenn sich aufgrund einer pH-Wertverschiebung und beeinflusst von der Temperatur das Ammonium/Ammoniak-Verhältnis in Richtung Ammoniak verschiebt. Da NH₃ ausgast, würde die Sonde zu geringe Ammoniumgehalte anzeigen. Daher wird zur Kompensation eine pH-Wert- und eine Temperaturmessung eingebaut und anhand der pH-Wertverschiebung der fehlende Ammoniumanteil bestimmt.

Aufgrund der Ähnlichkeit verschiedener Ionen ($\text{NH}_4\text{-N}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ sowie $\text{NO}_3\text{-N}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$) und der nicht ausreichenden Selektivität eingesetzter Membranen können diese nicht hinreichend voneinander getrennt werden. Diese Querempfindlichkeit führt zu Mehrbefunden:

- Kalium verursacht einen Anstieg der gemessenen Ammoniumkonzentration um 1 mg/l, wenn die Kaliumkonzentration um 10 / 15 / 20 mg/l (je nach Hersteller) ansteigt.
- Bei Nitrat wird ein Anstieg um 1 mg/l gemessen, wenn die Chloridkonzentration um 100 / 240 mg/l (je nach Hersteller) ansteigt.

Kalium kommt natürlich im Wasser nur in geringen Konzentrationen vor. KOPPE UND STOZEK [1993] geben für die Ruhr bei Essen durchschnittliche Konzentrationen von 6 mg/l an. Liegt eine geogene Hintergrundbelastung vor oder gibt es Einleitungen zum Beispiel durch die Kali-Industrie, kann sich der Kaliumgehalt stark erhöhen. Durch menschliche Ausscheidungen wird Kalium in das Abwasser eingetragen. Die Größenordnung des Kaliums im Urin beträgt 2.200 g/m^3 . Im Rohabwasser sind ca. 18,5 mg/l, in gereinigtem Abwasser ca. 18 mg/l enthalten, siehe hierzu auch **Abb. 9** [KOPPE UND STOZEK, 1993]. Die weitere Quellenlage über Kalium in Gewässern ist mit Ausnahme der Werra (Kali-Bergbau) sehr dünn. Die Schwankungsbreiten der Kaliumkonzentrationen müssen für den jeweiligen Messort spezifisch ermittelt werden, um eine Entscheidung über die Notwendigkeit einer Kaliumkompensation herbeizuführen. Eine Schwankung der Kaliumkonzentration zwischen Trocken- und Regenwetter von 30 mg/l würde ca. $+1,5 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$ ausmachen [SARCEVIC UND WINKLER, 2008]. Der natürliche Chloridgehalt der Berliner Gewässer beträgt ca. 60 mg/l [SenStadtUm, 2004]. Anthropogen bedingt durch die Eintragung von Streusalzen und die Einleitung von Abwasser steigen die Konzentrationen bis ca. 120 mg/l. Im Sommer steigen die Gehalte durch Aufkonzentrierung an, da die Zuflüsse der Spree abnehmen.

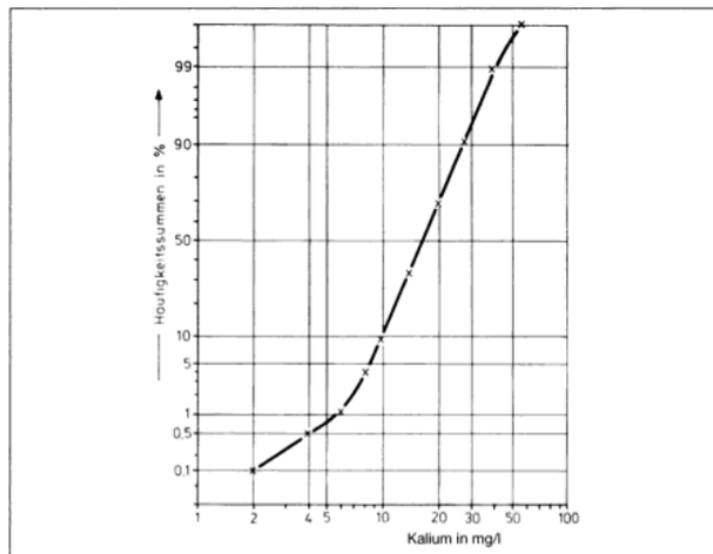


Abb. 9: Häufigkeitsverteilung der Kaliumkonzentration im filtrierten Rohabwasser (Ruhrverbands-Kläranlagen) [KOPPE UND STOZEK, 1993]

Zur Vermeidung von Messfehlern aufgrund der Querempfindlichkeit bieten viele Hersteller die Möglichkeit an, zusätzlich zum gesuchten Parameter auch das Störion zu messen und so die Messabweichung zu kompensieren. Wird eine Sonde mit einer Messelektrode und einer Kompensationselektrode bestückt, ist aufgrund der Bauform der Sonden meist nur noch Platz für eine weitere Elektrode, so dass die Kompensation nur für einen Parameter vorgesehen werden kann. Daher wird versucht, durch sogenannte hochselektive ionenselektive Membranen, die zum Teil von den Herstellern angeboten werden, die Querempfindlichkeit zu reduzieren. Bewegen sich die Konzentrationen der Störionen unterhalb der angegebenen Grenzen kann dies durch die Eingabe eines konstanten Faktors beim Matrixabgleich berücksichtigt werden, eine Kompensation ist dann nicht erforderlich.

Die Systeme können in situ eingesetzt werden. Es ist keine Probenaufbereitung erforderlich. Um die dauerhafte Funktion des Messsystems sicherzustellen, muss ein „Zuwachsen“ der Membran verhindert werden. Hierzu kann eine Druckluftreinigung eingesetzt werden. Von Zeit zu Zeit ist eine manuelle Kontrolle und ggf. Reinigung erforderlich. Der typische Messbereich der ionenselektiven Sonden (ISE) wird von den Herstellern mit 0,1-1.000 mg/l angegeben, abhängig von der gewählten Kalibrierung.

Vor Beginn der Messung benötigen die Membranen eine gewisse Zeit, um sich an das Messmedium anzupassen. Je nach Hersteller variiert diese Zeit zwischen einer und mehreren Stunden. Während des Messvorganges müssen die Membranen eingetaucht bleiben. Sollten die Sonden trockenfallen, kann dies zur Zerstörung der ionenselektiven Membranen führen. Einige Hersteller empfehlen daher ein Feuchthalten auch für Transportzwecke, andere verweisen lediglich auf längere Anpassungszeiten, wenn eine trockene Membran wieder in das Messmedium eingebracht wird. In diesem Fall muss das Elektrolyt kontrolliert werden.

Die Membranen der Sonden dürfen auf keinen Fall beschädigt werden, ansonsten ist keine Messung mehr möglich. Neben spitzen Gegenständen sind insbesondere Fette, Öle und bestimmte Tenside dazu geeignet, die Lebensdauer der Membran herabzusetzen. Wenn die Sonden manuell gereinigt werden, sollten weiche Tücher verwendet werden.

Die Systeme werden entweder im Werk oder vor Ort mit einer 2-Punkt-Kalibrierung auf den Einsatz vorbereitet. Dabei werden Punkte innerhalb des Messbereichs empfohlen, die mindestens eine 10er Potenz auseinander liegen. Über die 2-Punkt-Kalibrierung wird die Steilheit der Sonde eingestellt. Nachdem die Sonde eingebaut wurde und die erforderliche Anpassungszeit vergangen ist, sollte die durch die 2-Punkt-Kalibrierung eingestellte lineare Messkurve durch einen Matrixabgleich (auch Offset-Kalibrierung, 1-Punkt-Kalibrierung genannt) im Messmedium an die Matrix des Messmediums angepasst werden (**Abb. 10**). Hierzu wird die Sonde in einen Kalibriermodus versetzt. Auf Tastendruck (parallel zur Probenahme) wird die aktuelle Spannung in mV gespeichert. Nun sollte die Probe zügig analysiert werden und anschließend das wird die ermittelte Konzentration eingegeben. Im Messumformer wird jetzt die Anpassung mV-Signal-Konzentration verbessert. Das Vorgehen ist für alle getesteten Sonden ähnlich.

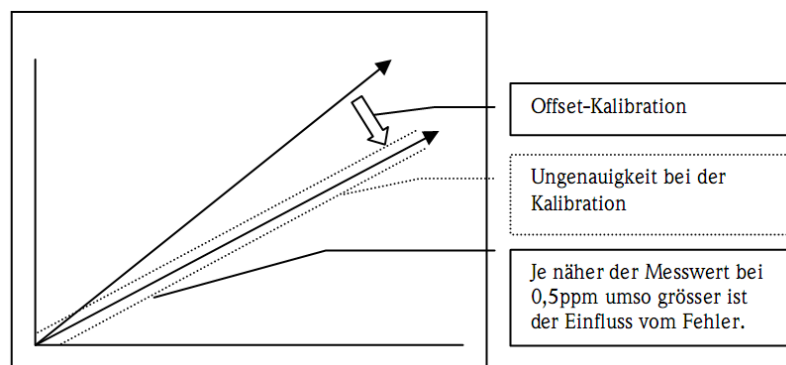


Abb. 10: Offset-Kalibrierung (=Matrixabgleich) ISE [Endress+Hauser, 2006]

Sonden mit einzelnen tauschbaren Elektroden bieten den Vorteil, dass die Elektroden nur bei tatsächlichem Verschleiß getauscht werden müssen. Die Alterung der Elektroden kann durch eine Änderung der Elektrodensteilheit kompensiert werden. Gemäß DWA-M 269 beträgt die Lebensdauer ca. 1 Jahr. Die Hersteller geben in den Prospekten geringere Laufzeiten an, berichten aber auch von längeren Standzeiten.

Auch kann nachträglich die Parameterauswahl verändert werden. Der Vorteil eines Sensorkopfs mit Messelektrode und Kompensationselektrode liegt darin, dass die Elektroden im Werk genau aufeinander abgestimmt werden können.

2.2.2 pH-Wert-Bestimmung

Der pH-Wert gibt an, wie sauer oder basisch eine Lösung ist. Er ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Oxonium-Ionen-Aktivität $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ oder vereinfacht a_{H^+} .

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \approx -\lg\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{mol/l}}\right)$$

Die Konzentration der Oxonium-Ionen wird anstelle der Aktivität zur Berechnung herangezogen, da für verdünnte Lösungen die H_3O^+ -Aktivität (bzw. H^+) gleich der H_3O^+ (H^+)-Konzentration gesetzt werden kann. Die Wasserstoff-Ionen (H^+) stehen in einem gewissen Gleichgewichtsverhältnis mit den Hydroxyl-Ionen (OH^-) im Wasser. Biologische Prozesse und viele chemische Reaktionen sind pH-abhängig. Daher ist die Bestimmung des pH-Wertes eine Basismethode bei der Wasseranalyse.

Die pH-Wert Bestimmung erfolgt über ein potentiometrisches Verfahren. Die pH-Messkette besteht aus einer Membran, einem Diaphragma, zwei Ableitelektroden (Mess- und Bezugs-elektrode), Innenelektrolytlösung und Bezugs-elektrolytlösung (**Abb. 11**).

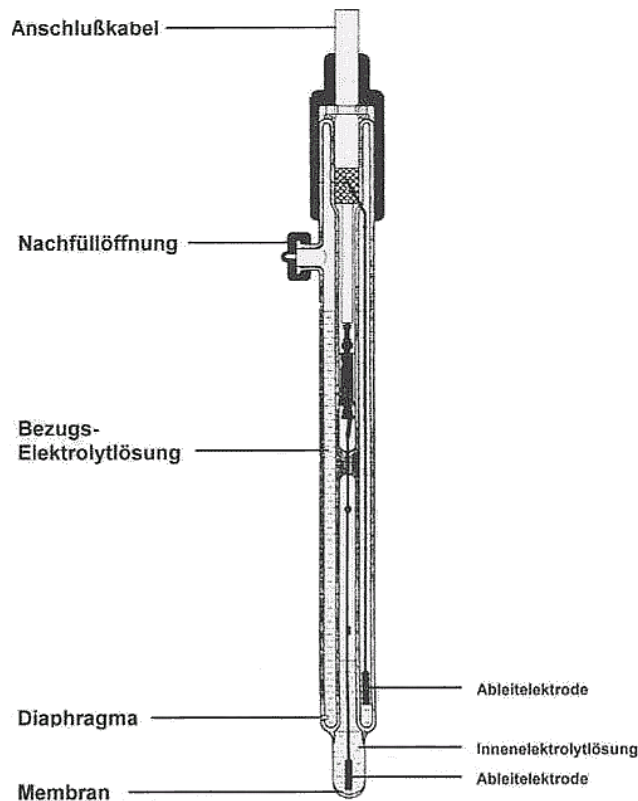


Abb. 11: Aufbau einer pH-Einstabmesskette [WTW, 1996]

Die Bezugs-elektrolytlösung sorgt für die elektrische Verbindung zwischen dem Ableitsystem in der Bezugs-elektrode und der Probe. An der Membran finden die potentialbildenden Vorgänge statt. Das Diaphragma ist die Verbindungsstelle zwischen Elektrolytlösung und Probe. Das poröse Material lässt die Elektrolytlösung langsam in die Probe fließen und ist mit ihr auf diesem Wege verbunden. Am Stecker der pH-Messkette liegt eine dem pH-Wert der Messlösung entsprechende elektrische Spannung an. Das pH-Messgerät berechnet aus diesem Signal den angezeigten Messwert. Diese Spannung erzeugt der pH-Wert der Messlösung an der Membran. Alle übrigen Bauteile der Messkette sorgen für die Verbindung der Membran mit dem Messgerät.

Da die Messkettenspannung nicht nur vom pH-Wert der Probe, sondern auch von der Temperatur abhängig ist, arbeiten Messgeräte üblicherweise mit automatischer Temperaturkompensation. In regelmäßigen Abständen muss eine Kalibrierung des pH-Messgerätes mittels Pufferlösungen durchgeführt werden. Die pH-Elektrode darf nicht trockenfallen.

2.2.3 Elektrochemische Sauerstoffmessung

Die membranbedeckte Sonde (**Abb. 12**) arbeitet nach dem Verfahren der kathodischen Sauerstoffreduktion an Edelmetallen. Es wird der bei konstant gehaltener Spannung fließende Reduktionsstrom gemessen, der zu dem Sauerstoffgehalt der Probe proportional ist. Die Elektroden sind durch eine sauerstoffdurchlässige Membran von dem Wasser getrennt. Wird zwischen ihnen eine konstante Gleichspannung angelegt, kommt es an der Goldkathode zur Wasserstoffbildung und nach Anhäufung einer gewissen Menge Wasserstoff zur Polarisation. Diffundiert nun Sauerstoff durch die Membran, reagiert dieser an der Kathode mit dem Wasserstoff zu Wasser und wirkt somit depolarisierend. Der dann fließende Zellenstrom ist proportional zum Sauerstoffgehalt in der Probe. Die zur Sauerstoffreduktion benötigten Elektroden werden durch die anodische Oxidation von Silber geliefert, das dabei in Lösung geht. Um einen Anstieg der Silberionen-Konzentration zu vermeiden, wird mit Chlorid das schwerlösliche Silberchlorid gebildet, das ausfällt. Durch diesen Chloridverbrauch muss regelmäßig neue Elektrolytlösung (KCl-Lösung) eingefüllt werden. In regelmäßigen Abständen ist eine Kalibrierung des Gerätes vorzunehmen.

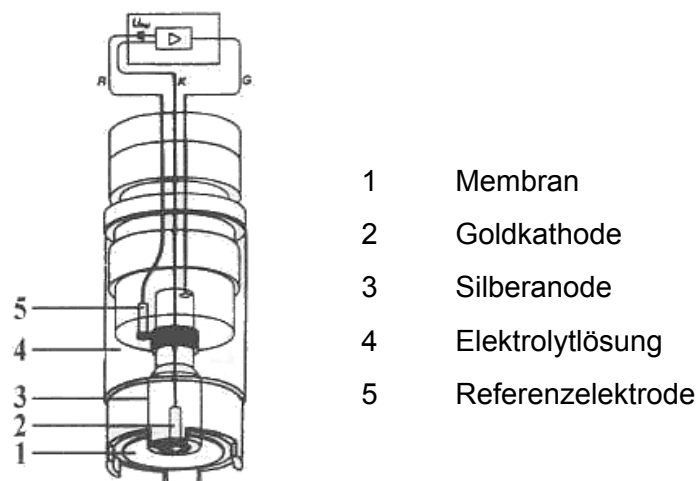


Abb. 12: Schema einer Sauerstoffsonde mit Membran [WTW, 1998]

2.2.4 Redoxpotential

Das Redoxpotential ist ein wichtiger Parameter zur Kennzeichnung des Oxidationszustandes in einem System. Ist das Redoxpotential positiv, weist eine Substanz oder ein Substanzgemisch eine höhere Elektronenaffinität als die Normalwasserstoffelektrode auf. Die Elektronen wandern von der Normalwasserstoffelektrode zur Substanz. Bei einem negativen Redoxpotential ist das Gegenteil der Fall. Ist das Redoxpotential Null, kommt es zu keiner Wanderung von Elektronen. Starke Oxidationsmittel, beispielsweise Sauerstoff, weisen ein hohes positives Redoxpotential auf. Durch die Messung des Redoxpotentials im Wasser können Rückschlüsse auf den biochemischen Zustand gezogen werden. Bei positiven Potentialen findet ein aerober Abbau statt, hohe, negative Potentiale zeigen Faulungsprozesse. Das Redoxpotential ist als Orientierungshilfe zu verstehen. Ein direkter quantitativer Vergleich zwischen verschiedenen Wässern liefert aufgrund der unterschiedlichen Ionenstärke nur Anhaltswerte. Auf Kläranlagen wird das Redoxpotential zum Teil zur Regelung der Denitrifikation eingesetzt. Die Messung des Redoxpotentials erfolgt mittels Elektroden über Spannungsmessung durch die Potentialdifferenz und wird in mV angegeben.

2.2.5 Messung der Leitfähigkeit

Durch die Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit eines Abwassers können Rückschlüsse auf dessen Gesamt-Mineralstoffgehalt gezogen werden. Insofern stellt die elektrische Leitfähigkeit einen wichtigen Summenparameter für gelöste, dissoziierte Stoffe (Elektrolyte) dar, da durch diese der Stromtransport im Wasser möglich wird. Die Größe der elektrischen Leitfähigkeit hängt sowohl von der Konzentration als auch vom Dissoziationsgrad der Ionen sowie von der Temperatur und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im durch eine zwischen zwei Elektroden angelegte Wechselspannung erzeugten elektrischen Feld ab. In Analogie zu metallischen Leitern hängt die Leitfähigkeit bei gegebener Spannung U vom Widerstand R des Leiters ab ($U = R \times I$; $U/R = I$; mit Stromstärke I). Die elektrische Leitfähigkeit (LF), wird ausgedrückt durch den reziproken Wert des elektrischen Widerstandes $LF \approx 1/R$, auf einen Wasserwürfel mit einer Kantenlänge von 1 cm bezogen und in $\mu\text{S}/\text{cm}$ angegeben. Die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen kann also über eine Widerstandsmessung ermittelt werden. Eine schematische Darstellung der Messanordnung zeigt **Abb. 13**.

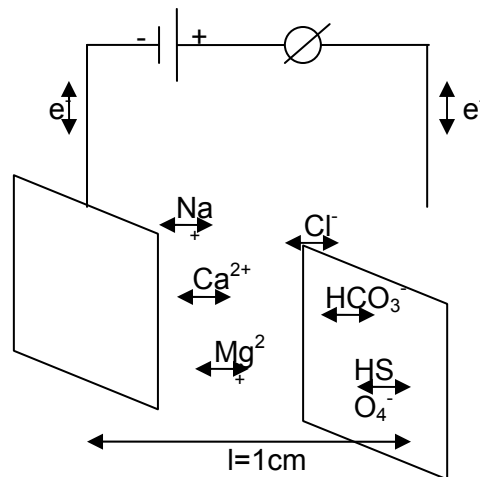


Abb. 13: Prinzip Leitfähigkeitsmessung

Meist wird die Leitfähigkeit mit temperaturkompensierten Messgeräten erfasst. Die Ionenstärke I in mol/l kann folgendermaßen berechnet werden (Gl. 2):

$$I = 1,83 \cdot \chi_{20} \cdot 10^{-5} \quad [\text{mol/l}]$$

mit: χ_{20} = elektrische Leitfähigkeit bei 20 °C in $\mu\text{S}/\text{cm}$

Die Formel gilt nur für carbonathaltige Wässer und stellt lediglich eine Näherung dar, da die Zusammensetzung der Ionen unbekannt ist.

2.3 Nasschemische Verfahren

Für Analyser gibt es je nach Zielgröße und Anwendung eine Vielzahl von verschiedenen Systemen. In der Regel wird dabei eine Probe aus dem Messmedium den Analyser zugeführt. Dabei wird typischerweise im Vorfeld eine Probenvorbereitung eingesetzt:

- Ultrafiltration (**Abb. 14, Abb. 15**)
- Trommelsiebe
- Papierbandfilter
- Siebfiltration mit Ultraschallreinigung
- Anschwemmfilter

- Membranfilterplatten
- Sedimentation (**Abb. 16**)
- Parallelplattenabscheider



Abb. 14: Ultrafiltrationen [Bilder: Barjenbruch]

Aus der Liste der verschiedenen Systeme kann ja nach Anwendung eine passende Filtrationseinheit ausgewählt werden. Insbesondere dieser Teil der Messkette hat sich in der Vergangenheit immer wieder als problematisch herausgestellt. Die Probenvorbehandlung muss regelmäßig gereinigt werden. Die Membranfilterplatte müssen ständig feucht gehalten werden, um Risse zu vermeiden. Sollen die Filterplatten für einen längeren Zeitraum außer Betrieb genommen werden, sollten sie mit Feuchtigkeit in einem geeigneten Beutel aufbewahrt werden.

Auch wenn die Filtereinrichtung über eine automatische Reinigung, z.B. Druckluft verfügt, muss zusätzlich per Hand gereinigt werden. Dabei werden bei den offenen Membranfilterplatten weiche Schwämme verwendet. Für andere Systeme werden Reinigungsmittel eingesetzt:

- Verdünnte Chlorbleichlauge (50 ml Natriumhypochlorit auf 1 l Wasser)
- handelsüblicher WC-Reiniger
- "sanftes" Reinigungsmittel Mischung aus H_2O_2 und HCl (beides stark verdünnt)

Die Standzeiten einer solchen Reinigung hängen stark vom Messort ab. Bei hohen Feststoffkonzentration (Zulauf Kläranlage) beträgt die Standzeit etwa 1-2 Tage. An anderen Standorten kann die Standzeit auch zwischen 4-8 Wochen betragen (Ablauf Kläranlage, Gewässer).

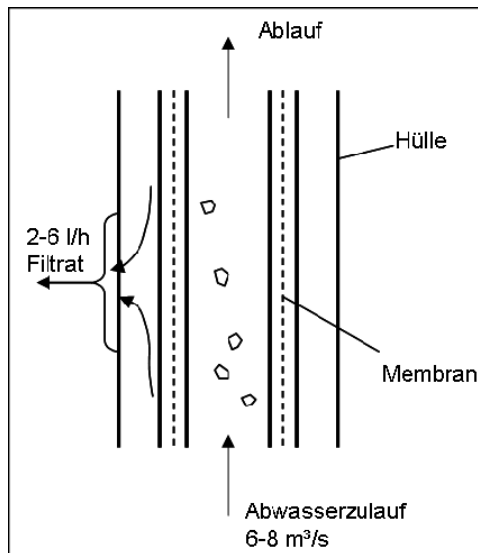


Abb. 15: Prinzip Ultrafiltration

Das Filtrat wird zum Analyser gepumpt. Dort wird die Probe unter Einsatz von Reagenzlösungen aufgeschlossen und gegen einen Standard vermessen, meist unter Einsatz eines UV-Photometers. Der Aufbau eines Analysers ist in **Abb. 17** dargestellt. Überschüssiges Filtrat und die aufgeschlossene Probe werden verworfen. Die automatische Reinigung des Systems erfolgt in festzulegenden Zyklen. Die Systeme sind im Allgemeinen selbstkalibrierend, eine Kalibrierung durch den Anwender ist nicht erforderlich. In einem regelmäßigen Turnus, in der Regel einmal pro Tag im Anschluss an die automatische Reinigung, wird eine Autokalibrierung durchgeführt, bei der ein Standard vermessen wird.

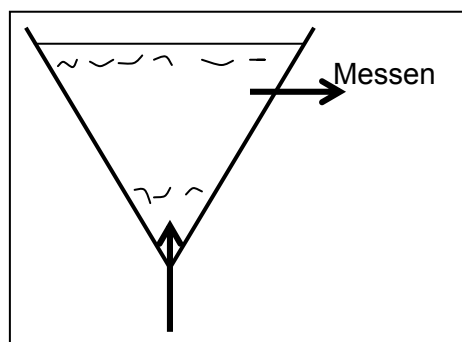


Abb. 16: Prinzip Sedimentation

Verschleißteile sind die sehr dünnen, empfindliche Schlauchleitungen im Analyser sowie die Photometerlampen und die Schlauchpumpen. Die Systeme sollten in der Regel einmal im Jahr gewartet werden. Der Verbrauch der Reagenzien und Standards hängt vom gewählten Messintervall ab.

Da immer erst eine Reaktion abgewartet werden muss, betragen die Messintervalle minimal zwischen 5-20 min. Durch den Förderweg und den Aufschluss tritt eine Verzögerung ein, so dass der Messwert nicht dem Momentanwert entspricht.

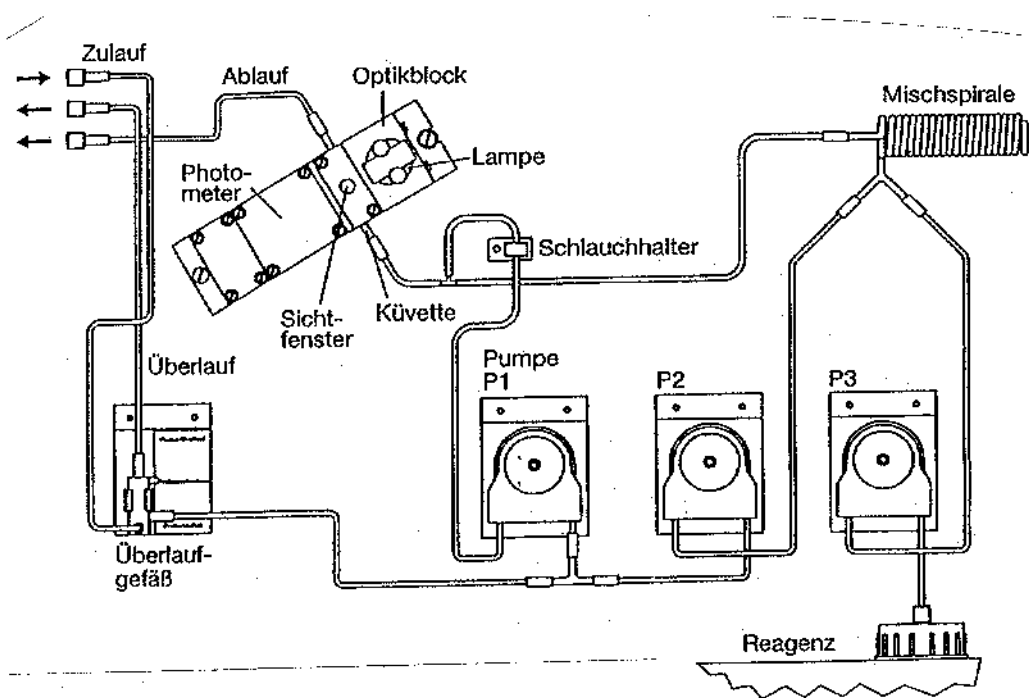


Abb. 17: Prinzip Analyser [HACH LANGE]

Die wichtigsten Parameter, die mit Analysern bestimmt werden, sind:

- Organische Summenparameter (CSB, TOC)
- Stickstoffparameter ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Nges)
- Phosphorparameter ($\text{PO}_4\text{-P}$, Pges)

Für die Messung von Phosphat gibt es zwei Methoden, die sich in der Genauigkeit und den Kosten unterscheiden:

- Vanadatgelb-Methode, abgestufte Messintervall bis zu ca. 50 mg/l verfügbar
- Molybdän-Blaumethode, für kleine Messbereiche < 3,0 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$

Je nach Parameter und in Abhängigkeit der verwendeten Methode bestehen Querempfindlichkeiten. Bei Verwendung der Gelbmethode für die Orthophosphat-Messung können durch erhöhte Huminstoffgehalte im Messmedium Verfälschungen bei den Messwerten auftreten.

Chapter 3

Literaturrecherche

3.1 Berichte über den Einsatz von Onlinemesstechnik

In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über den Einsatz von Online-Messtechnik. Im Folgenden werden die Aussagen zu Auswahl, Kalibrierung und Wartung sowie beobachteten Besonderheiten aus den Quellen wiedergegeben. Dabei wird vorwiegend der Einsatz im Abwasser/Mischwasser betrachtet, insbesondere Messungen an und in Kanälen.

SCHEER UND SCHILLING [2003] weisen auf die Anforderungen hin, die beim Einsatz von Online-Messtechnik im Kanal zu beachten sind. Die Bildung von Verzopfungen, Verstopfungen und Ablagerungen durch Sonden, Kabel und Entnahmeschläuche muss verhindert werden. Schwankende Wasserstände erschweren ebenso wie die nicht homogene Verteilung der Abwasserinhaltsstoffe über den Kanalquerschnitt die Auswahl einer geeigneten Probenahmestelle. Neben der Lage der Messstelle (Schutz vor Manipulationen und Vandalismus, fehlende Anschlüsse für Strom bzw. Wasser) und der Forderung nach einem zuverlässigen Explosionsschutz ist auch die erreichbare Güte des Messergebnisses aufgrund der vielen Einflussgrößen eine große Herausforderung. Aus den Erfahrungen mit dem Einsatz von Online-Messtechnik sowohl im Kanal als auch im Bypass aus 18 Projekten, die SCHEER UND SCHILLING [2003] zusammengetragen haben, können unabhängig von der eingesetzten Sondentechnik immer wieder die selben kritischen Punkte hervorgehoben werden:

- Verzopfungen und insbesondere Fettablagerungen beeinträchtigen die Messung und erfordern hohen Wartungsaufwand.
- Der Wartungsaufwand kann 1 h/Woche oder auch mehr betragen.
- Bei Messungen im Kanal ist der Explosionsschutz sicherzustellen.
- Parallele Laboranalysen zur Prüfung der Korrelation zwischen Messwerten und gesuchtem Parameter sind erforderlich.

THEILEN ET AL. [2006] bestätigen diese Erfahrungen für Messungen in drei großen Sammlern der Stadt Gießen. Erhebliche Verzopfungen und Fettanlagerungen beeinträchtigten die eingesetzten Sonden STIPscan (Endress+Hauser) und Solitax (Hach Lange). In einer kurzen Bewertung wird erwähnt, dass mit der STIPscan bessere Ergebnisse erzielt wurden, und die Sonde eine etwas höhere Verfügbarkeit hatte. Im Detail werden diese Aussagen nicht belegt.

DORFER [2005] weist auf die Notwendigkeit einer automatischen Reinigung von Spektrometersonden hin. Bei Messungen in einem Mischwasserkanal ist in Zeiträumen ohne automatische Reinigung sehr schnell eine Drift eingetreten. Zum Erkennen der Drifterscheinungen kann die Auswertung der Nachtminima genutzt werden. Die Auswirkungen einer nicht funktionsfähigen automatischen Reinigungseinheit auf eine Messung mit einem Spektrometer im Mischwasserkanal sind in **Abb. 18** dargestellt. Über mehrere Wochen tritt eine Drift auf, die schließlich einen Mehrbefund von ca. 550 mg CSBges,eq/l bewirkt. Eine automatische Datenvalidierung hätte helfen können, dieses Problem früher zu erkennen, war aber an dieser Stelle nicht implementiert [HOCHEDLINGER, 2005]. Für die Kalibrierung einer Spektrometersonde bietet der Hersteller globale Kalibrierungen an. Mit einer solchen Kalibrierung kann eine Messung durchgeführt werden. HOCHEDLINGER [2005] zeigt, dass für eine Messreihe im Juni 2003 die Abweichungen zwischen Laborwerten und Messwerten der UV-VIS-Sonde nahezu konstant sind. Wie sich herausstellte, ist durch die Verwendung einer lokalen Kalibration eine Verbesserung der Übereinstimmung von Labor- und Sondenwert zu erreichen (**Abb. 19**). Die Verwendung einer globalen Kalibration führte im Vergleich zu

einer auf der Basis von 2 längeren Messkampagnen erstellten lokalen Kalibrierung zu einer deutlichen Unterschätzung der Konzentrationsspitzen.

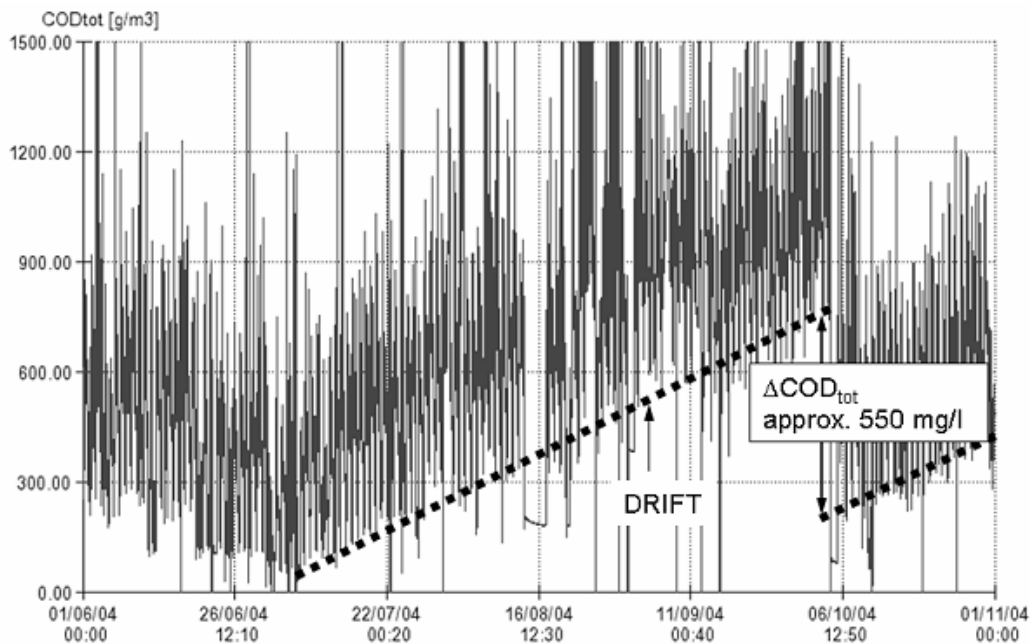


Abb. 18: Drifterscheinungen an einer Spektrometersonde aufgrund eines Defekts der automatischen Druckluftreinigung [HOCHEDLINGER, 2005]

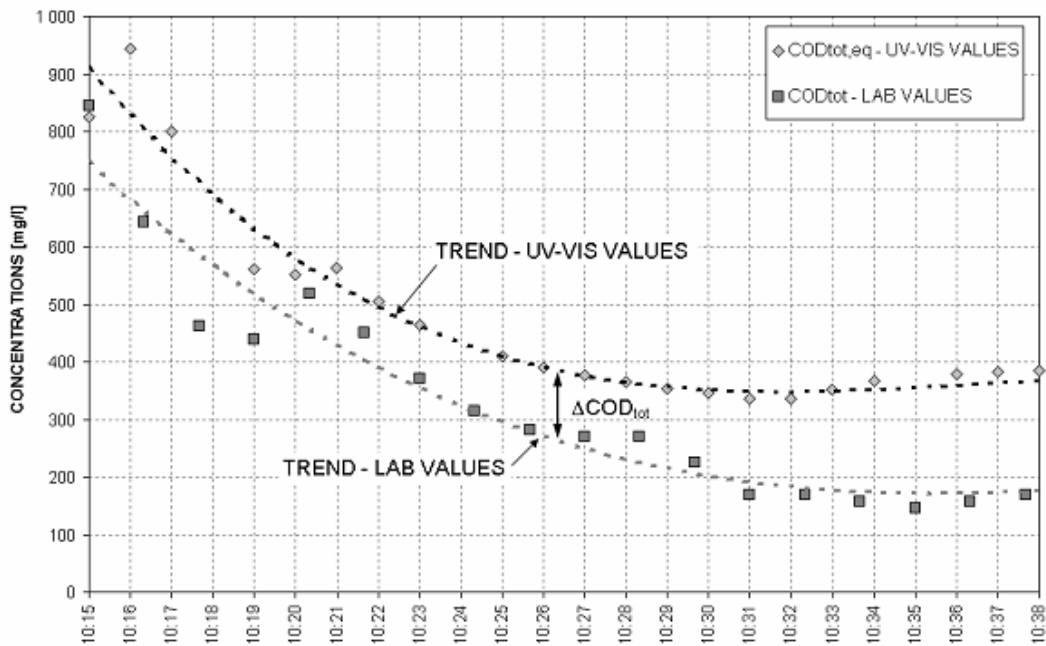


Figure 4-40 Comparison of a Storm Event of UV-VIS and Lab Values of COD_{tot} – 18th June 2003

Abb. 19: Vergleich von Sondenmesswerten und Laboranalysen bei einem Regenereignis [HOCHEDLINGER, 2005]

WEINGARTNER UND HOFSTÄDTER [2008] empfehlen, für die Messung im Rohabwasser ausschließlich selbst reinigende und werkskalibrierte in situ-Sonden einzusetzen. Nur so kann ein niedriger Wartungsaufwand gewährleistet werden. Für den Erfolg einer Messung ist neben der Genauigkeit der Messdaten auch die Durchgängigkeit der Messdaten wichtig.

GRANER ET AL. [2005] haben in einem Projekt im Zulauf und in der Entlastung von Regenüberlaufbecken ionensensitive Sonden für die Messung von Ammonium im Bypass getestet. Die Messgenauigkeit im Kanal wird hauptsächlich durch Fette beeinflusst, die die Membranen stark zusetzen können.



Abb. 20: Bypass-Messgerinne für Kanal und Entlastung [GRANER ET AL., 2005]

Für die Messgenauigkeit wurde eine Grenze von $\pm 10\%$ ± 1 mg/l festgelegt. Damit wurde bewusst von den Herstellerangaben abgewichen. Ziel war die Kanalnetzsteuerung. Im Rohabwasser wurden weitestgehend gute Ergebnisse erzielt. Ein positives und ein negatives Beispiel für den Einfluss der Kalibrierung sind in **Abb. 21** dargestellt. Die Kalibrierungen wurden bei neuen Elektroden alle 10 Tage durchgeführt, dass Intervall wurde anschließend auf 7 Tage verkürzt. Bei jeder Kalibrierung wurde auch eine manuelle Wartung durchgeführt. Der Personalaufwand wird für die Sonden bei Messungen im Bereich der Belegung mit 15 - 25 Stunden pro Jahr angegeben. Für einen Einsatz mit Rohabwasser schätzen GRANER ET AL. [2005] den Aufwand mit 50 – 70 Stunden deutlich höher ein.

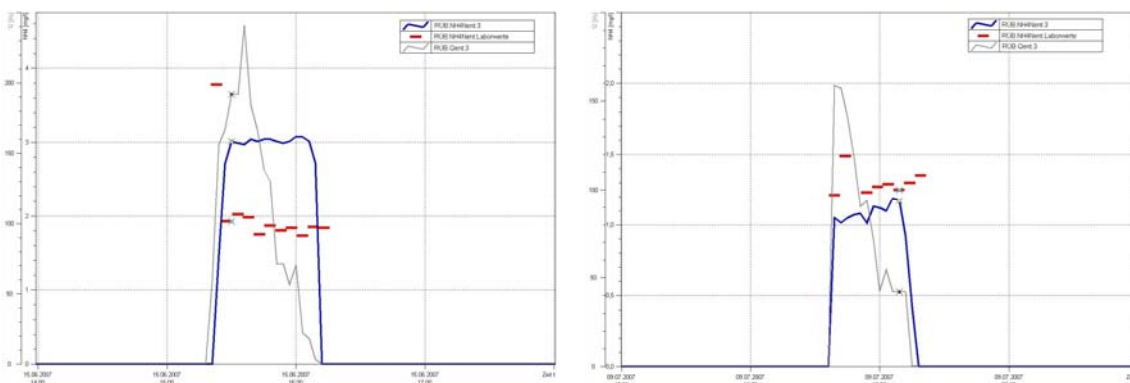


Abb. 21: Ganglinie der Ammoniumkonzentration mit fehlgeschlagener (links) und mit guter Kalibrierung (rechts) , blaue Linie: Aufzeichnung der ISE, rote Striche: Laborproben [GRANER ET AL., 2005]

SCHNEIDER ET AL. [2006] verglichen je 5 Systeme zur Messung von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$. Gemessen wurde im Ablauf Belebung und im Ablauf der Nachklärung. Neben Analyser wurde auch zwei optische Nitratmessungen von Hach Lange eingesetzt und eine ionenselektive Sonde von Swan. Die ionenselektive Messung schneidet bei den Messorten Ablauf Belebung ($\text{NO}_3\text{-N}$) und Ablauf Sandfang ($\text{NH}_4\text{-N}$) besser ab als die optischen Systeme. Für die Messung im Ablauf der Nachklärung erhält eine optische Sonde von Hach Lange die beste Bewertung. Die Verfügbarkeit der optischen Sonden ist am höchsten von den betrachteten Systemen.

SARACEVIC UND WINKLER [2008] haben den Einfluss eines Kaliumanstieges auf die ionenselektive Ammoniummessung ohne Einsatz einer Kompensation im Labor ermittelt. Dabei wurde bei einer Konzentrationsänderung der Kaliumkonzentration um 30 mg/l ein Anstieg der Ammoniumkonzentration um 6 mg/l beobachtet. Das Ergebnis bestätigt die Herstellerangaben zur Empfindlichkeit der Messung. Für den Einsatz von ISEs werden je nach Messort unterschiedliche Standzeiten sowie automatische Reinigungsintervalle angegeben. Im Rohabwasser betragen die Standzeiten nur etwa 2-3 Monate. Eine automatische Druckluftspülung sollte in einem Intervall von 5-10 min. durchgeführt werden. Im Ablauf kann die Standzeit der Elektroden zwischen 4 -12 Monaten liegen. Eine automatische Reinigung ist nur alle 20-90 min. erforderlich.

Ein Intensivmessprogramm wurde im Gebiet der Gemeinde Tholey-Sotzweiler durchgeführt, um Daten für eine Simulation des Kanalnetzes zu gewinnen [HASSELBACH ET AL., 2007]. Dabei wurde eine Spektrometersonde von s::can eingesetzt sowie ionenselektive $\text{NH}_4\text{-N}$ -Sonde mit Kaliumkompensation der Firma WTW. Um sicherzustellen, dass die Elektroden nicht trockenfallen, wurden diese in einem nach unten abgedichteten Rohr gelagert und nur im Fall eines Entlastungsereignisses über einen Schwimmer herausgehoben. Ein Gaswarngerät zur Sicherstellung der Abschaltung beim Auftreten von explosionsfähigen Gasen musste ebenfalls integriert werden, da die ISE nicht über eine ATEX-Zulassung verfügt.

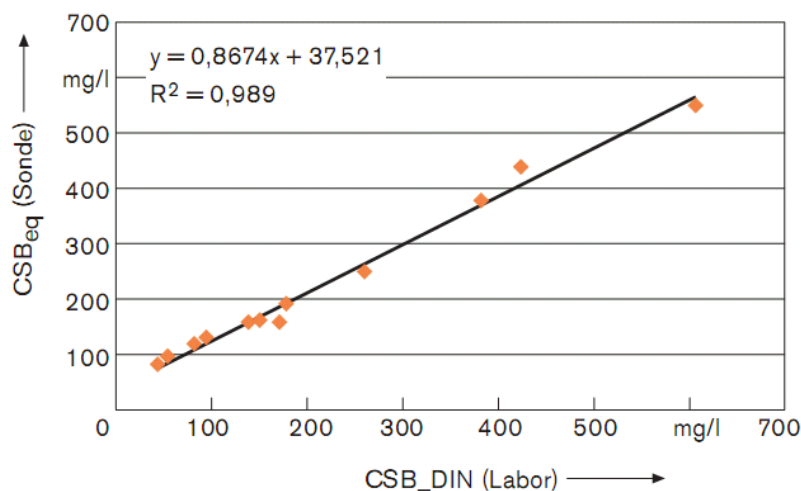


Abb. 22: Referenzmessung zur lokalen Kalibrierung [HASSELBACH ET AL., 2007]

Zur Kalibrierung der ionenselektiven $\text{NH}_4\text{-N}$ -Sonde wird nur erwähnt, dass diese mit 2 Punkten kalibriert wurde. Für die Kalibrierung des Spektrometers wurde auf Basis der globalen Kalibrierung eine Tagesgang aus 2h-Mischproben genutzt. Dabei konnte eine sehr hohe Korrelation zwischen den Sondenwerten und den im Labor nach DIN bestimmten Werten ermittelt werden ($R^2=0,989$, **Abb. 22**). Die Korrelation besitzt sowohl für den Trockenwetter- als auch für den Regenwetterfall Gültigkeit.

Durch die Möglichkeit der Datenfernabfrage reduziert sich die Zahl der Wartungseinsätze vor Ort. Die Spektrometersonde musste nach einer intensiven Betreuung in der Startphase nur noch monatlich gewartet werden. Zum Wartungsprogramm gehört die Messung in destilliertem Wasser, um zu prüfen, ob sich Beläge vor den Messfenstern gebildet haben. Die automatische Druckluft-

reinigung der Sonde wird vor diesem Hintergrund positiv beurteilt, selbst nach langandauernden Ereignissen ist der Messspalt frei (**Abb. 23**).



Abb. 23: Messspalt nach einem mehrtägigen Entlastungsereignis [HASSELBACH ET AL.,2007]

In einer Umfrage auf Kläranlage erhoben BAUMANN ET AL. [1997] Angaben von Kläranlagen zum Betrieb von Online-Messtechnik mit einem Schwerpunkt auf den Erfahrungen mit Analysern gestellt. Für die Standzeiten der Probenvorbehandlung gaben 45 % (80 %) der Teilnehmer 1 Woche (14 Tage) an. Der Personalaufwand wird von 54 % (45 %) trotz der hohen Frequenz mit weniger als 1h/Woche (1-2h/Woche) angegeben. Für die Systeme empfehlen die Autoren eine tägliche automatische Kalibrierung, da nur so sichergestellt werden kann, dass wechselnde Eigenfärbungen im Messmedium berücksichtigt werden. Auf der Kläranlage sollte zur Validierung der Messung eine wöchentliche Vergleichsmessung durchgeführt werden. Im Betrieb erhöht ein einstellbarer Messbereich die erreichbare Messgenauigkeit.

Im EU-Life Projekt „Ferngesteuerte Kontrolle des eutrophierenden Eintrags aus diffusen Quellen in der Region SAAR-LOR-LUX“ wurden Messungen an Gewässern im Saarland und in Frankreich durchgeführt [KLEIN ET AL., 2004]. Im Vorfeld der Messkampagne wurden Sonden der Hersteller Hach Lange und WTW einem Eignungstest unterzogen. Die Sonden von WTW waren in einem Messanhänger untergebracht, die Sonden von Hach Lange wurden zum Teil in einem Gewässer (in situ) getestet. Da während der Tests keine guten Erfahrungen mit dem in situ-Einsatz gemacht wurden und auch der Messanhänger nicht zufriedenstellend konzipiert war, wurde beschlossen, eigene mobile Messstationen zu entwickeln. Genauere Angaben, warum der getestete Messanhänger nicht akzeptabel war, sind im Bericht nicht enthalten.

Tab. 1: Sonden im EU-Life-Projekt [KLEIN ET AL., 2004]

Parameter	Messmethode	Messbereich
Ammonium (NH ₄ ⁺)	Photometrisch nach der Indophenol-Blau-Methode	0,02 – 2 mg/l NH ₄ -N
Nitrat, Nitrit (NO ₃ ⁻)	Direkte Absorption im UV-Bereich	0 – 100 mg/l NO ₃ -N
Ortho-Phosphat (PO ₄ ³⁻) Gesamt-Phosphat (P)	Photometrisch nach der Molybdän-Blau-Methode	0,02 – 5 mg/l P _{ges} 0,02 – 5 mg/l PO ₄ -P
TOC (Total Organic Carbon)	Austreibmethode (Aufschluss mit Peroxodisulfat, IR-Detektion)	1 - 100 mg/l TOC (C)
Trübung	Nephelometrisch	0 – 100 FNU oder 0 – 100 g/l FS
SAK (Spektraler Absorptions-Koeffizient)	Direkte Absorption bei 254 nm	0 – 100 m ⁻¹
Sauerstoff	Optisch (Lumineszenz)	0 – 20 mg/l O ₂ (Temp. -5 – 80°C)
Leitfähigkeit	Elektrochemisch	0 µS/cm – 4000 µS/cm (Temp. -5 – 80°C)
pH	Elektrochemisch (Glaselektrode)	2 – 14 (Temp. -5 – 80°C)
Redox-Potential	Elektrochemisch (Doppelplatin-Elektrode)	-1000 – 1000 mV
Chlorophyll (Algenklassen)	Optisch (Lumineszenz)	0 – 100 µg/l

In **Tab. 1** sind die untersuchten Parameter und die verwendeten Messmethoden mit den Messbereichen aufgelistet. **Tab. 2** fasst die Erfahrungen, die im Rahmen des Projektes mit der Online-Messtechnik gemacht wurden, zusammen. Die Zuverlässigkeit der Sonden wird bei einer Mehrzahl der Systeme als hoch eingeschätzt. Insbesondere die Sonden bekommen eine gute Beurteilung. Wartungen müssen in der Regel einmal pro Monat durchgeführt werden. In kürzeren Intervallen mussten die Analyser für Ammonium (3 Mal pro Monat) und die Probenvorbehandlung (2 Mal pro Monat) gewartet werden. Der Wartungsaufwand für die eingesetzten optischen Sonden zur Messung von NO₃-N, SAK254, Trübung und Sauerstoff wird mit 0,5 Mal pro Monat beziffert. Bei allen Aussagen zum Wartungsaufwand wird der Zeitaufwand, der je Wartung erforderlich ist, nicht erwähnt. Aus der Zusammenstellung der Kosten wird deutlich, dass Sondensysteme im Unterhalt (Kosten für Reagenzien und Serviceverträge) deutlich günstiger sind als Analyser, wobei hier kein direkter Vergleich verschiedener Systeme für dieselben Parameter vorliegt.

Eine Korrelation zwischen SAK 254 und TOC im Gewässer konnte nicht festgestellt werden [KLEIN ET AL., 2004]. Eine zeitweise erhöhte Trübung im Gewässer konnte durch die automatische Trübungskompensation der Sonde nur ungenügend kompensiert werden. Für die Kontrolle und zum Zweck der Überprüfung der Messwerte müssen parallel Proben gezogen werden. Dabei sollten die Proben zur Überprüfung der Sonden aus dem Messgerinne gezogen werden. Parallele Beprobungen der Entnahmestelle im Gewässer ermöglichen Aussagen zur Repräsentativität der Messung. Im EU-Life Projekt wurde die Probenahme wöchentlich durchgeführt [KLEIN ET AL., 2004]. Eine automatische Prüfung der Daten ist sinnvoll. KLEIN ET AL. [2004] berichten über ein Konzept, dass nicht nur die Plausibilitätsprüfung der Daten anhand des Vergleichs mit den vorhergehenden Messwerten vorsieht, sondern auch eine Kennzeichnung vornimmt, wenn z.B. eine Pumpe ausfällt. Weiterhin wurden die Messdaten statistisch ausgewertet, was das Auffinden von Unregelmäßigkeiten oder besonderen Ereignissen erleichtert.

Für einen geeigneten Standort für eine automatische Gewässergütemessstation müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Der Standort muss hochwassergeschützt sein, gut erreichbar und das Gewässer muss immer ausreichend Wasser führen. Ein Stromanschluss erweitert die Möglichkeiten, während ein Telefonanschluss durch den Einsatz eines GSM-Modems verzichtbar ist.

Tab. 2: Bewertung der genutzten Messgeräte [KLEIN ET AL., 2004]

Parameter	Gerät (Hersteller)	Übertragung der Werte	Zuverlässigkeit	Wartung (monatl.)*	Lfd. Kosten (€/a) **	Bemerkungen
Ammonium (NH ₄ ⁺)	8810 (Polymetron)	0/4 – 20 mA	gering	3x	700,-	Störung durch Feststoffe
	Amtax inter 2 (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	mittel	3x	1700,-	
Nitrat, Nitrit (NO ₃ ⁻)	Nitratax (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	0,5x	700,-	
Orthophosphat (PO ₄ -P) und Gesmtposphat (P)	Phosphax inter (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	1x	2700,-	
TOC (Gesamter Organischer Kohlenstoff)	TOCtax (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	1x	2400,-	
Trübung	Solitax (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	0,5	300,-	
SAK (Spektraler Absorptionskoeffizient)	UVax (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	0,5	700,-	Keine Korrelation mit TOC (bei starker Trübung)
Gelöster Sauerstoff (O ₂)	Oxitatat 9181 (Polymetron)	0/4 – 20 mA	hoch	1x		
	Analon (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	mittel	1x		Im Dezember 2003 ersetzt durch LDO
	LDO (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	0,5x		
Leitfähigkeit	8312 (Polymetron)		hoch	1x		
	Analon (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	1x		
pH	8350 (Polymetron)	0/4 – 20 mA	mittel	1x		
	Analon (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	mittel	1x		
Redox Potential	Analon (Hach-Lange)	0/4 – 20 mA	hoch	1x		Kein Informationsgehalt
Chlorophyll	Mini Back Scat I (Dr. Haardt)	0/4 – 20 mA	gering	1x		Keine Unterscheidung von Algenklassen
	BBE Moldaenke	0/4 – 20 mA	hoch	1x		- Problem Datenübertragung: - Innenwiderstand - Geräteausgang - Zusätzliche Bestimmung von Algenklassen
Proben-vorbereitung	Sigmatax (Hach-Lange)		hoch	2x	900,-	
Probenahme	1029 (Bühler)		hoch			

* durchgeführt von den Partnern (Reinigung, Kalibrierung, Chemikalienwechsel etc.)

** Kosten für Reagenzien und Service-Verträge mit den Geräte-Herstellern

Wie in diesem Literaturteil gezeigt wurde, bestehen vielfältige Herausforderungen beim Einsatz von Onlinemesstechnik. Für die Messtechnik in einem Mischwasser- oder Gewässermonitoring gelten andere Voraussetzungen als für den Einsatz auf Kläranlagen. Neben der eigentlichen Messaufgabe, die oft unter erschwerten Bedingungen realisiert werden muss, ist die gesamte benötigte Infrastruktur auf kleinem Raum (Container, Messhäuschen) unterzubringen. Auf der Kläranlage so selbstverständliche Dinge wie Strom- und Wasseranschluss und die Anbindung an ein Prozessleitsystem sind nicht selbstverständlich. Auch ist der Wartungsaufwand nicht zu vernachlässigen, da nicht regelmäßig ein Techniker vor Ort ist, sondern extra für die Reinigung und Kalibrierung anfahren muss. Die Verwendung von Sonden mit einer automatischen Reinigung wird empfohlen.

3.2 Umfrage zur Nutzung von Online-Messtechnik für die Bestimmung der Gewässergüte

Parallel zu den eigenen Tests wurde eine Umfrage zu den Betriebserfahrungen der staatlichen Stellen beim Einsatz von Online-Messtechnik im Gewässermonitoring durchgeführt. Der Fragebo-

gen wurde an zuständige Stellen in den 16 Bundesländern versandt. 6 Bundesländer füllten den Fragebogen (siehe Anhang) aus und teilten Informationen zu 25 eingesetzten Messgeräten mit (37,5 % Rücklaufquote). Angaben zu im Saarland eingesetzten mobilen Messstationen wurden schon im vorhergehenden Kapitel behandelt.

Der Parameter Ammonium wird in 4 Bundesländern erfasst, dabei werden drei 3 Mal Analyser eingesetzt, einmal eine ionenselektive Sonde, die in situ eingesetzt wird. Die Handhabbarkeit wird sowohl für die ISE als auch für die Analyser mit gut beurteilt, lediglich ein Analyser wird nur mit ausreichend bewertet. Die Analyser werden einmal pro Woche manuell gereinigt, aus den Antworten geht nicht hervor, ob damit die Probenvorbereitung (Filtration) gemeint ist. Die ISE wird nur 1/Monat manuell gereinigt. Kalibrierungen werden über 12 Mal pro Jahr durchgeführt, wobei für die Analyser zu vermuten ist, dass es sich um automatische Kalibrierungen gegen einen Standard handelt. Für alle Systeme liegt der Betreuungsaufwand unter 1h/Woche.

Auch Nitrat wird in 4 Bundesländern online gemessen, neben der Angabe Analyser und ionenselektive Sonde wurde zweimal eine optische Sonde erwähnt. Diese werden im Bypass betrieben und benötigen praktisch keine Kalibrierung. Für manuelle Reinigungen wurde ein monatliches Intervall angegeben, wie auch für die ISE. Für den Analyser gilt dieselbe Aussage wie beim Ammonium. Der Betreuungsaufwand für alle Messsysteme liegt auch hier unter 1h/Woche.

In nur zwei Bundesländern der Rückantworten wird Orthophosphat mit Analysen erfasst. Die Handhabbarkeit wird nur als befriedigend-ausreichend eingeschätzt. Für manuelle Reinigungen bewegt sich das Intervall zwischen wöchentlich und monatlich. Der Betreuungsaufwand liegt auch hier unter 1h/Monat.

Für die Nährstoffe werden 2-4 Vergleichsmessungen im Monat durchgeführt.

Die Trübung wird in 3 Bundesländern erfasst, dabei kommen Streulichtmessungen zum Einsatz. Zweimal wurde angegeben, dass es sich um in situ-Messungen handelt.

Organische Belastungen werden entweder als CSB, DOC oder TOC erfasst. Der TOC wird mit einem Analyser gemessen, die beiden anderen Parameter optisch. Für die DOC-Messung wird ein ungewöhnlich hoher Kalibrierungsaufwand mit >12/Jahr angegeben. Ansonsten gilt auch für diese Systeme: niedriger Betreuungsaufwand, mittlere Intervalle für die manuelle Reinigung (wöchentlich-monatlich). Die Handhabung wird positiv beurteilt.

Der häufigste gemessene Parameter ist der gelöste Sauerstoff mit 5 Ländern. Dabei werden sowohl nach dem amperometrischen als auch nach dem optischen Prinzip arbeitende Sonden eingesetzt. Den Sonden wird durchweg eine hohe Verfügbarkeit attestiert. Manuelle Reinigungen werden im Wochenrhythmus durchgeführt, der Betreuungsaufwand liegt dabei unter einer Stunde/Woche. Kalibrierungen werden mit mehr als 12 pro Jahr relativ häufig durchgeführt. Die Handhabbarkeit wird mit gut beurteilt.

Weitere erfasste Parameter sind pH und Leitfähigkeit, hier wurden aber nicht ausreichend Angaben für eine Auswertung gemacht.

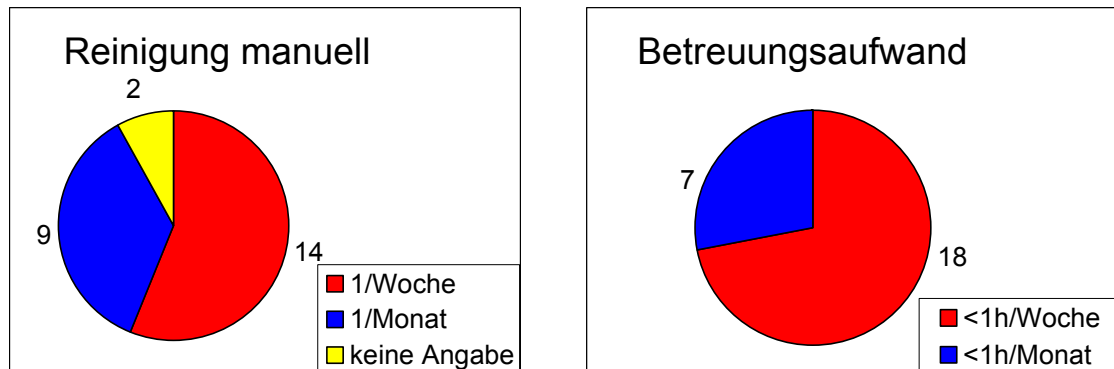


Abb. 24: Häufigkeit der manuellen Reinigung und Betreuungsaufwand, berücksichtigt wurden alle gemachten Angaben

Aus den Rückläufen ging hervor, dass alle Betreiber ihre Messsysteme mindestens monatlich, zum überwiegenden Teil jedoch wöchentlich manuell reinigen (**Abb. 24**). Der Betreuungsaufwand wird für 72% der Messsysteme mit weniger als 1 h/Woche beziffert. Einschätzungen zur Qualität der Messungen wurde mit diesem Fragebogen nicht erfasst.

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

- Die eingesetzten optischen Systeme (keine UV-VIS-Sonden) haben in der Regel einen niedrigen Kalibrierungsbedarf (<1/a).
- Eine manuelle Reinigung wird bei der Mehrzahl der Systeme wöchentlich durchgeführt, bei den übrigen monatlich.
- Der Betreuungsaufwand wird für die meisten Systeme mit weniger als 1h/Woche angegeben.
- Die Handhabung der Sonden und Analyser wird vorwiegend mit gut-sehr gut beurteilt.
- Die Mehrzahl der Messsysteme ist schon seit Mitte der 90er Jahre im Einsatz.

Chapter 4

Marktanalyse

4.1 Verfügbare Messtechnik

Ziel der durchgeführten Marktanalyse war, für die Fragestellungen des Projektes potenziell geeignete Messtechnik zu erfassen und zu bewerten. Verschiedene Wege wurden besprochen, um die Informationen zusammenzustellen:

- Besuch einer Tagung zum Thema Mess- und Regelungstechnik
- Literaturrecherche, Branchenführer der DWA
- Internetrecherche
- Telefonische Ansprache der Hersteller
- Besuch der Fachmesse IFAT mit Besichtigung der einschlägigen Messestände
- Detaillierte Vorgespräche mit ausgewählten Herstellern

Eine Übersicht bekannter und für die Wasseranalyse regelmäßig genutzter Parameter, für die Online-Messtechnik zur Verfügung steht, ist unter Angabe der verwendeten Messprinzipien in **Tab. 3** enthalten. Auf dem nasschemischen Messprinzip beruhen die Analysatoren, alle anderen Messprinzipien sind für den in situ-Einsatz geeignet. Bei den Analysatoren kann noch unterschieden werden in solche, die direkt für den Einsatz am Beckenrand (on site) konzipiert sind und solche, die in jedem Fall eine zusätzlich Einhausung (in house) benötigen.

Tab. 3: Online-Messtechnik für zu betrachtende Parameter

Parameter		Kurzform	Einheit	Messprinzip	Messbereich ²	Messort
Temperatur	temperature	T	°C	elektrisch	-5-50	A,B,C
pH-Wert	pH value	pH	[-]	elektrochemisch	0-14	A,B,C
Elektrische Leitfähigkeit	electrical conductivity	LF	mS/cm	elektrochemisch	0-1.000	A,B,C
Redoxpotential	redox		mV	elektrochemisch	-2.000-2.000	A,B,C
Sauerstoff	oxygen	O ₂	mg/l	optisch	0-60	A,B,C
				elektrochemisch	0,0-60	A,B,C
Trübung	turbidity	Turb	FNU	optisch	0,001-4.000	A,B,C
Feststoffe	solid matter	TS	g/l	optisch	0,003-1.000	A,B,C
Spektraler Absorptionskoeffizient	spectral absorption coefficient	SAK254	1/m	optisch	0,1-600	A,B,C
Chemischer Sauerstoffbedarf	chemical oxygen demand	CSB	mg/l	optisch	0,1-4.000	A,B,C
				nasschemisch	10-10.000	B,C
Biologischer Sauerstoffbedarf	biological oxygen demand	BSB ₅	mg/l	optisch	0-500	A,B,C
				nasschemisch ¹	0-200.000	B,C
Gesamter organischer Kohlenstoff	total organic carbon	TOC	mg/l	optisch	0,01-50	A,B,C
				nasschemisch	0,1-50.000	B,C
Gelöster organischer Kohlenstoff	dissolved organic carbon	DOC	mg/l	optisch	0,03-50	A,B,C
Ammonium	amonium	NH ₄ -N	mg/l	ionenselektiv	0,1-1.000	A,B,C
				nasschemisch	0,05-1.000	B,C
Nitrat	nitrate	NO ₃ -N	mg/l	optisch	0,01-100	A,B,C
				ionenselektiv	0,1-1.000	A,B,C
				nasschemisch	0,1-60	B,C
Orthophosphat	dissolved phosphorus	PO ₄ -P	mg/l	nasschemisch	0,05-50	B,C
Gesamtphosphor	total phophorus	P _{Ges}	mg/l	nasschemisch	0,01-100	B,C

Messort: A=in situ, B=on site, C=in house; ¹als Kurzzeit-BSB; ²Messbereich wählbar

Ausgehend von der Gesamtübersicht zu betrachtender Parameter (**Tab. 3**) wurde eine Kriterienliste für die Vorauswahl der Messtechnik unter besonderer Berücksichtigung der geplanten Messaufgabe aufgestellt:

- notwendige Probenvorbehandlung (erhöht in der Regel den Wartungsaufwand und sollte vermieden werden)
- mögliche Anpassung des Messbereichs auf die erwartete Zusammensetzung (Mischwasser, Abwasser)
- Platzbedarf
- Art der Messung (in situ kontinuierlich bzw. quasi-kontinuierlich arbeitende Techniken sind solchen mit langen Analyseintervallen ggf. vorzuziehen)
- Verfügbarkeit

- Stromanschluss
- Wartungsaufwand
- Fixe und variable Kosten (Beurteilung der Wirtschaftlichkeit anhand von entstehenden Kosten für Investition+Betrieb, sowie Personalaufwand für die Wartung)
- Sowie ergänzend Datenformat, -handling, Schnittstellen, Fernübertragbarkeit (gut strukturierte ASCII-Datei verfügbar, sind moderne Schnittstellen verfügbar?)

Es wurde die Festlegung getroffen, den Fokus vor allem auf die Parameter CSB (auch über Korrelation mit SAK 254), Ammonium, Nitrat und Orthophosphat zu legen. Eine weitere Einschränkung wurde vorgenommen, indem in situ einsetzbare Sonden bevorzugt wurden und Analyser nur für Orthophosphat, weil es keine geeignete Alternative gibt, in Betracht gezogen wurden. Dabei wurde Messtechnik ausgewählt, die sowohl die in **Tab. 4** dargestellten, auf Daten der SENGESUMV [2008] (für das Gewässer) und der Studie von BROMBACH [2002] beruhenden Wertebereiche im Gewässer als auch im Kanal abdeckt.

Der große Vorteil von in situ einsetzbaren Sonden ist, dass in der Regel keine Chemikalien benötigt werden, kurze Ansprechzeiten möglich sind und die Sensoren können bei Bedarf sowohl im Messmedium als auch im Bypass eingesetzt werden.

In den Tests nicht untersuchte Parameter (Temperatur, pH, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff, Trübung, Feststoffe) werden schon seit langer Zeit sowohl im Bereich Gewässermonitoring als auch Abwasseronlineanalytik erfolgreich eingesetzt. Die Erfassung der organischen Belastung über eine optische Sonde erfolgt nach immer demselben Prinzip, so dass für die Kohlenstoffparameter (TOC, DOC, BSB₅) stellvertretend nur der CSB betrachtet wurde.

Tab. 4: Vorauswahl relevanter Parameter für das Projekt MIA-CSO, zu erwartende Wertebereich

Parameter		Kurzform	Einheit	Wertebereich	
				Gewässer ¹	Mischwasser ²
Temperatur	temperature	T	°C	0 - 30	/
pH-Wert	pH value	pH	[-]	7 - 9	6 - 8
Elektrische Leitfähigkeit	electrical conductivity	LF	µS/cm	10 - 1.000	100 - 1.200
Sauerstoff	oxygen	O ₂	mg/l	0,5 - 20,4	/
Trübung	turbidity	Turb	FNU	/	/
Feststoffe	solid matter	AFS	mg TS/l	/	54 - 1.440
organische Summenparameter	COD	CSB	mg/l	/	30 - 900
	BOD	BSB ₅	mg/l	0,4 - 10,3	7 - 320
	TOC	TOC	mg/l	1,8 - 19,3	20 - 100
	DOC	DOC	mg/l	1,5 - 10,8	3 - 60
Ammonium	amonium	NH ₄ -N	mg/l	0,02 - 4	0,3 - 25
Nitrat	nitrate	NO ₃ -N	mg/l	0,02 - 4,6	0,03 - 6
Ortho-phosphat	dissolved phosphorus	PO ₄ -P	mg/l	0,002 - 0,32	0,5 - 4,3 ³
Gesamt-phosphor	total phosphorus	P _{ges}	mg/l	0,036 - 0,66	0,2 - 15

¹ SenGesUmV, ² Brombach-Studie, ³ Messungen FG Siedlungswasserwirtschaft

4.2 Marktübersicht

Die Recherche hat ergeben, dass für ein breites Spektrum an Parametern (siehe auch **Tab. 3**) Messtechnik angeboten wird. Betrachtet wurde im Wesentlichen der deutsche/europäische Markt. Daneben ist zu erwähnen, dass auch in Nordamerika, Australien und Japan einige Unternehmen Online-Messtechnik anbieten. Gleiches gilt auch für Südkorea. Hier gibt es zunehmend Firmen, die vor allem auf dem Gebiet der Analytoren Eigenentwicklung betreiben. Gefördert wird dies durch

neue gesetzliche Regelungen, die ein flächendeckendes Gewässermonitoring verpflichtend vorschreiben. Neben einigen Hersteller, die die komplette Bandbreite an Messtechnik anbieten, gibt es auch einige Firmen, die auf ausgewählte Bereiche, z. B. Analysatoren, ISE-Sonden oder Multi-Sonden für das Gewässermonitoring, spezialisiert sind. Mit Ausnahme der Phosphorparameter (abgesehen von Bojensystemen) sind in-situ-Lösungen ohne Probenvorbehandlung am Markt, die in der Regel deutlich preisgünstiger sind als die Analysatorenalternativen. Darüber hinaus ist es nicht erforderlich, Chemikalien einzusetzen und Messungen sind in zeitlich höher aufgelösten Intervallen möglich. „Erkauft“ werden diese Vorteile durch einen etwas erhöhten Wartungsaufwand für den regelmäßigen Matrixabgleich und geringere Messgenauigkeiten. Ein Vorteil von in-situ-Lösungen besteht in dem geringen Platzbedarf der Sonden sowie dem niedrigen Gewicht von bis zu 3 kg. Typische Abmessungen variieren, betragen in der Regel nicht mehr als 700 x 300 mm (Breite x Höhe). Neben der Sonde selbst ist eine Anbringemöglichkeit für einen Messumformer erforderlich sowie möglicherweise zusätzliche periphere Elemente, zum Beispiel Druckluftkompression für die automatische Reinigung, die ebenfalls bei der Planung des Platzbedarfs berücksichtigt werden müssen. Grundsätzlich gilt für alle Systeme, dass eine externe Stromversorgung nötig ist. In der Regel wird ein 230 V-Anschluss benötigt, bei kleinen Messstationen kann im Einzelfall auch auf Akkumulatoren und/oder Solarzellen zurückgegriffen werden.

Einige Fakten aus der Recherche:

- insgesamt wurden 37 verschiedene Hersteller ermittelt, die Produkte im Bereich der Onlinemesstechnik anbieten. Aufgrund einer Vielzahl kleiner Unternehmen, die sich in diesem Bereich spezialisiert haben und zu einzelnen Parameter Lösungen anbieten, erhebt diese Übersicht keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Oftmals werden die Sonden eines Herstellers in einem anderen Land auch unter einem anderen Namen angeboten, obwohl von der Sonde bis zum Messumformer alles gleich aussieht.
- 19 Systeme für die Messung von Phosphor werden angeboten, entweder als Orthophosphat oder als Gesamtposphor, teilweise können auch beide Parameter mit einem Analyser bestimmt werden.
- Für die optische Sauerstoffmessung wurden mit je 7 Sonden ebenso viele ampereometrische wie optische recherchiert. Einige Hersteller bieten beide Systeme an.
- Für die Stickstoffmessung ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) gibt es eine Vielzahl von Systemen, die in situ eingesetzt werden können (39). Aber auch klassische Analyser (30) werden weiterhin angeboten, sowohl für Nges als auch für die erstgenannten Parameter.
- Für Trübung, TS, Leitfähigkeit und pH konnte eine Angebotspalette von 11-17 Sonden ermittelt werden. Nur je eine Sonde für die Leitfähigkeit und vor allem den pH wurde je Hersteller berücksichtigt, da es oft eine Vielzahl von unterschiedlichen Sensoren für den gleichen Parameter pro Hersteller gibt,
- Für die Messung der organischen Verschmutzung konkurrieren optische (24) und nasschemische Verfahren (20) um die Gunst der Käufer. Es werden alle gängigen Parameter angeboten, teilweise parallel mit einer optischen Sonde messbar: CSB, BSB₅, TOC, DOC, SAK.
- Einige optische Sonden ermöglichen als Multiparametersysteme die Messung mehrerer Parameter gleichzeitig. Sonden, die nur eine abgespeckte Version dieser Multiparametersysteme darstellen, wurden nicht erfasst.

Nachfolgend werden die Rechercheergebnisse in **Tab. 5 - Tab. 9** dargestellt. Aufgrund der nicht einheitlichen Informationspolitik der Messgerätehersteller werden nur die wesentlichen Punkte Hersteller, Sondename, Parameter, Messort und Messbereich aufgeführt. Aus dem Messort kann man jedoch auf weitere Eigenschaften des Messsystems schließen:

- In situ bedeutet in den allermeisten Fällen eine probenvorbehandlungs- und reagenzienfreie Messung.
- Extraktiv bedingt mindestens eine Probenförderung, in der Regel wird für die nasschemischen Systeme jedoch zusätzlich eine Filtration benötigt (s. Kapitel 2.3).

Tab. 5: Onlinemesstechnik für organische Summenparameter (Markübersicht, Stand 10.03.2009)

Hersteller	Sonde	Parameter	Messverfahren	Messort	Messbereich [mg/l]
LAR Process Analysers	BioMonitor-Serie	BSB	nasschemisch	extraktiv	1 - 200.000
s.:can (Vertrieb NIVUS)	spectro.:lyser	BSB	optisch	in situ	0 - 500
Applitek	On-line COD Analyser	CSB	nasschemisch	in situ	0,001 - 1
Bio Tector Analytical Systems	BioTector - TOC Online Analyser	CSB	nasschemisch	extraktiv	0 - 50.000
Bran+Luebbe	ISIS II	CSB	optisch	in situ	10 - 100
Endress+Hauser	Phönix-1010	CSB	nasschemisch	extraktiv	10 - 10.000
Endress+Hauser	STIP-scan	CSB	optisch	in situ	10 - 2.000
GIMAT Umweltmeßtechnik	CSB-LAB 200/D	CSB	nasschemisch	extraktiv	0 - 200
Horiba	COD 211/212	CSB	nasschemisch	extraktiv	0-500
Krohne-Optosens	River 2000	CSB	optisch	in situ	5 - 80
LAR Process Analysers	Elox-Serie	CSB	nasschemisch	extraktiv	1 - 100.000
LAR Process Analysers	QuickCOD	CSB	nasschemisch	extraktiv	1 - 200.000
PAI	Online-UV-DOC-Monitor, UV- CSB-Monitor	CSB	nasschemisch	extraktiv	0 – 1.000 1/m
s.:can (Vertrieb NIVUS)	spectro.:lyser	CSB	optisch	in situ	2 - 4.000
Systea S.p.A.	Micromac COD	CSB	nasschemisch	extraktiv	k.A.
TriOS	ProPS	CSB	optisch	in situ	10 - 100
wtw	NiCaVis ® 700/5 IQ	CSB	optisch	in situ	0,1 - 800
Yanaco	COD-308	CSB	nasschemisch	extraktiv	0 - 500
ABB Automaten	AV 412	DOC	nasschemisch	extraktiv	0-100
Bran+Luebbe	ISIS II	DOC	optisch	in situ	0,01 - 500
Krohne-Optosens	River 2000	DOC	optisch	in situ	2 - 40
LAR Process Analysers	QuickTOCuv	DOC	nasschemisch	extraktiv	0,001 - 500
LFE Analysenmesstechnik	TOC 800	DOC	nasschemisch	extraktiv	0 - 5.000
Endress+Hauser	Stamosens CSS 750/CMS 750	SAK254	optisch	in situ	0,3 - 700 1/m
Endress+Hauser	STIP-scan	SAK254	optisch	in situ	1 - 250 1/m
Hach Lange	UVAS plus sc	SAK254	optisch	in situ	0,1 - 600 1/m
Krohne-Optosens	River 2000	SAK254	optisch	in situ	1 - 100 1/m
s.:can (Vertrieb NIVUS)	spectro.:lyser	SAK254	optisch	in situ	0,7-500 1/m
TriOS	ProPS	SAK254	optisch	in situ	k.A.
wtw	NiCaVis ® 700/5 IQ	SAK254	optisch	in situ	0,1 - 600 1/m
Aviation electronic	CKW-Monitor	TOC	nasschemisch	in situ	k.A.
Bio Tector Analytical Systems	BioTector - TOC Online Analyser	TOC	nasschemisch	extraktiv	0 - 50.000
Endress+Hauser	STIP-scan	TOC	optisch	in situ	4 - 800
Gröger Obst	Go-TOC 1000 p	TOC	nasschemisch	extraktiv	k.A.
Horiba	HAT-100	TOC	nasschemisch	extraktiv	0-1.000 ppb
LAR Process Analysers	QuickTOC	TOC	nasschemisch	extraktiv	0,1 - 50.000
LFE Analysenmesstechnik	TOC 800	TOC	nasschemisch	extraktiv	0 - 5.000
s.:can (Vertrieb NIVUS)	spectro.:lyser	TOC	optisch	in situ	0 - 500
Stetter KG	Biotector 4	TOC	nasschemisch	extraktiv	0 – 25.000
Stevens	Aqualab	TOC	nasschemisch	extraktiv	0-50
Systea S.p.A.	Micromac TOC	TOC	nasschemisch	extraktiv	k.A.
TriOS	ProPS	TOC	optisch	in situ	0,01 - 500
wtw	NiCaVis ® 700/5 IQ	TOC	optisch	in situ	1 - 500
Yanaco	COD-308	TOC	nasschemisch	extraktiv	0,1-1.000

Erläuterung: Für extraktiv arbeitende Systeme ist zusätzlich eine Probenvorbereitung erforderlich

Tab. 6: Onlinemesstechnik für Stickstoffparameter (Markübersicht, Stand 10.03.2009)

Hersteller	Sonde	Parameter	Messverfahren	Messort	Messbereich [mg/l]
ABB Automaten	Nitrat Monitor 8236	Nges	nasschemisch	extraktiv	0.2 - 1.000
Horiba	TPNA	Nges	nasschemisch	extraktiv	0-2
LAR Process Analysers	QuickTONb	Nges	nasschemisch	extraktiv	0 - 200
Stevens	Aqualab	Nges	nasschemisch	extraktiv	0-7
Systea S.p.A.	Micromac Total N	Nges	nasschemisch	extraktiv	k.A.
Yanaco	TN-308	Nges	nasschemisch	extraktiv	0,1 - 1.000
ABB Automaten	Ammonia Probe 8002	NH ₄ -N	nasschemisch	in situ	0,1 - 1.000
ABB Automaten	Ammonium Monitor 8232	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0,05 - 1.000
Bran+Luebbe	DiaMon Resources	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0 - 25
Endress+Hauser	Helios	NH ₄ -N	nasschemisch	on-line (in situ)	0,2 - 10
Endress+Hauser	ISEmaxCAS40	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 1.000
Endress+Hauser	PBS 1	NH ₄ -N	nasschemisch	on-line (in situ)	0,1 - 50
Endress+Hauser	Stamolys CA 71AM	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0,1 - 500
GIMAT Umweltmeßtechnik	AMMONO-CONT	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 100
Hach Lange	AMTAX sc	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0,05 - 1.000
Hach Lange	Evita 4100	NH ₄ -N	nasschemisch	in situ	0,1 - 100
Hach Lange	NH4D sc	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,2 - 1.000
Hydrolab Ott	Serie 5 Hydrolab MS/DS 5	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0 - 100
Nadler	MiniCal	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	k.A.
PAI	Ammoniummonitor AM200	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0 – 500
PAI	Ammoniummonitor AMX	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	k.A.
s::can (Vertrieb NIVUS)	ammo::lyser II, IV	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 1.000
SEBA Hydrometrie	MPS-K16 / Qualilog-16	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,2 - 18.000
Skalar	OPA 2000	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0,02-1
Stevens	Aqualab	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0,3-14
Swan	Monitor FAM Ammonium	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0.1 - 1.000
UIT Dresden	Multisensormodul MSM	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,18 - 18.000
wtw	AmmoLyt® 700 IQ	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 1.000
wtw	Modul OA 110	NH ₄ -N	nasschemisch	extraktiv	0,1- 1.000
wtw	VARiON 700 IQ	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 1.000
YSI	6-Serie	NH ₄ -N	ionenselektiv	in situ	0 - 200
Bran+Luebbe	DiaMon Resources	NO ₂ -N	nasschemisch	extraktiv	0 - 2
s::can (Vertrieb NIVUS)	spectro::lyser	NO ₂ -N	optisch	in situ	k.A.
wtw	Modul ON 510	NO ₂ -N	nasschemisch	extraktiv	0,005 - 1.200
ABB Automaten	Nitrat Monitor 8236	NO ₃ -N	nasschemisch	extraktiv	1.0 - 5.000
ABB Automaten	Nitrate Electrode Model 8006	NO ₃ -N	nasschemisch	in situ	0,00005 - 0,1
ABB Automaten	UV Nitrat Monitor AV450 bzw. AV455	NO ₃ -N	nasschemisch	in situ	k.A.
Bran+Luebbe	DiaMon Resources	NO ₃ -N	nasschemisch	extraktiv	0 - 25
Bran+Luebbe	ISIS II	NO ₃ -N	optisch	in situ	0,1 - 100
Endress+Hauser	ISEmaxCAS40	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 1.000
Endress+Hauser	Stamosens CNS 750 / CMS 750	NO ₃ -N	optisch	in situ	0,2 - 60
Endress+Hauser	STIP-scan	NO ₃ -N	optisch	in situ	0,3 - 23
GIMAT Umweltmeßtechnik	NITRATO-CONT	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 100
Hach Lange	Evita 5100	NO ₃ -N	nasschemisch	in situ	0 - 50
Hach Lange	NITRATAX plus sc	NO ₃ -N	optisch	in situ	0,1 - 50
Hydrolab Ott	Serie 5 Hydrolab MS/DS 5	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0 - 100
Krohne-Optosens	River 2000	NO ₃ -N	optisch	in situ	1 - 10
Nadler	MiniCal	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	k.A.
PAI	Nitrat-Monitor NT200	NO ₃ -N	nasschemisch	extraktiv	0 - 1.000
s::can (Vertrieb NIVUS)	spectro::lyser	NO ₃ -N	optisch	in situ	0 - 100
SEBA Hydrometrie	MPS-K16 / Qualilog-16	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0,4 - 60.000
Skalar	OPA 2000	NO ₃ -N	nasschemisch	extraktiv	0,2-5
Stevens	Aqualab	NO ₃ -N	nasschemisch	extraktiv	0,1-14
Swan	Monitor FAM Nitrate	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0.1 - 1.000
TriOS	ProPS	NO ₃ -N	optisch	in situ	0,1 - 100
UIT Dresden	Multisensormodul MSM	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0,62 - 62.000
wtw	NiCaVis® 700/5 IQ	NO ₃ -N	optisch	in situ	0,01 - 25
wtw	NitraLyt® 700 IQ	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 1.000
wtw	NitraVis® 700 IQ	NO ₃ -N	optisch	in situ	0,01 - 100
wtw	VARiON 700 IQ	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0,1 - 1.000
YSI	6-Serie	NO ₃ -N	ionenselektiv	in situ	0 - 200
wtw	Module ON 210 /OS 210	NO _x	nasschemisch	extraktiv	k.A.

Erläuterung: Für extraktiv arbeitende Systeme ist zusätzlich eine Probenvorbehandlung erforderlich

Tab. 7: Onlinemesstechnik für Phosphor-Parameter (Markübersicht, Stand 10.03.2009)

Hersteller	Sonde	Parameter	Messverfahren	Messort	Messbereich [mg/l]
ABB Automaten	Navigator 600	Pges	nasschemisch	extraktiv	0 - 5
ABB Automaten	Phosphat-Monitor 8242	Pges	nasschemisch	extraktiv	3 - 20
Bran+Luebbe	DiaMon TP/Ortho P	Pges	nasschemisch	extraktiv	0 - 16
Hach Lange	PHOSPHAX sigma	Pges	nasschemisch	extraktiv	0,01 - 5
Horiba	TPNA	Pges	nasschemisch	extraktiv	0-0,5
Stevens	Aqualab	Pges	nasschemisch	extraktiv	0,1-3
Systea S.p.A.	Micromac Total P	Pges	nasschemisch	extraktiv	k.A.
wtw	Modul OP 510	Pges	nasschemisch	extraktiv	0,01 - 200
Yanaco	COD-308	Pges	nasschemisch	extraktiv	0 - 1
ABB Automaten	Navigator 600	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0 - 15
ABB Automaten	Phosphat-Monitor 8242	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0 - 60
Bran+Luebbe	DiaMon TP/Ortho P	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0 - 16
Endress+Hauser	Helios	PO ₄ -P	nasschemisch	on-line (in situ)	0,05 - 20
Endress+Hauser	Stamolys CA 71PH	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0,05 - 50
GIMAT Umweltmeßtechnik	PHOSPHATO-LAB	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0 - 3
Hach Lange	Evita 4100	PO ₄ -P	nasschemisch	in situ	0 - 15
Hach Lange	PHOSPHAX sc	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0,05 - 50
Hach Lange	PHOSPHAX sigma	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0,01 - 5
Skalar	OPA 2000	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0,02-1
Stevens	Aqualab	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0,05-3
Swan	Monitor AMI Phosphate	PO ₄ -P	nasschemisch	in situ	0.01 - 10
wtw	TresCon Modul OP 210	PO ₄ -P	nasschemisch	extraktiv	0,05 - 25

Erläuterung: Für extraktiv arbeitende Systeme ist zusätzlich eine Probenvorbereitung erforderlich

Tab. 8: Onlinemesstechnik für Trübung und Feststoffe (Markübersicht, Stand 10.03.2009)

Hersteller	Sonde	Parameter	Messverfahren	Messort	Messbereich [mg/l]
Endress+Hauser	STIP-scan	Trübung	optisch	in situ	1 - 250 1/m
Endress+Hauser	Turbimax WCUS 60	Trübung	optisch	in situ	0,00 - 1.000 FNU
GIMAT Umweltmeßtechnik	Tube-CONT	Trübung	optisch	in situ	0 - 200 FNU
Hach Lange	SOLITAX t-line sc	Trübung	optisch	in situ	0,001 - 4.000 FNU
Hach Lange	SOLITAX ts-line sc	Trübung	optisch	in situ	0,001 - 4.000 FNU
HF scientific	AdvantEDGE series	Trübung	optisch	in situ	k.A.
Hydrolab Ott	Serie 5 Hydrolab MS/DS 5	Trübung	optisch	in situ	0 - 3.000 NTU
Krohne-Optosens	River 2000	Trübung	optisch	in situ	1 - 500
Mobrey	MSM300	Trübung	optisch	in situ	k.A.
s.:can (Vertrieb NIVUS)	spectro.:lyser	Trübung	optisch	in situ	0 - 100 FTU
SEBA Hydrometrie	MPS-K16 / Qualilog-16	Trübung	optisch	in situ	0 - 1.000 NTU
Stevens	Aqualab	Trübung	optisch	in situ	0-2.000 NTU
TriOS	ProPS	Trübung	optisch	in situ	0,1 - 100 FTU
UIT Dresden	Multisensormodul MSM	Trübung	optisch	in situ	0 - 4.000
wtw	VisoTurb®	Trübung	optisch	in situ	0,05 - 4.000 FNU
YSI	6-Serie	Trübung	optisch	in situ	0 - 1.000 NTU
Züllig	COSMOS 25	Trübung	optisch	in situ	0,001 - 9.999 FNU
Bran+Luebbe	ISIS II	TS	optisch	in situ	k.A.
Endress+Hauser	STIP-scan	TS	optisch	in situ	500 - 5.000
Endress+Hauser	Turbimax WCUS 60	TS	optisch	in situ	0,0 - 300.000
GIMAT Umweltmeßtechnik	Suspenso-cont	TS	optisch	in situ	0 - 100.000
Hach Lange	SOLITAX ts-line sc	TS	optisch	in situ	1 - 50.000
s.:can (Vertrieb NIVUS)	carbo.:lyser	TS	optisch	in situ	k.A.
s.:can (Vertrieb NIVUS)	nitro.:lyser	TS	optisch	in situ	k.A.
s.:can (Vertrieb NIVUS)	spectro.:lyser	TS	optisch	in situ	0 - 10.000
TriOS	ProPS	TS	optisch	in situ	10 - 5.000
wtw	CarboVis ® 700/5 IQ	TS	optisch	in situ	0 - 3.000
wtw	ViSolid®	TS	optisch	in situ	10 - 300.000

Tab. 9: Onlinemesstechnik für Sauerstoff, pH und Leitfähigkeit (Markübersicht, Stand 10.03.2009)

Hersteller	Sonde	Parameter	Messverfahren	Messort	Messbereich
					[mg/l]
Bran+Luebbe	LFS 806 D0/T0	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0 - 80 mS/cm
Hach Lange	3798-S sc Sensor	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0,25 - 2.500 mS/cm
HF scientific	AdvantEDGE series	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	k.A.
Honeywell	5000 TC Torioid	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0,2-2.000 mS/cm
Hydrolab Ott	Serie 5 Hydrolab MS/DS 5	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0 - 100 mS/cm
Jumo	Typ 202710/30	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0 - 2 mS/cm
Knick	Leitfähigkeits-Sensor SE 604	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0,000001 - 1 mS/cm
SEBA Hydrometrie	MPS-K16 / Qualilog-16	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0 - 200 mS/cm
Sensortechnik Meinsberg GmbH	KM2000	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0-100 mS/cm
Stevens	Aqualab	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0-2.000 S/cm
UIT Dresden	Multisensormodul MSM	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0 - 200 mS/cm
wtw	EcoLine LF 170	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0-1.000 mS/cm
wtw	QuadroLine LF 296	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0-1.000 mS/cm
YSI	6-Serie	Leitfähigkeit	elektrochemisch	in situ	0 - 100 mS/cm
ABB Automaten	AX480	O ₂	elektrochemisch	in situ	0 - 20
Bran+Luebbe	Oxyguard 48 806 400 T0 C	O ₂	elektrochemisch	in situ	0 - 20
Endress+Hauser	Oxymax W COS 31	O ₂	elektrochemisch	in situ	0,001 - 60
Endress+Hauser	Oxymax W COS 41	O ₂	optisch	in situ	0-20
Hach Lange	LDO	O ₂	optisch	in situ	0,05 - 20
Hydrolab Ott	Serie 5 Hydrolab MS/DS 5	O ₂	optisch	in situ	0 - 20 mg/l
Knick	Sauerstoff-Sensor SE 706	O ₂	elektrochemisch	in situ	pO ₂ <1.200 mbar
SEBA Hydrometrie	MPS-K16 / Qualilog-16	O ₂	optisch	in situ	0 - 25
UIT Dresden	Multisensormodul MSM	O ₂	optisch	in situ	0 - 20
wtw	EcoLine Oxi 170	O ₂	elektrochemisch	in situ	0 - 60
wtw	FDO	O ₂	optisch	in situ	0, - 20
wtw	QuadroLine Oxi 296	O ₂	elektrochemisch	in situ	0 - 60
YSI	6-Serie	O ₂	elektrochemisch	in situ	0 - 50
Züllig	ODO	O ₂	optisch	in situ	0 - 20
Bran+Luebbe	48 806 500 D0 A	pH	elektrochemisch	in situ	pH 2 - 12
Endress+Hauser	Orbisint CPS11D	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
Hach Lange	1200 S sc	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
Hach Lange	pHD-S sc	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
HF scientific	AdvantEDGE series	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
Honeywell	Durafet Glasfreie pH-Sonde	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
Hydrolab Ott	Serie 5 Hydrolab MS/DS 5	pH	elektrochemisch	in situ	k.A.
Jumo	Typ 202710	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
Knick	pH-Sensor SE 532	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
s::can (Vertrieb NIVUS)	ammo::lyser IV	pH	ionenselektiv	in situ	pH 2 -12
SEBA Hydrometrie	MPS-K16 / Qualilog-16	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
Sensortechnik Meinsberg GmbH	KM2000	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
Stevens	Aqualab	pH	elektrochemisch	in situ	pH 2 -12
UIT Dresden	Multisensormodul MSM	pH	elektrochemisch	in situ	pH 1 - 14
wtw	EcoLine pH 170	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
wtw	QuadroLine pH 296	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14
YSI	6-Serie	pH	elektrochemisch	in situ	pH 0 -14

Chapter 5

Beschreibung der getesteten Geräte

5.1 Auswahl

Auf Grundlage der vorgegebenen zu untersuchenden Parameter wurde gezielt mit verschiedenen Herstellern Kontakt aufgenommen, die möglichst das gesamte Spektrum der gesuchten Messtechnik anbieten, sowie ausgewählte weitere Anbieter. Hierdurch wurde ein ionenselektives System, das ohne Kompensation der Querempfindlichkeiten arbeitet sowie eine weitere Spektrometersonde in das Testfeld aufgenommen. Das Teilnehmerfeld musste im Rahmen des Projektes aus Kapazitätsgründen eingeschränkt werden. Ein weiterer Hersteller einer Spektrometersonde, die Firma TriOS, lehnte die Teilnahme am Test mit Verweis auf im Projektzeitraum bereits vergebene Testgeräte ab. Geräte folgender Hersteller wurden im Test untersucht:

- Endress + Hauser (ISEmax, STIPscan, Stamolys CA71pH)
- Gimat (Ammonocont, Nitratoccont)
- Hach Lange (NH4D, Uvas, Nitratex, Phosphax, Solitax)
- S::can (Vertrieb NIVUS) (ammo::lyser, spectro::lyser)
- WTW (Varion, CarboVis, TresCon PO₄-P, ViSolid, VisoTurb, TetraCon, FDO, SensoLyt)
- Bran+Luebbe (ISIS, optische Sauerstoffsonde, Leitfähigkeit).

Im Vorfeld wurden Fragen zu den Geräten erörtert und auf dieser Basis die Entscheidung getroffen, sich im Test auf ionenselektive und optische in-situ-Sensoren zu konzentrieren und parallel Analysatoren für Orthophosphat zu testen:

- Ionenselektive Sonden bieten gegenüber Analysatoren den großen Vorteil, dass eine kontinuierliche Messung möglich ist. Bisher gibt es jedoch noch wenig Erfahrung zum Einsatz von ionenselektiven Sonden
 - o im Gewässer,
 - o bei wechselnden Matrices
 - o bei schnell wechselnden Konzentrationen über große Wertebereiche
- Sind Spektrometer grundsätzlich geeignet für ein Mischwassermonitoring? Fragen der Kalibrierung von Spektrometern sowie der Übereinstimmung mit herkömmlichen Analysemethoden stehen im Vordergrund.
- Wie sinnvoll ist der Einsatz von Analysen? Sind die Analysezeiträume ausreichend kurz, um Ergebnisse zu erhalten? Gibt es gravierende Unterschiede in der Handhabung?
- Andere Parameter wie pH, Leitfähigkeit, Redoxpotential, Sauerstoff, Trübung, etc. werden insbesondere auch im Bereich des Gewässermonitorings schon sehr lange eingesetzt und die Stärken und Schwächen sind bekannt und werden daher im Rahmen des Projektes nicht mehr betrachtet.

5.2 Kenndaten der getesteten Geräte

In kurzen Übersichten (**Tab. 10 - Tab. 12**) sind die wichtigsten Angaben aus den Datenblättern der Hersteller zu den Sonden zusammengefasst.

Tab. 10: Testgeräte: Ionenselektive Sonden für NH₄-N, NO₃-N (basierend auf Angaben der Hersteller in Bedienungsanleitungen/Datenblättern)

			Endress+Hauser	Gimat	Hach Lange	s::can (Vertrieb Nivus)	wtw
			ISEmaxCA S40	Ammon-cont, Nitrate-cont	NH4D sc	ammo::lyser II, IV	VARIon 700 IQ
Messprinzip/-verfahren			ionenselektiv				
Messbereich	NH ₄ -N [mg/l]		0,1 - 1.000	0,1 - 100	0,2 - 1.000	0,1 - 1.000	0,1 - 1.000
	NO ₃ -N [mg/l]		0,1 - 1.000	0,1 - 100	-	- ¹	0,1 - 1.000
Kompensation	K+ [mg/l]		1 - 1.000	-	1 - 1.000	0,1 - 1.000	0,1 - 1.000
	Cl- [mg/l]		- ¹	-	-	- ¹	- ¹
Auflösung		[mg/l]	0,1 - 99 mg/l: 0,01	0,01	0,01	0,01	0,1 - 100 mg/l: 0,1
Ansprechzeit			< 2 min	k.A.	< 2 min	10 s Antwortzeit	< 20 s
Messunsicherheit			+/- 5 % vom Messwert +/- 0,2 mg/l	+/- 5 % vom Messbereichsendwert	+/- 5 % vom MW +/- 0,2 mg/l	+/- 3 % des oberen Messbereichswertes	+/- 5 % vom MW +/- 0,5 mg/l
Messort			in situ				
Abmessungen		L x d [mm]	660 x 75	3 x 60 x 40	361 x 48	565 x 100	373 x 40
Gewicht		[kg]	2,8	k.A.	ca. 1,3	2,70	0,67

optional erhältlich

Die von den Herstellern angegebenen Messbereiche enthalten den Messbereich kleiner 1 mg/l. Unter 1 mg/l ist das Verhalten der ionenselektiven Sonden nicht linear, so dass für diesen Bereich keine Kalibrierung vorgenommen werden kann. Eine Reproduzierbarkeit der Messung in diesem Bereich ist nur eingeschränkt gegeben. Diese ergänzenden Hinweise wurden unabhängig von verschiedenen Herstellern gegeben. Für die praktische Anwendung bedeutet dies, dass genaue Angaben zu niedrigen Ammonium- bzw. Nitratkonzentrationen mit ionenselektiven Systemen nicht zuverlässig gemessen werden können. Um einschätzen zu können, wie sich dieser Effekt auf eine praktische Messung auswirkt, wurden diese Grenzbereiche der Messtechnik in den Versuchen mit untersucht und auch versucht, für diese Bereiche zu kalibrieren.

Tab. 11: Testgeräte: Optische Sonden für NO₃-N, organische Summenparameter (basierend auf Angaben der Hersteller in Bedienungsanleitungen/Datenblättern)

			Bran+Luebbe	Endress+Hauser	HachLange	HachLange	s::can (Vertrieb Nivus)	wtw
			ISIS II	STIP-scan	UVAS plus sc	NITRATAX plus sc	spectro::lyser	CarboVis® 700/5 IQ
Messbereich	SAK 254 [1/m]		k.A.	1 - 250	0,1 - 600	-	0,7-500	0,1 - 50
	CSBeq [mg/l]		10 - 100	10 - 2.000	-	-	2 - 4.000	0,1 - 800
	NO ₃ -Neq [mg/l]		0,1 - 100 mg/l NOX	0,3 - 23	-	0,1 - 50	0 - 100	-
Auflösung	CSBeq [mg/l]		Spaltbreite variabel einstellbar	1	-	-	1	1
	NO ₃ -Neq [mg/l]		Spaltbreite variabel einstellbar	0,1	-	0,1	0,1	-
Messintervall			20s/Messung	Messzyklus ab 2 min, abhängig vom Absatzverhalten des Mediums	>= 1 min	>= 1 min	ca. 1 min	ca. 1 min
Ansprechzeit			k.A.	120 Sekunden, wählbar, abhängig vom Absatzverhalten	k.A.	< 2 min	k.A.	k.A.
Messunsicherheit	CSBeq		+/- 5 % rel. vom Messbereichsendwert	max 3 % vom Messbereichsendwert	-	-	+/- 10 mg/l	+/- 3 % vom MW +/- 2,5 mg/l
	NO ₃ -Neq		+/- 5 % rel. vom Messbereichsendwert	max 3 % vom Messbereichsendwert	-	+/- 3 % vom MW +/- 0,5 mg/l	+/- 0,3 mg/l	-
Messort			in-situ					
Abmessungen		L x d [mm]	230 x 50	600 x 120	333 x 70	333 x 70	582 x 44	650 x 44
Gewicht		[kg]	0,80	ca. 8,3	3,6	3,6	ca. 1,4	1,1

Wie für die ionenselektiven Sonden gilt auch für die optischen Verfahren, dass geringe Nitratkonzentrationen im Gewässer nicht erfasst werden können. Für den CSB werden jedoch bei den Spektrometern sehr weite Bereiche genannt, so dass der gesamte gewünschte CSB-Messbereich als CSBeq gemessen werden kann, wie auch den Darstellung im Kapitel zur Beschreibung der Ergebnissen entnommen werden kann (s. **Chapter 7**).

Tab. 12: Testgeräte, Analytoren für Orthophosphat (basierend auf Angaben der Hersteller in Bedienungsanleitungen/Datenblättern)

		Endress+Hauser	Hach Lange	wtw
		Stamolys CA 71PH	PHOSPHAX sc	TresCon Modul OP 210
Messbereich	[mg/l]	0,05 - 10	0,05 - 15	0,05 - 3
Auflösung	[mg/l]	0,01	0,01	0,01
Messunsicherheit		+/- 2 % vom Messbereichsendwert	2 % vom MW +/- 0,05 mg/l	+/-2 % vom MW +/- 0,01 mg/l
Messintervall		15 min	10 min	~ 12-15 min
Probenaufbereitung		Filtration	Filtration	Filtration
Messort		on-site	on-site	on-site
Abmessungen	B x H x T [mm]	436 x 648 x 250	540 x 720 x 390	845 x 952 x 245
Gewicht	[kg]	ca. 28	31,00	Leergehäuse: 27 + je Modul 10

Für die Probenvorbehandlung werden von den jeweiligen Herstellern Filtrationsmodule angeboten, die zusätzlich zu den Analysen erworben werden müssen. Die Orthophosphatkonzentrationen im Gewässer liegen teilweise unterhalb des Messbereiches der Analyser, so dass nur die Möglichkeit einer Probenahme mit anschließender Laboranalyse besteht.

Für alle nicht untersuchten Parameter (pH, Leitfähigkeit, Sauerstoff, etc.) gilt, dass die Messtechnik die zu erwartenden Messbereiche mit den erforderlichen Genauigkeiten abdeckt. Eine Zusammenfassung der Daten ist im **Kapitel 4.2** enthalten. Kurze Anmerkungen zu den von den Herstellern zur Verfügung gestellten Sonden, mit denen während des Tests ohne besondere Versuche Daten aufgezeichnet wurden, werden im **Kapitel Chapter 7** erwähnt.

5.3 Endress+Hauser

Von der Firma Endress+Hauser wurde die ionenselektive Sonde ISEmax zur Messung von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ eingesetzt, diese war mit einer Ammonium-, einer Nitrat- und zur Kompensation mit einer Kaliumelektrode bestückt. Durch die Möglichkeit, einzelne Elektroden zu tauschen, können neben der Referenzelektrode bis zu drei weitere Elektroden eingesetzt werden. Hierdurch ist eine variable Bestückung mit gewünschten Parametern ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) und Elektroden zur Kompensation (K^+ , Cl^-) möglich. In der Testkonfiguration war die Sonde mit Elektroden für Ammonium, Nitrat und Kalium bestückt. Die Haltbarkeit der Elektroden wird vom Hersteller mit einem halben Jahr angegeben. Bei Bedarf muss Elektrolyt nachgefüllt werden. Zum Messsystem gehören ein kleiner Minikompressor für die Druckluftreinigung und ein Messumformer (ohne integrierten Datenspeicher), der in einem monochromen, bei Bedarf mit Hintergrundbeleuchtung Display rollierend die einzelnen Parameter oder auch Gangliniendarstellungen anzeigt. Zur Bedienung steht eine Folientastatur mit 6 Tasten zur Verfügung.

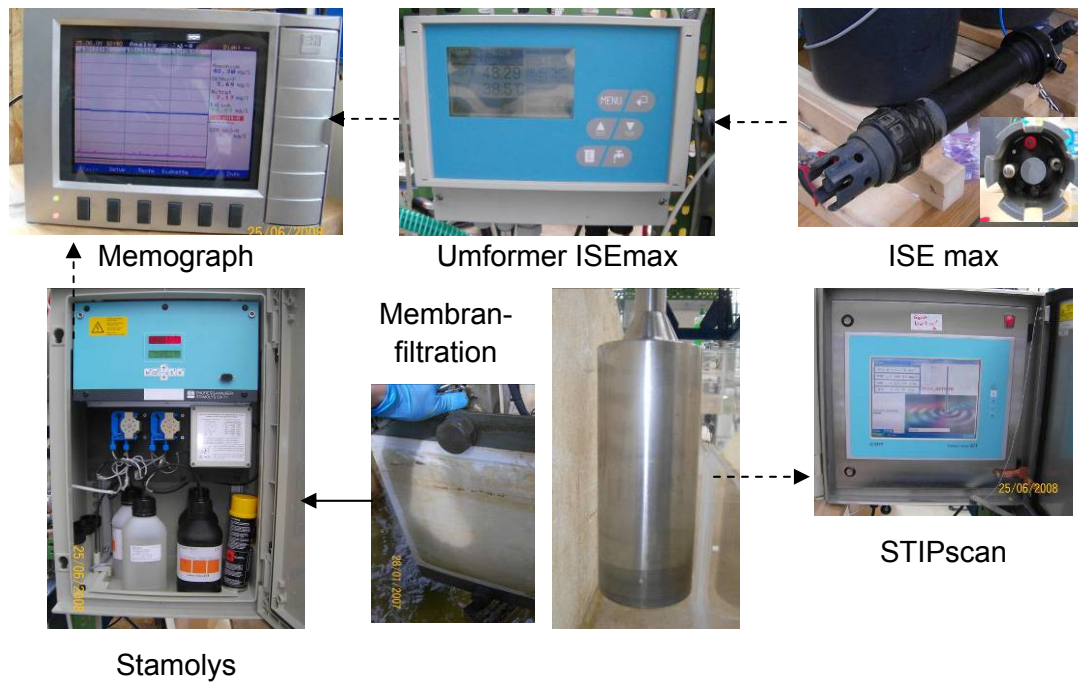


Abb. 25: Messtechnik Endress+Hauser [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Weiterhin wurde der Analyser Stamolys CA 71 zur Messung von Orthophosphat getestet. Dieses Gerät verfügt über ein einzeiliges, leuchtendes Display. Im Normalbetrieb werden alle Funktionen über 6 Tasten angesteuert. Für Servicezwecke ist eine RS232-Schnittstelle vorhanden. Die Probenaufbereitung erfolgte mittels einer Membranfilterplatte. Die Förderpumpe verfügt über einen Druckanzeige, so dass eine starke Verschmutzung der Membranplatte ablesbar ist, ohne dass die Platte selbst aus dem Medium gehoben werden muss. Das Filtrat wird zum Analyser gefördert. Dort wird die Probe aus einem 50 ml großen Überlaufbehälter (Probenvorlage) in die Messeinrichtung gepumpt. Das Wartungsintervall des Gerätes wird von Endress+Hauser mit 6 Monaten angegeben.

Für die Aufzeichnung der Daten der Geräte Stamolys CA 71 und ISEmax wurde ein Datenschreiber Typ Memograph eingesetzt, da beide Geräte nicht über eine interne Schreiberfunktion verfügen. Das verwendete Modell wird über 6 Tasten gesteuert und ermöglicht die Anzeige der aufgezeichneten Parameter, sowohl als Einzelwerte als auch eine Gangliniendarstellung. Die Messdaten wurden von den Systemen über eine 4-20 mA-Signal übertragen. Die Kommunikation mit dem PC wurde über eine parallele Schnittstelle realisiert, neuere Geräteversionen können auch mit USB genutzt werden. Als Ausgabe sind verschiedene ASCII-Dateien sowie das Excel-Format möglich.

Als drittes Gerät kam die Spektrometersonde STIPscan zum Einsatz. Die in der besten Ausstattungsvariante zur Verfügung gestellte Sonde ermöglicht die parallele Erfassung von CSBges,eq (oder TOCeq), SAK254, NO₃-Neq, Trübung, Feststoffgehalt, Schlammvolumen und Schlammindex. Die beiden letztgenannten Parameter können aufgrund des Aufbaus der STIPscan-Sonde mitgemessen werden. Die Messung erfolgt nicht in einem zum Medium offenen Messspalt, sondern mittels eines Kolbens wird eine Probe in die Messküvette in der Sonde eingesaugt. Aus dem Absetzverhalten wird dann der TS und das Schlammvolumen mittels Lichtblitzen bestimmt und der Schlammindex abgeleitet. Das Messintervall richtet sich nach den Absetzeigenschaften des Messmediums, das kürzeste Messintervall beträgt 2 min.

Diese Sonde wird mit einem windowsbasierten Industrie-PC ausgeliefert, auf dem die Steuerungssoftware installiert ist. Die Bedienung sämtlicher Funktionen erfolgt über ein Touchpanel und einen beiliegenden Stift, z. T. durch Auswahl der entsprechenden Menüpunkte, für die Eingabe von Zahlen und Text steht eine Softwaretastatur zur Verfügung. Die Kalibrierung der einzelnen Pa-

parameter erfolgt als 2-Punkt-Kalibrierung, eine andere Möglichkeit ist werksseitig nicht vorgesehen. Die Daten können als csv-Dateien abgelegt werden.

Für die Stromversorgung wird ein 230 V-Anschluss benötigt, alle Geräte werden separat angeschlossen.

Alle Geräte wurden angeliefert und vor Ort vom Hersteller in Betrieb genommen. Eine ausführliche Einweisung wurde gegeben. Während des Testzeitraums wurde sehr gute Unterstützung gewährt. Während des Versuchszeitraums gab es einen sehr intensiven Austausch über den Verlauf der Versuche.

5.4 Gimat

Die Firma Gimat beteiligte sich mit den Produkten Ammonocont/Nitratocont zur Messung von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ am Test. In der getesteten Version besteht die ISE aus drei Plastikröhren, in denen sich die Ammonium-, Nitrat- und Referenzelektrode befinden. Die Elektroden können einzeln getauscht werden. Eine Kompensation von Querempfindlichkeiten ist laut Hersteller nicht erforderlich, da die Selektivität der Elektroden sehr hoch ist. Zur Anpassung des Messsystems an das Messmedium sollte ein Matrixabgleich durchgeführt werden, nach einem Elektrodenwechsel ist eine 2-Punkt-Kalibrierung erforderlich.

Der zugehörige Messumformer besitzt 2 je 4-stellige Anzeigen. Auf Wunsch können die gemessenen Werte rollierend angezeigt werden. Als Ausgangssignal steht ein 4-20mV-Signal zur Verfügung. Die Bedienung des Messumformers (ohne integrierten Datenspeicher) erfolgt über eine 6er-Folientastatur. Die zur Kalibrierung der Menüpunkte erforderlichen Funktionen sind über Zahlen-codes zu erreichen. Dabei wird eine sehr einfache, logische Struktur verwendet. Da kein interner Datenschreiber vorhanden ist, müssen die Signale an einem externen Schreiber geloggt werden, im Test wurde hierzu der weiter oben beschriebene Memograph der Firma Endress+Hauser verwendet.

Eine ausführliche Einweisung in die Nutzung des Gerätes erfolgte bei der Inbetriebnahme. Die Unterstützung durch den Hersteller während der Versuche war gut.

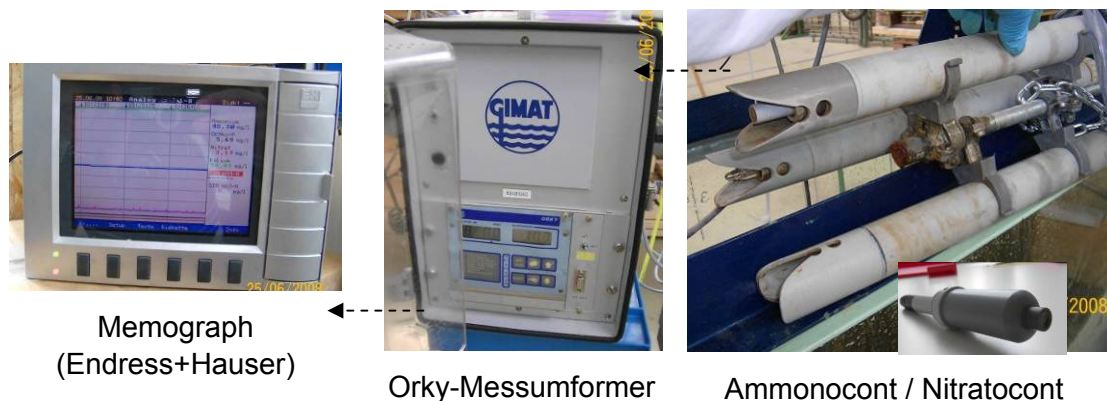


Abb. 26: Messtechnik Gimat [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

5.5 Hach Lange

Von der Firma Hach Lange wurden für den Test die Sonden Nitratex ($\text{NO}_3\text{-N}$), Uvas (SAK254), NH_4D ($\text{NH}_4\text{-N}$) sowie Solitax (Trübung, TS) zur Verfügung gestellt sowie der kompakte Orthophosphatanalyser Phosphax inkl. Filtrationseinheit Filtrax.

Die optischen Sonden (Nitratex, Uvas, Solitax) verfügen über eine Wischereinrichtung zur automatischen Reinigung. Dieser Wischer sollte nicht in trockenem Zustand betrieben werden. Sollte die Gefahr bestehen, dass die Sonde trocken fällt, ist zum Beispiel über einen Drucksensor für eine zeitweise Abschaltung der automatischen Reinigung zu sorgen. Die ionenselektive Ammonium-

sonde NH4D wurde ohne Reinigungseinheit betrieben, eine Druckluftreinigung ist optional verfügbar. Bei diesem Sondentyp können die Elektroden nicht einzeln getauscht werden, sondern es wird der ganze Sensorkopf getauscht. Dieses Vorgehen hat nach Herstellerangaben den Vorteil, dass im Werk eine genauere Kalibrierung der Sensorkartusche erfolgt und der Anwender nur noch einen Matrixabgleich durchführen muss. Die Sonden Nitratex und Uvas messen bei festen Wellenlängen. Es ist wenig Aufwand für eine Kalibrierung erforderlich, lediglich die Alterung der optischen Elemente muss über Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Der SAK254 kann mit dem lokalen CSB korreliert werden, dabei ist in der Regel eine bessere Korrelation zum gelösten CSB festzustellen. Eine Ausgabe des CSBeq als Messwert über das Display ist nach vorheriger Eingabe von 2 Referenzkonzentrationen möglich.

Das Filtraxmodul verfügt über eine separate, eingebaute Steuerungseinheit. Darüber ist es möglich, die Filtratförderleistung zu reduzieren, wenn nur eine geringe Filtrationsleistung erforderlich ist.

Alle Sonden wurden an ein SC1000-Modul, das auch als Datenspeicher fungiert angeschlossen. Hierüber erfolgte sowohl die Kommunikation mit den Sonden als auch die Energieversorgung der Sonden. Sämtliche Messsysteme sind über einen mehrfarbigen Touchscreen zu bedienen. Je nach Vorliebe ist die Bedienung per Hand oder Stift möglich. Neben der Anzeige der Messwerte in einer Listenansicht ist die Ausgabe von bis zu 4 Ganglinien parallel möglich. Während der Teststellung traten Probleme mit dem Display auf. Das System stürzte im laufenden Betrieb, bei Eingaben am Display, mehrfach ab – an dieser Stelle machte sich ein fehlender Reset- oder Ein/Ausschaltknopf negativ bemerkbar. Ein Neustart des Systems konnte nur durch Ziehen und Einstecken des Netzsteckers erreicht werden.

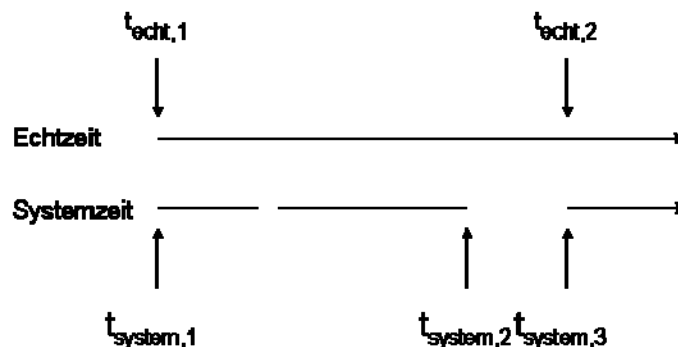


Abb. 27: Schematische Darstellung der festgestellten Zeitsprünge

Der Takt der Systemuhrzeit stimmte nicht mit der echten Uhrzeit überein. Es ist aus den Datenreihen kein systematischer Fehler zu erkennen. Dies soll mit **Abb. 27** verdeutlicht werden. Zum Zeitpunkt $t_{\text{echt},1}$ wurde die Systemzeit eingestellt ($t_{\text{system},1}$), sie stimmt nun mit der echten Zeit überein. Bei der nächsten Kontrolle ($t_{\text{echt},2}$) zeigt die Systemuhrzeit $t_{\text{system},2}$ an und wird korrigiert. Die Temperaturdifferenz setzt sich aber aus mehreren kleineren Lücken zusammen, so dass eine lineare Verteilung des Fehlers über die Dauer nicht möglich ist. Das Gerät wurde zur Überprüfung eingeschickt. Die Überprüfung blieb jedoch ohne Ergebnis, so dass auch nach Wiederinbetriebnahme des Gerätes der Zeitversatz in den Datenreihen auftrat.

Die Auslesung ist am sc1000 über eine LAN-Schnittstelle oder per SD-Speicherkarte möglich, optional wird auch ein GSM-Modul für Fernabfragen angeboten. Die Einbindung in gängige Bussysteme oder analoge Signalausgabe ist ebenfalls möglich. An einem Controller können 8 Geräte angeschlossen werden. Die Signalübertragung zwischen Sonde und Controller erfolgt digital. Die Erfassung externer analoger Signale ist als Erweiterung möglich.

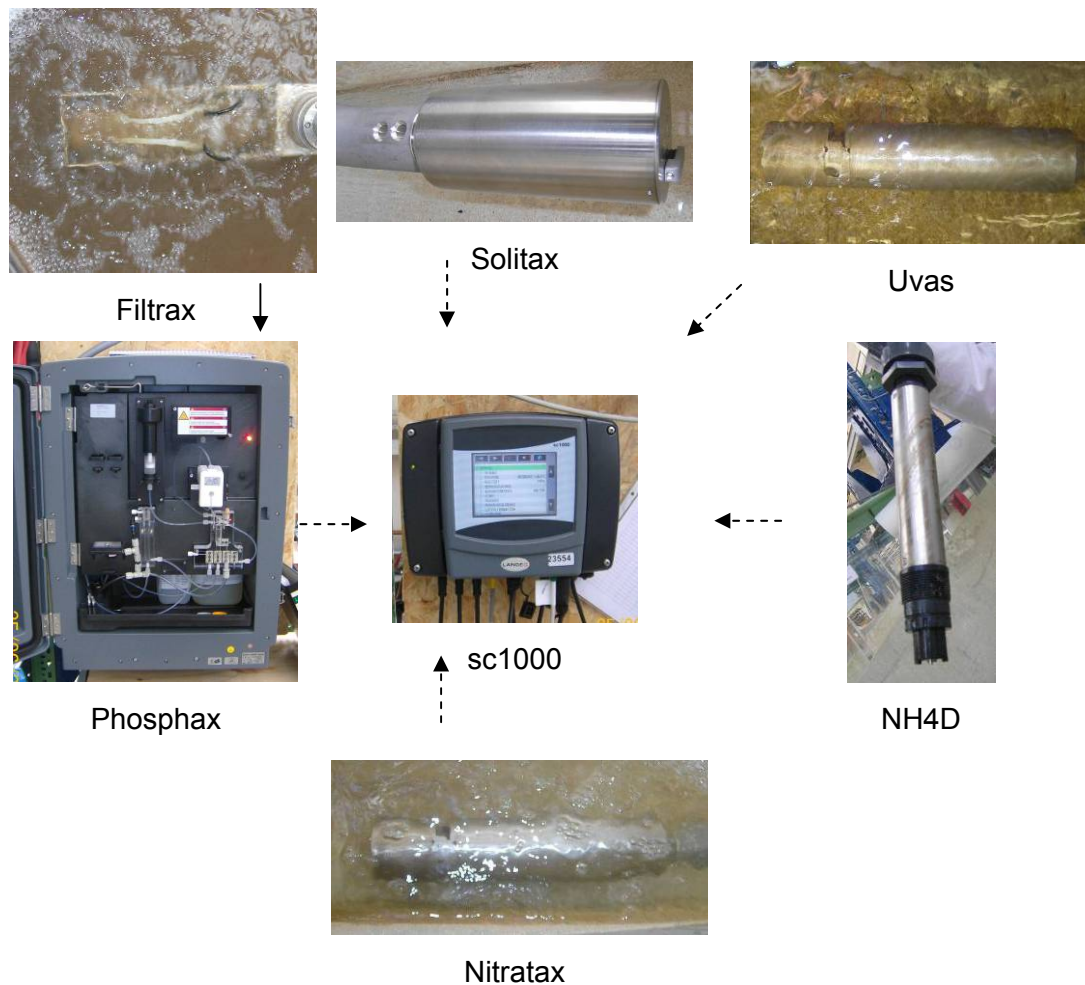


Abb. 28: Messtechnik Hach Lange [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Statusmeldungen (Warnung, Störung) werden im Klartext ausgegeben, dennoch ist die Verständlichkeit gelegentlich eingeschränkt, wenn in der Bedienungsanleitung zu einer Meldung der Hinweis fehlt, was der Anwender unternehmen soll.

Daten werden im ASCII-Format zur Verfügung gestellt: wahlweise csv oder txt. Gespeichert werden die Messwerte mit 6 Stellen nach dem Komma, ein Möglichkeit, auf sinnvolle Kommastellen zu Runden besteht nicht. In der Displayanzeige werden nur 1-2 Nachkommastellen angezeigt. Alle wesentlichen Funktionen sind in den Anleitungen erklärt, teilweise sind die Ausführungen in Tabellenform zu stark verkürzt.

Die Geräte wurden gemäß den Bedienungsanleitungen in Betrieb genommen, die Installation des Analysers wurde durch den Hersteller vorgenommen. Die Betreuung durch den Hersteller vor Ort war gut.

5.6 Nivus

Die Firma NIVUS vertreibt in Deutschland die Sonden des österreichischen Herstellers s::can. Im Test wurden die ionenselektive Sonde ammo::lyser zur Messung von $\text{NH}_4\text{-N}$, bestückt mit einer Ammonium-, Kalium- und Referenzelektrode verwendet. Die Werte für $\text{NH}_4\text{-N}$, K_+ , die Temperatur und pH wurden alle aufgezeichnet. Zur automatischen Reinigung der Sonde wurde ein Kompressor genutzt, der gleichzeitig auch die nötige Druckluft für die automatische Reinigung der Spektrometersonde spectro::lyser liefert. Von dieser Sonde wurde die Variante mit einer Messpfadlänge von 2 mm und für geringere Verschmutzungen eine Variante mit 5 mm Messpfadlänge eingesetzt. Dabei wurde eine Ausstattungsvariante mit den Parametern CSB homogenisiert,eq , CSB filtert,eq, Nitrat eq und SAK254 verwendet. Andere Parameterkombinationen sind möglich. Zusätz-

lich wird die Trübung von der Sonde für die Kompensation mit aufgezeichnet und in den Messdaten abgelegt. Das Messintervall der Spektrometersonde (wie für die Versuche eingestellt) beträgt mindestens 1 min:

- 20 s dauert der Messvorgang, bestehend aus Blitzen und Auswertung
- 40 s für die Druckluftspülung und Wartezeit, damit keine Luftblasen im Messspalt die nächste Messung beeinträchtigen

Als integrierter Umformer, Anzeigeeinheit und Datenschreiber wurde der Industrie-PC con::stat eingesetzt. Hiermit können bis zu 8 Parameter gleichzeitig erfasst werden. Die Bedienung erfolgt über einen mehrfarbigen Touchscreen mittels Stift. Angezeigt werden Momentanwerte und auch Ganglinien. Sowohl die aufgezeichneten Spektren als auch die Messwerte werden in einer ASCII-Datei ausgegeben. Nach jeder manuellen Eingabe am Gerät werden neue Output-Files angelegt. Es besteht die Möglichkeit, diese Einzeldateien Geräteintern wieder zusammenzufügen. Optional ist auch die Auswertesoftware separat für den PC erhältlich. Mit der Software können dann die Rohspektren mit alternativen Kalibrierungen neu ausgewertet werden. Die Ergebnisse können dann erneut als Messwertdatei ausgegeben werden.

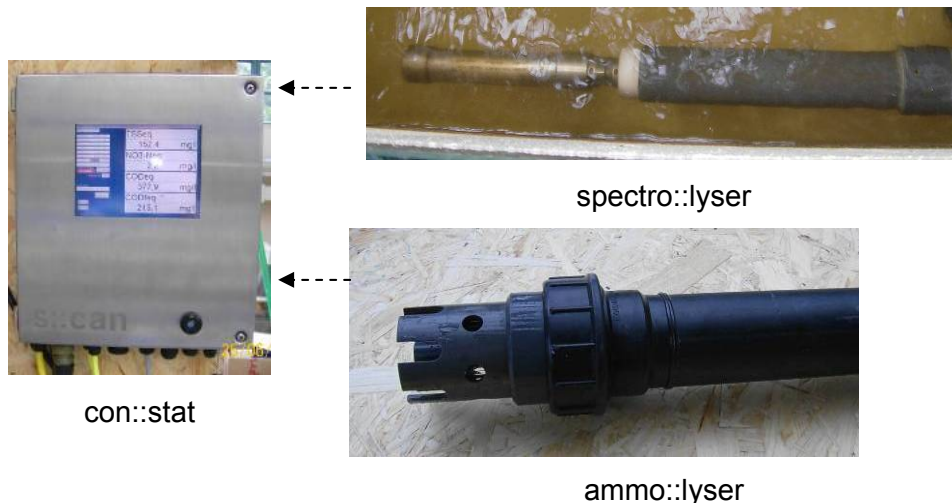


Abb. 29: Messtechnik Nivus [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Die Daten können über USB oder LAN ausgelesen werden. Ein Fernzugriff über GSM ist optional möglich. Der interne Speicher des Umformers beträgt 1 GB. Damit ist bei 1 Messung/min die Speicherung von 175 Tagen möglich, inkl. der aufgezeichneten Spektren. Anschließend werden die ältesten Daten überschrieben (Ringspeicher).

Eine ausführliche Einweisung in die etwas verschachtelte Bedienstruktur des Umformers wurde im Rahmen der Inbetriebnahme der Sonden durchgeführt. Über den gesamten Versuchszeitraum stand ein kompetenter Ansprechpartner zur Verfügung.

5.7 WTW

Die Firma WTW hat einen Messanhänger zur Verfügung gestellt. Im Bypasssystem des Anhängers waren neben der ionenselektiven Sonde VARiON (mit Ammonium-, Nitrat- und Kaliumelektrode), dem Spektrometer CarboVis 5 mm (baugleich mit der s:can-Sonde) die optischen Sonden für Sauerstoff (FDO), Trübung (VisoTurb) und Feststoffe (ViSolid), eine Leitfähigkeitssonde (TetraCon), eine pH-Sonde (SensoLyt) sowie das TresCon-System mit Orthophosphatmodul und einer PurCon-Membranfiltration integriert.



Abb. 30: Messtechnik WTW [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Die ionenselektive Sonde wird mit einem Matrixabgleich direkt im Medium kalibriert. Zur regelmäßigen Überprüfung der Elektroden werden Standards angeboten. Diese werden auch genutzt, um neue Elektroden zu kalibrieren. Die Elektroden können einzeln getauscht werden.

Das Spektrometer wird mit einer 2-Punktkalibration einsatzbereit gemacht. Die gemessenen Spektren werden nicht mit ausgegeben. Die Rohwerte (ohne die Berücksichtigung der 2-Punktkalibrierung) werden aber mit ausgegeben.

In einer modularen Bauweise werden die nötigen Messumformer mit einem Displaymodul verbunden. Die Anzeige der Momentanwerte erfolgt über eine einfaches Schwarz/Gelb-Display mit Hintergrundbeleuchtung. Zur Steuerung stehen 5 Tasten und Drehrad zur Verfügung. Die Auslesung des integrierten Ringspeichers erfolgte über eine parallele Schnittstelle (txt, oder csv). In neueren Varianten ist auch eine Auslesung über USB oder LAN möglich. Für Fernabfragen kann ein GSM-Modul geordert werden. Die Menüführung ist sehr einfach gehalten und klar strukturiert. Für die Ausführung der einzelnen Funktionen werden Schritt-für-Schritt zu bestätigende Textanweisungen ausgegeben.

Der TresCon –Analyser verfügt über einen eigenen Speicher und ein eigene Anzeigeeinheit. Gesteuert werden die Funktionen über eine Folientastatur mit 4 Tasten. Die Daten werden in einem Ringspeicher abgelegt. Bei der Auslesung kann ein frei wählbares Zeitintervall festgelegt werden, die Daten werden dann beim Auslesen mit einem Datumsstempel versehen.

Die notwendigen Installationsarbeiten wurden durch den Hersteller vorgenommen. Dabei musste improvisiert werden, da ein üblicherweise nötiger freier Ablauf aufgrund der örtlichen Gegebenhei-

ten nicht realisiert werden konnte. Die Erreichbarkeit des Herstellers der Ansprechpartner des Herstellers war unverschuldet durch krankheitsbedingte Ausfälle eingeschränkt.

5.8 Bran+Luebbe

Ebenfalls betrachtet wurde die ISIS-Sonde der Firma Bran+Luebbe. Dieses Spektrometer weicht konstruktiv von den übrigen untersuchten Sonden mit demselben Messprinzip ab. Die gesamte Elektronik wurde ausgelagert, im Sondenkopf befindet sich nur die Lampe. Die Länge des Messpfades kann manuell über eine Schraube variiert werden, so dass eine Sonde bei unterschiedlichen Verschmutzungsgraden eingesetzt werden kann. Nicht teil der Untersuchung, aber ebenfalls im Messbetrieb eingesetzt wurden eine optische Sauerstoffmessung sowie eine induktive Leitfähigkeitsmessung. Als Messumformer steht mit der BlueBox ein per Touchscreen zu bedienendes System zur Verfügung, an dem mehrere Sensoren parallel angeschlossen werden können. Der Zugriff ist per GSM-Modem oder vor Ort über eine LAN-Schnittstelle möglich. Die Kalibrierung der Software wird über eine Software vorgenommen. Die Sonde wird vom Hersteller oder dem erfahrenen Anwender jeweils speziell auf die Applikation und die gewünschten Parameter kalibriert.

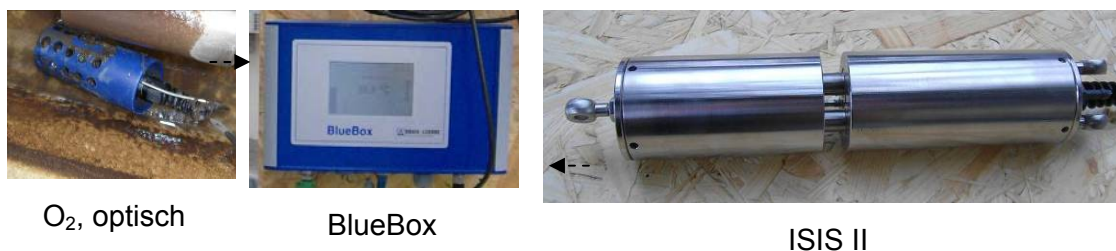


Abb. 31: Messtechnik Bran+Luebbe [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Die ISIS II-Sonde konnte bezüglich ihrer messtechnischen Eigenschaften nicht beurteilt werden. Wie sich erst im laufenden Testbetrieb herausstellte, waren die erfassten Spektren aufgrund einer Undichtigkeit am Sensorkopf verfälscht. Nach der Reparatur wurde die Sonde wieder in Betrieb genommen. Dabei wurde jedoch für die Messung der Nullspektren in Leitungswasser eine sehr hohe zeitliche Auflösung eingestellt. Nach ca. einer Woche wurde der Hersteller gebeten, die Sonde mit den in der Zwischenzeit im Labor ermittelten Werten für CSBh zu kalibrieren. Aufgrund der hohen zeitlichen Auflösung wurden die Werte aber teilweise bereits überschrieben (Ringspeicher), insbesondere die Nullspektren. Somit konnte keine funktionierende Kalibrierung erstellt werden. Ein neuer Anlauf war aufgrund der fortgeschrittenen Versuchsdauer nicht mehr möglich. Der Hersteller bat um Rücksendung der Testgeräte und die Sonde musste ohne Bewertung zurückgegeben werden.

Chapter 6

Methodik

6.1 Versuchsstand

Die Sonden wurden unter Laborbedingungen an einem Versuchsstand getestet. Dieser wurde für die Versuche geplant (siehe **Abb. 32**) und aufgebaut. Ein Vorlagebehälter (Tank) mit einem Fassungsvermögen von max. 1000 l und ein Gerinne mit den Abmessungen B x H) 0,40 m x 0,40 m (mittlere Wasserspiegelhöhe: 0,22 m) und 4 m Länge wurden verbunden. Mittels einer Tauchmotorpumpe wurde das Medium (Brauchwasser, Abwasser, Spreewasser) vom Vorlagebehälter in das Gerinne gepumpt. Über einen Kugelhahn konnte die Fördermenge im Einlaufbereich gedrosselt werden und damit die eine ausreichend hohe Anströmgeschwindigkeit und eine konstante Füllhöhe gewährleistet werden.

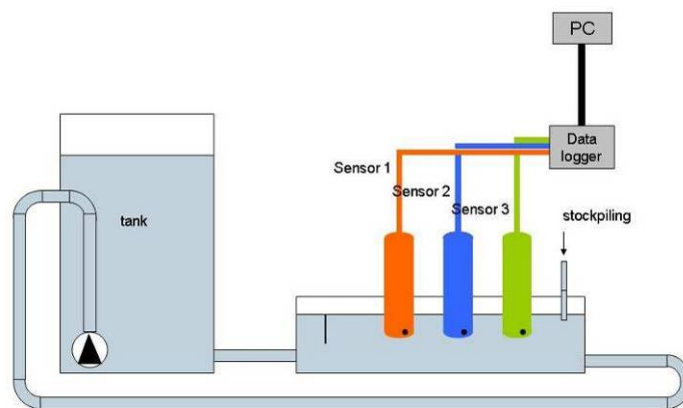
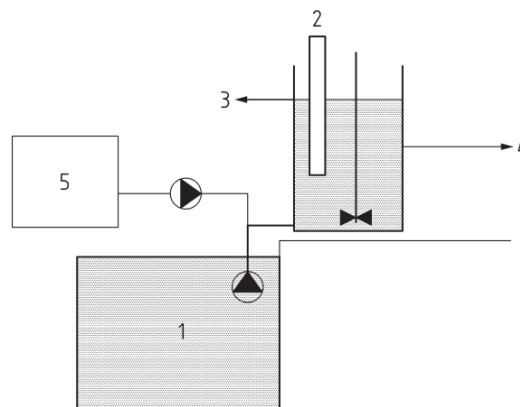


Abb. 32: Schema der Versuchsanlage [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft]



Legende

- 1 Vorratsbehälter, Prozessbehälter oder offener Kanal
- 2 Sensor/Analysegerät
- 3 Überlauf/Abfluss
- 4 Manuelle/automatische Probenahme für die Messung der Bezugswerte
- 5 Aufstocklösung zur Messung der Ansprechzeiten

Abb. 33: Beispiel einer Prüfeinrichtung [DIN EN ISO 15839, 2007]

Der Aufbau der Versuchsanlage entspricht den Empfehlungen der DIN EN ISO 15839:2007 (**Abb. 33**), für den Versuchsbetrieb wurden lediglich kleinere Anpassungen vorgenommen. Statt eines Behälters wurden die Sensoren in einem Gerinne installiert und das Medium im Kreislauf geführt. Die Aufstockung wurde am Beginn des Gerinnes durchgeführt.



Abb. 34: Gerinne mit Oberbau [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Für die dauerhafte sichere Befestigung der Sensoren wurde über dem Gerinne ein geeigneter Oberbau angeordnet, an dem die Sonden mit Hilfe der üblichen Befestigungsstangen oder Ketten installiert wurden (**Abb. 34**).

6.2 Verwendete Medien und Chemikalien

Für den Versuchsbetrieb wurden unterschiedliche Medien sowie Mischungen derselben eingesetzt.

- **Brauchwasser** (Grundwasser, welches im nahen Umkreis der Versuchsanlage gefördert wird; wurde verwendet, um die Versuchsanlage zu testen und erste Erfahrungen mit der Messtechnik zu machen)
- **Rohabwasser** (in Chargen von ca. 1 m³ am Pumpwerk Bellermannstr. der Berliner Wasserbetriebe mit einer Tauchmotorpumpe (ohne Schneidwerk) direkt aus dem Schmutzwasserkanal entnommen, lediglich Grobstoffe wurden durch den Schutzkorb der Pumpe zurückgehalten)
- **Spreewasser** (wurde an der Messstation Sophienwerder der SenGesUmV direkt aus der Spree von einem Steg im Uferbereich in einer Tiefe von 30-50 cm mit einer Tauchmotorpumpe entnommen (**Abb. 35**), ebenfalls in Chargen von ca. 1 m³)



Abb. 35: Entnahmeort an der Spree in Sophienwerder [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Das verwendete Medium wurde vor der Umfüllung in die Versuchsanlage analysiert. Die Analysen der Medien ergaben die in **Tab. 13** enthaltenen Werte. Das verwendete Abwasser weist für die Parameter CSB, NH₄-N und PO₄-P etwas höhere Konzentrationen auf als die von BROMBACH et al. (2002) zusammengestellten Werte für Mischwasser (**Tab. 4**). Dies ist durch die fehlende Verdün-

nung durch Regenwasser leicht zu erklären. Die Werte für Flusswasser aus der Spree stimmen mit den aus langjährigen Reihen der SenGesUmV ermittelten Wertebereichen (**Tab. 4**) gut überein. Für den Parameter Orthophosphat wurde ein abweichender Maximalwert gemessen, 0,43 mg/l im Vergleich zu 0,32 mg/l aus der Messreihe der SenGesUmV.

Tab. 13: Analyseergebnisse der verwendeten Medien

Abwasser				
	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Anzahl	7	7	7	6
min	591	45,50	0,51	3,97
max	1088	89,60	0,97	8,56
mittel	788	60,92	0,74	5,88
Flusswasser				
Anzahl	5	6	6	6
min	17	0,05	0,39	0,12
max	46	0,25	1,68	0,43
mittel	35	0,16	1,04	0,21
Brauchwasser				
Anzahl	2	3	3	1
min	10	0,76	1,13	<0,01
max	18	1,25	1,52	<0,01
mittel	14	0,95	1,27	<0,01

Für die Aufstockungsversuche wurden als Chemikalien DiAmmoniumsulfat (technisch, 99 %) und Kaliumnitrat (reinst, 99%) eingesetzt.

6.3 Arbeitsprogramm

Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit der Sonden zu testen. Dabei stand der Anwendungsfall Mischwassermonitoring im Vordergrund. Die Anforderung lag auf der Untersuchung von Ansprechzeit, Messgenauigkeit und Möglichkeiten der Kalibrierung. Um die Eignung der Sonden zu testen, wurden in kurzer Zeitabfolge unterschiedliche Testreihen durchgeführt (siehe Arbeitsprogramm). Im Dauerversuch konnten nur Phasen von mehreren Tagen herangezogen werden, so dass die Aussagemöglichkeiten über die Langzeitstabilität von Kalibrierungen und die Verfügbarkeit von Sonden bei üblichen Wartungsintervallen eingeschränkt ist. Um die Eignung der Sonden für das Mischwassermonitoring zu testen, wurde auf die Anwendung standardisierter Verfahren verzichtet. Alle Tests wurden mit realem Medium durchgeführt, es wurde kein synthetisch hergestelltes Abwasser verwendet. Die praktische Applikation zur Abbildung des Verhaltens im Mischwasserfall - niedrige Ausgangskonzentration und plötzlich schnell ansteigende Konzentration - stand im Mittelpunkt der Untersuchungen. Das Vorgehen bei der Kalibrierung entspricht im Wesentlichen den Möglichkeiten, die bei einem Mischwassermonitoring gegeben sind. Hierbei handelt es sich um sehr heterogene Einzelereignisse, für die eine herkömmliche Kalibrierung schwierig durchzuführen ist, weil sich die zu messende Matrix ständig ändert. Eine Gesamtübersicht des Arbeitsprogramms ist in **Tab. 14** (Teile 1-3) enthalten. Im Einzelnen lassen sich folgende Ziele unterscheiden (Vorgehen):

- Aufstockungsversuche
 - Ansprechverhalten NH₄-N -Sonden (durch Zugabe von DiAmmoniumsulfat)
 - Ansprechverhalten NO₃-N -Sonden (durch Zugabe von Kaliumnitrat)
 - Ansprechverhalten optischer Systeme zur Messung CSBeq, sowie alle Sonden (Zugabe von Abwasser bzw. von Mischungen aus Abwasser und Flusswasser/Brauchwasser)
- Verdünnungsversuche

- Ansprechverhalten aller Sonden (Verdünnung von Abwasser mit Flusswasser/ alternativ Brauchwasser bzw. Verdünnung von Mischungen aus Abwasser und Flusswasser bzw. Brauchwasser mit Flusswasser/ alternativ Brauchwasser)
- Dauerversuch
 - Stabilität der Messwerte unter konstanten Bedingungen (Medium Abwasser, Flusswasser und Brauchwasser)

Die Tests wurden über einen Zeitraum von 4 Monaten durchgeführt. In zeitlicher Reihenfolge wurden zuerst Versuche mit Brauchwasser gefahren, um die Versuchseinrichtungen zu überprüfen und mit der Messtechnik vertraut zu werden (Dauer ca. 1 Monat). Anschließend wurde zum Medium Abwasser übergegangen, hier stand der Anwendungsfall Kanalmonitoring und Mischwasser im Zentrum der Untersuchungen (Dauer ca. 1,5 Monate). Zuletzt wurden nach einer gründlichen Reinigung des Versuchsstandes, um eventuelle Beeinträchtigungen aus Restverschmutzungen durch das vorher eingesetzte Abwasser zu vermeiden, die Versuche mit Flusswasser aus der Spree durchgeführt (Dauer ca. 1,5 Monate). Die Versuchszeitdauern variierten dabei von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen.

Tab. 14 Arbeitsprogramm (Teil 1)

Nummer	Ziel	Versuchsart	Medium	Zugabe	Datum	Startzeitpunkte	Dauer	Parameter	Kalibrierung	Anzahl Aufstockungen /Verdünnungen	Konzentrations- sprünge [mg/l]	Variationsbereich Konzentration [mg/l]
01	Einarbeitung	Aufstockung	Brauchwasser	KNO ₃	04.06.2008	11:56; 13:06	5 h	NO3-N	1,2; 22,0	2	15 ; 5	1-30
02	Einarbeitung	Aufstockung	Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	04.06.2008	18:05	1 h	NH4-N		1		-
03	Einarbeitung	Aufstockung	Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	05.06.2008	12:39; 14:12; 15:20	5 h	NH4-N	9,11	3	5	9-25
04	Einarbeitung	Aufstockung	Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	16.06.2008	11:44	1 h	NH4-N		1		-
05	Anspruchverhalten	Aufstockung	Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	17.06.2008	11:36; 11:47; 12:45; 13:42	5 h	NH4-N	3,5	4	5	3,5-20
06	Einarbeitung	Dauerversuch	Abwasser		18.06.2008	10:30	2 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P	523; 284 46,6	-		350-500 46-19 0,6 1
07	Stabilität	Dauerversuch	Abwasser		23.06.2008	12:13	3 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				100-700 45-25 0,6 1-6
08	Anspruchverhalten	Aufstockung	Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	27.06.2008	17:50; 18:38; 19:19; 20:00; 20:36	5 h	NH4-N	7,21; 12,0	5	5; 5; 5; 10; 10	7-32
09	Stabilität	Dauerversuch	Abwasser		30.06.2008	9:50	4 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				115 15 0,7 0,6
10	Stabilität	Dauerversuch	Brauchwasser		03.07.2008	13:00	1 Tag	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				- - - -
11	Anspruchverhalten	Aufstockung	Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	04.07.2008	12:35; 12:50; 13:07; 13:20	2 h	NH4-N	14,4	4		14,4-84
12	Anspruchverhalten	Aufstockung	Brauchwasser	KNO ₃	04.07.2008	16:45; 17:00; 17:15; 17:30	2 h	NO3-N	0,735	4	2,5	0,7-12
13	Stabilität	Dauerversuch	Abwasser		07.07.2008	11:45	5 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P	280 / 136 46,8 0,9			140-650 50-35 0,5 3,5
14	Stabilität	Dauerversuch	Abwasser		14.07.2008	12:00	2 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P	133 / 406 56,8 1,1			- - 1 -
15	Mischwasserereignis	Verdünnung	Abwasser	Brauchwasser	16.07.2008	10:00; 11:31; 13:00; 14:31	6 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P		4	20-200	450-80 50-10
16	Abklingen des Mischwasserereignis	Aufstockung	Mischung Abwasser/ Brauchwasser	Abwasser	17.07.2008	09:55; 11:05; 12:05; 13:05	4,5 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P		4	30-300	2,6-1,4 80-730 20-40 1,2 1,6-7,6

Tab. 7 Arbeitsprogramm (Teil 2)

Nummer	Ziel	Versuchsart	Medium	Zugabe	Datum	Startzeitpunkte	Dauer	Parameter	Werte für Kalibrierung	Anzahl Aufstockungen /Verdünnungen	gewünschte Konzentrations-sprünge [mg/l]	Variationsbereich Konzentration [mg/l]
17	Stabilität	Dauerversuch	Mischung Abwasser/ Brauchwasser		17.07.2008	14:00	4 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				
18	Stabilität	Dauerversuch	Abwasser		21.07.2008	12:00	4 Tage	NH4-N NO3-N PO4-P	59.1; 54.4 ¹	1		200-1000 75-7.5 1-2 3.5-8.5
19	Temperaturabsenkung	Verdünnung	Abwasser	Brauchwasser	28.07.2008	10:35	2 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P	16.3 6.62	1		- - 9,0 abnehmend -
20	Temperaturabsenkung	Verdünnung	Mischung Abwasser/ Brauchwasser	Brauchwasser	29.07.2008	9:32	2 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P		1		850-650 30-15 4,7-2,8
21	Stabilität	Dauerversuch	Mischung Abwasser/ Brauchwasser		29.07.2008		1 Tag	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				- - - 2,8
22	Anspruchverhalten	Aufstockung	Mischung Abwasser/ Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	30.07.2008	13:57	2 h	NH4-N		2	8	0,2-16,3
23	Anspruchverhalten	Verdünnung	Mischung Abwasser/ Brauchwasser	Brauchwasser	31.07.2008	10:35; 11:56; 13:19	4 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P		3		- - -< 10 -
24	Stabilität	Dauerversuch	Mischung Abwasser/ Brauchwasser	Brauchwasser	31.07.2008	15:00	4 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				- - -< 10 -
25	Stabilität	Dauerversuch	Flusswasser		04.08.2008	17:00	4 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P	33,1 Stipscan 0,3 0,7			35 0,4-0,0 0,5-0,8 0,2
26	Anhebung NH ₄ -N	Aufstockung	Flusswasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	08.08.2008	16:15	1 h	NH4-N		1		0-0,5
27	Einfluss	Aufstockung	Flusswasser	KNO ₃	08.08.2008	16:46	1 h	NO3-N		1		<1
28	Mischwasserreinigung	Aufstockung	Flusswasser	Mischung Abwasser/Flusswasser	08.08.2008	17:29; 18:00	2 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P		2	2,5	30-70 2,9-5,2 0,8 0,5-1
29	Stabilität	Dauerversuch	Mischung Abwasser/ Flusswasser		08.08.2008	19:30	2 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				30-70 2,9-5,2 0,8 0,5-1

¹ Wiederholung der Kalibrierung; ² Zwei-Punkt-Kalibrierung

Tab. 7 Arbeitsprogramm (Teil 3)

Nummer	Ziel	Versuchsart	Medium	Zugabe	Datum	Startzeitpunkte	Dauer	Parameter	Werte für Kalibrierung	Anzahl Aufstockungen /Verdünnungen	gewünschte Konzentrations-sprünge [mg/l]	Variationsbereich Konzentration [mg/l]
30	Stabilität	Dauerversuch	Flusswasser		11.08.2008	13:00	4 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				30 0,0-0,2 1,0 0,2-0,5
31	Temperaturabsenkung	Verdünnung	Flusswasser	Brauchwasser	15.08.2008	11:00	2 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P				- 0,2-0 0,8 -
32	Anspruchverhalten	Aufstockung	Mischung Flusswasser/ Brauchwasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	15.08.2008	15:00 - 17:00	3 h	NH4-N		5	2	0-10
33	Einfluss Kalium	Aufstockung	Mischung Flusswasser/ Brauchwasser	KNO ₃	15.08.2008	15:15 - 17:15	3 h	NO3-N		5	1	0,8-6
34	Stabilität	Dauerversuch	Flusswasser		18.08.2008	15:00	4 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P	24,8 / 49,5 5,9; 9,7 ¹			35-25 0,0 9. abnehmend bis 2 0,4
35	Anspruchverhalten	Aufstockung	Flusswasser	Abwasser	22.08.2008	10:20	3 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P		4	8	35-135 0-22 2 1,5-2,5
36	Stabilität	Dauerversuch	Flusswasser		25.08.2008	12:15	2 Tage	CSB NH4-N NO3-N PO4-P	0,1 2,4			0,1 2-6 0,5
37	geringe NH ₄ -N	Aufstockung	Flusswasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	27.08.2008	13:13	1 h	NH4-N NO3-N	0,3 3,9	1		-
38	Schwankung	Aufstockung	Flusswasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	29.08.2008	13:45	1 h	CSB NH4-N	29,5	1		0-0,3
39		Aufstockung	Flusswasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	02.09.2008	10:32	1 h	NH4-N CSB		1		0,1-0,4 -
40	Temperaturabsenkung	Verdünnung	Flusswasser	Brauchwasser	02.09.2008	8:00	1 h	NH4-N NO3-N PO4-P	0,4 2,5			2,5 0,7
41	Anspruchverhalten	Aufstockung	Mischung Flusswasser/ Brauchwasser	Abwasser	03.09.2008	10:03	1 h	CSB NH4-N NO3-N PO4-P		2	5	20-100 0,1-10 2,5 0,5
42	Einfluss Kalium	Aufstockung	Mischung Flusswasser/ Brauchwasser	KNO ₃ / (NH ₄) ₂ SO ₄	04.09.2008	08:56; 11:12; 14:40	8 h	NH4-N NO3-N		3	0,2 1,5	0,1-0,6 6,5-10,5
43	Test Kalibrierung	Aufstockung	Flusswasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	06.09.2008	10:48	8 h	NH4-N	0,2	15	0,2-30	0,2-80
44	Test Kalibrierung	Aufstockung	Flusswasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	08.09.2008	14:00	7 h	NH4-N	11,7	15	0,2-30	0,2-80
45	Test Kalibrierung	Aufstockung	Flusswasser	(NH ₄) ₂ SO ₄	18.09.2008	13:00	8 h	NH4-N	0,2; 11,7 ²	15	0,2-30	0,2-80

¹ Wiederholung der Kalibrierung; ² Zwei-Punkt-Kalibrierung

6.4 Versuchsdurchführung

Es war erforderlich, für die Versuche mit Ab- und Spreewasser wöchentlich einen Transport durchzuführen, da das Medium regelmäßig ausgetauscht werden musste. Dies resultierte aus den Ver-

suchen (Verdünnung bzw. Konzentrationsänderung durch Aufstockung im Versuchsbetrieb) sowie aus von außen nicht zu beeinflussenden Faktoren (Pumpenbetrieb sowie Umgebungstemperatur), die zu einer Temperaturerhöhung auf ca. 40 °C führten. Dabei wurde immer darauf geachtet, dass die Sonden nur im zulässigen Temperaturbereich betrieben werden. Die Zugabe von kühlerem Brauchwasser verschaffte nur kurzfristigen Spielraum. Insgesamt wurden 7 Abwassertransporte und 6 Spreewassertransporte durchgeführt. Dabei wurde jeweils rund 1 m³ Medium transportiert (**Abb. 36**).



Abb. 36: Probentransport von der Spree [Bild: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Das Medium wurde nach Umfüllung in den Vorlagebehälter in der Versuchsanlage kontinuierlich im Kreislauf geführt, das Flüssigkeitsvolumen betrug dabei ebenfalls ca. 1 m³. Im Gerinne gab es eine gute Durchmischung und ausreichende Fließgeschwindigkeiten, um eine gleichmäßige Anströmung der Sensoren zu gewährleisten.

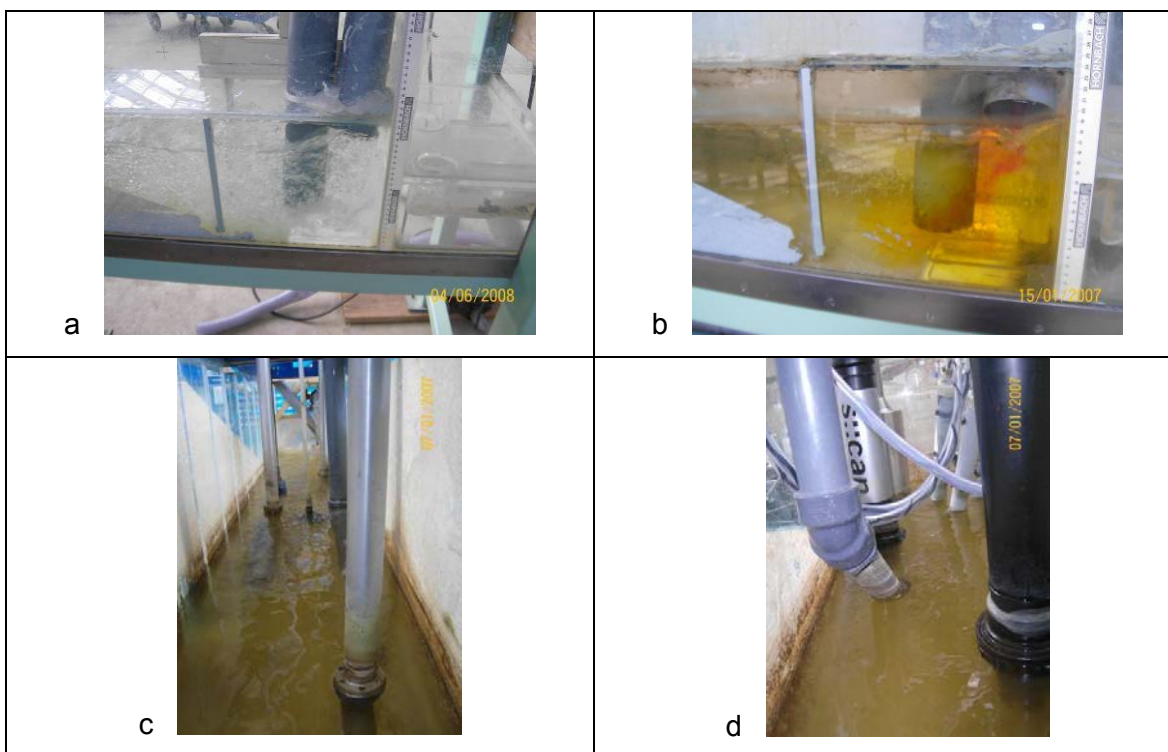


Abb. 37: Strömungsverhalten im Gerinne, a: Einlaufbereich, b Verteilung des Farbtacers nach Zugabe im Einlaufbereich, c+d: Anströmung der Sonden im Gerinne [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Die Durchmischung wurde mit Hilfe von Farbtacerversuchen optisch überprüft. Die zulässige Anströmgeschwindigkeiten der Sonden liegen zwischen mindestens 0,01 m/s und maximal 3 m/s. Dieser weit gefasste Bereich erlaubte es, die Fließgeschwindigkeit ohne gesonderte Messungen als den Anforderungen entsprechend zu beurteilen (**Abb. 37**).

Eine Beeinflussung der Messergebnisse der optischen Sonden durch Lichteinstrahlung konnte nicht festgestellt werden. Einen Schutz vor direkter Sonneneinstrahlung in das Medium bot die im Messgerinne aus vorhergehenden Versuchen vorhandene Beschichtung mit Sand. Der direkte Vergleich der Messergebnisse Sonden verschiedener Bauweisen (offener Messspalt vs. Messzylinder) ergab keine Unterschiede.

Durch die Jahreszeit, den Standort und die Kreislaufführung des Mediums bedingt erfolgte eine Temperaturerhöhung im Medium. Dabei wurden 40 °C im Regelfall nicht überschritten. Bei einer kurzzeitigen Überschreitung der 40°C-Marke im Versuchszeitraum erfolgte eine automatische Abschaltung der Messung mit der ionenselektiven VARiON-Sonde (WTW). Nach Erreichen der zulässigen Betriebstemperatur konnte die Messung fortgesetzt werden. Eine negative Beeinflussung der Messergebnisse der Sonden durch die im Vergleich zur Standardapplikation Abwasser höheren Temperaturen konnte nicht beobachtet werden.

In gezielten Versuchen wurden Sonden für die folgenden Parameter getestet (Messverfahren):

- NH₄-N (ionenselektiv)
- NO₃-N bzw. NO₃-Neq (ionenselektiv+optisch),
- CSBeq bzw. SAK254 (optisch)
- PO₄-P (Analysatoren mit vorbereitender Filtration)

Die Sonden wurden in der Regel parallel getestet. Vor jedem Test wurden die Sonden vorbereitet (z.B. nötige Anpassungszeit an das Medium bei ISE-Sonden) und in der Regel kalibriert (siehe Kalibrierwerte in

Tab. 7). Teilweise wurde auf eine Neukalibrierung bewusst verzichtet, um die Gültigkeit der Kalibrierung nach einem Tausch des Mediums zu überprüfen. Bei der Kalibrierung wurden die Hinweise der Hersteller (sowohl persönliche als auch aus Anleitungen) befolgt.

Die Kalibrierung der ISE-Sonden erfolgte bis auf eine Versuchsreihe immer als Matrixabgleich, d.h. durch Eingabe eines Offsets wird die charakteristische Kurve der Sonde an den zeitnah ermittelten Laborwert angepasst (**Abb. 10**). Zuletzt wurde versucht, die Sonden mit einer 2-Punkt-Kalibrierung direkt im Medium für die Messung vorzubereiten (Versuch 45).

Die Kalibrierung der Spektrometersonden erfolgte als 2-Punkt-Kalibrierung. Damit wurde teilweise von der Herstellerempfehlung, (Nivus: 10-20 Punkte aus dem gesamten Messbereich) zu verwenden, abgewichen. Aufgrund des nicht vorhandenen Tagesganges mit wechselnden Konzentrationen war eine aufwändigere Kalibrierung an dieser Stelle nicht möglich, und auch nicht sinnvoll. Die beiden anderen Hersteller (wtw, Endress+Hauser) verfolgen von vorneherein nur ein das Konzept der 2-Punkt-Kalibrierung.

Für die Kalibrierung und als Referenzmessung wurde in der Nähe der Sonden jeweils eine Probe gezogen, und anschließend im Labor analysiert. (CSB, PO₄-P, NH₄-N, NO₃-N). Die Filtration für die Parameter NH₄-N und NO₃-N erfolgte größtenteils vor Ort direkt nach der Probenahme. Die Analysen dieser Parameter wurden teilweise ohne Zeitverzug direkt am Versuchstand. Bei den Analysewerten sind die durch Probenahme und Probenvorbehandlung sowie die Messungengenauigkeit der verwendeten Küvettentests (siehe **Tab. 15**) entstehenden Abweichungen zu berücksichtigen. Bei den Aufstockungsversuchen wurde je Schrittweite eine Probe gezogen, ansonsten wurde mind. 1 Probe je Tag gezogen und auf die „Testparameter“ (NH₄-N, NO₃-N, CSB, PO₄-P) untersucht. Im Labor wurde durch eine einfache Bestimmung sowie eine Kontrollbestimmung an der verdünnten Probe (Verdünnungsverhältnis i.d.R. 1:1-1:3) analysiert.

Tab. 15: Verwendete Küvettentests [Hach Lange, modifiziert 2008]

Parameter	Messbereich Küvetten-Test [mg/l]	Standard	Vertrauensbereich (mg/l)	Vertrauensbereich (%)
Ammonium	47 - 130	80	+/- 10	+/- 12,5
Ammonium	2 - 47	25	+/- 1,5	+/- 6
Ammonium	0,015 - 2	1	+/- 0,1	+/- 10
CSB	150 - 1000	500	+/- 30	+/- 6
CSB	15 - 150	50	+/- 6	+/- 12
CSB	5 - 60	30	+/- 3	+/- 10
CSB	100 - 2000	1000	+/- 40	+/- 0,4
Kalium	8 - 50	30	+/- 5	+/- 16,7
Nitrat-N	0,23 - 13,5	6	+/- 0,40	+/- 6,7
Nitrit-N	0,015 - 0,6	0,3	+/- 0,03	+/- 10
Phosphat	0,05 - 1,5	1	+/- 0,1	+/- 10
Phosphat	2 - 20	10	+/- 1	+/- 10

Im Rahmen der Qualitätssicherung des Labors wurde ein Vergleich zwischen den Verfahren nach DIN und den Küvettentests durchgeführt, beispielsweise für den CSB (**Abb. 38**). Bei sorgfältiger Durchführung der Analysen ist eine hohe Korrelation zwischen beiden Verfahren zu erreichen, wie in der Untersuchung an Rohabwasserproben (Wertebereich 400 – 1400 mg CBS/l) gezeigt werden konnte.

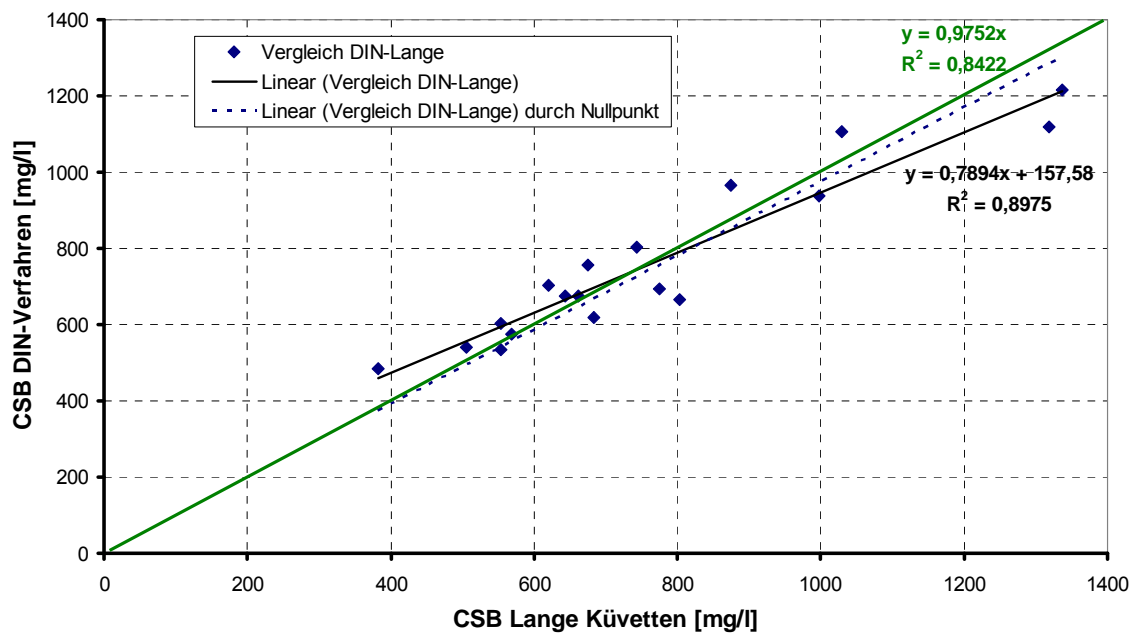


Abb. 38: Vergleich CSB-Messung nach DIN mit Küvettenverfahren

Bei der Durchführung der Versuche im Rahmen dieses Projektes wurde zu jedem Zeitpunkt, an dem eine Probe für Laboranalysen entnommen wurde, die zu untersuchenden Parameter direkt an den Anzeigeeinheiten abgelesen. Durch dieses Vorgehen wurde sichergestellt, dass zu jedem Laborwert ein eindeutiger nachvollziehbarer Messwert vorliegt. Diese Werte sind in den Diagrammen zu den Versuchen im **Kapitel 7** als einzelne Punkte dargestellt. Wie sich im Verlauf des Projektes herausstellte, hat diese Vorsichtsmaßnahme durchaus ihre Berechtigung, da bei einer fehlerhaften Systemuhrzeit die Messwerte vom Datenschreiber mit einem falschen Zeitstempel abgelegt wurden. Aus dem bekannten Wertepaar (Messwert-Sondenwert) kann man unter Umständen die auf-

tretenden Zeitdifferenzen zwischen der Ist-Zeit (Probenahme) und der Systemzeiten der Controller im Nachhinein korrigieren, wenn ein regelmäßiges Muster zu erkennen ist.

Die Messwerte wurden in den kleinstmöglichen Intervallen aufgezeichnet, um auch sehr kurzfristige Änderungen bei den relativ kurzen Versuchsdauern zu erfassen. Die Zeiten reichen von 5 s bis 1 min bei ISEs über 1-2 min bei Spektrometern bis hin zu 10-15 min bei den Analysatoren.

Für die Aufstockungen mit Chemikalien wurde vorab die aktuelle Konzentration des gesuchten Parameters ($\text{NH}_4\text{-N}$ oder $\text{NO}_3\text{-N}$) ermittelt, und anschließend stöchiometrisch die für eine Aufstockung um einen bestimmten Wert nötige Chemikalienmenge ermittelt und abgewogen. Die verwendete Waage Sartorius AC 120S hat eine Genauigkeit von 0,0001 g. Das tatsächlich erzielte Konzentrationsniveau nach der Aufstockung wurde dann wiederum anhand einer Laboranalyse kontrolliert. Die in kristalliner Form vorliegenden Chemikalien wurden vor der Zugabe einer geringen Menge Wasser (vorzugsweise das Medium) gelöst. Zudosiert wurde am Beginn des Gerinnes. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist eine stark erhöhte Konzentration, da für die Aufstockung zuerst nur das begrenzte Volumen im Gerinne zur Verfügung steht. Idealerweise sollte die Sonde somit bei hinreichend kurzem Messintervall einen kurzen Peak anzeigen und anschließend das durch die Aufstockung erzielte Konzentrationsniveau im gesamten Flüssigkeitsvolumen. Im Behälter wird die Konzentration durch Verdünnung im größeren Volumen wieder auf ein etwas niedrigeres Niveau abgesenkt, welches dann durch eine Laboranalyse ermittelt wird. Durch dieses Vorgehen wird an den Sonden unmittelbar nach der Aufstockung ein Peak erzeugt, der messtechnisch erfasst werden kann, anschließend sollen die Sonden das voll durchmischte Konzentrationsniveau korrekt aufzeichnen. Analog zu den Aufstockversuchen wurde auch bei Verdünnungen entweder Brauchwasser oder Spreewasser am Beginn des Gerinnes zugegeben.

Für die Aufstockung mit Abwasser/Mischwasser bzw. Verdünnungen mit Flusswasser/Brauchwasser wurde zunächst etwas Medium aus dem Versuchsstand abgelassen (ca. 100-300 l). Anschließend wurde diese Menge mit dem Aufstockungs-/Verdünnungsmedium ersetzt. Dieser Vorgang dauerte insgesamt ca. 10 – 15 min.

Zusätzlich wurden spezielle Tests zum Einfluss der Kalibrierung auf ionenselektive Sonden ($\text{NH}_4\text{-N}$) am Ende des Versuchszeitraums durchgeführt (Versuche 43-45). Hierzu wurden die Sonden in einem kleinen Behälter (Flüssigkeitsvolumen ca. 15 l) installiert. Das Medium wurde durch Rühren in Bewegung gehalten. Getestet wurden durch Aufstockung von Spreewasser mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hierbei das Ansprechverhalten und die Genauigkeit der Sonden in Abhängigkeit von verschiedenen Kalibrierungsarten (Matrixabgleich bzw. 2-Punkt) und unterschiedlichen Verhältnissen des Kalibrierungspunktes zum gesamten Messbereich. Um die Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurden bei jedem Versuch exakt dieselben Aufstockungsschritte nachvollzogen.

Da im Vorfeld entschieden wurde, von jedem Hersteller das gesamte verfügbare Paket inkl. Messumformer und Datenschreiber zu testen, um alles aus einer Hand zu beurteilen und die Daten per USB-Stick einzusammeln, mussten in regelmäßigen Abständen die Daten der verschiedenen Systeme gesichert werden. Neben USB-Sticks wurden dabei parallele Schnittstellen und LAN-Schnittstellen genutzt. Aufgrund der bei allen Systemen eingesetzten Ringspeicher kam es in einigen Fällen temporär zu Datenverlusten. Für ähnlich angelegte Projekte empfiehlt sich, die Daten zumindest auf einem zentralen Rechner zu sammeln und dort mit einem zusätzlichen, einheitlichen Zeitstempel zu versehen. Die eingesammelten Dateien, die in den Formaten .txt, .csv und .xls vorlagen, mussten manuell zusammengefügt werden. Aus den hier angeführten Schwierigkeiten resultierte der Wunsch nach einer Möglichkeit, die Daten ordentlich und auch für die weiteren Auswertezwecke sinnvoll abzulegen, ohne dass immer wieder neue Importfilter für die unterschiedlichen ASCII-Dateien definiert werden mussten. Daher wurden parallel zu ASCII-Dateien mit allen Daten, die mittels der Unix-Befehle sort, uniq und weitere zusammengefügt wurden, die anfallenden Daten auch in einer Access-Datenbank abgelegt. Beim Import der Daten in die Datenbank er-

folgte automatisch eine Prüfung auf Redundanzen, so dass in der Datenbank zu jedem Sensor und Zeitpunkt auch nur ein Messwert abgelegt wurde.

Weiterhin wurde zur Auswertung der Daten neben Excel die Software Origin eingesetzt. Hier bestehen einige Vorteile, die den Ausschlag für die Verwendung parallel zu Excel sinnvoll erscheinen lassen. Zum einen besteht keine Beschränkung bezüglich der Länge einer Datenreihe (Excel: max 65000 Datensätze), zum anderen bieten die grafischen Darstellungsmöglichkeiten mehr Optionen. Insbesondere ist es möglich, lange Versuchszeiträume mittels einer Scroll-Funktion Stück für Stück zu betrachten und so optische Auffälligkeiten zu erkennen. Auch sind die Möglichkeiten, große Serien von gleichartigen Diagrammen zu erstellen, ungleich handlicher.

Chapter 7

Ergebnisse

7.1 Vorbemerkungen

Nach Absprache mit den Herstellern und dem Kompetenzzentrum Wasser wurden die getesteten Produkte für die folgenden Auswertungs- und Bewertungsdarstellungen anonymisiert.

Im Bericht sind ausgewählte Darstellungen zu den einzelnen Versuchsergebnissen enthalten, eine ausführliche Darstellung aller Versuche ist auf CD-ROM erhältlich.

Aus den Angaben der Hersteller zu den Messunsicherheiten (siehe Kapitel 6.8) wurde für jeden Sensor eine zulässige Abweichung vom tatsächlichen Messwert errechnet, diese zulässigen Bandbreiten sind in ausgewählten Diagrammen mit Hilfe gestrichelter Linien um die tatsächlichen Messwerte angegeben. Da auch die Küvettentests im Labor mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, wurden auch hier die Schwankungsbreiten berücksichtigt. Dabei wurden folgende prozentuale Abweichungen der Küvettentests unter Berücksichtigung der Angaben des Herstellers zu den Vertrauensbereichen (vergleiche Kapitel 6.4) festgelegt:

- CSB: +/- 10 %
- NH₄-N: +/- 10 %
- NO₃-N: +/- 7 %
- PO₄-P: +/- 10 %

Aufgrund eines nicht identifizierten Gerätefehlers des Messumformers von Hersteller C wich die Systemuhrzeit von der echten Uhrzeit ab. Eine plausible Verteilung des Gangfehlers der Systemzeit ist nicht möglich (siehe Kapitel 5.5). Daher war nur eine manuelle Korrektur der Datumsstempel von Fall zu Fall möglich (**Abb. 39**). Die Ganglinie der Sondenmesswerte wurde verschoben, als Orientierungspunkte dienten dabei die zeitlich bekannten Ablesewerte. Ohne diese Korrektur führt das scheinbar deutlich frühere Ansprechen der Sonden von Hersteller C möglicherweise zu Fehlinterpretationen durch den Betrachter. Für die Auswertungen hatte diese Fehlfunktion keine negativen Folgen, da zur Untersuchung der Genauigkeit Ablesewerte verwendet wurden. Für die Betrachtungen zum Ansprechverhalten und zur Stabilität ist eine absolute Genauigkeit der Zeit nicht erforderlich, da hier nur die Datenreihe selbst betrachtet wird. Das genaue Vorgehen bei der Auswertung wird im Kapitel 8.1 erläutert.

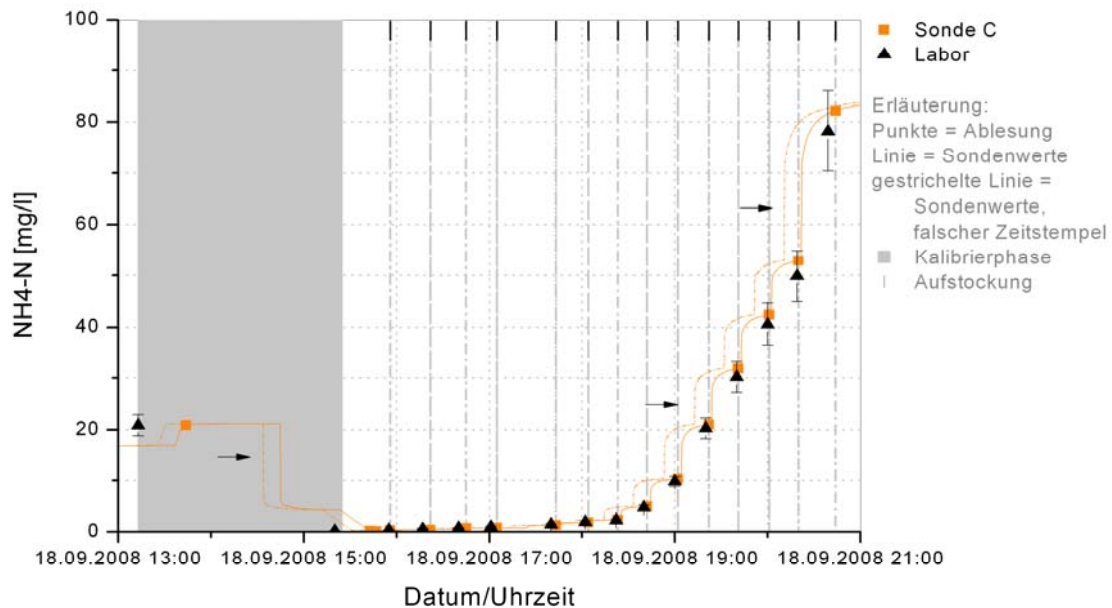


Abb. 39: Vergleich der Messwerte von Hersteller C, ohne Korrektur des Datumstempels und mit manueller Korrektur

7.1.1 Darstellung der Versuche

Die Abbildungen sind nach einem einheitlichen Schema aufgebaut. Durch schwarze Dreiecke werden Laborwerte gekennzeichnet. Zu jedem Laborwert werden die Vertrauensbereiche der Küvettentests angegeben. Mit farbigen Punkten sind die direkt abgelesenen Messwerte gekennzeichnet, die farbigen Linien kennzeichnen die aus der Datenaufzeichnung gewonnenen Messwerte. Es wurde die ganze Datenreihe ausgewählt. Auf eine Mittelwertbildung wurde verzichtet, um die gesamte Dynamik der Messung abzubilden. Zusätzlich sind in einigen Darstellungen die zulässigen, aus Herstellerangaben übernommenen Fehlergrenzen der Sonden in Form von gestrichelten Linien mit angegeben. Grau hinterlegte Bereiche markieren Zeiträume, in denen eine Kalibrierung vorgenommen wurde. Durch Striche am oberen Rand der Darstellung sind die Zeitpunkte der Aufstockungen gekennzeichnet, diese werden gestrichelt fortgesetzt, um den Schnittpunkt mit der Ganglinie der Sondenwerte finden zu können. Blau Dreiecke kennzeichnen die Zugabe von Wasser zur Verdünnung, eine gestrichelte senkrechte Linie führt zum Schnittpunkt mit der Ganglinie der Sondenwerte. Im Text sind Abbildungen von Versuchen zur $\text{NH}_4\text{-N}$ -Messung dargestellt, weitere Darstellungen sind dem Bericht in digitaler Form beigelegt.

7.1.2 Statistische Auswertung

Für die Auswahl des Kriteriums für die Bewertung der Messgenauigkeit wurden verschiedene statistische Methoden verglichen.

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n} \right]^{0,5}$$

Die Verwendung der Wurzel aus dem mittleren quadratischen Fehler, (Englisch: root mean square error (RMSE)) ermöglicht den direkten Vergleich Sondenmesswert - Ablesung. Der Fehler wird in der selben Einheit angegeben wie die zu vergleichenden Messwerte selbst. Damit kann die Größenordnung direkt in Bezug zu der verwendeten Datengrundlage eingeschätzt werden. Der

Nachteil bei der Verwendung dieser Größe besteht darin, dass nur eine Rangfolge der Sonden erstellt werden kann und keine Klassifizierung, wie es bei der Verwendung des Bestimmtheitsmaßes ($R^2 = 0 \dots 1$) möglich ist. Das Bestimmtheitsmaß gibt an, wie gut eine Regressionsgerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu einer Datenmenge passt.

$$R^2 = 1 - \frac{RSS}{TSS}$$

Bei der linearen Regression können Zwangspunkte gesetzt werden. Im Rahmen der statistischen Bewertung wurde daher untersucht, ob eine Bewertung mit festem y-Achsenabschnitt gleichwertig oder besser als eine freie Anpassung der Regressionsgerade für die Beurteilung der Güte der Messung geeignet ist, da hier mögliche Sonden-interne Offsets berücksichtigt werden können. Für einige Auswertungen gilt, dass alle Methoden zum selben Ergebnis führen (**Tab. 16**). Teilweise weichen die Aussagen der verschiedenen Methoden auch voneinander ab. Dies ist insbesondere bei der Verwendung optischer Sonden zu beobachten.

Tab. 16: Vergleich statistischer Ansätze zur Bewertung der Messgenauigkeit (Auswertung der Messung von $\text{NH}_4\text{-N}$)

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F
RMSE ($x \leftrightarrow y$)	9,53	6,31	11,06	14,28	8,74
R^2	0,81	0,89	0,73	0,77	0,87
$R^2 (y=0)$	0,88	0,92	0,83	0,83	0,92

Die Verwendung des Bestimmtheitsmaß ($y=0$) wurde für die Auswertung bevorzugt, da der theoretischen Verlauf einer Messgeraden berücksichtigt wird.

7.2 Auswertung

7.2.1 Ammonium

Alle Messungen des Parameters Ammonium erfolgten mit ionenselektiven Sonden. Hierbei handelt es sich um kontinuierlich messende Systeme, theoretisch wäre also eine lückenlose Aufzeichnung der Messdaten möglich. In der Praxis wäre diese Datenflut allerdings nicht handhabbar und in der Regel wird vom Hersteller ein Messintervall für die Aufzeichnung der Daten vorgegeben. An den Signalausgängen der Messumformer liegt aber kontinuierlich ein Wert an. Die im Test gewollt in Intervallen von 5 sek.-1 min. hoch aufgelöst aufgezeichneten Messwerte werden im Folgenden diskutiert.

Zusätzlich zu den im Vorfeld definierten Kriterien (Messgenauigkeit, Ansprechverhalten, Wartungshäufigkeit, Kalibrieraufwand) sollte bei den ISE-Sonden die Auswirkung der typischen Messcharakteristik untersucht werden. Im Messbereich unter 1 mg/l ist das Verhalten der Sonden nicht-linear. Dort interessierte die Frage, ob die Messergebnisse reproduzierbar sind.

Um den Einfluss unterschiedlicher Matrixanpassungs- bzw. Kalibrierungsmethoden zu testen, wurden drei Tests in einem definierten Flüssigkeitsvolumen durchgeführt:

- Kalibrierung bei 0,2 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
- Kalibrierung bei 11,7 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
- Kalibrierung bei 0,2 und 11,7 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$

Zu dieser Versuchsreihe führte die Überlegung, wie den ISEs für ein Gewässermonitoring eingesetzt werden können, wenn die Sonden laut Hinweisen der Hersteller nicht in Bereichen unter 1,5 mg/l kalibriert werden dürfen. Dieser Hinweis wurde bewusst ignoriert und eine Kalibrierung bei 0,2 mg/l durchgeführt. Anschließend wurde die Testreihe mit einer Kalibrierung in einem zulässigen Bereich durchgeführt (11,7 mg/l), wobei hier auch die Fragestellung interessiert, ob die hohen Wer-

tebereiche (bis ca. 80 mg NH₄-N/l) korrekt erfasst werden können. Eine Möglichkeit, für einen größeren Wertebereich eine gute Kalibrierung hinzubekommen, wurde in der Form einer 2-Punkt-Kalibrierung gesehen. Diese Form der Kalibrierung wird von den Herstellern zum Teil nur für die erste Einrichtung von neuen Elektroden unter Verwendung von definierten Standards empfohlen, bzw. ist eigentlich nur für die Servicetechniker und Werkskalibrierung gedacht. Dennoch wurde die Testreihe auch mit einer 2-Punkt-Kalibrierung durchgeführt.

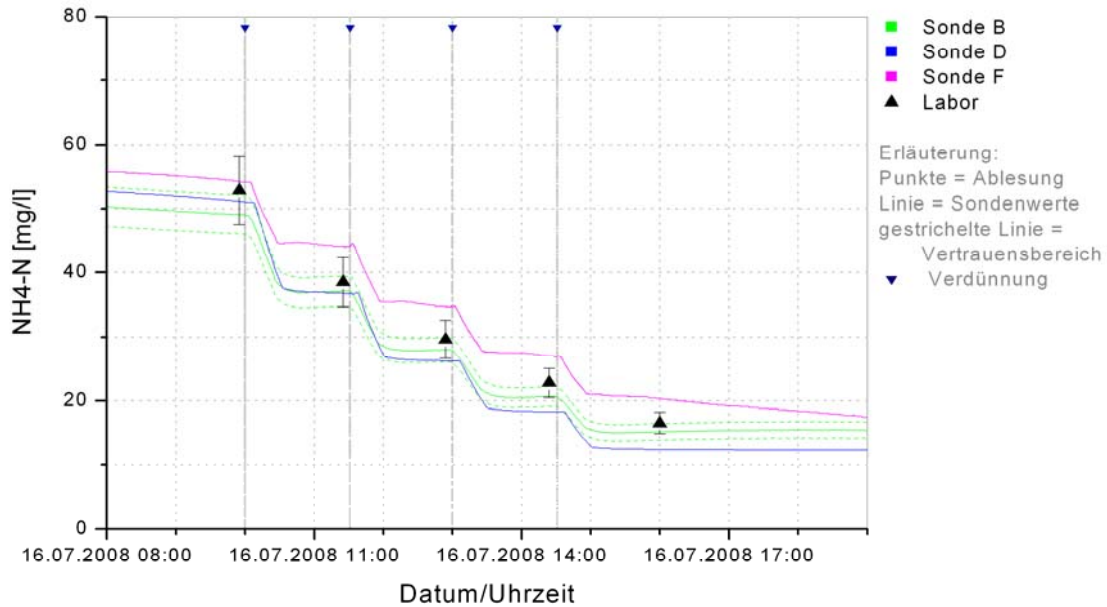


Abb. 40: NH₄-N, Verdünnung, Abwasser, Brauchwasser zugegeben, Versuch 15

Abb. 40 zeigt die Ergebnisse einer Verdünnungsreihe. Als Versuchsmedium wurde Abwasser verwendet, für die Verdünnung wurde Brauchwasser zugegeben. Die Sonden wurde 2 Tage vor Beginn mit einem Offsetabgleich kalibriert (56, 8 mg NH₄-N/l). Die Sonden C und E sind nicht dargestellt, da diese während dieses Zeitraums keine plausiblen Messergebnisse lieferten. Die NH₄-N-Konzentration wurde von 52,8 mg/l in 4 Schritten auf 16,7 mg/l abgesenkt. Die dargestellten Sonden geben die Konzentrationsabnahme gut wieder. Anhand der angegebenen Fehlergrenzen und der exemplarisch für Sonde B dargestellten zulässigen Abweichung der Sonde ist ersichtlich, dass die Messwerte aller Sonden fast über den gesamten Zeitraum im zulässigen Toleranzbereich liegen. Eine vollkommene Übereinstimmung mit den Laborwerten ist nicht festzustellen.

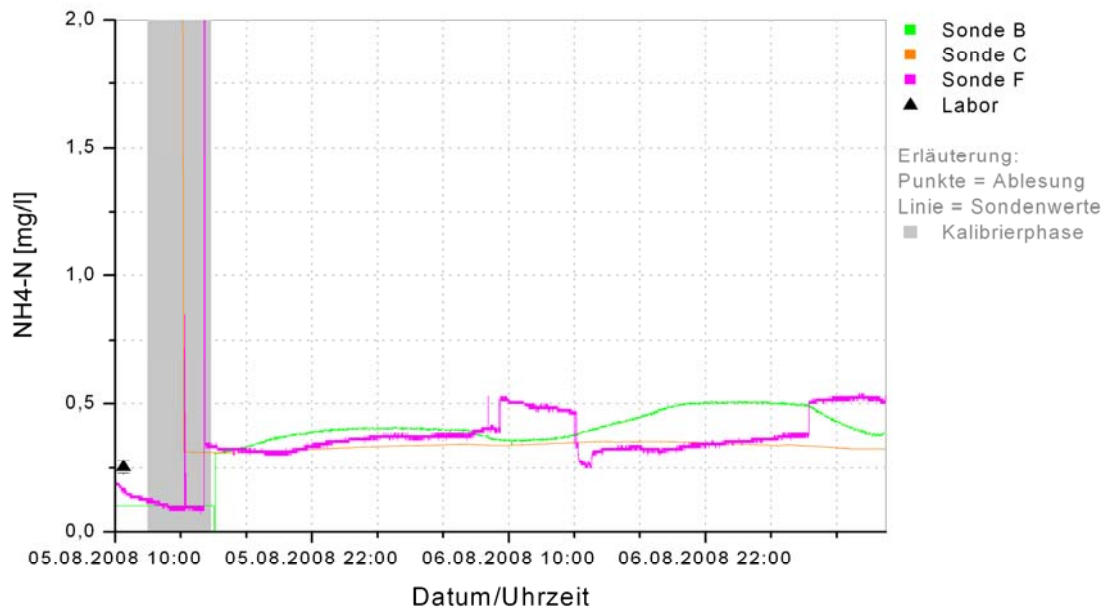


Abb. 41: NH₄-N, Dauerversuch, Flusswasser, Versuch 25

In einem Dauerversuch wurde untersucht, wie sich die Sonden unter konstanten Bedingungen verhalten. Die Sonden wurden mit einer Offsetkalibrierung auf die niedrige Ammoniumkonzentration von 0,3 mg/l angepasst. Die Kalibrierung für Sonde E war nicht erfolgreich. Ausgehend von der Kalibrierung schwanken die Sondenwerte um diesen Wert. Abweichungen von ca. 0,2 mg/l können beobachtet werden. Aus dieser Versuchsreihe kann geschlossen werden, dass die NH₄-N-Messung auch bei einem sehr niedrigen Konzentrationsniveau möglich ist, wenn nicht der exakte Wert gefordert ist.

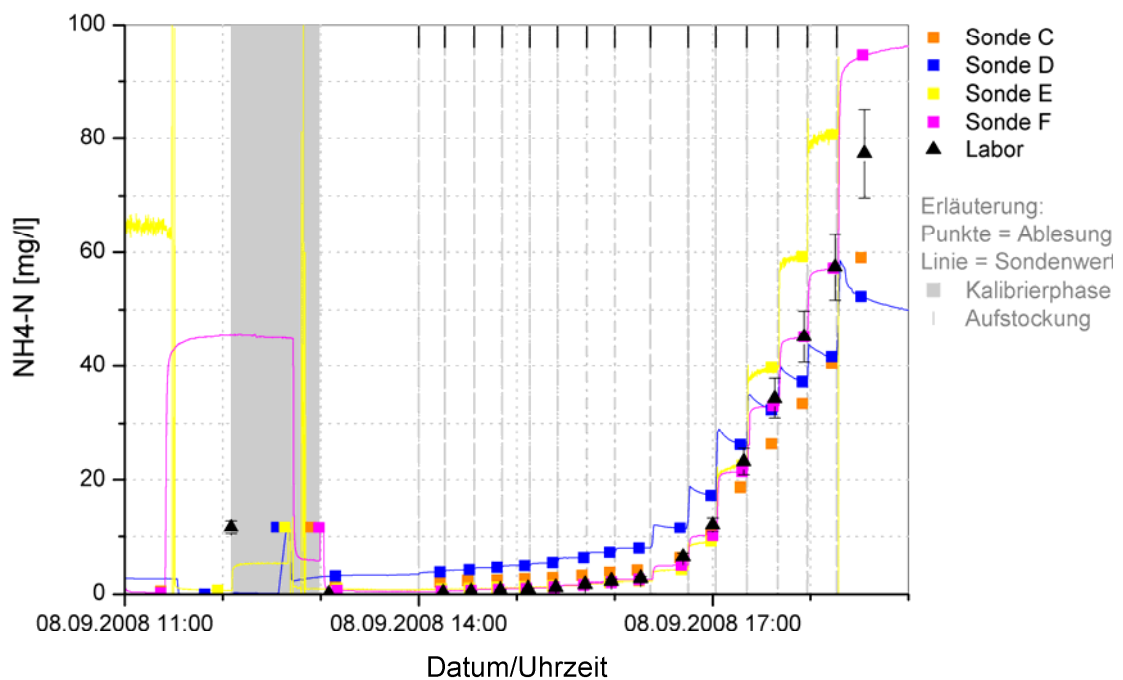


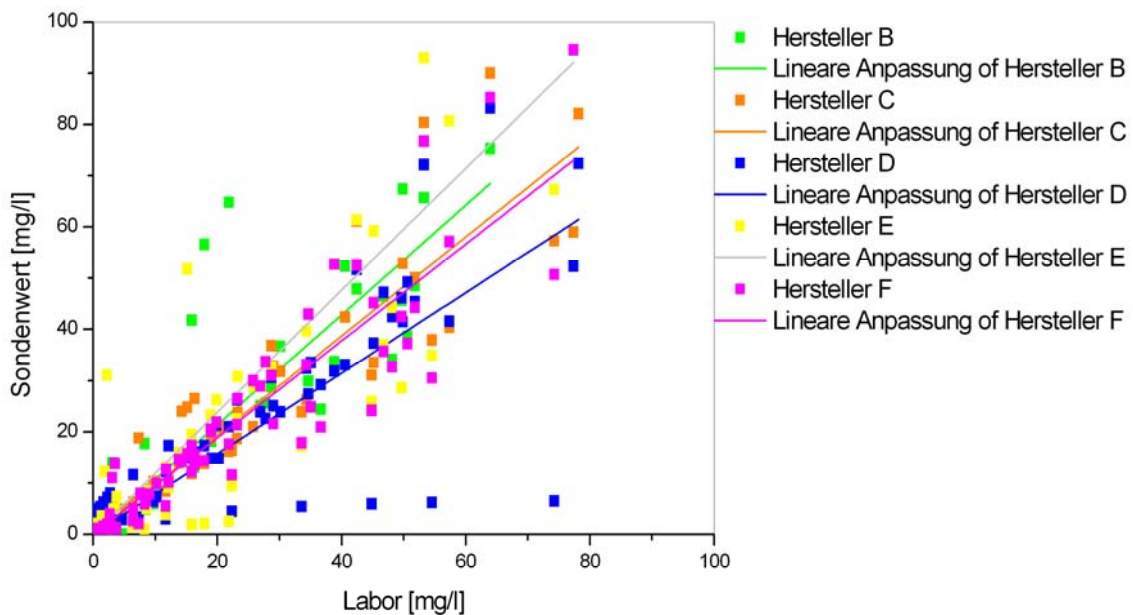
Abb. 42: NH₄-N, Aufstockung, Flusswasser, Versuch 44

Während des Versuchszeitraums wurden auch eine Reihe von Aufstockungsversuchen durchgeführt. Dabei wurde sowohl mit Rohabwasser als auch mit DiAmmoniumsulfat aufgestockt. Im Verlauf der Tests trat die Frage auf, mit welcher Kalibrierungsmethode die besten Ergebnisse zu erzielen wären. Das Ergebnis für die Variante einer Offsetkalibrierung bei 11,7 mg/l ist in **Abb. 42** dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die anfänglich gute Übereinstimmung der Sondenwerte mit den Laborwerten mit steigenden Konzentrationen in immer größere Abweichungen mündet. Diese Beobachtung fand ihre Entsprechung für die Versuche mit einer Kalibrierung bei 0,2 mg/l und mit einer 2-Punkt-Kalibrierung (0,2 und 11,7 mg/l).

Im für ein Mischwassermonitoring zu erwartenden Wertebereich von 0,3 – 25 mg/l (siehe **Tab. 4**) sind die Übereinstimmungen mit den Laborwerten bei entsprechender Kalibrierung zufriedenstellend. Wird die Aufstockung über diesen Bereich fortgesetzt, nimmt die Genauigkeit der Messung ab.

Eine Überprüfung jeweils nach Ablauf der Versuche zum Vergleich der Kalibriermethoden ergab, dass die Ausgangswerte reproduzierbar gemessen werden können. (spezielle Aufstockungsversuche)

In einer Versuchsreihe wurde zeitversetzt zur Aufstockung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auch mit KNO_3 aufgestockt. Neben der parallelen Betrachtung der $\text{NH}_4\text{-N}$ - und der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Sonden ermöglichte diese Vorgehensweise eine Betrachtung der Kompensation von Kalium an den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Sonden. Dabei konnte beobachtet werden, dass durch die Zugabe von KNO_3 eine kurzer, minimaler Peak in den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Messwerten zu beobachten war. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die Kompensation erfolgreich arbeitet.



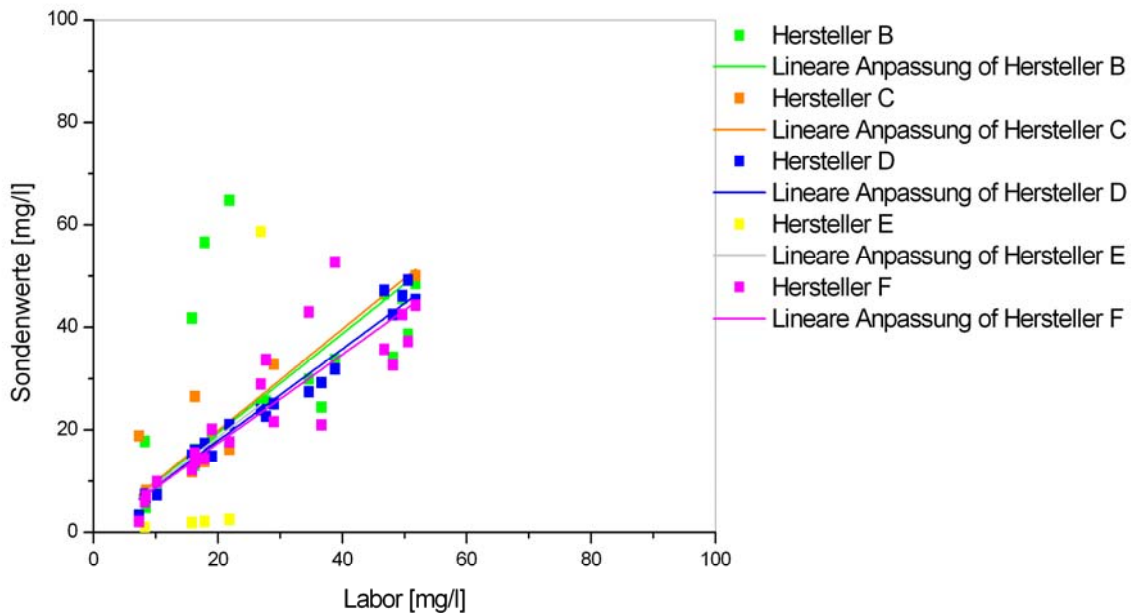
Gesamt	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F
Anzahl der Punkte	67	95	103	82	97
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-
Steigung	1,07	0,97	0,79	1,19	0,94
R ²	0,88	0,92	0,83	0,83	0,92

Abb. 43: Gegenüberstellung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Zeitraum)

Abb. 43 - Abb. 45 enthalten die Gegenüberstellung der abgelesenen Sondenwerte mit den Referenzwerten. Auf dieser Grundlage erfolgt die Bewertung der Genauigkeit. Berücksichtigt wurden alle Werte, bei denen für die jeweilige Sonde eine gültige Kalibrierung vorlag und keine Erklärung für das abweichende Messergebnis der Sonde gefunden werden konnte. Wie aus den Darstellungen

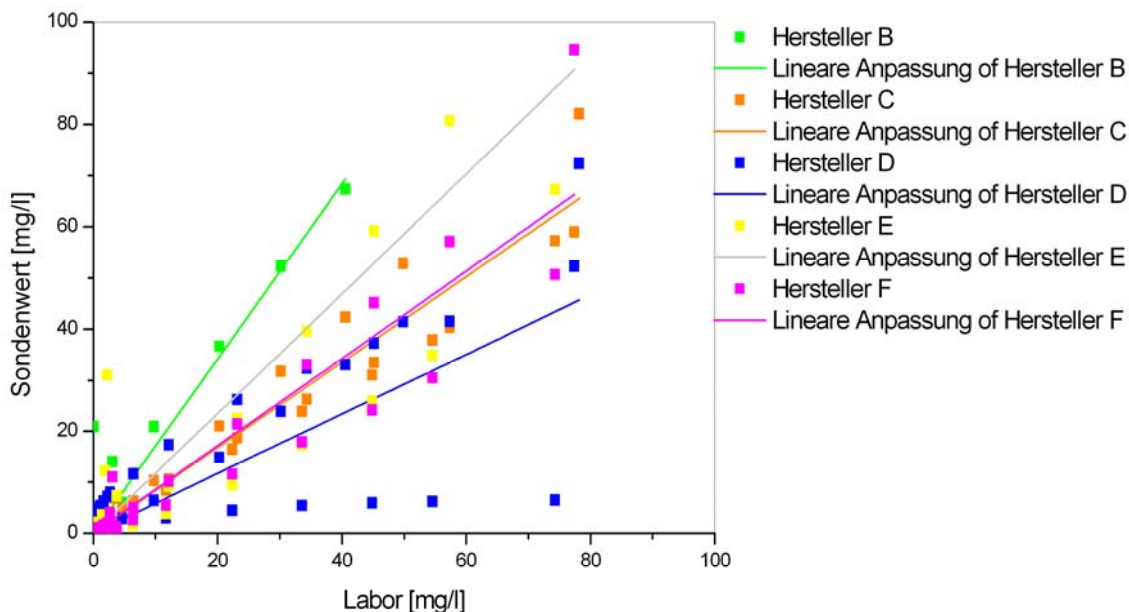
zu erkennen ist, sind die Abweichungen in einigen Fällen erheblich. Dabei muss unterschieden werden in Sonden, die über den gesamten Versuchszeitraum neben Phasen guter Messergebnisse wiederholt auffällig vom Zielwert abweichen (Hersteller B, E) und einmaligen Problemen, wie sie bei Hersteller D in einer Versuchsreihe aufgetreten sind.

Insgesamt schneidet die Sonde von Hersteller C am besten ab, dicht gefolgt von Hersteller F. Mit Ausnahme der Sonden von Hersteller B und E sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Messungen in Abwasser oder Flusswasser festzustellen. Die Sonde D erzielt im Bereich der Mischwasserversuche ein deutlich besseres Ergebnis als im Bereich Flusswasser, vermutlich zurückzuführen auf die einmalig abweichende Messung während des Aufstockungsversuchs 43.



Abwasser	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F
Anzahl der Punkte	20	10	21	5	21
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-
Steigung	0,97	0,99	0,89	0,93	0,87
R ²	0,80	0,94	0,99	0,46	0,94

Abb. 44: Gegenüberstellung der NH₄-N-Online-Messung mit Referenzwerten (Mischwasser)



Flusswasser	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F
Anzahl der Punkte	42	77	74	65	60
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-
Steigung	1,71	0,84	0,58	1,17	0,86
R ²	0,94	0,97	0,73	0,82	0,91

Abb. 45: Gegenüberstellung der NH₄-N-Online-Messung mit Referenzwerten (Flusswasser)

7.2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf

Die optischen Sonden zur Messung des CSBeq/SAK254 wurden in Aufstockungs-, Verdünnungs- und Dauerversuchen getestet. Die Sonden wurden mit 2-Punkt-Kalibrierungen vorbereitet. Für die Aufstockungen wurde Rohabwasser verwendet, die Verdünnungen wurden mit Brauchwasser oder Flusswasser durchgeführt. Die Gangliniendarstellungen der Versuche zeigen, dass die Tendenzen der Sonden jeweils richtig angezeigt werden. Die Genauigkeiten der Messungen variieren. Die Genauigkeit der Messung kann durch Verwendung von mehr Punkten zur Kalibrierung verbessert werden.

Mit Hersteller D wurde ein Sondentausch während des Tests vereinbart. Verglichen wurden eine Sonde mit 2 mm-Messspalt sowie eine Sonde mit 5 mm-Messspalt. Die 5 mm-Sonde wurde am 25.08.08 installiert. Die Ergebnisse aus den Versuchen deuten darauf hin, dass die 2 mm-Sonde besser geeignete ist, Mischwasserereignisse zu erfassen. Die 5 mm-Sonde ist für die Anwendung in geringer verschmutzten Bereichen vorgesehen (Flusswasser). Die Sonden sind bis auf die unterschiedliche Messpfadlänge baugleich und können auch gleichzeitig an einem Industrie-PC angeschlossen werden. Ein paralleler Betrieb der Sonden im Test war nicht möglich, da nur ein Gerät an die Druckluftreinigung angeschlossen werden konnte. Der Vergleich der Messergebnisse für Flusswasser ergab ein besseres Ergebnis für die 5 mm-Sonde (**Tab. 17**). Die 5 mm-Sonde von Hersteller D ist für den Einsatz in Flusswasser geeignet. Jedoch kann aufgrund von nur 7 von 21 möglichen Werten aus den Versuchen keine abschließende Empfehlung gegeben werden.

Tab. 17: Vergleich der Messung (CSBeq) mit 2 Sonden eines Herstellers (verschieden Messpfadlängen)

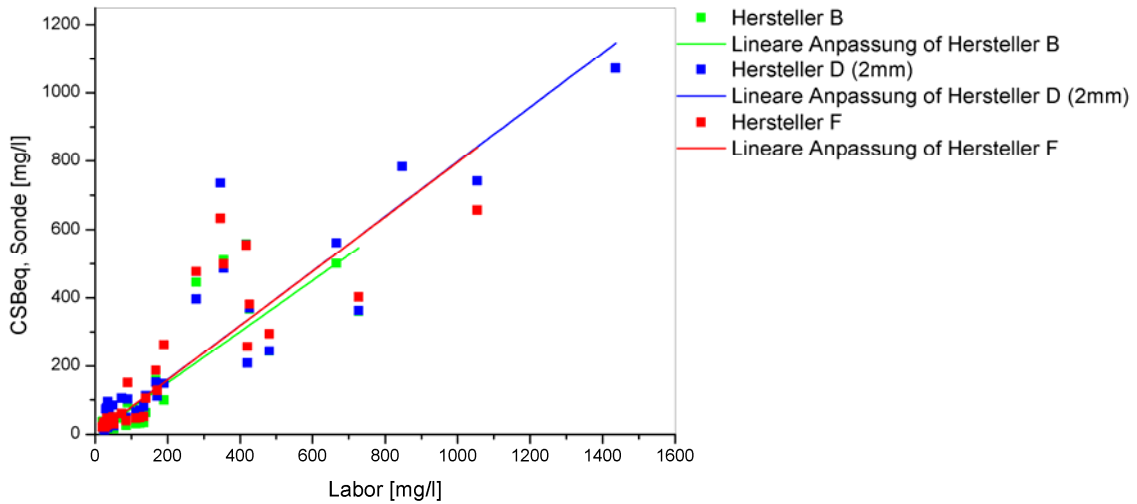
	Hersteller D	Hersteller D
Messpfadlänge	2 mm	5 mm
Anzahl der Punkte	11	7
y-Achsenabschnitt	-	-
Steigung	1,43	0,96
R ²	0,82	0,93

Tests auf die Eignung der 5 mm-Sonde für die Messung in höheren Konzentrationsbereichen wurden zu Gunsten der umfangreichen Untersuchungen zur Kalibrierung an den ISE-Sonden zurückgestellt. Ein Vergleich von Messergebnissen der beiden verschiedenen Messpfadlängen bei Messungen mit Abwasser/Mischwasser ist damit nicht möglich.

Aus allen durchgeführten Versuchen ergeben sich aus der Gegenüberstellung von direkt am Messumformer/Display abgelesenen Werten und den zugehörigen Analyseergebnissen der parallelen Probenahme Abhängigkeiten zwischen diesen Wertpaaren, die in **Abb. 46** grafisch dargestellt sind. Um die Eignung der Sonden für die unterschiedlichen Einsatzfälle Mischwasser-/Kanalmonitoring und Gewässermonitoring besser einschätzen zu können, wurden die Mischwasserversuche (Abb. 47) und die Flusswasserversuche (Abb. 48) gesondert betrachtet.

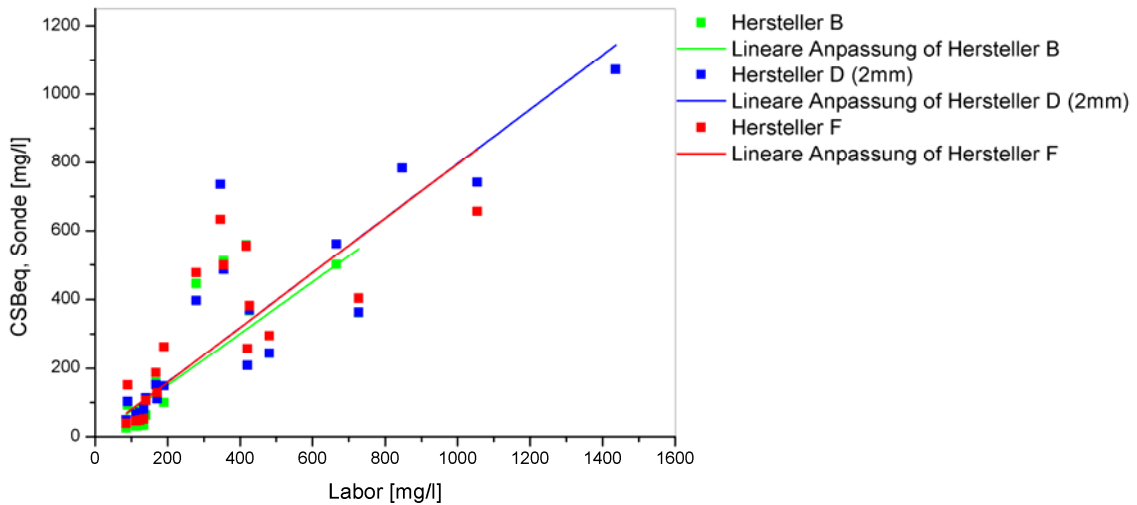
Die UV-VIS-Sonden erzielten dabei sehr ordentlich Ergebnisse, was sich bei der Betrachtung der Ganglinien nicht sofort erschließt. In den einzelnen Versuchen waren zum Teil deutliche Abweichungen zum Referenzwert festzustellen. Diese wird durch die vom Idealwert 1 abweichende Steigung der Regressionsgerade ausgedrückt. Weil aber die Tendenzen der Konzentrationsänderungen während der Versuche gut erfasst wurden, wird dennoch ein hohes Bestimmtheitsmaß erreicht. Dabei sind mit einer Ausnahme keine deutlichen Unterschiede zwischen der Messung im Flusswasser und im Mischwasser festzustellen. Die Sonde von Hersteller F misst im Flusswasser besser als im Abwasser. Eine Ursache hierfür könnte in der geringeren Variationsbreite der Messwerte liegen, so dass diese nur geringfügig von den Kalibrierwerten abweichen.

In **Tab. 18** sind die Kennzahlen der statistischen Bewertung noch einmal zusammengefasst und um die Aussagen zur Messung des SAK254 ergänzt.



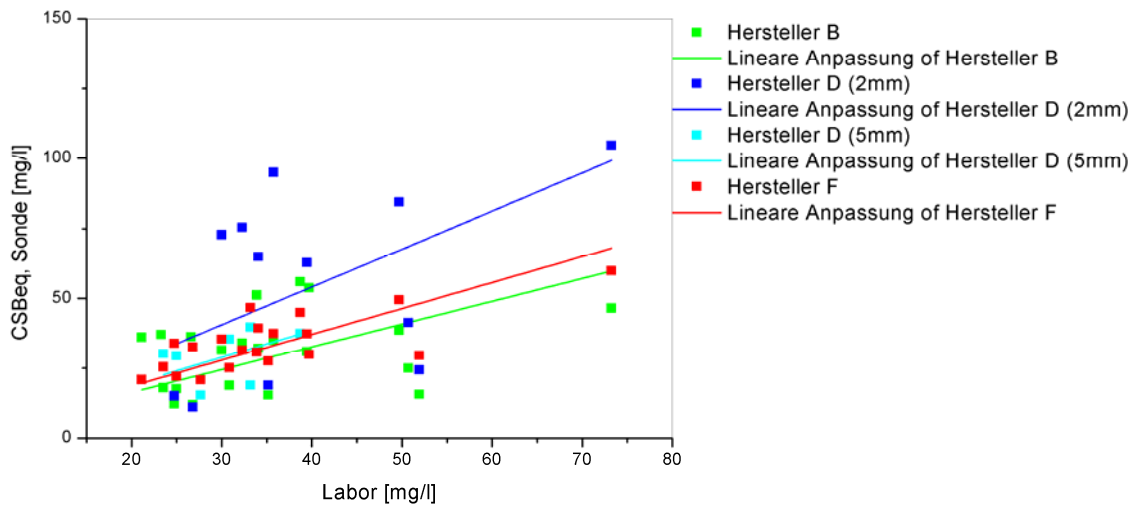
	Hersteller B	Hersteller D	Hersteller F
Anzahl der Punkte	38	33	38
y-Achsenabschnitt	-	-	-
Steigung	0,75	0,80	0,80
R ²	0,82	0,89	0,82

Abb. 46: Gegenüberstellung der CSBeq-Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Versuchszeitraum)



	Hersteller B	Hersteller D	Hersteller F
Anzahl der Punkte	17	21	18
y-Achsenabschnitt	-	-	-
Steigung	0,75	0,80	0,80
R ²	0,82	0,90	0,82

Abb. 47: Gegenüberstellung der CSBeq-Online-Messung mit den Referenzwerten, Mischwasser- versuche



	Hersteller B	Hersteller D	Hersteller D	Hersteller F
Messpfadlänge		2 mm	5 mm	
Anzahl der Punkte	21	12	7	20
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-
Steigung	0,82	1,35	0,96	0,93
R ²	0,82	0,80	0,93	0,95

Abb. 48: Gegenüberstellung der CSBeq-Online-Messung mit den Referenzwerten, Flusswasser- versuche

Tab. 18: Zusammenfassung Genauigkeitsbetrachtung CSBeq, (R² für y-Achsenabschnitt=0)

Gesamter Versuchszeitraum

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller F
		SAK/CSBh	SAK/CSBf		
Anzahl der Punkte	38	36	35	33	38
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-
Steigung	0,75	0,34	0,77	0,80	0,80
R ²	0,82	0,73	0,73	0,89	0,82

Grundmedium Abwasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller F
		SAK/CSBh	SAK/CSBf		
Anzahl der Punkte	17	17	17	21	18
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-
Steigung	0,75	0,33	0,73	0,80	0,80
R ²	0,82	0,87	0,82	0,90	0,82

Grundmedium Flusswasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller D	Hersteller F
		SAK/CSBh	SAK/CSBf			
Messpfadlänge				2 mm	5 mm	
Anzahl der Punkte	21	19	18	12	7	20
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-	-
Steigung	0,82	2,68	3,00	1,35	0,96	0,93
R ²	0,82	0,94	0,93	0,80	0,93	0,95

Eine Umrechnung des SAK254 in den CSB (filtriert oder homogenisiert) mit den Kennzahlen der ermittelten Regressionsgrade (**Abb. 49**) führte zu ebenso unbefriedigenden Ergebnissen wie die Verwendung der in **Tab. 18** aufgeführten Steigung aus der Berechnung der linearen Korrelation mit $y=0$. Teilweise führten die Berechnungen zu negativen CSB-Konzentrationen. Die Differenzen zwischen dem errechneten CSB(SAK254) und dem gemessenen CSB(Labor) waren deutlich größer als die Differenzen zwischen den CSBeq(andere Sonden) und dem CSB(Labor). Dies gilt nicht nur für die Betrachtung des gesamten Versuchszeitraums, sondern auch für die Betrachtung der einzelnen Teilabschnitte mit den Grundmedien Abwasser und Flusswasser. Für Flusswasser konnte praktisch keine Beziehung zwischen SAK254 und dem CSB (filtriert oder homogenisiert) ermittelt werden (**Abb. 49**).

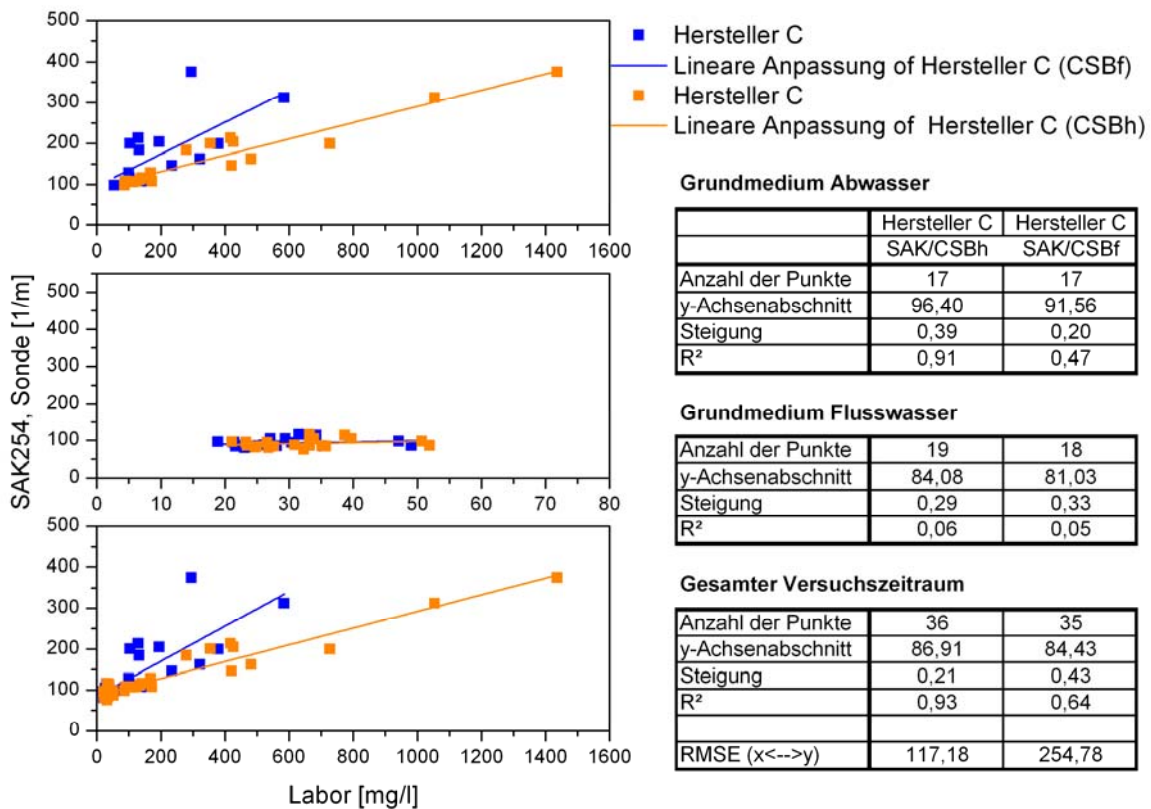


Abb. 49: Gegenüberstellung der SAK254-Werte mit dem CSBh/CSBf

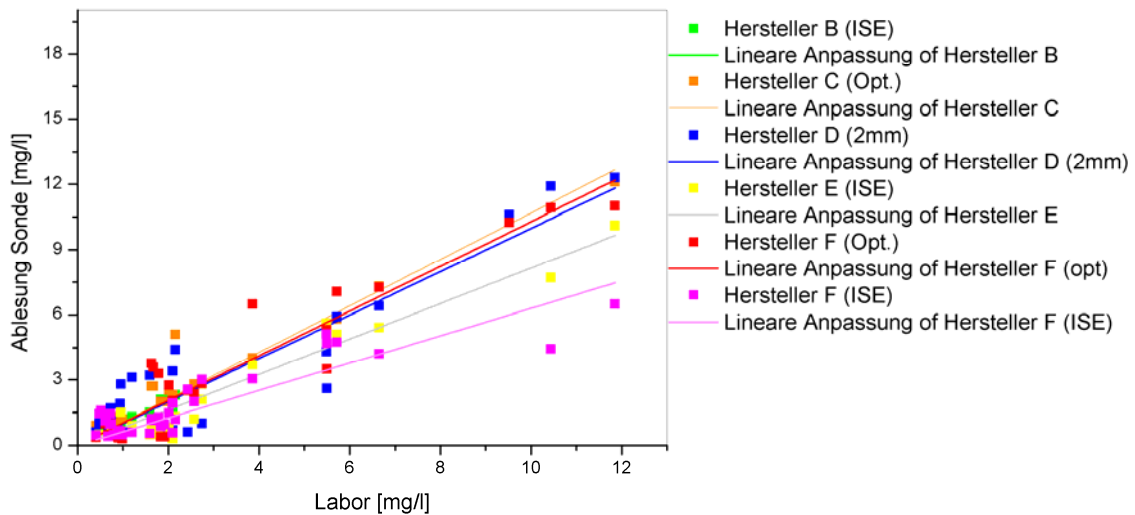
7.2.3 Nitrat

Nitrat ist der einzige Parameter, der mit zwei verschiedenen Messverfahren, sowohl optisch als auch ionenselektiv, bestimmt wurde. Dabei ist insbesondere interessant, wie sich die ionenselektiven Sonden im Punkt Genauigkeit zu den optischen verhalten. Während die optische Nitratbestimmung in einem sehr engen Wellenlängenbereich bei 210 nm und in der Regel automatisiert ohne zusätzliche Kalibrierung durch den Anwender erfolgt, bedarf der Einsatz der deutlich preiswerteren ionenselektiven Sonden einen nicht unerheblichen Kalibrierungsaufwand, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen.

Verschiedene Versuche wurden mit den Sonden durchgeführt. Für Aufstockungen wurde Kaliumnitrat (KNO_3) eingesetzt. Die untersuchten Konzentrationsniveaus bei den Aufstockungen überschreiten teilweise die zu erwartenden Niveaus für Mischwasser oder Flusswasser. Durch die Zugabe von Rohabwasser wurden teilweise Verdünnungseffekte erzielt. Bei Versuchen mit Flusswasser lag ein insgesamt höheres NO_3 -N-Konzentrationsniveau vor. Dies ist auf die in der Spree vorhandenen Nitratkonzentrationen zurückzuführen. Dauerversuche wurden mit beiden Medien ebenfalls durchgeführt. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, wurden die Sonde von Her-

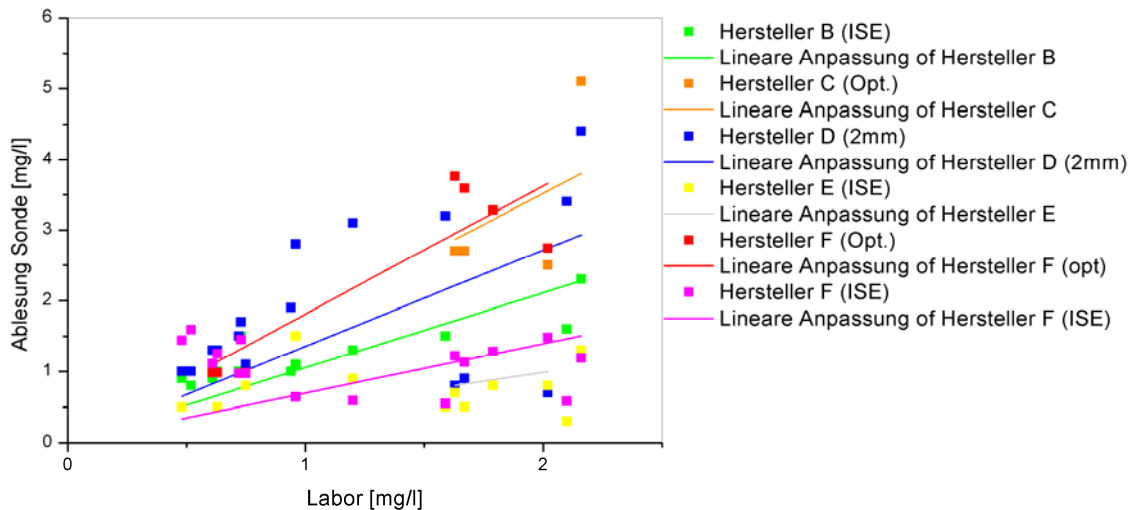
steller D zwischenzeitlich ausgetauscht, um auch Messungen mit einem längeren Messpfad durchführen zu können.

Die Auswertung der Versuch ergab, dass in dieser Untersuchung keine klaren Unterschiede zwischen den genannten Messverfahren festgestellt werden konnten (**Abb. 50 - Abb. 51**). Aus dem Feld der ionenselektiven Sonden waren mehr Ausreißer zu verzeichnen. Dies ist auf den erhöhten Kalibrieraufwand zurückzuführen, da hier im Gegensatz zu den optischen Systemen bei jedem Mediumswechsel theoretisch eine neue Kalibrierung erforderlich ist. Die besten Messergebnisse sind jedoch gleichmäßig auf Sonden beider Messprinzipien verteilt.



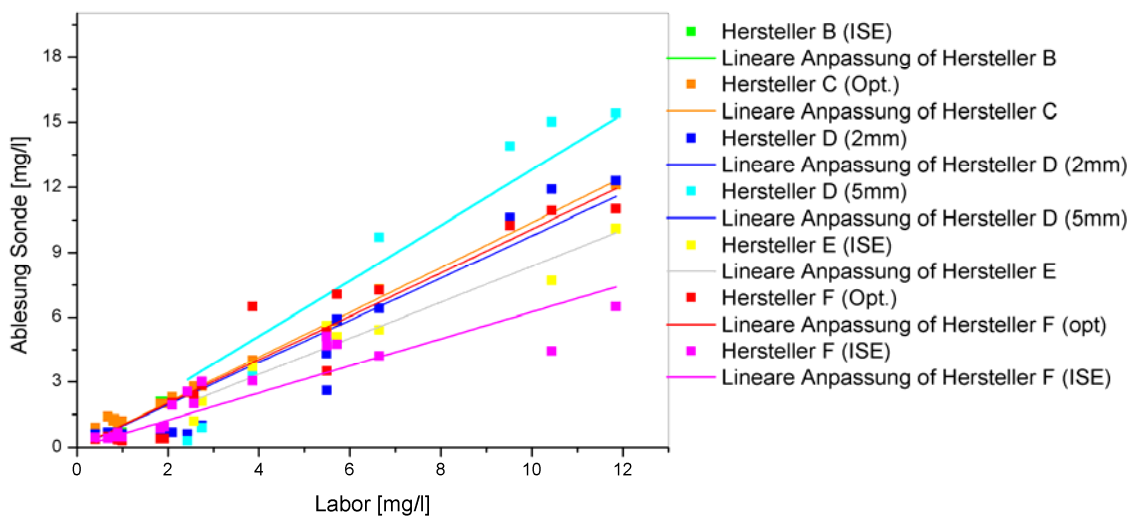
Gesamt	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller Fopt	Hersteller F
Anzahl der Punkte	21	21	37	22	27	35
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-	-
Steigung	1,04	1,07	1,00	0,81	1,03	0,63
R ²	0,95	0,97	0,92	0,97	0,95	0,90

Abb. 50: Gegenüberstellung NO₃-N -Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Versuchszeitraum)



	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller Fopt	Hersteller F
Anzahl der Punkte	13	4	17	13	7	16
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-	-
Steigung	1,06	1,76	1,36	0,48	1,81	0,70
R ²	0,93	0,94	0,73	0,69	0,96	0,69

Abb. 51: Gegenüberstellung NO₃-N -Online-Messung mit Referenzwerten (Mischwasser)



	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller Fopt	Hersteller F
Messpfadlänge			2 mm	5 mm			
Anzahl der Punkte	8	17	20	10	9	20	19
y-Achsenabschnitt	-	-	-	-	-	-	-
Steigung	1,01	1,04	0,98	1,28	0,84	1,01	0,63
R ²	0,97	1,00	0,95	0,96	0,99	0,96	0,92

Abb. 52: Gegenüberstellung NO₃-N -Online-Messung mit Referenzwerten (Flusswasser)

7.2.4 Orthophosphat

Die Testgeräte verfügten alle über eine Filtration zur Probenaufbereitung, da Feststoffe im Medium die Messung der empfindlichen Analytoren stören bzw. die dünnen Schläuche sonst verstopfen können. Eingesetzt werden dabei Membranfilterplatten, durch die die Probe angesaugt wird. Eine Filtration wurde mit einer Druckluftreinigung kontinuierlich gespült (Hersteller C), die anderen beiden Filtrationseinheiten konnten nur manuell gereinigt werden (Hersteller B, Hersteller F). Grund-

sätzlich bietet Hersteller B eine Reinigung über Druckluftkompressor an, allerdings war aufgrund von Einschränkungen durch den Versuchsaufbau ein Einsatz der Reinigung nicht möglich. Die Reinigung der Module wurde wöchentlich vorgenommen. Aufgrund der unterschiedlich langen Wegstrecken (Schlauchlängen) tritt eine Verzögerung von der ersten Veränderung des Messmediums bis zum Vorliegen des ersten Messwertes ein. Die reine Analysedauer ist dabei mit ca. 2 min nicht so entscheidend. Die Messwertaufzeichnung erfolgte teilweise unabhängig vom tatsächlichen Messintervall:

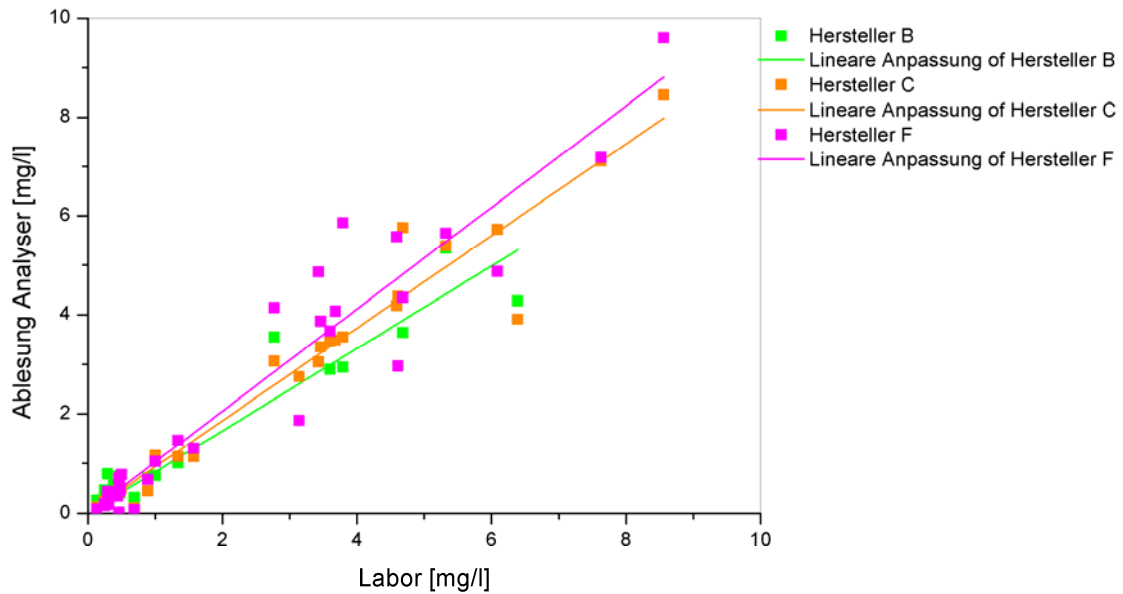
- alle 5 min (Hersteller B) bei 12 min. Messintervall
- alle 10 min (Hersteller C) bei 10 min. Messintervall
- alle 5 sek (auf dem Datenschreiber) (Hersteller F) bei 15 min. Messintervall

Am Display der Analyser wird jeweils der letzte aktuelle Messwert angezeigt.

Das Ansprechverhalten der Orthophosphat-Analyser wurde bei den Aufstockungsversuchen durch stufenweise Zugabe von Rohabwasser in das Medium im Versuchsstand untersucht. Weiterhin wurden Verdünnungen des Mediums in der Versuchsanlage mit Brauchwasser oder Flusswasser durchgeführt. Auch Dauerversuche wurden durchgeführt.

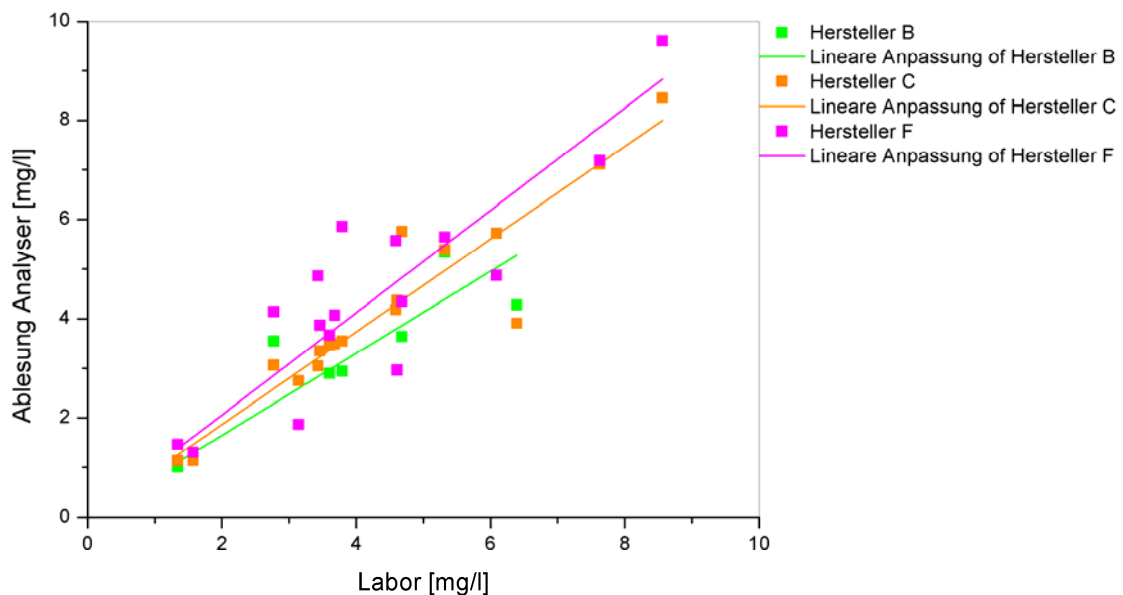
Alle eingesetzten Analyser verfügten über eine Autokalibrierfunktion. Mit ganz wenigen Ausnahmen gab es keine Ausreißer in den Messreihen. Unterschiede im Ansprechverhalten konnten beobachtet werden. Bei Hersteller F waren leichte Verzögerungen zu beobachten, während die Konzentrationsänderungen durch Hersteller C direkter (klare Sprünge) erfasst wurden.

Erwartungsgemäß sind die erreichbaren Genauigkeiten mit den Analysersystemen als sehr gut zu beurteilen. Die grafische Gegenüberstellung der Sondenwerte mit den Laboranalysen verdeutlicht diese Aussage. Die Messwerte nähern sich sehr gut einer gedachten Linie an. Die Auswertung der Ergebnisse der Analyser ergibt einen leichten Vorteil für das Gerät von Hersteller C. Sowohl bei Betrachtung des R^2 als auch unter Verwendung der mittleren quadratischen Abweichung konnte mit dem Gerät das beste Ergebnis erzielt werden. Dies gilt sowohl bei der Betrachtung des gesamten Zeitraums als auch bei der Aufspaltung der Ergebnisse für die Teilbereiche Mischwasser/Abwasser bzw. Flusswasser. Tendenziell sind die Genauigkeiten der Messung bei Versuchen mit Flusswasser geringer als bei Versuchen mit Abwasser. Bei diesen Versuchen wurden Konzentrationen von 1,2 mg/l nicht überschritten, so dass die Messungen bei allen Geräten im unteren Wertebereich stattfanden. Hingegen wurde bei den Messungen im Rohabwasser der Wertebereich für Mischwasser in der Spitze um etwa das zweifache übertroffen. Eine Unterscheidung in kalibrierte und nicht kalibrierte Bereiche ist aufgrund der automatischen Kalibrierung nicht erforderlich.



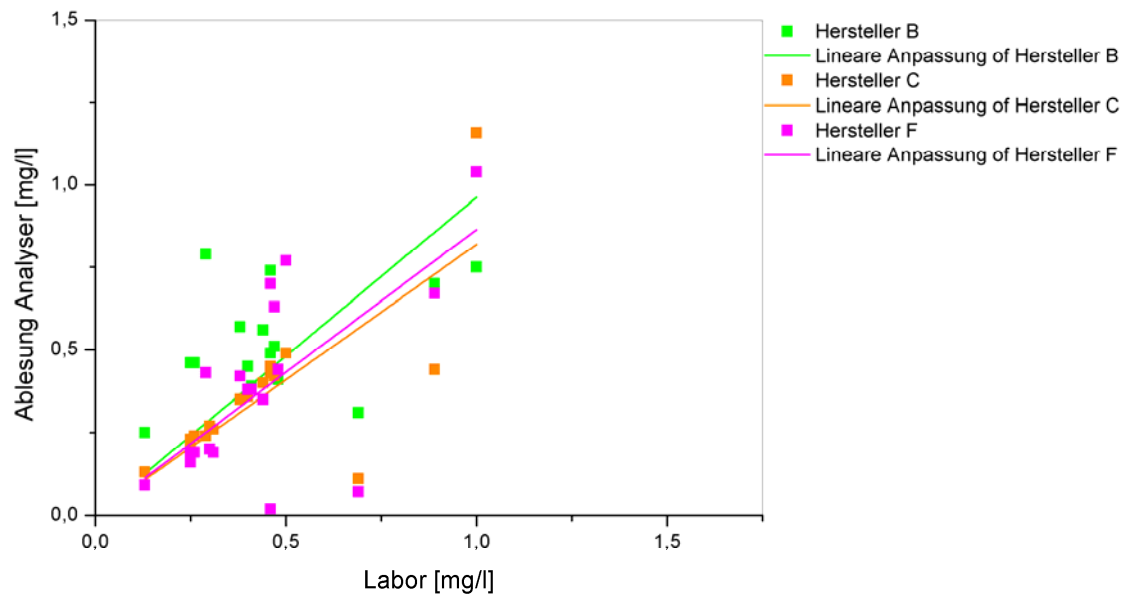
	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller F
Anzahl der Punkte	22	36	35
y-Achsenabschnitt	-	-	-
Steigung	0,83	0,93	1,03
R ²	0,95	0,98	0,96

Abb. 53: Gegenüberstellung PO₄-P -Online-Messung mit Referenzwerten (gesamter Versuchszeitraum)



	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller F
Anzahl der Punkte	7	17	16
y-Achsenabschnitt	-	-	-
Steigung	0,83	0,93	1,03
R ²	0,96	0,98	0,96

Abb. 54: Gegenüberstellung PO₄-P -Online-Messung mit Referenzwerten (Mischwasserversuche) repräsentativer bereich für?



	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller F
Anzahl der Punkte	15	19	19
y-Achsenabschnitt	-	-	-
Steigung	0,96	0,82	0,86
R ²	0,84	0,88	0,81

Abb. 55: Gegenüberstellung PO₄-P -Online-Messung mit Referenzwerten (Flusswasser) repräsentativer Bereich für?

Chapter 8

Bewertung und Empfehlungen

8.1 Kriterien für die Bewertung

Für die Beurteilung von Onlinemesstechnik sind in verschiedenen Regelwerken (z.B. DWA-M 269 (2008), ATV-M 256-1 (2001)) Kriterien genannt, die sich in der Regel auf die bewertbaren Messergebnisse beziehen. Neben diesen wichtigen Kriterien sollen im Rahmen dieser Auswertung auch weiche, nicht einfach mit Zahlen auszudrückende Kriterien wie Verfügbarkeit, Platzbedarf etc. einfließen. Daher wurden die Bewertungskriterien in drei Kategorien eingeteilt:

- Quantitativ: umfasst alle Kriterien, die direkt durch Messungen in den Versuchen ermittelt wurden
 - Messgenauigkeit
 - Ansprechzeit
 - Stabilität
- Qualitativ: umfasst Kriterien, die aus der Literatur und den Herstellerangaben sowie den eigenen Erfahrungen bewertet wurden
 - Wartungsaufwand
 - Bedienung
 - Betreuung durch den Hersteller/Vertrieb
- Zusätzlich: umfasst Kriterien, die zur Beschreibung der Sonden vom Hersteller zur Verfügung gestellt werden
 - Messintervall
 - Theoretische Verfügbarkeit
 - Automatische Reinigung
 - Kompensation von Querempfindlichkeiten

Die Kriterien werden im Folgenden im Detail vorgestellt.

Um die Bewertung möglichst einfach und nachvollziehbar zu gestalten, werden im Folgenden die Bedingungen für die einzelnen Kriterien aufgestellt und detailliert beschrieben. Die Bedingungen werden so gestaltet, dass je Kategorie eine Einteilung in Klassen (1-5 für Messwerte) zugeordnet wird.

Verglichen werden die Sonden in Gruppen jeweils nach den messbaren Parametern. Die Kosten werden anhand eines virtuellen Gesamtpaketes gesondert betrachtet. Das Augenmerk liegt dabei auf den folgenden Parametern:

- CSB (auch gemessen als SAK254)
- Ammonium
- Nitrat
- Orthophosphat

Auf Grundlage der im Vorfeld der Tests definierten Anforderungen an Onlinemesstechnik sollen die einzelnen Sensoren mit Hilfe einer Bewertungsmatrix mit Wichtung (**Tab. 21**) beurteilt werden.

8.1.1 Messgenauigkeit (Richtigkeit + Präzision)

Die Messgenauigkeit, die sich zusammensetzt aus Richtigkeit und Präzision, wird anhand des linearen Zusammenhanges zwischen Laborwert und zugehörigem Messwert/direkter Ablesung an der Anzeigeeinheit beurteilt. Nach DIN 1319-1 bzw. DIN 55350-13 wird unter Richtigkeit verstanden, wie gut ein bestimmter Mittelwert erreicht wird (systematische Messabweichung), Präzision gibt an, wie stark dieses Mittel vom Erwartungswert abweicht (zufällige Messabweichung). Die vom Hersteller angegebenen Messfehler sowie die Messunsicherheiten bei den Referenzproben werden berücksichtigt.

Eine Übersicht der zur Bewertung herangezogenen Versuche ist im Anhang enthalten.

Aufgrund der erhöhten Anforderung an die Genauigkeit wird für die Kategorie ab einem Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,93$ die höchste Punktzahl vergeben.

Punkte	5	4	3	2	1	0
$R^2 >$	0,93	0,86	0,79	0,72	0,65	< 0,65

8.1.2 Ansprechzeit (dynamisches Verhalten)

Unter Ansprechzeit wird die Zeit verstanden, die von der ersten Reaktion auf ein Ereignis bis zum Erreichen eines stabilen Messwertes vergeht. Dabei werden sowohl Konzentrationsanstiege als auch Absenkungen berücksichtigt. Gemäß DWA-M 269 wird üblicherweise die Zeit, die zwischen einem Konzentrationssprung am Eingang des Gerätes und der Anzeigeänderung vergeht, als T-90 Zeit angegeben. Zu diesem Zeitpunkt werden 90 % des Konzentrationssprunges als Wert ausgegeben. Bei der Fragestellung Mischwassermonitoring ist aufgrund der Komplexität der in einem kurzen Zeitraum ablaufenden Prozesse mit stark schwankenden Konzentrationen Messtechnik mit so geringer Ansprechzeit wie möglich zu bevorzugen. Aufgrund der Versuchsanordnung ist die Angabe der T-90 Zeit nicht möglich, da eine exakte, sekundengenaue Bestimmung des Zeitpunktes, ab dem die geänderte Konzentration an der Sonde anliegt, nicht möglich war. Ermittelt wurde die T-100 Zeit vom Beginn der Reaktion bis zum Erreichen des Endwertes (**Abb. 56**).

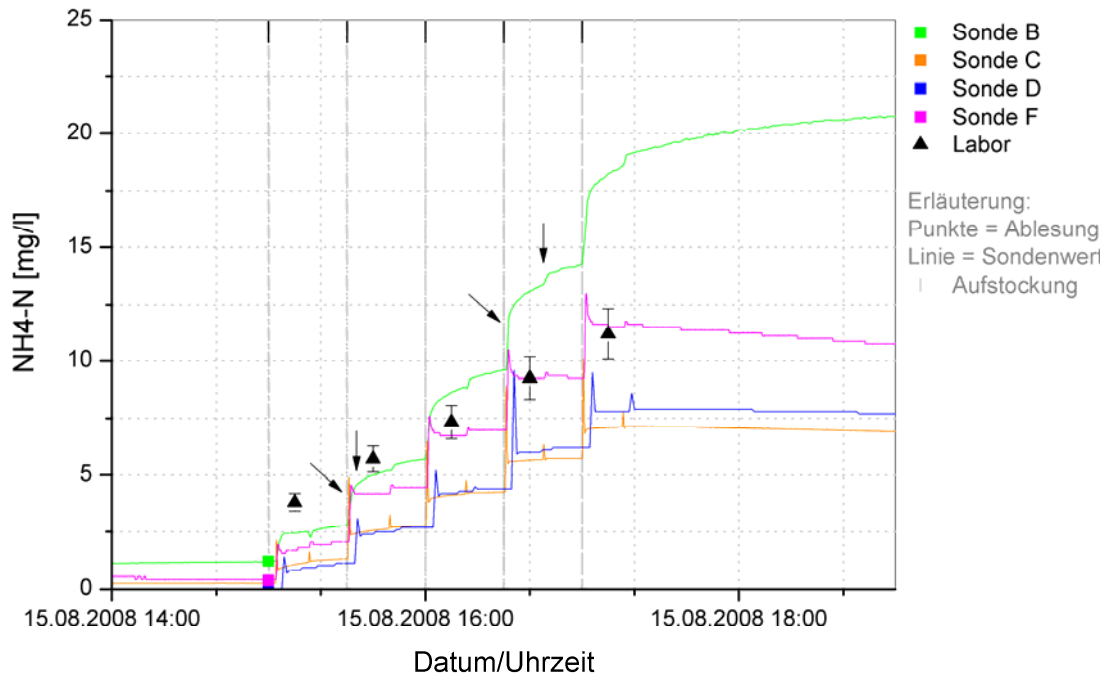


Abb. 56: Beispiel für das Vorgehen bei der Ermittlung der Ansprechzeiten

Die Ansprechzeit sollte unter 1 min. liegen. Die Zusammenfassung der Auswertung der Ansprechzeiten sind im Anhang enthalten.

Punkte	5	4	3	2	1	0
t < x [min]	1	2	5	10	15	> 20

8.1.3 Stabilität der Messung

Bewertet wird, ob die Messung bei konstanten Verhältnissen stabile Messwerte liefert, oder ob nicht erklärbare Ausschläge oder Drifterscheinungen auftreten. Dabei muss bei der Beurteilung der Messergebnisse die vom Hersteller eingestellte Dämpfung berücksichtigt werden. Die meisten Geräte werden zu Regelungszwecken eingesetzt, wo eher konstante Werte gefragt sind, daher sind sie standardmäßig mit einer hohen Dämpfung (gleitendes Mittel) versehen. Die Folge sind sehr gleichmäßige Kurvenverläufe, im Gegensatz zu ungedämpften Systemen, wo selbst kleine Konzentrationsschwankungen schon zu einem Ausschlag der Kurven führen. In den meisten Messumgebungen sind die Werte jedoch nur in sehr kurzen Zeitfenstern stabil. Aus diesem Grund wurden für die Bewertung Zeiträume von 1- 2h betrachtet (**Abb. 57**). Aus einer Reihe von Messwerten bei konstanten Versuchsbedingungen wird bei max. 5 % der Werte eine Abweichung vom Mittelwert größer 10 % toleriert.

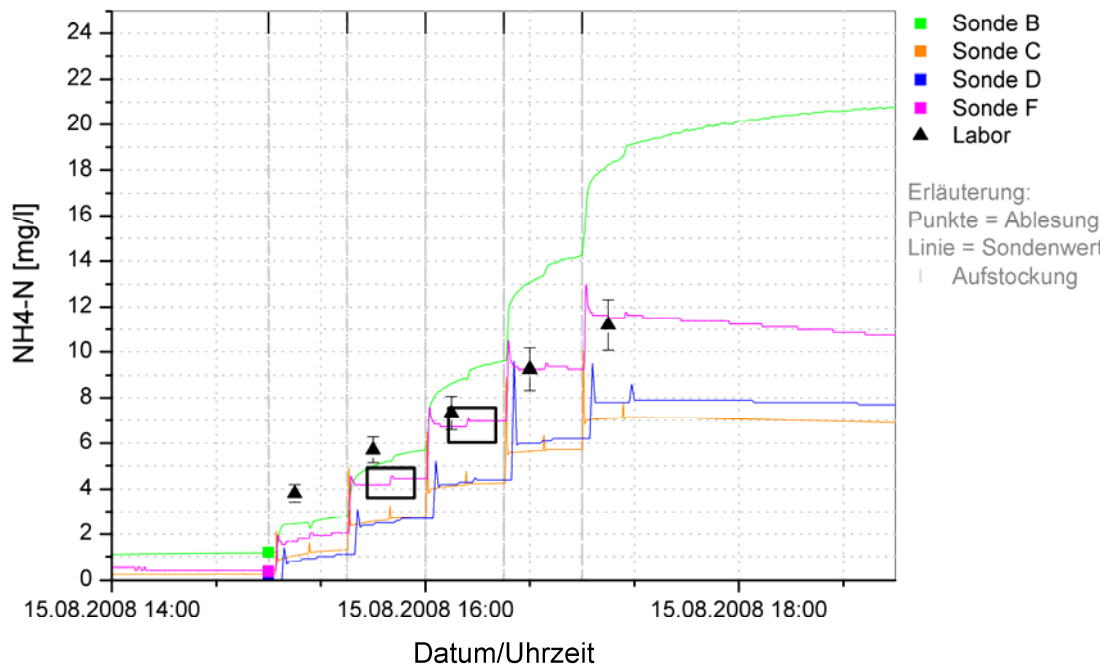


Abb. 57: Beispiel für die Auswahl von Zeiträumen zur Bewertung der Stabilität

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Auswertungen für die Stabilität sind im Anhang enthalten.

Punkte	5	4	3	2	1	0
max x [%] < 5 % Abweichung	5	10	15	20	25	> 25

8.1.4 Wartungsaufwand

Der Wartungsaufwand hängt stark von der Komplexität des Messsystems sowie der Probenzusammensetzung ab. Als Richtwert wird im DWA-M 269 (2008) ein Zeitaufwand von 15 Minuten – 2 Stunden je Messsystem empfohlen.

Bewertet werden die folgenden Punkte, dabei fließt jeweils ein die Häufigkeit und der Zeitbedarf:

- **Manuelle Reinigung**, Zeitbedarf: z.B. 14-tägig, 10 min
- **Kalibrierung**, Zeitbedarf: z.B. monatlich, 60 min (Einpunkt, inkl. Labor)
- **Wechsel von Verschleißteilen**, Zeitbedarf: z.B. jährlich, 1h

Jeder Punkt wird dabei einzeln bewertet und anschließend wird aus diesen Punkten das Mittel gebildet und mit der Gewichtung multipliziert.

Die für die Durchführung der Arbeiten, insbesondere der Kalibrierung erforderliche Qualifikation sollte den Kompetenzen eines ausgebildeten Ver- und Entsorgers entsprechen.

Punkte	5	4	3	2	1	0
manuelle Reinigung	monatlich, < 15 min	monatlich, > 15 min	14-tägig, <1h	14-tägig, >1h	wöchentlich	< wöchentlich
Kalibrierung	automatisch	monatlich, <1 h	monatlich, >1 h	14-tägig, <1h	14-tägig, >1h	< 14-tägig
Verschleißteilwechsel	kein Verschleißteilwechsel durch Anwender erforderlich	jährlich, Aufwand <1 h	jährlich, Aufwand >1 h	halbjährlich, <1 h	halbjährlich, > 1h	< halbjährlich

8.1.5 Bedienung

Beurteilt werden die folgenden Punkte:

- Handhabbarkeit: wie liegt die Sonde in der Hand, sind alle wichtigen Stellen problemlos zu erreichen und zu reinigen
- Menüführung: Menüstruktur (wie viel Schritte bis zum gewünschten Menü), Dauer Kalibrierungsvorgang, verständliche Anweisungen oder „kryptische“ Kürzel?
- Bedienungsanleitung: Inhalt, Fließschema, Kurzanleitung, Angabe von Kontaktmöglichkeiten, Übersichtlichkeit, Lesbarkeit, Verständlichkeit, Vollständigkeit.

Punkte	5	4	3	2	1	0
	Einfach, selbst-erklärend	Leicht	Mittel, mehr als 4 Ebenen	Schwer	mit großen Vorkenntnissen	Nur Hersteller/ Vertrieb

8.1.6 Betreuung durch Hersteller/Vertrieb

Diese Kategorie wird mit aufgenommen und fließt im Hintergrund in die Bewertung ein. Maßgebend sind Erreichbarkeit, fachliche Kompetenz, Reaktionszeiten und Service vor Ort. Beurteilt wird dabei die Unterstützung während der Testvorbereitung und Testphase, die unterschiedlichen Voraussetzungen der einzelnen Hersteller insbesondere was die Präsenz vor Ort betrifft, werden berücksichtigt, d.h. kann von einem großen Hersteller mit Niederlassung in der näheren Umgebung ein anderer Support erwartet werden als von einem kleinen Unternehmen irgendwo in Deutschland. Diese Kategorie beruht somit auf der persönlichen Einschätzung der Verfasser.

Punkte	5	4	3	2	1	0
	Sehr gut	Gut	Befriedigend	Ausreichend	Verbesserungsfähig	Nicht vorhanden

8.1.7 Messintervall

Das Messintervall kennzeichnet die kleinste möglich zeitliche Aufeinanderfolge von zwei Messwerten, hierbei gibt es je nach Verfahren deutlich Unterschiede. Während bei ionenselektiven Sonden aufgrund des Messprinzips kontinuierlich ein Messwert anliegt, sind Spektrometer aufgrund der erforderlichen Blitzdauer nicht mehr kontinuierlich arbeitend. Erst recht gilt dies für diskontinuierlich

arbeitende Analytoren. Das kleinste mögliche Messintervall sollte zum Erreichen der Höchstpunktzahl mindestens bei 1 min. liegen.

Punkte	5	4	3	2	1	0
t < x [min]	1	2	5	10	15	> 20

8.1.8 Theoretische Verfügbarkeit

Unter Verfügbarkeit ist die theoretisch ermittelte Verfügbarkeit des Sensors für die Messung unter Berücksichtigung von automatischer, manueller Reinigung, Zeitaufwand für Kalibrierung und Verschleißteilwechsel zu verstehen. Ausgehend von einem definierten Zeitraum (1 Jahr) wird dieser Wert auf Basis der Herstellerangaben und eigenen Erfahrungen für die Zeitdauer ermittelt. Eine darüber hinausgehende nicht näher definierte Ausfallzeit (unvorhergesehene Ausfälle, Reparaturen) von 1 % der Zeitspanne wird für jeden Sensor berücksichtigt. Die Verfügbarkeit sollte über 98 % (358 Tage) liegen.

Punkte	5	4	3	2	1	0
> x [%]/a	98	96	94	92	90	< 90

8.1.9 Automatische Reinigung

Für eine langzeitstabile Messung ist die Möglichkeit einer automatischen Reinigung von grundlegender Bedeutung, über welche alle Testgeräte (zumindest optional) verfügen. Die Reinigung kann mechanisch oder pneumatisch erfolgen. Bewertet wird die Verfügbarkeit einer Reinigungseinheit für den Sensor.

Punkte	5	0
	vorhanden	Nicht vorhanden

8.1.10 Kompensation von Querempfindlichkeiten

Ein wichtiger Aspekt beim Einsatz von Messtechnik insbesondere in so komplexen Medien wie Abwasser ist die Art und Weise, wie die Hersteller Messwertverfälschungen durch bekannte Querempfindlichkeiten kompensieren. Bewertet wird, ob eine Möglichkeit zur Kompensation aktiv (Elektrode, Auswertung der Trübung) oder passiv (hochselektive Membran) vorhanden ist.

Punkte	5	0
	vorhanden	Nicht vorhanden

8.1.11 Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit einer Anlage definiert sich über den Anschaffungspreis, die anfallenden Kosten für Verbrauchsmaterialien und Chemikalien und die Kosten für Wartungsverträge mit dem Hersteller. Für die Beurteilung wird im Rahmen dieser Auswertung das von den Herstellern angegebene Austauschintervall für Verschleißteile berücksichtigt und die Gesamtkosten über eine Laufzeit von 3 Jahren als Kenngröße bewertet.

Tab. 19: Durchschnittlicher Preis für ein fiktives Gesamtpaket

	Preis A (Investition) [€]	Preis B (Investition+Betriebskosten) /3 Jahre [€/a]
NH ₄ -N	4.913,00	2.008,00
NO ₃ -N	5.077,00	2.071,00
PO ₄ -P	15.955,00	6.024,00
CSB	17.392,00	5.938,00
Controller/Terminal	3.699,00	1.233,00
	47.036,00	17.274,00

Da sich während der Bearbeitung herausstellte, dass die Bewertung einzelner Sonden bzgl. der Wirtschaftlichkeit nicht praktikabel ist, weil sich gerade die Multiparametersonden preislich nicht auf einen Parameter herunterbrechen lassen, wird nun ein (zum Teil fiktives) Gesamtpaket bewertet (Preis A), das Sonden zur Messung der Parameter NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P und CSB und einen Messumformer/Schreiber umfasst. Sofern ein Hersteller nur Teile des gesuchten Paketes im Lieferprogramm hat, werden die Lücken mit Mittelwerten gefüllt. In Verbindung mit den jährlich anfallenden Kosten für Ersatzteile bzw. Chemikalien werden die jährlich anfallenden Kosten bei einer angenommenen Einsatzdauer von 3 Jahren berechnet (Preis B).

Punkte	5	4	3	2	1	0
Preis <	13.000	14.500	16.000	17.500	19.000	20.500

Die höchste Punktzahl wird für ein (fiktives) Gesamtpaket von weniger als 13000 € vergeben, anschließend erfolgt die Abstufung aufsteigend in 1500€-Schritten. Die Ergebnisse sind in **Tab. 20** dargestellt. Die Preisspanne zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Paketpreis beträgt 3.462 €. Der Preis sollte aber nicht das ausschlaggebende Argument für die Anschaffung der Messtechnik sein, da hierbei die erheblichen Unterschiede im Funktionsumfang der Messtechnik (bei gleichen Parametern) nur unzureichend berücksichtigt werden kann.

Tab. 20: Bewertung der Kosten

System	Preis [€/a]	Punkte
Hersteller B	13.881,00	4
Hersteller C	17.343,00	2
Hersteller D	16.801,00	2
Hersteller E	15.690,00	3
Hersteller F	15.460,00	3

8.2 Bewertungsmatrix

Für die Bewertung wurden die im vorhergehenden Kapitel bei der Vorstellung der Bewertungskategorien benannten Versuche genutzt. Aussagen zur Messgenauigkeit der Sonden bei Verwendung in verschiedenen Medien werden in Kapitel [7.2] getroffen. In **Tab. 21** sind die Kriterien für die Bewertung zusammengefasst. Maximal sind in einer Kategorie 5 Punkte zu erreichen. Die Kategorien werden mit einer Wichtung multipliziert. Erreichte Punktzahl mal Gewichtung ergibt in der Summe

der einzelnen Kategorien eine Gesamtpunktzahl, die einen Vergleich mit den anderen Sonden (auch mit anderem Messprinzip) ermöglicht.

Die Gewichtung wurde eingeführt, um den Einfluss von für das direkte Messergebnis nachrangigen Kategorien abzuschwächen, so dass nicht die Sonde mit dem besten Design und dem freundlichsten Vertrieb, aber der schlechtesten Performance zu gut bewertet wird. Dabei wurden die Prioritäten wie der Spalte Gewichtung der **Tab. 21** zu entnehmen definiert. Eine Begründung für die Gewichtung:

- ohne eine hohe Messgenauigkeit ist der Einsatz von Onlinemesstechnik nicht zu empfehlen, da falsche Werte im Vergleich zur Ermittlung der Konzentrationen mit Probenehmern und Laboranalysen keinen Mehrwert bieten. (1,0)
- aufgrund der hohen Dynamik von Mischwassereinleitungen ist eine kurze Ansprechzeit ein deutlich wichtigeres Kriterium als die Stabilität. (1,0)
- da sich die Konzentrationen im Kanal sehr schnell ändern können und auch im Gewässer nicht über mehrere Stunden hinweg konstant bleiben, ist die Stabilität im Vergleich zu den vorherigen Kriterien Messgenauigkeit und Ansprechzeit weniger wichtig (0,7)
- die theoretische Möglichkeit, in sehr kurzen Messintervallen Daten aufzuzeichnen, wird hoch bewertet, da im Vorfeld nicht gut eingeschätzt werden kann, wie häufig die Aufzeichnung der Werte Sinn macht. In der Praxis kann nach Feststellung des dynamischen Verhaltens aufgrund der anfallenden Datenmengen auf die Verwendung kürzestmöglicher Messintervalle verzichtet werden oder Techniken der Datenkompression (Mittelwertbildung) werden nachgeschaltet. (0,7)
- die Bedeutung der Verfügbarkeit wird hoch bewertet, da der enorme Aufwand, der sich auch personell hinter einer komplexen Messaufgabe wie einem Kanalmonitoring verbirgt, nicht durch unzuverlässige Technik zunichte gemacht werden soll. (0,8)
- für automatische Monitoringstationen ist ein zuverlässiger Sondenbetrieb unabdingbar. Hierzu gehört die Möglichkeit, mit einer funktionierenden automatischen Reinigungseinheit die Betriebsbereitschaft des Messsystems zu erhalten. (0,5)
- die Kompensation von Querempfindlichkeiten spielt je nach Messprinzip und Messmedium eine mehr oder weniger wichtige Rolle, daher wird diese Kategorie nur mit einer mittleren Wichtung versehen. (0,6)
- der Wartungsaufwand ist wurde für diesen Test anhand der Herstellerangaben sowie einer eigenen Einschätzung aufgrund der Erfahrungen im Testbetrieb beurteilt. Da sich daraus nur schwer zuverlässige Prognosen für den tatsächlichen Aufwand im Messbetrieb ableiten lassen, wird die Wichtung an dieser Stelle etwas vermindert. (0,4)
- der Zeitaufwand, den die Bedienung der Geräte in Anspruch nimmt, hängt wesentlich von gut verständlichen, logisch aufgebauten Menüstrukturen ab, die auch in der Praxis vom Personal bedient werden können. Bei einem wissenschaftlichen Ansatz ist zudem entscheidend, inwieweit auf das Messergebnis Einfluss genommen werden kann. Daher wird dieser Punkt als wichtig bewertet. (0,8)
- aufgrund der nicht vollständig objektiv möglichen Einschätzung der Betreuung durch den Hersteller/Vertrieb werden die Aussagen zu diesem Punkt nur abgemindert berücksichtigt. (0,4)

Die Gewichtung kann nachträglich für individuelle Auswertungen eingestellt werden. Alle nötigen Informationen sind in den Bewertungstabellen enthalten.

Tab. 21: Bewertungsmatrix mit Gewichtung

Kriterien	Punkteverteilung					Gewichtung	
	5	4	3	2	1		0
Messgenauigkeit	0,93	0,86	0,79	0,72	0,65	< 0,65	1,0
Ansprechzeit	1	2	5	10	15	> 20	1,0
Stabilität	5	10	15	20	25	> 25	0,7
Wartungsaufwand	manuelle Reinigung	monatlich, < 15 min	14-tägig, <1h	14-tägig, >1h	wöchentlich	< wöchentlich	0,4
	Kalibration	monatlich, <1 h	monatlich, >1 h	14-tägig, <1h	14-tägig, >1h	< 14-tägig	
	Verschleißteilwechsel	kein Verschleißteilwechsel durch Anwender erforderlich	jährlich, Aufwand <1 h	jährlich, Aufwand >1 h	halbjährlich, <1 h	halbjährlich, >1 h	
Bedienung	Einfach, selbst-erklärend	Leicht	Mittel, mehr als 4 Ebenen	Schwer	mit großen Vorkenntnissen	Nur Hersteller/Vertrieb	0,8
Betreuung durch Hersteller/ Vertrieb	Sehr gut	Gut	Befriedigend	Ausreichend	Verbesserungsfähig	Nicht vorhanden	0,4
Messintervall	1	2	5	10	15	> 20	0,7
Theoretische Verfügbarkeit	98	96	94	92	90	< 90	0,8
Automatische Reinigung	vorhanden					nicht vorhanden	0,5
Kompensation von Querempfindlichkeiten	vorhanden					nicht vorhanden	0,6
Zusätzliche Kriterien							34,5
Quantitative Kriterien							
Qualitative Kriterien							

Die Kriterien wurden auf die einzelnen Sonden angewandt. Die Ergebnisse werden in der Folge vorgestellt und diskutiert.

Tab. 22: Bewertung der Sonden (CSB) über den gesamten Versuchszeitraum

	Kriterien	Hersteller B CSB eq	Hersteller C SAK 254	Hersteller D CSB eq	Hersteller F CSB eq	Gewichtung
Quantitative Kriterien	Messgenauigkeit	3	2	4	3	1,0
	Ansprechzeit	4	5	4	3	1,0
	Stabilität	5	5	5	5	0,7
	Σ	12	12	13	11	
Qualitative Kriterien	Wartungsaufwand	3	3	3	3	0,4
		3	4	3	3	
		5	3	5	5	
	Bedienung	3	4	3	3	0,8
	Betreuung durch Hersteller/ Vertrieb	3	4	4	5	0,4
	Σ	17	18	18	19	
Zusätzliche Kriterien	Messintervall	4	5	4	3	0,7
	Theoretische Verfügbarkeit	5	5	5	4	0,8
	Automatische Reinigung	5	5	5	5	0,5
	Kompensation von Querempfindlichkeiten	5	5	5	5	0,6
	Σ	19	20	19	17	
	Punktzahl inkl. Gewichtung	27,9	29,6	29,3	26,2	34,5

In den Versuchen hat sich herausgestellt, dass alle optischen Sonden unter den gegebenen Bedingungen für einen Einsatz geeignet sind. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass z. B. durch die konstanten Versuchsbedingungen Matrixeffekte auszuschließen sind. Aus diesem Grund ist es möglich, eine Beziehung zwischen dem homogenisierten CSB und dem SAK254 herzustellen. Es hat sich gezeigt, dass es nicht möglich ist, eine Anpassung nur für Flusswasser zu erstellen. Die Korrelation zwischen den Laborwerten und den aus den abgelesenen Sondenwerten (Hersteller C) ermittelten CSB-Konzentrationen war für diesen Bereich sehr gering bis nicht vorhanden. Diese Einschränkung gilt auch für das Spektrometer von Hersteller B. Bei Hersteller D und F waren die Unterschiede im Vergleich Flusswasser/Mischwasser/Gesamtzeitraum nicht so groß. In der Gesamtbewertung der Messgenauigkeit schneidet Hersteller D am besten ab.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die praktische Anwendung wird durch die Versuchsanordnung etwas geschmälert, da kein ausgeprägter Tagesgang mit Konzentrationen in einem großen Schwankungsbereich berücksichtigt werden konnte. So war es nicht möglich, eine Kalibrierung über den gesamten Wertebereich zu erstellen. Dennoch konnte beobachtet werden, welchen Einfluss eine gute lokale Anpassung auf den Messerfolg hat.

Weitere deutliche Unterschiede traten in den Kategorien Ansprechzeit und Messintervall auf, hier wirkt sich der Sondaufbau (Vermessung der Probe in einer Küvette nach Absetzen) von Hersteller F auf die Ergebnisse nachteilig aus. Noch hervorzuheben ist der Punkt Kalibrierung, bei dem

die Sonde von Hersteller C am besten abschneidet. Die Sonde selbst wird als reine SAK254-Sonde ohne Kalibrierung eingesetzt. Dennoch wurde nicht die volle Punktzahl vergeben, da für die Korrelation zum CSB ja ein gewisser Zeitbedarf besteht. Bedingt durch die mechanische Reinigung wird der Aufwand für einen Verschleißteilwechsel bei Hersteller C höher eingeschätzt.

Tab. 23: Bewertung der Sonden (Ammonium) über den gesamten Versuchszeitraum

	Kriterien	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F	Gewichtung
Quantitative Kriterien	Messgenauigkeit	4	4	3	3	4	1,0
	Ansprechzeit	3	5	3	5	4	1,0
	Stabilität	5	5	4	5	5	0,7
	Σ	12	14	10	13	13	
Qualitative Kriterien	Wartungsaufwand	1	1	1	1	1	0,4
		2	2	2	2	2	
		2	2	2	2	2	
	Bedienung	3	3	3	4	4	0,8
	Betreuung durch Hersteller/ Vertrieb	3	4	3	4	5	0,4
	Σ	11	12	11	13	14	
Zusätzliche Kriterien	Messintervall	4	5	4	5	5	0,7
	Theoretische Verfügbarkeit	4	4	4	4	4	0,8
	Automatische Reinigung	5	5	5	0	5	0,5
	Kompensation von Querempfindlichkeiten	5	5	5	0	5	0,6
	Σ	18	19	18	9	19	
	Punktzahl inkl. Gewichtung	26,3	29,4	24,6	23,7	29,6	34,5

Mit ionenselektiven Sonden steht geeignete preiswerte Messtechnik zur Verfügung, um hochaufgelöst Messwerte für $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ zu erfassen. Bei sorgfältiger Kalibrierung und unter konstanten Bedingungen lassen sich sehr hohe Genauigkeiten erzielen. Damit sind aber auch gleich zwei Schwachpunkte angesprochen: der vergleichsweise hohe Wartungsaufwand (die Angaben der Hersteller zur Kalibrierungshäufigkeit im Dauerbetrieb schwanken zwischen 14-tägig und 3-monatlich) und die Schwierigkeit, eine angepasste Kalibrierung über den gesamten Wertebereich hinzubekommen. Ergebnis der Tests ist, dass alle Sonden den Ansprüchen an die Messgenauigkeit gerecht werden. Bei der Auswertung der Ansprechzeiten fielen die Sonden von Hersteller B und D etwas ab. Abzüge für die nicht vorhandene Reinigung gab es für Hersteller E. Während auf einer Kläranlage durch die günstige Wahl einer Messstelle mit ausreichend Anströmung vorstellbar ist, dass ein Betrieb ohne Reinigung möglich ist, erscheint eine automatische Reinigungseinheit für das geplante Monitoring unabdingbar. Hersteller E verzichtet auf eine aktive Kompensation von Querempfindlichkeiten daher wurde dieser Aspekt mit 0 Punkten bewertet. In diesem Testbereich schneidet die Sonde von Hersteller F am besten ab, gefolgt von Hersteller C.

Tab. 24: Bewertung der Sonden (Nitrat)

	Kriterien	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F	Hersteller F	Gewichtung
	Messverfahren	ionenselektiv	optisch	optisch	ionenselektiv	ionenselektiv	optisch	
Quantitative Kriterien	Messgenauigkeit	5	5	4	5	4	5	1,0
	Ansprechzeit	5	3	3	5	5	3	1,0
	Stabilität	5	5	5	5	5	5	0,7
	Σ	15	13	12	15	14	13	
Qualitative Kriterien	Wartungsaufwand	1	3	3	1	1	3	0,4
		2	5	3	2	2	3	
		2	3	5	2	2	5	
	Bedienung	3	4	3	4	4	3	0,8
	Betreuung durch Hersteller/ Vertrieb	3	4	4	4	5	5	0,4
	Σ	11	19	18	13	14	19	
Zusätzliche Kriterien	Messintervall	4	5	4	5	5	3	0,7
	Theoretische Verfügbarkeit	4	5	5	4	4	4	0,8
	Automatische Reinigung	5	5	5	0	5	5	0,5
	Kompensation von Querempfindlichkeiten	5	5	5	0	5	5	0,6
	Σ	18	20	19	9	19	17	
	Punktzahl inkl. Gewichtung	29,3	30,8	28,3	25,7	30,6	28,2	34,5

Beim Parameter Nitrat ist der direkte Vergleich von optischen und ionenselektiven Systemen möglich. Dabei sind klare Vorteile der ISEs in der Kategorie Ansprechzeit zu erkennen. Die Messgenauigkeit ist vergleichbar. Die möglichen Messintervalle sind ausreichend kurz. Die optische Sonde von Hersteller F hat hier wie schon im Kommentar zum CSB geschriebene Nachteile aufgrund des Sondaufbaus. Für die Punkte Reinigung und Kompensation treffen auch bei Nitrat die schon für Ammonium gemachten Äußerungen zu Hersteller E zu. Der Wartungsaufwand ist bei den ionenselektiven Sonden erwartungsgemäß höher als bei den optischen Systemen. Die häufige manuelle Reinigung sowie regelmäßige Matrixkalibrierung machen sich hier bemerkbar. Das beste System ist die optische Sonde von Hersteller C, gefolgt von der ionenselektiven Sonde von Hersteller E.

Tab. 25: Bewertung der Sonden (Orthophosphat)

	Kriterien	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller F	Gewichtung
Quantitative Kriterien	Messgenauigkeit	5	5	5	1,0
	Ansprechzeit	-	-	-	1,0
	Stabilität	-	-	-	0,7
	Σ	5	5	5	
Qualitative Kriterien	Wartungsaufwand	2	2	2	0,4
		5	5	5	
		1	1	1	
	Bedienung	3	3	3	0,8
	Betreuung durch Hersteller/ Vertrieb	3	4	5	0,4
	Σ	14	15	16	
Zusätzliche Kriterien	Messintervall	1	1	1	0,7
	Theoretische Verfügbarkeit	4	4	4	0,8
	Automatische Reinigung	5	5	5	0,5
	Kompensation von Querempfindlichkeiten	-	-	-	0,6
	Σ	10	10	10	
	Punktzahl inkl. Gewichtung	16,1	16,5	16,9	34,5

Die Analytoren für Orthophosphat wurden nicht nach allen Kriterien beurteilt, da sich zum Teil keine geeigneten Versuchszeiträume auswerten ließen, an denen alle Geräte beteiligt waren (Ansprechzeit, Stabilität). Nicht betrachtet wurde auch der Einfluss von Querempfindlichkeiten, da diese im Rahmen dieser Untersuchungen nicht zu erwarten waren. Trotz eingeschränkter Datenlage bei Hersteller B, hier wurde der Ringspeicher zu spät ausgelesen, so dass einige Messwerte verloren gingen, konnten die übrigen Kriterien angewandt werden. Der einzige Unterschied in der Bewertung kommt durch die Beurteilung der Betreuung durch Hersteller/Vertrieb zu Stande. Die Messgenauigkeiten sind erwartungsgemäß hoch. Die Wartungsarbeiten an den Geräten beschränkten sich im Versuchszeitraum auf das regelmäßige Versetzen der Schlauchleitungen im Analyser, die Reinigung der Filtrationen und den einfachen Austausch der Chemikalien. Als Besonderheit ist hierbei zu erwähnen, dass Hersteller B keine Flüssigreagenzien angeliefert hat. Der Anwender muss sich die benötigten Mengen nach der Betriebsanleitung durch Auflösen selbst herstellen.

Insgesamt kann die Leistung der Filtrationseinheiten der Hersteller als zufriedenstellend eingeschätzt werden. Eine Beeinträchtigung der Messung bei ordnungsgemäßem Betrieb war nicht festzustellen. Allerdings sorgte die Filtration von Hersteller C mit häufiger Anzeige einer Fehlermel-

dung im Verlauf des Tests häufiger für Irritationen. Die Förderung des Filtrats erfolgte jedoch trotz der Fehlermeldung einwandfrei.

8.3 Verwendungsempfehlungen

8.3.1 Entwicklung einer Monitoringstation

Alle untersuchten Messprinzipien und alle getesteten Sonden und Analyser sind für den Einsatz bei einem Kanal- oder Gewässermonitoring geeignet. Einige Testgeräte überzeugen hierbei mehr als andere. Für ein Gewässermonitoring ist je nach Örtlichkeit ein Einsatz in situ möglich. Die Testgeräte weisen die hierfür nötige mechanische Robustheit auf. Für ein direktes Kanalmonitoring, in einem explosionsgefährdeten Bereich, kann nur eine der Spektrometersonden eingesetzt werden. Allen anderen Sonden verfügen nicht über eine ATEX-Zertifizierung. Eine technisch mögliche, jedoch aufwändige Lösung würde in der Verwendung eines Gassensors bestehen, der bei Explosionsgefahr über ein Signal für eine Abschaltung der elektrischen Geräte sorgt. Bei einer direkten Installation in der Kanalisation wäre aber auch eine technische Lösung erforderlich, um die ISEs und die Membranen der Filtrationseinheiten messbereit zu halten. Insgesamt erscheint der Einsatz eines Bypasssystems, wie es auch in einigen anderen Projekten (Lyon, Bergisches Land, teilweise in Wien) eingesetzt wird, besser handhabbar. Hierbei ist jedoch auf eine repräsentative Probe und die Zeit zu achten. Dies betrifft sowohl den Entnahmeort, die Förderung des Mediums als auch die strömungsoptimierte Gestaltung des Gerinnes oder geschlossenen Bypasssystems. Bei der Installation der Sonden in einem geschlossenen Bypasssysteme ist aus den Erfahrungen dieser Teststellung darauf zu achten, dass einzelne Sonden durch geeignete Absperrvorrichtungen entnommen und gewartet werden können, ohne dass hierfür der gesamte Kreislauf außer Betrieb genommen werden muss.

Der Platzbedarf einer Online-Messeinrichtung wird zum einen durch die Abmessung der Sonde und des Messumformers vorgegeben. Insbesondere bei einem geplanten Einsatz in einem Container oder sonstwie beengten Raum kann daher auch die Bauform des Sensors über seine Eignung entscheiden. Darüber hinaus ist für eine praktikable Handhabung ein Freiraum einzuplanen, um die Messtechnik bedienen zu können. Zu Wartungszwecken muss die Sonde einfach entnehmbar sein, hierfür ist entsprechend Platz zu berücksichtigen. Auch die Zugänglichkeit des Messumformers für Anschlussarbeiten muss gewährleistet sein. Kommen Analyser zum Einsatz, ist die Schwenkweite der Tür zu beachten. Eine Lösung für ein Bypasssystem ist in **Abb. 58** dargestellt. Generell sollte ein geeigneter Aufbau der Messstation einen freien Arbeitsraum von ca. 2 x 1 m bei Gewährleistung der Zugänglichkeit aller Anschlüsse und Geräte aufweisen. Auch sollte eine ausreichende Standhöhe vorhanden sein. Frei in den Raum ragende Bauteile sind zu vermeiden. Für den Fall einer notwendigen Entleerung des Bypasssystems ist es sinnvoll, alle Entleerungsöffnungen so anzuordnen, dass ein Eimer darunter platziert werden kann. Auch ist die Frage angepasster Schlauch- und Kabellängen zu beachten. Auch zu lange Kabel können sich als unhandlich erweisen.

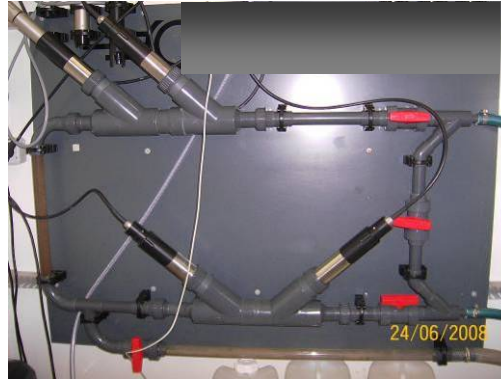


Abb. 58: Beispiel für einen möglichen Aufbau eines Bypassmesssystems, links ein Durchflussmesstopf, rechts ein Rohrsystem mit Stutzen zur Installation der Sonden [Bilder: FG Siedlungswasserwirtschaft]

Für die regelmäßige Wartung (Reinigung und Kalibrierung) der Messtechnik ist ein ergonomisch gestalteter Arbeitsplatz einzurichten. Für die Kalibrierung der Sonden sollte vor Ort ein kleiner Laborarbeitsplatz eingerichtet werden. Mit einem Spritzenvorsatzfilter und Küvettentests können dann mit einem einfachen Laborphotometer vor Ort Parameter wie $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$ direkt bestimmt werden und zur Validierung bzw. Kalibrierung genutzt werden. Aufgrund der zu erwartenden starken Schwankungen der Konzentrationen insbesondere im Mischwasserkanal kann die Verwendung einer Standardkalibrierung sinnvoll sein. Die Messwerte würden dann erst im Nachhinein anhand der Referenzproben (z.B. 2h-Mischproben mit automatischem Probenehmer) justiert. Durch diese Methode können auch mit Sonden, die keinen Rohwert mit ausgeben, über einen langen Zeitraum vergleichbare Rohdaten gewonnen werden. Einzig die Alterung oder Drifterscheinungen verändern die Messergebnisse. Wird die Kalibrierung jedes Mal durch eine Matrixkorrektur angepasst, kann bei fehlgeschlagenen Eingaben im Nachhinein nur schwer eine Korrektur vorgenommen werden. Falls eine Kalibrierung der Kompensationselektroden für K^+ bzw. Cl^- für die Messung von $\text{NH}_4\text{-H}$ bzw. $\text{NO}_3\text{-N}$ mit ISE-Sonden erforderlich wird, sollten Herstellerempfehlungen zufolge Standards verwendet werden, um die Kompensationselektroden auf bekannte Konzentrationen zu kalibrieren.

Am Versuchsstand nicht untersucht wurden der Einfluss von Störstoffen und die Auswirkungen extremer Bedingungen (Tenside, Fette, Trockenfallen, Verzopfungen) auf die Sonden. Je nach Betriebsort können diese Punkte zu Problemen im Betrieb führen, hierfür sind aber Einzelfalllösungen gefordert bzw. ist es sinnvoller, diese Schwierigkeiten im realen Betrieb anzugehen, als dort modellhaft etwas nachzubilden. Möglich wäre der Einsatz von Sieben oder Schneidradpumpen, dies führt jedoch zu Veränderungen der Wassermatrix. Eine Beeinträchtigung der optischen Messsysteme durch Sonneneinstrahlung konnte während der Versuche nicht festgestellt werden.

Für eine autarke Messstation ist eine effektive automatische Sondenreinigung erforderlich. Eine nicht vorhandene Reinigungsmöglichkeit kann unter schwierigen Einsatzbedingungen, wie sie im Abwasser zu erwarten sind, die Standzeiten einschränken und einen erhöhten Personalaufwand nach sich ziehen. Es besteht bei der geplanten Messaufgabe nicht die Möglichkeit, ein Zuwachsen der Membran (Clogging) durch eine besonders strömungsoptimierte Anordnung der Sonde zu vermeiden. Mit Ausnahme von Hersteller E bieten alle Hersteller, sofern die Testgeräte ohne Reinigung betrieben wurden, diese optional an.

Alle wichtigen Sondendaten sollten sowohl vor Ort als auch aus der Ferne abrufbar sein. Vor Ort war für alle getesteten Systeme eine Überprüfung der gewählten Einstellungen möglich. Ein automatisch erstelltes Ereignisprotokoll zu den einzelnen Sonden wird nicht von jedem Hersteller angeboten. Per Fernabfrage wurden im Rahmen dieses Tests keine Abfragen durchgeführt. Die Messwerte sollten auch bei Einsatz verschiedener Umformer mit Datenschreiberfunktion an einer zentralen

Stelle gesammelt und mit einem sicheren, nachvollziehbaren Uhrzeit- und Datumstempel versehen werden. Für die praktischen Erfordernisse sind Messintervalle kleiner 1 min. auf die Dauer nicht praktikabel. Die Möglichkeit, im kürzestmöglichen Messintervall der Sonden aufzuzeichnen sollte für Testzwecke dennoch bestehen. Für das Daten-Preprocessing ist die automatisierte Validierung und Komprimierung der Daten zu Mittelwerten sinnvoll. Wird aufgrund einer Filterregel erkannt, dass besondere Werte vorliegen, sollte die Möglichkeit, ein Störsignal oder eine Meldung zu verschicken bestehen.

Die in Kapitel 6.4 geschilderte Auslesung der Daten mittels USB-Stick führte teilweise durch doppelte Auslesungen zu Redundanzen in den Daten. Auch mussten die einzelnen Ausgabeformate von Hand in ein ähnliches Format gebracht werden. An dieser Stelle wäre aus Sicht des Nutzers eine Vereinheitlichung der Ausgabeformate für Messdaten wünschenswert. Derzeit gibt der eine Hersteller seine Werte chronologisch aus, der andere schreibt immer den aktuellsten Wert nach vorne. Daraus resultierende Probleme können wie geschildert umgegangen werden, indem die Daten in einer Datenbank abgelegt werden.

8.3.2 Auswahl und Empfehlungen der Messtechnik

Zunächst ist festzuhalten, dass alle getesteten Systeme in der Versuchsphase erwartbare Ergebnisse lieferten. Eine Sonde, die während des gesamten Versuchszeitraums nicht korrekt zu betreiben war, befand sich nicht im Testfeld. Zusammenfassend werden die einzelnen Sonden nachfolgend beschreibend bewertet.

ISE

Sonde	PRO	CONTRA
Hersteller B	Gute Handhabbarkeit	Kalibrierungsfunktionen für den Anwender eingeschränkt
Hersteller C	Gute Messergebnis, gute Bedienbarkeit	Nur 1-Punktkalibrierung, keine Erweiterung um andere Parameter möglich
Hersteller D	Zahlreiche Einstellmöglichkeiten, Elektroden einzeln tauschbar	Menü als Unterpunkt versteckt
Hersteller E	Einfaches, robustes System	Keine Kompensation, keine Reinigung, Häufung nicht erfolgreicher Kalibrierungen
Hersteller F	Elektroden einzeln tauschbar	Separater Messumformer erforderlich

Optisch

Sonde	PRO	CONTRA
Hersteller B	Einfache Menüstruktur, dadurch schnelle Einarbeitung	Keine Eigenentwicklung
Hersteller C	Nitratmessung unproblematisch	SAK-Messung nicht immer einsetzbar
Hersteller D	Freie Konfiguration durch den Anwender, gute Messeigenschaften	Sondenkörper recht lang
Hersteller F	Robustes Produkt mit rein mechanischer Reinigung	Sonde ist sehr schwer, die Messküvette kann nicht eingesehen werden.

Analyser

	PRO	CONTRA
Hersteller B	Wartungsarmer Betrieb, Einsatz als Standalone-Gerät möglich	/
Hersteller C	Filtration mit Druckluftspülung, Bedienung über Controller möglich, dort gut eingebunden	Bedienung nur über Controller möglich, nicht als Standalone-Gerät einsetzbar; Störende, unwichtige Fehlermeldungen
Hersteller F	Gut strukturierte Benutzerführung	Großvolumiger Schrank, Datenauslesung schwierig

Die beste Bewertung im Bereich der optischen Sonden zur Messung von CSBeq erhielt die Sonde von Hersteller D. Für das geplante Mischwassermonitoring wird zur Klärung wissenschaftlicher Fragestellungen der Einsatz einer Sonde empfohlen, die das gesamte Spektrum erfassen, auswerten und bei Bedarf für eigene Auswertungen auch ausgeben kann bzw. eine nachträgliche Neubewertung der Kalibrierung mittels Software möglich macht. An einer Stelle sollen viele Parameter erfasst werden. Daher ist im Vorfeld zu bedenken, welche Parameter mit einer optischen Sonden erfasst werden können/sollen. Eine Einschränkung der Messung durch Einsparen von Möglichkeiten bei der Investition ist nicht empfehlenswert.

Bei der Auswahl eines Orthophosphat-Analysers sollte ein kompaktes Gerät mit der Möglichkeit, ein Signal an einen externen Schreiber zu übermitteln, ausgewählt werden.

Aus den gezeigten Abbildungen der Versuche mit ISEs geht hervor, dass mit vertretbarem Aufwand verlässliche Messwerte auch bei niedrigen Konzentrationsniveaus durch ionenselektive Messsysteme zu erzielen sind. Insgesamt besteht eine Unsicherheit, ob die Sonden dauerhaft zuverlässig messen, wenn sie ständig einem niedrigen Konzentrationsniveau ausgesetzt sind. Dies konnte am Versuchsstand nicht mangels langer Versuchsreihen über mehrere Wochen nicht ermittelt werden. Systeme mit starker Einschränkung der Einflussnahme durch den Anwender (Hersteller B, Hersteller C) sind in den Standardfunktionen leichter zu bedienen und kalibrieren. Etwas flexiblere Systeme sind vorzuziehen. Einzeln wechselbare Elektroden ermöglichen eine Anpassung der Parameter, sollte sich im Messbetrieb herausstellen, dass eine andere Kompensation erforderlich ist.

Für die Einrichtung einer Messstation ist es empfehlenswert, keine Insellösungen für einzelne Parameter zu wählen. Ein System mit einem zentralen Controller bietet den Vorteil, dass alle Informationen an einer Stelle abgerufen werden können. Auch ist in Fragen der Wartung oder bei Störungen ein Ansprechpartner vorhanden, was die Kommunikation vereinfacht.

Unter Abwägung aller Aspekte ist der Einsatz der Messtechnik von Hersteller D zu empfehlen. Mit zwei Sonden (UV-VIS und ISE) können auf sehr kompaktem Raum die Parameter CSBeq, NO₃-Neg, NH₄-N sowie weitere Parameter (pH, T, AFS, weitere organische Summenparameter) erfasst werden. Die UV-VIS-Sonde kann nach den Vorgaben des Anwenders kalibriert werden. Die verwendete Steuerungssoftware kann auch offline auf einem PC installiert werden, um mit den aufgezeichneten Rohspektren alternative Kalibrierungen zu testen. Die zuerst getestete Sonde (2 mm Messpfad) ist für den Einsatz beim Mischwassermonitoring vorzuziehen. Als Rückversicherung könnte analog zum Test ein Sondentausch bei Bedarf vereinbart werden.

Die Steuerung der ISE-Sonde ist ebenfalls in das System integriert. Für die Kalibrierung der ISE-Sonde werden verschiedene Optionen angeboten, der Anwender ist nicht auf eine reine Offset-Kalibrierung beschränkt.

Zahlreiche verschiedene grafische Darstellungen ermöglichen die detaillierte Betrachtung der Messergebnisse vor Ort. Ein Analyser für Orthophosphat muss separat von einem anderen Hersteller angeschafft werden. Über einen analogen oder digitalen Eingang können die Daten des Analy-

ser ebenfalls mit dem zentralen Controller gesammelt werden. Die Steuerung des Analysers muss direkt am Gerät erfolgen, jedoch sind abgesehen von der Inbetriebnahme und regelmäßigen Wartungen der Hersteller aufgrund der Autokalibrierungsfunktionen der Systeme keine umfangreichen Einstellungen durch den Anwender vorzunehmen.

Chapter 9

Zusammenfassung

Ziel dieses Projektes war, moderne Online-Sensoren für die kontinuierliche Messung der Wasserqualität auf einem Teststand analog zur DIN EN ISO 15839:2007 im Labor zu testen und die Anforderungen für den Feldeinsatz Mischwassermonitoring zu formulieren.

Im **Chapter 2** wurden die Messprinzipien für Onlinemessungen der gängigen Parameter für die qualitative Analyse von Flusswasser- und Mischwasser ausführlich beschrieben. Die mit den einzelnen Messprinzipien messbaren Parameter wurden ebenso dargestellt wie wichtige Punkte, die den Betrieb der Sonden betreffen. Hier sind vor allem zu nennen:

- Standzeiten
- Wartungsintervall
- Kalibrierung

Nach der Einführung in die Messprinzipien wurden im **Chapter 3** die Erfahrungen anderer Nutzer beim Einsatz der Online-Messtechnik im Rahmen einer Literaturrecherche zusammengestellt. Online-Messtechnik wird schon an verschiedenen Stellen für das Kanalmonitoring eingesetzt und auch aus dem Bereich des Gewässermonitoring liegen Erfahrungen vor. Die wesentlichen Punkte, die in fast allen Veröffentlichungen vorkommen, sind:

- die Korrelation des gemessenen Wertes zum gesuchten Parameter – wenn kein Zusammenhang besteht, kann nicht erfolgreich kalibriert und gemessen werden
- der Auswahl der richtigen Kalibrierung der Sonde kommt eine große Bedeutung zu, bei einem Mischwassermonitoring ist die Kalibrierung sehr aufwändig
- Betrieb der Sonde im Kanal oder im Bypass (ATEX-Zulassung)
- eine funktionierende automatische Reinigung ist für den Dauerbetrieb unerlässlich
- der Wartungsaufwand hängt stark vom eingesetzten Messprinzip ab, die Messtechnik muss in jedem Fall regelmäßig überprüft werden.

Die Auswertung eines an alle 16 Bundesländer verschickten Fragebogens zum Stand der Onlinemesstechnik im Bereich Gewässermonitoring ergab bei einer Rücklaufquote von 37,5 %, dass sowohl klassische Analyser als auch ionenselektive und optische Sonden eingesetzt werden. Die Angaben zum Wartungsaufwand decken sich mit denen aus der Literaturrecherche. Die manuelle Reinigung wird vorwiegend wöchentlich durchgeführt, der Betreuungsaufwand für die Sonden wird mit weniger als 1h/Woche angegeben.

In einer Marktanalyse wurde eine Übersicht der aktuell angebotenen, unter besonderer Berücksichtigung der in Deutschland verfügbaren Messtechnik erstellt (s. **Chapter 4**).

- Insgesamt wurden 37 verschiedene Hersteller ermittelt, die Produkte im Bereich der Onlinemesstechnik anbieten.
- 19 Systeme für die Messung von Phosphor werden angeboten, entweder als Orthophosphat oder als Gesamtposphor, teilweise können auch beide Parameter mit einem Analyser bestimmt werden.
- Für die Stickstoffmessung ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) gibt es eine Vielzahl von Systemen, die in situ eingesetzt werden können (39). Aber auch klassische Analyser (30) werden weiterhin angeboten, sowohl für Nges als auch für die erstgenannten Parameter.

- Für die Messung der organischen Verschmutzung konkurrieren optische (24) und nasschemische Verfahren (20) um die Gunst der Käufer. Es werden alle gängigen Parameter angeboten, teilweise parallel mit einer optischen Sonde messbar: CSB, BSB₅, TOC, DOC, SAK.

Im Ergebnis wurden sechs Hersteller ausgewählt, die ihre Sensoren für die Tests zur Verfügung stellten.

Die Durchführung des Praxistest erfolgte an einem Teststand, der analog zur DIN EN ISO 15839:2007 in der Versuchshalle der TU Berlin betrieben wurde. Für die Testzwecke wurden verschiedene Medien (Abwasser, Flusswasser, Brauchwasser) beschafft und in der Versuchsanlage im Kreis gepumpt. Das Arbeitsprogramm mit 45 Versuchen wurde im Detail in **Chapter 6.3** dargelegt. Durch Zugabe von Abwasser (CSB, PO₄-P) bzw. Chemikalien (NH₄-N, NO₃-N) oder Verdünnung wurden verschiedene Konzentrationsschwankungen simuliert. Parallel zu den Onlinemessungen wurden im Labor Referenzanalysen durchgeführt. Die Versuche wurden in Aufstockungs-, Verdünnungs- und Dauerversuche unterschieden. Die Versuche waren auf das Ziel Mischwassermonitoring ausgerichtet, um die Eignung der Sonden für diesen Einsatzzweck zu überprüfen. Die Testphase dauerte von Mai-September 2008.

Die Ergebnisse der Versuche (s. **Chapter 7**) wurden anhand von Beispielen vorgestellt. Die Tests der ISE-Sonden zeigten, dass diese Technik den Anforderungen an ein schnelles Ansprechen vollauf genügt. Es hat sich aber auch gezeigt, dass die Genauigkeit außerhalb des kalibrierten Bereiches nur eingeschränkt ist. Jedoch sind die Tendenzen der Konzentrationsverläufe in fast allen Fällen korrekt wiedergegeben worden. Diese Aussage trifft auch für die optischen Sonden zur Messung des CSB_{eq} zu. Die Sonden sind in der Handhabung sehr unproblematisch, der schwierige Part in der Anwendung ist das Finden einer geeigneten Kalibrierung. Die in diesem Test verwendeten 2-Punkt-Kalibrierungen sind dabei nur als kleinster gemeinsamer Nenner einzuschätzen. Vor Einsatz einer SAK254-Sonde sollte geprüft werden, ob bei den örtlichen Abwasmatrix eine Korrelation zwischen SAK254 und dem CSB herzustellen ist. Die getesteten Analyser waren erwartbar genau. Bedingt durch die langen Messintervalle ist allerdings eine Verzögerung vom Zeitpunkt der Probenansaugung bis zum Vorliegen des zugehörigen Messwertes zu berücksichtigen.

Die statistische Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Sondenwert und Laborwert ergab in den meisten Fällen zufriedenstellende Ergebnisse. Die Korrelationen waren hoch, was durch das regelmäßige Überschreiten des 80%-Wertes für R² verdeutlicht wird. Die Ergebnisse der verschiedenen Sonden für die verschiedenen Parameter liegen jeweils sehr dicht zusammen.

Abschließend wurden die Bewertungskriterien einschließlich der Wichtung entwickelt (s. **Chapter 8.1**). Hierbei wurden die einzelnen Kriterien in verschiedene Gruppen eingeteilt. Unterschieden wurde in

- Quantitativ: umfasst alle Kriterien, die direkt durch Messungen in den Versuchen ermittelt wurden, wie Messgenauigkeit, Ansprechzeit und Stabilität
- Qualitativ: umfasst Kriterien, die aus der Literatur und den Herstellerangaben sowie den eigenen Erfahrungen bewertet wurden, wie Wartungsaufwand, Bedienung und Betreuung durch den Hersteller/Vertrieb
- Zusätzlich: umfasst Kriterien, die zur Beschreibung der Sonden vom Hersteller zur Verfügung gestellt werden, wie Messintervall, Theoretische Verfügbarkeit, Automatische Reinigung und Kompensation von Querempfindlichkeiten

Durch die Bewertungsmatrix war es möglich, auch unterschiedliche Sondentypen direkt miteinander zu vergleichen. Aufgrund der sehr ähnlichen Ergebnisse bei der Messgenauigkeit kamen teilweise den qualitativen und zusätzlichen Kriterien eine wichtige Bedeutung bei der Beurteilung der Sonden zu. Die Ergebnisse in den einzelnen Parametergruppen liegen sehr dicht beieinander.

Die PO₄-P-Analyser schneiden sogar bis auf die Nachkommastelle gleich ab. Das beste Ergebnis bei dem Vergleich optischen Sonden zur Messung des CSBeq erzielte die Sonde von Hersteller C, obwohl die Messgenauigkeit nicht sehr gut war. In allen Bereichen konstant gut schnitt die Sonde von Hersteller D ab. Für die Messung von Ammonium ergab die Auswertung, dass die Sonde von Hersteller C und Hersteller F beinahe gleichauf lagen. Für Nitrat erreichte die Sonde von Hersteller C sehr knapp das beste Ergebnis. Aufgrund der kurzen Ansprechzeiten sind die Ergebnisse der ionenselektiven Sonde auch gut, an zweiter Stelle folgt bereits die Sonde von Hersteller F.

Empfehlungen für den Einsatz von Sonden für ein Mischwassermonitoring wurden gegeben (s. **Chapter 8.3**). Dabei wurde sowohl auf die Eigenheiten einer Messstation als auch auf die zu beachtenden Aspekte bei der Auswahl geeigneter Sonden eingegangen.

Von den getesteten Sonden sind 12 für den Einsatz bei einem Mischwassermonitoring geeignet. Sonden ohne automatische Reinigung sind für eine solche Messaufgabe nicht zu empfehlen. Ebenfalls nicht empfehlenswert sind aufgrund des begrenzten Platzbedarfs großvolumige Analyserschränke, zumal kompaktere Varianten verfügbar sind.

Während des Testbetriebs sind gelegentlich Probleme mit den ISE-Sonden aufgetreten. Diese wurden sehr häufig kalibriert. Die Verbesserung der Kalibrierung der UV-VIS ist eine Fragestellung, der über den Test hinaus nachgegangen werden sollte.

Empfohlen wird, möglichst ein System mit einem zentralen Controller/IndustriePC zu verwenden und nicht eine Vielzahl von einzelnen Systemen oder auch Sonden verschiedener Hersteller zu kombinieren. Dabei bietet das System von Hersteller D die für wissenschaftliche Fragestellungen interessanteste Lösung, da vielfältige Möglichkeiten zur Kalibrierung und auch zur Nachbearbeitung gemessener Daten vorgehalten werden. Auch die anderen Hersteller bieten gut aufeinander abgestimmte Pakete an, jedoch ist entweder kein praxiserprobtes Spektrometer verfügbar oder die Möglichkeiten der Nutzung sind für einen Dauerbetrieb optimiert und bieten nicht die für wissenschaftliche Fragestellungen interessanten Rohdaten an. Die Integration eines Analysers von einem Drittanbieter wird als nicht sehr problematisch erachtet, da die Analyser aufgrund der Autokalibrierung sehr autark laufen und lediglich das Messsignal an einer Stelle abgegriffen werden muss.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass an einem Versuchsstand nicht alle in der Praxis auftretenden Fragen zu klären sind. Praktische Langzeiterfahrungen im Umgang mit der Messtechnik können erst im Dauerbetrieb gemacht werden.

Bibliography

- ATV-M 256-1 (2001): Anforderungen an Betriebsmesseinrichtungen auf Kläranlagen
- Baumann, P., Krauth, K., Schlegel, E. (1997): Stand der On-Line Meßtechnik zur Bestimmung von Stickstoff- und Phosphorverbindungen in Deutschland. Korrespondenz Abwasser, Jg. 44, Nr. 8, S. 1414 – 1418
- Brombach, H., Fuchs, S. (2002): Datenpool gemessener Verschmutzungskonzentrationen von Trocken- und Regenwetterabflüssen in Misch- und Trennkanalisationen. Abschlussbericht, gefördert durch ATV-DVMK-Forschungsfonds 2001, Hennef : ATV-DVWK
- DIN EN ISO 15839 (2003): Wasserbeschaffenheit –Online-Sensoren/Analysengeräte für Wasser – Spezifikationen und Leistungsprüfungen; Deutsche Fassung EN ISO 15839:2006
- Dorfer (2005): Transportvorgänge in Mischwasserkanälen auf Basis von Online-Messungen, Diplomarbeit, TU Graz
- DWA-M 269 (2008): Prozessanalysengeräte für N, P und C in Abwasseranlagen
- Endress+Hauser (2008): Bedienungsanleitung ISEmax
- Endress+Hauser (2006): Bedienungsanleitung NAM
- Graner, M., Hoffmann, F., Nümm, H.M. (2005): Einsatz von Online-Messungen in Kanal und in der Entlastung von Regenüberlaufbecken für Kanalnetzsteuerungen - Ein Erfahrungsbericht. Hennef.
- Hach Lange GMBH (2008): Analytische Qualitätssicherung, Seminarunterlagen
- Hasselbach, R., Hansen, J., Dittmer, U. (2007): Online-Messungen als Basis einer integralen Simulation. Wasserwirtschaft Wassertechnik mit Abwassertechnik . Jg. 2007, Nr. 11-12, S. 36–41
- Hochedlinger, M. (2005): Assessment of Combined Sewer Overflow Emissions. Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft, Technische Universität Graz. Graz, Nr. 44.
- Klein, C.; Meyer, A.; Beck, H. P. (2004): Ferngesteuerte Kontrolle des eutrophierenden Eintrags aus diffusen Quellen in der Region SAAR-LOR-LUX. Endbericht. Herausgegeben von Universität des Saarlandes. Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie. Online verfügbar unter <http://www.uni-saarland.de/fak8/beck/de/projekte/eu/Eutroph/Berichte/Eutroph%20Monitor%20Endbericht%20deutsch.pdf>.
- Koppe, Stozek (1993): Kommunales Abwasser, 3. Aufl.
OTT, 2008
- Rommel, K. (2005): Sauerstoff-Messung – optisch oder elektrochemisch? KA-Betriebs-Info, Nr. 2, S. 1299-1302

s::can (2008) <http://www.s-can.at/index.php?id=35>

s::can, (2007): Handbuch s::can Spektrometersonde.

Saracevic, E. Winkler, S. (2008): *Messtechnik in der biologischen Abwasserreinigung*. Vortrag: ÖWAV-Seminar "Biologische Abwasserreinigung - Aktuelle Entwicklungen", Wien; 07.02.2008 - 08.02.2008; in: "*Wiener Mitteilungen*", H. Kroiss (Hrg.); Band 208, S. 177 - 206.

Scheer, M., Schilling, W. (2003): Einsatz von Online-Messgeräten zur Beurteilung der Mischwasserqualität im Kanal. KA ABWASSER ABFALLJg. , Nr. 5 Mai 2003, S. 585ff.

Schneider, T.; Orth, H.(Bochum); Althoff, M. (Recklinghausen), (2006). Vergleich von Online-Messgeräten für die Stickstoffanalyse in der Abwassertechnik, KA Korrespondenz Abwasser Abfall Juli 2006, Seite 697ff.

Sieker, H. (2006): Dezentrale Regenwasserbewirtschaftung. Tagungsband 6. Rostocker Abwassertagung „Planung und Betreuung von Abwasserableitungssystemen“, Rostock

Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz (2008): Wasserwirtschaftliche Monatsberichte

Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin (2004): Umweltatlas, Stand 2004

Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin (2001): Abwasserbeseitigungsplan Berlin unter besonderer Berücksichtigung der Immissionszielplanung, Stand Okt. 2001

Theilen, Ulf; Becker, Thomas; Abel, Clemens; Eschke, Peter; Scheer, Martina (2006): Onlinemessungen im F + E Projekt ASTREIN. Tagungsband Abflusssteuerung - Schwallspülung – Gewässerschutz, Zentrum für Umweltkommunikation, Osnabrück, 30.+31.08.2006, S. 9/1-9/6.

Weingartner, A., Hofstädter, F. (2008): Multiparameter-Messung Online im Zulauf. wwt, Nr. 5, S. 38-42

WTW (2008): Katalog On-line Messtechnik 2008/2009. Weilheim

WTW (2007): Fibel zur ionenselektiven Messung in der Online-Analytik. Weilheim

WTW (1997): Redox-Fibel – Grundlagen und Tips zur Redox-Messung. Weilheim

WTW (1993): Leitfähigkeits-Fibel – Einführung in die Konduktometrie. Weilheim

WTW (1997): Oxi-Fibel –Einführung in die Gelöstsauerstoff-Meßtechnik. Weilheim

WTW (1996): pH-Fibel – Einführung in die pH- und Redox-Meßtechnik. Weilheim

Appendix A

Umfrage zur Nutzung von Online-Messtechnik



Fragebogen – Betriebserfahrungen mit Onlinemesstechnik im Bereich Gewässergütemonitoring –

Allgemeine Angaben

(1) Standort der Messstelle, Betreiber, Baujahr ?

Name _____

Standort (Adresse) Straße, Nr. _____

PLZ / Ort _____ / _____

Gewässer : _____

Betreiber : _____

Ansprechpartner : Herr / Frau

Tel. : _____ / _____

e-mail : _____

Baujahr / Inbetriebnahme : _____

Zweck der Messung: Gewässergüte:
 sonstiges: _____

(2) Messwerte / Sonden / Verfahren?

Parameter	CSB	TOC	NH ₄ -N	NO ₃ -N
Name Sensor	_____	_____	_____	_____
Name Hersteller	_____	_____	_____	_____
Messstelle: insitu / bypass	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>
in Betrieb seit				
Messverfahren:				
Analyser/Spektrometer/ISE	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>
Messbereich	_____ - _____ mg/l	_____ - _____ mg/l	_____ - _____ mg/l	_____ - _____ mg/l
eingestelltes Messintervall				
Probenaufbereitung: ja / nein wie?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Kalibrierung notwendig	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- wie oft pro Jahr: weniger als 1 mal pro Jahr	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1-6 mal pro Jahr	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6-12 mal pro Jahr	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
mehr als 12 mal pro Jahr	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Häufigkeit von Vergleichsmessungen	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr
Reinigung: automatisch ? wie oft? 1 mal pro :	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr
Reinigung: manuell ? wie oft? 1 mal pro :	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Woche <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> 6 Monate <input type="checkbox"/> Jahr
Verfügbarkeit des Messgerätes: Tage pro Jahr				
Verbrauchsmaterialien	_____	_____	_____	_____
Kosten pro Jahr	_____ €	_____ €	_____ €	_____ €
durchschnittliche Betriebskosten pro Jahr	_____ €	_____ €	_____ €	_____ €
Servicevertrag:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Kosten pro Jahr	_____ €	_____ €	_____ €	_____ €
Handhabbarkeit bei Wartungsarbeiten				
sehr gut - 1	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
gut - 2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
befriedigend - 3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ausreichend - 4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
mangelhaft - 5	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Betreuungsaufwand Personal weniger als 1h pro:				
Woche	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Monat	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6 Monate	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Jahr	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Parameter	PO ₄ -P	Trübung	O ₂	sonstiges:
Name Sensor				
Name Hersteller				
Messstelle: insitu / bypass	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>
in Betrieb seit				
Messverfahren:				
Analyser/Spektrometer/ISE	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/> / <input type="checkbox"/>
Messbereich	- mg/l	- mg/l	- mg/l	-
eingestelltes Messintervall				
Probenaufbereitung: wie?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Kalibrierung notwendig - wie oft pro Jahr: weniger als 1 mal pro Jahr 1-6 mal pro Jahr 6-12 mal pro Jahr mehr als 12 mal pro Jahr	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Häufigkeit von Vergleichsmessungen	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr	<input type="checkbox"/> pro <input type="checkbox"/> Tag <input type="checkbox"/> Monat <input type="checkbox"/> Jahr
Reinigung: automatisch ? wie oft? 1 mal pro : Tag Woche Monat 6 Monate Jahr	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Reinigung: manuell ? wie oft? 1 mal pro : Tag Woche Monat 6 Monate Jahr	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Verfügbarkeit des Messgerätes: Tage pro Jahr				
Verbrauchsmaterialien				
Kosten pro Jahr	€	€	€	€
durchschnittliche Betriebskosten pro Jahr	€	€	€	€
Servicevertrag: Kosten pro Jahr	<input type="checkbox"/> €	<input type="checkbox"/> €	<input type="checkbox"/> €	<input type="checkbox"/> €
Handhabbarkeit bei Wartungsarbeiten sehr gut - 1 gut - 2 befriedigend - 3 ausreichend - 4 mangelhaft - 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Betreuungsaufwand Personal weniger als 1h pro: Woche Monat 6 Monate Jahr	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

(3) Datenbehandlung ?

Aufwand Datenerfassung (Datenübertragung, usw.)		
	sehr einfach – 1	<input type="checkbox"/>
	einfach – 2	<input type="checkbox"/>
	ausreichend – 3	<input type="checkbox"/>
	befriedigend – 4	<input type="checkbox"/>
	ungenügend – 5	<input type="checkbox"/>
Aufwand Datenauswertung (Aufbereitung von Daten, Übernahme in andere Programme, usw.)		
	sehr einfach – 1	<input type="checkbox"/>
	einfach – 2	<input type="checkbox"/>
	ausreichend – 3	<input type="checkbox"/>
	befriedigend – 4	<input type="checkbox"/>
	ungenügend – 5	<input type="checkbox"/>
Datenpräsentation		
	Internet	<input type="checkbox"/>
	GIS	<input type="checkbox"/>
	sonstiges	<input type="checkbox"/>

(4) weitere Messdaten ?

	<input type="checkbox"/>	Verfahren / Sonde
Fließgeschwindigkeit	<input type="checkbox"/>	_____
Wasserstand	<input type="checkbox"/>	_____
Abfluss	<input type="checkbox"/>	_____
sonstiges	<input type="checkbox"/>	_____
sonstiges	<input type="checkbox"/>	_____

Appendix B

Bewertungsgrundlagen

Für die Bewertung der Messgenauigkeit wurden Zeiträume aus folgenden Versuchen berücksichtigt:

NH₄-N: Wertepaare Sondenwerte/Ablesewerte aus dem gesamten Versuchszeitraum

CSB: Wertepaare Sondenwerte/Ablesewerte ab Versuch 21

NO₃-N: Wertepaare Sondenwerte/Ablesewerte ab Versuch 21

PO₄-P: Wertepaare Sondenwerte/Ablesewerte ab Versuch 21

Zusammenfassung Genauigkeitsbetrachtung NH₄-N, (R² für freien y-Achsenabschnitt)

Gesamter Versuchszeitraum

Gesamt	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F
Anzahl der Punkte	67	95	103	82	97
y-Achsenabschnitt	1,47	0,72	1,56	-1,22	-0,10
Steigung	1,03	0,95	0,75	1,22	0,95
R ²	0,81	0,89	0,73	0,77	0,87
RMSE (x<-->y)	9,53	6,31	11,06	14,28	8,74

Grundmedium Abwasser

Abwasser	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F
Anzahl der Punkte	20	10	21	5	21
y-Achsenabschnitt	13,08	2,32	-1,55	-34,64	1,27
Steigung	0,61	0,91	0,94	2,63	0,83
R ²	0,31	0,81	0,98	0,52	0,77

Grundmedium Flusswasser

Flusswasser	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller F
Anzahl der Punkte	42	77	74	65	60
y-Achsenabschnitt	0,97	0,53	1,43	-0,61	-0,22
Steigung	1,67	0,83	0,55	1,19	0,86
R ²	0,93	0,96	0,66	0,79	0,89

Zusammenfassung Genauigkeitsbetrachtung CSB, (R^2 für freien y-Achsenabschnitt)

Gesamter Versuchszeitraum

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller F
		SAK/CSBh	SAK/CSBf		
Anzahl der Punkte	38	36	35	33	38
y-Achsenabschnitt	7,66	86,91	84,43	39,06	30,26
Steigung	0,73	0,21	0,43	0,74	0,73
R^2	0,73	0,93	0,64	0,82	0,72
RMSE (x<-->y)	101,48	117,18	254,78	147,17	83,84

Grundmedium Abwasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller F
		SAK/CSBh	SAK/CSBf		
Anzahl der Punkte	17	17	17	21	18
y-Achsenabschnitt	16,64	96,40	91,56	56,10	91,43
Steigung	0,71	0,39	0,20	0,72	0,61
R^2	0,57	0,91	0,47	0,76	0,54

Grundmedium Flusswasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller D	Hersteller F
		SAK/CSBh	SAK/CSBf			
Messpfadlänge				2 mm	5 mm	
Anzahl der Punkte	21	19	18	12	7	20
y-Achsenabschnitt	19,57	84,08	81,03	13,28	11,93	11,93
Steigung	0,32	0,29	0,33	1,06	0,62	0,62
R^2	0,09	0,06	0,05	0,20	0,54	0,54

Zusammenfassung Genauigkeitsbetrachtung $\text{NO}_3\text{-N}$, (R^2 für freien y-Achsenabschnitt)

Gesamter Versuchszeitraum

Gesamt	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller Fopt	Hersteller F
Anzahl der Punkte	21	21	37	22	27	35
y-Achsenabschnitt	0,26	0,60	0,03	-0,26	0,17	0,51
Steigung	0,84	0,96	0,99	0,86	1,00	0,53
R^2	0,75	0,95	0,86	0,94	0,90	0,81
RMSE (x<-->y)	3,90	0,76	1,16	1,09	0,99	1,55

Grundmedium Abwasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller Fopt	Hersteller F
Anzahl der Punkte	13	4	17	13	7	16
y-Achsenabschnitt	0,54	-2,85	0,96	0,84	-0,16	1,24
Steigung	0,64	3,26	0,71	-0,04	1,92	-0,13
R^2	0,75	0,47	0,14	0,01	0,81	0,05

Grundmedium Flusswasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller D	Hersteller D	Hersteller E	Hersteller Fopt	Hersteller F
Messpfadlänge			2 mm	5 mm			
Anzahl der Punkte	8	17	20	10	9	20	19
y-Achsenabschnitt	-0,28	0,31	-0,96	-3,17	0,16	-0,36	0,55
Steigung	1,23	0,99	1,12	1,69	0,82	1,06	0,54
R^2	0,95	1,00	0,94	0,97	0,93	0,93	0,82

Zusammenfassung Genauigkeitsbetrachtung PO₄-P, (R² für freien y-Achsenabschnitt)

Gesamter Versuchszeitraum

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller F
Anzahl der Punkte	22	36	35
y-Achsenabschnitt	0,20	-0,03	-0,01
Steigung	0,78	0,94	1,03
R ²	0,92	0,96	0,92
RMSE (x<-->y)	0,61	0,51	0,71

Grundmedium Abwasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller F
Anzahl der Punkte	7	17	16
y-Achsenabschnitt	0,69	0,07	0,37
Steigung	0,68	0,92	0,96
R ²	0,71	0,88	0,76

Grundmedium Flusswasser

	Hersteller B	Hersteller C	Hersteller F
Anzahl der Punkte	15	19	19
y-Achsenabschnitt	0,39	0,04	0,02
Steigung	0,29	0,74	0,82
R ²	0,18	0,52	0,42

Für die Bewertung des Ansprechverhaltens wurden Zeiträume aus folgenden Versuchen berücksichtigt:

- NH₄-N: 1, 3, 4, 5, 8, 11, 22, 26, 32, 37, 38, 39, 42, 43, 44
- CSB: 6, 13, 14
- NO₃-N: 12, 27, 28, 33, 42

Auswertung des Ansprechverhaltens

Hersteller B

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N
	mm:ss	mm:ss	mm:ss
Mittelwert	01:00	04:13	03:48
Max	01:00	12:00	05:00
Min	01:00	01:00	02:00

Hersteller C

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N
	mm:ss	mm:ss	mm:ss
Mittelwert	00:50	00:48	02:11
Min	01:00	01:55	03:15
Max	00:45	00:20	01:30

Hersteller D

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N
	mm:ss	mm:ss	mm:ss
Mittelwert	01:30	02:12	02:10
Min	02:00	08:00	03:00
Max	01:00	01:00	01:01

Hersteller E

	NH ₄ -N	NO ₃ -N
	mm:ss	mm:ss
Mittelwert	00:45	00:56
Min	01:25	01:10
Max	00:05	00:40

Hersteller F

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N	
			ionenselektiv	optisch
	mm:ss	mm:ss	mm:ss	mm:ss
Mittelwert	02:20	01:45	00:11	02:44
Min	04:00	03:20	00:50	04:00
Max	02:00	00:05	00:05	02:00

Für die Bewertung der Stabilität wurden Zeiträume aus folgenden Versuchen berücksichtigt:

- NH₄-N: 3, 5, 8, 10, 25, 30
- CSB: 10, 15, 16, 25, 30, 35
- NO₃-N: 10, 12, 23, 25, 28, 32

Bewertung der Stabilität

Hersteller B

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N
Mittelwert	1,2%	17,5%	12,5%
Min	0,0%	0,0%	0,0%
Max	4,9%	70,0%	100,0%

Hersteller C

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N
Mittelwert	0,0%	0,0%	0,0%
Min	0,0%	0,0%	0,0%
Max	0,0%	0,0%	0,0%

Hersteller D

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N
Mittelwert	8,2%	16,0%	17,1%
Min	0,0%	0,0%	0,0%
Max	41,8%	69,2%	45,2%

Hersteller E

	NH ₄ -N	NO ₃ -N
Mittelwert	1,1%	12,6%
Min	0,0%	0,0%
Max	7,9%	100,0%

Hersteller F

	CSB	NH ₄ -N	NO ₃ -N	
			ionenselektiv	optisch
Mittelwert	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Min	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Max	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%

Bewertung der Verfügbarkeit

	automatische Reinigung/ Kalibrierung	Sichtkontrolle, manuelle Reinigung	Kalibrierung	Chemikalienwechsel, sonstiger Austausch	Inspektion	h	tolerierter Ausfall	Gesamt- zeit	Ausfall- zeiten	Ausfall- zeiten	theoretische Verfüg- barkeit
	h	h	h	h	h	h	d	[d]	[h]	[h]	Verfüg- barkeit
Hersteller B											
optisch	- ¹	15 min/Woche	13,0	1 h/Mon	12,0	-	6,0	365	7	157	98,2%
ise	- ¹	15 min/Woche	13,0	1 h/14 Tage	24,0	-	6,0	365	7	173	98,0%
analyser	15 min/Tag	20 min/Woche	17,3	-	-	8 h 1/2 jährlich	6,0	365	8	189	97,8%
Hersteller C											
optisch	- ¹	15 min/Woche	13,0	1 h/3 Monate	4,0	5 h/Jahr	6,0	365	7	170	98,1%
ise	- ¹	15 min/Woche	13,0	1 h/ Monat	12,0	8 h/6 Monate	6,0	365	7	173	98,0%
analyser	15 min/Tag	20 min/Woche	17,3	2 Tage	-	3 h/4 Monate	6,0	365	8	186	97,9%
Hersteller D											
optisch	- ¹	15 min/Woche	13,0	1 h/ Monat	12,0	-	6,0	365	7	157	98,2%
ise	-	20 min/Woche	17,3	1 h/ 14 Tage	24,0	8 h/6 Monate	6,0	365	7	177	98,0%
Hersteller E											
ise	-	15 min/Woche	13,0	1 h/ 14 Tage	24,0	8 h/6 Monate	6,0	365	7	173	98,0%
Hersteller F											
optisch	- ¹	15 min/Woche	13,0	1 h/ Monat	12,0	-	6,0	365	14	325	96,3%
ise	- ¹	15 min/Woche	13,0	1 h/ 14 Tage	24,0	8 h/6 Monate	6,0	365	7	173	98,0%
analyser	15 min/Tag	20 min/Woche	17,3	-	-	4h/3Mon+2h/6 Mon	6,0	365	8	197	97,7%

¹ keine Beeinflussung der Messung durch angepasste Reinigungsintervalle

² optische Sensoren mit gleichem Aufbau, daher nur einmal aufgeführt

d
Tolerierte Ausfallzeit
6
d
1,0%
0,1%
3,7
0,4