

Eigen- und Prozeßkontrolle in Kläranlagen

Herausgegeben von
Peter M. Kunz



Weinheim • New York
Basel • Cambridge • Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Vertrieb:

VCH, Postfach 10 1161, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)

United Kingdom und Irland: VCH (UK) Ltd., 8 Wellington Court, Cambridge CB1 1HZ (England)

USA und Canada: VCH, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

ISBN 3-527-28712-4

This Page Intentionally Left Blank

Eigen- und Prozeßkontrolle in Kläranlagen

Herausgegeben von
Peter M. Kunz



Weinheim • New York
Basel • Cambridge • Tokyo

Professor Dr. Peter M. Kunz
Institut für Biologische Verfahrenstechnik
Fachhochschule Mannheim
Hochschule für Technik und Gestaltung
Windeckstraße 110
D-68163 Mannheim

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Herausgeber, Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Lektorat: Dr. Steffen Pauly, Cornelia Clauß
Herstellerische Betreuung: Claudia Grössl

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme
Eigen- und Prozesskontrolle in Kläranlagen / hrsg. von Peter M. Kunz. –
Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1995
ISBN 3-527-28712-4
NE: Kunz, Peter

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1995

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz: Filmsatz Unger & Sommer GmbH, D-69469 Weinheim

Druck: Strauss offsetdruck GmbH, D-69509 Mörlenbach

Bindung: Wilhelm Osswald + Co., D-67433 Neustadt

Printed in the Federal Republic of Germany

Vorwort

Mit zunehmendem Umweltbewußtsein hat sich in den letzten Jahren eine umfangreiche Umweltgesetzgebung entwickelt, die zum einen zu weitergehenden Reinigungserfolgen, zum anderen aber auch zu einer verschärften Kontrolle der Grenzwerteinhalten geführt hat. Das hier interessierende Wasserrecht ist zwar Landesrecht, doch bekommen in immer stärkerem Maße die Verordnungen der Europäischen Union und die Umsetzung der EU-Richtlinien in nationales Recht hohes Gewicht, zumindest was die Vorgabe von Grenzwerten anbelangt.

Dabei werden nicht nur die Grenzwerte für einzelne Substanzen und Substanzklassen, wie z. B. für den CSB, verschärft, sondern es kommen immer noch neue Parameter, wie der AOX oder die Dioxine im Klärschlamm, hinzu.

Viele Vorschriften wurden erst durch die enormen Entwicklungen in der Analysen- und Meßgerätetechnik möglich, die Spurenanalytik dringt in fast unvorstellbare Dimensionen vor. So gehen uns heute kleine Größen, wie das ppm (= 1 mg/kg oder ein Preuße pro München) oder ppb (= 10 µg/kg oder 5 Menschen auf die gesamte Erdbevölkerung) leicht von den Lippen.

Das ist aus naturwissenschaftlicher und technischer Sicht nicht unproblematisch. Zum einen findet man überall immer mehr Stoffe, zum anderen wird die Forderung nach ihrer Minderung laut. Um die Minderungserfolge aber beurteilen und dokumentieren zu können, müssen sie gemessen werden. Hierzu gibt es mindestens zwei Philosophien: Die einen sagen, daß man immer so genau wie möglich messen soll (dann hat man immer den Nachweis, wie man im Verhältnis zu den Grenzwerten liegt), die anderen möchten lediglich wissen, ob ihre Anlage funktioniert (und möchten überhaupt keine grenzwertrelevanten Werte erfassen, da jede auch nur in den Betriebstagebüchern dokumentierte Überschreitung eines Grenzwertes eine Anzeige zur Folge haben kann, die den Verantwortlichen zum Straftäter macht).

Die von der aktuellen Gesetzgebung und durch die Umstellung von Wasserrechtsbescheiden betroffenen Kläranlagenbetreiber in Kommunen und Unternehmen sind mittlerweile also aus zweierlei Gesichtspunkten heraus gezwungen, ihre Labor- und Prozeßanalytik zu verbessern:

- zum einen müssen mögliche Grenzwertüberschreitungen rasch erkannt und noch rechtzeitig verhindert werden können (hierzu gehört natürlich auch, daß das Abwasserreinigungsverfahren dies zuläßt);
- zum anderen müssen die Eigenkontrollen akkurat nach Verordnungslage durchgeführt und dokumentiert werden.

Angesichts dieser immer drängender werdenden Problematik bedarf es sachlicher Informationen, die dem späteren Nutzer, aber auch dem für Investitionsentscheidun-

gen Verantwortlichen ein gutes Gefühl dafür geben, daß er aus der breiten Palette an Meßverfahren und -geräten das für ihn Richtige ausgewählt hat.

Inhalt dieses Werkes ist es deshalb, über den aktuellen Stand der Analysen- und on line-Meßtechnik zu informieren, aber auch anhand von Erfahrungsberichten das Verständnis für die Meßprinzipien zu vertiefen, deren Möglichkeiten und Grenzen aufzuzeigen und Beispiele für den Einsatz zu liefern. Eine abschließende Firmenübersicht soll den raschen Kontakt zu einzelnen Anbietern herstellen.

Zielgruppen sind die für die Abwasserbehandlung und -ableitung in Kanalisation oder Gewässer Verantwortlichen in Kommunen und Betrieben sowie das Personal in den Kläranlagen, insbesondere im Labor. Angesprochen sind aber auch Mitarbeiter in Aufsichtsbehörden und Ingenieurbüros, Beratungseinrichtungen und Consultants sowie Anbieter von Meßgeräten.

Das Buch ist eine Essenz aus bisher drei Symposien und mehreren Veranstaltungen zum Thema „Erfahrungen mit Meßgeräten in Abwasserreinigungsanlagen“, die auch in Zukunft regelmäßig Ende November in Ostfildern-Nellingen an der Technischen Akademie Esslingen fortgesetzt werden und eine Fortschreibung des Erfahrungswissens im Bereich der Eigen- und Prozeßkontrolle bringen sollen.

Karlsruhe, im September 1995

Peter M. Kunz

Inhaltsverzeichnis

1	Wesentliche Gesichtspunkte für die Eigen- und Prozeßkontrolle in Abwasserreinigungsanlagen	1
1.1	Abwasseranalytik im Betriebslabor	2
	<i>Walter Hermann Gebhardt</i>	
1.1.1	Veranlassung und Voraussetzung	2
1.1.2	Gesetzliche Anforderungen	2
1.1.3	Erfordernisse der Probenvorbereitung	8
1.1.4	Spezielle Analysen-Verfahren	13
1.1.5	Schlußfolgerung	16
	Literatur	16
1.2	Prozeßanalytik im Klärbetrieb	17
	<i>Manfred Köhne</i>	
1.2.1	Grundlagen kontinuierlicher Meßverfahren	19
1.2.2	Prozeßanalytoren	24
1.2.3	Zusammenfassung und Ausblick	28
	Literatur	31
1.3	Messen, Analysieren und Auswerten	32
	<i>Peter M. Kunz</i>	
1.3.1	Ziele und Grundzüge der Meßtechnik	33
1.3.2	Probenahme und deren Fehler	36
1.3.3	Sensoren – Meßgeräte – Meßsignale	36
1.3.4	Peripherie der Meßgerätetechnik	38
1.3.5	Systematische und zufällige Fehler	40
1.3.6	Checkliste zur Vermeidung von Fehlern bei der Untersuchung von Abwasserproben	42
1.3.7	Hinweise zur Auswertung	43
	Literatur	45

2	Eigenkontrolle – Aufgaben im Betriebslabor	47
2.1	Standardausrüstung eines Betriebslabors	49
	<i>Walter Hermann Gebhardt</i>	
2.1.1	Räumliche Gestaltung, allgemeine Einrichtung	49
2.1.2	Schutzmaßnahmen im Labor	50
2.1.3	Entsorgung von Laborchemikalien	52
2.1.4	Laboraausstattung	52
	Literatur	57
2.2	Gesichtspunkte der repräsentativen, insbesondere automatischen Abwasserprobenahme	58
	<i>Horst Schumann</i>	
2.2.1	Definitionen	60
2.2.2	Erfahrungen beim Einsatz von automatischen Probenahmegeräten	62
2.2.3	Ergebnisse einer Vergleichsuntersuchung mit Abwasser- probenehmern	63
2.2.4	Sicherheitstechnische Untersuchungen	67
2.2.5	Aktuelle Weiterentwicklungen	68
2.2.6	Schlußfolgerung aus den Erfahrungen	70
2.2.7	Ausblick	72
	Literatur	73
2.3	Bestimmung der absetzbaren und abfiltrierbaren Stoffe	75
	<i>Stefan Mandel</i>	
2.3.1	Einteilung der absetzbaren und abfiltrierbaren Stoffe	75
2.3.2	Absetzbare Stoffe	77
2.3.3	Abfiltrierbare Stoffe	79
2.3.4	Ausblick	80
	Literatur	80

2.4	Ermittlungen der Sichttiefe, der Trübung, des Feststoffgehaltes und des Glühverlustes <i>Winfried Geisel</i>	81
2.4.1	Ermittlung der Sichttiefe und Trübung.....	81
2.4.2	Sichttiefe.....	82
2.4.3	Feststoffgehalt – Gesamtrückstand	84
2.4.4	Glühverlust.....	86
	Literatur	87
2.5	Grundzüge der Kohlenstoffbilanzierung	88
	<i>Peter M. Kunz</i>	
2.5.1	Betrachtungsfenster in der Kohlenstoff-Analytik	88
2.5.2	Merkmale der Kohlenstoff-Bilanzierung	89
2.5.3	Kohlenstoff-Bilanzierung über indirekte Parameter.....	90
2.5.4	Unmittelbar auf den Kohlenstoff bezogene Analytik.....	95
2.5.5	Hinweise zur Bilanzierung.....	97
	Literatur	98
2.6	Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) im Kläranlagenlabor und Bewertung der Ergebnisse für den Kläranlagenbetrieb	99
	<i>Barbara Cybulski und Wolfgang Körber</i>	
2.6.1	Bestimmungsmethoden	99
2.6.2	Einfluß von Allylthioharnstoff (ATH) auf die BSB ₅ -Werte.....	106
2.6.3	Hinweise zur Anwendung und mögliche Störungen und Fehlerquellen	106
2.6.4	Darstellung und Verwendung von Meßergebnissen zur Beurteilung des Kläranlagenbetriebes	108
	Literatur	109
2.7	CSB Analytik (nach der DIN-Methode) im Rahmen der Prozeßkontrolle	110
	<i>Barbara Cybulski und Wolfgang Körber</i>	
2.7.1	Bestimmung des CSB.....	111
2.7.2	Mögliche Fehlerquellen und Störungen.....	113
2.7.3	Darstellung von Meßergebnissen zur Betriebsbeurteilung	114
	Literatur	117

X	<i>Inhaltsverzeichnis</i>	
2.8	Feldmethoden zur Bestimmung von CSB, Phosphor und Stickstoff <i>Stefan Mandel</i>	118
2.8.1	Allgemeines zu Küvettentestsystemen	118
2.8.2	Erfahrungen bei der Durchführung	121
2.8.3	CSB-Bestimmung mit Küvettentestsystemen	121
2.8.4	Phosphor-Bestimmung mit Küvettentestsystemen	123
2.8.5	Feldmethoden zur Bestimmung von Stickstoff	125
	Literatur	128
2.9	Qualifizierte Betriebsanalytik	129
	<i>Klaus Dieter Schmidt</i>	
2.9.1	Positionierung der Betriebsanalytik	129
2.9.2	Verfahrensmerkmale der Referenz- bzw. Betriebsanalytik	130
2.9.3	AQS – Analytische Qualitätssicherung	131
2.9.4	Behördliche Anerkennung	133
2.9.5	Zusammenfassung	134
	Literatur	135
2.10	Schnellverfahren zur Bestimmung leichtflüchtiger organischer Komponenten im Wasser	136
	<i>Rosemarie Pulz</i>	
2.10.1	Einsatzbereiche und Meßparameter	137
2.10.2	Grundlagen des Meßverfahrens	138
2.10.3	Durchführung des Meßprinzips	140
2.10.4	Erfahrungen aus der Einleiterkontrolle	141
2.10.5	Zusammenfassung	143
	Literatur	144
2.11	Ladungstitration zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln	145
	<i>Lydia Bley</i>	
2.11.1	Hintergrund der Messung von Oberflächenladungen	145
2.11.2	Prinzip der Ladungsmessung	152
2.11.3	Charakterisierung von Flockungsmitteln	155
2.11.4	Charakterisierung von Schlamm	157

2.11.5	Auswahl des Flockungsmittels/Vorabbestimmung des Flockungsmittelbedarfs	158
2.11.6	Prozeßkontrolle und Flockungsoptimierung vor Ort	159
2.11.7	Aussichten und Schlußbetrachtung	160
	Literatur	161
2.12	Bestimmung der Säurekapazität	162
	<i>Barbara Cybulski und Helmut Kapp</i>	
2.12.1	Definition	162
2.12.2	Bedeutung der Säurekapazität bei der biologischen Abwasserbehandlung	163
2.12.3	Die Komponenten der Säurekapazität und die Veränderung während der biologischen Reinigung	164
2.12.4	Bestimmung der Säurekapazität nach DIN 38409	167
2.12.5	Störungen und Anwendungsbereich der Methode	169
2.12.6	Zusammenfassung	170
	Literatur	170
2.13	Biologische Analysen	171
	<i>Walter Hermann Gebhardt</i>	
2.13.1	Mikrobiologische Analysentechniken	171
2.13.2	Mikrotiter-Verfahren	172
2.13.3	Enzymatische Verfahren	172
2.13.4	Biosensoren	173
2.13.5	Biotestverfahren	173
	Literatur	174
3	On line-Überwachung von Abwasserreinigungsanlagen	175
3.1	Grundzüge kontinuierlicher Meßverfahren in der Abwassertechnik .	177
	<i>Manfred Köhne</i>	
3.1.1	Kontinuierliche Messungen aus regelungstechnischer Sicht	178
3.1.2	Nutzung kontinuierlicher Meßinformationen für die Steuerung und Regelung	184
3.1.3	Forderungen an das „ideale“ Meßgerät für die Abwassertechnik ..	187
3.1.4	Aktuelle Trends und zukünftige Entwicklungen	188
	Literatur	190

3.2	Probenaufbereitung für die on line-Prozeßanalytik	191
	<i>Detlef Bruszies und Ali Montazem</i>	
3.2.1	Anforderungen an die Probenaufbereitung	191
3.2.2	Probenaufbereitungssysteme	192
3.2.2.1	Trommelsieb	193
3.2.2.2	Bandfilter	195
3.2.2.3	Ultraschallfiltration	196
3.2.2.4	Ultrafiltration	198
3.2.3	Zusammenfassung	201
	Literatur	201
3.3	Messung der Volumenströme in Abwasser- und Schlammlleitungen .	202
	<i>Winfried Geisel</i>	
3.3.1	Grundlagen und Meßverfahren	203
3.3.2	Auswahlkriterien	205
3.3.3	Meßwertaufnehmer	206
3.3.4	Kosten für komplette Durchflußmeßstellen	213
	Literatur	215
3.4	Messung der Sauerstoffkonzentrationen und Regelungen	217
	<i>Herbert Schroth</i>	
3.4.1	Meßverfahren	217
3.4.2	Sondenarten	217
3.4.3	Meßstellen	220
3.4.4	Wartung und Pflege	221
3.4.5	Regelung mit Sauerstoffsonden	223
3.4.6	Zusammenfassung	225
	Literatur	225
3.5	Redox-Messung zur Überwachung und Steuerung	226
	<i>Jürgen Weber und Stefan Welcz</i>	
3.5.1	Prinzip der Redox-Messung	228
3.5.2	Erfahrungen mit dem Einsatz der Redoxelektrode	228
3.5.3	Ergebnisse	229
3.5.4	Implementation in eine Steuerung und deren Ergebnisse	231
	Literatur	233

3.6	Einsatz von Prozeßphotometern <i>Markus Frost</i>	234
3.6.1	Grundlagen optischer Meßverfahren	234
3.6.2	Anwendungen: Absorption – Trübung – Fluoreszenz	238
3.6.3	Zusammenfassung	244
	Literatur	244
3.7	On line-Schlammspiegelmessung <i>Norbert Bäuml</i>	245
3.7.1	Prinzip der Schlammspiegelmessung	245
3.7.2	Gerätetechnische Umsetzung	246
3.7.3	Meßverfahren	247
3.7.4	Einsatzbeispiele	249
3.7.5	Verwendung der Schlammspiegelmessung für Steuer- und Regelaufgaben	251
3.7.6	Erfahrungen	252
3.7.7	Perspektiven	252
3.8	Prinzipien der on line-CSB-Analytik <i>Ulrich Pilz</i>	253
3.8.1	Technische Konzepte kontinuierlicher CSB-Meßgeräte für die Abwassertechnik	253
3.8.2	Flow-Injection- und Titratorntechnik zur Automatisierung der konventionellen CSB-Meßtechnik	254
3.8.3	On line-Messung des CSB durch elektrochemisch gebildete OH-Radikale	255
3.8.4	On line-Messung des CSB durch Erfassung des Ozonverbrauchs	257
3.8.5	On line-Messung des CSB durch Erfassung des Wasserstoff- peroxidverbrauchs	258
3.8.6	Praxisrelevante technische Merkmale von Meßgeräten für die on line-CSB-Analytik	259
3.8.7	Vergleichbarkeit der on line-CSB-Analytik mit der Laboranalytik nach DEV/DIN	261
3.8.8	Perspektiven der on line-CSB-Analytik	261
	Literatur	262

XIV *Inhaltsverzeichnis*

3.9	UV-Messung zur Bilanzierung der organischen Frachten	263
	<i>Gerhard Nowack und Otto Ueberbach</i>	
3.9.1	Das Prinzip der UV-Messung oder wie werden Wasserinhaltsstoffe sichtbar?	263
3.9.2	Meßbare Stoffe	267
3.9.3	Statistischer Vergleich mit anderen Summenparametern	269
3.9.4	Erfahrungen mit kontinuierlich arbeitenden UV-Sonden	271
3.9.5	Weitere Einsatzmöglichkeiten der UV-Extinktionsmessung	274
	Literatur	276
3.10	On line DOC- und TOC-Analytik	278
	<i>Ali Montazem und Detlef Bruszies</i>	
3.10.1	Grundlagen der on line TOC-Messung	278
3.10.2	Überblick über on line TOC-Geräte	279
3.10.3	Bestimmung der Korrelationen zwischen CSB und TOC	284
3.10.4	Vergleich der Gerätemeßwerte mit DIN-Vergleichsmessungen	290
3.10.5	Zusammenfassung	291
	Literatur	291
3.11	On line N- und P-Analytik	292
	<i>Ali Montazem und Detlef Bruszies</i>	
3.11.1	Überblick über on line-Prozeßanalysatoren	293
3.11.2	Meßverfahren	294
3.11.3	Untersuchungen	295
3.11.4	Verfügbarkeit	298
3.11.5	Betriebserfahrungen	298
3.11.6	Personaleinsatz und Wartungsaufwand	304
3.11.7	Zusammenfassung	305
	Literatur	305
3.12	Beispiele aus dem Abwasser-Monitoring	306
	<i>Wolfgang Erlmann und Roland Braitmayer</i>	
3.12.1	Chemische und verfahrenstechnische Aspekte der Abwasser- behandlung in einer Leiterplattenfertigung	306
3.12.2	Automation der Abwasserbehandlung	309

3.12.3	Analytik mittels on line Monitoren	309
3.12.4	Probenzuführung, Probenaufbereitung und Störungsfrüherkennung	315
3.12.5	Automation – Datentransfer – Alarmierung	316
3.12.6	Erfahrungen	317
3.12.7	Kosten	318
3.13	Beispiele für die Darstellung und Auswertung von Meßwerten in zwei Kläranlagen	319
	<i>Winfried Geisel</i>	
4	Perspektiven für die Entwicklungen auf dem Sektor der Eigen- und Prozeßkontrolle	329
5	Firmenübersicht – Angebotsspektrum	333
	<i>Peter M. Kunz</i>	
	Register	349

This Page Intentionally Left Blank

Liste der Autoren

Dipl.-Ing. Norbert Bäuml
BTG Anlagentechnik GmbH
Technisches Büro Süd
Siemensstraße 14
D-86368 Gersthofen
(Abschnitt 3.7)

Dipl.-Ing. Lydia Bley
Mütek Analytic GmbH
Postfach 11 10
D-82206 Herrsching
(Abschnitt 2.11)

Roland Braitmayer
IBM Deutschland GmbH
Postfach 266
D-71065 Sindelfingen
(Abschnitt 3.12)

Dipl.-Ing. Detlef Bruszies
RWTH Aachen
Institut für Siedlungswasserwirtschaft
Templergraben 55
D-52056 Aachen
(Abschnitt 3.2, 3.10, 3.11)

Barbara Cybulski
Amt für Stadtentsorgung
Stadtentwässerung-Klärwerk
Hohwiesenweg 45
D-75175 Pforzheim
(Abschnitt 2.6, 2.7, 2.12)

Dipl.-Ing. Wolfgang Erlmann
IBM Deutschland GmbH
Postfach 266
D-71065 Sindelfingen
(Abschnitt 3.12)

Dr. Markus Frost
Stoffbergrain 7
CH-6003 Luzern
(Abschnitt 3.6)

Wirtsch.-Ing. Walter H. Gebhardt
Parcusstraße 10
D-55116 Mainz
(Abschnitt 1.1, 2.1, 2.13)

Dipl.-Ing. Winfried Geisel
Katharinental 27
D-51467 Bergisch Gladbach
(Abschnitt 2.4, 3.3, 3.12)

Prof. Dr. Helmut Kapp
Waliser Straße 4
D-71640 Ludwigsburg
(Abschnitt 2.12)

Prof. Dr.-Ing. Manfred Köhne
Institut für Mechanik
und Regelungstechnik
Universität Gesamthochschule Siegen
Paul-Bonatz-Straße 9-11
D-57068 Siegen
(Abschnitt 1.2, 3.1)

Dipl.-Ing. Wolfgang Körber
Amt für Stadtentsorgung
Stadtentwässerung-Klärwerk
Hohwiesenweg 45
D-75175 Pforzheim
(Abschnitt 2.6, 2.7)

XVIII *Liste der Autoren*

Prof. Dr. Peter M. Kunz
Gellertstraße 4
D-76185 Karlsruhe
(Kapitel 1, 2, 3, 4, 5,
Abschnitt 1.3, 2.5)

Dipl.-Ing. Stefan Mandel
Rathausstraße 89
D-68519 Viernheim
(Abschnitt 2.3, 2.8)

Dipl.-Ing. Ali Montazem
Versuchskläranlage
LWA/Kläranlage Neuss-Süd
Weckhovener Straße
D-41466 Neuss
(Abschnitt 3.2, 3.10, 3.11)

Dr. Gerhard Nowack
Dr. Bruno Lange GmbH
Postfach 190229
D-40521 Düsseldorf
(Abschnitt 3.9)

Dr.-Ing. Ulrich Pilz
LAR GmbH
Tempelhofer Ufer 23-24
D-10963 Berlin
(Abschnitt 3.8)

Dr. Rosemarie Pulz
Dr. Pulz & Partner
Am Waldrand 29
D-23627 Groß Grönau
(Abschnitt 2.10)

Dipl.-Ing. Klaus Dieter Schmidt
Dr. Bruno Lange GmbH
Postfach 190229
D-40521 Düsseldorf
(Abschnitt 2.9)

Dipl.-Ing. Herbert Schroth
Hornissenweg 100
D-70439 Stuttgart
(Abschnitt 3.4)

Dr. Horst Schumann
Wilkestraße 7
D-13507 Berlin
(Abschnitt 2.2)

Otto Ueberbach
Dr. Bruno Lange GmbH
Postfach 190229
D-40521 Düsseldorf
(Abschnitt 3.9)

Jürgen Weber
Abwasserzweckverband
Postfach 105520
D-69045 Heidelberg
(Abschnitt 3.5)

Stefan Welcz
Abwasserzweckverband
Postfach 105520
D-69045 Heidelberg
(Abschnitt 3.5)

1 Wesentliche Gesichtspunkte für die Eigen- und Prozeßkontrolle in Abwasserreinigungsanlagen

In den folgenden Ausführungen ist der Versuch unternommen, ergänzend zu den bekannten Lehrbüchern (wie den „Bonfig“ [1.0-1] oder die „Water Analysis“ [1.0-2]) oder auch zu den häufig eingesetzten Nachschlagewerken [1.0-3 bis 1.0-5], die praktischen Aspekte des Erfassens von Prozeßparametern zu beleuchten. Dem Umgang mit den in den Labors und in den Kläranlagen eingesetzten Analysen- und Prozeßmeßgeräten wird dabei das größere Gewicht eingeräumt. Dabei steht mehr der gesamte Bereich von der Probenahme bis zur Ergebnisdarstellung im Vordergrund. Natürlich werden auch die Meßprinzipien beschrieben, weil sie unmittelbar mit der Meßaufgabe zusammenhängen und mit dem Meßfenster zu tun haben, das durch das jeweilige Meßgerät geöffnet wird.

Das erste Kapitel hat die Aufgabe, die Grundlagen und Anforderungen an die Abwasseranalytik im Labor und an die Prozeßanalytik in den Abwasserreinigungs- und Schlammbehandlungsanlagen zu formulieren. Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich etwas ausführlicher mit dem Thema „Messen und Analysieren“ aus allgemeiner Sicht. Insbesondere die Betrachtung:

Was soll eigentlich erfaßt werden?

Wie geht man an diese Erfassungsaufgabe heran?

Wie stellt man die Ergebnisse dar?

soll nachfolgend angerissen werden.

Literatur

- [1.0-1] Bonfig, K. W., *Sensoren und Sensorsysteme*, Ehningen: expert verlag, 1991.
- [1.0-2] Fresenius, W., Quentin, K.E., Schneider, W., *Water Analysis*, Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1988.
- [1.0-3] Oehme, F., Jola, M., *Betriebsmeßtechnik*, Heidelberg: Hüthig-Verlag, 1982.
- [1.0-4] Stevens, F., Fischer, G., *Abwasseranalysen für Betriebe der Metallindustrie*, Saulgau: Eugen G. Leuze-Verlag, 1978.
- [1.0-5] Knoch, W., *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. Chemische und analytische Grundlagen*, Weinheim: VCH, 1991.

1.1 Abwasseranalytik im Betriebslabor

Grundlagen und Anforderungen

Walter Hermann Gebhardt

Deutsche Bahn AG
Heizkraftwerk Frankfurt/Main

1.1.1 Veranlassung und Voraussetzung

„Abwasser ist so zu beseitigen, daß das Wohl der Allgemeinheit nicht beeinträchtigt wird“,

§ 18 a (1) Satz 1 WHG [1.1-1]

Gesetze, Erlasse, Verwaltungsvorschriften und technische Regeln begründen die Anforderungen, die an die Abwasseranalytik gestellt werden. Neben der erforderlichen laborativen Ausstattung bilden Zuverlässigkeit und fachliches Können des Personals die Voraussetzungen für einen ordnungsgemäßen Laborbetrieb. Im Hinblick auf die hohe Verantwortung, die auf den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern ruht, sollte das Fachpersonal mindestens die Ausbildungsstufe bzw. Qualifikation eines Ver- und Entsorgers haben. Bei sehr großen Kläranlagen, in denen ständig umfangreiche, chemisch-analytische Arbeiten im Rahmen der Eigenkontrolle durchgeführt werden müssen, empfiehlt es sich, Personal mit der Qualifikation mindestens eines Chemielaboranten einzusetzen [1.1-2]. Daher fordert die Abwassertechnische Vereinigung (ATV) neben einer nachhaltigen Grundeinweisung, die auch sicherheitstechnische Gesichtspunkte beinhalten muß, eine Folgebetreuung, bei der besonderer Wert auf die Erfassung, Würdigung und Interpretation der erhaltenen Meßwerte zu legen ist. Geeignetes Personal für den Betrieb von Kläranlagen zu beschäftigen, ist eine gesetzliche Forderung [1.1-3].

1.1.2 Gesetzliche Anforderungen

Nach § 7 a (1) WHG [1.1-1] darf eine Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur erteilt werden, wenn die Schadstofffracht des Abwassers so gering gehalten wird, wie dies bei Einhaltung der jeweils in Betracht kommenden Mindestanforderungen, die dem

Stand der Technik entsprechen müssen, möglich ist. Entsprechen vorhandene Einleitungen von Abwasser nicht den Anforderungen, so haben die Länder sicherzustellen, daß die erforderlichen Maßnahmen eingeleitet werden, § 7 a (2) Satz 1 WHG [1.1-1].

Die oberste Wasserbehörde kann durch Rechtsverordnungen allgemein festlegen, daß die Betreiber von Kläranlagen Analysen des Abwassers, der anfallenden Schlämme oder des von ihnen beeinflussten Gewässers auf ihre Kosten in einer jeweils festgelegten Häufigkeit zu machen haben. Auch die Führung eines Abwasserkatasters zur Dokumentation der Art, Menge und Herkunft des Abwassers kann von der Behörde verordnet werden, § 53 (3) Nr. 1, 5, 6 [1.1-3]. Schließlich ist auch angegeben, an welche Stellen die Untersuchungsergebnisse, Aufzeichnungen und Prüfungsergebnisse zu übermitteln sind.

Für Kläranlagen, die nach Landesgesetz einer Genehmigung bedürfen, und für genehmigungsfreie Abwasseranlagen, mit denen erlaubnispflichtige Einleitungen gefährlicher Stoffe im Sinne von § 7 a Absatz 1 WHG erfolgen, gilt die Verordnung über die Eigenkontrolle von Abwasseranlagen [1.1-4]. Die *Eigenkontrolle* ist nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik von geeignetem Personal durchzuführen. Probenahmeart und -häufigkeit werden im Anhang zur RahmenVwV [1.1-5] aufgeführt, wobei die qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe gefordert wird. Danach ist sicherzustellen, daß die Proben nach dem Stand der Probenahmetechnik so entnommen und aufbewahrt werden, daß Beeinflussungen auf das unvermeidliche Mindestmaß beschränkt werden. Dabei ist das Analysen-, Meß- oder Alternativverfahren anzuwenden, das auf Grund der Abwasserzusammensetzung und unter Beachtung der Regelungen der analytischen Qualitätssicherung für den Untersuchungsfall am besten geeignet ist.

Die Untersuchung mit vereinfachten Verfahren ist ausreichend, wenn durch diese ermittelt wurde, daß in der Abwasserprobe der Überwachungswert für den jeweiligen Parameter mit ausreichendem Abstand unterschritten wurde (s. Abschn. 2.9).

Bei Abwassereinleitungen in ein Gewässer aus kommunalen Kläranlagen, die für eine Fracht ab 600 kg BSB₅/d bemessen sind (>10000 Einwohnergleichwerte), sowie aus industriellen Kläranlagen sind von dem eingeleiteten Abwasser täglich 24-Stunden-Mischproben zu entnehmen. Diese sind als Rückstellproben so lange aufzubewahren, bis das Analysenergebnis der Originalprobe vorliegt, mindestens jedoch zehn Tage (§ 3 (1), (4) und (5) [1.1-4]).

Für biologische Kläranlagen sind, sofern durch Bescheid nichts anderes bestimmt wurde, die in der Tab. 1.1-1 festgelegten Messungen und Untersuchungen durchzuführen oder durchführen zu lassen. Nach § 4 [1.1-4] hat der Betreiber die Einleitungen Dritter in seine Anlage regelmäßig zu untersuchen, soweit es sich um nicht häusliches Abwasser handelt. Nähere Angaben sind im Arbeitsblatt 115 der ATV [1.1-6] niedergelegt.

Das *Betriebstagebuch* (Abb. 1.1-1) und die Auswertung der Meßergebnisse stellen den Kernbereich der laborativen und meßtechnischen Überwachung der Kläranlage dar. Die gewonnenen Daten dienen nicht nur der laufenden Betriebsführung, sondern sollen auch plötzliche Störungen wie auch langfristige Entwicklungen erfassen. Da die Registrierung der Eigenkontrolle über eine elektronische Datenverarbeitung zulässig ist (§ 7 (3) [1.1-4]), wurden in den letzten Jahren entsprechende Prozeßleit- und Protokolliersysteme für Kläranlagen entwickelt. Grundlage für die Systement-

Tab. 1.1-1: Die mindestens vorzunehmenden Messungen bei biologischen Abwasserbehandlungsanlagen

	Ausbaugröße der Abwasseranlage*)									
	Größenklasse 1		Größenklasse 2		Größenklasse 3		Größenklasse 4		Größenklasse 5	
	1.1 Teich- anlagen	1.2 andere Anlagen	2.1 Teich- anlagen	2.2 andere Anlagen						
Zulauf der Anlage - Abwassermenge - pH-Wert - Temperatur - BSB ₅ - CSB - AOX		W		Wt	Wt		K T		K K	
	M	6 × A	M	M	Wt Wt	M	T W		T W	
	M		M				M		M	
Ablauf Vorklärung - Absetzbare Stoffe - pH-Wert - BSB ₅ - CSB - Pges. - Nges.¹)		W		W	W	W	W	W	W	W
		6 × A		M	W	2 × M	W	W	W	W
		6 × A		M	2 × M	2 × M	W	W	W	W
					M		W	W	W	W
Biologische Stufe Belebungsbecken: - O ₂ -Gehalt - Schlammvolumen - Trockensubstanz - Glühverlust - Temperatur - pH-Wert - Mikroskopisches Schlamm bild	W	Wt	W	Wt	K T		K T		K T	
	²)	M	²)	W	2 × W	W	2 × W		T	
		W		W	W	Wt	W		2 × W	
				W	W	Wt	Wt		Wt	
				W	W	Wt	Wt		Wt	
				W	W	W	2 × W		Wt	
Denitrifikations- becken: - pH-Wert - NO ₃ -N						2 × W	Wt Wt		T T	
Tropf-/Tauchkörper: - Temperatur im Ablauf - pH-Wert im Ablauf - Mikroskopisches Schlamm bild		W		W	Wt	W	Wt Wt		T T Wt	
Nachklärbecken - Sichttiefe	²)	W	²)	Wt		T	T		T	
Ablauf Anlage - Abwassermenge - Absetzbare Stoffe - pH-Wert - BSB ₅ - CSB - NH ₄ -N - NO ₃ -N - NO ₂ -N - Pges. - AOX - Rückstellprobe*)	Wt	Wt³)	K	K³)	K³)		K		K	
	W	Wt	W	Wt	T		T		T	
	W	W	W	W	T		T		T	
	M	M	W	W	W		T		T	
	M	M	W	W	W		T		T	
	M	M	W	W	W		T		T	
		M	M	W	W		T		T	
			M	M	W		T		T	
		M	M	M	W		T		T	
			M	M	W		T		T	
					2 × A		2 × A		M	

Tab. 1.1-1: (Fortsetzung)

	Ausbaugröße der Abwasseranlage*)								
	Größenklasse 1		Größenklasse 2		Größenklasse 3	Größenklasse 4	Größenklasse 5		
	1.1 Teich- anlagen	1.2 andere Anlagen	2.1 Teich- anlagen	2.2 andere Anlagen					
Schlammbehandlung									
- Schlammmenge	¹)		²)	M	W	T	T		
- Trockensubstanz				M	M	M			
- Glührückstand				M	M	M			
- Temperatur³)									
- pH-Wert⁴)						K	K	K	K
- CO ₂ -Gehalt⁵)						Wt	T	T	T
- CSB und NH ₄ -N⁶)						M	W	T	T
- Pges.⁷)							M	M	W
								M	W
Schlammwässerung/ -trocknung									
- Absetzbare Stoffe im Filtrat				M	W	T			
- Schlammmenge (entwässert)				M	W	T			
- Trockensubstanz- gehalt				M	W	T			
- CSB und NH ₄ -N im Filtrat					M	W			
- Pges. im Filtrat					M	W			

Erklärung:*) Größenklasse 1.1: < 60 kg BSB₅/d; < 1.000 EW
 Größenklasse 1.2: < 60 kg BSB₅/d; < 1.000 EW
 Größenklasse 2.1: ≥ 60 kg BSB₅/d; ≥ 1.000 EW
 Größenklasse 2.2: 60 bis < 300 kg BSB₅/d; 1.000 bis < 5.000 EW
 Größenklasse 3 : 300 bis < 1.200 kg BSB₅/d; 5.000 bis < 20.000 EW
 Größenklasse 4 : 1.200 bis < 6.000 kg BSB₅/d; 20.000 bis < 100.000 EW
 Größenklasse 5 : ≥ 6.000 kg BSB₅/d; ≥ 100.000 EW

T = täglich; Wt = werktätlich; W = wöchentlich; M = monatlich; A = jährlich; K = kontinuierlich; EW = Einwohnerwert

- ¹) Bestimmung als N_{ges.} oder als Summe (NH₄-N + NO₂-N + NO₃-N)
- ²) 4-jährliche Messung des Schlammspiegels je nach Art der Anlage im Belüftungsteich oder im Nachklärteich
- ³) Bei bestehenden Anlagen ausnahmsweise im Zulauf, sofern im Ablauf noch keine Meßeinrichtung vorhanden ist und in der Anlage kein Abschlag erfolgt
- ⁴) gemäß EKVO §.3 Abs. 5
- ⁵) Bei Teichräumung Feststellung der Schlammmenge und der Trockensubstanz
- ⁶) bei mesophilen oder thermophilen Anlagen
- ⁷) im Faulgas
- ⁸) im Trübwasserrücklauf

Datum		Wochentag	Weiter	Lufttemperatur		Zulauf										Ablauf		Belebung							
						Abwasserdurchfluß					Absetzbare Stoffe							Trockensubstanz		Schlammindex		O ₂ -Gehalt		BSB ₅ Zulauf	
				°C	°C	pH-Wert	Zeiger- ablesung	Zähler- ablesung	Tages- differenz	Trockenwert- terzulauf	Regenwert- terzulauf	Zulauf VK	Ablauf VK	Schlammvolumen BS 190 ml	Ablauf NK	Sichttiefe	pH-Wert	g/l	mg/g	mg/l	mg/l				
							l/s	m ³	m ³	m ³	m ³	ml/l	ml/l	ml/l	ml/l	cm									
1	Fr	1	0.0	7.0	7.0			320489	5555	5555		6.0	0.3	360		50		4.3	83	6.4	10				
2	Sa	1	3.0	8.0	7.0			326342	5853	5853		7.0	0.4	260		50		2.9	90	5.8	100				
3	So	3	5.0	8.0	8.1			339983	7641		7641	8.1	1.0	280		50		3.7	76	5.2	90				
4	Mo	3	5.0	9.0	7.6			339843	5860		5860	6.0	0.3	310		50		3.8	82	4.6	110				
5	Di	1	3.0	9.0	7.3			344914	5071	5071		5.0	0.5	380		50		5.2	73	3.5	120				
6	Mi	1	3.0	8.0	7.9			350748	5834	5834		4.0	0.2	240		50		3.6	71	3.7					
7	Do	3	4.0	9.0	7.1			357799	7051		7051	2.0	0.2	310		50		3.8	87	3.8	190				
8	Fr	3	5.0	9.0	7.0			36371	5912		5912	4.0	0.4	300		50		3.8	79	4.8	170				
9	Sa	3	5.0	9.0	7.9			369342	5631		5631	7.0	0.1	340		50		4.6	74	4.0	207				
10	So	1	4.0	10.0	7.5			375022	5680	5680		3.0	0.4	260		50		3.7	70	3.6	220				
11	Mo	1	3.0	9.0	7.9			382461	7439	7439		4.0	0.1	260		50		3.8	68	3.8	190				
12	Di	1	0.0	9.0	8.6			39073	8252	8252		3.5	0.3	360		50		4.2	76	4.6	195				
13	Mi	2	-1.0	8.0	7.8			39798	7268	7268		6.0	0.2	330		50		4.4	75	5.6	187				
14	Do	2	-4.0	8.0	7.3			40388	5400	5400		1.4	0.1	320		50		4.9	65	6.0					
15	Fr	2	-4.0	9.0	7.8			40812	473	4731		6.0	0.5	300		50		4.5	67	5.8					
16	Sa	2	-5.0	9.0	8.1			412392	4280	4280		4.5	0.5	320		50		4.9	65	5.7	160				
17	So	2	-4.0	9.0	7.7			416250	3858	3858		0.5	1.5	320		50		4.0	70	5.5	110				
18	Mo	2	-3.0	9.0	8.4			419964	3714	3714		17.0	0.5	350		50		4.8	73	4.7	150				
19	Di	2	-1.0	9.0	7.2			42348	357	357		11.0	1.1	380		50		5.2	73	5.2	120				
20	Mi	1	0.0	9.0	7.6			427573	4092	4092		8.0	0.7	360		50		5.0	72	5.7					
21	Do	3	2.0	9.0	7.5			43806	4233		4233	20.0	0.5	310		50		3.5	89	6.3	250				
22	Fr	1	0.0	9.0	8.2			435750	3944	3944		7.5	0.2	340		50		4.3	79	4.9	137				
23	Sa	1	0.0	9.0	7.8			439489	3669	3669		10.3	0.5	360		50		4.3	84	4.2	150				
24	So	1	0.0	9.0	8.1			443015	3596	3596		6.0	1.3	360		50		4.5	80	4.8	163				
25	Mo	3	3.0	9.0	7.9			446688	3673		3673	7.0	0.7	350		50		4.3	81	3.0	175				
26	Di	3	1.0	9.0	8.1			450235	3547		3547	5.0	0.7	360		50		5.2	69	2.1					
27	Mi	1	0.0	9.0	7.6			453594	3359	3359		3.0	0.6	360		50		4.7	77	1.2	152				
28	Do	3	1.0	9.0	7.9			456653	3059		3059	5.0	0.2	350		50		4.7	75	1.0	129				
29	Fr	3	1.0	9.0	8.4			459997	3344		3344	8.0		400		50		4.9	82	1.8	206				
30	Sa	1	1.0	9.0	7.3			463087	3090	3090		13.0	0.5	400		50		5.0	100	2.1	175				
31	So	1	-3.0	9.0	7.2			466676	3589	3589		10.0	1.5	420		50		5.0	84	5.0	160				
Mittelwert				0.8	8.8	7.7			4895	4847	4995	6.7	0.5	334		50		4.4	77	4.3	159				
Anz./Grzw.Üb.				31	31	31	0		31	31	21	10	31	30	31		31		31	31	31	26			
Minimum				-5.0	7.0	7.0				3059	3090	3059	0.5	0.1	240		50		2.9	65	1.0	90			
Maximum				5.0	10.0	8.6				8252	8252	7641	20.0	1.5	420		50		5.2	100	6.4	250			
Summe									15737	10787	49950														

WETTERAUSWERTUNG Trockenwetter : 21 Tage (1=trocken; 2=Frost)
Regenwetter : 10 Tage (3=Regen; 4=Gewitter; 5=Schneeschmelze; 6=Schneefall; 7=Regenschauer)

Abb. 1.1-1: Betriebstagebuch auf dem PC (Hydro-Ing., Düsseldorf)

wickler wurde der Hinweis H 260 [1.1-7]. Das Betriebstagebuch ist für die Dauer von drei Jahren nach der letzten Eintragung aufzubewahren, soweit die Wasserbehörde keine anderen Fristen angeordnet hat, § 7 (4) [1.1-4]. Die zusammengefaßten und ausgewerteten Ergebnisse sind für jedes Jahr spätestens bis zum 31. März des folgenden Jahres der Wasserbehörde vorzulegen. Wird das Betriebstagebuch nicht ordnungsgemäß geführt, stellt dies eine Ordnungswidrigkeit nach § 12 [1.1-4] dar.

Die analytische Überwachung der Abwasserablaufwerte erhält durch das *Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser* in Gewässer (Abwasserabgabengesetz) [1.1-8] einen besonderen Stellenwert. Nach § 1 AbwAG ist für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer eine Abgabe zu entrichten. Die Abgabe richtet sich nach der Schädlichkeit des Abwassers. Diese wird unter Zugrundelegung der oxidierbaren Stoffe (CSB), der eutrophierenden Stoffe (Phosphor, Stickstoff), der organischen Halogenverbindungen (AOX), der Metalle Quecksilber, Cadmium, Chrom, Nickel, Blei, Kupfer und ihrer Verbindungen sowie der Giftigkeit des Abwassers gegenüber Fischen nach Maßgabe des Gesetzes in Schadeinheiten bestimmt (§ 3).

Die Schadstoffgehalte sowie die Giftigkeit gegenüber Fischen werden aus der nicht abgesetzten, homogenisierten Probe nach den Anforderungen der Anlage B zu § 3 bestimmt. Diese Vorgaben bedingen, unabhängig von anderen Vorschriften, bereits einen erheblichen Teil der laborativen Ausstattung in Kläranlagen.

Anforderungen an die Abwasseranalytik enthält die *Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift* [1.1-5]. Insgesamt sind es 338 Analysenverfahren (Stand März 1994), die in Allgemeine Verfahren, Anionen, Kationen, Einzelstoffe, Summen- und Gruppenparameter sowie Biologische Testverfahren gegliedert sind. Die Nachweise können neben den aufgeführten auch mit anderen Analysenverfahren geführt werden, wenn die Gleichwertigkeit mit den DIN-Verfahren gegeben ist. Als Beispiele sind Verfahren zur Bestimmung von CSB, N und P mittels Küvettestests sowie BSB-Bestimmungen mit Feldmethoden zu nennen (s. Abschn. 2.8 und 2.9).

Bei der Überwachung mit on line-Monitoren kann an Stelle einer täglichen CSB-Überwachung auch eine kontinuierliche Messung des TOC erfolgen [1.1-9], wenn das CSB/TOC-Verhältnis zumindest wöchentlich ermittelt wird und ausreichend gleichmäßig bleibt. Der CSB-Wert ist durch eine Laboranalyse, der TOC-Wert durch das kontinuierlich arbeitende Meßgerät zu bestimmen. Die Wasserbehörde kann verlangen, daß die BSB₅- und CSB-Messungen am Zu- und Ablauf jeweils anhand korrespondierender Proben ermittelt werden, um daraus die Abbauleistung festzustellen. Dieser Wert ist mit der für die Auslegung der Anlage angesetzten Abbauleistung zu vergleichen. Zur Beweissicherung der Analysen sind zusätzlich Rückstellproben des zu untersuchenden Abwassers zu entnehmen.

Weitere gesetzliche Anforderungen an die Analytik entstehen bei der landwirtschaftlichen Klärschlamm-Verwertung gemäß Klärschlamm-Verordnung [1.1-10]. Die nach § 3 (Voraussetzungen für das Aufbringen) vorgeschriebenen Untersuchungen sind dort im Anhang 1 genau beschrieben. Sie sind gemäß DIN 38414 Teil 1, 2 und 7 durchzuführen. Der Anhang 1 enthält 24 hinweisende Literaturstellen sowie die DIN-Tabelle der einzelnen Untersuchungsmethoden für Klärschlamm. Für die Verwertung des Klärschlammes werden Analysenwerte für Zink, PCB und PCDD/PCDF gefordert.

1.1.3 Erfordernisse der Probenvorbereitung

Die Entnahme einer repräsentativen Probe ist Voraussetzung für eine ordnungsgemäße Analyse und besitzt grundsätzlich den gleichen Stellenwert wie die nachfolgende Analytik (s. Abschn. 2.2). Grundsätzlich beeinflusst die Probenahmedauer das Überwachungsergebnis, was ausführlich von Hartmann [1.1-11] beschrieben wird.

Für den Transport der Proben sind nur Glasflaschen mit Schliffstopfen oder Kunststoffbehälter (PVC/PE) zu verwenden [1.1-9]. Glasflaschen sind besonders dann empfohlen, wenn Ölbestandteile, Lösemittel, Pestizide, Quecksilber und geruchsaktive Substanzen zu untersuchen sind. Wird die analytische Bestimmung nicht unmittelbar nach der Entnahme durchgeführt, muß die Probe konserviert werden. Die möglichen Konservierungsarten sind in den Vorschriften für die jeweiligen Analysenverfahren angegeben.

Vor der unmittelbaren Bestimmung chemisch-physikalischer Parameter sind in der Regel Geruch, Färbung und Trübung (s. Abschn. 2.4) qualitativ zu ermitteln. Je nach Behandlungsstufe sind Direktmessungen erforderlich, z. B. Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Leitfähigkeit, Redox-Potential, absetzbare Stoffe oder Schlammvolumen (s. Abschn. 2.3 und 3.7). Wird von den DIN-Vorschriften abgewichen, muß geprüft werden, ob das gewählte Verfahren den Anforderungen: Bestimmungsgrenze, Empfindlichkeit, Querempfindlichkeit (QE), Matrixbeeinflussung, Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit und Richtigkeit gerecht wird. Beispielsweise kann der Anwender mit Küvettentests (s. Abschn. 2.8 und 2.9) ein Referenzverfahren wählen und über ein Prüfsystem [1.1-12] die „Richtigkeit“ des Analysenergebnisses überprüfen. Da der Anwender für seine speziellen Bedingungen jedoch beweisen muß, daß sein ausgewähltes Küvetten-Test-System mit dem entsprechenden *Referenzverfahren* vergleichbar ist, muß eine Vergleichsuntersuchung nach DIN 38402 mit den Teilen 51 und 71 durchgeführt werden. Diese beiden Vorschriften regeln sowohl die Kalibrierung verschiedener Analysenverfahren als auch die Kriterien der Vergleichbarkeit bzw. Gleichwertigkeit. Daneben wird empfohlen, an *Ringversuchen* zur Qualitätssicherung teilzunehmen. Der Teilnehmer erlangt hier die notwendige Sicherheit, die erforderlich ist, um den Überwachungsbehörden gegenüber rechtmittelfähige Ergebnisse vorlegen zu können. Durchführung und Auswertung von Ringversuchen erfolgen nach der DIN 38402 den Teilen 41 und 42. Danach können Aussagen über die Zuverlässigkeit von Analysenverfahren gewonnen werden, weil viele Umstände, von der Probenahme abgesehen, wie z. B. die ausführende Person, die verwendeten Photometer und Reagenzien sowie die Umgebungsbedingungen allgemein, zu Unterschieden führen.

Je nach Probenbeschaffenheit, Herkunft und Zusammensetzung werden *Aufschlußverfahren* erforderlich. Entweder müssen ungelöste Anteile gelöst oder den Analysengang störende Verbindungen zerstört werden. Für den Spurenbereich können zusätzlich Anreicherungsverfahren erforderlich werden.

Nach Kürner [1.1-13] haben sich vor allen Dingen vier Systeme bewährt:

- UNISEAL Decomposition Vessel (BERNAS) vorwiegend für anorganische Proben;
- die Druckaufschlußbombe (KOTZ, Tölg) vorwiegend für kleinere Einwaagen;

- die Säureaufschlußbombe (PARR, Frankfurt/M.) und der Autoklav 3 (LANG-MYHR) [1.1-13].

Grundsätzlich dürfen Aufschlußverfahren nur in reinen und inerten Werkstoffen durchgeführt werden, um mögliche systematische Fehler auszuschließen. Weiterhin ist die richtige Reinigung der Gefäße zu beachten; ein Sachverhalt, der in seiner Bedeutung oft unterschätzt wird. Die wichtigsten, nur in reiner Form anzuwendenden Aufschlußsäuren sind HF, HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ sowie H₂O₂. Entscheidend für einen Aufschluß sind: Richtigkeit und Sicherheit, aber auch die Wirtschaftlichkeit spielt eine Rolle.

Die Richtigkeit verlangt eine vollständige Kohlenstoff-Oxidation und ein Minimum an Probenverlusten. Die geschlossenen Systeme aus Quarzglasgefäßen (außer bei HF) sollen bis 300 °C gasdicht und bis ungefähr 80 bar druckfest sein.

Die Sicherheit erfordert geringe Explosionsrisiken durch eine entsprechende Parameterwahl, durch wenig gefährliche Reagentien und durch den passiven Schutz des Bedienungspersonals, da eine Explosion des Druckgefäßes nie ganz auszuschließen ist. Schließlich sind auch Vorkehrungen gegen menschliche Fehlbedienungen zu treffen.

Die Wirtschaftlichkeit wird durch den Personal-, Energie- und Zeitbedarf für die einzelnen Proben oder Serien, den Chemikalienverbrauch (einschließlich des Preises für die Entsorgung) und die Kosten für Anschaffung und Unterhaltung des Gerätes begründet. Nicht zu vergessen sind natürlich auch die – nicht leicht zu erfassenden – Kosten, die falsche Analysen hervorrufen [1.1-13].

Der konventionell aufgeheizte Hochdruck-Verascher HPA (PAAR PHYSICA, Stuttgart) ermöglicht bei HNO₃-Aufschlüssen und Temperaturen bis 320 °C sowie Drücken bis 130 bar (allerdings bei meist etwa drei Stunden Aufschlußzyklus für 5 bis 7 Proben) praktisch restkohlenstofffreie Aufschlüsse (Abb. 1.1-2). Er kann immer noch als die beste, sicherste und vielseitigste Aufschlußapparatur bezeichnet werden – auch wenn für viele Anwendungen künftig die Mikrowellendruckaufschlußsysteme PMD und „Super-Digest“ (beide von PAAR PHYSIKA, Stuttgart) in Betracht kommen.

Das Mikrowellendruckaufschlußsystem PMD in gasdichten und druckfesten Quarzglasgefäßen erreicht Temperaturen von ungefähr 300 °C bei HNO₃ und hat einen geregelten Druck von 80 bar. Der Aufschlußzyklus für zwei Proben beträgt einschließlich Kühlen 15–25 Minuten. Die Einwaagen für organische Proben liegen bei 200–400 mg organischer Trockensubstanz je nach Kohlenstoffgehalt und Reaktionsverhalten (Abb. 1.1-3).

Das „Super-Digest-System“ mit fokussierter Mikrowelleneinstrahlung ermöglicht bei H₂SO₄ Temperaturen von 350 °C. Bei der höheren Einwaage bei HNO₃-Aufschlüssen, bis 0,8–1,5 g organische Trockensubstanz, ist jedoch der Abbaugrad deutlich geringer, da der Höchstdruck aus Sicherheitsgründen auf 40 bar begrenzt ist.

Ein Aufschlußzyklus dauert dabei für ein bis vier Proben einschließlich Abkühlung 25–30 Minuten [1.1-14]. Der für die Erwärmung der Probenlösung erforderliche Behälter muß mikrowellendurchlässig, chemisch inert und selbstverständlich druckfest sein. Die überwiegend verwendeten PTFE-Gefäße werden aus isostatisch verpreßtem PTFE-Pulver hergestellt, welches kein Recyclisat enthalten darf [1.1-15].

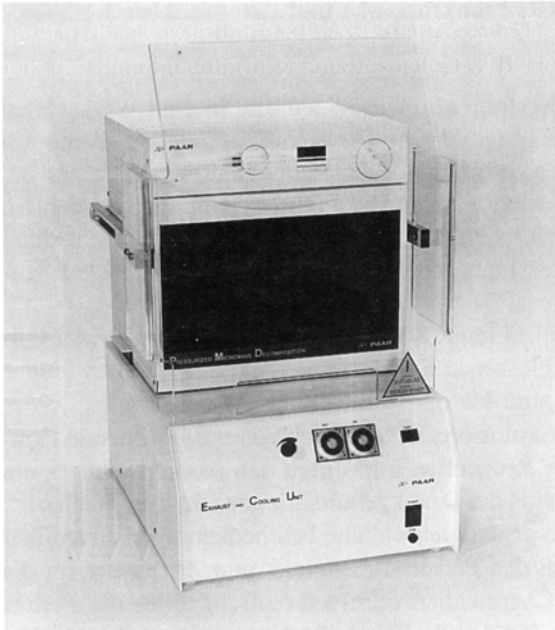


Abb. 1.1-2: Mikrowellendruckaufschlußsystem PMD (PAAR PHYSIKA, Stuttgart)

Es sollte berücksichtigt werden, daß im Falle erforderlicher höherer Temperaturen mit PTFE ausgekleidete Gefäße bereits kritisch bzw. nicht mehr geeignet sind. Alle Fluorpolymere können unter Druck und Einwirkung oxidierender Säuren nicht wesentlich über 150–180 °C dauerbelastet werden [1.1-16].

Für die Bestimmung des N_{ges} -Gehaltes im Abwasser stellt der alkalische Aufschluß mit Peroxidisulfat eine Alternative zum Kjeldahl-Verfahren (s. Abschn. 2.8) dar. Weder sind dabei konzentrierte Säuren zu dosieren, noch entstehen giftige Abgase oder werden aggressive Dämpfe freigesetzt. Durch das geschlossene System ist auch kein Analytverlust zu befürchten. Nach dem Aufschluß erfolgt eine photometrische Nitrat-N-Bestimmung nach DIN 38405 D9. Soll N_{ges} im Klärschlamm bestimmt werden, wird die getrocknete und gesiebte Probe zunächst mit H_2SO_4 und H_2O_2 naßoxidiert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 5–8 eingestellt. Diese Lösung wird mit Oxisolv® (MERCK, Darmstadt) aufgeschlossen. Da es sich bei diesem Aufschlußmittel um eine abgestimmte Mischung aus Peroxidisulfat und Alkali handelt, können damit Stickstoff und Phosphor in einem Arbeitsgang aufgeschlossen werden. Das Oxisolv®-Verfahren eignet sich besonders für den Aufschluß im Mikrowellenofen. Damit gewinnt man auch einen zeitlichen Vorteil beim Aufschließen von Schwermetallverbindungen wie Cu, Ni, Pb, Cd, Zn, Cr, insbesondere in Gegenwart von Komplexbildnern wie Cyanid, NTA, EDTA, Mercaptriazin und Huminsäuren [1.1-17].

Für den Aufschluß von Wasserproben zur „Bestimmung von sieben Metallen mittels Voltammetrie nach DIN 38406 Teil 16“ wird das UV-Aufschlußgerät UV-1000