

PROBLEME BEI DER STICKSTOFF- UND PHOSPHORANALYTIK

K. Svardal

1. ALLGEMEINES

Stickstoffverbindungen sind mengenmäßig nach den Kohlenstoffverbindungen die wichtigsten Komponenten im Abwasser. Wesentliche Stickstoffquellen im häuslichen Abwasser sind die vom Menschen mit der Nahrung aufgenommenen Proteine, die größtenteils als Harnstoff ins Abwasser gelangen.

Phosphorverbindungen sind im kommunalen Abwasser, aber auch in manchen Industrieabwässern enthalten. Die einwohnerbezogenen Phosphorfrachten sind in den letzten Jahren durch den Ersatz der Phosphate in den Waschmitteln deutlich zurückgegangen.

Stickstoff und Phosphor sind die wesentlichen Nährstoffe für Algen. In den vergangenen Jahren wurde vor allem darauf geachtet Phosphor aus Kläranlagen, die in "stehende Gewässer" (Flußstau, Seen) einleiten, zu entfernen. Nun könnte aber auch der Stickstoff in manchen Binnengewässern und vor allem im Meer zum limitierenden Faktor für Algenwachstum gemacht werden. Nur durch ausreichende Verminderung der Stickstoff- und Phosphorfrachten, die in Gewässer und das Meer gelangen, können also Algenblüten vermieden werden.

2. QUANTITATIVE METHODEN DER STICKSTOFF- UND PHOSPHORANALYTIK IN WASSER UND ABWASSER

Es soll kurz auf häufig angewandte Analysenverfahren eingegangen werden.

2.1. Kolorimetrie

Unter Kolorimetrie versteht man die analytische Bestimmung eines gelösten Stoffes aufgrund seiner Farbigekeit im sichtbaren Bereich. Die Farbintensität der Probelösung wird visuell mit der Intensität von Standardlösungen, gefärbten Scheiben (Komperator) oder Farbkarten verglichen. Nicht gefärbte Verbindungen können vielfach mit Hilfe

definierter chemischer Reaktionen in stark gefärbte Verbindungen übergeführt und so bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, daß keine großen apparativen Investitionen notwendig sind. Besonders die Entwicklung von Schnellbestimmungssätzen (Testkit) ermöglicht eine sehr schnelle und einfach durchführbare Bestimmung.

Die Genauigkeit der visuellen Kolorimetrie ist naturgemäß nicht besonders hoch. Die Empfindlichkeit kann aber durchaus hoch sein. Oft ist ein schnell ermittelter Wert wichtiger als ein genauer. Für den Betrieb kleiner Abwasserreinigungsanlagen reicht diese Art der Messung durchaus aus.

2.2. Photometrie

Bei den photometrischen Methoden wird die Absorption (Abschwächung) eines Lichtstrahls mit bestimmter Wellenlänge gemessen. Grundlage ist das Lambert-Beer'sche Gesetz, wonach der Logarithmus der Abschwächung (Extinktion) proportional der Konzentration ist. Ungefärbte Verbindungen müssen wie bei der Kolorimetrie mit Hilfe definierter chemischer Reaktionen in gefärbte oder zumindest UV-absorbierende Verbindungen übergeführt werden. Die Messung erfolgt beim Absorptionsmaximum. Mit diesem Verfahren lassen sich alle gewässerrelevanten anorganische Stickstoff- und Phosphorverbindungen bestimmen. Alle Methoden sind sehr empfindlich und selektiv.

Für photometrische Messungen benötigt man ein Photometer (Abb. 1). Man kann zwischen Filterphotometer und Spektralphotometern unterscheiden. Bei Filterphotometern wird die konkrete Meßwellenlänge mit Farbfiltern aus einem kontinuierlichen Spektrum selektiert, sie sind preisgünstiger. Für jede benötigte Wellenlänge wird ein eigenes Filter benötigt. Bei Spektralphotometern werden dafür optische Gitter (Beugung) verwendet, wodurch jede Wellenlänge über den gesamten Spektralbereich eingestellt werden kann. Die meisten Spektralphotometer ermöglichen heute auch eine Messung im UV-Bereich (Als Lichtquelle wird eine UV-emittierende Deuterium-Lampe verwendet).

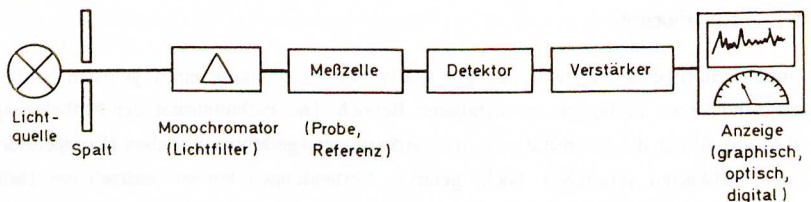


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Photometers

Für viele photometrische Verfahren werden auch eine Reihe von Schnellbestimmungssätzen (Küvettentests) angeboten. Die benötigten Chemikalien sind teilweise bereits gemischt oder so vorbereitet, daß ohne großem Laboraufwand eine einfache und schnelle Bestimmung möglich ist. Die Resultate sind in der Regel sehr gut.

Eine Voraussetzung für alle photometrischen Analysen ist, daß die Meßlösung schwebstofffrei ist. Schwebstoffhaltige Proben (z.B. ungereinigtes Abwasser) müssen also für alle direkten photometrischen Bestimmungen unbedingt membranfiltriert werden. Bei gefärbten Proben muß die Eigenfärbungen kompensiert werden (Blindwert), dies ist leider bei manchen Schnellbestimmungssätzen nicht vorgesehen.

2.3. Kontinuierliche Durchflußanalysensysteme (Continuous Flow Systeme)

Die kontinuierliche Durchflußanalyse dient der Automatisierung von naßchemischen (meist photometrischen) Analysenmethoden.

Die Geräte sind je nach Hersteller unterschiedlich aufgebaut, bestehen aber meist aus folgenden Einheiten:

- Probegeber
- Pumpe
- naßchemischer Block (Mischsystem)
- Meßeinheit
- Registrier- bzw. Auswerteeinheit

Die Pumpe fördert kontinuierlich bestimmte Volumsströme der einzelnen Proben und der jeweils benötigten Reagenzienlösungen. Im naßchemischen Block werden sie in der entsprechenden Reihenfolge zusammengeführt. Danach wird die Meßeinheit (meist Durchflußphotometer) durchflossen, die ein der Konzentration proportionales Signal an die Auswerteeinheit liefert.

Zusätzlich kann vor der Mischung die Probe über einen Dialysator geführt werden, wo die zu bestimmenden Ionen durch eine Membran diffundieren, störende (z.B. organische oder gefärbte) Stoffe aber nicht. Auch feine suspendierte Stoffe werden damit entfernt, wodurch eine Membranfiltration der Proben nicht nötig ist. Besonders für die Analyse von Abwasserproben ist dies sehr von Vorteil.

Diese Analysensysteme sind sehr leistungsfähig. Je nach Modell können 40 bis über 100 Proben pro Stunde analysiert werden. Durch Parallelschaltung von Einheiten lassen sich gleichzeitig mehrere Parameter bestimmen. Fast alle photometrischen Methoden lassen sich auf solchen Systemen applizieren.

Adaptierte Durchflußanalysensysteme sind auch für die kontinuierliche Messung von Ammonium, Phosphat und Nitrat auf Kläranlagen in Verwendung.

2.4. Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie ist ein flüssigkeits-chromatographisches Verfahren mit dem verschiedene Ionen mit Hilfe einer Trennsäule aufgetrennt und bestimmt werden können. Speziell die Anionenchromatographie wird in analytischen Labors häufig zur Bestimmung von Chlorid, Nitrit, Nitrat, Sulfat und Phosphat angewendet (ÖNORM M 6283; DEV D20).

Eine Anlage zur Ionenchromatographie besteht aus (Abb.:2):

- Hochdruckpumpe (HPLC-Pumpe)
- Probeaufgabesystem (+ automatischem Probegeber)
- Trennsäule
- Detektor
- Auswerteeinheit (Integrator)

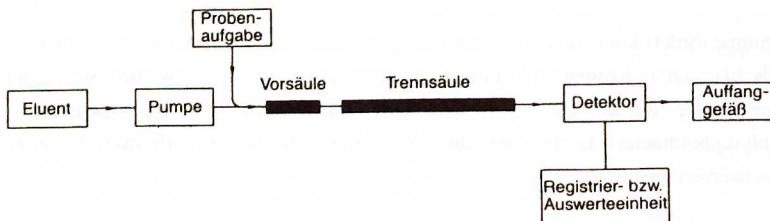


Abb. 2: Schematische Darstellung eines Ionenchromatographie-Systems (DEV D20)

Zur Auftrennung von Anionen wird ein Anionenaustauscher mit niedriger Kapazität (stationäre Phase) verwendet, als Eluent (mobile Phase) kommen wäßrige Lösungen von

Salzen schwacher Säuren in Frage. Die Detektion erfolgt mit Leitfähigkeits- oder UV-Detektoren.

Beim Einsatz von Leitfähigkeits-Detektoren muß der Eluent eine ausreichend geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Aus diesem Grund wurde die Suppressor-Technik entwickelt, bei der mit Hilfe eines Suppressors (Kationenaustauscher) die elektrische Leitfähigkeit des Eluenten erniedrigt und damit die Empfindlichkeit deutlich erhöht wird.

Die UV-Detektion kann für Ionen mit einer Absorption im UV-Bereich (Nitrit, Nitrat) direkt erfolgen. Meist wird jedoch die indirekte UV-Detektion angewendet, bei der ein UV-absorbierender Eluent verwendet wird, die Anionen werden durch eine Abnahme der UV-Absorption erkannt.

Diese apparativ aufwendige Methode findet meist nur in analytischen Labors Anwendung. Der Vorteil, der Erfassung mehrerer Anionen nebeneinander, ist allerdings nur dann gegeben wenn alle im richtigen Konzentrationsbereich vorliegen.

3. STICKSTOFFVERBINDUNGEN

Stickstoff liegt im Abwasser bzw. gereinigten Abwasser in verschiedenen Verbindungen vor. Von den anorganischen Stickstoffformen sind für Gewässer und Abwasser bzw. den Betrieb von Kläranlagen Ammonium, Nitrit und Nitrat von Interesse. Organischer Stickstoff ist vor allem im rohen Abwasser enthalten. Er wird biochemisch zum größten Teil zu Ammonium hydrolysiert. Der gesamte nichtoxidierte Stickstoff wird als TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) bezeichnet. Ein Teil davon ist Ammon-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), der Rest ist in verschiedenen organischen Verbindungen gebunden (org.N).

Oxidierter Stickstoff (Nitrat, Nitrit) befindet sich zumeist nicht im rohen häuslichen Abwasser. Bei Kläranlagen mit Nitrifikation wird der für den Aufbau der Biomasse nicht erforderliche Ammon-Stickstoff weitgehend zu Nitrat umgewandelt.

Ein gewisser Rest an organischem Stickstoff (1-2 mg/l, KAYSER, 1987), der in schwer abbaubaren gelösten Verbindungen (refraktärer CSB) gebunden ist, ist im Ablauf jeder biologischen Kläranlage enthalten.

3.1. Ammonium - Ammoniak

Die Form in der Ammon-Stickstoff vorliegt (als Ammonium NH_4^+ oder Ammoniak NH_3) ist im wesentlichen vom pH-Wert abhängig. Ammoniak ist ein starkes Fischgift!

Die früher gebräuchliche Bestimmung mit Neßler's Reagenz ist, nicht zuletzt wegen des dabei notwendigen Quecksilbers, nicht mehr in Anwendung. Die Bestimmung erfolgt heute zumeist photometrisch nach der Indophenol-Methode. Dieses Verfahren ist genormt (DEV E5; ISO 7150). Die Nachweisgrenze liegt bei 0,008 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. Durch übliche Abwasserinhaltsstoffe gibt es kaum Störungen. Primäre Amine werden mitbestimmt.

In Anlehnung an das genormte Verfahren sind auch eine Reihe von Schnellbestimmungssätzen (Testkits) auf dem Markt die eine schnelle Bestimmung ohne großem Laboraufwand ermöglichen. Die Resultate sind gut, sofern die Proben schwebstofffrei und ungefärbt sind. Schwebstoffhaltige Proben (z.B. ungereinigtes Abwasser) müssen unbedingt membranfiltriert werden. Bei gefärbten Proben muß die Eigenfärbung kompensiert werden (Blindwert), dies ist aber bei vielen Schnellbestimmungssätzen nicht vorgesehen.

Die Bestimmung mit ammoniaksensitiven Sonden (Standard Methods) wird im Labor eher selten angewendet. Durch Anhebung des pH-Wertes wird das $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gleichgewicht weitgehend in Richtung Ammoniak verschoben welches mit einer ammoniaksensitiven Sonde gemessen werden kann. Eigenfärbung der Probe und auch Schwebstoffe stören dieses Verfahren nicht. Ammoniak ist flüchtig und entweicht sehr leicht wogegen (apparative) Vorkehrungen zu treffen sind. Die Kalibrierung der Sonde ist relativ aufwendig. Diese Methode wird häufig für die kontinuierliche (on-line) Messung in Kläranlagen angewendet.

3.2. Nitrit

Nitrit(NO_2) ist ein starkes Fischgift. Es kann im Ablauf von biologischen Kläranlagen während der Einfahrphase oder bei Störungen auftreten. Es wird auf Kläranlagen zur Zeit meist nicht routinemäßig gemessen.

Die Bestimmung von Nitrit erfolgt photometrisch. Durch eine Kupplungsreaktion wird ein roter Farbstoff gebildet (ÖNORM M6282; DEV D10). Diese Reaktion ist selektiv und sehr empfindlich. Das Verfahren ist auch als Schnellbestimmungssatz erhältlich. Wie bei jeder photometrischen Analyse müssen die Proben schwebstofffrei sein und Eigenfärbungen kompensiert werden (Blindwert).

Zu erwähnen wäre noch die Bestimmung von Nitrit mit Hilfe der Ionenchromatographie (ÖNORM M 6283; DEV D20). Bei biologisch gereinigten industriellen Abwässern, bei

denen infolge der Eigenfärbung die photometrische Bestimmung schwierig ist, bietet sich die Ionenchromatographie an. Oftmals ist aber in diesen Fällen der Chlorid-Gehalt im Vergleich zum Nitritgehalt so hoch, sodaß sich daraus Schwierigkeiten ergeben.

Unabhängig von der Methode ist speziell bei der Nitritbestimmung besonders darauf zu achten, daß die Probe sofort analysiert wird, weil sich speziell die Nitritkonzentration durch biochemische Vorgänge schnell ändern kann. Selbst durch sofortiges Tieffrieren kann eine Veränderung der Nitritkonzentration nicht gesichert verhindert werden. Eine Konservierung von Proben durch Ansäuern ist nicht möglich, weil die dadurch gebildete salpetrige Säure instabil ist.

3.3. Nitrat

Nitrat(NO_3) ist die für die Gewässern unbedenklichste Form des Stickstoffs. Es weist in den üblicherweise auftretenden Konzentrationen keine toxischen Eigenschaften auf. Die Belastung von Grundwasser mit Nitrat stammt zumeist aus der starken landwirtschaftlichen Nutzung dieser Regionen.

Für die Bestimmung von Nitrat sind zwei photometrische Methoden in Anwendung. Bei der ersten wird Nitrat mit einem Reduktionsmittel (meist Cadmium) zu Nitrit reduziert und als solches bestimmt. Das in der Probe bereits enthaltene Nitrit wird mitbestimmt.

Bei der anderen (genormten) Methode (ÖNORM M6238 T1; DEV D9) erfolgt die Farbbildung durch eine Nitrierungsreaktion mit Dimethylphenol in stark schwefel-/phosphorsaurer Lösung. Nitrit stört die Bestimmung kann aber mit Amidosulfonsäure entfernt werden. Dieses Verfahren liefert bei organisch gering belasteten Proben gute Ergebnisse. Ein höherer Gehalt an organischen Verbindungen verursacht oft einen sehr hohen Blindwert, da diese Verbindungen bereits eine starke Eigenabsorption bei der Meßwellenlänge (324 nm) haben und außerdem durch die konzentrierte Säuremischung undefiniert verändert werden. Daher ist die Nitratbestimmung nach der Dimethylphenol-Methode z.B. in ungereinigtem Abwasser oder in gereinigten Abwässern mit höherem biologisch schwer abbaubaren CSB oft nicht geeignet.

Eine weitere genormte photometrische Methode mit 4-Fluorphenol nach Destillation (ÖNORM M 6238 T2; DEV D9) die speziell für die Analyse von stark verschmutzten und salzhaltigen Abwässern gedacht ist, wird wegen des höheren Aufwandes (Wasserdampfdestillation) kaum angewendet.

Nitrat und Nitrit absorbieren im UV-Bereich (220 nm). Diese Eigenabsorption läßt sich für die gemeinsame Bestimmung von Nitrat und Nitrit nutzen sofern keine anderen Verbindungen in der Probe enthalten sind, die in diesem Bereich absorbieren. Leider absorbieren bei dieser Wellenlänge fast alle organischen Verbindungen, so daß diese Bestimmung auch für Kläranlagenabläufe kaum geeignet ist (Rest-CSB), bei sehr geringer organischer Belastung kann eine Kompensation durch zusätzliche Messung bei 275 nm erfolgen (Standard Methodes). Diese Methode wird häufig für die kontinuierliche (on-line) Messung auf Kläranlagen (nach Ultrafiltration) mit Erfolg angewendet. Hierbei kommt es auch weniger auf den Absolutwert als auf Trends an.

Nitrat läßt sich auch mit Hilfe der Ionenchromatographie (ÖNORM M 6283; DEV D20) bestimmen. Dabei gilt das vorhin unter Pkt. 2.2 ausgeführte.

Es gibt für Nitrat auch Ionensensitive Elektroden. Im Bereich Abwasserreinigung sind sie aber wegen der Störung der Messung durch andere Ionen und durch org. Stoffe nicht verwendbar.

3.4. Gesamt-Stickstoff

Durch die Emissionsverordnung für kommunales Abwasser von 1991, welche für kommunale Abwasserreinigungsanlagen größer 5000 EWG eine konkrete prozentuale Stickstoffentfernung vorschreibt, erlangt die routinemäßige Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs auf Kläranlagen besondere Bedeutung. Um die N-Entfernung berechnen zu können muß sowohl im Zu- als auch im Ablauf der Gesamt-Stickstoff also auch der organische Stickstoff (N in org. Verbindungen) ermittelt werden.

Zur Bestimmung muß der org. Stickstoff in eine bestimmte Form von anorg. Stickstoff übergeführt werden. Am gebräuchlichsten ist der Kjeldahlaufschluß bei dem die Probe mit Schwefelsäure und einem Katalysator erhitzt wird. Dadurch wird der org. Stickstoff in Ammonium überführt. Nach Alkalisierung und Destillation in eine saure Vorlage wird dort Ammonium titrimetrisch oder photometrisch bestimmt. Als Katalysator wird entweder Selen (ÖNORM M 6248; DEV H11), oder Quecksilberoxid HgO (Standard Methods) vorgeschlagen. Das obligat verwendete Kaliumsulfat dient lediglich zur Siedepunktserhöhung der Schwefelsäure, wodurch eine Aufschlußtemperatur von über 350°C möglich werden soll. Es kann auch ein Hg- und Se-freier Katalysator (MERCK: K₂SO₄/CuSO₄/TiO₂) verwendet werden. Eigene Untersuchungen erbrachten damit gute Resultate. Zu beachten ist, daß Schwefelsäure immer stickstoffhaltig ist, woraus ein Reagenzienleerwert resultiert, der zu bestimmen und abzuziehen ist. Ist in der zu

analysierenden Probe Nitrat enthalten (z.B. Kläranlagenablauf) so kommt es beim Aufschluß zu quantitativ nicht abschätzbaren Reaktionen zwischen oxidiertem und reduziertem Stickstoff wodurch gasförmige Stickstoffverbindungen (N_2O , N_2) entweichen. Dies kann bei bestimmten Abwasserproben empfindliche Minderbefunde hervorzurufen.

Die Kjeldahl-Methode ist aufwendig und nur von chemisch geschultem Personal durchführbar. Es wird dabei der reduzierte Stickstoff (NH_4 -N und org.N) erfaßt und als TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) bezeichnet. Der Gesamt-Stickstoff ist die Summe aus TKN, NO_2 -N und NO_3 -N.

Ein andere Möglichkeit der Überführung von organischem Stickstoff in anorganischen ist der Aufschluß mit Peroxodisulfat in alkalischer Lösung. Das Erhitzen kann dabei im Autoklaven (LANGNER, HENDRIX, 1982), im Mikrowellenherd (JOHNES, HEATHWAITE, 1992) oder auch auf üblichen Heizblöcken erfolgen. Dabei wird der gesamte Stickstoff in Nitrat überführt und als solches bestimmt. Es ist keine Destillation notwendig. In letzter Zeit sind verschiedene Schnellbestimmungssätze die auf diesem Prinzip basieren auf den Markt gekommen. Es gibt allerdings noch wenig praktische Erfahrung. Diese Methode dürfte für die Kläranlagenpraxis aufgrund des geringeren apparativen Aufwandes und der einfacheren Durchführung besser geeignet sein als die Kjeldahl-Methode.

Durch die höhere Zahl von Arbeitsschritten sind beide Methoden wesentlich fehleranfälliger als z.B. die Bestimmung der anorganischen Stickstoffformen. Der Aufschlußgrad ist bei der Kjeldahl-Methode je nach verwendetem Katalysator und Art der Probe meist etwas höher als bei der Methode mit Peroxodisulfataufschluß. Da speziell im Abwasser ein erheblicher Teil des org. Stickstoffs in partikulärer Form vorliegt ist darauf zu achten, daß eine, auch bezüglich der Schwebstoffe repräsentative Probe genommen wird und vor der Bestimmung eine gewissenhafte Homogenisierung der Probe erfolgt.

Bei geringen Gehalten an reduziertem Stickstoff wie z.B. in Abläufen gut nitrifizierender Kläranlagen wird die Bestimmung bereits relativ ungenau. Für Abläufe von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen muß ein gewisser Zusammenhang zwischen CSB bzw. TOC und organischem Stickstoff bestehen. Grundsätzlich kann angenommen werden, daß der org. Stickstoff in solchen Abläufen kaum höher sein kann als 10% des CSB. Harnstoff, eine Verbindung die dieses Verhältnis in Richtung höheren Stickstoffanteils verändert, weil sie keinen CSB hat wohl aber Stickstoff, ist zwar im kommunalen Zulauf enthalten,

wird aber in einstufigen nitrifizierenden Kläranlagen vollständig abgebaut. Angesichts dieser Tatsache stellt sich die Frage, ob für die Bewertung der Stickstoffentfernung, zumindest im Rahmen der Eigenüberwachung bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, im Ablauf eine Bewertung der anorganischen Stickstoffformen genügt. Man würde sich zumindest im Ablauf die aufwendige und ungenaue Analyse sparen.

4. PHOSPHORVERBINDUNGEN

Phosphor liegt im Abwasser als ortho-Phosphat, kondensierte Phosphate (Di-, Tri-, Polyphosphat) und zum Teil als organisch gebundener Phosphor vor. Bei der biologischen Reinigung wird der Phosphor zu ortho-Phosphat hydrolysiert bzw. im Klärschlamm inkorporiert. Überschüssiges ortho-Phosphat muß teilweise schon heute, in Zukunft auf allen Kläranlagen weitgehend entfernt werden was durch chemische Fällung möglich ist. In Kläranlagenabläufen kommt der nicht als ortho-Phosphat vorliegend Phosphor in der Regel von abtreibenden Schlammpartikel, ist also vom Schwebstoffgehalt des Ablaufs abhängig. Manche industrielle bzw. gewerbliche Abwässer enthalten einen höheren Anteil an nicht hydrolysierbaren löslichen Phosphorverbindungen die auch nicht fällbar sind. Bei Kläranlagen die solche Abwässer reinigen ist es möglich, daß trotz niedrigem o-Phosphat und geringem Schwebstoffgehalt im Ablauf der Gesamtphosphorgehalt zu hoch liegt.

4.1. Ortho-Phosphat

Die Bestimmung von ortho-Phosphat (PO_4^{3-}) ist relativ unproblematisch. Sie erfolgt durch Reaktion mit Molybdat wodurch ein blauer Farbstoff gebildet wird und photometrisch bestimmt werden kann. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und liefert schwebstofffreie und ungefärbte oder mäßig gefärbte Proben vorausgesetzt gute Resultate. Der zukünftig allgemeingültige Grenzwert von 0,8 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ für Kläranlagenabläufe ist selbst mit visuell auszuwertenden Schnellbestimmungssätzen (kolorimetrisch) gut zu erkennen.

4.2. Gesamtphosphor

Zur Bestimmung des Gesamtphosphors wird der org. gebundene Phosphor und der anorganische nicht als ortho-Phosphat vorliegende Phosphor in ortho-Phosphat übergeführt und als solches photometrisch bestimmt. Dazu wird zumeist ein Aufschluß

mit Peroxodisulfat im sauren Milieu angewandt (ÖNORM M 6273, DEV D11). Mit den heute auf dem Markt befindlichen Reagenziensätzen sind auch bei der Eigenüberwachung auf Kläranlagen gute Resultate zu erwarten. In Abläufen kommunaler Kläranlagen ist der Gehalt an nicht als ortho-Phosphat vorliegendem Phosphor gering und ist im wesentlichen von den abtreibenden Schwebstoffen abhängig. Es ist daher darauf zu achten, daß eine, auch bezüglich der Schwebstoffe repräsentative Probe genommen wird und vor der Bestimmung eine gewissenhafte Homogenisierung der Probe erfolgt.

5. SCHLUSSBEMERKUNGEN

Auch bei der Stickstoff- und Phosphoranalytik ist die sorgfältige Probenahme und -vorbereitung eine grundlegende Voraussetzung für ein befriedigendes Ergebnis. Für die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs und Gesamt-Phosphors ist eine gute Homogenisierung unbedingt notwendig. Für alle direkten photometrischen Bestimmungen müssen schwebstoffhaltige Proben unbedingt membranfiltriert werden.

Auf ein oftmals auftretendes Problem soll noch hingewiesen werden, obwohl es sich dabei um keinen Analysenfehler im eigentlichen Sinn handelt. In der Abwassertechnik ist es üblich, die Masse aller Stickstoff- bzw. Phosphorverbindungen als Masse Stickstoff- bzw. Phosphor anzugeben, also z.B. Nitrat als Nitrat-Stickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) usw. Dies bietet Vorteile etwa bei der Bilanzierung. Im Trinkwasser wird Nitrat meist als solches (und nicht als $\text{NO}_3\text{-N}$) angegeben. Beim Vergleich von Zahlenwerten ist also wichtig zu wissen, wovon man spricht, von Nitrat-Stickstoff oder Nitrat, von Phosphat-Phosphor oder Phosphat usw.. Bei jedem Meßwert muß eine eindeutige Angabe erfolgen.

Analysen in rohem Abwasser aber auch in gereinigtem Abwasser sind aufgrund der Probenmatrix (Konzentration an organischen Inhaltsstoffen) immer mit gewissen Fehlern behaftet. Man darf auch die auf Kläranlagen durchgeführten Routineanalysen nicht mit Ergebnissen von z.B. Ringtests vergleichen, bei denen die Proben mehrmals analysiert und die Einzelergebnisse statistisch ausgewertet werden.

6. LITERATUR

DEV: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung (1992). Verlag Chemie.

Johnes P.J., Heathwaite A.L. (1992). A procedure for the simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in freshwater samples using persulphate microwave digestion. *Wat.Res.* **26**, pp. 1281-1287.

Langner C.L., Hendrix P.F. (1982). Evaluation of a persulphate digestion method for particulate nitrogen and phosphorus. *Wat.Res.* **16**, 1451-1454.

Kayser R. (1987). Bemessung von Belebungsanlagen zur Stickstoffentfernung. Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, TU Braunschweig, Heft 42, 67-83.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1989) 17th Ed., American Public Health Association.

Dipl.Ing. Dr. Karl Svardal
Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13
A-1040 Wien