

# Kontinuierliche Analysenverfahren oder Licht, Wasser, Prozeßphotometer - eine saubere Sache!

Gerhard Nowack

In meinem Vortrag "Licht, Wasser, Prozeßphotometer - eine saubere Sache", möchte ich versuchen, die Zusammenhänge zwischen den Fragen

- "Was ist Licht ?",
- "Welche physikalischen Vorgänge sind zwischen Licht und Wasser möglich (Brechung, Reflexion, etc.) ?",
- "Welche Einflüsse haben Wasserinhaltsstoffe auf diese Vorgänge (Absorption, Konzentrationseinflüsse, etc.) ?"

und

- "Wie können diese Phänomene (Brechung, Absorption, etc.) zur kontinuierlichen Messung bestimmter umweltrelevanter Parameter beitragen ?"

An den Anfang dieses Vortrages möchte ich die Frage stellen: "Was ist Licht?" Ein Lexikon gibt die Antwort: "der sichtbare Teil der elektromagnetischen Strahlung." Es stellt sich natürlich sofort die weitere Frage: "Was bedeutet elektromagnetisch?"

In der Abbildung 1<sup>1)</sup> sind beide Fragen beantwortet:

Lichtwellen lassen sich als Ausbreitung von Feldern beschreiben, wobei die schwingenden, elektrischen  $E$  und magnetischen  $B$  Feldvektoren aufeinander senkrecht stehen. Über die Wellenlänge ist damit jedoch noch nichts ausgesagt. Erst in der Abbildung 2<sup>2)</sup> sind die Bereiche der elektromagnetischen Strahlung, geordnet nach der Wellenlänge, schematisch dargestellt. In dieser Abbildung sind die Größenordnungen der Wellenlänge zur Orientierung auf der linken Seite angegeben, während die Bezeichnungen der jeweiligen Wellenlängenbereiche in der Mitte zu finden sind:

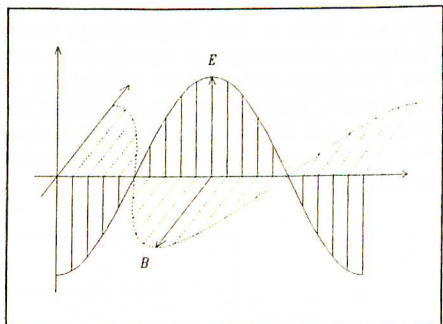


Abb. 1: Das Licht

UKW, IR, VIS, UV, Röntgen- und Gammastrahlung sind Begriffe, die jedem geläufig sind und die jeder zuordnen kann. Ganz deutlich ist zu erkennen, daß der sichtbare Teil der elektromagnetischen Strahlung nur ein vergleichsweise kleiner Teil der dargestellten Gesamtheit ist. Aus diesem Grund sind die für den Menschen sichtbaren Farben im rechten Teil dieser Abbildung noch einmal detailliert aufgeführt:

Das Licht der Wellenlänge 700 nm erzeugt in unserem Gehirn den Farbeindruck "rot", während Licht der Wellenlänge 500 nm von uns als grünes Licht angesehen wird. Der Begriff "Vakuum - UV" erklärt sich ganz einfach dadurch, daß in diesem Wellenlängenbereich bereits Bestandteile der Luft absorbieren (z.B. Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff) und daher entfernt werden müssen.

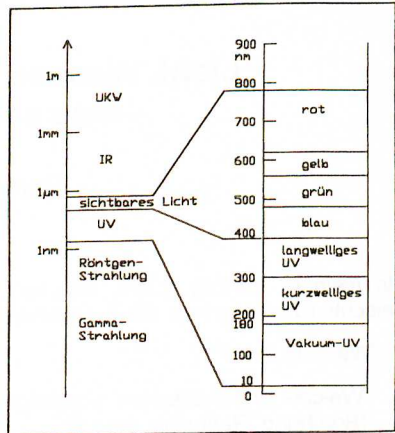


Abb. 2: Das Spektrum

### Lichtquellen

Die Sonne ist der Körper, den jeder mit dem Begriff Licht in Verbindung bringt. Aber sie stellt nur *eine* mögliche Lichtquelle dar. Z.B. erzeugt der Gewitterblitz auf der Erde einen Lichteindruck, dessen spektrale Zusammensetzung dem des Sonnenlichtes sehr ähnlich ist. Sonne und Gewitterblitz strahlen also elektromagnetische Strahlung aus, die wir Menschen als weißes Licht durch unsere Augen wahrnehmen. Auch in den Photometern befinden sich Strahlungsquellen, die in vielen Fällen ein ganz ähnliches Spektrum aussenden.

Den Farbeindruck "weiß" als einheitliche Farbe zu bezeichnen, ist im physikalischen Sinne nicht ganz korrekt, denn weißes Licht setzt sich aus Wellen verschiedener Wellenlängen zusammen. In der Abbildung 3 wird dieser Sachverhalt durch einen Pfeil symbolisiert, der aus mehreren Wellenzügen unterschiedlicher Wellenlänge aufgebaut ist.

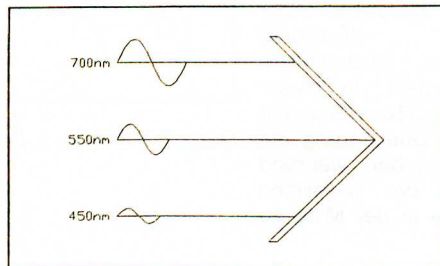


Abb. 3: "Weißes" Licht

In der folgenden Tabelle sind die Sinneseindrücke zusammengefaßt, die Licht ganz bestimmter Wellenlängen, aufgenommen durch das Auge, in unserer Vorstellung hinterläßt.

| Wellenlänge | Farbe    | Komplementärfarbe |
|-------------|----------|-------------------|
| 350 nm      | UV       | weiß              |
| 400 nm      | violett  | gelbgrün          |
| 450 nm      | blau     | gelb              |
| 500 nm      | blaugrün | rot               |
| 550 nm      | grün     | purpur            |
| 600 nm      | gelb     | blau              |
| 650 nm      | orange   | blaugrün          |
| 700 nm      | rot      | blaugrün          |
| 750 nm      | tiefrot  | blaugrün          |
| 800 nm      | ultrarot | schwarz           |

### Die Farbe

ist demnach keine physikalische Eigenschaft wie z.B. das Volumen, die Masse oder die Temperatur, sie ist vielmehr eine subjektive Sinnesempfindung, die durch selbstleuchtende oder beleuchtete Körper in unserem Gehirn bewußt gemacht wird. Die Frage "Was ist Licht?" ist somit in groben Zügen beantwortet. Der nächste Teil dieses Vortrages beschäftigt sich mit den physikalischen Wechselwirkungen zwischen Licht und Wasser.

### Reflexion/Brechung

Betrachtet man die Fotografie eines Blitzes, der in einen See niedergeht (siehe Vortrag), so ist auf der Oberfläche des Wassers ganz deutlich eine Reflexion zu erkennen: der Blitz spiegelt sich im Wasser wider. Dieses Ereignis ist in der Abbildung 4 noch einmal abstrakt durch schwarze Pfeile, die die Lichtwellen symbolisieren sollen, dargestellt:

Fällt eine ebene elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche zweier Medien, so tritt ein Teil der Welle in das zweite Medium über (gebrochene Welle  $\rightarrow$  Brechungsgesetz), während die restliche Intensität in das erste Medium reflektiert wird.

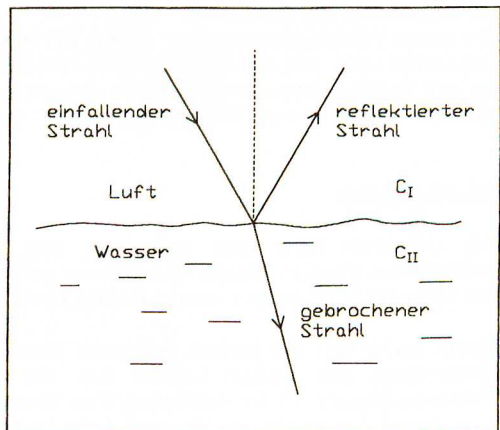


Abb. 4: Reflexion und Brechung



Die gebrochene Welle setzt sich im Wasser fort, während die reflektierte Welle als Spiegelung des Blitzes auf der Wasseroberfläche zu erkennen ist. Für die Optik der Photometer ist die Brechung ein wichtiges physikalisches Phänomen.

### Die Prismawirkung des Wassers

In der Durchsicht ist Wasser farblos; sobald aber z.B. ein Wasserstrahl auf die Oberfläche des ruhenden Wassers gelangt, sorgt er durch Luftblasen und Verwirbelungen dafür, daß das weiße Licht reflektiert wird und der gebildete Schaum von uns als weiß angesehen wird.

Im Gegensatz zu einem homogenen Wasserstrahl besteht ein Wasserfall aus vielen kleinen Tröpfchen (siehe Vortragsdias); diese können das weiße Sonnenlicht reflektieren und dadurch erscheint uns das Wasser des Wasserfalls ebenfalls als weiß. Die Tropfen können daher als kleine Spiegel angesehen werden.

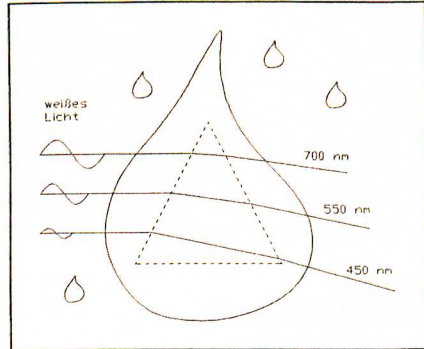


Abb. 5: Die Prismawirkung

Sehr oft ist in der Nähe eines Wasserfalls ein Regenbogen zu beobachten: er wird durch kleinste Wassertröpfchen erzeugt, die das Licht in diesem Fall nicht nur reflektieren, sondern es gleichzeitig in seine farbigen Komponenten zerlegen. Auch hier handelt es sich um ein Brechungsphänomen; es gilt jedoch zu beachten, daß bei diesem Vorgang unterschiedlich lange Wellen auch unterschiedlich stark gebrochen werden. In der Fachsprache wird dieses Phänomen als Dispersion bezeichnet und ist für einen Monochromator von entscheidender Bedeutung.

Die feinen Flüssigkeitströpfchen wirken wie ein natürliches Prisma (Abbildung 5): Das weiße Licht, das aus Wellenzügen unterschiedlicher Wellenlänge besteht, trifft auf den Tropfen, dieser bricht blaues Licht stärker als rotes und sorgt dafür, daß das ehemals weiße Licht als "Regenbogenfarben" den Tropfen verläßt.

### Die Absorption

Ein Lichtstrahl kann also gebrochen oder reflektiert werden. Sind in dem betrachteten Medium Wasser Substanzen gelöst, kann, geeigneten Molekülaufbau der betrachteten Substanz vorausgesetzt, einfallendes Licht absorbiert werden:

Dabei sucht sich die gelöste Substanz (das absorbierende Molekül) genau die Wellenlänge des weißen Lichtes aus, die es für seine photophysikalischen Prozesse braucht: In der Abbildung 6 ist dieser Sachverhalt etwas abstrakt durch eine Ampel dargestellt, die für rotes Licht "auf rot" geschaltet ist. Das weiße Licht trifft auf die Ampel, die Farbe rot wird absorbiert, während grünes und blaues Licht ungehindert die Ampel passieren kann. Unser Auge erhält somit einen blaugrünen

Farbeindruck. Das Wasser bzw. die Lösung wirkt wie ein Farbfilter.

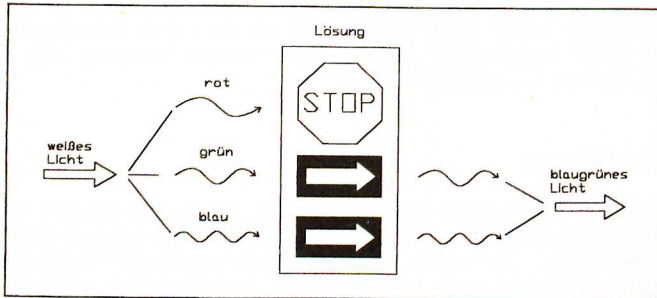


Abb. 6: Die Absorption

### Der Chromophor

Wie gesagt, eine derartige Absorption von Licht kann nur dann erfolgen, wenn die Lösung chemische Stoffe enthält, die in der Lage sind, Bereiche des sichtbaren Lichtes zu absorbieren.

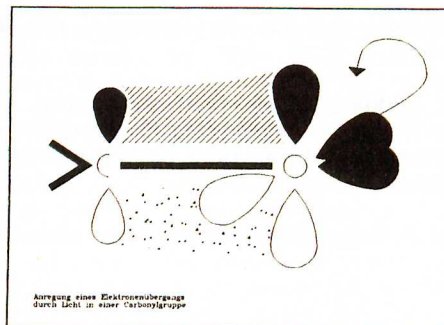


Abb. 7: Der Chromophor

Z.B. können sie aus Molekülen aufgebaut sein, die Doppelbindungen oder Dreifachbindungen enthalten. Man nennt derartige Gruppen, die einer Verbindung Farbe verleihen, "chromophore Gruppen". Ein solcher Chromophor (als Beispiel soll

an dieser Stelle eine C=O - Gruppe dienen; sie kommt in organischen Säuren, wie z.B. der Essigsäure vor, aber auch in Ketonen und Aldehyden und wird Carbonylgruppe genannt) ist in der Abbildung 7 dargestellt. Bedingt durch die energetische Lage der Elektronen "weiß" diese Gruppe, daß sie die Farbe Rot absorbieren kann und geht in einen "angeregten" Zustand über. Dieser Vorgang wird durch den eingezeichneten Pfeil symbolisiert.

### Die Photometereinheit

In den bisherigen Abschnitten sind eine Reihe von physikalischen Grundlagen beschrieben worden, die alle mit dem Thema Licht und Wasser in Verbindung stehen. Was haben sie aber mit den kontinuierlichen Analysenverfahren gemeinsam? Eine Antwort kann erst an dieser Stelle gegeben werden, denn erst jetzt sind alle Grundlagen erörtert worden, die zur Beschreibung des Kernstückes der kontinuierlichen Prozeß - Meßtechnik - **der Photometereinheit** - notwendig sind. Nun rundet sich auch das in bisherigen Ausführungen entworfene Bild ab, und wir sind in der Lage, das Meßinstrument nicht mehr länger als "Black Box" zu betrachten, sondern es in seinen wesentlichen Bestandteilen und Funktionen zu verstehen. Das folgende, in drei Bereiche gegliederte Diagramm versucht, alle wichtigen Bauelemente des dargestellten Photometers auf natürliche photophysikalische Prinzipien zurückzuführen:

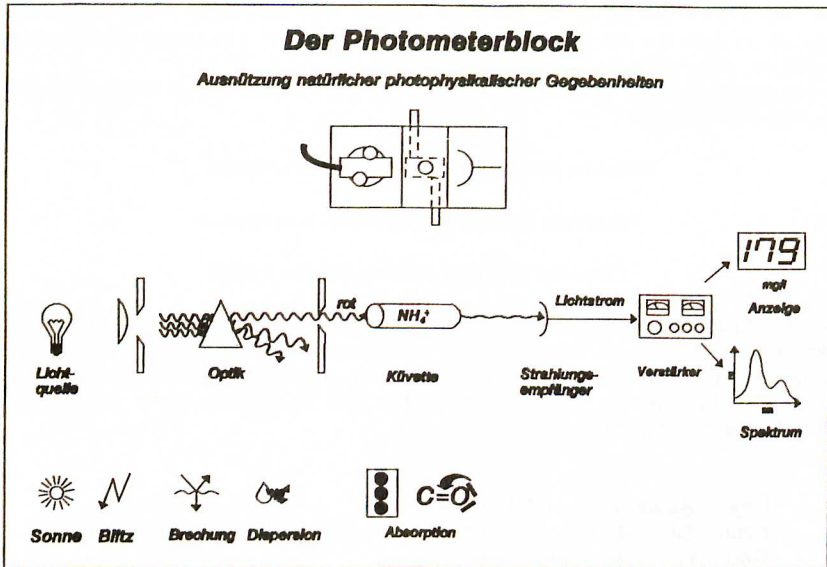
Die Sonne und der Gewitterblitz finden als natürliche **Lichtquellen** in unserem Photometer ihr technisches Analogon in Form einer eingebauten Lampe, bei der es sich in der Regel auch um einen Kontinuumstrahler handelt.

**Brechung und Reflexion** sind für die Bausteine des **Optikblockes** von entscheidender Bedeutung.

Die **dispergierende Wirkung eines Monochromators**, die anhand eines natürlichen Prismas in Form der Tropfen eines Regenbogens erklärt wurde, kann durch **künstliche Prismen oder Gitter oder Kombinationen von Prismen und Gittern** realisiert werden.

**Lichtabsorption** kann in **Farbglasfilter** oder in **den wässrigen Lösungen der Kuvette** stattfinden.





## Das Wasser

Im ersten Teil dieses Vortrages sind die physikalischen Grundlagen der Prozeß - Meßtechnik behandelt worden. An dieser Stelle soll auf das Medium Wasser eingegangen werden, da es ja das "Lösungsmittel" für alle Verunreinigungen ist. Die Erdoberfläche ist zu 3/4 mit Ozeanen bedeckt; leider ist dieses große Wasserreservoir für uns Menschen nicht als Trinkwasser nutzbar. Erst durch die Verdunstung und den anschließenden Niederschlag gelangt es als "fast reines" Wasser auf die Erdoberfläche. Ein Regenereignis stellt allerdings eine optimale Durchmischung der beiden Phasen Gas und Wasser dar, d.h. Bestandteile der Luft können in das Wasser übergehen: zum Beispiel: Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid. Man kann von einer natürlichen "Verschmutzung" des Wassers sprechen. Auf dem Erdboden angelangt sammelt sich das Regenwasser in Flüssen, Seen und Grundwasser. Auch hier können alle löslichen Bestandteile des Wasseruntergrundes in die wässrige Phase wechseln. So gelangen z.B. für den Menschen wichtige Mineralien in das Trinkwasser. Dies bedeutet, daß das Wasser von Natur aus nicht rein ist, sondern viele Inhaltsstoffe enthält.

## Der Mensch

Der Mensch greift nun über den Haushalt, die Industrie und die Landwirtschaft gravierend in das natürliche Wassergleichgewicht ein. Indem er das Wasser trinkt

und es wieder ausscheidet, belastet er es mit natürlichen metabolistischen Abbauprodukten wie z.B. Harnstoff. Aber auch Schuppen, Hautreste und Haare etc. finden den Weg über die Dusche ins Wasser.

Im Haushalt sorgt der Mensch dafür, daß viele nicht - natürliche Produkte ebenfalls das Wasser belasten:

**Wasch- und Spülmittel (Seifen, Tenside....),**

**Alkohole (Methanol, Ethanol, Isoprop....),**

**Säuren z.B. org. Säuren (siehe Folie)**

Darüber hinaus sollte man sich vergegenwärtigen, daß die chemische Industrie pro Jahr ca. 40.000 neue Verbindungen entwickelt. Erst jetzt kann man sich ein ungefähres Bild machen, mit welcher Vielzahl an chemischen Verunreinigungen man in einem Abwasser zu rechnen hat; daher soll an dieser Stelle an die DIN - Definition erinnert werden:

**Das Abwasser (Definition nach DIN 4045)** ist durch Gebrauch verändertes abfließendes Wasser und jedes in die Kanalisation gelangende Wasser.

Darunter fallen Schmutzwasser (häusl., gewerbl. und industrielles) und Regenwasser. Da das Abwasserproblem stark zugenommen hat, sind drei Wassergesetze des Bundes novelliert worden:

**Das Wasserhaushaltsgesetz**

soll bewirken, daß die Einleitung gefährlicher Stoffe vermieden bzw. stark vermindert wird. Enthält Abwasser gefährliche Stoffe, müssen die Emissionsbegrenzungen dem fortschrittlichen *Stand der Technik* und nicht wie bisher den allgemein anerkannten Regeln der Technik entsprechen. Das WHG ist ein Rahmengesetz und wird durch Ländergesetze geregelt.

**Das Abwasserabgabengesetz**

flankiert das WHG abgabenrechtlich, wobei der Verursacher der Verunreinigung für die Einleitung bestimmter Stoffe Abgaben zu entrichten hat. Hiermit soll gewährleistet werden, daß der Gewässerschutz auf den Stand der Technik gebracht wird. Das Abwasserabgabengesetz enthält einen entsprechenden Gebührenkatalog.

Wassergefährdende Stoffe sind:

- Säuren und Laugen
- Alkaliemetalle
- Siliziumlegierungen mit > 30 % Si
- metallorg. Verbindungen
- Mineralöle
- Teeröle
- flüssige sowie wasserlösliche
- Kohlenwasserstoffe
- Alkohole
- Aldehyde
- Ketone
- Ester
- halogenstickstoff- und
- schwefelhaltige
- organische Verbindungen
- Gifte



### **Das Waschmittelgesetz**

soll die Belastung der Gewässer durch Reinigungs- und Waschmittel verringern. U.a. müssen die Hersteller dem Umweltbundesamt umfangreiche Meldungen über die Unverträglichkeit ihrer Erzeugnisse machen. Auch müssen die anionischen und nichtionischen Tenside zu mindestens 80% abbaubar sein.

### **Das Trinkwasser**

In den Industriegebieten bedeuten für immer mehr Menschen die abwasserbelasteten Flüsse in Form von Uferfiltraten die einzige Trinkwasserquelle! Deshalb wird an dieser Stelle an die entsprechende Definition des Trinkwassers und die daraus resultierenden Anforderungen an das Trinkwasser erinnert: Gemäß den Begriffsbestimmungen<sup>6)</sup> der Wasserversorgung gilt:

**Trinkwasser** ist das für den menschlichen Genuß und Gebrauch geeignete Wasser mit Güteeigenschaften nach DIN 2000 "Leitsätze für die zentrale Trinkwasserversorgung" und nach DIN 2001 "Leitsätze für die Einzel - Trinkwasserversorgung".

Wobei die DIN 2000 u.a. fordert<sup>7)</sup>:

- 1.) Trinkwasser muß frei sein von Krankheitserregern und darf keine gesundheitsschädigende Eigenschaften haben. ....
- 2.) Trinkwasser muß keimarm sein.
- 3.) Trinkwasser soll seiner Herkunft nach appetitlich sein und nach seiner äußeren Beschaffenheit zum Genuß anregen. Es soll daher farblos, klar, kühl, geruchlos und geschmacklich einwandfrei sein.
- 4.) Der Gehalt an gelösten Stoffen soll sich in gewissen Grenzen halten. Er soll bei bestimmten Stoffen (Eisen -, Mangan -, organischen und Stickstoff-Verbindungen u.a.) so gering wie möglich sein.  
.....  
.
- 7.) Nach Möglichkeit ist für die Wassergewinnung ein Wasser zu wählen, das von Natur aus den vorstehenden Anforderungen entspricht. Anderfalls ist eine Aufbereitung des Wassers vorzusehen.
- 8.) Dem Schutz des Trinkwassers nach Menge und Beschaffenheit gebührt gegenüber allen anderen konkurrierenden Interessen der Vorrang. ....

Die TVO legt in der Anlage 4 die Grenzwerte wie folgt fest:

für Nitrat auf 50 mg/l  
für Eisen auf 0,2 mg/l  
für Mangan auf 0,05 mg/l  
und  
für die Trübung auf 1,5 TEF  
(Bestimmung des spektralen Streukoeffizienten)

## Überwachung

Die Einhaltung der Gesetze wird seitens der Behörden überwacht:

- Überwachung von Grenzwertüberschreitungen
- Berechnung der Abwasser - Abgabe
- Schiedsanalysen

Hierzu benutzt der Gesetzgeber in der Regel die sogenannten DIN - Verfahren.

## DIN - Verfahren

sind Verfahren, die auf eindeutige Reaktionen beruhen, deren Thermodynamik, Kinetik und Störungsmöglichkeiten geklärt sind. Alle möglichen Parameter (Temperatur, Druck, Reaktionszeit, Geräte etc.), Handgriffe und Umgebungsbedingungen werden exakt beschrieben.

Bedingt durch diese komplexen Vorschriften sind genaue Sachkenntnis und die komplette Infrastruktur chemischer Laboratorien notwendig.

Für die ständige Überwachung sind diese Verfahren zu aufwendig; hierzu verwendet man die sogenannte Betriebsanalytik.

## Betriebsanalytik

Hierbei handelt es sich um nicht genormte bzw. DIN - äquivalente Methoden, die der

- Betriebskontrolle zur Einhaltung der Überwachungswerte
- Eigenkontroll- bzw. Selbstüberwachungsverordnung für kommunale Kläranlagen
- Steuerung - und Regelung von Abwasseranlagen dienen.

|               | Labor      | Betrieb | Feld         |
|---------------|------------|---------|--------------|
| Verfügbarkeit | Tage       | Stunden | Minuten      |
| Aussagen      | sehr genau | genau   | informativ   |
| Methodik      | komplex    | einfach | sehr einfach |

Bei der Wahl und dem Einsatz der Analyseverfahren stellen sich Fragen nach der Genauigkeit und der Verfügbarkeit der zu messenden Daten; hierzu gibt das nebenstehende Schaubild eine Antwort (Anlehnung: ATV - Merkblatt). Die Darstellung enthält die drei klassischen Bereiche der Analytik: **Labor-, Betriebs- und Feldanalytik**.

**Die Laboranalytik** liefert innerhalb von Stunden (normale Analyse) bis Tagen (CSB oder BSB5) exakte Resultate, **die Betriebsanalytik** braucht hierzu Minuten bis Stunden, während **Feldmethoden** nur Minuten benötigen.

Die Exaktheit der beiden letzten Analyseverfahren läßt naturgemäß Wünsche offen.

**Die Dr. Lange Prozeß - Analytik** läßt sich in dieses klassische Schaubild nur schwer einordnen:

**Die Daten sind innerhalb von Minuten verfügbar, sie sind mit etwa 5% Fehler verhältnismäßig genau, wobei die verwendete Technik durchaus komplex zu nennen ist, während der Anwender nur wenige Beobachtungen und praktisch keine Handgriffe machen muß.**

### Das Konzept

besteht also darin, den zu messenden Parameter möglichst

- einfach
- sicher
- ohne große Probenvorbereitung
- vor Ort
- im Medium selbst
- zuverlässig

zu messen.

### Die erhaltenen Meßwerte

können als diskrete Meßwerte abgelesen, registriert und/oder gespeichert werden oder in Abhängigkeit von der Zeit als sogenannte Tages - oder Wochenganglinien aufgezeichnet werden. Anhand dieser Ganglinien ist der lückenlose Nachweis des ordnungsgemäßen Betriebszustandes nachweisbar. Unregelmäßigkeiten können direkt erkannt und u.U. zugeordnet werden, so daß eine direkte Eingriffsmöglichkeit besteht. In einem Satz ausgedrückt: Man ist auf alle Fälle vorbereitet.

### Die kontinuierlich gemessenen Daten

stellen eine wesentliche Vereinfachung in zweifacher Hinsicht dar:

- 1.) Die Anlage wird in jeder Hinsicht transparent und damit ihr Betrieb sicherer.
- 2.) Die erhaltenen Daten können direkt der Steuerung und Regelung dienen.



### Die Einsatzmöglichkeiten

der Prozeß - Meßgeräte sind z.B.:

- Nitratmessung bei der Denitrifikation im Trink- und Abwasserbereich
- Trübungsmessungen (Filterrückspülungen, Ausgangs - bzw. Auslaufkontrolle...)
- Chlormessungen (Chlorgehalt von Trinkwasser)
- Eisen- und Manganmessungen (siehe TVO, wichtig für die Brauwasserkontrolle)
- UV - Messungen (Ersatzparameter für DOC, TOC, CSB<sup>8</sup> und 9)
- Phosphatmessung bei der biologischen bzw. nicht - biologischen Phosphatelimination (Steuerung der Fällmitteldosierung)
- Ammoniummessung bei der Nitrifikation und Denitrifikation im Abwasserbereich
- Überwachung der genannten Parameter im Auslauf einer Kläranlage

Unter den nur beispielhaft genannten Anwendungsmöglichkeiten der Prozeß - Meßtechnik befindet sich auch ein Novum, dem der folgende Absatz gewidmet ist:

### Die UV - Prozeß-Tauchsonde oder die Messung eines Ersatzparameters als Weltneuheit ? ... !

Wie vielfach in den Medien dargestellt, werden Störfälle bei der Einleitung von Abwässern in natürliche Fließgewässer vor allem durch die resultierende Färbung der Flüsse entdeckt. Diese Tatsache gab den Anstoß zur Konstruktion eines Gerätes, das in der Lage ist, bestimmte Abweichungen vom normalen Farbverhalten zu messen. Damit allerdings auch Abweichungen erfaßt werden, die außerhalb des für das menschliche Auge sichtbaren Bereiches liegen und normalerweise nicht erkannt werden, ist der Meßbereich dieser Sonde im Ultravioletten angesiedelt. Ein derartiges Meßgerät sollte natürlich bestimmten Anforderungen genügen:

- **die Meßdaten müssen schnell vorliegen,**
- **zur Erstellung von Profilen ist eine kontinuierliche Arbeitsweise erforderlich,**
- **eine übersichtliche Anordnung der Geräteteile zur einfachen Handhabung ist unerlässlich,**
- **als Meßgerät umweltrelevanter Parameter sollte es ohne Reagenzien arbeiten.**

Eine seit Jahren ausgereifte Technik zur Messung derartiger Parameter liefert die UV/VIS - Spektroskopie:  
Die Wasserlöslichkeit setzt bei jedem Stoff hydrophile Bausteine voraus, damit das

Medium Wasser ihn benetzen und lösen kann. Häufig sorgen diese Bausteine nicht nur für die Wasserlöslichkeit, sondern, in Kombination mit anderen Bestandteilen, auch für die Lichtabsorption: hydrophile und chromophore Gruppen sind oftmals identisch. In Wasser gelöste organische Stoffe sind daher in vielen Fällen der Spektroskopie zugänglich (vgl. UV - Absorptionsmessung gemäß DIN 38404). Bedingt durch diese Vorgaben, gelangt man fast automatisch zur Konstruktion einer UV - Prozeß - Tauchsonde!

Da organische Belastungen nicht nur auf Flüsse beschränkt sind, sondern auch in Grund-, Quell- und Abwässern vorliegen, kann eine derartige Sonde im Wasserbereich universell eingesetzt werden. So genügt die UV - Prozeß - Tauchsonde auch dem Anforderungskatalog an On - Line - Meßgeräten zur Eigenüberwachung auf Kläranlagen, den Krauth und Baumann<sup>6)</sup> aufgestellt haben. Bei allen Verwendungszwecken erhält man als Meßwert die Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$ . Dieser Extinktionswert in ( $m^{-1}$  bzw.  $cm^{-1}$ ) wird von Edzwald et al. als "Surrogate Parameter for Monitoring Organic Matter ...", also als Ersatzparameter zur Erfassung von organischen Stoffen bezeichnet<sup>8)</sup>. Die dort erhaltenen Vergleiche zwischen den TOC - Werten und der UV -Absorption sind beachtenswert. So zeigen z.B. die jahreszeitlichen Schwankungen der UV - Werte bei 254 nm und der TOC - Werte des Grasse Rivers (Fluß im Staate New York, USA) und des Glenmore Wasserspeichers fast identische Kurven. Auch die Korrelationen zwischen den UV - und TOC - Werten des aus diesen Gewässern gewonnenen Rohwassers ist hervorragend (siehe Abbildungen 8,9 und 10, NPTOC bedeutet dabei "nonpurgeable" TOC = nicht ausblasbarer, bzw. nicht strippbarer TOC, TOTL - UV siehe entsprechende Definition in der Literatur 8).

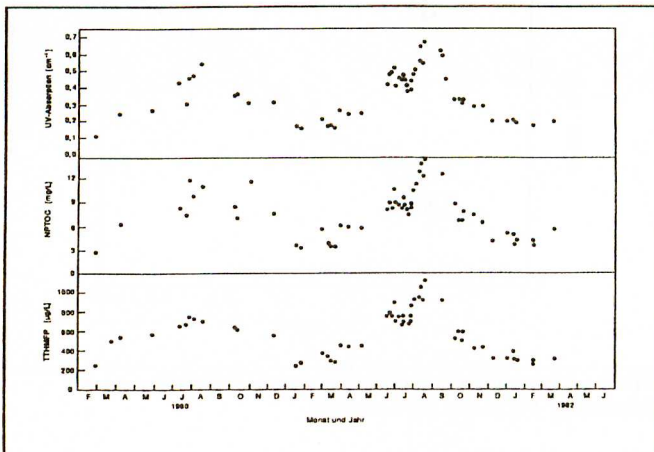


Abb. 9: Jahreszeitliche Schwankungen der TOTL-UV- (254 nm), NPTOC- und TTHMFP-Werte für den Grasse River (8)

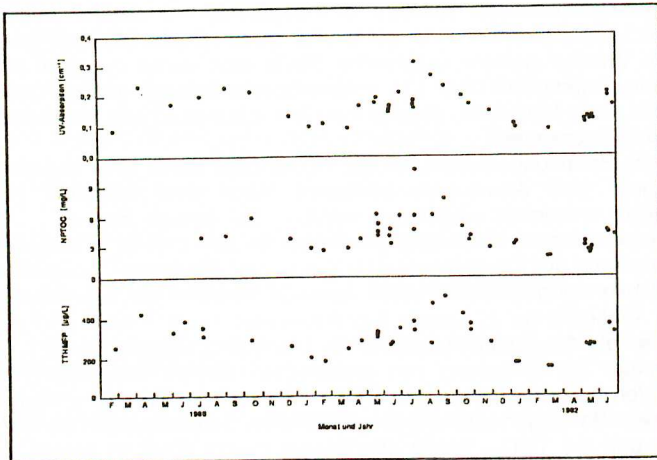


Abb. 10: Jahreszeitliche Schwankungen der TOTL-UV-(254nm), NPTOC- und TTHMFP-Werte für das Glenmore Reservoir (8)

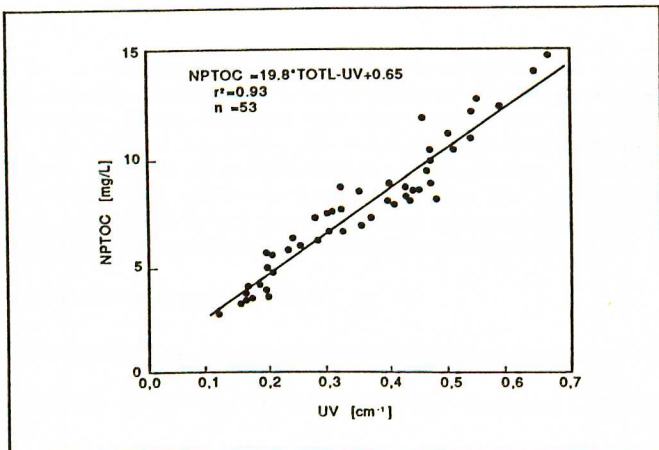


Abb. 11: Korrelation zwischen Rohwasser NPTOC und Rohwasser TOTL-UV (254 nm) (8)



Ganz analoge Ergebnisse erhalten D. Lienig und A. Schmidt<sup>9)</sup> für den Vergleich zwischen Extinktion und CSB bzw. DOC.

Eigene Untersuchungen bestätigen die Aussagen der genannten Autoren. Da wir den wissenschaftlichen Publikationen nicht vorgreifen möchten, soll an dieser Stelle lediglich ein Vergleich zwischen BSB, UV - Absorption und Trübung dargestellt werden, den wir auf einer Kläranlage in Nordrhein - Westfalen gemacht haben:

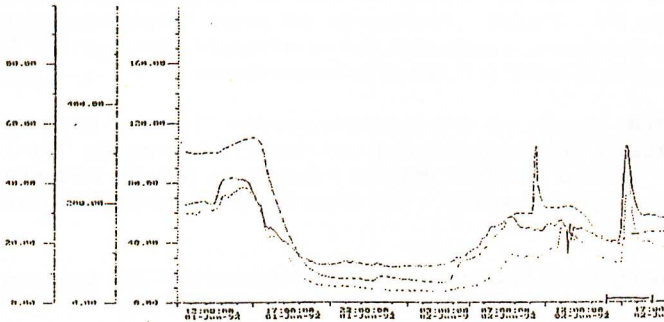


Abb. 11a: Typische BSB - , UV - Absorptions - und Trübungsganglinien; durchgezogene Ordinate bzw. Linie: UV - Absorption in 1/m unterbrochene Ordinate bzw. Linie: BSBM3 in mg/l O2 gepunktete Ordinate bzw. Linie: Trübung

Der für die erhaltenen UV - Daten vorgeschlagene Begriff "Ersatzparameter" erhält durch die dargestellten Ganglinien seine Berechtigung.

Vorausgesetzt, die weiteren Untersuchungen bestätigen die vorliegenden Ergebnisse, steht mit dieser Sonde erstmals ein Instrument zur Verfügung, das in der Lage ist, einen Ersatzparameter für den CSB, den TOC bzw. DOC und BSB zu liefern. Wohlgermerkt

**ohne Verzögerung,**

**ohne Probenvorbereitung,**

**ohne Chemikalienverbrauch,**

**ohne Reinigungsaufwand,**

**ohne Wartungsaufwand,**

und

**ohne großen apparativen Aufwand.**

Mit diesen Vorzügen ausgestattet ist die UV - Prozeß - Tauchsonde in der Lage, eine ereignisgesteuerte Probenentnahme zu veranlassen, die eine gezielte Untersuchung bestimmter Gefahrenstoffe ermöglicht.

Praktiker werden natürlich sofort einwenden, daß für eine derart vielseitig einsetzbare Sonde, z.B. die Trübung eine ernstzunehmende Störung darstellt:

**Einerseits** kann man die Trübung mit Recht als Störgröße bezeichnen; für diesen Fall ist die UV - Prozeß - Tauchsonde mit einem Mehrfachstrahlenteiler - und optischen Filtersystem ausgestattet, das es ermöglicht, Störungen wie Trübung und anorganischen Stickstoff (z.B. Nitrat) zu kompensieren.

**Andererseits** können mit dem Summenparameter "Trübung" (Trübungssonde für die ungelösten Wasserinhaltsstoffe) und dem Ersatzparameter "UV - Extinktion" (Prozeß - Tauchsonde für die gelösten Inhaltsstoffe) fast alle Veränderungen oder Störungen registriert werden - das Idealziel einer kontinuierlich beobachtenden Wasseranalytik.

Die Messung eines Ersatzparameters als Weltneuheit? Die eingangs provokant klingende Frage kann jetzt getrost positiv beantwortet werden.

### Der prinzipielle Geräteaufbau

Obwohl Sonden naturgemäß ohne Chemikalien auskommen, dies aber für einige Prozeßgeräte nicht der Fall ist, ist der prinzipielle Geräteaufbau sehr ähnlich und soll an dieser Stelle anhand des PHOSPHAX - Prozeßphotometers dargestellt werden. Die einzelnen Bauelemente gliedern sich in folgende klar geordnete Bereiche:

- 1.) Der obere Teil enthält die Elektronik; sie ist dort vor den Chemikalien in jeder Hinsicht geschützt. Hier finden sich auch der Stromanschluß, die Ausgänge für den Schreiber und die Min - Max - Kontakte.
- 2.) Darunter befindet sich die Meßeinheit mit Proben- und Reagenzzuführung, die Mischspirale und das Photometer. Die Proben- und Reagenzzuführung erfolgt über Dosierschläuche durch Niedervolt - Schlauchpumpen. Die Dosierschläuche sind an beiden Enden mit Schnellverbindern ausgestattet. Verschleißteile (Schläuche, u.U. die Mischspirale) können bequem ausgetauscht werden.

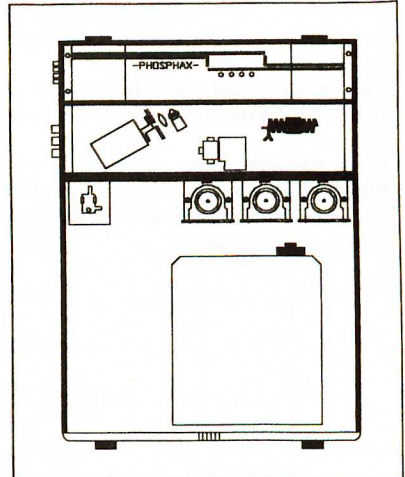


Abb. 12: Phosphax

- 3.) Im unteren Teil befinden sich bei Bedarf (AMTAX, PHOSPHAX, FETAX, MANTAX) die Reagenzienkanister. Der Chemikalienvorrat befindet sich in zugelassenen Behältern, die fest verschraubt sind. Der Druckausgleich erfolgt über eingebaute Filter; dies bedeutet, daß jeder Kontakt zur Umgebung vermieden wird. Hiermit wird ein Maximum an Sicherheit für den Betreiber gewährleistet. Der Verbrauch an Chemikalien ist beim PHOSPHAX - Prozeßphotometer äußerst gering (10l in 2 Monaten).

### Die Gerätemaße

siehe Abbildung 13:

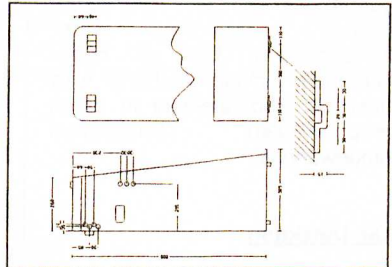
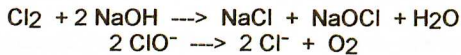


Abb. 13: Maße

### Die Probenvorbereitung

erfolgt bei Abwasseranlagen durch eine Ultrafiltrationsanlage. Die Porengröße des Filters im Kunststoffmantel beträgt etwa 20 nm. Zur Reinigung verwendet man in der Regel Hypochlorit - Lösung; dieses starke Oxidations- und Desinfektionsmittel entwickelt reaktiven Sauerstoff:



Für einen sicheren Betrieb muß gewährleistet sein, daß das Filtrat ohne Stauung abfließen kann. Das von der Ultrafiltration gelieferte Probevolumen reicht für drei in Serie geschaltete Geräte aus.

### Das Reaktionsprinzip

kann nicht für alle Geräte einheitlich angegeben werden, sondern richtet sich nach der zu bestimmenden Substanz. Für das NITRAX - Prozeß - Photometer ist keine vorgelagerte Reaktion nötig, daher steht der Meßwert fast direkt zur Verfügung. Sind chemische Reaktionen nötig, so finden sie in der Mischspirale statt und benötigen eine Zeitspanne von wenigen Minuten (Weg durch die Mischspirale z.B. 9 min. beim PHOSPHAX). Anschließend gelangt die zu untersuchende Lösung in die Küvette des Photometers.



## Das Meßprinzip

ist bereits wesentlichen Zügen im ersten Teil besprochen worden:

Der proportional der vorhandenen Konzentration eines bestimmten Ions gebildete Farbkomplex gelangt in die Küvette des Photometers. Die von dem Komplex verursachte Lichtschwächung ist gemäß dem Lambert - Beer'schen Gesetz proportional der Konzentration. Die zu beobachtende Lichtschwächung wird über ein Photoelement in einen proportionalen Photostrom umgewandelt.

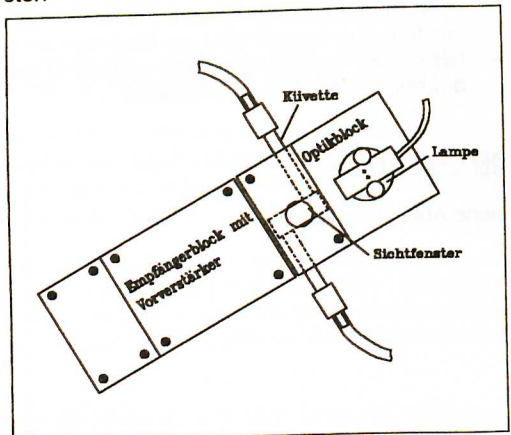


Abb. 14: Der Photometerblock

## Die Detektion

erfolgt in einem Photometer, das aus

### **Strahlenquelle:**

Halogenlampe, Xe - Blitzlichtlampe

### **Monochromatoren:**

Filter

### **Optik:**

Küvette, Blenden und Linsen

aufgebaut ist. Wie bereits erwähnt: alle physikalischen Zusammenhänge, die im ersten Teil erläutert wurden, finden ihre konkrete Anwendung. Die Sonne bzw. der Blitz entsprechen den verwendeten Strahlenquellen. Brechung, Reflexion und Dispersion sind entscheidende Grundlagen für die optischen Bauelemente und die Monochromatoren. Die Lichtabsorption stellt das fundamentale Meßprinzip dar.

## Die Registrierung

erfolgt durch ein Photoelement, das einen konzentrations-proportionalen Photostrom zum Verstärker liefert. Über einen 8 BIT - Computer gelangen diese Signale zur Anzeige.

## Störungen

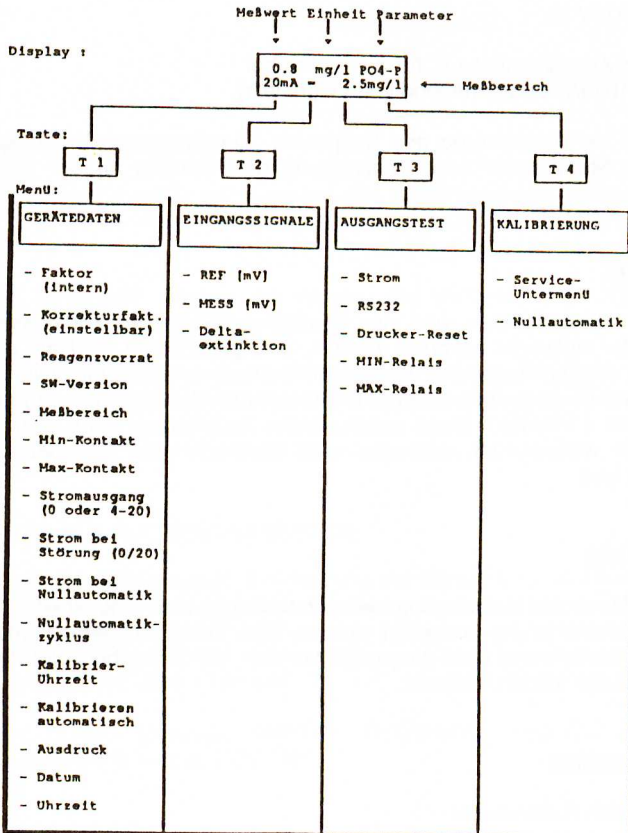
in der Lösung werden durch den Referenzstrahlengang eliminiert.

## Die Anzeige

Im Meßbetrieb sind auf dem Display der augenblickliche Konzentrationswert für das zu untersuchende Ion in mg/l sichtbar. In der zweiten Zeile wird in der Regel der eingestellte Meßbereich angezeigt.

## Die Software

Jedes der angebotenen Geräte besitzt eine eigene Software. Sie sorgt z.B. für die Mittelwertbildung aus den Einzelmessungen. Die angesprochene Mittelwertbildung ist für die Steuerung von enormer Bedeutung: dadurch, daß ein einzelner Meßwert nur zu einem bestimmten Anteil zu dem aktuell angezeigten Meßwert beiträgt, wird verhindert, daß sogenannte Ausreißer zu einem Fehlverhalten der Steuerung führen.



## **Das Menu**

Unterhalb des Displays sind vier Aussparungen zu erkennen, unter denen sich Tasten verbergen, die mittels eines kleinen Schraubenziehers bedient werden können.

### **Taste 1** beeinflusst

- den Meßbereich
- die Minimum- und Maximumkontakte
- den Stromausgang (0 oder 4 - 20 mA)
- den Nullzyklus
- die automatische Kalibrierung
- das Datum
- die Uhrzeit

### **Taste 2** zeigt die Eingangssignale

- REF
- MESS etc. in mV an.

**Taste 3** ist ein Ausgangstest z.B. für den Schreiber (0 mA, 4mA, 10 mA und 20 mA sind fest eingestellt).

**Taste 4** dient der Kalibrierung des Nullpunkts. Zur Sicherung der gespeicherten Daten gegen Stromausfall oder Abschaltung des Gerätes ist ein Batteriepuffer vorhanden.

## **Der Nullzyklus**

In wählbaren Zeitabständen wird das System gereinigt. Vorteilhafterweise kann gleichzeitig der Nullpunkt kalibriert werden, d.h. gleichzeitig wird mit einem Nullstandard der Nullpunkt geeicht. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Nullzyklen kann auf Taste T1 eingestellt werden. Die möglichen Zeitabstände liegen zwischen 6 Stunden und 4 Wochen. Diese automatische Kalibrierung kann allerdings auch ausgeschaltet werden, so daß der alte Nullpunkt für die neue Messung übernommen wird.

## **Die Kalibrierung**

Unter dem Menüpunkt Kalibrierung kann unabhängig vom eingestellten Nullzyklus eine Nullpunktkalibrierung ausgelöst werden. Das Verhalten des Stromausganges während der Kalibrierung kann eingestellt werden: der Schreiber folgt der Kalibrierung oder hält den letzten Meßwert.

## **Die Inbetriebnahme**

erfolgt durch den Außendienst.



### **Der Lieferumfang**

siehe nebenstehende Abbildung .

#### **Lieferumfang**

- Meß- und Photometereinheit in einem Kunststoffgehäuse
- 1 Satz Dosier- und Verbindungsschläuche
- 1 Ersatzküvette
- 1 Ersatzlampe 6V/10W
- 1 Bedienungsanleitung
- 1 Bedienungstift
- Service und Leistungsscheckheft

### **Geräteüberprüfung und Wartung**

Zur Sicherstellung der Meßergebnisse werden 4 Wartungsintervalle empfohlen, die durch Abschluß eines Wartungsvertrages gewährleistet sind. Er beinhaltet folgende Leistungen:

- alle 6 Monate werden die Lampe, die Verbindungsschläuche und die Kanisterschläuche gewechselt
- alle 3 Monate werden die Dosierschläuche gewechselt, sowie die Optik und Elektronik überprüft. Verschmutzte Glasteile werden ausgetauscht.
- Der Kunde ist lediglich für die Sichtkontrollen verantwortlich.

### **Preis und Leistung des Wartungsvertrags**

Er umfaßt alle Wartungsarbeiten, Erweiterung der Garantiezeit von 6 Monaten auf 3 Jahre und Nachrüstung der gekauften Geräte auf den neuesten Serienstand (z.B. neue Software etc.)

- 4 Besuche pro Jahr a 480 DM.

Sind bereits Geräte vorhanden (AMTAX, PHOSPHAX, MANTAX oder FETAX) reduziert sich dieser Betrag auf 380 DM.

**Literatur:**

- 1.) Gerhard Nowack, Diss., Düsseldorf 1991,
- 2.) Becker (Herausgeber), Einführung in die Photochemie, 2.Auflage, Thieme - Verlag Stuttgart, 1983
- 3.) Lehrbücher der Physik
- 4.) Koppe und Stozek, Kommunales Abwasser, 2.Auflage, Vulkan - Verlag Essen, 1991
- 5.) Vortrag Krauth und Baumann: Anforderungsprofil für "on - line" - Meßgeräte, notwendige, zweckentsprechende und wünschenswerte Eigenüberwachung unter Einsatz von Monitoren; ATV - Fortbildungskurs G2, 10,29/10/91, Fulda, Magdeburg
- 6.) WEKA: Das neue Wasserrecht für die betriebliche Praxis, WEKA - Fachverlage GmbH, Augsburg, Stand Juni 1992
- 7.) Mutschmann, Stimmelmayer, Taschenbuch der Wasserversorgung, 10. Auflage, Franckh - Kosmos, Stuttgart 1991
- 8.) James K.Edzwald, William C. Becker und Kevin L. Wattier: "Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors, Journal AWWA, Vol. 77, No. 4 (April 1985)
- 9.) D. Lienig und A. Schmidt: " Über die Anwendung verschiedener Summenbestimmungsverfahren - CSV - Cr, DOC, UV - zur Beurteilung organischer Inhaltsstoffe in einem Fließgewässer, Acta hydrochim. 6 1978 (5) S.383

Dr. rer. nat. Dipl. Chem. Gerhard Nowack  
c/o Dr. Bruno Lange GmbH  
Willstätterstr. 11  
D - W4000 Düsseldorf 11