



Bianca DAN, Bsc.

Quantifizierung von Feinpartikeln mit UV/VIS-Spektrometersonden

Quantifying fine particles using UV-VIS spectrophotometer probes

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur/In

Masterstudium Bauingenieurwissenschaften - Infrastruktur

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer/In:

Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter GRUBER

Mitbetreuende(r) Assistent(en):

Dipl.-Ing. Thomas Franz HOFER, Bsc.

Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau

Graz, Januar 2018

Kontakt:
Bianca-Bonnalisa DAN
bianca-dan@hotmail.com

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used anything other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or contextually from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während meines Studiums begleitet und unterstützt haben.

Ich möchte mich herzlich bei meinem Betreuer Herrn Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter GRUBER bedanken, der es mir ermöglichte, diese interessante Masterarbeit zu verfassen und der mir durch seine Ratschläge geholfen hat, die Arbeit fertigzustellen.

Ganz besonders möchte ich mich für die ausgezeichnete Betreuung bei meinem Mitbetreuer Herrn DI Thomas HOFER bedanken, der immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte und mir hilfsbereit zur Seite stand.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau, vor allem Bernd STOJANOVIC, Dipl.-HTL-Ing. Harald GERHOLD sowie Sandra LOSINSCHKE für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Ein besonderer Dank gilt ebenfalls der Firma s::can Messtechnik GmbH für die Förderung der Masterarbeit und die Bereitstellung der messtechnischen Ausrüstung, ohne derer die Durchführung der Masterarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Mutter und meiner Großmutter bedanken, die immer hinter mir gestanden sind, mich mit aufbauenden Worten gestärkt und mir das Studium ermöglicht haben. Ich danke auch von ganzem Herzen meinem Freund Florian für seine Geduld, seine Kraft und sein Verständnis in den letzten Jahren.

Kurzfassung

In Fachkreisen wird derzeit oft über die Einleitung stark verschmutzter Regenwetterabflüsse ins Gewässer diskutiert. Neben gelösten Inhaltsstoffen werden dabei auch mit Schadstoffen kontaminierte Feststoffe in die Oberflächengewässer eingeleitet. Vor allem feinere Fraktionen der Feststoffe stehen unter Verdacht, Schwermetalle und andere Schadstoffe zu adsorbieren und sind auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften nur schwer durch Sedimentation zu entfernen.

Zur Erfassung dieser feinen Fraktionen ist mit dem Entwurf des neuen deutschen Arbeitsblatts DWA-A 102 / BWK-A 3 aus dem Jahr 2016 ein neuer Parameter eingeführt worden, der als Maß für die Verschmutzung von Niederschlagswasserabflüssen herangezogen werden soll. Dieser wird als AFS63 bezeichnet und stellt die Konzentration der feinen, abfiltrierbaren Stoffe in mg/L in einem Partikelbereich von 0,45 µm bis 63 µm dar. Im Falle des Erscheinens des Arbeitsblatts DWA-A 102 in der derzeitigen Entwurfsform wäre eine Emissionsnachweisführung über diesen Parameter vorgesehen.

Die Online-Messtechnik bietet eine gute Möglichkeit für die Abschätzung von im Misch- und Niederschlagswasser enthaltenen Stoffen und die Erfassung der Stoffströme bei Regenwetterabflüssen. Da bislang keine spezifische messtechnische Erfassung dieser feinen Partikel mit Hilfe von Sensoren möglich ist, wird im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen, diese im Labor unter standardisierten Versuchsbedingungen mit verschiedenen UV/VIS Spektrometersonden zu messen. Dafür wurden von der Firma s::can Messtechnik GmbH unterschiedliche UV/VIS-Spektrometersonden zur Verfügung gestellt. Die entwickelte Methode lässt sich in zwei Versuchsphasen gliedern. Eine Vorversuchsphase diente dazu, die entwickelte Methodik an vordefinierten Quarzmehlsuspensionen mit bekannten Siebkörnungslinien zu testen und eine Quantifizierung der in diesen Suspensionen enthaltenen Feinpartikeln mit den Spektrometersonden durchzuführen. In der Hauptversuchsphase wurde die entwickelte Methodik unter Laborbedingungen an realen Misch- und Niederschlagswasserproben angewandt. Insgesamt konnten im Rahmen der Masterarbeit 56 Untersuchungen durchgeführt werden, davon 16 während der Voruntersuchungen mit synthetischen Quarzmehlsuspensionen, 23 mit Mischwasserproben sowie 17 mit Niederschlagswasserproben.

Auf Basis der erhaltenen Messdaten konnten erste Kalibrierungsfunktionen für den AFS63 für die unterschiedlichen Spektrometersonden berechnet werden. Dafür waren neben den Spektrometernmessungen auch laboranalytische Referenzmessungen notwendig. Die Regressionsanalysen zeigten, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den Labor- und Sensorwerten vorhanden ist, jedoch

die Messungen in realen Ereignisproben erwartungsgemäß und matrixabhängig größere Unsicherheiten mit sich bringen.

Da bislang laboranalytisch noch kein standardisiertes Verfahren für die Bestimmung des feinpartikulären Feststoffgehaltes vorliegt und insbesondere die Probenvorbehandlung und –homogenisierung einen großen Einfluss auf die laboranalytischen Ergebnisse hat, besteht insbesondere bei diesem noch erheblicher Abstimmungsbedarf.

Abstract

Water experts are currently discussing the discharge of heavily polluted stormwater runoff into the receiving water bodies. In addition to dissolved substances, solids contaminated with pollutants are also discharged into the surface waters during rain events. Particularly finer fractions of the solids are suspected to adsorb heavy metals and other pollutants and are difficult to remove by sedimentation due to their physical properties.

In order to determine these fine fractions, a new parameter has been introduced with the draft of the new German guideline DWA-A 102 / BWK-A 3 from 2016, which is to be used as a measure for the pollution of stormwater runoff. This is called AFS63 (PM63) and represents the concentration of fine, filterable substances in mg/L in a particle range from 0.45 μm to 63 μm . If the DWA-A 102 worksheet in its current form were to be published, it would be necessary to provide evidence of emissions using this parameter.

On-line measurement technology offers a good possibility for estimating substances contained in stormwater and for recording the pollution loads in stormwater runoff. Since it is not yet possible to measure these fine particles with the help of sensors, this work attempts to measure them in the laboratory under standardized conditions with different UV/VIS spectrometer probes. For this purpose, Messtechnik GmbH provided different UV/VIS spectrometer probes. The developed method can be divided into two experimental phases. A preliminary test phase was used to test the developed method on predefined quartz suspensions with known sieve grain lines and to perform a quantification of the fine particles contained in these suspensions with the spectrometer probes. In the main test phase, the developed methodology was also applied under laboratory conditions to real stormwater samples. A total of 56 experiments were carried out during the master thesis, 16 of which were carried out during the preliminary investigations with synthetic quartz suspensions, 23 resulting from combined sewer overflow samples and 17 from stormwater samples.

Based on the measurement data obtained, first calibration functions for the AFS63 could be calculated. In addition to spectrometer measurements, laboratory analytical reference measurements were also necessary for this. The regression analyses showed that there is a linear correlation between the laboratory and sensor values, but that the measurements in real samples lead to greater uncertainty as expected and depending on the wastewater matrix.

Since there is currently no standardized method for determining the fine-particulate solids content in the laboratory available, and especially sample pre-treatment and homogenization have a great influence on the laboratory analytical results, there is still a considerable need for coordination, especially in this case.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Motivation..... | 2 |
| 1.2 | Zielsetzung..... | 3 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Partikuläre Stoffe in der Siedlungswasserwirtschaft | 5 |
| 2.2 | Legislative Rahmenbedingungen zu Feinsedimenten im Misch- und Niederschlagswasserabfluss..... | 15 |
| 2.3 | UV/VIS-Messtechnik in der Siedlungswasserwirtschaft | 19 |
| 2.4 | Messtechnische Grundlagen..... | 24 |
| 2.5 | Probenahme von Abwasser | 29 |
| 2.6 | Beschreibung der Messstellen | 33 |
| 3 | Methodik | 38 |
| 3.1 | Versuchsaufbau | 40 |
| 3.2 | Versuchsdurchführung | 46 |
| 3.3 | Versuchsgliederung | 54 |
| 3.4 | Versuchsdokumentation..... | 57 |
| 3.5 | Versuchsauswertung..... | 59 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 64 |
| 4.1 | Zusammenfassung der durchgeführten Probenahmen | 64 |
| 4.2 | Ergebnisse der Vorversuchsphase mit synthetischen Proben | 66 |
| 4.3 | Ergebnisse der Hauptversuchsphase mit realen Proben | 76 |
| 4.4 | Ergebnisse der Sondermessungen | 88 |
| 5 | Schlussfolgerungen, Zusammenfassung und Ausblick | 93 |
| | Anhang | 105 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 2-1: Aerosole bestehen aus festen und flüssigen Teilchen (Dierschke, 2014)..... | 9 |
| Abbildung 2-2: Größenordnung der einzelnen Partikel und Atemwege (Rüger, 2016)..... | 10 |
| Abbildung 2-3: Größenbereich von AFS63, https://www.lau.sachsen-anhalt.de , Zugriff am 30.11.2017..... | 12 |
| Abbildung 2-4: Größenverteilung der Einträge in Regenwetterabflüssen (Dierschke, 2014)..... | 13 |
| Abbildung 2-5: Ablauf der analytischen Bestimmung nach Dierschke und Welker (2015) | 15 |
| Abbildung 2-6: Absorptionsspektren (Firma s::can Messtechnik GmbH: http://www.s::can Messtechnik GmbH.at , Zugriff am 15.09.2017)..... | 20 |
| Abbildung 2-7: Übersicht über die Bestandteile einer Sonde mit einer Messfadlänge von 2 mm (Firma s::can Messtechnik GmbH: http://www.s-can.at , Zugriff am 15.09.2017, mod.) | 21 |
| Abbildung 2-8: Schnitt durch eine spectro::lyser Sonde mit den Bestandteilen (Firma s::can Messtechnik GmbH: http://www.s-can.at , Zugriff am 15.09.2017)..... | 22 |
| Abbildung 2-9: Grobe, zufällige und systematische Messabweichungen (Thomann & Michael, 2002) | 26 |
| Abbildung 2-10: Arten und Ursachen von Messabweichungen aus dem Merkblatt DWA-M 181 (2011) (DWA, 2011) | 27 |
| Abbildung 2-11: Unterscheidung der Messfehler (Zillig, 2010) | 27 |
| Abbildung 2-12: Mögliche Fehlerquellen und deren Größenordnung bei Probenahme und Analytik (Umweltbundesamt u. a., 2015)..... | 29 |
| Abbildung 2-13: Zeitproportionale Probenahme (WaterSam, http://www.watersam.com , Zugriff am 08.11.2017)..... | 31 |
| Abbildung 2-14: Volumenproportionale Probenahme (WaterSam, http://www.watersam.com , Zugriff am 08.11.2017)..... | 31 |
| Abbildung 2-15: Durchflussproportionale Probenahme (WaterSam, http://www.watersam.com , Zugriff am 08.11.2017)..... | 32 |
| Abbildung 2-16: Ereignisgesteuerte Probenahme (WaterSam, http://www.watersam.com , Zugriff am 08.11.2017)..... | 32 |
| Abbildung 2-17: Lage der „TEMPEST“-Messstationen (Google Earth, Zugriff am 17.12.2017)..... | 34 |
| Abbildung 2-18: Lage und Einzugsgebiet der Messstelle Graz-Mischwasser..... | 35 |
| Abbildung 2-19: Errichtete Messhütte mit den Probenahmegeräten an der MS-Mischwasser | 35 |
| Abbildung 2-20: Lage und Einzugsgebiet der Messstelle Graz-Niederschlagswasser | 36 |
| Abbildung 2-21: Errichtete Messhütte Messhütte mit den Probenahmegeräten an der MS-Niederschlagswasser..... | 37 |

| | | |
|-----------------|---|----|
| Abbildung 3-1: | Methodischer Ansatz zur Erfassung von AFS63 mittels UV/VIS-Spektrometersonden..... | 39 |
| Abbildung 3-2: | spectro::lyser Sonde der zweiten Generation (Firma s::can Messtechnik GmbH: http://wwws-can.at , Zugriff am 19.09.2017)..... | 42 |
| Abbildung 3-3: | i::scan Sonde (Firma s::can Messtechnik GmbH: http://www.s-can.at , Zugriff am 19.09.2017)..... | 42 |
| Abbildung 3-4: | soli::lyser Sonde (Firma s::can Messtechnik GmbH: http://www.s-can.at , Zugriff am 19.09.2017)..... | 43 |
| Abbildung 3-5: | Übersicht über den Arbeitsplatz für die Versuche..... | 44 |
| Abbildung 3-6: | Aufstellung der Zylinder auf den Magnetrührern..... | 45 |
| Abbildung 3-7: | Arbeitsmittel für die Filtration der Rohprobe | 46 |
| Abbildung 3-8: | Schematische Darstellung des Versuchsablaufes, aufgeteilt in messtechnische und labortechnische Erfassung des AFS und AFS63..... | 48 |
| Abbildung 3-9: | Höhe der Messfenster nach Montage der Aufsätze..... | 49 |
| Abbildung 3-10: | Sedimentfilm auf dem Messfenster der Spektrometersonde bei der Vermessung von synthetischen Proben. | 51 |
| Abbildung 3-11: | Überprüfung des durchgeführten Vorversuchs mit dem Mittelwert (MW) und dem AFS63-Gehalt hervorgehoben in Rot..... | 55 |
| Abbildung 3-12: | Datenblatt der verwendeten Quarzmehltypen hervorgehoben in Rot, mit Angaben über den Siebdurchgang, mod. (http://www.akw-kick.com , Zugriff am 09.11.2017) | 56 |
| Abbildung 3-13: | Überblick über die relevanten Dokumentationspunkte in der versuchsspezifischen Dokumentation | 58 |
| Abbildung 3-14: | Ausgabe des Punktdiagrammes mit der Darstellung der zehn gültigen Datenpunkte und den Ausreißern in Rot hervorgehoben..... | 62 |
| Abbildung 4-1: | Analytische Ergebnisse der Feststoffverteilung des AFS und AFS63 in den untersuchten Mischwasserproben | 65 |
| Abbildung 4-2: | Analytische Ergebnisse der Feststoffverteilung des AFS und AFS63 in den untersuchten Niederschlagswasserproben | 66 |
| Abbildung 4-3: | Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Quarzmehl 6400 inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS..... | 67 |
| Abbildung 4-4: | Streudiagramme für Quarzmehl 6400 auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 68 |
| Abbildung 4-5: | Kalibrierungsergebnisse für Quarzmehl 6400 auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) inklusive absoluter und relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 69 |
| Abbildung 4-6: | Streudiagramme für Quarzmehl 6400 auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich (zwischen dem) Sensorwert AFS und (dem) | |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------------|--|----|
| | Laborwert AFS63 (links) sowie Kalibrierungsergebnisse (rechts)..... | 70 |
| Abbildung 4-7: | Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Quarzmehl 1600 inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS..... | 72 |
| Abbildung 4-8: | Streudiagramme für Quarzmehl 1600 auf Basis der i::scan Sonde (SAK254) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 73 |
| Abbildung 4-9: | Kalibrierungsergebnisse für Quarzmehl 1600 auf Basis der i::scan Sonde (SAK254) inklusive absoluter und relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 74 |
| Abbildung 4-10: | Streudiagramme für Quarzmehl 1600 auf Basis der i::scan Sonde (SAK254) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich Sensorwert AFS und Laborwert AFS63 (links) und Kalibrierungsergebnisse (rechts)..... | 75 |
| Abbildung 4-11: | Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Mischwasser inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS..... | 79 |
| Abbildung 4-12: | Streudiagramme für Mischwasser auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 80 |
| Abbildung 4-13: | Kalibrierungsergebnisse für Mischwasser auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) inklusive absoluter und relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 81 |
| Abbildung 4-14: | Streudiagramme für Mischwasser auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich Sensorwert AFS und Laborwert AFS63 (links) und Kalibrierungsergebnisse (rechts)..... | 82 |
| Abbildung 4-15: | Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Niederschlagswasser inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS..... | 84 |
| Abbildung 4-16: | Streudiagramme für Niederschlagswasser auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 85 |
| Abbildung 4-17: | Kalibrierungsergebnisse für Niederschlagswasser auf Basis der spect-ro::lyser-Sonde (2 mm) inklusive absoluter und relativer Abweichun-gen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)..... | 86 |
| Abbildung 4-18: | Streudiagramme für Niederschlagswasser auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich Sensorwert AFS und Laborwert AFS63 (links) und Kalibrierungsergebnisse (rechts)..... | 87 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 4-19: Absorptionsspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) der nicht homogenisierten und der homogenisierten Probe sowie deren Fingerprints im Abstand von 30 Minuten..... | 89 |
| Abbildung 4-20: Differenzspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) der ersten Messung in der dispergierten Probe und der Vergleichsmessung in der nicht dispergierten Probe..... | 90 |
| Abbildung 4-21: Absorptionsspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) der nicht homogenisierten und der homogenisierten Probe sowie deren Fingerprints im Abstand von 30 Minuten..... | 91 |
| Abbildung 4-22: Differenzspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) der 1. Messung in der dispergierten Probe und der Vergleichsmessung in der nicht dispergierten Probe..... | 91 |
| Abbildung 5-1: Einfluss der Homogenisierung der Probe auf den ermittelten AFS63-Anteil..... | 96 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|--------------|--|----|
| Tabelle 2-1: | Bezeichnung der Feinpartikel mit den geltenden Normen und dem verwendeten Filtermaterial in den jeweiligen Ländern, (Dierschke & Welker, 2015, mod.) | 6 |
| Tabelle 2-2: | Übersicht über die Literaturquellen, die einen Zusammenhang von Spurenstoffen und Feinsedimenten im Abwasser befürworten..... | 14 |
| Tabelle 2-3: | Orientierungswerte zum Stoffaufkommen der Feststoffparameter AFS und AFS63 im Entwurf des Arbeitsblatts DWA-A 102 (DWA, 2016)..... | 16 |
| Tabelle 2-4: | Flächenspezifischer Stoffabtrag der Belastungskategorien, (DWA, 2016)..... | 17 |
| Tabelle 2-5: | Anforderungen der Grenzwerte in Oberflächengewässern im europäischen und außereuropäischen Raum | 18 |
| Tabelle 3-1: | Übersicht über die verwendeten Probenahmegeräte | 41 |
| Tabelle 3-2: | Sondenübersicht..... | 41 |
| Tabelle 3-3: | Tabelle der zulässigen Abweichungen bei der Funktionskontrolle mit Standards (s::can Messtechnik GmbH, 2011) | 50 |
| Tabelle 3-4: | R-Skripts für die Datenaufbereitung | 60 |
| Tabelle 3-5: | Randbedingungen im R-Skript <i>PM63_xx_data_analysis_Untersuchungsmedium.r</i> | 61 |
| Tabelle 3-6: | Randbedingungen im R-Skript <i>PM63_05_data_evaluation.r</i> | 62 |
| Tabelle 3-7: | Grafische Ausgabedateien der Parameter für jedes Medium | 63 |
| Tabelle 4-1: | Mittlere Konzentrationen der analytisch untersuchten Ereignisse..... | 65 |
| Tabelle 4-2: | Ergebnisse der erfassten Konzentrationen in Quarzmehl 6400 verglichen mit dem Sollwert | 67 |
| Tabelle 4-3: | Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Quarzmehl 6400 | 71 |
| Tabelle 4-4: | Ergebnisse der erfassten Konzentrationen in Quarzmehl 1600 verglichen mit dem Sollwert | 72 |
| Tabelle 4-5: | Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Quarzmehl 1600 | 76 |
| Tabelle 4-6: | Überblick über die durchgeführten Messungen..... | 77 |
| Tabelle 4-7: | Mittelwert sowie maximale und minimale Werte der AFS- und AFS63- Konzentration für Mischwasser | 78 |
| Tabelle 4-8: | Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Mischwasser..... | 82 |
| Tabelle 4-9: | Mittelwert, maximale und minimale Werte der AFS- und AFS63- Konzentration für Niederschlagswasser | 83 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 4-10: Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Niederschlagswasser..... | 88 |
|--|----|

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------------------|--|
| AFS | Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe größer 0,45 µm (mg/L) |
| AFS63, AFS _{fein} | Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe von 0,45 bis 63 µm (mg/L) |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| BSB | Konzentration des biochemischen Sauerstoffbedarfs (mg/L) |
| BWK | Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau e.V. |
| CSB | Konzentration des chemischen Sauerstoffbedarfs (mg/L) |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| DWA | Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V |
| EDI | Eidgenössisches Department des Inneren |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| ESS | Environmental Sciences Section |
| EVO | Evolutionary algorithm method |
| EW | Einwohnerwerte (E) |
| GR | Glührückstand der abfiltrierbaren Stoffe (mg/L) |
| GUS | Gesamte ungelöste Stoffe (mg/L) |
| GV | Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe (mg/L) |
| NaN | Not a number (keine Zahl) |
| OPL | Länge des optischen Messweges |
| ÖWAV | Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband |
| PLS | Partial Least Square Methode |
| PM63 | Particulate matter < 63 µm (mg/L) |
| PM75 | Particulate matter < 75 µm (mg/L) |
| SAK254 | Spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254 nm |
| SAK860 | Spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 860 nm |
| SVM | Support Vector Machine Methode |
| TEMPEST | Erfassung von Emissionen ausgewählter Spurenstoffe aus Kanalsystemen und Handlungsoptionen zu deren Minderung und Optimierung einer alternativen Nachweismethode für Kunststoffpartikeln in Wasserproben |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|---|
| TOC | Konzentration des totalen organischen Kohlenstoffs (mg/L) |
| TSS | Total suspended solids (gesamte suspendierte Stoffe) (mg/L) |
| UBA | Umweltbundesamt |
| UV/VIS | Ultraviolett-sichtbar |
| WRRL | Wasserrahmenrichtlinie |

1 Einleitung

Regenwetterabflüsse können bei Einleitung in die aquatische Umwelt zu starken Verunreinigungen durch Schadstoffe führen (EG, 2000). Diese gelangen z. B. aus Industrie, Landwirtschaft, Kliniken und Haushalten in den Abfluss. Aus diesem Grund ist es von immenser Bedeutung, Misch- und Trennsysteme nachhaltig zu bewirtschaften, um den laut Europäischer Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) geforderten guten ökologischen und chemischen Zustand von Gewässern aufrechtzuerhalten.

Die steigende Urbanisierung, welche unmittelbar mit einer wachsenden Bevölkerungszahl in Zusammenhang steht, führt zu einer Verdichtung der Bebauung und Versiegelung der Flächen. Klimatische Veränderungen haben dazu geführt, dass Niederschlagsereignisse saisonal konzentrierter und mit höherer Intensität auftreten. Da nur ein Teil des angefallenen Niederschlags versickern kann, wird der Regenwetterabfluss durch Entwässerungssysteme abgeleitet und aufgrund der limitierenden Kapazität von Kläranlagen durch planmäßige Entlastungspunkte in Vorfluter eingeleitet. Damit wird nicht nur das Gewässer verunreinigt, sondern auch die lokale Gewässersituation verändert.

In der Siedlungswasserwirtschaft kann der Eintrag von Spurenstoffen (organische Stoffe wie z.B. Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel oder Industriechemikalien) ins Gewässer unter anderem durch grobe und feine Feststofffraktionen abgeschätzt werden (Schmitt u. a., 2010; Fuchs u. a., 2010). Derzeit ist zu diesem Thema der Entwurf eines neuen deutschen Arbeitsblatts DWA-A 102 / BWK-A 3 (Grundsätze zur Bewirtschaftung und Behandlung von Regenwetterabflüssen zur Einleitung in Oberflächengewässer), als Gelbdruck aus dem Jahr 2016 im Umlauf (im weiteren Text als DWA-A 102 bezeichnet). Da es sich um ein kombiniertes Arbeitsblatt handelt, bezieht sich der Teil DWA-A 102 auf die emissionsbezogene und der Teil BWK-A 3 auf die immissionsbezogene Beurteilung von Regenwetterabflüssen in Oberflächengewässer.

Die Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) wird darin als Leitparameter für die Verunreinigung von Entlastungen in Bezug auf Spurenstoffe im Gewässer herangezogen. Diese stellen die Partikelfraktion der ungelösten Stoffe im Abwasser dar, die eine Korngröße $\geq 0,45 \mu\text{m}$ aufweisen. Dabei wird speziell der Feinanteil der abfiltrierbaren Stoffe zwischen einem Partikeldurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$ bis $63 \mu\text{m}$, im neuen Regelwerk als AFS63 bezeichnet, als Bewertungskriterium für stoffliche Emissionen aus Misch- und Trennsystemen herangezogen (DWA, 2016). Die Besonderheit dieser Partikelfraktion liegt im hohen Adsorptionspotential von Schadstoffen, insbesondere Schwermetalle sollen sich an die feinen Partikel in hohem Maße anhaften (Xanthopoulos u. a., 1993; Krein & Schorer, 2000; Boller u. a., 2006). Darüber hinaus kann diese Partikelfraktion auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften kaum sedimentieren und verbleibt zum Großteil in

Schwebe, wodurch sie schwer aus Regenbecken zu entfernen ist (Fuchs u. a., 2010; Kemper, 2016).

Da es bis jetzt wenige Untersuchungen über das Aufkommen von AFS63 in Niederschlagsabflüssen gibt (Dierschke, 2014; Schmitt, 2015; Sprenger, 2016; Baum & Dittmer, 2017), liegen nur wenige Informationen darüber vor, wie viele Feinfraktionen tatsächlich in Oberflächengewässer eingeleitet werden. Abhängig vom Standort, der Flächenwidmung (DWA, 2016) und der Jahreszeit (Fuchs u. a., 2010) gibt es eine unterschiedlich hohe Beladung von AFS63 mit Schadstoffen. Durch eine Begrenzung des zulässigen Frachtaustrags von AFS63 aus Misch- und Trenngebieten wird, im Falle des Inkrafttretens des Arbeitsblatts DWA-A 102, der Nachweis von Entlastungsgrenzwerten für AFS63 notwendig. Damit wäre die Kontrolle von AFS63-Konzentrationen in Regenwetterabflüssen verbunden.

Messstationen, die zur kontinuierlichen Überwachung von Emissionen dienen, sind mittlerweile zu einer etablierten Komponente in der Siedlungsentwässerung geworden. Im Vergleich zur herkömmlichen konventionellen Probenahme bietet Online-Monitoring den großen Vorteil einer kontinuierlichen und zeitlich hoch aufgelösten Erfassung von Messgrößen der Abwasserqualität. Zudem können unterschiedliche Parameter gleichzeitig mit einer einzelnen Sonde erfasst werden. Die Qualität der messtechnischen Erfassung hängt jedoch stark von der Kalibrierung der Sonden ab, die zu unterschiedlichen Ergebnissen in der Messung führen kann. Bis dato ist noch kein Messgerät bekannt, das den Parameter AFS63 im Online-Monitoring erfassen kann.

1.1 Motivation

Am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz wird im Zeitraum von 2017 bis 2019 das Forschungsprojekt „TEMPEST-Erfassung von Emissionen ausgewählter Spurenstoffe aus Kanalsystemen und Handlungsoptionen zu deren Minderung und Optimierung einer alternativen Nachweismethode für Kunststoffpartikeln in Wasserproben“ in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt, der TU Wien sowie dem Land Vorarlberg betrieben.

Laut dem Projektantrag soll die Herkunft bestimmter Spurenstoffe wie beispielsweise Schwermetalle oder organische Stoffe identifiziert werden. Über Stoffflussanalysen werden theoretische Konzentrationen abgeschätzt und den mittels Probenahme erfassten Werten aus der Analytik gegenübergestellt. Dadurch wird untersucht, ob es zwischen der Oberflächengestaltung und -beschaffenheit der Einzugsgebiete und den verschiedenen Spurenstoffkonzentrationen im Oberflächenabfluss einen Zusammenhang gibt.

Da in diesem Projekt das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf der Beprobung möglichst aller Niederschlagsereignisse eines Jahres aus Niederschlagswasser- und Mischwasserkanälen liegt, wird zwangsläufig eine große Menge an

Probenvolumen generiert. Da meist nicht das gesamte Probenvolumen für das Projekt benötigt wird, hat sich die Möglichkeit ergeben, Proben aus zwei Einzugsgebieten für diese Masterarbeit zu beziehen.

Die Motivation der Masterarbeit liegt darin, dass eine messtechnische Erfassung von AFS63 bislang nicht bekannt ist. Daher soll eine Methodik zur messtechnischen Erfassung von AFS63 mittels UV/VIS-Spektrometersonden der Fa. s::can Messtechnik GmbH im Labormaßstab entwickelt und an realen Ereignisproben aus Mischwasser- und Niederschlagswasserkanälen evaluiert werden. Der Messtechnik-Hersteller s::can Messtechnik GmbH hat derzeit unterschiedliche Messsonden für Online-Sensorik am Markt, welche eine Vielzahl von Abwasserparametern wie beispielsweise AFS, aber auch CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) oder BSB₅ (biochemischer Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen) erfassen können. Aufgrund der potenziellen Einführung von AFS63 als Leitparameter für Regenwetterabflüsse besteht die Motivation, auch diese Kenngröße messtechnisch erfassen zu können.

Aus diesem Grund hat sich die Synergie ergeben, in dieser Masterarbeit in Zusammenarbeit mit der Firma s::can Messtechnik GmbH eine erste Datenbasis für AFS63 als Grundlage für ein Kalibrationsmodell für UV/VIS-Spektrometersonden zu schaffen. Damit soll untersucht werden, ob eine Quantifizierung des Parameters AFS63 mit UV/VIS-Spektrometersonden möglich ist.

1.2 Zielsetzung

Zweck dieser Arbeit ist es zu Beginn, die bisherigen Erkenntnisse über den Parameter AFS sowie AFS63 zu veranschaulichen und einen Überblick über die derzeitigen legislativen Rahmenbedingungen zu Feinsedimenten in Misch- und Niederschlagswasserabflüssen zu geben.

Danach soll ein Untersuchungsprogramm zur messtechnischen Bestimmung von Feinpartikeln aus Proben von Misch- und Niederschlagswasserabflüssen einerseits mit analytischen Bestimmungsmethoden im Labor etabliert werden, da es bislang noch kein genormtes Verfahren zur Bestimmung des Parameters AFS63 gibt und andererseits ein möglicher Zusammenhang zwischen diesem Parameter und vorhandener UV/VIS-Spektrometrie untersucht werden.

Dafür wird auf Basis bestehender Normenverfahren für Abfiltrierbare Stoffe sowie auf Basis des Vorschlags zur AFS63-Bestimmung von Dierschke und Welker (2014) eine Methodik entwickelt, die mit Hilfe einer Vorversuchsphase getestet wird. Anschließend wird diese Methode auf reale Ereignisproben aus Misch- und Niederschlagswasserkanälen im Rahmen des Projekts TEMPEST angewandt. Der daraus entwickelte Vorgang soll in einer Arbeitsanweisung zusammengefasst werden und als Vorlage für weitere Untersuchungen des Parameters AFS63 dienen. Damit soll die Konsistenz und Vergleichbarkeit der generierten Messdaten in dieser Arbeit und auf zukünftig gewährleistet werden.

Einleitung

Die durchgeführten Untersuchungen sowie die daraus gewonnenen analytischen und messtechnischen Ergebnisse sollen die Grundlage für eine Kalibrierung der in dieser Arbeit verwendeten UV/VIS-Spektrometersonden der Firma s::can Messtechnik GmbH bilden. Dazu wird eine zusammenfassende Dokumentation aller Ergebnisse in einem Logbuch erstellt, die anschließend durch Verwendung von R-Skripts (R Core Team, 2015) ausgewertet werden sollen.

2 Grundlagen

2.1 Partikuläre Stoffe in der Siedlungswasserwirtschaft

In der Siedlungswasserwirtschaft können Abwasserinhaltsstoffe in partikuläre und gelöste Stoffe unterteilt werden (Gujer, 2007). Gelöste Stoffe sind jene Stoffe, die durch Filtration nicht aus dem Abwasser entfernt werden, wohingegen partikuläre Stoffe auf dem Filter zurückbleiben. All diese ungelösten, partikulären oder suspendierten Stoffe werden auch als Feststoffe bezeichnet (Sprenger, 2016). Diese sind ein wichtiger Bestandteil für die Gewässergüte (Bilotta & Brazier, 2008). Die Auswirkungen der Feststoffe auf das Gewässer reichen von ästhetischen Beeinträchtigungen durch sichtbare Grobstoffe bis hin zu stofflichen Belastungen durch Feststoffe (Krejci u. a., 2004). Sichtbare gröbere Stoffe wie Hygieneartikel oder Textilien, die sich durch Ablagerungen im Uferbereich bemerkbar machen, gelangen hauptsächlich durch Mischwasserentlastungen ins Gewässer. Der Eintrag von Feststoffen ins Gewässer kann zu einer Verstopfung des Interstitials führen und somit den Lebensraum von Wasserlebewesen drastisch beeinflussen. Des Weiteren kann es durch die verursachte Trübung des Wassers zu einer Behinderung der Sauerstoffzufuhr für Fische und deren Kiemenbewegung kommen. Außerdem kann ein durch Feststoff verursachter geringerer Lichteinfall zu einer Organismendrift führen. Laut ÖWAV Regelblatt 19 können Feststoffe eine kurzfristige oder auch langfristige Beeinträchtigung der Gewässerqualität verursachen (ÖWAV, 2007).

2.1.1 Definition von partikulären Stoffen im Abwasser

Partikuläre Stoffe in Wassermedien werden je nach Sprachregion und Bestimmungsverfahren unterschiedlich erfasst. Im deutschsprachigen Raum wird hauptsächlich der Begriff Abfiltrierbare Stoffe (AFS) verwendet. Diese werden in der ÖNORM M 6274 (1985) und der DIN 38409-H2-1987-03 (1987) als Masse der ungelösten Stoffe im Wasser definiert, welche unter festgelegten Bedingungen abfiltriert und in einem Trocknungsprozess ausgewogen werden. Das Trockengewicht wird auf das Volumen der Wasserprobe bezogen und in mg/l angegeben. Zu den ungelösten Stoffen zählen die Sink-, Schwimm- und Schwebstoffe.

Im englischsprachigen Raum wird die Bezeichnung „TSS“ für total suspendierte Stoffe (engl. Total Suspended Solids) benutzt sowie ist der Begriff „Gross Solids“, der gröbere Feststoffe > 5 mm verbreitet (Rosener u. a., 2008). In der Schweiz wird der Parameter „GUS“ (gesamte ungelöste Stoffe) zur Erfassung von Feststoffen im Abwasser verwendet.

2.1.2 Analytische Bestimmung partikulärer Stoffe

Die analytische Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe erfolgt in Österreich nach der ÖNORM M 6274 (1985) oder nach der DIN 38409-H2-1987-03 (1987). In diesen Normen gibt es die Auswahl verschiedener Filtermaterialien mit unterschiedlichen Porenweiten. Dabei ist in der allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (AAEV, 1996) die Membranfiltration mit einer Porenweite von 0,45 µm als Analysemethode festgelegt. Diese wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

Hierbei Wasserprobe wird durch einen Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm filtriert, welcher in ein Vakuum- oder Druckfiltrationsgerät eingelegt wird. Diese Porenweite von 0,45 µm stellt die definierte Grenze zu den gelösten Stoffen dar. Anschließend wird der Filter bei einer Temperatur von 105 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und samt der zurückgebliebenen Masse gewogen. Das Trockengewicht abzüglich des Filtergewichts ergibt somit die Masse an AFS. Bezogen auf das ursprüngliche Probenvolumen kann die Konzentration an AFS in mg/L bzw. g/L angegeben werden. Um den Anteil an organischen Substanzen der abfiltrierbaren Stoffe herauszufinden, wird der Glühverlust (GV) ermittelt. Dafür wird der Filter inklusive des Trockenrückstands bei einer Temperatur von 550 °C 60 Minuten lang geglüht und in einem Exsikkator abgekühlt. Durch anschließendes Wiegen kann die Gewichtsabnahme der Trockensubstanz festgestellt werden.

Wie in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, gibt es je nach Sprachregion unterschiedliche Methoden und Bezeichnungen für die Bestimmung Abfiltrierbarer Stoffe. In Tabelle 2-1 ist ersichtlich, dass die Unterschiede in der Verwendung des Filtermaterials und der Porenweite liegen. So werden in der Schweiz Proben über einen Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm filtriert, wohingegen in den USA staatenspezifisch Glasfaserfilter mit einer Porenweite zwischen 0,3 und 3 µm bzw. auf nationaler Ebene mit einer Filterweite von 0,45 µm verwendet werden.

Tabelle 2-1: Bezeichnung der Feinpartikel mit den geltenden Normen und dem verwendeten Filtermaterial in den jeweiligen Ländern, (Dierschke & Welker, 2015, mod.)

| Bezeichnung | Land | Norm | Filtermaterial | Porenweite |
|-------------|-----------------------------|---|----------------|-------------------------|
| AFS | Österreich / Deutschland | ÖNORM M 6274 / DIN 38409 Teil 2 | Papier | ca. 2 – 25 µm |
| | | | Membran | 0,45 µm |
| | | | Glasfaser | 0,3 – 1 µm |
| AFS | Deutschland | DIN EN 872 | Glasfaser | 0,3 – 3 µm |
| TSS | USA | staatenspezifisch z. B. Michaud, 1994; ESS 1993 / National: ASTM, 2013 | Glasfaser | 0,3 – 3 µm / 0,45 µm |
| GUS | Schweiz | EDI, Kap. 7 | Membran | 0,45 µm |

Papierfilter werden hauptsächlich für Abwasserproben mit hohen Konzentrationen oder für Schlämme herangezogen. Glasfaser- und Membranfilter sowie Papierfilter mit einer kleinen Porenweite werden für Niederschlagsabflüsse, welche geringere Konzentrationen aufweisen, verwendet (Dierschke, 2014). In der DIN 38409-H2-1987-03 (1987) ist jedoch eine Mindestmenge von 20 mg/L Trockensubstanz für die Filtration über einen Membranfilter oder einen Papierfilter festgelegt. Bei Proben, in denen weniger als 20 mg/L Abfiltrierbare Stoffe zu erwarten sind, sind Glasfaserfilter zu verwenden. Durch die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden und Variationen der Porengrößen wird die schwierige Vergleichbarkeit deutlicher gemacht. Deshalb ist es umso wichtiger, die zur Bestimmung Abfiltrierbarer Stoffe im Abwasser verwendeten Methoden genau zu dokumentieren.

2.1.3 Quellen partikulärer Stoffe in Misch- und Niederschlagswasserabfluss

Die Menge und Zusammensetzung von AFS in Misch- und Niederschlagsabflüssen ist grundsätzlich vom Einzugsgebiet und der Flächennutzung abhängig. Trifft der Niederschlag auf die Oberfläche, kommt es im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Konzentration im Oberflächenabfluss, wobei sich die auf der Oberfläche befindlichen Stoffe aus Verunreinigungen aus der Luft und aus menschlichen Aktivitäten wie Streumaterial, Korrosionsprodukte und Abfall zusammensetzen (ÖWAV, 2007).

Laut Göttle (1978) kann grundsätzlich zwischen zwei Eintragungspfaden für Verunreinigungen von Regenwetterabflüssen unterschieden werden:

- Atmosphärische Verunreinigung: Darunter sind in der Luft vorhandene Schmutzstoffe zu verstehen, die durch den Niederschlag gelöst und ausgewaschen werden.
- Bodenoberflächenverunreinigung: Feststoffe, welche bereits auf der Entwässerungsfläche deponiert sind und durch den Niederschlagsabfluss abgetragen werden.

Die folgende Beschreibung basiert auf Welker (2004).

Atmosphärische Verunreinigung:

Atmosphärische Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus fester, flüssiger oder gasförmiger Luftverunreinigung und gelangen als trockene oder nasse Deposition auf die Erdoberfläche.

Die trockene Deposition entsteht durch Ablagerung von Stoffen während der niederschlagsfreien Zeit. Dabei spielt die Größe der Partikel eine wichtige Rolle für den Feststofftransport. Während sich größere Partikel schneller absetzen und keinen weiten Transportweg zurücklegen, sind kleine Partikel länger in der Atmosphäre, wodurch sie einen größeren Verteilungsradius aufweisen.

Als nasse Deposition wird die Auswaschung der Luftverunreinigungen während eines Niederschlagsereignisses bezeichnet. Die Verunreinigungen können sowohl in gelöster als auch in partikulär gebundener Form durch das Medium transportiert werden. Die erfassten Konzentrationen in Oberflächenabflüssen enthalten trockene und nasse Depositionen.

Bodenoberflächenverunreinigung:

Göttle (1978) beschreibt die Bodenoberflächenverunreinigung als Verschmutzung des Regenwetterabflusses durch verschiedenste Stoffe, die sich bei Trockenwetter auf den Oberflächen von Entwässerungsgebieten anhäufen. Diese Stoffe gelangen in gelöster oder suspendierter Form in den Oberflächenabfluss und tragen zum Schmutzpotential bei. Dabei entsteht der Großteil der Oberflächenverunreinigungen durch Prozesse, die direkte Einwirkung auf die Entwässerungsflächen haben. Dazu zählen vor allem befestigte Flächen wie Straßen, Parkplätze oder Wege. Aber auch Bodenerosionen von landwirtschaftlichen Flächen tragen zur Oberflächenverunreinigung bei. Sonstige befestigte Flächen wie Dachflächen werden hauptsächlich atmosphärischen Emissionen ausgesetzt.

Abgesehen von den oben genannten Punkten, die zum Eintrag von partikulären Stoffen führen können, gibt es nach Schmitt et al. (2010) folgende Einflussfaktoren für das Feststoffpotential von Regenwetterabflüssen:

- Niederschlags-/Abflussgeschehen
- Straßenreinigungen
- Windverfrachtung
- Trockenzeit
- Untersuchungsmethodik (Probenahme, Filtermaterial etc.)
- Material der befestigten Oberfläche

Aufgrund der unterschiedlichen Flächennutzungen wie Dach- und Verkehrsflächen ergeben sich folgende Belastungsquellen für AFS, deren Beschreibung sinngemäß Dierschke (2014) entnommen wurde.

Staubniederschlag

Dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus Staubemissionen, welche direkt im Gebiet verursacht wurden und durch die Partikelgröße schnell abgesunken sind. Des Weiteren enthält der Staubniederschlag Feinstaubpartikel, die durch den Wind transportiert wurden und infolge von Agglomeration in der Atmosphäre auf den Boden gesunken sind.

Feinstaub (Schwebstaub) gehört zur Gruppe der Aerosole und besteht aus schwebenden festen Partikeln, die sich lange in der Atmosphäre aufhalten. Sie weisen einen maximalen Durchmesser von 60 µm auf. Diese Grenze ergibt sich

aus der Schwebstaubgrenze in der freien Natur, in der sich der feine Sand noch in Schwebelage befindet.

Es wird zwischen primären und sekundären Aerosolen unterschieden (siehe Abbildung 2-1). Primäre Aerosole sind Partikel, deren Ursprung aus thermischen oder mechanischen Prozessen stammt und die natürlich bedingt sind, wie Mineralstaub, Emissionen aus Vulkanen oder auch Pollen. Sekundäre Aerosole sind flüssige Partikel, die durch chemische Reaktionen aus gasförmigen Vorläuferstoffen entstehen und anthropogen bedingt sind. Zu den Vorläuferstoffen zählen z. B. Schwefeldioxid (SO_2) oder Stickoxide (NO_x). Anthropogene Ursachen wären beispielsweise der Verkehr (Brems- und Reifenabrieb, Verbrennungsrückstände von Motoren etc.), Kraft- und Fernheizwerke sowie landwirtschaftliche Emissionen.

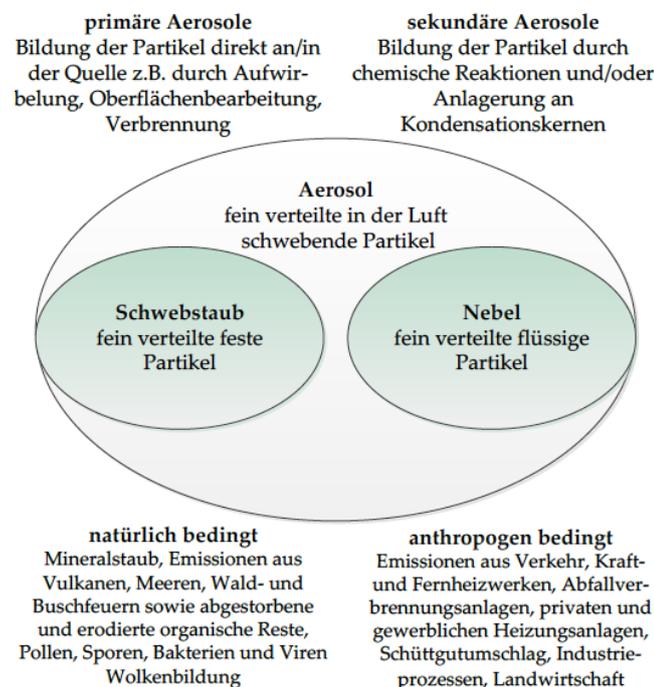


Abbildung 2-1: Aerosole bestehen aus festen und flüssigen Teilchen (Dierschke, 2014)

Nach Möller (2009) lässt sich der Feinstaub grob in folgende drei Bestandteile einteilen:

- Unlösliche anorganische Bestandteile (Bodenstaub)
- Wasserlösliche anorganisch-ionische Bestandteile
- Organischer und elementarer Kohlenstoff

Feinstaubpartikel mit einer Größe $< 10 \mu\text{m}$ führen zur Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit, indem sie in die Lungen und Bronchien gelangen und z. B. zu Herz-Kreislauf-Erkrankungen führen können (Umweltbundesamt, 2006). Ein Überblick über die Größenbereiche der einzelnen Aerosole wird in Abbildung 2-2 gegeben.

Grundlagen

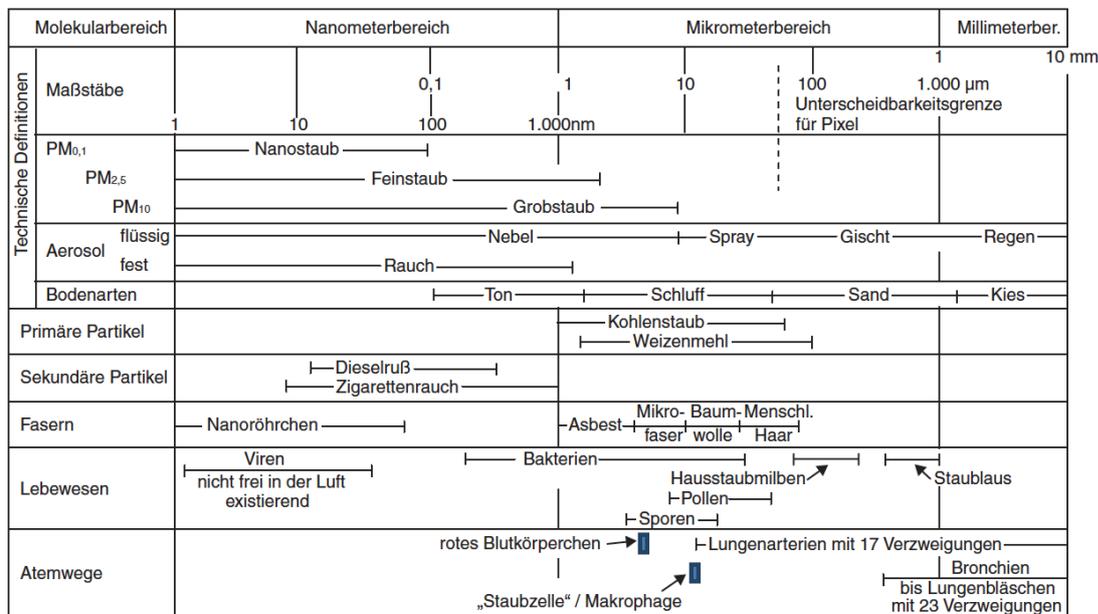


Abbildung 2-2: Größenordnung der einzelnen Partikel und Atemwege (Rüger, 2016)

Da nicht alle Feinpartikel zwingend in den Regenwetterabfluss gelangen, sind Angaben über den Feinstaubgehalt nicht ausschlaggebend für die AFS-Belastung im Regenwetterabfluss. Für Aussagen über die Belastung des Regenwetterabflusses mit AFS wird die trockene oder nasse Deposition herangezogen, welche als Staubbiederschlag in $g/(m^2 \cdot d)$ oder $mg/(m^2 \cdot d)$ angegeben wird. Dabei werden Partikel von 10 µm bis maximal 200 µm erfasst.

Verkehrsbedingte Emissionen

Zu den verkehrsbedingten Emissionen zählen:

- Verbrennungsprodukte (Ruß)
- Fahrbahn-, Reifen- und Bremsabrieb
- Korrosionsprodukte von Fahrzeugen
- Stoffe für die Straßenunterhaltung
- Stoffe für die Erhaltung der Verkehrssicherheit

Ruß ist ein pulverförmiger Feststoff, welcher zu 80 % bis 99,5 % aus Kohlenstoff besteht und als Nebenprodukt bei Verbrennungsprozessen entsteht. Der Durchmesser dieser Partikel bewegt sich in einem Größenbereich von 0,01 µm bis 1 µm, sodass diese bereits zu den Feinstaubpartikeln zählen. Bei sehr kleinen Partikeln in einem Bereich von 0,01 µm bis 0,3 µm besteht die Möglichkeit einer Agglomeration zu einer Größe von bis zu 15 µm.

Der Abrieb von Fahrbahnen wird von mehreren Faktoren beeinflusst, wie zum Beispiel dem Zustand der Straße oder auch der Fahrzeugbelastung. Der Abrieb weist dabei meist eine Fraktion deutlich größer als 63 µm auf. Abhängig von der

Ausführung der Deckschicht von Fahrbahnen (Asphalt oder Beton) sind Inhaltsstoffe wie Schwermetalle, Nickel, Blei sowie weitere Stoffe enthalten. Jedoch wurde laut Barrett u. a. (1998) keine Korrelation zwischen der Deckschichtart und dem Feststoffaufkommen in Verkehrsflächenabflüssen festgestellt.

Der Reifenabrieb wird vom Zustand der Straße, der Verkehrsbelastung und dem Fahrverhalten beeinflusst. Der Durchmesser dieser Partikel im Straßenstaub bewegt sich zwischen 10 µm und 100 µm (Quass u. a., 2008). Die Inhaltsstoffe von Reifenabrieb sind schwer abbaubare organische Stoffe.

Bremsabrieb zählt mit einem Partikeldurchmesser von 2,5 µm bis 10 µm zum Feinstaub. Dabei gelangt ein Teil in die Atmosphäre, wohingegen der Rest des Abriebes Agglomerate in der Bremse bildet und durch Fahrzeug-Bauteile (Fahrzeugbauteile) abgegeben wird (Quass u. a., 2008). Die gebildeten Agglomerate weisen dabei eine Größe von 50 µm bis 150 µm auf und bestehen aus blättrigen, unregelmäßigen Kornaggregaten aus Graphit, metallischem Eisen, Messing, Kupfer und Silikaten (Trimbacher & Neinavaie, 2002).

Des Weiteren erfolgt ein Eintrag von Feststoffen durch Korrosionsprodukte von Fahrzeugen, die zu einem höheren Eisengehalt führen (Herrera Environmental Consultants, 2007), sowie eine Belastung durch Zerstörung von Straßen infolge von Frost und Einsatz von Salz und Split während der Wintermonate.

Dachabrieb

Neben dem Staubniederschlag trägt der Abrieb von Dachmaterialien ebenfalls zum Eintrag von Feststoffen in den Dachabfluss bei. Abhängig von der Rauigkeit der verwendeten Materialien fällt der Dachabrieb größer oder geringer aus. Korrosionsprodukte von Metaldächern sind abhängig vom pH-Wert, meist in gelöster Form vorhanden und erhöhen dadurch die Belastung an abfiltrierbaren Stoffen nicht.

Bodenerosion

Durch Wasser und Wind können Feststoffe auf befestigte Flächen transportiert werden und somit in den Regenwetterabfluss gelangen. In Österreich beträgt die erosionsgefährdete Fläche rund 839.000 ha, wovon 248.000 ha eine Bodenerosion von mehr als 6 t/ha im Jahr aufweisen (Strauss, 2006).

Die Bodenerosion wird von mehreren Faktoren beeinflusst, dabei spielen die Eigenschaften des Bodens eine wesentliche Rolle. Je nach Korngröße wird der Boden unterteilt in Ton (< 2 µm), Schluff (2 bis 63 µm), Sand (> 63 µm) und Lehm als Gemisch der drei Bodenarten. Bindige Böden wie Ton und Schluff weisen keine große Erosion im Vergleich zu nicht bindigen Böden (Sand) auf. Verdichtete oder auch ausgetrocknete Böden begünstigen die Bodenerosion. Als weitere Einflussfaktoren zählen Witterung, Bewirtschaftung des Bodens sowie Gefälle und Vegetation (Stroh & Wagner, 2013).

Die Belastung des Bodens mit Schadstoffen kann sowohl durch den Staubbiederschlag als auch durch die unterschiedliche Bodennutzung erfolgen. Die Böden können organische Materialien, Dünger oder Pflanzenschutzmittel enthalten. Abhängig von den Eigenschaften weisen die erodierten Böden ein weites Spektrum an Korngrößen auf.

Pollen, Blüten, Laub

Regenwetterabflüsse können abhängig von der Jahreszeit mit organischen Stoffen belastet sein. Pollen stellen ein großes Problem in der Vegetationsperiode dar, da sie meist in konzentrierter Form auftreten und durch Kolmation in dezentralen Behandlungsanlagen Schwierigkeiten verursachen können. Sie weisen eine Größe von 10 µm bis 100 µm (Schütt u. a., 2014) auf und lagern sich meist in der Nähe der Entstehungsquelle ab oder werden durch den Wind weitertransportiert (Huss-Marp, 2000). Im Sommer und Herbst werden Regenwetterabflüsse zusätzlich mit Blüten, Laub und den daraus entstandenen Abfallprodukten belastet.

Für genauere Informationen und weiterführende Literatur bezüglich der Herkunft Abfiltrierbarer Stoffe wird auf Dierschke (2014) verwiesen.

2.1.4 Definition und Herkunft von Feinsedimenten im Abwasser

Die Feinsedimente der abfiltrierbaren Stoffe im Abwasser sind bislang in keinem Regelwerk einheitlich definiert worden. In der deutschsprachigen Fachwelt werden diese Feinpartikel als AFS63, AFS_{fein} oder auch als PM63 (particulate matter) bezeichnet, welche als Konzentration der Feinpartikel der abfiltrierbaren Stoffe (mg/L) in einem Korngrößenbereich von 0,45 µm bis 63 µm (siehe Abbildung 2-3) definiert werden. Dabei stellt 63 µm die Grenze zwischen sedimentierbaren Sanden (> 63 µm) und den weniger bis nicht sedimentierbaren Schluffen (≤ 63 µm) dar (Dierschke, 2014). Die untere Grenze von 0,45 µm bezieht sich auf die nach DIN 38409-H2 (1987) definierte Grenze zwischen gelösten und partikulären Abwasserinhaltsstoffen. Im englischsprachigen Raum gibt es abweichend davon die Bezeichnung PM75, welche die feinen Partikel von den groben trennt (ASTM, 2002). In der vorliegenden Masterarbeit wurde die einheitliche Bezeichnung AFS63 für die partikulären, abfiltrierbaren Stoffe verwendet.

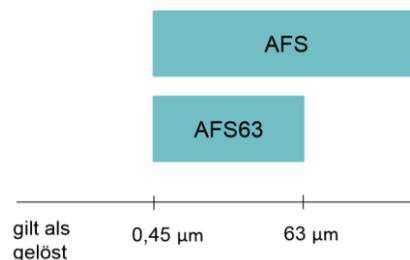


Abbildung 2-3: Größenbereich von AFS63, <https://www.lau.sachsen-anhalt.de>, Zugriff am 30.11.2017

In Abschnitt 2.1.3 wurde ein Überblick über die Quellen von abfiltrierbaren Stoffen gegeben. Eine schematische Darstellung der Korngrößenverteilung der einzelnen Eintragspfade mit einer klaren Trennung der gelösten, feinen und groben Partikel wurde von Dierschke (2014) erstellt (Abbildung 2-4). Dabei ist zu erkennen, dass abhängig von der Herkunft ein weites Spektrum von Korngrößen, vor allem auch in feinen Partikelbereichen im Abwasser, vorhanden ist.

Der Staubbiederschlag weist gelöste Anteile sowie Partikel mit einer Größe bis 200 µm auf. Abhängig von der Aktivität im Einzugsgebiet besitzt der Staubbiederschlag einen Anteil an AFS63 von 33 % bis 90 %, meist aber zwischen 70 % und 90 % (Dierschke, 2014). Pollen bewegen sich in einem Bereich bis 100 µm.

Die verkehrsbedingte Belastung enthält je nach Emissionsart Partikel im gelösten sowie im feinen und groben Bereich. Nach Dierschke (2014) befindet sich im Straßenstaub ein AFS63-Gehalt von circa 10 %, wohingegen die Straßenabflüsse feiner sind und somit einen höheren Anteil an AFS63 mit 40 % bis 90 % aufweisen. Sie stellt auch fest, dass der Feinanteil mit steigendem Feststoffgehalt sinkt und somit ein Zusammenhang zwischen AFS und AFS63 besteht.

Dachabrieb und Korrosionsprodukte zeigen ebenfalls eine weite Verteilung der Korngrößen auf. Nach den Erkenntnissen von Dierschke (2014) weisen Dachabflüsse Partikel größer 63 µm auf, wodurch die Aussage von Schmitt et al. (2010), dass Dachabflüsse vollständig aus Feinpartikeln bestehen, nicht bestätigt werden kann.

Eine große Korngrößenverteilung weisen auch Einträge organischer Natur auf, darunter fallen Blüten, Laub und Bodenerosionen. Aber auch landwirtschaftliche Tätigkeiten tragen zu einem Eintrag von Feststoffen bei.

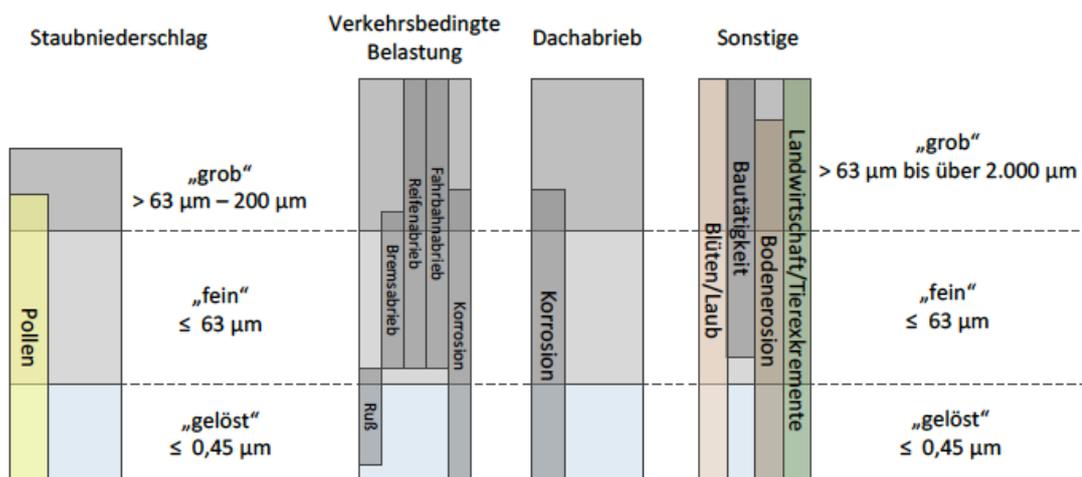


Abbildung 2-4: Größenverteilung der Einträge in Regenwetterabflüssen (Dierschke, 2014)

2.1.5 Zusammenhang von Feinsedimenten und Spurenstoffen im Abwasser

Durch den Entwurf des Arbeitsblatts DWA-A 102 sind Feinpartikel in den Vordergrund gerückt. Darin wird postuliert, dass sich Spurenstoffe überproportional an diesen Partikeln festsetzen (adsorbieren). Die folgende Tabelle stellt einen Auszug der befürwortenden Literaturquellen zu diesem Thema dar. Dabei ist erkennbar, dass vor allem Studien, die in Straßenabflüssen durchgeführt wurden, einen Zusammenhang bestätigen. Für zukünftige Untersuchungen sollen vermehrt Analysen der Feinanteile in Misch- und Niederschlagsabflüssen durchgeführt werden, um vor allem die Verteilung von Spurenstoffen in Kornfraktionen in diesen Abflüssen darzustellen.

Tabelle 2-2: Übersicht über die Literaturquellen, die einen Zusammenhang von Spurenstoffen und Feinsedimenten im Abwasser befürworten.

| Pro | Untersuchungsmedien / Oberflächen |
|--------------------------------|------------------------------------|
| (Baum & Dittmer, 2017) | Oberflächenabfluss (Gewerbegebiet) |
| (Boller u. a., 2006) | Straßenabfluss |
| (Krein & Schorer, 2000) | Straßenabfluss |
| (Lau & Stenstrom, 2005) | Straßenabfluss |
| (Legret M & Pagotto C, 1999) | Autobahnstraßenabfluss |
| (Roger u. a., 1998) | Autobahnstraßenabfluss |
| (Sansalone & Buchberger, 1997) | Städtischer Straßenabfluss |
| (Viklander, 1998) | Straßenablagerungen (Trocken) |
| (Xanthopoulos u. a., 1993) | Straßenabfluss |

2.1.6 Analytische Bestimmung von AFS63

Derzeit gibt es noch kein genormtes Verfahren zu Erfassung des AFS63 im Abwasser. Dierschke und Welker erstellten im Jahr 2014 einen Vorschlag für einen möglichen Ablauf zur analytischen Bestimmung von AFS63, der im Jahr 2015 in überarbeiteter Form veröffentlicht wurde (Dierschke & Welker, 2015). Da der Ablauf der analytischen Bestimmung in dieser Arbeit in Anlehnung an die Methodik aus dem Jahr 2014 erstellt wurde, wird hier das Verfahren aus dem Jahr 2015 näher beschrieben und eventuelle Unterschiede näher erläutert. In Abbildung 2-5 ist der schematische Ablauf dargestellt, wobei jene Arbeitsschritte rot hervorgehoben sind, in der sich die Anleitungen voneinander unterscheiden.

Für die analytische Bestimmung von AFS63 wird ein Probevolumen von mindestens 5 L benötigt. Bevor eine Aufteilung der Probe in mehrere Teilproben erfolgen kann, ist die Probe mit einem Ultra-Turrax zu dispergieren, wobei die verwendete Drehzahl und Dauer des Dispergierens nicht näher erläutert wurde. Anschließend werden Grobstoffe > 1 mm entfernt. In der Vorgehensweise von 2014 ist der zuvor beschriebene Arbeitsschritt nicht vorhanden, des Weiteren gibt es keine genauen Angaben über die Art und Weise des Dispergierens. Abhängig von der Anzahl der Bestimmungen sowie der Konzentration der Probe ist diese in Teilproben mit einem Volumen von 1 L aufzuteilen. Anschließend wird die

Probe über ein 63 µm-Sieb mit einem darunter angeordneten Auslass gesiebt, wobei darauf zu achten ist, dass keine Feststoffe zurückbleiben. Dies kann durch Ausspülen des Siebs mit Leitungswasser sichergestellt werden. Die zusätzliche Wassermenge sollte bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Filtration erfolgt über einen 0,45 µm-Filter. Empfohlen wird die Filtration mit Hilfe eines Vakuum- oder Druckfiltrationsgeräts, um lange Filtrationszeiten zu vermeiden. Abschließend erfolgt die Trocknung, Wiegung und Auswertung der Probe nach DIN 38409-H2 (1987). Der große Unterschied zur Methode aus dem Jahr 2014 liegt im Beitrag aus 2015 in der Bestimmung des Siebrückstands. Dieser wird ebenfalls über einen Filter mit der Porenweite von 0,45 µm filtriert, getrocknet und abgewogen, wodurch sich als Ergebnis eine Grobfraktion größer 63 µm ergibt. In dieser Masterarbeit wurde in Anlehnung an das Verfahren von Dierschke und Welker 2014 die analytische Bestimmung durchgeführt und an die Voraussetzungen des Labors für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz angepasst. Fehlende Informationen wurden durch Erfahrungswerte des Laborpersonals ergänzt.

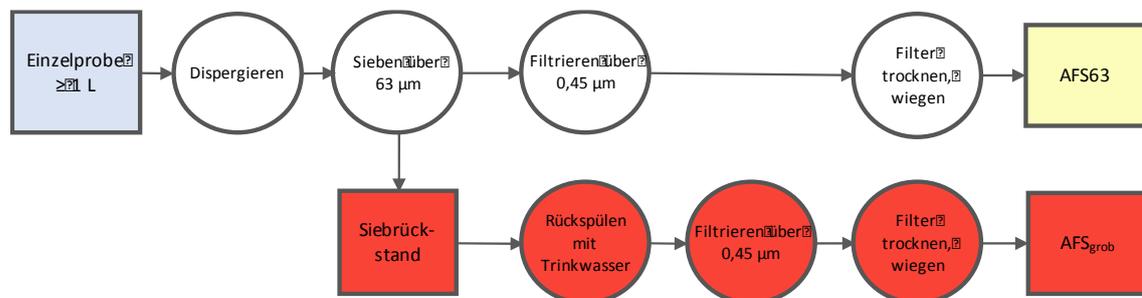


Abbildung 2-5: Ablauf der analytischen Bestimmung nach Dierschke und Welker (2015)

2.2 Legislative Rahmenbedingungen zu Feinsedimenten im Misch- und Niederschlagswasserabfluss

2.2.1 Legislativer Rahmen im deutschsprachigen Raum

Bislang gibt es keine gesetzlich vorgeschriebenen Grundsätze oder Vorgaben über das Aufkommen von AFS oder AFS63 in Misch- und Niederschlagswasserabflüssen. Durch die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft wurden erstmals Grenzwerte für Emissionen und Immissionen in Oberflächengewässern eingeführt (EG, 2000). Da es jedoch keine einheitliche Regelung der Emissionsanforderung auf Bundesebene gibt, wurde beispielsweise in Deutschland mit dem Entwurf des Arbeitsblatts DWA-A 102 / BWK-A 3 (2016) ein neues Regelwerk erstellt, welches derzeit als Gelbdruck vorhanden ist. Dabei wird der kombinierte Ansatz des Emissions- und Immissionsprinzips verfolgt (Uhl, 2015).

Das Arbeitsblatt DWA-A 102 enthält Regelungen über niederschlagsbedingte Siedlungsabflüsse in Trenn- und Mischwassersystemen (DWA, 2016) und soll die derzeit vorhandenen systembezogenen Regelwerke ATV-A 128 (1992) und DWA-M 153 (2007) ersetzen. Um inhaltliche Abstimmungen zu ermöglichen sowie Schnittstellen der Emissions- und Immissionsbetrachtung herzustellen, wurde parallel das neue Arbeitsblatt BWK-A 3 erarbeitet. Dieses führt die Inhalte der bereits bestehenden Merkblätter BWK-M 3 (2007) und BWK-M 7 (2008) zusammen und regelt die immissionsbezogene Niederschlagswasserbewirtschaftung.

Zur vorrangigen Zielvorgabe des Arbeitsblatts DWA-A 102 gehört es, die mengenmäßige und stoffliche Veränderung des örtlichen Wasserhaushalts möglichst gering zu halten, wobei diese Zielsetzung hauptsächlich bei Neuerschließungen angestrebt werden soll. Dafür wurde erstmals die Konzentration der Feinanteile der abfiltrierbaren Stoffe im Bereich von 0,45 – 63 µm als Leitparameter AFS63 definiert, um die Verschmutzung von Niederschlags- und Mischwasserabflüssen zu bewerten.

Zur Orientierung des Feststoffaufkommens in Regenwetterabflüssen gibt das DWA-A 102 Orientierungswerte an. Dabei wurden die in Tabelle 2-3 dargestellten Werte Schmitt et al. (2010) und Welker (2005) entnommen, welche annehmen, dass der Großteil der Feststoffe durch Verkehrsflächenabflüsse eingetragen wird. Eine geringere Belastung mit Feststoffen wird den Dachabflüssen zu Grunde gelegt, wobei der Feinanteil die Gesamtfeststoffkonzentration darstellt, dies konnte jedoch von Dierschke (2014) widerlegt werden (siehe Abschnitt 2.1.4).

Tabelle 2-3: Orientierungswerte zum Stoffaufkommen der Feststoffparameter AFS und AFS63 im Entwurf des Arbeitsblatts DWA-A 102 (DWA, 2016)

| Abflussart/Herkunft | Abfiltrierbare Stoffe AFS (mg/L) | Feinanteil AFS63 (mg/L) |
|----------------------------|---|------------------------------------|
| Dachabfluss | 50 | 50 |
| Verkehrsflächenabfluss | 200 | 120 |
| Mischflächenabfluss | 150 | 85 |

Im Arbeitsblatt DWA-A 102 erfolgt die Bewertung des Verschmutzungsgrads infolge einer Aufteilung der Abflüsse nach Flächen- und Belastungskategorien:

- Kategorie I: Gering belastetes Niederschlagswasser
- Kategorie II: Mäßig belastetes Niederschlagswasser
- Kategorie III: Stark belastetes Niederschlagswasser

Dabei gilt die Kategorisierung der Niederschläge nur für Abflüsse aus bebauten oder befestigten Bereichen, welche nach dem Wasserhaushaltsgesetz als Ab-

wasser definiert werden (WHG, 2009; DWA, 2016). Regenwetterabflüsse der Kategorie I werden nicht als kritisch gesehen und können ohne weitere Behandlung ins Gewässer eingeleitet werden (Schmitt, 2015). Als behandlungsbedürftig gelten jene Regenwetterabflüsse der Kategorie II und III. Bei Einleitungen ins Grundwasser ist generell für alle Belastungskategorien die Versickerung gemäß DWA-A 138 (2005) durchzuführen (DWA, 2005).

Zur Nachweisführung der Niederschlagswasserbehandlung sind für jede Flächenkategorie Stoffabträge festgelegt (siehe Tabelle 2-4).

Tabelle 2-4: Flächenspezifischer Stoffabtrag der Belastungskategorien, (DWA, 2016)

| Flächenkategorie | Flächenspezifischer Stoffabtrag $b_{R,a}$ für AFS63 (kg/ha*a) |
|-------------------------|---|
| Kategorie I | 280 |
| Kategorie II | 530 |
| Kategorie III | 760 |

Der in Kategorie I festgelegte Wert von 280 kg/(ha*a) wird für Trennsysteme als zulässiger Frachtaustrag festgelegt. Bei Überschreitung des Werts ist eine Behandlung des Abflusses vor Einleitung ins Oberflächengewässer notwendig, um den geforderten Wert einzuhalten. Die Behandlung von Regenwetterabflüssen kann in zentralen oder dezentralen Anlagen erfolgen. Zu den zentralen Behandlungsanlagen zählen Regenklärbecken mit und ohne Dauerstau sowie Retentionsbodenfilter, jedoch wird im DWA-A 102 auf Grund schlechter Erfahrungen von Regenklärbecken mit Dauerstau abgeraten.

Die Bemessung von Mischsystemen wird nach wie vor nach dem Prinzip des Arbeitsblatts ATV-A 128 (1992) durchgeführt, wobei der wesentliche Unterschied die Festlegung des Parameters AFS63 als Referenzparameter darstellt. Der bisher verwendete Parameter CSB wird nur mehr für den Starkverschmutzerzuschlag herangezogen.

Nach Schmitt (2013) liegt die große Bedeutung des Parameter AFS an:

- der Annahme, dass AFS63 eine überproportional hohe Beladung mit Schwermetallen und organischen Bestandteilen aufweist.
- den Auswirkungen der Feinpartikel auf das Hohlräumssystem des Gewässers und den damit verbundenen Lebensraum von Wasserorganismen (Uhl & Kasting, 2016).
- der Kolmationsgefahr in dezentralen Behandlungsanlagen durch die partikulären Stoffe (Dierschke, 2014).

2.2.2 Legislativer Rahmen im europäischen und außereuropäischen Raum

Recherchen über die Regelung feststoffbezogener Qualitätsanforderung von Gewässern haben nur zu Grenzwerten des Parameters AFS geführt (siehe Tabelle 2-5). Die Werte reichen dabei von 10 mg/L (Israel) bis hin zu 70 mg/L (Frankreich). In der Schweiz gibt es emissionsbezogene Anforderungen bezüglich Abflusskonzentrationen von Kläranlagen. Diese sind abhängig von der Größe der Einwohnerwerte (EW) einer Kläranlage. Ein Einwohnerwert entspricht einem biologisch abbaubaren Stoff mit einem biochemischen Sauerstoffbedarf von 5 Tagen von 60 g/E*d (Schweizerischer Bundesrat, 1998). Bei Kläranlagen < 10.000 EW gilt eine Abflusskonzentration von 20 mg/L, wohingegen Kläranlagen > 10.000 EW einen Grenzwert von 15 mg/L nicht überschreiten dürfen. In den USA erfolgt die Begrenzung der Feststoffkonzentration durch eine mittlere Grenzkonzentration bezogen auf 30 Tage und 7 Tage. Anhand dessen sowie in Abhängigkeit der Größe der Kläranlage wird der tägliche Eintrag von Feststoffen berechnet.

Tabelle 2-5: Anforderungen der Grenzwerte in Oberflächengewässern im europäischen und außereuropäischen Raum

| Länder | Grenzwert in das Gewässer bzw. Abflusskonzentrationen von Kläranlagen [mg/L] |
|---|---|
| Bulgarien (Schäfers & Herrchen, 1999) | 30 |
| Frankreich (Schäfers & Herrchen, 1999) | 70 |
| Israel (Schäfers & Herrchen, 1999) | 10 |
| Polen (Schäfers & Herrchen, 1999) | 20 |
| Schweiz (Schweizerischer Bundesrat, 1998) | < 10.000 EW: 20 > 10.000 EW: 15 |
| USA (EPA, 2010) | 30 Tage Mittel: 30 7 Tage Mittel: 45 |

Klare Vorgaben über Feinpartikel in Misch- und Regenwetterabflüssen sind nicht vorhanden, da auch eine festgelegte Definition von Feinpartikeln in einer Norm fehlt (Dierschke, 2014). Aufgrund der unterschiedlichen Definitionen von Feinpartikeln im Abwasser variiert die Gliederung der feinen Fraktionen. So legen Kim und Sansalone (2008) die feinen Fraktionen als Partikel kleiner 75 µm fest. In Schmitt et al. (2010) werden unter feinen Fraktionen Korngrößen bis zu 200 µm verstanden. Eine Grenze von 63 µm wird z. B. von Fuchs (2010) und Dierschke (2014) gewählt. In Deutschland sollen diese unterschiedlichen Beschreibungen feinpartikulärer Feststoffe durch die im Entwurf des DWA-A 102 klar festgelegte Grenze von 63 µm vermieden werden.

2.3 UV/VIS-Messtechnik in der Siedlungswasserwirtschaft

Die UV/VIS-Messtechnik (UV = ultraviolett, VIS = visible / sichtbar) zum zeitlich hoch aufgelösten Monitoring der Wassergüte ist mittlerweile zu einem festen Bestandteil der Siedlungswasserwirtschaft geworden. Für die Untersuchungen in dieser Masterarbeit wurden Spektrometersonden vom Typ „spectro::lyser“, „i::scan“ und „soli::lyser“ der Firma s::can Messtechnik GmbH verwendet. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Sonden sind vielfältig. So können Grenzwerte des Roh- und Trinkwassers laufend kontrolliert werden, wodurch bei einer gesundheitlichen Gefährdung rechtzeitig eingegriffen werden kann. Mit Spektrometersonden kann die Qualität von Oberflächengewässern und Grundwasser erfasst werden, womit schädliche Auswirkungen auf die Umwelt vermieden werden können. Im Abwasserbereich ist es der Kläranlage möglich, bei Belastungsspitzen durch eine kontinuierliche und zeitlich hoch aufgelöste Konzentrationsmessung unterschiedlicher Parameter der Abwasserqualität dementsprechend zu reagieren. Die Einleitung von industriellen Abwässern kann ebenfalls mit Spektrometersonden erfasst und kontrolliert werden. Diese sind, abhängig von der Branche, mit unterschiedlichen Schadstoffen belastet und müssen vor der Einleitung ins Gewässer behördlichen Anforderungen entsprechen.

2.3.1 Prinzip der UV/VIS-Messtechnik

Für die folgende Beschreibung des Prinzips der UV/VIS-Messtechnik wurden Hochedlinger (2005), Steger (2011) und das Handbuch der Spektrometersonden s::can Messtechnik GmbH (2011) als Grundlage herangezogen.

UV/VIS-Spektrometersonden folgen dem Prinzip der Lichtschwächung in einem bekannten Wellenlängenbereich. Dabei wird von einer Sendeeinheit ein Lichtstrahl abgesendet, welcher das zu untersuchende Medium passiert und abhängig von den Inhaltsstoffen abgedämpft wird. Über einen Detektor an der Empfangseinheit wird der absorbierte Lichtstrahl über einen Wellenlängenbereich vermessen. Jeder Inhaltsstoff wird durch bestimmte Spektren charakterisiert und kann dadurch einer bestimmten Wellenlänge bzw. einem bestimmten Wellenlängenbereich zugeordnet werden. Es wird zwischen einem ultravioletten und einem sichtbaren Bereich unterschieden, deren Grenze bei 400 nm liegt (siehe Abbildung 2-6). Bei stark konzentrierten Proben wird die Intensität des Lichtstrahls stärker geschwächt als bei verdünnten Proben. Zwischen Absorption und Konzentration besteht ein linearer Zusammenhang (Langergraber u. a., 2003; Van Broeke, 2007). Durch das Zweistrahlprinzip wird parallel zur Messung ein interner Strahl durch ein Referenzmedium gesendet, womit man die gesuchte Absorption durch Vergleichen der zwei Lichtintensitäten erhält. Des Weiteren werden durch das Messinstrument bedingte Einflüsse auf die Qualität der Messung kompensiert (z. B. Alterung der Xenon-Lampe in der Sendeeinheit).

Die Spektrometersonden vom Typ „spectro::lyser“ zeichnen Absorptionen in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 750 nm auf und können diese in Echtzeit darstellen. Sie können direkt (in-situ) im Untersuchungsmedium oder in einer Durchflussvorrichtung (ex-situ) positioniert werden. Der direkte Einbau im Untersuchungsmedium hat den Vorteil, dass mögliche Messfehler bezüglich Probenahme, Transport, Lagerung etc. wegfallen. Alle 2,5 nm werden Absorptionen aufgenommen, womit 221 Absorptionen je Messung erfasst werden. Eine Messung dauert ungefähr 15 Sekunden. Abhängig vom Einsatzgebiet der Sonden wird im Abwasser zwischen zwei Messpfadlängen unterschieden. Für geringe Konzentrationen wie beispielsweise im Ablauf einer Kläranlage wird eine Messpfadlänge von 5 mm herangezogen. Im Zulauf einer Kläranlage sind höhere Konzentrationsbereiche und eine damit verbundene größere Lichtschwächung zu erwarten, weshalb dort Sonden mit einer Messpfadlänge von 2 mm verwendet werden.

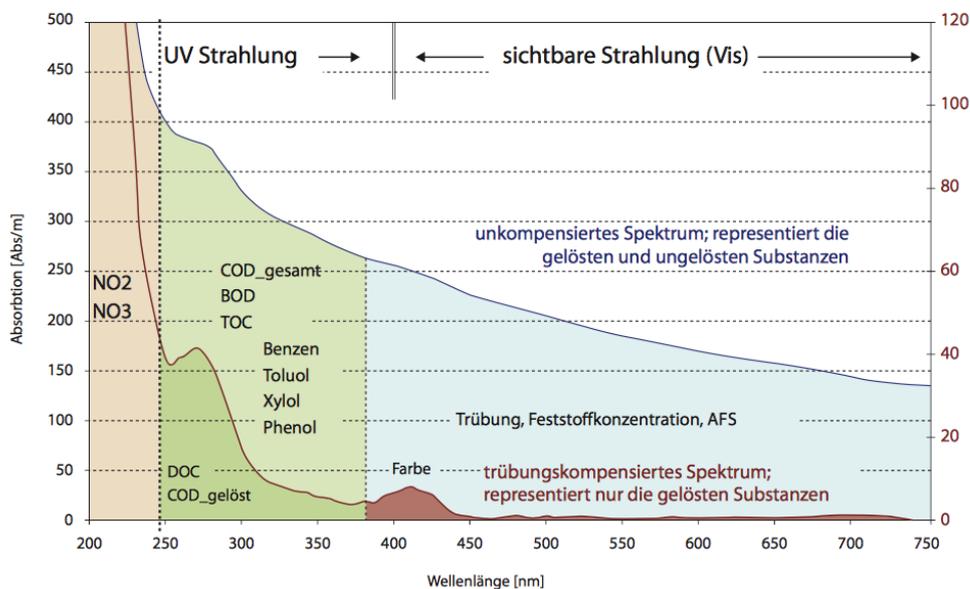


Abbildung 2-6: Absorptionsspektren (Firma s::can Messtechnik GmbH: <http://www.s::can Messtechnik GmbH.at>, Zugriff am 15.09.2017)

Die Sonden vom Typ „i::scan“ und „soli::lyser“ arbeiten ebenfalls nach dem oben beschriebenen Prinzip der Lichtschwächung. Der i::scan arbeitet als Mehrwellenlängen-Photometer mit schmalbandigen Lichtquellen. Es können die Trübung, Organik, UV254 und Farbe erfasst werden. Für organische Parameter werden unterschiedliche Wellenlängen im UV-A-, UV-B- und UV-C-Bereich verwendet. Lichtquellen im sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich dienen zur Erfassung von Farb-, Feststoff- und Trübung. Der soli::lyser ist eine spezielle, auf Feststoff ausgelegte Sonde, welche sowohl im Zulauf als auch im Ablauf einer Kläranlage installiert werden kann. Die Sonde ist in der Lage, einen Konzentrationsbereich von 0-1500 mg/l direkt im Medium zu messen. Nahes Infrarot im Bereich von 880 nm

dient als Lichtquelle, wodurch Störungen durch verfärbte Medien verhindert werden. Etwaige Temperaturabhängigkeiten werden durch Messung der Lichtintensität ausgeglichen.

Alle Spektrometersonden vom Typ „spectro::lyser“ der s::can Messtechnik GmbH bestehen prinzipiell aus drei Hauptbestandteilen: der Sendeeinheit mit einer Xenon-Lampe, der Messstrecke jeweils für den Messstrahl und den internen Strahl sowie der Empfangseinheit mit dem Detektor (Abbildung 2-8). Der Lichtstrahl durchdringt das Untersuchungsmedium zwischen den Messfenstern und kommt dadurch mit der Abwassermatrix in Berührung.

Die Bestandteile der Sonde vom Typ spectro::lyser in Abbildung 2-7 lauten wie folgt:

1. Sondengehäuse (Detektorseite)
2. Messstrecke
3. Sondengehäuse (Lampenseite)
4. Anschluss für die automatische Reinigung (Version 2)
5. Kabeldurchführung
6. Sondenkabel

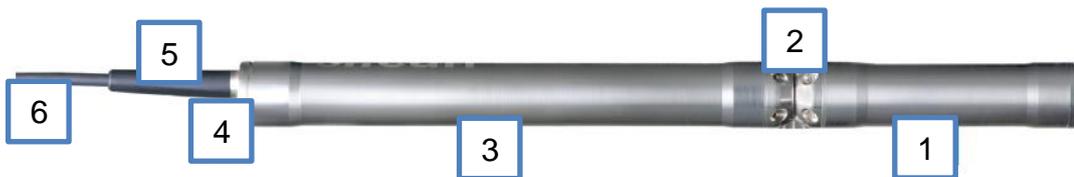


Abbildung 2-7: Übersicht über die Bestandteile einer Sonde mit einer Messpfadlänge von 2 mm (Firma s::can Messtechnik GmbH: <http://www.s-can.at>, Zugriff am 15.09.2017, mod.)

Die Empfangseinheit besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen: einerseits aus dem Detektor mit 256 feststehenden Photodioden, andererseits aus der Betriebselektronik für die Steuerung und Regelung des Messablaufs. Durch ein optisches System werden Licht- und Kompensationsstrahl fokussiert und auf den Detektor weitergeleitet. Die 256 feststehenden Photodioden im Detektor empfangen das Licht, wodurch ein sogenannter Fingerabdruck (Fingerprint) entsteht. Unter einem Fingerprint versteht man die Darstellung des Absorptionsspektrums für einen konkreten Zeitpunkt in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die in der Betriebselektronik berechneten Fingerprints werden dafür verwendet, die einzelnen Parameter bzw. Messgrößen zu ermitteln.

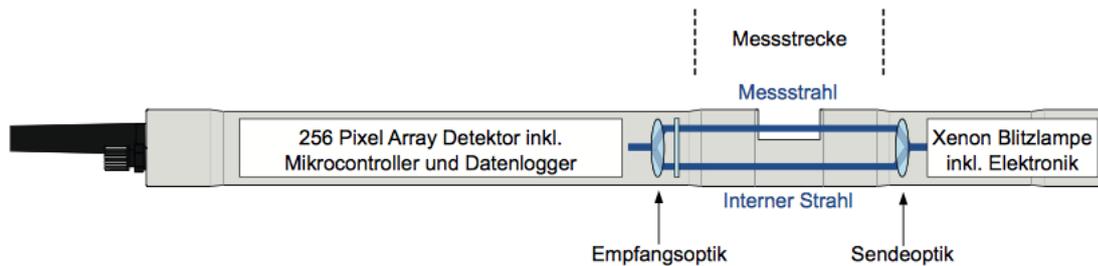


Abbildung 2-8: Schnitt durch eine spectro:lyser Sonde mit den Bestandteilen (Firma s::can Messtechnik GmbH: <http://www.s-can.at>, Zugriff am 15.09.2017)

2.3.2 Kalibrierung der UV/VIS-Spektrometersonde

Kalibrierung wird als Vorgang zur Erstellung oder Implementierung einer Kalibration bezeichnet. Die Spektrometersonden von s::can Messtechnik GmbH sind ab Werk mit einer globalen Kalibration ausgestattet, damit diese sofort einsatzbereit sind und eine indirekte Konzentrationsmessung möglich ist. Möchte man die Sonde an die tatsächlichen Konzentrationen vor Ort anpassen, braucht man eine lokale Kalibration mit Hilfe einer Vergleichsanalytik, um eine entsprechende Justierung der Sonde durchzuführen. Da bei der analytischen Vergleichsmessung Stichproben herangezogen werden, während Sonden die Konzentrationen direkt im Medium erfassen, wird die Qualität der Kalibration sowohl von der Verfahrensstandardabweichung der Vergleichsuntersuchung als auch vom Probenahmefehler (Medienhomogenität etc.) beeinflusst. Die Probenahme sollte nach Möglichkeit so erfolgen, dass der potenziell auftretende Konzentrationsbereich möglichst vollständig und gleichmäßig abgedeckt wird.

Um eine Kalibrierung durchzuführen, wird grundsätzlich auf mathematische Methoden zurückgegriffen. Mit Hilfe von Regressionsanalysen wird ein Zusammenhang zwischen unabhängigen, oft x genannten, und abhängigen Variablen y aufgestellt. Dabei wird zwischen univariaten und multivariaten Regressionen unterschieden. Bei der univariaten Regression wird der Einfluss einer unabhängigen Variable auf eine abhängige Variable untersucht. Multivariate Regressionsmethoden berücksichtigen hingegen mehrere unabhängige Variablen für die Beschreibung einer abhängigen Variable. In dieser Masterarbeit wurden ausschließlich univariate Methoden für die Kalibrierung verwendet. Theoretische multivariate Ansätze (z. B. PLS, EVO, SVM) sind sehr komplex und werden in dieser Arbeit nicht behandelt, als Beispiele für weiterführende Literatur wird auf Langergraber (2003), Lepot (2016) und Nitzl (2010) verwiesen.

Univariate lineare Regression:

Da es viele unterschiedliche univariate Methoden zur Kalibrierung von UV/VIS-Spektrometersonden gibt, wird nachfolgend jene Methode näher erläutert, die in dieser Arbeit zur Anwendung kommt.

Bei der univariaten linearen Regression gibt es eine unabhängige Variable x und eine abhängige Variable y . Der Zusammenhang dieser Variablen kann unter anderem mit einer Geradengleichung beschrieben werden:

$$y = b_0 + b_1 * x \quad \text{Gleichung 2-1}$$

mit:

b_0 ... y -Achsenabschnitt / Ordinatenabschnitt (Intercept), b_1 ... Steigung der Geraden (Slope)

Ziel ist es, dass sich die Regressionsgerade so gut wie möglich den gemessenen Punkten annähert, sodass die Summe der Abweichungsquadrate aller Punkte von der Geraden ein Minimum ergibt. Dieses Verfahren wird auch Least Square-Verfahren genannt (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) und ist die am häufigsten verwendete Zielfunktion zur Lösung eines Optimierungsproblems. Die Differenz zwischen dem vorhergesagten und dem gemessenen Wert wird als Residuum e_i bezeichnet, welches wie folgt berechnet wird:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{Gleichung 2-2}$$

mit:

y_i ... gemessener Wert, \hat{y}_i ... vorhergesagter Wert

Korrelationsanalyse:

Die Art und Form des Zusammenhangs zwischen einer unabhängigen und einer abhängigen Variable wird in der Regressionsanalyse bestimmt. Mit Hilfe der Korrelationsanalyse wird die Stärke des Zusammenhangs zwischen den Variablen ermittelt. Dabei werden zwei Hilfsmittel für die Bestimmung herangezogen.

Der Korrelationskoeffizient r wird als Maß für die Intensität des linearen Zusammenhangs zwischen zwei Datenreihen bezeichnet. Dieser bewegt sich in einem Bereich von -1 bis 1. Nimmt die Korrelation den Wert 1 an, spricht man von einer positiven Korrelation, das heißt, dass die abhängige Variable mit steigender unabhängiger Variable ebenfalls zunimmt. Eine Korrelation von -1 ist eine negative Korrelation, was bedeutet, dass die abhängige Variable mit zunehmender unabhängiger Variable kleiner wird. Bei einem Korrelationskoeffizienten von 0 weisen die Variablen keinen linearen Zusammenhang auf.

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 * \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

mit:

x_i, y_i ... gemessener Wert, \bar{x}, \bar{y} ... arithmetische Mittel von x/y

Durch das Bestimmtheitsmaß R^2 wird der lineare Zusammenhang zwischen den Variablen angegeben. Je näher der Wert bei 1 liegt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenhangs und dass damit die vorhergesagten Werte auf der Regressionsgeraden liegen. Die Berechnung des Bestimmtheitsmaßes

kann der Gleichung 2.4 entnommen werden, bei der linearen Regression entspricht dieses jedoch dem quadrierten Korrelationskoeffizienten r^2 .

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

mit:

y_i ... gemessener Wert, \hat{y}_i ... vorhergesagter Wert, \bar{y} ... arithmetische Mittel von y

Als Beispiele für weiterführende Information wird auf das Handbuch der Firma s::can Messtechnik GmbH sowie auf Kessler (2007) und Holland & Scharnbacher (2015) verwiesen.

2.4 Messtechnische Grundlagen

Da jede Messung mit Unsicherheiten behaftet ist (Unsicherheiten bei der Probenahme, Ablesefehler, Gerätefehler etc.), müssen Abweichungen und Messfehler beim Auswerten der Ergebnisse unbedingt berücksichtigt werden, um die Qualität der Daten beurteilen zu können. In diesem Abschnitt sollen die messtechnischen Grundzusammenhänge, Begrifflichkeiten und Einflüsse auf Messabweichungen näher erklärt und beschrieben werden.

2.4.1 Grundbegriffe des Messens

Die nachfolgend erläuterten Definitionen beruhen auf dem Merkblatt DWA-M 181 (2011).

Messgröße:

Eine Messgröße entspricht der physikalischen Größe, welche in der Messung gemessen wird (z. B. Durchfluss, Temperatur etc.).

Messwert:

Als Messwert wird der gemessene Wert einer Messgröße bezeichnet, welcher als Produkt von Zahlenwert und Einheit angeführt wird (z. B. 1 m³/s).

Messergebnis:

Das Messergebnis ist der gesuchte Wert einer Messgröße. Dabei wird zwischen dem direkten und dem indirekten Messergebnis unterschieden. Entspricht der Messwert dem Messergebnis, liegt ein direktes Messergebnis vor. Wenn das Messergebnis durch eine mathematische Beziehung aus mehreren Messwerten berechnet wird, spricht man von einem indirekten Messergebnis.

In der Praxis ist nur die Näherung an einen gesuchten Wert, nicht aber die genaue Bestimmung des „wahren“ Wertes möglich. Ein Messergebnis besteht immer aus einem Messwert mit einer bestimmten Messunsicherheit.

Einflussgröße:

Physikalische Größen, welche systematische Abweichungen der gemessenen Werte erzeugen, werden als Einflussgröße bezeichnet.

Messsignal:

Ein Messsignal ist die elektronische Übertragung von Messwerten oder -ergebnissen.

Messeinrichtung:

Messeinrichtungen sind alle Geräte, die für die Messung verwendet werden (z. B. Sensoren, Ausgabegeräte).

2.4.2 Messgenauigkeit

Da der gesuchte Wert einer Messgröße in der Realität nicht ermittelt werden kann, gibt es verschiedene Arten von Messabweichungen, bei denen das Messergebnis vom wahren Wert abweicht. Die Messgenauigkeit wird nicht durch Zahlenwerte definiert, sondern durch die Maßnahmen und Absichten, das Messergebnis bestmöglich an den „wahren“ Wert anzunähern. Diese Maßnahmen wären z. B. die Vermeidung von Störeinflüssen während der Messungen oder die richtige Auswahl der Messmethode.

Messabweichung:

Die Differenz zwischen dem tatsächlich gemessenen und dem angenommenen richtigen Wert wird als Messabweichung bezeichnet. Grundsätzlich wird zwischen folgenden Abweichungen unterschieden (siehe Abbildung 2-9).

- Grobe Messabweichung
- Zufällige Messabweichung
- Systematische Messabweichung

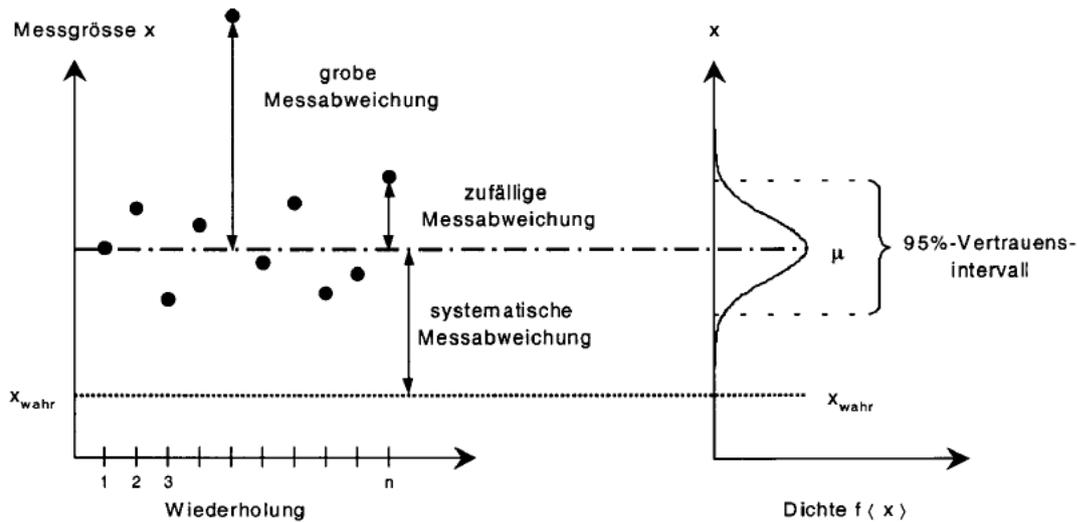


Abbildung 2-9: Grobe, zufällige und systematische Messabweichungen (Thomann & Michael, 2002)

Grobe Messabweichung:

Die grobe Messabweichung wird durch menschliche Fehler, Fehlfunktionen oder Defekte der Messeinrichtungen hervorgerufen und zeichnet sich durch sehr große Abweichungen vom richtigen Wert aus. Diese Arten von Messabweichungen sind in der Datenauswertung zu eliminieren und die Ursache ist abzuklären.

Zufällige Messabweichung:

Messabweichungen, die unvorhersehbar sind, werden als zufällige Messabweichungen bezeichnet. Sie werden durch zufällige Veränderungen von Einflussgrößen verursacht (z. B. Ablagerungen), deren Einfluss durch eine Steigerung der Anzahl der Messungen reduziert werden kann.

Systematische Messabweichung:

Systematische Messabweichungen sind Abweichungen, die nicht eliminiert, sondern nur reduziert werden können. Sie treten in verschiedensten Formen während der gesamten Messung auf und zeigen sich als eine konstante Verschiebung der Messwerte. Sie werden z. B. durch falsch geeichte Messgeräte oder Temperatureinflüsse verursacht.

Die unten angeführte Abbildung 2-10 zeigt einen Überblick über die Arten der Messabweichungen bei Messungen von Wasserständen und Durchflüssen in Abwasseranlagen sowie deren mögliche Ursachen.

| Art | Ursachenbereiche | | | |
|--------------------------|---|--|--|---|
| | Gerät | Betrieb | Hydraulik | Software |
| systematische Abweichung | <ul style="list-style-type: none"> • Nullpunkt • Hysterese • Umwelteinflüsse • Kennliniendrift • Teildefekte | <ul style="list-style-type: none"> • Installation • Parameterjustierung • Kalibrierung • Beobachterfehler | <ul style="list-style-type: none"> • Bauwerkshydraulik • hydraulische Randbedingungen | <ul style="list-style-type: none"> • Berechnungsalgorithmen • Programmfehler • Geräte-/Systemdaten |
| zufällige Abweichung | <ul style="list-style-type: none"> • Umwelteinflüsse • Kennliniendrift • Teildefekte | <ul style="list-style-type: none"> • Ablagerungen • Gerinnebewuchs • Umwelteinflüsse • Beobachtereinflüsse | <ul style="list-style-type: none"> • Oberflächenwellen • Turbulenz • Irregularitäten im Strömungsfeld | |

Abbildung 2-10: Arten und Ursachen von Messabweichungen aus dem Merkblatt DWA-M 181 (2011) (DWA, 2011)

Messfehler:

Messfehler sind nicht korrigierte Messabweichungen. Des Weiteren unterscheidet man zeitlich konstante und zeitabhängige Fehler (siehe Abbildung 2-11)

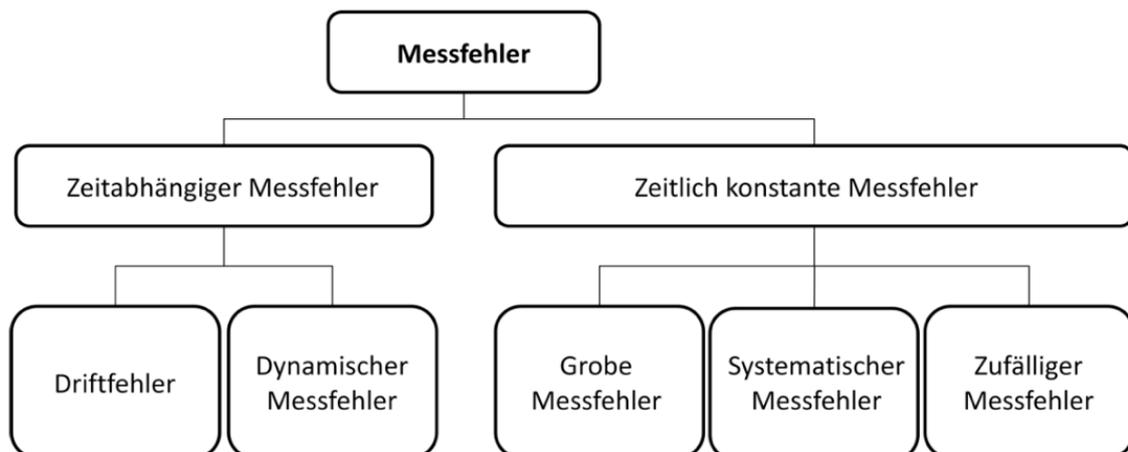


Abbildung 2-11: Unterscheidung der Messfehler (Zillig, 2010)

Messunsicherheiten:

Die Messunsicherheit unterteilt sich in nicht korrigierte zufällige und systematische Messabweichungen. Messergebnisse können sich, obwohl sie eine hohe Messunsicherheit haben, den Werten einer gesuchten Messgröße gut annähern. Beispiele für mögliche Quellen von Messunsicherheiten wären:

- Nicht repräsentative Messstelle
- Unzureichende Kenntnis/Messung der Umwelteinflüsse
- Unzureichende Auflösung oder unzureichendes Ansprechverhalten des Messgeräts
- Ungenaue Werte von Konstanten, Parametern und Kennlinien
- Näherungen und Annahmen bei der Methode und Durchführung der Messung
- Personell bedingte Abweichungen beim Ablesen analoger Messgeräte

Standardunsicherheit u :

Die Standardunsicherheit u ist die statistisch geschätzte Standardabweichung von mehrmals durchgeführten Messungen der untersuchten Messgröße. Sie dient auch als Basisgröße zur Ermittlung von Unsicherheiten von Messungen.

Kombinierte Standardunsicherheit u_c :

Als kombinierte Standardunsicherheit u_c wird die Unsicherheit einer Ergebnisgröße bezeichnet. Diese setzt sich aus der Standardunsicherheit der einzelnen Messungen zusammen, welche mit Hilfe analytischer oder numerischer Verfahren ermittelt werden können.

Absolute Messabweichung x_a :

Der Unterschied zwischen dem gemessenen Wert x und dem Sollwert x_{soll} wird als absolute Messabweichung definiert (siehe Glg. 2-5)

$$x_a = x - x_{soll} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

mit:

x ... gemessener Wert, x_{soll} ... Sollwert / „wahrer Wert“

Relative Messabweichung x_a^*

Die relative Messabweichung ist das Verhältnis zwischen der absoluten Abweichung zum „wahren“ Wert und wird in Prozent angegeben (siehe Glg. 2-6)

$$x_a^* = \frac{x - x_{soll}}{x_{soll}} (\% \text{ v. M.}) \quad \text{Gleichung 2-6}$$

mit:

x ... gemessener Wert, x_{soll} ... Sollwert / „wahrer Wert“

Fehlergrenzen:

Fehlergrenzen sind festgelegte Werte, die eine positive oder negative Messabweichung vom Sollwert annehmen kann. Messergebnisse, die innerhalb dieser Abweichung vom Sollwert liegen, sind zulässig; Messergebnisse, die diese Grenze überschreiten, sind hingegen zu verwerfen.

$$x_{soll} - G_u \leq x \leq x_{soll} + G_o \quad \text{Gleichung 2-7}$$

mit:

x ... gemessener Wert, x_{soll} ... Sollwert / „wahrer Wert“, G_u ... untere Grenze, G_o ... obere Grenze

Für weiterführende Literatur wird auf die DWA-M 181 (2011) sowie Haller & Peter (2002) verwiesen.

2.5 Probenahme von Abwasser

Dieser Abschnitt widmet sich den Arten der Probenahme und den Einflüssen, die diese auf die Kalibration haben können. Das Funktionsprinzip von Probenahmegeräten wird in dieser Masterarbeit nicht näher erläutert, dafür wird auf Hofer (2012) verwiesen.

2.5.1 Allgemeines zur Probenahme von Abwasser

In Abbildung 2-12 wird die große Bedeutung einer sorgfältig durchgeführten Probenahme dargestellt. Die Probenahme dient als Fundament für den Untersuchungsprozess von Abwasser und beeinflusst nicht nur die analytische Bestimmung, sondern auch das Ergebnis der Abwasserinhaltsstoffe. Somit liegt das größte Fehlerpotential im Vergleich zu den restlichen Arbeitsschritten in der Probenahme und kann bei falscher Durchführung nicht wiederholt oder mit sehr genauer Analytik kompensiert werden.

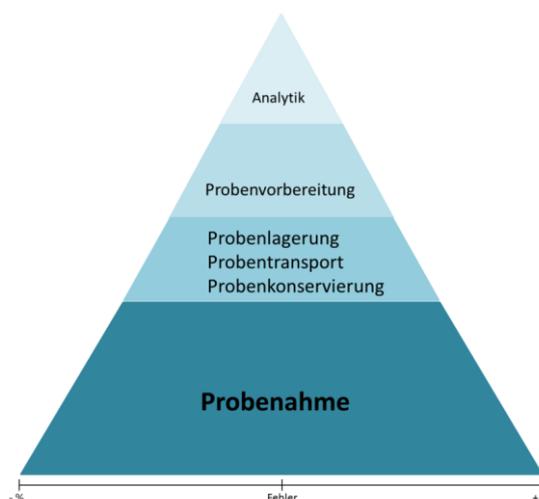


Abbildung 2-12: Mögliche Fehlerquellen und deren Größenordnung bei Probenahme und Analytik (Umweltbundesamt u. a., 2015)

In Österreich gelten derzeit folgende Normenwerke für die automatische Probenahme von Abwasser:

- ÖNORM EN ISO 5667-3: 2013 04 15: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (ISO 5667-3:2012)
- ÖNORM EN 16479: 2014 10 01: Wasserbeschaffenheit - Leistungsanforderungen und Konformitätsprüfungen für Geräte zum Wassermonitoring - Automatische Probenahmegeräte für Wasser und Abwasser

2.5.2 Arten der Probenahme

Die nachfolgende Beschreibung beruht auf Scheffknecht (2008), Hofer (2012) sowie der ÖNORM EN 16479 (2014).

Stichprobe

Eine Stichprobe erhält man durch eine Einzelentnahme aus dem zu untersuchenden Medium zu einem festgelegten Probenahmezeitpunkt an einem bestimmten Probenahmeort. Die Proben können auf unterschiedlichste Weise entnommen werden: als Schöpfprobe mit Schöpfbecher, aus einem Entnahmehahn oder mit Hilfe von Probenahmeflaschen.

Obwohl die Stichprobe oft die einzige Möglichkeit ist, Proben zu generieren, sind bedingt Aussagen über die Abwasserqualität möglich. Des Weiteren können die Proben durch Berührung der Gerinnewand verfälscht werden, da es zu Ablösungen von Ablagerungen kommen kann.

Qualifizierte Stichprobe

Die qualifizierte Stichprobe ist eine Mischung aus mindestens fünf Stichproben. Diese müssen in einem Zeitraum von zwei Stunden im Abstand von mindestens zwei Minuten mit einem konstanten Volumen entnommen werden.

Mischprobe

Bei Mischproben unterscheidet man grundsätzlich zwischen einer kontinuierlichen und einer diskontinuierlichen Probenahme.

Eine kontinuierliche Probenentnahme erreicht man durch Entnahme eines Teilstroms proportional zum Volumenstrom. Diese Variante der Probenahme ist zwar ein sehr genaues Verfahren, in der Praxis auf Grund der Schwankungen des Abflusses jedoch sehr schwer umzusetzen. Aus diesem Grund wird diese Art der Probenahme nicht näher beschrieben.

Die diskontinuierliche Probennahme erreicht man durch Vermischen mehrerer Stichproben über einen festgelegten Zeitraum, dabei gibt es folgende Methoden:

- Zeitproportionale Probenahme - CTCV (Constant Time / Constant Volume)

- Mengenproportionale Probenahme
 - Volumenproportionale Probenahme - CVVT (Constant Volume / Variable Time)
 - Durchflussproportionale Probenahme - CTVV (Constant Time / Variable Volume)
- Ereignisgesteuerte Probenahme

2.5.3 Zeitproportionale Probenahme - CTCV (Constant Time / Constant Volume)

Bei dieser Methode werden konstante Probenvolumen in konstanten Zeitabständen entnommen und anschließend vermischt. Sinnvoll ist diese Methode nur für gleichbleibende und gering schwankende Volumenströme (siehe Abbildung 2-13).

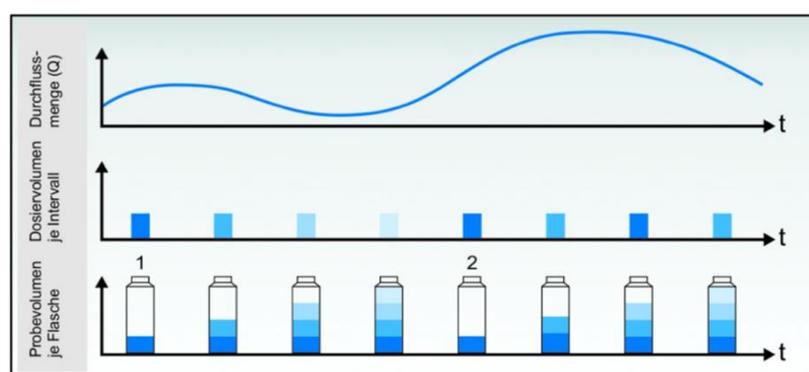


Abbildung 2-13: Zeitproportionale Probenahme (WaterSam, <http://www.watersam.com>, Zugriff am 08.11.2017)

2.5.4 Volumenproportionale Probenahme - CVVT (Constant Volume / Variable Time)

Für das volumenproportionale Verfahren wird ein konstantes Teilprobenvolumen nach Durchfluss eines konstanten Wasservolumens entnommen (siehe Abbildung 2-14).

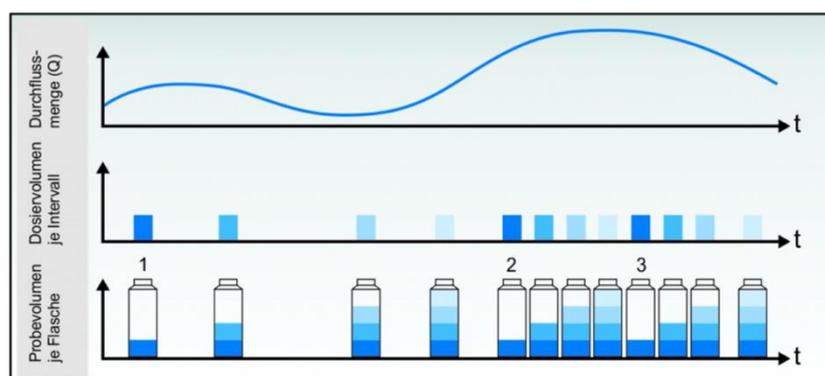


Abbildung 2-14: Volumenproportionale Probenahme (WaterSam, <http://www.watersam.com>, Zugriff am 08.11.2017)

2.5.5 Durchflussproportionale Probenahme - CTVV (Constant Time / Variable Volume)

Bei der durchflussproportionalen Probenahme erfolgt die Entnahme eines variablen Teilprobenvolumens abhängig vom Durchfluss in fixen Zeitabständen. Auf Grund der schweren Umsetzbarkeit in der Praxis wird dieses Verfahren seltener verwendet, obwohl es theoretisch die genaueste Methode ist (siehe Abbildung 2-15).

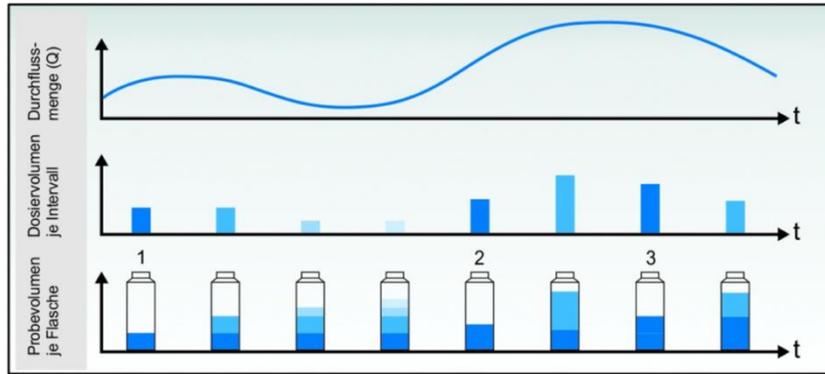


Abbildung 2-15: Durchflussproportionale Probenahme (WaterSam, <http://www.watersam.com>, Zugriff am 08.11.2017)

2.5.6 Ereignisgesteuerte Probenahme

Es werden abhängig von einem Ereignis Proben entnommen. Durch festgelegte Grenzwerte von Parametern (z. B. pH-Wert) wird der Start- und Endzeitpunkt der Probennahme definiert. Die Probenentnahme kann abhängig vom Anwendungsfall zeit-, volumen-, oder durchflussproportional erfolgen (siehe Abbildung 2-16).

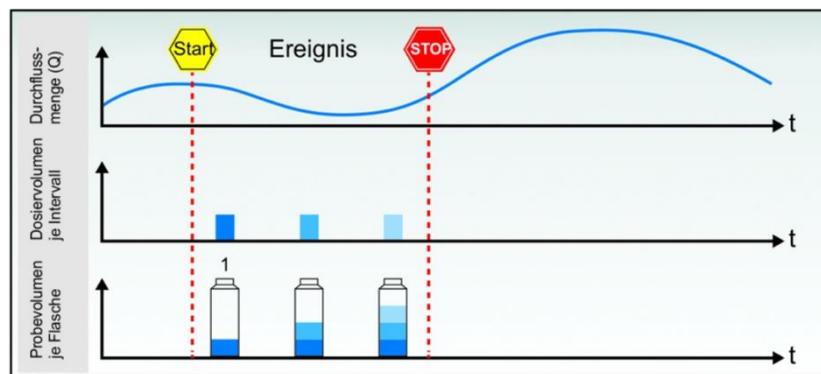


Abbildung 2-16: Ereignisgesteuerte Probenahme (WaterSam, <http://www.watersam.com>, Zugriff am 08.11.2017)

2.5.7 Einfluss der Probenahme auf Kalibrierung von UV/VIS-Sonden

In der Regel werden die Referenzmessungen im Labor nur unter Berücksichtigung des analytischen Fehlers den Sensorwerten gegenübergestellt, wodurch der Gesamtfehler der Messung, der durch Probenahme, Transport und Lagerung entsteht, nicht mehr berücksichtigt wird (Langergraber u. a., 2003).

Die Auswirkung der Probenahme auf die Kalibrierung wird in Langergraber (2003) beschrieben. Dabei wurden Proben auf zwei unterschiedliche Arten untersucht. Die erste Probe wurde in-situ mit den Sonden vermessen, während für die Referenzanalytik Proben entnommen und der Zeitpunkt der Entnahme vermerkt wurde. Die durchgeführte lineare Regression ergab dabei ein Bestimmtheitsmaß von 60,6 %. Für die zweite Untersuchung wurden Proben aus dem Medium gezogen, die anschließend im Labor und mit Sensorik untersucht wurden. Es wurde eine Korrelation von 97,8 % erzielt, was auf die unterschiedliche Probenahmestrategie zurückzuführen ist.

Nach Bertrand-Krajewski (2002) und Dittmer & Gutjahr (2010) können des Weiteren folgende Einflüsse zu Unsicherheiten in den Wertepaaren bei einer konventionellen Probenahme führen:

- Probenlagerung und Konservierung
- Analytisches Verfahren im Labor
- Eingeschränkte Repräsentativität der Einzelproben aufgrund eines geringen Volumens
- Lage der Ansaugöffnung, der Ansauggeschwindigkeit etc.
- Unsicherheit der Durchflussmessung bei der Bestimmung mittlerer Ereigniskonzentrationen
- Kurzfristige Variation der Konzentration, welche mit diskontinuierlicher Probenahme nicht erfasst werden
- Nicht erfasste Proben zu Beginn und am Ende eines Ereignisses

2.6 Beschreibung der Messstellen

Im Rahmen des Projekts „TEMPEST - Erfassung von Emissionen ausgewählter Spurenstoffe aus Kanalsystemen und Handlungsoptionen zu deren Minderung und Optimierung einer alternativen Nachweismethode für Kunststoffpartikeln in Wasserproben“ wurden an zwei Orten im Stadtgebiet von Graz Messstationen zur Beprobung von Regenwetterabflüssen während Niederschlagsereignissen in einem Mischwasserkanal und einem Niederschlagswasserkanal errichtet (siehe Abbildung 2-17). Dort generierte Proben werden für die messtechnische und analytische Bestimmung von Feinpartikeln in dieser Arbeit verwendet.

Die Gebiete liegen auf einer Seehöhe von 300 bis 400 m. ü. A. und bestehen hauptsächlich aus versiegelten Flächen. Untersucht werden ein Mischwassersystem und ein Niederschlagswasserkanal. Außerdem werden für weitere Mischwasseruntersuchungen Proben im Zulauf der Kläranlage Graz-Gössendorf herangezogen.



Abbildung 2-17: Lage der „TEMPEST“-Messstationen (Google Earth, Zugriff am 17.12.2017)

2.6.1 Messstelle Graz-Mischwasser

Das erste Untersuchungsgebiet befindet sich südwestlich der Technischen Universität Graz (siehe Abbildung 2-18) mit einer Entfernung von 1,50 km Luftlinie. Dabei handelt es sich um ein Mischwasserentlastungsbauwerk, an das ein Kanalsystem mit einer Länge von 46,5 km angeschlossen ist. In den letzten Jahren wurde das Einzugsgebiet durch Umschlussarbeiten erweitert und weist mittlerweile eine Fläche von rund 456 ha auf, wovon 28 % versiegelte Flächen sind. Es besitzt eine durchschnittliche Bevölkerungsdichte von circa 43 Einwohnern pro Hektar. In diesem Untersuchungsgebiet befindet sich außerdem noch ein Stauraumkanal mit einem Fassungsvermögen von 2300 m³, der über eine Drossel entleert werden kann. Charakterisiert wird das Gebiet durch eine stärkere Verbauung im Osten und eine offene Siedlungsstruktur im Westen. Einzig zwei größere Indirekteinleiter durch eine Brauerei und einen Pharmakonzern sind vorhanden. Weiterführend wird dieses Einzugsgebiet als „MS-Mischwasser“ bezeichnet (Hofer, 2012). In Abbildung 2-19 ist die errichtete Messhütte, mit den darin enthaltenen Probenahmegeräten, dargestellt welche als Schutz gegen atmosphärische Einflüsse, Witterung sowie Vandalismus dient.

Die Kläranlage Graz stellt eine weitere Messstelle für Mischwasserproben dar. In den folgenden Kapiteln wird diese Messstelle als „MS-ARA-Graz-Zulauf“ bezeichnet.



Abbildung 2-18: Lage und Einzugsgebiet der Messstelle Graz-Mischwasser



Abbildung 2-19: Errichtete Messhütte mit den Probenahmegeräten an der MS-Mischwasser

2.6.2 Messstelle Graz-Niederschlagswasser

Das zweite Untersuchungsgebiet befindet sich in der Ziegelstraße (siehe Abbildung 2-20) und damit nördlich der Technischen Universität Graz mit einem Abstand von 4,50 km Luftlinie. Es handelt sich um einen Niederschlagswasserkanal, der hauptsächlich den Oberflächenabfluss von Siedlungsstrukturen in den Stufenbach einleitet. Die kanalisierte Fläche beträgt ungefähr 42 ha und inkludiert einen Stauraumkanal mit einem Sandfang ohne Entlastung. Das Untersuchungsgebiet weist einen Versiegelungsgrad von 19,5 % auf. Der Stauraumkanal befindet sich circa 200 m vor der Einmündung in das Gewässer mit einem Fassungsvermögen von ungefähr 415 m³. Dieses Untersuchungsgebiet ist von keinen größeren Betrieben umgeben und besteht vorwiegend aus Wohngebiet. Für dieses Einzugsgebiet wird im weiteren Text die Bezeichnung „MS-Niederschlagswasser“ verwendet.



Abbildung 2-20: Lage und Einzugsgebiet der Messstelle Graz-Niederschlagswasser

Die Messhütte dieser Messstelle wird in Abbildung 2-21 dargestellt. In dieser sind das Probenahmegerät mit einem Probenahmeuntersatz als Reserve sowie weitere Messeinrichtungen, die für die Probenahme benötigt werden, enthalten.



Abbildung 2-21: Errichtete Messhütte mit den Probenahmegeräten an der MS-Niederschlagswasser

3 Methodik

Im folgenden Kapitel wird das in dieser Arbeit angewendete analytische Bestimmungsverfahren für AFS63 im Labor sowie die Methodik zur messtechnischen Erfassung dieses Parameters mithilfe von UV/VIS-Spektrometersonden erläutert.

Zur Erfassung des neuen Parameters mit Online-Sensorik musste ein Versuchsablauf erstellt werden, der möglichst einfach und nachvollziehbar in Laboratorien umzusetzen ist. Zudem wurden analytische Referenzmessungen benötigt, um einen Zusammenhang zur Sensormessung zu untersuchen und somit eine Quantifizierung von AFS63 mit den Sensoren nachzuweisen. Auch für diese galt es, ein Verfahren zu erstellen, das möglichst praktikabel ist. Die Wahl eines geeigneten Verfahrens wurde in Anlehnung an bestehende Normen zur AFS-Bestimmung vorgenommen. Auch wurde auf den Vorschlag von Dierschke und Welker (2014) Bezug genommen.

In Abbildung 3-1 wird die entwickelte Methodik dargestellt, die sich in fünf Bereiche aufteilen lässt. Der Versuchsaufbau beschreibt die Probenahme sowie die bereitgestellten Spektrometersonden der Firma s::can Messtechnik GmbH. Darüber hinaus werden die verwendeten Utensilien mit den genauen Typenbezeichnungen aufgelistet, um die Nachvollziehbarkeit und die Reproduzierbarkeit der Methode zu gewährleisten. Der Versuchsaufbau schildert alle Arbeitsschritte, die für eine messtechnische und analytische Erfassung für den Parameter AFS63 notwendig sind. Zudem gliedert sich die Methodik in zwei Phasen, deren Notwendigkeit ebenfalls im folgenden Kapitel erläutert wird. Mit der Versuchsdokumentation wurde nicht nur eine übersichtliche und kompakte Darstellung aller Ergebnisse angestrebt, sondern auch ein erster Datenpool für die Kalibrierung der Sonden erstellt. Die Versuchsauswertung beschäftigt sich mit der Auswahl der validen Sensordaten, der Kalibrierung der Sensorwerte sowie der Aufbereitung der Ergebnisse, die im darauffolgenden Kapitel diskutiert werden.

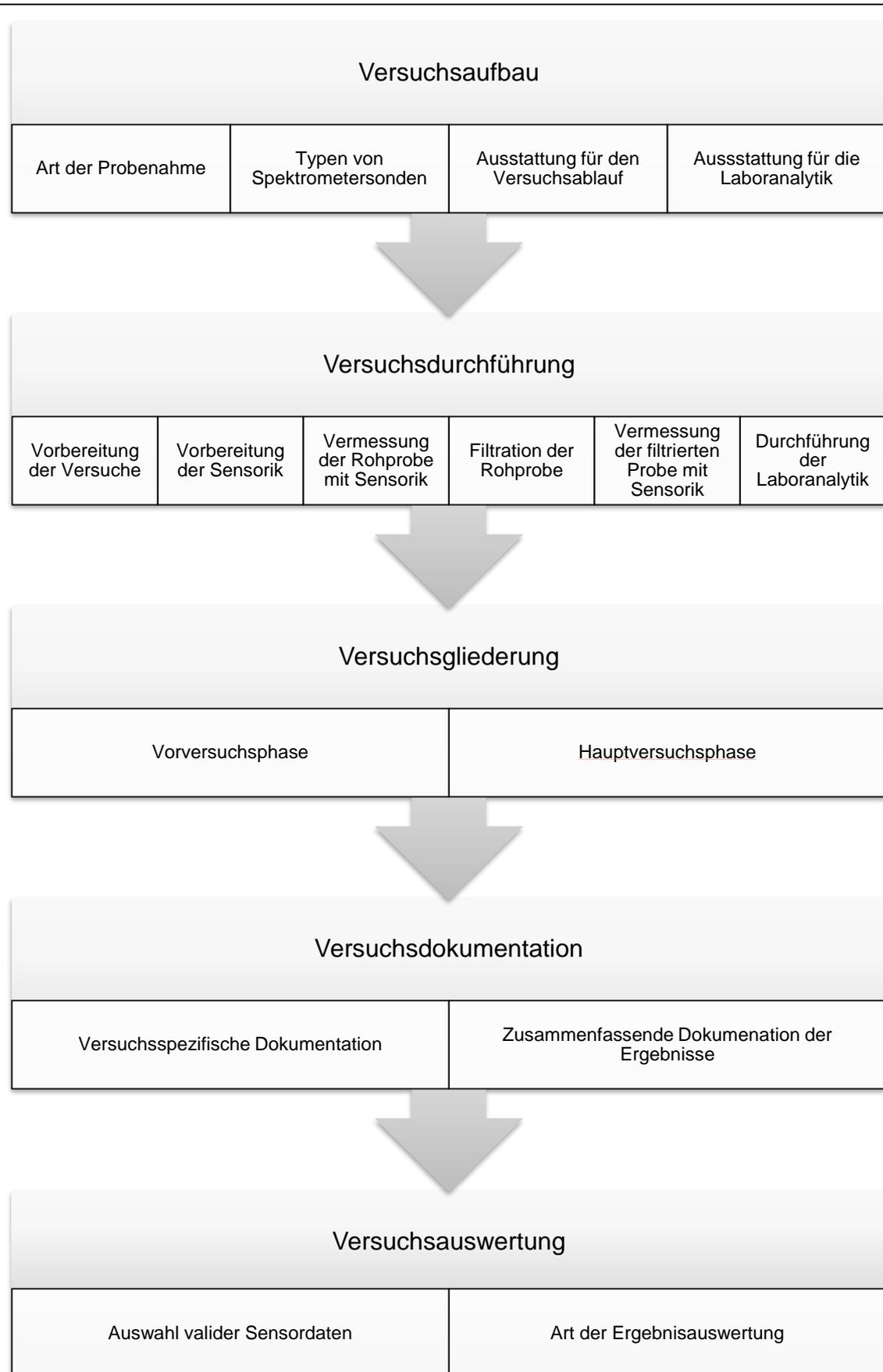


Abbildung 3-1: Methodischer Ansatz zur Erfassung von AFS63 mittels UV/VIS-Spektrometersonden

3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau enthält alle Überlegungen und Komponenten, die zur Umsetzung der Ziele in dieser Arbeit benötigt werden. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Schritte der verfolgten Probenahmestrategie, die Messtechnik, die Geräte und Materialien sowie die Versuchsanordnung im Labor erläutert.

3.1.1 Art der Probenahme

Die Probenahme von Regenwetterabflüssen infolge von Niederschlagsereignissen erfolgt mithilfe von automatischen Probenahmegeräten. Damit soll eine unabhängige und objektive Entnahme der Abwasserproben sichergestellt werden. Zur Parametrierung wird eine zeitproportionale Probenahmestrategie (siehe Abschnitt 2.5.3) in einem konstanten Zeitintervall von vier Minuten verwendet, wobei jeweils fünf Teilproben mit einem Volumen von 180 mL je Probenahmeflasche entnommen werden. Bei einer Gesamtanzahl von 24 Probenahmeflaschen ergibt sich somit eine maximale Gesamtprobenahmedauer von acht Stunden. Die Ansteuerung der Probenahmegeräte erfolgt durch gekoppelte Sensoren zur Messung des Wasserstands im Kanal, womit Start und Ende der Ereignisse detektiert werden können. Diese Parametrierung wurde an allen Messstellen analog umgesetzt, um die Vergleichbarkeit der Probenahme zu gewährleisten.

Die auf diese Weise generierten Ereignisproben werden in Vorbereitung für die Analysen möglichst zeitnah an den Messstellen abgeholt und zum Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz transportiert. Um einem eventuellen Konzentrationsabbau in den Proben vorzubeugen, werden diese nach dem Eintreffen am Institut in einem Kühlraum bei 4 °C bis zum Start der Analysen zwischengelagert.

Für die automatische Probenahme wurde an der Messstelle MS-Mischwasser ein Vakuumsystem vom Typ TP5C (aktiv gekühlt) der Fa. Maxx Mess- und Probenahmetechnik GmbH mit einer Ansaughöhe von ca. 1,5 m und an der Messstelle MS-Niederschlagswasser ein Peristaltiksystem vom Typ Liquiport 2010 CSP44 (ungekühlt) der Firma Endress+Hauser verwendet mit einer Ansaughöhe von ca. 6,5 m. Für jede Messstelle wurden im Zeitraum der Masterarbeit jeweils zwei idente Probenahmegeräte betrieben, um bei Ausfall eines Geräts trotzdem eine Probenahme zu gewährleisten. Zur Konservierung der entnommenen Proben waren die Probennehmer der MS-Mischwasser mit einer permanenten Kühlung ausgestattet. Aufgrund der deutlich geringeren organischen Verschmutzung wurde bei der MS-Niederschlagswasser auf eine Kühlung der Proben verzichtet.

Weitere Informationen über die verwendeten Probenahmegeräte sind der Tabelle 3-1 sowie den Homepages der Hersteller Maxx Mess- und Probenahmetechnik GmbH (www.maxx-gmbh.com) und Endress+Hauser (www.endress.com) zu entnehmen.

Eigenschaften der Probenahmegeräte an den Messstellen:

Tabelle 3-1: Übersicht über die verwendeten Probenahmegeräte

| | MS-Mischwasser | MS-Niederschlagswasser |
|------------------------------|------------------------------|--|
| Hersteller | MAXX | Endress+Hauser |
| Typenbezeichnung | TP5 C | Liquiport 2010 CSP44 |
| Aktive Kühlung | Ja | Nein |
| Art des Dosiersystems | Vakuum-System | Peristaltik-System |
| Dosiervolumen | 5-350 ml (180 ml verwendet) | 10 – 10.000 ml (180 mL verwendet) |
| Dosiergenauigkeit | < 2,5 % oder +- 3 ml | ±5 ml oder ±5 % des eingestellten Volumens |
| Behältervariante | 24 x 1,0 L Flasche (PE-HD) | 24 x 1,0 L Flasche (PE-HD) |
| Art der Probenahme | Zeitproportional | Zeitproportional |

3.1.2 Typen von Spektrometersonden

Die folgenden Beschreibungen und Informationen entsprechen sinngemäß den Ausführungen der Firma s::can Messtechnik GmbH (<http://www.s-can.at>).

Für diese Masterarbeit wurden UV/VIS-Spektrometersonden vom Typ „spectro::lyser“, „i::scan“ und „soli::lyser“ verwendet (siehe Tabelle 3-2). Bei den spectro::lyser Sonden werden zwei verschiedene Längen des optischen Messweges (OPL ... optical path length) eingesetzt, um eventuelle Auswirkungen bei der Erfassung des AFS63 zu beobachten. Generell wird eine Messpfadlänge von 2 mm im Zulauf einer Kläranlage eingesetzt, da mit einer sehr starken Lichtschwächung aufgrund der hohen Konzentration zu rechnen ist. Eine Messpfadlänge von 5 mm wird üblicherweise im Ablauf einer Kläranlage verwendet, da dort eine geringe Belastung des Abwassers mit Feststoffen vorhanden ist. Alle Sonden haben die Möglichkeit einer automatischen Reinigung über ein Druckluftsystem, die in dieser Arbeit jedoch nicht zum Einsatz gekommen ist.

Tabelle 3-2: Sondenübersicht

| Sondentyp | Seriennr. | Artikelnr. | Parameter | Sondennr. | OPL [mm] | Globale Kalibration |
|-------------------|------------------|-------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------------------|
| spectro::lyser V1 | 11280194 | A-1005-485p0t01-sEX | AFS, SAK254 | 1 | 5 | G254TI00V120 |
| spectro::lyser V1 | 10230056 | A-1002-485p0t01-sEX | AFS, SAK254 | 2 | 2 | G254TI00V120 |
| spectro::lyser V2 | 12150088 | SP-1-1-002-p0-t1-EX-075 | AFS, SAK254 | 3 | 2 | G254TI00V120 |
| i::scan V1 | 13330004 | xxx | SAK254, SAK860 | 4 | 5 | Spektren offen |
| i::scan V1 | 17110506 | xxx | SAK254, SAK860 | 5 | 5 | Spektren offen |
| soli::lyser V1 | 1138 | E-505-1-075 | AFS | 5 | 7 | Globale Kalibrierung |

Die spectro::lyser Sonde zeichnet sich durch ihr robustes Edelstahlgehäuse aus, welches auch explosionsicher ausgeführt ist und damit direkt ins Kanalsystem eingebaut werden kann. Über eine RS485 Schnittstelle kann die Verbindung zu einem Industrie-PC hergestellt werden. Wird die Sonde an keinem Bediengerät angeschlossen, ist es möglich, über einen Loggerbetrieb entweder Fingerprint- oder Parameterdaten direkt auf der Sonde zu speichern. In dieser Masterarbeit wurden spectro::lyser Sonden der ersten und der zweiten Generation verwendet, welche sich im Aufbau und der Abmessung der Sonde unterscheiden. Bei der zweiten Generation, welche kürzer ist, befindet sich der Anschluss für die automatische Reinigung neben der Kabeldurchführung am Ende der Sonde, wohingegen die ältere Version 1 den Anschluss direkt hinter dem Messfenster hat. Für diese Sonden wurde die globale Kalibrierung so gewählt, dass eine Messung im Abstand von 60 Sekunden durchgeführt werden kann und dabei der Parameter AFS und SAK254 erfasst wird (siehe Abbildung 3-2).



Abbildung 3-2: spectro::lyser Sonde der zweiten Generation (Firma s::can Messtechnik GmbH: <http://www.s-can.at>, Zugriff am 19.09.2017)

Des Weiteren wird eine i::scan Multiwellen-Spektrometersonde herangezogen, welche neben anderen Abwasserparametern ebenfalls AFS erfassen kann. Als Ergebnis liefert diese Sonde jedoch nicht den Parameter AFS, sondern den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) in Abs/m. Dieser entspricht der Absorption eines Lichtstrahls einer bestimmten Wellenlänge über einer Schichtdicke von einem Meter (Hölting & Coldewey, 2013). Abhängig von der gemessenen Wellenlänge können unterschiedliche Inhaltsstoffe im Abwasser bestimmt werden. Die Sonde misst verschiedene Spektren in einem Bereich von 254 bis 860 nm (siehe Abbildung 3-3) und weist eine Länge von 265,5 mm auf.



Abbildung 3-3: i::scan Sonde (Firma s::can Messtechnik GmbH: <http://www.s-can.at>, Zugriff am 19.09.2017)

Der soli:lyser ist eine spezielle, auf Feststoff ausgelegte Sonde, welche mit einer Kalibrierung für höhere Konzentrationen, vergleichbar mit dem Zulauf einer Kläranlage, verwendet wurde. Die Sonde ist in der Lage, einen Konzentrationsbereich von 0-1500 mg/l direkt im Medium zu messen. Sie misst bei einer Wellenlänge von 880 nm im Infrarotbereich, wodurch Störungen durch verfärbte Medien verhindert werden. Etwaige Temperaturabhängigkeiten werden durch Messung der Lichtintensität ausgeglichen (siehe Abbildung 3-4). Mit 116,5 mm besitzt diese Sonde die kleinste Abmessung.



Abbildung 3-4: soli:lyser Sonde (Firma s::can Messtechnik GmbH: <http://www.s-can.at>, Zugriff am 19.09.2017)

3.1.3 Ausstattung für den Versuchsaufbau

Zylinder:

Damit die Sensoren mit dem Untersuchungsmedium in Kontakt kommen, wird ein zylinderförmiges Gefäß mit einem Fassungsvermögen von mindestens 5 L benötigt. Ein solcher Zylinder weist einen Außendurchmesser von 15 cm, einen Innendurchmesser von 14 cm sowie eine Höhe von 37,7 cm auf. Der Wasserstand bei eingefüllter Teilprobe beträgt 32,5 cm. Das eingesetzte Material sollte möglichst robust und durchsichtig sein, damit das Messfenster auf Ablagerungen oder Luftblasenbildung überprüft werden kann. In dieser Masterarbeit wurden insgesamt zwei Zylinder aus Plexiglas verwendet, wodurch parallele Messungen durchgeführt werden konnten. Durch die erhebliche Abrasion des Kunststoffs an den Zylinderböden, die durch die Umdrehungen des Rührknochens hervorgerufen wurde, erwies sich die Verwendung von Plexiglas als Material als nicht beständig. Aus diesem Grund wäre der Einbau von Glasböden von Vorteil. Im weiterführenden Text wird der Zylinder als Reaktor bezeichnet.

Magnetrührer mit Magnetrührknochen:

Während der Messung muss eine konstante Verteilung der Feststoffe im Untersuchungsmedium gewährleistet sein. Dafür wird ein Magnetrührer des Herstellers IKA vom Typ „RCT“ mit einem Magnetrührknochen vom Typ „1897.1“ des Herstellers Carl Roth GmbH verwendet. Die Drehgeschwindigkeit wurde mit ca. 800 U/min so gewählt, dass sich der Magnetrührknochen so schnell wie möglich stabil dreht, um die Feststoffe in Schwebe zu halten.

Industrie-PC / Messcontroller:

Die Datensammlung und Steuerung der angeschlossenen Geräte erfolgt über den con::cube der Version D-315-230 (Seriennummer: 16190019), welcher ebenfalls von der Firma s::can Messtechnik GmbH hergestellt wird. Dabei handelt es sich um einen für den Onlinebetrieb gedachten Industrie-PC, der mit der Betriebssoftware moni::tool V3.0 ausgestattet ist. Über ein Touchdisplay können die Messdaten angezeigt, abgespeichert und für eine spätere Verwendung aufbereitet werden.

Verteilerbox:

Da der con::cube lediglich den Einsatz einer spectro::lyser Sonde ermöglicht, wird eine Verteilerbox benötigt. Dafür wurde eine sogenannte con::nect Box vom Typ B-23-230 (Seriennummer: 13200006) des Herstellers s::can Messtechnik GmbH eingesetzt, die den Anschluss einer Sonde vom Typ „spectro::lyser“ sowie einer weiteren Sonde vom Typ „i::scan“ oder „soli::lyser“ erlaubt.

In Abbildung 3-5 wird ein Überblick über die im Versuch zum Einsatz gekommenen Geräte sowie deren Aufbau gegeben.

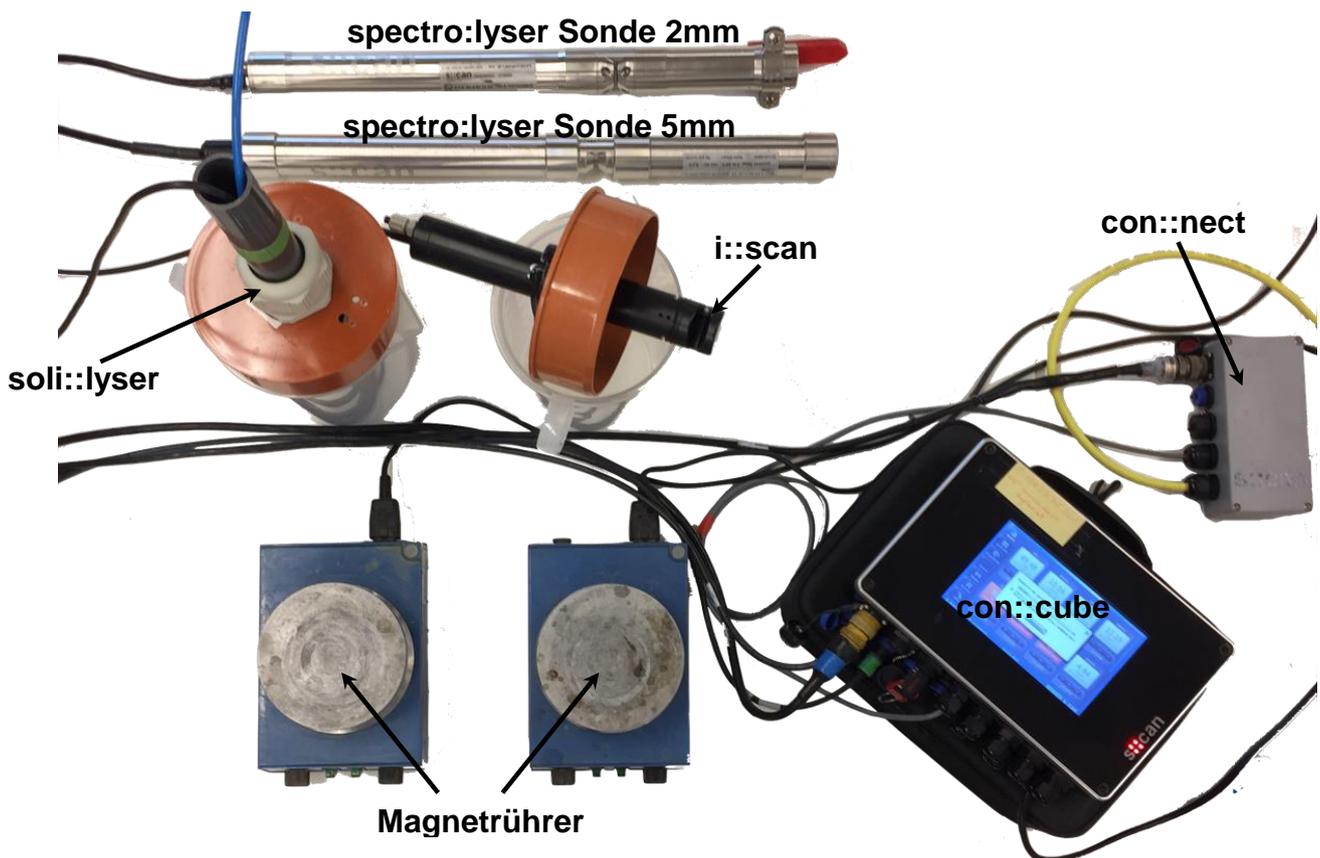


Abbildung 3-5: Übersicht über den Arbeitsplatz für die Versuche

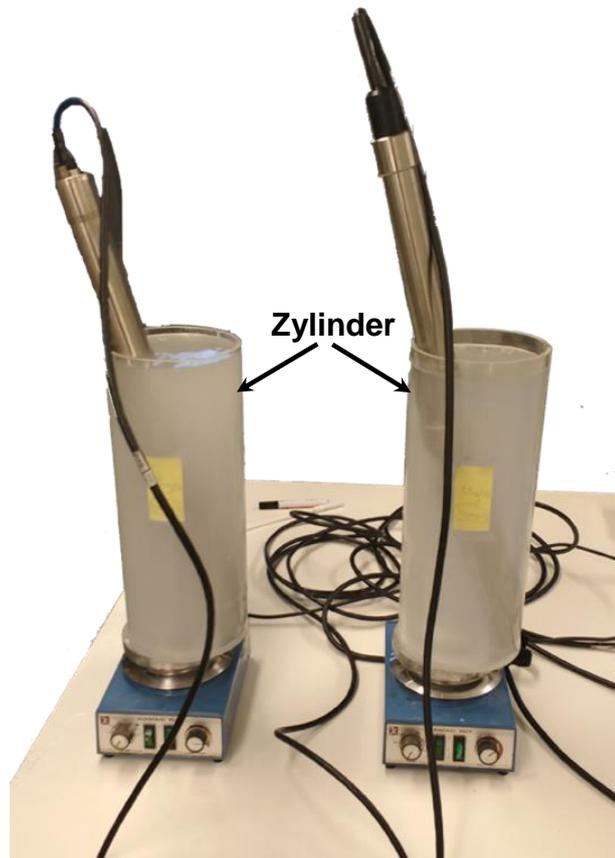


Abbildung 3-6: Aufstellung der Zylinder auf den Magnetrührern

Filtrationseinheit:

Für die Durchführung der Filtration der Probe über ein 63 μm -Sieb werden folgende Arbeitsmittel benötigt:

- 1) Magnet-Rührstab-Entferner
- 2) Gummidichtung
- 3) Borosilikatglasmessbecher 250 mL
- 4) Trichter
- 5) Gummikragen
- 6) Saugflasche 1 L
- 7) Vakuumschlauch (Außen- \varnothing 16 mm, Innen- \varnothing 7 mm mit 1 bar Unterdruck)
- 8) Filterstativ
- 9) 63 μm -Sieb \varnothing 200 mm (Typ: ISO3310-1 Analysesieb)

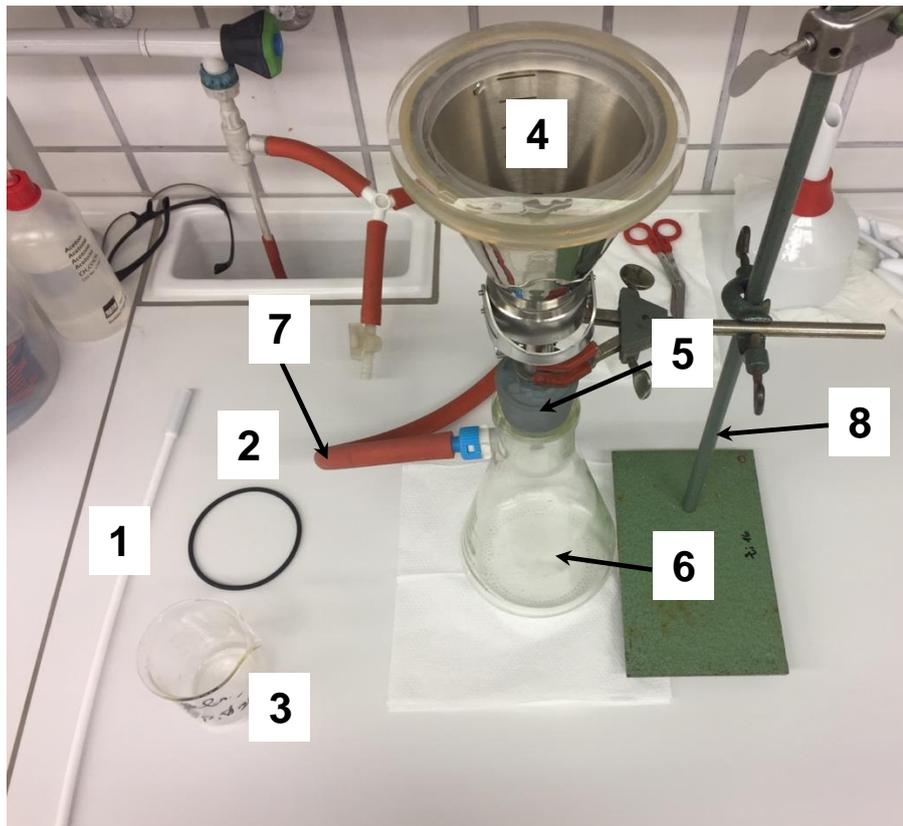


Abbildung 3-7: Arbeitsmittel für die Filtration der Rohprobe

3.1.4 Ausstattung für die Laboranalytik

Für die analytische Bestimmung des Parameters AFS sowie AFS63 werden folgende Geräte und Materialien benötigt:

- Dispergiergerät Typ: IKA ULTRA TURRAX T 50 DIGITAL
- Dispergierwerkzeug Typ: F.T 50 Basic S50 N-G45
- Edelstahl-Druckfiltrationsgerät für 47 mm-Membranfilter mit 200 mL Aufgussraum Typ: Sartorius Stedim 16249
- 0,45 μm -Membranfilter \varnothing 47 mm Typ: Cellulose Nitrate Filter 11306-47-N
- Analysewaage Typ: Sartorius analytics A200s
- Trockenschrank Typ: MEMERT UN110
- Pinzette
- Vollpipette
- Messbecher in diversen Volumina

3.2 Versuchsdurchführung

Die im Zuge dieser Masterarbeit entwickelte Methodik zur Bestimmung des neuen Parameters gliedert sich in zwei Bereiche, nämlich die Erfassung des AFS

und AFS63 mit der Sensorik, sowie die Referenzanalytik im Labor. Ein Rückspülen zur Bestimmung der Grobfraction $> 63 \mu\text{m}$, wie es (in der Anleitung) von Dierschke und Welker (2015) vorgeschlagen wird, wurde nicht durchgeführt. Diese kann jedoch aus der Differenz zwischen dem AFS und der Feinfraktion $< 63 \mu\text{m}$ berechnet werden.

Die Bestimmung des AFS sowie des AFS63 erfolgt hier in zwei getrennten Analysen. Dafür wird die Rohprobe in zwei Teilproben unterteilt. Eine Teilprobe wird zur analytischen Bestimmung des AFS-Gehalts herangezogen, wohingegen die zweite Teilprobe zuerst mit den Sensoren vermessen (AFS), gesiebt und ein weiteres Mal vermessen (AFS63) wird. Anschließend wird ein Teil der filtrierten Probe analytisch auf den AFS63-Gehalt untersucht.

In Abbildung 3-8 sind die einzelnen Arbeitsschritte schematisch dargestellt, diese werden im folgenden Abschnitt im Detail erläutert.

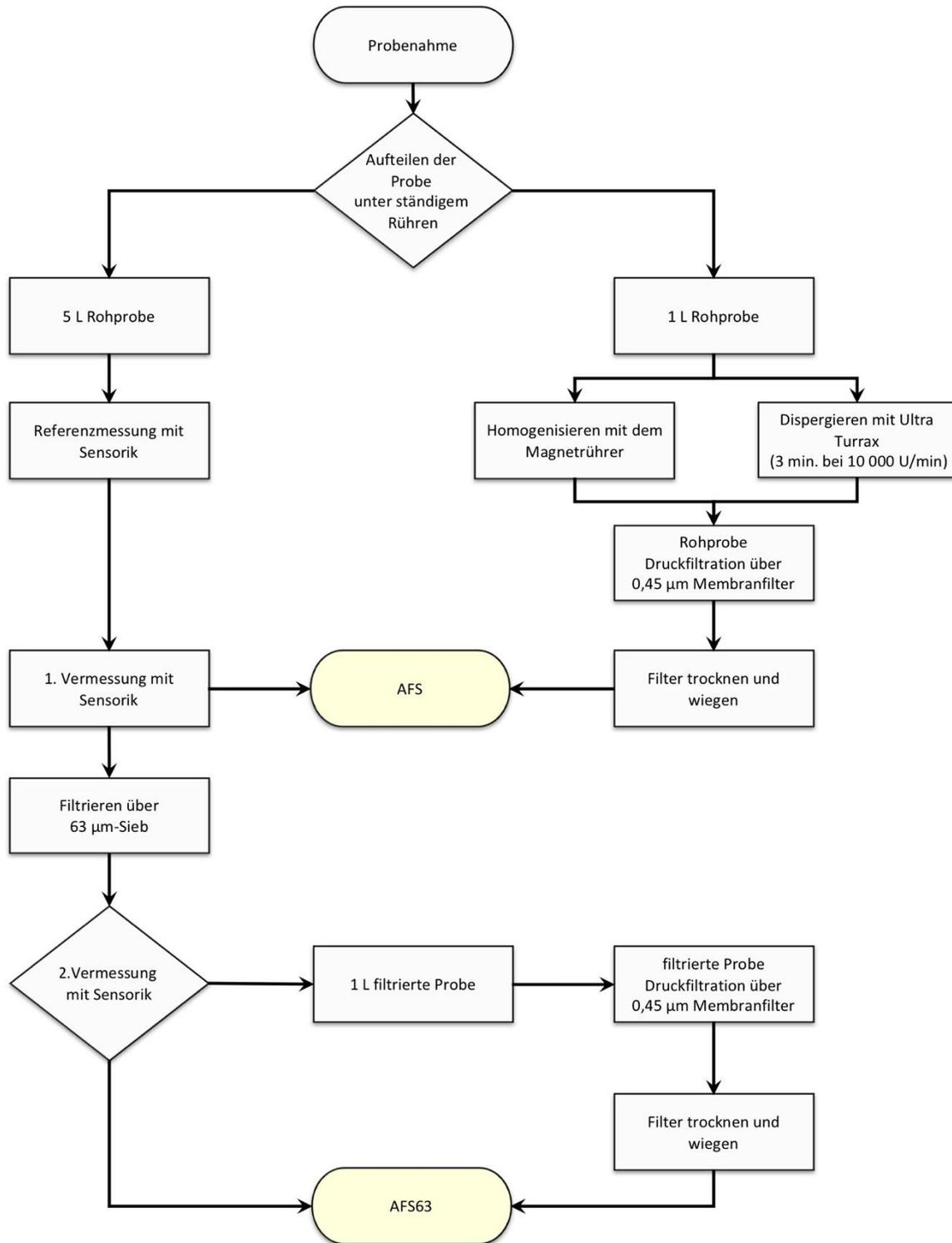


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des Versuchsablaufes, aufgeteilt in messtechnische und labortechnische Erfassung des AFS und AFS63.

3.2.1 Vorbereitung der Versuche

Probenabholung und Probenvorbereitung:

Die Abholung der Proben von den Messstationen sollte möglichst zeitnah nach einem Regenereignis erfolgen, damit bei längeren Ereignissen keine Teilproben durch Völlfüllung des Probenahmegeräts verloren gehen. Da keine Parameter

wie CSB oder BSB bestimmt werden, gibt es keine Materialanforderungen an das Transportgefäß. Der Transport der Proben kann entweder direkt mit den Probenahmeuntersetzern oder durch Verwendung von PE-Kanister erfolgen. Beim Einsatz von Kanistern werden die einzelnen Probenehmerflaschen in das Behältnis gefüllt, wobei darauf zu achten ist, dass der gebildete Bodensatz restlos entfernt wird. Dies erfolgt durch leichtes Schütteln der Flasche. Hinzu kommt, dass eine Aufteilung der Probe in einzelne Ereignisse direkt an der Messstation erfolgen muss, da ein nachträgliches Aufteilen der Probe aus dem Kanister nicht möglich ist. Es würde zu Ereignissen mit einem annähernd identischen Feinanteil führen.

Für die Untersuchung eines Ereignisses werden mindestens 6 L Probenvolumen benötigt. Sind bei einem Ereignis mehr als 6 L vorhanden, ist dieses nach Möglichkeit in mehrere Ereignisse aufzuteilen. Bei Verwendung von 24 Probenehmerflaschen mit einem Volumen von 1 L je Flasche können maximal 4 Ereignisse je 6 L untersucht werden. Diese 6 L werden in zwei Teilproben aufgeteilt, wobei 5 L für die Untersuchungen mit der Sensorik und 1 L für die analytische Bestimmung benötigt werden. Die Aufteilung der Probe in die einzelnen Teilproben sollte immer unter ständigem Rühren erfolgen, um ein homogenes Untersuchungsmedium zu gewährleisten.

Vorbereitung der Sensorik:

Bevor eine messtechnische Untersuchung durchgeführt wird, bedarf es einer Vorbereitung der Sensoren. Auf Grund der unterschiedlichen Abmessungen und der damit abweichenden Höhen der einzelnen Messfenster würde infolge der Durchmischung der Probe ein systematischer Fehler entstehen. Deshalb wurden für drei Sonden Aufsätze erstellt, durch die sich die Messfenster in annähernd gleicher Höhe befinden. Ausgehend von der Sonde mit der längsten Abmessung wurden für die Sonde vom Typ spectro::lyser 2 mm ein Kunststoffstift mit einer Schelle sowie für den i::scan und den soli::lyser ein Kunststoffdeckel mit einer Kabeldurchführung hergestellt.

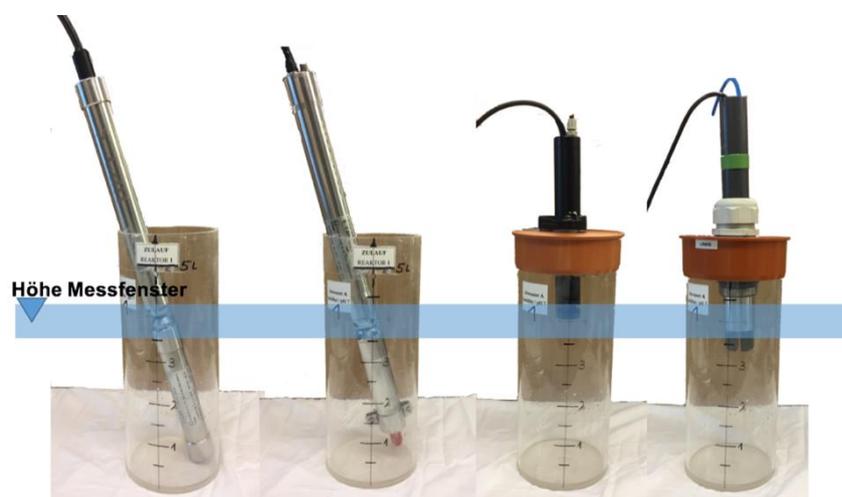


Abbildung 3-9: Höhe der Messfenster nach Montage der Aufsätze

3.2.2 Eingangstests zur Genauigkeitsermittlung der Sonden

Generell sind alle Typen von Spektrometersonden ab Werk vorkalibriert und werden mit einer geprüften Referenzmessung in destilliertem Wasser ausgeliefert (s::can Messtechnik GmbH, 2011). Damit ist die Sonde nicht nur sofort einsatzbereit, sondern auch auf Beschädigungen oder Verschmutzungen auf dem Messfenster überprüft worden. Trotzdem wird vor jeder Inbetriebnahme der Sonde eine Funktionskontrolle mit einer Nullreferenzmessung empfohlen, da es bei eventuellen Fehlfunktionen des Messsystems zur Verfälschung der Messwerte kommen kann. Vergleichbar ist dieser Vorgang mit der Tara-Einstellung einer Waage, bei der die Nullstellung überprüft wird.

Bei einer Referenzmessung mit destilliertem Wasser wird eine Qualitätszahl Q für jede Sonde am con::cube angezeigt. Diese sollte nach Abschluss der Messung Null anzeigen, um die Sensorintegrität sicherzustellen. Ist dies nicht der Fall, sollte die Sonde gründlich gereinigt werden. Die Reinigung erfolgt bei geringen Verschmutzungen mit Leitungswasser, bei stärkeren Verschmutzungen wird eine 2,5 % Salzsäurelösung empfohlen. Anschließend wird der Vorgang wiederholt, wobei dies nicht öfter als dreimal erfolgen darf, da ansonsten eine neue Referenz auf der Sonde gespeichert werden sollte.

Zur Überprüfung der Linearität einer Sonde können Kalibrierstandards für Nitrat-Stickstoff und CSB/TOC herangezogen werden. Die zulässigen Abweichungen in Abhängigkeit von der Länge des Messpfads können der Tabelle 3-3 entnommen werden.

Tabelle 3-3: Tabelle der zulässigen Abweichungen bei der Funktionskontrolle mit Standards (s::can Messtechnik GmbH, 2011)

| Optische Pfadlänge | Genauigkeit ¹⁾ NO ₃ -N [mg/L] | Genauigkeit ¹⁾ TOC [mg/L] | Genauigkeit ¹⁾ COD [mg/L] |
|--------------------|--|---|---|
| 100 mm | Für 0 – 3 mg/L ± (2 % + 0,01 mg/L) | Für 0 – 20 mg/L ± (2 % + 0,1 mg/L) | |
| 35 mm | Für 0 – 9 mg/L ± (2 % + 0,03 mg/L) | Für 0 – 50 mg/L ± (2 % + 0,3 mg/L) | |
| 5 mm | Für 0 – 60 mg/L ± (2 % + 0,2 mg/L) | Für 0 – 350 mg/L ± (2 % + 0,3 mg/L) | Für 0 – 750 mg/L ± (2 % + 2 mg/L) |
| 2 mm | Für 0 – 150 mg/L ± (2 % + 0,5 mg/L) | | Für 0 – 1800 mg/L ± (2 % + 5 mg/L) |

1) Genauigkeit ist der Grad der Nähe einer gemessenen Menge zu seinem wahren Wert und wird auch als Referenzwert bezeichnet.

Wie zuvor erwähnt sollte vor jeder Inbetriebnahme der Sonden eine Referenzmessung durchgeführt werden. Dazu werden destilliertes Wasser sowie passende Überschubmuffen für die Sonden benötigt. Diese Muffen werden über die gereinigte Sonde geschoben und mit destilliertem Wasser befüllt. Wird für alle Messwerte die Qualitätszahl Null angezeigt, kann zum nächsten Schritt übergegangen werden.

3.2.3 Vermessung der Rohprobe mit Sensorik

Die erste Vermessung der unfiltrierten Rohprobe mit den Sonden dient zur messtechnischen Erfassung der AFS-Konzentration im Untersuchungsmedium. Dafür wird die Probe in den Reaktor gefüllt und mit einem Magnetrührknochen versehen. Anschließend wird der Reaktor auf dem Magnetrührer außermittig positioniert, sodass die Sonden beim Eintauchen nicht mit dem Magnetrührknochen in Berührung kommen. Der Abstand von der Platte des Magnetrührers zum Reaktor beträgt 5 mm. Mit einem Magnetrührknochen wird die Probe während der gesamten Messung bei ca. 800 U/min gerührt, wodurch eine homogene Durchmischung der Probe gewährleistet sein sollte. Die Sonden werden vertikal in den Reaktor eingetaucht, wobei das Messfenster der spectro:lyser Sonde lotrecht zum Eintauchwinkel ausgerichtet wird, damit kein Sedimentationseffekt am unteren Messfenster auftritt (siehe Abbildung 3-10). Die Messfenster der einzelnen Sonden liegen in einer Höhe von ungefähr 23 cm. Als Gütekriterium wurde festgelegt, dass zehn gültige Messwerte in einem Schwankungsbereich von $\pm 10\%$ erfasst werden sollen. Bei einigen Messungen war auf Grund einer größeren Streuung eine Vergrößerung der Abweichung notwendig, um die geforderte Anzahl der Messungen zu erreichen. Der Abstand zwischen zwei Messungen beträgt 60 Sekunden. Ein gesamter Messvorgang dauerte im Schnitt 15 Minuten. Eine größere Streuung der Sonden kann den Messvorgang aber auch verlängern. Während der gesamten Messung sind die Werte laufend zu beobachten, da sich am Messfenster ein Sedimentfilm bilden kann oder Luftblasen entstehen können. Dies würde zu einem Anstieg der Werte und somit zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Ist dies der Fall, sollte die Sonde aus dem Reaktor genommen und mit einem Papierhandtuch oder Leitungswasser gereinigt werden.



Abbildung 3-10: Sedimentfilm auf dem Messfenster der Spektrometersonde bei der Vermessung von synthetischen Proben.

Außerdem besteht die Möglichkeit, Proben durch die Verwendung von zwei Reaktoren parallel zu untersuchen. Da sich die laufende Beobachtung der spectro::lyser Sonden jedoch als schwierig herausgestellt hat, sollte folgende Sondenreihenfolge je Reaktor eingehalten werden.

Sondenreihenfolge:

- 1.) spectro::lyser 5 mm
- 2.) i::scan
- 3.) spectro::lyser 2 mm
- 4.) soli::lyser

Da eine möglichst realitätsnahe Betrachtung des Verhaltens der Sonden im Untersuchungsmedium beabsichtigt wurde, wurde eine Dispergierung der gesamten Probe mit einem Ultra-Turrax nicht durchgeführt.

3.2.4 Filtration der Rohprobe

Damit bei der Vermessung der filtrierte Probe ausschließlich Partikel kleiner 63 µm vorhanden sind, wird die Probe über ein 63 µm-Sieb filtrierte, um die größeren Fraktionen der Feststoffe im Abwasser zu entfernen. Dafür wird ein Vakuumfiltrationsgerät verwendet, da es laut Dierschke (2014) bei Regenwetterabflüssen oftmals zu größeren Anhäufungen der feinen Feststoffe kommen kann, wodurch die Filtration durch die zunehmende Verlegung des Filters sehr zeitaufwändig werden kann. Die Rohprobe wird über das Analysesieb geleert, wobei das Auffanggefäß ein Volumen von 1 L aufweist. Da es deshalb nicht möglich ist, die Gesamtprobe mit einem Volumen von 5 L in einem Vorgang zu filtrieren, muss dies schrittweise erfolgen. Durch eine Sichtkontrolle wird eine Restanhaftung im Reaktor überprüft, welcher gegebenenfalls durch die bereits filtrierte Probe ausgespült und über das Sieb gegeben wird.

3.2.5 Vermessung der filtrierte Probe mit Sensorik

Durch diesen Schritt soll ein Zusammenhang der Sondenmessungen mit der Konzentration von AFS63 als Feinfraktion der Feststoffe im Untersuchungsmedium hergestellt werden. Der Vorgang gleicht dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Ablauf.

3.2.6 Durchführung der Laboranalytik

Die analytische Bestimmung der Konzentration von AFS wurde nach der DIN 38409-H2 (1987) (DIN, 1987) durchgeführt. Da es für die AFS63-Bestimmung bislang kein genormtes Verfahren gibt, leitet sich der Versuchsablauf zum Teil von Dierschke und Welker (2014) ab und wurde zudem mit Erfahrungen aus am Institut durchgeführten Vorversuchen ergänzt. Im Zuge dieser Masterarbeit wurde generell eine Dreifachbestimmung der analytischen Untersuchungen angestrebt.

Dispergierung der Rohprobe:

Da es bis dato noch keine einheitliche Vorgehensweise zur analytischen Bestimmung von AFS63 gibt, wurden zwei unterschiedliche Methoden für die Dispergierung der Proben verwendet. Die Rohproben der Versuche von Juli 2017 bis August 2017 wurden lediglich mit einem Magnetrührer homogenisiert. Bei allen Ereignisproben im September und Oktober 2017 erfolgte die Dispergierung der Rohproben mit einem Dispergiergerät vom Typ Ultra-Turrax (Hersteller IKA).

Bei reiner Homogenisierung mit dem Magnetrührer (ohne Dispergierung durch Ultra-Turrax) wird die Probe mit einer Vollpipette entnommen.

Das Dispergieren der Rohprobe erfolgt drei Minuten mit einem Ultra-Turrax. Bei 10.000 Umdrehungen pro Minute werden große Partikel in der Probe zerkleinert.

Druckfiltration der Proben:

Für die Bestimmung der Parameter AFS sowie AFS63 wird die Probe mit Hilfe eines Edelstahlruckfiltrationsgeräts über einen 0,45µm-Membranfilter filtriert. Während der Entnahme der Teilprobe wird diese auf einem Magnetrührer durchmischt, um eine homogene Verteilung der Schwebstoffe zu gewährleisten. Je nach Verschmutzungsgrad variiert das Probevolumen zwischen 50 mL, 100 mL und 250 mL.

Bestimmung von AFS bzw. AFS63 und der Trockensubstanz:

Um die Konzentration an AFS sowie AFS63 zu bestimmen, wird der Filter mit dem Rückstand bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und abgewogen. Mit den unten angeführten Gleichungen (3.3 und 3.4) lässt sich die AFS und AFS63-Konzentration, welche sich auf 1 L Probevolumen beziehen. Der Unterschied beider Gleichungen liegt darin, dass für die AFS63-Bestimmung das filtrierte Abwasservolumen durch das 63 µm-Sieb herangezogen wird. Der Verdünnungsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis des gesamten Abwasservolumens, das sich im Reaktor befunden hat und der Teilmenge der Probe, die für die analytische Bestimmung herangezogen wurde. Diese variiert, abhängig vom Verschmutzungsgrad der Probe, zwischen 50 mL und 250 mL. Dieser Verdünnungsfaktor berechnet sich getrennt für AFS und AFS63 in Gleichung 3.1 und 3.2.

$$Vf_{AFS}[-] = \frac{Abwasservolumen_{Reaktor,roh}[l]}{Teilmenge_{Rohprobe}[l]} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

mit:

$Teilmenge_{Rohprobe}$... verwendetes Volumen der Rohprobe für die Druckfiltration, $Abwasservolumen_{Reaktor,roh}$... Volumen der Rohprobe im Reaktor

$$Vf_{AFS63}[-] = \frac{\text{Abwasservolumen}_{\text{Reaktor,filtr.Probe}}[l]}{\text{Teilmenge}_{\text{filtr.Probe}}[l]} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

mit:

$\text{Teilmenge}_{\text{filtr. Probe}}$... verwendetes Volumen der filtr. Probe für die Druckfiltration, $\text{Abwasservolumen}_{\text{Reaktor, filtr. Probe}}$... Probe Volumen der filtr. Probe im Reaktor

Berechnung des AFS-Gehalts in der Rohprobe:

$$AFS \left[\frac{mg}{l} \right] = 1000 * \frac{(\text{Auswaage}[g] - \text{Leergewicht}_{\text{Filter}}[g])}{1 [l]} * Vf_{AFS} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

mit:

Auswaage ...Gewicht des abgewogenen Filters, $\text{Leergewicht}_{\text{Filter}}$...Gewicht des Filters ohne Material, Vf_{AFS} ...Verdünnungsfaktor für AFS

Berechnung des AFS63- Gehalts in der filtrierten Probe:

$$AFS63 \left[\frac{mg}{l} \right] = 1000 * \frac{(\text{Auswaage}[g] - \text{Leergewicht}_{\text{Filter}}[g])}{1 [l]} * Vf_{AFS63} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

mit:

Auswaage ...Gewicht des abgewogenen Filters, $\text{Leergewicht}_{\text{Filter}}$...Gewicht des Filters ohne Material, Vf_{AFS63} ...Verdünnungsfaktor für AFS63

3.3 Versuchsgliederung

Die entwickelte Methodik gliedert sich in eine Vorversuchsphase und eine Hauptversuchsphase. Die Vorversuche dienen dazu, den erstellten Versuchsablauf zu testen und eine Quantifizierung von Feinpartikeln unter idealen Bedingungen mit den UV/VIS-Spektrometersonden zu untersuchen. In der Hauptversuchsphase werden entnommene Ereignisproben aus Misch- und Niederschlagswasserkanälen unter Laborbedingungen analysiert, um die Anwendbarkeit dieser Methodik auf reale Abwasserproben zu analysieren.

3.3.1 Vorversuchsphase

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden Voruntersuchungen mit synthetischen Proben zur Bestimmung von AFS63 durchgeführt. In Anlehnung an Dierschke und Welker (2014) wurde Quarzmehl vom Hersteller Quarzwerke Österreich GmbH (www.quarzwerke.at) als Testmaterial für eine feine Sedimentfraktion verwendet. Da der Versuchsablauf zur Vermessung der Proben im Rahmen dieser Arbeit erst festgelegt werden musste, war die Verwendung von Quarzmehl als Qualitätsüberprüfung der erstellten Methode von großer Bedeutung. Damit konnte nicht nur das Verhalten der Sonden während einer Messung beobachtet, sondern auch die Genauigkeit der Messwerte kontrolliert werden. Dies erfolgt durch Berechnung des Mittelwerts der Einzelergebnisse aus der Doppelbestimmung. (siehe Abbildung 3-11). Dieser wird anschließend mit dem vorgegebenen Wert (Sollwert) des AFS63-Gehalts im Datenblatt verglichen. Laut Dierschke und Wel-

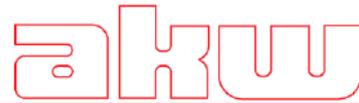
ker (2014) soll die Abweichung vom Sollwert $\pm 10\%$ nicht übersteigen. Das Datenblatt in Abbildung 3-12 zeigt den Trockensiebrückstand der einzelnen Typen von Quarzmehl. Bei einer Standardprobe z. B. vom Typ Quarzmehl 1600 sollte eine Feinfraktion $< 63\ \mu\text{m}$ von 68% vorhanden sein. Daraus folgt, dass bei einer Konzentration von $50\ \text{mg/L}$ ein Feinanteil von $34\ \text{mg/L} \pm 10\%$ erwartet werden kann. Wird dieser Wert mit den markierten Werten in der Tabelle verglichen, so bewegt sich nur der Wert von $35\ \text{mg/L}$ im Rahmen des geforderten Sollwerts.

| Nasssiegung mit Quarzmehl 1600 Körnung | | Konzentration - Quarzmehl | | |
|--|--|---------------------------|--------|--------|
| 03.04.-04.04.2017 | | 50 mg/l | | |
| Gesamtgewicht Einwaage | | 50 | | |
| AFS $0,45\ \mu\text{m}$ [mg] | | 43 | 45 | 39 |
| AFS MW [mg] | | 42 | | |
| AFS ($63\ \mu\text{m}$ filtriert) $0,45\ \mu\text{m}$ [mg] | | 36 | 37 | 32 |
| AFS ($63\ \mu\text{m}$ filtriert) $0,45\ \mu\text{m}$ MW [mg] | | 35 | | |
| Verlust unfiltriert gerechnet [%] | | 14 | 10 | 22 |
| $> 63\ \mu\text{m}$ in [%] | | 28,00 | 26,00 | 36,00 |
| $< 63\ \mu\text{m}$ in [%]= $0,45\ \mu\text{m}$ filtriert | | 72,00 | 74,00 | 64,00 |
| | | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Abbildung 3-11: Überprüfung des durchgeführten Vorversuchs mit dem Mittelwert (MW) und dem AFS63-Gehalt hervorgehoben in Rot

In dieser Masterarbeit kamen mit Quarzmehl 6400 und Quarzmehl 1600 zwei verschiedene Mahlfineinheiten zum Einsatz, welche einen AFS63-Anteil von 68% und 95% aufweisen. Das feinere Quarzmehl 6400 mit 95% Feststoffanteil $< 63\ \mu\text{m}$ wurde verwendet, um eine möglichst homogene Probe zur Prüfung der generellen Messbarkeit von AFS63 mittels UV/VIS-Spektrometersonden herzustellen. Das gröbere Quarzmehl 1600 mit 68% Feststoffanteil $< 63\ \mu\text{m}$ wurde verwendet, um die real vorkommende Feststoffverteilung in Misch- und Niederschlagswasserproben annähernd synthetisch herstellen zu können. In Schmitt et al. (2010) wurde nachgewiesen, dass diese Mahlfineinheit ungefähr die gleiche AFS63-Konzentration aufweist wie reale Proben und somit die Schadstoffverteilung in Bezug auf die Korngrößenverteilung am besten repräsentiert. Es wurden je Mahlfineinheit insgesamt acht Konzentrationen mit $50, 100, 200, 300, 500, 800, 1000$ und $1500\ \text{mg/l}$ mit $5\ \text{L}$ Leitungswasser vermengt und vermessen, wobei die Konzentrationen $50\ \text{mg/L}$ bis $300\ \text{mg/L}$ in etwa den Konzentrationen von Regenwetterabflüssen und die Konzentrationen $500\ \text{mg/L}$ bis $1500\ \text{mg/L}$ den Trockenwetterabflüssen entsprechen. Durch die Verwendung von Quarzmehl als Prüfstoff gäbe es die Möglichkeit, beliebige Konzentrationsbereiche für die Sondenermessung herzustellen.

Die analytische Bestimmung des AFS63 erfolgte mittels Dreifachbestimmung, um eventuelle Analyseunsicherheiten festzustellen (ein detaillierter Ablauf der Bestimmung im Labor ist dem Abschnitt 3.5 zu entnehmen).

Korngrößenverteilung des verwendeten Quarzmehls:

| Quarzmehl | | | | | | | | |
|---|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|----------|--------|
| Typische Analyse | | | | | | | | |
| Trockensiebriickstand, DIN 53734 (in Gew.-%) | | | | | | | | |
| Maschenweite (µm) | Mahlfeinheit | | | | | | | |
| | 1.600 | 2.500 | 3.600 | 4.900 | 6.400 | 10.000 | 10.000/2 | 16.900 |
| > 160 | 3 | | | | | | | |
| > 125 | 7 | 3 | | | | | | |
| > 100 | 14 | 7 | 3 | | | | | |
| > 90 | 19 | 11 | 5 | 3 | | | | |
| > 71 | 28 | 19 | 13 | 10 | 3 | | | |
| > 63 | 32 | 23 | 17 | 14 | 5 | 3 | 1 | |
| > 40 | 50 | 40 | 36 | 32 | 21 | 19 | 11 | 2 |

Bei den umrandeten Feldern handelt es sich um Sollwerte auf den zur Produktionsüberwachung der einzelnen Mahlungen vorgeschriebenen Sieben.

Technische Daten

| | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Hellbezugswert A, DIN 5033/6 (%) | 77,0 | 79,0 | 79,5 | 80,0 | 81,5 | 82,0 | 82,5 | 84,0 |
| Ölzahl, DIN EN ISO 787-5 (g/100g) | 16 | 17 | 18 | 18 | 19 | 20 | 20 | 21 |
| Dichte, DIN EN ISO 787-10 (g/cm ³) | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,65 |
| Härte nach Mohs | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Schüttdichte, DIN 53466 (kg/m ³) | 1100 | 1100 | 1050 | 1050 | 1000 | 900 | 900 | 800 |

Chemische Analyse, DIN 51001

| | | |
|--------------------------------|---|------|
| SiO ₂ | % | 97,0 |
| Al ₂ O ₃ | % | 1,6 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0,03 |
| TiO ₂ | % | 0,04 |
| CaO + MgO | % | 0,1 |
| Na ₂ O | % | 0,02 |
| K ₂ O | % | 1,0 |
| Glühverlust | % | 0,2 |

Lieferform

| | | |
|--------------|-------------|--------------------------------------|
| Mahlfeinheit | Artikel Nr. | |
| 1.600 | QM00002 | lose / verpackt per Bahn oder LKW |
| 2.500 | QM00003 | |
| 3.600 | QM00004 | |
| 4.900 | QM00005 | |
| 6.400 | QM00006 | |
| 10.000 | QM00007 | |
| 10.000/2 | QM00008 | |
| 16.900 | QM00009 | |

Die angegebenen Daten stellen Durchschnittswerte dar. Sie entsprechen unseren besten Kenntnissen und Erfahrungen, jedoch kann eine Verbindlichkeit aus den gemachten Angaben nicht hergeleitet werden.

Abbildung 3-12: Datenblatt der verwendeten Quarzmehltypen hervorgehoben in Rot, mit Angaben über den Siebdurchgang, mod. (<http://www.akw-kick.com>, Zugriff am 09.11.2017)

3.3.2 Hauptversuchsphase

In der Hauptversuchsphase wird die entwickelte Methodik von synthetischen Proben auf reale Proben überführt. Dafür werden Misch- und Niederschlagswasserproben auf ihren AFS- und AFS63-Anteil hin untersucht. Mischwasserabflüsse setzen sich aus Oberflächenwässer, häuslichen Abwässern sowie industriellen

Abflüssen zusammen, wohingegen Niederschlagswasserabflüsse nur aus Oberflächenwässern bestehen. Auf Grund der unterschiedlichen Quellen partikulärer Stoffe in diesen Stoffströmen (siehe Abschnitt 2.1.3) ist hier mit größeren Unsicherheiten sowie Streuungen über den gesamten Konzentrationsbereich zu rechnen.

3.4 Versuchsdokumentation

Die durchgeführten Versuche und Ergebnisse sind für eine spätere Auswertung und Nachvollziehbarkeit vollständig zu dokumentieren. Die Versuchsdokumentation gliedert sich in eine laufende Protokollierung während des Versuchs und eine zusammenfassende Dokumentation der Sensor- und Laborergebnisse. Dadurch wird gewährleistet, dass die relevanten Dokumentationspunkte für eine spätere Verwendung und Nachvollziehbarkeit der Messdaten bereitgestellt werden.

3.4.1 Versuchsspezifische Dokumentation

In der versuchsspezifischen Dokumentation werden alle relevanten Eigenschaften des Versuchs sowie des Ereignisses protokolliert. Damit wird einerseits gewährleistet, dass Besonderheiten wie z. B. Ausfall der Sonde, Neureferenzierung der Sonde etc. festgehalten werden, andererseits bei einer späteren Auswertung der Ergebnisse Ausreißer-Datenpunkte überprüft und auf Plausibilität in Bezug auf die festgestellten Beobachtungen während der Messung kontrolliert werden können. Dafür werden für einen Versuch insgesamt zwei Protokolle benötigt (Rohprobe und filtrierte Probe). Im erstellten Versuchsprotokoll (siehe Abbildung 3-13) sind folgende Punkte zu dokumentieren:

- Datum: Zeitpunkt der Durchführung des Versuchs.
- Probe: Art des untersuchten Mediums (Misch-, Niederschlagswasser, Quarzmehl).
- Konzentrationen: Bei Versuchen mit Quarzmehl ist die eingemischte Menge einzutragen, bei Misch- und Niederschlagswasser der Tag der Probenahme.
- Art der Probe: Ankreuzen, ob es sich um die Rohprobe (unfiltrierte Probe) oder die filtrierte Probe handelt, daher je Probenart ein Versuchsprotokoll.
- Seriennummer der Sonde: Damit ist nachvollziehbar, mit welcher Sonde die Messung durchgeführt wurde.
- Reaktor: Jeder Reaktor ist mit einer Nummer versehen (1-3).
- Zeit: Zeitpunkt, an dem die Sonde in den Reaktor getaucht und wieder entfernt wurde.
- Anmerkungen: Für Beobachtungen, die während der Messung festgestellt wurden.

| Versuchsprotokoll | | | | |
|---|--|--|-----|-------------|
| Probe: <input type="checkbox"/> Mischwasser <input type="checkbox"/> Niederschlagswasser <input type="checkbox"/> Quarzmehl | | Datum: | | |
| Konzentrationen | Reaktor 1: Reaktor 2: Reaktor 3: | <input type="checkbox"/> unfiltrierte Probe <input type="checkbox"/> filtrierte Probe | | |
| Seriennummer | Reaktor | Zeit | | Anmerkungen |
| | | von | bis | |

Abbildung 3-13: Überblick über die relevanten Dokumentationspunkte in der versuchsspezifischen Dokumentation

3.4.2 Zusammenfassende Dokumentation der Ergebnisse

Für eine übersichtliche und kompakte Darstellung der gesamten Daten und den zugehörigen Zusatzinformationen (Metadaten) wurde im Excel-Format die Datei *MA-Dan_Versuchsprotokoll_vJJJJ-MM-DD.xlsx* erstellt. Diese dient als Logbuch, in dem alle Ergebnisse aus der messtechnischen Erfassung sowie der analytischen Bestimmung für jeden Parameter chronologisch je Versuch hinzugefügt werden können. Da sowohl die Ergebnisse der Rohprobe wie auch der filtrierten Probe enthalten sind, ist eine erste Kontrolle der Daten auf Plausibilität möglich. Dabei sollte der analytisch bestimmte AFS der Rohproben größer als der AFS63 der filtrierten Proben sein.

Das Logbuch gliedert sich in folgende Arbeitsblätter:

- Info
- Probeninfo – Labor
- AFS – 5 mm
- SAK254 – 5 mm
- AFS – 2 mm
- SAK254 – 2 mm
- SAK254 – iscan
- SAK860 – iscan
- AFS – solilyser

Dabei sind folgende relevante Dokumentationspunkte anzugeben:

- Gliederung der Versuche
 - Quarzmehl, Mischwasser, Niederschlagswasser
- Dokumentation der Versuchseigenschaften
 - Datum der Durchführung des Versuchs
 - Probenidentifikation
 - Entnahmezeitpunkt

-
- Entnahmeort
 - Probevolumen: Beträgt für alle Versuche 5 L.
 - Dokumentation der Sensor-Ergebnisse
 - Berechnung von Mittelwert (MW) und Standardabweichung (STABW) der zehn gültigen Messpunkte.
 - Für die Sonden vom Typ spectro::lyser sind außerdem Wellenlängen der zehn validen Messwerte für jedes Ereignis hinzugefügt.
 - Dokumentation der Labor-Ergebnisse
 - Berechnung von Mittelwert (MW) und Standardabweichung (STABW) der analytischen Ergebnisse aus der Dreifachbestimmung.

3.5 Versuchsauswertung

Die erhaltenen Messdaten werden hinsichtlich Nachvollziehbarkeit in mehreren Schritten ausgewertet. Auf Grund der umfangreichen Datenmenge erfolgt dies mithilfe der Analysesoftware R. Somit wird eine einheitliche, fehlerfreie und vor allem kompakte Form aller Daten angestrebt, um diese für eine weitere Verwendung bereitzustellen.

Analysesoftware R

Die kostenlos verfügbare Software R wird für statistische Berechnungen sowie die Darstellung dieser Daten genutzt. Dieses Programm wurde von der R Foundation (R Core Team, 2015) entwickelt und verwendet die Programmiersprache R, welche aus der S Programmiersprache hervorgegangen ist. Mit Hilfe von Programmbibliotheken, welche in R als Pakete bezeichnet werden, kann der Programmumfang erweitert und für eigene Zwecke angepasst werden. Darüber hinaus bietet die R Foundation auf ihrer Homepage unterschiedlichste Nachschlagewerke mit weiterführenden Informationen an.

Die in dieser Masterarbeit verwendeten R-Skripts wurden vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz zur Verfügung gestellt und können nach Installation der erforderlichen Arbeitspakete in der R-Version 3.1.3 ausgeführt werden. Die Bearbeitung der Daten in R lässt sich in zwei Teile untergliedern: Im ersten Abschnitt werden R-Skripts für die Datenaufbereitung verwendet, anschließend wird ein weiteres Skript für die Datenauswertung genutzt.

Für weiterführende Literatur wird auf die Homepage der „R-Foundation“ (<http://www.r-project.org>) sowie auf Hofer (2012) verwiesen.

3.5.1 Auswahl valider Sensordaten

Wie in Abschnitt 3.2.3 erwähnt, wurde als Gütekriterium einer Untersuchung die Erfassung zehn gültiger (valider) Messwerte in einem Abweichungsbereich von $\pm 10\%$ definiert. In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise bei der Auswahl der validen Sensordaten erläutert und anhand eines Beispiels veranschaulicht.

R-Skript Datenaufbereitung

Die Datenaufbereitung besteht aus einem Skript mit dem Quellcode, in dem die einzelnen Funktionen gespeichert sind, einem weiteren Skript für den Datenimport sowie aus drei Skripten für jedes Medium, in denen die Randbedingungen festgelegt und die Ergebnisse ausgegeben werden. Damit alle Programme korrekt funktionieren, müssen zuerst die Skripte *PM63_00_functions.r* und *PM63_01_data_import.r* sequentiell ausgeführt werden, um anschließend die restlichen Skripte verwenden zu können. In Tabelle 3-4 werden die einzelnen Skriptbezeichnungen mitsamt deren Definition aufgelistet.

Tabelle 3-4: R-Skripte für die Datenaufbereitung

| Skriptbezeichnung | Definition |
|---|---|
| PM63_00_functions.r | Hauptskript mit den Funktionen, die für die Ausführung des Programms benötigt werden. |
| PM63_01_data_import.r | Importiert die Rohdaten, die aus dem con::cube ausgelesen werden müssen. |
| PM63_02_data_analysis_Quarzmehl.r | Eingabe der Randbedingungen. Auswahl und Ausgabe der validen Datenpunkte. |
| PM63_03_data_analysis_Mischwasser.r | Eingabe der Randbedingungen. Auswahl und Ausgabe der validen Datenpunkte. |
| PM63_04_data_analysis_Niederschlagswasser.r | Eingabe der Randbedingungen. Auswahl und Ausgabe der validen Datenpunkte. |

Datenimport

Damit die Daten in R verarbeitet werden, müssen die im Stationsrechner con::cube gespeicherten Messdaten zuerst manuell in das Verzeichnis „Daten“ abgelegt werden, um anschließend durch Ausführen des Skripts *PM63_01_data_import.r* in die Datenbank eingelesen zu werden.

Auswahl und Ausgabe der validen Datenpunkte

Im Untersuchungsprogramm wurde festgelegt, dass zehn valide Datenpunkte (Beschreibung siehe weiter unten) mit der Sonde erfasst werden müssen. Um diese Anforderung zu erfüllen, waren oftmals mehr als zehn Messungen notwendig. Um das Skript ausführen zu können, benötigt es die Eingabe der in Tabelle 3-5 angeführten Randbedingungen.

Tabelle 3-5: Randbedingungen im R-Skript *PM63_xx_data_analysis_Untersuchungsmedium.r*

| Randbedingung | Definition |
|---------------|--|
| trial_probe | Für eine leichtere Handhabung des Skripts wurde jeder Sonde eine Sondennummer zugewiesen (siehe Tabelle 3-2). |
| trial_medium | Überordner, in dem die Ergebnisse gespeichert werden. Sollte nach der Probenart benannt werden (Quarzmehl_6400, Quarzmehl_1600, Mischwasser, Niederschlagswasser). |
| trial_id | Genaue Bezeichnung des Ordners, in dem die Ergebnisse abgespeichert werden, zur Identifikation der Probe (Probennummer, roh oder filtriert). |
| trial_start | Zeitpunkt, an dem die Sonde in den Reaktor getaucht wurde. |
| trial_end | Zeitpunkt, an dem die Sonde aus dem Reaktor gezogen wurde. |
| par_deviation | Zulässige Abweichung vom Median der Werte, die während eines Versuchs erfasst werden, in Dezimalschreibweise. |

Durch Eingabe der Randbedingungen werden mit dem Skript *PM63_xx_data_analysis_Untersuchungsmedium.r* zehn als gültig definierte Messwerte aus der Gesamtheit der Messdaten ausgewählt und als .csv-Dateiformat ausgegeben. Um die Datengrundlage für eine eventuell zukünftige multivariate Kalibrierung zu ermöglichen, wurden die Werte der wellenlängenabhängigen spektralen Absorptionskoeffizienten in Abs/m abhängig vom Typ der verwendeten spectro::lyser Sonden (2 mm bzw. 5 mm Messpfad) für jede analysierte Probe ebenfalls ausgegeben.

Des Weiteren wird zur Veranschaulichung aller Datenpunkte eine grafische Darstellung mittels Punktdiagramm als .png-Dateiformat erstellt. In Abbildung 3-14 wird beispielhaft die Ausgabe des Punktdiagramms für das Medium Mischwasser dargestellt. Die x-Achse stellt die Zeitachse dar, die y-Achse die gemessene AFS-Konzentration in mg/L. Die Messung wurde mit der spectro::lyser Sonde 5 mm durchgeführt und erfolgte am 6. September. Insgesamt konnten während der Messung 15 Datenpunkte erfasst werden. Für die Auswahl der zehn gültigen Messwerte wird der Median jener Werte berechnet, die über den Zeitraum, in dem sich die Sonde im Untersuchungsmedium befand, gemessen wurden. Durch Angabe des Zeitpunkts kann das Programm die Werte je Sonde, die alle einem Zeitstempel zugewiesen sind, einlesen. Alle Werte, die sich innerhalb der angegebenen Abweichungsgrenze befinden, werden als valide Datenpunkte anerkannt, die restlichen Werte hingegen im Punktdiagramm rot markiert dargestellt und in der Ausgabedatei nicht berücksichtigt.

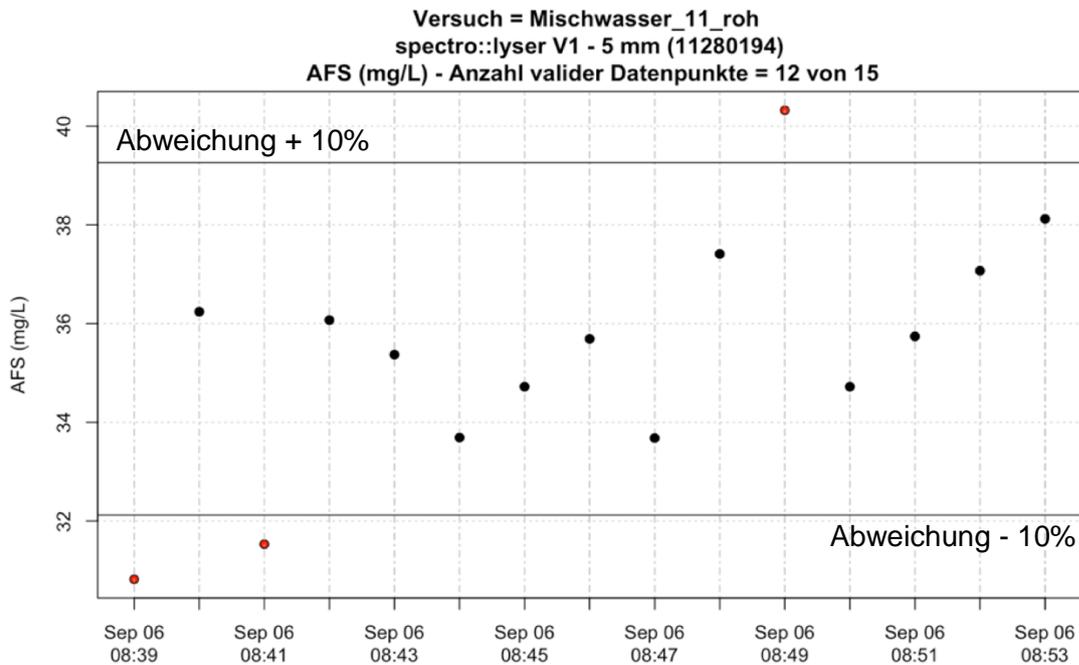


Abbildung 3-14: Ausgabe des Punktdiagrammes mit der Darstellung der zehn gültigen Datenpunkte und den Ausreißern in Rot hervorgehoben

3.5.2 Art der Ergebnisauswertung

Die Art der Ergebnisauswertung gliedert sich in drei Teile, nämlich die Datenauswertung der Sensor- und Laborwerte, die Kalibrierung der Sensorwerte sowie die Darstellung der Laborergebnisse mit dem Verhältnis AFS63/AFS. Für die Datenauswertung werden die erfassten Messdaten der Sensoren den analytischen Referenzmessungen gegenübergestellt und überprüft, ob ein linearer Zusammenhang durch Regression vorhanden ist. Als Datenpool dient dabei das Logbuch aus Abschnitt 3.4.2. Die Kalibrationen der Sensordaten erfolgen unter Verwendung univariater linearer Regressionsmethoden.

R-Skript Datenauswertung

Für die Datenauswertung wird das Skript *PM63_05_data_evaluation.r* verwendet, in dem sowohl die notwendigen Funktionen als auch der Datenimport der Messergebnisse aus dem Logbuch enthalten sind. Durch Eingabe der in Tabelle 3-6 angeführten Randbedingungen entnimmt das Programm jene Daten, die für die Erstellung der Streudiagramme benötigt werden.

Tabelle 3-6: Randbedingungen im R-Skript *PM63_05_data_evaluation.r*

| Randbedingung | Definition |
|-------------------------------|--|
| var_sheet_index | Bestimmt das Arbeitsblatt im Excel-Logbuch, auf welches das R-Skript zugreift |
| VEC_trial_medium | Gibt das Medium an, welches ausgewertet werden soll (Quarzmehl-6400, Quarzmehl-1600, Mischwasser, Niederschlagswasser) |
| par_calib_function_unfiltered | Festlegen der Kalibrierfunktion für die unfiltrierte Probe |
| par_calib_function_filtered | Festlegen der Kalibrierfunktion für die filtrierte Probe |

Die generierten Streudiagramme werden im .png-Dateiformat ausgegeben. Für jeden Versuch wird der Mittelwert der zehn Messergebnisse der Sonden mit dem Mittelwert der Ergebnisse aus der Laboranalytik verglichen. Es werden für die untersuchte Rohprobe und für die filtrierte Probe jeweils zwei separate Streudiagramme erstellt. Des Weiteren wird eine Grafik ausgegeben, die den Sensorwert für AFS mit dem analytisch bestimmten Feinanteil AFS63 vergleicht. Der Gedanke ist, die mögliche Eignung einer in-situ Messung mit den Sensoren im Entwässerungssystem dadurch untersuchen zu können. Hierfür soll durch die gemessene Feststoffkonzentration AFS auf den AFS63-Gehalt rückgeschlossen werden. Dafür werden die unten angeführten Regressionsfunktionen verwendet, um einen Zusammenhang zwischen dem Laborwert für AFS63 und dem Sensorwert für AFS festzustellen.

Die Datenauswertung der Sensor- und Laborwerte wird mit einfachen univariaten Methoden kalibriert. Die für die Auswertung verwendeten Kalibrierfunktionen sind folgende:

- Lineare Regression in der Form $y = kx + d$
- Lineare Regression ohne Ordinatenabstand in der Form $y = kx$

Darüber hinaus erfolgt eine eigene Darstellung der Laborergebnisse als Streudiagramm mit dem Verhältnis AFS63/AFS.

Für jedes Medium werden somit 35 grafische Auswertungen, fünf für jeden erfassten Parameter je Sonde, erstellt, die der Tabelle 3-7 entnommen werden können.

Tabelle 3-7: Grafische Ausgabedateien der Parameter für jedes Medium

| Abbildung | Definition |
|-------------|---|
| Abbildung 1 | Streudiagramme für das Medium auf Basis der ausgeworfenen Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts). |
| Abbildung 2 | Streudiagramme für das Medium auf Basis der ausgeworfenen Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensorwert für AFS und Laborwert AFS. |
| Abbildung 3 | Kalibrierungsergebnisse für das Medium auf Basis der Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts). |
| Abbildung 4 | Kalibrierungsergebnisse für das Medium auf Basis der Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensorwert AFS und Laborwert AFS63. |
| Abbildung 5 | Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für das Medium inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS. |

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse und Auswertungen der durchgeführten Untersuchungen mittels der in Kapitel 3 vorgestellten Methodik dargestellt. Insgesamt wurden vier Medien, nämlich Quarzmehl 6400, Quarzmehl 1600, Misch- sowie Niederschlagswasser, analytisch und messtechnisch auf ihren Gehalt an AFS und AFS63 hin untersucht.

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über alle durchgeführten Untersuchungsergebnisse in den einzelnen Medien präsentiert. Im Anschluss erfolgt eine detaillierte Betrachtung jedes analysierten Mediums, wobei die Ergebnisse der Vor- und der Hauptversuchsphase getrennt betrachtet werden. Dafür werden zuerst die Ergebnisse der Laborwerte dargestellt und das Verhältnis von AFS63/AFS aufgeführt. Danach werden die erstellten Streudiagramme der durchgeführten Sondenmessungen diskutiert. Hierfür sollen das Bestimmtheitsmaß R^2 , die Steigung der Regressionsgeraden, die relative Abweichung zwischen den Labor- und Sensorwerten und die durchgeführte Kalibration näher betrachtet werden. Dafür wurde jeweils nur jene Auswertung herangezogen, die infolge der Regression zwischen Labor- und Sensorwert das beste Bestimmtheitsmaß R^2 erzielt hat. Eine tabellarische Übersicht über alle Sensorergebnisse erfolgt im Anschluss jedes Mediums. Alle Auswertungen sind außerdem in vollem Umfang im Anhang ersichtlich.

Abschließend werden die Ergebnisse der im Zuge dieser Masterarbeit durchgeführten Sondermessungen präsentiert, welche das Ziel hatten, eine zeitliche Veränderung der Feststoffe in Folge einer Dispergierung der Probe festzustellen.

4.1 Zusammenfassung der durchgeführten Probenahmen

Die Vorversuche mit Quarzmehl fanden bereits Anfang April 2017 statt und sind mit 16 Proben zu beziffern. Davon wurden je 8 Untersuchungen mit Quarzmehl vom Typ 6400 bzw. 1600 durchgeführt.

Im Zeitraum von Ende Juli 2017 bis Ende Oktober 2017 wurden insgesamt 23 Mischwasserereignisse aus 12 Probenahmen und 17 Niederschlagswasserereignisse aus 10 Probenahmen erfasst und untersucht. Da an beiden Messstationen jeweils zwei Probenahmegeräte zur Verfügung standen, konnten mehr Ereignisse durch eine geringere Anzahl von Probenahmen erfasst werden. Des Weiteren wurde ein Regenereignis, abhängig vom Gesamtvolumen in Teilereignisse mit mindestens 6 L Probenvolumen aufgeteilt. Dadurch konnten bei einem vollen Probenahmeuntersatz mit 24 L bis zu 4 Teilereignisse je 6 L erzielt werden.

In Tabelle 4-1 sind die mittleren Konzentrationen der analytisch untersuchten realen Medien dargestellt. Dabei betrug die Feststoffkonzentration in den Misch-

wasseruntersuchungen im Mittel 159,4 mg/L, wobei die kleinste gemessene Konzentration 19,7 mg/L und die höchste erfasste Konzentration 594,7 mg/L betrug. Der Feinpartikelgehalt in diesen Proben lag im Schnitt bei 81,3 mg/L. Die Niederschlagswasserproben wiesen hingegen einen deutlich höheren Feststoffgehalt mit 174,5 mg/L auf; zudem ist in Tabelle 4-1 erkennbar, dass im Mittel ein Großteil dieser Feststoffe als Feinfraktion vorliegt. Wird der AFS63-Anteil beider Medien verglichen, liegen die Niederschlagswasserproben mit 120 mg/L rund 40 mg/L über der Konzentration in den Mischwasserproben. Dadurch ist denkbar, dass vor allem in Niederschlagswasserabflüssen von einem Feinpartikeleintrag ausgegangen werden kann.

Tabelle 4-1: Mittlere Konzentrationen der analytisch untersuchten Ereignisse

| Konzentrationen (mg/l) | Anzahl der Proben | AFS MW | AFS MIN | AFS MAX | AFS63 MW | AFS63 MIN | AFS63 MAX |
|---------------------------|-------------------|--------|---------|---------|----------|-----------|-----------|
| Mischwasserproben | 23 | 159,4 | 19,7 | 594,7 | 81,3 | 10,0 | 279,3 |
| Niederschlagswasserproben | 17 | 174,5 | 19,7 | 514,0 | 120,0 | 21,0 | 342,7 |

Den Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 kann die Verteilung der Größenfraktionen der einzelnen Ereignisse für Misch- und Niederschlagswasser entnommen werden. Dabei lässt sich feststellen, dass rund die Hälfte der Mischwasserproben mehr Feinanteil < 63 µm aufwies. Eine Probe zeigte sogar einen Anteil der Fraktion AFS63 von 100 %.

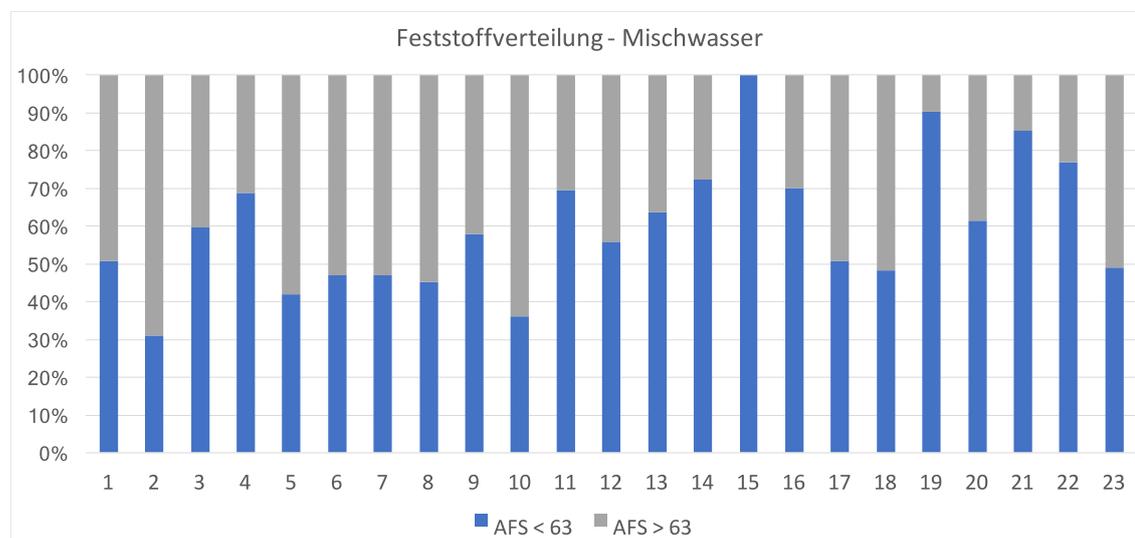


Abbildung 4-1: Analytische Ergebnisse der Feststoffverteilung des AFS und AFS63 in den untersuchten Mischwasserproben

In Abbildung 4-2 ist erkennbar, dass der Feinpartikelgehalt bei 16 von 17 Proben bei über 50 % liegt. Bei 14 Proben beträgt der AFS63 annähernd bzw. mehr als 70 %, wodurch ein erheblicher Anteil an feinen Fraktionen festgestellt wurde. Vier Proben bestanden sogar zur Gänze aus feinen Feststoffen < 63 µm.

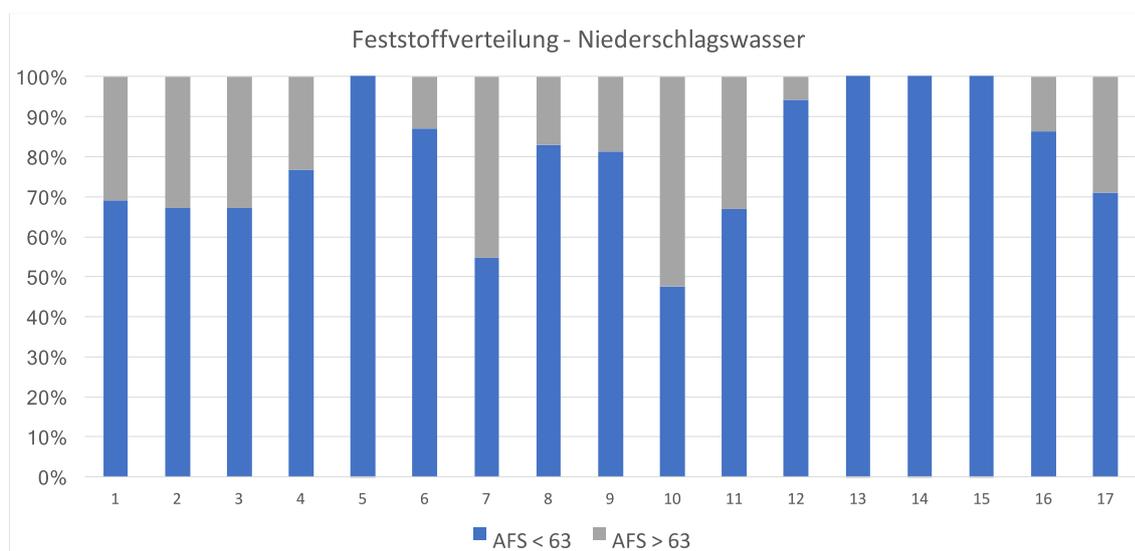


Abbildung 4-2: Analytische Ergebnisse der Feststoffverteilung des AFS und AFS63 in den untersuchten Niederschlagswasserproben

4.2 Ergebnisse der Vorversuchsphase mit synthetischen Proben

Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, wurden Vorversuche mit Quarzmehl durchgeführt, um die entwickelte Methodik zu testen. Dabei wurden einige Besonderheiten beobachtet, die ausschließlich während der Vorversuche auftraten. Während der Untersuchungen mit den Sensoren konnte festgestellt werden, dass sich das Quarzmehl nach einigen Messungen an den Sonden anhaftete und nur durch Reinigung mit einem Papierhandtuch wieder entfernt werden konnte. Des Weiteren wurden bei der Vakuumfiltration über das 63 µm-Sieb kleine Feststoffe entdeckt, die auch durch noch so gründliche Reinigung nicht mehr aus dem Sieb entfernt werden konnten. Dadurch sind Verluste, die das Ergebnis beeinflussen haben könnten, nicht ausgeschlossen.

4.2.1 Ergebnisse mit Quarzmehl 6400

Die Ergebnisse der analytischen AFS-Bestimmung für das Medium Quarzmehl 6400 sind in der Abbildung 4-3 dargestellt. Diese zeigt die Mittelwerte inklusive der Standardabweichung der Einzelergebnisse aus der Dreifachbestimmung der untersuchten Proben für AFS und AFS63. Die Abszisse stellt dabei den ermittelten AFS dar, wohingegen der erfasste Feinpartikelgehalt auf der Ordinate aufgetragen wird. Zusätzlich ist darunter das berechnete relative Verhältnis des AFS63 zum AFS für jede untersuchte Probe aufgeführt.

In Tabelle 4-2 werden die relativen mittleren Konzentrationen der analytischen Bestimmung von AFS und AFS63 angeführt und unter Annahme, dass sich im Quarzmehl keine gelösten Stoffe befinden, dem Sollwert gegenübergestellt. Wird die Konzentration des AFS betrachtet, wird deutlich, dass diese mit durchschnittlich $97 \pm 1,9$ % sehr nahe am Sollwert liegt. Der Verlust zur eingewogenen Menge beträgt im Schnitt 3 %.

Der ermittelte AFS63-Gehalt liegt im Mittel bei $89 \pm 6,8$ %. Laut dem Datenblatt in Abschnitt 3.3.1 besitzt dies Mahlfeinheit 6400 eine AFS63-Konzentration von 95 %, wodurch sich ein Verlust von 6 % ergibt.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der erfassten Konzentrationen in Quarzmehl 6400 verglichen mit dem Sollwert

| | AFS [%] | AFS63 [%] |
|---------------------|---------|-----------|
| Sollwert | 100 | 95 |
| Mittelwert | 97 | 89 |
| Verlust zu Sollwert | 3 | 6 |
| Standardabweichung | 1,9 | 6,8 |

Aus Abbildung 4-3 ist ersichtlich, dass die Untersuchungen bei einer Konzentration von 50 mg/L und 100 mg/L eine Fraktion < 63 mg/L von annähernd 100 % aufweisen. Außerdem sind bei der Probe mit der größten eingewogenen Menge an Quarzmehl sowohl beim Laborwert für AFS als auch bei jenem für AFS63 große Standardabweichungen zu erkennen.

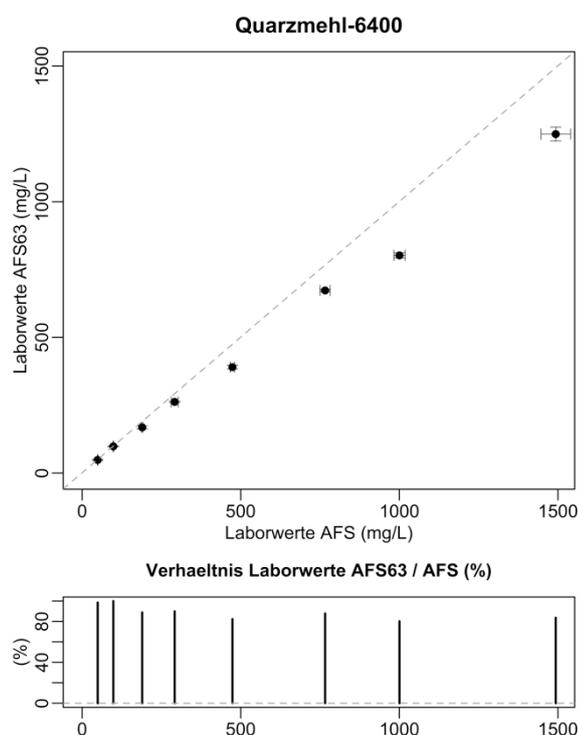


Abbildung 4-3: Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Quarzmehl 6400 inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS

Die Ergebnisse der Sensormessung mit der Sonde vom Typ soli:lyser werden in den Abbildung 4-4, Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 dargestellt. Diese wurden anhand des besten Ergebnisses des Bestimmtheitsmaßes für AFS63 in Tabelle 4-3 ausgewählt. Die Abbildung 4-4 zeigt die Mittelwerte mit den Standardabweichungen der messtechnisch und analytisch ermittelten Parameter AFS und AFS63 in einem Streudiagramm. Die Ordinate stellt dabei die Laborwerte für AFS

(links) und AFS63 (rechts) dar. Auf der Abszisse im linken Diagramm wird der Sensorwert AFS aufgetragen, auf jener im rechten der Sensorwert, der in der über ein 63 µm-Sieb filtrierten Probe gemessen wurde. Das rechte Diagramm wird auch als „63 µm-filtr. AFS“ bezeichnet, da zum Zeitpunkt der Sensormessung auch gelöste Stoffe enthalten waren, die aufgrund der 0,45 µm-Filtration im AFS63 nicht mehr enthalten sind. Ebenfalls werden die verwendeten Regressionsgeraden in Rot und Blau dargestellt. Die rote Gerade zeigt dabei die lineare Regression, wohingegen die blaue die lineare Regression ohne Ordinatenabstand (Offset) kennzeichnet. Zusätzlich wird die relative Abweichung zwischen dem Labor- und dem Sensorwert dargestellt.

Generell wurde mit dieser Sonde ein sehr gutes Ergebnis mit einem R^2 von 1 für AFS und 0,99 für AFS63 erzielt, woraus folgt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Labor- und Sensorwert besteht. Eine größere Unsicherheit im Laborwert ist gerade bei der höchsten Konzentration in beiden Diagrammen festzustellen. Die Steigung der Geraden im linken Diagramm liegt bei 2,16. Im rechten liegt sie mit 1,88 etwas niedriger, wodurch festgehalten werden kann, dass der Laborwert in beiden Diagrammen durch den Sensorwert unterschätzt wird. Dies zeigt auch die relative Abweichung in beiden Diagrammen, welche bei allen Datenpunkten annähernd 50 % aufweisen.

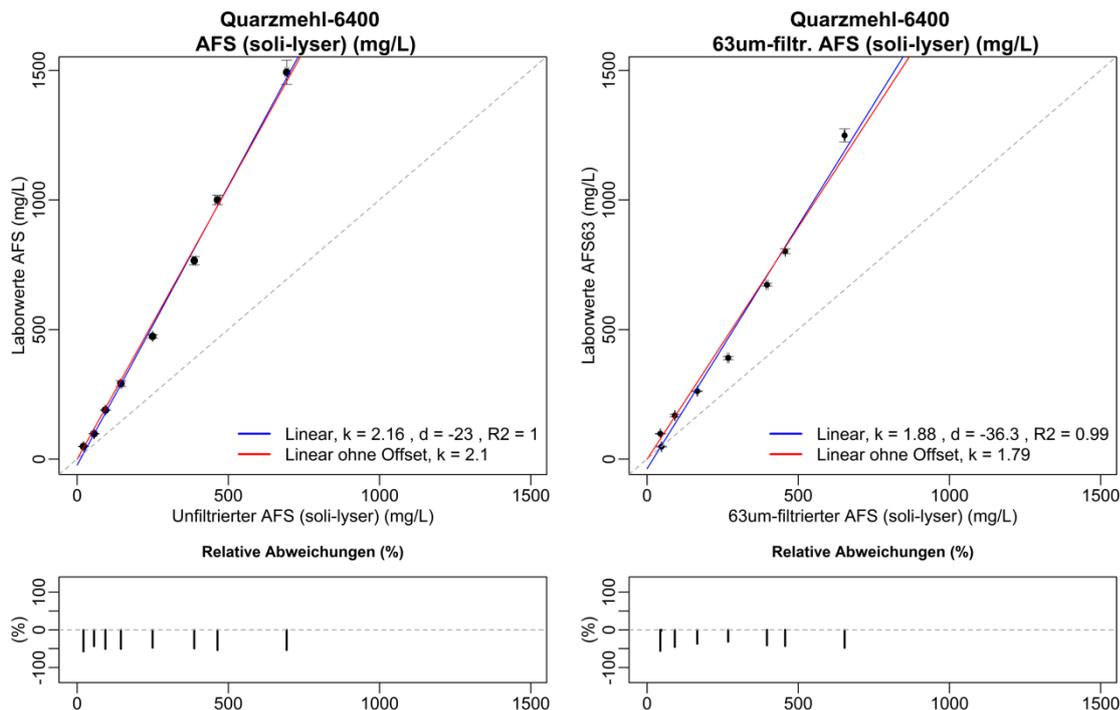


Abbildung 4-4: Streudiagramme für Quarzmehl 6400 auf Basis der spectro:lyser Sonde (5 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

In Abbildung 4-5 ist die ausgewertete Kalibrierung der soli:lyser Sonde mit der Funktion der linearen Regression dargestellt. Wie in den Abbildungen zuvor sind

die Sensorwerte auf der Abszisse und die Laborwerte auf der Ordinate aufgetragen. Zusätzlich wird die relative Abweichung zwischen dem Labor- und dem Sensorwert veranschaulicht.

Nach der Kalibrierung der Sensorwerte weisen diese eine annähernd gleiche Konzentration wie die gemessenen Labortwerte auf, wodurch eine eindeutig bessere Anpassung erkennbar ist. Im linken Diagramm liegt die relative Abweichung zu den analytischen Ergebnissen lediglich beim Datenpunkt mit der geringsten Konzentration bei circa 50 %, während alle anderen kaum bis gar keine Abweichung aufweisen. Dies gilt auch für das rechte Streudiagramm.

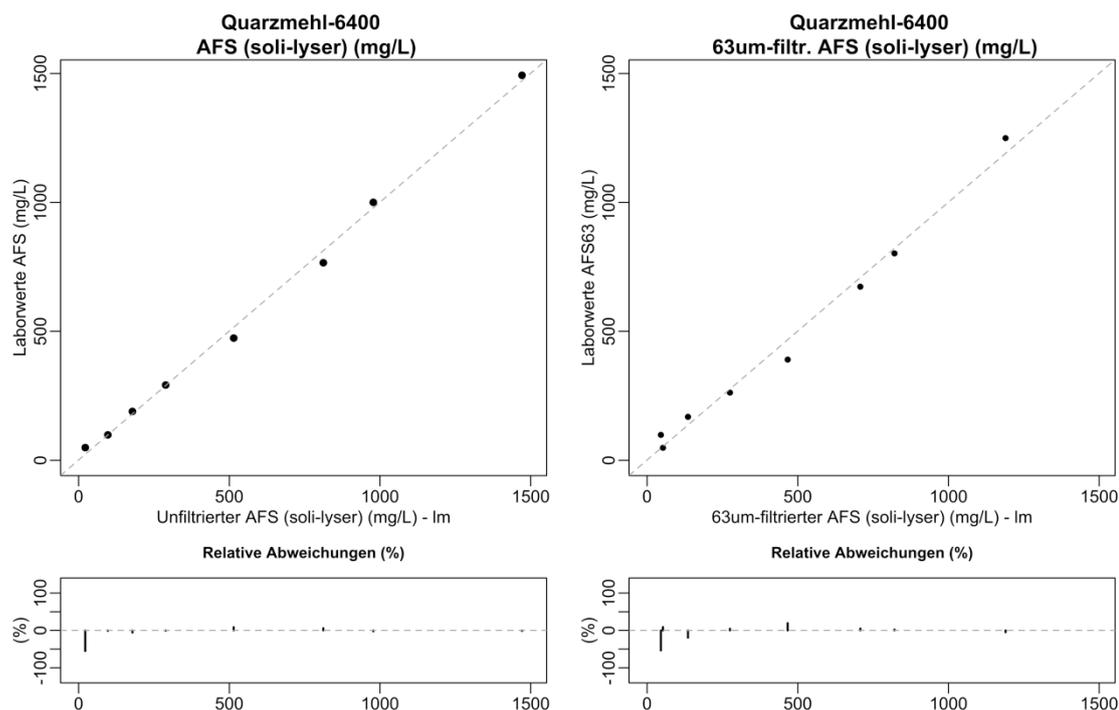


Abbildung 4-5: Kalibrierungsergebnisse für Quarzmehl 6400 auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) inklusive absoluter und relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

Abbildung 4-6 visualisiert eine mögliche Methode zur Erfassung der feinen Fraktionen mit den Sensoren bei in-situ Messungen in Entwässerungssystemen sowie deren Kalibrierung. Hier soll der Zusammenhang zwischen gemessener AFS-Konzentration auf Sensorseite mit der analytisch bestimmten AFS63-Konzentration auf Laborseite untersucht werden. Dafür wird der gemessene Sensorwert für den Parameter AFS auf der Abszisse aufgetragen. Die Ordinate stellt den analytisch bestimmten AFS63 dar. Zudem wird die relative Abweichung zwischen den Labor- und Sensorwerten dargestellt. Durch die gemessene Feststoffkonzentration soll auf den AFS63-Gehalt rückgeschlossen werden. Dafür werden ebenfalls zwei Regressionsgeraden in Rot und Blau dargestellt, um einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Laborwert für AFS63 und dem Sensorwert

Ergebnisse und Diskussion

für AFS festzustellen. Das rechte Diagramm stellt die kalibrierten Sensorwerte mit der Funktion der linearen Regression dar.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit einem R^2 von 1 ein linearer Zusammenhang zwischen den mit den Sensoren gemessenen Feststoffen und dem analytisch bestimmten Feinpartikelgehalt besteht. Jedoch weisen die Datenpunkte mit einer Steigung von 1,77 eine Unterschätzung der Sensorwerte in Bezug auf die Laborwerte auf. Zudem ist eine relative Abweichung von rund 50 % zu erkennen. Nach der Kalibrierung mit dem linearen Modell $y = 1,77 \cdot x - 5,8$ ist eine sehr gute Übereinstimmung der Werte sichtbar (rechte Grafik). Die relative Abweichung zeigt, dass annähernd alle Werte den Laborwerten entsprechen. In diesem Fall wäre die Erfassung des AFS63 korrekt, da der Feinpartikelgehalt in dieser Probe laut dem Datenblatt in Abschnitt 3.3.1 bei 95 % liegt.

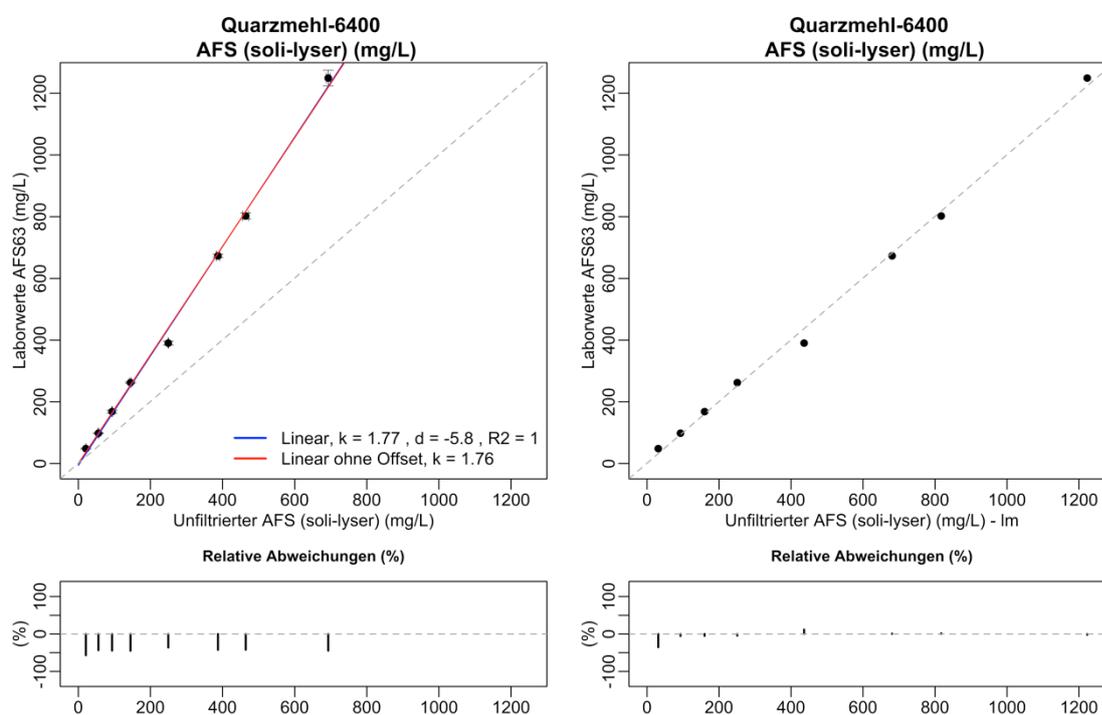


Abbildung 4-6: Streudiagramme für Quarzmehl 6400 auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich (zwischen dem) Sensorwert AFS und (dem) Laborwert AFS63 (links) sowie Kalibrierungsergebnisse (rechts)

In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse aller Sensormessungen mit den linearen Regressionen und dem Bestimmtheitsmaß dargestellt. Dabei wurde für den Vergleich der gemessenen Parameter die lineare Regression ausgewählt, da diese einen Vergleich durch das Bestimmtheitsmaß ermöglicht und für die Kalibration herangezogen wurde. Für den AFS63 sind die Ergebnisse, die infolge der Regression für den Sensorwert AFS und den Laborwert AFS63 erzielt wurden, aufgeführt. Außerdem wurde für die Auswertung angenommen, dass der Parameter SAK254 und AFS bzw. AFS63 einen linearen Zusammenhang aufweisen; auf

Grund der Erfassung von Wellenlängen ist ein Vergleich der i::scan Sonde mit den anderen jedoch nicht möglich.

Der Tabelle 4-3 kann entnommen werden, dass bei allen Sensoren eine sehr gute Korrelation von allen Parametern erreicht wurde. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt bei AFS zwischen 0,997 bei der soli::lyser Sonde und 0,999 beim spectro::lyser 5 mm und der i::scan Sonde erwartungsgemäß sehr hoch. Die Ergebnisse der Sensoren für AFS63 zeigen, dass sich das Bestimmtheitsmaß R^2 zwischen 0,978 bei der spectro::lyser Sonde (2 mm) und 0,998 bei der soli::lyser Sonde bewegt, wodurch alle Sensoren ebenfalls einen sehr guten Zusammenhang ausweisen. Des Weiteren weisen die Sonden vom Typ spectro::lyser 2 mm und 5 mm sowie der soli::lyser eine Steigung von 2,16 bis 3,66 für AFS und 1,77 bis 3,01 für AFS63 auf, wodurch alle Laborwerte durch den Sensor unterschätzt werden.

Tabelle 4-3: Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Quarzmehl 6400

| Sonde | Parameter | | Lineare Regression | | R^2 | |
|-----------------------|-----------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| | | | AFS | AFS63 | | |
| spectro::lyser 5mm | AFS | mg/L | $y = 3,66 x - 41,4$ | 0,999 | $y = 3,01 x - 20$ | 0,983 |
| spectro::lyser 2mm | AFS | mg/L | $y = 3,01 x - 33,3$ | 0,998 | $y = 2,47 x - 12,9$ | 0,978 |
| i::scan | SAK254 | Abs/m | $y = 46,45 x + 85,9$ | 0,998 | $y = 38,15 x + 84,4$ | 0,991 |
| i::scan | SAK860 | Abs/m | $y = 63,89 x - 33,9$ | 0,999 | $y = 52,46 x - 13,9$ | 0,997 |
| soli::lyser | AFS | mg/L | $y = 2,16 x - 23$ | 0,997 | $y = 1,77 x - 5,8$ | 0,998 |

4.2.2 Ergebnisse mit Quarzmehl 1600

Im folgenden Abschnitt werden die Auswertungen der Labor- und Sensorwerte erläutert. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt dabei analog zu Abschnitt 4.2.1. Das Quarzmehl vom Typ 1600 weist eine gröbere Mahlfineinheit und damit einen geringen Anteil an AFS63 auf, wodurch diese Probe annähernd mit einer Feststoff-Zusammensetzung in Misch- und Niederschlagswasser vergleichbar ist.

Die analytischen Ergebnisse mit den Mittelwerten der Konzentrationen sind der Tabelle 4-4 zu entnehmen. In Abbildung 4-7 werden die Mittelwerte und die Standardabweichungen der analytischen Ergebnisse von AFS und AFS63 sowie deren Verhältnis dargestellt.

Die erfasste AFS-Konzentration liegt im Mittel bei $88 \pm 6,1$ %, womit ein Verlust von 12 % zu verzeichnen ist. Auffällig ist jedoch der ermittelte AFS63-Gehalt, der mit $72 \pm 6,3$ % 4 % über dem Sollwert liegt. Demnach wurden durchschnittlich mehr Feinpartikel in der Probe ermittelt, als tatsächlich vorhanden sein sollten.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-4: Ergebnisse der erfassten Konzentrationen in Quarzmehl 1600 verglichen mit dem Sollwert

| | AFS [%] | AFS63 [%] |
|---------------------|---------|-----------|
| Sollwert | 100 | 68 |
| Mittelwert | 88 | 72 |
| Verlust zu Sollwert | 12 | - 4 |
| Standardabweichung | 6,1 | 6,3 |

In Abbildung 4-7 wird deutlich, dass im Vergleich zum Quarzmehl mit der feineren Mahlfeinheit 6400 (siehe Abbildung 4-3) hier ein geringerer Feinpartikelgehalt vorhanden ist. Anhand des Verhältnisses des AFS63 zu AFS ist erkennbar, dass gerade die geringen Konzentrationen von 50 mg/L bis 300 mg/L eine Feinfraktion von annähernd 80 % aufweisen. Der Sollwert liegt jedoch bei 68 %. Die Standardabweichung für AFS zeigt bei einer Konzentration von 1000 mg/L bis 1500 mg/L eine starke Zunahme, wodurch diese analytischen Bestimmungen mit mehr Unsicherheiten behaftet sind. Werden die Auswertungen der zwei Quarzmehltypen miteinander verglichen, ist bei der feineren Mahlfeinheit 1600 ebenfalls eine höhere Standardabweichung bei der größten Konzentration zu beobachten, was nicht nur für AFS, sondern auch für den ermittelten Feinpartikelgehalt gilt.

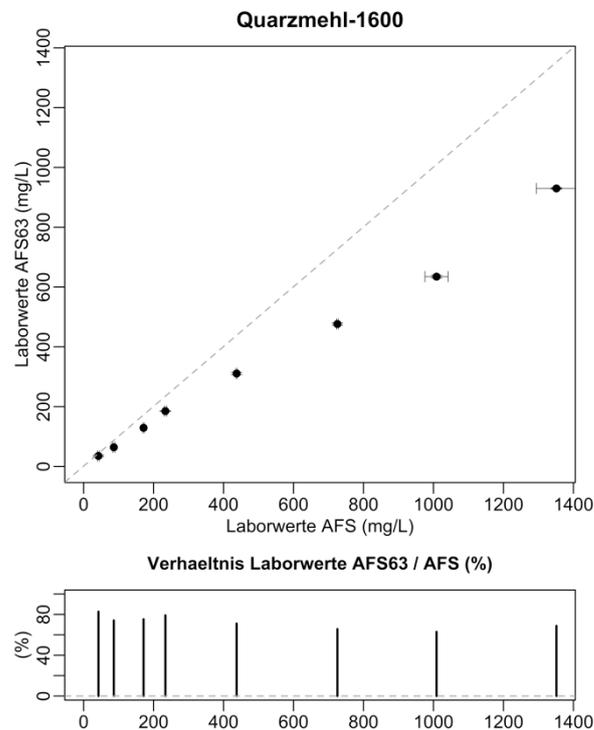


Abbildung 4-7: Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Quarzmehl 1600 inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS

Die Abbildung 4-8, Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 zeigen das Ergebnis der i::scan Sonde (SAK254), welche auf Grund des Bestimmtheitsmaßes für AFS63 in der Tabelle 4-5 zu den besten Ergebnissen zählt.

In Abbildung 4-8 werden die Mittelwerte mit den Standardabweichungen der Labor- und Sensorwerte für AFS und AFS63 dargestellt. Die verwendeten Regressionsgeraden sind Rot und Blau gekennzeichnet. Die Abszisse stellt die Sensorwerte SAK254 in Abs/m dar, die Ordinate die Laborwerte für AFS (links) und AFS63 (rechts).

Das Bestimmtheitsmaß R^2 für AFS weist mit 1 einen sehr guten linearen Zusammenhang auf, wohingegen für AFS63 mit $R^2 = 0,35$ von keinem Zusammenhang ausgegangen werden kann. Vergleicht man die Steigung k beider Diagramme, so ist im linken Diagramm mit 58,75 eine ausgesprochen hohe Steigung zu erkennen. Im rechten Diagramm weist die Steigung einen Wert von 18,99 auf, womit sie mehr als dreimal so klein ist. Folglich wird der Sondenwert in Bezug auf den Laborwert unterschätzt, was auch durch die große relative Abweichung bestätigt wird. Des Weiteren ist ersichtlich, dass gerade bei den geringeren Konzentrationen bis knapp 200 mg/L, bezogen auf den Laborwert sowohl für AFS als auch für AFS63 keine Absorption vom Sensor gemessen wurde.

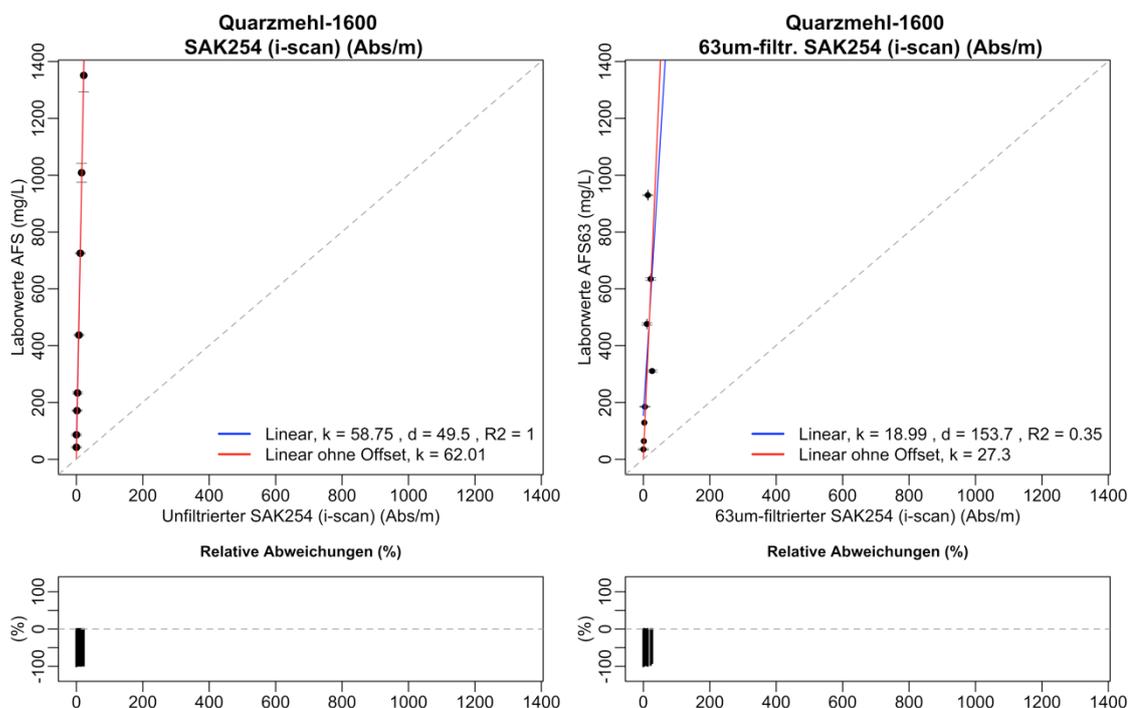


Abbildung 4-8: Streudiagramme für Quarzmehl 1600 auf Basis der i::scan Sonde (SAK254) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

In Abbildung 4-9 wird die lokal angepasste Kalibration der i::scan Sonde (SAK254) unter Verwendung der linearen Regressionsfunktion dargestellt. Für den Parameter AFS konnte eine deutliche Verbesserung der Datenpunkte im Vergleich zum unkalibrierten Zustand erzielt werden. Die Kalibration für AFS63 zeigt hingegen keine bessere Anpassung der Werte, was auch in den relativen Abweichungen festzustellen ist, welche bis zu 100 % aufweisen.

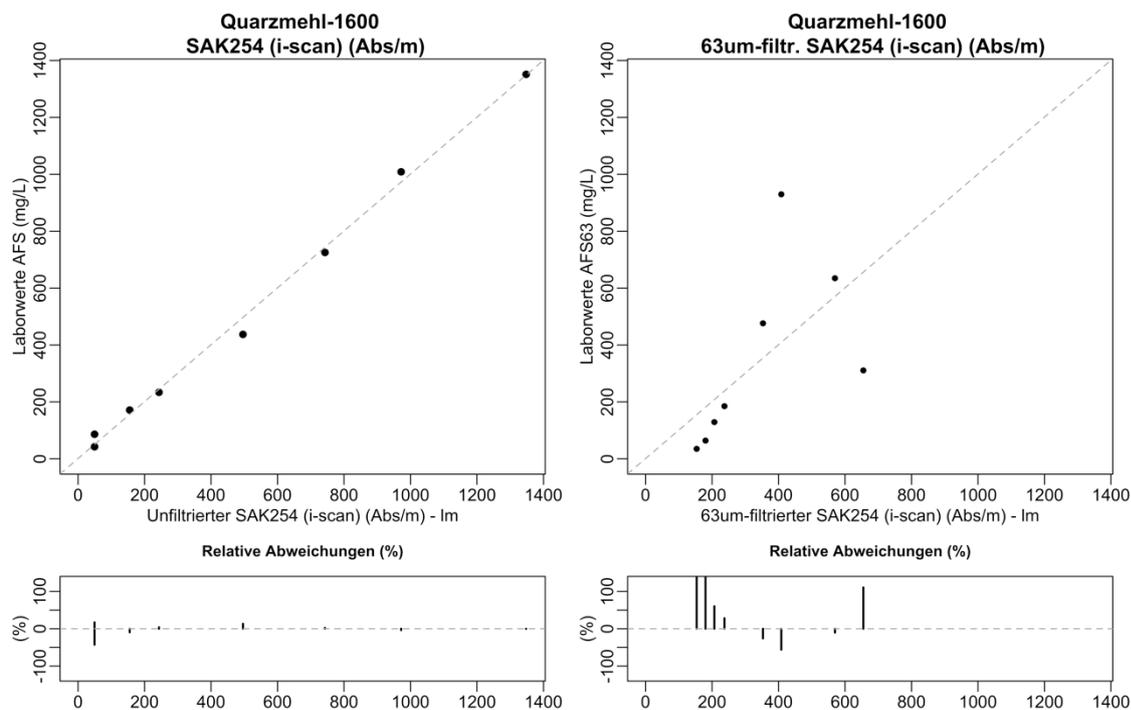


Abbildung 4-9: Kalibrierungsergebnisse für Quarzmehl 1600 auf Basis der i::scan Sonde (SAK254) inklusive absoluter und relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

Abbildung 4-10 zeigt den Zusammenhang zwischen den gemessenen Sensorwerten für den Parameter AFS, welche auf der Abszisse aufgetragen sind, und jenen für den analytisch bestimmten AFS63, der auf der Ordinate liegt. Das rechte Diagramm zeigt die kalibrierten Sensorwerte, welche mit der linearen Regression berechnet wurden.

Verglichen mit den zuvor vorgestellten Ergebnissen zeigt dieses einen ausgesprochen guten Zusammenhang infolge der linearen Regression mit einem R^2 von 1. Die Steigung der Geraden liegt mit 38,64 zwischen den in Abbildung 4-8 gezeigten Regressionsgeraden, wodurch ebenfalls eine Unterschätzung der Laborwerte durch den Sensorwert vorliegt. Nach der Kalibrierung liegen die Werte annähernd auf der 45° Geraden. Bei den Konzentrationen von 50 mg/L und 100 mg/L bezogen auf den Laborwert, welche keine Absorptionen aufwiesen, ist nach der Kalibrierung keine Verbesserung zu erkennen, da sich der Ordinatenabstand lediglich nach rechts verschoben hat.

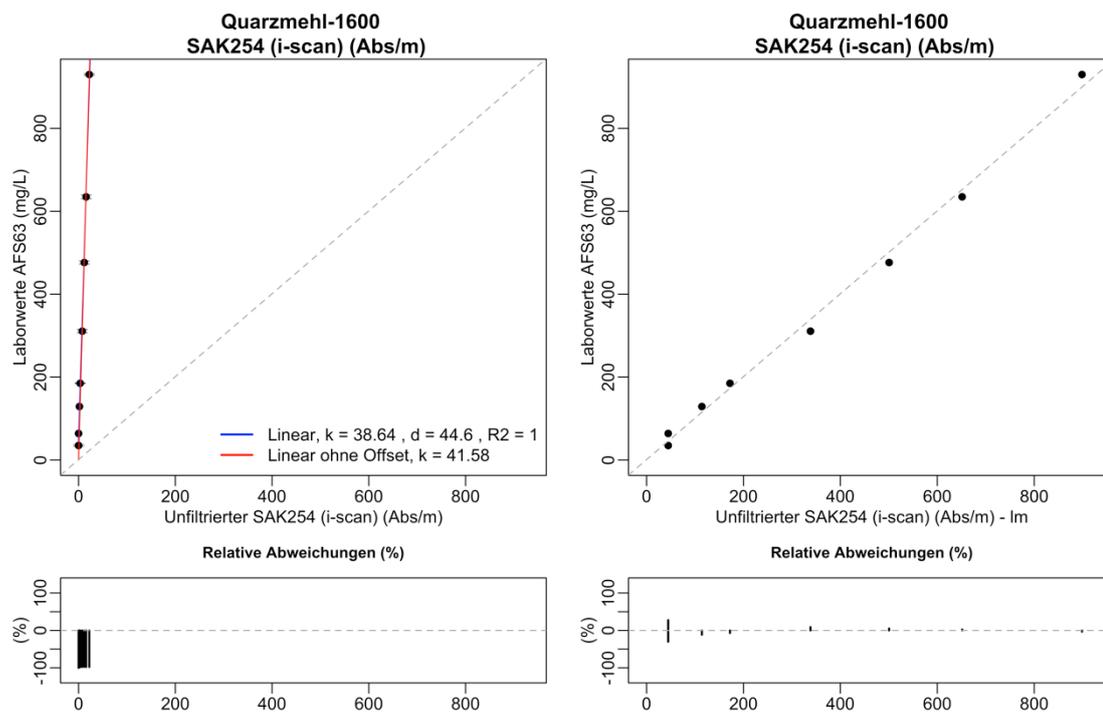


Abbildung 4-10: Streudiagramme für Quarzmehl 1600 auf Basis der i::scan Sonde (SAK254) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich Sensorwert AFS und Laborwert AFS63 (links) und Kalibrierungsergebnisse (rechts)

Die Ergebnisse aller Sensormessungen mit den linearen Regressionen und dem Bestimmtheitsmaß können der Tabelle 4-5 entnommen werden. Für den Vergleich wird wie bei Quarzmehl 6400 die lineare Regression herangezogen.

Das beste Ergebnis für AFS bezogen auf das Bestimmtheitsmaß R^2 wurde mit 0,997 von der i::scan Sonde für den Parameter SAK860 erzielt. Die spectro::lyser Sonde (5 mm) besitzt, verglichen mit der spectro::lyser 2 mm und soli::lyser Sonde, ein R^2 von 0,952 und somit die niedrigste Korrelation zwischen Sensor- und Laborwert. Die Steigung dieser Sonden bewegt sich zwischen 2,62 und 3,99 für AFS sowie zwischen 1,73 und 2,63 für AFS63, wodurch diese die analytisch bestimmte Konzentration unterschätzen. Der i::scan zeigt wie beim Quarzmehl vom Typ 6400 eine sehr hohe Steigung, nämlich 58,75 bei SAK254 und 84,5 bei SAK860. Wird die Steigung beim Parameter AFS63 betrachtet, ist ebenfalls eine hohe Steigung bei der i::scan Sonde mit dem Faktor 38,64 und 55,7 zu erkennen. Für AFS63 liegt das Bestimmtheitsmaß zwischen 0,99 bei der spectro::lyser 2 mm Sonde und 0,995 beim i::scan und der soli::lyser Sonde. Damit kann für AFS und AFS63 festgehalten werden, dass alle Sonden einen guten linearen Zusammenhang hinsichtlich des Bestimmtheitsmaßes aufweisen.

Tabelle 4-5: Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Quarzmehl 1600

| Sonde | Parameter | | Lineare Regression | | R ² | |
|-----------------------|-----------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| | | | AFS | AFS | AFS63 | AFS63 |
| spectro::lyser 5mm | AFS | mg/L | $y = 3,99 x - 136,4$ | 0,952 | $y = 2,63 x - 78,6$ | 0,960 |
| spectro::lyser 2mm | AFS | mg/L | $y = 3,36 x - 101,7$ | 0,986 | $y = 2,21 x - 55,5$ | 0,990 |
| i::scan | SAK254 | Abs/m | $y = 58,75 x + 49,5$ | 0,996 | $y = 38,64 x + 44,6$ | 0,995 |
| i::scan | SAK860 | Abs/m | $y = 84,6 x - 85,2$ | 0,997 | $y = 55,7 x - 44,3$ | 0,995 |
| solii::lyser | AFS | mg/L | $y = 2,62 x - 48,4$ | 0,992 | $y = 1,73 x - 20,9$ | 0,995 |

4.3 Ergebnisse der Hauptversuchsphase mit realen Proben

Nachfolgend werden die Ergebnisse der realen Versuche aufgeführt, welche mit Ereignisproben aus Misch- und Niederschlagswasser der Messkampagne von Ende Juli 2017 bis Ende Oktober 2017 durchgeführt wurden. Durch die Anwendung des entwickelten Versuchsablaufs auf reale Ereignisproben konnten die Anwendbarkeit der Methodik sowie eine Quantifizierung von Feinpartikeln mit UV/VIS-Spektrometersonden in diesen Stoffströmen praktisch überprüft werden.

4.3.1 Durchgeführte Untersuchungen

In Tabelle 4-6 werden die im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Versuchsmessungen angegeben. Dabei werden das Datum der Probenahme sowie die Messstation, an der die Probe entnommen wurde, dargestellt. Zudem wird für jede Untersuchung ein Überblick über die eingesetzten Sonden gegeben. Die Nummerierung der Untersuchungen wurde analog zu jenen, die im Logbuch verwendet wurden, definiert. Wie in Abschnitt 3.2.6 erwähnt, wurden die Rohproben zu Beginn der Untersuchungen nicht dispergiert, was in der Tabelle farblich hervorgehoben wurde. Grundsätzlich wurden bei jeder Messung alle Sonden verwendet. Jedoch wurde im Nachhinein bei der Auswertung der solii::lyser Sonde ein Ausreißer-Datenpunkt eliminiert, welcher auf Grund eines Fehlverhaltens der Sonde entstand. Dadurch ist beim Ergebnis der 24. Untersuchung keine solii::lyser Sonde vorhanden.

Tabelle 4-6: Überblick über die durchgeführten Messungen

| Nr. | Datum der Probenahme | Ort der Probenahme | Sonden |
|-----|----------------------|------------------------|----------------------|
| 17 | 20.07.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 18 | 24.07.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 19 | 25.07.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 20 | 06.08.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 21 | 10.08.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 22 | 16.08.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 23 | 16.08.2017 | MS-ARA-Graz-Zulauf | alle |
| 24 | 19.08.2017 | MS-Mischwasser | alle ohne Soli-Lyser |
| 25 | 19.08.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 26 | 01.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 27 | 02.09-03.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 28 | 24.07.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 29 | 10.08.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 30 | 16.08.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 31 | 19.08.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 32 | 19.08.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 33 | 14.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 34 | 16.09-17.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 35 | 16.09-17.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 36 | 16.09-17.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 37 | 16.09-17.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 38 | 16.09-17.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 39 | 16.09-17.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 40 | 14.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 41 | 16.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 42 | 17.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 43 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 44 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 45 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 46 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 47 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 48 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 49 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 50 | 19.09.2017 | MS-Mischwasser | alle |
| 51 | 19.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 52 | 19.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 53 | 19.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 54 | 19.09.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 55 | 22.10.2017 | MS-Niederschlagswasser | alle |
| 56 | 22.10.2017 | MS-Mischwasser | alle |

4.3.2 Ergebnisse mit Mischwasser

In den Mischwasserproben wurden insgesamt neun Ereignisse ohne eine Dispergierung der Rohproben untersucht. Bei vier Proben wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, wohingegen die restlichen Untersuchungen dreifach bestimmt wurden.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen werden in Abbildung 4-11 dargestellt, welche die Mittelwerte mit den Standardabweichungen der einzelnen Untersuchungen enthält. Das relative Verhältnis des AFS zum AFS63 ist ebenfalls für jede untersuchte Probe angegeben. Zudem erfolgt eine Unterscheidung in der Darstellung der dispergierten, welche grau hervorgehoben sind, und nicht dispergierten Proben.

Der Tabelle 4-7 kann entnommen werden, dass der Feinpartikelgehalt in diesen Proben im Mittel bei 159,4 mg/L liegt. Die geringste Konzentration, die erfasst wurde, beträgt 19,7 mg/L, wohingegen die höchste Konzentration mit 594,7 mg/L zu verzeichnen ist. Im Mittel beträgt die Feinfraktion 81,3 mg/L, womit ungefähr die Hälfte der Proben aus feinen Feststofffraktionen < 63 µm besteht. Abbildung 4-11 zeigt, dass hauptsächlich Konzentrationen bis 100 mg/L, bezogen auf den Sensorwert, mit einem hohen Feinpartikelgehalt bis zu 100 % homogenisiert wurden. Besonders ins Auge fällt die trotz einer Dreifachbestimmung große Standardabweichung mit 25 mg/L bei einer AFS-Konzentration von 594,7 mg/L. Diese Probe wurde nicht homogenisiert, was vermuten lässt, dass es dadurch zur starken Streuung der Werte gekommen ist.

Tabelle 4-7: Mittelwert sowie maximale und minimale Werte der AFS- und AFS63-Konzentration für Mischwasser

| | AFS [mg/L] | AFS63 [mg/L] |
|-------------|-------------------|---------------------|
| Minimalwert | 19,7 | 10,0 |
| Mittelwert | 159,4 | 81,3 |
| Maximalwert | 594,7 | 279,3 |

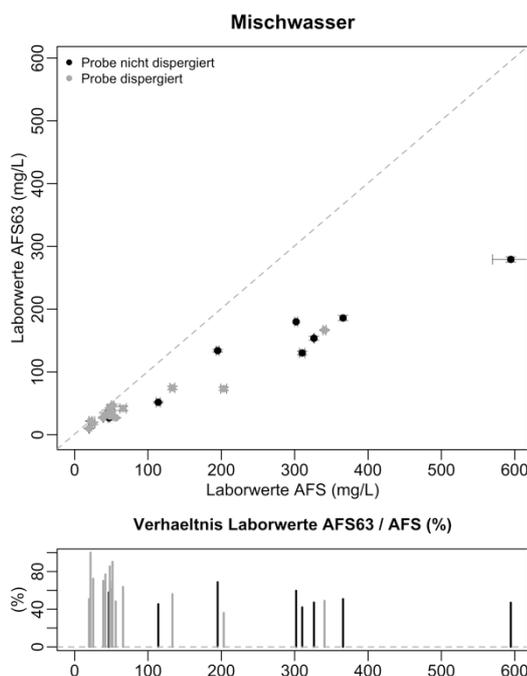


Abbildung 4-11: Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Mischwasser inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS

Die Ergebnisse der Sensormessung für die spectro::lyser Sonde (2mm) werden in den Abbildung 4-12, Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 dargestellt. Die Auswahl dieser Sonde für die Darstellung der Ergebnisse erfolgte anhand des bestmöglich erzielten Bestimmtheitsmaßes R^2 für AFS63 in Tabelle 4-8.

Die Abbildung 4-12 stellt die Mittelwerte mit den Standardabweichungen der messtechnisch und analytisch ermittelten Parameter AFS und AFS63 in einem Streudiagramm dar.

In diesem Medium ist im Vergleich zum Quarzmehl 1600 (siehe Abbildung 4-8), welches eine annähernd realistische Feststoff-Zusammensetzung aufweist, eine größere Streuung der Werte zu erkennen. Dabei ist festzustellen, dass die Datenpunkte im Bereich bis 100 mg/L konzentrierter auftreten und eine höhere relative Abweichung besitzen. Mit steigender Konzentration nimmt die Streuung der Datenpunkte zu, wobei die relative Abweichung abnimmt. Diese Streuung wird zum Großteil von den Mittelwerten der dispergierten Proben hervorgerufen, jedoch sind für eine fundierte Aussage zu wenige Datenpaare vorhanden. Trotzdem ist ein linearer Zusammenhang festzustellen, da das Bestimmtheitsmaß R^2 einen Wert von 0,847 aufweist. Für den Parameter AFS63 entsprechen die Konzentrationen rein visuell in etwa der gemessenen Referenzanalytik. Wird jedoch die relative Abweichung betrachtet, sind gerade in jenem Bereich, in dem die Konzentration 0 mg/L aufweist, Abweichungen bis zu 100 % vorhanden. Dennoch weist die Auswertung mit einem R^2 von 0,952 eine stark positive Korrelation auf. Außerdem liegt auf Grund der Steigung von 1,74 bei AFS und 1,01 bei AFS63 eine Unterschätzung der Sensorwerte in Bezug auf die Laborwerte vor.

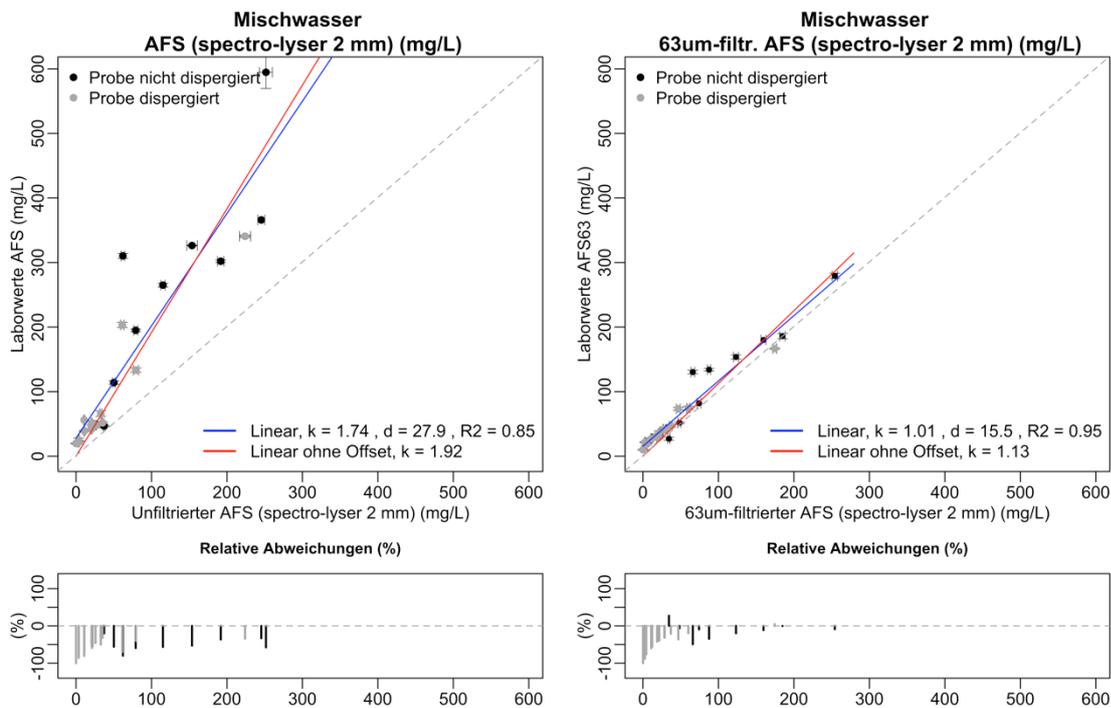


Abbildung 4-12: Streudiagramme für Mischwasser auf Basis der spectro:lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

In Abbildung 4-13 werden die lokal angepassten Sensorwerte dargestellt, die durch Verwendung der linearen Regression berechnet wurden. Dabei sind für AFS in den Konzentrationsbereichen ab 100 mg/L bezogen auf den Sensorwert starke Streuungen zu beobachten, welche relativ gesehen eine geringere Abweichung aufweisen als in den Bereichen darunter. Beim AFS63 ist hingegen eine minimale Verbesserung zu verzeichnen, da die Werte vor der Anpassung annähernd den Laborwerten entsprachen. Die relativen Abweichungen sind im Vergleich zu Abbildung 4-12 wesentlich geringer, allerdings zeigen sich in einem Konzentrationsbereich bis 100 mg/L immer noch Datenpunkte mit Abweichungen bis annähernd 100 %.

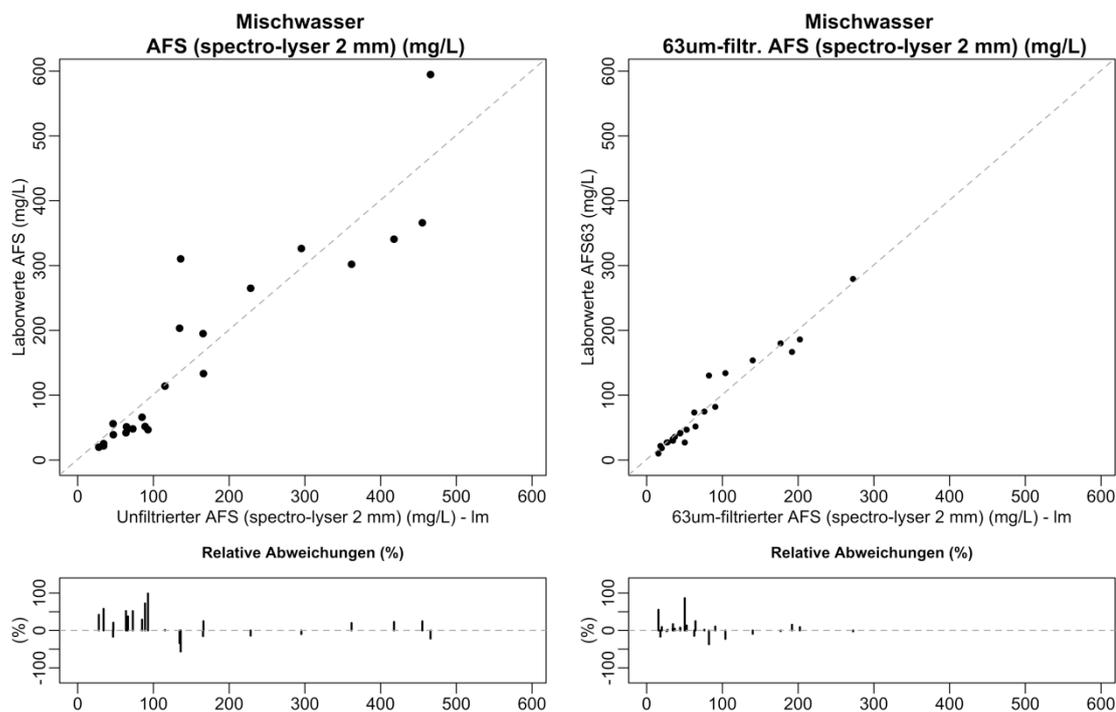


Abbildung 4-13: Kalibrierungsergebnisse für Mischwasser auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) inklusive absoluter und relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

Abbildung 4-14 stellt den Vergleich der gemessenen Sensorwerte für AFS zum analytisch bestimmten AFS63 für die spectro::lyser Sonde (2 mm) dar. Das rechte Diagramm zeigt die durchgeführte Kalibration der Sensorwerte infolge der linearen Regression.

Mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,880 zeigt dieses Diagramm einen guten linearen Zusammenhang. Dennoch ist auch hier eine Streuung der Werte ersichtlich, die wie in Abbildung 4-12 auf Grund der Mittelwerte der dispergierten Probe hervorgerufen werden. Vergleichsweise große Standardabweichungen mit 7 mg/L, 7 mg/L und 9 mg/L zeigen die Datenpunkte bei einer Sensorkonzentration von 154 mg/L, 224 mg/L und 252 mg/L. Zudem sind bei einer Konzentration von 62,14 mg/L und 79,09 mg/L noch zwei Datenpunkte erkennbar, deren AFS63-Anteil doppelt so hoch ist. Die Kalibrierung zeigt hinsichtlich der relativen Abweichungen geringfügig bessere Ergebnisse, da zwei Datenpunkte eine Abweichung von ca. 90 % aufweisen und weiterhin eine große Streuung der Werte festzustellen ist.

Ergebnisse und Diskussion

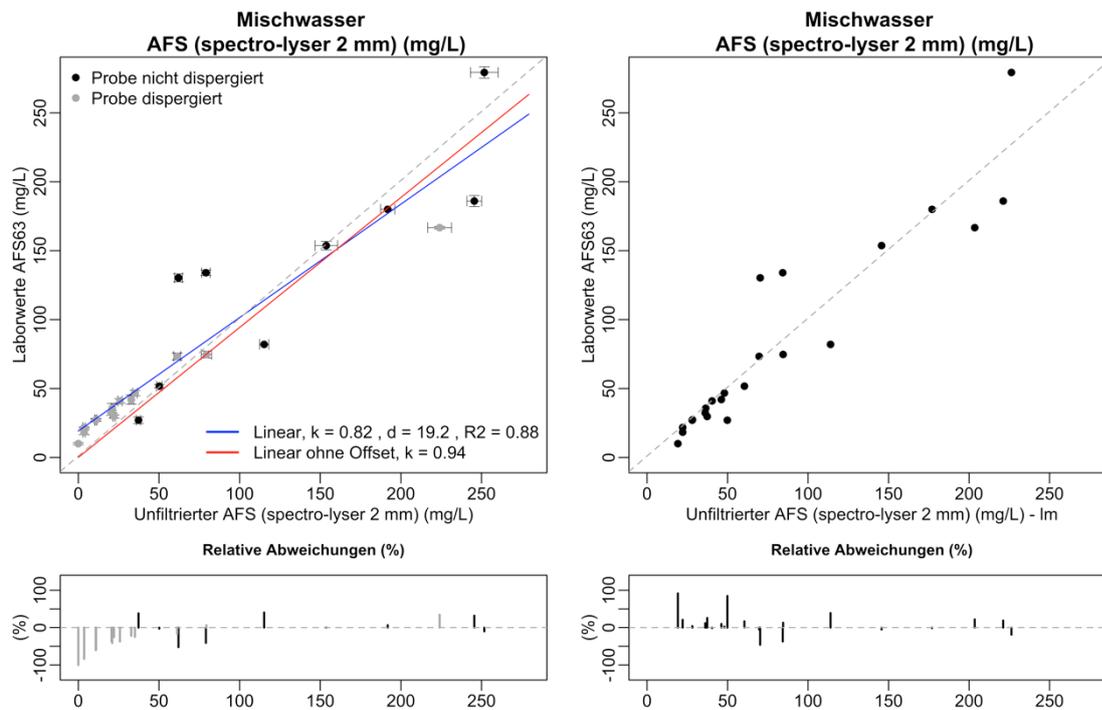


Abbildung 4-14: Streudiagramme für Mischwasser auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich Sensorwert AFS und Laborwert AFS63 (links) und Kalibrierungsergebnisse (rechts)

Der Abbildung 4-8 können die einzelnen Ergebnisse der linearen Regression der Sensoren entnommen werden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt bei AFS zwischen 0,719 beim i::scan (860) und 0,847 bei der spectro::lyser Sonde (2 mm). Für den Parameter AFS63 bewegt sich das Bestimmtheitsmaß bei 0,760 beim i::scan (860) und 0,880 bei der spectro::lyser Sonde (2 mm) sowie dem soli::lyser. Daraus folgt, dass bei beiden Parametern ein linearer Zusammenhang zwischen Labor- und Sensorwert vorliegt. Verglichen mit dem Quarzmehl 1600 weist dieses einen besseren linearen Zusammenhang zwischen den analytischen und messtechnischen Ergebnissen auf. Jedoch ist die Steigung der Geraden in diesen Proben geringer als in den Quarzmehluntersuchungen, wodurch die Unterschätzung des Sensorwerts durch den Laborwert nicht so ausgeprägt ist.

Tabelle 4-8: Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Mischwasser

| Sonde | Parameter | Lineare Regression | R^2 | |
|--------------------|-----------|----------------------------|-------|----------------------------|
| | | | AFS | AFS63 |
| spectro::lyser 5mm | AFS | mg/L $y = 1,95 x - 4,8$ | 0,78 | $y = 0,92 x + 8,0$ 0,820 |
| spectro::lyser 2mm | AFS | mg/L $y = 1,74 x + 27,9$ | 0,847 | $y = 0,82 x + 19,2$ 0,880 |
| i::scan | SAK254 | Abs/m $y = 4,37 x + 42,3$ | 0,812 | $y = 2,04 x + 26,6$ 0,820 |
| i::scan | SAK860 | Abs/m $y = 26,67 x - 75,8$ | 0,719 | $y = 12,72 x + 41,5$ 0,760 |
| soli::lyser | AFS | mg/L $y = 1,11 x + 11,7$ | 0,842 | $y = 0,53 x + 12,8$ 0,880 |

4.3.3 Ergebnisse mit Niederschlagswasser

In den Niederschlagswasserproben wurden insgesamt fünf Rohproben nicht dispergiert, davon wurde bei einer Untersuchung eine Doppelbestimmung durchgeführt. Bei den restlichen dispergierten Proben wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt dabei gleich wie in Abschnitt 0.

In Abbildung 4-15 werden die Laborwerte für AFS und AFS63 sowie deren Verhältnis präsentiert. Zudem ist das relative Verhältnis angeführt.

Im Mittel beträgt der Feststoffgehalt in den Niederschlagswasserproben 174,5 mg/L, davon sind rund zwei Drittel (120,0 mg/L) feine Fraktionen < 63 µm. Zudem ist der Tabelle 4-9 zu entnehmen, dass in der geringsten AFS-Konzentration mit 19,7 mg/L ein höherer Feinanteil mit 21 mg/L festgestellt wurde, was jedoch auf Unsicherheiten im Labor zurückgeführt werden kann. In Abbildung 4-15 ist ersichtlich, dass die niedrigen AFS-Konzentrationen bis 50 mg/L, welche großteils homogenisiert wurden, annähernd zur Gänze aus Feinpartikeln bestehen. Eine auffällig große Standardabweichung mit 18,18 mg/L zeigt die größte Konzentration mit 514,0 mg/L an, obwohl die Probe homogenisiert und dreifach bestimmt wurde.

Tabelle 4-9: Mittelwert, maximale und minimale Werte der AFS- und AFS63- Konzentration für Niederschlagswasser

| | AFS [mg/L] | AFS63 [mg/L] |
|-------------|-------------------|---------------------|
| Minimalwert | 19,7 | 21,0 |
| Mittelwert | 174,5 | 120,0 |
| Maximalwert | 514,0 | 342,7 |

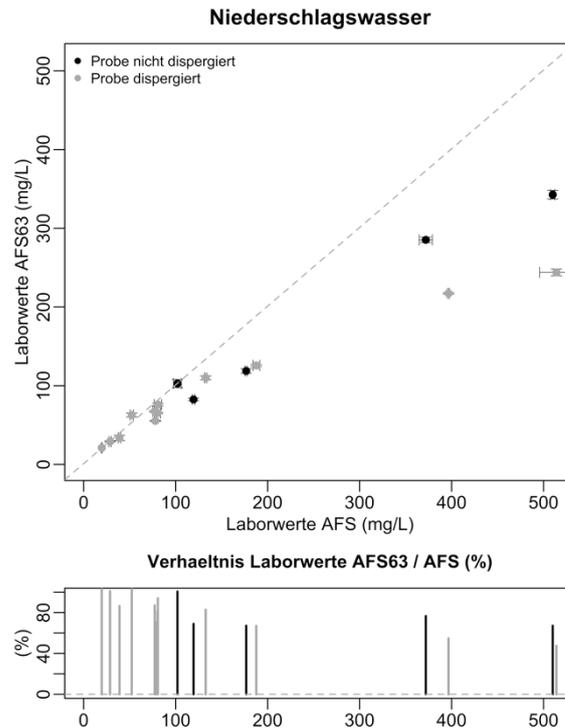


Abbildung 4-15: Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für Niederschlagswasser inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS

Die Auswertung der Sensormessung für die spectro::lyser Sonde (2 mm) ist in den Abbildung 4-16, Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18 dargestellt. Dabei wurde diese Sonde aufgrund des besten Ergebnisses des Bestimmtheitsmaßes für AFS63 ausgewählt (siehe Tabelle 4-10).

Die Abbildung 4-12 zeigt die Mittelwerte mit den Standardabweichungen der Datenpaare aus Sensormessung und Laboranalyse für AFS und AFS63 in einem Streudiagramm.

Dabei ist festzuhalten, dass sich der Großteil der homogenisierten Proben ähnlich den Mischwasserproben hauptsächlich in einem geringen Konzentrationsbereich bis 100 mg/L bewegt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt bei AFS bei 0,904 und stellt somit einen guten Zusammenhang dar. Wird die Steigung beider Regressionsgeraden betrachtet, so liegt diese bei 2,73 für AFS und 1,51 für AFS63, wodurch die gemessene Sensorkonzentration in Bezug auf die Laborwerte wie in den vorherigen Auswertungen unterschätzt wird. Beim AFS63 ist bei der linearen Regression mit 0,78 ein schlechteres Bestimmtheitsmaß zu verzeichnen. Die Datenpunkte zeigen sowohl für AFS als auch für AFS63 eine relative Abweichung im Schnitt von 50 %. Im Gegensatz zur Mischwasserprobe (siehe Abbildung 4-12) ist in dieser Probe eine geringe Verteilung der Datenpunkte über den Konzentrationsbereich festzustellen.

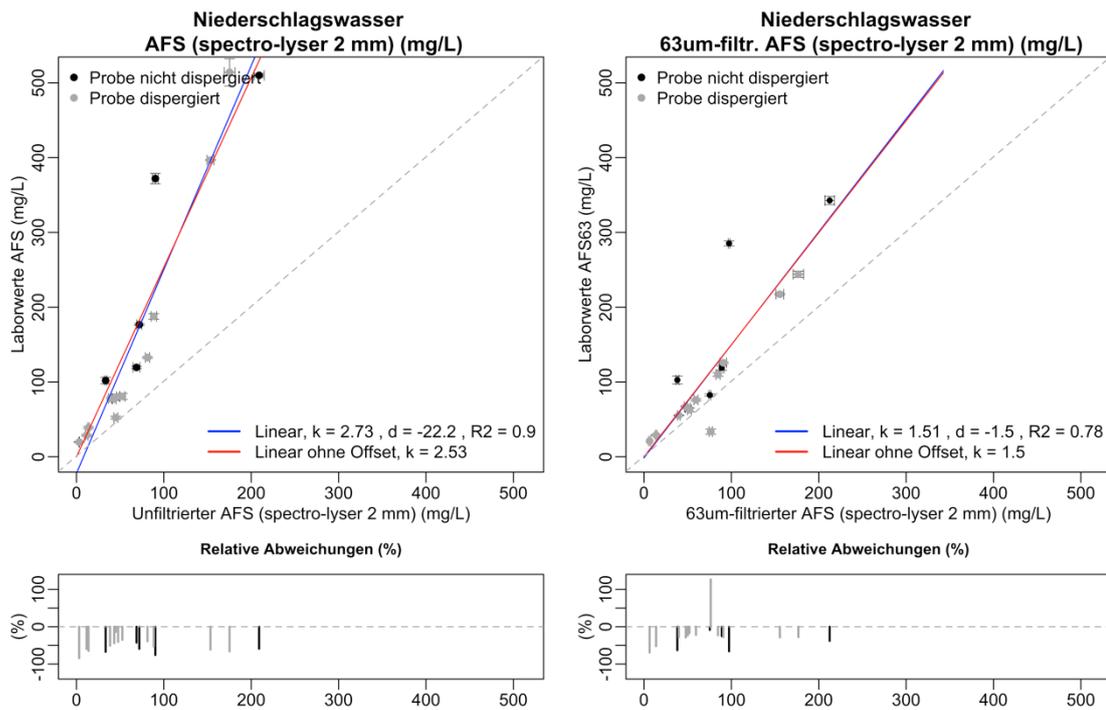


Abbildung 4-16: Streudiagramme für Niederschlagswasser auf Basis der spectro-lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

Die kalibrierten Sensorwerte unter Verwendung der linearen Regression werden in Abbildung 4-17 dargestellt. Die Sensorwerte bis 200 mg/L für AFS zeigen nun eine deutliche Überschätzung der Konzentration, wohingegen die Konzentrationsbereiche darüber in Bezug auf die Laborwerte noch immer unterschätzt werden. Die Anpassung der Sensorwerte im rechten Diagramm stellt eine bessere Übereinstimmung bezogen auf die Laborwerte dar. Bei Betrachtung der relativen Abweichung für AFS63 fällt auf, dass trotz der durchgeführten Kalibrierung bei einer Konzentration von 100 mg/L eine Abweichung von 100 % vorhanden ist.

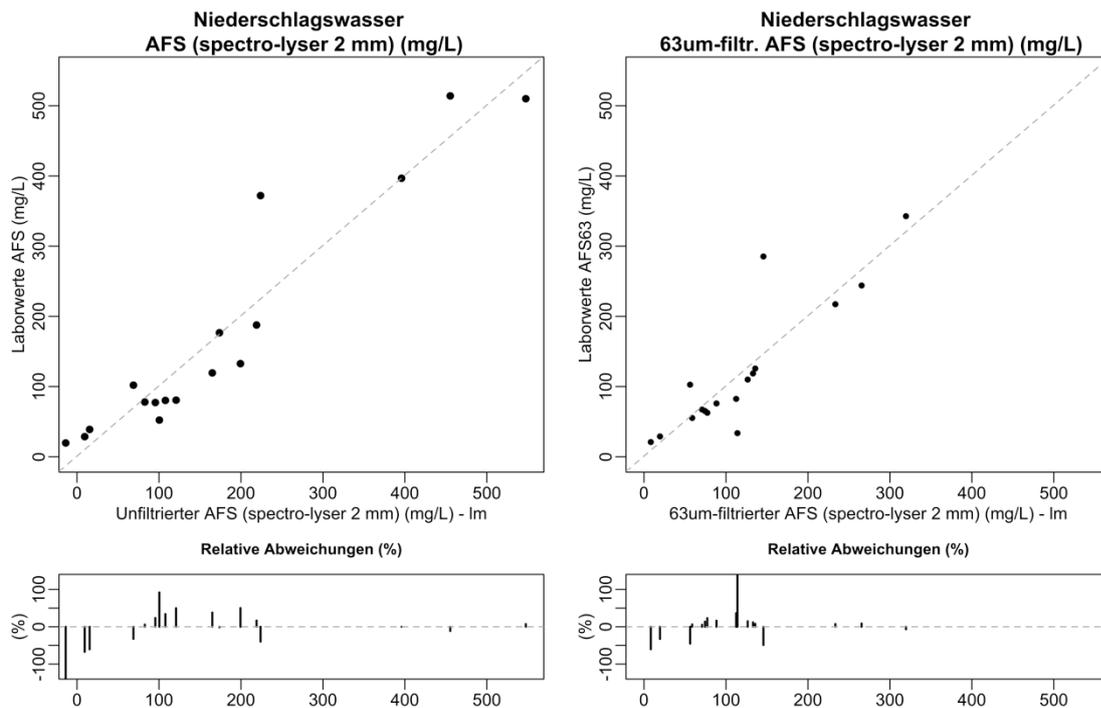


Abbildung 4-17: Kalibrierungsergebnisse für Niederschlagswasser auf Basis der spectro-lyser-Sonde (2 mm) inklusive absoluter und relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts)

In Abbildung 4-18 wird der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Sensorwert für den Parameter AFS und den analytisch bestimmten AFS63 dargestellt. Das rechte Diagramm zeigt die kalibrierten Sensorwerte, welche mit der linearen Regression berechnet wurden.

Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,82, wodurch ein linearer Zusammenhang der Datenpaare Labor- und Sensorwert gegeben ist. Die relative Abweichung befindet sich bei den meisten Proben in einem Bereich von 50 %. Zudem kann festgestellt werden, dass zwischen einer Konzentration von 100 mg/L und 200 mg/L kaum Proben vorhanden sind. Die Steigung der Geraden beträgt 1,49, demnach wird die Konzentration von den Sensorwerten unterschätzt. Die durchgeführte Kalibrierung führte zu einer Korrektur der Sensorwerte nach oben, wodurch der Großteil der Laborwerte infolge der Kalibrierung vom Sensor überschätzt wird.

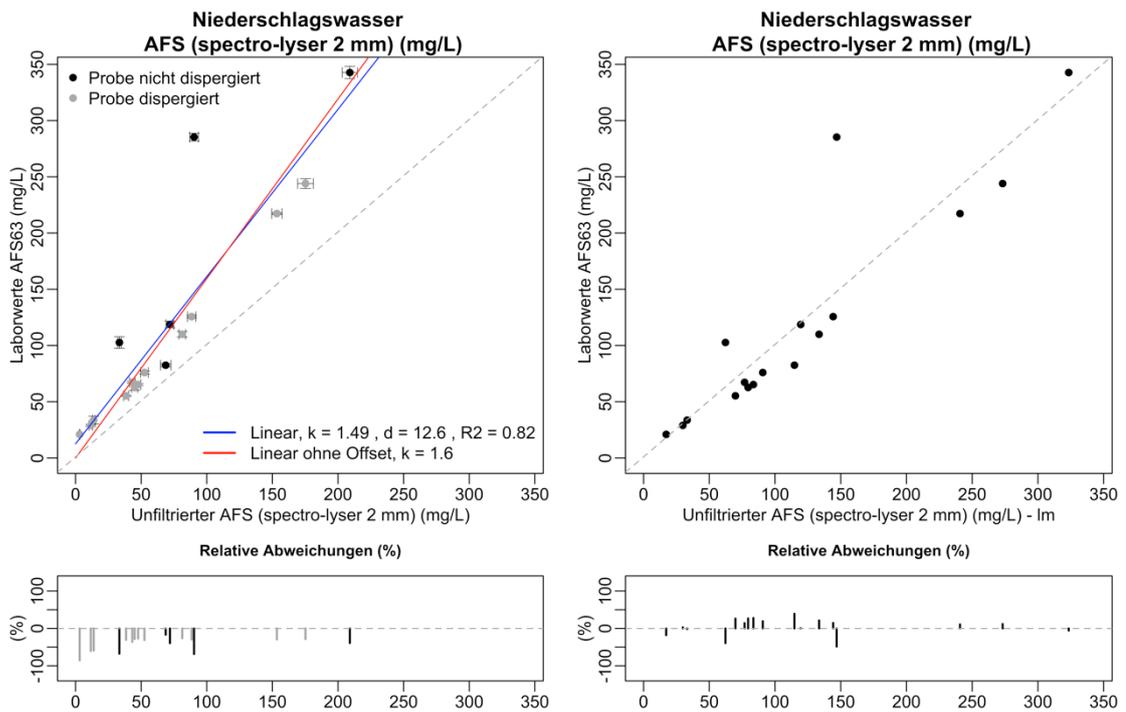


Abbildung 4-18: Streudiagramme für Niederschlagswasser auf Basis der spectro-lyser Sonde (2 mm) inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich Sensorwert AFS und Laborwert AFS63 (links) und Kalibrierungsergebnisse (rechts)

Die Ergebnisse aller Regressionsgleichungen der Sensoren mit dem erzielten Bestimmtheitsmaß werden in der Tabelle 4-10 dargestellt.

Generell ist eine große Bandbreite der erzielten Bestimmtheitsmaße für beide Parameter zu beobachten. Bei AFS liegt das Bestimmtheitsmaß zwischen 0,35 beim i::scan (SAK860) und 0,904 bei der spectro-lyser Sonde (2 mm). Der i::scan weist beim Parameter AFS63 ein R^2 von 0,570 auf, wohingegen das beste Ergebnis mit der spectro-lyser Sonde (2 mm) erzielt wurde. Verglichen mit den zuvor dargestellten Stoffströmen weisen diese einen besseren Zusammenhang zwischen Labor- und Sensorwert auf. Die Steigung bei den spectro-lyser Sonden beträgt 2,86 und 2,73 für AFS, während der soli-lyser den Faktor 1,37 aufweist. Für AFS63 besitzt die Regressionsgleichung des soli-lyzers eine Steigung von 0,73 sowie jene der spectro-lyser Sonden eine Steigung von 1,49. Dadurch ist eine geringe Ausprägung der Unterschätzung der Sensorwerte in Bezug auf die Laborwerte vorhanden.

Tabelle 4-10: Sondenübersicht mit den gemessenen Parametern und der gewählten Regression für die Kalibrierung für AFS und AFS63 für Niederschlagswasser

| Sonde | Parameter | | Lineare Regression | | R ² | |
|-----------------------|-----------|-------|-----------------------|-------|----------------------|-------|
| | | | AFS | | AFS | AFS63 |
| spectro::lyser 5mm | AFS | mg/L | $y = 2,86 x - 52,8$ | 0,831 | $y = 1,49 x + 1,7$ | 0,690 |
| spectro::lyser 2mm | AFS | mg/L | $y = 2,73 x - 22,2$ | 0,904 | $y = 1,49 x + 12,6$ | 0,820 |
| i::scan | SAK254 | Abs/m | $y = 4,37 x + 42,3$ | 0,727 | $y = 5,76 x - 1,9$ | 0,680 |
| i::scan | SAK860 | Abs/m | $y = 23,66 x + 125,7$ | 0,35 | $y = 17,25 x + 84,3$ | 0,570 |
| soli::lyser | AFS | mg/L | $y = 1,37 x - 24,2$ | 0,695 | $y = 0,73 x + 14,3$ | 0,600 |

4.3.4 Vergleich der untersuchten Medien in Bezug auf die Regressionen

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei den realen Versuchen erwartungsgemäß eine größere Streuung der Werte vorhanden ist. Die Korrelation des Quarzmehls 6400 liegt bei jeder Sonde im Schnitt bei $R^2 > 0,9$ und ist damit am besten. Die gröbere Quarzmehlprobe mit Mahlfeinheit 1600 zeigt, abgesehen von der i::scan Sonde, ähnliche Ergebnisse wie die Misch- und Niederschlagswasserproben, welche abhängig von der Sonde ein Bestimmtheitsmaß zwischen 0,6 und 0,9 aufweisen. Festzuhalten ist, dass in jedem untersuchten Medium ein linearer Zusammenhang zwischen Sondenmessung und Laboranalytik festgestellt werden kann. Die feinen Quarzmehlproben haben gezeigt, dass eine Erfassung der Feinpartikel unter optimalen Bedingungen und mithilfe eines homogenen Mediums möglich ist.

Die Mischwasserproben weisen ein Bestimmtheitsmaß für AFS zwischen 0,719 und 0,847 auf und zeigen damit eine geringere Streuung der Werte im Vergleich zu den Niederschlagswasserproben mit einem R^2 von 0,35 bis 0,904. Auch beim Parameter AFS63 ist eine geringere Streuung des Bestimmtheitsmaßes erkennbar. Dieses liegt bei den Mischwasserproben zwischen 0,760 und 0,880, wohingegen die Niederschlagswasserproben ein R^2 von 0,570 bis 0,820 besitzen. Daraus folgt, dass die Erfassung von AFS63 gerade in Niederschlagswasserproben großen Schwankungen unterliegt.

4.4 Ergebnisse der Sondermessungen

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden zusätzliche Sondermessungen durchgeführt. Diese sollten Unterschiede der Fingerprints bei den spectro::lyser Sonden, die durch eine Veränderung der Feststofffraktion nach dem Dispergieren mit der Zeit aufgrund potenzieller Agglomerationsvorgänge auftreten, feststellen. Die Untersuchungen wurden mit den spectro::lyser Sonden, die eine optische Messpfadlänge von 5 mm und 2 mm aufweisen, am 09.10.2017 mit einer Niederschlagswasserprobe durchgeführt.

Es wurden sechs Liter der Rohprobe herangezogen, welche mit einem Ultra-Turax zehn Minuten lang bei 10.000 Umdrehungen pro Minute dispergiert wurden. Damit wurden sowohl sämtliche Feststofffraktionen zerkleinert als auch ein homogenes Medium zur Sondenvermessung gewährleistet. Die Vermessung der Probe mit den Sensoren erfolgte durch drei Einzelmessungen im Abstand von 30 Minuten (Zeitpunkt 0, 30, 60 min). Parallel dazu wurde eine Vergleichsmessung mit einer identen nicht dispergierten Probe durchgeführt, um den Verlauf der Fingerprints miteinander zu vergleichen. Diese würden einen Unterschied in der Adsorption aufweisen, falls eine Agglomeration der Feinpartikel vorhanden wäre. Die Vergleichsmessung wurde nach dem in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Ablauf untersucht, wodurch sich Wellenlängen zu zehn Datenpunkten ergaben. Für die Auswertung in dieser Sondermessung wurden die gemessenen Wellenlängen der zehn Datenpunkte gemittelt.

In Abbildung 4-19 wird das Adsorptionsspektrum der durchgeführten Messung mit der spectro::lyser Sonde (5 mm) dargestellt. Dabei ist rein visuell kaum ein Unterschied zwischen den drei Einzelmessungen im dispergierten Medium zu erkennen. Betrachtet man die Ergebnisse der gemessenen Sensorwerte der dispergierten Probe, weist die erste Messung einen AFS-Gehalt von 34 mg/L auf, die zweite einen von 33 mg/L und die dritte einen von 35 mg/L, womit sie annähernd identisch sind. Im Vergleich zum Laborwert liegt dieser mit einem AFS-Gehalt von 39 mg/L etwas höher. Die nicht homogenisierte Probe ergab dagegen einen deutlich niedrigeren Wert mit 24 mg/L, der auch optisch in der Abbildung 4-19 erkennbar ist. Der Laborwert liegt hier mit 29 mg/L 10 mg/L unter jener Feststoffkonzentration, die in der dispergierten Probe festgestellt wurde.

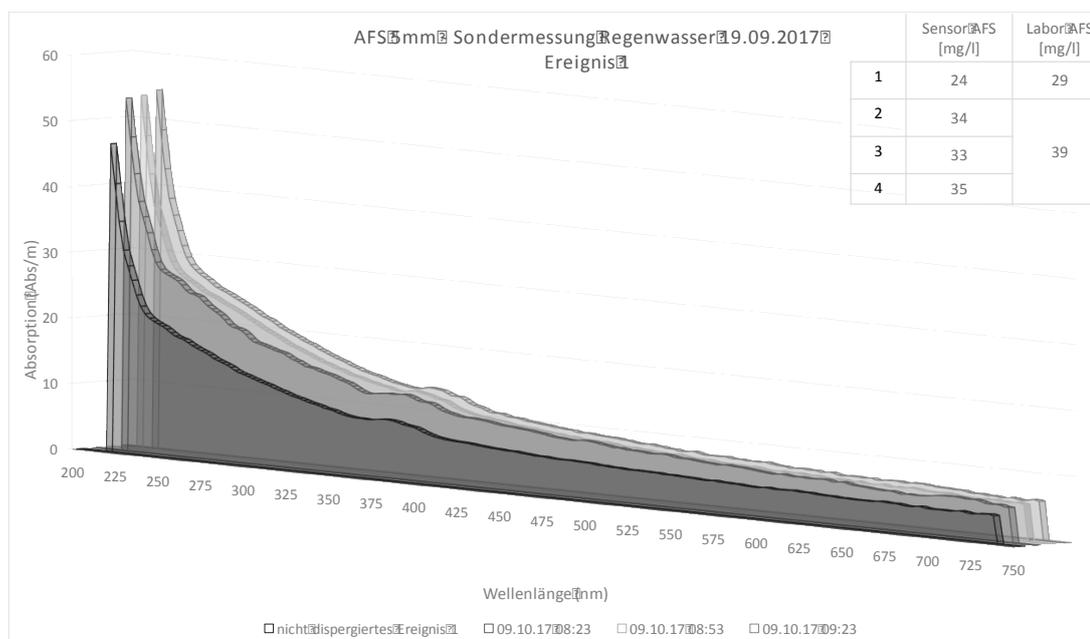


Abbildung 4-19: Absorptionsspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) der nicht homogenisierten und der homogenisierten Probe sowie deren Fingerprints im Abstand von 30 Minuten

Ergebnisse und Diskussion

Um den Unterschied zwischen der ersten Messung in der dispergierten Probe und der Vergleichsmessung in der nicht dispergierten Probe darzustellen, wird in Abbildung 4-20 das Differenzspektrum abgebildet. Dabei ist eine höhere Absorption der dispergierten Probe über die gesamte Wellenlänge zu erkennen. Infolge der Verwendung des Ultra-Turrax könnte eine Veränderung der ursprünglichen Korngrößenverteilung verursacht worden sein, was zu einem höheren AFS in der homogenisierten Probe geführt hat. Dadurch wäre dieser erkennbare Adsorptionsanstieg erklärbar.

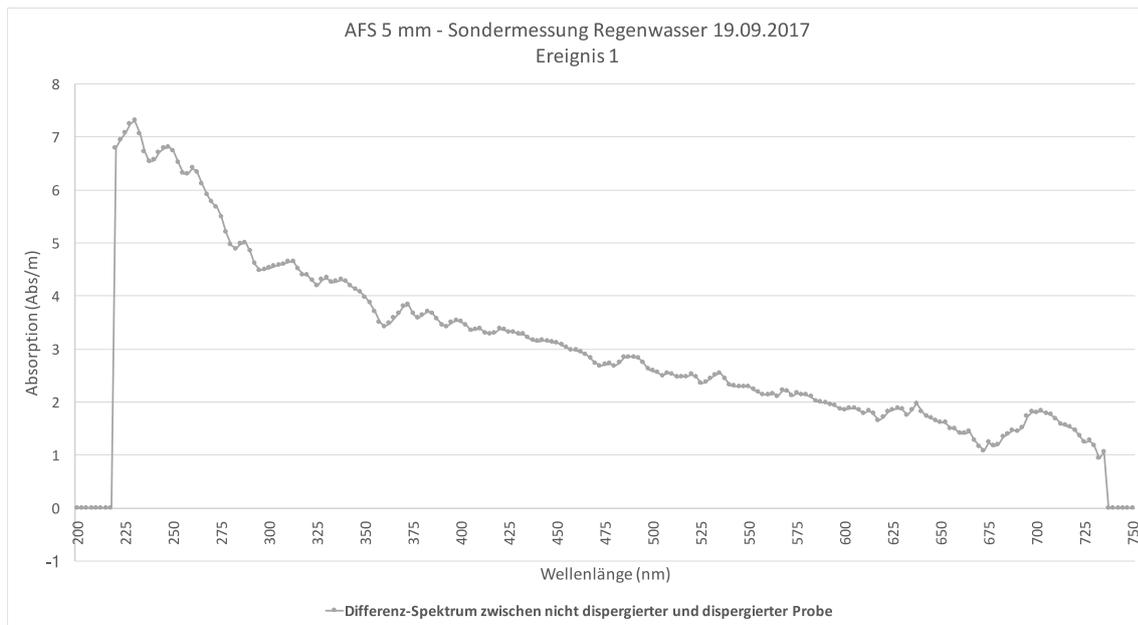


Abbildung 4-20: Differenzspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (5 mm) der ersten Messung in der dispergierten Probe und der Vergleichsmessung in der nicht dispergierten Probe

Das Ergebnis der spectro::lyser Sonde (2 mm) ist in Abbildung 4-21 dargestellt. Dabei zeigt sich hier ein ähnliches Ergebnis wie bei der spectro::lyser 5 mm Sonde. Die Sensorwerte unterscheiden sich kaum bis gar nicht, da zwei Konzentrationen mit 16 mg/L sogar gleiche Ergebnisse lieferten. Ein sichtbarer Unterschied zwischen den drei Einzelmessungen in der dispergierten Probe ist nicht erkennbar. Jedoch ist hier ein geringer Unterschied zur nicht dispergierten Probe erkennbar, wobei die gemessene Konzentration an der Grenze des Messbereichs dieser Sonde liegt. Die gemessene Konzentration liegt bei 12 mg/L, wohingegen der Laborwert eine Konzentration von 29 mg/L aufweist. Verglichen mit dem Sensorwert der dispergierten Probe ergibt sich im Mittel ein Unterschied von ca. 4 mg/L.

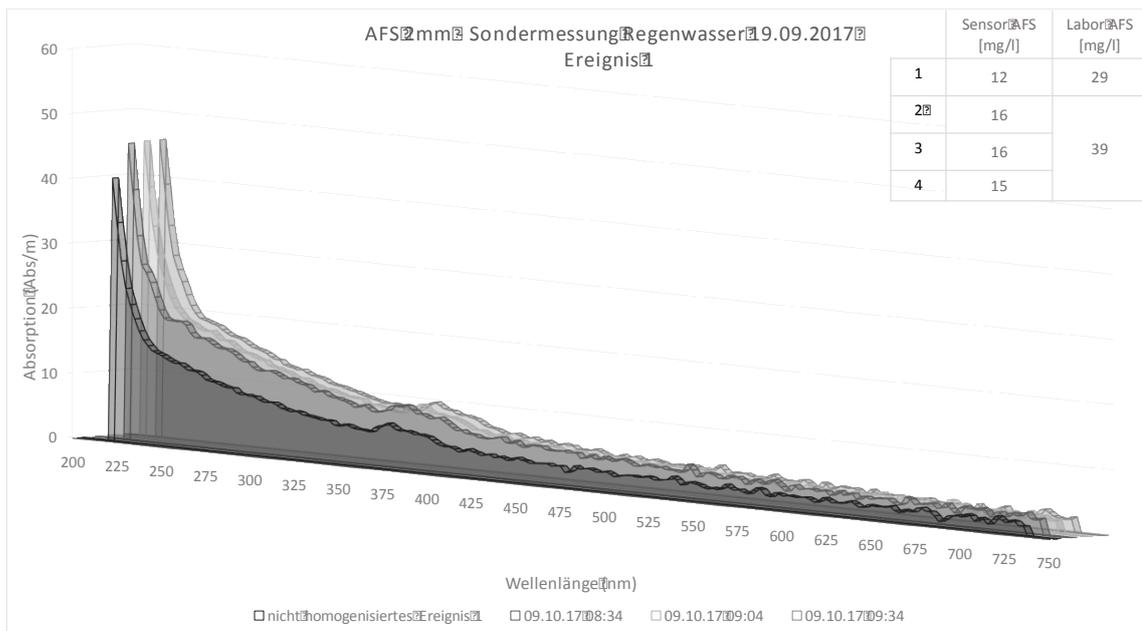


Abbildung 4-21: Absorptionsspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) der nicht homogenisierten und der homogenisierten Probe sowie deren Fingerprints im Abstand von 30 Minuten

Abgesehen von der Absorption bei einer Wellenlänge von 679 nm zeigt das Differenzspektrum in Abbildung 4-22 ebenfalls eine höhere Absorption der dispergierten Probe. Wie zuvor erwähnt besteht auch hier die Möglichkeit, dass durch das Homogenisieren der Probe eine höhere Absorption ebendieser verursacht wurde.

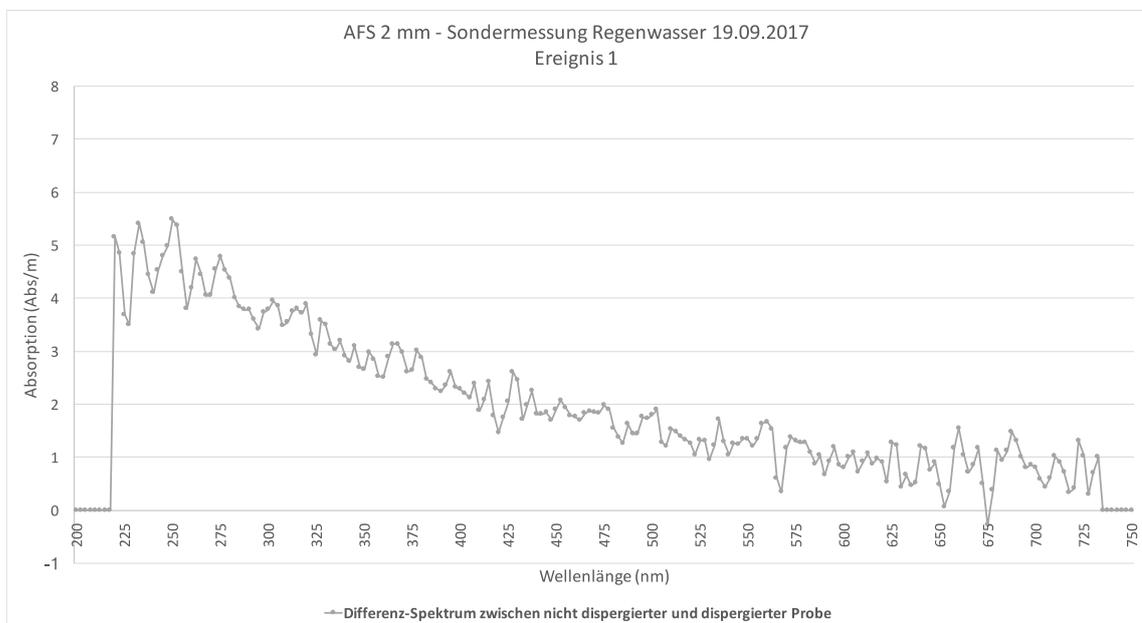


Abbildung 4-22: Differenzspektrum auf Basis der spectro::lyser Sonde (2 mm) der 1. Messung in der dispergierten Probe und der Vergleichsmessung in der nicht dispergierten Probe

Betrachtet man alle Ereignisse über die Zeit, so ist kein eindeutiger zeitlicher Trend der Sensormessung erkennbar. Die minimalen Unterschiede der Ergebnisse können einerseits durch größere oder kleinere Partikel, welche zum Zeitpunkt der Messung das Messfenster passiert haben, begründet werden, andererseits auch durch Unsicherheiten in der Messung selbst. Interessant ist jedoch, dass bei allen Messungen eine geringere Konzentration der nicht dispergierten Probe festzustellen ist, wodurch zwischen dem Dispergieren und dem Anstieg der Werte der Proben ein möglicher Zusammenhang besteht. Um dies weiter zu untersuchen, wären aber weitere Messungen wünschenswert.

5 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, die einen Überblick über die bisherigen Erkenntnisse und den derzeitigen Wissensstand über Feststoffe und deren Feinfraktion im Abwasser geben konnte.

Das vorrangige Ziel dieser Masterarbeit war es, eine Methode zur messtechnischen und analytischen Bestimmung von AFS63 zu etablieren. Dieser Parameter stellt den Feinanteil der abfiltrierbaren Stoffe mit einer Partikelgröße von 0,45 μm bis 63 μm dar. Dafür wurden unterschiedliche UV/VIS-Spektrometersonden der Firma s::can Messtechnik GmbH verwendet, die eine kontinuierliche und zeitlich hoch aufgelöste Aufzeichnung von Messgrößen ermöglichen. Da bis dato noch keine messtechnische Erfassung von Feinpartikeln stattgefunden hat, sollte zudem die zur Bestimmung von AFS63 entwickelte Methodik mit an synthetischen Proben mit Hilfe von Quarzmehl getestet werden. Um Aussagen über die tatsächliche Beladung von AFS63 in den untersuchten Medien treffen zu können und einen Zusammenhang zu dem Sensorwert zu untersuchen, wurden im Labor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz Referenzanalysen benötigt. Da zurzeit kein genormtes Verfahren zur analytischen Bestimmung der Feinfraktion partikulär Abfiltrierbarer Stoffe vorliegt, lautete eine weitere Zielsetzung, auf Basis (der Anleitung) von Dierschke und Welker (2014) eine geeignete Methode zu entwickeln, die an die Voraussetzungen im Labor für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz angepasst wurde. Aus den aus der analytischen und messtechnischen Untersuchung gewonnenen Ergebnissen sollte schließlich ein Datensatz erstellt werden, der für die mögliche Entwicklung eines Kalibrationsmodells für AFS63 der verwendeten Sensoren herangezogen werden kann.

Zur Überprüfung des Untersuchungsprogramms wurden 16 Vorversuche mit Quarzmehl durchgeführt, die durch eine vorgegebene Korngrößenverteilung eine genaue Vorhersage des AFS63-Gehalts erlauben. Durch Verwendung zweier unterschiedlicher Mahlfeinheiten konnte das Verhalten der Sensoren genau beobachtet und eine erste Tendenz vorgegeben werden, ob die Messbarkeit des neuen Parameters mit den Sensoren überhaupt möglich ist. Im Zeitraum von Ende Juli bis Ende Oktober 2017 konnten mithilfe der entwickelten Methodik Misch- und Niederschlagswasserabflüsse untersucht werden, um eine mögliche Quantifizierung von AFS63 mit den Sensoren nachzuweisen. Insgesamt konnten 23 Mischwasserereignisse und 17 Niederschlagswasserereignisse analysiert werden.

Für die Datenaufbereitung und -auswertung wurden vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz Programmskripts zur

Verfügung gestellt, welche unter Verwendung der Software R und der Eingabe von definierten Randbedingungen ausgeführt werden können.

Nach Einlesen der Rohdaten wurden zuerst zehn valide Datenpunkte identifiziert, die in weiterer Folge für die Auswertung der Daten verwendet wurden. Dafür wird der Median aller Datenpunkte, die während der Untersuchung erfasst wurden, berechnet, wodurch all jene, die eine festgelegte Abweichung von 10 % überschreiten, ausgeschlossen werden.

Um sowohl die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen als auch jene der Messungen mit den Sensoren kompakt in einer Datei darzustellen, wurde ein Logbuch erstellt, welches alle Daten und Informationen bezüglich der beprobten Ereignisse enthält.

Zudem wurden alle Sensorergebnisse mit einfachen linearen Regressionen kalibriert. Dafür wurden Streudiagramme erstellt, in denen die Ergebnisse der Laboranalysen jenen der Sondenmessungen gegenübergestellt wurden. Die Daten für multivariate Regressionsmethoden wurden ebenfalls erfasst und in das Logbuch mitaufgenommen, auf Grund der umfangreichen Auswertung jedoch nicht näher bearbeitet.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass eine Erfassung der Feinfraktion der abfiltrierbaren Stoffe unter optimalen Bedingungen bezogen auf eine homogene Verteilung der Partikel generell möglich ist. Festgestellt werden konnte auch, dass die AFS63-Konzentration beim Großteil der durchgeführten Untersuchungen von den Sonden unterschätzt wurde. Außerdem stellte sich heraus, dass geringe Konzentrationen im Bereich bis 200 mg/L von der i::scan-Sonde nicht erfasst werden konnten. Dieses Sondenverhalten ist auf die Wahl der Messpfadlänge (5 mm) zurückzuführen, wodurch geringe Konzentrationen an der Grenze des unteren Messbereichs lagen. Die Vorversuche mit Quarzmehl stellten einen besseren Zusammenhang in Bezug zu den Laborergebnissen als die realen Proben dar. Dabei zeigte das Quarzmehl mit der feineren Mahlfineinheit sowohl vor als auch nach der Kalibrierung sogar sehr gute Regressionsbeziehungen zwischen der Messung mit den Sensoren und den Laborergebnissen. In den Misch- und Niederschlagswasserproben wurden die Feinpartikel ebenfalls erfasst, wobei jedoch größere Streuungen der Messwerte festgestellt wurden. Durch die unterschiedlichen Eintragspfade konnten auch Rückschlüsse auf den Feinanteil in den untersuchten Gebieten gezogen werden. Dabei zeigte sich in den Niederschlagswasserproben generell ein höherer Feinanteil als in den Mischwasserproben.

Eine weitere Frage, die in dieser Masterarbeit geklärt werden sollte, war, ob sich das Homogenisieren der Probe durch eine Veränderung der Feststofffraktionen mit der Zeit auf Grund von potenziellen Agglomerationsvorgängen auf die Ergebnisse der Messungen auswirkt. Dafür wurden Sondermessungen durchgeführt, wobei insgesamt ein Ereignis in diesem Umfang analysiert werden konnte. Ein

Trend über eine zeitliche Agglomeration der Partikel war auf Grund der Anzahl der Versuche nicht möglich.

Zurzeit ist das neue deutsche Arbeitsblatt DWA-A 102 / BWK-A 3 (Grundsätze zur Bewirtschaftung und Behandlung von Regenwetterabflüssen zur Einleitung in Oberflächengewässer) als Gelbdruck aus dem Jahr 2016 im Umlauf, das sich mit der Thematik des Feinpartikeleintrags ins Gewässer beschäftigt. Da Online-Messtechnik eine wesentliche Erleichterung hinsichtlich der Kontrolle und Überwachung der Konzentrationen und des Abflussverhaltens darstellt, ist eine Erfassung von AFS63 mit Spektrometersonden bei Inkrafttreten des neuen Arbeitsblattes von großer Bedeutung. Um die Sensoren dementsprechend kalibrieren zu können, wären zusätzliche Referenzproben notwendig. Diese sollten vor allem eine größere Dynamik in der Konzentration aufweisen, da in dieser Masterarbeit viele Konzentrationen in niedrigeren Messbereichen erfasst wurden und somit zukünftig weitere Proben in höheren Konzentrationsbereichen zur Erweiterung des aufgebauten Datenpools wünschenswert wären.

Bei der Anwendung der Sonden zur Erfassung des Parameters AFS63 im Kanal müssten optimale Bedingungen herrschen, wodurch gerade bei realem Abwasser, das eine starke Inhomogenität in der Feststoffverteilung aufweist, Probleme auftreten könnten. Dabei wäre denkbar, dass folgende Einflussfaktoren zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Messergebnisse führen können:

- Einbauort (Höhe, Lage, Ausrichtung)
- Grobstoffe (Laub, Äste etc.)
- Wartung

Der Einbauort hat großen Einfluss auf die gemessene Konzentration. Da auf eine homogene Verteilung des Mediums geachtet werden sollte, müsste die Sonde dementsprechend im Kanal positioniert werden. Dabei wäre eine gute Zugänglichkeit der Sonden zu berücksichtigen, da durch hängengebliebene Grobstoffe im Messfenster schnell Verfälschungen der Messergebnisse auftreten würden, wodurch eine regelmäßige Wartung der Sonde notwendig wäre. Dies würde dazu führen, dass manche Ereignisse kaum bis gar nicht erfasst werden würden beziehungsweise eine durchgehende Wartung gewährleistet sein müsste. Dadurch wäre ein erhöhter Personaleinsatz notwendig, da Ereignisse oft in den Nachtstunden und an Wochenenden stattfinden.

Dennoch lässt sich festhalten, dass eine Erfassung des Parameters AFS63 mit den Sensoren der Firma s::can Messtechnik GmbH prinzipiell möglich ist, jedoch weitere Messprogramm zu empfehlen sind, die das Erfassen der Feinfraktion der abfiltrierbaren Stoffe mit den Sonden direkt im Kanal untersuchen.

Eine wichtige Thematik bleibt jedoch das analytische Verfahren zur Bestimmung des AFS63. Da dazu bislang keine einheitlichen Vorgaben festgelegt sind und

gerade die Frage der Auswirkung des Dispergierens auf die Probe in dieser Arbeit nicht behandelt wurde, ist eine Standardisierung des Verfahrens unumgänglich. Erste Versuche dazu wurden von Baum et al. (2018) durchgeführt, die Homogenisierungsversuche mit Straßenstaub durchführten, der in einer Konzentration von 150 mg/L mit Leitungswasser vermengt wurde. Das Mischungsverhältnis der Korngrößenverteilung betrug 33 % je gleicher Anteile:

- 33 % Feststoffanteil 0 – 40 µm
- 33 % Feststoffanteil 40 – 63 µm
- 33 % Feststoffanteil 63 – 100 µm

In Abbildung 5-1 wird das Ergebnis der Untersuchung dargestellt. Die linke Spalte stellt dabei den Sollwert dar, der in trockenem Zustand aus dem Straßenstaub ermittelt wurde. Ziel der Versuche war es, durch die Art und Weise des Homogenisierens Abweichungen vom Sollwert festzustellen. Es stellte sich heraus, dass die Annäherung an den Sollwert am besten durch eine Dispergierung mittels Ultra-Turrax bei einer Drehzahl von 10.000 U/min erzielt wurde. Die Dauer des Dispergierens hat dabei weniger Einfluss auf das Ergebnis, da sich bei einer Dauer von 30 s und 2 min kaum Unterschiede zeigen (Baum u. a., 2018)

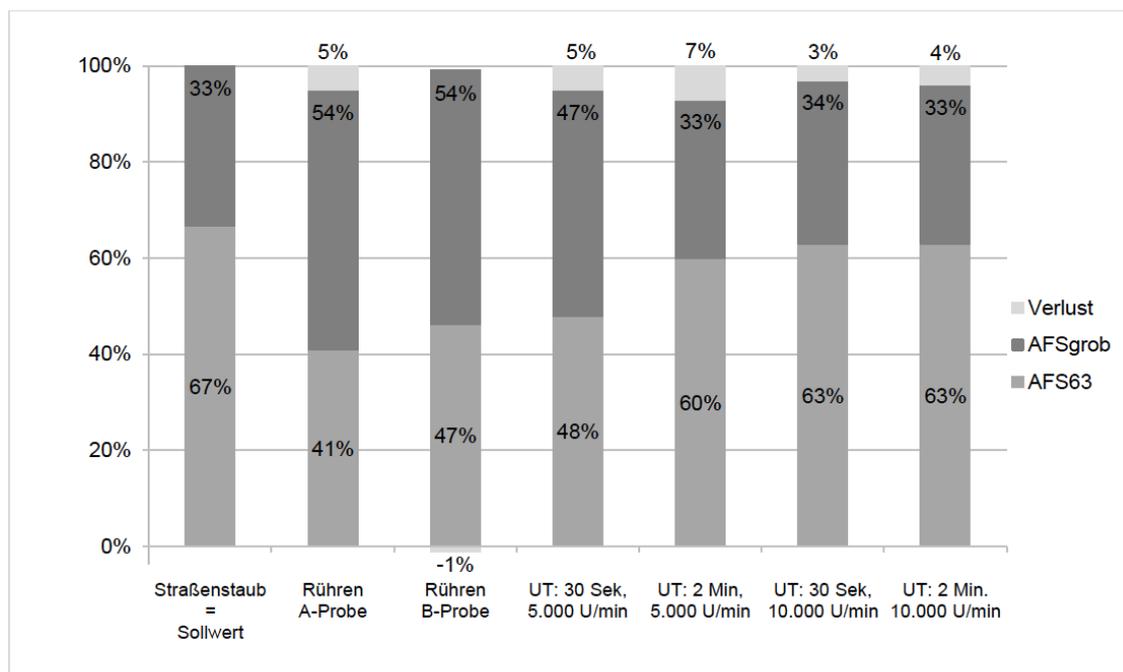


Abbildung 5-1: Einfluss der Homogenisierung der Probe auf den ermittelten AFS63-Anteil

Für zukünftige Untersuchungen in Zusammenhang mit AFS63 sollen hinsichtlich der Untersuchungen der Proben mit den Sensoren die Durchmischungsverhältnisse des Mediums im Reaktor überprüft werden. Obwohl die Probe während der Messung kontinuierlich homogenisiert wurde, bestünde auf Grund der unter-

schiedlichen Dichte der Partikel die Möglichkeit einer inhomogenen Durchmischung des Mediums im Reaktor. Um Aussagen über die Bestandteile der Feinpartikel zu erhalten, wäre es zudem denkbar, organische Substanzen bei der analytischen AFS63-Bestimmung durch den Glühverlust (GV) nachzuweisen.

Außerdem wäre es interessant, jedes untersuchte Ereignis in Form der zuvor vorgestellten Sondermessung durchzuführen und dadurch vor allem das Differenzspektrum aus der dispergierten und nicht dispergierten Probe auszuwerten. Dadurch könnten fundierte Aussagen über die Auswirkung des Homogenisierens der Probe auf die Fingerprints getroffen werden.

Eine weitere Fragestellung, die nur durch zusätzliche Messkampagnen beantwortet werden kann, ist jene nach der Identifizierung und Quantifizierung der Gesamt-Unsicherheit in der Methodik. Dafür soll statt der bisher verwendeten i::scan-Sonde mit einer Messpfadlänge von 5 mm zukünftig eine Sonde mit einer Messpfadlänge von 35 mm inklusive Trübungsmessung herangezogen werden, um geringe Konzentrationsbereiche besser erfassen zu können.

Die im Zuge dieser Masterarbeit entwickelte Methodik zur AFS63-Bestimmung bildet die Basis für alle weiteren Untersuchungen und ermöglicht reproduzierbare Messungen und vor allem vergleichbare Ergebnisse.

Literaturverzeichnis

- AAEV (1996) *Allgemeine Abwasseremissionsverordnung, Fassung vom 08.11.2017*,
- ASTM (2002) *Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes, D2487-06*. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania., ASTM International, Pennsylvania, USA.
- Barrett M. E., Irish L. B., Malina J. F., & Charbeneau R. J. (1998) Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. In: *Journal of Environmental Engineering-Asce*, **124**(2), 131–137.
- Baum P. & Dittmer U. (Hrsg.) (2017) „Partikelfrachten und Spurenstoffaufkommen im Abfluss eines Gewerbegebietes in Baden-Württemberg. Spurenstoffe im Regen- und Mischwasserabfluss.“ in *Spurenstoffe im Regen- und Mischwasserabfluss: Abwasserkolloquium 2017, 26.10.2017*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. Deutscher Industrieverlag, München, Deutschland, 43–57.
- Baum P., Gehhardt L., Hofer T., Leutnant D., Nickel J. P., Riechel M., Benisch J., Grüner S., Blumensaat F., Heinz E., Henrichs M., Dierschke M., Gruber G., & Dittmer U. (2018) „AFS63 – Harmonisierungsbedarf und Empfehlungen für die labortechnische Bestimmung des neuen Parameters“ in Einreichung für die Aqua Urbanica 2018. Landau i. d. Pfalz, Deutschland.
- Bertrand-Krajewski J.-L. & Bardin J.-P. (2002) „Uncertainties and representativity of measurements in stormwater storage tanks“ in *Global Solutions for Urban Drainage*. Portland, Oregon, USA, 1–14.
- Bilotta G. S. & Brazier R. E. (2008) Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water Research*, **42**(12), 2849–2861.
- Boller M., Langbein S., Steiner M., Ochsenbein U., Scheiwiller E., Barcher M., Berset J., Kaufmann P., & Müller B. (2006) *Schadstoffe im Strassenabwasser einer stark befahrenen Strasse und deren Retention mit neuartigen Filterpaketen aus Geotextil und Absorbentmaterial*, ETH Zurich, Dübendorf, Schweiz.
- Dierschke M. (2014) *Methodischer Ansatz zur Quantifizierung von Feinpartikeln (PM63) in Niederschlagsabflüssen in Abhängigkeit von der Herkunftsfläche*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, Deutschland.
- Dierschke M. & Welker A. (2015) Bestimmung von Feststoffen in Niederschlagsabflüssen. *gwf Wasser Abwasser*, **156**(4), 440–444.
- DIN (1987) DIN38409-H2-1987-03: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2).
- Dittmer U. & Gutjahr N. (2010) „Beschreibung des Transportes von Spurenstoffen anhand indirekter Messungen“ in *Regenwasserbehandlung in Abwasseranlagen - Prozesse und Lösungsansätze*.

- DWA (2016) *Arbeitsblatt DWA-A 102/BWK-A 3 Grundsätze zur Bewirtschaftung und Behandlung von Regenwetterabflüssen zur Einleitung in Oberflächengewässer (Entwurf)*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hefen, Deutschland.
- DWA (2005) *DWA-A 138 - Planung, Bau und Betrieb von Anlagen zur Versickerung von Niederschlagswasser.*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hefen, Deutschland.
- DWA (2011) *Merkblatt DWA-M 181 - Messung von Wasserstand und Durchfluss in Entwässerungssystemen*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hefen, Deutschland.
- EDI (Eidgenössisches Departement des Innern) (1983) *Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser und Oberflächenwasser - Allgemeine Hinweise und Analysemethoden*, Kap. 7, EDI-Verlag.
- EG (2000) *Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG), Fassung vom 25.06.2009 BMLFUW*, [online] https://www.bmlfuw.gv.at/wasser/wasser-eu-international/eu_wasserrecht/Wasserrahmen-RL.html.
- EPA (2010) *NPDES Permit Writers' Manual*, Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
- ESS (Environmental Sciences Section) (1993) *Method 340.2: Total Suspended Solids, Inorganic Chemistry Unit.*, Wisconsin State Lab of Hygiene. Madison.
- Fuchs S., Lambert B., & Grotehusmann D. (2010) Neue Aspekte in der Behandlung von Siedlungsabflüssen. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, **22**(6), 661–667.
- Göttle A. (1978) *Ursachen und Mechanismen der Regenwasserverschmutzung : ein Beitrag zur Modellierung der Abflußbeschaffenheit in städtischen Gebieten. Dissertation*, TU München, München, Deutschland.
- Gujer W. (2007) *Siedlungswasserwirtschaft*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Deutschland.
- Herrera Environmental Consultants (2007) *Untreated Highway Runoff in Western Washington.*, Herrera Environmental Consultants, Inc., Washington, USA.
- Hofer T. F. (2012) *Validierung, Charakterisierung und Klassifizierung von Mischwasserereignissen für das Einzugsgebiet Graz-West R05. Masterarbeit*, TU Graz, Graz, Österreich.
- Holland H. & Scharnbacher K. (2015) *Statistik im Betrieb: Lehrbuch mit praktischen Beispielen*, Springer Verlag, Mainz, Deutschland.
- Hölting B. & Coldewey W. G. (2013) *Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie*, Springer-Spektrum, Berlin, Deutschland.
- Huss-Marp J. (2000) *Untersuchung zur Bedeutung der relativen Luftfeuchte für die Allergenfreisetzung aus Pollen. Dissertation*, TU München, München, Deutschland.

- Kemper M. (2016) *Strömungsverhalten und Sedimentationswirksamkeit in Regenbecken mit Schrägklärer-Einbauten. Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Deutschland.
- Kessler W. (2007) *Multivariate datenanalyse: für die pharma-, bio- und prozessanalytik : ien lehrbuch*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Kim J.-Y. & Sansalone J. J. (2008) Event-based size distributions of particulate matter transported during urban rainfall-runoff events. *Water Research*, **42**(10), 2756–2768.
- Krein A. & Schorer M. (2000) Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research*, **34**(16), 4110–4115.
- Krejci V., Frutiger A., Kreikenbaum S., & Rossi L. (2004) *Gewässerbelastungen durch Abwasser aus Kanalisationen bei Regenwetter*, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Dübendorf, Schweiz.
- Langergraber G., Fleischmann N., & Hofstadter F. (2003) A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Water Science and Technology*, **47**(2), 63–71.
- Lau S.-L. & Stenstrom M. K. (2005) Metals and PAHs adsorbed to street particles. *Water Research*, **39**(17), 4083–4092.
- Legret M & Pagotto C (1999) Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *The Science of the total environment*, **235**(1–3), 1–3.
- Lepot M., Torres A., Hofer T., Caradot N., Gruber G., Aubin J.-B., & Bertrand-Krajewski J.-L. (2016) Calibration of UV/Vis spectrophotometers: A review and comparison of different methods to estimate TSS and total and dissolved COD concentrations in sewers, WWTPs and rivers. *Water Research*, **101**(Supplement C), 519–534.
- Michaud J. P. (1994) *A Citizen's Guide to Understanding and Monitoring Lakes and Streams*, Washington State Department of Ecology, Washington, USA.
- Möller D. (2009) „Feinstaubbelastung: Ursachen und Gesundheitsgefährdung“ in *Feinstaubbelastung: Ursachen und Gesundheitsgefährdung*. BTU Cottbus, Eigenverlag, Cottbus, 117–126.
- Nitzl C. (2010) Eine anwenderorientierte Einführung in die Partial Least Square (PLS)-Methode. *SSRN Electronic Journal*, (21), 1–72.
- Österreichisches Normungsinstitut (2014) *ÖNORM EN 16479: Wasserbeschaffenheit - Leistungsanforderungen und Konformitätsprüfungen für Geräte zum Wassermonitoring - Automatische Probenahme-geräte für Wasser und Abwasser*.
- Österreichisches Normungsinstitut (1985) *ÖNORM M 6274 - Wasseruntersuchung, Bestimmung der Massenkonzentration an abfiltrierbaren Stoffen und ihres Glührückstandes*.
- ÖWAV (2007) *ÖWAV-Regelblatt 19 Richtlinien für die Bemessung von Mischwasserentlastungen*, Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband, Wien, Österreich.

- Quass U., John A., Beyer M., Lindermann J., Kuhlbusch T. A. J., Hirner A., Sulkowski M., & Hippler J. (2008) *Ermittlung des Beitrages von Reifen-, Kupplungs-, Brems- und Fahrabrieb an den PM10-Emissionen von Straßen*, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Verkehrstechnik, Bergisch Gladbach, Deutschland.
- R Core Team (2015) *A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. [online] <http://www.R-project.org/>.
- Roger S., Montrejaud-Vignoles M., Andral M. C., Herremans L., & Fortune J. P. (1998) Mineral, physical and chemical analysis of the solid matter carried by motorway runoff water. *Water Research*, **32**(4), 1119–1125.
- Rosener L., Pruden A., & Kidner E. (2008) *Improved protocol for classification and analysis of stormwater-borne solids.*, Water Environment Research Foundation, Alexandria, USA.
- Rüger C. (2016) *Die Wege von Staub Im Umfeld des Menschen*, Springer-Spektrum, Leverkusen, Deutschland.
- Sansalone J. J. & Buchberger S. G. (1997) Partitioning and First Flush of Metals in Urban Roadway Storm Water. *Journal of Environmental Engineering Journal of Environmental Engineering*, **123**(2), 134–143.
- s::can Messtechnik GmbH (2011) *Handbuch Spektrometersonde V2*, s::can Messtechnik GmbH, Wien, Österreich. [online] <http://www.s-can.at/de/>.
- Schäfers C. & Herrchen M. (1999) *Darstellung und vergleichende Bewertung nationaler und internationaler Ansätze zur Klassifizierung der Beschaffenheit von Fließgewässern*, Umweltbundesamt.
- Scheffknecht C., Rainer F., Norbert L., & Monika S. (2008) *Abwasserüberwachung – Probenahme bei Indirekteinleitern.*, Bregenz.
- Schmitt T. G. (Hrsg.) (2015) „Stoffliche Belastung und Behandlung von Regenwasserabflüssen.“ in 48. Essener Tagung für Wasser und Abfallwirtschaft „Forschung trifft Praxis“: 15. bis 17. April 2015 im Eurogress Aachen. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser. Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V, Aachen.
- Schmitt T. G., Dierschke M., Welker A., Uhl M., Maus C., & Remmler F. (2010) *DBU - Entwicklung von Prüfverfahren für Anlagen zur dezentralen Niederschlagswasserbehandlung im Trennverfahren - hier: Verifikation der Prüfverfahren*, DWA, Hennef, Deutschland. [online] <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-26840.pdf> (Zugegriffen 14. Februar 2017).
- Schmitt T. G., Scheid C., Waldhoff A., Hüffmeyer N., Bischoff G., Bussink Becking B., & Nohme F. (2013) *RISA Veröffentlichungsreihe Begleitdokument zum Ergebnisbericht Regenwasser 2030 - Handlungsziel Gewässerschutz: Methodenentwicklung, Emissionsnachweisführung, Emissionspotentialkarte (EPK), Regenwasserbehandlungskonzepte*,
- Schütt P., Schuck H. J., & Stimm B. (2014) *Lexikon der Baum- und Straucharten: Das*

Standartwerk der Forstbotanik, Nikol, Hamburg, Deutschland.

Schweizerischer Bundesrat (1998) *Gewässerschutzverordnung (GSchV)*, Fassung vom 01.05.2017,

Sprenger J. (2016) *Bestimmung von AFSfein (AFS63) im Mischsystem: Konsequenzen für die Laboranalytik*, Masterarbeit, Aachen, Deutschland.

Steger B. (2011) *Kalibrierung und Validierung von UV/VIS-Spektrometer-Konzentrationen bei Mischwasserabfluss*. Masterarbeit, TU Graz, Graz, Österreich.

Strauss P. (2006) ÖPUL-Maßnahmen in ihren erosionsvermindernden Auswirkungen. *Umweltprogramme für die Landwirtschaft 2006*, 65–68.

Stroh K. & Wagner C. (2013) *UmweltWissen - Boden: Umweltmedium Boden.*, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg, Deutschland. [online] <https://www.lfu.bayern.de>.

Thomann H. & Michael P. (2002) *Datenkontrolle von Abwasserreinigungsanlagen mit Massenbilanzen, Experimenten und statistischen Methoden*. Dissertation, ETH Zürich, Zürich, Schweiz.

Trimbacher C. & Neinavaie H. (2002) *Studie zur Ermittlung der Herkunft von Stäuben an sechs ausgewählten Messpunkten in Graz*, Umweltbundesamt GmbH, Wien, Österreich.

Uhl M. (2015) „Die neuen Regelwerke DWA-A 102 und BWK A 3 für niederschlagsbedingte Siedlungsabflüsse“ in Wasser in der Stadt: Lebensräume - Risiken - Entwicklungen. Fachhochschule Münster, Münster, Deutschland, 121–143.

Uhl M. & Kasting U. (2016) Verschmutzung des Niederschlagabflusses in Misch- und Trennsystemen und von Straßen. *Wasser und Abfall*, **4**(3), 14–22.

Umweltbundesamt (2006) *Schwebstaub in Österreich - Fachgrundlagen für eine kohärente österreichische Strategie zur Verminderung der Schwebestaubbelastung*, Umweltbundesamt GmbH, Wien, Österreich.

Umweltbundesamt, Humer F., & Stadler E. (2015) *Probennahmehandbuch Chemie Wasser, Grundwasser, Oberflächengewässer, Sedimente Chemie Wasser Grundwasser, Oberflächengewässer, Sedimente*, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien.

Van Broeke J. D. (2007) On-line and In-situ UV/Vis Spectroscopy: Real time multi parameter measurements with a single instrument. *AWEI International*, 55–59.

Viklander M. (1998) Particle size distribution and metal content in street sediments. *Journal of Environmental Engineering*, **124**(8), 761–766.

Welker A. (2005) *Schadstoffströme im urbanen Wasserkreislauf - Aufkommen und Verteilung, insbesondere in den Abwasserentsorgungssystemen*. *Habitilationsschrift*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, Deutschland. [online] <https://kluedo.ub.uni-kl.de/front-door/index/index/docId/1678>.

WHG (2009) *Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts. (Wasserhaushaltsgesetz - WHG).*,

Xanthopoulos C., Hahn H. H., & Arbeitsgruppe Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer (1993) *Anthropogene Schadstoffe auf Straßenoberflächen und ihr Transport mit dem Niederschlagsabfluß: Phase I. Abschlußbericht*, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe, Deutschland.

Zillig M. (2010) *Unsicherheitsbetrachtung der Grundlagendaten des Einzugsgebiets „Graz-West“*, Masterarbeit, TU Graz, Graz. Österreich.

Anhang

- Anhang A:** Arbeitsanweisung (SOP) zur analytischen Bestimmung von AFS63 in Kombination mit UV/VIS Spektroskopie
- Anhang B:** Zusammenfassende Dokumentation der Ergebnisse - Logbuch
- Anhang C:** Ergebnisse der spectro::lyser 5 mm Sonde
- Anhang D:** Ergebnisse der spectro::lyser 2 mm Sonde
- Anhang E:** Ergebnisse der i::scan Sonde
- Anhang F:** Ergebnisse der soli::lyser Sonde
- Anhang G:** Auswertung – Vergleich AFS63/AFS
- Anhang H:** Laborprotokolle
- Anhang I:** Datenträger mit den vollständigen Auswertungen aller Ergebnisse der Anhänge B – H in grafischer und tabellarischer Form sowie allen verwendeten Programmcodes. Eine Übersicht der Ordnerstruktur befindet sich am Ende dieser Masterarbeit.

Anhang A

Arbeitsanweisung (SOP) zur analytischen Bestimmung von AFS63 in Kombination mit UV/VIS Spektrometersonden

Geltungsbereich:

Diese Arbeitsanweisung (SOP – Standard Operating Procedure) gilt für die analytische Bestimmung der Konzentration der Messgröße AFS63 im Labor und der parallelen Bestimmung mit UV/VIS Spektrometersonden

Verteiler:

Institutsvorstand, Laborleiter, Qualitätsbeauftragter, LaborantInnen,
Messtechniker, Lehrlinge

Erstellt:

Bianca DAN

Datum der letzten Bearbeitung:

06.01.2018

Geprüft:

Günter GRUBER

Freigabe ab:

12.01.2018

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|----------------|
| 1 | ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH | A-IV |
| 2 | ARBEITSSCHUTZ | A-IV |
| 3 | VERANTWORTLICHKEIT | A-IV |
| 4 | ALLGEMEINES | A-IV |
| 5 | VERSUCHSAUFBAU | A-V |
| 5.1 | ART DER PROBENAHME | A-V |
| 5.2 | FUNKTIONSPRINZIP UND TYPEN VON SPEKTROMETERSONDEN | A-VII |
| 5.3 | AUSSTATTUNG FÜR DEN VERSUCHSAUFBAU | A-X |
| 5.4 | AUSSTATTUNG FÜR DIE LABORANALYTIK | A-XIII |
| 6 | VERSUCHSDURCHFÜHRUNG | A-XIII |
| 6.1 | VORBEREITUNG DER VERSUCHE..... | A-XIII |
| 6.2 | EINGANGSTESTS ZUR GENAUIGKEITSERMITTLUNG DER SONDEN | A-XVI |
| 6.3 | VERMESSUNG DER ROHPROBE MIT SENSORIK..... | A-XVII |
| 6.4 | FILTRATION DER ROHPROBE | A-XIX |
| 6.5 | VERMESSUNG DER FILTRIERTEN PROBE MIT SENSORIK..... | A-XXI |
| 6.6 | SÄUBERN, REINIGEN, UND LAGERN..... | A-XXI |
| 6.7 | DURCHFÜHRUNG DER LABORANALYTIK | A-XXI |
| 6.8 | BESTIMMUNG DER TROCKENSUBSTANZ..... | A-XXIV |
| 7 | VERSUCHSDOKUMENTATION | A-XXV |
| 7.1 | VERSUCHSSPEZIFISCHE DOKUMENTATION | A-XXV |
| 7.2 | ZUSAMMENFASSENDER DOKUMENTATION DER ERGEBNISSE | A-XXV |
| 8 | VERSUCHSAUSWERTUNG | A-XXVII |
| 8.2 | AUSWAHL VALIDER SENSORDATEN | A-XXIX |
| 8.3 | ART DER ERGEBNISAUSWERTUNG | A-XXXII |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|--|
| AFS | Abfiltrierbare Stoffe gesamt (mg/L) |
| AFS63 | Abfiltrierbare Stoffe 0,45 – 63 µm (mg/L) |
| BSB | Biologischer Sauerstoffbedarf (mg/L) |
| CSB | Chemischer Sauerstoffbedarf (mg/L) |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| DWA | Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V |
| NaN | Not a Number (keine Zahl) |
| SAK | Spektraler Absorptionskoeffizient |
| SAK254 | Spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254 nm |
| SAK860 | Spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 860 nm |
| TS | Trockensubstanz (g/L) |
| UV/VIS | Ultraviolett-sichtbar |
| TEMPEST | Erfassung von Emissionen ausgewählter Spurenstoffe aus Kanalsystemen und Handlungsoptionen zu deren Minderung und Optimierung einer alternativen Nachweismethode für Kunststoffpartikeln in Wasserproben |

1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese Arbeitsanweisung beschreibt die Vorgehensweise zur analytischen und messtechnischen Bestimmung der Messgröße AFS63, die im deutschen Arbeitsblatt DWA-A 102 / BWK-A 3 (2016, Entwurf) definiert ist. AFS63 beschreibt die Konzentration der Feinfraktion der abfiltrierbaren Stoffe (mg/L) in einem Größenbereich von 0,45 μm bis 63 μm (siehe Abbildung 1).

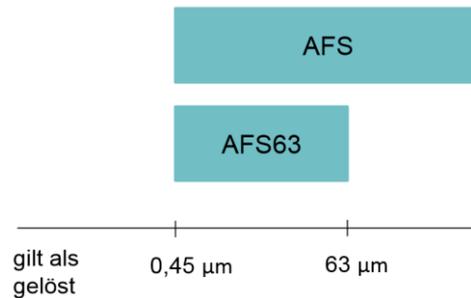


Abbildung 1: Definition von AFS und AFS63 (<https://www.lau.sachsen-anhalt.de>, Zugriff am 30.11.2017)

Die analytische Bestimmung von AFS63 erfolgt auf Basis einer bestehenden Anleitung zur Bestimmung von feinen Feststoffen in Niederschlagsabflüssen von Dierschke und Welker (2014), die auf die Voraussetzungen im Labor für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz angepasst wurden.

Die messtechnische Erfassung von AFS63 erfolgt unter Verwendung von realen Ereignisproben aus Misch- und Niederschlagswasserkanälen durch Verwendung von UV-VIS Spektrometersonden des Herstellers s::can Messtechnik GmbH.

Die analytischen Untersuchungen sollten unter Aufsicht von geschultem Personal durchgeführt werden, da Geräte mit hohem Druck betrieben werden.

Mit Hilfe dieser Arbeitsanweisung können reproduzierbare und vergleichbare Messungen durchgeführt werden.

2 Arbeitsschutz

Folgende Arbeitsschutzprodukte werden für die Durchführung benötigt:

- Laborbekleidung
- Handschuhe
- Schutzbrille

3 Verantwortlichkeit

Zuständig für die Durchführung und Qualitätssicherung der Entnahme von Abwasserproben ist der Verantwortliche für diesen Arbeitsbereich.

4 Allgemeines

Bevor mit den Untersuchungen begonnen werden kann, sollte eine Absprache mit dem Laborpersonal stattfinden, damit eine zeitliche Einteilung der analytischen Bestimmung der Proben erfolgen kann. Damit kann der benötigte Zeitaufwand für eine vollständige Versuchsdurchführung optimiert und die Laboranalytik auf die Sensormessungen abgestimmt werden.

5 Versuchsaufbau

5.1 Art der Probenahme

Die Probenahme erfolgt mithilfe von automatischen Probenahmeegeräten an zwei Messstationen in Graz (siehe Abbildung 2). Diese werden nachfolgend mit „MS-Niederschlagswasser“ und „MS-Mischwasser“ bezeichnet. Zusätzlich werden aus dem Zulaufbereich der Kläranlage Graz weitere Proben für Untersuchungen in Mischwasser herangezogen (MS-ARA-Graz-Zulauf).



Abbildung 2: Lage der Messstationen, Google Earth zugegriffen am 15.10.2017

5.1.1 Messstelle Graz-Mischwasser

Das erste Untersuchungsgebiet befindet sich südwestlich der Technischen Universität Graz mit einer Entfernung von 1,50 km Luftlinie. Dabei handelt es sich um ein Mischwasserentlastungsbauwerk, an das ein Kanalsystem mit einer Länge von 46,5 km angeschlossen ist. Es weist eine Größe von 456 ha auf, wovon 28 % versiegelte Flächen sind. Außerdem beinhaltet das Kanalsystem einen Stauraumkanal mit einem Fassungsvermögen von 2300 m³, der über eine Drossel entleert werden kann. In Abbildung 3 ist die errichtete Messhütte, mit den darin enthaltenen Probenahmeegeräten, dargestellt welche als Schutz gegen atmosphärische Einflüsse, Witterung sowie Vandalismus dient.



Abbildung 3: Errichtete Messhütte mit den Probenahmegeräten an der MS-Mischwasser

5.1.2 Messstelle Graz-Niederschlagswasser

Das zweite Untersuchungsgebiet befindet sich in der Ziegelstraße und damit nördlich der Technischen Universität Graz mit einem Abstand von 4,50 km Luftlinie. Dabei handelt es sich um einen Niederschlagswasserkanal der eine kanalisierte Fläche von ungefähr 42 ha aufweist. Dieses Entwässerungssystem beinhaltet einen Stauraumkanal mit einem Sandfang ohne Entlastung. Das Untersuchungsgebiet weist einen Versiegelungsgrad von 19,5 % auf. Die Messhütte dieser Messstelle wird in Abbildung 4 dargestellt. In dieser sind das Probenahmegerät mit einem Probenahmeuntersatz als Reserve sowie weitere Messeinrichtungen, die für die Probenahme benötigt werden, ent-halten.



Abbildung 4: Errichtete Messhütte mit den Probenahmegeräten an der MS-Niederschlagswasser

Es wird eine zeitproportionale Probenahmestrategie in einem konstanten Zeitintervall von vier Minuten verwendet, wobei jeweils fünf Teilproben mit einem Volumen von 180 mL je Probenahmeflasche entnommen werden. Bei einer Gesamtanzahl von 24 Probenahmeflaschen ergibt sich somit eine Gesamtprobenahmedauer von acht Stunden. Die Ansteuerung der Probenahmegeräte erfolgt durch gekoppelte Sensoren zur Messung des Wasserstands im Kanal, womit Start und Ende der Ereignisse detektiert werden können. Diese Parametrierung wurde an allen Messstellen analog umgesetzt, um die Vergleichbarkeit der Probenahme zu gewährleisten.

Für die automatische Probenahme wurde an der Messstelle MS-Mischwasser ein Vakuumsystem vom Typ TP5C (aktiv gekühlt) der Fa. Maxx Mess- und Probenahmetechnik GmbH mit einer Ansaughöhe von ca. 1,5 m und an der Messstelle MS-Niederschlagswasser ein Peristaltiksystem vom Typ Liquiport 2010 CSP44 (ungekühlt) der Firma Endress+Hauser mit einer Ansaughöhe von ca. 6,5 m verwendet.

Weitere Informationen über die verwendeten Probenahmegeräte sind aus Tabelle 1 sowie den Homepages der Hersteller Maxx Mess- und Probenahmetechnik GmbH (<http://www.maxx-gmbh.com>) und Endress+Hauser (<http://www.endress.com>) zu entnehmen.

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten Probenahmegeräte

| | MS-Mischwasser | MS-Niederschlagswasser |
|------------------------------|------------------------------|--|
| Hersteller | MAXX | Endress+Hauser |
| Typenbezeichnung | TP5 C | Liquiport 2010 CSP44 |
| Aktive Kühlung | Ja | Nein |
| Art des Dosiersystems | Vakuum-System | Peristaltik-System |
| Dosiervolumen | 5-350 ml (180 ml verwendet) | 10 – 10.000 ml (180 mL verwendet) |
| Dosiergenauigkeit | < 2,5 % oder +- 3 ml | ±5 ml oder ±5 % des eingestellten Volumens |
| Behältervariante | 24 x 1,0 L Flasche (PE-HD) | 24 x 1,0 L Flasche (PE-HD) |
| Art der Probenahme | Zeitproportional | Zeitproportional |

5.2 Funktionsprinzip und Typen von Spektrometersonden

Für die Vermessung der Proben werden vier verschiedene Sonden der Firma s::can Messtechnik GmbH herangezogen (siehe Abbildung 5):

- spectro::lyser 5 mm V1
- spectro::lyser 2 mm V2
- i::scan V1
- soli::lyser V1



Abbildung 5: spectro::lyser 5 mm, spectro::lyser 2 mm, i::scan, soli::lyser (von links nach rechts)

UV/VIS Spektrometersonden, welche nach dem Prinzip der Lichtschwächung in einem bekannten Wellenlängenbereich funktionieren, senden einen Lichtstrahl von der Sendeeinheit ab, welcher das Untersuchungsmedium durchdringt und von der Empfangseinheit wieder aufgenommen wird. Je nach Inhaltsstoff und Konzentration wird die Intensität des ankommenden Lichtstrahls verringert und Wellenlängen unterschiedlich absorbiert. Es wird zwischen einem ultravioletten und einem sichtbaren Bereich unterschieden. In Abhängigkeit der Wellenlänge und der Absorption können die einzelnen Parameter bestimmt werden. Für weitere Informationen wird auf die Homepage der Firma s::can verwiesen (www.s-can.at).

Bei den spectro::lyser Sonden werden zwei verschiedene Längen des optischen Messweges (OPL = optical path length) eingesetzt. Detaillierte Informationen über die verwendeten Sonden können aus Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Sondenübersicht

| Sondentyp | Seriennr. | Artikelnr. | Parameter | Sondennr. | OPL [mm] | Globale Kalibrierung |
|-------------------|-----------|-------------------------|----------------|-----------|----------|----------------------|
| spectro::lyser V1 | 11280194 | A-1005-485p0t01-sEX | AFS, SAK254 | 1 | 5 | G254TI00V120 |
| spectro::lyser V1 | 10230056 | A-1002-485p0t01-sEX | AFS, SAK254 | 2 | 2 | G254TI00V120 |
| spectro::lyser V2 | 12150088 | SP-1-1-002-p0-t1-EX-075 | AFS, SAK254 | 3 | 2 | G254TI00V120 |
| i::scan V1 | 13330004 | xxx | SAK254, SAK860 | 4 | 5 | Spektren offen |
| i::scan V1 | 17110506 | xxx | SAK254, SAK860 | 5 | 5 | Spektren offen |
| soli::lyser V1 | 1138 | E-505-1-075 | AFS | 5 | 7 | Globale Kalibrierung |

Für diese Untersuchungen werden spectro::lyser-Sonden der ersten und der zweiten Generation verwendet, welche sich im Aufbau und der Abmessung der Sonde unterscheiden. Bei der zweiten Generation, welche kürzer ist (547 mm), befindet sich der Anschluss für die automatische Reinigung neben der Kabeldurchführung am Ende der Sonde, wohingegen die ältere Version 1, mit einer Länge von 578 mm, den Anschluss direkt hinter dem Messfenster hat. Für diese Sonden wurde die globale Kalibrierung so gewählt, dass eine Messung im Abstand von 60 Sekunden durchgeführt werden kann und dabei die Parameter AFS und SAK254 erfasst wird (siehe Abbildung 6).



Abbildung 6: spectro::lyser Sonde der zweiten Generation (Firma s-can: <http://www.s-can.at>, Stand 2017-09-19)

Des Weiteren wird eine i::scan Multiwellen-Spektrometersonde verwendet. Als Ergebnis liefert sie spektrale Absorptionskoeffizienten (SAK) in Abs/m. Diese entsprechen der Absorption eines Lichtstrahls einer bestimmten Wellenlänge über einer Schichtdicke von einem Meter (Hölting & Coldewey, 2013). Die Sonde misst verschiedene Spektren in einem Bereich von 254 bis 860 nm (siehe Abbildung 7). Sie weist eine Länge von 265,5 mm auf.



Abbildung 7: i::scan Sonde (Firma s-can: <http://www.s-can.at>, Stand 2017-09-19)

Der soli::lyser ist eine spezielle, auf Feststoff ausgelegte Sonde, welche mit einer Kalibrierung für höhere Konzentrationen, vergleichbar mit dem Zulauf einer Kläranlage, verwendet wurde. Die Sonde ist in der Lage, einen Konzentrationsbereich von 0-1500 mg/l direkt im Medium zu messen. Sie misst bei einer Wellenlänge von 880 nm im Infrarotbereich. (siehe Abbildung 8). Diese Sonde ist die kürzeste aller verwendeten Sonden mit einer Länge von 116,5 mm.



Abbildung 8: soli::lyser Sonde (Firma s-can: <http://www.s-can.at>, Stand 2017-09-19)

5.3 Ausstattung für den Versuchsaufbau

Für den Versuchsaufbau werden folgende Materialien und Geräte benötigt:

- Zylinder mit einem Maximalvolumen von 5,8 L aus einem robusten, durchsichtigen Material, mit einem Außendurchmesser von 15 cm, einem Innendurchmesser von 14 cm sowie eine Höhe von 37,7 cm. Bei Verwendung von Plexiglas ist auf Grund der Abrasion in Folge der Umdrehung des Magnetrührknochens, ein Glasboden einzubauen. Der Wasserstand bei eingefüllter Teilprobe beträgt 32,5 cm (wird im folgenden Text als Reaktor bezeichnet).

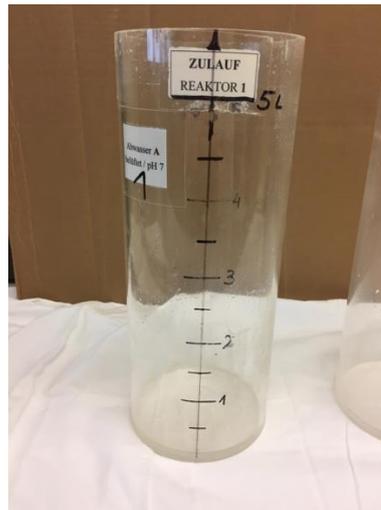


Abbildung 9: Verwendeter Zylinder für die Untersuchungen mit den Sensoren.

- Magnetrührer des Herstellers IKA vom Typ „RCT“ mit einem Magnetrührknochen vom Typ „1897.1“ des Herstellers Carl Roth GmbH.



Abbildung 10: Magnetrührknochen vom Typ "1897.1"

- Industrie-PC / Messcontroller vom Typ con::cube D-315-230 des Herstellers s::can Messtechnik GmbH mit der Betriebssoftware moni::tool V3. (Seriennummer: 16190019) für die Datensammlung und Steuerung der angeschlossenen Geräte.

- Verteilerbox vom Typ connect B-23-230 (Seriennummer: 13200006) des Herstellers scan Messtechnik GmbH die den Anschluss einer weiteren Sonde vom Typ „spectrolyser“ und einer Sonde vom Typ „i:scan“ oder „solilyser““ erlaubt.

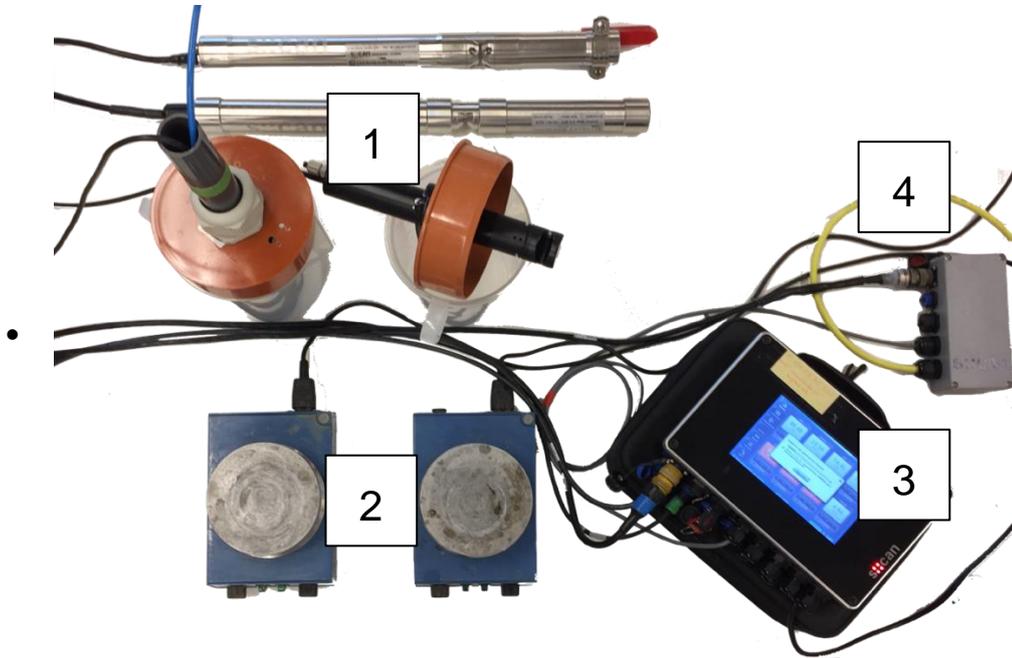


Abbildung 11: Übersicht über den Arbeitsplatz: Sonden (1), Magnetprüher (2), connect (3), connect (4)

Filtrationseinheit:

Für die Durchführung der Filtration der Probe über ein 63 µm-Sieb werden folgende Arbeitsmittel benötigt:

- 1) Magnet-Rührstab-Entferner
- 2) Gummidichtung
- 3) Borosilikatglasmessbecher 250 mL
- 4) Trichter
- 5) Gummikragen
- 6) Saugflasche (1 L)
- 7) Vakuumschlauch (Außendurchmesser 16 mm, Innendurchmesser 7 mm mit 1 bar Unterdruck)
- 8) Filtrierstativ
- 9) 63 µm-Sieb (Typ: ISO3310-1 Analysesieb)

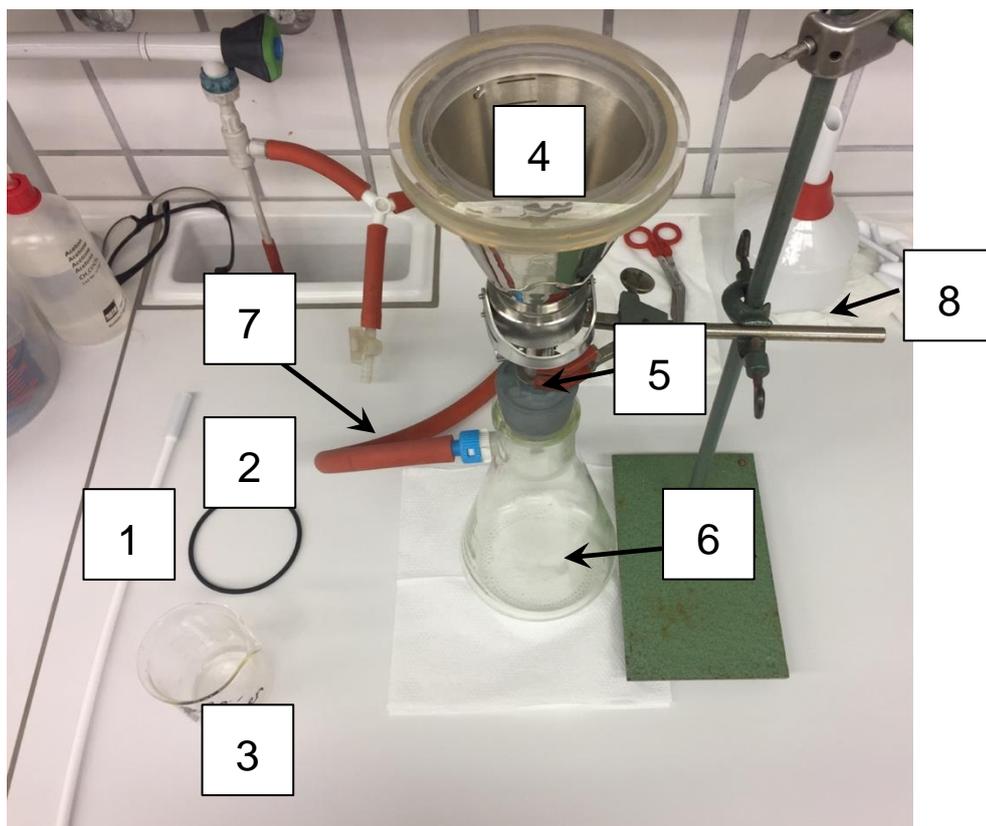


Abbildung 12: Arbeitsmittel für die Filtration

5.4 Ausstattung für die Laboranalytik

Für die analytische Bestimmung des Parameters AFS sowie AFS63 werden folgende Geräte und Materialien benötigt:

- Dispergiergerät Typ: IKA ULTRA TURRAX T 50 DIGITAL (siehe Abschnitt 6.7.1)
- Dispergierwerkzeug Typ: F.T 50 Basic S50 N-G45 (siehe Abschnitt 6.7.1)
- Edelstahl-Druckfiltrationsgerät für 47 mm-Membranfilter mit 200 mL Aufgussraum Typ: Sartorius Stedim 16249 (siehe Abschnitt 6.7.2)
- 0,45 µm-Membranfilter ø 47 mm Typ: Cellulose Nitrate Filter 11306-47-N (siehe Abschnitt 6.7.2)
- Analysewaage Typ: Sartorius analytics A200s (siehe Abschnitt 6.7.4 und Abschnitt 6.8)
- Trockenschrank Typ: MEMERT UN110 (siehe Abschnitt 6.7.4 und Abschnitt 6.8)
- Pinzette (siehe Abschnitt 6.7.2)
- Vollpipette (siehe Abschnitt 6.7.2)
- Messbecher in diversen Volumina

6 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung gliedert sich in die Vermessung der Proben mit der Sensorik sowie der Referenzanalytik im Labor.

6.1 Vorbereitung der Versuche

6.1.1 Probenabholung und Probenvorbereitung

Die Proben sollten möglichst zeitnah nach einem Ereignis an den Messstellen abgeholt und zum Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz transportiert werden. Die Proben können direkt in dem Probenuntersetzter (siehe Abbildung 13) gelassen werden oder auch in Kanister umgefüllt werden, wobei darauf zu achten ist, dass in den Probenehmerflaschen kein Feststoffrückstand bleibt. Durch leichtes Schütteln der geschlossenen Flaschen löst sich der Bodensatz, wodurch die Probe mit Hilfe eines Trichters in ein anderes Behältnis gefüllt werden kann. Da keine zeitlich abbaubaren Parameter wie CSB oder BSB₅ bestimmt werden, gibt es auch keine Materialanforderungen an das Transportgefäß. Es sollte über einen dichten Verschluss verfügen, damit es zu keinem Probenverlust kommt. Sobald man im Institut angekommen ist, sollte die Probe mit dem Datum versehen und im Kühlraum gelagert werden. Anschließend sind diese, um einem eventuellen Konzentrationsabbau in den Proben vorzubeugen, nach dem Eintreffen am Institut in einem Kühlraum bei 4 °C bis zum Zeitpunkt der Untersuchungen zwischenzulagern.



Abbildung 13: Probenahmeuntersatz des E+H-Probenahmegerät (links) und MAXX-Probenahmegerät (rechts)

Für die Untersuchung eines Ereignisses werden mindestens 6 L Probevolumen benötigt. Sind bei einem Ereignis mehr als 6 L vorhanden, ist dieses nach Möglichkeit in mehrere Ereignisse aufzuteilen. Bei Verwendung von 24 Probennehmerflaschen können somit maximal 4 Ereignisse je 6 L untersucht werden.

Für die Aufteilung der Proben in mehrere Teilproben benötigt man folgende Utensilien:

- Kübel 25 L
- Borosilikatglasmessbecher 500 mL
- Kunststoffmessbecher 250 mL
- Magnet-Rührstab-Entferner
- Zylinder aus Plexiglas mit einem Maximalvolumen von 5,8 L - (Außendurchmesser 15 cm, Innendurchmesser 14 cm, Höhe 37,7 cm)



Abbildung 14: Verwendete Utensilien für die Aufteilung der Probe

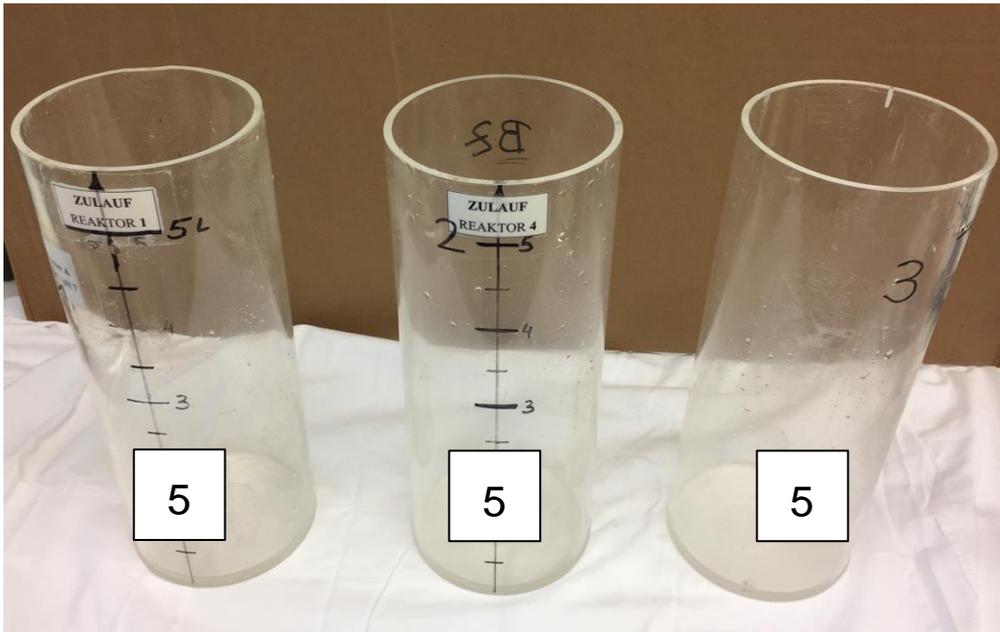


Abbildung 15: Verwendete Reaktoren für die Messung mit den UV/VIS Spektrometersonden

Zuerst wird die Abwasserprobe aus den Probenahmeflaschen oder dem Kanister in den Kübel (1) gefüllt. Auch hier sollte man darauf achten, dass der Bodensatz restlos aus dem Behältnis entfernt wird. Befindet sich die Probe im Kübel (1), so wird unter ständigem Homogenisieren, mit Hilfe des Magnet-Rührstab-Entferners (4), die Probe durch Schöpfen mit dem Glasmessbecher (2) in den Reaktor (5) abgefüllt. Hat man die 5 L Markierung überschritten, wird der Überstand mit dem Kunststoffmessbecher (3) entfernt und wieder in den Kübel geschüttet, anschließend wird ein Magnetrührknochen (4) hinzugefügt. Für die analytische Untersuchung der Abwasserprobe wird ein Messbecher mit Datum, Ort der Probennahme, Art der Probe (Roh oder filtriert) und Siebnummer beschriftet und mit 1 L Rohprobe befüllt. Mit drei 5 L Reaktoren (5) können maximal zwei Proben gleichzeitig mit den Sonden untersucht werden.



Abbildung 16: Rohprobe im Kübel

6.1.2 Vorbereitung der Sensorik

Auf Grund der unterschiedlichen Abmessungen der Sonden (siehe Abschnitt 5.2) wurden für drei Sensoren Aufsätze angefertigt, damit sich die Messfenster auf annähernd gleicher Höhe befinden. Für die spectro::lyser 2 mm Sonde wurde eine Schelle mit einem Kunststoffstift und für die i::scan und soli::lyser Sonde ein Kunststoffdeckel mit einer Kabeldurchführung hergestellt.

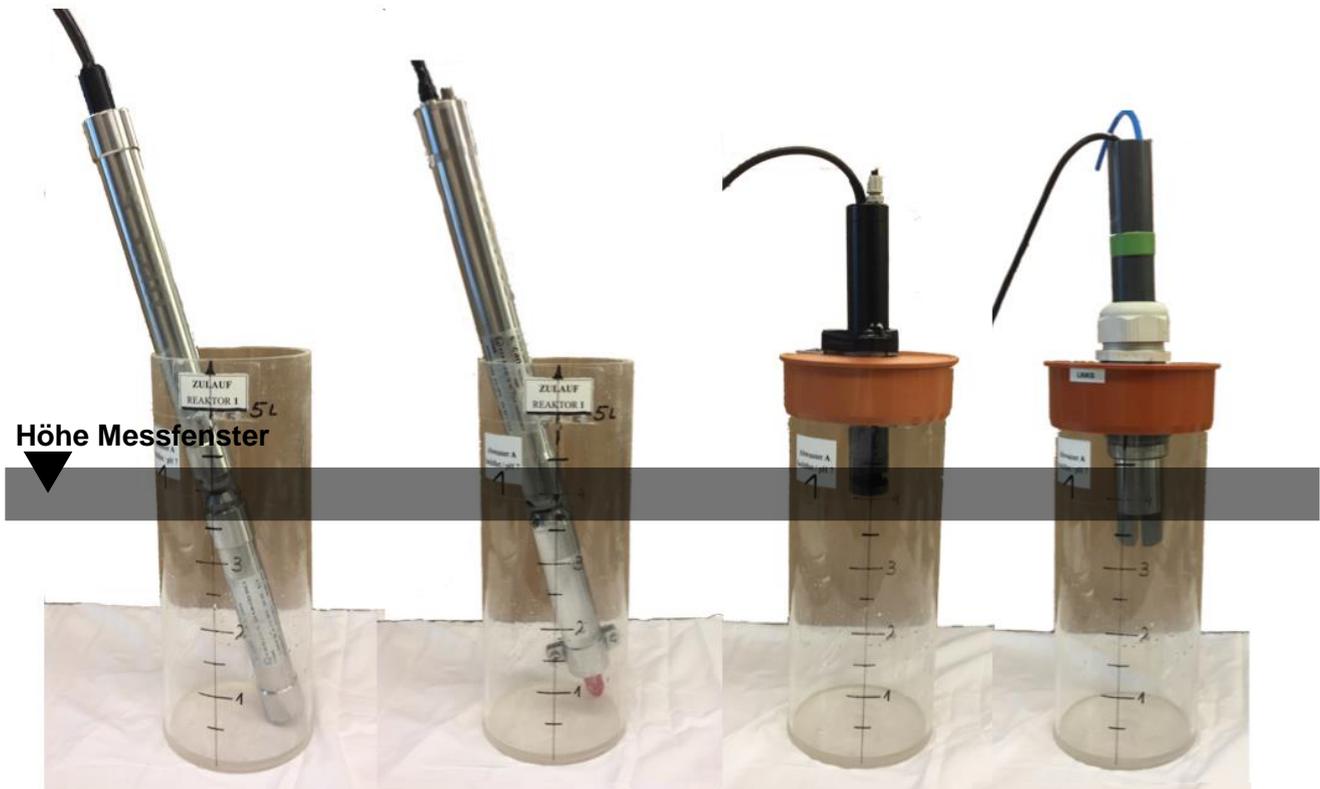


Abbildung 17: Höhe der Messfenster der Spektrometersonden

6.2 Eingangstests zur Genauigkeitsermittlung der Sonden

Bevor mit der Vermessung der Probe begonnen werden kann, ist eine Nullreferenzmessung mit destilliertem Wasser durchzuführen, um zu überprüfen, ob die Sonden verschmutzt oder beschädigt sind. Dazu wird destilliertes Wasser sowie für die Sonden passende Überschubmuffen benötigt. Die Sonden sowie die Überschubmuffen werden zuerst mit klarem Leitungswasser gereinigt und getrocknet. Anschließend werden die Überschubmuffen über das Messfenster der Sonden geschoben, welche mit destilliertem Wasser aufgefüllt werden. Sobald nach einer Messung bei dem Parameter AFS (spectro::lyser Sonden und soli::lyser) 0,00 mg/L und bei den Wellenlängen (spectro::lyser Sonden und i::scan) ein Wert $< 1,0$ Abs/m oder NaN angezeigt wird, wurde die Nullreferenzmessung erfolgreich abgeschlossen, ansonsten muss der oben angeführte Vorgang wiederholt werden. Der Zeitpunkt der Durchführung des Eingangstests ist auf dem Laborprotokoll (siehe Abschnitt 7.1) zu vermerken.

In manchen Fällen kommt es vor, dass die Nullreferenzmessung trotz wiederholen des Vorganges nicht funktioniert, dann empfiehlt es sich die Sonde zuerst mit Salzsäure zu reinigen. Dabei wird eine 2,5 % Lösung empfohlen. Danach wird erneut eine Messung durchgeführt. Gelingt die Nullreferenzmessung erneut nicht, ist es ratsam eine neue Nullreferenz auf der Sonde zu speichern, welche vergleichbar mit der Tara-Einstellung einer Waage ist. Dabei ist darauf zu achten, dass in der Messstrecke keine Verunreinigungen oder Luftblasen vorhanden sind, welche die Messungen

verfälschen können. Neue Referenzmessungen sollten nur in Ausnahmefällen und mit äußerster Sorgfalt durchgeführt werden.



Abbildung 18: Überschubmuffe für den spectro::lyser, <http://www.s-can.at>, zugegriffen am 16.12.2017

6.3 Vermessung der Rohprobe mit Sensorik

Zu Beginn der Messung muss der Reaktor auf einem Magnetrührer (Typ: IKAMAG RCT) außermittig mit einem Abstand von 5 mm positioniert werden (siehe Abbildung), damit die Sonden beim Eintauchen in den Reaktor nicht mit dem Magnetrührknochen (Typ: 1897.1 Carl Roth GmbH) in Berührung kommen.

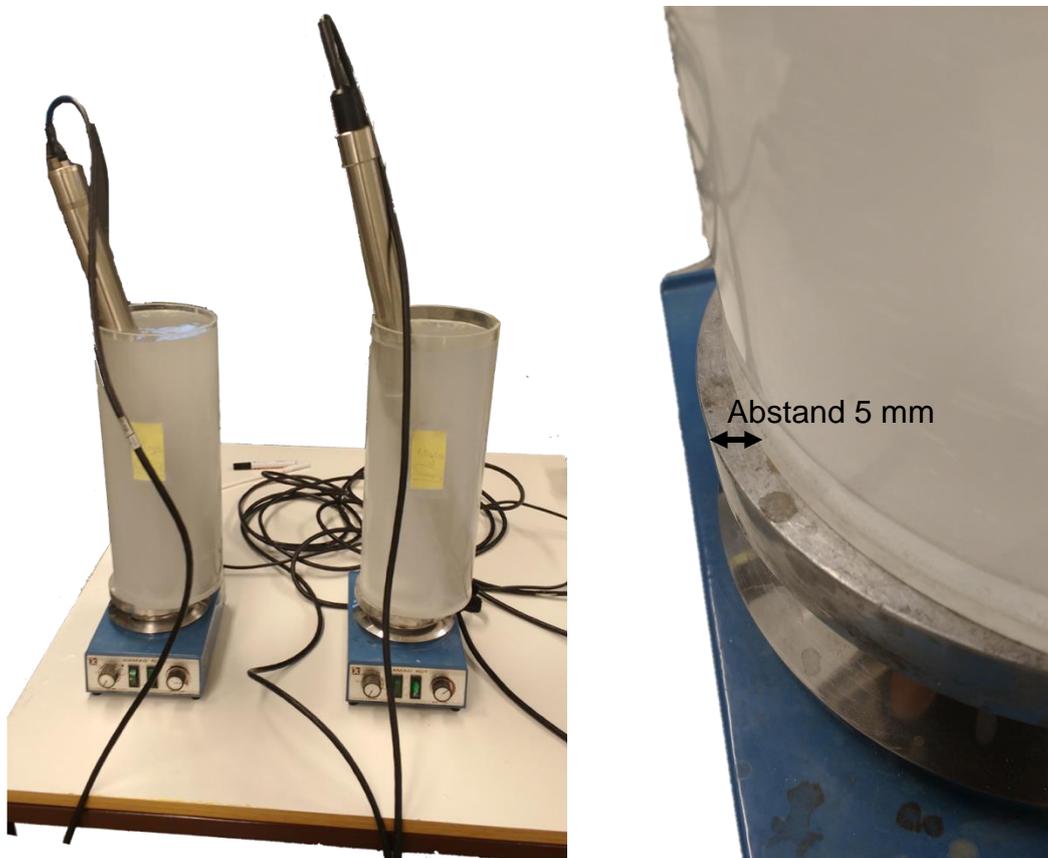


Abbildung 19: Außermittige Aufstellung der Reaktoren

Der Magnetrührer wird durch Betätigen des rechten Knopfs eingeschaltet. Wichtiger Hinweis: Bei dem Magnetrührer sollte niemals der linke Knopf und Drehregler betätigt werden, da ansonsten die Heizplatte aktiviert wird, wodurch der Kunststoffreaktor schmilzt.

Mit dem rechten Drehregler kann die Drehzahl eingestellt werden, welche ungefähr 800 U/min betragen soll. Die Geschwindigkeit wurde so gewählt, dass der Magnetrührknochen so schnell als möglich stabil dreht, damit die Feststoffe in Schwebelage gehalten werden. Während der Vermessung wird die Probe durchgehend mit dem Magnetrührer homogenisiert.



Abbildung 20: Magnetrührer mit Markierung für die Drehgeschwindigkeit

Die erste Sonde wird in den Reaktor eingetaucht, wobei zehn gültige Messungen in einem Schwankungsbereich von $\pm 10\%$ zustande kommen sollten, daher empfiehlt es sich während der Messung die Werte laufend zu beobachten. Beim Eintauchen des Messfensters ist bei der spectro:lyser Sonde darauf zu achten, dass das Messfenster lotrecht zum Eintauchwinkel ausgerichtet wird, damit keine Luftblasen eingeschlossen werden oder Feststoffablagerungen stattfinden (siehe Abbildung 21). Nach jeder Messung wird die Sonde aus dem Reaktor gezogen und die Messstrecke wird mit einem Papierhandtuch gereinigt. Kurz vor der nächsten Messung wird die Sonde wieder in den Reaktor getaucht, wobei keine Luftblasen im Messfenster eingeschlossen werden dürfen, da sich der Wert dadurch sehr erhöht.

Bei sehr starken Verunreinigungen, welche sich oft durch Ansteigen der Werte erkennbar machen, wird die Sonde zur Gänze aus dem Reaktor gezogen und das Messfenster wird mit Wasser abgespült, getrocknet und wieder in den Reaktor gegeben.

Wenn zwei Proben parallel gemessen werden, wird empfohlen die unten angeführte Reihenfolge der Sonden einzuhalten, da sich die laufende Beobachtung der Werte von zwei parallel betriebenen spectro:lyser Sonden als sehr schwierig herausgestellt hat. Mit der vorgeschlagenen Messreihenfolge der Sonden wird bei Verwendung von zwei Reaktoren ein Parallelbetrieb von beiden spectro:lyser Sonden ausgeschlossen.

Sondenreihenfolge:

- 1) spectro:lyser 5 mm
- 2) i::scan
- 3) spectro:lyser 2 mm
- 4) soli:lyser

Wurden bei der ersten Sonde zehn gültige Messungen erreicht, wird die Sonde aus dem Reaktor gezogen, gereinigt, abgetrocknet und in den nächsten Reaktor eingetaucht. Parallel wird die zweite Sonde in den zuvor vermessenen Reaktor gegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass die Proben mit geringerer Konzentration zuerst vermessen werden sollten, damit es nicht, trotz Reinigung der Sonde, zu einem großen Feststoffeintrag im nächsten Reaktor kommt. Bei der i::scan und der soli::lyser Sonde ist eine Reinigung des Messfensters nach jeder Messung nicht notwendig, da es zu keiner großen Feststoffansammlung in der Messstrecke kommt. Festgestellt wurde auch, dass diese zwei Sonden zeitlich meist sehr stabile Werte ohne größere Abweichungen liefern. Oft kommt es während der Messung, durch ständiges Wechseln und Reinigen der Sonden, zu einem Durcheinander der Anschlusskabel. Man sollte daher darauf achten, dass man durch Ziehen des Kabels einer Sonde nicht andere Geräte vom Arbeitstisch herunterzieht und dadurch beschädigt.

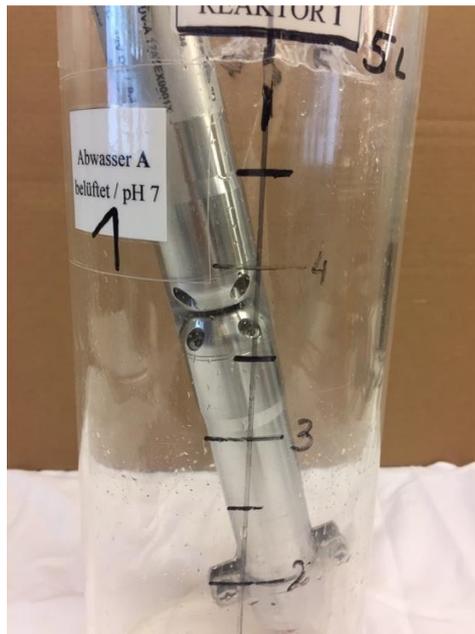


Abbildung 21: Ausrichtung des Messfensters

6.4 Filtration der Rohprobe

Wurde die Probe mit allen Sonden vermessen, ist eine Filtration der Probe über ein 63 µm-Sieb notwendig, um bei der zweiten Messung nur Partikel der Fraktion < 63 µm mit den Sonden zu erfassen. Bei der Filtration ist schrittweise vorzugehen, da nicht die gesamten 5 L in einem Vorgang filtriert werden können.

Zu Beginn wird der Trichter samt Gummikragen auf die Saugflasche gesteckt und an dem Filterstativ fixiert. Der Vakuumschlauch wird zwischen der Saugflasche und dem Wasserhahn angebracht. Auf einem gereinigten und getrockneten Sieb wird die Gummidichtung befestigt, welches anschließend auf die Filtrationseinheit gedrückt wird, damit keine undichten Stellen vorhanden sind. Der Wasserhahn wird aufgedreht und das Absperrventil wird geschlossen, um ein Vakuum in der Saugflasche zu erzeugen.

Der Reaktor mit der Probe wird dicht neben die Filtrationseinheit gestellt, damit beim Umfüllen der Suspension nichts verloren geht. Nun kann man mit einem gründlich gereinigten Messbecher allmählich die Probe abschöpfen und in den Filtrationsbehälter gießen. Wenn es sich um eine Probe mit sehr hohem Feststoffanteil handelt, sollten sich die Feststoffe zuerst absetzen, bevor mit der Filtration begonnen wird, damit es nicht zu langen Filtrationszeiten kommt. Dafür wird zuerst der obere Bereich im Reaktor, der eine geringere Konzentration nach dem Absetzen aufweist, filtriert.

Anschließend wird der abgesetzte Teil sukzessive über das 63 µm Sieb geleert, bis sich im Reaktor keine Probe mehr befindet.

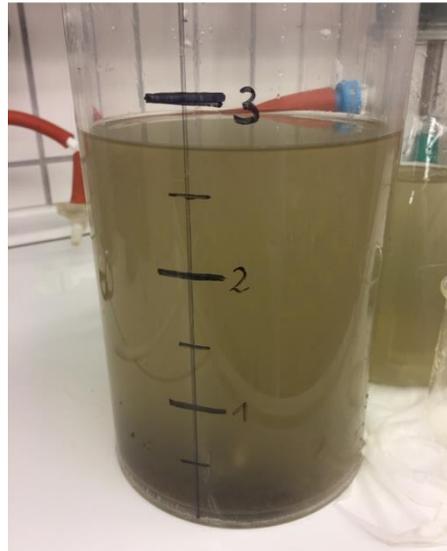


Abbildung 22: Abgesetzte Feststoffe in der Probe um die Filtration zu erleichtern.

Ist die Saugflasche mit dem Filtrat gefüllt, öffnet man das Absperrventil und löst den Vakuumschlauch von der Saugflasche. Die Befestigung des Trichters an dem Filterstativ wird gelockert, somit kann durch Anheben des Trichters die Saugflasche darunter entfernt und der Inhalt in einen neuen Reaktor gefüllt werden. Danach wird die Saugflasche wieder unter den Trichter gestellt, befestigt, der Vakuumschlauch angesteckt und der Vorgang wiederholt bis nur noch ein kleiner Teil im Reaktor vorhanden ist. Durch leichtes Neigen des Reaktors wird der Magnetstab durch den Magnet-Rührstab-Entferner entfernt. Anschließend wird der Reaktor angehoben, damit die übriggebliebene Menge über den Filtrationsbehälter gegossen wird. Mit dem gereinigten Messbecher entnimmt man einen Teil des Filtrats aus dem neuen Reaktor, schwemmt den alten Reaktor damit aus und gießt erneut die Probe über das Sieb. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass alle Feststoffe aus dem Reaktor entfernt werden. Zu guter Letzt öffnet man das Absperrventil, dreht den Wasserhahn ab und notiert sich die Siebnummer auf dem Protokoll.

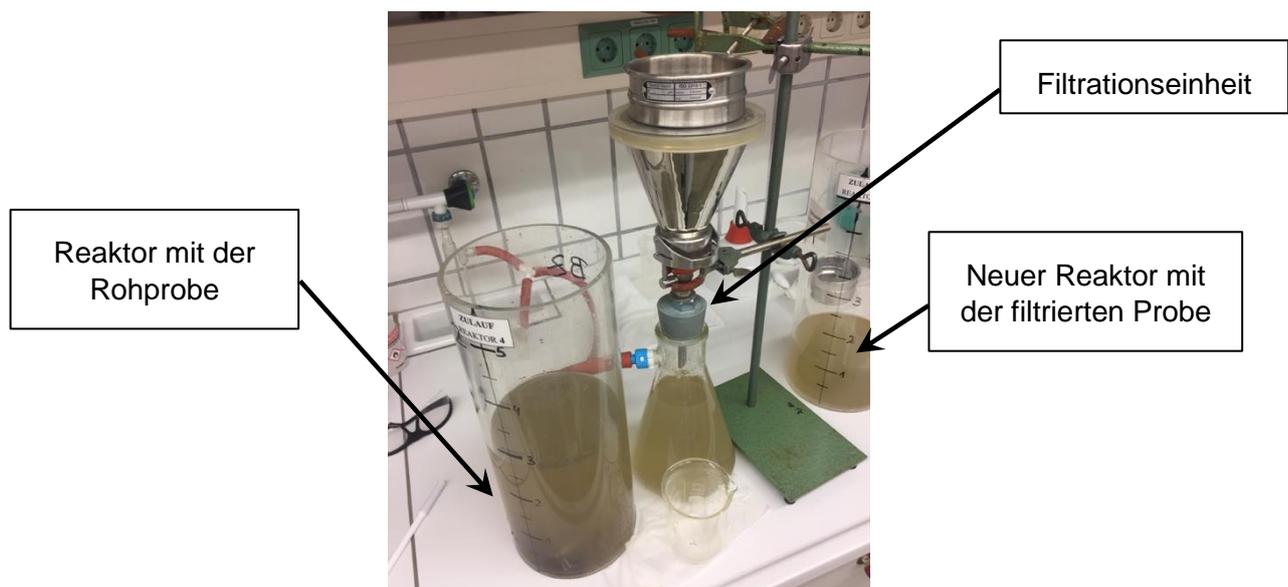


Abbildung 23: Vakuumfiltration der Rohprobe. Links ist der Reaktor mit der Rohprobe. In der Mitte die Filtrationseinheit. Rechts ist der neue Reaktor, in den die filtrierte Probe eingefüllt wird.

6.5 Vermessung der filtrierten Probe mit Sensorik

Für die zweite Vermessung der filtrierten Probe sind die Arbeitsschritte von 3.1.4 zu wiederholen. Anschließend wird wieder ein Messbecher beschriftet und mit 1 L filtrierter Probe für die analytische Bestimmung im Labor befüllt.

6.6 Säubern, Reinigen, und Lagern

Sind die Untersuchungen abgeschlossen, ist der Arbeitsplatz mit Desinfektionsmittel und die Sonden mit Leitungswasser zu reinigen. Wichtig ist auch, dass die Filtrationseinheit gründlich gesäubert wird, damit keine Feinpartikel die nächsten Messungen beeinflussen können.

Die Sonden sollten in den dafür vorgesehenen Verpackungen gelagert und vor starken Stößen, Schlägen, Erschütterungen oder Vibrationen geschützt werden. Für weitere Informationen wird auf die Handbücher und die Homepage der Firma s::can verwiesen (www.s-can.at).

6.7 Durchführung der Laboranalytik

Im Labor erfolgt eine Referenzanalytik für den Parameter AFS und AFS63, von der Rohprobe sowie der filtrierten Probe.

6.7.1 Dispergieren der Rohprobe

Bevor die Rohprobe weiter behandelt werden kann, wird diese auf Grund der unterschiedlich großen Partikel dispergiert. Dafür wird der Kopf des Dispergiergeräts (Abbildung 24) in den Messbecher mit einem Probenvolumen von 1 L getaucht und bei 10.000 Umdrehungen pro Minute drei Minuten lang dispergiert. Die filtrierte Probe wird nicht dispergiert, da eine homogene Entnahme mit Vollpipetten möglich ist.

Im Anschluss können alle weiteren Schritte für die analytische Bestimmung durchgeführt werden.



Abbildung 24: Verwendetes Dispergiergerät IKA ULTRA TURRAX T 50 DIGITAL

6.7.2 Druckfiltration der Rohprobe

Die Druckfiltration wird mit einem Edelstahl-druckfiltrationsgerät durchgeführt. Wie in Abbildung 25 erkennbar, besteht die Filtrationseinheit aus einem Hauptabsperrentil, einem Manometer zur Drucküberprüfung (der Druck von 8 bar darf nicht überschritten werden), einer Druckleitung, einem

Absperrventil pro Zylinder und den vier Aufgusszylindern. Die Unterteile, die an den Aufgusszylindern angebracht werden, bestehen aus einem Silikon-O-Ring, einem Filtertisch, einem Lochblech, einem 0,45 µm Membranfilter, einer Siebplatte und der Verschlusskappe für die Einfüllöffnung (siehe Abbildung 26).

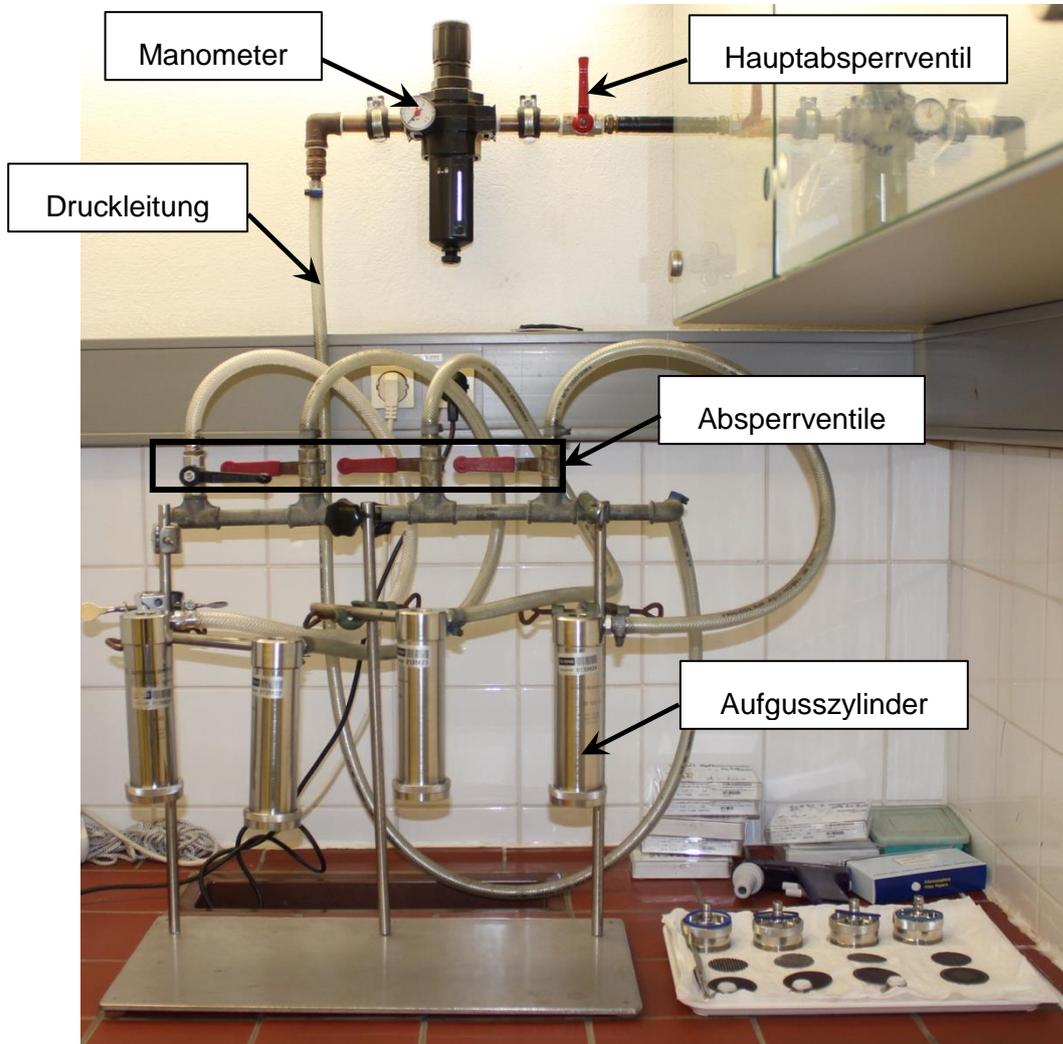


Abbildung 25: Überblick der Filtrationseinheit



Abbildung 26: Silikon-O-Ring, Filtertisch, Lochblech, 0,45 µm Membranfilter, Siebplatte und Verschlusskappe für die Einfüllöffnung (von links nach rechts)

Bevor mit der Druckfiltration begonnen werden kann, muss überprüft werden, ob das Hauptsperrventil sowie die Absperrventile zu den einzelnen Filtrationseinheiten geschlossen sind. Der 0,45 µm-Membranfilter (Typ: Cellulose Nitrate Filter 11306-47-N) wird zwischen Siebplatte und Lochblech gelegt und in den Filtertisch gegeben. Der Filtertisch, samt Silikon-O-Ring, wird nun am Aufgusszylinder festgeschraubt. Nachdem die Probe dispergiert wurde, wird diese auf einem Magnetrührer durchgemischt. Währenddessen wird die Abwasserprobe mit einer Vollpipette entnommen und in die Einfüllöffnung gefüllt. Je nach Verschmutzungsgrad variiert das

Probenvolumen zwischen 50 mL, 100 mL und 250 mL. Die Verschlusskappe wird verschraubt und ein Messbecher wird unter den Zylinder gestellt.

Durch Öffnen des Hauptabsperrventils und der Absperrventile der einzelnen Zylinder wird mit der Filtration begonnen. Es ist darauf zu achten, dass die Absperrventile langsam geöffnet werden, damit die Membranfilter nicht beschädigt werden. Die Filtration ist abgeschlossen, sobald sich die gesamte Probe im Messbecher befindet. Die Absperrventile werden geschlossen sowie die Verschlusskappe geöffnet, damit der Druck ausströmen kann. Nach der Filtration muss die gesamte Filtrationseinheit gründlich gereinigt werden, damit keine Feinpartikel die nächste Messung beeinflussen können.

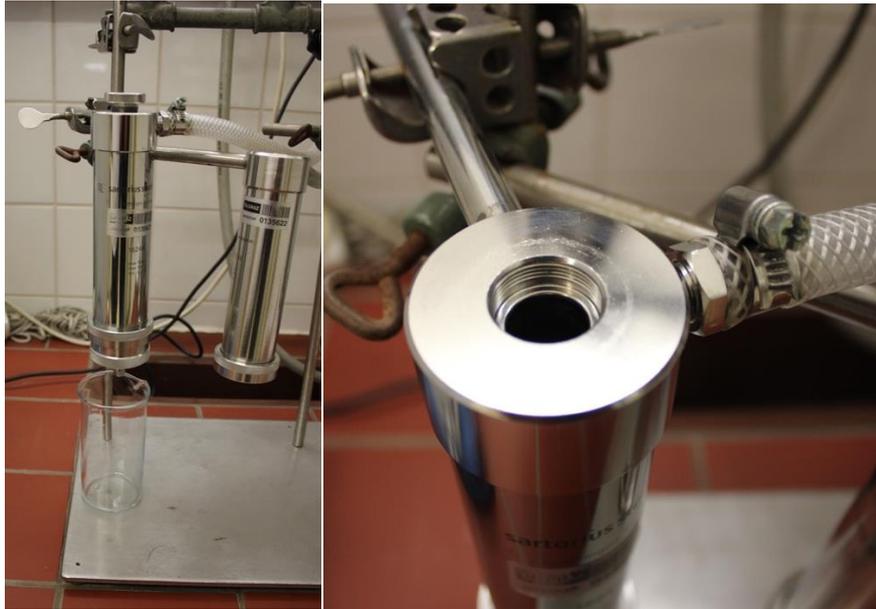


Abbildung 27: Links: Der Aufgusszylinder mit dem Messbecher, in dem die Probe gesammelt wird, Rechts: Einfüllöffnung in die die Probe gefüllt wird.

6.7.3 Druckfiltration der filtrierte Probe

Für die Filtration der filtrierte Probe ist wie in 3.2.2.2 beschrieben vorzugehen.

6.7.4 Analytische AFS Bestimmung

Bei der AFS Bestimmung, welche nach der DIN 38409-H2 (1987) erfolgt, werden die Filter die für die Druckfiltration verwendet wurden, bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz in einem Trockenschrank (Typ: MEMERT UN110) getrocknet. Anschließend werden sie mit dem Material auf einer Analysewaage (Typ: Satorius analytics A200s) abgewogen und die Werte werden notiert. Der AFS ergibt sich aus der Differenz des Filters mit Material und dem Leergewicht des Filters multipliziert mit einem Verdünnungsfaktor, bezogen auf 1 L Probenvolumen (siehe Gleichung 3). Dieser Faktor errechnet sich aus dem Verhältnis des gesamten Abwasservolumens, das sich im Reaktor befindet und der Teilmenge der Probe, die für die analytische Bestimmung herangezogen wurde (siehe Gleichung 1). Dieses variiert abhängig vom Verschmutzungsgrad der Probe, zwischen 50 mL, 100 mL und 250 mL. Der AFS63 berechnet sich ident dem AFS mit dem Unterschied, dass sich das Abwasservolumen auf die filtrierte Probe bezieht, wodurch sich der Verdünnungsfaktor ändert (siehe Gleichung 2 und 4).

$$Vf_{AFS}[-] = \frac{Abwasservolumen_{Reaktor,roh}[l]}{Teilmenge_{Rohprobe}[l]} \quad \text{Gleichung 1}$$

mit:

$Teilmenge_{Rohprobe}$... verwendetes Volumen der Rohprobe für die Druckfiltration,
 $Abwasservolumen_{Reaktor,roh}$... Volumen der Rohprobe im Reaktor

$$Vf_{AFS63}[-] = \frac{Abwasservolumen_{Reaktor,filtr.Probe}[l]}{Teilmenge_{filtr.Probe}[l]} \quad \text{Gleichung 2}$$

mit:

$Teilmenge_{filtr. Probe}$... verwendetes Volumen der filtr. Probe für die Druckfiltration,
 $Abwasservolumen_{Reaktor, filtr. Probe}$... Volumen der filtr. Probe im Reaktor

$$AFS \left[\frac{mg}{l} \right] = 1000 * \frac{(Auswaage[g] - Leergewicht_{Filter}[g])}{1 [l]} * Vf_{AFS} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit:

$Auswaage$...Gewicht des abgewogenen Filters, $Leergewicht_{Filter}$...Gewicht des Filters ohne Material,
 Vf_{AFS} ... Verdünnungsfaktor für AFS

$$AFS63 \left[\frac{mg}{l} \right] = 1000 * \frac{(Auswaage[g] - Leergewicht_{Filter}[g])}{1 [l]} * Vf_{AFS63} \quad \text{Gleichung 4}$$

mit:

$Auswaage$...Gewicht des abgewogenen Filters, $Leergewicht_{Filter}$...Gewicht des Filters ohne Material,
 Vf_{AFS63} ... Verdünnungsfaktor für AFS63

6.8 Bestimmung der Trockensubstanz

Für die Bestimmung der Trockensubstanz muss das Sieb, welches für die Filtration der Rohprobe im Zuge der Sondenvermessung verwendet wird, ohne Material bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet und gewogen werden. Danach ist das Sieb mit dem Material, ebenfalls in einem Trockenschrank (Typ: MEMERT UN110) bis zu Gewichtskonstanz bei 105 °C, zu trocknen. Anschließend wird das Sieb samt dem getrockneten Material abgewogen und der Wert wird notiert.

Die Trockensubstanz lässt sich aus der Differenz des Siebes mit Material und des Leergewichts des Siebs berechnen, bezogen auf das Probenvolumen im Reaktor.

$$TS \left[\frac{g}{l} \right] = \frac{Auswaage_{Sieb}[g] - Leergewicht_{Sieb}[g]}{Abwasservolumen_{Reaktor,roh} [l]} \quad \text{Gleichung 5}$$

mit:

$Auswaage$...Gewicht des abgewogenen Siebs, $Leergewicht_{Sieb}$...Gewicht des Siebs ohne Material,
 $Abwasservolumen_{Reaktor,roh}$... Volumen der Rohprobe im Reaktor

7 Versuchsdokumentation

Die durchgeführten Versuche und Ergebnisse sind für eine spätere Auswertung und Nachvollziehbarkeit vollständig zu dokumentieren.

7.1 Versuchsspezifische Dokumentation

Während der Messung ist eine laufende Dokumentation unerlässlich, daher wurde ein Versuchsprotokollblatt erstellt, in welches Informationen bezüglich der Probe eingetragen werden. In diesem Protokoll wird der genaue Zeitpunkt, an dem die Sonde in den Reaktor getaucht wird notiert, welcher für die spätere Auswertung der Daten benötigt wird. Für jede Probe werden insgesamt zwei Versuchsprotokollblätter benötigt, eines für die nicht filtrierte Probe und das andere für die filtrierte Probe.

- Datum: Zeitpunkt der Durchführung des Versuchs.
- Probe: Art des untersuchten Mediums (Misch-, Niederschlagswasser, Quarzmehl).
- Konzentrationen: Bei Versuchen mit Quarzmehl ist die eingemischte Menge einzutragen, bei Misch- und Niederschlagswasser der Tag der Probenahme.
- Art der Probe: Ankreuzen, ob es sich um die Rohprobe (unfiltrierte Probe) oder die filtrierte Probe handelt, daher je Probenart ein Versuchsprotokoll.
- Seriennummer der Sonde: Damit ist nachvollziehbar, mit welcher Sonde die Messung durchgeführt wurde.
- Reaktor: Jeder Reaktor ist mit einer Nummer versehen (1-3).
- Zeit: Zeitpunkt, an dem die Sonde in den Reaktor getaucht und wieder entfernt wurde.
- Anmerkungen: Für Beobachtungen, die während der Messung festgestellt wurden.

| Versuchsprotokoll | | | | |
|---|--|--|--------|-------------|
| Probe: <input type="checkbox"/> Mischwasser <input type="checkbox"/> Regenwasser <input type="checkbox"/> Quarzmehl | | | Datum: | |
| Konzentrationen | Reaktor 1: Reaktor 2: Reaktor 3: | <input type="checkbox"/> unfiltrierte Probe <input type="checkbox"/> filtrierte Probe | | |
| Seriennummer | Reaktor | Zeit | | Anmerkungen |
| | | von | bis | |

Abbildung 28: Versuchsprotokoll

7.2 Zusammenfassende Dokumentation der Ergebnisse

Für eine übersichtliche Darstellung der aus dem R-Skript (R Core Team, 2015) gewonnenen Daten, wurde in Microsoft Excel eine Datei (MA-Dan_Versuchsprotokoll_vJJJJ-MM-DD) erstellt. Dieses dient als Logbuch, in dem alle Ergebnisse aus der messtechnischen Erfassung sowie der analytischen Bestimmung für jeden Parameter hinzugefügt werden können. Es werden automatisch Mittelwert und Standardabweichung aller Ergebnisse berechnet. Da für jede Sonde die Probeninformation gleich ist, wurden zwei Arbeitsblätter, welche mit den restlichen Arbeitsblättern verknüpft sind, erstellt. In diesen sind Sondeninformationen sowie Laborergebnisse eingetragen. Für jeden Parameter selbst gibt es ebenfalls je ein Arbeitsblatt, deren Reihenfolge der Anzeige der

Parameter im con::cube gleich. Da teilweise mehrere Sonden den gleichen Parameter erfassen können, wurde bei der Benennung der Arbeitsblätter die Sondenart hinzugefügt.

Folgende Arbeitsblätter sind in der Microsoft Excel Datei vorhanden:

- 1) Info
- 2) Probeninfo-Labor
- 3) AFS-5mm
- 4) SAK254-5mm
- 5) AFS-2mm
- 6) SAK254-2mm
- 7) SAK254-iscan
- 8) SAK860-iscan
- 9) AFS-soli lyser

Neben den Arbeitsblättern 1) Info und 2) Probeninfo-Labor ist prinzipiell jedes Arbeitsblatt der Parameter gleich aufgebaut, wobei die Arbeitsblätter drei bis sechs zusätzlich die aufgezeichneten Fingerprints enthalten.

Die Arbeitsblätter bestehen aus den unten angeführten Punkten (Spalten):

- Probeninformation (Verknüpfung - sind in dem Arbeitsblatt Probeninfo-Labor einzutragen)
 - Datum
 - Proben Identifikation
 - R Probennummer
 - Probe Information
- Laboranalytik AFS
 - Labor Konzentration AFS Dreifachbestimmung
 - Labor Konzentration AFS Mittelwert
 - Labor Konzentration AFS Standardabweichung
- Laboranalytik AFS63
 - Labor Konzentration AFS63 Dreifachbestimmung
 - Labor Konzentration AFS63 Mittelwert
 - Labor Konzentration AFS63 Standardabweichung

- Sondeninformation
 - Sonde Seriennummer (Verknüpfung – sind im Arbeitsblatt Info einzutragen)
 - Sonde Konzentration Referenzwert-dest H₂O
 - Abweichung (Abweichung vom Median)
 - Sonde Messung Bezeichnung (Rohprobe oder filtrierte Probe)
 - Sonde Messung Zeitstempel
 - Sonde Konzentration AFS bzw. SAK Messung 1-10
 - Sonde Konzentration AFS bzw. SAK Mittelwert
 - Sonde Konzentration AFS bzw. SAK Standardabweichung
- Sondenmessung – Absorptionen (nur bei spectro::lyser 2 mm und 5 mm)
 - Sonden Absorption Wellenlänge 200 – 750 nm

8 Versuchsauswertung

Die Versuchsauswertung erfolgt mit Hilfe der Analysesoftware R (R Core Team, 2015). Die verwendeten R-Skripts wurden vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz zur Verfügung gestellt und können nach Installation der erforderlichen Arbeitspakete in der R-Version 3.1.3 in der Programmiersprache R ausgeführt werden. Zuerst müssen die Daten vom con::cube ausgelesen und in den Ordner „Daten“ manuell hinzugefügt werden. Die dafür benötigten Dateien lauten wie folgt:

- graz-institute_JJJJ-MM-DD_xx-xx-xx_log.csv
- graz-institute_JJJJ-MM-DD_xx-xx-xx.csv
- graz-institute_Seriennummer_JJJJ-MM-DD_xx-xx-xx_fp.csv

| Ordner | Änderungsdatum | Größe | Art |
|------------|-------------------|-------|--------|
| #Archiv | 18.09.2017, 22:43 | -- | Ordner |
| Daten | 10.10.2017, 15:58 | -- | Ordner |
| Ergebnisse | 02.10.2017, 13:09 | -- | Ordner |
| Vorlagen | 23.08.2017, 16:53 | -- | Ordner |

Abbildung 29: Ordnerstruktur für das R-Skript

| Name | Änderungsdatum |
|--|-------------------|
| graz-institute_2017-09-20_07-26-01_log.csv | 20.09.2017, 05:29 |
| graz-institute_2017-09-20_07-29-00.csv | 20.09.2017, 08:57 |
| graz-institute_2017-09-26_07-44-51_log.csv | 26.09.2017, 07:21 |
| graz-institute_2017-09-26_07-48-00.csv | 26.09.2017, 11:41 |
| graz-institute_2017-09-27_07-50-21_log.csv | 27.09.2017, 08:30 |
| graz-institute_2017-09-27_07-54-00.csv | 27.09.2017, 12:01 |
| graz-institute_2017-09-28_07-50-00_log.csv | 28.09.2017, 05:53 |
| graz-institute_2017-09-28_07-53-00.csv | 28.09.2017, 10:25 |
| graz-institute_2017-10-05_07-36-08_log.csv | 05.10.2017, 05:40 |
| graz-institute_2017-10-05_07-39-00.csv | 05.10.2017, 09:19 |
| graz-institute_2017-10-09_07-47-43_log.csv | 09.10.2017, 05:52 |
| graz-institute_2017-10-09_07-51-00.csv | 09.10.2017, 08:53 |
| graz-institute_10230056_2017-04-03_08-14-00_fp.csv | 23.08.2017, 16:12 |
| graz-institute_10230056_2017-04-04_08-10-00_fp.csv | 23.08.2017, 16:12 |
| graz-institute_10230056_2017-04-05_08-23-00_fp.csv | 23.08.2017, 16:12 |
| graz-institute_10230056_2017-04-10_08-22-00_fp.csv | 23.08.2017, 16:12 |
| graz-institute_10230056_2017-04-11_08-11-00_fp.csv | 23.08.2017, 16:12 |
| graz-institute_10230056_2017-04-11_17-25-00_fp.csv | 23.08.2017, 16:12 |

Abbildung 30: Eingefügte .csv Datei im Ordner "Daten"

8.1.1 Datengewinnung

Wie zuvor erläutert, müssen zunächst die Rohdaten aus dem con::cube ausgelesen werden. Dafür muss zuerst ein USB-Stick in die USB-Schnittstelle des con::cubes angesteckt werden. Wichtig ist, dass ausreichend Speicherplatz auf dem Wechseldatenträger vorhanden ist, damit sämtliche Daten heruntergeladen werden können.



Abbildung 31: Übersicht der gemessenen Parameter der einzelnen Sensoren

Sobald der USB-Stick angesteckt wurde, erscheint automatisch ein Fenster für den Datendownload.

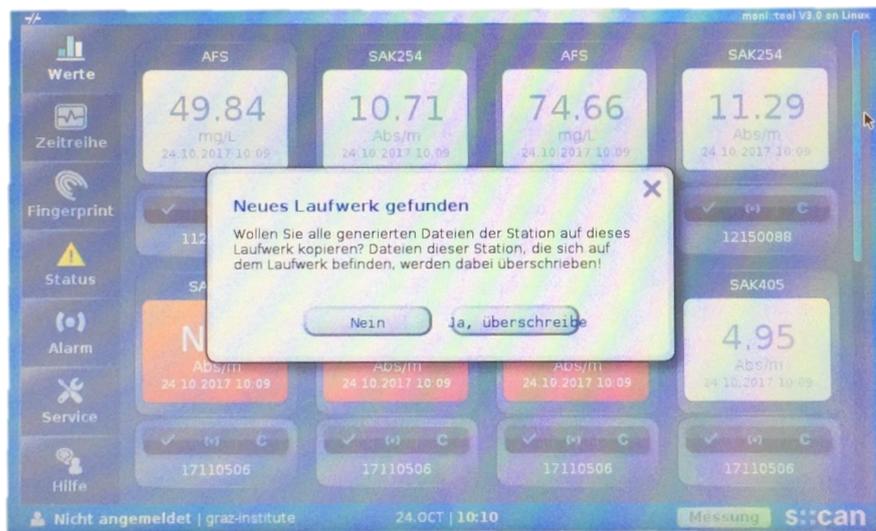


Abbildung 32: Datenübertragung auf den USB-Stick

Durch Drücken der Schaltfläche (Ja, überschreiben) wird die Datenübertragung gestartet.

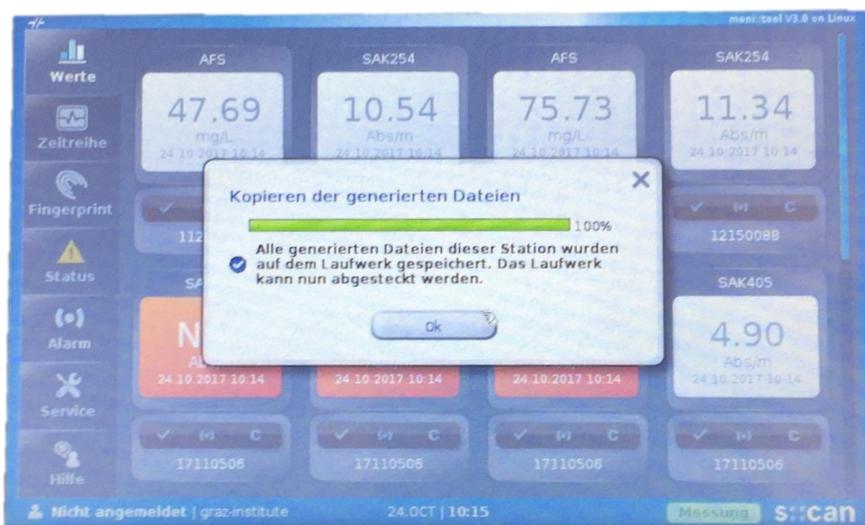


Abbildung 33: Auswerfen des Datenträgers

Wurden sämtliche Daten übertragen kann der Datenträger wieder entfernt werden.

8.2 Auswahl valider Sensordaten

Als Gütekriterium wurde festgelegt zehn gültige (valide) Messwerte in einem Abweichungsbereich von $\pm 10\%$ mit den Sensoren zu erfassen. In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise bei der Auswahl der validen Sensordaten erläutert und anhand eines Beispiels veranschaulicht.

Für die Datenaufbereitung wird ein Quellcode verwendet, der alle Funktionen, die für die Ausführung des Skripts benötigt werden, enthält. Ein Skript wird für den Datenimport der Rohdaten herangezogen und drei weitere für jedes Medium, in denen die Ausgabe der validen Messdaten erfolgt. In Tabelle 3 werden die einzelnen Skriptbezeichnungen mitsamt deren Definitionen aufgelistet.

Tabelle 3: Grafische Ausgabedateien der Parameter für jedes Medium

| Skriptbezeichnung | Definition |
|---|--|
| PM63_00_functions.r | Hauptskript mit den Funktionen, die für die Ausführung des Programms benötigt werden |
| PM63_01_data_import.r | Importiert die Rohdaten, die aus dem con::cube ausgelesen werden müssen |
| PM63_02_data_analysis_Quarzmehl.r | Eingabe der Randbedingungen. Auswahl und Ausgabe der validen Datenpunkte |
| PM63_03_data_analysis_Mischwasser.r | Eingabe der Randbedingungen. Auswahl und Ausgabe der validen Datenpunkte |
| PM63_04_data_analysis_Niederschlagswasser.r | Eingabe der Randbedingungen. Auswahl und Ausgabe der validen Datenpunkte |

Damit die validen Datenpunkte vom R-Skript bestimmt werden können, braucht man folgende Randbedingungen, die für jede Probe in das Skript eingetragen werden müssen:

- Sondennummer (siehe Tabelle 2)
 - Für eine leichtere Handhabung des Skripts wurde jeder Sonde eine Nummer zugewiesen.
- trial_medium
 - Überordner, in dem die Ergebnisse gespeichert werden. Sollte nach der Probenart benannt werden (Quarzmehl, Niederschlagswasser, Abwasser).
- trial_id
 - Genaue Bezeichnung des Ordners, in dem die Ergebnisse abgespeichert werden, zur Identifikation der Probe (Probennummer, roh oder filtriert)
- trial_start
 - Zeitpunkt, an dem die Sonde in den Reaktor getaucht wurde.
- trial_end
 - Zeitpunkt, an dem die Sonde aus dem Reaktor gezogen wurde.
- par_deviation
 - Abweichung vom Median in Dezimalschreibweise.

```
# Versuchsmedium: Mischwasser, Versuch: 01, Filtrationsstatus: roh, AFS-Ausgangskonzentration: - mg/L
#-----
trial_medium <- "Mischwasser"
trial_id <- "Mischwasser_01_roh"

# Analyse Sonde: 1
trial_probe <- 1
trial_start <- "2017-07-24 10:10"
trial_end <- "2017-07-24 10:25"
FUN_trial_analysis(par_deviation = 0.1, wd_origin = wd_results, par_trial_medium = trial_medium, par_trial_id = trial_id, par_
```

Abbildung 34: Eingetragene Randbedingungen in R

Durch Eingabe des Zeitpunktes kann das Programm die gemessenen Werte jeder Sonde, welche mit einem Zeitstempel verknüpft sind, einlesen. Abhängig von der Sonde werden AFS, SAK und Wellenlängen gemessen. Um zehn valide Datenpunkte zu erhalten, wird der Median der Werte berechnet. Werte die sich innerhalb der angegebenen Abweichungsgrenze befinden, werden als valide Datenpunkte anerkannt, die restlichen Werte werden rot markiert im Punktdiagramm dargestellt und in der Ausgabedatei nicht berücksichtigt (siehe Abbildung 35).

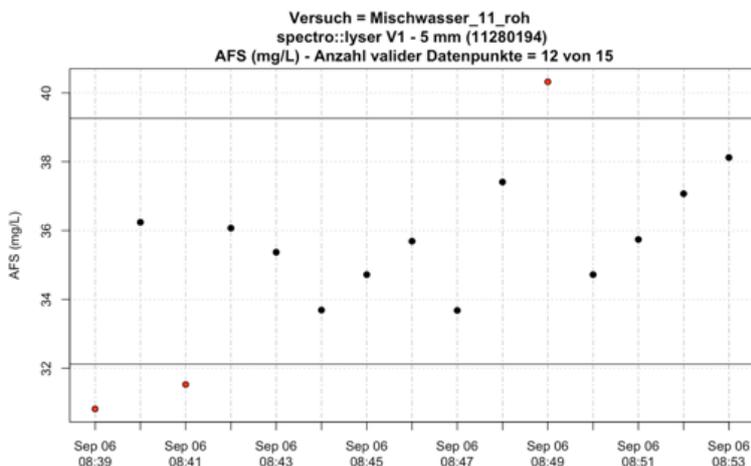


Abbildung 35: Darstellung der validen Datenpunkte inkl. obere und untere Grenze der Abweichung vom Median

Die Ergebnisse werden in folgender Hierarchie abgespeichert:

| Ordner | Änderungsdatum | Größe | Art |
|---|--------------------------|-------|---------------|
| #Archiv | 18.09.2017, 22:43 | -- | Ordner |
| Daten | 10.10.2017, 15:58 | -- | Ordner |
| Ergebnisse | 02.10.2017, 13:09 | -- | Ordner |
| Vorlagen | 23.08.2017, 16:53 | -- | Ordner |
| Mischwasser | | | |
| Niederschlagswasser | | | |
| Quarzmehl_1600 | | | |
| Quarzmehl_6400 | | | |
| Mischwasser_01_fil | 02.10.2017, 14:10 | | |
| Mischwasser_01_roh | 03.10.2017, 09:04 | | |
| Mischwasser_02_fil | 03.10.2017, 09:09 | | |
| Mischwasser_02_roh | 03.10.2017, 09:12 | | |
| Mischwasser_03_fil | 03.10.2017, 09:14 | | |
| Mischwasser_03_roh | 03.10.2017, 09:16 | | |
| 1 | 02.10.2017, 13:13 | | |
| 2 | 02.10.2017, 13:13 | | |
| 4 | 02.10.2017, 13:11 | | |
| 6 | 02.10.2017, 13:10 | | |
| Mischwasser_01_fil_Sonde_1_AFS_Boxplot.csv | 24.09.2017, 22:34 | | |
| Mischwasser_01_fil_Sonde_1_AFS_Boxplot.png | 24.09.2017, 22:34 | | |
| Mischwasser_01_fil_Sonde_1_AFS_Rohdaten.png | 24.09.2017, 22:34 | | |
| Mischwasser_01_fil_Sonde_1_AFS_Validierungsdaten_Fingerprints.csv | 25.09.2017, 22:26 | | |
| Mischwasser_01_fil_Sonde_1_AFS_Validierungsdaten.csv | 25.09.2017, 22:26 | | |
| Mischwasser_01_fil_Sonde_1_AFS_Validierungsdaten.png | 24.09.2017, 22:34 | | |

8.3 Art der Ergebnisauswertung

Die Datenauswertung erfolgt mit dem R-Skript *PM63_05_data_evaluation.r*. Dabei gliedert sich die Art der Ergebnisauswertung in drei Teile, nämlich die Datenauswertung der Sensor- und Laborwerte, die Kalibrierung der Sensorwerte sowie die Darstellung der Laborergebnisse mit dem Verhältnis AFS63/AFS. Für die Datenauswertung werden die erfassten Messdaten der Sensoren den analytischen Referenzmessungen gegenübergestellt und überprüft, ob ein linearer Zusammenhang durch Regression nachgewiesen werden kann. Als Input-Datei dient dabei das Logbuch aus Abschnitt 7.2. Durch Eingabe der unten angeführten Randbedingungen, entnimmt das Programm jene Daten aus dem Logbuch, die für die Erstellung der Streudiagramme benötigt werden. Die Streudiagramme werden im .png-Dateiformat ausgegeben.

Randbedingungen für das Skript *PM63_05_data_evaluation.r* zur Ausgabe der Streudiagramme:

- var_sheet_index
 - Bestimmt das Arbeitsblatt, auf das das Skript zugreift
- VEC_trial_medium
 - Gibt das Medium an, welches ausgewertet werden soll (Quarzmehl 1600, Quarzmehl 6400, Mischwasser, Niederschlagswasser)
- par_calib_function_unfiltered
 - Auswahl der Funktion, welche für die Kalibrierung der Rohprobenergebnisse herangezogen werden soll.
- par_calib_function_unfiltered
 - Auswahl der Funktion, welche für die Kalibrierung der filtrierten Probenergebnisse herangezogen werden soll.

```
# Datenauswertung - AFS 5 mm - "Quarzmehl-1600"
var_sheet_index <- 1
var_medium <- VEC_trial_medium[1]
FUN_data_evaluation_1(VEC_sheet_index, wd, wd_results, var_sheet_index, var_medium, par_plot_width, par_plot_height, par_plot_res)
FUN_data_calibration_1(par_calib_function_unfiltered = "lm", par_calib_function_filtered = "lm", VEC_sheet_index, wd, wd_results, var_sheet_index, var_medium, par_plot_width, par_plot_height, par_plot_res)
FUN_data_evaluation_2(VEC_sheet_index, wd, wd_results, var_sheet_index, var_medium, par_plot_width, par_plot_height, par_plot_res)
FUN_data_calibration_2(par_calib_function_unfiltered = "lm", VEC_sheet_index, wd, wd_results, var_sheet_index, var_medium, par_plot_width, par_plot_height, par_plot_res)
FUN_data_AFS63_AFS(VEC_sheet_index, wd, wd_results, var_sheet_index, var_medium, par_plot_width, par_plot_height, par_plot_res)
```

Abbildung 36: Eingabe der Randbedingungen in R

Für jeden Versuch wird der Mittelwert der zehn Messergebnisse der Sonden mit dem Mittelwert der Ergebnisse aus der Laboranalytik verglichen. Es werden für die untersuchte Rohprobe und für die filtrierte Probe jeweils zwei separate Streudiagramme erstellt. Des Weiteren wird eine Grafik ausgegeben, die den Sensorwert für AFS mit dem analytisch bestimmten Feinanteil AFS63 vergleicht. Darüber hinaus erfolgt eine eigene Darstellung der Laborergebnisse als Streudiagramm mit dem Verhältnis AFS63/AFS.

In den Auswertungen werden die Sensorwerte mit einfachen univariaten Methoden kalibriert, wobei zwischen folgenden Modellen gewählt werden kann:

- lineare Regression (lm) in der Form $y = kx + d$
- lineare Regression ohne Ordinatenabstand (lm_no_off) in der Form $y = kx$

Für jedes Medium werden fünf Streudiagramme erstellt, die aus der Tabelle 4 entnommen werden können.

Tabelle 4: Generierte Streudiagramme durch das R-Skript

| Abbildung | Definition |
|-------------|--|
| Abbildung 1 | Streudiagramme für das Medium auf Basis der ausgeworfenen Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts) |
| Abbildung 2 | Streudiagramme für das Medium auf Basis der ausgeworfenen Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensorwert für AFS und Laborwert AFS |
| Abbildung 3 | Kalibrierungsergebnisse für das Medium auf Basis der Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensor- und Laborwerten für AFS (links) und AFS63 (rechts) |
| Abbildung 4 | Kalibrierungsergebnisse für das Medium auf Basis der Sonden inklusive relativer Abweichungen für den Vergleich von Sensorwert AFS und Laborwert AFS63 |
| Abbildung 5 | Streudiagramm für die analytischen Ergebnisse für AFS und AFS63 für das Medium inklusive des Verhältnisses AFS63/AFS |

Die Ergebnisse werden in folgender Hierarchie gespeichert:

| Ordner | Änderungsdatum | Größe | Art |
|--|--------------------------|-------------------|---------------|
| #Archiv | 18.09.2017, 22:43 | -- | Ordner |
| Daten | 10.10.2017, 15:58 | -- | Ordner |
| Ergebnisse | 02.10.2017, 13:09 | -- | Ordner |
| Vorlagen | 23.08.2017, 16:53 | -- | Ordner |
| ▶ Datenauswertung - Mischwasser | | Gestern, 11:45 | |
| ▶ Datenauswertung - Niederschlagswasser | | Gestern, 12:03 | |
| ▶ Datenauswertung - Quarzmehl-1600 | | Gestern, 11:45 | |
| ▶ Datenauswertung - Quarzmehl-6400 | | Gestern, 11:45 | |
| ▶ Mischwasser | | 24.10.2017, 19:36 | |
| ▶ Niederschlagswasser | | 19.12.2017, 14:15 | |
| ▶ Quarzmehl_1600 | | 08.10.2017, 13:33 | |
| ▶ Quarzmehl_6400 | | 09.10.2017, 18:58 | |
| ▶ AFS (soli-lyser) Mischwasser Datenauswertung_1.png | | Gestern, 11:45 | |
| ▶ AFS (soli-lyser) Mischwasser Datenauswertung_2.png | | Gestern, 11:45 | |
| ▶ AFS (soli-lyser) Mischwasser Kalibrierung_1.png | | Gestern, 11:45 | |
| ▶ AFS (soli-lyser) Mischwasser Kalibrierung_2.png | | Gestern, 11:45 | |
| ▶ AFS (soli-lyser) Mischwasser Vergleich AFS63-AFS.png | | Gestern, 11:45 | |