

BETRIEBSSONDEN FÜR NÄHRSTOFFPARAMETER

Stefan WINKLER & Ernis SARAČEVIĆ
Institut für Wassergüte, TU Wien

ÜBERBLICK

- ▶ **Übersicht über die Messverfahren zur Nährstoffmessung**
- ▶ **ISE-Sonden: Messprinzip und Praxisbetrieb**
- ▶ **UV-(VIS)-Spektrometer: Messprinzip und Anwendung**
- ▶ **Photometrische Analysatoren: Entwicklungen**

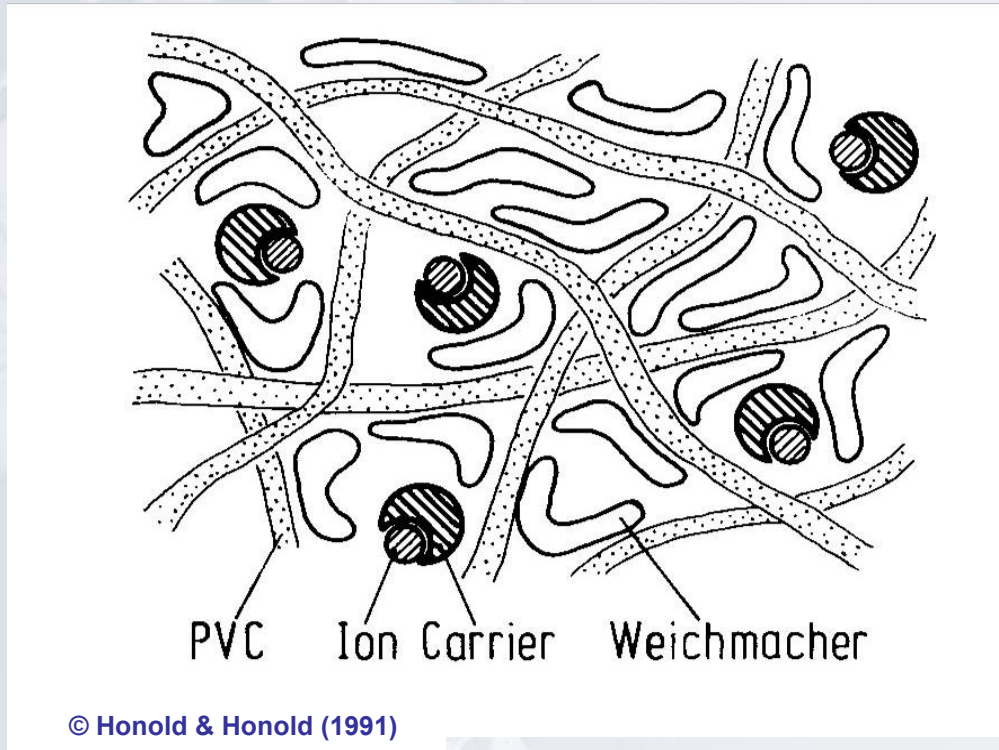
MESSVERFAHREN ZUR MESSUNG VON NÄHRSTOFFEN

Messverfahren zur Messung von Nährstoffen

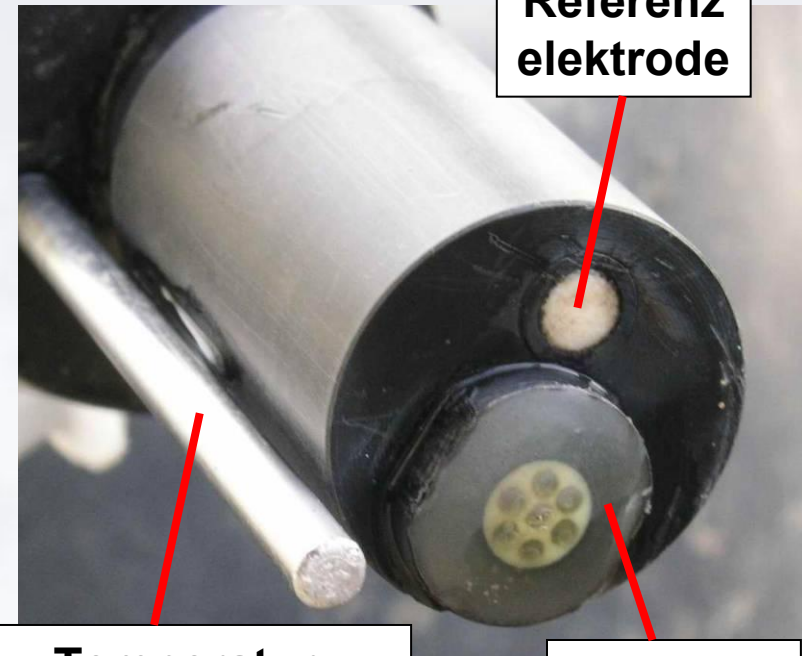
- ▶ **Photometrie (VIS): Klassische Analysatorsysteme**
→ Probenfiltrierung, Zugabe von Chemikalien, Farbreaktion, photometrische Auswertung
- ▶ **Gassensitiv (NH₄-N): Klassische Analysatorsysteme**
→ Probenfiltrierung, Laugenzugabe, NH₄ ▶ NH₃, Messung von Ammoniakgas
- ▶ **UV-Spektrometrie (NO₃-N): Analysatoren / Tauchsonden**
→ Indirekte Nitratbestimmung durch Messung der UV-Absorption im unteren UV-Bereich, bei Analysatoren nach Filterung
- ▶ **Potentiometrie (NH₄-N, NO₃-N): Tauchsonden**
→ Ionensensitive Elektroden (ISE)

Ionensensitive Elektroden (ISE)

ISE-SONDEN: Funktionsprinzip



© iwag-TUwien



Referenz
elektrode

Temperatur
Sensor
(Nernstgleichung)

Mess
elektrode

- Aufbau und Messprinzip analog zur pH-Elektrode, t_{90} : typ. einige sec

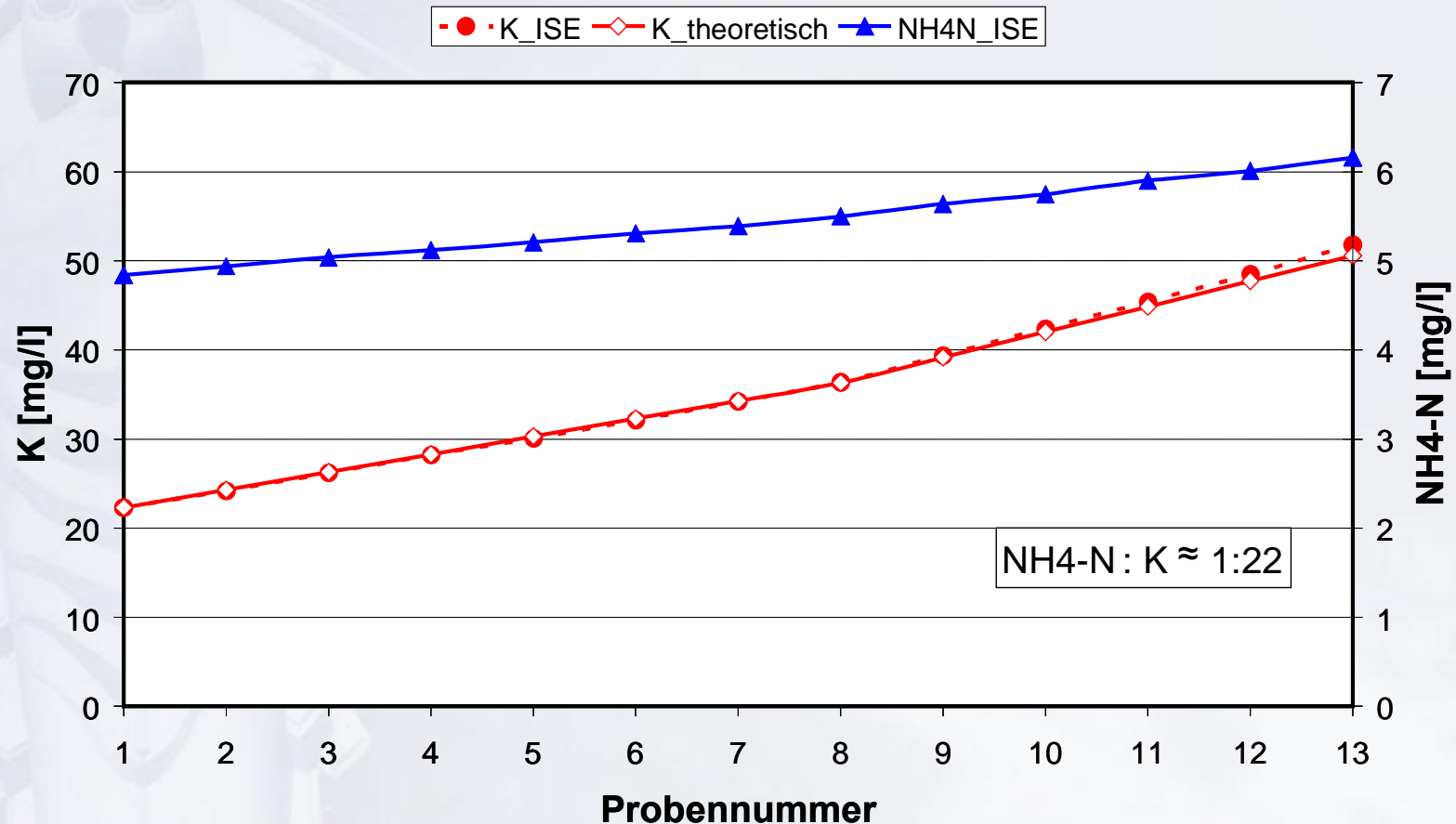
ISE-SONDEN: Anwendung im Abwasserbereich

| Parameter | Ammonium | Nitrat | Kalium* | Chlorid* |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Messbereich | 0,1 – 1.000 mg _{NH4-N} /l | 0,2 – 7.000 mg _{NO3-N} /l | 0,1-10.000 mg _K /l | 0,2-10.000 mg _{Cl} /l |
| Auflösung | 0,1 mg _{NH4-N} /l | 0,1 mg _{NO3-N} /l | 0,1 mg _K /l | 0,1 mg _{Cl} /l |
| Nichtlinearer Bereich | 0,1 – 1,0 mg _{NH4-N} /l | - | 0,1-1,0 mg _K /l | 0,1-5 mg _{Cl} /l |

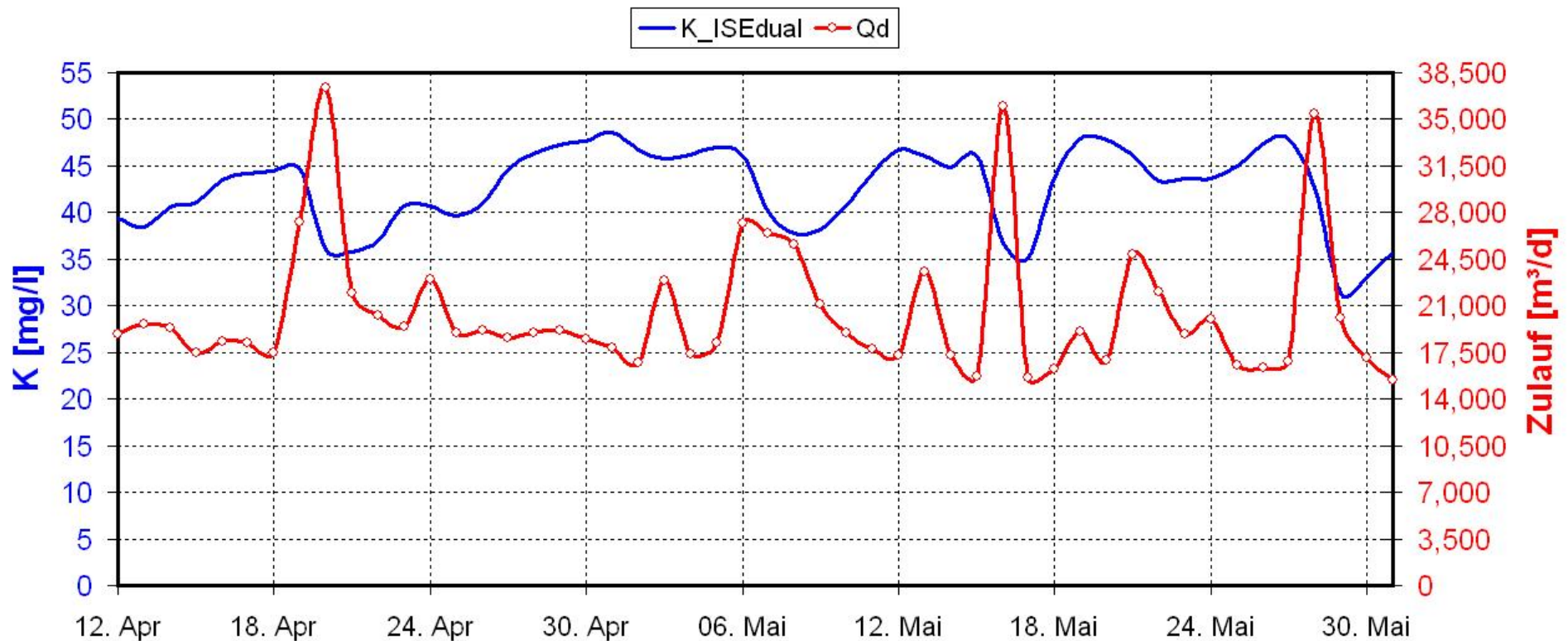
Querempfindlichkeiten / Haupt-Störionen

| | | | | | | | | |
|-----|---------|---------------|---------|---------|----------|--------|--------|------|
| (1) | Kalium | 1 : (15 - 30) | Chlorid | 1 : 300 | Ammonium | 1:120 | Bromid | 1:1 |
| (2) | Natrium | 1 : 1300 | Bromid | 1 : 28 | Natrium | 1:2000 | Iodid | 20:1 |
| (3) | | | Iodid | 10 : 1 | | | | |

ISE-SONDEN: Querempfindlichkeit: Aufstockung



ISE-SONDEN: Querempfindlichkeit: K-Dynamik



ISE-SONDEN: Einbauort und Installation

- ▶ **Gute Zugänglichkeit für Wartungszwecke**
- ▶ **Repräsentative Messstelle**
- ▶ **Gute Durchmischung**
- ▶ **Ausreichende Anströmung ($> 0,5$ m/s)**
- ▶ **Berücksichtigung von potentiellen Störeinflüssen im Nahbereich der Messstelle (z.B. Fällmitteldosierstelle, erhöhte Wahrscheinlichkeit für mechanische Beschädigung oder Verschmutzung/Verzopfung)**
- ▶ **Automatische Reinigung**

ISE-SONDEN: Inbetriebnahme & Wartung

- ▶ Neue Elektroden (Ersteinbau, Tausch) müssen vor der Erstkalibrierung an die lokale **Ionenstärke** adaptiert werden, dafür ist eine **Adaptionszeit** von mindestens **1h** erforderlich

Die **Ionenstärke** ist definiert als die Hälfte der Summe der mit dem Quadrat der Ladungen der Ionen gewichteten Konzentrationen der einzelnen Ionen

- ▶ ISE verändern durch verschiedene Einflüsse ihre Eigenschaften:

- Membranalterung
- Irreversible Ionenbindungen
- Verschmutzung, Anlagerungen
- Verbrauch des Innenelektrolyt

- ▶ Periodische Justierung erforderlich

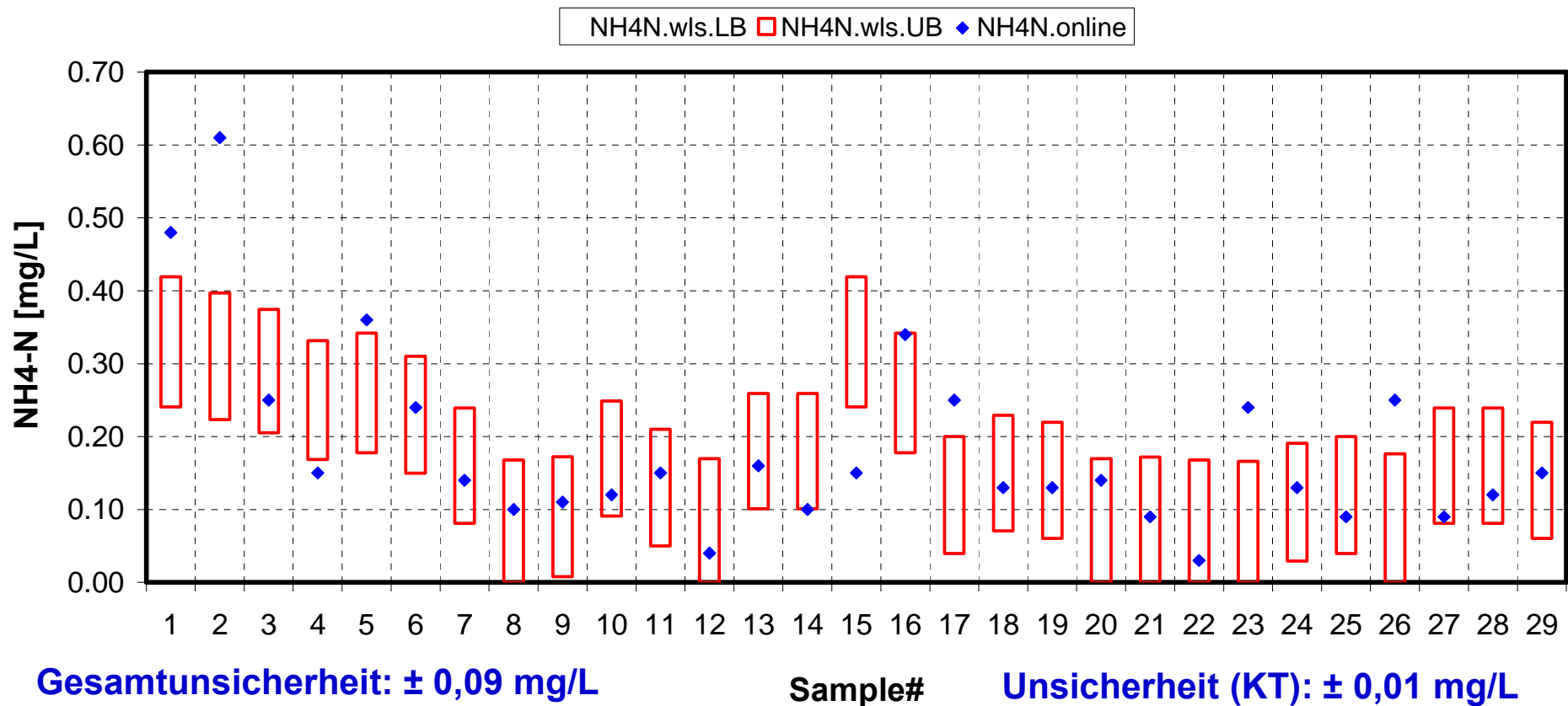
ISE-SONDEN: Referenzmessungen

- ▶ **2-3 Vergleichsmessungen/Woche (zur Kontrolle)**
 - Vergleichsmessung erst nach Sichtkontrolle (Verschmutzung)
 - **Gefahr der Luftblasenbildung hinter der Messmembran**, wenn die Sonde mit den Elektroden nach oben gehalten wird
 - Vorsichtiges „Klopfen“ der Sonde vor Wiedereinbau
 - 5 Minuten Wartezeit bis zur Probenahme nachdem die Sonde herausgehoben wurde
 - **Probenahme unmittelbar am Einbauort der Sonde**
 - Sofort filtrieren
 - Filtrierte Probe sofort im Labor analysieren (Küvettentest)
 - Beim Vergleich von Sonden- und Laborwert ist die Unsicherheit der Laboranalyse zu berücksichtigen
 - Kaliumtests haben i.d.R. eine hohe Unsicherheit (typ. ± 5 mg/L), allerdings ist hier die Konzentrationsveränderung und weniger der Absolutwert wichtig

ISE-SONDEN: Referenzmessungen: Unsicherheit

► Bsp.: NH₄-N-Messung in einem Oberflächengewässer

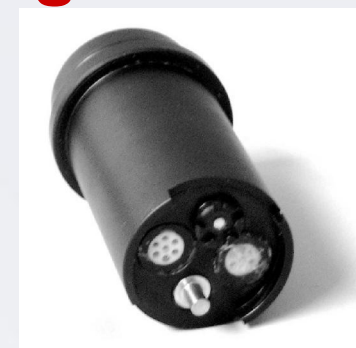
- Analyse im Feld: Probenahme, sofortige Filtration, Analyse mit Küvettentest
- Analyse im Labor: Probenahme, sofortige Filtration, Kühlung (4 °C), gekühlter Transport, Lagerung im Kühlschrank, Analyse mit Autoanalyser



ISE-SONDEN: Referenzmessungen: Bewertung

- ▶ Justierung der Sonde nur sinnvoll, wenn Abweichung zwischen Sonden- und Laborwert größer als Vertrauensbereich des Laborwerts
- ▶ I.d.R. etwa 14-tägige Justierung erforderlich
- ▶ Einpunktjustierung: Bei Abwasseranwendungen zumeist ausreichend [Die werksseitige Kalibrierkurve wird (parallel-)verschoben]
- ▶ Zweipunktjustierung: Bei $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufmessungen bzw. zur Überprüfung der Elektrodensteilheit
[NH_4 -Elektroden sind $< 1 \text{ mg/l}$ nichtlinear]
- ▶ Mehrkanalsonden: Gleichzeitige Abweichung mehrerer Messsignale ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) ist oft ein Indiz für einen Defekt der Referenzelektrode (Standzeit typ. 1 Jahr)

ISE-SONDEN: Ausführungsformen



E&H

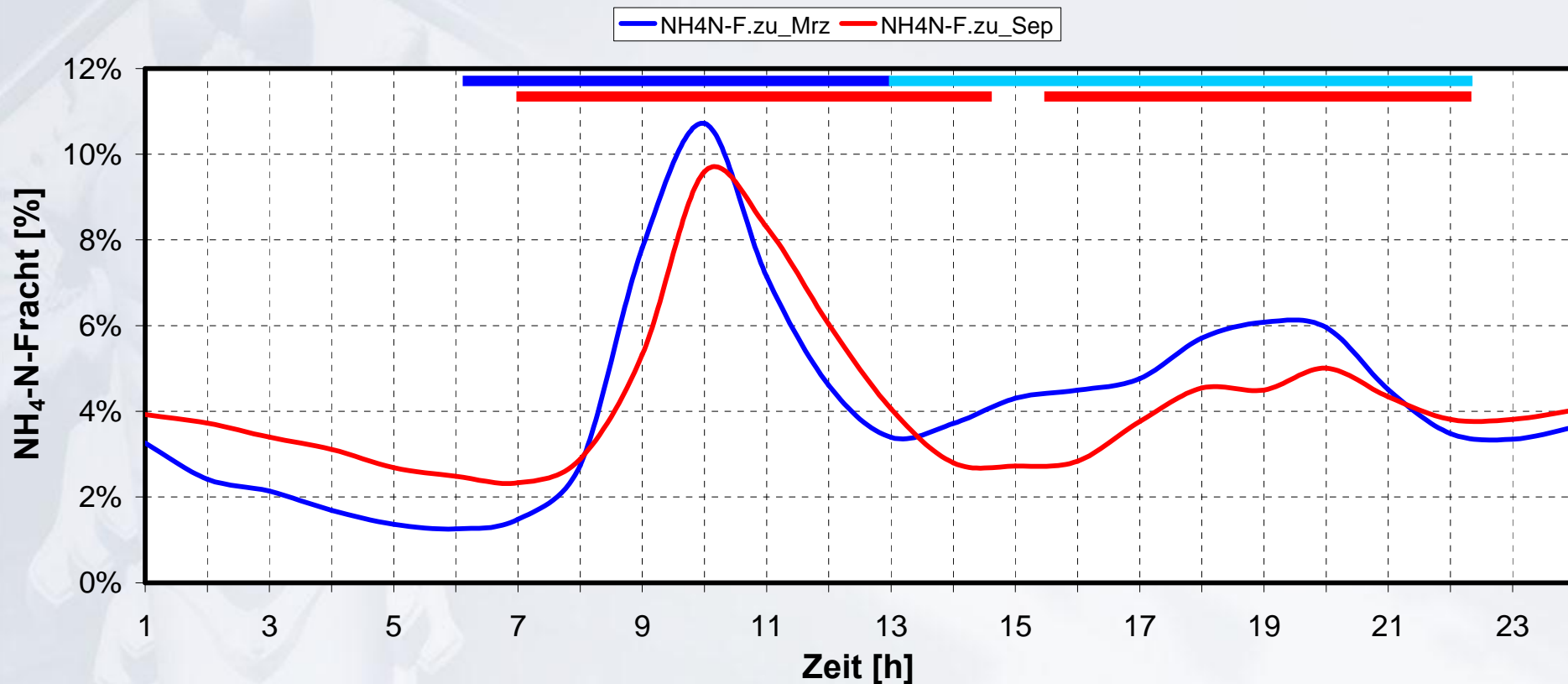


WTW

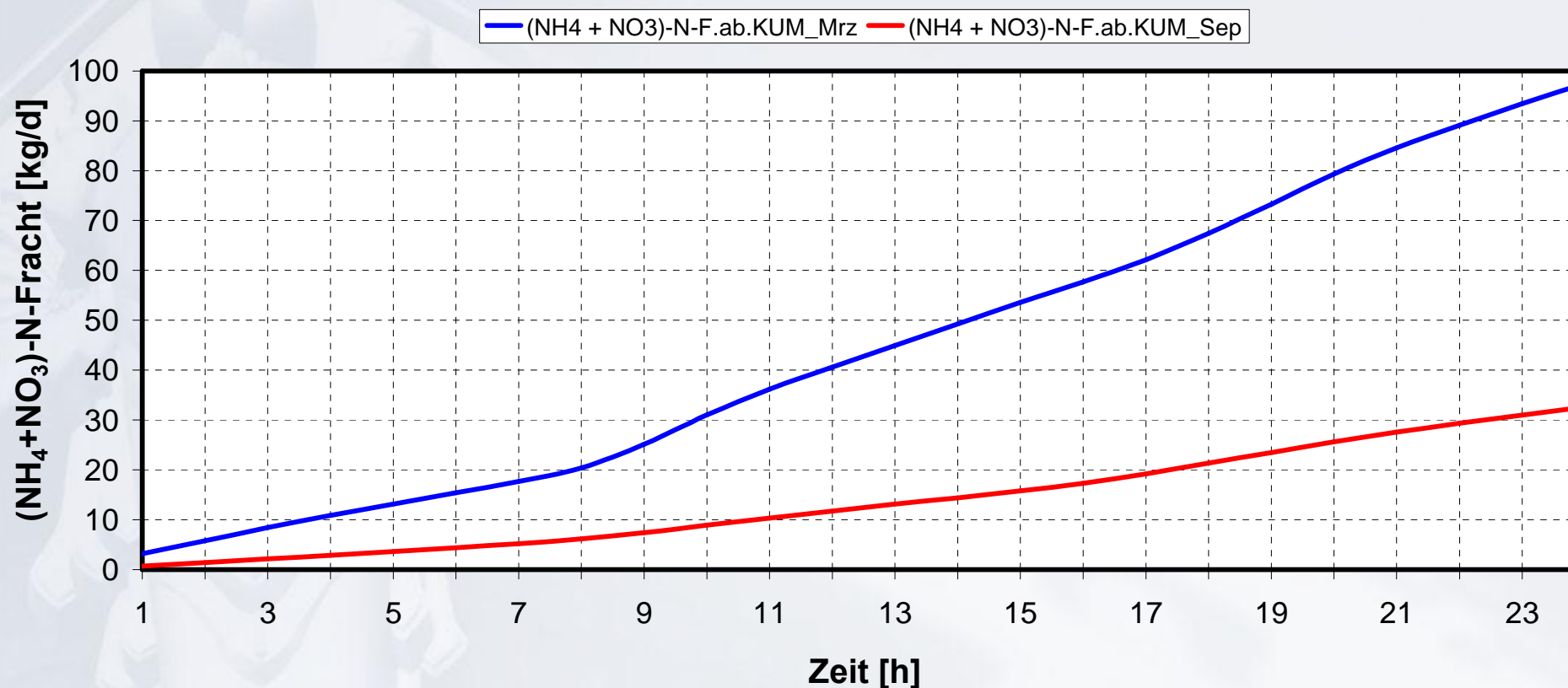


HACH-LANGE

ISE-SONDEN: Belastungsdynamik (NH₄-N)



ISE-SONDEN: Ablauffracht ($\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$)



ISE-SONDEN: Kosten (Herstellerangaben, 2008)

| | ENDRESS&HAUSER ISEmax CAS40 | HACH-LANGE NH4Dsc | WTW Varion |
|---|---|----------------------|---------------|
| Sonde (Referenz, NH ₄ -N und K) | 3.780,- | 3.370,- | 3.947,- |
| Aufpreis für NO ₃ -N | 580,- | n/a | 296,- |
| Controller | 2.040,- | 1.185,- | 1.490,- |
| Ersatz: Referenzelektrode | 154,- | 508,- ²⁾ | 406,- |
| Ersatz: Messelektrode | 370,- ¹⁾ | | 296,- |
| Werksangaben: Standzeiten der Mess- / Referenzelektrode bei Einsatz im Belebungsbecken | 4 (NO ₃ -N), 6 (NH ₄ -N) / 12 Monate | 12 Monate | 12-18 Monate |

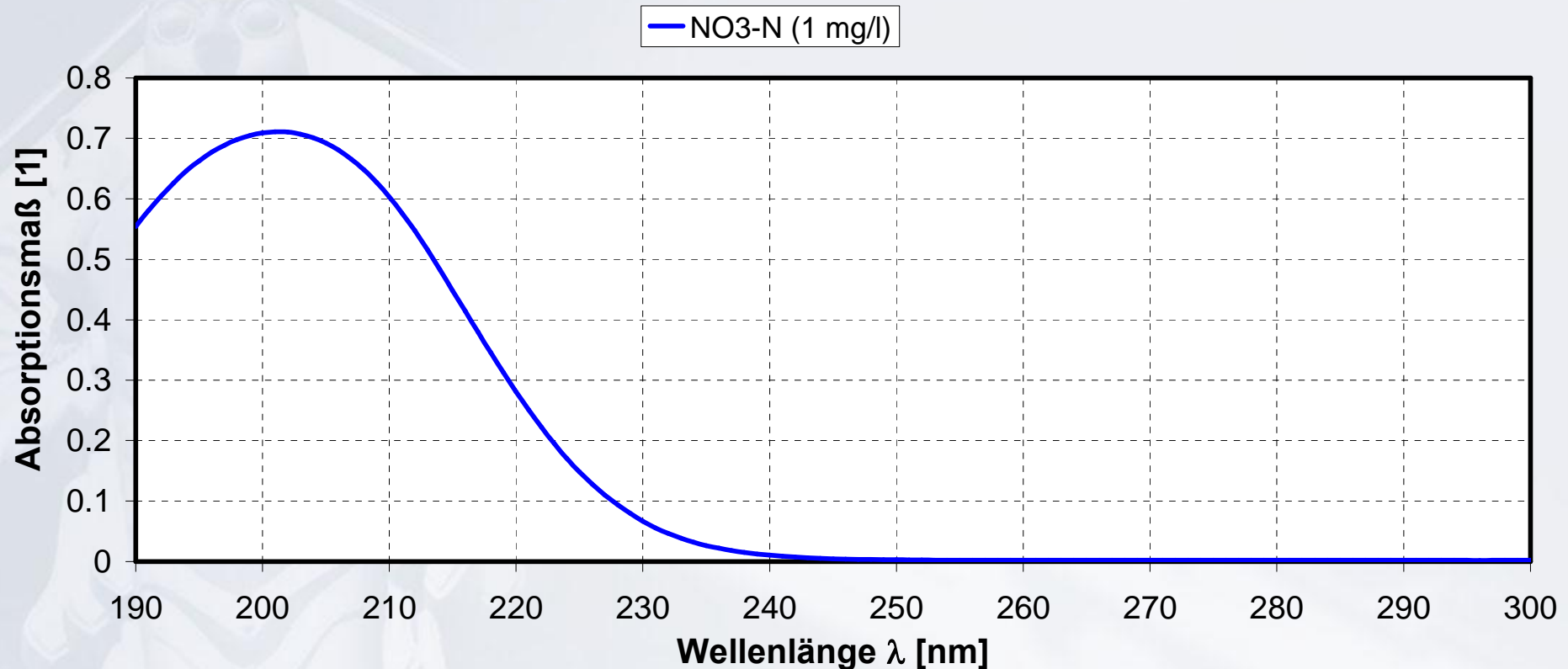
Investkosten (Sonde & Controller): ca. € 6.000,-

Ersatzteilkosten (jährlich): ca. € 500,-

UV-(VIS)-TAUCHSONDEN

Nitratmessung

UV-ABSORPTIONSSPEKTRUM VON NITRAT



Zu destilliertem Wasser (keine Absorption) wird eine Nitratlösung zugegeben, sodass sich eine Konzentration von 1 mg/l_{NO₃-N} einstellt.

Das gezeigte Spektrum zeigt die Absorption von Nitrat im partikelfreien Medium.

UV-(VIS)-ABSORPTION: Abwasseranwendung

► Im Belebungsbecken von nitrifizierenden Belebtschlammanlagen herrschen günstige Randbedingungen für den Einsatz der UV-Absorptionsmessung zur Nitratbestimmung:

- Hohes Schlammalter (typ. > 10 d) ⇔ Geringe Schwankungen der Abwasserzusammensetzung
- Nitrat hat charakteristisches UV-Absorptionsspektrum
- Messung mit Zwei- oder Mehrwellenlängenspektrometern
 - Wellenlänge(n) im Absorptionsbereich von Nitrat
 - Trübungskompensation (TS-Schwankungen) im höheren Wellenlängenbereich
- Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Absorption und der Nitratkonzentration ist dennoch immer **messortspezifisch**

UV-(VIS)-Spektrometer: Ausführungsformen



HACH-LANGE



TriOS



E&H

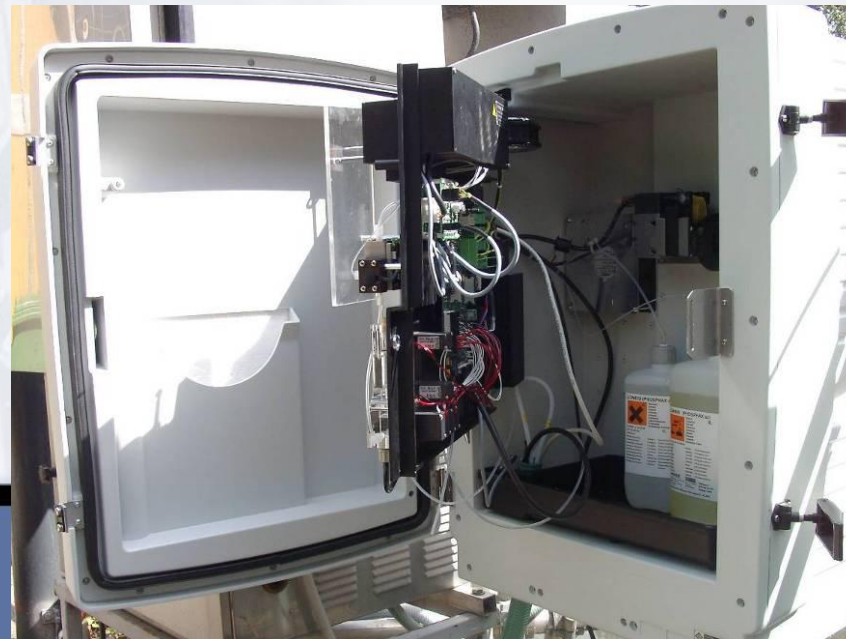
Photometrische Analysatoren

Aktuelle Entwicklungen

PHOTOMETRISCHE ANALYSATOREN

► Für den Parameter $\text{PO}_4\text{-P}$ -Messung sind noch keine Sondensysteme am Markt verfügbar

- Verbesserungen im Bereich der Probenfiltration
- Membranplattensysteme mit kurzen Förderleitungen
- Ersatz von Schlauchquetschpumpen durch Kolbenpumpen
- Bauformen für Beckenrandmontage geeignet (Isolierung)



HACH-LANGE



ZUSAMMENFASSUNG

ZUSAMMENFASSUNG

- ▶ Für die Abwassermesstechnik sind zunehmend SONDENSYSTEME am Markt erhältlich, die sich im praktischen Einsatz bewähren
- ▶ Für die Messung von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ sind ISE-Sonden eine kostengünstige Alternative (kleines t_{90})
- ▶ Für die Messung von $\text{NO}_3\text{-N}$ kann auch die UV-(VIS)-Spektrometrie genutzt werden
- ▶ Für die Messung von $\text{PO}_4\text{-P}$ sind weiterhin photometrische Analysatoren im Einsatz; auch hier sind gegenüber klassischen Systemen (Ultrafiltration) Verbesserungen zu verzeichnen

DANKE FÜR DIE AUFMERKSAMKEIT