

Kläranlagenüberwachung

CSB-Betriebsanalytik auf dem Prüfstand

Kläranlagenüberwachung

CSB-Betriebsanalytik auf dem Prüfstand

Gesamtbearbeitung:

Christoph Scheffknecht

email: christoph.scheffknecht@vorarlberg.at

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Betrachtung der Kenndaten der CSB-Methoden	1
3. Vergleich der Analysenverfahren	2
4. Informationen aus dem Kläranlagenringversuch 2006	2
5. Ursachen für Mehrbefund	4
5.1 Fehlende Berücksichtigung des Blindwerts	4
5.2 Weitere Ursachen für Mehrbefunde bei der CSB-Bestimmung	5
6. Konsequenzen und Ausblick	6
7. Literatur	6

Impressum

Herausgeber und Medieninhaber:
Amt der Vorarlberger Landesregierung
Römerstraße 16, 6900 Bregenz

Verleger:
Umweltinstitut des Landes Vorarlberg
Montfortstraße 4, 6900 Bregenz
Tel. 05574/511-42099

Bregenz, August 2007

1. Einleitung

Die Eigenkontrolle des Abwassers durch den Kläranlagenbetreiber ist ein zentrales Element der Abwasserüberwachung [1]. Zu den wichtigsten Parametern zählt die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB). Beim Vergleich der Eigenkontrolldaten mit den Ergebnissen der Gewässeraufsicht waren immer wieder Abweichungen bei den Kläranlagenablaufproben festzustellen.

Jährlich wird vom Umweltinstitut ein Kläranlagenringversuch mit einer Ablaufprobe durchgeführt [2]. Für die Bewertung von Ringversuchen hat sich der „z-score“ etabliert [3]. Liegt diese Maßzahl unter zwei, wird die Teilnahme am Ringversuch positiv bewertet. Dieses Kriterium erreichten die meisten Betriebslabors. Die Aussagekraft des z-score ist jedoch begrenzt, da als Kriterium die Qualität aller Teilnehmer sowie der verwendeten Methoden einfließt. Tatsächlich lag die Streuung der Ergebnisse der Teilnehmer beim Parameter CSB nämlich sehr hoch, obwohl der z-score durchwegs unter drei, meistens unter zwei liegt. Die beschriebenen Befunde waren Anlass, den Parameter CSB etwas genauer unter die Lupe zu nehmen.

2. Betrachtung der Kenndaten der CSB-Methoden

Für die Bewertung der Qualität eines analytischen Verfahrens sind im Wesentlichen die Richtigkeit und die Präzision von großer Bedeutung [10,11]. Die Richtigkeit beschreibt die Lage der Verteilung der Daten mit Kenngrößen wie Mittelwert oder Median bzw. Wiederfindungsrate. Die Präzision charakterisiert die Streuung der Daten mit Kenngrößen wie Spannweite, Standardabweichung oder Variationskoeffizient (relative Standardabweichung).

Fast alle Kläranlagen in Vorarlberg müssen im Ablauf für den Parameter CSB einen Grenzwert von 60 mg/l einhalten. Die untere Grenze gemäß der Norm liegt bei 15 mg/l. Somit ist für die Messung der niedrige Bereich zwischen 15 und 60 mg/l von besonderem Interesse. Die untere Grenze liegt aber bereits im Bereich der Bestimmungsgrenze, bei der per Definition die Werte mit 33% streuen (95% Wahrscheinlichkeit). Beim photometrischen Verfahren entsprechen 0,01 E etwa 2 mg/l CSB. Das heißt, dass an die Qualität des Photometers bereits hohe Anforderungen gestellt werden.

Aus verschiedenen Ringversuchsergebnissen lässt sich ableiten, dass die relative Standardabweichung im unteren Konzentrationsbereich deutlich über 10 % liegt und die Abweichungen vom Sollwert bis zu 20 % betragen [7, 8, 12]. Die Kenndaten der titrimetrischen und der photometrischen Methode sind sehr ähnlich. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse muss aber berücksichtigt werden, dass die Proben filtriert wurden. Bei den Küvettentests wird weniger Probenvolumen für die Messung verwendet. Somit steigt die Streuung wegen der Inhomogenitäten bei realen Proben noch weiter an. In der Norm, in der die photometrische CSB-Bestimmung beschrieben wird, finden sich ebenfalls Hinweise auf sehr große Streuungen bei niedrigen Konzentrationen [8]: Die relative Standardabweichung der Ergebnisse verschiedener Labors für einen Standard mit einer Konzentration von 20 mg/l und einer Ablaufprobe bei ca. 50 mg/l liegt etwa bei 20%. Dies gilt sowohl für die titrimetrische Normmethode als auch für die photometrische Küvettentestmethode.

3. Vergleich der Analysenverfahren

Die verschiedenen Methoden wurden im Labor des Umweltinstituts gegenübergestellt. In Vorarlberg werden folgende Methoden zur Bestimmung des CSB angewendet:

- Küvettentestsatz der Firma Hach Lange
- Küvettentestsatz der Firma WTW bzw. Merck (Hersteller)
- Normmethode DIN 38409-H41 [4], ÖNORM M6265 [5] und Adaptierungen

In der Norm DIN 38402-A71 wird ein Verfahren beschrieben, mit dem die Gleichwertigkeit von Verfahren geprüft werden kann. Dazu werden mit den zu vergleichenden Methoden jeweils Zehnfachbestimmungen durchgeführt und die erhaltenen Messwerte dann nach einer Ausreißerbereinigung (Grubbs) statistisch bezüglich der Varianz (F-Test) und des Mittelwerts (t-Test) geprüft. Dieses Verfahren wurde für einen Standard (50 mg/l) und eine Ablaufprobe (30 mg/l) mit den jeweiligen Photometern und Geräten der Hersteller (Lange, WTW, Norm) dreimal streng nach Herstellernorm durchgeführt. Für keine Methode konnte die Gleichwertigkeit mit einer anderen Methode nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis gilt nur für den niederen Bereich. Normalerweise wird die Gleichwertigkeit mit homogenisierten Proben mit Konzentrationen in der Mitte des Arbeitsbereichs nachgewiesen. Die relativen Standardabweichungen liegen bei der Messung des Standards bei ungefähr 1% bei der Normmethode und beim Hach-Lange-Test und bei 3% für den Merck-Test. Im Fall der Abwasserprobe wurden 7% für die Norm-Methode bzw. den Hach-Lange-Test und 11% für den Merck-Test ermittelt.

Die CSB-Bestimmung weist im niedrigen Konzentrationsbereich eine geringe Richtigkeit und eine geringe Präzision auf. Die in der Einleitung beschriebenen Beobachtungen konnten damit aber noch nicht geklärt werden.

4. Informationen aus dem Kläranlagenringversuch 2006

Beim Ringversuch im Jahr 2006 [2] wurde eine zusätzliche synthetische Probe verteilt. Bei dieser Probe ist der Sollwert des CSB bekannt. Die Auswertung der Ergebnisse der Betriebslabors zeigt eine Abweichung des Mittelwerts vom Sollwert um 12% (siehe Abbildung 1).

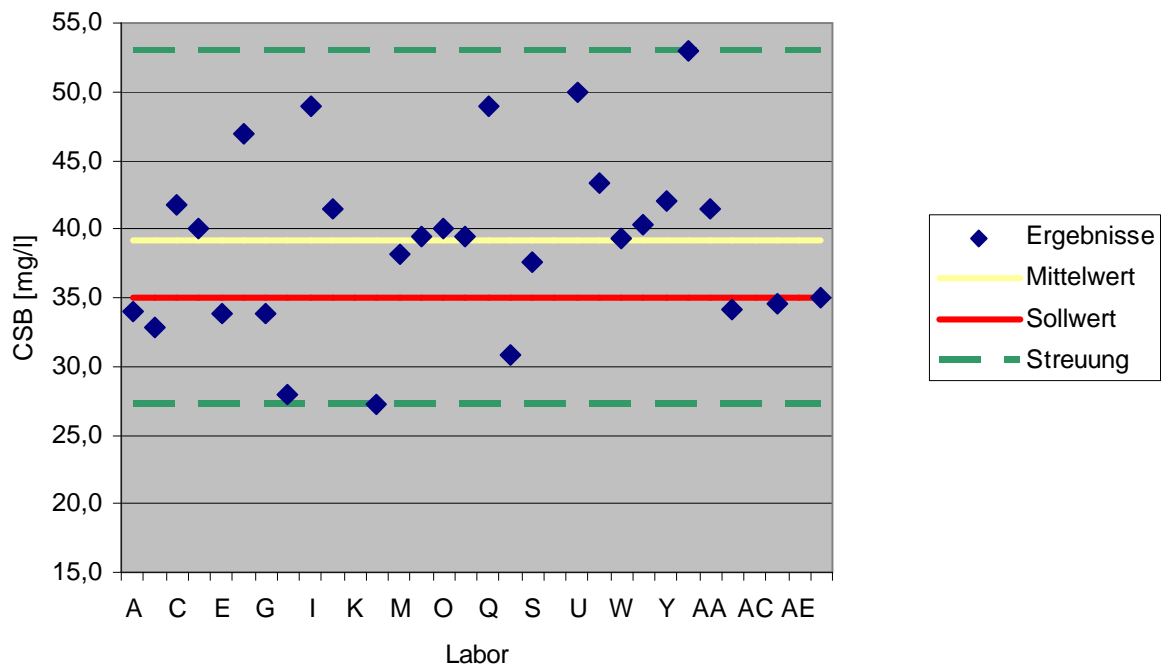


Abbildung 1: Auswertung der Ringversuchsergebnisse 2006 der synthetischen Probe für den Parameter CSB

Es gibt somit einen Trend zu Mehrbefunden. Die Spannweite der einzelnen Ergebnisse vom Sollwert reichen von -23% bis 51%. Für diese sehr große, asymmetrische Streuung wurde geprüft, ob diese mit der Wahl der Analysenmethode zusammenhängt.

In Abbildung 2 werden die von den Ringversuchsteilnehmern erhaltenen Ergebnisse jeweils nach den verwendeten Methoden aufsteigend sortiert dargestellt. Die CSB-Werte, die mit dem Küvettestest der Firma Merck erhalten wurden liegen ausnahmslos über dem Mittelwert und im Mittel 28% über dem Sollwert. Die Werte, die mit dem Hach Lange Test ermittelt wurden streuen um den Sollwert, liegen aber durchschnittlich ebenfalls 8% über dem Sollwert. Insgesamt werden die hohen Mehrbefunde maßgeblich von den Daten, die mit dem Merck Test bestimmt wurden verursacht. Durch diesen systematischen Fehler ist auch die große Streuung der gefundenen CSB-Werte erklärbar. Dieser Befund wird auch bei Ringversuchen mit Kläranlagenbetriebslabors in Baden-Württemberg beobachtet, aber seit einigen Jahren nicht mehr publiziert [6].

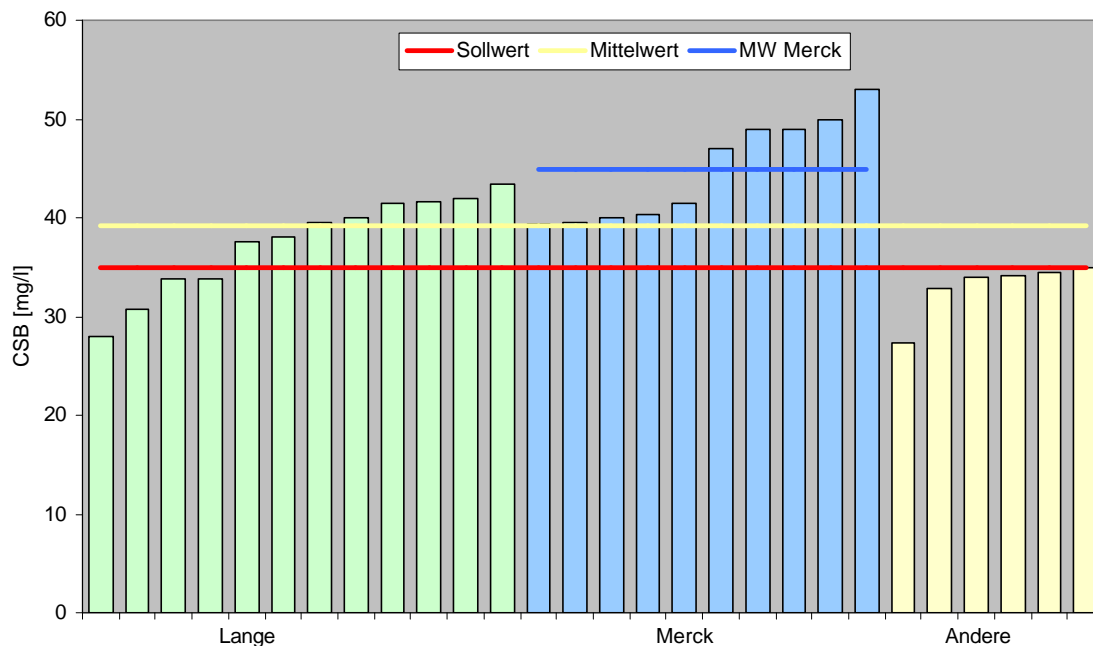


Abbildung 2: Ringversuchsergebnisse 2006, synthetische Probe: Auswertung nach Methoden

Die genaue Durchführung der CSB-Bestimmung gemäß den Normen DIN 38409-H41 und ÖNORM M6265 liefert recht genau den Sollwert. Dies trifft auf die letzten vier Labors in Abbildung 2 zu.

5. Ursachen für Mehrbefund

5.1 Fehlende Berücksichtigung des Blindwerts

Dichromat ist bei der CSB-Bestimmung das Oxidationsreagens und im Falle der Tests für die tieferen Konzentrationsbereiche gleichzeitig die Farbkomponente für die photometrische Bestimmung. Im Falle der Zulaufmessungen wird das Chrom-III ausgewertet. Diese Unterscheidung wird durch die analytische Empfindlichkeit bedingt. Bei Kläranlagenabläufen wird also die Abnahme der Dichromatkonzentration ermittelt. Die Methode hat daher eine negative Steigung. Das heißt bei der Konzentration null wird die höchste Extinktion gemessen. Die Photometer der Fa. WTW sind beispielsweise für den neuen Mercktestsatz (Bereich 10-150 mg/l) für die Konzentration Null auf eine Extinktion von 1580 mE programmiert. Für den Testsatz wird über einen längeren Zeitraum eine Abnahme der Dichromatkonzentration beobachtet. Dies bedingt aber eine Nullpunktverschiebung, die nur durch die Messung und Berücksichtigung des Blindwerts kompensiert werden kann. In der Praxis wurden die Blindwerte von den Ringversuchsteilnehmern jedoch nicht bestimmt. Blindwerte bis zu 20 mg/l wurden beobachtet. Da diese Drift bekannt ist wird der Testsatz mit einer Dichromatkonzentration produziert, die 1620 mE entspricht. Daher können mit ganz neuen Tests negative Blindwerte erhalten werden.

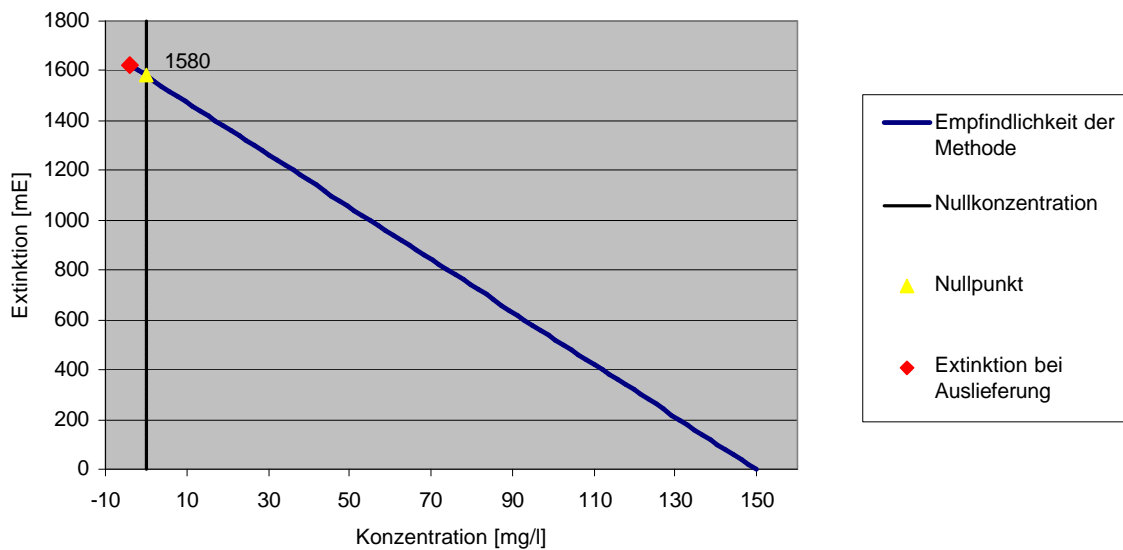


Abbildung 3: Auswertegerade der photometrischen CSB-Bestimmung im niedrigen Konzentrationsbereich

Die Drift wird nach Angaben der Firma Merck durch die Photolyse des Dichromats verursacht. Daher ist eine lichtgeschützte Lagerung sehr wichtig. Neuerdings findet sich auf der Verpackung auch ein entsprechender Warnhinweis. Allerdings dürfte diese Drift dann bei dunkler Lagerung nicht beobachtbar sein. Auch wurde dieser Effekt bei den Tests von Hach Lange bisher nicht in diesem Ausmaß beobachtet. Somit dürften weitere Faktoren eine Rolle spielen. Ein Aspekt ist die Reinheit, der für die Herstellung der Testsätze verwendeten Chemikalien. So stören bereits geringe Verunreinigungen, die unter Verbrauch von Dichromat oxidierbar sind. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur langsam, da eine kinetische Hemmung vorliegt und verursacht die beobachtete Drift.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Blindwertkontrolle, insbesondere beim Merck-Testsatz durchgeführt werden muss. Dies wird in der beiliegenden Anleitung auch so beschrieben. Beim Hach Lange Test ist eine Blindwertkorrektur nicht vorgesehen.

5.2 Weitere Ursachen für Mehrbefunde bei der CSB-Bestimmung

- Undichte Verschraubungen während des Aufschlusses führen zu Wasserverlust und somit zu Mehrbefunden.
- In der Praxis zeigt sich, dass bei vielen Photometern der Nullpunktgleich nicht durchgeführt wurde. Dieser ist zumindest nach einem Transport oder Standortwechsel notwendig.
- Nach dem Aufschluss muss das Reaktionsgefäß unbedingt geschüttelt werden, damit das kondensierte Wasser ablaufen kann und die Messlösung homogen ist.

Hinweis:

Mittlerweile wurde von der Fa. Merck / WTW der Testsatz überarbeitet und ein Umstieg auf die neuen Chargen ist dringend zu empfehlen. In Vorarlberg erfolgte der Umtausch und eine Nachschulung durch die Fa. WTW bereits im März 2007.

6. Konsequenzen und Ausblick

Die in der Praxis beobachteten deutlichen Mehrbefunde und die große Streuung sind nun erklärbar. Eine Korrektur der Eigenkontrolldaten ist im Nachhinein jedoch nicht mehr möglich, da die Blindwerte und andere Faktoren nicht konstant sind. Auch ist nicht nachvollziehbar, ab welchem Zeitpunkt diese Probleme aufgetreten sind. Der kritische Vergleich weiterer Methoden der Eigenkontrolle ist beim Ringversuch 2007 geplant.

7. Literatur

- [1] 1.Abwasseremissionsverordnung für kommunales Abwasser, BGBl 1996/210
- [2] C.Scheffknecht, W. Bader, W. Hämmerle, W. Kandler, S. Roch; Vergleichstests und Ringversuche, Umweltinstitut 2001-2006
http://www.vorarlberg.at/vorarlberg/umwelt_zukunft/umwelt/umweltundlebensmittel/weitereinformationen/abwasser_abfall_schadstoff/uebersicht.htm
- [3] DIN 38402-45:2003-09, „Allgemeine Angaben – Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien“, 2003
- [4] DIN 38409-H41, „Bestimmung des CSB im Bereich über 15 mg/l“, 1980
- [5] ÖNORM M6265, „Wasseruntersuchung - Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs“, 1991
- [6] AQS Baden Württemberg; Ringversuche zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen; Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft; 2000 - 2006
http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/rv/rv_ka.html
- [7] Michael Koch, Frank Baumeister; „15. Länderübergreifender Ringversuch – Summenparameter im Abwasser“; AQS Baden Württemberg; 2006
- [8] DIN ISO 15705 (bzw. DEV H45) “Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) – Küvettentest“, 2003
- [9] DIN 38402-A71 „Gleichwertigkeit zweier Analysenverfahren aufgrund des Vergleichs der Untersuchungsergebnisse an der gleichen Probe (gleiche Matrix); 2002
- [10] Wolfgang Gottwald; „Statistik für Anwender“; Wiley-VCH; 2000
- [11] Werner Funk, Vera Damann, Gerhild Donnevert; „Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie“; 2. Auflage; Wiley VCH; 2005
- [12] LAWA; „AQS-Merckblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“; Erich Schmidt Verlag; 1995

Für die Zusammenarbeit möchte ich mich recht herzlich bei folgenden Personen bedanken:

- Gunter Decker, Produktmanager Fa. Merck
- Klaus Dieter Schmid, Fa. Hach Lange
- Franz Feiersinger, Fa. Hach Lange
- Susanne Gollor, Produktmanager Photometrie Fa.WTW
- Peter Held, Vertrieb Fa. WTW
- Herbert Zeller, Geschäftsführer Fa. Zeller