



## Herausforderung

Normkonforme Bestimmung verschiedener Parameter wie Anionen (Gruppe D), Kationen (Gruppe E) und gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) in Abwasser.

## Lösung

Spektrophotometrische Bestimmung von Nitrat- ( $\text{NO}_3$ ), Nitrit- ( $\text{NO}_2$ ), Ammonium- ( $\text{NH}_4$ ) und Phosphationen ( $\text{PO}_4$ ) und Gesamtphosphor ( $\text{P}_{\text{ges}}$ ).

## Spektrophotometrische Bestimmung von Standardparametern in Abwasser nach Normverfahren

### Einleitung

Im Juli 2010 hat die Generalversammlung der Vereinten Nationen das Recht auf sauberes Wasser und sanitäre Einrichtungen zu einem Menschenrecht erklärt.<sup>[1]</sup> Dies unterstreicht die Bedeutung von sauberem Trinkwasser als eine der lebenswichtigsten Ressourcen mit ständig wachsender Bedeutung. Um den zukünftigen Zugriff zu dieser wichtigen Ressource zu gewährleisten, ist es unerlässlich, verschmutztes Abwasser wirksam zu reinigen. Ein wichtiger Schritt für das Reinigungsverfahren ist die genaue qualitative und quantitative Analyse der Schadstoffe.

Neben anderen Verunreinigungen sind Gesamtphosphor- ( $\text{P}_{\text{ges}}$ ), Phosphat- ( $\text{PO}_4$ ), Ammonium- ( $\text{NH}_4$ ), Nitrat- ( $\text{NO}_3$ ) und Nitrit- ( $\text{NO}_2$ ) Ionen nicht nur in Industrie- und Haushaltsabwässern in unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden, sondern finden sich auch im Trink-, Grund- und Oberflächenwasser. Der erste Schritt im Reinigungsverfahren von Abwasser in Kläranlagen ist die Entfernung von Feststoffen mit physikalischen Methoden. In der nachfolgenden biologischen Stufe finden durch Bakterien und Hefe gesteuerte Oxidationsprozesse statt. Der überwiegend organisch gebundene Stickstoff (als Proteine, Nukleinsäuren und Harnstoff) wird dabei zu  $\text{NO}_3$  und  $\text{NO}_2$  oxidiert. Während der dritten Stufe, dem chemischen Reinigungsverfahren, wird  $\text{PO}_4$  ausgefällt.

Die spektrophotometrische Untersuchung der oben genannten Verbindungen ist im deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38405) und anderen Normen geregelt.<sup>[2,3]</sup> Hier werden detaillierte Anweisungen für die Analyse einschließlich Probenvorbereitung, Störionen und Nachweisgrenzen gegeben. Das Spektralphotometer SPECORD 50 PLUS gewährleistet mit seiner hochauflösenden Optik und robusten Konstruktion eine präzise und zuverlässige Datenerfassung. Die Software ASpect UV unterstützt durch einfache Methoden- und Kalibrierkurvenerstellung standardkonforme und schnelle Messungen und Datenauswertungen. Der Einsatz von Zubehör für großen Probendurchsatz, wie das Küvettenkarussell mit 15 Positionen und der 6-fach Küvettenwechsler, unterstützt zusätzlich die einfache und schnelle Handhabung großer Probenmengen.

## Material and Methoden

### Geräte- und Software-Einstellungen

Alle Messungen wurden mit einem SPECORD 50 PLUS Spektralphotometer durchgeführt, das mit dem 15-fach Küvettenkarussell für die Analyse von  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  oder dem 6-fach Küvettenwechsler für die Analyse von  $\text{PO}_4$  und 10 mm Glasküvetten ausgestattet war. Unter Verwendung der Software ASpect UV 1.4.4 (andere Versionen von ASpect UV liefern die gleichen Ergebnisse) wurde die Extinktion für jeden Parameter bei einer definierten Wellenlänge gemessen, die Software-Einstellungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Software-Einstellungen

	$\text{NH}_4$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_3$	$\text{PO}_4$
Messmodus	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption
Wellenlänge [nm]	655	540	338	880
Integrationszeit [s]	0,2	0,2	0,2	0,2
Regression	$y = B \cdot x$	$y = B \cdot x$	$y = B \cdot x$	$y = B \cdot x$

Die Messeinstellungen wurden mit Hilfe des Moduls Photometrie der Software ASpect UV vorgenommen. Benötigte Auswertungen können in der Methode eingestellt werden und zusätzlich kann direkt nach der Messung ein Bericht im PDF-Format gespeichert werden. Die eingestellte und gespeicherte Methode für jeden Parameter wurde im Quickstart-Menü gespeichert (Abbildung 2).

### Proben und Reagenzien

Die Standard- und Probenvorbereitung wurde gemäß den Normen durchgeführt.<sup>[3]</sup> Tabelle 2 zeigt die Bedingungen für die Kalibrierkurven gemäß den Normen.

### Messungen

Die vorbereiteten Proben wurden innerhalb der folgenden Zeit gemessen:

- $\text{NH}_4$ : 1–3 h
- $\text{NO}_3$ : 1 h
- $\text{NO}_2$ : 20 min
- $\text{PO}_4$  /  $\text{P}_{\text{tot}}$ : 10–30 min

Referenz, Blindwert und Proben wurden nacheinander gemessen. Die Referenz wurde gegen Luft gemessen. Für die Blindprobe wurde destilliertes Wasser verwendet und identisch zu den Abwasserproben behandelt. Die Absorbanz der Blindprobe wurde automatisch von den nachfolgenden Proben subtrahiert.

## Ergebnisse und Diskussion

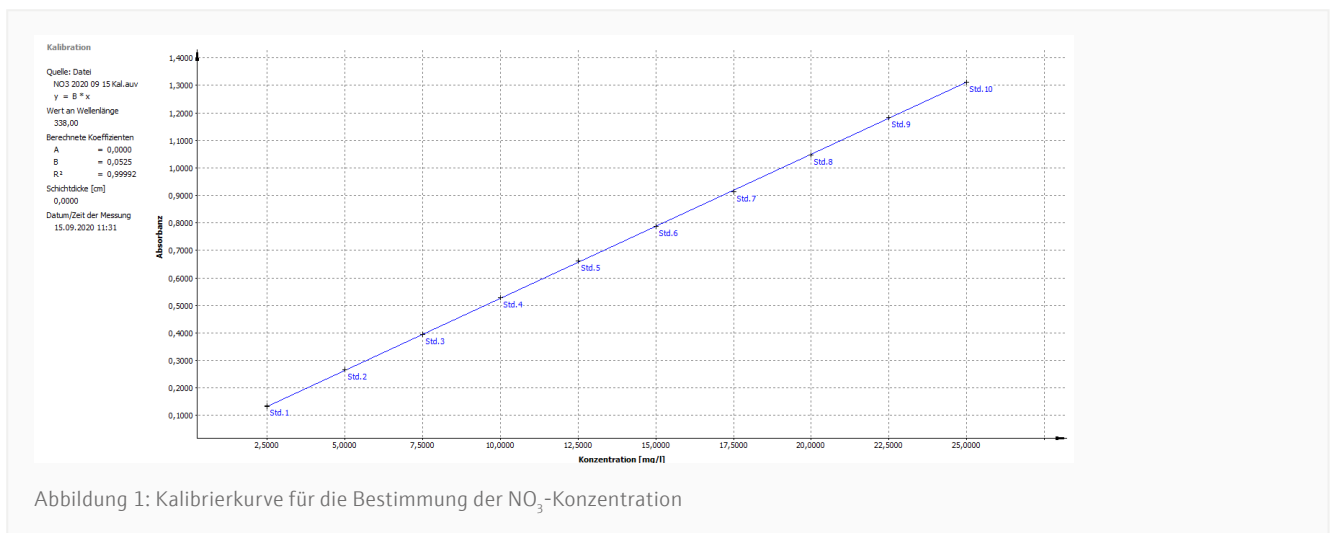
### Erstellung von Kalibrierkurven

Zur Bestimmung der Konzentration von  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_4$  und  $\text{P}_{\text{ges}}$  wird im ersten Schritt die Kalibrierkurve nach den referenzierten Normen erstellt.<sup>[3]</sup> Dazu wurden entsprechend der Literatur zehn unterschiedlich konzentrierte Referenzlösungen jeder Referenzsubstanz erstellt. Tabelle 2 zeigt die verschiedenen Herstellungsbedingungen der Kalibrierstandards und die Erstellung der Kalibriergeraden für jeden Parameter gemäß den referenzierten Normen.

Tabelle 2: Bedingungen für die Erstellung von Kalibrierkurven nach Normen.

Norm	Parameter	Konzentrationsbereich	Referenzsubstanz	Wellenlänge
DIN 38406-05	NH <sub>4</sub>	0,03–1 mg/l	Ammoniumsulfat ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	655 nm
DIN 38405-9	NO <sub>3</sub>	0,5–25,0 mg/l	Kaliumnitrat (KNO <sub>3</sub> )	338 nm
DIN EN 26777	NO <sub>2</sub>	bis zu 0,25 mg/l	Natriumnitrit (NaNO <sub>2</sub> )	540 nm
DIN EN ISO 6878	PO <sub>4</sub> / P <sub>ges</sub>	0,005–0,8 mg/l	Kaliumdihydrogenphosphat (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	880 nm

Die Kalibrierkurve von NO<sub>3</sub> ist beispielhaft in Abbildung 1 dargestellt. Die Absorbanz der Blindwertmessung mit destilliertem Wasser wird in der Software ASpect UV automatisch von den Absorbanzen der gemessenen Kalibrierstandards subtrahiert. Die berechneten Absorbanzen der Kalibrierstandardlösungen werden als Funktion (y-Achse) der Konzentrationen der Standardlösungen (x-Achse) angegeben. Letztere wird in Milligramm pro Liter (mg/l) angegeben. Die Beziehung zwischen der Absorbanz und der Konzentration zeigt im angegebenen Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit. Die Software ASpect UV berechnet automatisch die Steigung und den R<sup>2</sup>-Wert der Kalibrierkurve. Die Konzentration der unbekanntenen Proben wird in Abhängigkeit von der gemessenen Absorbanz automatisch berechnet. Darüber hinaus wird die Konzentration auch automatisch berechnet, wenn Informationen über Verdünnung und Einwaage der Probe vorliegen. Dadurch können Berechnungsfehler ausgeschlossen werden und der Anwender spart wertvolle Laborzeit.

Abbildung 1: Kalibrierkurve für die Bestimmung der NO<sub>3</sub>-Konzentration

### Messungen von Abwasserproben

Es ist wichtig zu beachten, dass der Einfluss anderer Substanzen auf die Absorption vor den Messungen überprüft werden muss, da Störionen (NO<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>: Chlorid; PO<sub>4</sub>: Arsenat) die Testergebnisse erheblich beeinflussen können. Wenn das Vorhandensein von Störionen ausgeschlossen werden kann, werden die Abwasserproben mit den in den Normen beschriebenen Nachweisreagenzien behandelt. Anschließend wird die Absorbanz der Abwasserproben gemessen und die Konzentration anhand der Kalibrierkurve bestimmt. Wenn die ausgewählten Parameter häufig gemessen werden, empfiehlt sich, eine Speicherung der Methoden und Kalibrierkurven in der Quickstart-Funktion vorzunehmen (siehe Abbildung 2). Dies ermöglicht die schnelle und präzise Messung und Auswertung weiterer Proben. Nach dem Öffnen der Software ASpect UV wird die Methode gestartet und die Ergebnisse werden innerhalb von nur vier Klicks automatisch aufgenommen und ausgewertet (die Probensequenz inklusive Probenanzahl und Probenamen kann zusätzlich angepasst werden).

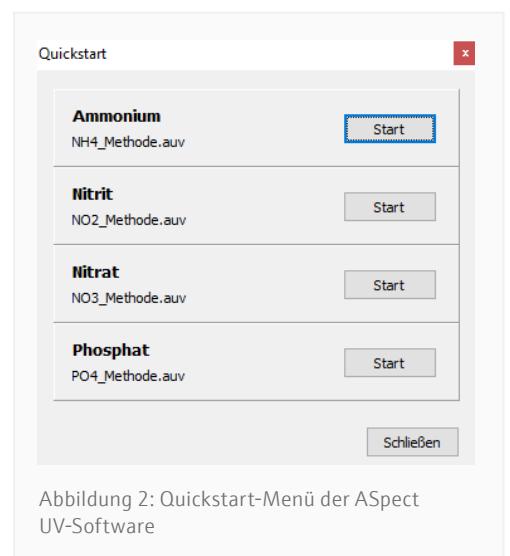


Abbildung 2: Quickstart-Menü der ASpect UV-Software

In der Kläranlage wurden nach dem Reinigungsverfahren fünf Wasserproben gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Durch die kontinuierliche Überwachung der Konzentration verschiedener Parameter kann der Aufreinigungsprozess des Abwassers in den Kläranlagen überprüft werden. Die Messdaten werden aufgezeichnet und gespeichert, damit die Behörden überprüfen können, ob die Schwellenwerte eingehalten werden. Zusätzlich kann eine kontinuierliche Verbesserung und Optimierung des Reinigungsprozesses erreicht werden.

Tabelle 3: Konzentration der ausgewählten Parameter am Beispiel von fünf Abwasserproben aus einer Kläranlage.

Probe	NH <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub>
1	0,5035	0,4839	12,2777	0,2066	-
2	0,0237	0,0079	5,8712	0,1991	0,0666
3	0,0813	0,0305	6,7569	0,2237	0,0724
4	0,0194	0,0157	5,0116	0,0246	-
5	0,0105	0,0139	3,8557	0,0267	-

Ammonium kann in Abwasserproben je nach pH-Wert des Lösungsmittels in unterschiedlichen Verbindungen vorliegen (als Ammoniumion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Ammoniak (NH<sub>3</sub>) oder Ammoniumhydroxid (NH<sub>4</sub>OH)). Um alle möglichen Ammoniumspezies zu detektieren und somit unabhängig der Herkunft und dem pH-Wert des Abwassers zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, sind stark alkalische Bedingungen erforderlich. Umgekehrt werden jedoch für den Nachweis von NO<sub>3</sub>- und NO<sub>2</sub>-Ionen stark saure Lösungen benötigt, um die Bildung der farbigen Zielverbindungen zu katalysieren, die bei charakteristischer Wellenlänge nachgewiesen werden können.

Aufgrund der extremen pH-Werte der Lösungsmittel ist die Handhabung der Proben kompliziert. Zusätzlich sollte die Verwendung großer Mengen von Lösungsmitteln vermieden werden, um die Menge an Sondermüll zu reduzieren. Daher werden die Messungen vorzugsweise in 10 mm Küvetten durchgeführt, obwohl gemäß den Normen auch 40 mm oder 50 mm Küvetten zulässig sind. Ein weiterer Vorteil der Verwendung der 10 mm Küvetten gegenüber den 40 mm oder 50 mm Küvetten ist die größere Möglichkeit zur Probenautomatisierung. Während 40 mm oder 50 mm Küvetten nur einzeln oder in einem 6-fach Wechsler positioniert werden können, können die 10 mm Küvetten zusätzlich in einem 15-fach Karussell oder einem 8-fach Wechsler verwendet werden. Weitere Automatisierungsverfahren können mit dem APG Autosampler und Sipper-System etabliert werden.

Die SPECORD PLUS Spektralphotometer sind besonders für die Analyse von Abwasserproben geeignet, da sie mit einer speziellen Küvettenposition für trübe Proben ausgestattet sind. Die Küvette kann nahe am Detektor positioniert werden, wodurch der Anteil des Streulichts reduziert wird. Das SPECORD 50 PLUS Spektralphotometer eignet sich besonders für die Analyse von hochkonzentrierten Abwasserproben, da durch die Split-Beam-Technologie die Proben mit einer höheren Energieintensität durchleuchtet werden. Die Verwendung von standardisierten Testkits für Wasseranalyseparameter wie SAK, Trübung, CSB, BSB, Sulfat u.v.m. ist durch den Einsatz des Rundküvettenhalters möglich. Gering konzentrierte Proben können mit dem Einsatz des 100 mm Küvettenhalters zur Vergrößerung der Schichtdicke problemlos analysiert werden.

### Zusammenfassung

Das Spektralphotometer SPECORD 50 PLUS ermöglicht die schnelle, präzise und einfache Bestimmung der Konzentration wichtiger Wasserparameter in Abwasserproben. Mit Hilfe der hochpräzisen Optik können die Kalibrierkurven mit guten R<sup>2</sup>-Werten erstellt werden. Die automatische Berechnung der Konzentration in Abhängigkeit von Verdünnung und Einwaage in der Software ASPECT UV unterstützt die schnelle und fehlerfreie Berechnung der Konzentration verschiedener Parameter in den Abwasserproben. Der Einsatz von Zubehör wie Autosampler, Küvettenwechsler oder Küvettenkarussell unterstützt Hochdurchsatzmessungen. Weiteres Zubehör ermöglicht die Analyse von trüben und niedrig konzentrierten Proben.

## Referenzen

- [1] United Nations – Water
- [2] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV)
- [3] DIN 38406-05:1983-10 (E5-1); DIN 38405-09:2011-09 (D9); DIN EN 26777:1993-04 (D10); DIN EN ISO 6878:2004-09 (D11, Teil 4);  
DIN EN ISO 6878:2004-09 (D11, Teil 7)

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.