
Hochschule Merseburg

University of Applied Sciences



Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Fachgebiet Anorganische Chemie

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Engineering (B.Eng.)

Begleitung der Einrichtung und Inbetriebnahme von Online-Messsonden im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken zur Prozessüberwachung in der Kläranlage

Vorgelegt von

Tobias Brauner

Erstgutachter: Prof. Dr. Goran Kaluderovic

Zweitgutachter: Dipl.-Biochem. Tobias Suchanke

Abgabe: 12. März 2022

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	4
Definitionen.....	5
1 Einleitung	7
2 Theoretischer Hintergrund.....	9
2.1 Kläranlage Halle-Nord.....	9
2.1.1 Gebläsemessstation.....	10
2.1.2 Ablaufmessstation	13
2.2 Verteilerbauwerk Nachklärbecken	15
2.3 Messsonde AN-ISE sc.....	16
2.4 Stickstoff und Stickstoffentfernung.....	17
2.4.1 Nitrifikation	18
2.4.2 Denitrifikation.....	18
2.4.3 Ammonium- und Nitrat-Stickstoffnachweis im Labor	19
2.5 Kaliumnachweis mit Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie	23
2.6 Chlorid-Küvettest.....	24
3 Praktische Tätigkeit	24
3.1 Probenahme	24
3.1.1 Gebläsemessstation.....	24
3.1.2 Verteilerbauwerk der Nachklärbecken mit Sondenposition 1	25
3.1.3 Verteilerbauwerk der Nachklärbecken mit Sondenposition 2	25
3.2 Filtrieren der Proben	26
3.3 Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs	26
3.3.1 Bestimmung nach DIN EN ISO 10304-1 2009-07	26
3.3.2 Bestimmung mit Küvettest LCK339 und LCK340	27
3.4 Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs	27
3.4.1 Bestimmung nach DIN EN ISO 11732:2005 (E23)	27
3.4.2 Bestimmung mit Küvettest LCK304 und LCK305	28
3.5 Bestimmung von Chlorid mit Küvettest LCK311	28
3.6 Bestimmung von Kalium nach DIN EN ISO 11885:2009-09.....	29
3.7 Messsonde AN-ISE sc.....	29
3.7.1 Kalibrierung.....	29
3.7.2 Reinigung	30

4	Ergebnisse und Auswertung	30
4.1	Gebläsemessstation.....	30
4.1.1	Fehleranalyse Gebläsemessstation.....	30
4.1.2	Gebläsemessstation nach Fehlerbehebung.....	33
4.2	Messsonde AN-ISE sc im Verteilerbauwerk.....	35
4.2.1	Position 1 der Messsonde im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken	35
4.2.2	Position 2 der Messsonde im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken	38
4.2.3	Matrixeinfluss.....	41
5	Fazit	42
6	Anhang	43
	Literaturverzeichnis	46
	Eidesstattliche Erklärung	51

Abkürzungsverzeichnis

WHG – Wasserhaushaltsgesetz

AbwV – Abwasserverordnung

AbfKlärV – Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und
Klärschlammkompost

EPA – Europäisches Patentamt

FIA – Fließinjektionsanalyse

ISE – ionenselektive Elektrode

Definitionen

Anoxisch

bezeichnet einen sauerstofffreien Bereich. [1]

Ansprechzeit

gibt an, wie lange der Sensor oder eine Auswerteeinheit benötigt, um ein Ereignis, das im Arbeitsbereich des Sensors oder am Eingang der Auswerteeinheit eingetreten ist, an den Ausgang weiterzuleiten. [2]

Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (BSB₅)

die Menge Sauerstoff, die bei der biologischen Selbstreinigung eines Abwassers innerhalb von 5 Tagen bei 20°C verbraucht wird. [3 S.259]

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

ist die Menge an Sauerstoff, welche zur Oxidation der gesamten im Wasser enthaltenen organischen Stoffe verbraucht wird. [3]

Chemoautotrophie

chemische Energie wird als Quelle genutzt, um aus anorganischen Stoffen organische Stoffe herzustellen. [4]

Eutrophierung

Durch den Menschen verursachte Zunahme von Nährstoffen, besonders von Nitrat und Phosphat in einem Gewässer. Deswegen kommt es zu erhöhter Produktion von Wasserpflanzen und Algen, die die Gewässer belasten. [40 S.361]

Extinktion

Ist ein Maß für die Abschwächung eines Lichtstrahls (Absorption) durch eine farbige Lösung im Spektrophotometer (Lambert-Beersches Gesetz). [40 S.361]

Halbzelle (Halbelement)

ist Bestandteil des galvanischen Elements in der entweder eine Oxidation oder Reduktion abläuft. Sie setzt sich zusammen aus einer Metallelektrode (Metallstab, Metallblech o. ä.), das in eine entsprechende Metallsalzlösung (Elektrolyt) taucht. [5 S.729]

Heterotrophie

bezeichnet den Aufbau von Körperbestandteilen durch Lebewesen aus bereits vorhandenen organischen Verbindungen. [3 S.48]

Hypoxie

liegt vor, wenn die Konzentration gelösten Sauerstoffs in Gewässern so reduziert ist, dass die darin lebenden Tiere und Pflanzen beeinträchtigt sind. [6]

Matrix

sind diejenigen Bestandteile einer Probe, die nicht analysiert werden. [7]

Monochromator

ist ein optisches Gerät um Licht in eine einheitliche Wellenlänge (Farbe) oder in einen engen Wellenlängenbereich zu selektieren. [8 S.1683]

Parabiotisch

Ist eine Beziehung zwischen zwei Organismenarten, wobei entweder nur ein Partner einen Vorteil hat, ohne den anderen zu schädigen, oder eine neutrale Beziehung vorliegt. [12 S.214]

Permeat

ist ein durch die Filtration von z. B. Bakterien oder Schwermetallen befreite Flüssigkeit. [9]

Pufferkapazität

ist die Menge an starker Base (oder Säure), die durch eine Pufferlösung ohne wesentliche Änderung des pH-Wertes aufgenommen werden kann. [10 S.183f]

Querempfindlichkeit

ist die positive oder negative Abweichung des Messwertes vom richtigen Wert, verursacht durch eine andere als die zu messende Komponente. [10 S.184]

Referenzsubstanz

ist ein Stoff mit einer oder mehreren definierten Eigenschaften, für den Einsatz als Maß oder Vergleichsgröße. [11]

Totzone

ist der Bereiche mit einer sehr geringen Durchmischung. [13 S.226]

Versauerung

Ist die Abnahme des pH-Wertes eines Gewässers durch sogenannte versauernde Substanzen. [3]

1 Einleitung

Die Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft GmbH (HWS) ist das größte kommunale Versorgungs- und Entsorgungsunternehmen in Halle und eine Tochtergesellschaft der Stadtwerke Halle GmbH. Das Unternehmen ist in vier Verantwortungsbereiche untergliedert. Die vier Bereiche sind Wasserversorgung, Entsorgung/Reinigung, Containerservice und Recyclingzentren. [14 S.3]

Im Rahmen der Wasserversorgung ist die HWS verantwortlich für einen optimalen Wasserkreislauf, wobei das Trinkwasser hauptsächlich vom Fernwasserversorgungssystem Elbaue Ostharz in die Stadt transportiert wird. Zudem sorgt das Unternehmen für die Bereitstellung von qualitativ hochwertigem, geruchs- und geschmacklosem Trinkwasser (laut TrinkwV). [14 S.3]

Zum Wasser gehört auch das Gebiet Abwasseraufbereitung in der vorhandenen Kläranlage. Unter Abwasser zählt Wasser, welches bei Verwendung schmutzig wird (Grauwasser), Regenwasser, das in die Kanalisation fließt und Wasser, das von der Industrie produziert wird (Schmutzwasser). [14 S.3]

Bei der Abwasseraufbereitung in der Kläranlage wird Abwasser mechanisch mit Automatikrechen, Schneckenpumpwerk, belüftetem Sandfang und Vorklärbecken grob gereinigt. Nachgeschaltet ist die biologisch/chemische Reinigung mit Denitrifikation, Nitrifikation, biologischer und chemischer Phosphorelimination sowie 4 Nachklärbecken. Mit diesen Methoden werden in der Kläranlage ca. 98% aller Schadstoffe aus dem anfallenden Abwasser entfernt. [15]

Zudem wird die Behandlung des bei der Abwasserreinigung anfallenden Schlammes mit Voreindickung, Überschussschlammeindickung, Schlammfäulung, Nacheindickung, maschineller Schlammmentwässerung und Trübwasserbecken durchgeführt. [15]

Damit das optimale Reinigungsergebnis von 98% erreicht werden kann, ist von größter Bedeutung, dass die Parameter der verschiedenen Wasserarten und Reinigungsvorgänge ständig kontrolliert werden. Diese Kontrolle übernimmt die Leitwarte und das eigene Zentrallabor der HWS.

Das Gebäude des Labors befindet sich auf dem unternehmenseigenen Gelände der Kläranlage Halle-Nord, im nördlichen Teil von Halle und wurde im September 1998 in Betrieb genommen. Sie ist eine der modernsten biologischen Großkläranlagen ihrer Art und kann bei voller Auslastung 75.000 m³ Abwasser pro Tag reinigen und wird durch geschultes Fachpersonal gesteuert und überwacht. [14 S.3]

Das Zentrallabor der HWS überprüft Proben der Trinkwasser-, Abwasser- und Abfallanalytik. Dazu gehört auch die Überprüfung der verschiedenen Stoffströme innerhalb der Kläranlage. Dies sind unter anderem die Zusammensetzungen der Zuläufe zur Kläranlage und des Ablaufs, aber auch der anfallenden Schlämme. Zu den eigenen Proben aus der Kläranlage kommen noch die Proben der kleineren Kläranlagen in Gröbers und Raßnitz, die kein eigenes Labor haben. [14 S.3]

Das Umweltbundesamt beschreibt das Wasser als Grundlage des Lebens. Dabei ist Wasser nicht nur für die Ernährung, sondern auch als Lebensraum, Hygienemittel, Energiequelle oder Rohstoff von großer Bedeutung. Aus diesem Grund sind der effektive Schutz und der schonende Umgang mit der Ressource Wasser die Voraussetzung für eine biologische Vielfalt in der Natur. Vom Umweltbundesamt wird die Notwendigkeit eines nachhaltigen Nutzens herausgestellt. [16]

In Deutschland arbeiten Kläranlagen daher nach dem WHG, der AbfKlärV und der AbwV. Das WHG, welches den Kern des Grundwasserschutzes bildet, führt u. a. aus: „Wasser ist eine der wichtigsten natürlichen Ressourcen. Es ist Quelle allen Lebens.“ [17, 18, 19]

Die AbfKlärV ist eine Spezialvorschrift im deutschen Abfallrecht und regelt die Verwertung des Klärschlammes. Die AbwV setzt die europäischen Richtlinien in deutsches Recht um. Sie regelt die Mindestanforderung an das Einleiten von Abwasser in natürliche Gewässer. Ziel der Verordnungen ist es, den Eintrag umweltschädlicher organischer Stoffe auf ein ungefährliches Maß zu begrenzen. [17,18,19]

Um das gereinigte Abwasser in die Saale leiten zu können, muss sich die Kläranlage an die Vorgaben in der AbwV halten. Die folgende Tabelle zeigt die Mindestanforderung an die Leistung der Kläranlage Halle-Nord.

Anzahl Einwohner	chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) [g/m ³]	biologischer Sauerstoffbedarf (BSB ₅) [g/m ³]	Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N) [g/m ³]	Gesamt-Stickstoff (anorganisch) (N _{ges}) [g/m ³]	Gesamt-Phosphor (P _{ges}) [g/m ³]
<1000	150	40	–	–	–
1000–5000	110	25	–	–	–
5000–10000	90	20	10	–	–
10000–100000	90	20	10	18	2
>100000	75	15	10	13	1

Tab. 1: Mindestanforderung an Kläranlagen in Deutschland. [20]

Die Kläranlage Halle-Nord ist für 380 000 Einwohner ausgelegt und gehört daher in die letzte Zeile mit >100000 Einwohnern. Überschreitet ein Parameter den Grenzwert im Ablauf müssen Maßnahmen getroffen werden, die zur Reduzierung der Verschmutzung führen.

Um das Problem zu umgehen, dass die Grenzwerte im Ablauf überschritten werden, gibt es verschiedene Messstellen im gesamten Reinigungsprozess der Kläranlage. Dabei werden Parameter wie Stickstoff- und Phosphorgehalt und auch der pH-Wert kontrolliert. Diese sind auf bestimmte Grenzwerte im Minimum und Maximum eingestellt. Bei Überschreitung bzw. Unterschreitung der Grenzen reagieren die Messstellen und regeln entweder automatisch im Prozess oder es wird ein Signal an die Schaltzentrale gesendet, wo Gegenmaßnahmen ergriffen werden können.

Im Juni 2022 kam es zu starken Messwertabweichungen bei der Ammonium- und Nitrat-Stickstoffmessung an der Gebläsemessstation.

Deshalb ist es Ziel der Arbeit eine neue Messsonde für die Ammonium- und Nitrat-Stickstoffmessung im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken zu installieren. Es sollte eine zusätzliche Messstelle geschaffen werden, die zum Vergleich mit der Gebläsemessstation dienen kann.

Dafür soll die optimale Messposition der Sonde im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken gefunden und anschließend eingestellt werden. Außerdem soll der Grund für die Messungenauigkeit an der Gebläsemessstation gesucht und behoben werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Kläranlage Halle-Nord

Alle Stoffströme zur Kläranlage und den einzelnen Reinigungsstufen werden im Folgenden als Zulauf bezeichnet. Das unbehandelte Abwasser fließt dabei über die Kanalisation in das Klärwerk und besteht aus Grauwasser, Schmutzwasser und Regenwasser. Die Kläranlage besteht aus einer vorgeschalteten mechanischen Reinigungsstufe und einer nachgeschalteten biologisch/chemischen Reinigung. Abbildung 1 zeigt das Fließschema einer Kläranlage, welches mit dem der Kläranlage Halle-Nord vergleichbar ist.

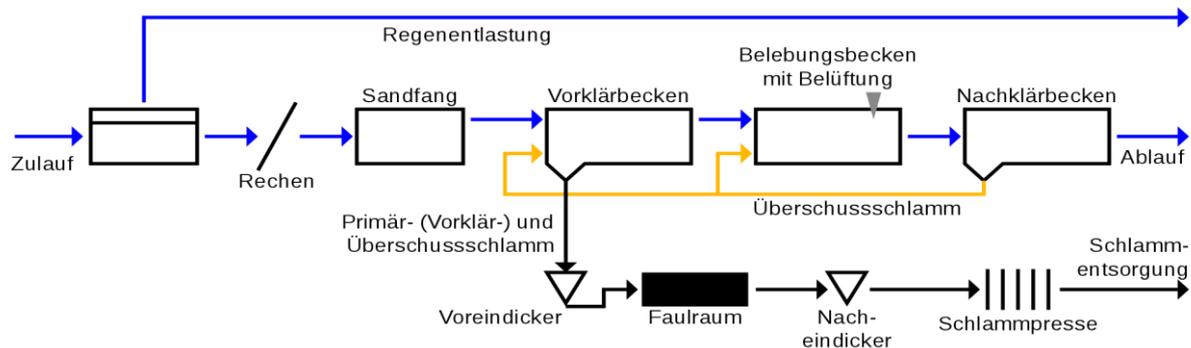


Abb. 1: Allgemeines Fließschema einer Kläranlage. [21]

Der Zulauf fließt zum Rechen, welcher die erste Prozesseinheit bildet. Dort werden große Verschmutzungen wie Äste, Steine oder große Plastikteile vom Abwasser abgetrennt. Anschließend wird das Abwasser durch Förderschnecken in den belüfteten Sandfang gepumpt. Der Sandfang ist ein Sedimentationstank, der die Fließgeschwindigkeit des Abwassers stark reduziert. Dadurch können sich Steine und Sand ablagern. Durch die zusätzliche Belüftung entsteht eine Walzbewegung, welche Fette und Öle in der Schwebelage hält und diese können dann an die Wasseroberfläche geholt und abgetragen werden. Nach dem Sandfang gelangt das Abwasser in das Vorklärbecken. Dort wird die Fließgeschwindigkeit aufgrund der geometrischen Struktur des Beckens weiter reduziert. Es setzen sich überwiegend organische Materialien ab, welche den Primärschlamm bilden. Ein Räumler im Becken trägt die gesammelten Substanzen ab. Der Primärschlamm wird zum Eindicker gepumpt und das Abwasser wird in der biologisch/chemischen Reinigungsstufe weiter gereinigt. Bevor das Abwasser in die Belebungsbecken fließt, wird am Ablauf des Vorklärbeckens dem Abwasser noch Fällmittel (Polyaluminiumchlorid) für die Phosphatfällung hinzugegeben. Der Phosphor wird durch das zugegebene Fällmittel aus dem Abwasser ausgefällt und reichert sich im Schlamm an. [20]

Im Belebungsbecken werden mit Hilfe von aerob arbeitenden Mikroorganismen, welche im Schlamm leben, der Stickstoffgehalt und der CSB- und BSB₅-Wert gesenkt. Das Belebungsbecken besteht aus einer vorgeschalteten Denitrifikation (siehe Punkt 2.4.2) und einer nachgeschalteten Nitrifikation (siehe Punkt 2.4.1). Beide Prozesse sind für die Zersetzung von Ammonium-Stickstoff notwendig. [3, 20]

Um die Mikroorganismen nicht komplett zu verlieren wird ein Teil des Schlammes über eine Zirkulation im Kreislauf gehalten, und der andere Teil, der Sekundärschlamm, gelangt genau wie der Primärschlamm zum Faulraum. Nach den Belebungsbecken wird das Abwasser in das Nachklärbecken geleitet. Im Nachklärbecken werden durch eine reduzierte

Fließgeschwindigkeit die absetzbaren Stoffe sedimentiert. Größtenteils wird der Schlamm der Belebung wieder zugeführt, der andere Teil ist auch anfallender Sekundärschlamm. Der so gereinigte Ablauf wird sodann in die Saale geleitet. [20]

Der Primer- und der Sekundärschlamm werden zum Voreindicker geleitet. Dort wird das Volumen des Schlammes reduziert. Nach dem Eindicker wird der Schlamm im Faulturm weiterverarbeitet. Im Faulturm wandeln anaerobe Bakterien den Schlamm zu Faulschlamm und brennbarem Faulgas um. Das Faulgas wird im Blockheizkraftwerk verwendet, um Energie zur Betreibung der Kläranlage zu erzeugen. Der Faulschlamm wird im Nacheindicker nochmals behandelt und anschließend durch eine Zentrifuge entwässert. Der entwässerte Schlamm kann dann thermisch oder landwirtschaftlich verwendet werden. [3, 20]

2.1.1 Gebläsestation

Die Gebläsestation ist eine Messstelle im Gebläsehaus der Kläranlage Halle-Nord (Abbildung 2, rot eingerahmt). Dort werden Proben durch verschiedene Analysatoren der Firma Hach auf ihren Stickstoff- und Phosphorgehalt geprüft.



Abb. 2: Übersicht der Kläranlage Halle-Nord (vor 2017) mit der Gebläsestation am Ende der Belebungs-becken (rot eingerahmt). [22]

Den Messwerten kommt dabei die Funktion einer wichtigen Steuergröße zu. Übersteigt einer dieser Messwerte die intern festgelegten Grenzwerte an dieser Stelle (für Nitrat-Stickstoff sind das 10 mg/l), so schalten sich automatisch die Rezirkulationspumpen auf volle Leistung. Das heißt, dass die Rezirkulationspumpen am Ende der Belebungsbecken unter maximaler Leistung das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch wieder zurück an den Anfang der Belebung (zur Denitrifikation) fördern. Dort sollen die zu hohen Werte mit einer längeren Verweilzeit im Belebungsbecken durch Denitrifikation- bzw. Nitrifikationsprozesse weiter gesenkt werden.

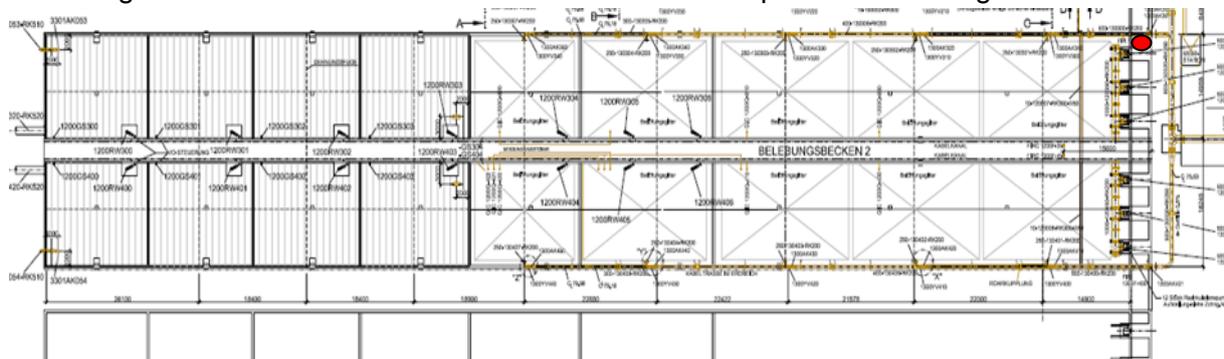


Abb. 3: Draufsicht auf Belebungsbecken 1 und 2. Rot markiert die Position der Pumpe von der Gebläsestation. [23]

Die Probenahme für die Messtation erfolgt kontinuierlich über eine Pumpe, die am Ende der Ablaufrinne der fünf Belebungsbecken zum Verteilerbauwerk der Nachklärbecken steht. Die Position der Pumpe ist in Abbildung 3 dargestellt.

Die genommene Probe wird dann zur Gebläsesmessstation transportiert und dort mithilfe einer Ultrafiltrationsanlage der Firma Inducon, die in Abbildung 4a zu erkennen ist, filtriert. Das Fließschema der Filteranlage in Abbildung 4b zeigt die Reinigungsschritte der Probe. Die Probe wird durch eine Pumpe (P01) vom Probenzulauf in das System gepumpt.

Um einen kontinuierlichen Ablauf zu gewährleisten, gibt es zwei Filtereinheiten (F01 und F02), die abwechselnd in Betrieb sind. Die Probe fließt mit etwas Druck durch den Filter. Die Flüssigkeit durchdringt mit den gelösten Stoffen die Membran und bildet das Permeat. Das abgetrennte Permeat fließt über den Permeatablauf zu den Analyatoreinheiten.



Abb. 4a: Ultrafiltrationsanlage in der Gebläsesmessstation.

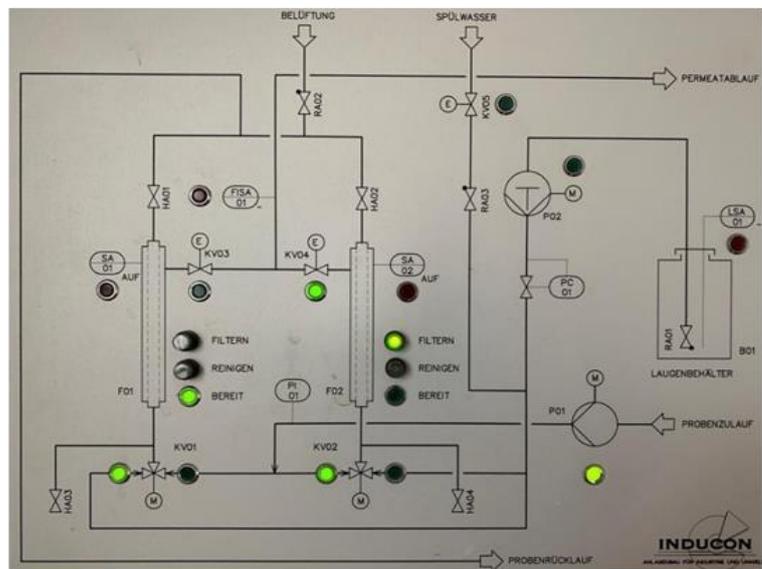


Abb. 4b: Fließschema der Ultrafiltrationsanlage

Die Analyatoreinheiten sind in Abbildung 5 zu erkennen. Auf der linken Seite befindet sich der Amtax sc Ammonium-Analysator. In der Mitte oben befindet sich das Displaymodul und darunter die Nitratax sc Nitrat-Sonde. Rechts ist der Phosphax sc Phosphat-Analysator. Für diese Arbeit sind nur die Stickstoffanalysatoren von Interesse und werden daher im Folgenden näher betrachtet.



Abb. 5: Analyatoreinheiten und Displaymodul in der Gebläsesmessstation.

Der Amtax sc Ammonium-Analysator ist ein hochpräzises Prozessmessgerät für die Bestimmung von Ammonium-Stickstoff in Wasser, Abwasser und Belebtschlamm. Der Analysator kann durch eine gaselektive Elektrode kontinuierlich den von der Ultrafiltration kommenden Permeatstrom messen. Das Messintervall ist auf 5 min festgelegt. Der Messbereich liegt zwischen 0,05 bis 20 mg/l Ammonium-Stickstoff. [24]

Durch Zugabe von Natronlauge zur Permeatprobe verschiebt sich das Gleichgewicht von Gleichung 1 auf die rechte Seite. Das Ammonium wird dabei in gasförmiges Ammoniak umgewandelt, um es mit der gaselektiven Elektrode messen zu können.



Gl.1

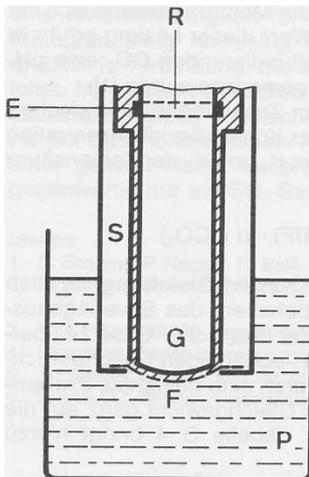


Abb. 6a: Schematischer Aufbau einer gaselektiven Elektrode. [10 S.92]
P: Probe; F: gaspermeable Membran;
G: pH-Glaselektrode; E: Elektrolytlösung
R: Bezugs-elektrode; S: Elektroden-schicht.

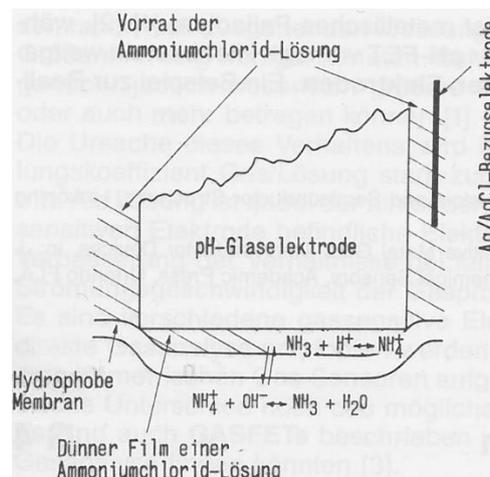
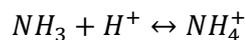


Abb. 6b: Funktionsprinzip einer gassensitiven Elektrode, am Beispiel einer Ammoniak-Elektrode. [10 S. 92]

Der Aufbau und die Funktionsweise der gaselektiven Elektrode ist in Abbildung 6a und 6b dargestellt. Das Ammoniak passiert eine gasdurchlässige hydrophobe Membran (F) an der Elektrode. Am unteren Teil der Elektrode befindet sich ein dünner Film Ammoniumchlorid, welche als Elektrolytlösung (E) fungiert. Da Ammoniumchlorid ebenfalls dissoziiert vorliegt, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammonium auf die rechte Seite (siehe Gleichung 2). [10 S.12]



Gl.2

Das so verschobene Gleichgewicht kann mit einer pH-Glaselektrode gemessen werden, da die Konzentration an freien Hydronium-Ionen abnimmt. [10 S.12]

Das Ammoniumchlorid hat noch eine zweite Aufgabe. Da sich über die Zeit die Konzentration an dissoziierten Chlorid-Ionen nicht ändert, wird dies als Elektrolytlösung für die Bezugs-elektrode (Ag/AgCl) verwendet. [10 S.93]

Bei der Nitrat sc Nitrat-Sonde handelt es sich um eine digitale optische Sonde für die hochpräzise Bestimmung der Nitrat-Stickstoffkonzentration. Dabei bietet die Sonde dank direkter UV-Messung eine hohe Genauigkeit ohne Querempfindlichkeit. Der große Vorteil bei dieser Messmethode ist, dass sie direkt im Belebtschlamm durchgeführt werden kann. Allerdings aus baulichen Gründen ist dies in der Kläranlage Halle-Nord nicht möglich. Daher ist die Analyseeinheit nach der Ultrafiltrationsanlage installiert.

Das patentierte 2-Strahl UV-Absorptionsverfahren mit Trübungskompensation über eine Referenzmessung beruht darauf, dass das in Wasser gelöste Nitrat UV-Licht mit Wellenlängen unter 250 nm absorbiert. Das Prinzip des Verfahrens ist in Abbildung 7a ersichtlich und schematisch durch Abbildung 7b dargestellt. Hierbei wird das durch eine Lampe erzeugte Licht durch einen Monochromator geleitet. Der erzeugte monochromatische Strahl wird durch eine Referenzsubstanz und gleichzeitig durch die Messsubstanz geleitet. Aus den Unterschieden der wellenlängenabhängigen Intensitäten des durchgestrahlten Lichtes lassen sich dann die Absorptionsspektren entsprechend berechnen. [26, 27]

Diese Eigenschaft des Nitrats ermöglicht somit die photometrische Bestimmung der Nitrat-Stickstoffkonzentration im Medium ohne Reagenzien, ohne Probenahme, ohne Verzögerung.

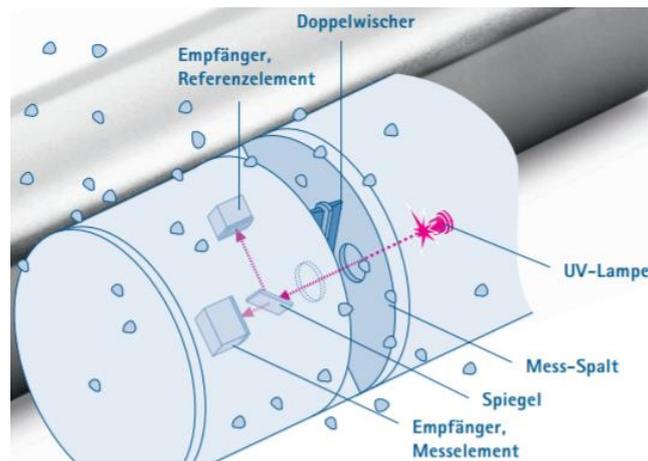


Abb. 7a: Das NITRATAX sc Messprinzip. [25]

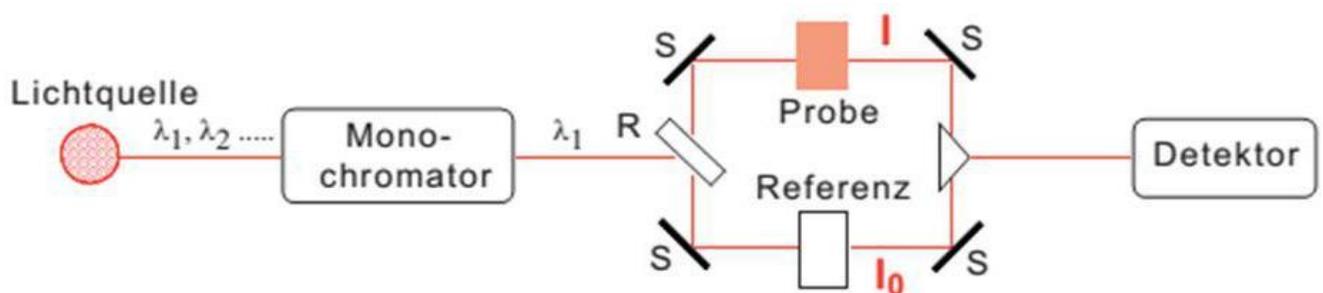


Abb. 7b: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers. [26]

2.1.2 Ablaufmessstation

Die Werte aus Tabelle 1 (siehe Punkt 1) müssen mit denen des Ablaufs, bevor er in die Saale geleitet wird, abgeglichen werden, da es keine Überschreitungen geben darf. Dafür gibt es die Ablaufmessstation (siehe Abbildung 8, rot eingerahmt). Hier werden Proben, wie bei der Gebläsemessstation auf ihre Stickstoff- und Phosphatgehalte geprüft.



Abb. 8: Übersicht der Kläranlage Halle-Nord (vor 2017) mit der Ablaufmessstation am Ende der Abwasser-reinigung (rot eingerahmt). [22]

Die kontinuierlich ankommende Ablaufprobe wird durch ein Probenfiltrations-System der Firma Hach geleitet und von Schwebstoffen befreit (siehe Abbildung 9a und 9b). Das Filtrax Probenfiltrations-System extrahiert die Proben und drückt dabei das Wasser durch eine stark filtrierende Membrane (0,15 µm). [28]



Abb. 9a: Filtrax Probenfiltrations-System. [28]



Abb. 9b: Filtrax in der Ablaufmessstation.

Die filtrierte Probe wird anschließend zu den Analysatoren gepumpt. Dabei handelt es sich, wie in der Gebläsemessstation, um die gleichen Messgeräte.

Der Aufbau und die Funktionsweise für den Amtax sc Ammonium-Analysator und die Nitratax sc Nitrat-Sonde sind bereits im Punkt 2.1.1 (Gebläsemessstation) beschrieben.

Der Phosphax sc Phosphat-Analysator ist nicht mit dargestellt, da er für diese Arbeit nicht relevant ist.

ausgestattet. Das Verteilerbauwerk der Nachklärbecken ist die erste Stelle nach der Probenahmestelle der Gebläsemessstation. Deshalb ist die Zusammensetzung des Gemisches im Verteilerbauwerkbecken nicht signifikant anders als die im Belebungsbecken.

2.3 Messsonde AN-ISE sc

Die digitale AN-ISE sc ist eine Kombinationssonde der Firma Hach für die Ammonium- und Nitrat-Stickstoffbestimmung. In Abbildung 12a ist die AN-ISE sc dargestellt. Durch ionenselektive Elektroden (ISE) können Messungen kontinuierlich und direkt in der Probe durchgeführt werden. [25]

Die Elektroden befinden sich in der Sensorkartusche. Der theoretische Aufbau ist in Abbildung 12b dargestellt. Das kompakte Gehäuse enthält kalibrierte Elektroden für die Bestimmung von Ammonium, Kalium, Nitrat und Chlorid sowie das Referenz-System und den Temperatursensor. Alle Sensoren sind dabei schon werkseitig aufeinander abgestimmt. [25]



Abb. 12a: AN-ISE sc mit RFID ISE-Kombinationssensor für Ammonium und Nitrat. [25]

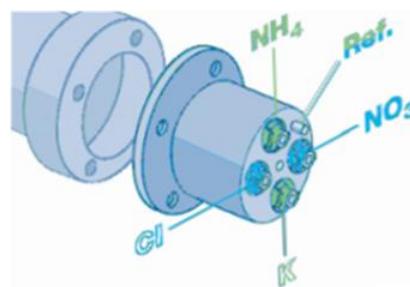


Abb. 12b: Kartusche der AN-ISE sc für die Ammonium- (NH_4) und Nitrat-Messung (NO_3) mit Chlorid- und Kalium-Elektroden zur Kompensation. [25]

Allerdings werden von der Firma Hach aufgrund von Datenschutzrichtlinien keine weiteren Informationen zur ISE zur Verfügung gestellt. Deshalb wird die ISE betrachtet, wie sie in der Literatur „ionenselektive Elektroden“ beschrieben ist. Ob insoweit auch eine Übereinstimmung mit der Firma Hach vorliegt, kann deshalb nur theoretisch betrachtet werden.

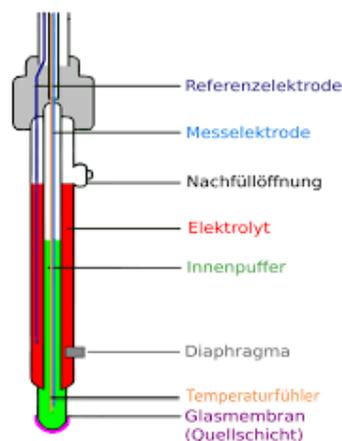


Abb. 13: Aufbau einer ionenselektiven Elektrode (ISE). [29]

ISE sind elektrochemische Sensoren, die mit einem aktivitätsabhängigen Messsignal weitgehend spezifisch auf eine bestimmte Ionenart reagieren. [10]

Die für die Sensorkartusche verwendeten ISE sind Messelektroden für Anionen und Kationen. Die wichtigste Gruppe an ISE bilden die Membranelektroden. Die Abbildungen 13 zeigt den allgemeinen Aufbau einer ISE. Die ionenselektive Messeinrichtung besteht aus zwei

Elektrodeneinheiten oder auch Halbzellen genannt. Die eine Halbzelle ist die ionenselektive Messelektrode und die andere ist die Referenzelektrode. Beide Halbzellen stehen dabei mit der Messflüssigkeit in Kontakt und sind über ein Voltmeter miteinander verbunden. Am Ende der Elektrode befindet sich eine Membran, die je nach Anforderung fest (homogen oder heterogen), flüssig, gelartig oder aus Glas sein kann. Flüssige Membranen und Gel-Membranen unterscheiden sich dabei kaum. Der Unterschied ist, dass einer Gel-Membran ein Polymer zugesetzt ist. [10]

Je nach Art der verwendeten Membranen kommt diesen verschiedene Aufgaben zu. Bei den Festkörpermembranen handelt sich um leicht poröse Feststoffe, die durchlässig für eine gewisse Ionengröße sind. Flüssige Membranen bzw. Gel-Membranen können durch bestimmte Zusätze spezifisch auf ein bestimmtes Ion eingestellt werden. Zum Beispiel bewirkt die Zugabe von Ionophoren (elektrisch neutrale organische Verbindungen), dass diese mit Kationen in der Lösung Komplexe bilden. Durch gezielte strukturoptimierte Synthesen lassen sich Ionophore so maßschneidern, dass sie selektiv auf bestimmte Kationen reagieren.

Die ammoniumselektive Elektrode hat entweder eine flüssige Membran oder eine Gel-Membran. Da es sich bei Ammonium um ein Kation handelt, bietet sich die Verwendung von Ionophoren an. Als Ionophor dient dabei eine Mischung aus Nonactin und Monactin, welche in Tris(2-ethylhexyl)phosphat gelöst sind. [10]

Die Vorteile einer ammoniumselektiven Elektrode, gegenüber der in Punkt 2.1.1 erwähnten, gassensitiven Elektrode sind, dass sie einen einfacheren Aufbau besitzt und die Ansprechzeit kürzer ist. [10]

Nachteile sind jedoch der kleinere Messbereich und die Querempfindlichkeit gegenüber Kaliumionen.

Die Firma Hach umgeht das Problem der Querempfindlichkeit, indem es auch noch eine kaliumselektive Elektrode (K) in der Sensorkartusche verwendet (siehe Abbildung 12b). Da es sich bei den Kaliumionen ebenfalls um Kationen handelt, ist der Halbzellaufbau der gleiche wie bei der Ammoniumelektrode. Der Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass der verwendete Ionophor Valinomycin in Diphenylether ein anderer ist, als der bei der ammoniumselektiven Elektrode. Das Valinomycin ist stark selektiv gegenüber Kalium. Daher verwendet die Firma Hach die Kaliumelektrode zur internen Korrektur des Ammoniummesswertes. [10]

Neben den zwei schon genannten Elektroden besitzt die Kartusche zwei weitere. Die eine ISE ist die nitratselektive Elektrode. Bei Nitrat handelt es sich um ein Anion, daher finden Ionophore hier keine Verwendung. Als ionenaktive Substanz in der Membran (flüssig oder Gel) dient hier ein o-Phenanthrolin-Nickelnitrat-Komplex in p-Cymen. [10]

Eine starke Querempfindlichkeit besteht dabei gegenüber Chlorid. Daher ist die vierte und letzte ISE eine chloridselektive Elektrode zur Kompensation von Chlorid bei der Nitratmessung. Bei der chloridselektiven Elektrode liegt im Gegensatz zu den vorhergehenden ISE eine heterogene Membran aus $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$ vor, da sie eine hohe Ionenaktivität aufweist und kaum eine störende Querempfindlichkeit hat. [10]

Durch eine werksinterne Kalibrierung der Firma Hach sind alle Elektroden optimal aufeinander abgestimmt. [25]

2.4 Stickstoff und Stickstoffentfernung

Stickstoff im Abwasser trägt hauptsächlich zur Belastung von Gewässern bei. Die verschiedenen Stickstoffverbindungen im Abwasser verursachen Hypoxie, Versauerung und Eutrophierung. Das Ergebnis lässt sich in Binnengewässern und Meeren durch Fischsterben

und übermäßiges Algenwachstum feststellen. Um die Umweltbelastung zu reduzieren, werden die Stickstoffverbindungen zu nicht schädlichem molekularem Stickstoff umgewandelt. Die Stickstoffbelastung in kommunalen Abwässern stammt hauptsächlich vom menschlichen Urin. Ein Mensch scheidet täglich zirka 11 g Stickstoff aus. Bei einem angenommenen täglichen Verbrauch von 150 l Wasser kann eine theoretische Konzentration des anfallenden Ammonium-Stickstoffs im Schmutzwasser nach Gleichung 3 berechnet werden. [30, 31]

$$m \frac{\text{mg}}{(\text{EW} \times d)} \div V \frac{\text{l}}{(\text{EW} \times d)} = 73 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \quad \text{Gl.3}$$

$$11000 \frac{\text{mg}}{(\text{EW} \times d)} \div 150 \frac{\text{l}}{(\text{EW} \times d)} = 73 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \quad \text{Gl.4}$$

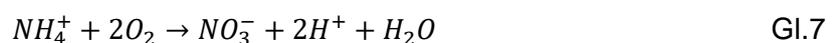
Für m wird die ausgeschiedene Masse an Stickstoff pro Einwohner (EW) am Tag (d) eingesetzt und für V der Wasserverbrauch pro EW am d . Der Mittelwert der Ammonium-Stickstoffkonzentration im Zulauf entspricht ungefähr den theoretisch berechneten 73 mg/l. Gemäß der AbwV (Tabelle 1) muss der Ammonium-Stickstoffgehalt kleiner als 10 mg/l sein. Um dies zu erreichen werden die verschiedenen Stickstoffverbindungen durch Nitrifikation und Denitrifikation entfernt.

2.4.1 Nitrifikation

Bei der Nitrifikation wird Ammonium über Nitrit zu Nitrat umgewandelt. Dieser Prozess findet durch chemoautotrophe und heterotrophe Mikroorganismen in sauerstoffreichem Milieu bei Anwesenheit von Ammoniak statt. Bei den chemoautotrophen Mikroorganismen handelt es sich um zwei spezialisierte Bakteriengattungen. Die Nitrosomonas wandeln Ammonium nach Gleichung 5 zu Nitrit um und erfahren eine Leistungsminderung bei $\text{pH} < 7,5$. Die zweite Gattung sind die Nitrobacter, die das Nitrit zu Nitrat umwandeln (siehe Gleichung 6). Die Nitrobacter haben eine Leistungsminderung bei $\text{pH} < 5,7$. Die beiden Bakteriengattungen leben daher parabiotisch zusammen. [30, 32]



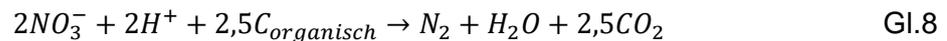
Gleichung 5 und 6 kann man zu Gleichung 7 zusammenfassen. Dabei erkennt man, dass das im ersten Teilschritt gebildete Nitrit als Edukt für den zweiten Teil bereitsteht. Somit ist die Nitrifikation die Umwandlung von Ammonium zu Nitrat. [30, 32]



2.4.2 Denitrifikation

Die Denitrifikation ist die dissimilatorische Reduktion durch Mikroorganismen von Nitrat zu molekularem Stickstoff. Gleichung 8 zeigt die Reaktion, die bei der Umwandlung stattfindet. Der Prozess läuft bei Anwesenheit von organischen Substanzen (Kohlenstoffquelle) unter anoxischen Bedingungen ab. Für die Denitrifikation verantwortlich sind chemoautotrophe oder auch heterotrophe Bakterien. Eine eher untergeordnete Rolle spielen dabei die chemoautotrophen Bakterien. Die heterotrophen Bakterien benutzen unter den anoxischen Bedingungen Nitrat anstelle von Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor. Die gewonnene Energie dient der Synthese von neuer organischer Substanz aus dem bei der Denitrifikation gebildeten

Kohlenstoffdioxid. Die Denitrifikation ist die einzige biologische Möglichkeit, um Stickstoffverbindungen in molekularen Stickstoff umzuwandeln. [30, 33]



2.4.3 Ammonium- und Nitrat-Stickstoffnachweis im Labor

2.4.3.1 Nitrat-Stickstoff-Nachweis mittels Ionenchromatographie

Bei der Ionenchromatographie handelt es sich um ein analytisches Stofftrennverfahren anhand der elektrischen Ladung. Das Verfahren wird nach DIN EN ISO 10304-1 2009-07 durchgeführt und eignet sich für die Anwendung bei wässrigen Proben oder wässrigen Extrakten. Mithilfe des Verfahrens können nicht nur Nitrat-Stickstoff, sondern auch andere Anionen, wie Fluorid und Chlorid bestimmt werden. Der allgemeine Aufbau eines Ionenchromatographens ist in Abbildung 14 ersichtlich. [34]

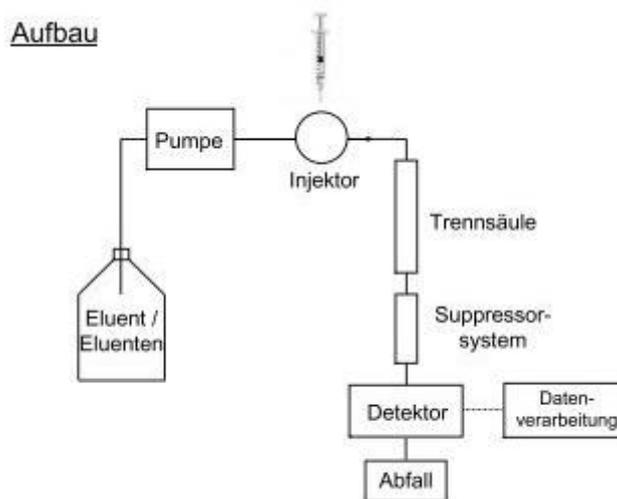


Abb. 14: Aufbau eines Ionenchromatographes. [35]

Für die Abtrennung des Nitrats wird die zu untersuchende Probe zu einem kontinuierlichen Eluentstrom aus Carbonat-/Hydrogencarbonatlösung gegeben. Der Eluent fließt dann durch die Trennsäule. In der Trennsäule erfolgt die Abtrennung des Nitrats mithilfe eines Anionenaustauscherharzes. Das Harz fungiert dabei als eine stationäre Phase und der Eluent als Trägerstrom. Auf der polymeren Harzmatrix befinden sich geladene funktionelle Gruppen. Diese Gruppen können reversibel Gegenionen binden. Das heißt, dass die funktionellen Gruppen auf dem Anionenaustauscharz positiv geladen sind und somit die negativen Nitrate binden können. [34, 35]

Nach der Trennsäule schließt sich das Suppressorsystem an. Dieses wird benötigt da ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet wird und der Eluent aus Carbonat und Hydrogencarbonat eine hohe Grundleitfähigkeit besitzt. Der Suppressor soll die Grundleitfähigkeit des Eluenten durch Ionenaustausch verringern und gleichzeitig die Nachweisgrenze für Anionen drastisch senken. Dies kann mit einem stark sauren Kationentauscher realisiert werden. Durch den Kationentauscher werden Wasserstoff-Ionen in den Eluenten und den Analyten eingeführt. Dabei entstehen Produkte mit einer niedrigen Leitfähigkeit. [34, 35]

Das Prinzip ist in den nachfolgenden Gleichungen 9 und 10 für Hydrogencarbonat (HCO_3) als Eluent und Nitrit dargestellt:



Der Eluent Hydrogencarbonat wird durch den Eintrag von Wasserstoff-Ionen neutralisiert, was seine Eigenleitfähigkeit drastisch herabsetzt. Das Nitrat wird dabei nicht verändert, sein Gegenion wird aber ebenfalls durch Wasserstoff-Ionen ausgetauscht, welches eine deutlich größere Äquivalentleitfähigkeit besitzt. Dadurch wird die Nachweisbarkeit des Nitrats zusätzlich erhöht. Abbildung 15 zeigt die Signalverstärkung durch den Suppressor. [35]

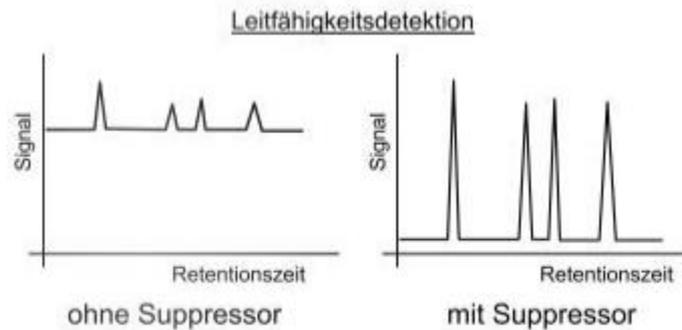


Abb. 15: Leitfähigkeitsdetektion mit und ohne Suppressor. [35]

Grundsätzlich kann für die Ionenchromatographie eine elektrochemische Detektion (Leitfähigkeit) und/oder spektrometrische Detektion (Photometrie, Fluoreszenz) erfolgen. Bei der Ionenchromatographie im Zentrallabor wird ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet. Aus diesem Grund wird vor der Detektion ein Suppressor verwendet. Über eine Elektrodenanordnung wird elektrochemisch die Leitfähigkeit der einzelnen Analyten gemessen. Man erhält im Anschluss ein Diagramm mit mehreren Peaks, wie in Abbildung 15 mit Suppressor zu erkennen ist. Zu jeder Zeit, zu der eine erhöhte Leitfähigkeit gemessen wird, erscheint ein Peak. Da jeder Analyt eine charakteristische Retentionszeit (Verzögerung) aufweist, können die Peaks den verschiedenen Analyten zugeordnet werden. Je mehr der jeweiligen Anionen vorhanden sind, d.h. je höher die Konzentration ist, desto größer sind die Peakflächen. [34, 35]

Damit diese ausgewertet werden können, wird die Methode des externen Standards verwendet. Diese Methode ist eine Kalibrierung mit Standardlösungen separat von den Proben also extern bzw. außerhalb. Sie ist die am häufigsten verwendete Kalibriermethode. Für diese Methode werden vom zu bestimmenden Stoff (Analyt) bekannte, verschieden konzentrierte Lösungen, hergestellt, die als Standardproben dienen. Sie werden vermessen und zur Aufstellung der Kalibrierfunktion genutzt. Durch Vergleichen der Flächen von Kalibrierung und Probe kann auf den Gehalt in der Probe rückgeschlossen werden. [34]

2.4.3.2 Ammonium-Stickstoff-Nachweis mit Fließinjektionsanalyse

Die Fließinjektionsanalyse (FIA) ist ein automatisiertes Messverfahren, welches bei der Ammonium-Stickstoff-Analyse angewendet werden kann. Das Ziel ist es, exakte und reproduzierbare Werte zu erhalten. Die FIA für Ammonium-Stickstoff im Labor erfolgt nach DIN EN ISO 11732:2005 (E23). Die Analysemethode kann für Ammonium-Stickstoff-Konzentrationen zwischen 0,05 bis 50 mg/l angewendet werden. [34]

Die FIA hat gegenüber anderen Analyseverfahren die Vorteile, dass nur ein geringes Proben- und Reagenzienvolumen benötigt wird und das Ergebnisse nach kurzer Analysenzeit vorliegen. [34]

Das Grundprinzip der FIA ist in Abbildung 16 dargestellt. Zu Beginn wird einem Trägerstrom ein definiertes Volumen einer wässrigen Probenlösung zugegeben. Der Trägerstrom transportiert die Probe in den Schlauchreaktor (Reaktionsstecke). Zusätzlich werden verschiedene Reagenzien zugegeben, welche dem Aufschluss und der Farbindikation dienen. Am Ende wird die Probe im Detektor analysiert. [34, 36]

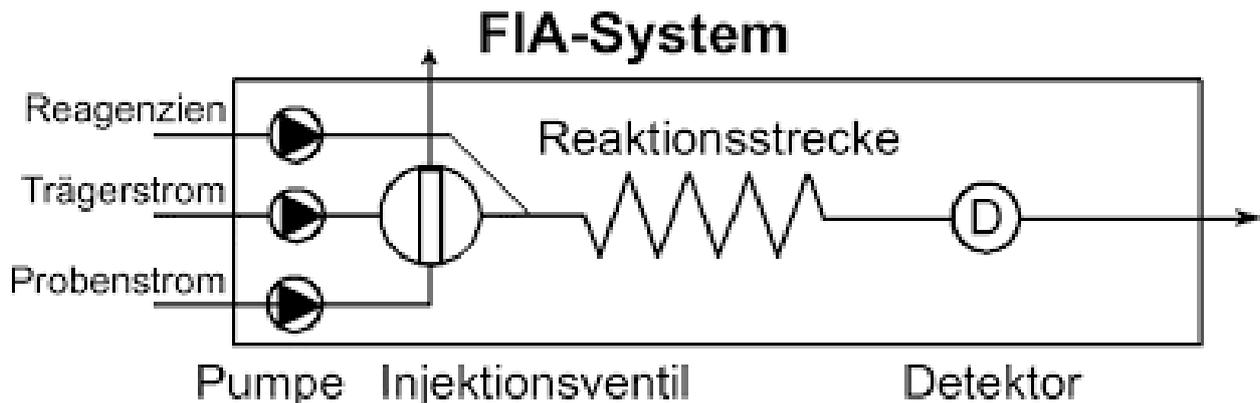
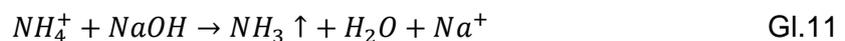


Abb. 16: Fließschema einer FIA. [36 S.282]

Der Probe werden zwei Reagenzien zugegeben. Durch Zugabe des ersten Reagenzes (Reagenz 1), welcher hauptsächlich aus Natriumhydroxid besteht, bildet sich im Reaktor nach Gleichung 11 Ammoniak. Das Ammoniak diffundiert durch eine gaspermeable Membran in eine Akzeptorlösung (Reagenz 2) und wird dort gebunden. [34]



Dabei verschiebt sich der pH-Wert der Akzeptorlösung vom leicht sauren ins basische. Der Reagenz 2 ist ein Farbindikator zugegeben, der bei der photometrischen Bestimmung den Umschlagspunkt anzeigt und somit Rückschlüsse auf die Ammonium-Konzentration zulässt. Die Verschiebung ist mit einer der Ammoniumkonzentration proportionalen Extinktionserhöhung verbunden und bei der Messwellenlänge 590 nm zu detektieren. [34]

Störeinflüsse bei der Analysemethode können unter anderem ein zu geringer pH-Wert oder auch eine zu hohe Pufferkapazität der Probe sein. Diese können bewirken, dass die für den Analyten zulässigen Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden. [34]

Ein weiteres Problem stellen leicht flüchtige Amine dar, da diese ebenfalls durch die Membran diffundieren und somit eine Messwerterhöhung bewirken. Außerdem können höhere Konzentrationen an Metallionen, die als Hydroxide oder Carbonate ausfallen, stören. Denn diese können ausfallen und Schläuche verstopfen. Eine letzte Störgröße sind Partikel, die größer sind als 50 µm, da es, wie bei den Metallen zu einer Verstopfung in den Pumpschläuchen kommen kann. [34]

2.4.3.3 Küvettentest für Ammonium- und Nitrat-Stickstoff

Die im Labor verwendeten Küvettentests stammen von der Firma Hach. Bei den Tests handelt es sich um den LCK339 bzw. LCK340, welche für den Nitrat-Stickstoff-Gehalt verwendet werden und den LCK304 bzw. LCK305 für den Ammonium-Stickstoff-Gehalt. [37]

Die Küvettentests sind gebrauchsfertige Glasküvetten mit vordosierten Reagenzien für die photometrische Auswertung. Dabei stehen die maximale Sicherheit und eine einfache Handhabung im Vordergrund. Durch die Minimierung umweltschädlicher Reagenzienmengen sind die Küvetten zudem umweltschonend. Die Küvettentests bieten ein präzises und zuverlässiges Messergebnis in kurzer Zeit. Durch Barcode-Etiketten an den Glasküvetten kann das Photometer automatisch erkennen, um welchen Parameter es sich handelt und stellt die TrueCal Kalibrierung ein. [37, 38, 39]

Die Analyse von Nitrat-Stickstoff mit den Küvetten LCK339 bzw. LCK340 beruht auf der DIN 38405 D9-2. Die Probe reagiert in einer sauren Lösung aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure mit 2,6-Dimethylphenol zu 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 17 dargestellt. Das 4-Nitro-2,6-dimethylphenol wird bei einer Wellenlänge von 324 nm photometrisch gemessen. [38, 40 S.211]

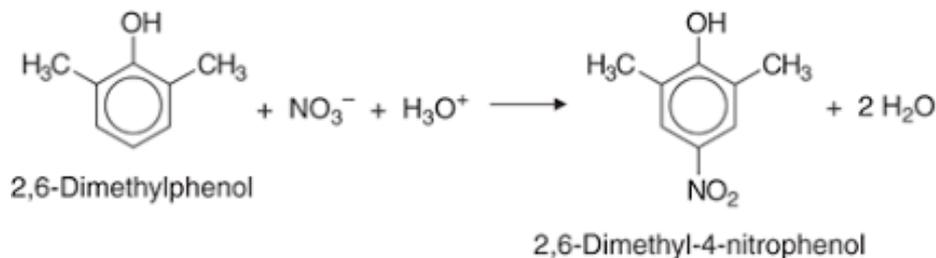


Abb. 17: Nachweisreaktion von Nitrit-Stickstoff mit 2,6-Dimethylphenol. [40 S.211]

Störgrößen bei den Küvettentests sind den jeweiligen Arbeitsvorschriften der Firma Hach zu entnehmen. Der Vertrauensbereich (95%) liegt laut Hach beim LCK339 bei ± 0,45 mg/l und beim LCK340 bei ± 3,0 mg/l. [38]

Bei der Ammonium-Stickstoff-Bestimmung (LCK304 und LCK305) wird nach DIN 38406 E5-1 verfahren. Bei der Reaktion handelt es sich um einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus. Im ersten Schritt reagiert das Ammoniak nach Gleichung 12 mit Natriumhyperchlorid im alkalischen Bereich (pH = 12) zu einem Monochloramin. Die Reaktion findet im alkalischen Bereich statt, da sich das Verhältnis zwischen Ammoniak und Ammonium-Ion komplett auf Seiten des Ammoniakes befindet (siehe Gleichung 1). [39, 40 S.10]



Das Monochloramin bildet mit Nitroprussidnatrium als Katalysator und mit Phenolen (in dem Fall hier Natriumsalicylat) ein Chinonimin. Anschließend lagert sich ein weiteres Substratäquivalent an, wobei eine blaue Indophenolverbindung gebildet wird. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 18 zu erkennen. [39, 40 S.10]

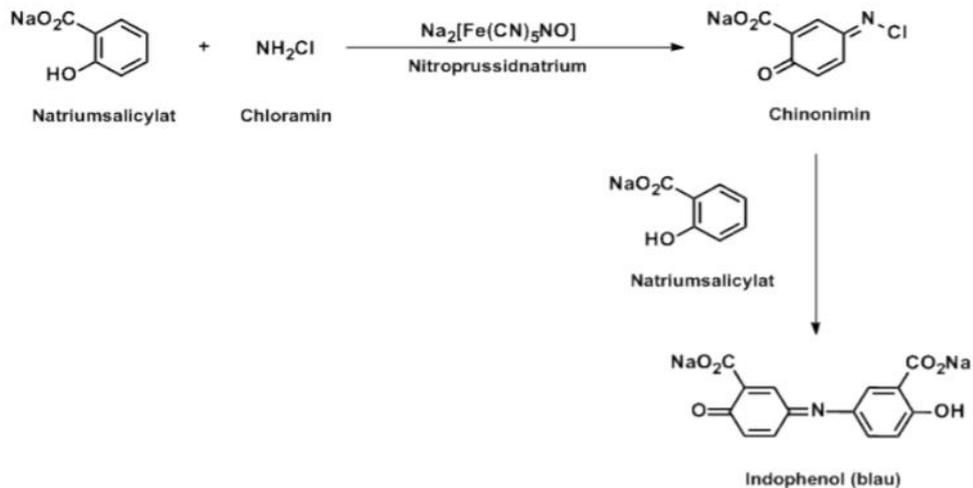


Abb. 18: Ammonium-Bestimmung gemäß BERTHELOTS Reaktion. [40 S.10]

Störgrößen bei den Ammonium-Stickstoff-Küvetten sind ebenfalls den jeweiligen Arbeitsvorschriften der Firma Hach zu entnehmen. Der Vertrauensbereich (95%) liegt laut Hach beim LCK304 bei $\pm 0,012$ mg/l und beim LCK305 bei $\pm 0,33$ mg/l. [39]

2.5 Kaliumnachweis mit Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie

Die Bestimmung durch die induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie erfolgt nach DIN EN ISO 11885:2009-09. [34]

Mit diesem Verfahren können Elemente im Grund-, Oberflächen-, Roh- und Trinkwasser bestimmt werden. [34]

Das Grundprinzip ist die Messung einer Lichtemission mittels einer optisch spektroskopischen Technik. Der allgemeine Aufbau eines Plasma-Atom-Emissionsspektrometers ist in Abbildung 19 ersichtlich.

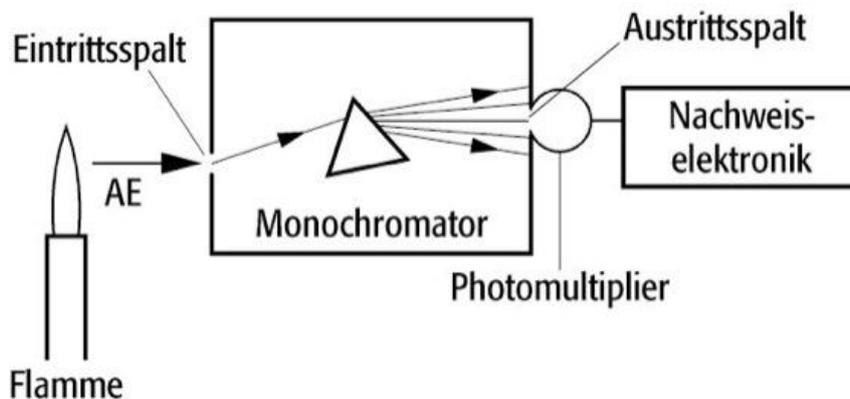


Abb. 19: Aufbau eines Plasma-Atom-Emissionsspektrometers. [41]

Die Probe wird in einem Zerstäuber fein verteilt. Das erzeugte Aerosol (AE) wird zu einer Plasmafackel transportiert. Dort werden die Elemente in der Probe angeregt. Dies geschieht mit Hilfe des durch induktive Hochfrequenzkopplung erzeugten Plasmas.

Die so erhaltenen charakteristischen Emissionsspektren werden durch einen Monochromator in einzelne Linien zerlegt und vom Detektor registriert. Anschließend werden die Signale mit dem Computersystem und der Gerätesoftware verarbeitet. [34, 41]

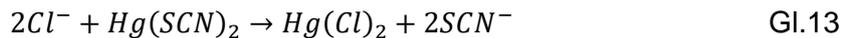
Für Detektion von Kalium werden die Wellenlängen bei 766 nm und 490 nm untersucht. [34]

2.6 Chlorid-Küvettest

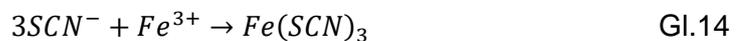
Der im Labor verwendete Küvettest LCK311 wird ebenso, wie die Küvettests in Punkt 2.4.3.3, von der Firma Hach bezogen. Daher entsprechen auch die jeweiligen Anforderungen und Standards der Firma Hach aus Punkt 2.4.3.3 dem vom LCK311. [42]

Für den LCK311 gibt es keine nach EPA konforme Vorschrift. Trotzdem hat die Firma Hach eine zuverlässige Methode, um Chlorid mit einer Lösung aus Quecksilberthiocyanat und Eisen(III)-Salzen zu bestimmen. [42]

Bei der Reaktion reagiert das Quecksilberthiocyanat mit dem Chlorid nach Gleichung 13 zu Quecksilber(II)-chlorid und eine äquivalente Menge an Thiocyanat-Ionen wird frei. [42]



Die entstandenen freien Thiocyanat-Ionen reagieren mit den in der Lösung befindlichen Eisen(III)-Salzen zu Eisen(III)-thiocyanat (siehe Gleichung 14). Der Gehalt an dem entstandenen rotem Eisen(III)-thiocyanat kann photometrisch bestimmt werden und anschließend auf Chlorid umgerechnet werden. [42]



3 Praktische Tätigkeit

Die praktische Arbeit für die Bachelorarbeit besteht aus zwei Hauptaufgaben. Die erste Aufgabe ist herauszufinden, wie fehlerbehaftet die Messwerte für Ammonium- und Nitrat-Stickstoff von der Gebläsemessstation sind und welche Ursachen dafür zu erkennen sind.

Die zweite Aufgabe besteht darin, die optimale Messstelle für die AN-ISE der Firma Hach (siehe Punkt 2.3) im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken zu finden und diese in Betrieb zunehmen.

3.1 Probenahme

Um die oben genannten Aufgaben zu bearbeiten, werden Proben an jeweils unterschiedlichen Stellen auf dem Gelände der Kläranlage Halle-Nord entnommen und im Zentrallabor der HWS analysiert.

3.1.1 Gebläsemessstation

Um herausfinden zu können, wie fehlerbehaftet die Messdaten sind und was der Grund ist, werden Proben im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken und der Ablaufmessstation entnommen, um diese mit den Daten der Gebläsemessstation zu vergleichen.

Die Probenahmestelle im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken ist in den Abbildung 20a und 20b ersichtlich. Mit Hilfe eines Schöpfers können die Proben entnommen und in ein 1-Liter-Kunststoffprobegefäß gefüllt werden. Dabei wird das Entnahmegerät vor jeder Probenahme mit destilliertem Wasser gespült. Die Probe in der Ablaufmessstation wird am Überlauf des Filtrax Probenfiltrations-System mit einer 1-Liter-Kunststoffprobenahmeflasche genommen.

Die gewonnenen Messwerte lassen nach Auswertung die Vermutung zu, dass ein Problem Ursache für die stark auseinandergelassenen Werte ist.

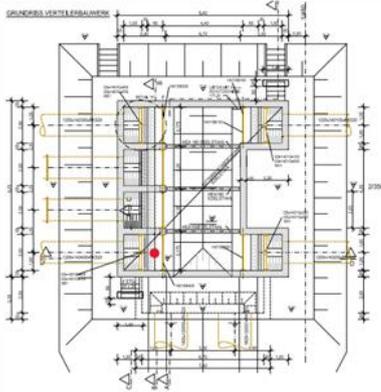


Abb. 20a: Draufsicht Verteilerbauwerk mit Probenahmestelle (roter Punkt). [23]



Abb. 20b: Probenahmestelle am Verteilerbauwerk.

Nachdem das Problem im Belebungsbecken für die Messfehler an der Gebläsesmessstation erkannt und behoben wurde, werden zur Kontrolle der Messwerte der Gebläsesmessstation, Proben am Verteilerbauwerk der Nachklärbecken (Abbildung 20a und 20b) und an der Pumpe der Gebläsesmessstation (Abbildung 3) abgefüllt.

Der Ablauf der Probenahme ist identisch, wie oben beschrieben.

3.1.2 Verteilerbauwerk der Nachklärbecken mit Sondenposition 1

Die Sondenposition 1 (siehe Abbildung 21) ist die erste getestete Position der AN-ISE sc im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken. Die Proben zur Kontrolle der Onlinedaten der Sonde, werden für die Messungen am Verteilerbauwerk (siehe Abbildung 20a und 20b) entnommen und an der Pumpe der Gebläsesmessstation. Die Werte der Sonde werden auf Ihre Plausibilität überprüft.

Die Probenahme erfolgt, wie beim ersten Aufgabenteil, mit einem Schöpfer. Auch hier wird die entnommene Probe in eine 1-l-Kunststoffprobenflasche gegeben.

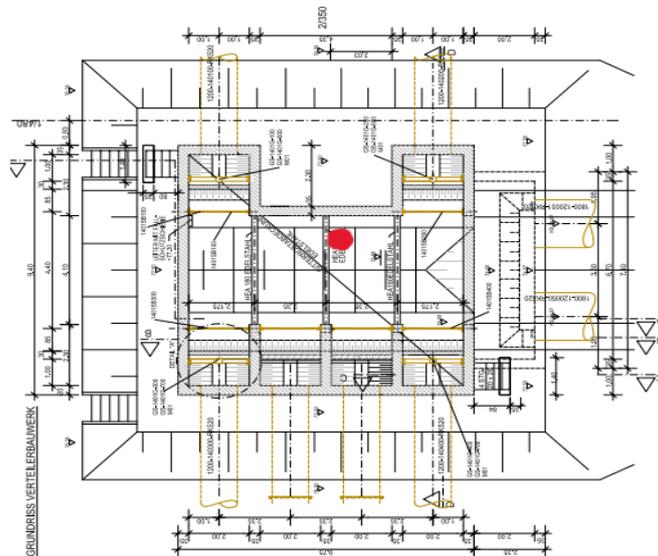


Abb. 21: Messsondenposition 1 im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken. [23]

3.1.3 Verteilerbauwerk der Nachklärbecken mit Sondenposition 2

Um herauszufinden, ob die Sondenposition 2 (siehe Abbildung 22) besser ist als die Position 1 (siehe Abbildung 21) werden die Proben am Verteilerbauwerk (siehe Abbildung 20a

und 20b) und an der Pumpe von der Gebläsesmessstation genommen (siehe Abbildung 3). Der Probenahmenverlauf ist identisch zu dem in Punkt 3.1.2 beschriebenen.

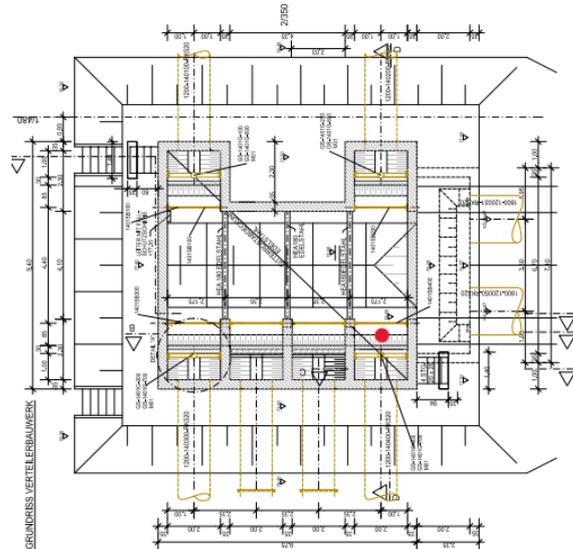


Abb. 22: Messsondenposition 2 im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken. [23]

3.2 Filtrieren der Proben

Bevor die Proben im Zentrallabor analysiert werden können, müssen diese direkt nach der Probenahme filtriert werden. So können Schwebstoffe und Schlamm entfernt werden, die bei den Messungen zu größeren Fehlern führen würden.

Für die Filtration wird eine 20 ml silikonfreie B.Braun Injekt® Einmalspritze verwendet mit Spritzenvorsatzfiltern Chromafil®GF/PET-45/25 der Firma Macherey-Nagel.

3.3 Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs

Für die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs gibt es im Labor zwei Möglichkeiten. Einerseits können diese nach DIN analysiert werden oder schnell und ohne größeren Aufwand mit Hilfe von Küvettenschnelltests.

3.3.1 Bestimmung nach DIN EN ISO 10304-1 2009-07

Für die Nitrat-Stickstoffanalyse nach DIN EN ISO 10304-1 2009-07 wird ein Ionenchromatograph DIONEX DX-120 mit Leitfähigkeitsdetektor und einem Automated Sampler AS40 verwendet. Diese stammen von der Firma DIONEX Corporation. Die Trennsäule DIONEX IonPac AS14 3 x 250 mm stammt ebenfalls von dieser Firma.

Der für die Analyse benötigte Eluent wird aus zwei Konzentraten hergestellt. Konzentrat 1 besteht aus 26,5 g Natriumcarbonat (Firma Merck) in 500 ml Reinstwasser. Das Konzentrat 2 sind 21,0 g Natriumhydrogencarbonat (Firma Merck) in 500 ml Reinstwasser.

Für die Herstellung des Eluenten werden in einem 1000 ml Maßkolben 500 ml destilliertes Wasser vorgelegt. Zu dem Wasser werden 9 ml Konzentrat 1 und 1,6 ml Konzentrat 2 pipettiert und bis zur Eichmarkierung mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der Eluent wird in eine Gaswaschflasche mit Fritte umgefüllt und für 30 min unter Vakuum im Ultraschallbad entgast. Zu Beginn der Messung wird der Blindwert bestimmt. Dafür wird destilliertes Wasser bei der Analysenserie mitgeführt.

Ionenchromatographische Bedingungen	
Oven Temp.	Raumtemperatur
Injection Volume	10 µl
Pump	On
SRS	On (100 mA)
Eluent Pressure	On (Druckluft)
UV	214 nm

Tab. 2: Ionenchromatographische Bedingungen.

Die für die Messung eingestellten ionenchromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 2 angegeben. Vor jeder Messung wird ein Standard mit einer Konzentration von 11,5 mg/l mitgeführt. Für die Kalibrierung werden die in Tabelle 3 aufgeführten Konzentrationen aus einer Nitrat-Standardlösung (Merck, 1000mg/l) in einem 100 ml Maßkolben hergestellt.

Kalibrierlösungen	Konzentration an Nitrat [mg/l]
1	5
2	15
3	30
4	50
5	100

Tab. 3: Kalibrierlösungen für die Bestimmung von Nitrat.

Für jede filtrierte Probe wird eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die anschließende qualitative Analyse erfolgt anhand der Retentionszeit der Nitrat-Ionen. Eine quantitative Bestimmung erfolgt dann nach dem Verfahren des externen Standards (siehe Punkt 2.4.3.1).

3.3.2 Bestimmung mit Küvettentest LCK339 und LCK340

Für den Küvettentest wird eine kleine Menge, je nach verwendetem Messwertbereich (LCK339 = 1,0 ml und LCK340 = 0,2 ml) der filtrierte Probe in die Küvette pipettiert. Anschließend wird die Lösung A (ist von der Firma Hach beschriftet) vorsichtig dazu pipettiert, bei dem LCK339 sind es 0,2 ml und bei dem LCK340 1,0 ml. Die Küvette wird verschlossen und gut geschüttelt. Danach bleibt die Küvette für 15 min stehen. Zum Schluss wird die Küvette mit einem Tuch kurz gereinigt und in den Küvettenschacht des Spektralphotometers DS2800 der Firma Hach gestellt. Durch den Strichcode an der Seite erkennt dieses automatisch welcher Stoff gemessen wird und zeigt den Nitrat-Stickstoffmesswert in mg/l.

3.4 Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs

Für die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs gibt es im Labor die beiden gleichen Möglichkeiten, wie bei Nitrat-Stickstoffanalyse nach DIN-Verfahren oder mit Küvettenschnelltest.

3.4.1 Bestimmung nach DIN EN ISO 11732:2005 (E23)

Um die Analyse nach DIN EN ISO 11732:2005 (E23) für Ammonium-Stickstoff durchzuführen wird ein FIA modula mit Autosampler der Firma Medizin- und Labortechnik Engineering GmbH eingesetzt. Außerdem wird eine Delutervorrichtung dieser Firma verwendet.

Für die Messung des Ammonium-Stickstoffs werden zwei Reagenzien hergestellt. Für die Reagenz 1 werden 15,4 g EDTA-Dinatriumsalz-Dihydrat (Applichem) und 6,4 g Borsäure (Merck) in 250 ml einer 1000 mmol/l Natriumhydroxidlösung (40 g NaOH in 1000 ml Reinstwasser) gelöst. Nachdem sich alles aufgelöst hat, wird die Lösung in einen 500 ml Maßkolben umgefüllt und bis zur Markierung mit Reinstwasser aufgefüllt.

Um die Reagenz 2 herstellen zu können, muss zu Beginn der Mischindikator hergestellt werden. Dafür werden 10 g Bromkresolviolett (Chemapol), 5 g Bromthymolblau (Chemapol), 2,5 g Kresolrot (Merck) und 45 g Kaliumchlorid (Merck) trocken vermischt und in einem Mörser vermengt. Anschließend werden 1,25 g des Mischindikators in ein 250 ml Maßkolben gegeben und mit 12 ml 1-Propanol versetzt. Nachdem sich alles gelöst hat, werden 12 ml einer 10 mmol/l Natriumhydroxidlösung hinzugegeben und dann mit Reinstwasser bis zur Markierung aufgefüllt. Von der hergestellten Ammonium-Indikatorlösung werden 20 ml in einen 500 ml Maßkolben gegeben und mit ungefähr 3,5 ml 10 mmol/l Natriumhydroxid versetzt. Die Lösung wird mit Reinstwasser bis zur Markierung aufgefüllt und für 2 h stehengelassen.

Die filtrierte Probe (siehe Punkt 3.2) wird in ein Messgefäß gefüllt und in den Autosampler gestellt. Mit Hilfe des Computers und des Programms „FIA control“ wird die Bestimmungsmethode ausgewählt und der geeignete Messbereich (1N = 0,05-1 mg/l oder 4N = 1-50 mg/l) bestimmt. Im Computer wird eine neue Kalibrierung eingestellt und bestätigt. Die Schläuche werden gespannt und mit Reinstwasser so lange gespült, bis keine Luft mehr im System ist. Im Anschluss wird die Reagenz 2 überprüft, dazu wird der Extinktionswert gemessen. Der Wert der Extinktion muss zwischen 0,5 und 0,55 liegen. Ist dies nicht der Fall, wird dieser mit der 10 mmol/l Natriumhydroxidlösung eingestellt. Die Schläuche für die Reagenzien kommen in die Reagenzienflaschen und die Probenabelle wird erstellt.

Um die Messung auswerten zu können, muss vor der eigentlichen Messung eine Kalibrierung durchgeführt werden. Dafür wird ein Kontrollstandard Ammonium-Standardlösung 1000 mg/l (Bernd Kraft) und ein Kalibrierstandard Ammonium-Standardlösung 1000 mg/l (Merck) verwendet. Die benötigten Verdünnungen der Kalibrier- und Kontrollstandards werden mit der Software „EasyPrep“ automatisch aus dem Kontrollstandard und Kalibrierstandard hergestellt. Als Überprüfungsstandard werden 0,5 mg/l; 5,0 mg/l bzw. 10 mg/l hergestellt.

Die Auswertung erfolgt ebenfalls über die FIA-Software, die zum Messen der Proben verwendet wird. Dabei erfolgt die Identifizierung des Ammonium-Stickstoffgehalts über den Extinktionsvergleich zwischen Standard und Probe.

3.4.2 Bestimmung mit Küvettentest LCK304 und LCK305

Zu Beginn wird die Siegelfolie von der aufgeschraubten DosiCap Zip entfernt. Anschließend kann das DosiCap abgeschraubt werden. Je nach verwendetem Messbereich wird ein bestimmtes Volumen in die Küvette pipettiert (LCK304 = 5,0 ml bzw. LCK305 = 0,5 ml). Das DosiCap wird sofort wieder aufgeschraubt (mit Riffelung nach oben) und die Küvette kräftig geschüttelt. Nachdem die Küvette für 15 min stehen gelassen wurde, wird diese mit einem Tuch gesäubert und im Spektrometer DR2008 der Firma Hach gemessen. Wie in Punkt 3.3.2 beschrieben, erkennt das Spektralphotometer die zu messende Methode automatisch durch den Strichcode auf der Küvette und gibt den Ammonium-Stickstoffwert in mg/l aus.

3.5 Bestimmung von Chlorid mit Küvettentest LCK311

Für die Chlorid-Bestimmung werden 0,1 ml filtrierte Probe in die Küvette pipettiert. Die Küvette wird verschlossen und vorsichtig geschwenkt. Nach 3 min Ruhezeit wird die Küvette mit einem Tuch gereinigt. Die Nullküvette wird in den Küvettenschacht des DR2800 der Firma Hach gestellt und der Messbereich 70-1000 mg/l Chlorid ausgewählt. Das Messgerät legt dann automatisch einen Nullbereich fest. Nach der Nullküvettenmessung wird diese aus dem Schacht entfernt und die Probe eingesetzt. Das DR2800 erkennt automatisch die Probe und gibt einen Messwert für Chlorid in mg/l für die untersuchte Probe an.

3.6 Bestimmung von Kalium nach DIN EN ISO 11885:2009-09

Für die Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie wird ein Spektrometer iCAP 6300 Dual der Firma ThermoFisher Scientific mit Zerstäuber und Autosampler ASX-520 verwendet. Zusätzlich wird das Spektrometer von einer Gasversorgungsanlage der Firma Air Liquide mit Argon versorgt.

Für die Messung wird zu Beginn die Messbereitschaft nach der Bedienungsanleitung des iCAP 6300 hergestellt. In Tabelle 5 sind die elementarspezifischen Messparameter aufgelistet.

Messparameter	
Messwiederholung	3
Probenspülzeit	45 s
Probeneinfuhr	Zerstäuber
Messrichtung	Axial / Radial
niedriger Wellenlängenbereich	30 / (15)
hoher Wellenlängenbereich	15 / (10)
Kalibrierung	linear
Wichtung	1 / Konzentration
Spülpumprate	50 U/min
Analysenpumprate	50 U/min
HF-Leistung	1150 W
Hilfgasstrom	0,5 l/min
Zerstäubergasstrom	0,5 l/min

Tab. 5: Elementarspezifische Messparameter für die Plasma-Atom-Emissionsspektroskopie.

Nach der Herstellung der Messbereitschaft erfolgt eine Überprüfung des Systems nach der Bedienungsanleitung des verwendeten Spektrometers. Nach Einhaltung der Parameter kann das Plasma gezündet werden. Anschließend wird eine 4-Punkt-Kalibrierung durchgeführt.

Die filtrierten Proben werden in Vials gefüllt und vermessen. Dies geschieht entsprechend der Bedienungsanleitung des iCAP 6300.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt durch die Software mit der aktuellen Kalibrierung.

3.7 Messsonde AN-ISE sc

3.7.1 Kalibrierung

Da die Membranen der ISE nicht zu 100 % selektiv sind muss eine Matrixkorrektur durchgeführt werden. Aufgrund der Matrixkorrektur kann eine Kalibrierung nicht mit der Standardlösung durchgeführt werden. In den folgenden zwei Punkten (3.7.1.1 und 3.7.1.2) werden die für die Untersuchungen angewendeten Kalibriermethoden beschrieben.

3.7.1.1 Methode 1

Die erste Kalibrierungsmöglichkeit erfolgt bei einem niedrigen Durchsatz (Massenstrom < 2000 m³/h) in der Kläranlage Halle-Nord. Die Onlinewerte für Ammonium und Nitrat sind dabei niedrig (Ammonium-Stickstoff < 0,3 mg/l und Nitrat-Stickstoff < 10 mg/l).

Für die Kalibrierung wird am Displaymodul der Messsonde das Feld SENSOR-SETUP angewählt. Mit der MATRIX1 werden die zu korrigierenden Parameter ausgewählt. Der Sensor speichert dann den aktuellen Messwert. Eine 1 l Mischprobe wird entnommen und im Labor sofort analysiert.

Nach der Analyse werden die im Labor bestimmten Werte über das Display eingetragen. Die Messsonde korrigiert dann automatisch die gespeicherten Messwerte.

3.7.1.2 Methode 2

Bei der zweiten Kalibriermethode wird eine Kalibrierung bei einem höheren Durchsatz (Massenstrom > 3000 m³/h) durchgeführt. Die Onlinemesswerte für Ammonium und Nitrat sind bei diesem Durchfluss höher als bei der Kalibriermethode 1 (Ammonium-Stickstoff > 0,5 mg/l und Nitrat-Stickstoff > 13 mg/l).

Bei dieser Kalibrierung wird ansonsten weiter verfahren, wie in Punkt 3.7.1 beschrieben.

3.7.2 Reinigung

Die Reinigung der AN-ISE sc erfolgt monatlich mit Reinstwasser. Dafür wird die Messsonde in ein großes Becherglas mit Reinstwasser getaucht. Anschließend werden die einzelnen Elektroden mit Hilfe einer Spritzflasche, die mit Reinstwasser gefüllt ist, abgespritzt. Mit dem mitgelieferten Schleifpapier wird anschließend die chloridselektive Elektrode vorsichtig poliert.

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Gebläsemessstation

Die Ergebnisse und die Auswertung der Proben untergliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil ist die Fehleranalyse. Der zweite Teil ist die Fehlerbehebung und anschließende Kontrolle, dass die gemessenen Proben mit den Onlinemessdaten übereinstimmen. Tabelle 6 zeigt den zugrunde gelegten Toleranzbereich für die Bachelorarbeit.

Messwert [mg/l]	Abweichung [mg/l]	Bemerkung
0,0 – 1,0	< 0,250	gute Übereinstimmung
0,0 – 1,0	> 0,250	schlechte Übereinstimmung
> 1,0	< 1,0	gute Übereinstimmung
> 1,0	> 1,0	schlechte Übereinstimmung

Tab. 6: Toleranzbereich für die Bachelorarbeit.

4.1.1 Fehleranalyse Gebläsemessstation

Die Ergebnisse der Messungen vom 09.06.21 bis 13.06.21 sind im Anhang Tabelle 1 zu finden und graphisch in Abbildung 23 und 24 dargestellt. Die Onlinemesswerte stammen von der Gebläsemessstation. Die Proben vom Verteilerbauwerk der Nachklärbecken wurden mit den Küvettentests analysiert.

Abbildung 23 zeigt den graphischen Verlauf der Messergebnisse von der Ammonium-Stickstoffbestimmung der Laborproben im Vergleich zu den von der Gebläsemessstation angezeigten Onlinemesswerten.

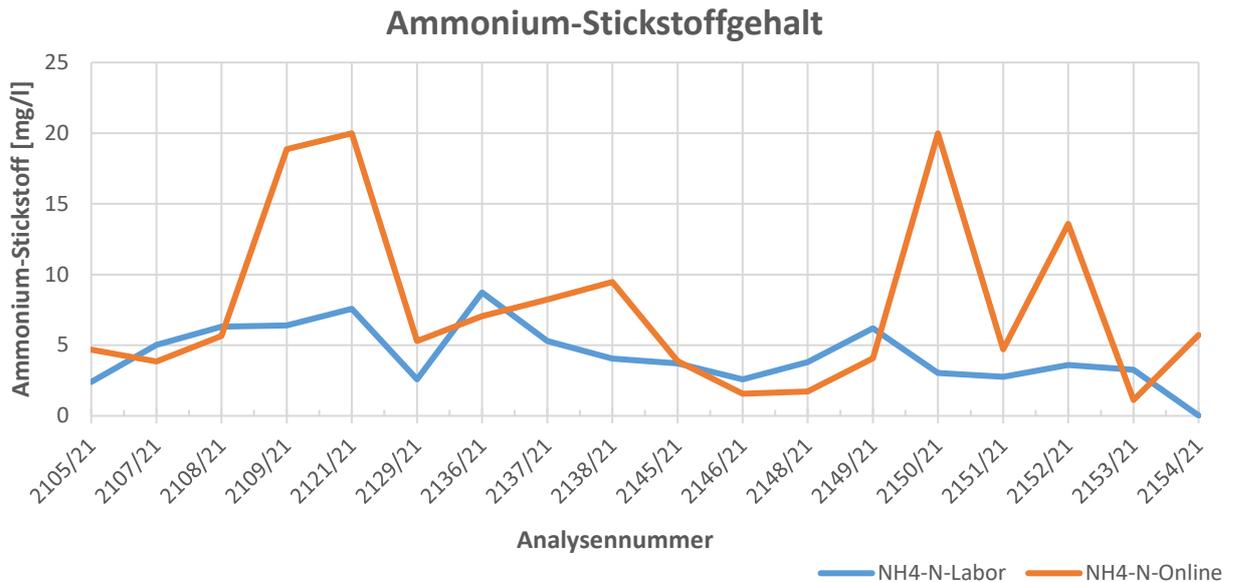


Abb. 23: Ammonium-Stickstoffwerte der Proben (blau) und die Onlinewerte (orange) der Gebläse- messstation im Vergleich.

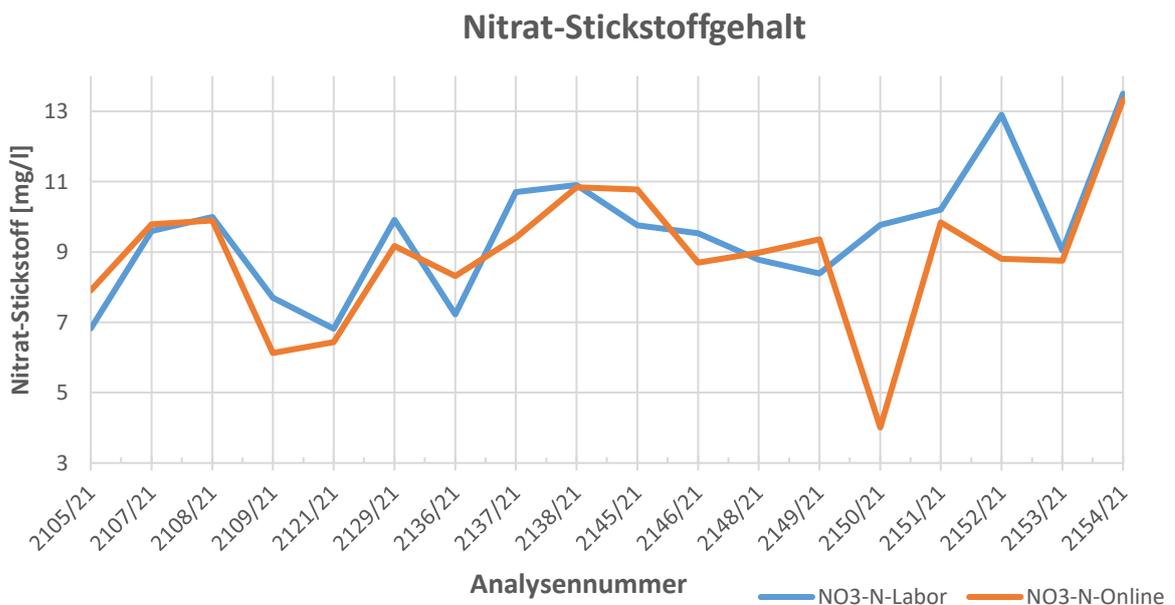


Abb. 24: Nitrat-Stickstoffwerte der Proben (blau) und die Onlinewerte (orange) der Gebläse- messstation im Vergleich.

Bei den Messwerten des Ammonium-Stickstoffs fällt auf, dass es starke Schwankungen zwischen der am Verteilerbauwerk der Nachklärbecken genommenen Probe und den online angezeigten Werten gibt. Am größten ist die Differenz bei den Analysennummern 2109/21; 2121/21 und 2125/21. Diese Differenz ist dabei größer als 10 mg/l und somit viel zu hoch, um damit die Kläranlage optimal zu betreiben. Bis auf 2108/21 und 2145/21 sind die Messwerte der weiteren Proben mindestens 1 mg/l von den Onlinemesswerten entfernt und somit ebenfalls außerhalb des in Tabelle 6 gewollten Toleranzbereiches.

In Abbildung 24 ist der Verlauf der Nitrat-Stickstoffmessung der im Labor untersuchten Proben im Vergleich zu den Onlinemesswerten dargestellt.

Im Gegensatz zu den Ammonium-Stickstoffwerten stimmen diese Messwerte gut mit den Onlinemesswerten überein. Sie bewegen sich in dem Toleranzbereich gemäß Tabelle 6. Eine Ausnahme bilden die letzten Messwerte, diese weichen mit mehr als einem mg/l von den Onlinewerten ab.

Um herausfinden zu können, wo der Fehler liegt und warum vor allem bei der Ammonium-Stickstoffmessung die starken Differenzen auftreten, wurde zur Kontrolle einmal am Tag eine Probe an der Ablaufmessstation genommen und analysiert. So sollte herausgefunden werden, ob der Fehler bei der Messmethode in der Gebläsemessstation oder in der Laboranalyse mit den Küvetten zu suchen ist. Dafür wurden die Messwerte der Ablaufmessstation mit den Onlinemesswerten der Ablaufmessstation auf ihre Genauigkeit überprüft. Außerdem wurden diese Werte mit den vom Verteilerbauwerk und der Gebläsemessstation verglichen. Die Werte der Messungen an der Ablaufmessstation stehen in Tabelle 7.

Datum	Probenahme Uhrzeit	Laborwerte		online Werte	
		NH4-N [mg/L]	NO3-N [mg/L]	NH4-N [mg/L]	NO3-N [mg/L]
09.06.2021	11:30	2,63	6,88	2,83	6,80
10.06.2021	08:59	7,36	6,98	7,85	6,49
11.06.2021	09:47	3,99	9,49	3,55	9,06
12.06.2021	08:12	7,58	4,03	7,02	4,67
13.06.2021	09:07	0,258	6,39	0,07	6,67

Tab. 7: Gemessene Probe und online Messwerte an der Ablaufmessstation.

Die im Labor analysierten Proben stimmen gut mit den Onlinemesswerten der Ablaufmessstation überein und erfüllen den geforderten Toleranzbereich (Tabelle 6). Da die Proben im Labor mit den Küvettentests analysiert wurden, wird davon ausgegangen, dass die Messwerte vom Verteilerbauwerk ebenfalls dem realen Wert gut entsprechen.

Desweiteren stimmen die Messwerte an der Ablaufmessstation eher mit den Messwerten vom Verteilerbauwerk überein, als mit denen der Gebläsemessstation. Eine Ausnahme stellen jedoch die Messungen an der Ablaufmessstation am 12.06. und 13.06.2021 dar. Diese an einem Wochenende gemessenen Werte weichen stärker von den Onlinemesswerten ab. Grund hierfür ist, dass die Kläranlage im nicht vollausgelasteten Betrieb ist und damit die Verweilzeit für das Abwasser in den einzelnen Reinigungsstufen größer ist als bei einer vollen Auslastung von Montag bis Freitag. Daher können die Bakterien, die mit dem Abwasser von den Belebungsbecken zu den Nachklärbecken transportiert werden, länger die im Abwasser befindlichen Stoffe abbauen bzw. umwandeln und ändern somit die Werte für Ammonium- und Nitrat-Stickstoff.

Mit der Analyse konnte festgestellt werden, dass der Fehler an der Gebläsemessstation zu suchen ist. Daher wurde diese im Anschluss näher betrachtet. Das Besondere in dem Messzeitraum vom 09.06.21 bis 13.06.21 war, dass sich in der Kläranlage durch den Umbau der Zentrifugen sehr viel Schlamm in den Belebungsbecken befand. Der Schlamm staute sich ebenfalls an der Pumpe, die zur Probenahme an der Gebläsemessstation dient (siehe Punkt 2.1.1). Abbildung 25 zeigt die Probenahmestelle mit dem Schlammüberschuss.



Abb. 25: Probenahmestelle der Gebläsemessstation mit übermäßig viel Schlamm (roter Pfeil markiert die Position der Pumpe).

Durch Heranziehen der Messmethoden der Gebläsemessstation (Punkt 2.1.1), für die Ammonium- und Nitrat-Stickstoffbestimmung kann eine Erklärung für die Messfehler gefunden werden. Die Nitrat-Stickstoffbestimmung ist im Großen und Ganzen unempfindlich. Daher gibt es bei diesen Werten auch keine großen Messfehler. Die zwei größeren Ausreißer aus Abbildung 24 lassen sich dadurch erklären, dass die Proben an einem Wochenende genommen wurden. Die Probenahme erfolgt am Verteilerbauwerk, diese kommt damit deutlich nach der Pumpe der Gebläsemessstation. Da gerade am Wochenende vormittags eine sehr geringe Durchflussrate herrscht, kommt es, wie schon beschrieben, zu sehr langen Verweilzeiten und zur Entmischung. Damit lassen sich die Messwertunterschiede bei Nitrat-Stickstoff erklären.

Bei Ammonium-Stickstoff sieht das Problem etwas anders aus. Vermutlich wird aus dem Schlamm weiteres Ammonium-Stickstoff ausgelöst und es kommt dadurch zu Falschmessungen bei der Gas-Elektrode. Im Folgenden soll dieser Fehler behoben werden.

4.1.2 Gebläsemessstation nach Fehlerbehebung

Nachdem der Schlamm in den Belebungsbecken vermindert wurde, konnte die Gebläsemessstation wieder in Betrieb genommen werden. Um zu sehen, ob die Werte der Gebläsemessstation mit denen an der Pumpe und denen am Verteilerbauwerk der Nachklärbecken übereinstimmen, wurden die genommen Proben im Labor mit den Küvettentests analysiert und mit den Onlinemesswerten verglichen. Die vollständige Messreihe vom 25.10.2021 bis 05.11.2021 ist im Anhang in Tabelle 2 zu finden und graphisch in den Abbildungen 26 und 27 dargestellt.

Die in Abbildung 26 dargestellten Ammonium-Stickstoffmesswerte zeigen an den verschiedenen Messstellen kaum Differenzen. Vor allem die genommenen Proben an der Pumpe stimmen sehr gut mit den Onlinedaten der Gebläsemessstation überein. Die Differenz zwischen den im Labor analysierten Proben von der Pumpenstelle und denen von der Gebläsemessstation sind sogar deutlich kleiner als 0,25 mg/l und erfüllen den selbstgesetzten Toleranzbereich aus Tabelle 6 ohne Probleme.

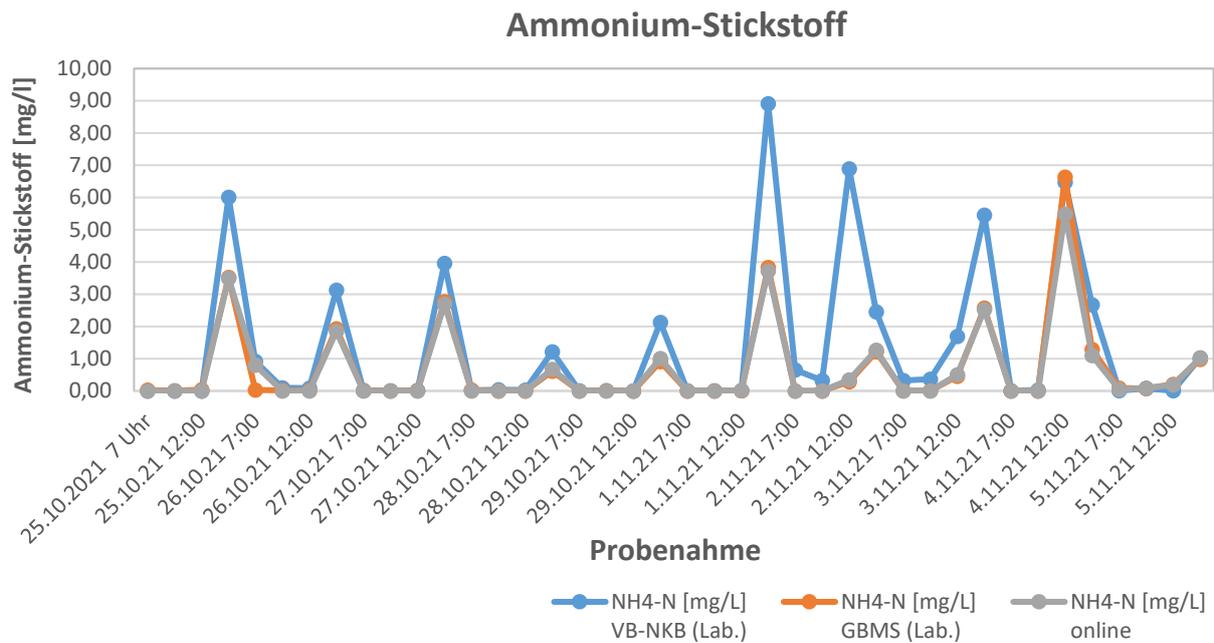


Abb. 26: Vergleich der Ammonium-Stickstoffwerte vom Verteilerbauwerk (blau), Pumpe an der Gebläsesessstation (orange) und die Onlinewerte der Gebläsesessstation (grau), nach der Fehlerbehebung.

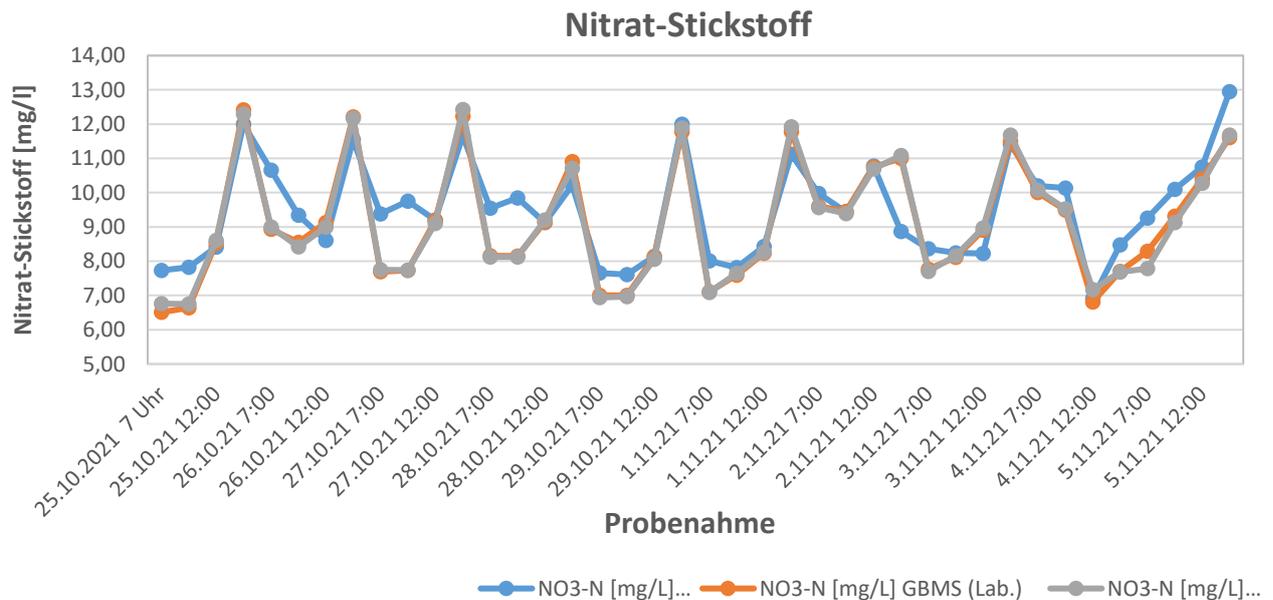


Abb. 27: Vergleich der Nitrat-Stickstoffwerte des Verteilerbauwerk (blau), Pumpe an der Gebläsesessstation (orange) und die Onlinewerte der Gebläsesessstation (grau), nach der Fehlerbehebung.

Die leichten Abweichungen bei dem Verteilerbauwerk der Nachklärbecken, gerade bei höheren Ammonium-Stickstoffwerten, erklärt sich dadurch, dass einerseits die Ammonium-Stickstoffmessung empfindlich ist und andererseits die beiden Probenahmestellen örtlich und zeitlich voneinander getrennt sind. Gegen 18 Uhr, wenn die hohen Werte gemessen werden, geht die Strömungsgeschwindigkeit wieder herunter. Dadurch kommen die zuvor gemessenen Proben von der Gebläsesessstation mit Verzögerung am Verteilerbauwerk an und

unterscheiden sich somit von den zur gleichen Zeit genommenen Messwerten an der Pumpe der Gebläsemessstation.

Die Übereinstimmung bei den Nitrat-Stickstoffwerten ist nach der Fehlerbehebung sogar noch besser als bei den Ammonium-Stickstoffwerten. Bei der Nitrat-Stickstoffmessung haben selbst die Werte vom Verteilerbauwerk eine geringere Differenz zu denen der Onlinemessdaten.

Dass die Messdaten vom Verteilerbauwerk besser passen als beim Ammonium-Stickstoff hängt damit zusammen, dass die Messung, im Gegensatz zur Ammonium-Stickstoffbestimmung deutlich unempfindlicher gegen Störeinflüsse ist und der zeitliche Unterschied kaum einen Einfluss hat, da die Schwankungen in den Werten beim Nitrat-Stickstoff in der Kläranlage sehr gering sind.

4.2 Messsonde AN-ISE sc im Verteilerbauwerk

Die Messsonde dient in erster Linie der Kontrolle der Onlinedaten von der Gebläsemessstation. Außerdem sollte sie in der Übergangszeit, bis der Fehler in der Gebläsemessstation behoben wurde, das Laborpersonal entlasten.

Dafür musste im Becken des Verteilerbauwerks die optimale Messposition gefunden werden und die Sonde so eingestellt werden, dass sie zuverlässige Werte liefert. Die Ergebnisse der Messreihen sind in den folgenden Punkten beschrieben.

4.2.1 Position 1 der Messsonde im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken

Die neue Messsonde wurde am 01.08.2021 geliefert und im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken installiert (siehe Abbildung 21). Am 09.08.2021 wurde die Messsonde nach Methode 1 kalibriert (siehe Punkt 3.7.1.1) und mit den Messungen begonnen. Die Messung der Proben erfolgte mit den Küvettschnelltests. Durch die Messungen sollte herausgefunden werden, ob die Position der Messsonde optimal ist oder verbessert werden muss. Die vollständigen Messergebnisse für die Ammonium- und Nitrat-Stickstoffmessungen sind im Anhang Tabelle 3 zu finden. Die Abbildungen 28 und 29 zeigen den graphischen Verlauf der Messungen.

Die in Abbildung 28 dargestellten Messwerte für die Ammonium-Stickstoffbestimmung zeigen zu Beginn der Messung eine gute Übereinstimmung. Ab dem 11.08.2021 entsteht eine größere Differenz zwischen den gemessenen Werten und den Werten der Messsonde.

Ein ähnliches Bild wie bei der Ammonium-Stickstoffbestimmung zeigt sich auch bei der Nitrat-Stickstoffbestimmung. Wie in Abbildung 28 zu erkennen ist, entfernen sich die anfänglich gleichen Werte mit der Zeit immer weiter von den Werten der Messsonde. Auffällig hierbei ist, dass die Proben vom Verteilerbauwerk und der Gebläsemessstation sehr ähnliche Werte haben. Die Messsondenwerte sind im Mittelwert 1,51 mg/l kleiner als die im Labor analysierten Proben. Für den Mittelwert wurde die Differenz zwischen dem Messwert des Verteilerbauwerks und dem Wert der Messsonde gebildet. Anschließend wurde aus allen Werten der Mittelwert gebildet. Die einzelnen Differenzen sind ebenfalls in der Tabelle im Anhang Tabelle 3 zu finden. Die Differenz von 1,51 mg/l ist nach dem selbstgesetzten Toleranzbereich nach Tabelle 6 zu groß.

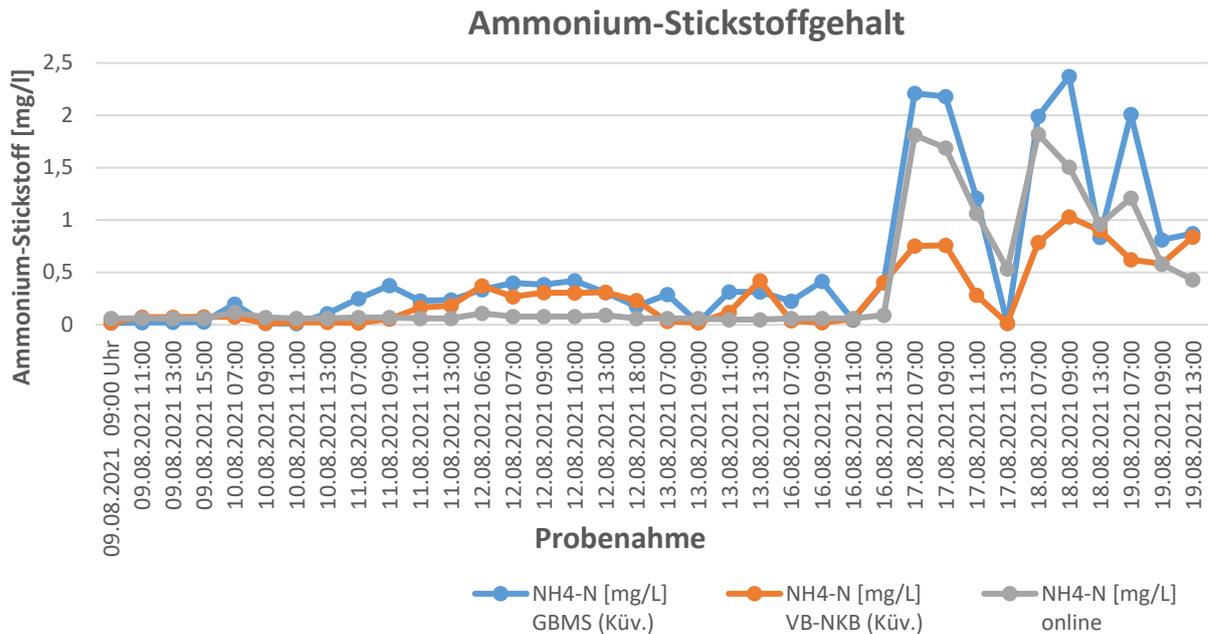


Abb. 28: Vergleich des Ammonium-Stickstoffgehalts im Verteilerbauwerk (orange), Probenahmestelle an der Gebläsesmessstation (blau) und die Onlinewerte der Messsonde (grau).

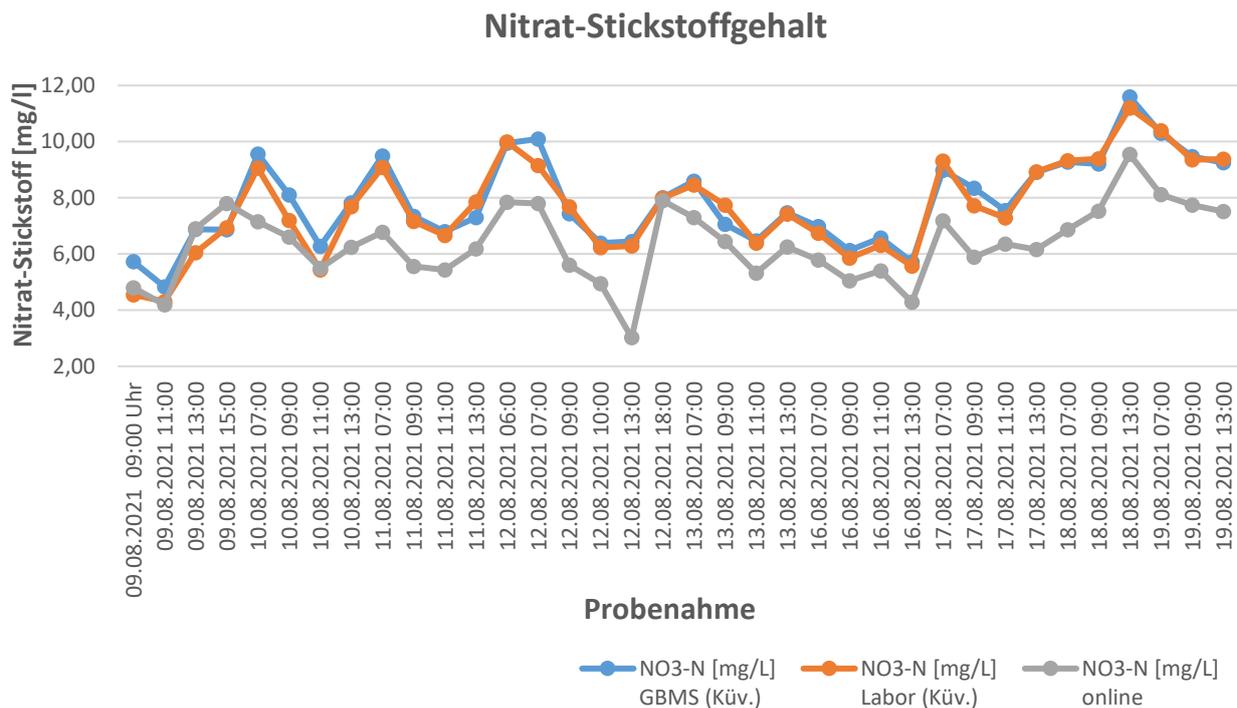


Abb. 29: Vergleich des Nitrat-Stickstoffgehalts im Verteilerbauwerk (orange), Probenahmestelle an der Gebläsesmessstation (blau) und die Onlinewerte der Messsonde (grau).

Um abschätzen zu können, wie genau die im Labor bestimmten Werte sind, wurden die Proben als Doppelbestimmung mit Küvettentest und nach DIN-Vorschrift analysiert. Als Beispiel sind in Abbildung 30 die Ammonium-Stickstoffwerte und die Nitrat-Stickstoffwerte in Abbildung 31 nach Küvettentest und DIN für die Probenahmestelle an der Gebläsesmessstation dargestellt. Die restlichen Werte sind ebenfalls in den Tabellen im Anhang Tabelle 3 zu finden.

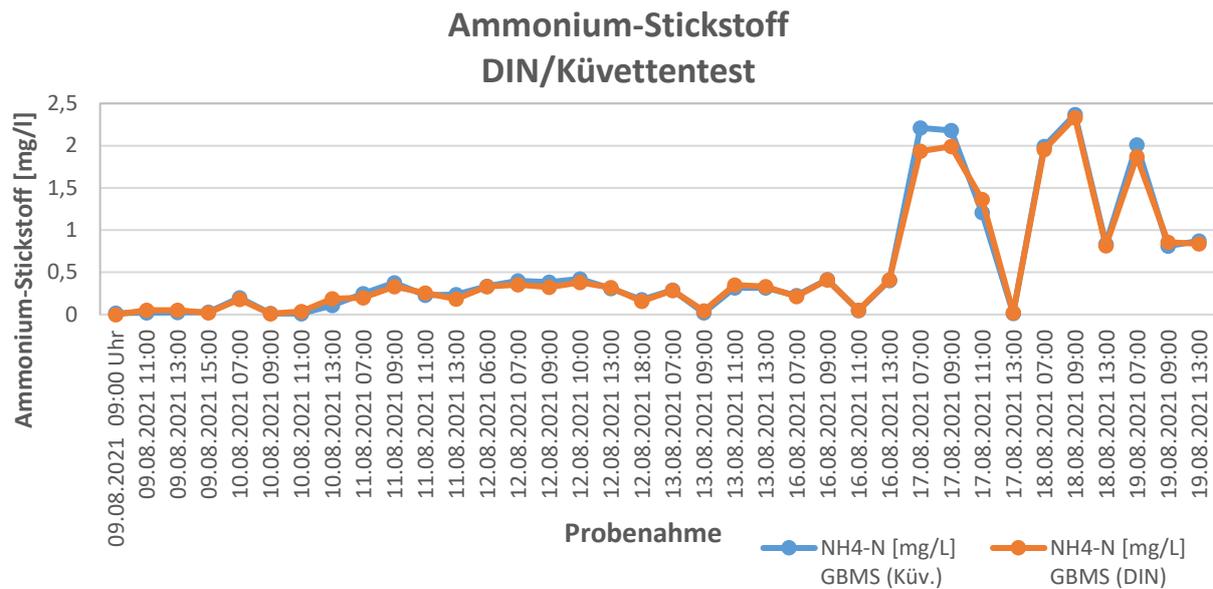


Abb. 30: Vergleich der Ammonium-Stickstoffwerte von der Probenahmestelle der Gebläsesmessstation mit Küvettest und DIN-Verfahren.

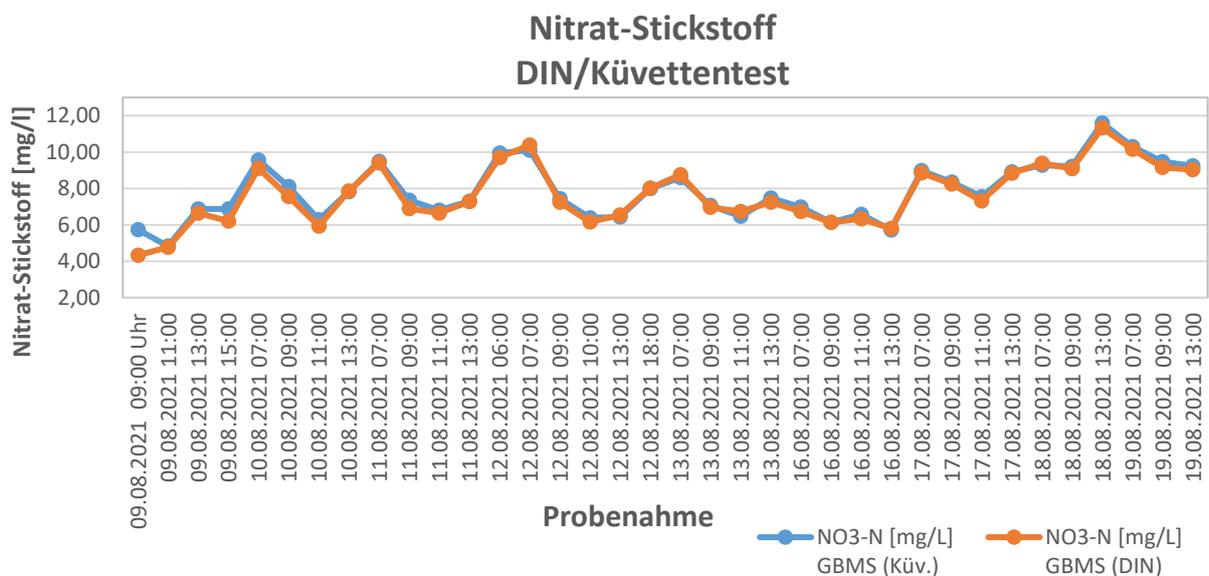


Abb. 31: Vergleich der Nitrat-Stickstoffwerte von der Probenahmestelle der Gebläsesmessstation mit Küvettest (blau) und DIN-Verfahren (orange).

Bei beiden Abbildungen fällt auf, dass die Werte für Ammonium- und Nitrat-Stickstoff mit den Küvettest sehr gut mit den nach dem DIN-Verfahren gemessenen Werten übereinstimmen. Die kleinen Ausnahmen bei Ammonium- und Nitrat-Stickstoff sind wahrscheinlich kleine Messfehler oder eventuelle Verunreinigungen gewesen.

Da die Messergebnisse in Abbildung 28 und 29 aufgrund der Schwankungen nicht optimal sind, muss an der Messsonde eine Optimierung stattfinden. Bei der Probenahme zu den Messungen ist aufgefallen, dass an der Messsonde eine Art Entmischung auftritt. Dies ist auch vermutlich der Grund warum die Werte der Proben deutlich von den Werten der Messsonde abweichen. Abbildung 32 zeigt, wie unterschiedlich die Proben zur gleichen Zeit aus dem Verteilerbauwerk sein können. Es ist dabei deutlich zu erkennen, dass die an der Messsonde genommene Probe fast ohne Schwebstoffe (Schlamm) ist.

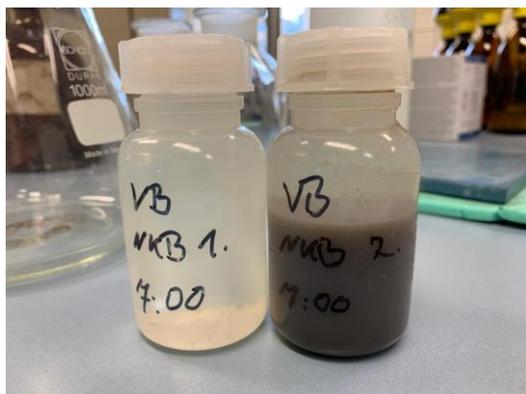


Abb. 32: Zeitgleich entnommene Proben an zwei unterschiedlichen Stellen im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken.

Wenn man den Aufbau des Verteilerbauwerks von Abbildung 11 bei der Fehlersuche mit einbezieht, dann stellt man fest, dass sich die Messsonde in einer Totzone befindet, die stark abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist. Damit befindet sie sich nicht direkt an den Zuläufen und auch nicht in der optimalen Höhe. Nimmt die Strömungsgeschwindigkeit zu kommt es zu einer besseren Durchmischung im Becken und somit nähern sich die Werte wieder an.

Da die Messsonde dauerhaft zuverlässige Werte liefern soll, muss diese somit umgehängt werden. Dies muss aber so geschehen, dass die Messsonde über den gesamten Tag, weitestgehend unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, zuverlässige Messwerte liefert.

4.2.2 Position 2 der Messsonde im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken

Am 22.10.2021 wurde die Messsonde an der Position 1 (Abbildung 21) abgebaut und an Position 2 (siehe Abbildung 22) neu aufgebaut. Diese Position ist vermutlich besser als die vorhergehende, da sich die Messsonde direkt an den Zuläufen in 2,70 m Tiefe befindet.

Die Messungen starteten am 25.10.2021 und unterteilten sich in drei Messreihen. Die eine Messreihe erfolgte mit einer vorherigen Kalibrierung nach Punkt 3.7.1.1. Die zweite Messreihe wurde am 17.11.2021 mit einer Kalibrierung nach Punkt 3.7.1.2 durchgeführt. Mit der dritten Messreihe wurde noch überprüft, ob die Matrix sich während der Messungen ändert und somit Einfluss auf die Messdaten nimmt.

Die Ergebnisse der Messungen sind im Anhang in Tabelle 4 zu finden und werden in den folgenden Punkten ausgewertet.

4.2.2.1 Kalibriermethode 1

Mit dieser Methode wurde die erste Messreihe durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonium- und Nitrat-Stickstoffmessung sind graphisch in Abbildung 33 und 35 dargestellt.

Die Ammonium-Stickstoffmessung in Abbildung 33 zeigt zu Beginn eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den einzelnen Messungen. Bei kleinen Konzentrationen sind die Abweichungen zwischen Onlinemesswert und Laborprobe kleiner als 0,1 mg/l und sind somit im Toleranzbereich nach Tabelle 6.

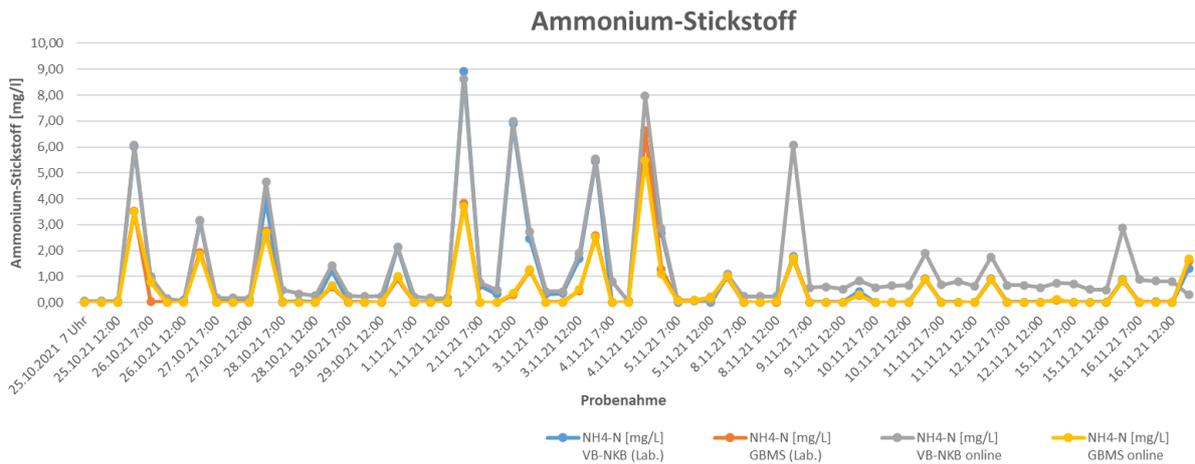


Abb. 33: Ammonium-Stickstoffwerte vom Verteilerbauwerk (blau), Pumpe an der Gebläsesmessstation (orange) und die Onlinewerte der Gebläsesmessstation (grau) bzw. von der Messsonde im Verteilerbauwerk (gelb) im Vergleich.

Auffällig an der Messreihe ist, dass bei den Messungen gegen 18 Uhr eine Diskrepanz zwischen den Werten des Verteilerbauwerks und der Gebläsesmessstation von mehr als 1 mg/l auftritt. Da die Laborwerte und die jeweilige Messeinrichtung trotzdem gut übereinstimmen, ist dies nicht so relevant. Die Unterschiede zwischen dem Verteilerbauwerk und der Gebläsesmessstation resultieren aus den unterschiedlichen Probenahmestellen und Strömungsgeschwindigkeiten in der Kläranlage.

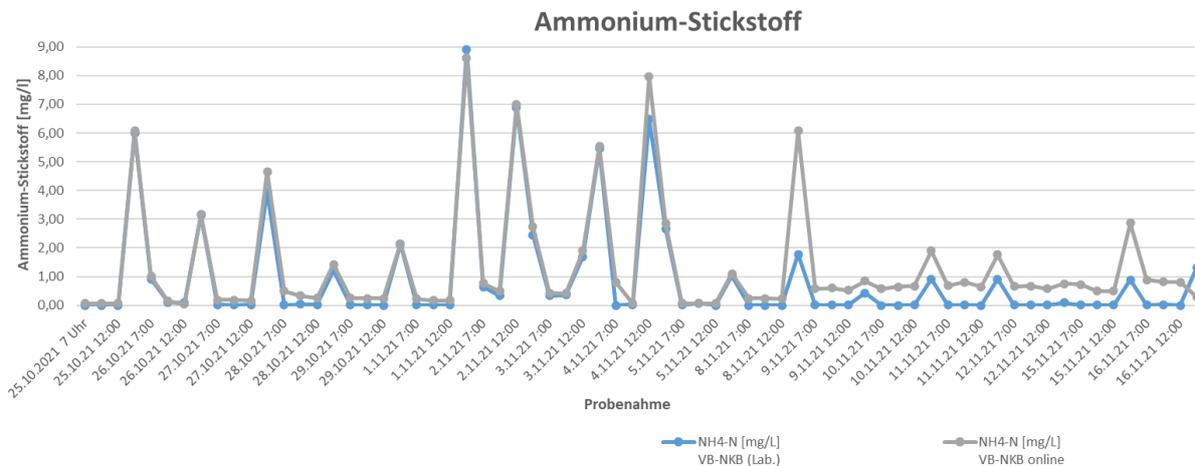


Abb. 34: Ammonium-Stickstoffwerte vom Verteilerbauwerk (blau) und die Onlinewerte der Messsonde im Verteilerbauwerk (grau) im Vergleich.

Um besser erkennen zu können, wann sich die Onlinewerte und Laborwerte am Verteilerbauwerk unterscheiden, wurden nur die Ammonium-Stickstoffwerte des Verteilerbauwerkes in Abbildung 34 graphisch dargestellt. Dabei fällt auf, dass sich die Werte aus dem Labor und der Onlinemesswerte voneinander entfernen. Ab dem 09.11.2021 ist die Differenz zwischen Onlinewert und Laborwert größer als 0,25 mg/l und somit auch nicht mehr im Toleranzbereich.

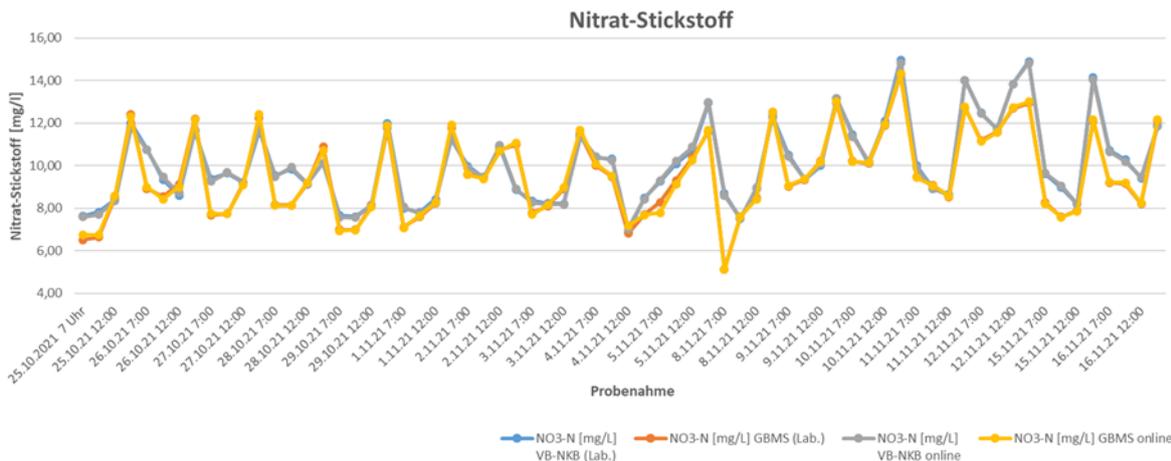


Abb. 35: Nitrat-Stickstoffwerte vom Verteilerbauwerk (blau), Pumpe an der Gebläsesmessstation (orange) und die Onlinewerte der Gebläsesmessstation (grau) bzw. von der Messsonde im Verteilerbauwerk (gelb) im Vergleich.

Bei den Nitrat-Stickstoffwerten ist die Differenz zwischen den Werten des Verteilerbauwerks der Nachklärbecken und der Gebläsesmessstation deutlicher zu erkennen als bei den Ammonium-Stickstoffmessungen. Diese Differenz lässt sich aber ebenfalls durch die unterschiedlichen Probennamestellen und Strömungsgeschwindigkeiten erklären. Die Laborwerte und die Onlinewerte der dazugehörigen Messstelle weichen kaum voneinander ab. Daher ist auch eine vereinzelt Darstellung der Messwerte nicht nötig, weil sich diese überlagern würden. Im Anhang Tabelle 4 sind die Abweichungen der Nitrat-Stickstoffwerte zu erkennen (Abbildung 35). Dabei fällt auf, dass die Abweichung deutlich unter 1 mg/l ist. Sie liegt im Mittelwert bei 0,10 mg/l.

Die Nitrat-Stickstoffmessung ist somit stabil über die Zeit. Da diese Konstanz bei der Ammonium-Stickstoffmessung nicht vorliegt, muss herausgefunden werden, warum dies der Fall ist. Dafür wurde eine Kalibrierung nach Methode 2 (siehe Punkt 3.7.1.2) durchgeführt und wird im Punkt 4.2.2.2 näher betrachtet und ausgewertet.

4.2.2.2 Kalibriermethode 2

Die Ergebnisse der Ammonium- und Nitrat-Stickstoffmessung mit der Kalibriermethode 2 sind ebenfalls im Anhang Tabelle 4 zu finden und graphisch in Abbildung 36 und 37 dargestellt.

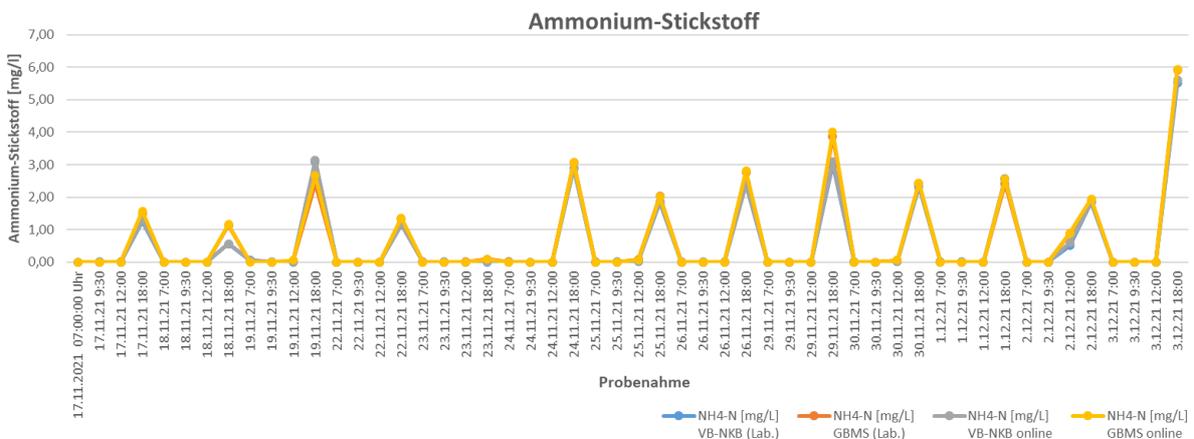


Abb. 36: Vergleich der Ammonium-Stickstoffwerte vom Verteilerbauwerk (blau), Pumpe an der Gebläsesmessstation (orange) und die Onlinewerte der Gebläsesmessstation (grau) bzw. von der Messsonde im Verteilerbauwerk (gelb).

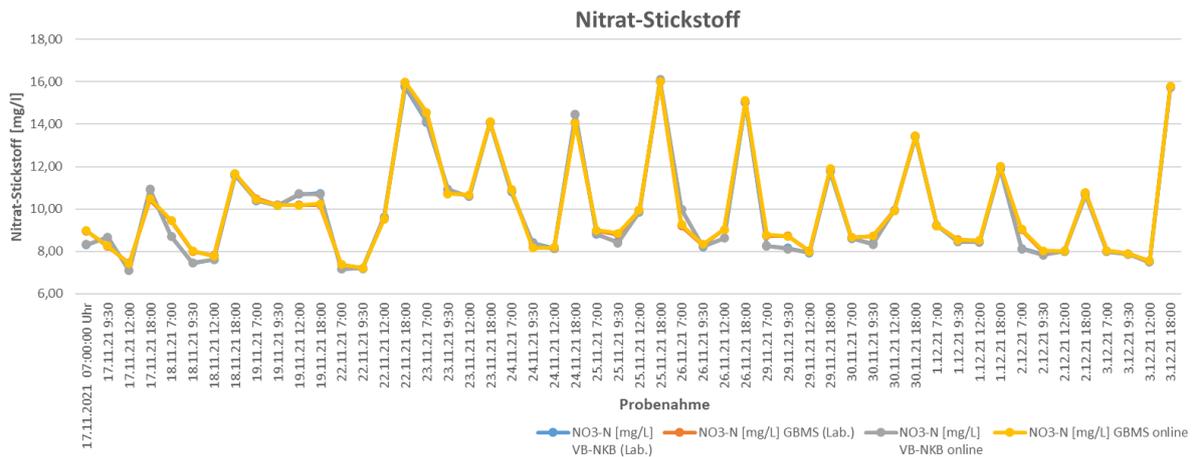


Abb. 37: Vergleich der Nitrat-Stickstoffwerte vom Verteilerbauwerk (blau), Pumpe an der Gebläsesstation (orange) und die Onlinewerte der Gebläsesstation (grau) bzw. von der Messsonde im Verteilerbauwerk (gelb).

Die Messergebnisse der Messreihe (nach Kalibrierung mit Methode 2) zeigen hier keine gravierenden Auffälligkeiten. Die Ammonium- und Nitrat-Stickstoffwerte sind über den gesamten Messzeitraum im Toleranzbereich nach Tabelle 6.

Es bietet sich daher eine Kalibrierung nach Methode 2 an. Dies belegen auch die errechneten mittleren Abweichungen aus den einzelnen Differenzen vom Onlinemesswert und Laborwert des Verteilerbauwerks (siehe Anhang Tabelle 4). Die Abweichung bei Nitrat-Stickstoff bei der Kalibriermethode 1 lag bei 0,10 mg/l. Dagegen ist die mittlere Abweichung bei Kalibriermethode 2 nur bei 0,02 mg/l. Dies ist immerhin eine leichte Verbesserung und auch ein Zeichen für eine gewisse Messkonstanz.

Noch deutlicher ist der Unterschied beim Ammonium-Stickstoff. Dort sinkt die mittlere Abweichung von 0,43 mg/l auf 0,01 mg/l.

Durch diese Verbesserung kann auch der Kalibrierzyklus bei einem Monat gehalten werden und entlastet somit das Laborpersonal. Außerdem besteht weiterhin ein guter Vergleich zwischen dem Verteilerbauwerk und der Gebläsesstation.

4.2.3 Matrixeinfluss

Im Zeitraum vom 08.11. bis 12.11.2021 gab es leichte Abweichungen bei der Ammonium-Stickstoffmessung (siehe Punkt 4.2.2.1). Daher wurde zum Vergleich der Zeitraum vom 29.11. bis 03.12.2021 hinzugezogen, wo es kaum Abweichungen in der Ammonium-Stickstoffmessung gab (siehe Punkt 4.2.2.2). Es lag die Vermutung nahe, dass Kalium-Ionen bei der Ammonium-Stickstoffsonde störend wirken, sodass die Werte stark schwanken und somit die Messung verfälschen könnten.

Um herauszufinden, ob es während der Messungen eine Änderung der Matrix (Kalium- und Chloridgehalt) gab und ob diese Änderungen Einfluss auf die Messergebnisse hatten, wurde an zwei verschiedenen Wochen diese auf die störenden Ionen Chlorid und Kalium untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 zu finden.

Datum	Chloridgehalt [mg/l]	Kaliumgehalt [mg/l]
08.11.2021	254	24,7
09.11.2021	237	23,6
10.11.2021	233	24,1
11.11.2021	250	24,7
12.11.2021	225	22,0
29.11.2021	222	22,5
30.11.2021	258	25,9
01.12.2021	241	24,1
02.12.2021	239	25,0
03.12.2021	231	23,2

Tab. 7: Chlorid- und Kaliumgehalt der untersuchten Proben.

Bei der Messung fiel auf, dass die Ergebnisse für Chlorid und Kalium kaum schwankten. Wie in Tabelle 7 zu erkennen ist, ändern sich diese kaum. Da laut Firma Hach eine Kompensation bis 1000 mg/l Chlorid und Kalium möglich ist, gibt es dahingehend auch genug Spielraum. Man kann daher festhalten, dass die Abweichungen bei der Ammonium-Stickstoffmessung vom Punkt 4.2.2.1 eher auf die Kalibrierung zurückzuführen sind und nicht, wie in Tabelle 7 ersichtlich, an der Matrix liegen kann, da störende Ionen kaum eine Rolle spielen.

5 Fazit

Abschließend ist festzustellen, dass die neue Messsonde im Verteilerbauwerk der Nachklärbecken zuverlässige Werte liefert.

Diese Feststellung wird belegt durch die Messungen mit den zwei beschriebenen Möglichkeiten der Kalibrierung. Die Kalibrierung nach der Kalibriermethode 2 ist dabei bevorzugt zu verwenden, da diese über einen längeren Zeitraum auch bei hohen Ammonium- bzw. Nitrat-Stickstoffkonzentrationen genauere Messwerte liefert.

Außerdem konnte herausgefunden werden, weshalb die Analysatoreinheiten für Ammonium und Nitrat-Stickstoff in der Gebläsemessstation fehlerhafte Messwerte lieferten. Dies lag an dem Übermaß an Belebungschlamm, der sich in der Ablaufrinne der Belebungsbecken sammelte und somit auch von der Pumpe der Gebläsemessstation mit aufgenommen wurde. Durch den Schlamm gelangt vor allem Ammonium nach der Ultrafiltration mit in den Messkreislauf und verfälschte somit die Messung.

Nachdem die Menge des Schlammes in den Belebungsbecken reduziert werden konnte, lieferte auch die Gebläsemessstation zuverlässige Ergebnisse.

Da die Messsonde von der Matrix abhängig ist, wurde ebenfalls ihr Einfluss untersucht. Es konnte aber keine signifikante Veränderung der Matrix nachgewiesen werden, die Einfluss auf die Messsonde nehmen könnte.

Einen starken Einfluss auf die Matrix kann eventuell der Winterdienst haben, da durch das Streusalz verstärkt Chlorid in das Abwasser gerät. Dies konnte mit der Arbeit nicht untersucht werden, da während der Messungen der Winterdienst kein Streusalz einsetzen musste. Daher wäre diese Untersuchung eine Möglichkeit für eine gesonderte Projektarbeit.

Ebenfalls konnte mit den Messungen der Umbau gerechtfertigt werden. Die Messwerte der Messsonde können als Vergleichswerte für die Gebläsemessstation und die Ablaufmessstation herangezogen werden.

Ein Nachteil an der Messsonde ist jedoch die monatliche Kalibrierung, die erforderlich ist, wie sich aus den Messergebnissen ergibt.

6 Anhang

Tabelle 1: Messungen vom 09.06. -13.06.2021.

Datum	Analysen- nummer	Probenahme Uhrzeit	Laborwerte		online Werte	
			NH4-N [mg/l] Labor	NO3-N [mg/l] Labor	NH4-N [mg/l] online	NO3-N [mg/l] online
09.06.2021	2105/21	11:25	2,4	6,83	4,69	7,91
	2107/21	15:04	5,01	9,6	3,84	9,79
	2108/21	17:04	6,31	10	5,65	9,9
10.06.2021	2109/21	05:56	6,4	7,7	18,87	6,13
	2121/21	08:55	7,58	6,82	19,99	6,44
	2129/21	11:54	2,57	9,91	5,3	9,17
	2136/21	14:40	8,73	7,23	7,06	8,32
	2137/21	17:07	5,30	10,7	8,22	9,41
11.06.2021	2138/21	05:54	4,04	10,9	9,46	10,84
	2145/21	09:41	3,72	9,76	3,87	10,78
	2146/21	11:59	2,57	9,53	1,57	8,70
	2148/21	14:52	3,79	8,78	1,72	8,98
	2149/21	17:11	6,2	8,39	4,07	9,36
12.06.2021	2150/21	08:07	3,03	9,77	19,99	4,01
	2151/21	12:44	2,75	10,2	4,71	9,84
13.06.2021	2152/21	09:00	3,60	12,9	13,58	8,81
	2153/21	14:20	3,25	9,04	1,12	8,75
	2154/21	19:15	0,02	13,5	5,72	13,33

Tabelle 2: Messungen vom 25.10.-05.11.2021.

Datum	Uhrzeit	Verteilerbauwerk			Gebläsemessstation				
		Analysennummer	NH4-N [mg/l] (Lab.)	NO3-N [mg/l] (Lab.)	Analysennummer	NH4-N [mg/l] (Lab)	NO3-N [mg/l] (Lab.)	NH4-N [mg/l] online	NO3-N [mg/l] online
25.10.2022	07:00	1021/01	0,00	7,73	1021/02	0,03	6,51	0,00	6,76
	09:30	1021/03	0,00	7,82	1021/04	0,01	6,64	0,00	6,75
	12:00	1021/05	0,00	8,41	1021/06	0,03	8,53	0,00	8,61
	18:00	1021/07	6,01	12,00	1021/08	3,52	12,42	3,49	12,30
26.10.2021	07:00	1021/09	0,92	10,66	1021/10	0,03	8,93	0,80	9,00
	09:30	1021/11	0,10	9,34	1021/12	0,02	8,55	0,00	8,42
	12:00	1021/13	0,09	8,61	1021/14	0,02	9,13	0,00	9,00
	18:00	1021/15	3,13	11,54	1021/16	1,93	12,21	1,85	12,17
27.10.2021	07:00	1021/17	0,02	9,38	1021/18	0,01	7,69	0,00	7,75
	09:30	1021/19	0,01	9,75	1021/20	0,00	7,73	0,00	7,74
	12:00	1021/21	0,02	9,20	1021/22	0,00	9,18	0,00	9,10
	18:00	1021/23	3,96	11,66	1021/24	2,77	12,23	2,69	12,43
28.10.2021	07:00	1021/25	0,01	9,55	1021/26	0,02	8,16	0,00	8,12
	09:30	1021/27	0,04	9,85	1021/28	0,00	8,15	0,00	8,12
	12:00	1021/29	0,03	9,13	1021/30	0,00	9,15	0,00	9,20
	18:00	1021/31	1,22	10,22	1021/32	0,61	10,91	0,67	10,71
29.10.2021	07:00	1021/33	0,01	7,66	1021/34	0,00	7,00	0,00	6,94
	09:30	1021/35	0,01	7,61	1021/36	0,01	7,00	0,00	6,97
	12:00	1021/37	0,00	8,14	1021/38	0,00	8,12	0,00	8,06
	18:00	1021/39	2,13	12,00	1021/40	0,91	11,77	1,01	11,89
01.11.2021	07:00	1121/01	0,01	8,01	1121/02	0,00	7,11	0,00	7,09
	09:30	1121/03	0,01	7,81	1121/04	0,00	7,59	0,00	7,65
	12:00	1121/05	0,01	8,43	1121/06	0,01	8,23	0,02	8,26
	18:00	1121/07	8,91	11,12	1121/08	3,83	11,77	3,72	11,92
02.11.2021	07:00	1121/09	0,65	9,98	1121/10	0,00	9,60	0,00	9,57
	09:30	1121/11	0,33	9,44	1121/12	0,00	9,45	0,00	9,39
	12:00	1121/13	6,89	10,78	1121/14	0,29	10,75	0,35	10,69
	18:00	1121/15	2,45	8,87	1121/16	1,22	11,00	1,27	11,08
03.11.2021	07:00	1121/17	0,33	8,36	1121/18	0,01	7,77	0,00	7,70
	09:30	1121/19	0,36	8,24	1121/20	0,01	8,11	0,00	8,16
	12:00	1121/21	1,69	8,22	1121/22	0,45	8,90	0,50	8,97
	18:00	1121/23	5,46	11,41	1121/24	2,57	11,49	2,52	11,68
04.11.2021	07:00	1121/25	0,00	10,20	1121/26	0,00	10,00	0,00	10,07
	09:30	1121/27	0,03	10,13	1121/28	0,00	9,49	0,00	9,53
	12:00	1121/29	6,48	6,91	1121/30	6,63	6,81	5,49	7,17
	18:00	1121/31	2,67	8,48	1121/32	1,29	7,70	1,10	7,68
05.11.2021	07:00	1121/33	0,01	9,26	1121/34	0,09	8,29	0,05	7,79
	09:30	1121/35	0,08	10,10	1121/36	0,08	9,31	0,09	9,13
	12:00	1121/37	0,00	10,75	1121/38	0,21	10,40	0,19	10,27
	18:00	1121/39	1,03	12,95	1121/40	0,98	11,61	1,02	11,68

Tabelle 3: Messungen 09.08. bis 19.08. Gebläsemessstation (GBMS) und Verteilerbauwerk der Nachklärbecken (VB-NKB).

		Ammonium-Stickstoff				Nitrat-Stickstoff			
Datum	Uhrzeit	Laborwerte			Messonde	Laborwerte			Messonde
		NH4-N [mg/l] GBMS (Küv.)	NH4-N [mg/l] GBMS (DIN)	NH4-N [mg/l] VB-NKB (Küv.)	NH4-N [mg/l]	NO3-N [mg/l] GBMS (Küv.)	NO3-N [mg/l] GBMS (DIN)	NO3-N [mg/l] Labor (Küv.)	NO3-N [mg/l]
09.08.2021	09:00	0,018	0,050	0,022	0,06	5,73	4,33	4,55	4,80
	11:00	0,022	0,050	0,074	0,06	4,83	4,77	4,31	4,20
	13:00	0,025	0,050	0,072	0,06	6,88	6,64	6,05	6,90
	15:00	0,029	0,020	0,076	0,06	6,87	6,21	6,94	7,80
10.08.2021	07:00	0,198	0,180	0,077	0,12	9,56	9,10	9,06	7,15
	09:00	0,015	0,010	0,014	0,07	8,11	7,56	7,20	6,60
	11:00	0,011	0,035	0,023	0,06	6,28	5,92	5,43	5,49
	13:00	0,107	0,189	0,023	0,06	7,82	7,85	7,68	6,24
11.08.2021	07:00	0,250	0,198	0,019	0,07	9,49	9,40	9,08	6,78
	09:00	0,376	0,332	0,056	0,07	7,34	6,90	7,16	5,56
	11:00	0,229	0,256	0,165	0,06	6,80	6,64	6,66	5,43
	13:00	0,237	0,184	0,183	0,06	7,30	7,28	7,86	6,18
12.08.2021	06:00	0,334	0,333	0,371	0,11	9,95	9,70	9,99	7,84
	07:00	0,398	0,353	0,268	0,08	10,10	10,39	9,15	7,80
	09:00	0,383	0,324	0,309	0,08	7,43	7,25	7,69	5,60
	10:00	0,421	0,379	0,306	0,08	6,39	6,15	6,23	4,95
	13:00	0,308	0,321	0,311	0,09	6,44	6,54	6,29	3,02
	18:00	0,178	0,157	0,231	0,06	8,00	8,01	7,99	7,90
13.08.2021	07:00	0,291	0,285	0,035	0,06	8,60	8,76	8,46	7,30
	09:00	0,020	0,043	0,020	0,06	7,06	6,96	7,74	6,45
	11:00	0,315	0,350	0,120	0,05	6,47	6,73	6,39	5,32
	13:00	0,315	0,333	0,420	0,05	7,47	7,24	7,42	6,25
16.08.2021	07:00	0,227	0,213	0,041	0,06	6,98	6,73	6,74	5,79
	09:00	0,415	0,410	0,020	0,06	6,13	6,14	5,85	5,05
	11:00	0,047	0,050	0,054	0,06	6,57	6,33	6,31	5,40
	13:00	0,402	0,411	0,406	0,09	5,72	5,81	5,57	4,29
17.08.2021	07:00	2,21	1,93	0,752	1,81	8,98	8,85	9,31	7,19
	09:00	2,18	1,99	0,760	1,69	8,35	8,24	7,72	5,89
	11:00	1,21	1,36	0,283	1,07	7,55	7,31	7,29	6,36
	13:00	0,015	0,021	0,015	0,54	8,91	8,84	8,92	6,16
18.08.2021	07:00	1,990	1,955	0,788	1,82	9,28	9,38	9,32	6,87
	09:00	2,370	2,333	1,030	1,51	9,21	9,08	9,39	7,53
	13:00	0,835	0,816	0,899	0,96	11,60	11,33	11,20	9,55
19.08.2021	07:00	2,010	1,872	0,621	1,21	10,30	10,16	10,39	8,12
	09:00	0,811	0,856	0,582	0,58	9,47	9,16	9,36	7,74
	13:00	0,871	0,838	0,837	0,43	9,25	9,04	9,38	7,51

Tabelle 4: Messungen vom 25.10.2021 bis 16.11.2021 und vom 17.11.2021 bis 03.12.2021.

Datum	Zeit	Verteilerbauwerk der Nachklärbecken						Gebläsesmessstation			
		NH4-N [mg/l] VB-NKB (Lab.)	NO3-N [mg/l] VB-NKB (Lab.)	NH4-N [mg/l] online	NO3-N [mg/l] online	Differenz NH4-N lab-onl. [mg/l]	Differenz NO3-N lab-onl. [mg/l]	NH4-N [mg/l] GBMS (Lab.)	NO3-N [mg/l] GBMS (Lab.)	NH4-N [mg/l] online	NO3-N [mg/l] online
25.10.2021	07:00	0,00	7,73	0,01	7,59	0,01	0,14	0,01	6,51	0,00	6,76
	09:30	0,00	7,82	0,01	7,70	0,01	0,12	0,01	6,64	0,00	6,75
	12:00	0,00	8,41	0,01	8,35	0,01	0,06	0,02	8,53	0,00	8,61
	18:00	6,01	12,00	6,07	11,81	0,06	0,19	3,52	12,42	3,49	12,30
26.10.2021	07:00	0,92	10,66	1,01	10,75	0,09	0,09	0,03	8,93	0,80	9,00
	09:30	0,10	9,34	0,14	9,48	0,04	0,14	0,02	8,55	0,00	8,42
	12:00	0,09	8,61	0,04	8,73	0,05	0,12	0,02	9,13	0,00	9,00
	18:00	3,13	11,54	3,16	11,68	0,03	0,14	1,93	12,21	1,85	12,17
27.10.2021	07:00	0,02	9,38	0,18	9,27	0,16	0,12	0,01	7,69	0,00	7,75
	09:30	0,01	9,75	0,18	9,68	0,17	0,07	0,00	7,73	0,00	7,74
	12:00	0,02	9,20	0,16	9,24	0,14	0,04	0,00	9,18	0,00	9,10
	18:00	3,96	11,66	4,66	11,78	0,70	0,12	2,77	12,23	2,69	12,43
28.10.2021	07:00	0,01	9,55	0,49	9,49	0,48	0,07	0,02	8,16	0,00	8,12
	09:30	0,04	9,85	0,34	9,93	0,30	0,08	0,00	8,15	0,00	8,12
	12:00	0,03	9,13	0,26	9,18	0,23	0,04	0,00	9,15	0,00	9,20
	18:00	1,22	10,22	1,43	10,14	0,21	0,09	0,61	10,91	0,67	10,71
29.10.2021	07:00	0,01	7,66	0,26	7,58	0,25	0,08	0,00	7,00	0,00	6,94
	09:30	0,01	7,61	0,24	7,56	0,23	0,06	0,01	7,00	0,00	6,97
	12:00	0,00	8,14	0,24	8,18	0,24	0,04	0,00	8,12	0,00	8,06
	18:00	2,13	12,00	2,15	11,84	0,02	0,16	0,91	11,77	1,01	11,89
01.11.2021	07:00	0,01	8,01	0,23	8,05	0,22	0,04	0,00	7,11	0,00	7,09
	09:30	0,01	7,81	0,18	7,77	0,17	0,04	0,00	7,59	0,00	7,65
	12:00	0,01	8,43	0,17	8,31	0,16	0,13	0,01	8,23	0,02	8,26
	18:00	8,91	11,12	8,62	11,30	0,29	0,18	3,83	11,77	3,72	11,92
02.11.2021	07:00	0,65	9,98	0,77	9,90	0,12	0,09	0,00	9,60	0,00	9,57
	09:30	0,33	9,44	0,49	9,48	0,16	0,04	0,00	9,45	0,00	9,39
	12:00	6,89	10,78	7,00	10,95	0,11	0,17	0,29	10,75	0,35	10,69
	18:00	2,45	8,87	2,73	8,93	0,28	0,06	1,22	11,00	1,27	11,08
03.11.2021	07:00	0,33	8,36	0,43	8,28	0,10	0,08	0,01	7,77	0,00	7,70
	09:30	0,36	8,24	0,42	8,18	0,06	0,06	0,01	8,11	0,00	8,16
	12:00	1,69	8,22	1,90	8,18	0,21	0,04	0,45	8,90	0,50	8,97
	18:00	5,46	11,41	5,54	11,35	0,08	0,06	2,57	11,49	2,52	11,68
04.11.2021	07:00	0,00	10,20	0,81	10,43	0,80	0,23	0,00	10,00	0,00	10,07
	09:30	0,03	10,13	0,06	10,26	0,03	0,13	0,00	9,49	0,00	9,53
	12:00	6,48	6,91	7,97	7,04	1,49	0,13	6,63	6,81	5,49	7,17
	18:00	2,67	8,48	2,86	8,42	0,19	0,06	1,29	7,70	1,10	7,68
05.11.2021	07:00	0,01	9,26	0,06	9,32	0,06	0,06	0,09	8,29	0,05	7,79

	09:30	0,08	10,10	0,06	10,21	0,02	0,11	0,08	9,31	0,09	9,13
	12:00	0,00	10,75	0,06	10,88	0,06	0,13	0,21	10,40	0,19	10,27
	18:00	1,03	12,95	1,10	13,00	0,07	0,05	0,98	11,61	1,02	11,68
08.11.2021	07:00	0,00	8,70	0,24	8,61	0,24	0,09	0,01	5,23	0,00	5,12
	09:30	0,00	7,43	0,17	7,51	0,17	0,08	0,00	7,81	0,00	7,62
	12:00	0,00	8,90	0,16	8,97	0,16	0,07	0,02	8,48	0,03	8,42
	18:00	1,78	12,35	5,08	12,26	3,30	0,09	1,67	12,43	1,71	12,53
09.11.2021	07:00	0,01	10,51	0,47	10,42	0,46	0,09	0,00	9,23	0,00	9,06
	09:30	0,01	9,25	0,43	9,36	0,42	0,11	0,00	9,55	0,00	9,39
	12:00	0,01	10,01	0,42	10,07	0,41	0,06	0,01	10,44	0,00	10,20
	18:00	0,33	13,26	0,64	13,18	0,31	0,08	0,29	12,95	0,30	13,01
10.11.2021	07:00	0,00	11,48	0,58	11,37	0,58	0,11	0,00	10,32	0,00	10,20
	09:30	0,00	10,00	0,65	10,20	0,65	0,20	0,00	10,41	0,00	10,14
	12:00	0,01	12,09	0,67	12,01	0,66	0,08	0,00	11,80	0,00	11,94
	18:00	0,91	15,00	1,90	14,82	0,99	0,18	0,89	14,01	0,90	14,32
11.11.2021	07:00	0,01	10,01	0,68	9,90	0,67	0,11	0,00	9,48	0,00	9,43
	09:30	0,01	8,83	0,81	8,91	0,80	0,08	0,00	9,19	0,00	9,07
	12:00	0,00	8,51	0,64	8,68	0,64	0,17	0,00	8,73	0,00	8,56
	18:00	0,92	14,03	1,76	14,03	0,85	0,00	0,88	12,61	0,89	12,76
12.11.2021	07:00	0,01	12,39	0,66	12,46	0,65	0,07	0,00	11,19	0,00	11,14
	09:30	0,01	11,63	0,67	11,72	0,66	0,09	0,00	11,68	0,00	11,56
	12:00	0,01	13,94	0,58	13,85	0,58	0,09	0,00	12,69	0,00	12,75
	18:00	0,09	14,90	0,75	14,83	0,66	0,07	0,10	12,95	0,12	13,01
15.11.2021	07:00	0,01	9,52	0,72	9,65	0,71	0,13	0,00	8,26	0,00	8,19
	09:30	0,01	8,97	0,50	9,07	0,49	0,10	0,00	7,69	0,00	7,58
	12:00	0,01	8,00	0,49	8,19	0,48	0,19	0,00	7,99	0,00	7,86
	18:00	0,88	14,17	2,87	14,06	1,99	0,11	0,84	12,11	0,86	12,17
16.11.2021	07:00	0,02	10,72	0,89	10,65	0,88	0,07	0,01	9,31	0,00	9,22
	09:30	0,01	10,28	0,82	10,20	0,81	0,08	0,01	9,24	0,00	9,20
	12:00	0,02	9,42	0,81	9,48	0,79	0,06	0,01	8,22	0,00	8,25
	18:00	1,73	12,01	0,30	11,84	1,43	0,17	1,70	12,11	1,68	12,18
Mittelwert						0,43	0,10				
17.11.2021	07:00	0,01	8,21	0,00	8,23	0,01	0,02	0,01	8,47	0,00	8,48
	09:30	0,01	8,28	0,00	8,31	0,01	0,03	0,01	8,23	0,00	8,26
	12:00	0,01	7,10	0,00	7,09	0,01	0,01	0,01	7,22	0,00	7,21
	18:00	1,33	10,92	1,30	10,94	0,03	0,02	1,56	10,73	1,57	10,70
18.11.2021	07:00	0,00	8,71	0,00	8,70	0,00	0,01	0,00	9,38	0,00	9,36
	09:30	0,00	7,57	0,00	7,47	0,00	0,10	0,00	8,04	0,00	8,04
	12:00	0,01	7,61	0,00	7,60	0,01	0,01	0,00	7,75	0,00	7,77
	18:00	0,67	12,60	0,66	12,56	0,01	0,04	1,12	12,60	1,16	12,67
19.11.2021	07:00	0,07	11,40	0,07	11,40	0,00	0,00	0,01	11,50	0,00	11,44
	09:30	0,00	10,20	0,01	10,20	0,01	0,00	0,00	10,19	0,00	10,17
	12:00	0,01	10,70	0,01	10,72	0,00	0,02	0,02	10,20	0,01	10,17
	18:00	3,10	10,70	3,14	10,69	0,04	0,01	2,86	10,25	2,87	10,24

22.11.2021	07:00	0,01	7,20	0,00	7,18	0,01	0,02	0,00	7,35	0,00	7,38
	09:30	0,00	7,25	0,00	7,18	0,00	0,07	0,00	7,24	0,00	7,22
	12:00	0,00	9,60	0,00	9,64	0,00	0,04	0,00	9,60	0,00	9,61
	18:00	1,28	15,87	1,26	15,84	0,02	0,03	1,33	15,97	1,36	15,99
23.11.2021	07:00	0,01	14,14	0,01	14,16	0,00	0,02	0,00	14,51	0,00	14,56
	09:30	0,01	10,94	0,00	10,94	0,01	0,00	0,01	10,75	0,00	10,71
	12:00	0,01	10,60	0,00	10,59	0,01	0,01	0,00	10,63	0,00	10,68
	18:00	0,01	14,09	0,01	14,09	0,00	0,00	0,06	14,09	0,07	14,11
24.11.2021	07:00	0,01	10,88	0,00	10,85	0,01	0,03	0,04	10,90	0,00	10,93
	09:30	0,00	8,18	0,00	8,21	0,00	0,03	0,00	8,38	0,00	8,36
	12:00	0,00	8,14	0,00	8,13	0,00	0,01	0,00	8,37	0,00	8,38
	18:00	2,79	14,46	2,90	14,48	0,11	0,02	0,07	14,00	3,07	14,06
25.11.2021	07:00	0,00	8,91	0,01	8,91	0,01	0,00	0,01	9,00	0,00	9,01
	09:30	0,00	8,25	0,01	8,23	0,01	0,02	0,00	8,78	0,00	8,77
	12:00	0,00	8,90	0,00	8,90	0,00	0,00	0,00	8,96	0,00	8,97
	18:00	1,96	16,00	1,94	15,99	0,02	0,01	2,01	15,90	2,08	15,91
26.11.2021	07:00	0,01	9,39	0,01	9,37	0,01	0,02	0,00	10,20	0,00	10,27
	09:30	0,01	8,11	0,01	8,15	0,00	0,04	0,00	8,21	0,00	8,22
	12:00	0,01	8,62	0,01	8,62	0,00	0,00	0,00	8,91	0,00	8,92
	18:00	2,40	15,00	2,37	14,99	0,03	0,01	2,72	15,01	2,77	15,05
29.11.2021	07:00	0,00	8,26	0,00	8,25	0,00	0,01	0,00	8,77	0,00	8,78
	09:30	0,00	8,08	0,00	8,10	0,00	0,02	0,01	8,79	0,00	8,71
	12:00	0,00	7,93	0,00	7,94	0,00	0,01	0,00	8,01	0,00	8,03
	18:00	3,06	11,90	3,08	11,88	0,02	0,02	3,92	11,95	4,01	11,98
30.11.2021	07:00	0,01	8,71	0,01	8,70	0,00	0,01	0,00	8,77	0,01	8,77
	09:30	0,00	8,35	0,01	8,33	0,01	0,02	0,00	8,84	0,01	8,87
	12:00	0,00	9,90	0,01	9,89	0,01	0,01	0,00	9,90	0,01	9,92
	18:00	2,40	13,35	2,38	13,35	0,02	0,00	2,40	13,36	2,45	13,38
01.12.2021	07:00	0,00	9,18	0,00	9,18	0,00	0,00	0,00	9,18	0,00	9,19
	09:30	0,02	8,39	0,01	8,37	0,01	0,02	0,00	8,45	0,00	8,43
	12:00	0,00	8,38	0,00	8,36	0,00	0,02	0,00	8,42	0,00	8,41
	18:00	2,63	12,00	2,63	11,99	0,00	0,01	2,64	12,00	2,66	12,04
02.12.2021	07:00	0,00	8,09	0,00	8,08	0,00	0,01	0,00	9,08	0,00	9,11
	09:30	0,00	8,00	0,00	7,98	0,00	0,02	0,00	8,03	0,00	8,07
	12:00	0,51	8,04	0,49	8,04	0,02	0,00	0,90	8,04	0,92	8,05
	18:00	1,97	10,61	1,96	10,61	0,01	0,00	1,97	10,60	1,98	10,62
03.12.2021	07:00	0,00	10,01	0,01	9,99	0,01	0,02	0,00	10,04	0,00	10,03
	09:30	0,01	9,91	0,01	9,93	0,00	0,02	0,01	9,91	0,00	9,92
	12:00	0,01	7,46	0,01	7,45	0,00	0,01	0,00	7,48	0,00	7,50
	18:00	5,70	15,81	5,73	15,80	0,03	0,01	5,97	15,81	5,99	15,84
Mittelwert						0,01	0,02				

Literaturverzeichnis

1. www.mineralienatlas.de. Abgerufen 10.03.2022. <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/anoxisch?lang=de>.
2. www.wenglor.com. Abgerufen 10.03.2022. <https://www.wenglor.com/de/Ansprechzeit//cxmCID72909>.
3. Prof. Dr. Ulrich Förstner. 2012 (8. Auflage). „Umwelttechnik“. Springer, Heidelberg.
5. Charles E. Mortimer, Prof. Dr. Ulrich Müller. 2010 (10. Auflage). „Chemie“. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart.
6. www.biologie-seite.de. Abgerufen 10.03.2022. [https://www.biologie-seite.de/Biologie/Hypoxie_\(%C3%96kologie\)](https://www.biologie-seite.de/Biologie/Hypoxie_(%C3%96kologie)).
7. www.chemie.de. Abgerufen 10.03.2022. <https://www.chemie.de/lexikon/Analysenprobe.html>.
8. Torsten Arndt. 2019 (3. Auflage), „Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik“. Springer, Heidelberg.
9. Thomas Merlin, Robert Rautenbach. 2004 (2. Auflage). „Membranverfahren“. Springer, Heidelberg.
10. Friedrich Oehme. 1991 (2. Auflage). „Ionenselektive Elektroden“. Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg.
11. www.wikipedia.org. Abgerufen 10.03.2022. <https://de.wikipedia.org/wiki/Referenzmaterial>.
12. Klaus Wegmann. 1987 (1. Auflage). „Meyers Kleines Lexikon – Ökologie“. Bibliographisches Institut, Berlin.
13. Prof. Dr. Jens Hagen. 2017 (2. Auflage). „Chemiereaktoren“. WILEY-VCH Verlag, Weinheim.
14. Tobias Brauner. 2021. „Industrieprojekt“. Hochschule Merseburg.
15. www.hws-halle.de. Abgerufen 02.01.2022. <https://hws-halle.de/privatkunden/wasser/abwasser/klaeranlage-halle-nord>.
16. www.umweltbundesamt.de. Abgerufen 10.01.2021 <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser>.
17. www.bmu.de. Abgerufen 10.01.2022. <https://www.bmu.de/themen/wasser-abfall-boden/binnengewasser/gewaesserschutzrecht/deutschland/das-wasserhaushaltsgesetz/>.
18. www.bmu.de. Abgerufen 10.01.2022. <https://www.bmu.de/gesetz/siebte-verordnung-zur-aenderung-der-abwasserverordnung/>.
19. www.bmu.de. 22.01.2020. <https://www.bmu.de/gesetz/verordnung-zur-neuordnung-der-klaerschlammsverwertung/>.
20. www.roempp.thieme.de. Abgerufen 08.01.2022. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-01139>.
21. www.wikipedia.de. Abgerufen 04.01.2022. <https://de.wikipedia.org/wiki/Kl%C3%A4ranlage>.
22. www.baslerhofmann.de. Abgerufen 18.01.2022. <https://www.baslerhofmann.de/projekte/details/life-cycle-management-fuer-gewerbeimmobilien-im-industriepark-hoehst-frankfurt-am-main.html>.
23. Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft GmbH. Baupläne Kläranlage Halle-Nord. Halle (Saale).
24. Firma Hach. 2021 (9. Ausgabe). Betriebsanleitung AMTAX sc.
25. Firma Hach. 2012. Nitrat Messung - Nitrat-Sonden mit UV- und ISE-Technologie.
26. Prof. Dr. Ivo C. Ivanov. Präsentation: „Spektroskopische Methoden“.
27. www.physik.cosmos-indirekt.de. Abgerufen 20.01.2022. <https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/UV/VIS-Spektroskopie>.
28. www.de.hach.com. Abgerufen 16.01.2022. <https://de.hach.com/probenvorbereitung/filtrax-eco-probenfiltrations-system/family?productCategoryId=23357946666>.

29. [www.labomedic.de](https://www.labomedic.de/de/useletter/85-der-messfehler-werden-von-der-ph-elektrode-verursacht). Abgerufen 09.02.2022. <https://www.labomedic.de/de/useletter/85-der-messfehler-werden-von-der-ph-elektrode-verursacht>.
30. Wojciciech Halicki. 2004. Stickstoffentfernung in naturnahen zweistufigen Klärverfahren. Oldenbourg Industrieverlag GmbH
31. www.dwa-bayern.de. Abgerufen 20.01.2022. file:///C:/Users/hws1210/Downloads/Leitfaden_DWA_Bayern_2-14_Stickstoffbilanz-kommAbwasser.pdf.
32. Klaus Hänel. 1986. Biologische Abwasserreinigung im Belebtschlamm. Leipzig VEB Fustav Fischer Verlag
33. www.roempp.thieme.de. Abgerufen 08.01.2022. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-04-00526>.
34. Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft GmbH. Prüfvorschriften für das Zentrallabor. Halle (Saale).
35. www.yumpu.com. Abgerufen 29.02.2022. <https://www.yumpu.com/de/document/view/2461872/ionenaustauschchromatographie>
36. Bernd Hitzmann, Thomas Scheper. 2018. „Bioprozessanalytik und -steuerung“. Springer.
37. Firma Hach. 2020. Hach LCK Küvetten-Test-System.
38. Firma Hach. 2019. Arbeitsvorschrift für LCK 339 und LCK 340.
39. Firma Hach. 2019. Arbeitsvorschrift für LCK 304 und LCK 305.
40. Rolf Pohling. 2015. „Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse“. Springer, Heidelberg.
41. www.techniklexikon.net. Abgerufen 05.02.2022. <http://www.techniklexikon.net/d/atom-emissionsspektroskopie/atom-emissionsspektroskopie.htm>.
42. Firma Hach. 2019. Arbeitsvorschrift für LCK 311.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Abschlussarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war.

Tobias Brauner