

Untersuchungen zum Eignungs- nachweis des Prozess-Nephelometers AMI TURBIWELL für die Online- Routinemessung der Trübung bei der Trinkwasseraufbereitung

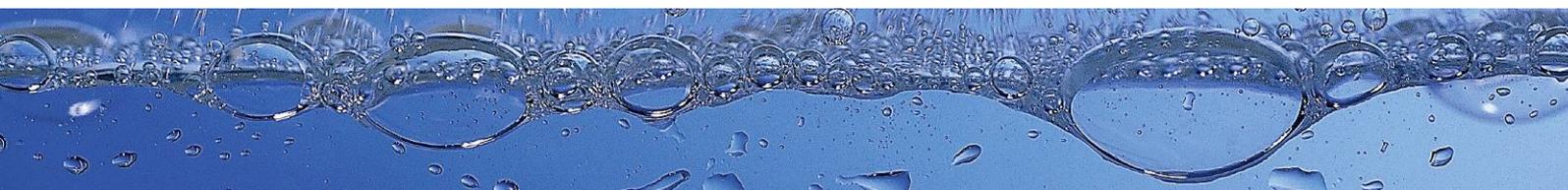


Gutachten zum Angebot 10223/2011/21787

August 2011

SWAN Analytische Instrumente GmbH

Dipl.-Phys. Ralf Rochelmeyer



Bearbeitung

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
- Wassertechnologie –
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr

www.iww-online.de

Dr.-Ing. A. Nahrstedt (Projektleiter)
Telefon: 0208 40303-330
a.nahrstedt@iww-online.de

René Herzog
Telefon: 0208 40303-381
r.herzog@iww-online.de

Wissenschaftlicher Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. R. Gimbel

SWAN Analytische Instrumente GmbH
Langewiesener Str. 32
98693 Illmenau

Geschäftsführer Dipl.-Phys. Ralf Rochelmeyer
info@swaninstrumente.de
www.swan.ch

Bearbeitungszeitraum: Juni 2011 bis August 2011

[IWWBericht-swan.doc](#)

Geschäftsführung:
Dr.-Ing. Wolf Merkel, Klaus-Dieter Neumann
Wissenschaftliches Direktorium:
Prof. Dr.-Ing. Rolf Gimbel (Sprecher), Prof. Dr. Hans-Curt Flemming
Prof. Dr. Andreas Hoffman, Prof. Dr. Torsten C. Schmidt, Prof. Dr. Christoph Schüth



Amtsgericht Duisburg HRB Nr. 15508
Sparkasse Mülheim an der Ruhr BLZ 362 500 00 Konto 300 031 250
Commerzbank AG Mülheim an der Ruhr BLZ 362 400 45 Konto 76 36 236
Internet: www.iww-online.de

Management Summary/Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde untersucht, ob das Prozess-Nephelometer AMI TURBIWELL von SWAN Analytische Instrumente GmbH (SWAN) für Messungen von sehr kleinen Trübungen im Bereich von 0,1 FNU geeignet ist, wie es bei der Überwachung von Trinkwasser und von Trinkwasseraufbereitungsverfahren notwendig ist. Die Eignung des Geräts wurde anhand einer statistischen Auswertung von Kalibrierdaten und einer wiederholten Bestimmung eines Nullwerts ermittelt. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen und Berechnungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Die Messungen mit dem Messgerät AMI TURBIWELL entsprechen voll den Anforderungen der DIN EN ISO 7027, so dass mit ihm normgerechte Trübungsmessungen möglich sind.
- Mit einem partikelfrei filtrierten Wasser wurde ein **Nullwert** von **0,007 FNU** erhalten. Dieser Wert liegt sehr dicht an dem durch die Eigenstreuung der Wassermoleküle verursachten physikalischen Nullwert für die Trübung.
- Die Kalibrierdaten, die mit einem normgerecht hergestellten Formazin-Standard gemessen wurden, stimmten nahezu ideal mit der werksseitigen Kalibrierung des Geräts überein. Die sehr gute **Richtigkeit** der Messwerte zeigt sich in der mittleren **Steigung der Kalibriergeraden von $1,002 \pm 0,039$** .
- Eine sehr gute **Genauigkeit** der Messungen konnte anhand der relativen Verfahrensstandardabweichung von unter **0,84 %** belegt werden. Der Vertrauensbereich der Methode liegt innerhalb eines Korridors von $\pm 0,005$ FNU und die mittlere Bestimmungsgrenze (X_B) kann mit **$0,023 \pm 0,008$ FNU** angegeben werden.
- Die Trübung eines Trinkwassers im Bereich von 0,1 FNU ist mit dem AMI TURBIWELL sehr gut reproduzierbar und auf $\pm 0,005$ FNU genau meßbar.
- Die untere Arbeitsbereichsgrenze liegt im Mittel bei **$0,009 \pm 0,003$ FNU** und erlaubt somit auch ein präzises Monitoring auch extrem geringer Trübungen.

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

Mülheim an der Ruhr, den 30.08.2011



Dr.-Ing. W. Merkel

i. A.



Dr.-Ing. A. Nahrstedt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Hintergrund	1
1.1	Ziel des Projekts	1
1.2	Auftrag und Projektdurchführung	3
2	Material und Chemikalien	3
2.1	Trübungsmessgerät AMI TURBIWELL	3
2.2	Durchflussapparatur zur Kalibrierung	5
2.3	Standards und sonstige Materialien	6
3	Durchführung	7
3.1	Ermittlung von Trübungsblindwerten	7
3.2	Ermittlung der Kalibrierfunktion im Messbereich bis etwa 2 FNU	7
4	Ergebnisse und deren Diskussion	8
4.1	Trübungsblindwert	8
4.2	Kalibrierfunktion im Messbereich bis etwa 2 FNU und Verfahrenskenndaten	8
5	Literatur	11
6	Anhang	12

1 Einleitung und Hintergrund

1.1 Ziel des Projekts

Seit vielen Jahrzehnten sind Betriebsmessgeräte zur Trübungsmessung bei der Trinkwasseraufbereitung (TWA) oder auch Trinkwassereinspeisung in ein Verteilungsnetz im Einsatz. Seit Ende der 90er Jahre hat sich ihre Bedeutung aber wesentlich verändert, da man sowohl international als auch in Deutschland erkannte, welche Schlüsselposition den Filtrationsverfahren zukommt und wie wichtig die Überwachung ihrer Abscheideleistung ist. Man musste einsehen, dass eine reine Trinkwasserdesinfektion im Falle mikrobiologisch belasteter Rohwässer keine ausreichende Sicherheit bietet, um ein hygienisch einwandfreies Trinkwasser an den Verbraucher abgeben zu können. Die TrinkwV 2001 und ihre Änderungsverordnung TrinkwV 2011 erheben daher die Forderung, eine öffentliche Versorgung mit Trinkwasser nach einem Multi-Barrieren-Prinzip aufzubauen, indem neben dem Ressourcenschutz die adäquate Aufbereitung der Rohwässer zu Trinkwasser eine der wesentlichen Sicherheitsbarrieren darstellt. Es besteht gemäß TrinkwV 2001 und TrinkwV 2011 bereits in dem Falle ein Aufbereitungsgebot, in dem ein Einfluss von Oberflächenwasser auf das Rohwasser nur anzunehmen ist. Erst im Anschluss daran kann eine Desinfektion erfolgen.

Bei der Frage nach den gesetzlichen Anforderungen an die Trübung im Trinkwasser ist daher eine Unterscheidung je nach Rohwasserqualität vorzunehmen. Minimalziel einer Aufbereitung muss die Einhaltung der Forderung nach § 4(1) sowie der Grenzwerte für die in Anlage 1 Teil 1, Anlage 2 und Anlage 3 der TrinkwV 2001 und TrinkwV 2011 genannten Parameter sein. Für Trinkwasser gilt daher am Ausgang des Wasserwerks der generelle Grenzwert für die Trübung von 1,0 NTU. Kommt jedoch ein Desinfektionsverfahren zur Anwendung, ist § 11 zu beachten, der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren regelt und ihre Zulassung und der zu beachtenden Randbedingungen in einer beim Umweltbundesamt (UBA) geführten und i. d. R. halbjährlich publizierten "**Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001**" unter Strafbewährung vorschreibt.

Diese "§-11-Liste" fordert unter anderem, dass eine Partikelabscheidung im Rahmen der TWA derart weitgehend erfolgen muss, dass vor der Anwendung eines Desinfektionsverfahrens Trübungen von 0,1 bis 0,2 NTU zu erreichen, falls möglich, sogar zu unterschreiten sind. Zudem wird auf eine Mitteilung der Trinkwasserkommission des UBA aus dem Jahr 1997 hingewiesen wird, die noch weitergehende Anforderungen z. B. an das Trübungsmonitoring im Filtrat der Einzelfilter einer Filterstufe enthält. Hier wird für die Einzelfiltrate die Unterschreitung einer Trübung von 0,2 FNU gefordert.

Zudem fordert die §-11-Liste die Einhaltung einiger DVGW-Arbeitsblätter zu Desinfektionsverfahren. Damit werden diese allgemein anerkannten Regeln der Technik (a. a. R. d. T.) in den Stand einer verordnungsrechtlichen Vorschrift erhoben. Auch in diesen DVGW-Arbeitsblättern wird an verschiedenen Stellen eine Trübungsminimierung gefordert. Ein leistungsstarkes Trübungsmessgerät für die TWA sollte daher in der Lage sein, auch Trübungen unterhalb von 0,1 FNU genau und präzise zu ermitteln, da diese Messgröße in der Aufbereitungspraxis oft zur Steuerung von Aufbereitungsverfahren eingesetzt wird, und zwar mit dem Ziel, Trübungen oberhalb von 0,1 NTU sicher zu vermeiden.

Als weiteren Aspekt, der in diesem Zusammenhang oft als unbefriedigend einzustufen ist, muss die Vergleichbarkeit von Messwerten verschiedener Messgerätetypen aus Wasserwerken genannt werden, da es sich bei der Trübungsmessung generell um eine Konventionmethode handelt. Die ermittelte Trübung ist insbesondere von der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle und dem Messwinkel zwischen eingestrahlem Licht und detektiertem Streulicht abhängig. Man kommt daher nur dann zu vergleichbaren Ergebnissen, wenn zumindest diese Messparameter gleich sind und wenn die Verfahren einen vergleichbaren Aufbau zeigen.

In der DIN EN ISO 7027 (2000-04) sind die relevanten Messparameter und das zu verwendende Verfahren bei der Trübungsmessung bereits verbindlich festgelegt worden. Die wesentlichen Anforderungen sind, dass die einfallende Strahlung eine Wellenlänge (λ) von 880 ± 30 nm mit einer spektralen Bandbreite $\Delta\lambda$ von weniger als 60 nm besitzen sollte und dass die Achsen von Streustrahlung und einfallender Strahlung in einem Winkel von $90^\circ \pm 2,5^\circ$ zueinander stehen. Alternativ ist auch eine Messung bei 550 nm bei farblosen Wasserproben zulässig; jedoch sind die so erhaltenen Werte nicht mit denen bei 860 nm vergleichbar. Die Maßeinheit für ein Messverfahren nach DIN EN ISO 7027 wird als FNU (Formazin Nephelometric Unit = Formazin-Nephelometrie-Einheit) definiert. Obwohl als Maßeinheit in der TrinkwV 2001 noch bei der Verabschiedung der Verordnung im Bundesrat auf NTU (Formazin Turbidity Unit) geändert wurde und diese Einheit an kein verbindliches Messverfahren gebunden ist, muss die Einhaltung des Grenzwerts von 1,0 NTU im Trinkwasser am Wasserwerksausgang grundsätzlich nach den Vorgaben dieser Norm erfolgen.

Aber auch für die Rohwasser- und Betriebskontrolle in Wasserwerken - insbesondere bei einer Messung des Trinkwassers am Wasserwerksausgang - sollte grundsätzlich gemäß dieser Norm gemessen werden, da eben nur so eine echte Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus verschiedenen Aufbereitungsanlagen gegeben ist (DVGW Wasser-Information. Nr. 48). Die a. a. R. d. T. für die Trübungsmessung bei Filtrationsverfahren sind hingegen in DVGW-Arbeitsblatt W 213-6 enthalten. Es legt u. a. fest, wie bei der Kalibrierung ein Trübungsnull-

wert von $0,010 \pm 0,002$ FNU einzustellen ist und wie die Verfahrenskennndaten gemäß DIN 38402-51 zu erheben sind.

1.2 Auftrag und Projektdurchführung

Vor dem eingangs erläuterten Hintergrund beauftragte die SWAN Analytische Instrumente GmbH die IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser - Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH mit Schreiben vom 09.06.2011 mit der Eignungsprüfung des Messgeräts AMI TURBIWELL der Firma SWAN Analytische Instrumente GmbH für die Trinkwasseraufbereitung und Trinkwasserüberwachung, die in Bezug auf folgende Kriterien vorzunehmen ist:

- Bewertung des Geräts AMI TURBIWELL im Kontext der Anforderungen gemäß DIN EN ISO 7027 (2000) mit der Feststellung, ob mit diesem Gerät normgerechte Messungen durchgeführt werden können.
- Eignung des Gerätes, die Anforderungen gemäß TrinkwV 2001 bzw. TrinkwV 2011 bei der Überwachung der Trinkwassertrübung und der Trübung im Rahmen von Aufbereitungs- und Desinfektionsverfahren zu erfüllen. Eignung des Gerätes, die a. a. R. d. T. bei der Überwachung von Filtrationsverfahren zu erfüllen.

Die Aussagen zur Eignung des Geräts sollen erstens anhand einer Gerätekalibrierung (Bereich von etwa 0,01 bis etwa 2 FNU mit 17 Formazin-Standards) und der statistischen Auswertung der dabei gewonnenen Kalibrierdaten getroffen werden. Mit Hilfe der Statistik kann die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Messwerte beurteilt und eine Bestimmungsgrenze für die gegebene Gerätekonfiguration ermittelt werden. Zusätzlich ist zu prüfen, welchen Nullwert (Blindwert) das AMI TURBIWELL bei einem Betrieb mit partikelfrei filtriertem Wasser aufweist. Ein möglichst niedriger Nullwert, der sich aus der Eigenstreuung von Wasser und gerätebedingten Streulichtanteilen zusammensetzt, ist im Hinblick auf eine niedrige Bestimmungsgrenze und eine sehr empfindliche Messung wünschenswert. Die Vorgehensweise der Kalibrierung ist in DVGW W 213-6 beschrieben. Die Datenauswertung gemäß DIN 38402-51 wurde exemplarisch von Thyssen et al. (1987) publiziert.

2 Material und Chemikalien

2.1 Trübungsmessgerät AMI TURBIWELL

Für die hier durchgeführten On-line-Trübungsmessungen wurde von SWAN dem IWW das Prozess-Nephelometer AMI TURBIWELL (A-25.411.600.2 SN: 876), bestehend aus Sensor-

und Controller-Einheit (**Abbildung 1**), montiert auf einer Tafel mit Rahmengestell zur Verfügung gestellt. Ein optional von SWAN angebotenes Vorschaltgerät (Probenentgaser, rechts oben in **Abbildung 1**) zur Blasenentfernung bei der Messung an ausgasenden Wässern wurde nicht verwendet, um das Totvolumen des Messgeräts zu minimieren und damit bei der Kalibrierung eine schnellere Ansprechzeit zu erzielen.



Abbildung 1: On-line-Trübungsphotometers AMI TURBIWELL

Das AMI TURBIWELL wird im Produktdatenblatt gemäß der internationalen Norm als "Nephelometer nach **ISO 7027**" ausgewiesen. Es arbeitet mit einer IR-Diode bei einer Wellenlänge von 860 nm. Die spektrale Bandbreite ($\Delta\lambda$) ist in der beigefügten Gerätespezifikation nicht ausgewiesen, beträgt vermutlich aber etwa 60 nm, wie für LED-Lichtquellen üblich. Das Messgerät besitzt anstelle der oft üblichen Durchflussküvette einen kleinen von der Probe durchflossenen Stauraum, auf dessen freien Wasserspiegel die Lichtquelle und die Empfängeroptik für das Streulicht ausgerichtet sind. Mit Hilfe einer Justierschraube und einer Wasserwaage muss dieser "Freispiegel" einmalig exakt horizontal ausgerichtet werden. Danach erzeugen die Achsen von Sende- und Empfängeroptik unter dem Einfluss der Licht-

brechung an der Wasseroberfläche in der Probe einen Messwinkel von 90. **Damit entsprechen die Messungen mit diesem Gerät sowohl den Anforderungen der ISO 7027 als auch der enger gefassten nationalen DIN EN ISO 7027 (siehe nationales Vorwort).**

Das vom Controller des Geräts angebotene Menü ist klar strukturiert und die Menüführung ist intuitiv gestaltet. Für die Datenübertragung an eine SPS stehen Modbus, Profibus und zwei Analogausgänge zur Verfügung. Letztere bieten die Option, den Messbereich bi-linear zu skalieren, was sich besonders für das Trübungsmonitoring von Wässern eignet, die sowohl optisch extrem klar als auch erheblich mit Trübstoff belastet sein können (z. B. Quellwässer in Karstgebieten). Damit kann im Bereich geringer Trübung eine hohe Auflösung erzielt werden ohne gleichzeitig den Messbereich nach oben begrenzen zu müssen.

2.2 Durchflussapparatur zur Kalibrierung

Die Durchflussapparatur zur Herstellung der Kalibrierlösungen für Prozess-Trübungsmessgeräte ist so konzipiert, dass ein relativ großes Volumen an Kalibrierlösung vorgelegt und im Kreislauf geführt werden kann. Gleichzeitig weisen die Materialien, die mit der Lösung in Kontakt stehen, eine minimierte Oberflächenrauigkeit, ein völlig inertes Verhalten und nahezu keine Totvolumina auf, um Messfehler durch Adsorptions- bzw. Desorptionseffekte oder ein rein mechanisches „Verschleppen“ der Formazin-Partikel in der Apparatur zu vermeiden. Unter Beachtung dieser Aspekte wurde die in der Abbildung 1 dargestellte Apparatur aufgebaut und für die Kalibrierung des Prozess-Nephelometers angeschlossen. Die Anströmgeschwindigkeit der Sensoreinheit wurde mit Hilfe eines eingebauten Durchflussregelventils auf etwa 30 l/h eingestellt.

Für die Versuche wurden die jeweils im Controller aufgezeichneten Messdaten per HyperTerminal-Schnittstelle direkt auf einen PC übertragen und statistisch ausgewertet.

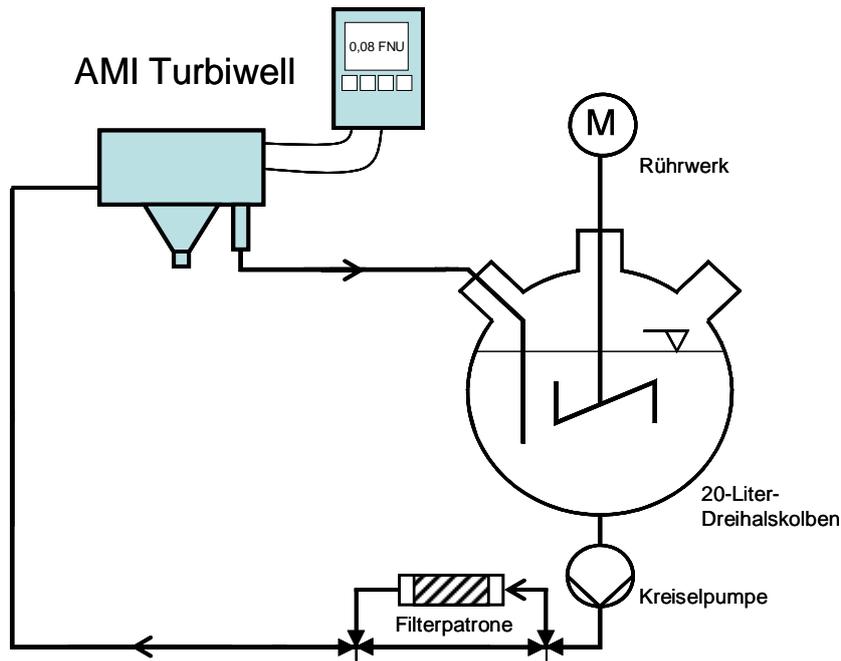


Abbildung 2 Durchflussapparatur zur Herstellung von Kalibrierlösungen für die Kalibrierung des On-line-Trübungsphotometers AMI Turbiwell in niedrigen Bereichen der Trübungsmesswerte

2.3 Standards und sonstige Materialien

Für die Kalibrierung wurde ein Formazin-Standard mit **4000 FNU** normgerecht gemäß DIN EN ISO 7027 angesetzt. Dazu wurden Hexamethylentetramin (zur Synthese MERCK Nr. 818712), Hydrazinsulfat (p. A. MERCK Nr. 4603) und partikelfrei filtriertes Deionat (Filterpatrone PALL ACROPAK-500 mit SUPOR-Komposit-Membran, Porenweiten 0,8 μm in der erste und 0,2 μm in der zweiten Stufe, Filterfläche 500 cm^2) verwendet. Die Stammlösung wurde vor der Kalibrierung frisch angesetzt.

Für die Herstellung Verdünnungswassers in der Durchflussapparatur, das frei von Partikeln und frei von größeren Kolloiden ist, wurde Deionat vorgelegt und im Kreislauf über die zwei-stufige Membranfilterpatrone (PALL ACROPAK-5) filtriert. Der Durchfluss wurde mit einem Schwebekörper-Durchflussmessgerät ermittelt.

Neben gebräuchlichen Laborglasgeräten (Schott) wurden Kolbenhubpipetten eingesetzt, um die notwendige Dosierung des Formazin-Standards vorzunehmen. Dazu wurden verschiedene validierte Präzisionspipetten (250 μL , 1000 μL und 5 mL, Fa. BRAND) verwendet.

3 Durchführung

3.1 Ermittlung von Trübungsblindwerten

Die Durchflussapparatur wurde zuerst dreimal mit 20,4 Liter Deionat aus der zentralen Laborversorgung befüllt und dann verschlossen. Anschließend wurde in den Kreislauf eine Membranfilterkerze eingebaut, so dass das gesamte im Kreislauf geführte Wasser über einen Membranfilter mit der Porenweite 0,2 μm filtriert wurde. Nach kurzer Zeit stellte sich jeweils ein nahezu konstanter Trübungsmesswert ein, der über ca. 10 Minuten aufgezeichnet und dessen Mittelwert (von ca. 100 Einzelmesswerten, siehe Anhang 1) als Blindwert des Systems für die Kalibrierung verwendet wurde.

3.2 Ermittlung der Kalibrierfunktion im Messbereich bis etwa 2 FNU

Nachdem in der Durchflussapparatur ein partikelfreies Wasser zur Bestimmung des Blindwertes angesetzt und dieser gemäß 3.1 aufgezeichnet worden war, wurde mit der Aufnahme der Kalibrierfunktion begonnen. Dazu wurden entsprechende Volumina des zuvor intensiv homogenisierten Formazin-Standard mit **4000 FNU** direkt in die Apparatur pipettiert. Nach wenigen Minuten stellte sich jeweils ein konstanter Messwert ein, der dann aufgezeichnet wurde.

Auf diese Weise wurden insgesamt **17 Standards** (inklusive Wasser für den Nullpunkt) in aufsteigender Konzentration hergestellt und gemessen. Exemplarisch ist in Anhang 2 ein solcher tabellarischer Aufstockungsplan für die erste Messreihe gezeigt. Die werksseitig vorgegebene Kalibrierung des Geräts in FNU wurde von IWW nicht verändert, so dass für die Kalibrierfunktion als Wertepaar jeweils die berechnete Trübung des verdünnten Standards (**Sollwert**) der am Photometer angezeigten Trübung (**Istwert**) gegenübergestellt wurde. Somit sollte sich im Idealfall eine Gerade mit einer Steigung von 1 ergeben. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt. Die Ermittlung der Kalibrierfunktion und der Verfahrenskenndaten erfolgte anschließend gemäß DIN 38402-51 bzw. DEV A 51 und FUNK et al. (2005).

4 Ergebnisse und deren Diskussion

4.1 Trübungsblindwert

Der Trübungsblindwert des AMI TURBIWELL beim Betrieb mit partikelfrei filtriertem Deionat wurde entsprechend der in **Kapitel 3.1** beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Dabei ergab sich ein **Blindwert** (Nullwert) von im Mittel **0,0074 FNU** bezogen auf die werksseitige Kalibrierung des Geräts. Dieser Nullwert liegt ausgesprochen niedrig und wirkt sich damit sehr positiv auf die Empfindlichkeit der Messungen aus. Er entspricht fast ideal dem theoretischen Nullwert, der angesichts der Eigenstreuung (Eigentrübung) von Wasser zu berücksichtigen ist.

Tabelle 1: Mittelwerte von drei Messreihen mit partikelfreiem Wasser zur Ermittlung des Trübungsblindwerts (zeitliche Verläufe siehe Anhang 1)

	ermittelter Trübungs-Nullpunkt [FNU]
Mittelwert von 100 Messwerten zu Nullpunkt 1:	0,0094
Mittelwert von 100 Messwerten zu Nullpunkt 2:	0,0063
Mittelwert von 100 Messwerten zu Nullpunkt 3:	0,0066
Mittelwert aller Messwerte zum Nullpunkt:	0,0074

4.2 Kalibrierfunktion im Messbereich bis etwa 2 FNU und Verfahrenskenndaten

Die Kalibrierfunktion wurde entsprechend der in **Kapitel 3.2** beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Dabei wurden verschiedene Volumina des Formazin-Standards gemäß **Kapitel 2.3** mit einer Trübung von 4000 FNU zu dem im System befindlichen partikelfrei filtrierten Deionat gegeben. Nach der jeweiligen Messwertstabilisierung wurden immer 50 Messwerte im Sekundentakt aufgezeichnet und deren Mittelwerte dann der weiteren statistischen Auswertung unterzogen (Daten in **Anhang 3** aufgelistet). In **Tabelle 2** sind die zugehörigen Verfahrenskenndaten aufgelistet, die mit der Software QSM 2.21 (2006) berechnet wurden. Die sich daraus ergebenden linearen Kalibrierfunktionen zeigt die **Abbildung 3**. Dem Anhang 4 sind die entsprechenden Diagramme dieser Software mit Kalibriergerade, Vertrauensintervall für die Kalibriergerade, Nachweis- und Arbeitsbereichsgrenze zu entnehmen und der Tabelle 3 die Mittelwerte und Standardabweichungen der Verfahrenskenndaten.

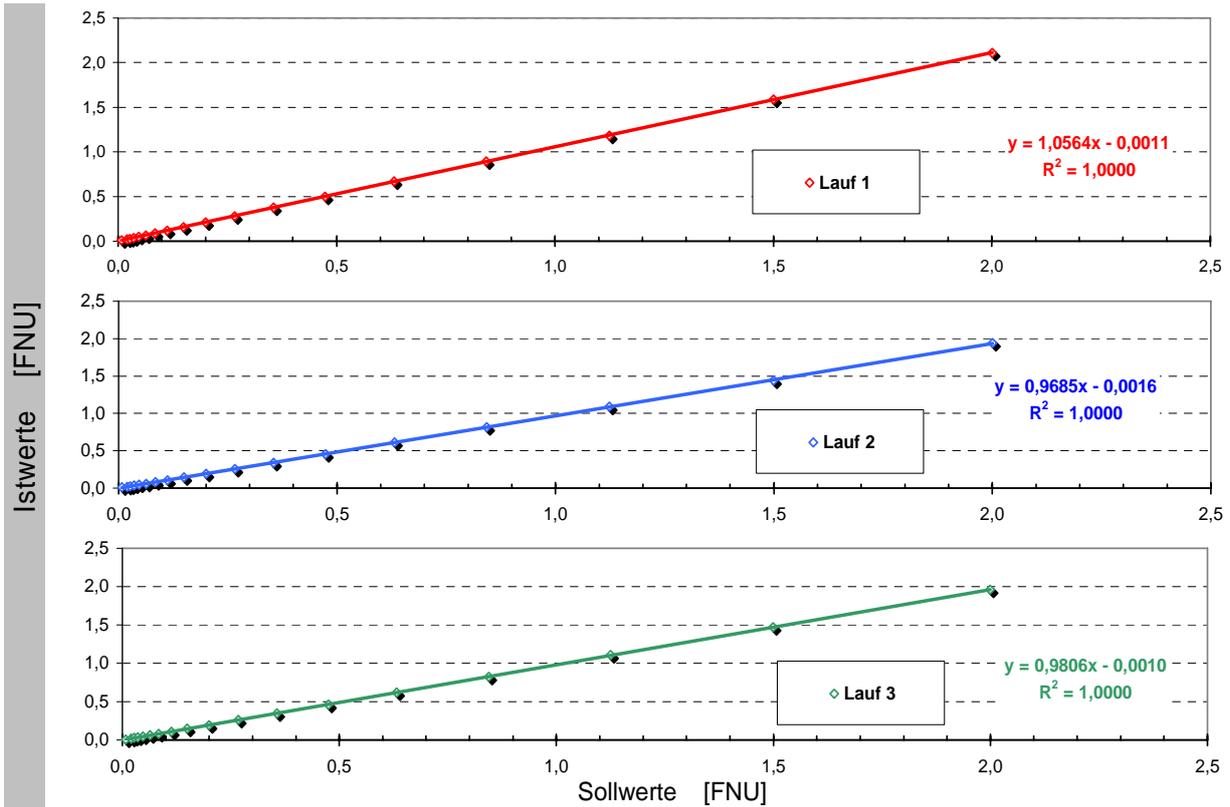


Abbildung 3 Kalibrierfunktionen für eine Kalibrierung eines AMI TURBIWELL im Bereich bis etwa 2,0 FNU

Tabelle 2: Verfahrenskenndaten der linearen Kalibrierung des Prozess-Nephelometers AMI TURBIWELL im Bereich bis etwa 2,0 FNU

Kenngröße	Werte Lauf 1	Werte Lauf 2	Werte Lauf 3
Parameter	Trübung	Trübung	Trübung
Einheit	FNU	FNU	FNU
Prüfwert Anpassungstest nach Mandel (PW):	0,33	1,67	2,27
da PW < Vergleichswert F(p=99%) mit F=8,68:	linear	linear	linear
Achsenabschnitt (a):	-0,00085	-0,00142	-0,00078
Steigung der Geraden (b):	1,05600	0,96829	0,98057
Reststandardabw. (s_y):	0,00196	0,00358	0,00166
Verfahrens-Standardabw. (s_{x_0}):	0,00185	0,00370	0,00169
rel. Verfahrens-Standardabw. (V_{x_0}):	0,42	0,84	0,38
Bestimmtheitsmaß (R^2)	1,0000	1,0000	1,0000
Untere Arbeitsbereichsgrenze für p=95% (x_p):	0,00677	0,01352	0,00618
Nachweisgrenze x_{NG} :	0,00339	0,00676	0,00309
Bestimmungsgrenze für Fehler $\leq 25\%$ und k=4 (x_{BG}):	0,01765	0,03376	0,01671
Vertrauesbereich p=95%:	$\pm 0,01368$	$\pm 0,02662$	$\pm 0,01162$

**Tabelle 3: Mittelwerte und Standardabweichungen der ermittelten Verfahrenskenn-
daten für eine lineare Kalibrierung des Prozess-Nephelometers AMI
TURBIWELL im Bereich bis etwa 2,0 FNU**

Kenngröße	Mittelwert	Standard- abweichg.
Parameter	Trübung	Trübung
Einheit	FNU	FNU
Achsenabschnitt (a):	-0,00102	0,00029
Steigung der Geraden (b):	1,00162	0,03878
Reststandardabw. (s_y):	0,00240	0,00085
Verfahrens-Standardabw. (s_{x0}):	0,00242	0,00091
rel. Verfahrens-Standardabw. (V_{x0}):	0,55	0,21
Bestimmtheitsmaß (R^2)	1,0000	0,0000
Untere Arbeitsbereichsgrenze für $p=95\%$ (x_p):	0,00882	0,00333
Nachweisgrenze x_{NG} :	0,00441	0,00166
Bestimmungsgrenze für Fehler $\leq 25\%$ und $k=4$ (x_{BG}):	0,02271	0,00783

An den Ergebnissen für die Verfahrenskenn-
daten kann man sehr gut erkennen, dass für das
Prozess-Nephelometer AMI TURBIWELL im gewählten Messbereich bis etwa 2,0 FNU eine
ausgesprochen gute und lineare Kalibrierfunktion erhalten wurden. Die Linearität der Funkti-
on wurde mit dem Anpassungstest nach MANDEL nachgewiesen (FUNK ET AL. 2005) und wird
auch durch das jeweils extrem hohe Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 1,0000$ für die einzelnen
Versuchsreihen in **Abbildung 3** dokumentiert.

Die Steigungen der Geraden lag im Mittel (Tabelle 3) mit **1,001** sehr nahe beim Idealwert
von 1, der sich ergeben würde, wenn die hier durchgeführten Messungen völlig mit der beim
Hersteller durchgeführten Grundkalibrierung des Geräts übereinstimmten. Hinsichtlich der
Richtigkeit der Messwerte kann also gesagt werden, dass die werksseitige Kalibrierung des
Geräts nahezu ideal ist und mit normgerecht hergestellten Formazin-Standards überein-
stimmt. Der Achsenabschnitt der Kalibriergeraden ergab sich im Mittel (Tabelle 3) zu
-0,001 FNU und liegt somit nahezu ideal im Ursprung der Geraden. Die unteren Arbeitsbe-
reichsgrenzen erreichen Werte im Bereich von 0,062 bis 0,013 FNU, wodurch sich das
Messgerät ideal zur Bestimmung von Feinsttrübungen eignet.

5 Literatur

- DIN EN ISO 7027 (2000):
Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung (ISO 7027:1999);
Deutsche Fassung EN ISO 7027:1999
- DIN 38402-51 (1986-05):
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A) Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51).
- DVGW Wasser-Information. Nr. 48 (1997):
Kontinuierliche Trübungsmessung im Wasserwerk. Wasser-Information. Nr. 48. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW), Bonn, S. 1-4
- DVGW W 213-6 (Juni 2005):
Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung; Teil 6: Überwachung mittels Trübungs- und Partikelmessung, DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn, ISSN 0176-3504.
- Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G. (2005):
Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- QSM 2.21 (2006):
Software zur Qualitätssicherung mit statistischen Methoden, Netzwerkversion 2.21, Hoffmann-QSS, Gießen.
- Thyssen, H. K.; Borchers, U.; Overath, H. (1987):
Kalibrierung von on-line-Trübungsmeßgeräten - Herstellung von Nullwasser; *bbr - Wasser und Rohrbau*; **48**(1997), Heft Nr. 3.
- Trinkwasserkommission des UBA (1997):
Mitteilung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes: Anforderungen an die Aufbereitung von Oberflächenwässern zu Trinkwasser im Hinblick auf die Eliminierung von Parasiten. Bundesgesundheitsblatt, 39(1997) Nr. 12, S. 484-485.
- Trinkwasserkommission des UBA (2002):
Empfehlung zur Vermeidung von Kontaminationen des Trinkwassers mit Parasiten; Bekanntmachung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsblatt, 44(2002) Nr. 4, S. 406-408.
- Trinkwasserkommission des UBA (2011):
„Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren“ nach § 11 TrinkwV 2001 - Stand Juni 2011.
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/trinkwasser/trink11.pdf>
- TrinkwV 2001:
Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001); Artikel 1 der Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001. BGBl I S.959.
- TrinkwV 2011:
Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung vom 11.05.2011. BGBl I 2011, 748.

6 Anhang

Verzeichnis der Anhänge

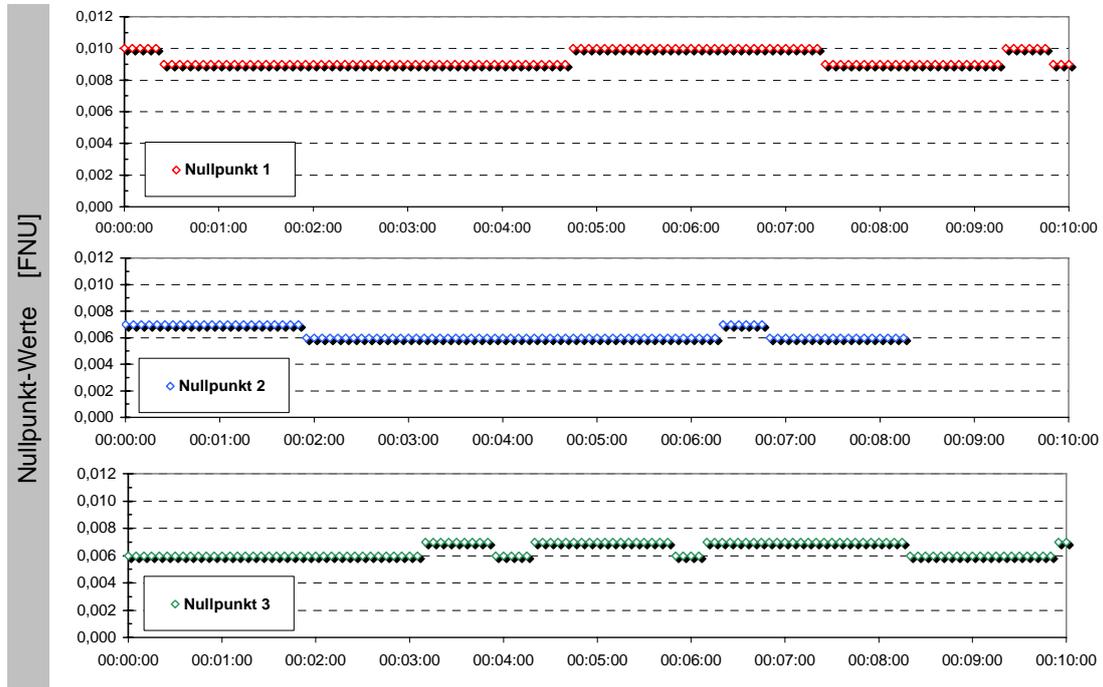
Anhang 1: Messdaten dreier Messreihen zur Ermittlung des Nullpunkts

Anhang 2: Aufstockungsplan und Messdaten für die erste Messreihe (Lauf 1) mit Kalibrierstandard

Anhang 3: Mittelwerte von jeweils 50 Messdaten in drei wiederholten Messreihen (Lauf 1 bis 3) mit Kalibrierstandards

Anhang 4: Ermittelte Kalibrierdaten mit den zugehörigen Vertrauensintervallen, Nachweis- und Arbeitsbereichsgrenze

Anhang 1: Messdaten dreier Messreihen zur Ermittlung des Nullpunkts



Anhang 2: Aufstockungsplan und Messdaten für die erste Messreihe (Lauf 1) mit Kalibrierstandard

Standard [FNU]: 4000
Systemvolumen [ml]: 20426

Datum: 08.07.2011

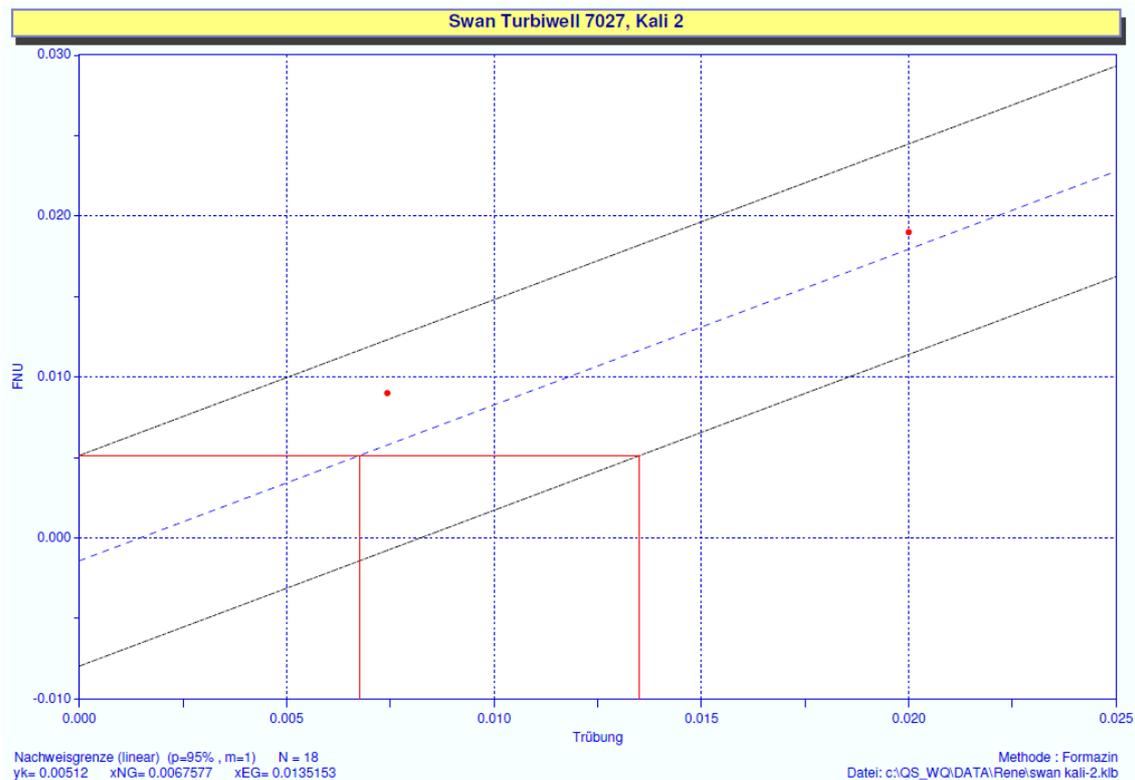
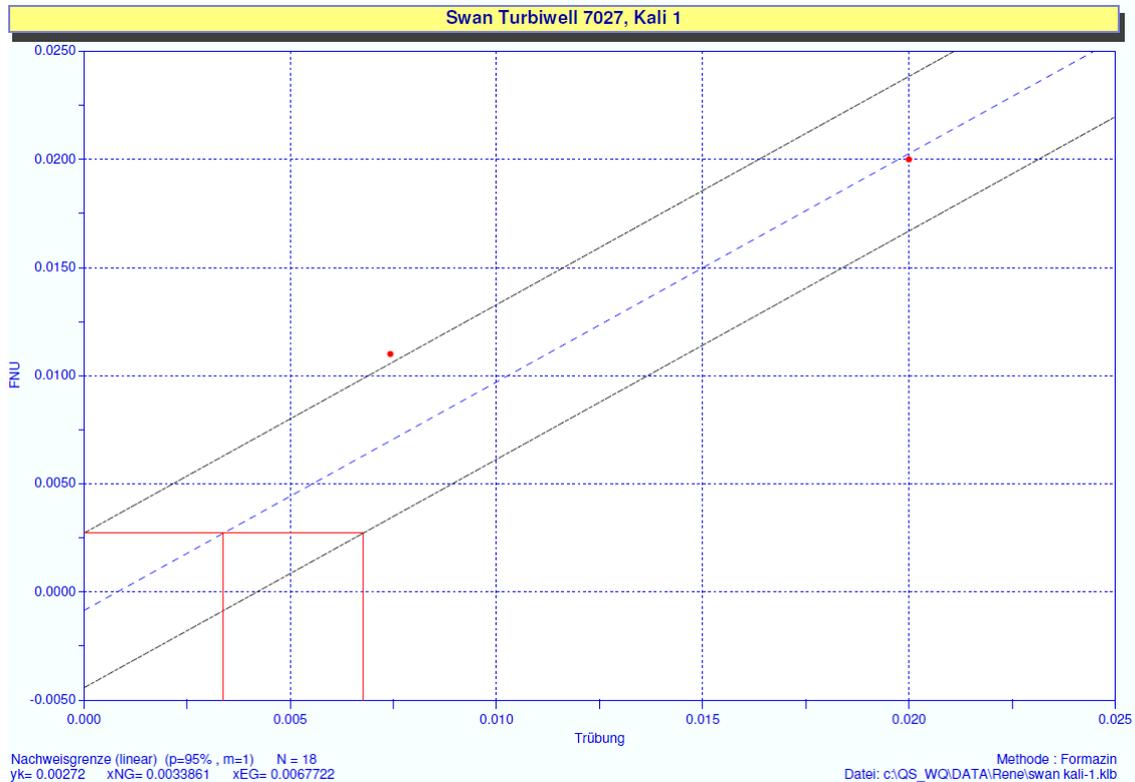
Datenpunkt Nr.	Wunsch-Sollwerte				tatsächliche Sollwerte					
	Intervallteilung [FNU]	Soll-Trübung [FNU]	kumuliertes Dosiervol. [µL]	additive Aufstockvol. [µL]	250-µL-Pipette [µL]	1000-µL-Pipette [µL]	5-mL-Pipette [µL]	additive Aufstockvol. [µL]	kumuliertes Dosiervol. [µL]	Soll-Trübung [FNU]
0	0,01	0,0100								0,0100
1		0,0200	51	51	51			51	51	0,0200
2		0,0267	85	34	34			34	85	0,0267
3		0,0356	131	45	45			45	131	0,0356
4		0,0474	191	61	61			61	191	0,0474
5		0,0632	272	81	81			81	272	0,0632
6		0,0843	380	108	108			108	380	0,0843
7		0,1125	523	144	144			144	523	0,1125
8		0,1500	715	192	192			192	715	0,1500
9		0,2000	970	255	255			255	970	0,2000
10		0,2667	1.311	341		340		340	1.310	0,2666
11		0,3557	1.765	454		455		455	1.765	0,3557
12		0,4743	2.371	606		605		605	2.370	0,4742
13		0,6325	3.179	808		810		810	3.180	0,6328
14		0,8434	4.256	1.077		1.075		1.075	4.255	0,8433
15		1,1247	5.692	1.436			1.440	1.440	5.695	1,1253
16		1,4998	7.608	1.915			1.920	1.920	7.615	1,5013
17	2,000	2,0000	10.162	2.554			2.550	2.550	10.165	2,0006

Anhang 3: Mittelwerte von jeweils 50 Messdaten in drei wiederholten Messreihen (Lauf 1 bis 3) mit Kalibrierstandards

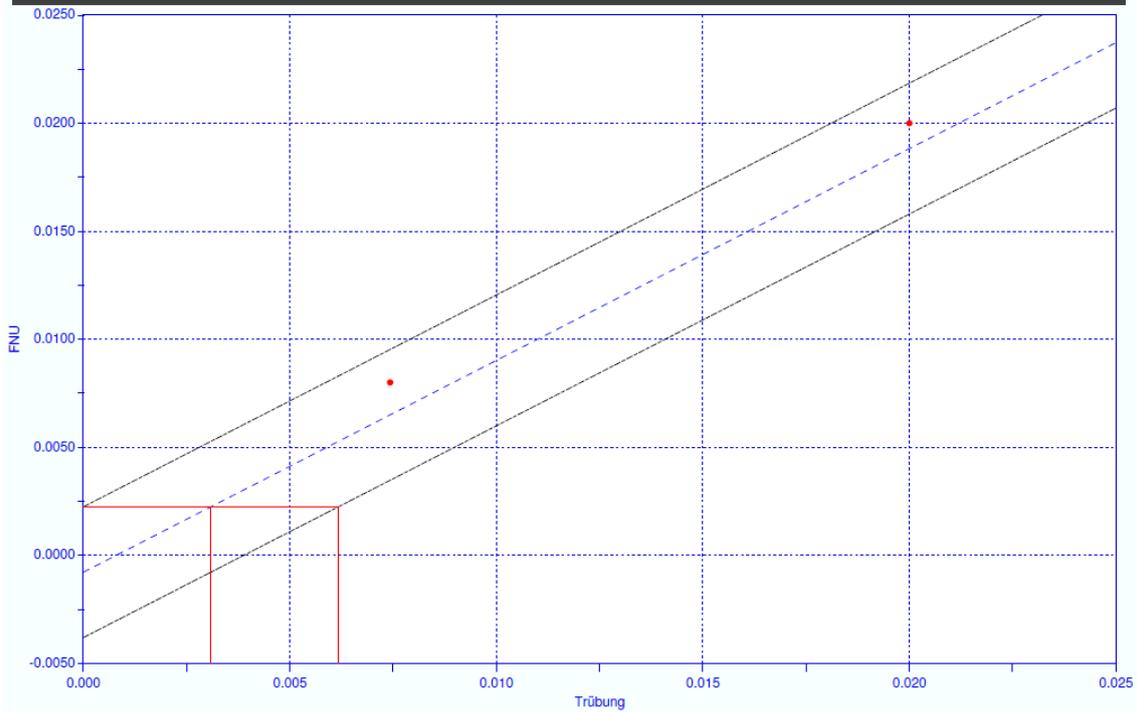
Lauf 1		Lauf 2		Lauf 3	
Sollwerte [FNU]	Istwerte [FNU]	Sollwerte [FNU]	Istwerte [FNU]	Sollwerte [FNU]	Istwerte [FNU]
0,008	0,011	0,008	0,009	0,008	0,008
0,020	0,020	0,020	0,019	0,020	0,020
0,027	0,026	0,027	0,025	0,027	0,027
0,036	0,036	0,036	0,034	0,036	0,034
0,047	0,049	0,047	0,045	0,047	0,046
0,063	0,065	0,063	0,060	0,063	0,062
0,084	0,088	0,084	0,080	0,084	0,081
0,112	0,117	0,112	0,108	0,112	0,109
0,150	0,156	0,150	0,144	0,150	0,147
0,200	0,210	0,200	0,190	0,200	0,194
0,266	0,279	0,266	0,254	0,267	0,260
0,355	0,375	0,355	0,340	0,356	0,348
0,474	0,500	0,474	0,453	0,474	0,462
0,632	0,668	0,632	0,612	0,632	0,618
0,843	0,892	0,843	0,818	0,844	0,823
1,125	1,183	1,124	1,090	1,125	1,106
1,500	1,586	1,500	1,441	1,499	1,469
2,000	2,110	2,000	1,941	2,000	1,961

(Mittelwert von jeweils 50 Messwerten)

Anhang 4: Ermittelte Kalibrierdaten mit den zugehörigen Vertrauensintervallen, Nachweis- und Arbeitsbereichsgrenze



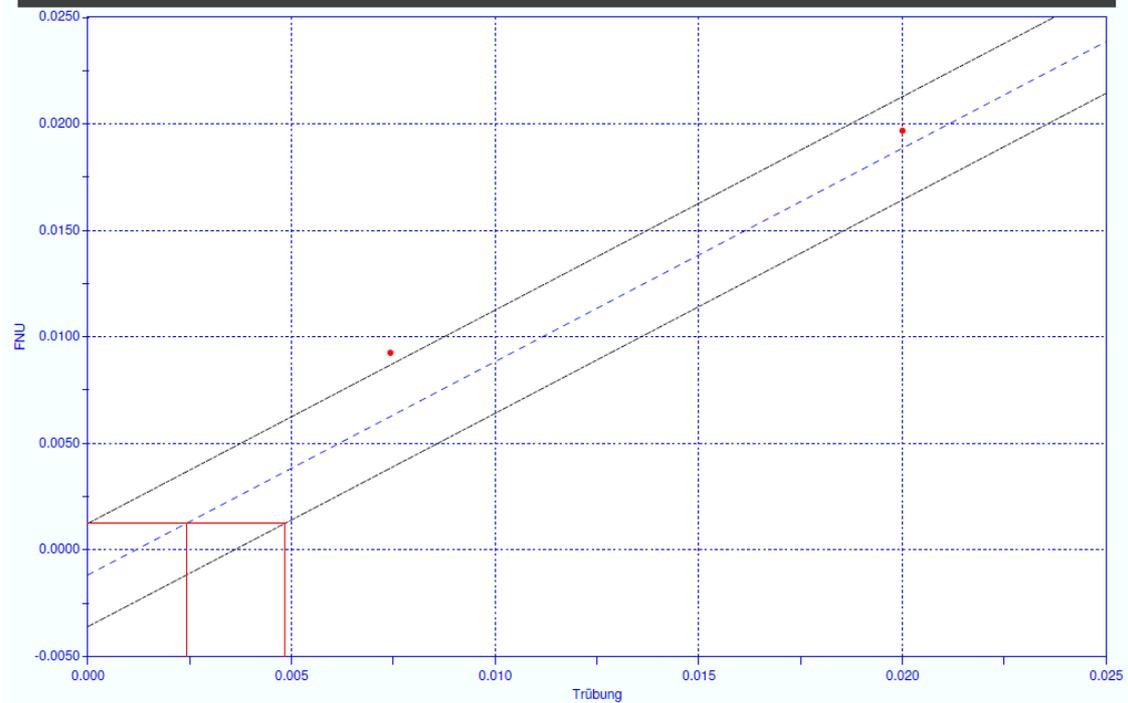
Swan Turbiwell 7027, Kali 3



Nachweisgrenze (linear) (p=95%, m=1) N = 18
 $y_k = 0.00224$ $x_{NG} = 0.0030886$ $x_{EG} = 0.0061772$

Methode : Formazin
 Datei: c:\QS_WQ\DATA\Renel\swan kali-3.kib

Swan Turbiwell 7027, Mittelwert (3 Läufe)



Nachweisgrenze (linear) (p=95%, m=1) N = 18
 $y_k = 0.0012381$ $x_{NG} = 0.0024192$ $x_{EG} = 0.0048384$

Methode : Formazin
 Datei: c:\qs_wq\data\rene\swan mittelwert.kib