



Photometrie-Tipps für die Praxis

EDITION 1



a xylem brand

Photometrie-Tipps



a xylem brand

**Xylem Analytics Germany
Sales GmbH & Co. KG, WTW**

Dr.-Karl-Slevogt-Straße 1
D-82362 Weilheim
Germany

Tel: +49 881 183-0
Fax: +49 881 183-420
E-Mail: Info.WTW@Xyleminc.com
Internet: www.WTW.com



70 Jahre Erfahrung

Photometrische Messverfahren gehören neben der pH-Messung zu den wichtigsten Messmethoden. Sie werden in der Forschung und Lehre zur Erkundung neuer Stoffe oder enzymatischer und biochemischer Vorgänge angewandt. Im Umweltbereich dienen sie dem Monitoring von Umwelteinflüssen. In der Qualitätskontrolle finden sie bei Lebensmitteln und Getränken Anwendung. Die Methodik reicht von der Absorptions-/ Transmissionsmessung sowie Konzentrationsbestimmung bis hin zum Scan und der Kinetikmessung. Seit Jahrzehnten vereinfachte WTW das komplexe Messverfahren der Photometrie. Für den Anwender bedeutet dies komfortables und schnelles messen durch automatische Messeinstellungen und analytischer Qualitätskontrolle (AQS).

Mit dieser Fibel bieten wir Ihnen nützliche Tipps zur Suche nach Fehlerquellen, allgemeine Hinweise und spezielle Fälle, die auftreten können. Gerne stehen Ihnen unsere Mitarbeiter jederzeit auch persönlich zur Verfügung.

Herzlichst,
Ihr Ulrich Schwab

Geschäftsführer Xylem Analytics Germany

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1

Plausible Messwerte - die zehn wichtigsten Fragen und Antworten	6
1.1 An der Grenze des Messbaren	6
1.1.1 Ist mein Messwert falsch?	6
1.1.2 Ist der Messwert nicht ausreichend?	7
1.1.3 Warum Doppel- und Dreifachbestimmungen?.....	8
1.1.4 Braucht man einen Kontrollstandard?	9
1.1.5 Wie erhöhe ich die Messwertgenauigkeit?	9
1.2 Fehlerquellen erkennen	10
1.2.1 Warum erhalte ich keinen plausiblen Messwert ?.....	11
1.2.2 Was ist ein Matrix-Check?.....	12
1.2.3 Was bedeutet „Verschleppung“?	13
1.2.4 Wurde der Testsatz richtig durchgeführt?.....	14

Kapitel 2

Von der Kalibrierkurve zur photometrischen Methode	17
Die Grundlagen einer Kalibrierung	

Kapitel 3

Chlor - Desinfektionsmittel in der Wasserwirtschaft	19
3.1 pH-Wert und Redox: Wichtige Indikatoren für die Desinfektionswirkung.....	20
3.2 Trübungspartikel: Quelle für Verunreinigungen.....	21
3.3 Ein „echtes“ Multiparameter-Gerät für die Überwachung	21
3.4 Chlor-Testsätze - Wer die Wahl hat, hat die Qual.....	23

Kapitel 4

Photometrische Farbmessungen	26
4.1 Farbzahlen	26
4.2 Wasseranalytik	27
4.2.1 Spektraler Absorptionskoeffizient.....	27
4.2.2 ADMI-Farbzahl	28
4.3 Industrielle Anwendungen	28
4.3.1 EBC-Farbzahl.....	28
4.3.2 ASBC-Farbzahl	29
4.3.3 Zuckerfarbe ICUMSA.....	29
4.3.4 Hazen/APHA/Pt-Co-Farbzahl	29
4.3.5 Yellowness-Index.....	30
4.3.6 Gardner-Farbzahl	30
4.3.7 ASTM-Farbskalar (Mineralölerzeugnisse)	31
4.3.8 Jodfarbzahl.....	31
4.4. Farbräume	31
4.4.1 CIE-L*a*b-Farbraum	33
4.4.2 CIE-L*u*v-Farbraum.....	35

Kapitel 1

Plausible Messwerte - die zehn wichtigsten Fragen und Antworten

Wir haben für Sie die häufigsten Anfragen zum Thema „Wie erhält man gute Messwerte?“ gesammelt und in einer Favoritenliste zusammengetragen. Wichtige Themen sind dabei **„An der Grenze des Messbaren“** und **„Fehlerquellen erkennen“**. Die einzelnen Fragen greifen thematisch ineinander. Sie sind deshalb in diese beiden Themenblöcke zusammengefasst und am Beispiel „CSB-Messung“ verdeutlicht:

1.1 An der Grenze des Messbaren

- Ist mein Messwert falsch?
- Ist der Messwert nicht ausreichend ?
- Warum sind Doppel- oder Dreifachbestimmung sinnvoll ?
- Braucht man einen Kontrollstandard?
- Wie erhöhe ich die Messwertgenauigkeit?

1.1.1 Ist mein Messwert falsch?

Grundsätzlich hat jedes messtechnische Verfahren eine Auflösungsgrenze, sei es eine instrumentelle und/oder eine chemische. Wenn ein Messergebnis bei Routineanalysen mit Testsätzen an der unteren Messbereichsgrenze liegt, nähert man sich der verfahrenstechnischen Nachweisgrenze.

Diese wirkt sich auf die maximal erreichbare Genauigkeit für den Messwert am unteren Messbereich prozentual gesehen also sehr stark aus. Am oberen Ende ist die prozentuale Auswirkung geringer, allerdings möchte man Messbereichsüberschreitungen vermeiden. Die allgemeine Empfehlung ist deshalb, möglichst immer in der Messbereichsmitte zu messen und ggf. die Messung mit einem geeigneteren Testsatz zu wiederholen.

Ein einfaches CSB-Beispiel verdeutlicht dies: Bei einem CSB-Testsatz mit einem Messbe-

Qualitätskenndaten:	
Bei der Produktionskontrolle wurden nach ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 die folgenden Daten ermittelt:	
Verfahrensstandardabweichung (mg/l CSB)	± 5,6
Verfahrensvariationskoeffizient (%)	± 0,73
Vertrauensbereich (mg/l CSB)	± 14
Anzahl Chargen	30
Verfahrenskenndaten:	
Empfindlichkeit: Extinktion 0,010 E entspricht (mg/l CSB)	17
Genauigkeit eines Messwerts (mg/l CSB)	max. ± 30
Qualitätszertifikate und Chargenzertifikate für Testsätze s. Website.	

Abb. 1 Verfahrenskenndaten WTW®-Testsatz C4, CSB für 25-1500 mg/l

reich von 25-1500 mg/l beträgt die maximale Genauigkeit ± 30 mg/l (siehe Abb. 1). Das bedeutet, dass am unteren Messbereichsende der „Fehler“, richtiger die Toleranz, hier sogar etwas höher ist als der untere Messbereichswert selbst. Damit können die Messwerte von zwei parallelen Bestimmungen bereits um 60 mg/l auseinanderliegen, was trotzdem kein Fehler ist, sondern innerhalb der zulässigen Toleranz liegt. Dies zeigt auch, dass die Angabe von Absolutwerten anstelle von prozentualen Angaben der Abweichung im unteren Messbereich sinnvoller ist.

1.1.2 Ist der Messwert nicht ausreichend?

Bei Erhalten eines vermeintlich „ungenauen“ Messwertes sollten zunächst immer die Kenndaten des verwendeten Testsatzes betrachtet werden. Sind die Abweichungen zwischen zwei Ergebnissen tatsächlich gravierend und falsch oder liegen sie innerhalb der zulässigen Toleranz für das Testverfahren (siehe Kapitel 1.1.1)?

Für eine Bestimmung, vor allem von gelösten Stoffen wie Nitrit, Nitrat, etc., ist meist eine geringere Toleranz gegeben. Bei diesen schnell umsetzbaren Parametern ist darauf zu achten, dass die Probe filtriert bzw. adäquat stabilisiert wird, um eine Veränderung der

Photometrie-Tipps

Probe von der Probenahme bis zur Messung zu verhindern. Andernfalls entspricht der Zustand der Probe bei der Bestimmung nicht mehr dem Zustand bei der Probenahme.

1.1.3 Warum Doppel- und Dreifachbestimmungen?

Eine einzige Bestimmung kann, wie unter Kapitel 1.1.1 und 1.1.2 beschrieben, Messwerte ergeben, die im Rahmen der Toleranz nach oben oder unten abweichen. Es können aber auch sogenannte Ausreißer vorkommen. Grundsätzlich ist eine Einzelbestimmung immer fehleranfällig. Gerade bei Abgabe-relevanten Parametern kann dies bei falschen Messwerten am Ende mehr Kosten verursachen als der Einsatz von Testsätzen für eine Doppel- oder Dreifachbestimmung. Dies lässt sich an unserem Beispiel CSB gut erkennen:

Wenn im Kläranlagen-Auslauf ein großes CSB-relevantes Partikel in eine Testküvette pipettiert wird, kann der Messwert hoch bzw. deutlich höher als der eigentliche Probendurchschnittswert ausfallen. Diesen Ausreißer erkennt man insbesondere mit einer Dreifachbestimmung. Man kann ihn eliminieren, wenn die beiden anderen

Bestimmungen ähnliche - und in unserem Beispiel - niedrigere Werte ergeben. Mit einer Doppelbestimmung kann bei ähnlichen Werten innerhalb der Verfahrenstoleranz ein Durchschnittswert gebildet werden. Im Falle einer starken Abweichung der Werte empfiehlt sich eine Wiederholung der Messung, vor allem, wenn man an den Messbereichsgrenzen (siehe 1.1.1) misst. Dann ist ein geeigneterer Test zu verwenden. Bringt diese Wiederholung ebenfalls unerwartete Ergebnisse, muss eine systematische Fehlersuche erfolgen, wie im Kapitel 1.2 beschrieben.



Abb. 2 CSB-Test in Dreifachbestimmung

1.1.4 Braucht man einen Kontrollstandard?

Mit einem Kontrollstandard erhält man weitere Aussagen über den Messwert. Anstelle der Probe wird hier eine vorgegebene Konzentration des Analyten in den Testsatz pipettiert. Diese muss nach ordnungsgemäßer Durchführung des Tests (auch hier mit einer Genauigkeit von $\pm X$ mg/l) gemäß Verfahrenskennwerten wiedergefunden werden. Damit hat man die Gewissheit, dass das ganze Messsystem bestehend aus Pipette, Testsatz und Gerät in Ordnung ist und, dass auch die Durchführung fehlerfrei vorgenommen wurde.

Das Beispiel CSB: Wenn ein 80 mg/l CSB-Standard mit einer Genauigkeit von ± 8 mg/l, eingesetzt wird, dann muss der gefundene Messwert zwischen 72 - 88 mg/l liegen. Stimmt dieses Ergebnis nicht, sollte zunächst auf die Haltbarkeit des verwendeten Tests und Kontrollstandard (siehe Kapitel 1.2.5) geschaut werden und ggf. eine Nullung durchgeführt werden.

1.1.5 Wie erhöhe ich die Messwertgenauigkeit?

Neben den o.g. Maßnahmen wie Kontrollstandard und Mehrfachbe-

stimmung sind einige grundsätzliche Maßnahmen nennenswert.

Erhöhung der Messwertgenauigkeit durch Nullen des Geräts

Von Bedeutung kann die Photometer-Null sein. Wird z.B. bei Filterphotometern nicht regelmäßig eine Nullung mit entionisiertem Wasser durchgeführt, kann eine leichte Drift des Gerätes bereits erhebliche Abweichungen beim Messwert ergeben. Im Fall unseres o.g. CSB-Tests C4 (25 - 1500 mg/l) zeigen die Verfahrenskennwerte unter dem Punkt *Empfindlichkeit* 17 mg/l für jede Abweichung von 0,010 Extinktion (siehe Abb. 1). Auf diese Weise kann sich zu den Toleranzen des Testsatzes der Fehler durch die Extinktion der Nullpunktverschiebung des Photometers addieren, in unserem Fall also zu den ± 30 mg/l Toleranz weitere 17 mg/l je 0,010 nm gemessene Extinktion. Bei einem Transport des Photometers für Feldmessungen sollte alleine aus guter Laborpraxis immer eine Nullung durchgeführt werden. Temperaturschwankungen im Kofferraum eines Autos führen ggf. zu einer Verschiebung des Nullpunkts (Drift).

Photometrie-Tipps

Erhöhung der Messwertgenauigkeit durch Blindwert und Küvettenausrichtung

In der Regel werden die Reagenzienblindwerte der Testsätze – also deren Eigenfärbung – mit den Methodendaten gespeichert. Sie werden auf Basis mehrerer Chargen ermittelt. Gerade für Messungen im Spurenbereich, wie z.B. Mangan in Trinkwasser oder Nitrit als schnell umgesetzter Stoff, empfiehlt es sich, für jede Charge einen jeweils aktuellen Reagenzienblindwert zu bestimmen und zu speichern. Da bei der Produktion Schwankungen innerhalb des zulässigen Toleranzbereichs zu erwarten sind, können diese Schwankungen mit einem jeweils neu gespeicherten Chargenblindwert eliminiert werden. Dadurch wird der Messwert – insbesondere für geringe Konzentrationen – noch genauer.

Zusätzlich sollte bei Tests in Rechteck-Küvetten für die Spurenanalyse die Küvettenausrichtung beachtet werden, dass Küvetten nicht 100 % homogen produziert werden können. Um die Unterschiede zwischen verschiedenen Küvetten und auch innerhalb einer Küvette zu vermeiden, können

sowohl der Blindwert als auch der Messwert in derselben Küvette mit derselben Ausrichtung ermittelt werden.



Abb. 3 Küvettenmarkierung

Die Küvettenausrichtung kann anhand des Herstellerlogos oder einer Markierung leicht erkannt und beachtet werden (siehe Abb. 3).

1.2 Fehlerquellen erkennen

- Warum erhalte ich keinen plausiblen Messwert?
- Was ist ein Matrixcheck?
- Was ist eine Verschleppung?
- Wurde der Testsatz richtig durchgeführt?
- Wie lagere ich Testsätze richtig?

1.2.1 Warum erhalte ich keinen plausiblen Messwert ?

Wenn man nach Überprüfung der Messwerte mit Verfahrenskennwerten und Kontrollstandard feststellt, dass der Messwert nicht plausibel ist, muss man sich auf die Suche im System machen.

- Ist die Probenahme mit Kühlung oder Probenbehandlung wie z.B. Filtration oder Fixierung der Probe durch Zugabe von Säure in Ordnung?
- Liegt ein Pipettierfehler vor?
- Liegt eine Verschleppung aus einer anderen Probe durch eine unsaubere Pipette vor (siehe Kapitel 1.2.3)?
- Ist das Gerät einwandfrei? Hierzu bieten die meisten Photometer eine Geräteüberprüfung als **AQS**-Maßnahme (**A**nalytische **Q**ualitäts **S**icherung) an. Dies muss dem jeweiligen Handbuch entnommen werden.
- Ist der richtige Messbereich gewählt?
- Liegt der Fehler beim Testsatz? Ist er abgelaufen, falsch gelagert oder gehandhabt, etc. Überprüfung siehe Kontrollstandard (siehe Kapitel 1.1.4)
- Befindet sich eine Störung in der Probenmatrix?

Zur Klärung wird ein Matrixcheck durchgeführt (siehe Kapitel 1.2.2)

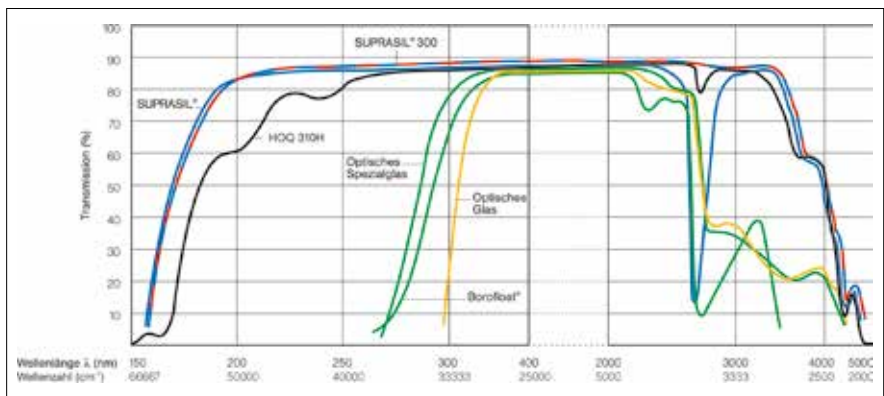


Abb. 4 Transmissionskurven von Küvetten aus verschiedenen Glasarten (Mit freundlicher Genehmigung der Hellma GmbH & Co. KG)

Photometrie-Tipps

Die Erfahrung zeigt, dass der Fehler in den seltensten Fällen am Gerät oder Testsatz selbst liegt. Der Einsatz eines ungeeigneten Testsatzes aber auch einer ungeeigneten Küvette kann manchmal der naheliegendste Fehler sein (siehe Abb. 4):

- Im UV-Bereich sind Quarzglas-Küvetten unbedingt erforderlich, denn mit Glas-Küvetten erhält man aufgrund der Transmissionseigenschaften keinen Messwert.
- Im UV-Bereich unter 220 nm sind Einmalküvetten aus Plastik aufgrund der Transmissionseigenschaften meist ungeeignet.
- Plastik-Einmalküvetten sollten vor einem groß angelegten Einsatz immer auf Tauglichkeit für Einsatz und Gerät überprüft werden. Geräte mit automatischer Küvettenerkennung benötigen aufgrund der Küvettenerkennung meist eine Struktur der seitlichen Flächen für eine ordnungsgemäße Messung. Nicht-Erkennen kann je nach Gerät z.B. zu einer Nullpunktverschiebung und damit Falschmessung führen. Dies geschieht, wenn sich

beim automatischen Abgleich gegen Luft eine Küvette im Küvettenschacht befindet.

1.2.2 Was ist ein Matrix-Check?

Der Matrix-Check dient zum Auffinden und Ausschluss von Störungen in der Probenmatrix. Er ist auch unter Standard-Additionsverfahren, Stocking oder Aufstockung bekannt. Man untersucht mit dieser Maßnahme, ob die Messergebnisse der Probe durch andere Probeninhaltsstoffe verfälscht werden.

Für den Matrixcheck wird der Probe eine sehr geringe Menge einer bekannten Konzentration des gesuchten Stoffes hinzugefügt. Findet man diese zugegebene Konzentration wieder, so liegt keine Matrixstörung vor. Dann müssen andere mögliche Fehlerursachen wie z.B. Probenkonservierung oder die eingesetzte Pipette untersucht werden. Findet man die addierte Stoffmenge hingegen nicht, deutet das meist auf eine Maskierung oder Überlagerung des Analyts durch einen anderen Inhaltsstoff in der Probe hin. Ein Beispiel sind Komplexbildner, die die Analyte „festhalten“. Die zulässigen Konzentrationen von Störungen sind in Packungsbeilagen häufig angegeben.



Abb. 5 Combichcek 10 mit Standard und Stocking-Lösung

Quecksilberfreier CSB und Chlorid

Am Beispiel CSB kann man den Einfluss von Chlorid als Störenfried gut beschreiben (Abb. 6). Bei der normgerechten CSB-Bestimmung mit Quecksilbersulfat „fängt“ das Quecksilbersulfat die in der Probe gelösten Chloridionen als wasser-

lösliches HgCl_2 ab und maskiert so das Chlorid. Lässt man jedoch das Quecksilber (-sulfat) bei quecksilberfreien CSB-Tests weg, wird das Chlorid über seine Reaktion mit Dichromat z.B. auch als Chlorgas umgesetzt, so dass durch diesen Verbrauch des Dichromats „CSB“ erfasst wird. Dies führt zu fehlerhaften Ergebnissen mit Überbefunden.

1.2.3 Was bedeutet „Verschleppung“?

Verschleppung bedeutet, dass man Verunreinigungen und Fremdstoffe aus anderen Proben oder Reagenzien in die aktuelle Probe einbringt und so Fehlmessungen hervorruft. Quellen für diese Verschleppung sind z.B.:

- Verunreinigte Gefäße und Geräte bei der Probenahme

Zulauf

Chloridgehalt (mg/l)	CSB mg/l (Zulauf)		CSB mg/l (Zulauf, filtriert)	
	CSB Test C4-25	CSB (Hg-frei) 109773	CSB Test C4-25	CSB (Hg-frei) 109773
140	568	786	124	246
	570	710	124	240
400	408	612	109	270
	394	736	91	242
500	373	534	84	428
	338	640	93	354

Ablauf

Chloridgehalt (mg/l)	CSB mg/l (Ablauf)	
	CSB Test C4-25	CSB (Hg-frei) 109773
110	20	30
	20	26
250	24	27
	21	28
350	17	24
	18	26

Abb. 6 Überbefunde bei quecksilberfreien CSB-Tests

Photometrie-Tipps

- Falsche Grundreinigung mehrfach genutzter Küvetten oder Gefäße (parameterabhängige Reinigungsanforderungen).
- Verunreinigtes entionisiertes Wasser zur Verdünnung.
- Pipetten und Pipettenspitzen: Handhabung, Spülen, Lagerung.

Eine fehlerhafte Handhabung von Pipetten führt ebenfalls zur Verunreinigung. Wird eine Probe oder ein Reagenz in den Pipettenkonus eingesaugt, werden diese Stoffe in die nächste Probe überführt und können als Störionen wirken und so Messwerte verfälschen.

Werden Pipetten falsch gelagert, nämlich mit dem Konus nach oben und ggf. sogar mit benutzter Pipettenspitze, läuft ebenfalls Reagenz oder Probe in die Pipette. Mehrfachnutzung von Pipetten mit verschiedenen Proben ist ebenfalls eine bekannte Fehlerquelle.

Für die CSB-Messung sollte die Pipettenspitze zudem in einem gesonderten Gefäß mit etwas Probe gespült werden, um Plastikschmispel an der Spitze zu entfer-

nen. Das Plastik wird durch den Aufschluss als C-Quelle (Carbon = Kohlenstoffquelle) wirksam und führt zu Überbefunden.

Entionisiertes Wasser muss fustselfrei und ohne zu lange Standzeiten verwendet werden. Für unser Beispiel CSB kann z.B. eine Verunreinigung des entionisierten Verdünnungswasser aus Plastikflaschen mit langer Standzeit eine Fehlerquelle sein. Das Plastik der PE-Flaschen geht langsam als CSB-relevanter Kohlenstoff in das Wasser über, welches ebenfalls zu Überbefunden des CSB-Wertes führen kann. Entionisiertes Wasser in Glasflaschen vermeidet diese Fehlerquelle.

1.2.4 Wurde der Testsatz richtig durchgeführt?

Die Analysenvorschriften (Abb. 7) zeigen den richtigen Ablauf für das Arbeiten mit Testsätzen. Dabei gibt es sowohl robuste als auch empfindliche Tests, die stärkere Querempfindlichkeiten aufweisen. So kann allein das Umfüllen von einer Ansatzküvette in die Messküvette unerwünschte Reaktionen hervorbringen.

Bei Messungen im Spurenbereich wirken sich Einflüsse wie die Art

C4/25 · CSB

Chemischer Sauerstoffbedarf

Messbereich: 25–1500 mg/l CSB bzw. O₂



Bodensatz in der Küvette durch Umschwenken in Schwebel bringen.



3,0 ml Probe **vorsichtig** in eine Reaktionsküvette pipettieren, mit Schraubkappe fest verschließen und kräftig mischen. **Vorsicht, Küvette wird heiß!**



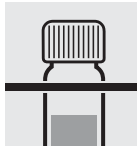
Reaktionsküvette im Thermoreaktor 2 Stunden bei 148 °C erhitzen.



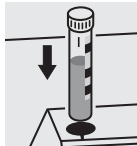
Küvette aus dem Thermoreaktor nehmen, im Reagenzglasgestell abkühlen lassen.



Nach etwa 10 min Abkühlzeit Küvette nochmals umschwenken.



Küvette in das Gestell zurückstellen und bis auf Raumtemperatur abkühlen lassen (**sehr wichtig**).



Küvette in den Küvettenstisch einsetzen. Markierung auf der Küvette zu der am Photometer ausrichten.

Qualitätssicherung:

Zur Überprüfung des Messsystems (Testreagenzien, Messvorrichtung, Handhabung) kann CombiCheck 20, Artikel 250483, eingesetzt werden.

Probenabhängige Einflüsse können mittels Additionslösung (Bestandteil des CombiCheck 20) erkannt werden.

Abb. 7 Beispiel einer Analysenvorschrift mit Piktogrammen.
Tipp für Unterwegs: Laminieren Sie die benötigten Vorschriften für unterwegs oder zum Aufhängen am Arbeitsplatz im Labor.

Photometrie-Tipps

des Schüttelns oder Zutropfens, Bläschenbildung durch zu schnelles Pipettieren und die Standzeiten für Auflösen von Bläschen bereits stark auf das Messergebnis aus.

Für unser Beispiel CSB ist vor allem die richtige Handhabung nach Ablauf der Aufschlußzeit in der Abkühlphase entscheidend. So sollte nach ca. 10 Minuten die Küvette einmal geschwenkt werden, um Kondensationstropfen im Deckel in die Probe zu überführen: Dieser Tropfen enthält „CSB“ und erhöht beim Überführen in die Lösung die Messgenauigkeit. Das anschließende langsame Abkühlen der Probe bringt den Vorteil, dass sich der Niederschlag langsam absetzen kann und später nicht als Trübung die Messung stört.

Es lohnt sich also, Packungsbeilagen oder Analysenvorschriften (s. Abb. 7) zu lesen - und die Probe beim Pipettieren doch etwas langsamer aufzuziehen oder etwas Reagenz zuzutropfen.

1.2.5 Wie lagere ich Testsätze richtig?

Viele Reagenzien können bei Raumtemperatur bis zu 25 °C gelagert werden, darüber neigen sie schnell zur Zersetzung oder

ihre Haltbarkeit wird beeinträchtigt, vergleichbar mit Medikamenten. Frieren die Reagenzien ein, kann sich ihre Struktur ändern, was die Wirkung beeinträchtigt oder zerstört. Auch starkes Licht kann Reagenzien durch Photolyse beeinträchtigen.



Abb. 8 Das Packungsetikett des C4/25-Testsatzes

Deshalb sollte man für Messungen vor Ort auch möglichst nur die jeweils erforderliche Menge an Reagenzien mitnehmen.

Die Farbstoffe von Testsätzen, wie z.B. der CSB, unterliegen der Photolyse und müssen deshalb dunkel gelagert werden. Mit einem Kontrollstandard erkennt man diese Fehler meist auf den ersten Blick. Die gefundene Konzentration weicht vom zulässigen Toleranzbereich meist deutlich ab.

Kapitel 2

Von der Kalibrierkurve zur photometrischen Methode - Die Grundlagen einer Kalibrierung

Die Grundlagen für eine Kalibrierung sind:

- Die chemische Reaktion zur Bestimmung muss bekannt sein.
- Die optimale Wellenlänge ist bekannt oder wird ggf. durch ein Spektrum ermittelt.
- Es wird eine Verdünnungsreihe mit Reagenzienblindwert
- für z. B. eine 10-Punkt-Kalibrierung erstellt: Eine Doppelbestimmung der einzelnen Verdünnungsstufen erhöht die Genauigkeit.
- Die Lösungen werden nach erfolgter Farbreaktion gemessen und die Konzentration gegen die Extinktion als Kennlinie/Kalibrierkurve aufgetragen.

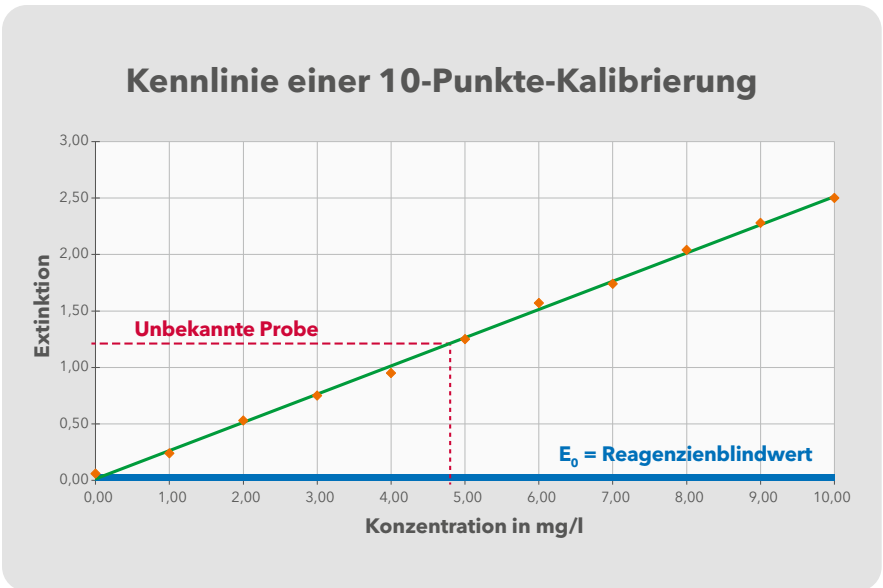


Abb. 9 Beispiel einer 10-Punkte-Kalibrierkurve

Photometrie-Tipps

Früher hat man die Werte oft auf Millimeterpapier aufgetragen und die unbekannte Probe direkt daraus abgelesen oder über den Steigungsfaktor berechnet.

Heutzutage bieten die Photometer für bequemes Messen eine einfache Erstellung von Anwender-definierten und vorprogrammierten Kennlinien als Methodendaten = Programme. Unterstützt wird dies durch eine Benutzerführung am Bildschirm:

- Einstellung der allgemeinen Daten für Küvettengröße, Messbereich, Wellenlänge, etc.
- Einmessen der Standardlösungen mit Bildung von Mittelwerten beim Einmessen von Mehrfachansätzen.
- Alternativ: Eingabe der Kurve über den bekannten Steigungsfaktor.
- Der Reagenzienblindwert E0 kann gespeichert werden.
- Die Kalibrierdaten werden als Methode mit einer Nummer oder einem Namen gespeichert.
- Automatische Wahl von Wellenlänge und Messbereich bei Methodenwahl via Liste oder Barcode.
- Umschalten von Zitierform und Einheit.
- AQS Sollwerte für Standards und Überprüfungsintervalle einstellbar.



Abb. 10 photoLab 7000 Display: Neben dem gemessenen CSB Messwert werden zusätzliche Informationen angezeigt

Kapitel 3

Chlor - Desinfektionsmittel in der Wasserwirtschaft

Chlor ist aufgrund seiner chemischen Eigenschaften und seiner Reaktionsfreudigkeit sehr gut für die Desinfektion von Wasser und zur Verhinderung einer Kontamination mit Bakterien und Krankheitserregern geeignet. In Wasser eingebrachtes Chlor liegt in einem pH-abhängigen Gleichgewicht vor, bei neutralem pH vor allem als hypochlorige Säure (HClO):



Hypochlorige Säure ist ein starkes Oxidationsmittel. Ihre desinfizierende Wirkung besteht in der irreversiblen Verklumpung des Eiweißes von Viren und Bakterien, ähnlich dem Effekt von Hitze einwirkung.

Bei steigendem pH-Wert verschiebt sich das Gleichgewicht im Wasser auf die Seite von Hypochlorit, was die desinfizierende Wirkung mindert:



Die Regelung der Desinfektion, der eingesetzten Mittel und der erwünschten Wirkung wird in nationalen Verordnungen festgelegt, sowie in übergeordneten Organen wie der WHO oder der EU diskutiert, und die diesbezüglichen Richtlinien werden laufend angepaßt.

Die Zugabe von Chlor erfolgt als Chlorgas, Chlorverbindungen wie Natriumhypochlorit oder Chlordioxid und wird eingesetzt

- zur Notchlorung und
- Transportchlorung

bei Leitungsbrüchen und Verunreinigung mit Keimen in Wasserschutzgebieten, in Brunnen, Grundwasser oder bei Überschwemmungseinträgen sowie zum Schutz vor Kontamination in Leitungen. Im Rahmen der deutschen Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001) mit den Erweiterungen ist heute die Zugabe von max. 1,2 mg/l freiem Chlor zulässig, nach Abschluss der

Photometrie-Tipps

Aufbereitung darf nicht mehr als 0,3 mg/l freies Chlor im Wasser verbleiben. Gebiete mit (temporären) Ausnahmeregelungen können z.B. Überschwemmungsgebiete sein.

- Zur standardmäßigen Desinfektion bei der Trinkwasseraufbereitung.

(in manchen Ländern; nicht in Deutschland).

- Zur Desinfektion in Schwimmbädern und von Badebeckenwasser.

Die Messung von Chlor ist also ein entscheidender Parameter für die Qualitätsüberwachung im Bereich von Trink- sowie Schwimmbad- und Badebeckenwasser. In der Abwasserwirtschaft wird in Deutschland nur gelegentlich gemessen, z.B. bei Störungen wie dem Zulauf von gechlortem Wasser aus Schwimmbädern.

§ 11 der TrinkwV 2001, Abschnitt Ic regelt die Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren einschließlich der Grenzwerte und zugelassenen Chlorungssubstanzen.

Die Wasseraufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwas-

ser ist in der DIN 19643 geregelt. Die Chemie der Desinfektion mit Chlor und den Nebenprodukten, die in Schwimm- und Badebeckenwasser entstehen kann, ist sehr komplex. Der typische Schwimmbadgeruch entsteht z.B. im Wesentlichen nicht durch Chlor, sondern durch die Reaktion des Chlors mit dem Harnstoff aus menschlichem Eintrag über die Haut und den Urin zu stickstoffhaltigen Chloraminen wie Monochloramin. Die Umwandlungsprodukte werden als sogenanntes gebundenes Chlor zusammengefasst. Im Beckenwasser gelten deshalb andere Grenzwerte als in Trinkwasser. Sie liegen, wie u.a. im Bundesgesundheitsblatt Stand 2014 vom Umweltbundesamt bekannt gemacht, bei 0,3-0,6 mg/l freiem Chlor. Für gebundenes Chlor liegt der Wert bei 0,2 mg/l.

3.1 pH-Wert und Redox: Wichtige Indikatoren für die Desinfektionswirkung

Die Messung von Chlor geht einher mit der Messung des pH-Wertes und häufig auch der Redoxspannung. Der pH-Wert ist ein Indikator für die Desinfek-

tionswirkung. Wegen möglicher pH-Verschiebung in den basischen Bereich durch die Verunreinigung im Beckenwasser sind in Ausnahmefällen Konzentrationen bis zu 1,2 mg/l freies Chlor zulässig, da sich das chemische Gleichgewicht HClO/ClO^- von der hypochlorigen Säure zum Hypochlorit verschiebt und damit die desinfizierende Wirkung sinkt.

Die Messung der Redoxspannung ist ein Indikator für das Verhältnis von oxidierenden zu reduzierenden Substanzen wie den Verunreinigungen im Beckenwasser. Dies gibt also eine Information für die Desinfektionskapazität des gechlorten Wassers. Ist die Redoxspannung niedriger, liegen mehr reduzierende Substanzen vor und es erfordert gegebenenfalls eine höhere Chlormenge für die Desinfektion im Vergleich zu Wasser mit höherer Redoxspannung. Andersherum kann der untere Wert der Chlorkonzentration auf 0,2 mg/l in Abhängigkeit zur (hohen) Redoxspannung erlaubt sein.

3.2 Trübungspartikel: Quelle für Verunreinigungen

Gerade bei Überschwemmungen oder im Badesee kommt ein weiterer wesentlicher Indikatorparameter für die Desinfektion ins Spiel: die Trübung. Trübungspartikel sind ein guter Siedlungsort für Mikroorganismen. Die Trübung selbst ist also ebenfalls ein Indikator für die erhöhte mikrobielle Kontaminationsgefahr. In der Trinkwasserverordnung ist der obere Grenzwert von 1 FNU (Formazine Nephelometric Unit) bzw. 1 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) vorgegeben.

3.3 Ein „echtes“ Multiparameter-Gerät für die Überwachung

Neben der Eigenüberwachungen durch kommunale Wasserversorger, Betreiber von Thermen und Bädern und ähnlichen Betreibern in der Wasserwirtschaft sind vor allem Gesundheitsämter, von der Notfalluntersuchung in Verbindung mit dem Einleiten von Maßnahmen bis zur regelmäßigen Überwachung in diesem sensiblen Bereich beschäftigt.

Photometrie-Tipps

Viele Gesundheitsämter und Wasserversorger sowie Service-labors haben deshalb heute gleich mehrere pHotoFlex® Turb für die mobile Überwachung von Trinkwasseranlagen, Brunnen, Gemeindeschwimmbäder oder Thermen in Betrieb. Dieses portable Photometer verfügt über alle erforderlichen Programme für eine photometrische Wasseruntersuchung bis in kleinste Messbereiche durch das flexible Küvetten-system von 16- und 28-mm-Küvetten sowie die normgerechte Färbungsmessung bei 436 nm in (Trink-)Wasser.

Als echtes Multiparameter-Gerät deckt es neben den photometrischen Messungen wie der Chlor-konzentration die wichtigen Parameter pH, Redoxspannung und Trübung ab. Die Messung von pH- und Redoxspannung erfolgt über klassische elektrochemische Sensoren mit Kalibrierprotokoll. Die wichtige nephelometrische Trübungsmessung mit Infrarotlicht erlaubt eine Messung bis in den untersten Messbereich; Normge-recht und trinkwassertauglich in Laborqualität mit einstellbarem Kalibrierintervall und Dokumenta-tion.



Abb. 11 pHoto Flex mit Pulver- und Rundküvettentests sowie Farblösungen

3.4 Chlor-Testsätze - Wer die Wahl hat, hat die Qual

Die Bandbreite der Chlor-Testsätze für gebundenes und freies Chlor, Gesamtchlor und Monochloramin ist immens. Wie findet sich der Anwender bei solch einer großen Auswahl zurecht?

Der Preis ist nicht immer das alleinige Kriterium. Um für seine Anwendung das optimale Gerät zu finden sollte man sich vor der Auswahl folgende Anforderungen überlegen:

- Ist Analytische Qualitätskontrolle (AQS) gewünscht?
- Gibt es erforderliche Messbereichsuntergrenzen?
- Wird im Labor oder unterwegs gemessen?
- Wie häufig wird gemessen?
- Herrschen in der Messumgebung hohe Luftfeuchtigkeit oder starker Wind?
- Hat man ein großes pH-Fenster bei der Testdurchführung?
- Wie hoch sind die Gesamtkosten?

Für Gesundheitsämter ergibt sich allein durch den Wunsch nach AQS bereits eine Vorauswahl von Tests mit Chargenzertifikaten. Führt man Reihenuntersuchungen durch, verfügt man ggf. über viel Routine. Hier ist das Preis-Leistungsverhältnis für Testsätze in den 10, 20 und 50 mm Rechteckküvetten sehr gut. Des Weiteren decken diese Testsätze einen großen Messbereich bis hin zur Spurenanalyse ab. Für die Wahl des Messsystems kann auch der Einsatzort entscheidend sein. Misst man viel im Feld oder hat man Laborbedingungen (auch unterwegs) zur Verfügung? Testsätze, wie die abgepackten Einzelportionen der Pulvertests, sind in einer trockenen und windgeschützten Umgebung sehr praktisch und kostengünstig.

Rundküvettentests mit Chargenzertifikat

Sie sind vor allem eines: sehr bequem und einfach im Umgang. Je nach Test ist auch eine kombinierte Bestimmung von freiem und Gesamtchlor möglich. Rundküvettentests sind als Set mit Küvetten und Pulverreagenz erhältlich. Die Probe wird in diesem Fall pipettiert, das Reagenz hinzugefügt und gemessen.

Photometrie-Tipps

Wer das universell einsetzbare pHotoFlex® Turb im Labor mit seiner „Laborstation“ einsetzt, kann zudem den Barcode der Testsätze über einen externen Barcodeleser für den Aufruf des jeweils passenden Programms nutzen. Als Besonderheit wurde hier der Rundküvettest 00597 für freies und Gesamtchlor auch zur Benutzung in der 28-mm-Küvette eingemessen. Damit steht ein Messbereichsanfang von 0,025 mg/l auch für die mobile Messung zur Verfügung.

Rechteckküvettestests mit Chargenzertifikat

In der größten bei uns erhältlichen Packungsgröße liegt der Preis pro Bestimmung bei extrem geringen Kosten, die sich um 10 Cent pro Test bewegen. In der Handhabung sind sie kaum aufwändiger als die Rundküvettestests. Lediglich das Umfüllen in die Rechteckküvetten kommt als weiterer Arbeitsschritt hinzu. Der Aufwand lohnt sich jedoch, da der Test niedrigste Messbereiche zulässt.

Der „Tropftest“ 00086-00088

Er wird in der Praxis mit pHotoFlex® Turb mit den Testsätzen 00086-00088 immer beliebter. Die Einzelreagenzien erlauben je nach Kombination die Bestimmung von freiem und Gesamtchlor in einem Arbeitsschritt durch aufeinanderfolgendes Zutropfen der verschiedenen Zusatzreagenzien.

Die große Stärke dieser Testart liegt in der Handhabung in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit. Hier gibt es keine verklumpten Reagenzien. Also ist es gleichermaßen ideal für Thermen, Schwimm- und Erlebnisbäder sowie die überwachenden Gesundheitsämter. Im Feldeinsatz ist dieser Test sogar der praktikabelste, da durch einfaches Zutropfen der Reagenzien ein Verblasen ausgeschlossen werden kann

Pulvertests, sogenannte Powder Pillows

Praktisch sind hier die Einzelportionen für die Zugabe in die Messküvette, die sich für unterwegs gut einteilen lassen. Dadurch setzt man Reagenzien nicht unnötig hohen Transport- oder Außentemperaturen aus. Im Hinblick auf den Preis pro Bestimmung liegen

Pulvertests fast immer bei den günstigeren Lösungen. Eventuell ist eine Einstellung des pHs und Hantieren mit Verdünnungswasser erforderlich, was gegenüber der Arbeit mit Küvettentests mit ihren weiteren pH-Fenstern eine genauere Handhabung verlangt.

Fazit: Die Chlormessung ist eine wichtige Messung, und sie kommt selten allein

Wasser ist anfällig für Verunreinigungen und Kontamination mit pathogenen Keimen. Chlor ist immer noch das wichtigste Desinfektionsmittel für Becken- sowie Trinkwasser im Bereich der Not- bzw. Transportchlorung. In manchen

Ländern ist Chlor auch standardmäßig für die Aufbereitung von Trinkwasser vorgeschrieben.

Deshalb stehen für die Chlormessung entsprechend viele Lösungen zur Verfügung. Gerade in der Überwachung lohnt sich ein universelles und leicht zu transportierendes Gerät wie z.B. das portable Photometer photoFlex® Turb, welches auch die wichtigen Indikatorparameter pH, Redoxspannung und Trübung normgerecht erfassen und dokumentieren kann. Für die Auswahl an geeigneten Testsätzen stehen meist die Analytische Qualitätssicherung und die Einfachheit der Handhabung, je nach Einsatzort, im Vordergrund.



Abb. 12 Verschiedene Testsätze für die Chlormessung

Kapitel 4

Photometrische Farbmessungen

Photometrische Farbmessungen kommen in der Wasseranalytik sowie in der industriellen Produktion zum Einsatz und dienen generell der Qualitätsfeststellung. In der Praxis haben sich unterschiedliche Farbmessungen etabliert.

In der Vergangenheit basierte die „Farbmessung“ auf dem menschlichen Farbsehen, welches jedoch stark von der individuellen Farbwahrnehmung sowie von äußeren Einflüssen, wie beispielsweise dem Umgebungslicht und der Helligkeit, beeinflusst wird. Erst mit dem Einsatz von Photometern und definierten und genormten Farbsystemen konnte die subjektive, visuelle Schätzung durch eine objektive und genaue Messung, abgelöst werden. Bei der Messung wird versucht, eine Farbe mit Hilfe eines oder mehrerer Zahlenwerten zu beschreiben. Dabei können unterschiedliche Methoden zum Einsatz kommen.

4.1 Farbzahlen

Farbzahlen dienen der Farbbewertung transparenter Flüssigkeiten und sind zugleich die älteste und einfachste Art der Farbbestimmung. Die zu bestimmende Probe wird mit unterschiedlichen reproduzierbaren Farblösungen oder auch Farbgläsern verglichen. Als Ergebnis wird angegeben mit welchem Standard oder Farbglas die Probe am ehesten vergleichbar ist.

Manche Farbzahlen werden über einzelne oder mehrere definierte bzw. „genormte“ Wellenlängen berechnet. Die Grundlage bilden reproduzierbare Farbstandards, von denen aus, von einer Stammlösung ausgehend, auf kleinere Färbungen verdünnt wird. Beispiele hierfür sind z.B. Jod-, Pt Co/APHA/Hazen- und Gardner-Farbzahlen. Für einige Farbzahlen, wie z.B. Pt-Co/APHA/Hazen und Jod, gibt es keine definierten Berechnungsgrundlagen der photometrischen Bestimmung.

Sie sind ausschließlich visuell definiert. In den jeweiligen Normen ist lediglich beschrieben, dass die Berechnung aus Normfarbwerten X, Y, Z bzw. Normfarbwertanteilen x, y, z unter Verwendung einer definierten Normlichtart und bei einem normalen Beobachterwinkel (2° oder 10°) gemäß CIE-Publikation 15:2004 erfolgen kann. Die Berechnung dieser Farbzahlen mit Spektralphotometern erfolgt daher mit Hilfe von herstellerspezifischen Methoden, die empirisch durch Messungen definierter Standards entwickelt wurden.

Andere Farbzahlen werden aus den Normfarbwerten oder sogenannten Tristimuluswerten X, Y, Z in dreidimensionale Farbräume wie $CIE-L^*a^*b^*$ oder $CIE-L^*u^*v$ umgerechnet. Grundlage dieser Farbräume ist das 1931 von der Internationalen Beleuchtungskommission (Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) entwickelte Normfarbsystem.

4.2 Wasseranalytik

4.2.1 Spektraler Absorptionskoeffizient

In der Wasseranalytik findet häufig der spektrale Absorptionskoeffizient, allgemein als SAK bezeichnet,

Verwendung, um die Summe der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe photometrisch zu bestimmen. In der Praxis haben sich SAK-Messungen bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen etabliert. In der Wasserversorgung wird üblicherweise der SAK bei einer Wellenlänge von 436 nm zur Messung der Färbung verwendet. Die SAK-Messung bei der Wellenlänge von 254 nm wird vornehmlich in der Abwasserbranche angewandt und dient der Bestimmung einer organischen Belastung des Abwassers. Die Messung bei 254 nm ist jedoch eine Messung im ultravioletten (UV) Bereiche des Lichtes. Sie stellt daher keine Farbmessung dar und wird hier nicht weiter besprochen.

Trinkwasser sollte klar und farblos sein. Daher hat sich in der Wasserversorgung eine Messung der Färbung für die qualitative Bewertung des Wassers etabliert. Gelbe und gelbbraune Färbungen von Trinkwasser, können beispielsweise durch Eisenverbindungen und Huminstoffe hervorgerufen werden. Aber auch Einbrüche von Fäkalien oder physikalisch-chemische Verunreinigungen können zu einer Gelbfärbung des Wassers

Photometrie-Tipps

führen. Generell wird unterschieden zwischen scheinbarer und wahrer Färbung. Die scheinbare Färbung wird durch gelöste Substanzen und Schwebstoffe einer nicht filtrierten Probe verursacht. Im Gegensatz dazu wird die wahre Färbung ausschließlich durch gelöste Substanzen hervorgerufen. Die Probe muss vor der Messung mit einem Filter mit 0,45 µm Porenweite filtriert werden.

Für die Bestimmung der wahren Färbung des Wassers nach DIN EN ISO 7887, Verfahren B werden Messungen von drei unterschiedlichen Wellenlängen im sichtbaren Licht bei 436, 525, sowie 620 nm, mindestens jedoch bei 436 nm (SAK436), der filtrierten Wasserprobe durchgeführt. Der gemessene Wert wird auf 1 m optische Spaltbreite normiert (Einheit: 1/m). Einschränkend ist zu beachten, dass die SAK-Bestimmung nur sinnvoll angewendet werden kann, wenn sich die qualitative Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe nicht stark verändert.

4.2.2 ADMI-Farbzahl

Der Platin-Kobalt-Standard der American Public Health Association (APHA) wurde von dem American Dye Manufacturers Institute (ADMI)

übernommen.

Die ADMI-Farbzahl wird für die Messung von Abwasser und Wasser verwendet, das in der Farbstärke der Platin-Kobalt-Farbskala ähnelt, dessen Farbton sich aber grundlegend von jener unterscheiden kann.

4.3 Industrielle Anwendungen

In der Industrie spielt die Farbmessung bei der Überwachung von Produkten bzw. Produktionsprozessen eine wichtige Rolle. Einerseits kann die Farbe selbst eine charakteristische Eigenschaft des Produktes sein, die in bestimmten Grenzen eingehalten werden muss. Andererseits kann die Farbmessung bei farblosen Produkten zur Erkennung von Qualitätsmängeln benutzt werden, die beispielsweise durch Verschmutzung und/oder Alterung verursacht werden. Das Produkt wird also mit Hilfe der ermittelten Farbwerte beschrieben bzw. bewertet. In der Praxis kommen unterschiedlichste Farbmessungen zum Einsatz, die stark branchenabhängig sind.

4.3.1 EBC-Farbzahl

Die Europäische Bierfarbe oder EBC-Farbzahl (European Brewing Convention) stellt einen wich-

tigen Parameter für die Qualitätsüberwachung von Bier und Würze im Brauprozess dar. Nach MEBAK 2.13.2 wird die EBC-Farbzahl mittels einer Extinktionsmessung bei 430 nm mit 10-mm-Küvetten nach folgender Formel bestimmt:

$$\text{EBC} = E_{430} * 25 * F$$

wobei E_{430} die Extinktion, gemessen bei der Wellenlänge 430 nm und F der Verdünnungsfaktor der Bierprobe darstellt.

Die Bierprobe muss gegebenenfalls verdünnt werden, wenn die unverdünnte Probe einen Extinktionswert von ≥ 2 aufweist.

Die typischen Bierfarbenbereiche sind für:

- Helle Biere 4-15 EBC
- Dunkle Biere 16-35 EBC
- Sehr dunkle Biere > 35 EBC

4.3.2 ASBC-Farbzahl

Die US Amerikanische Bierfarbe ASBC Farbzahl (American Society of Brewing Chemists) kann nach der Standard Reference Methode (SRM) der ASBC durch folgende Umrechnungsformel aus der EBC Farbzahl berechnet werden:

$$\text{ASBC} = \text{EBC} / 1,97$$

4.3.3 Zuckerfarbe ICUMSA

Die Zuckerfarbmessung nach ICUMSA Method GS1/3-7 und Method GS2/3-10 kann angewendet werden für Lösungen von Roh-Zucker, Braun-Zucker und gefärbte Sirupe bei pH 7.0. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$a_s = 1000 * \frac{A_s}{b * c}$$

Wobei a_s der Absorptionsindex, A_s die Extinktion gemessen bei der Wellenlänge 420 nm, b die verwendete Schichtdicke in cm und c die Zuckerkonzentration in g/mL sind.

4.3.4 Hazen/APHA/Pt-Co-Farbzahl

Die Hazen/APHA/Pt-Co-Farbzahl wurde ursprünglich für Messung von schwach gelblich gefärbten Abwasserproben entwickelt. Heute wird die Hazen/APHA/Pt-Co-Farbzahl hauptsächlich in der chemischen oder in der pharmazeutischen Industrie als Qualitätsmerkmal für die Bewertung von Rohstoffen wie z.B. Fetten und Ölen herangezogen. Die Hazen/APHA/Pt-Co-Farbzahl wird benutzt, um Produktalterung

Photometrie-Tipps

durch Licht und Temperatureinflüsse, Produktverunreinigungen oder Prozessveränderungen zu detektieren. Sie ist nur für schwach gelblich gefärbte, fast wasserklare Proben anzuwenden und bezieht sich auf Platin-Kobalt-Standard Vergleichslösungen (DIN EN ISO 6271). Eine genaue Messvorgabe bzw. Berechnungsgrundlage gibt es in der DIN nicht. Die Messmethode ist somit herstellerspezifisch und reicht von Einzelwellenlängenmessungen bei unterschiedlichen Wellenlängen bis hin zur Bestimmung nach ASTM D5386-05 aus dem Yellowness-Index nach ASTM E 313, was jedoch eher einer Schätzung der Hazen/APHA/Pt-Co-Farbzahl entspricht.

Mit WTW-Spektralphotometern können die Hazen/APHA/Pt-Co-Farbzahlen bei unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt werden:

- Wellenlänge 340 nm: Normierung erfolgt auf 10 mm, verwendbare Küvettengrößen sind 10 mm, 20 mm und 50 mm sowie 16 mm Rundküvetten.
- Wellenlängen 445, 455 und 465 nm: Normierung erfolgt auf 50 mm, und es können ausschließlich 50 mm Küvetten verwendet werden.

4.3.5 Yellowness-Index

Der Yellowness-Index nach ASTM Methode E313 wird verwendet um Produktveränderungen durch Licht, chemische Einflüsse und Verarbeitungsschritte in Industrieanwendungen zu detektieren. Dabei wird die Abweichung einer durchsichtigen zu einer gelblichen Färbung bestimmt.

Der Yellowness-Index wird berechnet nach:

$$YI = \frac{100(C_x X - C_z Z)}{Y}$$

Wobei X, Y und Z die CIE-Normfarbwerte oder Tristimulus-Werte darstellen und die Koeffizienten C_x und C_z abhängig sind vom Betrachterwinkel (2° oder 10°) und der verwendeten Lichtart (C oder D_{65}).

4.3.6 Gardner-Farbzahl

Die Gardner Farbzahl kann angewendet werden auf klare, gelbbraune, flüssige Proben wie Öle, Klarlacke und Lösungen von Fettsäuren, polymerisierten Fettsäuren, Harzen, Tallölen, Tallölfettsäuren, Kolophonium und andere Produkte. Die Berechnung aus CIE- $L^*a^*b^*$ Werten nach DIN EN ISO 4630-2 ist über CIE-Normfarbwertanteile x und y definiert.

4.3.7 ASTM-Farbskalar (Mineralölerzeugnisse)

Die ASTM-Farbskala wird für Mineralölerzeugnisse wie Schmiermittel, Heizöle, Dieselmotortreibstoffe und Paraffine angewendet. Sie wird über CIE-Normfarbanteile X , Y , Z unter Verwendung der Normlichtart C und bei einem Normbetrachterwinkel von 2° definiert. Die Messergebnisse werden auf eine Küvettengröße von 32,5 mm normiert.

4.3.8 Jodfarbzahl

Die Jodfarbzahl dient der Bestimmung der Farbtiefe von klaren Flüssigkeiten, deren Farbbereich von farblos über gelblich bis dunkelbraun reicht, und der damit einer Jod-Kaliumjodid-Lösung ähnlich ist. Angewandt wird die Jodfarbzahl beispielsweise bei Lösungsmitteln, Weichmachern, Harzen, Ölen und Fettsäuren.

4.4. Farbräume

Die Internationale Beleuchtungskommission (CIE - Commission Internationale de l'Éclairage) definierte 1931 das CIE-Normfarbsystem oder CIE-Normvalenzsystem, um die physikalischen Ursachen des Farbreizes und die menschliche Farbwahrnehmung

in Verbindung zu setzen. Das Ziel war es, die menschliche Farbwahrnehmung reproduzierbar und eindeutig in Zahlenwerten auszudrücken.

Die menschliche Farbwahrnehmung erfolgt über drei unterschiedliche Farbrezeptorenzellen in der Netzhaut, die Rot, Grün oder Blau wahrnehmen. Daher beschreibt das CIE-Normfarbsystem eine Farbe über die drei Normfarbwerte, auch Tristimuli genannt, X (rot), Y (grün) und Z (blau). Für die Sehpigmente der drei Farbrezeptoren wurden die charakteristischen wellenlängenabhängigen Absorptionskurven, die sogenannten Normspektralwertkurven [$X(\lambda)$, $Y(\lambda)$, $Z(\lambda)$] im Bereich von 360 bis 830 nm bestimmt.

Für die Farbwahrnehmung sind neben den Rezeptoren noch das verwendete Licht bzw. die Lichtart sowie der Sehwinkel des Beobachters weitere wichtige Faktoren. Der Sehwinkel beeinflusst die Farbwahrnehmung, da die Verteilung der Rezeptoren im Auge nicht gleich ist. Von der CIE wurden zwei unterschiedliche Betrachtungswinkel definiert, nämlich 1931 der 2° - und 1964 der 10° -Betrachterwinkel. Folglich

Photometrie-Tipps

gibt es für den 10° -Betrachterwinkel die Normspektralwertkurven $X_{10}(\lambda)$, $Y_{10}(\lambda)$, $Z_{10}(\lambda)$] (Abb. 13).

In dem CIE-Normfarbsystem wurden zwei unterschiedliche Lichtarten definiert, die unterschiedliche spektrale Energieverteilungen aufweisen. Lichtart A entspricht dem Licht einer 100 W-Wolframwendel-Glühbirne, Lichtart D65 entspricht dem Tageslicht. Mittlerweile sind weitere Lichtarten wie beispielsweise C, D50, D55 oder D75 hinzugekommen. Die relativen spektralen Strahlungsverteilungen für die Normlichtarten sind ebenfalls in Tabellen erfasst. Abbildung 14 zeigt exemplarisch die relative Strahlungsverteilung für die Lichtarten A und D65.

Für die eigentliche Farbmessung wird die Transmission über den Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm mit einem Spektralphotometer gemessen. Die Software errechnet mit Hilfe der Tabellenwerte der genormten Lichtenergieverteilung der eingestellten Lichtart sowie des eingestellten Betrachterwinkels die Normfarbwerte X, Y und Z bzw. die Normfarbwertanteile oder Farbkoordinaten x, y und z.

Trägt man die Normfarbanteile x und y der sichtbaren Spektralfarben des Wellenlängenbereiches von 380 bis 780 nm rechtwinklig gegeneinander auf, so erhält man eine gekrümmte Linie. Zusammen mit der Verbindung von Purpur zu

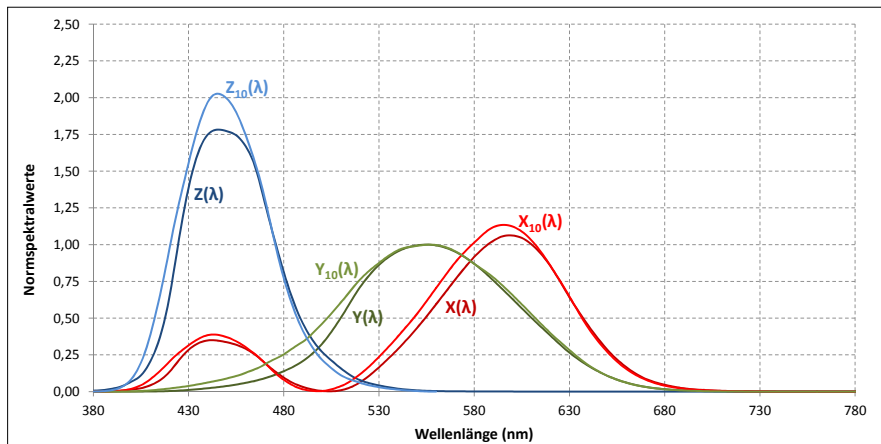


Abb. 13 Normspektralwertkurven für 2° und 10° Normalbetrachter

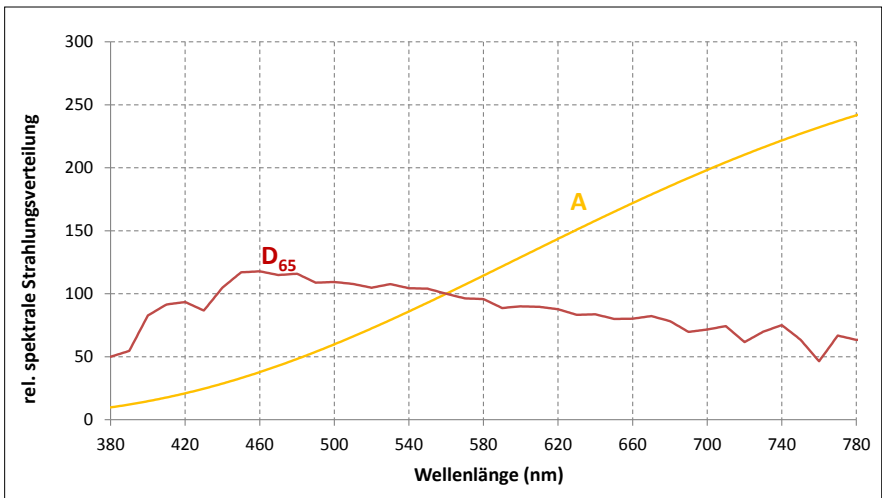


Abb. 14 Relative spektrale Strahlungsverteilung der Normlichtarten A und D₆₅

Rot, der sogenannten Purpurlinie, umschließt diese eine Fläche. Diese umschlossene Fläche stellt die CIE-Normfarbtafel dar, die aufgrund der Form in der Umgangssprache auch als „Schuhsohle“ oder „Hufeisen“ bezeichnet wird (Abb. 15). Auf der äußeren parabelförmigen Linie liegen die reinen Spektralfarben.

Die Normfarbwerte oder Normfarbwertanteile geben mathematisch genau die Farbwahrnehmung des menschlichen Auges wieder. Der Nachteil dieser Farbwerte ist, dass sich unter diesen Zahlenwerten kaum jemand eine Farbe vorstellen kann. Daher bilden sie die

Grundlage für die anschließende Umrechnung in unterschiedliche Farbenräume, die der Farbenlehre entsprechen, und somit leichter verständlich sind.

4.4.1 CIE-L*a*b-Farbraum

Der CIE-L*a*b-Farbraum ist ein sehr häufig verwendetes Farbsystem. Die gemessenen Spektralkurven werden auf die drei Koordinaten L, a und b reduziert, wobei die Achsen der Koordinaten jeweils senkrecht zueinander stehen (Abb. 16). Die L-Koordinate ist normiert auf die Werte von 0 bis 100 und beschreibt die Helligkeit der Farbe, enthält selber aber keine Farbinformation.

Photometrie-Tipps

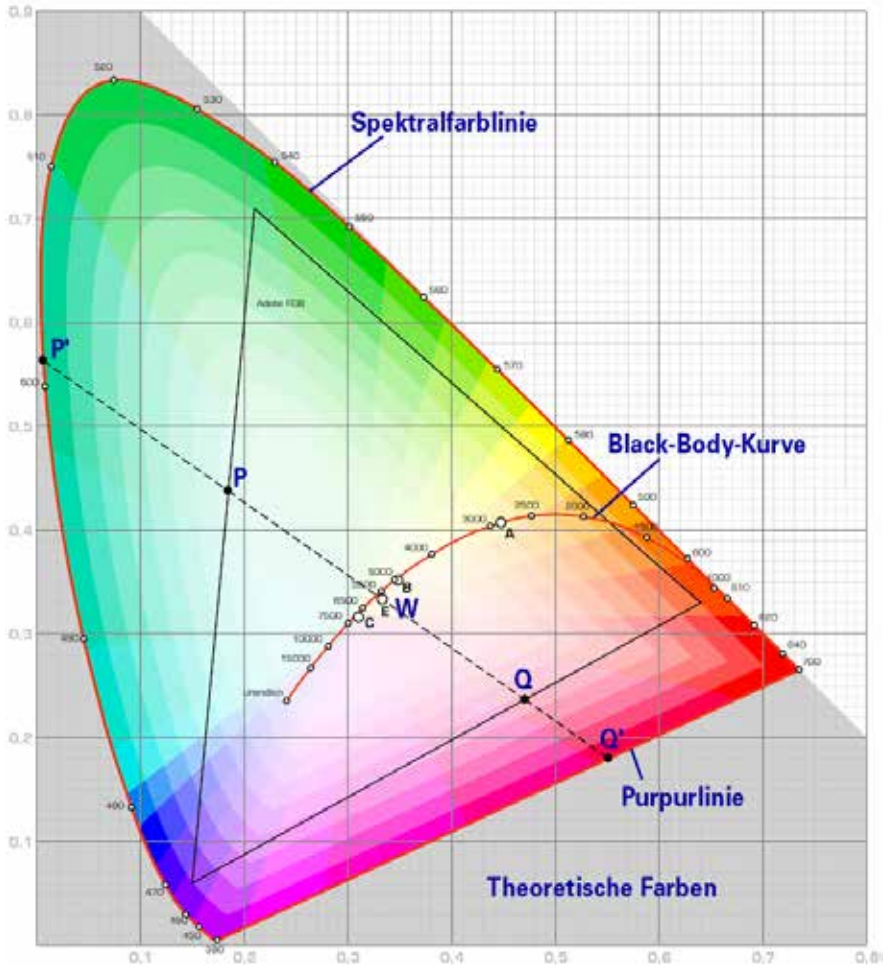


Abb. 15 Die CIE-Normfarbtafel zeigt über CIE-Normfarbwertanteile x , y alle reellen Farben nach Farbton und Farbsättigung. Das schwarze Dreieck in der Mitte stellt den Adobe-RGB-Farbraum dar.

Quelle: Torge Anders, Wikipedia

Ein Wert von 100 bedeutet 100 % Licht (Weiss), ein Wert von 0 entspricht 0 % Licht (Schwarz). Die Koordinaten a und b enthalten die eigentlichen Farbinformationen, sie sind nicht normiert und reichen von negativen zu positiven Werten. Auf der a-Koordinatenachse sind die Komplementärfarben Rot und Grün angeordnet. Rot im positiven und Grün im negativen Bereich. Je positiver bzw. negativer die Koordinate a ist, desto kräftiger ist die Farbe Grün bzw. Rot. Analog dazu stellt die b-Koordinatenachse die Komplementärfarben Gelb und Blau dar. Sind die a oder b Zahlenwerte gleich Null, so liegt keine Farbe vor, sondern in Abhängigkeit des L-Wertes ein Grauton, bzw. Weiß oder Schwarz.

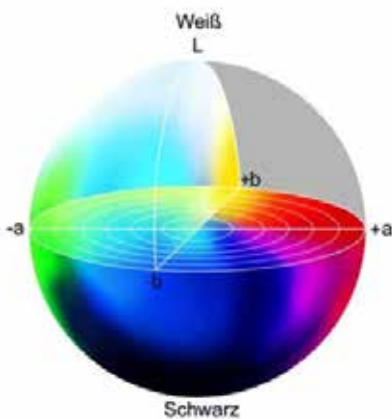


Abb. 16 Der CIE-L*a*b*-Farbraum

4.4.2 CIE-L*u*v*-Farbraum

Der CIE-L*u*v*-Farbraum ist dem oben beschriebenen CIE-L*a*b*-Farbraum sehr ähnlich. Die Berechnung aus den CIE-Normfarbwerten erfolgt mit einer anderen Formel, so dass erreicht wird, dass der Grünbereich verkleinert und der Blaubereich vergrößert dargestellt wird. Insgesamt erhält man eine relativ gleichabständige Darstellung des Farbraumes. Die Achse der Komplementärfarben Grün-Rot wird mit u, die von Gelb-Blau mit v bezeichnet.

Xylem | 'ziləm|

- 1) Das Gewebe in Pflanzen, das Wasser von den Wurzeln nach oben befördert;
- 2) ein führendes globales Wassertechnologie-Unternehmen.

Wir sind ein globales Team, das ein gemeinsames Ziel eint: innovative Lösungen zu schaffen, um den Wasserbedarf unserer Welt zu decken. Im Mittelpunkt unserer Arbeit steht die Entwicklung neuer Technologien, die die Art und Weise der Wassernutzung und Wiedernutzung in der Zukunft verbessern. Wir bewegen, behandeln und analysieren Wasser, führen es in die Umwelt zurück und helfen Menschen, Wasser effizient in ihren Haushalten, Gebäuden, Fabriken und landwirtschaftlichen Betrieben zu nutzen. Durch die Aufnahme von Sensus im Oktober 2016 hat Xylem sein Portfolio mit intelligenten Messgeräten, Netzwerktechnologien und fortschrittlichen Dienstleistungen für die Datenanalyse in der Wasser-, Gas- und Elektrizitätsindustrie ergänzt. In mehr als 150 Ländern verfügen wir über feste, langjährige Beziehungen zu Kunden, bei denen wir für unsere leistungsstarke Kombination aus führenden Produktmarken und Anwendungskompetenz, getragen von einer Tradition der Innovation, bekannt sind.

Weitere Informationen darüber, wie Xylem Ihnen helfen kann, finden Sie auf www.xylem.com



Xylem Analytics Germany

Sales GmbH & Co. KG, WTW

Dr.-Karl-Slevogt-Straße 1
D-82362 Weilheim
Germany

Tel: +49 881 183-0
Fax: +49 881 183-420
E-Mail: Info.WTW@Xyleminc.com
Internet: www.WTW.com

Angebote und Bestellungen

Tel: +49 881 183-323
Fax: +49 881 183-333
E-Mail: Auftrag.WTW@Xyleminc.com

Technische Information

Tel: +49 881 183-321
Fax: +49 881 183-425
E-Mail: TechInfo.WTW@Xyleminc.com

Reparatur Service

Tel: +49 881 183-325
Fax: +49 881 183-414
E-Mail: Service.WTW@Xyleminc.com

Alle Namen sind eingetragene Handelsnamen oder Warenzeichen der Xylem Inc. oder eines seiner Tochterunternehmen. Technische Änderungen vorbehalten.