

Applikationsbericht

Respirometrische BSB₅-Bestimmung von mit organischen oder anorganischen Toxinen oder Hemmstoffen belasteten Abwässern

Vorwort

Manche Abwässer können aufgrund ihrer Herkunft sowohl mit anorganischen als auch organischen Inhaltsstoffen belastet sein, die entweder toxisch auf Mikroorganismen wirken, oder auf andere Art und Weise deren Arbeit behindern können. Um auch solchen Abwässern einen BSB-Wert zuweisen zu können, müssen die Proben mit einem speziellen biologischen Verdünnungswasser versetzt werden, um einerseits die Konzentration der toxischen (hemmenden) Substanzen zu vermindern und andererseits optimale Bedingungen für die Mikrobiologie zu gewährleisten. Da organische Toxine den BSB-Wert erhöhen, ist hier zusätzlich eine Verringerung der Einfüllmenge in die Probenflaschen notwendig, um die zu erwartenden höheren BSB-Werte messen zu können (siehe Hinweis für organisch belastete Abwässer). Allgemein wird für die Messung bei beiden Schadstoffklassen eine Verdünnungsreihe der ursprünglichen Probe zur BSB-Bestimmung herangezogen und aus deren Daten der BSB-Wert der reinen Probenlösung mathematisch extrapoliert.

Messverfahren

Respirometrie

Messbereich

0-8000 mg/l BSB

Hinweis:

Eine Erweiterung des Messbereichs auf noch größere BSB-Werte ist zwar theoretisch durch weitere Verdünnung denkbar, dabei sinkt der Anteil der Probe in der Messlösung aber auf so niedrige Werte, dass sie vom Blindwert des Verdünnungswasser überlagert werden können. Aus langjähriger Erfahrung wird der maximal mögliche Messbereich deswegen auf 8000mg/l BSB beschränkt.

Messeinrichtung

OxiTop- Druckmessköpfe

Zubehör

- Magnetrührplattform
- Thermostatenschrank (Temp. = 20 °C ± 0,5 °C)
- Probenflaschen braun mit 510 ml Nennvolumen
- Rührstäbchen mit Rührstäbchenentferner
- Überlaufmesskolben V = 432 ml (250 ml für org. Belastung)
- Gummiköcher

- 3 l-Messkolben
- 1 l-Messkolben (4 Stück)
- 500 ml-Messkolben (5 Stück)
- Pipetten $V = 3 \text{ ml}$
- Undurchsichtiger Behälter zum Belüften des Verdünnungswassers ($V \approx 3,1 \text{ l}$)

Reagenzien

- Natriumhydroxidplättchen
- N-Allylthioharnstofflösung NTH 600 ($\beta = 5 \text{ g/l}$)
- Kaliumhydrogenphosphat
- Dikaliumhydrogenphosphat
- Dinatriumhydrogenphosphat-heptahydrat
- Ammoniumchlorid
- Magnesiumsulfat-heptahydrat
- Calciumchlorid
- Eisen(III)-chlorid-hexahydrat

Durchführung

Herstellung des beimpften Verdünnungswassers:

Das Verdünnungswasser wird aus verschiedenen Salzlösungen hergestellt und später mit einer Abwasserprobe mikrobiologisch angeimpft. Da das Verdünnungswasser selbst schon einen geringen BSB-Wert besitzt, muss dieser als Blindwert bestimmt und mit den gemessenen BSB-Werten der verdünnten Lösungen verrechnet werden.

Die hier beschriebenen Salzlösungen sind in lichtundurchlässigen Glasflaschen bei $0 - 4 \text{ °C}$ ohne Qualitätsverlust ca. 6 Monate haltbar. Vor dem Einsatz sind die Lösungen jedoch auf Niederschläge oder Ausflockungen zu kontrollieren. Werden solche beobachtet so ist die Lösung zu verwerfen und durch eine frische zu ersetzen.

Hinweis:

Zur Herstellung aller Lösungen und zum Auffüllen der Messkolben darf nur VE-Wasser verwendet werden, das absolut chlorfrei ist, da freies Chlor die biologischen Vorgänge massiv behindern kann. Gegebenenfalls muss das Chlor durch Ausblasen mit Luft entfernt werden.

Vorarbeiten:

Herstellung der Salzlösungen:

1. Phosphat-Pufferlösung mit pH 7,2
-8,5 g Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4)

-21,75 g Dikaliumhydrogenphosphat ($K_2 HPO_4$)
-33,4 g Dinatriumhydrogenphosphat-heptahydrat
($Na_2 HPO_4 \cdot 7H_2 O$) und
-1,7 g Ammoniumchlorid ($NH_4 Cl$) in etwa 500 ml Wasser
lösen. Auf 1000 ml verdünnen und mischen.

Anmerkung: Der pH-Wert dieser Pufferlösung sollte ohne weitere
Einstellung 7,2 betragen.

2. Magnesiumsulfat-heptahydrat, Lösung 22,5 g/l
-22,5 g Magnesiumsulfat-heptahydrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2 O$) in
Wasser lösen. Auf 1000 ml verdünnen und mischen.

3. Calciumchlorid, Lösung 27,5 g/l
-27,5 g wasserfreies Calciumchlorid ($CaCl_2$) (oder eine
äquivalente Menge, wenn das Hydrat verwendet wird (z.B.
 $36,4 g CaCl_2 \cdot 2H_2 O$)) in Wasser lösen, auf 1000 ml verdünnen
und mischen.

4. Eisen(III)-chlorid-hexahydrat, Lösung 0,25 g/l
-0,25 g Eisen(III)-chlorid-hexahydrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2 O$) in Wasser
lösen. Auf 1000 ml verdünnen und mischen.

Animpfmaterial:

- Die zum biologischen Animpfen verwendete Abwasserprobe sollte einen CSB von 300 mg/l oder einen TOC von 100 mg/l nicht übersteigen.
- Die Abwasserprobe muss vor dem Animpfen entweder dekantiert oder über einen groben Faltenfilter filtriert werden, damit sie frei von Schwebstoffen ist.

Herstellung des Verdünnungswassers und Animpfen.

- Geben Sie in einen 3 l-Messkolben jeweils 3 ml der Salzlösungen Nr. 1 bis 4 und füllen Sie den Kolben bis zur Marke mit VE-Wasser.
- Überführen Sie diese Lösung in ein etwas größeres undurchsichtiges Gefäß und geben sie 60 ml des Animpfmaterials dazu.
- Das so erhaltene Verdünnungswasser ist bei ca. 20°C einige Stunden unter Lichtausschluss zu belüften, um die biologische Aktivität in dem neuen Medium anlaufen zu lassen.

- Das Verdünnungswasser ist am Beginn des jeweiligen Arbeitstages immer frisch anzusetzen und am Ende des Tages zu verwerfen.

Aufbereitung der Abwasserprobe:

-Messen Sie den pH-Wert der unverdünnten Abwasserprobe. Sollte dieser außerhalb des Intervalls von pH 6-9 liegen so ist die Probe mit HCl- bzw. NaOH-Lösung zu neutralisieren, bis der pH-Wert innerhalb des vorgegebenen Bereiches liegt.

- Geben Sie pro Liter 20 Tropfen Nitrifikationshemmstoff NTH 600 direkt in die Abwasserprobe.

Herstellung der Verdünnungsreihe:

Vor dem Ansetzen der Messlösung aus Abwasser und Verdünnungswasser ist die Abwasserprobe auf einem Magnetrührer so stark zu homogenisieren, dass alle abgesetzten Schwebstoffe sich gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilen. Nur in diesem Zustand ist die Entnahme einer repräsentativen Probe für das Ansetzen der Verdünnungsreihe gewährleistet, weswegen dieser Vorgang vor jeder Abwasserentnahme aus der Probe für jede Messlösung der Verdünnungsreihe wiederholt werden muss.

- Schätzen Sie anhand des CSB-Wertes den zu erwartenden BSB-Wert der Abwasserprobe ab, um nach der unten stehenden Tabelle die richtige Verdünnungsreihe ansetzen zu können. Ist für das zu untersuchende Abwasser das Verhältnis von CSB zu BSB nicht bekannt, so kann davon ausgegangen werden, dass der BSB-Wert 80% des CSB-Wertes entspricht.

Erwarteter Messbereich der Abwasserprobe in mg/l	In einen 500 ml Messkolben zu pipettierendes Volumen der Abwasserprobe in ml				
	10	20	30	40	50
0-400	10	20	30	40	50
0-1600	2,5	5	7,5	10	12,5
0-8000	0,5	1	1,5	2	2,5

- Stellen Sie die Verdünnungsreihe nach den Angaben in der Tabelle für den von Ihnen erwarteten BSB-Messbereich her, indem Sie die angegebene Menge an Abwasserprobe in einen 500 ml Messkolben pipettieren und diesen bis zur Eichmarke mit **Verdünnungswasser** auffüllen.

- Messen Sie von jeder der fünf Messlösungen mit einem eigenen Überlaufmesskolben ein Volumen von 432 ml ab und überführen Sie diese Menge jeweils in separate braune Probenflaschen.

- Messen Sie auch vom Verdünnungswasser eine Menge von 432 ml mit einem Überlaufmesskolben ab und überführen Sie diese Menge in eine eigene braune Probenflasche. Dieser Ansatz dient dazu den Blindwert des Verdünnungswassers bestimmen zu können.

Hinweis für organisch belastete Abwässer:

Bei organisch stark belasteten Abwässern ist es notwendig die Füllmenge in der Probenflasche zu verringern, um den zu erwartenden hohen BSB-Wert mit dem Messsystem detektieren zu können. Dies macht es notwendig einen Füllmengenfaktor in die Berechnungen einzuführen, der die niedrigere Füllmenge berücksichtigt.

Da die Probe selbst dabei nicht verdünnt wird, tritt der eingangs erwähnte Effekt der möglichen Überlagerung durch den BSB-Wert des Verdünnungswassers bei dieser Vorgehensweise nicht auf.

-Sollte Ihre Probe stark mit organischen Stoffen belastet sein, verwenden Sie an dieser Stelle statt eines 432 ml einen 250 ml Überlaufmesskolben zum Abmessen der Messlösung in die Probenflasche. Für die Berechnungen wird für diese Einfüllmenge der Einfüllfaktor $F=5$ verwendet.

Der Blindwert für das Verdünnungswasser kann weiterhin mit einer Füllmenge von 432 ml gemessen werden und muss unter dieser Voraussetzung auch nicht mit einem Faktor multipliziert werden.

Vermessen der Verdünnungsreihe

- Messen Sie die Temperatur der Messlösungen in den Probenflaschen. Sollte sie außerhalb des Intervalls von 15-21 °C liegen, müssen die Proben vor der Messung temperiert werden.

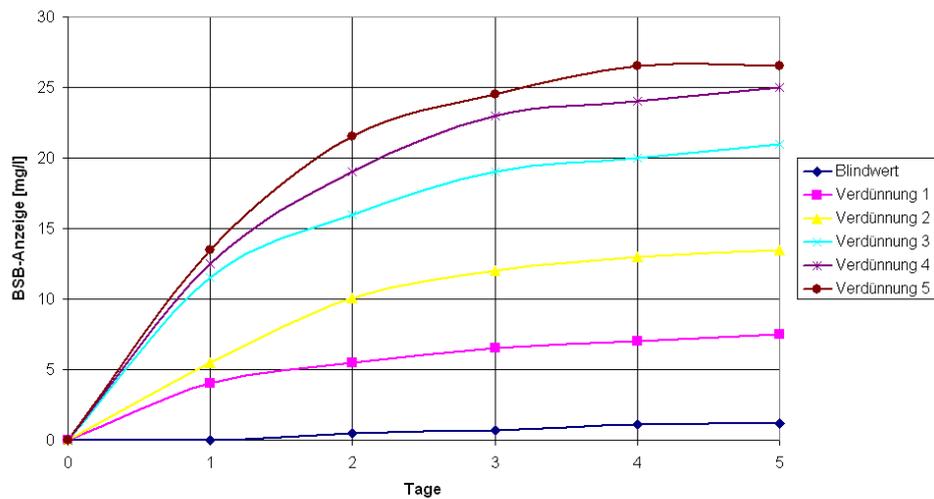
- Fügen Sie jeder Probenflasche ein Magnetrührstäbchen bei und bestücken Sie die Flaschenhalse mit den Gummiköchern die vorher mit Natriumhydroxidplätzchen befüllt worden sind.

- Schrauben Sie die Druckmessköpfe fest auf die Flaschen auf und starten Sie die Messung.

- Stellen Sie die Probenflaschen in den Thermostatschrank auf eine eingeschaltete Rührplattform und inkubieren Sie sie bei $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ für 5 Tage.

- Lesen Sie nach Ablauf der Inkubation die Messwerte aus den Druckmessköpfen aus und tragen Sie in einem Diagramm die BSB-Werte über den Messtagen auf. Dabei erhalten Sie ein ähnliches Diagramm wie nachfolgend dargestellt.

Graphische Auswertung der Verdünnungsreihe und des Blindwerts



- Nehmen Sie für jede Verdünnung und für den Blindwert jeweils den Messwert für den fünften Tag und tragen Sie diesen über dem Anteil der Probe an der Messlösung in ml/l auf.

Beispiel:

Es wurde die mittlere der drei Verdünnungsreihen gewählt um einen Messbereich von 0-1600 mg/l BSB abdecken zu können. Folgende Werte ergeben sich für den Anteil der Probe in der Messlösung in ml/l.

Verdünnung 1: 2,5 ml auf 500 ml \Rightarrow 5 ml/l Probenanteil

Verdünnung 2: 5 ml auf 500 ml \Rightarrow 10 ml/l Probenanteil

Verdünnung 3: 7,5 ml auf 500 ml \Rightarrow 15 ml/l Probenanteil

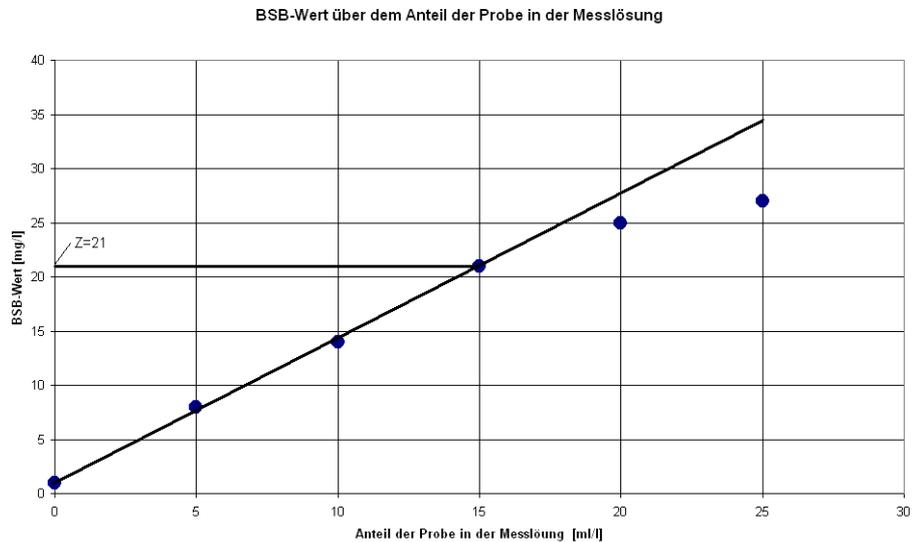
Verdünnung 4: 10 ml auf 500 ml \Rightarrow 20 ml/l Probenanteil

Verdünnung 5: 12,5 ml auf 500 ml \Rightarrow 25 ml/l Probenanteil

Ordnet man diesen Probenanteilen den jeweiligen BSB-Wert für den fünften Tag der Messung zu, so ergibt sich folgende Tabelle:

Anteil der Probe in der Messlösung in ml/l	Zugehöriger BSB-Wert des fünften Tages in mg/l BSB
0 (Blindwert)	1
5	8
10	14
15	21
20	25
25	27

Der BSB-Wert aufgetragen über dem anteiligen Volumen der Probe in der Messlösung ergibt folgenden Graphen:



Wie aus der Graphik deutlich wird, bestimmen der Blindwert und die BSB-Werte der ersten drei Verdünnungen eine Gerade, wogegen die letzten zwei Messwerte für die Messlösungen mit der höchsten Abwasserkonzentration generell darunter liegen, da aufgrund des höheren Anteils an toxischen Stoffen die Biologie hier am stärksten gehemmt ist. Aus diesem Grund bleiben diese Werte beim Einzeichnen der Gerade unberücksichtigt.

Grundsätzlich spielt es für das Ergebnis keine Rolle, für welchen Probenanteil an der Messlösung der BSB-Wert aus dem Diagramm abgelesen wird. Um den Fehler der Extrapolation aber möglichst gering zu halten, empfiehlt es sich, die Verdünnung 3 (15 ml/l) heranzuziehen (größter realer Messwert, der durch die Gerade dargestellt wird). An dieser Stelle wird Z_M für die Berechnung abgelesen ($Z_M = 21 \text{ mg/l}$ bei $V_P = 15 \text{ ml/l}$).

Mit diesen Geradewerten kann mit der folgenden Formel der BSB-Wert [mg/l] für die reine Probe berechnet werden.

$$BSB_{5(rein)} = \frac{1000}{V_P} * (F * Z_M - BW) + BW$$

Dabei ist:

V_P = Volumen der Probe [ml] in 1000 ml der Messlösung
(hier 15 ml)

$\frac{1000}{V_P}$ = Kehrwert des Verdünnungsfaktors um auf die reine Probe hochzurechnen.

F = Einfüllfaktor (F = 1 bei 432 ml, F = 5 bei 250 ml Messlösung in der Probenflasche)

Z_M = BSB-Wert der Verdünnung aus der graphischen Auswertung [mg/l]

BW = BSB-Wert des Verdünnungswassers [mg/l]

Mit den Geradekoordinaten für Verdünnung 3 (15 ml/l; 21 mg/l) ergibt sich nach der Formel ein BSB-Wert für die reine Probe von 1334 mg/l.

-Verfahren Sie wie im Beispiel beschrieben um den BSB-Wert Ihrer Abwasserprobe zu berechnen.

Hinweis

Die Wasserprobe ist so bald wie möglich nach der Probennahme zu verarbeiten.

Literatur

Euro Norm EN 1899-1/ 1998

Hinweis

Die Angaben in unseren Applikationsberichten dienen ausschließlich der prinzipiellen Darstellung der Vorgehensweise bei der Anwendung unserer Messsysteme. Besondere Eigenschaften der jeweiligen Probe im Einzelfall oder spezielle Rahmenbedingungen auf Anwenderseite können jedoch eine veränderte Durchführung des Verfahrens oder ergänzende Maßnahmen erforderlich machen oder im Einzelfall dazu führen, dass ein beschriebenes Verfahren für die beabsichtigte Anwendung ungeeignet ist.

Außerdem können besondere Eigenschaften der jeweiligen Probe wie auch spezielle Rahmenbedingungen zu abweichenden Messergebnissen führen.

Die Applikationsberichte wurden mit größtmöglicher Sorgfalt erstellt. Trotzdem können wir für ihre Richtigkeit keine Gewähr übernehmen.

Es gelten unsere Allgemeinen Geschäftsbedingungen in der jeweils aktuellen Fassung.

Haben Sie noch weitere Fragen? Bitte wenden Sie sich an unser Customer Care Center:

Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG

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

Tel: +49 (0)881 / 183-0
Fax: +49 (0)881 / 183-420

E-Mail: Info.wtw@xyleminc.com

Internet: www.xylemanalytics.com