



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

*Hamburg University of Applied Sciences*

**Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg**

Fakultät Life Sciences

# **Die Kalibrierung eines In-Situ Spektralanalysator (ISA) auf den Umweltparameter TOC**

**Bachelorarbeit**

Umwelttechnik

vorgelegt von

Karsten, Buck, [REDACTED]

Hamburg den 18.08.2017

**Gutachter:** Prof. Dr. habil. Gesine, Witt (HAW Hamburg)

**Gutachter:** Dipl.-Ing. Stephan, Anke (Institut für Hygiene und Umwelt)

## Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung.....	1
A.	Wassergütemessnetz .....	1
B.	ENMO®hydro.....	2
C.	Die Tarpenbek .....	2
D.	Flughafen Hamburg.....	3
E.	TOC in Gewässern .....	4
F.	Aufgabenstellung .....	4
II.	Methoden und Geräte .....	6
A.	Elektronenabsorptionsspektroskopie .....	6
1.	Lambert-Beer'sche Gesetz .....	7
2.	Der In-Situ Spektralanalysator .....	9
3.	Das BlueBox-System.....	12
B.	TOC-Analysen .....	13
1.	Labormethode multi N/C 3100 .....	13
2.	TOC-Messung mit dem ISA.....	15
III.	Versuchsdurchführung: Anpassung des ISA auf den Parameter TOC.....	16
A.	Anpassung des ISA auf das Messmedium .....	16
1.	Intensitätskalibrierung .....	16
2.	Nullkalibrierung.....	19
B.	Anwendungskalibrierung auf den Parameter TOC .....	21
1.	Erzeugung der Datengrundlage und JCAMP-DX-Datei.....	23
2.	Erstellung der Referenzwertpaare .....	26
3.	Berechnung der Kalibrierkoeffizienten mit ISA plus* .....	26
4.	Erstellung der virtuellen Sensoren .....	28
C.	Vergleich der Anwendungskalibrierung.....	30
IV.	Einfluss der Trübung.....	31

V.	Ergebnisse .....	33
A.	Güte der drei Kalibrierungen.....	33
B.	Vergleich der kalibrierten TOC-Messergebnisse des ISA mit Laborwerten .....	35
VI.	Diskussion und Ausblick .....	38
VII.	Anhang .....	40
A.	Wartung und Pflege des ISA.....	40
B.	Liste aller TOC-Proben.....	43
C.	Liste der für die 3. Kalibrierung verwendeten Proben .....	44
D.	Liste der Vergleichsproben für die Anwendungskalibrierungen .....	45
	Literaturverzeichnis.....	46

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Lambert-Beer'sche Gesetz (Skoog, et al., 2013, p. 338).....	8
Tabelle 2: Bestandteile der zusätzlichen Lichtschwächung .....	9
Tabelle 3: Berechnung Absorptionsspektrum.....	11
Tabelle 4: TOC-Kalibrierungen 1-3 .....	27
Tabelle 5: Regressionskoeffizienten der TOC-Kalibrierungen 1-3.....	27
Tabelle 6: Vergleich der TOC-Kalibrierungen .....	33
Tabelle 7: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in Seemanshöft vor der Reinigung.....	41
Tabelle 8: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in Seemanshöft nach der Reinigung.....	41
Tabelle 9: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in der Station Tarpenbek vor der Reinigung .....	41
Tabelle 10: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in der Station Tarpenbek nach der Reinigung.....	41

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht des elektromagnetischen Spektrums (Bienz, et al., 2016, p. 2).....	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Messzelle mit lichtabsorbierendem Analyten (Skoog, et al., 2013, p. 338).....	7
Abbildung 3: Verluste der Intensität auf Grund von Brechung und Streuung. Dabei sind die Intensitäten $P_i$ und $P_e$ den Intensitäten $P_0$ und $P$ aus Abbildung 2 gleichzusetzten (Skoog, et al., 2013, p. 338) .....	8
Abbildung 4: In-Situ-Spektralanalysator (Ansicht Messstrecke) (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 8) .....	10
Abbildung 5: In-Situ-Spektralanalysator (Ansicht Glasscheiben) (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 8) .....	10
Abbildung 6: Das BlueBox-System (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 11).....	12
Abbildung 7: Funktionsweise des multi N/C 3100 .....	14
Abbildung 8: Ablauf Intensitätskalibrierung (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 22).....	18
Abbildung 9: Ablauf Nullkalibrierung (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 26 f.) .....	20
Abbildung 10: Ablauf der Anwendungskalibrierung (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 33) .....	22

Abbildung 11: TOC-Werte der Laboranalysen der 35 Proben.....	24
Abbildung 12: Relative Häufigkeit der 35 Messwerte in sechs verschiedene Konzentrationsklassen .	24
Abbildung 13: Absorptionsspektren der 3. TOC-Kalibrierungen, dargestellt mit Spectrum Visual .....	25
Abbildung 14: Teilansicht der für die 3. Kalibrierung genutzten Proben mit ihren Abweichungen in ISA plus* .....	26
Abbildung 15: Virtueller Sensor für die TOC-Kalibrierung 1 .....	28
Abbildung 16: Virtueller Sensor für die TOC-Kalibrierung 2 .....	29
Abbildung 17: Virtueller Sensor für die TOC-Kalibrierung 3 .....	29
Abbildung 18: Einfluss von Trübungsstandards unterschiedlicher Konzentrationen auf die Messung des TOC .....	31
Abbildung 19: Einfluss von Trübungsstandards unterschiedlicher Konzentrationen auf die Messung des SAK .....	32
Abbildung 20:Vergleich der Korrelationskoeffizienten der drei TOC-Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3 .....	34
Abbildung 21: Vergleich der Determinationskoeffizienten der drei TOC-Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3 .....	34
Abbildung 22: Vergleich der Standardfehler der drei TOC-Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3 .....	35
Abbildung 23: Vergleich der drei Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3 mit den Laboranalysen .....	36
Abbildung 24: Vergleich der 2. Kalibrierung TOC Kal2 mit den Laboranalysen .....	36
Abbildung 25: Vergleich der 3. Kalibrierung TOC Kal3 mit den Laboranalysen .....	37

## I. Einleitung

In dieser Abschlussarbeit geht es um die Anpassung eines ISA auf den Umweltparameter TOC (Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff). Dieser ISA ist in der Station Rosenbrook installiert, welche eine von mehreren Stationen des Hamburger Wassergütemessnetzes des Instituts für Hygiene und Umwelt ist. Sie befindet sich unterhalb des Hamburger Flughafens an dem Gewässer Tarpenbek, direkt an der Bundesstraße 433, vor der Einmündung in den Eppendorfer Mühlenteich.

In den Wintermonaten kann es auf Grund von TOC-haltigen Abwassereinleitungen zu erhöhten TOC-Konzentrationen in der Tarpenbek kommen (Bradersen-Brenner & Quaritsch, 2014, p. 27 ff.).

Aus diesem Grund, ist das Ziel dieser Bachelorarbeit, die Anpassung des ISA auf den Parameter TOC.

In den nachfolgenden Kapiteln der Einleitung wird auf das Wassergütemessnetz, die Messnetzsoftware ENMO<sup>®</sup>hydro, das Fließgewässer Tarpenbek, den Flughafen, TOC in Gewässern und die Aufgabenstellung eingegangen.

### A. Wassergütemessnetz

Das Hamburger Wassergütemessnetz (WGMN) ist im Referat Gewässergüte angesiedelt und umfasst neun automatische Messstationen an Elbe, Bille, Alster, Wandse, Tarpenbek und Ammersbek die zur kontinuierlichen Überwachung dieser Gewässer dienen. Diese Stationen umfassen Analysen für die chemisch-physikalischen Messgrößen Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung, Temperatur und organische Belastung. Besonders wichtige Stationen weisen einen größeren Umfang an Analysen auf. Hierbei handelt es sich um die Stationen Seemannshöft, Bunthaus, Fischerhof und Wandsbeker Allee. Diese sind zusätzlich mit einem Biologischen Frühwarnsystem ausgestattet (Institut für Hygiene und Umwelt, o.J.).

Das Biologische Frühwarnsystem dient der Erfassung von Einleitungen, die akut toxisch wirkende Stoffe oder Stoffgemische enthalten. Dies dient der Initiierung von Gegenmaßnahmen, der Beweissicherung, der Prävention und der Ermittlung des Gewässerschadens. In den genannten Stationen werden dafür Algen- und Daphnientoximeter, sowie selbstentleerende automatische Probenehmer betrieben (Institut für Hygiene und Umwelt, o.J.).

Aus den Ergebnissen der einzelnen Messsysteme wird ein stationsinterner Alarm-Index berechnet. Überschreitet der Alarm-Index einen Grenzwert, werden folgende Aktionen ausgelöst:

- eine automatische Probenahme wird in der Station ausgelöst
- ein verantwortlicher Mitarbeiter des WGMN wird über Mail und/oder SMS benachrichtigt
- über weitere Aktionen entscheidet der Mitarbeiter nach Plausibilisierung der Messergebnisse und der Funktion der Messsysteme der Station

(Institut für Hygiene und Umwelt, o.J.).

Alle Daten aus den Stationen werden über das ENMO®hydro System aufgenommen, gespeichert, verwaltet und zur weiteren Bearbeitung bereitgestellt.

## B. ENMO®hydro

Die Messnetzsoftware ENMO®hydro ist ein dynamisches, kontinuierliches und automatisiertes Softwaresystem zur effizienten Steuerung automatisierter Gewässergütemessnetze. Es setzt sich aus den drei Bestandteilen ENMO® Site, ENMO® Server und ENMO® Client zusammen (AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.).

Mit Hilfe der ENMO® Site werden kontinuierlich Messwerte, sowie Status- und Störungsmeldungen der angeschlossenen Messsysteme in den Messstationen gesammelt. In der Station befindliche ENMO® Site-Rechnern speichern die Datensätze zwischen und übermitteln sie über das Internet an den ENMO® Server (AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.).

Der ENMO® Server wertet jeden übermittelten Datensatz direkt aus. Sollten sich dabei Auffälligkeiten im Alarmindex zeigen wird der zuständige Mitarbeiter benachrichtigt. Zeitgleich erfolgt, soweit die Station über einen automatischen Probenehmer verfügt, eine automatische Probenahme (AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.).

Alle übermittelten Datensätze können dann über das Interface des ENMO® Client dargestellt, ausgewertet und validiert werden (AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.).

## C. Die Tarpenbek

Das Fließgewässer Tarpenbek hat seinen Ursprung in der Stadt Norderstedt in Schleswig-Holstein (Hinsch, o.J.). Hier entspringen im östlichen Teil der Stadt die Fließgewässer Ossenmoorgraben, Tarpenbek-Ost und Tarpenbek-West, welche in die Tarpenbek münden (Stadt Norderstedt, o.J.).

Sie fließt weiter durch die Hamburger Stadtteile Langenhorn, Niendorf, Groß-Borstel und Eppendorf. Schlussendlich mündet sie beim Hayns-Park in die Alster (Hinsch, o.J.).

Die Wasserqualität eines Gewässers hängt von den Einflussfaktoren des Einzugsgebietes ab. Dabei wird zwischen anthropogenen und natürlichen Einflüssen unterschieden. Zu den anthropogenen Einflüssen zählen u.a. Landwirtschaft und die Siedlungstätigkeit, zu den natürlichen u.a. Niederschlag und Temperatur (Bayerisches Landesamt für Umwelt, o.J.).

Im Bereich der Tarpenbek-Ost kommt es zu einer landwirtschaftlichen Nutzung angrenzender Felder. Dadurch werden Stickstoffverbindungen eingetragen, was zu einer starken Belastung des Gewässers in dem Bereich führt (Stadt Norderstedt, o.J.).

Bei der Siedlungstätigkeit steht der Hamburger Flughafen im Vordergrund. Durch TOC-haltige Oberflächenwasserentsorgungen in die Tarpenbek kann es zu erhöhten TOC-Konzentrationen im Gewässer kommen (Flughafen Hamburg Gesellschaft mit beschränkter Haftung, o.J.).

In Folge von Niederschlägen können organisches Material sowie Nährstoffe über die Oberflächenentwässerung in Gewässer eingetragen werden.

Der Eintrag von Nährstoffen, also Stickstoff- und Phosphatverbindungen, führt zur Anreicherung von organischem Material. Das erhöht die TOC-Konzentration im Gewässer (Schaefer, 2003, p. 452).

## D. Flughafen Hamburg

Der Flughafen Hamburg, gegründet am 10. Januar 1911, ist mit seinen 15,61 Mio. Passagieren der fünftgrößte Flughafen Deutschlands (Bromm, 2015, pp. 2, 10).

Durch das Betreiben von Lager- bzw. Abfüllanlagen mit wassergefährdenden Stoffen sowie Betriebsprozessen, die ein wassergefährdendes Potential aufweisen, kann es zu einer Gefährdung des Vorfluters Tarpenbek kommen. Zusätzlich kann eine Gefährdung im Bereich der Lager- bzw. Abfüllanlagen in Form des ungeschützten Freiwerdens von Stoffen wie Kerosin oder Heizöl entstehen. Bei den wassergefährdenden Betriebsprozessen stehen hier der Einsatz von Enteisungsmitteln in den Wintermonaten und das Betanken der Flugzeuge im Vordergrund (Bradersen-Brenner & Quaritsch, 2014, p. 27).

Für diese Arbeit ist die Enteisung der Flugzeuge in den Wintermonaten von Bedeutung, da hierfür TOC-haltige Enteisungsmittel verwendet werden. Die Enteisung findet auf dem Vorfeld 1 des Flughafens statt. Das dort anfallende Oberflächenwasser wird entweder kontrolliert in den Vorfluter Tarpenbek, oder in das städtische Abwassersiel zur Kläranlage Köhlbrandhöft geleitet. Bei der



Einleitung in den Vorfluter Tarpenbek müssen dabei Auflagen und Bedingungen eingehalten werden, wie z.B. eine TOC-Konzentration unter 30 mg/l. Bei Überschreitung der TOC-Konzentration erfolgt die Einleitung in das städtische Abwassersiel (Flughafen Hamburg Gesellschaft mit beschränkter Haftung, o.J.).

## E. TOC in Gewässern

Der TOC ist ein wichtiger Summenparameter für die Beurteilung des Gesamtgehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff eines Gewässers. Der TOC fasst dabei den ungelösten, gelösten und partikulären organisch gebundenen Kohlenstoff zusammen. Über den TOC lassen sich Informationen über den Stoffhaushalt, den Substanzstoffwechsel und den Belastungsgrad von Gewässern gewinnen (Schneider, et al., 2003, p. 46 f.).

Üblicherweise wird der TOC nasschemisch im Labor erfasst. Dabei wird die Probe mittels Hochtemperaturoxidation in Gegenwart von Spezialkatalysatoren aufgeschlossen und der TOC-Gehalt über einen TOC-selektiven Detektor erfasst (Analytik Jena AG, 2010, p. 35).

In diesem Fall soll er stattdessen mit Hilfe von spektralen Messungen des ISA bestimmt werden. Dabei wird die Absorption (Lichtschwächung) eines Lichtstrahls an organischen Molekülen beim Durchwandern einer Flüssigkeit gemessen (Skoog, et al., 2013, p. 337 f.).

## F. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist die Erarbeitung einer Betriebs- und Verfahrensanweisung für die Anpassung des ISA auf TOC an beliebigen Standorten. Am Beispiel des Standortes Rosenbrook an der Tarpenbek soll der grundsätzliche Ablauf einer Anwendungskalibrierung erstellt werden.

In der Station Seemanshöft wird gegenwärtig ein ISA zur Messung des TOC eingesetzt. Dieser wurde von S. Knutz (Knutz, 2015) auf diesen Parameter angepasst. Weiterhin zeigte die Bachelorarbeit eine starke Matrixabhängigkeit der ISA-Messungen. Wegen dieser Matrixabhängigkeit muss der ISA immer auf die jeweiligen Bedingungen des Messortes angepasst werden, so auch in der Station Rosenbrook an der Tarpenbek. Eine Teilaufgabe ist deswegen die Ausarbeitung eines Workflows für die Matrixanpassung, um neu installierte ISA in anderen Messstation und Gewässern betreiben zu können. Der angestrebte Lösungsweg wird dabei weitere Teilaufgaben beinhalten. So zum Beispiel die Aufnahme einer Datengrundlage zur Anpassung des ISA auf den Parameter TOC. Die Datengrundlage besteht dabei aus der Kombination von Laboranalysen und Spektren des ISA.

Ähnlichkeitsuntersuchungen zwischen der spektralen Analyse des ISA und der nasschemischen Analyse im Labor liefern wesentliche Daten für die Vergleichbarkeit zwischen den beiden Verfahren. Es sollte eine hohe Korrelation zwischen den beiden Verfahren erreicht werden, um einen genauen und effizienten Messbetrieb zu gewährleisten. Eine weitere Teilaufgabe ist die Überprüfung eines möglichen Trübungseinflusses auf die Messung des TOC im Gewässer.

## II. Methoden und Geräte

Dieser Abschnitt beschreibt die Theorie der Elektronenabsorptionsspektroskopie, sowie die Messverfahren des ISA-Spektrometers und des eingesetzten TOC-Labormessgeräts.

### A. Elektronenabsorptionsspektroskopie

Die Elektronenabsorptionsspektroskopie, oder auch UV/VIS-Spektroskopie genannt, befasst sich mit der elektronischen Anregung äußerer Elektronen (Valenzelektronen) von organischen Molekülen durch elektromagnetische Strahlung des sichtbaren und/oder ultravioletten Spektrums (Lambert, et al., 2012, p. 594 ff.). Das Spektrum erstreckt sich dabei von 10-750 nm und unterteilt sich von 10-200 nm in den fernen ultravioletten Bereich, von 200-400 nm in den nahen ultravioletten Bereich und von 400-750 nm in den sichtbaren Bereich (Bienez, et al., 2016, p. 2).

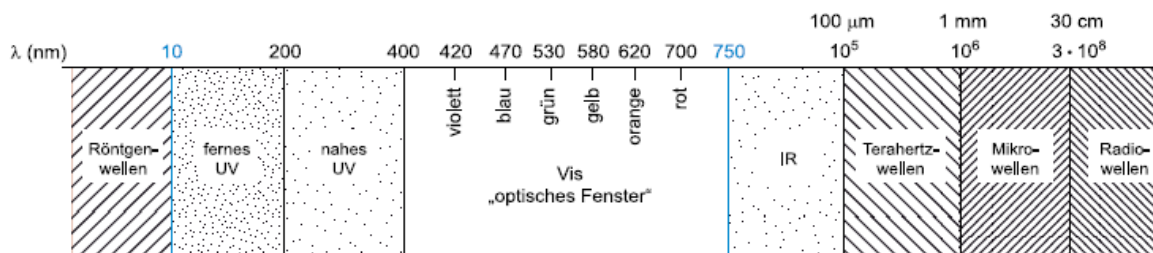


Abbildung 1: Übersicht des elektromagnetischen Spektrums (Bienez, et al., 2016, p. 2)

Die Absorption von Licht erfolgt im UV/VIS-Bereich, wenn die Energie eines Lichtquants einerseits genau die Energiedifferenz aufweist, die zwischen zwei elektronischen Zuständen herrscht und andererseits der energetisch höherliegende nicht voll besetzt ist. Dies führt zu der elektronischen Anregung des Moleküls, wodurch ein Elektron von einem niedrigeren besetzten Molekülorbital (MO) in ein höheres unbesetztes MO überführt wird (Lambert, et al., 2012, p. 595).

Dabei können in organischen Molekülen verschiedene elektronische Übergänge ablaufen. Dazu zählen die Übergänge  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  und  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Diese sind mit steigender Übergangsenergie aufgelistet (Lambert, et al., 2012, p. 611).

Zurückzuführen ist dieser Vorgang auf funktionelle Gruppen von organischen Molekülen, welche als Chromophore betitelt sind. Dabei erfolgt die Anregung von nichtbindenden n- oder  $\pi$ -Elektronen (Lambert, et al., 2012, p. 595 f.).

Funktionelle Gruppen in organischen Molekülen sind z.B. Hydroxylgruppen (OH) oder Alkoxygruppen von Ethern ( $R^1-O-R^2$ ) (Clayden, et al., 2013, p. 33).

## 1. Lambert-Beer'sche Gesetz

Nach dem Gesetz von Bouguer, Lambert und Beer erfolgt die Messung der Transmission (T) oder des Absorptionsverhaltens (A) von Lösungen, welche eine bestimmte Konzentration an lichtabsorbierendem Analyten der Konzentration (c) enthalten. Diese befinden sich in einer durchlässigen Messzelle mit der Weglänge (b). Zwischen der Konzentration (c) des Analyten und dem Absorptionsverhalten (A) besteht normalerweise ein lineares Verhältnis, welches durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben wird (Skoog, et al., 2013, p. 337).

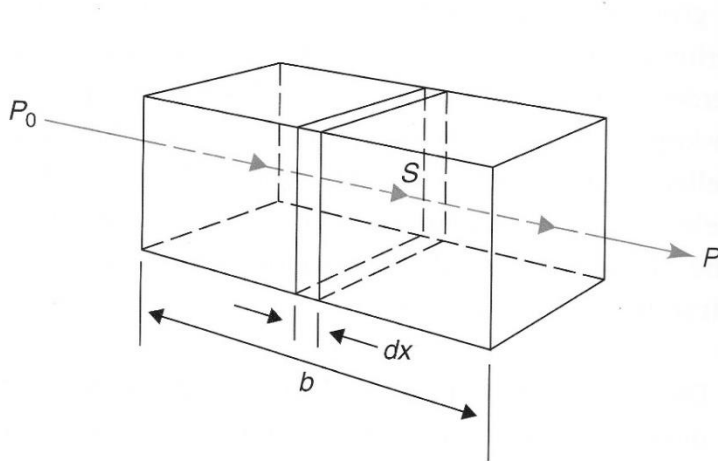


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Messzelle mit lichtabsorbierendem Analyten (Skoog, et al., 2013, p. 338)

In Abbildung 2 trifft Licht der Intensität ( $P_0$ ) auf die in der Messzelle befindlichen Lösung mit der Konzentration (c) des lichtabsorbierenden Analyten. Dieser Analyt ist über die gesamte Wegstrecke (b) verteilt. An deren Oberfläche erfolgt der Photoneneinfang (Absorption), der zu der Lichtschwächung führt. Der Lichtstrahl verlässt dann die Messzelle mit der geschwächten Intensität (P) (Skoog, et al., 2013, p. 338).

Im Folgenden wird die Formel des Lambert-Beer'schen Gesetztes erklärt.

$$I. \quad A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon * b * c \quad (\text{Skoog, et al., 2013, p. 337})$$

Tabelle 1: Lambert-Beer'sche Gesetz (Skoog, et al., 2013, p. 338)

Symbol	Definition	Einheit
A	Absorptionsverhalten	-
T	Transmission	-
$P_0$	Intensität der Strahlung vor dem Durchgang durch die Lösung	$W * m^{-2}$
P	Intensität der Strahlung nach dem Durchgang durch die Lösung	$W * m^{-2}$
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient	$l * mol^{-1} * cm^{-1}$
b	Weglänge der Messzelle	cm
c	Konzentration des Analyten	mol/l

Eine Schwächung tritt aber nicht nur durch die lichtabsorbierenden Analyten auf, sondern auch durch die Grenzflächen die das Licht passieren muss. Darunter fallen die Grenzflächen Luft-Glas, Glas-Lösung, Lösung-Glas und Glas-Luft. An diesen kann es zur Reflexion, Brechung und Streuung kommen (Skoog, et al., 2013, p. 338).

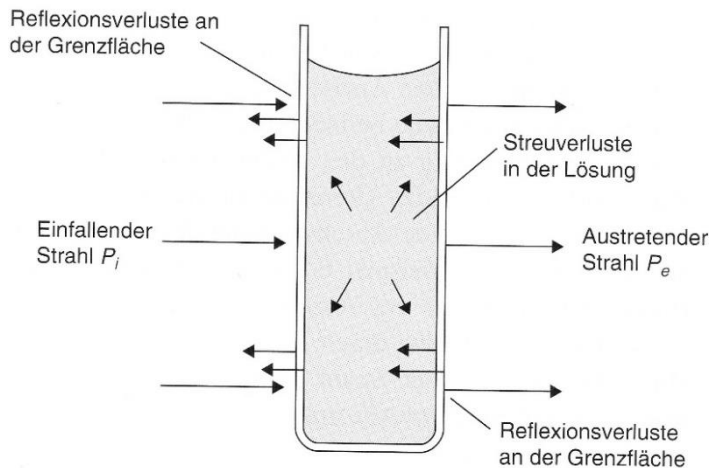


Abbildung 3: Verluste der Intensität auf Grund von Brechung und Streuung. Dabei sind die Intensitäten  $P_i$  und  $P_e$  den Intensitäten  $P_0$  und  $P$  aus Abbildung 2 gleichzusetzen (Skoog, et al., 2013, p. 338)

Die zusätzliche Lichtschwächung setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

$$\text{II. } I_0 = I_r + I_s + I_a + I$$

Tabelle 2: Bestandteile der zusätzlichen Lichtschwächung

Formelzeichen	Erklärung
$I_0$	Intensität der Strahlung vor dem Durchtritt der Messzelle
$I_r$	Intensitätsschwächung durch Reflexion
$I_s$	Intensitätsschwächung durch Streuung
$I_a$	Intensitätsschwächung durch Absorption
$I$	Intensität der Strahlung beim Austritt aus der Messzelle

Da das Lambert-Beer'sche Gesetz nur für monochromatische Strahlung ausgelegt ist, können durch Verwendung einer polychromatischen Strahlung Instrumentelle Einflüsse entstehen. Da der ISA eine polychromatische Lichtquelle mit einer kontinuierlichen Wellenlängenverteilung von 200-708 nm verwendet wird, ist dies ein zu beachtender Faktor (Skoog, et al., 2013, p. 341).

## 2. Der In-Situ Spektralanalysator

Der ISA führt Messungen in einem Wellenlängenbereich von 200-708nm durch und erzeugt dabei ein Absorptionsspektrum über den gesamten Wellenlängenbereich (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 4).

Das Gerät wird bisher im WGMN zur Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK 254) verwendet, der als Summenparameter für die Gewässerbelastung mit gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen gilt.

Weitere Messungen von Parametern wie **TOC**, CSB, NO<sub>3</sub>, etc. können durch eine Anwendungskalibrierung realisiert werden (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 4 f.).

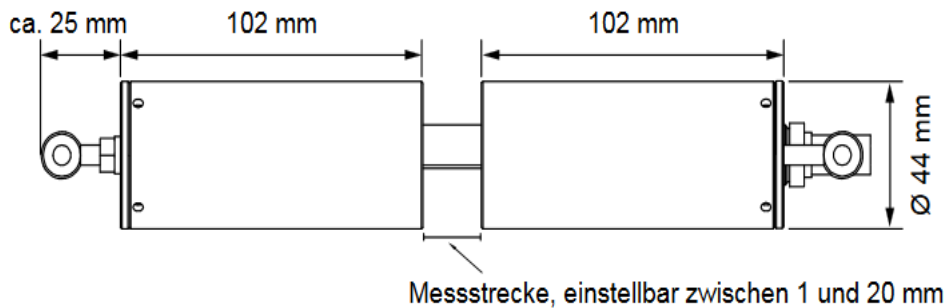
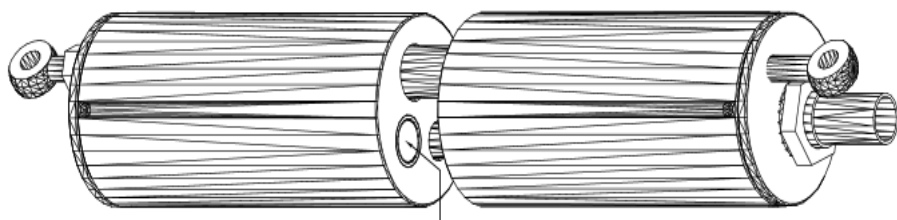


Abbildung 4: In-Situ-Spektralanalysator (Ansicht Messstrecke) (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 8)

Die Messstrecke (s. Abbildung 4) kann in einem Bereich von 1-20 mm eingestellt werden und bietet so verschiedene Anwendungsmöglichkeiten. Die Überwachung von Oberflächengewässern und Trinkwasser bis hin zur Kontrolle von Prozessfluiden und Abwässern sind möglich. Entscheidend für die Einstellung der Länge der Messstrecke ist dabei die Lichtdurchlässigkeit des zu untersuchenden Mediums. Je geringer diese ist, desto geringer fällt die Länge der Messstrecke aus. Einen weiteren Vorteil bieten die Beschichtung der Glasscheiben sowie die Druckluftspülung der Messstrecke. Hierdurch lassen sich sehr lange Standzeiten sowie Serviceintervalle realisieren (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 4).



1. Glasscheibe im Messpfad / 2. Glasscheibe liegt gegenüber

Abbildung 5: In-Situ-Spektralanalysator (Ansicht Glasscheiben) (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 8)

Abbildung 5 zeigt die beiden Glasscheiben hinter denen sich die Optik befindet. Sie setzt sich aus einer Xenon-Blitzlampe und einem Detektor zusammen (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 4).

Da sich im Messkopf nur die Optik und die Druckluftreinigung befinden, ermöglicht dies Einsatzgebiete in einem Temperaturbereich von 0 bis +110°C (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 4).

Wie erwähnt erfolgen Messungen des ISA mit Hilfe einer Xenon-Blitzlampe als Strahlungsquelle. Das weiße Licht wird durch Dispersion, also Aufspaltung des Lichtes mit einem integrierten Gitter, erreicht. Nachdem der Lichtstrahl das Medium durchdrungen hat, trifft er auf den Detektor. Dieser ist ein Halbleiter Photoelement und besteht aus 256 zeilenförmig angeordneten Photodioden. Dadurch wird das sichtbare und ultraviolette Licht in elektrische Signale umgewandelt. Am Ende erzeugt ein 15-Bit-Analog-Digital-Wandler daraus einen digitalen Wert zu jedem Photoelement (Carl Zeiss Microscopy GmbH, o.J., p. 1).

Aus den ermittelten Signalen des Diodenarrays wird das Absorptionsspektrum (s. Abbildung 13) erstellt, welches als Diagramm, in der AMS Software (s. II.A.3) dargestellt ist. Dieses deckt auf der X-Achse den kompletten Wellenlängenbereich von 200-708 nm und auf der Y-Achse die Digitalwerte in einem Bereich von 0-32000 ab. Zusätzlich wird ein Rohspektrum erstellt. Dieses wird ebenfalls als Diagramm dargestellt. Auf der X-Achse sind dabei die Photodioden von 0-255 und auf der Y-Achse die Digitalwerte von 0-32000 abgebildet (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 21 ff.).

Im Folgenden ist die Formel für die Berechnung der Extinktion für jede Photodiode erläutert.

$$\text{III.} \quad \sum_{i=0}^{i=255} e_i = -\log_{10}\left(\frac{\text{Spektrum}_i}{\text{Reinstwasserspektrum}_i}\right)$$

Tabelle 3: Berechnung Absorptionsspektrum

Formelzeichen	Erklärung
i	Position der Photodiode im Diodenarray
e	Extinktion
Spektrum	Spektrum im Messmedium
Reinstwasserspektrum	Referenzspektrum

Diese Berechnung wird für alle 256 Diodenwerte (Wert 0-255) durchgeführt. Da das Spektrum im Bereich von 200–708 nm, aber 508 Wellenlängen aufweist, erfolgt nur für ca. jede zweite Wellenlänge diese Berechnung. Für alle anderen Wellenlängen wird der Wert interpoliert. Aus den errechneten Absorptionsspektren lassen sich dann mit Hilfe eine Anwendungskalibrierung (s. III.B) TOC Werte ermitteln (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 26 f.).



### 3. Das BlueBox-System

Die BlueBox ist das Mess- und Steuerungssystem für den ISA. Neben dem ISA kann eine große Anzahl weiterer Sensoren und Aktuatoren betrieben und verwaltet werden. Es besitzt sowohl Schnittstellen für die Datenausgabe als auch für die Kommunikation (Go Systemelektronik GmbH, o.J.)

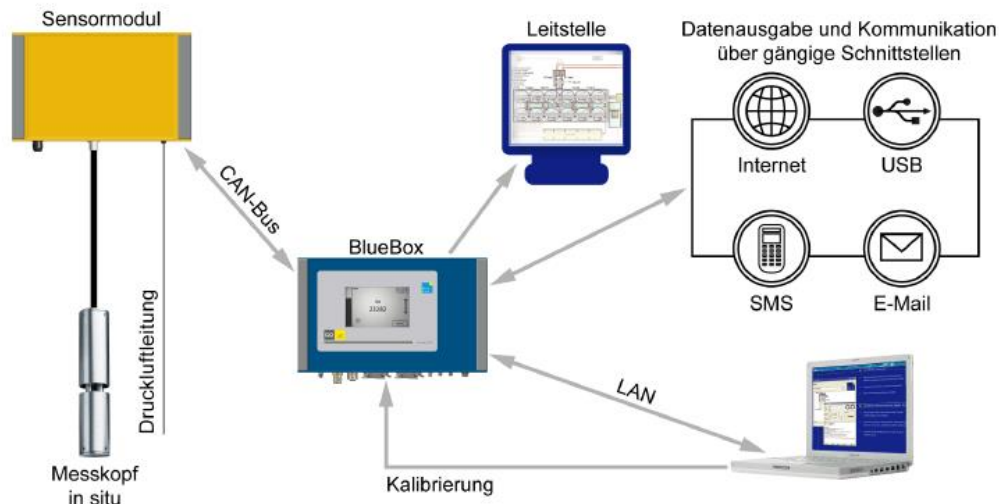


Abbildung 6: Das BlueBox-System (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 11)

Mit Hilfe der BlueBox-Software lässt sich der ISA steuern. Ein Teil davon ist die AMS-Software (Advanced Managing Software). Diese lässt die Bedienung und Wartung der BlueBox sowie der angeschlossenen Geräte aus der Ferne, oder direkt vor Ort zu. Softwareseitig lassen sich z.B. für den ISA Einstellungen der Lichtquelle und der Druckluftreinigung vornehmen. Auch die Durchführung der Basiskalibrierung und die Visualisierung der Roh- und Absorptionsspektren erfolgt mit Hilfe der AMS-Software (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 11 ff.).

Für jede Messgröße sind virtuelle Sensoren angelegt. Diesen werden Einstellungsparametern zugeordnet. Mit Hilfe einer für die Messgröße vorhandenen Formel erfolgt die Berechnung aus den Spektraldaten des ISA zu den Messwerten. Diese Formel ist, wie im Falle des SAK und der Trübung, eine DIN-entnommene Formel (DIN 38 404-3). Durch eine Anwendungskalibrierung können mit Hilfe von virtuellen Sensoren und zugeordneten Formeln Mehrparametermessungen realisiert werden (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 49 f.).

## B. TOC-Analysen

Für die Anpassung des ISA auf die TOC-Messung werden zu den Absorptionsspektren des ISA Vergleichswerte aus Laboranalysen benötigt. Dafür wurden über einen Zeitraum von sechs Monaten Gewässerproben an der Station Rosenbrook genommen und im Labor auf TOC analysiert. Diese Analysen erfolgten mit dem Laborgerät multi N/C 3100. Im folgenden Kapitel soll die Funktionsweise dieses Gerätes erläutert werden.

Das folgende Kapitel bezieht sich auf die Betriebsanleitung des multi N/C 3100 der Analytik Jena AG aus dem Jahr 2010 (Analytik Jena AG, 2010). Dieses Gerät kommt im Labor des Instituts für Hygiene und Umwelt routinemäßig zum Einsatz.

### 1. Labormethode multi N/C 3100

Der Analysator multi N/C 3100 dient der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts von wässrigen Proben. Durch seinen großen Messbereich sowie hohen Automatisierungsgrad und seine Erweiterbarkeit, sind die Einsatzmöglichkeiten vielfältig. Unter anderem kann er in der Wasseraufbereitung, der Umweltüberwachung und der Pharmazie, Medizin und Biotechnologie sowie vielen weiteren Anwendungsgebieten eingesetzt werden.

In dieser Messmethode ist nur der organische Kohlenstoffanteil (TOC) von Bedeutung. Um den unwichtigen anorganischen Kohlenstoffanteil (TIC) zu entfernen, wird die Probe angesäuert und das entstehende anorganische  $\text{CO}_2$  ausgeblasen. Anschließend erfolgt die Pyrolyse mit hohen Aufschlusstemperaturen von  $950^\circ\text{C}$  in Kombination mit Spezialkatalysatoren. Dies hat die Aufspaltung aller C-C sowie C-O, C-N und C-R Verbindungen zur Folge. Anschließend werden mittels Oxidation die einzelnen Kohlenstoffatome zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. In diesem Arbeitsschritt entstehen neben  $\text{CO}_2$  auch störende Bestandteile wie z.B. Stickstoffmonoxid (NO) und Salzsäure (HCl). Die Entfernung der störenden Bestandteile erfolgt mit Messgastrocknern, Wasser- und Aerosolfallen und Halogenfallen. Dadurch soll gewährleistet werden, dass das Messgas am Detektor möglichst nur  $\text{CO}_2$  enthält. Der  $\text{CO}_2$ -selektive NDIR-Detektor misst die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Messgas und ermittelt so die TOC-Konzentration in der Probe.

### a) Technische Beschreibung

Die wässrigen Proben werden mittels thermokatalytischer Hochtemperaturoxidation aufgeschlossen. Dies geschieht in Gegenwart von Spezialkatalysatoren. Durch die Verbindung von hoher Temperatur mit den Katalysatoren können selbst für sehr stabile und komplexe Kohlenstoffverbindungen quantitative Aufschlüsse erfolgen.

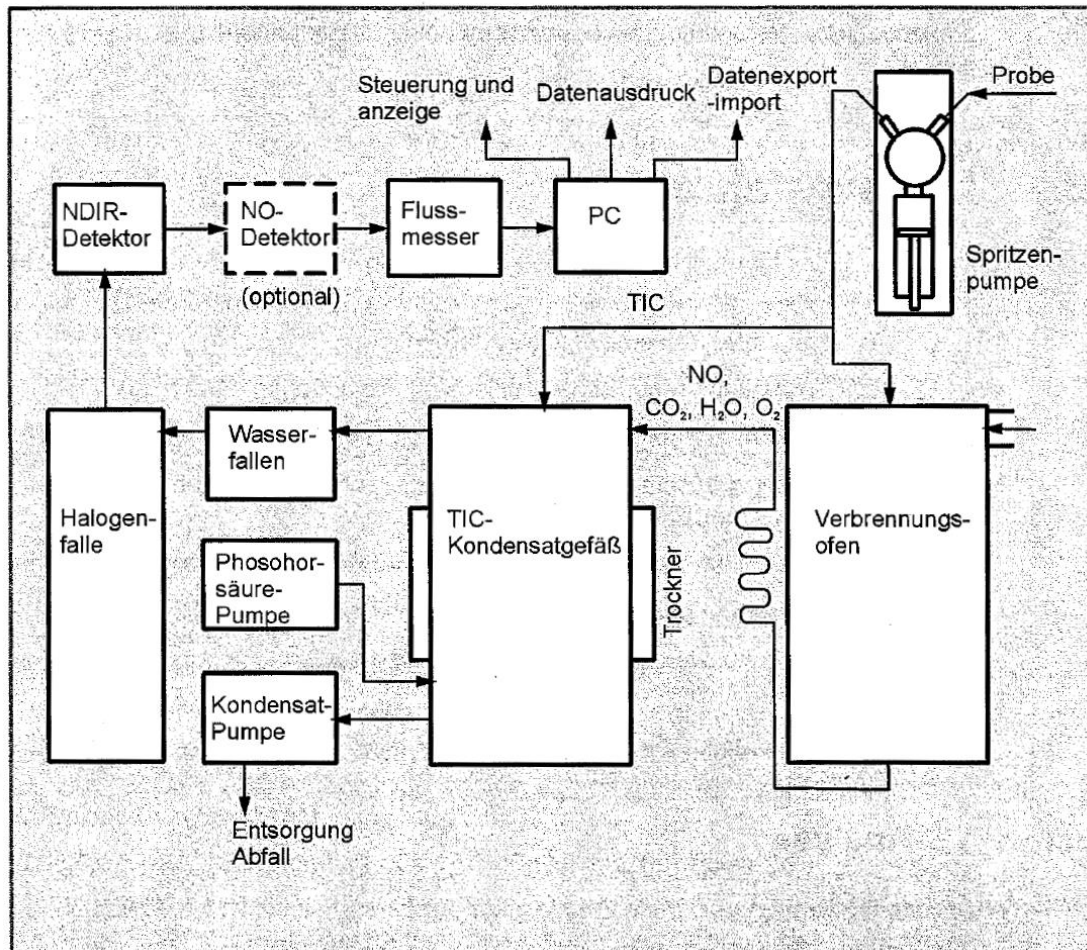
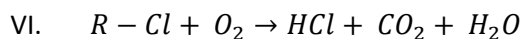
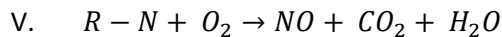
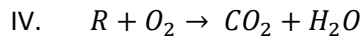


Abbildung 7: Funktionsweise des multi N/C 3100

Durch Fließinjektion mit Hilfe einer Spritzenpumpe mit 2-Port-Ventil wird ein definiertes Volumen der wässrigen Probe angesaugt und 1000 µl davon in den Verbrennungs-ofen injiziert. Bei dem Verbrennungs-ofen handelt es sich um einen widerstandsbeheizten Senkrecht-ofen für Aufschlusstemperaturen bis zu 950 °C. In diesem befindet sich das Verbrennungsrohr (Reaktor), welches aus Quarzglas besteht und mit dem vorgesehenen Katalysator sowie Hilfsstoffen befüllt ist. Hier findet die Pyrolyse und Oxidation der Probe statt. Gleichzeitig fließt ein Trägergasstrom, der aus Sauerstoff besteht und zusätzlich als Oxidationsmittel dient.

Die folgenden Formeln IV - VI zeigen beispielhaft den Oxidationsvorgang der Probe im Reaktor.



R  $\hat{=}$  kohlenstoffhaltige Substanz

In der nachgeschalteten Kondensationsschlange wird das Messgas gekühlt. Dadurch kann sich kondensiertes Wasser bilden, welches in dem folgenden TIC-Kondensationsmodul vom Messgas getrennt wird. Dies ist ein Gas-Flüssig-Separator und dient der Messgastrocknung. Anschließend fließt das getrocknete Messgas durch zwei Wasserfallen. Die erste hält aufsteigendes Wasser und die zweite Aerosole zurück. Die Kombination der Wasserfallen dient der Entfernung störender Bestandteile und dem Schutz des Detektors. Nach den Wasserfallen ist zusätzlich eine Halogenfalle installiert. Sie entfernt auftretende korrosiv wirkende halogene Bestandteile der Probe, die bei der Oxidation entstehen können. Dafür ist sie mit spezieller Kupfer- und Messingwolle gepackt.

Anschließend fließt das Messgas in den NichtDispersiven InfraRotabsorptions-Detektor, kurz NDIR-Detektor. In einer Messküvette wird die IR-Absorption des Messgases bestimmt. Das CO<sub>2</sub> aus der Verbrennung absorbiert einen zum TOC proportionalen Anteil des IR-Lichts. Aus der Absorption kann dann der TOC bestimmt werden.

Bei Schwankungen des Messgasflusses kann es zu einer kürzer oder längeren spektrometrischen Erfassung der Moleküle kommen. Zur Vorbeugung wird direkt nach dem NDIR-Detektor der Messgasfluss mit einem digitalen Flussmesser erfasst. Parallel erfolgt die Messung des Eintrittsflusses. Dadurch wird die Strömung auf eine konstante Geschwindigkeit normiert.

## 2. TOC-Messung mit dem ISA

Mit Hilfe einer Anwendungskalibrierung kann der ISA auf den Parameter TOC angepasst werden. Der ISA kann dann die TOC-Konzentration des Gewässers über die spektrale Messung ermitteln. Wie diese Anwendungskalibrierung funktioniert und welche Schritte dazugehören, wird in dem folgenden Kapitel erläutert.

### III. Versuchsdurchführung: Anpassung des ISA auf den Parameter TOC

In diesem Kapitel wird die **Anpassung** des ISA auf den **Umweltparameter TOC** erläutert. Sie setzt sich in diesem Fall aus der Anpassung des ISA auf das Messmedium und der Anwendungskalibrierung zusammen. Sollte die Anpassung an das Messmedium bereits erfolgt sein, wird das folgende Kapitel ausgelassen.

Zuvor muss eine korrekte Reinigung des Gerätes erarbeitet werden. Der Grund dafür ist, dass die Tarpenbek im Bereich der Station Rosenbrook viele Trübstoffe und Schmutzpartikel führt, wodurch sich schnell Biofilme am ISA bilden können. Diese verursachen Störungen, die zu vermeiden sind. Die vollständige Beschreibung der Durchführung der Reinigung und die dafür zu verwendenden Chemikalien können dem Kapitel VII.A entnommen werden. Nach der korrekten Reinigung erfolgt die Anpassung des ISA auf das Messmedium.

#### A. Anpassung des ISA auf das Messmedium

Die **Gewässermatrix** kann einen Einfluss auf die spektrometrischen Messungen des ISA ausüben. Jede Gewässermatrix übt einen individuellen Einfluss auf das Gerät aus, welcher durch die Werkseinstellungen nicht berücksichtigt werden kann. Genauso wie bei bereits installierten Geräten, die einen Orts- und Gewässerwechsel vollziehen, muss dieses an die Gewässermatrix angepasst werden. Für die Anpassung wird die **Basiskalibrierung** benötigt, die sich in eine **Intensitäts-** und **Nullkalibrierung** aufteilt (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 21 f.).

Wenn ein ISA in einem Gewässer mit sich stark veränderlicher Gewässermatrix eingesetzt wird, muss die Anpassung an das Messmedium entweder in einem bestimmten Zeitintervall erfolgen, oder wenn der Messwert einer Reinstwassermessung von Null abweicht (s. III.A.2). Dies dient dazu vergleichbare Messungen zu gewährleisten.

##### 1. Intensitätskalibrierung

Die **Intensitätskalibrierung** dient dazu, die **Anzahl der Lichtblitze pro Einzelmessung** optimal einzustellen. Dadurch wird der Messbereich des ISA optimal ausgenutzt (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 21). Sollte die Intensität zu gering oder hoch gewählt werden, können die Spektren entweder unter- oder übersteuern. Die Signale müssen in einem Bereich von 26.000 bis 28.000 liegen. Über-

oder untersteuerte Spektren können nicht bewertet werden. (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 21).

Der Ablauf der **Intensitätskalibrierung** gliedert sich wie folgt. Begonnen wird mit einer vollständigen Reinigung des ISA, um Störungen durch Verschmutzungen zu vermeiden. Wie im Abschnitt VII.A beschrieben, wird eine Kombination von verdünnter Mucosal- und Zitronensäurelösung verwendet. Der ISA wird nacheinander in diese beiden Lösungen getaucht, um Biofilme und Verschmutzungen zu entfernen.

Die **Intensitätskalibrierung** (s. Abbildung 8) sieht eine Einstellung des Messpfades auf eine Länge von 15 mm vor. Da das WGMN bereits einen ISA in der Station Seemanshöft in Betrieb genommen hat, der Messungen mit einer Messpfadlänge von 10 mm durchführt, wird diese Einstellung auch in diesem Fall verwendet. Dadurch sind die Messergebnisse zwischen den beiden Geräten in Seemanshöft und Rosenbrook direkt vergleichbar.

#### **Ablauf der Intensitätskalibrierung:**

1. Zunächst erfolgt die Einstellung der Intensität. Der für solche Zwecke vorgesehene Messzylinder wird mit Reinstwasser befüllt und der ISA darin platziert. Wichtig ist hierbei, dass keine Luftblasen im Strahlengang zurückbleiben, da diese die Messung erheblich stören können. Nach erfolgter Messung zeigt sich, ob der MVR (Maximum digital Value of Raw spectrum) in dem Bereich von 26.000 - 28.000 liegt. Sollte der Wert unter 26.000 liegen, muss die Intensität (Anzahl der Lichtblitze) erhöht werden. Dementsprechend muss die Intensität verringert werden, wenn der MVR größer als 28.000 ist. Dieser Schritt wird so lange wiederholt, bis der MVR im angegebenen Bereich liegt (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 21).
2. Zum Abschluss erfolgt die Messung im Anwendungsmedium. Der MVR sollte dabei nicht kleiner als 12.000 sein. Ist der Wert dennoch geringer, so muss die Messpfadlänge des ISA verringert werden. Dieser Schritt sollte in diesem Fall möglichst nicht verwendet werden. Sollte der Wert größer 12.000 sein, so ist damit die Intensitätskalibrierung abgeschlossen (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 21 f.).

Die Intensitätskalibrierung muss im laufenden Betrieb wiederholt werden, um einen reibungslosen Messbetrieb zu gewährleisten. Sie wird durchgeführt, wenn im Rahmen der routinemäßigen Wartung der MVR einer Reinstwassermessung aus dem Bereich von 26.000 - 28.000 herausfällt.

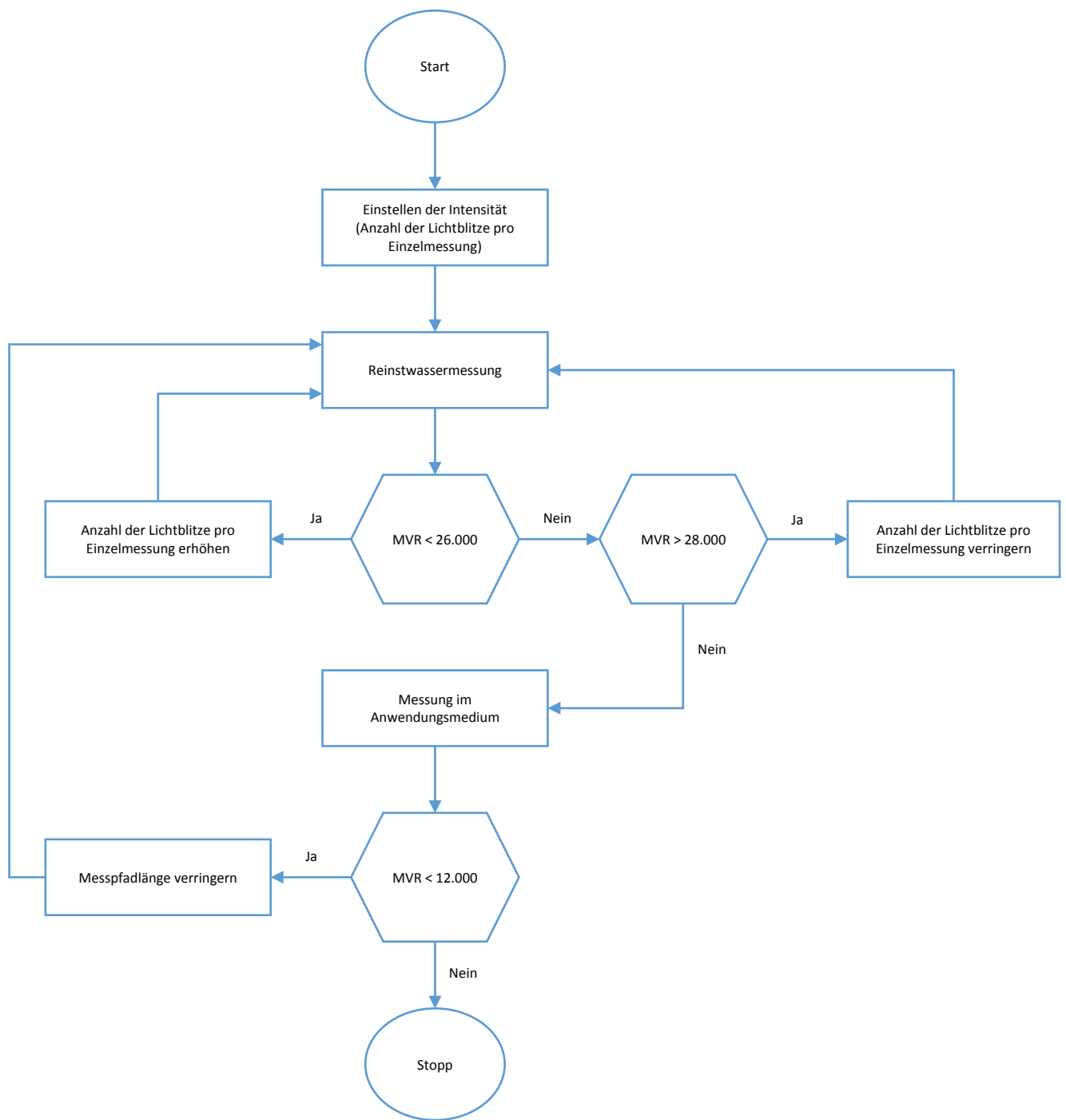


Abbildung 8: Ablauf Intensitätskalibrierung (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 22)

## 2. Nullkalibrierung

Die **Nullkalibrierung** (s. Abbildung 9) dient dazu die **Eigenschaften des ISA als Referenz** zu erfassen. Sie wird durchgeführt, wenn der SAK-Wert einer Reinstwassermessung von Null abweicht. Das gemessene Signal der Reinstwassermessung wird dabei auf null normiert und als Vergleichsspektrum für nachfolgende Messungen verwendet (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 26).

Als erstes erfolgt, wie bei der Intensitätskalibrierung, die Reinigung des ISA (s. VII.A). Dafür wird der vorgesehene Messzylinder mit Reinstwasser gefüllt und der ISA innerhalb platziert. Auch hierbei ist es wichtig, dass keine Luftblasen im Strahlengang zurückbleiben, da sie die Messung erheblich stören können.

### **Ablauf der Nullkalibrierung:**

Sollte der MVR nun im Bereich von 26.000 - 30.000 liegen, kann die Kalibrierung direkt gestartet werden. Ansonsten muss vorher eine Intensitätskalibrierung durchgeführt werden. Dadurch wird gewährleistet, dass die Intensität im gewünschten Bereich liegt. Danach kann über das Programm AMS die Kalibrierung gestartet werden. Sollten die Extinktionswerte nach der Kalibrierung nicht im Bereich von -0,09 und +0,09 liegen, muss eine erneute Nullkalibrierung erfolgen (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 26 f.).



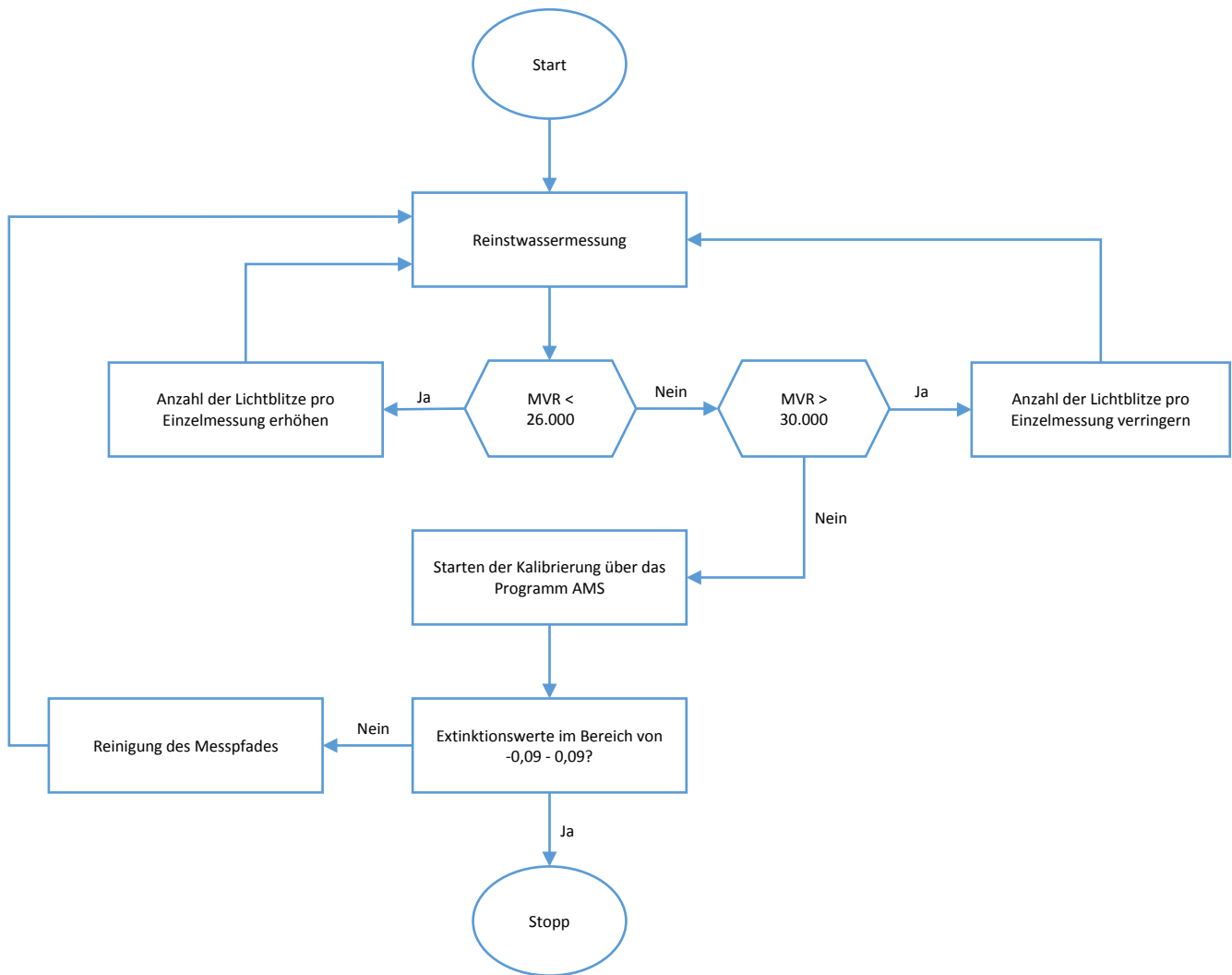


Abbildung 9: Ablauf Nullkalibrierung (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 26 f.)

Nach der Nullkalibrierung ist das Gerät grundsätzlich einsatzbereit, es kann jetzt z.B. die Anwendungskalibrierung auf den Parameter TOC erfolgen oder der routinemäßige Messbetrieb beginnen bzw. fortgesetzt werden.

## B. Anwendungskalibrierung auf den Parameter TOC

Wie bereits erwähnt ist das Ziel dieser Bachelorarbeit die Erarbeitung einer **Betriebs- und Verfahrensanweisung** für die **Anpassung** des **ISA** auf **TOC**. Die Anpassung wird mit einer Anwendungskalibrierung ermöglicht, welche im Folgenden erläutert wird.

Die Anwendungskalibrierung dient der Anpassung des ISA auf den Parameter TOC. Sie beruht auf der Verbindung zwischen **Feldmessungen** und **Laboranalysen**. Dies ist die **Datengrundlage** für die **Einparameterkalibrierung**. Die Feldmessungen werden mit dem ISA und die Laboranalysen mit dem TOC-Gerät multi N/C 3100 durchgeführt. Bei jeder Feldmessung wird ein Absorptionsspektrum über den spektralen Bereich von 200 – 708 nm mit dem ISA erzeugt. Das Spektrum wird dem TOC-Wert der Laboranalyse zugewiesen. Die Zuordnung erfolgt über das Programm **Spectrum Visual** und das Ergebnis ist eine **JCAMP-DX-Datei**. Diese Datei wird zur Erstellung der **Referenzwertpaare** benötigt. Sie wird in die Software **ISA plus Manager** eingespielt, wo die Referenzwertpaare erzeugt werden. Mit Hilfe dieser werden anschließend die **Kalibrierkoeffizienten** mit der **Software ISA plus\*** berechnet. Zum Schluss erfolgt die Erstellung eines **virtuellen Sensors** für die Messung des TOC mit dem ISA, auf den die Kalibrierkoeffizienten übertragen werden (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 32 ff.).

Anmerkung: Prinzipiell sind mit dem ISA auch Mehrparameterkalibrierungen möglich. Diese sind in diesem Fall nicht relevant und werden in der folgenden Abbildung grau dargestellt.

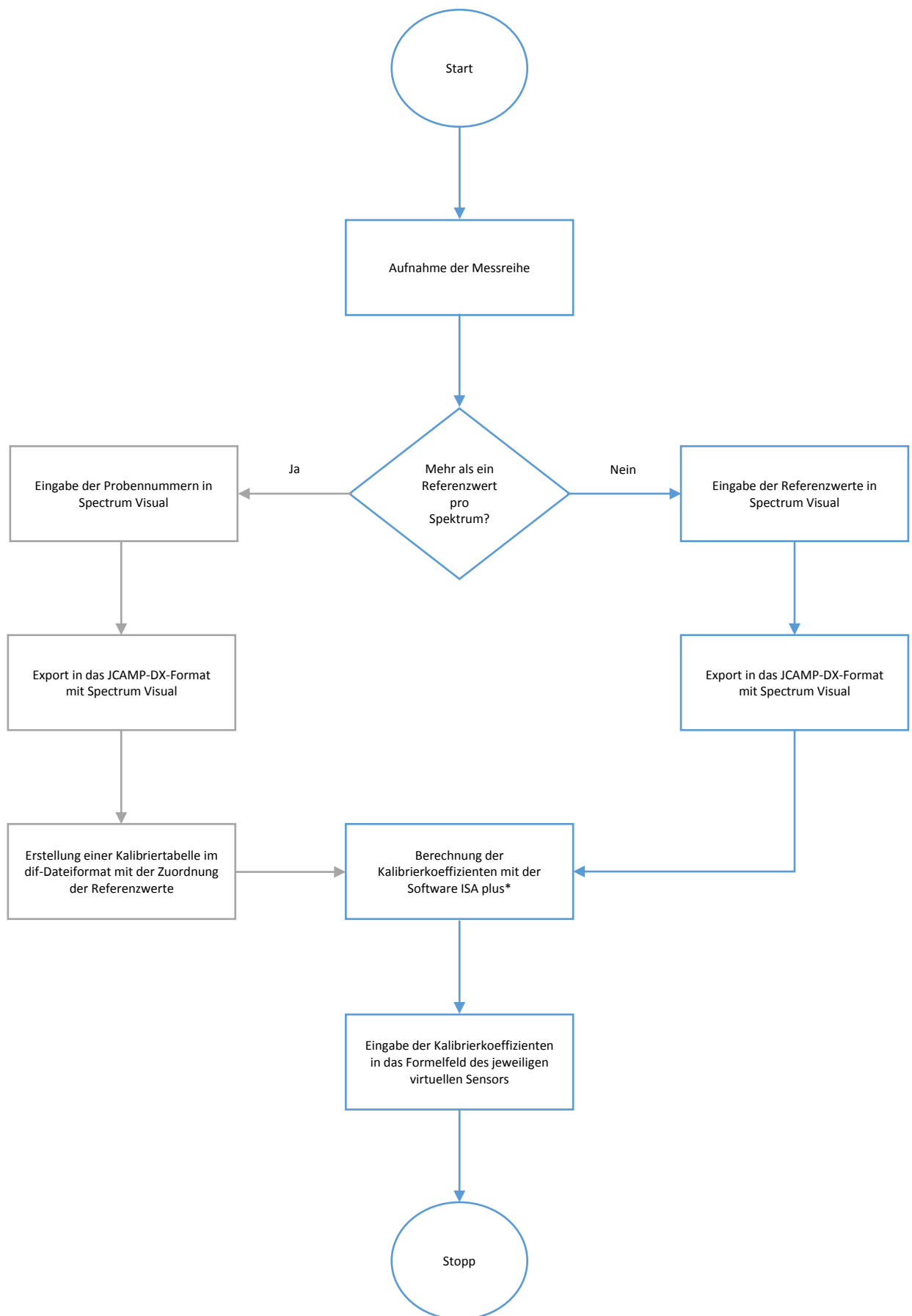


Abbildung 10: Ablauf der Anwendungskalibrierung (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 33)

## 1. Erzeugung der Datengrundlage und JCAMP-DX-Datei

Für die **Anwendungskalibrierung** wird eine möglichst große Anzahl an Referenzwertpaaren benötigt. Vom Hersteller werden **25 Referenzwertpaare** empfohlen, um eine **Mindestqualität** der Kalibrierung zu gewährleisten. Eine kleinere Anzahl würde die Qualität der Kalibrierung reduzieren. Je mehr Referenzwertpaare vorliegen, desto höher kann die Qualität der Kalibrierung ausfallen (GO Systemelektronik GmbH, o.J., p. 32).

Um Referenzwertpaare zu erhalten, wurden Wasserproben aus dem zu untersuchenden Gewässer Tarpenbek entnommen. Die Probenahmen erfolgten in einem Zeitraum von Januar bis Juli 2016 an der Station Rosenbrook. Günstigerweise erfolgten die Probenahmen in Winter- und Sommermonaten. Das Gewässer unterliegt in diesem Zeitraum sowohl natürlichen als auch anthropogenen Einflüssen.

Vor der Probenahme erfolgte immer eine Wartung des ISA, in der die Reinigung integriert ist, um eine reproduzierbare Qualität der Absorptionsspektren zu gewährleisten. Die Durchführung der Reinigung ist dem Anhang VII.A zu entnehmen.

Bei jeder Messung des ISA wird ein Absorptionsspektrum über den spektralen Bereich von 200 - 708 nm erzeugt. Zeitgleich erfolgte die Probenahme für das Labor, um eine eindeutige Zuweisung des TOC-Werts der Probe und dem Spektrum des ISA vornehmen zu können. Hierzu wurden immer **zwei Probenflaschen** mit einem Volumen von 50 ml befüllt. Diese waren jeweils mit einem Milliliter 16%iger Salzsäure vorgelegt, um mögliche Abbauprozesse zu verhindern und den Analyten zu erhalten. Die Proben wurden dann gekühlt in das Institut transportiert und dort mit dem TOC-Gerät analysiert.

Es erfolgte immer die Analyse einer **Doppelprobe**. Daraus wurde dann der Mittelwert der beiden Proben gebildet. Sollten Schwankungen bei der Laboranalyse auftreten, können diese damit ausgeglichen werden. Zusätzlich diente dies der Sicherung, falls eine der beiden Proben ein falsches Ergebnis liefert.

Einige der Proben mussten aufgrund von Fehlern bei der Laboranalyse entfernt werden. Anderen Proben konnten keine plausiblen Spektren zugeordnet werden. Dies erklärt den Unterschied zwischen der absoluten Anzahl der Proben (s. VII.B) und den für die 3. Kalibrierung verwendeten Proben (s. VII.C). Die Anhänge zeigen Excel Tabellen, in denen die Laboregebnisse der TOC-Proben gespeichert sind. Diese dienen der späteren Erzeugung der Referenzwertpaare (s. III.B.2).

Insgesamt wurde eine Datengrundlage von 41 Proben erstellt. Davon wurden 35 für die 3. Kalibrierung genutzt.

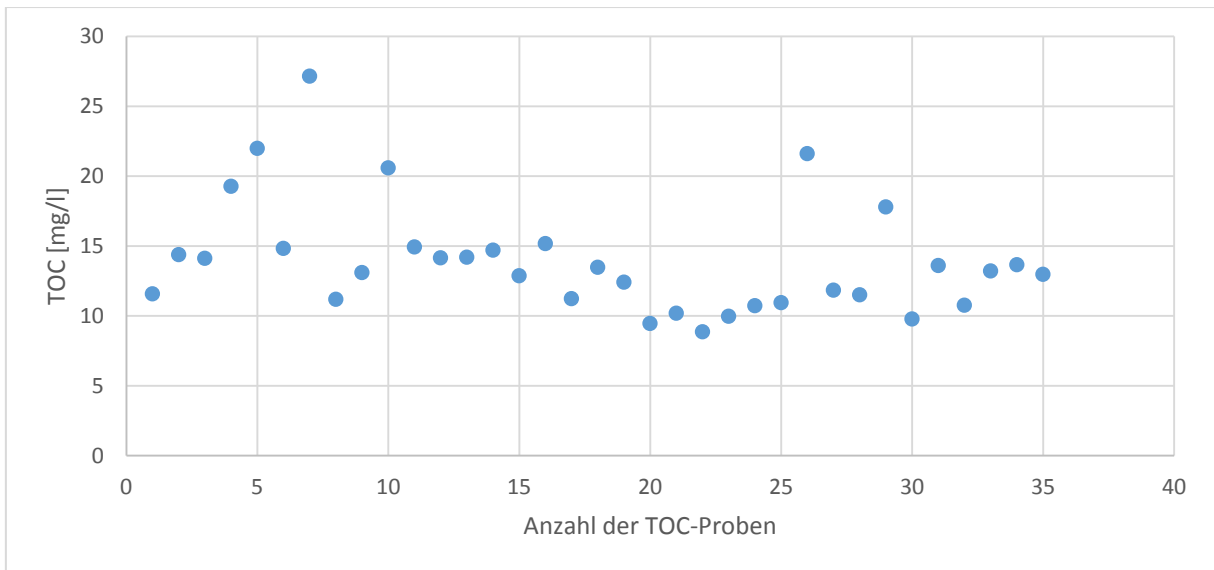


Abbildung 11: TOC-Werte der Laboranalysen der 35 Proben

Die TOC-Konzentrationen der Proben liegen in einem Bereich von 8 - 28 mg/l, wobei ein großer Teil im Bereich von 10 - 15 mg/l vertreten ist.

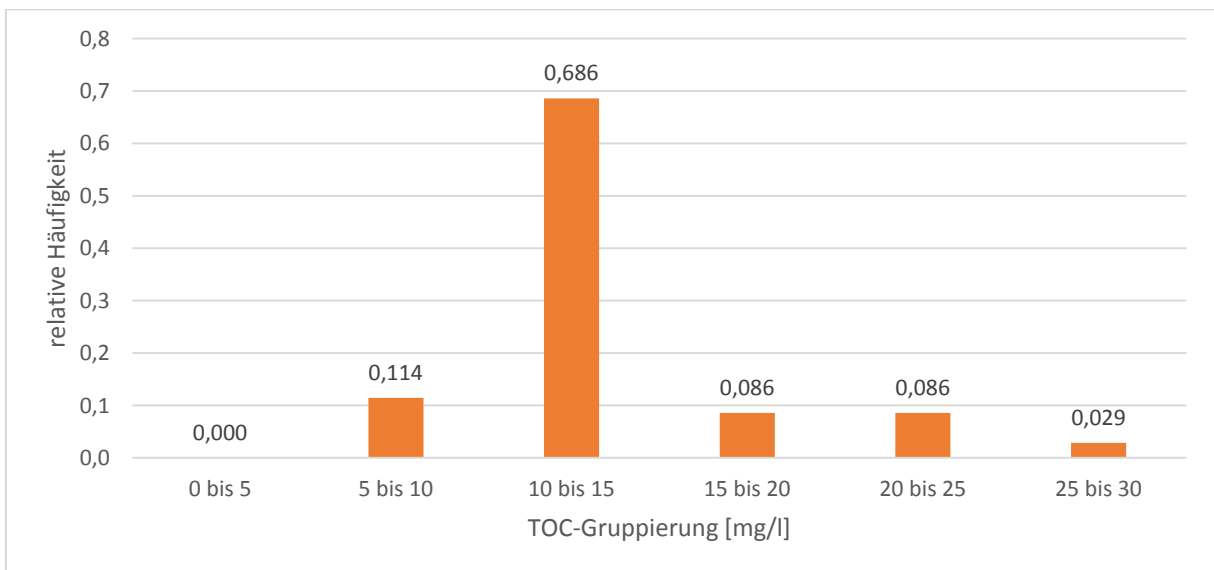


Abbildung 12: Relative Häufigkeit der 35 Messwerte in sechs verschiedene Konzentrationsklassen

Mit Hilfe der Software **Spectrum Visual** werden die einzelnen **Spektren** mit ihren **Probenamen** versehen. Dazu wird im Programm das Datum der Probenahme eingestellt. Somit werden alle Spektren, die der ISA in dem Zeitraum aufgenommen hat, angezeigt. Wenn die exakte Uhrzeit der Probenahme herausgesucht wurde, kann mit Hilfe der Tastenkombination Strg + Doppelklick links der Probenname eingegeben werden. Es ist extrem wichtig, dass die Spektren mit den korrekten

Probenamen aus der Excel-Datei benannt werden. Sollten hierbei Fehler entstehen, kann dem Spektrum bei der Erstellung der Referenzwertpaare kein TOC-Wert zugeordnet werden. Im schlimmsten Fall kann dadurch die gesamte Kalibrierung nicht durchgeführt werden. Wenn alle Spektren mit ihren Probenamen versehen sind, werden diese als JCAMP-DX-Datei gespeichert.

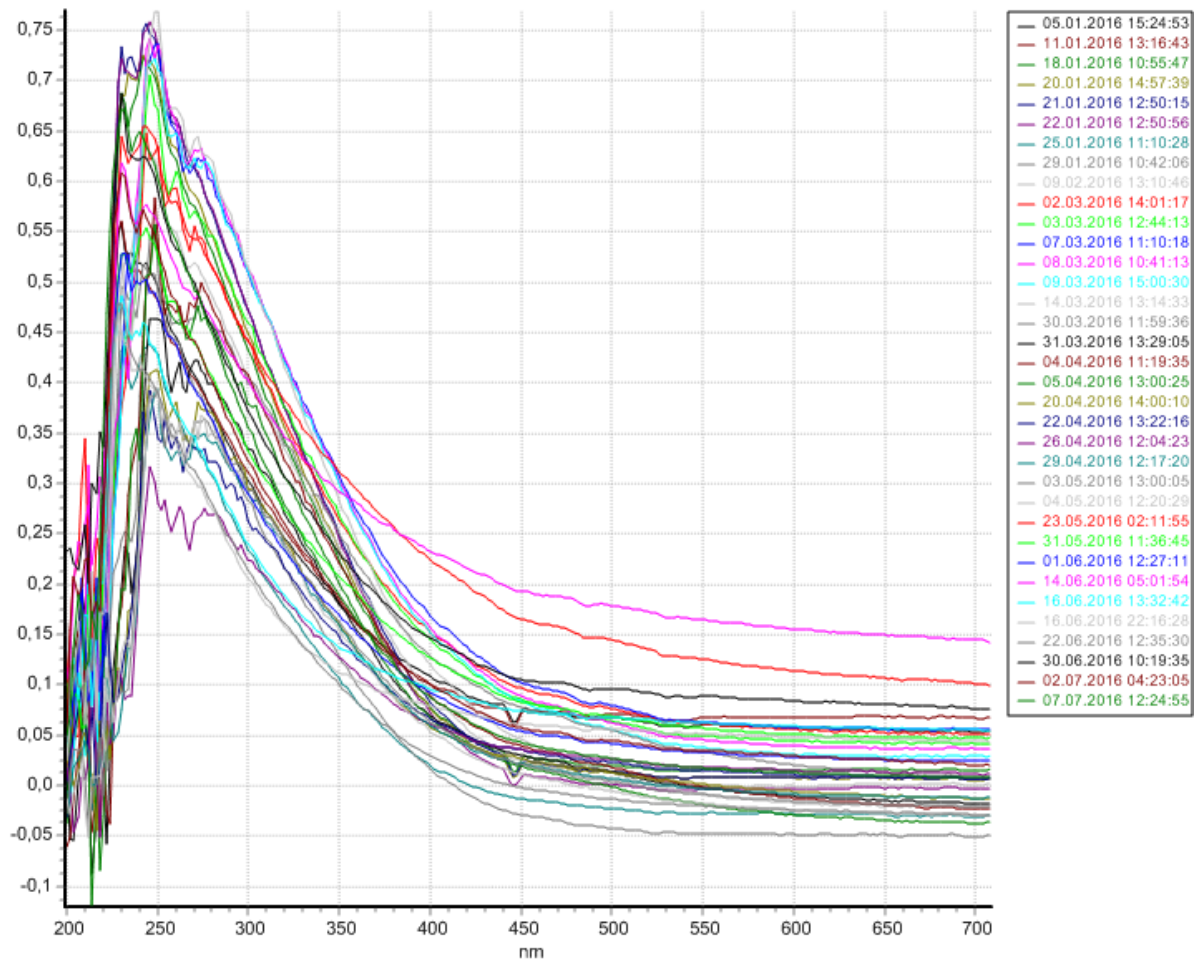


Abbildung 13: Absorptionsspektren der 3. TOC-Kalibrierungen, dargestellt mit Spectrum Visual

Im nächsten Arbeitsgang werden die Laborergebnisse und die Spektren zu Referenzwertpaaren zusammengefasst.

## 2. Erstellung der Referenzwertpaare

Für die Zusammenführung der Ergebnisse aus dem vorherigen Arbeitsschritt III.B.1 wird die Software **ISA Plus Manager** verwendet. Hier werden beide Dateien, die **JCAMP-DX-Datei** und die **Excel-Datei**, als **cpf-Datei** zusammengefügt. Die JCAMP-DX-Datei enthält dabei alle Spektren mit ihren Probenamen. In der Excel-Datei sind alle Probenamen und die dazugehörigen TOC-Werte hinterlegt. Über die Schnittstelle des Probenamens kann die Software den Spektren ihren jeweiligen TOC-Wert zuordnen.

Mit Hilfe dieser cpf-Datei werden nun die Kalibrierkoeffizienten errechnet.

## 3. Berechnung der Kalibrierkoeffizienten mit ISA plus\*

Für die Berechnung der **Kalibrierkoeffizienten** wird die zuvor erstellte cpf-Datei in die **ISA plus\*** Software geladen. Diese erzeugt mit Hilfe von **multipler linearer Regression** die Kalibrierungsdatei. Die Ergebnisse der Berechnung werden in einer **Textdatei** gespeichert. Sie beinhaltet die besten Kombinationen der Wellenlängen, die Korrelationskoeffizienten, die Bestimmtheitsmaße, die Standardfehler und die Regressionskoeffizienten.

Zusätzlich zeigt das Programm vorhandene Outlier (Ausreißer) an. Diese können vom Programm selber, oder manuell entfernt werden. Es empfiehlt sich, die Outlier manuell zu entfernen. Dadurch lässt sich nachvollziehen, welche Outlier einen signifikanten Einfluss auf die Güte der Kalibrierung ausüben.

No.	Selected	Sample	Spectra	Predicted	Actual	Difference	T value	H value	D value	S value	Outlier
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Probe1 MW	Probe1 MW	14,2950	11,5700	2,7250	0,9940	0,2489	0,0388	0,0000	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	Probe2 MW	Probe2 MW	15,0336	14,3800	0,6536	0,2408	0,4675	0,0044	0,0000	
3	<input checked="" type="checkbox"/>	Probe3 MW	Probe3 MW	15,1977	14,1100	1,0877	0,4099	0,9496	0,0269	0,0000	
4	<input checked="" type="checkbox"/>	Probe4 MW	Probe4 MW	17,3038	19,2700	-1,9662	-0,7462	1,0920	0,1039	0,0000	
5	<input checked="" type="checkbox"/>	Probe5 MW	Probe5 MW	17,8523	21,9800	-4,1277	-1,5743	1,1945	0,5110	0,0000	
6	<input checked="" type="checkbox"/>	Probe6 MW	Probe6 MW	17,7561	14,8200	2,9361	1,1286	1,3512	0,3017	0,0000	
7	<input checked="" type="checkbox"/>	Probe7 MW	Probe7 MW	17,5562	27,1500	-9,5938	-3,7497	1,6787	4,2784	0,0000	T D

Abbildung 14: Teilansicht der für die 3. Kalibrierung genutzten Proben mit ihren Abweichungen in ISA plus\*

Wenn eine Probe einen starken Einfluss auf die Kalibrierung ausübt, wird diese vom Programm angezeigt. Es wird vorher festgelegt, welche Grenze die Outlier überschreiten müssen, bis die Probe als solcher angezeigt wird. Generell liegt diese bei einem Wert von 3,0. Das Programm unterscheidet dabei zwischen **T**, **H**, **D** und **S Outliern**. Wird der Wert von 3,0 überschritten, zeigt das Programm in dem dafür vorgesehen Feld den entsprechenden Outlier an. Danach kann entschieden werden, ob der Outlier entfernt werden soll oder nicht. Jede Entfernung kann einzeln vorgenommen und der

Einfluss auf die Kalibrierung überprüft werden. Sollte die Entfernung eines Outlier einen negativen Einfluss auf die Kalibrierung ausüben, so kann dieser einfach wieder der Kalibrierung hinzugefügt werden.

Es ist zu beachten, nicht zu viele Referenzwertpaare zu entfernen, da nach jeder Eliminierung von Outliern neue entstehen können.

Die folgende Tabelle zeigt wichtige Spezifikationsmerkmale sowie die zuvor genannten Gütemerkmale der drei erstellten Kalibrierungen. Die Anzahl der Referenzwertpaare wurde schrittweise mit jeder Kalibrierung erhöht (19, 25, 35 Referenzwertpaare). Somit sind auch drei Textdateien vorhanden.

*Tabelle 4: TOC-Kalibrierungen 1-3*

<b>Calibration</b>	<b>TOC Kal1</b>	<b>TOC Kal2</b>	<b>TOC Kal3</b>
<b>Wavelength Range</b>	200-708	200-708	200-708
<b>Actual no. Samples</b>	19	25	35
<b>Samples removed</b>	0	3	3
<b>Actual property range</b>	11,1750-27,1450	8,8500-27,1450	8,8500-27,1500
<b>Best wavelength combinations [nm]</b>	590, 592	252, 262	236, 252, 270
<b>Correlation coefficient</b>	0,6011	0,8192	0,8250
<b>Coefficient of determination</b>	0,3613	0,6711	0,6807
<b>Standard error of calibration</b>	3,4854	1,9750	1,7943

*Tabelle 5: Regressionskoeffizienten der TOC-Kalibrierungen 1-3*

<b>Kalibrierung</b>	<b>Wavelength</b>	<b>Regression coefficient</b>
<b>1</b>	Intercept	17,3498
	590	-9076,3509
	592	9032,1324
<b>2</b>	Intercept	1,0124
	252	-79,0162
	262	110,4478
<b>3</b>	Intercept	3,4832
	236	17,5882
	252	-82,9667
	270	98,4774



In Tabelle 5 sind die Regressionskoeffizienten für jede spezifische Wellenlänge der drei TOC-Kalibrierungen gezeigt. Sie werden bei der Erstellung der virtuellen Sensoren benötigt.

Die erste Kalibrierung erfolgte mit einer Anzahl von 19 Referenzwertpaaren. Normalerweise sollten 25 Referenzwertpaare verwendet werden (s. III.B.2). In Folge von Analysefehlern im Labor sind von 25 Proben sechs weggefallen. Danach wurden weitere Kalibrierungen mit 25 und 35 Referenzwertpaaren durchgeführt. Der Gedanke war, in welchem Maße sich die zuvor erstellte Kalibrierung aufgrund einer Erhöhung der Anzahl der Referenzwertpaare verändert. Alle drei Kalibrierungen werden in dem Kapitel V.A verglichen und bewertet. Im nächsten Abschnitt erfolgt die Erzeugung der virtuellen Sensoren in der BlueBox.

#### 4. Erstellung der virtuellen Sensoren

Die Textdateien aus dem vorherigen Abschnitt liefern alle Werte, um einen virtuellen Sensor für die Berechnung des TOC in der BlueBox einzurichten. In der BlueBox sind lizenziert viele Messkanäle vorhanden. Um einen virtuellen Sensor einzurichten wird das Konfigurationsprogramm (AMS) der BlueBox verwendet. Hier wird die Textdatei in einen freien Sensor eingespielt. Für die drei Kalibrierungen TOC Kal1 bis TOC Kal3 wurden die drei virtuellen Sensoren angelegt (s. folgende Abbildungen).

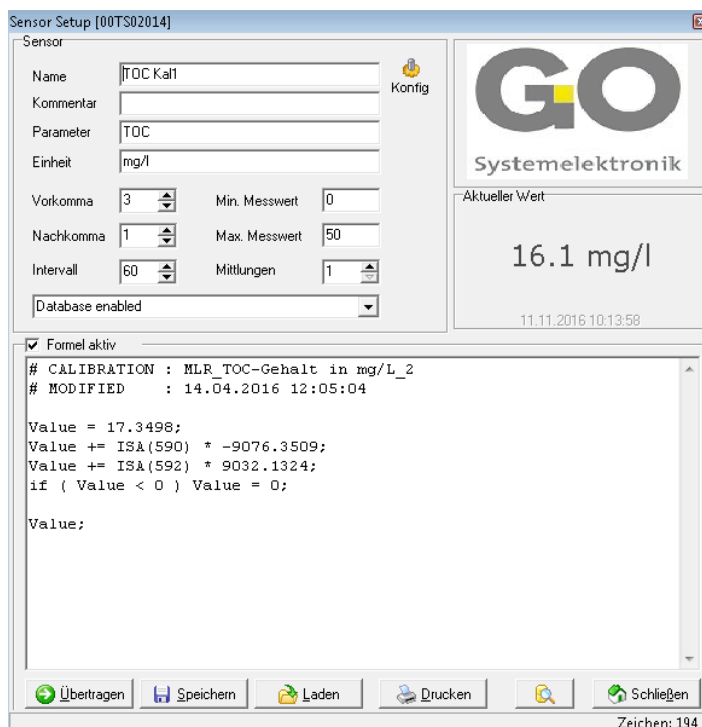


Abbildung 15: Virtueller Sensor für die TOC-Kalibrierung 1

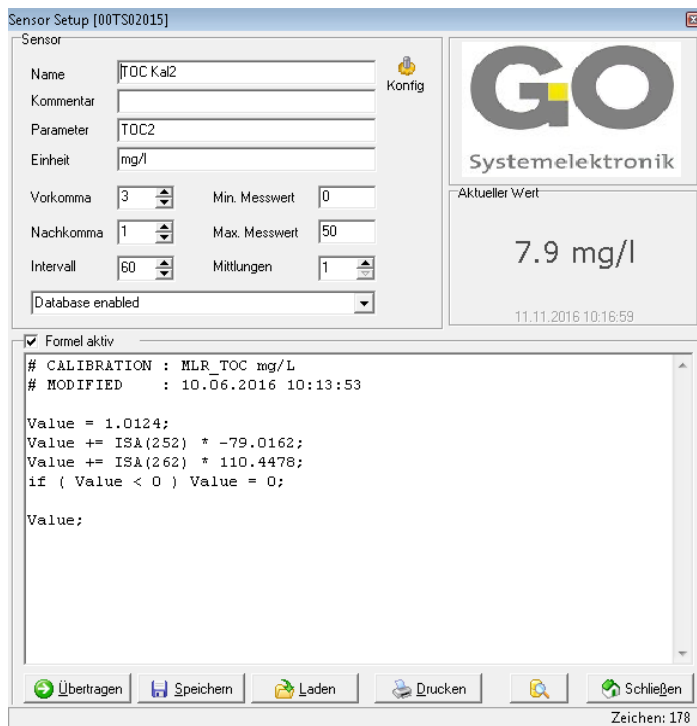


Abbildung 16: Virtueller Sensor für die TOC-Kalibrierung 2

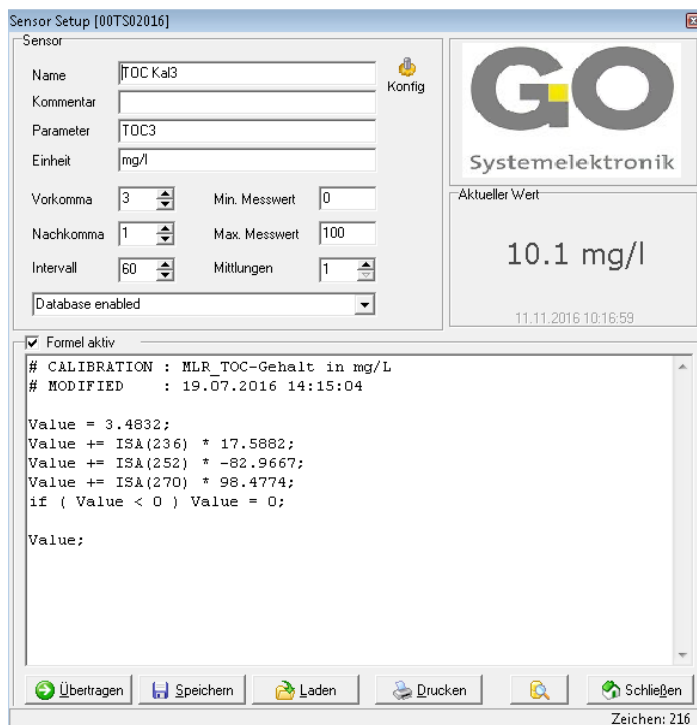


Abbildung 17: Virtueller Sensor für die TOC-Kalibrierung 3

Mit den Regressionskoeffizienten (s. Tabelle 5) der spezifischen Wellenlängen wird die Messung soweit manipuliert, dass der virtuelle Sensor einen gültigen Wert anzeigt.

Nachdem die virtuellen Sensoren eingerichtet sind, können nun TOC-Werte erzeugt werden. Im Folgenden werden mit erneuten Vergleichsmessungen (Labor und ISA) die Anwendungskalibrierungen überprüft.

### C. Vergleich der Anwendungskalibrierung

Zum Schluss erfolgt die Überprüfung der drei Anwendungskalibrierungen mit Vergleichsproben. Hierzu erfolgten 30 Probenahmen in dem Zeitraum von Ende Juli bis Mitte Oktober 2016 an der Station Rosenbrook. Dadurch kann der Vergleich der drei Kalibrierungen mit dem Labor erfolgen. Der für jede Probe analysierte TOC-Wert wird dann mit den zeitgleich erfolgten TOC-Messungen des ISA verglichen. Für jeden Analysewert aus dem Labor liegen dann drei unterschiedliche TOC-Werte des ISA vor.

Ein kurzes Beispiel soll diesen Vorgang verdeutlichen:

Am 25.07.2016 erfolgte eine Probenahme. Zu dieser Probe zeigte die BlueBox für die drei TOC-Kalibrierungen folgende Werte an: TOC1: 13,4 mg/l, TOC2: 9,6 mg/l und TOC3: 11,2 mg/l. Der Laborwert dieser Probe ergab einen TOC-Wert von 12,02 mg/l. Die beste Übereinstimmung zwischen den Analysewerten und der spektralen Messung zeigt die Kalibrierung TOC3. Alle Vergleichsmessungen sind im Anhang VII.D aufgeführt.

Im Abschnitt 0. werden die Proben mit den Laboranalysen verglichen.

## IV. Einfluss der Trübung

Die optischen Messungen des ISA können durch Trübungsstoffe beeinflusst werden. In der Vergangenheit sind Einflüsse der Trübung auf die Messung des SAK an der Station Rosenbrook aufgetreten.

Dementsprechend erfolgt die Überprüfung des Trübungseinflusses auf die Messung des SAK und TOC. Sowohl der SAK (Deutsches Institut für Normung e.V., 2005), als auch der TOC, müssten auf Grund des optischen Verfahrens, trübungsbeeinflusst sein. Mit Hilfe von Trübungsstandards unterschiedlicher Konzentrationen soll zum einen der Einfluss der Trübung auf die Messung des TOC überprüft werden. Zusätzlich erfolgt die Überprüfung der Trübungskompensation des SAK.

Dazu wurde eine Verdünnungsreihe von sechs Trübungsstandards der Konzentration 5 - 100 FNU angesetzt und mit dem ISA in der Station Seemannshöft gemessen. Die Messungen erfolgten nicht mit dem ISA aus der Station Rosenbrook, weil er in dieser Zeit einen Fehler aufwies und für Reparaturen an die Firma Go Systemelektronik geschickt wurde. Für die Verdünnungsreihe wurde ein Trübungsstandard der Firma WTW mit einer Konzentration von 4000 FNU verwendet (Tintometer GmbH, o.J.).

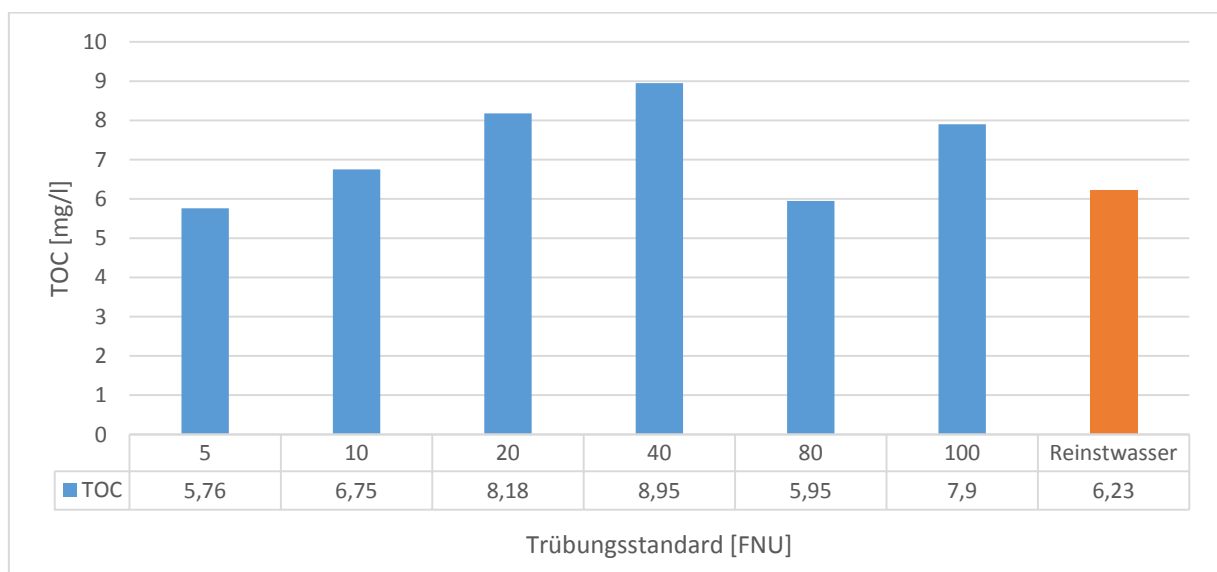


Abbildung 18: Einfluss von Trübungsstandards unterschiedlicher Konzentrationen auf die Messung des TOC

Abbildung 18 zeigt die Auswirkung der Trübungsstandards unterschiedlicher Konzentrationen auf die TOC-Messung. Die gemessenen TOC-Konzentrationen weisen kein stetig steigendes Verhalten auf und zeigen keinen deutlichen Unterschied zum Blindwert. Sowohl der Trübungsstandard der Konzentration 5 FNU als auch der mit 80 FNU liegen beide unterhalb des Blindwertes. Daher die Schlussfolgerung: Im Trübungsbereich von 5 - 80 FNU liegt kein signifikanter Einfluss auf die Messung des TOC vor. Üblicherweise liegen die Trübungen an den Standorten Seemannshöft und Rosenbrook

nicht über diesen Werten. Für andere Standorte müsste gegebenenfalls der Einfluss der Trübung erneut geprüft werden.

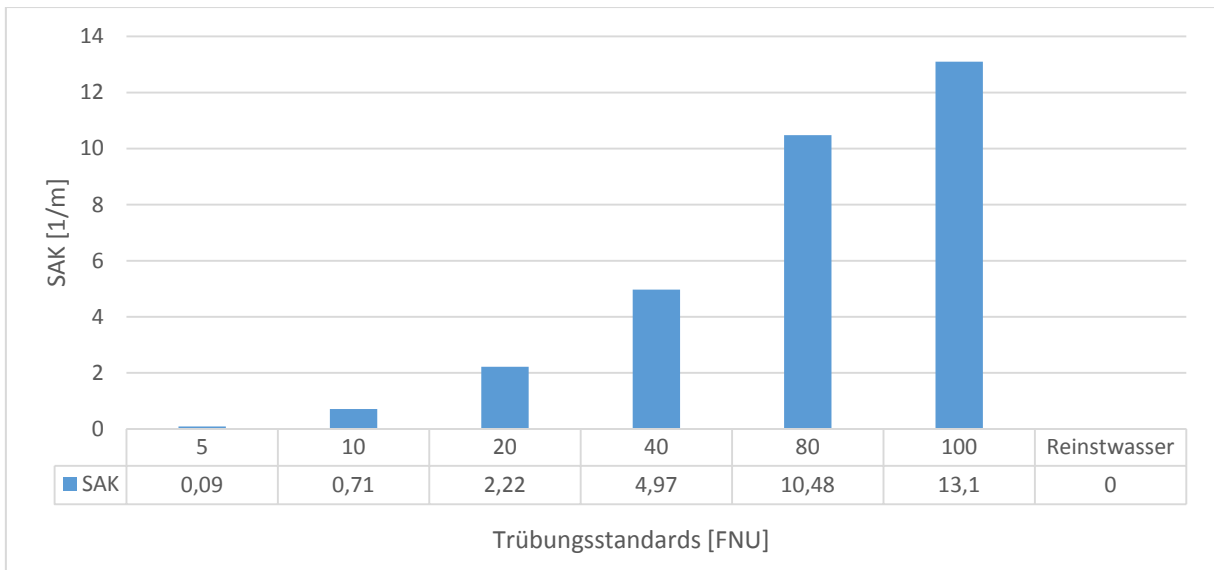


Abbildung 19: Einfluss von Trübungsstandards unterschiedlicher Konzentrationen auf die Messung des SAK

Die Abbildung 19 zeigt deutlich den Einfluss der Trübungsstandards auf die Messung des SAK. In niedriger Konzentration ist der Einfluss geringfügig und zu vernachlässigen. Bei hoher Konzentration ist dagegen ein relevanter Einfluss auf die Messung sichtbar. Die Trübung weist somit, trotz der Trübungskompensation, einen signifikanten Einfluss auf die Messung des SAK auf. Die Trübungskompensation sollte somit für das Verfahren SAK überprüft werden.

## V. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die drei TOC-Kalibrierungen in Bezug auf den Korrelationskoeffizienten, den Determinationskoeffizienten und den Standardfehler verglichen. Zusätzlich erfolgt der Vergleich der einzelnen Kalibrierungen untereinander, mit Hilfe von TOC-Vergleichsproben.

### A. Güte der drei Kalibrierungen

Die Güte einer Kalibrierung wird durch die Merkmale Korrelations- und Determinationskoeffizient sowie dem Standardfehler beschrieben (Leonhart, 2013, p. 265). Anhand dieser können die einzelnen Kalibrierungen mathematisch verglichen werden. Im Folgenden werden diese drei Merkmale für jede Kalibrierung aufgeführt (s. Tabelle 6) und in Relation gebracht.

Tabelle 6: Vergleich der TOC-Kalibrierungen

Merkmal	Kalibrierung	1	2	3
Korrelationskoeffizient		$r_1 = 0,6011$	$r_2 = 0,8192$	$r_3 = 0,8250$
Determinationskoeffizient		$r_1^2 = 0,3613$	$r_2^2 = 0,6711$	$r_3^2 = 0,6807$
Standardfehler SEC		3,4854	1,9750	1,7943

Durch die Erhöhung der Referenzwertpaare von 19 auf 35 konnte der Korrelationskoeffizient von 0,60 auf 0,83 gesteigert werden. Entsprechend steigt der Determinationskoeffizient von 0,36 auf 0,68. Der Standardfehler verbessert sich von anfangs 3,49 auf 1,79.

Der Korrelationskoeffizient ( $r$ ) ist das Maß der linearen Korrelation zwischen zwei Variablen (Leonhart, 2013, p. 265). Dabei sind eine unabhängige und eine abhängige Variable zu beschreiben. Das Absorptionsspektrum bildet die unabhängige Variable. Die abhängige Variable wird durch den TOC-Wert der ISA Messung gebildet. Der Korrelationskoeffizient kann dabei Werte zwischen  $-1 \leq r \leq +1$  annehmen (Leonhart, 2013, p. 267 ff.). Je dichter der Wert an 1 oder -1 liegt, desto höher ist die Korrelation der beiden Variablen. Ab einem Wert von  $0,7 \leq r < 0,9$  wird diese als hoch bezeichnet (Schendara, 2008, p. 16). Das Vorzeichen entscheidet, ob die Korrelationsgerade eine positive oder negative Steigung hat (Leonhart, 2013, p. 268 f.).

Die Korrelationskoeffizienten der Kalibrierungen zeigen zum Teil deutliche Unterschiede. Die Kalibrierungen 2 und 3 zeigen eine hohe Korrelation. Kalibrierung 1 weist dagegen eine mittlere Korrelation auf. Alle Kalibrierungen besitzen dabei einen positiven Zusammenhang. Somit eignen sich

die Kalibrierungen 2 und 3 besser für die Ermittlung der TOC-Messwerte mit dem ISA-Spektrometer (s. Abbildung 20).

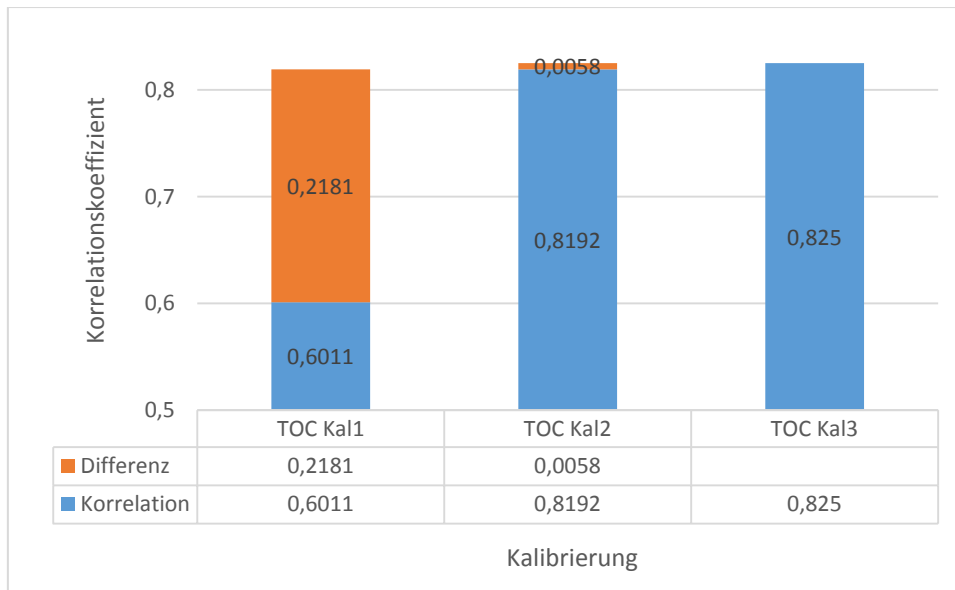


Abbildung 20: Vergleich der Korrelationskoeffizienten der drei TOC-Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3

Der Determinationskoeffizient ( $r^2$ ) ist das Quadrat des Korrelationskoeffizienten und ein zusätzliches Gütemerkmal der linearen Regression. Dabei können Werte von  $0 \leq r^2 \leq 1$  entstehen. Wie beim Korrelationskoeffizienten, entspricht ein höherer Wert einem besseren Zusammenhang (Mittag, 2012, p. 242 ff.). Wie beim Korrelationskoeffizienten zeigen die Determinationskoeffizienten das gleiche Verhalten, welches in Tabelle 6 und Abbildung 21 gezeigt ist. Der Determinationskoeffizient bestätigt somit die Annahme durch den Korrelationskoeffizienten, dass die 2. und 3. Kalibrierung besser für die TOC-Messung geeignet sind als die 1. Kalibrierung.

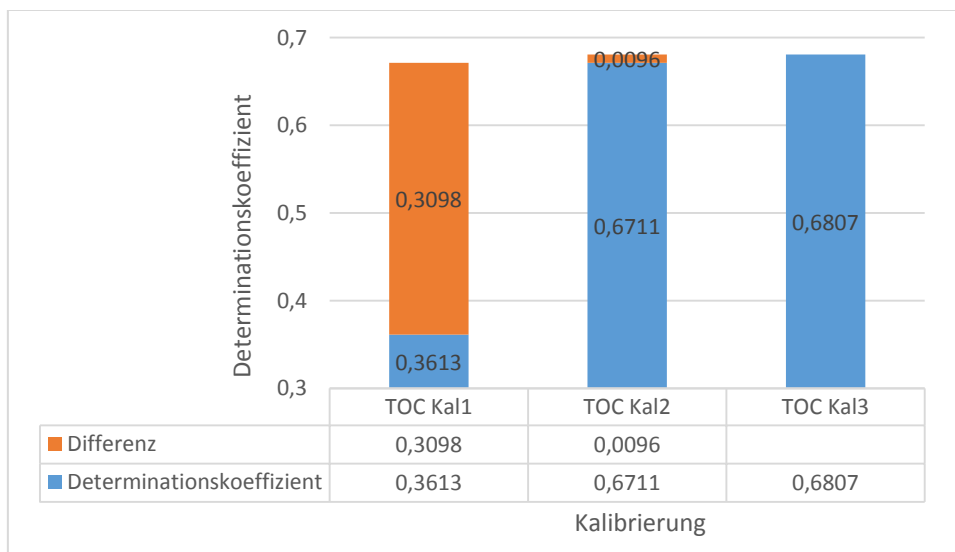


Abbildung 21: Vergleich der Determinationskoeffizienten der drei TOC-Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3

Der Standardfehler ist ein Maß für die Genauigkeit der Schätzung eines Parameters. Er gibt einen Bereich an, in dem mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit der wahre Wert der Messung liegt. Dabei ist es wichtig, dass der Standardfehler möglichst klein ist, um eine genauere Schätzung zu gewährleisten (Leonhart, 2013, p. 157). Mit höherer Stichprobengröße werden auch niedrigere Standardfehler erzeugt (Leonhart, 2013, p. 170). Im Vergleich der Standardfehler ergibt sich, dass die dritte Kalibrierung den niedrigsten Standardfehler aufweist und somit dem wahren Wert am nächsten kommt.

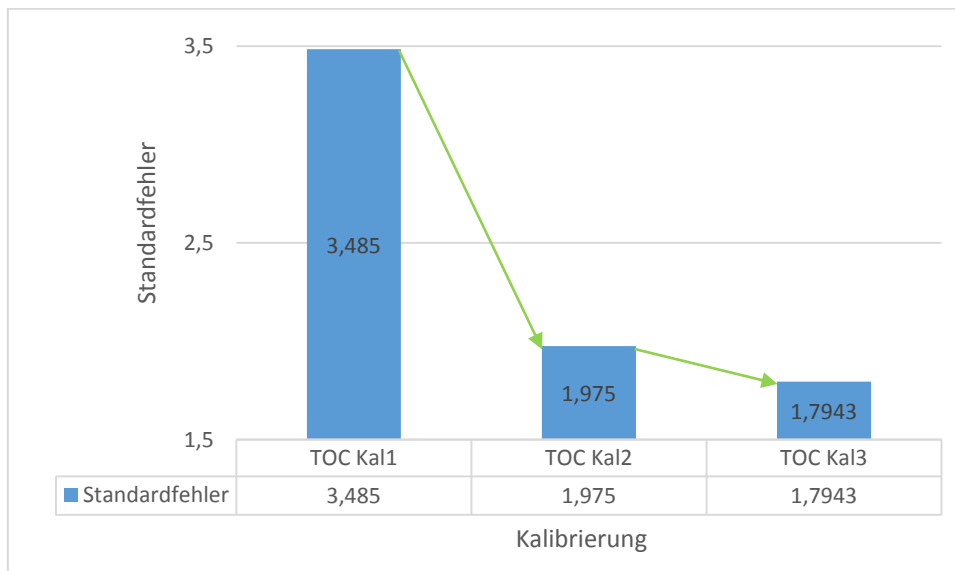


Abbildung 22: Vergleich der Standardfehler der drei TOC-Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3

Die Tabelle, sowie die Abbildungen in diesem Kapitel, zeigen, dass die Kalibrierungen 2 und 3 am besten für die TOC-Messung geeignet sind. Dabei sind die Korrelations- und Determinationskoeffizienten nahezu gleich. Einen signifikanten Unterschied weist der Standardfehler auf. Dieser unterscheidet sich von der 2. zur 3. Kalibrierung um den Wert von 0,1807. Der geschätzte Bereich, in dem der wahre Wert der TOC-Messung liegt, ist somit deutlich geringer.

## B. Vergleich der kalibrierten TOC-Messergebnisse des ISA mit Laborwerten

Neben dem mathematischen ist auch der praktische Vergleich der Kalibrierungen wichtig. Der praktische Vergleich wird mit Hilfe von Vergleichsproben realisiert. Dazu erfolgten TOC Probenahmen an der Station Rosenbrook im Zeitraum von Ende Juli bis Mitte Oktober 2016. Zu jeder Probe existieren in Folge der Kalibrierungen drei TOC-Werte und ein Wert der Laboranalyse. Daraus kann der Vergleich der einzelnen Kalibrierungen aufgestellt werden.



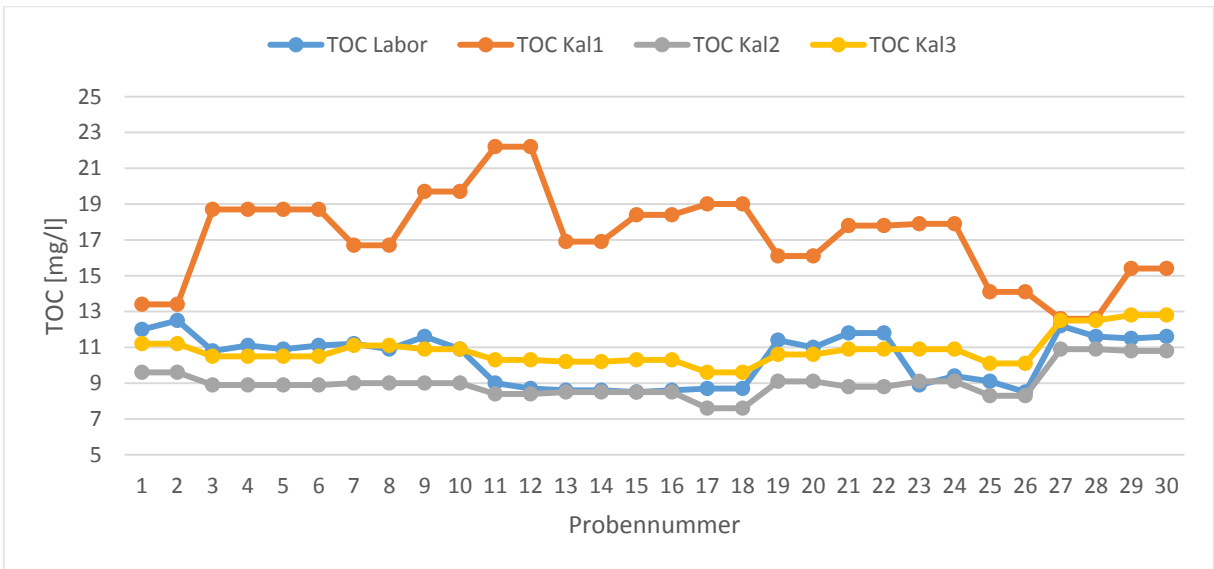


Abbildung 23: Vergleich der drei Kalibrierungen TOC Kal1, TOC Kal2, TOC Kal3 mit den Laboranalysen

In Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. sind die TOC-Werte der Laboranalysen mit ihren zu vergleichenden TOC-Werten der spektralen Messung gezeigt. Deutlich ist der Unterschied der 1. Kalibrierung zu den anderen Kalibrierungen erkennbar. Die durchschnittlichen Abweichungen der TOC-Messungen zu ihren Laborwerten liegen bei -6,8 (TOC Kal1), 1,3 (TOC Kal2) und -0,5 (TOC Kal3).

Um genauer auf die 2. und 3. Kalibrierung einzugehen, werden diese im Folgenden einzeln aufgeführt und mit Hilfe ihres Standardfehlers mit den Laboranalysen verglichen. Die Überprüfung trifft eine Aussage darüber, welche Kalibrierung im Messbetrieb verwendet werden sollte. Dafür wird ermittelt, wie viele der Messwerte nicht in den Bereich des Standardfehlers passen.

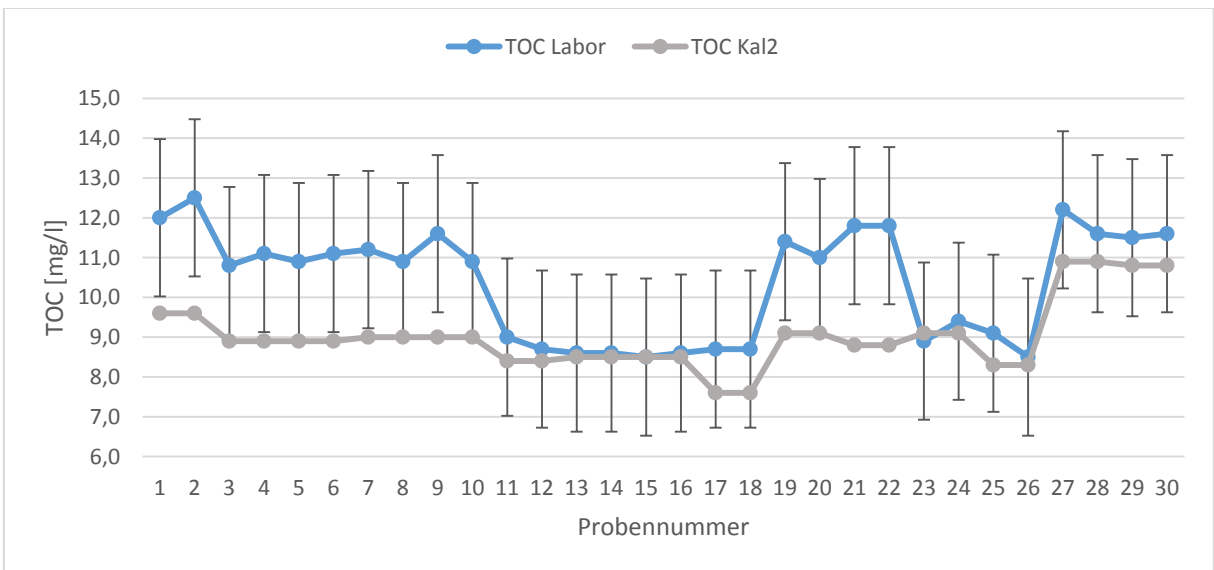


Abbildung 24: Vergleich der 2. Kalibrierung TOC Kal2 mit den Laboranalysen

Abbildung 24 zeigt die 2. Kalibrierung im Vergleich mit den dazugehörigen Laboranalysen. Der Standardfehler der Kalibrierung beträgt 1,98. Anhand des Diagramms und der Datentabelle im Kapitel VII.D wird deutlich, dass insgesamt 10 der 30 Laborwerte (33,3 % aller Werte) aus dem Bereich des Standardfehlers herausfallen.

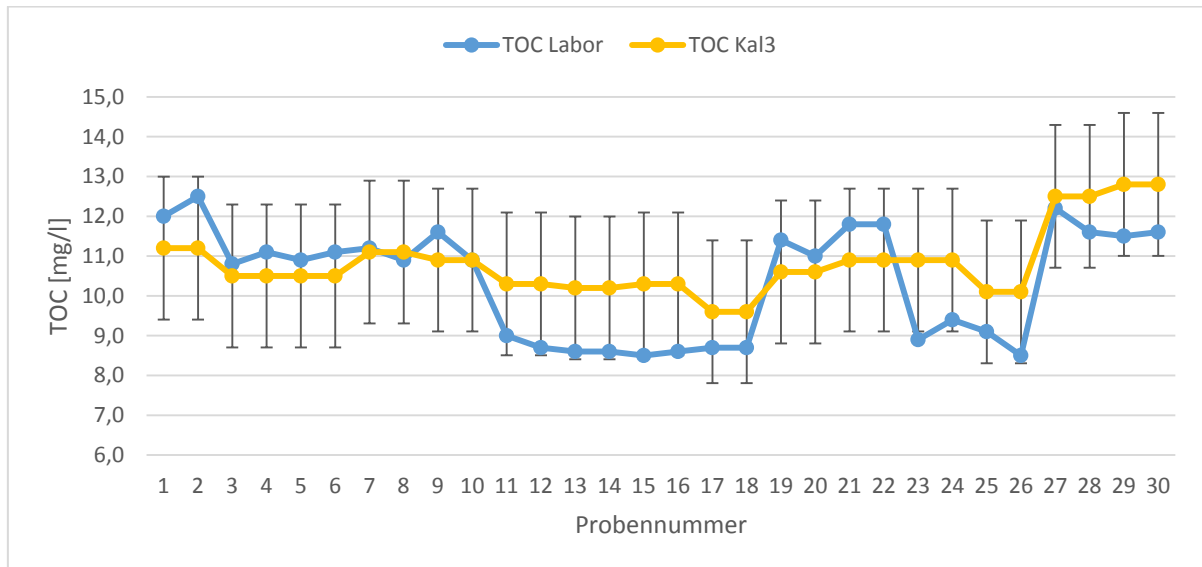


Abbildung 25: Vergleich der 3. Kalibrierung TOC Kal3 mit den Laboranalysen

**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt die 3. Kalibrierung und die dazu gehörigen Laboranalysen der TOC-Proben. Die TOC-Messwerte des ISA werden mit dem Standardfehler der Kalibrierung von 1,79 aufgeführt. Anhand des Diagramms und der Datentabelle im Anhang VII.D wird deutlich, dass von allen Proben nur zwei (6,7 % aller Laborwerte) aus dem Bereich des Standardfehlers herausfallen.

Aus mathematischer Sicht ist demnach die 3. Kalibrierung auf Grund des besseren Korrelations- und Determinationskoeffizienten, sowie des niedrigeren Standardfehlers am besten dafür geeignet, die TOC-Messungen des ISA durchzuführen.

## VI. Diskussion und Ausblick

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war die Erarbeitung einer Betriebs- und Verfahrensanweisung zur Anpassung eines ISA auf TOC an beliebigen Standorten. Dazu zählte die Anpassung des ISA an die Bedingungen der Tarpenbek am Standort Rosenbrook. In Kapitel III wurde gezeigt, dass es gerätetechnisch möglich ist, den ISA an die jeweiligen Bedingungen des Standortes anzupassen. Zusätzlich zeigte sich mit der vorliegenden Betriebs- und Verfahrensanweisung, dass die Anwendungskalibrierung auf den Parameter TOC am Standort Rosenbrook erfolgreich war. Diese Anweisung kann nun für weitere Standorte an anderen Gewässern genutzt werden.

Weiter wird durch die Vergleichsproben und die Auswertung der Gütemerkmale der drei Kalibrierungen die Anpassung des TOC-Messverfahrens mit Hilfe des ISA-Spektrometers bestätigt. Die 3. Kalibrierung erweist sich dabei als die zurzeit geeignetste Kalibrierung für die TOC-Messung. Die Ähnlichkeitsuntersuchungen weisen eine gute Korrelation zwischen dem ISA und der nasschemischen Laboranalyse auf. Mit den vorliegenden Ergebnissen kann ein regelkonformer Messbetrieb in der Messstation Rosenbrook an der Tarpenbek initiiert werden.

Auffällig ist, dass die TOC-Konzentrationen der Vergleichsproben aus Kapitel V.B in einem sehr kleinen Bereich von 8,0 bis 13,0 mg/l liegen. Die TOC-Konzentrationen der 3. Kalibrierung (TOC Kal3) liegen in einem Bereich von 9,0 bis 13,0 mg/l. Dieser Bereich ist nur geringfügig größer als der des Standardfehlers (1,79). Aus diesem Grund kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Laboranalysen auch bei höheren oder niedrigeren Konzentrationen im Bereich des Standardfehlers liegen. Für die Beurteilung der Messgenauigkeit außerhalb dieses Konzentrationsbereichs sollten weitere Überprüfungen im Routinebetrieb erfolgen.

Sollte die Messgenauigkeit in den Bereichen nicht gegeben sein, muss die 3. Kalibrierung um weitere Referenzwertpaare höherer und niedrigerer TOC-Konzentrationen erweitert werden. Dafür könnten natürlich die Ergebnisse aus den weiteren Überprüfungen genutzt werden. Diese neue Kalibrierung ist entsprechend der Kapitel III.B und III.C zu wiederholen. Die anschließende Überprüfung der Güteparameter erfolgt nach Kapitel V. Dies sollte eine Verbesserung der Anwendungskalibrierung ergeben. Wenn dies nicht so ist, könnten für unterschiedliche Konzentrationsbereiche unterschiedliche Kalibrierungen eingesetzt werden. Durch Verwendung der virtuellen Sensoren stellt der Betrieb mit mehreren Sensoren für unterschiedliche Konzentrationsbereiche kein Problem dar.

Ohnehin ist eine Erhöhung der Referenzwertpaare anzustreben, um eine Verbesserung der Kalibrierung zu erzielen. Die Verbesserung der Gütemaße von der 2. zur 3. Kalibrierung in Bezug auf den Korrelations- und Determinationskoeffizienten waren zwar gering, eine Erhöhung könnte sich

aber stark auf den Standardfehler auswirken (s. V.A). Eine Verringerung des Standardfehlers sollte die Qualität der Messung verbessern.

Eine Erhöhung der Referenzwertpaare und die anschließende Überprüfung der Anwendungskalibrierung sollten nur so lange erfolgen, wie eine deutliche Verbesserung der Gütemaße auftritt.

Im Sinne der Qualitätssicherung muss die Anwendungskalibrierung regelmäßig unter Beachtung der in den Kapiteln III.B und III.C beschriebenen Schritte überprüft werden. Für den Anfang ist eine monatliche Überprüfung zu empfehlen. Sollten keine großen Unterschiede zwischen dem Laborwert und dem ISA Messwert auftreten, kann das Intervall der Überprüfung vergrößert werden.

Weiterhin lieferte diese Bachelorarbeit wichtige Vorarbeiten für die Akkreditierung des Verfahrens. Viele der beschriebenen Arbeitsschritte sind für die Erstellung einer Standardarbeitsanweisung (SOP) notwendig. Die Akkreditierung aller im Wassergütemessnetz eingesetzten Verfahren ist erklärtes Ziel des Instituts. Die Qualitätssicherung für Messungen, die im Rahmen der WRRL Verwendung finden, ist vorgeschrieben. Die Messung des TOC mit dem hier beschriebenen Verfahren ist allerdings noch nicht für WRRL-Messungen zugelassen. Sie könnte aber in Zukunft diesen Status erlangen, wenn sich zeigt, dass es keine wesentlichen messtechnischen Nachteile bei gleichzeitiger verbesserter Wirtschaftlichkeit gibt.

Zusätzlich muss der Einfluss der Trübung auf die Messung des ISA in niedrigen und hohen Messbereichen überprüft werden. Zwar haben erste Messungen ergeben, dass Trübstoffe keinen Einfluss auf die Messung des TOC nehmen, aber dieser Umstand muss weiterhin noch untersucht werden. Da die Trübstoffe einen Einfluss auf die Messung des SAK, trotz Trübungskompensation, aufweisen, empfiehlt sich hier eine Verbindung der Überwachung der Messung des SAK und TOC in Bezug auf Trübstoffe. Sollte sich in der folgenden Überprüfung doch ein Einfluss der Trübung auf die TOC-Messung ergeben, so wäre eine Trübungskompensation zu entwickeln.

## VII. Anhang

### A. Wartung und Pflege des ISA

Durch sogenannte Biofilme, kann die optische Messung des ISA negativ beeinflusst werden, da bei Spektralmessungen neben der Absorption durch die Wasserinhaltsstoffe zusätzlich durch den Biofilm Licht absorbiert wird und somit ein höherer Messwert entsteht.

Biofilme bilden sich in drei unterschiedlichen aufeinanderfolgenden Phasen, der Induktions-, der Akkumulations- und der Existenzphase. Die Zusammensetzung besteht dabei aus einer dünnen Schleimschicht und in dieser fest gebundene Mikroorganismen (z.B.: Bakterien, Algen, Pilze, Protozoen) (Reineke & Schlömann, 2015, p. 303).

In der Induktionsphase lagern sich organische Substanzen aus der umliegenden wässrigen Phase (hier: Probenwasser der Tarpenbek) an das Substratum (hier: Oberfläche der ISA-Sonde) an und bilden eine dünne zähflüssige Schleimschicht. Diese Substanzen sind Biopolymere aus der Schleimhülle von Bakterienzellen und ermöglichen es ihnen, sich leichter an der Oberfläche anzulagern. Auf festen Oberflächen ist die Bildung dieser Schleimschicht der erste Schritt, damit sich überhaupt ein Biofilm bilden kann (Reineke & Schlömann, 2015, p. 303).

Im zweiten Schritt, der Akkumulationsphase, lagern sich Mikroorganismen an diese Schicht an. Die organischen Substanzen dienen ihnen dabei als Nährstoffe. Durch die Anlagerung kommt es zu einem Wachstum des Biofilms in die Breite und in die Höhe (Reineke & Schlömann, 2015, p. 303).

Von der Existenzphase spricht man dann, wenn der Zuwachs und Abbau des Biofilms im Gleichgewicht sind. Das Höhenwachstum ist begrenzt, da sich fortlaufend Teile des Biofilms ablösen und neue hinzukommen (Reineke & Schlömann, 2015, p. 303; 304).

Um Biofilme möglichst gut zu entfernen, muss dementsprechend eine wirksame Reinigung erfolgen. Hierfür werden zwei unterschiedliche Chemikalien vom Hersteller des ISA empfohlen. Zuerst wird verdünnte Mucasollösung mit einer Konzentration von 2-3 % verwendet. Der ISA wird 15 Minuten lang in diese Lösung getaucht. Danach erfolgt die Verwendung von verdünnter Zitronensäure. Wieder wird der ISA für weitere 15 Minuten in die Lösung getaucht. Die Kombination dieser Lösungen sollte eine deutliche Reinigung der Sonde aufweisen. Restliche anhaftende Verschmutzungen werden mit einem Tuch abgewischt. Zur weiteren Reinigung erfolgen zum Schluss einige Messungen des ISA mit eingeschalteter Druckluftspülung in Reinstwasser.

Um den Grad der Reinigung bestimmen zu können, müssen zusätzlich vor und nach der Reinigung Kaliumsorbatstandards gemessen werden. Über den Vergleich der dabei erzeugten Werte können Schlüsse über die Reinigung geschlossen werden. Zuerst wurde dieser Vorgang in der Station Seemanshöft und zum Vergleich danach in der Station Tarpenbek durchgeführt.

*Tabelle 7: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in Seemanshöft vor der Reinigung*

<b>c(Standard) [mg/l]</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>	<b>4</b>
<b>SAK [1/m]</b>	11,08	26,74	66,08
<b>Rohspektrum</b>	27566	27588	27578

Die Werte der Tabelle 7 wurden vor der Reinigung des ISA erzeugt. Hierzu wurden Kaliumsorbatstandards der Konzentration 0,5, 1,5, und 4,0 mg/l mit Hilfe des ISA gemessen. Auffälligkeiten bestehen bei den Werten des SAK, da diese im Vergleich zu den Soll-Werten zu hoch liegen. Es ist nun wichtig, dass die Werte nach der Reinigung niedriger sind als die vor der Reinigung.

*Tabelle 8: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in Seemanshöft nach der Reinigung*

<b>c(Standard) [mg/l]</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>	<b>4</b>
<b>SAK [1/m]</b>	9,56	24,45	64,03
<b>Rohspektrum</b>	27731	27855	27810

Es ist gut zu erkennen, dass die erzeugten SAK-Werte nun geringer ausfallen, als vor der Reinigung. Der Grund dafür ist die erhöhte Lichtintensität, die am Detektor ankommt. Genauso sollten sich die Werte verhalten, wenn die Reinigung erfolgreich ist.

Um die Werte weiter abzusichern, wird die gleiche Reinigung in der Station Tarpenbek durchgeführt.

*Tabelle 9: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in der Station Tarpenbek vor der Reinigung*

<b>c(Standard) [mg/l]</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>	<b>4</b>
<b>SAK [1/m]</b>	9,54	25,86	65,47
<b>Rohspektrum</b>	27417	27464	27460

Genau wie in Seemanshöft werden die Kaliumsorbatstandards mit den Konzentrationen 0,5, 1,0, und 4,0 mg/l vor und nach der Reinigung gemessen.

*Tabelle 10: Messung verschiedener Kaliumsorbatstandards mit dem ISA in der Station Tarpenbek nach der Reinigung*

<b>c(Standard) [mg/l]</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>	<b>4</b>
<b>SAK [1/m]</b>	8,72	22,69	62,08
<b>Rohspektrum</b>	27605	27685	27770

Werden nun die Werte von Tarpenbek mit denen aus Seemanshöft verglichen, zeigt sich deutlich die Wirksamkeit der Reinigung mit Mucosol- und Citronensäurelösung. In beiden Fällen war es möglich, zum einen, die SAK-Werte zu verringern, und zum anderen, die Werte des Rohspektrums zu erhöhen.

## B. Liste aller TOC-Proben

Probennummer	Probenname	TOC-Gehalt [mg/L]	Datum
01-02	Probe1MW	11,57	05.01.2016
03-04	Probe2MW	14,38	11.01.2016
05-06	Probe3MW	14,11	18.01.2016
07-08	Probe4MW	19,27	20.01.2016
09-10	Probe5MW	21,98	21.01.2016
11-12	Probe6MW	14,82	22.01.2016
13-14	Probe7MW	27,15	25.01.2016
15-16	Probe8MW	11,18	29.01.2016
17-18	Probe9MW	13,09	09.02.2016
19-20	Probe10MW	20,58	02.03.2016
21-22	Probe11MW	14,92	03.03.2016
23-24	Probe12MW	14,14	07.03.2016
25-26	Probe13MW	14,19	08.03.2016
27-28	Probe14MW	14,69	09.03.2016
29-30	Probe15MW	12,86	14.03.2106
37-38	Probe16MW	15,17	30.03.2016
39-40	Probe17MW	11,22	31.03.2016
41-42	Probe18MW	13,47	04.04.2016
43-44	Probe19MW	12,4	05.04.2016
49-50	Probe21MW	9,45	20.04.2016
51-52	Probe22MW	10,18	22.04.2016
53-54	Probe23MW	8,85	26.04.2016
55-56	Probe24MW	9,97	29.04.2016
57-58	Probe25MW	10,72	03.05.2016
59-60	Probe26MW	10,94	04.05.2016
62-63	Probe27MW	21,6	23.05.2016
70-71	Probe31MW	11,83	31.05.2016
72-73	Probe32MW	11,5	01.06.2016
74-75	Probe33MW	17,79	14.06.2016
76-77	Probe34MW	10,27	15.06.2016
78-79	Probe35MW	9,77	16.06.2016
80-81	Probe36MW	13,59	16.06.2016
82-83	Probe37MW	15,8	17.06.2016
84-85	Porbe38MW	11,31	18.06/19.06
86-87	Probe39MW	10,84	20.06.2016
88-89	Probe40MW	11,53	20.06./21.06
90-91	Probe41MW	10,76	22.06.2016
92-93	Probe42MW	13,21	30.06.2016
94-95	Probe43MW	13,65	02.07.2016
96-97	Probe44MW	12,48	04.07.2016
98-99	Probe45MW	12,97	07.07.2016



### C. Liste der für die 3. Kalibrierung verwendeten Proben

Probennummer	Probenname	TOC-Gehalt [mg/L]	Datum
01-02	Probe1MW	11,57	05.01.2016
03-04	Probe2MW	14,38	11.01.2016
05-06	Probe3MW	14,11	18.01.2016
07-08	Probe4MW	19,27	20.01.2016
09-10	Probe5MW	21,98	21.01.2016
11-12	Probe6MW	14,82	22.01.2016
13-14	Probe7MW	27,15	25.01.2016
15-16	Probe8MW	11,18	29.01.2016
17-18	Probe9MW	13,09	09.02.2016
19-20	Probe10MW	20,58	02.03.2016
21-22	Probe11MW	14,92	03.03.2016
23-24	Probe12MW	14,14	07.03.2016
25-26	Probe13MW	14,19	08.03.2016
27-28	Probe14MW	14,69	09.03.2016
29-30	Probe15MW	12,86	14.03.2106
37-38	Probe16MW	15,17	30.03.2016
39-40	Probe17MW	11,22	31.03.2016
41-42	Probe18MW	13,47	04.04.2016
43-44	Probe19MW	12,4	05.04.2016
49-50	Probe21MW	9,45	20.04.2016
51-52	Probe22MW	10,18	22.04.2016
53-54	Probe23MW	8,85	26.04.2016
55-56	Probe24MW	9,97	29.04.2016
57-58	Probe25MW	10,72	03.05.2016
59-60	Probe26MW	10,94	04.05.2016
62-63	Probe27MW	21,6	23.05.2016
70-71	Probe31MW	11,83	31.05.2016
72-73	Probe32MW	11,5	01.06.2016
74-75	Probe33MW	17,79	14.06.2016
78-79	Probe35MW	9,77	16.06.2016
80-81	Probe36MW	13,59	16.06.2016
90-91	Probe41MW	10,76	22.06.2016
92-93	Probe42MW	13,21	30.06.2016
94-95	Probe43MW	13,65	02.07.2016
98-99	Probe45MW	12,97	07.07.2016

## D. Liste der Vergleichsproben für die Anwendungskalibrierungen

Probennummer	TOC-Laboranalyse [mg/l]	TOC1 [mg/l]	TOC2 [mg/l]	TOC3 [mg/l]	Datum
WGMN100	12,0	13,4	9,6	11,2	25.07.2016
WGMN101	12,5	13,4	9,6	11,2	25.07.2016
WGMN102	10,8	18,7	8,9	10,5	09.08.2016
WGMN103	11,1	18,7	8,9	10,5	09.08.2016
WGMN104	10,9	18,7	8,9	10,5	09.08.2016
WGMN105	11,1	18,7	8,9	10,5	09.08.2016
WGMN106	11,2	16,7	9,0	11,1	09.08.2016
WGMN107	10,9	16,7	9,0	11,1	09.08.2016
WGMN108	11,6	19,7	9,0	10,9	09.08.2016
WGMN109	10,9	19,7	9,0	10,9	09.08.2016
WGMN110	9,0	22,2	8,4	10,3	11.08.2016
WGMN111	8,7	22,2	8,4	10,3	11.08.2016
WGMN112	8,6	16,9	8,5	10,2	11.08.2016
WGMN113	8,6	16,9	8,5	10,2	11.08.2016
WGMN114	8,5	18,4	8,5	10,30	11.08.2016
WGMN115	8,6	18,4	8,5	10,3	11.08.2016
WGMN116	8,7	19,0	7,6	9,6	16.08.2016
WGMN117	8,7	19,0	7,6	9,6	16.08.2016
WGMN118	11,4	16,1	9,1	10,6	23.08.2016
WGMN119	11,0	16,1	9,1	10,6	23.08.2016
WGMN120	11,8	17,8	8,8	10,9	25.08.2016
WGMN121	11,8	17,8	8,8	10,9	25.08.2016
WGMN122	8,9	17,9	9,1	10,9	25.08.2016
WGMN123	9,4	17,9	9,1	10,9	25.08.2016
WGMN124	9,1	14,1	8,3	10,1	01.09.2016
WGMN125	8,5	14,1	8,3	10,1	01.09.2016
WGMN130	12,2	12,6	10,9	12,5	17.10.2016
WGMN131	11,6	12,6	10,9	12,5	17.10.2016
WGMN132	11,5	15,4	10,8	12,8	17.10.2016
WGMN133	11,6	15,4	10,8	12,8	17.10.2016
Durchschnittliche Abweichung vom Laborwert zu dem Messwert		-6,8	1,3	-0,5	

## Literaturverzeichnis

AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.. *ENMO hydro*. [Online]

Available at: <http://www.enmohydro.com/index.php?id=5&L=1>

[Zugriff am 19. 12. 2016].

AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.. *ENMO hydro*. [Online]

Available at: <http://www.enmohydro.com/index.php?id=23&L=1>

[Zugriff am 19. 07. 2017].

AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.. *ENMO hydro*. [Online]

Available at: <http://www.enmohydro.com/index.php?id=22&L=1>

[Zugriff am 19. 04. 2017].

AJ Blomesystem GmbH; Korn Lothar, o.J.. *ENMO hydro*. [Online]

Available at: <http://www.enmohydro.com/index.php?id=21&L=1>

[Zugriff am 19. 04. 2017].

Analytik Jena AG, 2010. *multi N/C 3100 - Betriebsanleitung*. Ausgabe 11/2010 Hrsg. Jena: Analytik Jena AG.

Bayerisches Landesamt für Umwelt, o.J.. *wasserforscher.de*. [Online]

Available at:

[http://wasserforscher.de/schueler/das\\_einzugsgebiet\\_von\\_baechen\\_und\\_fluessen/die\\_umgebung\\_praegt\\_das\\_gewaesser/index.htm](http://wasserforscher.de/schueler/das_einzugsgebiet_von_baechen_und_fluessen/die_umgebung_praegt_das_gewaesser/index.htm)

[Zugriff am 12. 04. 2017].

Bienz, S., Bigler, L., Fox, T. & Meier, H., 2016. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 9. Auflage Hrsg. Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG.

Bradersen-Brenner, U. & Quaritsch, M., 2014. *Umwelterklärung 2014-2017*, Hamburg: Flughafen Hamburg GmbH.

Bromm, K., 2015. *Geschäftsbericht 2015*, Hamburg: Flughafen Hamburg GmbH.

Carl Zeiss Microscopy GmbH, o.J.. *Zeiss*. [Online]

Available at:

[https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/3306374A04E03C93C1257A630054A051/\\$FILE/ZEISS\\_BR\\_MMS\\_E.pdf](https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/3306374A04E03C93C1257A630054A051/$FILE/ZEISS_BR_MMS_E.pdf)

[Zugriff am 15. 02. 2017].

Clayden, J., Greeves, N. & Warren, S., 2013. *Organische Chemie*. 2. Auflage Hrsg. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum.

Deutsches Institut für Normung e.V., 2005. *DIN 38404-3*, Berlin: Beuth Verlag GmbH.

Flughafen Hamburg Gesellschaft mit beschränkter Haftung, o.J.. *Hamburg Airport*. [Online]  
Available at: [https://www.hamburg-airport.de/de/wasser\\_und\\_boden.php](https://www.hamburg-airport.de/de/wasser_und_boden.php)  
[Zugriff am 19. 04. 2017].

GO Systemelektronik GmbH, o.J.. *Bedienungsanleitung ISA - In Situ Spektralanalysator*. DOC 486  
6002-D-4.5-BDA Hrsg. D- 24109 Kiel: GO Systemelektronik GmbH.

Go Systemelektronik GmbH, o.j.. *Go Systemelektronik*. [Online]  
Available at: <https://www.go-sys.de/bluebox/>  
[Zugriff am 15. 02. 2017].

Go Systemelektronik GmbH, o.J.. *Go Systemelektronik*. [Online]  
Available at: <http://www.go-sys.de/produkte/uv-vis-spektrometer/isa-uv-vis-spektrometer-system/>  
[Zugriff am 15. 01. 2017].

Graw, M. & Dietrich, B., 2003. *Ein Bach ist mehr als Wasser*, Kassel: Hessisches Ministerium für  
Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.

Hatzinger, R. & Nagel, H., 2009. *PASW Statistics*. München: Pearson Studium.

Hinsch, T., o.J.. *NABU Hamburg*. [Online]  
Available at: <https://hamburg.nabu.de/wir-ueber-uns/stadtteilgruppen/eimsbuettel/betreute-gebiete/05544.html>  
[Zugriff am 09. 10. 2016].

Institut für Hygiene und Umwelt, o.J.. *hamburg.de*. [Online]  
Available at: <http://www.hamburg.de/bgv/wasserguetemessnetz-beschreiben/>  
[Zugriff am 16. 02. 2017].

Institut für Hygiene und Umwelt, o.J.. *hamburg.de*. [Online]  
Available at: <http://www.hamburg.de/bgv/biologisches-fruehwarnsystem/112932/beschreibung-bfws-start/>  
[Zugriff am 16. 02. 2017].

Institut für Hygiene und Umwelt, o.J.. *hamburg.de*. [Online]  
Available at: <http://www.hamburg.de/bgv/alarmerkennung-nav/>  
[Zugriff am 16. 02. 2017].

Knutz, S., 2015. *Die Kalibrierung des ISA (In Situ Spektralanalysator) auf TOC und der Vergleich zur herkömmlichen Laboranalytik*. Kiel: s.n.

Lambert, J. B., Gronert, S., Shurvell, H. F. & Lightner, D. A., 2012. *Spektroskopie*. 2., aktualisierte Auflage Hrsg. D-81829 München: Pearson Deutschland GmbH.

Leonhart, R., 2013. *Lehrbuch Statistik*. 3. Auflage Hrsg. Bern: Hans Huber.

Mittag, H.-J., 2012. *Statistik*. 2., wesentlich überarbeitete Auflage Hrsg. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

Reineke, W. & Schlömann, M., 2015. *Umweltmikrobiologie*. 2. Auflage Hrsg. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum.

Schaefer, M., 2003. *Wörterbuch der Ökologie*. 4. Auflage Hrsg. Heidelberg/Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.

Schendara, C. F., 2008. *Regressionsanalyse mit SPSS*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.

Schneider, P., Neitzel, P. L., Schaffrath, M. & Schlumprecht, H., 2003. *Leitbildorientierte physikalisch-chemische Gewässerbewertung*, Berlin: Umweltbundesamt.

Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R., 2013. *Instrumentelle Analytik*. 6. Auflage Hrsg. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum.

Stadt Norderstedt, o.J.. *Norderstedt*. [Online]  
Available at: <https://www.norderstedt.de/Leben-Wohnen/Wohnen/Umwelt/Gew%C3%A4sser%C3%BCte>  
[Zugriff am 09. 08. 2016].

Tintometer GmbH, o.J.. *Lovibond Water Testing*. [Online]  
Available at: [http://dl.lovibond.com/instructions/tb300ir/ins\\_tb300ir\\_de\\_lovi.pdf](http://dl.lovibond.com/instructions/tb300ir/ins_tb300ir_de_lovi.pdf)  
[Zugriff am 16. 02. 2017].

## **Danksagung**

Hiermit danke ich allen, die an meiner Bachelorarbeit beteiligt waren. Allen voran den Mitarbeitern des Wassergütemessnetzes des Instituts für Hygiene und Umwelt. Sie ermöglichten die Bereitstellung der Datengrundlage, auf der die Anpassung des ISA auf den Parameter TOC beruht. Zusätzlich danke ich meiner Professorin Prof. Dr. habil. Witt für die Unterstützung bei der Bachelorarbeit. Am Ende möchte ich mich noch bei meiner Familie für den Beistand über die gesamte Zeit bedanken.