

Anlage 2 zum Schreiben des Ministeriums für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten Rheinland-Pfalz vom 01.09.2020

Optimierung der Phosphorelimination mittels P-Fraktionierung bei kommunalen Kläranlagen – P-Opt

Analyseanleitung

**Im Auftrag des
Ministerium für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten Rheinland-Pfalz**

**Erstellt durch das
Fachgebiet Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung an der
Technischen Universität Kaiserslautern**

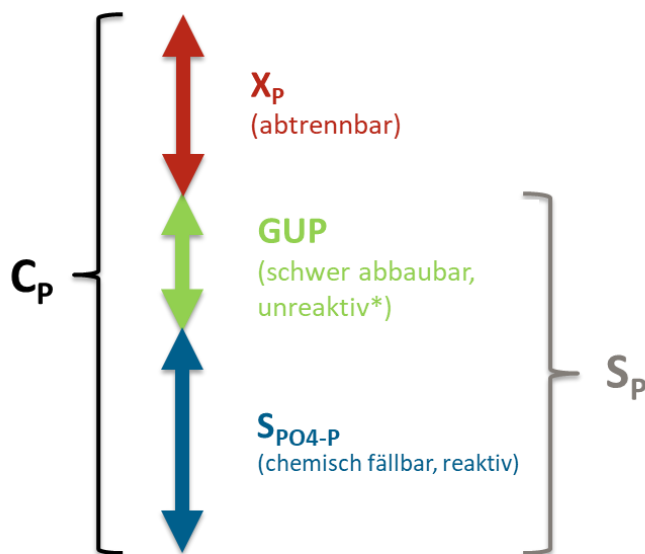


Kaiserslautern, im April 2020

**Dr.-Ing. Henning Knerr
Prof. Dr.-Ing Heidrun Steinmetz**

1. Fraktionierung von Phosphor in wässrigen Medien

Phosphor kann in wässrigen Medien in analytisch abgrenzbare Fraktionen unterschieden werden, welche auf unterschiedlicher Vorbehandlung der Probe und der anschließenden Reaktion mit Molybdat beruhen. Der Gesamt-Phosphor (C_P) kann dabei zunächst in den partikulären Phosphor (X_P) und den gelösten Phosphor (S_P) unterteilt werden. Die Fraktion des gelösten Phosphors setzt sich zudem aus Orthophosphat-Phosphor (S_{PO_4-P}) und dem unreaktiven Phosphor (GUP) zusammen, der verschiedene organische Phosphorverbindungen, v. a. Phosphonate beinhaltet aber auch anorganische Phosphorverbindungen (kondensierte Phosphate, v. a. Polyphosphate) enthalten kann.



* unreaktiv bedeutet, dass dieser Anteil des Phosphors nicht direkt auf das Nachweisverfahren für $o\text{-PO}_4\text{-P}$ reagiert

Abbildung 1: Phosphorfraktionen in wässrigen Medien

In Anlehnung an DIN EN ISO 6878 (2004) kann damit folgende Massenbilanz für die Phosphorfraktionen in wässrigen Medien erstellt werden:

$$C_P = X_P + S_P = X_P + S_{PO_4-P} + GUP \quad \text{(Gleichung 1)}$$

Das Verfahren der Analytik des Gesamt-Phosphors nach DIN EN ISO 6878 (2004) in wässrigen Medien beruht grundlegend auf der Messung von Orthophosphat und Berechnung des Phosphoranteils am Orthophosphat. Zur Bestimmung des Gesamt-Phosphorgehalts ist daher der oxidative Aufschluss und die Überführung der nicht Orthophosphat-Verbindungen in gelöstes Orthophosphat erforderlich.

In Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Probe (Filtration und/ oder Oxidationsaufschluss) können damit die o. g. Phosphor-Fraktionen wie folgt bestimmt werden:

S_P	Direkte Bestimmung des Gesamt-Phosphor nach DIN EN ISO 6878 (2004) der filtrierten Probe mit Oxidationsaufschluss
S_{PO_4-P}	Direkte Bestimmung des $o\text{-PO}_4\text{-P}$ nach DIN EN ISO 6878 (2004) ohne Oxidationsaufschluss aus der filtrierten Probe.

GUP Indirekte Bestimmung aus der Differenz zwischen dem gesamten gelösten Phosphor (S_P) und dem gelösten Orthophosphat-Phosphor (S_{PO_4-P}):

$$\mathbf{GUP = S_P - S_{PO_4-P}} \quad \mathbf{(Gleichung 2)}$$

C_P Direkte Bestimmung des Gesamt-Phosphor nach DIN EN ISO 6878 (2004) in der homogenisierten Probe mit Oxidationsaufschluss

X_P Indirekte Bestimmung aus der Differenz zwischen dem Gesamt-Phosphor (C_P) und dem gesamten gelösten Phosphor (S_P):

$$\mathbf{X_P = C_P - S_P} \quad \mathbf{(Gleichung 3)}$$

Es ist anzumerken, dass die DIN EN ISO 6878 (2004) keine Bezeichnungen für die Differenzterme definiert. Der Terminus GUP wurde in Anlehnung an die korrespondierende US-Norm (APHA, 2005) und in Einklang mit internationaler Literatur eingeführt, da insbesondere für GUP kein deutscher Ausdruck existiert. Unreaktiv bedeutet in diesem Kontext lediglich, dass dieser Anteil des Phosphors nicht direkt auf das Nachweisverfahren für Orthophosphat reagiert und auch in kommunalen Kläranlagen bei den dort üblichen geringen Reaktionen kaum durch Fällung entfernt werden kann.

Zur Analyse der einzelnen Fraktionen ist wie folgt vorzugehen:

- Schritt 1: Analyse des Gesamt-Phosphorgehalts der homogenisierten Probe mit Oxidationsaufschluss $\rightarrow C_P$
- Schritt 2: Membranfiltration (Porenweite 0,45 μm) der homogenisierten Probe und Aufteilung des Filtrats in zwei gleiche Teilproben
- Schritt 3.1: Analyse des Gesamt-Phosphorgehalts der filtrierten Probe mit Oxidationsaufschluss $\rightarrow S_P$
- Schritt 3.2: Analyse des Orthophosphat-Phosphorgehalts der filtrierten Probe ohne Oxidationsaufschluss $\rightarrow S_{PO_4-P}$
- Schritt 4: Berechnung der Fraktionen **GUP** und **X_P** entsprechend den Gleichungen 2 und 3

2. Durchführung der Messungen

Es ist davon auszugehen, dass zwischen den verschiedenen Phosphorfraktionen ein dynamisches Gleichgewicht besteht. Die verschiedenen Phosphorfraktionen einer Probe können sich durch verschiedene physikalische, chemische und biologische Prozesse umwandeln (Jarvie et al., 2002).

Aus diesem Grund sollen im Ablauf

- die P - Fraktionen sowie zur Beurteilung ergänzende Parameter (CSB, AFS, $\text{NH}_4\text{-N}$, TN_b) aus der qualifizierten Stichprobe analysiert werden.
- die zur qualifizierten Stichprobe korrespondierende Stundenwassermenge sowie die Tageswassermenge ermittelt werden.

Im Zulauf soll, falls eine Zulaufmessung vorhanden ist, korrespondierend zur Probenahme im Ablauf der Gesamtphosphor analysiert sowie die Stundenwassermenge sowie die Tageswassermenge ermittelt werden.

Die Analyse soll am Tag der Probenahme erfolgen. Die Proben sollen, wenn keine unmittelbare Analyse möglich ist, bis zur Analyse gekühlt (4 °C) gelagert werden. Vor Entnahme eines Teils der Probe für die Analyse ist diese auf Raumtemperatur (20 °C) zu bringen.

Da keine geeigneten Verfahren zur Probenkonservierung für die Phosphorfraktionen vorliegen, erfolgt die Bestimmung der Phosphorfraktionen mit den auf den Kläranlagen vorhandenen betrieblichen Mitteln, d. h. Küvetten Schnelltests.

Um repräsentative Aussagen zu erhalten ist eine Bestimmung der Phosphorfraktionen über einen Zeitraum von vorzugsweise fünf Monaten erforderlich, wobei monatlich mindestens 2 Proben analysiert werden sollten. Die Analyse der Einzelfraktionen ist als Dreifachbestimmung entsprechend durchzuführen. Die Beprobung sollte nach Möglichkeit alternierend an verschiedenen Wochentagen erfolgen, sodass ein Wochengang der P_{ges} -Fraktionen abgebildet werden kann.

Die Messwerte sowie ergänzende Angaben sind entsprechend dem Auswertebogen zu dokumentieren.

3. Folgende Phosphat-Küvetten-Test (o. glw.) können in Abhängigkeit des zu erwartenden Konzentrationsbereichs eingesetzt werden:

Hoch Küvetten-Tests:

LCK 348: 0,5 – 5,0 mg/L PO_4 -P (Orthophosphat/ Gesamt-Phosphor)

Methode: Phosphormolybdänblau, gemäß Standard-Methode ISO 6878-1-1986, DIN 38405 D11-4, Phosphat-Ionen reagieren in saurer Lösung mit Molybdat- und Antimonionen zu einem Antimonylphosphormolybdat-Komplex, der durch Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert wird.

LCK 349: 0,05 – 1,5 mg/L PO_4 -P (Orthophosphat/ Gesamt-Phosphor)

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

LCK 350: 2,0 – 20,0 mg/L PO_4 -P (Orthophosphat/ Gesamt-Phosphor)

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

LCK 549: 0,01 - 0,5 mg/L PO_4 -P (nur o- PO_4 -P)

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

LCS 349: 0,01 – 0,5 mg/L (Orthophosphat/ Gesamt-Phosphor) (Spurenbereich) Halbmikro-Rechteckküvette wird benötigt.

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

Wenn die Probe Eigenfärbung hat muss der probenspezifische Blindwert ermittelt werden:

Probenspezifischer Blindwert für LCK 348/ 349/ 350:

Kann in der Analysenküvette mit Probe und beiliegendem Reagenz B durchgeführt werden.

Auswertung des probenspezifischen Blindwertes

Berechnung des Ergebnisses:

1. Analyse der Probe nach Arbeitsvorschrift = A
2. Analyse des probenspezifischen Blindwertes = B

Konzentration der Probe = A – B

Liegt das Ergebnis des probenspezifischen Blindwertes unterhalb des Messbereichs, ist er zu vernachlässigen. Grundsätzlich sind die Messergebnisse durch eine Plausibilitätskontrolle zu überprüfen (z. B. Verdünnung).

Merck Küvetten-Tests:

114546: 0,5 – 25,0 mg/L PO₄-P (nur o-PO₄-P)

Methode: Vanadat-Molybdat-Komplex

Orthophosphat-Ionen bilden in schwefelsaurer Lösung mit Ammonium-vanadat und Ammoniumheptamolybdat orangegelbe Molybdatovanadatophosphorsäure, die photometrisch bestimmt wird (VM-Methode). Nicht geeignet um Proben mit Gelbfärbung, z.B. durch Eisen oder Urinproben zu untersuchen!

114848: 0,0025 – 5 mg/L PO₄-P (nur o-PO₄-P) je nach Küvette (100 oder 10 mm)

Methode: Phosphormolybdänblau

Das Verfahren ist analog EPA 365.2+3, APHA 4500-P E und DIN EN ISO 6878

Orthophosphat-Ionen bilden in schwefelsaurer Lösung mit Molybdat-Ionen Molybdatophosphorsäure. Diese wird mit Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau (PMB) reduziert, das photometrisch bestimmt wird.

100474: 0,05 - 5,00 mg/L PO₄-P (nur o-PO₄-P)

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

100475: 0,5 – 25,0 mg/L PO₄-P (nur o-PO₄-P)

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

100798: 1,0 – 100 mg/L PO₄-P (nur o-PO₄-P)

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

100616: 3,0 – 100 mg/L PO₄-P (nur o-PO₄-P)

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

Für o-PO₄-P und gesamt-Phosphat → Tests mit Phosphormolybdänblau:

Methode: Phosphormolybdänblau, Rest s.o.

114543: 0,05 - 5,00 mg/L (ortho/ gesamt Phosphat)

114729: 0,5 – 25,0 mg/L (ortho/ gesamt Phosphat)

100673: 3,0 – 100 mg/L (ortho/ gesamt Phosphat)

MACHEREY-NAGEL-Tests:

Methode: Phosphormolybdänblau, für alle angegebenen Küvettentests:

985095: 0,05 – 0,5 mg/L PO₄-P (ortho/ gesamt Phosphat) LR = Low Range

985076: 0,05 – 1,5 mg/L PO₄-P (ortho/ gesamt Phosphat)

985081: 0,20 – 5,00 mg/L PO₄-P (ortho/ gesamt Phosphat)

985080: 0,30 – 15,0 mg/L PO₄-P (ortho/ gesamt Phosphat)

985055: 5,0 – 50,0 mg/L PO₄-P (ortho/ gesamt Phosphat)

Probenvorbereitung: Probe immer auf 20 (bis 25°C) temperieren!

Angaben zu störenden Substanzen in der Arbeitsvorschrift zu jedem Test nachlesen. Wenn vorhanden ggf. durch Verdünnung reduzieren.

Homogenisierung: mit Aufschlaggerät: 60 Sek. bei 20.000 U/min (DIN T30 38402)

Membranfiltration: z.B. mit Spritzenvorsatzfilter: Porengröße 0,45 µm, Ø 25mm; es können entweder phosphatfreie Membranfilter verwendet werden (z.B. aus regenerierter Cellulose) oder die Filter müssen mit ca. 30 – 40°C warmem entionisiertem Wasser phosphatfrei gewaschen werden (Empfehlung des Merkblattes P-13 der Länderarbeitsgemeinschaft **Wasser**). Auch werden die ersten ca. 10 ml des Filtrates verworfen.

Analytische Qualitätssicherung: Zur Qualitätskontrolle sollten 1-mal monatlich die Richtigkeit der Analytik mittels Orthophosphat Standard-Lösung analysiert werden.

Anlage: Auswertungsbogen zur Durchführung der Messkampagne

Anhang: Auswertungsbogen zur Durchführung der Messkampagne

Allgemeine Daten		
Datenfeld	Wert	Erläuterung
Kläranlage		
Art der Phosphorelimination		Vor-, Simultanfällung oder/und Nachfällung, Bio-P etc. (Bitte auch Kombinationen angeben)
Ansprechpartner		
Telefon		
Probenahme		händig mit Schöpfkelle (Eintrag: händig) oder automatisch mit Probenahmegerät (Eintrag: automatisch)
Probenart		Stichprobe (Eintrag: Stp) oder qualifizierte Stichprobe (Eintrag: qStp)

Daten zur P-Fällung		
Datenfeld	Wert	Erläuterung
Küvettestest		siehe Nr. 3 der Analyseanleitung; Angabe der Produktbezeichnung (z.B. LCK 348) bzw. Produktnummer (z.B. 114546)
Filter		Angabe Produktbezeichnung oder Produktnummer
Art des Fällmittels		Bitte Produktbezeichnung aus Tabellenblatt Fällmittel eintragen
Datenfeld	Einheit	Wert
WS_{mMe}	[mol/kg]	
p_{FML}	[kg/L]	
$Q_{d,FM}$	[L/d]	
β_{Fall}	[mol/L]	
$C_{p,z}$	[g/m ³]	Mittlere Pges-Zulaufkonzentration des Jahres 2020 im Zulauf (Messwerte der Selbstüberwachung)
Q_d	[m ³ /d]	Mittlerer Tagesabfluss des Jahres 2020 im Ablauf (Messwerte der Selbstüberwachung)
FM_d	[mol Me/d]	

Messwerte	
Erläuterungen	
WS = Wetterschlüssel : trocken = 1; Frost = 2; Regen = 3; Gewitter = 4; Schneeschmelze = 5; Schneefall = 6; Regennachlauf = 7; Hochwassereinfluss = 8	
C = Konzentration in der homogenisierten Probe, S = Konzentration in der filtrierten Probe, X = Konzentration der partikulären Fraktion	
C_p = Gesamtphosphor; S_p = gelöster Phosphor; S_{PO4-P} = Orthophosphat-Phosphor; X_p = partikulärer Phosphor; GUP = unreaktiven Phosphor	
$Q_{d,korres}$, Q_d , $Q_{d,korres}$: Wenn Zulaufmengenmessung vorhanden, korrespondierend zur Ablaufmessung	
$C_{p,korres}$: Probenahme im Zulauf als qualifizierte Stichprobe korrespondierend zur Probenahme im Ablauf	

Datum	Uhrzeit	WS	Ablauf											Zulauf			Bemerkung (Störstoffe, Eigenfärbung etc.)				
			Q_a	Q_d	Nr	C_p	S_p	S_{PO4-P}	X_p	GUP	C_{CSB}	X_{AFS}	S_{NH4-N}	C_{TNb}	$Q_{d,korres}$	Q_d , $Q_{d,korres}$		$C_{p,korres}$			
[-]	[-]	[-]	[m ³ /h]	[m ³ /d]		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[m ³ /h]	[m ³ /d]	[mg/L]	[-]
					1				0	0											
					2				0	0											
					3				0	0											
					Ø	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	0	0	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!			#DIV/0!				
					1				0	0											