

Leitfaden Nr. 2-2

Probenvorbereitung

Homogenisieren und Filtrieren

Stand: 2/2020

1. Rechtliche Grundlagen und Festlegungen zur Probenvorbereitung

Für das Betriebspersonal der bayerischen kommunalen Kläranlagen sind die Festlegungen der Verordnung zur Eigenüberwachung von Wasserversorgungs- und Abwasseranlagen (Eigenüberwachungsverordnung – EÜV) vom 20. September 1995 [5] maßgeblich. Zur Probenvorbereitung sind hier folgende Festlegungen getroffen:

Probenahmestelle	Vorgaben zur Probenvorbereitung
Biologischer Teil: Zulauf	<ul style="list-style-type: none">• Probe aufgeschüttelt• Bei fehlender Vorklärung 3 Minuten abgesetzt
Ablauf bzw. Zulauf Schönungsteich	<ul style="list-style-type: none">• Probe aufgeschüttelt• Probe algenfrei*
Ablauf Schönungsteich	<ul style="list-style-type: none">• Probe aufgeschüttelt

*bei Abwasserteichen gemäß den a. a. R. d. T.: unbelüftet (natürlich belüftet), belüftet (technisch belüftet) und mit zwischengeschalteten biologischen Reaktoren

2. Homogenisierung, Probenteilung und Aliquotierung

Die DIN 38402 Teil 30 [4], welche laut Abwasserverordnung (AbwV) [1] für die Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben anzuwenden ist, gibt als Homogenisierungstechniken Schütteln, Rühren, Ultraschallbad, Ultraschallsonde und die Bearbeitung mittels Aufschlaggerät als Möglichkeit. Im Folgenden werden die dort erläuterten Schritte beschrieben:

- Probenvorbereitung

Abwasseruntypische Stoffe (wie z.B. Zweige, Laub) werden der Probe entnommen.

- Aufteilung der Probe

Unter Probenteilung versteht man die Aufteilung der Probe in mehrere nicht exakt abgemessene Teilproben, also z.B. die Aufteilung der entnommenen Mischprobe in mehrere Flaschen. Hierfür kommt in der Regel Schütteln oder Rühren in Frage.

- Probenvolumina < 5 Liter können **von Hand geschüttelt** werden, vorausgesetzt eine repräsentative Durchmischung ist sichergestellt.
- Ansonsten ist eine **Homogenisierung mittels Rühren** durchzuführen. Als Rührer dürfen Magnetrührer oder Flügelrührer verwendet werden.

- Aliquotierung

Bei der Aliquotierung (also der Entnahme der Teilmenge für die Analyse) darf die Probe nur von Hand aufgeschüttelt werden, wenn auch während der Entnahme der Analysenprobe eine ausreichende Durchmischung sichergestellt ist. Im Übrigen ist die Homogenisierung mittels Rühren in der Regel ausreichend. Falls eine Probe auch nach längerem Rühren sichtbar inhomogen bleibt, muss die Probe mit anderen Homogenisierungstechniken behandelt werden (Ultraschallbad/-sonde, Aufschlaggerät).

Bei der Verwendung eines Aufschlaggerätes können folgende Probleme auftreten:

- Reduzierung von leichtflüchtigen Verbindungen
- Verfälschung der Probe durch starkes Aufschäumen oder durch Flotation von ungelösten Bestandteilen
- Bei Zerkleinerung von Grob-/Schwimmstoffen, die nicht charakteristisch für die Gesamtprobe sind, kann eine nicht repräsentative Mischung entstehen.

Nach einer eventuell erforderlichen Verdünnung ist die verdünnte Probe erneut zu homogenisieren.

Anwendung in der Eigenüberwachung

Die Eigenüberwachung ist nicht zwingend nach DIN durchzuführen. Grundsätzlich ist für die Analytik jedoch eine möglichst homogene Probe anzustreben.

Ist gemäß Eigenüberwachungsverordnung die Probe aufzuschütteln bzw. gemäß Bescheid eine Analytik aus der nicht abgesetzten, homogenisierten Probe durchzuführen, so gelten für die Aliquotierung die folgenden Empfehlungen.

- Für **Ablaufproben** mit einem geringen Anteil an abfiltrierbaren Stoffen wird in der Regel das **Rühren mit dem Magnetrührer** ausreichen. Dies ist eine schonende Homogenisierungsmethode und sollte - wenn möglich und ausreichend - angewandt werden.

Folgendes ist bei der Durchführung zu beachten:

Die Probe bei einer Frequenz von 700 bis 900 Umdrehungen/Minute bis zur gut sichtbaren Durchmischung rühren (empfohlen mind. 2 Minuten). Die Größe des Magnetrührstäbchens soll etwa bei 1/3 des Gefäßdurchmessers liegen.

Die Rührfrequenz wird so eingestellt, dass sich ein Trichter bildet, der etwa 10% der Flüssigkeitshöhe beträgt.

- Für **Zulaufproben**, welche einen höheren Anteil an ungelösten Stoffen wie z.B. Flocken aufweisen, wird in der Regel eine **Homogenisierung mittels**

Aufschlaggerät erforderlich sein. Hierfür wird vorgeschlagen, ein Probenvolumen von mindestens 500 ml bei einer Frequenz von 20.000 Umdrehungen/Minute 30 Sekunden zu behandeln [3]¹. Es ist darauf zu achten, dass sich die Probe während des Aufschlagens nicht stark erwärmt. Nach der Bearbeitung mit dem Aufschlaggerät soll die Probe noch etwa 2 Minuten mittels Magnetrührer bei nicht zu hoher Drehzahl bewegt werden, dann kann mit dem Pipettieren aus der gerührten Probe begonnen werden. Untersuchungen an mehreren Kläranlagen wiesen darauf hin, dass die Wiederfindungsrate bei der Analyse des CSB aus der mit dem Aufschlaggerät behandelten Zulaufprobe höher war als bei lediglich gerührten Proben.

Die Entnahme des Probenvolumens soll während des Rührens erfolgen.

3. Filtration

Die Probenvorbereitung ist des Weiteren abhängig vom Analysenziel. Die Bestimmung der Parameter CSB, BSB₅, GesN und P_{ges} erfolgt aus der homogenisierten Probe (bei Abwasserteichen aus der glasfaserfiltrierten Probe). Die photometrische Analyse von NH₄, NO₃, NO₂ und PO₄ muss aus einer schwebstofffreien Probe erfolgen, daher ist hierfür die Probe ggf. zu filtrieren (siehe Abbildung 1). Die Filtration sollte gemäß Herstellerempfehlung des verwendeten Küvettentests erfolgen. Werden hier keine Angaben gemacht, wird in der Regel ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite, zum Beispiel als Vorsatzfilter verwendet. Die erste Menge des Filtrats (ca. 50 ml) ist zu verwerfen. Die genannten Parameter liegen gelöst vor, daher ist eine Membranfiltration unkritisch und kann (wenn erforderlich) auch bei Ablaufmessungen durchgeführt werden, die gemäß Bescheid aus der nicht abgesetzten, homogenisierten Probe durchzuführen sind.

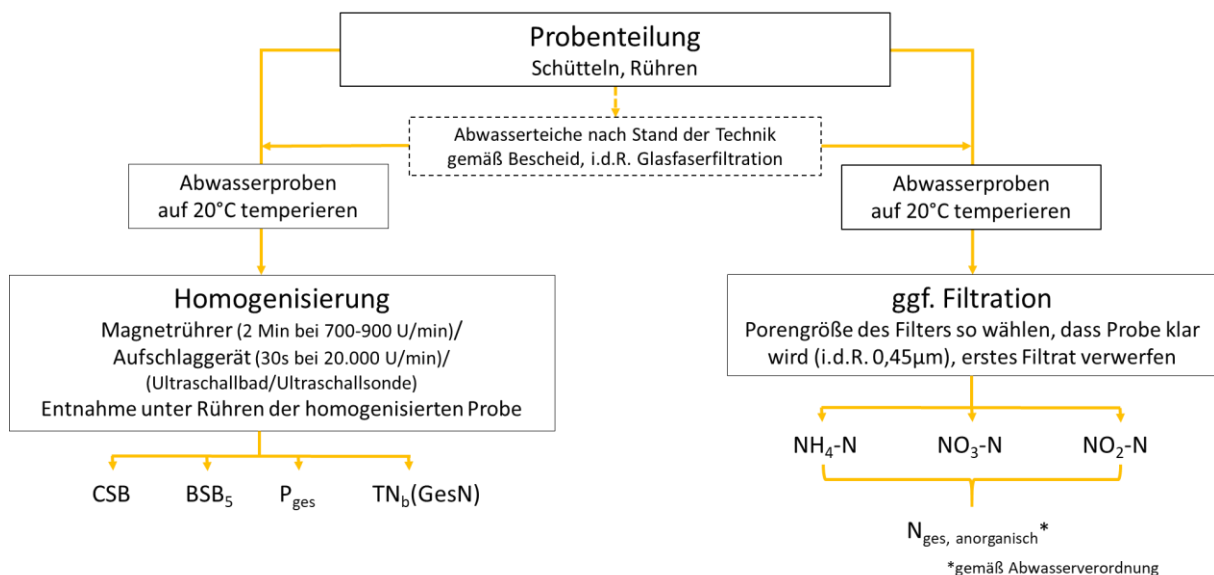


Abbildung 1: Probenvorbereitung für die Betriebsanalytik - Übersicht

¹ Gemäß ATV-DVWK [2] wäre bei kleineren Kläranlagen auch der Einsatz eines leistungsfähigen Handmixers mit Messerkopf anstelle des zu bevorzugenden Laborgerätes denkbar.

Ist gemäß EÜV eine Probe 3 Minuten abzusetzen, wird dies vor der Homogenisierung (also ggf. auch vor einer Behandlung mit dem Aufschlaggerät) bzw. vor der Filtration durchgeführt.

Probenvorbehandlung bei Abwasserteichen

Bei Abwasserteichanlagen, die für Aufenthaltszeiten von 24 Stunden und mehr bemessen sind, erfolgt die Bestimmung von CSB, BSB₅, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N und P_{ges} in der Regel aus der glasfaserfiltrierten und somit algenfreien Probe. Die Vorgaben aus der wasserrechtlichen Einleiterlaubnis sind hierfür maßgeblich. Da bei einer Filtration neben Algen auch andere organische Schwebstoffe abgetrennt werden, erniedrigen sich in diesem Fall die festgelegten Werte beim CSB um 15 mg/l und beim BSB₅ um 5 mg/l (AbwV Anhang 1 C Abs. 3).

Zur Herstellung einer algenfreien Probe (Abwasserfiltrat) kann die identische Ausrüstung wie zur Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe benützt werden:

- Vakuumfiltrationseinrichtung mit Wasserstrahlpumpe oder Vakuumpumpe
- Bindemittelfreie Glasfaserfilter mit einer flächenbezogenen Masse von 50-100 g/m²; Durchmesser passend zur Filtrationseinheit (für die Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe z.B. 47 bis 70 mm)

Zur Herstellung der glasfaserfiltrierten Probe für die Bestimmung der Ablaufparameter bei Abwasserteichen kann zur Verringerung der Filtrationsdauer auch mit einer Filtrationseinheit mit größerem Filterdurchmesser (z.B. 100 bis 150 mm) gearbeitet werden. Es ist darauf zu achten, dass der Filter blindwertfrei ist.

Die Filtration wird wie folgt durchgeführt:

- Die erforderliche Probenmenge möglichst unmittelbar nach der Probenahme einmal über den Glasfaserfilter filtrieren. Da hier das Filtrat die Analysenprobe darstellt, ist eine ausreichend dimensionierte Saugflasche zu verwenden und deren Überfüllung zwingend zu vermeiden.
- Die ersten 100 – 150 ml des Abwasserfiltrats verwerfen. Die Verwendung vorgereinigter Glasfaserfilter mit dest. Wasser ist deshalb nicht nötig.
- Weiteres Filtrat für die Bestimmung der oben genannten Parameter verwenden. Ein Nachspülen mit destilliertem Wasser darf nicht erfolgen.

Wie oben bereits erwähnt, soll die photometrische Bestimmung der Parameter NH₄-N, NO₂-N und NO₃-N aus der klaren Probe erfolgen. Nur für diese Parameter kann - falls erforderlich - der Glasfaserfiltration eine Membranfiltration folgen.

² Gute Erfahrungen wurden z.B. mit dem Filter MGF der Firma Sartorius gemacht, dessen Eigenschaften zum Beispiel vergleichbar mit denen des Filters MGF der Firma Munktell sind.

Literatur:

- [1]. AbwV (2004): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung); neugefasst durch Bek. V. 17.06.2004, BGBl. I S. 1108, 2625; zuletzt geändert durch Art. 1 Vv 22.08.2018, BGBl. I S. 1327
- [2]. ATV-DVWK, Landesverband Bayern (2002): Die Anwendung der Betriebsmethoden einschließlich der internen Qualitätskontrollen (IQK)
- [3]. Cybulski B, Schwentner G. (2017): Handbuch zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen; Herausgeber: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, Juli 2017
- [4]. DIN 38402-A 30 (Ausgabe Juli 1998); Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben
- [5]. EÜV (1995): Verordnung zur Eigenüberwachung von Wasserversorgungs- und Abwasseranlagen (Eigenüberwachungsverordnung) in der Fassung vom 20. September 1995; GVBl S. 769, BayRS 753-1-12-U